



**TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN FOTOKATALİTİK  
DEGRADASYON İLE GİDERİMİ**

**Kimya Müh. Arzu TANYILDIZI**

**Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Gülbeyi DURSUN  
KASIM-2016**

**T.C  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN FOTOKATALİTİK  
DEGRADASYON İLE GİDERİMİ**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Arzu TANYILDIZI**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 18 Ekim 2016  
Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Kasım 2016**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Gülbeyi DURSUN ( Fırat Üni.)  
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Dursun ÖZER (Fırat Üni.)  
Prof. Dr. Ahmet BAYSAR (İnönü Üni.)**

**KASIM-2016**

## ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince bana bilgisini ve tecrübesini en iyi şekilde sunan, çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek gelişmeye katkıda bulunan, tecrübeleriyle karşılaştığım zorlukları kolayca aşmamı sağlayarak hoşgörülü bir çalışma ortamı sunan tez danışman Sayın Hocam Prof. Dr. Gülbeyi DURSUN'a,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca bilgilerinden yararlandığım, çalışmalarım süresince bilimsel desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Arş. Gör. Dr. Veyis SELEN'e,

Yüksek Lisans eğitimime katkı sağlayan tüm Kimya Mühendisliği Bölüm hocalarıma,

Yalnız bu çalışma boyunca değil hayatımın her noktasında maddi ve manevi desteklerini, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, özellikle bu günlere gelmemde büyük emekleri olan sevgili aileme,

Çalışmalarım boyunca beni cesaretlendiren, vereceğim her kararında yanımda olan her türlü destek ve anlayışını esirgemeyen eşim Serhat TANYILDIZI'na

En içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

**Arzu TANYILDIZI**

## İÇİNDEKİLER

|                                                                          | Sayfa No |
|--------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>ÖNSÖZ</b>                                                             | I        |
| <b>İÇİNDEKİLER</b>                                                       | II       |
| <b>ÖZET</b>                                                              | IV       |
| <b>ABSTRACT</b>                                                          | VI       |
| <b>ŞEKİLLER LİSTESİ</b>                                                  | VIII     |
| <b>TABLolar LİSTESİ</b>                                                  | X        |
| <b>SEMBOLLER LİSTESİ</b>                                                 | XI       |
| <b>1. GİRİŞ</b>                                                          | 1        |
| <b>2. GENEL BİLGİLER</b>                                                 | 5        |
| 2.1. Tekstil ve Tekstil Ürünleri Sektörü                                 | 5        |
| 2.1.1. Türk Tekstil ve Tekstil Ürünleri Sektörünün Gelişimi              | 8        |
| 2.1.2. Tekstil Sektörünün Türkiye Ekonomisindeki Yeri ve Önemi           | 8        |
| 2.2. Tekstil Endüstrisi Kaynaklı Atık Suların Özellikleri                | 8        |
| 2.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler                     | 14       |
| 2.4. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddelerin Sınıflandırılması | 16       |
| 2.4.1. Çözünürlük Özelliklerine Göre Boyar Maddeler                      | 16       |
| 2.4.2. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler                           | 17       |
| 2.4.3. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler                          | 17       |
| 2.4.3.1. Asit Boyar Maddeler                                             | 18       |
| 2.4.3.2. Direkt Boyar Maddeler                                           | 18       |
| 2.4.3.3. Azoik Boyar Maddeler                                            | 18       |
| 2.4.3.4. Dispers Boyar Maddeler                                          | 19       |
| 2.4.3.5. Bazik Boyar Maddeler                                            | 19       |
| 2.4.3.6. Sülfür Boyar Maddeler                                           | 19       |
| 2.4.3.7. Reaktif Boyar Maddeler                                          | 20       |
| 2.5. Tekstil Endüstrisi Kaynaklı Atık Suların Arıtım Yöntemleri          | 22       |
| 2.5.1. Fiziksel Arıtım Yöntemleri                                        | 23       |
| 2.5.1.1. Adsorpsiyon                                                     | 23       |
| 2.5.1.2. Membran Filtrasyonu                                             | 24       |
| 2.5.1.3. İyon Değişimi                                                   | 25       |
| 2.5.2. Kimyasal Arıtma Yöntemleri                                        | 25       |
| 2.5.2.1. Oksidasyon                                                      | 25       |
| 2.5.2.2. Kimyasal Flokülasyon ve Koagülasyon                             | 28       |
| 2.5.3. Biyolojik Arıtma Yöntemleri                                       | 28       |
| 2.5.3.1. Aerobik Yöntem                                                  | 29       |
| 2.5.3.2. Anaerobik Yöntem                                                | 30       |
| 2.5.3.3. Biyosorpsiyon                                                   | 31       |
| <b>3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ</b>                                    | 32       |
| 3.1. Organik ve İnorganik Maddelerin Fotokatalitik Oksidasyon Prosesleri | 35       |
| 3.2. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri                                 | 36       |
| 3.2.1. Fenton Prosesleri                                                 | 37       |
| 3.2.2. Foto-Fenton ( $H_2O_2/Fe^{+2}/UV$ ) Prosesleri                    | 38       |
| 3.2.3. $UV/Fe^{3+}$ -Oksalat/ $H_2O_2$ Prosesi                           | 38       |

|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.4. Ozonlama (O <sub>3</sub> )                            | 38 |
| 3.2.5. Ozon/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve Ozon/UV Prosesi | 39 |
| 3.2.6. Mn <sup>2+</sup> /Oksalik Asit/Ozon Prosesi           | 40 |
| 3.2.7. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fotoliz Prosesi         | 40 |
| 3.2.8. Ultrases                                              | 41 |
| 3.3. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri                   | 42 |
| 3.3.1. Heterojen Fotokataliz                                 | 43 |
| 3.3.2. Yarı İletken Fotokatalizörler                         | 47 |
| 3.3.3. Titanyum Dioksit (TiO <sub>2</sub> )                  | 48 |
| 3.3.4. UV Işıması                                            | 49 |
| <b>4. MATERYAL ve METODLAR</b>                               | 51 |
| 4.1. Deneysel Çalışma                                        | 51 |
| 4.2. Kullanılan Materyaller                                  | 51 |
| 4.3. Deney Düzenegi                                          | 53 |
| 4.4. Kullanılan Diğer Ekipmanlar                             | 54 |
| 4.5. Çözelti Hazırlama                                       | 54 |
| 4.6. Kesikli Reaktör Sistemi                                 | 54 |
| 4.7. Deneysel Metot                                          | 55 |
| 4.8. Analiz Metodu                                           | 56 |
| <b>5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA</b>                               | 58 |
| 5.1. Fotokatalitik Degredasyona Etki Eden Parametreler       | 58 |
| 5.1.1. Katalizör Miktarının Giderime Etkisi                  | 58 |
| 5.1.2. UV-C Lamba Şiddetinin Giderime Etkisi                 | 61 |
| 5.1.3. Hava Akış Hızının Giderime Etkisi                     | 64 |
| 5.1.4. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Giderime Etkisi      | 67 |
| 5.1.5. pH Değişiminin Giderime Etkisi                        | 70 |
| 5.1.6. Karıştırma Hızının Giderime Etkisi                    | 73 |
| <b>6. GENEL SONUÇ ve ÖNERİLER</b>                            | 76 |
| 6.1. Öneriler                                                | 77 |
| <b>KAYNAKLAR</b>                                             | 78 |
| <b>EKLER</b>                                                 | 89 |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b>                                              | 90 |

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN FOTOKATALİTİK DEGRADASYON İLE GİDERİMİ

Arzu TANYILDIZI

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Gülbeyi DURSUN

2016, Sayfa 90

Dünya nüfusunun hızla artmasıyla orantılı olarak artan ihtiyaçlar beraberinde bir takım endüstriyel gelişmeleri de getirmektedir. Tekstil endüstrisi için üretilen boyar maddeler yıkama ve stabilize için çok fazla su kullanır, bu da alıcı ortamda kirliliğe neden olmaktadır. Özellikle reaktif boya olmak üzere tekstil endüstrisi için kullanılan boyar maddeler yıkama amacıyla çok fazla su kullanmaktadır. Bu durum çevre için önemli sorunlar oluşturmaktadır, bu sorunlar toksik etki yanında suda ışığın penetrasyonuna engel olarak sudaki oksijeni kısıtlamaktadır. Bu sorunların üstesinden gelebilmek için adsorpsiyon, flokülasyon ve çöktürme gibi tekstil endüstrisinde farklı fiziksel ve kimyasal prosesler kullanılmaktadır. Bununla birlikte bu teknikler kirleticiyi bozmadan sadece bir fazdan başka bir faza transfer eder ki, bunda giderilmesi gerekir. Etkin bir atık su arıtımı için son yıllarda alternatif bir metod olarak ileri oksidasyon prosesleri geliştirilmektedir. Fotokatalitik oksidasyon, organik kirleticileri CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O gibi son ürünlere parçalayan ileri oksidasyon proseslerinden bir tanesidir.

Bu çalışmanın amacı tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Reactive Red 195 ve Reactive Black 5 azo boyar maddelerinin fotokatalitik oksidasyonla giderimidir. Deneylerde TiO<sub>2</sub> katalizörü ve boyalar ile birlikte UV-C ışık kaynağı kullanıldı. Stok

  zeltisi hazırlanan bu boyaların renk giderimi için pH, sıcaklık, karıştırma hızı, havalandırma hızı, başlangıç boya konsantrasyonu ve ışık şiddeti gibi farklı parametrelerde çalışıldı. 100 mg/L Reactive Red 195 ve 50 mg/L Reactive Black 5'in renk gideriminde maksimum renk bozunması UV-C varlığında % 83,6 ve % 80,1 olarak bulunmuştur.

Bu çalışmadaki sonuçlar göstermektedir ki TiO<sub>2</sub>/ UV-C fotokatalizinde tekstil endüstrisindeki renk giderimi bir metod olarak kullanılabilir.



## **ABSTRACT**

Master Thesis

### **THE REMOVAL OF TEXTILE DYE BY PHOTOCATALYTIC DEGREDAATION**

Arzu TANYILDIZI

University of Fırat

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Gülbeyi DURSUN

2016, Pages 90

The increase of world population with increasing of their demands as proportionally brings the industrial needs which grow together. The dyestuff especially reactive dyes produced for textile industry which use water very extensively for washing and stability purposes contaminates the aquatic media. This causes environmental problems as preventing light penetration and producing toxic materials. Various physical and chemical processes such a adsorption, flocculation and precipitation can be used for color removal from textile indusrtly to overcome these problems. These techniques however are non-destructive which transfer pollutant from liquid media into sludge that needs to be processed further. In recent years, advanced oxidation processes have been developed as an alternative method for the effective wastewater treatment. Photocatalytic oxidation is one of the advanced oxidation process used for complete degradation of organic pollutants to the end products such as CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O.

The main objective of this study was removal of azo dyestuff of Rective Red 195 and Reactive Black 5 by photocatalytic oxidation. In experiments UV-C as a light source was used with TiO<sub>2</sub> catalyst and dyes. The effect of various parameters of these colors prepared as stock solution were studied as pH, temperature, mixing rate, aeration rate, light



intensity and initial color concentration for degradation of colors. Maximum color degradation of 100 mg/L of Reactive Red 195 and 50 mg/L Reactive Black 5 concentration under UV-C light were found as % 83,6 and % 80,1 respectively.

These results of the study suggest that  $\text{TiO}_2$ /UV-C photocatalyst can be used as a method for the color degradation of textile industry.



## ŞEKİLLER LİSTESİ

|                                                                                                           | Sayfa<br>No |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Şekil 2.1. Tekstil elyaf türleri                                                                          | 7           |
| Şekil 2.2. Kromofor grupları                                                                              | 15          |
| Şekil 2.3. Azo boyar maddenin kimyasal yapısı                                                             | 15          |
| Şekil 3.1. Yarı iletkenin ışınlanmasıyla gerçekleşen tepkimeler                                           | 46          |
| Şekil 3.2. UV ile ışınlanmış kirleticinin redoks tepkimeleri                                              | 47          |
| Şekil 4.1. C.I. Reactive Red 195 boyar maddesinin kimyasal yapısı                                         | 52          |
| Şekil 4.2. C.I. Reactive Black 5 boyar maddesinin kimyasal yapısı                                         | 52          |
| Şekil 4.3. Deney düzeneğinin şematik gösterimi                                                            | 53          |
| Şekil 5.1. Reactive Red 195 boyar maddesinin renk giderimine $TiO_2$ katalizör miktarının etkisi          | 58          |
| Şekil 5.2. Farklı $TiO_2$ katalizör miktarının Reactive Red 195 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi | 59          |
| Şekil 5.3. Reactive Black 5 boyar maddesinin renk giderimine $TiO_2$ katalizör miktarının etkisi          | 60          |
| Şekil 5.4. Farklı $TiO_2$ katalizör miktarının Reactive Black 5 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi | 60          |
| Şekil 5.5. Reactive Red 195 boyar maddesinin renk giderimine ışık şiddetinin etkisi                       | 62          |
| Şekil 5.6. Farklı ışık şiddetlerinin Reactive Red 195 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi           | 62          |
| Şekil 5.7. Reactive Black 5 boyar maddesinin renk giderimine ışık şiddetinin etkisi                       | 63          |
| Şekil 5.8. Farklı ışık şiddetlerinin Reactive Black 5 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi           | 64          |
| Şekil 5.9. Reactive Red 195 boyar maddesinin renk giderimine hava akış hızının etkisi                     | 65          |
| Şekil 5.10. Farklı hava akış hızlarının Reactive Red 195 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi        | 65          |
| Şekil 5.11. Reactive Black 5 boyar maddesinin renk giderimine hava akış hızının etkisi                    | 66          |
| Şekil 5.12. Farklı hava akış hızlarının Reactive Black 5 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi        | 66          |
| Şekil 5.13. Reactive Red 195 boyar maddesinin renk giderimine başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi     | 68          |
| Şekil 5.14. Farklı boya konsantrasyonlarının Reactive Red 195 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi   | 68          |
| Şekil 5.15. Reactive Black 5 boyar maddesinin renk giderimine başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi     | 69          |
| Şekil 5.16. Farklı boya konsantrasyonlarının Reactive Black 5 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi   | 69          |
| Şekil 5.17. Reactive Red 195 boyar maddesinin renk giderimine başlangıç pH değerinin etkisi               | 71          |
| Şekil 5.18. Farklı pH değerlerinin Reactive Red 195 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi             | 71          |
| Şekil 5.19. Reactive Black 5 boyar maddesinin renk giderimine başlangıç pH değerinin etkisi               | 72          |
| Şekil 5.20. Farklı pH değerlerinin Reactive Black 5 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi             | 72          |

etkisi

**Şekil 5.21.** Reactive Red 195 boyar maddesinin renk giderimine karıştırma hızının etkisi 74

**Şekil 5.22.** Farklı karıştırma hızlarının Reactive Red 195 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi

74

**Şekil 5.23.** Reactive Black 5 boyar maddesinin renk giderimine karıştırma hızının etkisi 75

**Şekil 5.24.** Farklı karıştırma hızlarının Reactive Black 5 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi

75

**Şekil E.1.1.** Reactive Red 195 boyar maddesinin çalışma doğrusu 89

**Şekil E.1.2.** Reactive Black 5 boyar maddesinin çalışma doğrusu 89



## TABLÖLER LİSTESİ

|                                                                                                                        | Sayfa<br>No |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>Tablo 2.1.</b> Tekstil atık sularındaki büyük kirlilik türleri                                                      | 10          |
| <b>Tablo 2.2.</b> Kullanılan boyar madde türüne bağlı olarak atık suyun karakterizasyonu                               | 11          |
| <b>Tablo 2.3.</b> Tekstil endüstrisi atık su karakteristiği                                                            | 11          |
| <b>Tablo 2.4.</b> Boyama prosesinde kullanılan kimyasal maddeler                                                       | 13          |
| <b>Tablo 3.1.</b> Bazı yükseltgenlerin oksidasyon potansiyelleri                                                       | 35          |
| <b>Tablo 3.2.</b> Yaygın olarak kullanılan İOP'lerin dezavantajları                                                    | 42          |
| <b>Tablo 3.3.</b> Yaygın olarak kullanılan yarı iletken fotokatalizörlerin pH'ı 1 olan sulu çözeltideki band konumları | 48          |
| <b>Tablo 3.4.</b> Işıma türlerinin dalga boyu aralığı                                                                  | 50          |
| <b>Tablo 4.1.</b> C.I. Reactive Red 195'in genel özellikleri                                                           | 52          |
| <b>Tablo 4.2.</b> C.I. Reactive Black 5'in genel özellikleri                                                           | 52          |
| <b>Tablo 4.3.</b> TiO <sub>2</sub> 'in (titanyum IV oksit) genel özellikleri                                           | 53          |

## SEMBOLLER LİSTESİ

**ADMI:** Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü renk birimi

**AKM:** Askıda katı madde

**BOİ:** Biyolojik oksijen ihtiyacı

**C:** Karbon

**C<sub>Başlangıç</sub>:** Başlangıç boyar madde derişimi

**C<sub>RB5</sub>:** Reaktif Black 5 konsantrasyonu

**C<sub>RR195</sub>:** Reaktif Red 195 konsantrasyonu

**CdS:** Kadmiyum sülfür

**-CH= :** Metil grubu

**C.I. :** Colour index (Renk indisi)

**ÇKM:** Çözünmüş katı madde

**dk:** Dakika

**e<sup>-</sup>:** Elektron

**EDTA:** Etilen diamin tetra asetik asit

**eV:** Elektron volt

**g:** Gram

**h<sup>+</sup>:** Pozitif delik (boşluklar)

**IR:** Kızılötesi (infrared) ışın

**İB:** İletim bandı

**İOP:** İleri oksidasyon prosesleri

**kg:** Kilogram

**kHz:** Kilo hertz

**KMnO<sub>4</sub>:** Potasyum permanganat

**KOİ:** Kimyasal oksijen ihtiyacı

**L:** Litre

**mg:** Miligram

**ml:** Mililitre

**nm:** Nanometre

**-N=N- :** Azo grupları

**pH:** Çözüldü ki hidrojen iyonu konsantrasyonu

**ppm:** mg/L

**Pt-Co:** Platin-kobalt

**rpm:** Dakikadaki devir sayısı

**RB5:** Reaktif Black 5

**RR195:** Reaktif Red 195

**t<sub>1/2</sub>:** Yarı ömür

**T:** Sıcaklık

**TiO<sub>2</sub>:** Titanyum dioksit

**TOK:** Toplam organik karbon

**UV:** Ultraviyole (Mor ve ötesi ışık)

**UV-A:** 315-400 nm dalga boyundaki ışın

**UV-B:** 280-315 nm dalga boyundaki ışın

**UV-C:** 100-280 nm dalga boyundaki ışın

**UV-VIS:** UV-Absorpsiyon spektrumu

**V:** Volt

**VB:** Değerlik (valans) bandı

**W:** Watt

**µm:** Mikrometre

**λ:** Dalga boyu

**λ<sub>max</sub>:** Maksimum dalga boyu

## 1. GİRİŞ

Dünya nüfusundaki artış, şehirleşme ve teknolojik ilerlemeler gün geçtikçe doğal kaynakların hızla tüketilmesine sebep olmuştur. Üretim ve tüketimin yoğun olduğu sanayi kaynaklı atıkların oluşması ise kaçınılmazdır. Yeni teknolojileri topluma ve bireylere kazandırdıkları avantajların yanı sıra çevre açısından da büyük sorunlar oluşturmaktadır. Atıkların yapısı ve miktarı giderek riskli bir boyuta ulaşmaktadır bu da çevre kirliliğinin artmasına neden olmaktadır.

Su kirliliğine neden olan başlıca etmenlerden biri de endüstrilerdir. Gıda sektöründen kimya sektörüne, kağıt sektöründen tekstil sektörüne kadar birçok işletme farklı yapıya sahip atık maddeleri su ortamına vermektedir. Günümüzde Türkiye’de endüstrinin gelişimiyle doğru orantılı olarak tekstil sektörü de her geçen gün gelişmektedir. Tekstil endüstrisi ihtiyaç duyduğumuz ürünleri sağlarken, taleplerimizi karşılamak için olumsuz çevre koşullarına dayanıklı ve kullanım ömrü uzun olan ürünleri bize sunmaktadırlar. Bu doğrultuda tekstil ürünlerine bu özellikleri kazandırmak için yapılan işlemler sonucunda organik ve inorganik kirletici maddeler atık suya karışmaktadır. Tekstil sektöründe renklendirme işlemleri neticesinde ortaya çıkan kirletici yükü, tekstil atık suları içerisinde ki en büyük miktarı oluşturmaktadır. Tekstil ürünlerine renk vermek amacıyla eskiden bitki kökenli boyar maddeler kullanılırken son yıllarda ucuz ve yüksek boyama kapasitesine sahip boyar maddeler tercih edilmektedir. Ancak bu boyar maddelerin dezavantajı, toksik ve kimyasal yapıya sahip olmasıdır. Günümüzde yaklaşık olarak 10.000 farklı yapıya sahip boyar madde bulunmakta dünyada yılda 700.000 tonun üstünde üretim yapılmaktadır (Aksakal ve Uzun, 2010). Üretilen bu boyar maddeler tekstil, kimya ve metalurji gibi çeşitli endüstri alanlarında tüketilmektedir (Lee ve ark., 2006). Endüstri kolları içerisinde tekstil endüstrisi boyar madde kullanım potansiyeli olarak ilk sırada yer almaktadır ve mevcut üretilen boyar maddelerin yaklaşık %60’ı ipliklerin boyanması amacıyla tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır (Mohan ve ark., 2002). Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar madde ve pigmentlerin uygulamalar esnasında oluşan kayıplar sonucunda yaklaşık %10-15’inin alıcı ortama verildiği ön görülmektedir (Dizge ve ark., 2008). Bu doğrultuda boyar madde içeriğine sahip tekstil atık sularının renk giderimini gerçekleştirecek prosesler ekolojik olarak oldukça önem taşımaktadır.

Boya ve boyama endüstrisi Türkiye’de ki en önemli endüstrilerden biridir ve boyalar yüksek oranda endüstriyel kirleticilerdir. Dünyadaki endüstriler farklı tür ve miktarlarda boya kullanır ve bunların su ortamına salınmasıyla ciddi sağlık sorunları ortaya

ıkar (İsmail ve ark., 2014; Mostafa ve ark., 2014). Atık suyun yüksek kimyasal oksijen ihtiyaı, düşük bio bozunurluk ve renk içeren karakter yapısından dolayı ciddi ölçüde yer altı ve yüzey suları kirlenmiştir. Çeşitli endüstriler arasında en çok su tüketen, günde üretilen 1 kg kumaş başına 200 L su, endüstri dalı tekstildir (Kant, 2012). Birçok endüstriyel uygulamalarda sentetik boyaların geniş kullanımı, boya içeren atık su hacmini bytmştr (Vimonses ve ark., 2009). Tekstil endüstrisi sonucu oluşan atık sular yüksek konsantrasyonda boya, askıda katı madde, surfektan, organik maddeler, mineraller ve diğerk toksik bileşikleri içerir (Lau ve İsmail, 2009; Souza ve ark., 2004). Böylece pigment ve boya içeren bu toksik atık suların çevreye verilmesi sonucu sudaki yaşam (Chung ve Stevens, 1993) ve insanlar (Chung ve ark., 1992) olumsuz etkilenmektedir. Sudaki bu boyaların varlığı su kaynaklarının şeffaflığını ve ışığın suya nüfuzunu azaltır bu da gazların çözünürlüğünü etkiler, doğrudan toksik olmasa da renkli atık sular fotosentetik aktiviteyi engeller (Yazdanbakhsh ve ark., 2011; Koyuncu, 2003; Lizama ve ark., 2002). Ayrıca boyaların artan kullanımı sebebiyle oluşan reaksiyon ürünleri (aromatik amin gibi) oldukça kanserojendir ve evre için tehlike teşkil etmektedir (Karaoğlu ve ark., 2009; Li ve ark., 2011). Tekstil atık sularının toksik ve biyolojik yöntemlerle giderimi yapılamayan organik ve inorganikleri iħtiva etmesinin yanında alıcı ortamda meydana getirdiğı görüntü kirliliğinden ötürü de organik ve toksik kirleticilerin yarattığı çevresel sorunlar yaygın olarak incelenmektedir.

Sektörde çeşitli tekstil malzemelerine uygun çeşitli boya tipleri vardır fakat en yaygın kullanılan boya reaktif boyar maddelerdir. Tekstil de kullanılan boyaların ise yaklaşık %50'si reaktif azo boyalardır. Azo tekstil boyaları sentetiktir, büyük moleküllü organik yapılarından ötürü biyolojik bozunurluğı yoktur bu nedenle yarattığı çevresel kaygı büyüktür. Fakat bu boyar maddelerin basit boyama tekniğinin olması, renk stabilitesinin yüksek ve yıkamaya karşı dayanıklı olması nedeniyle tekstil endüstrisinde kullanımı oldukça fazladır. Tekstil endüstrisindeki atıklara boyama ile bitirme işlemlerini içeren prosesler sebep olmaktadır. Çünkü bu proseslerde çok çeşitli kimyasal ve boyar madde kullanılmaktadır. Boyama ve yıkama işlemi sırasında reaktif boyanın yaklaşık %15'i hidroliz edilerek çevreye karışmaktadır (Uğurlu ve ark., 2007). Bu sebeple atık suda bulunan, üretim sürecinde boyama ve bitirme işlemi sonrası meydana gelen yoğun renk doğal su ortamına verilmeden arıtılmalıdır (Mohorcic ve ark., 2000).

Günümüzde atık suların ierdiğı toksik maddeler ve bunların ortam suyundan giderimi oldukça büyük bir problem yaratmaktadır. Fiziksel, kimyasal ve biyolojik



yöntemler olmak üzere geleneksel arıtım yöntemleri boyaların çevresel etkileri ile mücadele etmek için geliştirilmiştir (Bhuptawata ve ark., 2007; Mahmoodi ve Arami, 2008; Munoz ve Guieysse, 2006 ; Robinson ve ark., 2001). Halen kullanılmakta olan geleneksel arıtım yöntemleri uçucu olmayan ve kolay absorplanmayan kirleticilerin gideriminde çoğu kez yetersiz kalmaktadır. Bunun yanı sıra bu arıtım yöntemleri kirleticileri bir fazdan başka faza aktarmakta ve giderimi yapılması gereken konsantre atık oluşturmaktadır. Böylece ikincil atık sorunu yaşanmakta bu atıklar su çevrimine girmeye devam etmekte ve sorun ortadan kalkmamaktadır (örn. adsorpsiyon, iyon değişimi, membran işlemleri, biyodegradasyon, ağartma). Biyolojik proses organik atıkların arıtılmasında en yaygın kullanılandır. Çünkü düşük maliyetlidir. Ancak boyanın karmaşık yapısı nedeniyle renk ve azo bağ, zayıf anaerobik bozunma ile düşük miktarda giderilir ve bazı kimyasal maddelerin biyolojik olarak bozunması neticesinde zehirli ve kanserojen aromatik aminler oluşur (Pandey ve ark., 2007; Singh ve Arora, 2011). Bu nedenlerden ötürü biyolojik arıtımın uygulanabilirliği kısıtlıdır. Bundan ötürü günümüzde zehirli maddeleri zararsız maddelere dönüştüren prosesler hakkında araştırmalar sürmektedir.

Suda ki organizmalar için güvenli bir ortam ve sağlıklı koşulları sağlamak için hem uluslararası hem de ulusal atık su deşarj standartları atık suyun arıtımı için yeni teknolojilerin gelişmesine yol açmıştır. Bu prosesler arasında yer alan fotokatalitik oksidasyon tekniği kirletici maddeleri parçalayarak zararsız son ürünlere dönüştürmesi açısından boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtılmasında en uygun yöntemlerden biri olarak ön plana çıkmaktadır. Heterojen fotokatalitik oksidasyon atık suda ki organik kirleticileri zararsız maddelere dönüştüren güçlü bir tekniktir (Mozia, 2010; Damodar ve You, 2010). İleri oksidasyon prosesleri çamurlu sudaki kirleticileri diğer yöntemlere göre daha iyi mineralize eder. İleri oksidasyon prosesleri; ortamda ki maddelere karşı seçici davranmaması, yüksek verim elde edilmesi ve oldukça yaygın kullanım alanına sahip olmasından dolayı gelecek vaat eden bir yöntemdir. Yarı iletken fotokatalizörler mineralizasyon için en yaygın seçimdir. Fotokatalitik oksidasyonla giderim yapılırken  $TiO_2$  (titanyum dioksit) gibi kararlı yarı iletken katalizör kullanılır ve UV (ultraviyole) lamba aracılığıyla ışınlanma yapılmaktadır. İyi bir fotokatalitik aktivite için fotokatalizör, stabil olmalı, düşük maliyetli olmalı ve toksik olmamalıdır (Yan ve ark., 2009). Bu özellikleri sebebiyle  $TiO_2$ , organik kirleticilerin giderimi için fotokatalizör olarak kullanılır (Cooper, 1993; Legrini ve ark., 1993).

Sonuç olarak; endüstrinin çeşitli alanlarında kullanılmaları sonucunda gerek çevre gerekse canlılar üzerinde çeşitli olumsuz etkilere sebep olan tüm bu toksik kimyasal maddelerin doğru yöntemle giderimi büyük önem taşımaktadır. Bu sebeple yapılan bu çalışmada tekstil endüstrisi kaynaklı atık sularda yaygın olarak bulunan C.I. Reactive Red 195 ve C.I. Reactive Black 5 boyar maddesinin fotokatalitik oksidasyon prosesiyle giderimi incelenmektedir. Ayrıca bu çalışmada boyar madde giderimine etki eden, katalizör yükü, UV lamba şiddeti, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, hava akış hızı, pH ve karıştırma hızı gibi faktörler incelenerek optimum verim elde edilecek koşullar araştırılmıştır.



## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Tekstil ve Tekstil Ürünleri Sektörü

Tekstil endüstrisi, üretim sektörü içindeki en karmaşık endüstriyel zincirlerden biridir ve elyaf üretiminden kumaş üretimine kadar birçok prosesi içermektedir. Tekstil sektörü; konfeksiyon, ev tekstili ve endüstriyel kullanım olmak üzere başlıca üç gruptan oluşmaktadır. Tekstil endüstrisinde doğal ya da sentetik elyaftan iplik, iplikten ise dokuma sonucunda kumaş üretilmektedir.

Tekstil üretim zinciri, doğal elyafın elde edilmesiyle başlar. Doğal elyaf, tarımsal olarak elde edilebilen pamuk, keten, kenevir; hayvansal olarak elde edilen yün, ipek, mohair ve kıl olabileceği gibi sentetik (fabrikasyon) olarak üretilen polyester ve akrilik gibi fabrikasyon elyaf türleri de olabilir. Tekstil elyaf türleri Şekil 2.1.'de gösterilmiştir. Tekstil endüstrisi yaş (ıslak) prosesler ile kuru prosesleri içermektedir. Tekstil üretim zinciri, kullanılacak olan ham elyafın türüne göre pamuklu, yünlü ve sentetik tekstil olarak üç grupta incelenebilir.

Tekstil üretim prosesi; iplik üretimi, dokuma-örme ve boya-baskı işlemlerini içerir. Bu işlemler neticesinde ortaya çıkan ürün hazır giyimdir. Bir diğer deyişle elyaftan iplik, iplikten kumaş üretimi için gerçekleşen tüm prosesler tekstil sektörü, kumaştan giyim eşyası üretimi için gerçekleşen tüm prosesler hazır giyim sektörü olarak kabul edilmektedir. Tekstil endüstrisi doğal ve fabrikasyon elyafı işleyerek iplik, iplikten kumaş ve kumaştan nihai ürünleri üreten tesisleri kapsar.

**İplik Üretimi:** Kumaş üretiminde kullanılmakta olan iplik türleri kesikli ve kesiksiz olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Kesiksiz iplikler sentetiktir. Sadece doğal yapıya sahip kesiksiz iplik türü ipektir. Eğirme işleminde şeritler büküldükten sonra iplik haline getirilmek üzere uzatılır. Kısa iplikler varsa sistem girişine gönderilir.

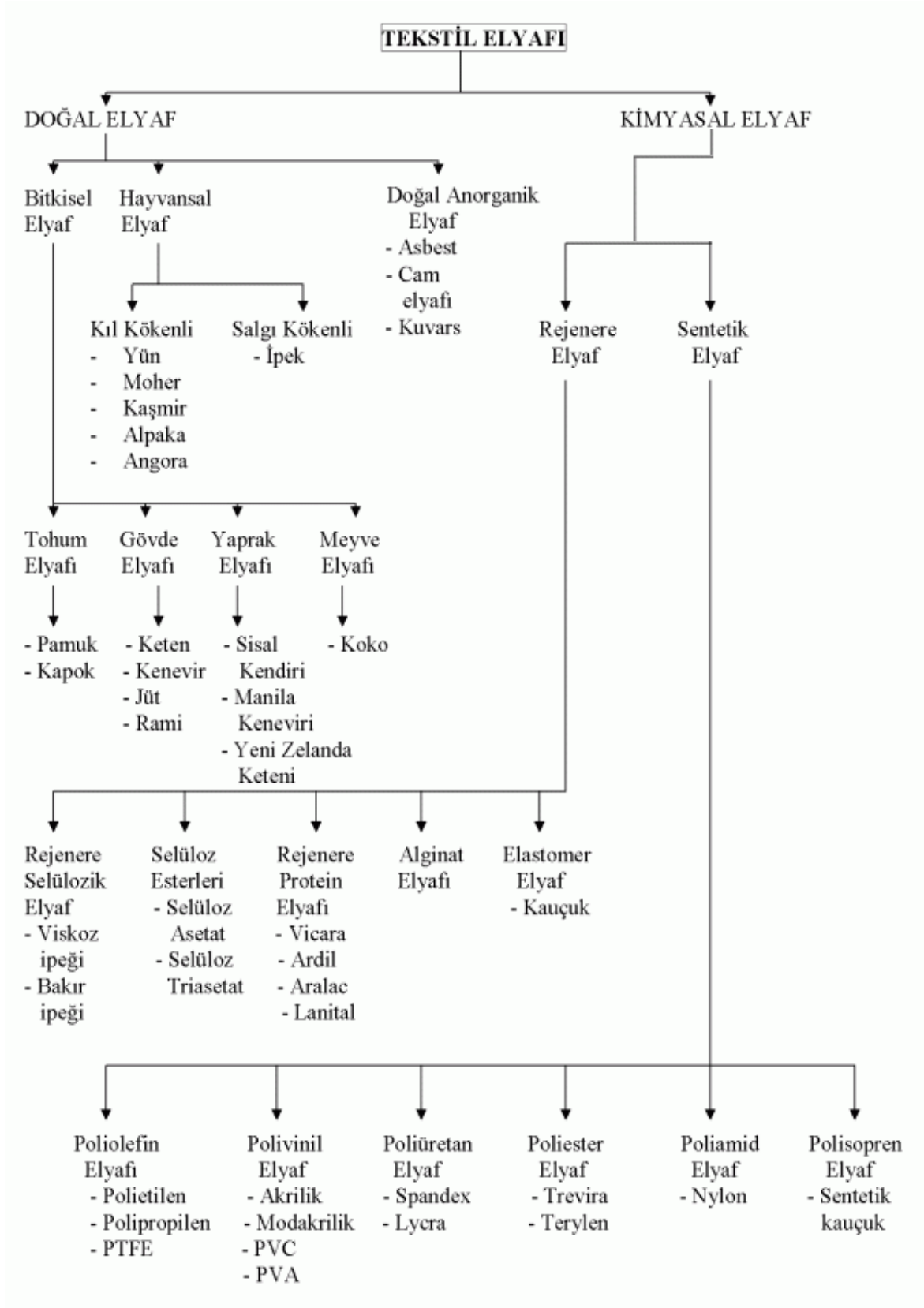
**Dokuma:** Dokuma işlemi sırasında ipliklerin mukavemetini artırmak ve daha kolay işlenmesini gerçekleştirmek için haşıl malzemeleri uygulanır. Bu süreçte, iplikler haşıllama banyosuna girerek ipliklerin elyaf uçları yapıştırılır yani ipliğin yüzeyi haşıl film ile kaplanır ve kurutulur. Haşıllama maddesi olarak doğal (nişasta) veya sentetik (polivinilalkol, karboksimetil selüloz) kullanılabilir.

**Boyama:** Terbiye işlemlerine tabi tutulmuş yarı mamullerin son ürüne dönüştürülebilmesi için talepler doğrultusunda renklendirme işlemi yapılmalıdır. Renklendirme işlemi boyama

veya baskı prosesleriyle yapılmaktadır. Boyama işlemi neticesinde kumaştaki renk dağılımı eşit olurken baskı işlemi neticesinde eşit bir renk dağılımı elde edilememektedir.

Tekstil üretim sektörü hammaddeden başlayarak tekstil ürününe kadar olan basamaklardan oluşur. Bu sebeple bu basamakların herhangi birinde gerçekleşecek bir olumsuzluk diğer sektörlerde yansımaktadır.





Şekil 2.1. Tekstil elyaf türleri

### **2.1.1. Türkiye’de Tekstil Sektörü**

Türkiye’de tekstil ürünlerinin üretimi Osmanlı döneminde başlamıştır.20. yüzyıldan itibaren tekstil üretimi hızla kendini yenilemiş ve geliştirmiştir. Türkiye’de pamuk üretiminin yaygın olmasından dolayı buna paralel olarak tekstil endüstrisinde gelişmiştir. İlerleyen yıllarda gelişen tekstil sektörü sayesinde iplik üretimi gerçekleştirilerek katma değere sahip ürünler üretilmeye başlanmıştır. Tekstil sektörü zaman içerisinde uygulanmakta olan ekonomik politikalara bağlı olarak değişim göstermiştir.

### **2.1.2. Tekstil Sektörünün Türkiye Ekonomisindeki Önemi**

Bir ülke işletmelerinin iç ve dış piyasalarda göstermiş olduğu performans ve oluşturduğu katma değer, ülkelerin birbirleriyle rekabet gücünü belirler. Tüm ülkelerdeki gibi Türkiye’de de tekstil sektörü gerek istihdam ve üretim gerekse gösterdiği ihracat performansı ile ülkenin gelişmesinde ve kalkınmasında en önemli sanayi kollarından biridir. Ayrıca yatırımların yoğunlaştığı sektörlerden biri olmuştur.

2013 yılına ait bilgilere göre dünya tekstil ve hammaddeleri ihracatı 268,1 milyar dolar iken hazır giyim ve konfeksiyon ihracatı ise 487,5 milyar dolar olmuştur. Türkiye gerçekleştirdiği 8.4 milyar dolar tekstil ve hammadde ihracatı ile gün geçtikçe artmakta olan dünya tekstil, hazır giyim ve konfeksiyon ihracatında yedinci büyük ihracatçı konumundadır. Yine Türkiye gerçekleştirdiği 17,2 milyar dolar hazır giyim ve konfeksiyon ihracatı ile dünyanın altıncı büyük ihracatçısıdır. Türkiye 2014 yılında ise 1,6 milyar dolarlık tekstil ihracatı ve 1,5 milyar dolarlık tekstil ithalatı gerçekleştirmiştir. Gerçekleşen tekstil ihracatı genel ihracatımızın %1’ini ve tekstil ithalatı genel ithalatımızın %0,6’sını meydana getirmektedir.

Gerek ihracat gerekse istihdam açısından tekstil, Türkiye için oldukça önemli bir yer teşkil etmektedir. Türkiye, hem üretim ve katma değer hemde yenilikçilik anlamında dünyada ön sırada yer alan ihracatçı ülkelerinden biri haline gelmiştir.

### **2.2. Tekstil Endüstrisi Kaynaklı Atık Suların Özellikleri**

Tekstil sektörünün gelişimine bağlı olarak tekstil endüstrisi atık su miktarları da hızla artmakta ve dünyada endüstrilerden kaynaklanan kirliliğe sebep olmaktadır. Tekstil

endüstrisine ilişkin en önemli çevresel kaygı deşarj edilen atık su hacmi ve bu atık suyun taşıdığı kirletici yükün miktarıdır. Boyar madde içeriğine sahip atık sular Biyolojik Oksijen İhtiyaç (BOİ) değeri düşük, Kimyasal Oksijen İhtiyaç (KOİ) değeri yüksek, renk içeren, asit ya da bazik karakterli sulardır (Ghoreishi ve Haghighi, 2003). Genel anlamda boyar madde içeren atık sular yüksek oranda içerdikleri renk verici maddeler sebebiyle alıcı ortamın renginin değışmesine neden olmaktadır. Alıcı ortamda oluşan kirlilik; estetik açıdan olumsuz etki yaratmakta, zehirleyici etki yapmakta, meydana getirdiğı yoğun renkten ötürü suyun ışık geçirgenliğini ve suda bulunan gazların çözünürlüğünü azaltmakta bunun neticesinde sudaki canlıların fotosentetik aktivitelerini etkilemektedir. (Dulman ve Cucu-Man, 2009). Bunun yanında boyar madde içeren renkli atık suların direkt olarak alıcı ortamlara verilmesinin, kontrol edilemeyen anaerobik koşullarda toksik-kanserojenik aromatik aminlerin meydana gelmesi gibi birincil çevresel etkilerin yanı sıra estetik olarak çevreye kötü bir görüntü vermesi gibi ikincil bir etkisi de bulunmaktadır (Mohan ve ark., 2002). Ayrıca tekstil atık suları ile renklenmiş ve kirletilmiş alıcı sular, diğerk endüstri kolları için (kağıt vb.) su temininde kullanılamazlar. Gerek üretim gerekse kullanım sırasında oluşan atık boyar madde miktarları göz önünde bulundurulduğunda boyar madde içeriğine sahip renkli atık suların çevreye bırakılmadan önce arıtılmasının ekolojik açıdan ne kadar gerekli bir çalışma olduğu gerçeğı ortaya konulmaktadır. Tekstil atık suyundaki büyük kirlilik türleri Tablo 2.1.'de verilmiştir. Tekstil ürünlerinin elde edildiğı banyolara suyun yanı sıra boya ve yardımcı kimyasallar da eklenmektedir. Tekstil endüstrisi boyama işleminde kullanılan boyar madde türüne bağılı olarak elyaf yüzeyine tutunmayan boyaların oranı % 50'yi bulabilmektedir (Supaka ve ark., 2004). Tekstil prosesinde birçok işlem (yıkama, boyama, ağartma ve durulama) yüksek miktarda su tüketimi gerçekleştirdiğinden yüksek hacme sahip, renk ve organik madde ihtiva eden atık suları meydana getirmektedir. Organik bileşiklerin çoğı karmaşık aromatik bileşenlerden oluşur ve kimyasal olarak stabildir. Arıtılmayan atık su çevre standartlarına uymaz (Liu ve ark., 2006). Tekstil prosesinden kaynaklı diğerk çevresel etkiler ise enerji tüketimi, hava emisyonları, katı atıklar ve kokudur.

**Tablo 2.1.** Tekstil atık sularındaki büyük kirlilik türleri

| <b>Kirlilikler</b>                           | <b>Kimyasal Maddeler</b>                                                                                                        |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Renk                                         | Boyalar, yıkanmış yün safsızlıkları                                                                                             |
| Besinler, N (Azot), P (Fosfor)               | Amonyum tuzları, üre, fosfat kaynaklı tamponlar ve gıda atıkları                                                                |
| pH ve tuzlar                                 | NaOH (sodyum hidroksit), mineral /organik asitler, NaCl (sodyum klorür), $SO_4^{-2}$ (sülfat), $CO_3^{-2}$ (karbonat)           |
| Kükürt                                       | Sülfat, $SO_3^{-2}$ (sülfıt)                                                                                                    |
| Zehirli bileşenler                           | Ağır metaller, indirgeyici reaktifler (sülfıt), oksitleyici reaktifler (klorit, peroksit, dikromat, persülfat), amonyum tuzları |
| Organik maddeler                             | Enzimler, katı yağlar, gres yağları ve $CH_3COOH$ (asetik asit)                                                                 |
| Refrakter organik maddeler (ateşe dayanıklı) | Boyalar, reçineler, sentetik haşılama, klorlu organik bileşikler, taşıyıcı organik çözücüler                                    |

Tekstil endüstrisinde meydana gelen atık sular miktar ve içerdiği bileşenler yönünden çok farklı yapıya sahiptir. Tablo 2.2.'de kullanılan boyar maddenin tipine göre atık suyun içeriği gösterilmiştir. Hem boyama hemde diğer proseslerde kullanılan organik ve inorganik maddelerin çeşitliliğine paralel olarak meydana gelen atık suların özellikleri de farklı olmaktadır (Kositzki ve ark., 2007). Gün geçtikçe gelişen işletme prosesleri ve kullanılan teknolojideki farklılıklara, işletme koşullarına, kullanılan ham elyaf türüne, yaş ve kuru prosesler ile boyama işleminde kullanılan organik ve inorganik maddelerin çeşitliliğine bağlı olarak oluşan atık suların bileşimi değişiklik göstermektedir. Tekstil endüstrisi proseslerinin tümünde kullanılmakta olan maddeler atık suyun yapısını oluşturmaktadır. Bu nedenle tekstil atık sularının karakterizasyonunu yapmak oldukça zordur. Ayrıca ticari boyar maddeler, homojen bir yapıda tek bir bileşikten oluşmuş halde satılmazlar. Kendilerine özgü karışımlar halinde üretilirler. Boyar maddelerin uygulandıkları yüzeye fiksajlarını iyileştirmek amacıyla NaCl,  $Na_2SO_4$  (sodyum sülfat) ve dekstrin gibi yardımcı maddeler ve stabilizör maddeler kullanılır. Üretimleri sırasında açığa çıkan yan ürünlere de formülasyon içinde rastlanabilir. pH değerleri 2-12 arasında değişen bir atık su yelpazesıyla karşılaşmak mümkündür. Genel olarak tekstil atık sularında BOİ, KOİ, AKM (askıda katı madde), yağ-gres, TOK (toplam organik karbon), renk, toplam krom, fenol ve sülfür olmak üzere kirlletici maddeleri yüksek miktarda bulunmakta ve bu nedenle meydana gelen atık suların sabit bir arıtım yöntemiyle arıtılması imkansız olmaktadır.



**Tablo 2.2.** Kullanılan boyar madde türüne bağlı olarak atık suyun karakterizasyonu (Kocaer ve Alkan, 2002).

| Boya Türü                   | Elyaf Türü | Renk (ADMI) | BOİ (mg/L) | TOK (mg/L) | AKM (mg/L) | ÇKM (mg/L) | pH   |
|-----------------------------|------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------|
| Direkt                      | Viskoz     | 12500       | 15         | 140        | 26         | 2669       | 6.6  |
| Bazik                       | Akrilik    | 5600        | 210        | 255        | 13         | 1469       | 4.5  |
| Asidik                      | Poliamid   | 4000        | 240        | 315        | 14         | 2028       | 5.1  |
| Reaktif (kesikli)           | Pamuklu    | 3890        | 0          | 150        | 32         | 12500      | 11.2 |
| Reaktif (sürekli)           | Pamuklu    | 1390        | 102        | 230        | 9          | 691        | 9.1  |
| Vat                         | Pamuklu    | 1910        | 294        | 265        | 41         | 3945       | 11.8 |
| Dispers (Yüksek Sıcaklıkta) | Polyester  | 1250        | 198        | 360        | 76         | 1700       | 10.2 |
| Metal kompleks              | Poliamid   | 370         | 570        | 400        | 5          | 3945       | 6.8  |

**BOİ:** Atık sular organik madde ihtiva ettiğinden, organik maddelerin 1 L sudaki miktarları, kirlilik derecesinin ölçüsü olarak kabul edilmiştir. Çünkü atık sularda bulunan bu maddeleri bir formülle ifade etmek ve bileşimlerini bilmek olanaksızdır. Bundan dolayı bu maddeler derişimleri ile ifade edilmektedir. Biyokimyasal oksidasyon, karbon içeren maddelerin oksitlenmesi için gereken oksijen miktarıdır ve bu miktar BOİ olarak ifade edilir. Biyokimyasal oksidasyon, suda gerçekleşen bir yanma olayıdır ve bu yanma sudaki çözünmüş oksijen ile gerçekleşir. Oksijen ne kadar çok harcanırsa, suyun organik madde içeriği de o kadar çoktur. Organik madde içeren suların biyokimyasal oksijen ihtiyacı, karbon içeren maddelerin tamamen CO<sub>2</sub>'ye (karbondioksit) dönüşümüne kadar artacaktır.

**KOİ:** Organik maddelerin kimyasal olarak oksitlenebilmesi için gerekli oksijen miktarıdır. Kimyasal olarak oksitlenebilecek maddeler, biyolojik olarak oksitlenebilecek olan maddelerden daha çok olduğundan, KOİ, BOİ'den daha yüksektir.

**AKM:** Orta kirlilikte bir atık suda, AKM'nin yaklaşık % 75'i ve filtre edilebilen katı maddelerin yaklaşık % 40'ı organik karakterdedir. Atık sularda mevcut askıda katı maddeler; çökebilir ve çökemeyen olarak askıda katı madde, kolloidal ve çözünmüş olarak filtre edilebilen katı madde olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Tekstil endüstrisi atık su karakteristiği Tablo 2.3.'te gösterilmiştir.

**Tablo 2.3.** Tekstil endüstrisi atık su karakteristiği (Al-Kdasi ve ark., 2004).

| Parametreler                            | Değerler  |
|-----------------------------------------|-----------|
| pH                                      | 2-12      |
| Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)    | 80-6000   |
| Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)        | 150-12000 |
| Toplam Çözünmüş Katı Miktarı (mg/L)     | 2900-3100 |
| Toplam Askıda Katı Madde Miktarı (mg/L) | 15-8000   |
| Klorit (mg/L)                           | 1000-1600 |
| Renk, Pt-Co (Platin-kobalt)             | 50-2500   |

Tekstil atık sularının karakterize edilmesinde en fazla kirlilik payına sahip işlemler şunlardır:

**Haşılama ve Haşıl Sökme:** Esasen iplikleri dokuma işleminde uğrayacağı mekanik etkenlerden korumak ve mukavemetini artırmak amacıyla uygulanmaktadır. Haşıl maddeleri, atık sulardaki kirlilik içerisinde en büyük paya sahiptir.

Haşılama prosesinin ardından haşıl sökme işlemi, dokuma ipliklerinde bulunan haşıl maddelerini uzaklaştırmak için gerçekleştirilir. Bu aşamada meydana gelen atık su, suda çözünebilen haşıl maddesi ile oldukça yüklüdür.

**Yıkama:** Elyafa bulaşan vaks, yağ ve diğer bileşenler deterjan, sabun ve yıkama solventleriyle uzaklaştırılır. Bu prosesinde kimyasallar suya karışarak kimyasal ve toksik madde ihtiva eden bir atık su meydana getirirler.

**Yün Karbonizasyonu:** Haşıl sökme veya yıkama ile giderimi yapılamayan yünün içinde bulunan kuvvetli kirleticilerin uzaklaştırılması için uygulanmaktadır. Bu aşamada yüne zarar vermeden selülozu parçalamak için yüksek sıcaklıklarda kuvvetli asitler kullanılır.

**Keçeleştirme:** Mat ve yoğun bir ürün elde etmek için genellikle yün karbonizasyonundan sonra yün elyafa keçeleştirme işlemi uygulanır. Bu işlem sonunda oluşan atık suyun BOİ içeriği yüksektir.

**Ağartma:** Bu işlem istenmeyen renkleri kimyasallar kullanarak gidermek için uygulanmaktadır. Meydana gelen atık suyun BOİ içeriği düşük fakat katı madde içeriği yüksektir.

**Merserizasyon:** Dokumaya parlaklık vermek ve boyanın daha kalıcı olması için merserizasyon uygulaması yapılmaktadır. Meydana gelen atık suların BOİ ve katı madde içeriği düşüktür fakat yağ, NaOH gibi safsızlıkları içerir.

**Boyama:** Tekstil endüstrisinde kumaşı renklendirmek için genellikle sentetik boyalar tercih edilir. Dünyada 100.000'nin üzerinde ticari boyar madde türü bulunmakta, her yıl  $10^9$  kg'ın üstünde boyar madde üretilmektedir (Dos Santos ve ark., 2007). Tekstil endüstrisi atık sularında karşılaşılan en önemli sorun, yüksek miktarlarda bozunabilirliği zor olan kimyasal ve boyar madde ihtiva etmesidir.

Boyama işlemi ipliklerin renklendirilmesidir. Boyama işleminde lifin yüzeyine boyanın yapışmasını artırmak için metaller, tuzlar ve yüzey aktif maddeler gibi kimyasallar suya eklenmektedir. Bunlarda atık su için temel kirlilik kaynağıdır. Boyama işlemi için seçilen boyar maddeler; ozon, hidrojen peroksit, ışık ve sıcaklık gibi koşullara karşı dayanıklı olmalıdır. Boyama prosesi çıkış suları, genellikle yüksek renk ve düşük organik

madde ihtiva etmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002). Boyama prosesinde en çok kullanılan kimyasal maddeler Tablo 2.4.'te verilmiştir. Tablo 2.4., boyama prosesi çıkış sularının boyar maddeler dışında birçok farklı bileşikleri de ihtiva edebileceğini ortaya koymaktadır. Ayrıca boyama işleminde farklı kimyasal yapıya sahip boyar madde karışımlarının kullanılması, atık suyun içeriğini daha da kompleks hale getirmektedir.

**Tablo 2.4.** Boyama prosesinde kullanılan kimyasal maddeler (Kocaer ve Alkan, 2002).

| <b>Kimyasal Madde</b>                                 | <b>Bileşim</b>                                  | <b>Fonksiyon</b>                                                     |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Tuzlar                                                | Sodyum klorür<br>Sodyum sülfat<br>Sodyum nitrat | Elyafın zeta potansiyelini nötralize eder.                           |
| Asitler                                               | Asetik asit<br>Sülfürik asit                    | pH kontrolü sağlar.                                                  |
| Bazlar                                                | Sodyum hidroksit<br>Sodyum karbonat             | pH kontrolü sağlar.                                                  |
| Tamponlar                                             | Fosfat                                          | pH kontrolü sağlar.                                                  |
| Kompleks Yapıcılar                                    | EDTA(Etilen diamin tetra asetik asit)           | Kompleks yapar, yavaşlatıcı görevi görür.                            |
| Dispers Edici/Düzgünleştirici ve Yüzey Aktif Maddeler | Anyonik, katyonik ve noniyonik                  | Boyaları dağıtır, boya uygulamasını düzene sokar.                    |
| Okside Edici Maddeler                                 | Hidrojen peroksit<br>Sodyum nitrit              | Boyaların çözünürlüğünü yok eder.                                    |
| İndirgeyici Maddeler                                  | Sodyum hidrosülfid<br>Sodyum sülfid             | Boyaları çözünebilir yapar, reaksiyona girmemiş boyayı uzaklaştırır. |
| Taşıyıcılar                                           | Fenil fenoller<br>Klorlu benzenler              | Adsorpsiyonu artırır.                                                |

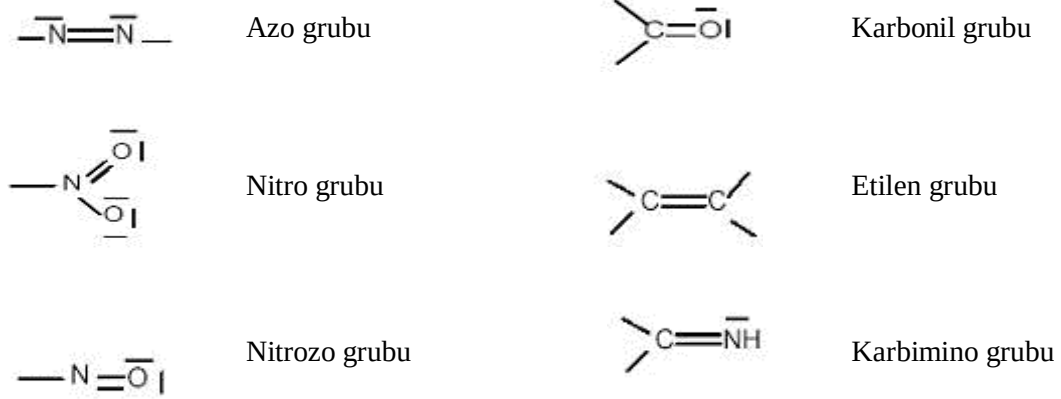
**Baskı:** Bu proseste kullanılan materyaller boyama prosesinde kullanılanlar ile aynıdır, uygulamadaki tek farklılık elyafın sadece belirli kısımlarının renklendirilmesidir. Meydana gelen atık su renkli olup, boyar madde, üre, yüzey aktif madde ve çözelti gibi birtakım kimyasallar içermektedir. Ürenin kullanım amacı; pamuk ve ipeklerin baskı ile renklendirilmesi sırasında düşük çözünürlüğe sahip boyar maddelerin çözünürlüklerini arttırmak ve elyaf üstüne tutunmasını sağlamaktır. Meydana gelen atık suyun KOİ, renk ve azot içeriği yüksektir.

**Apreleme (Bitim İşlemleri):** Apreleme, dokumaya istenilen özelliklerin kazandırıldığı son aşamadır. Pamuk dokumalara geçici nişasta aprelemesi yapılır. Son tekstil dokumasına anti-mikrobiyal özellik kazandırmak ve ürünü mikrobik saldırılardan korumak için biyosit özellikli apreleme ajanları kullanılır. Biyositler (halojenli difenil alkanlar veya eterler) temelde inorganik veya organik kökenli sentetik kimyasallardır. Bunlar, üretilen tekstil materyalini mikrobiyolojik bozunmadan korumak için kullanılan dezenfektan veya kimyasallardır.

### 2.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler

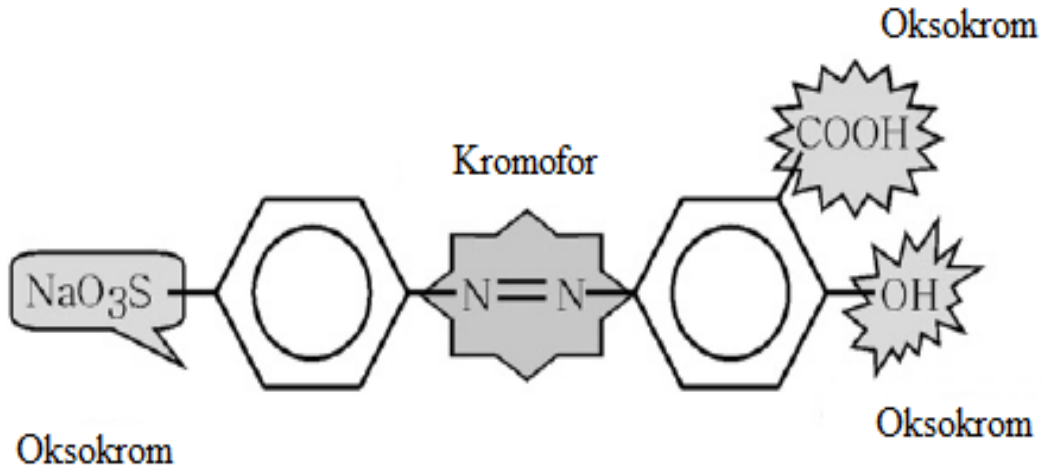
Tekstil endüstrisinde elyafı renklendirmek için boyama prosesinde oldukça çeşitli boyar maddeler kullanılmaktadır. Boya, renk ve organik bileşiklerin temel kaynağıdır. Kimyasal yapıya veya uygulanacağı ipliğin cinsine göre sınıflandırılmış çeşitli boyar maddeler bulunmaktadır. Boyar maddeler stabil olduklarından dolayı çevrede kalıcıdır. Elyafa tutunmadığı için atık suya karışan boyar maddeler arıtılmadan çevreye verildikleri zaman renk oluşturmada, estetik açıdan görünümü bozmada, yoğun renk bulanıklığa sebep olarak suyun ışık geçirgenliğini azalttığı için fotosentezi engellemekte ve çözünen oksijen miktarı düştüğü için sudaki yaşamda doğal denge bozulmaktadır. Ayrıca boyar maddelerin çevre için zehirli etkisinin olması insanlar için mutajenik ve kanserojenik etki göstermesine sebep olmakta ve bu da arıtılmalarını zorunlu kılmaktadır (Pandey ve ark., 2007). Eğer bu atık sular arıtılmadan çevreye karışırsa yüksek oranda ekotoksik risk meydana getirirler (Işık ve Sponza, 2004). Besin zincirine kadar gelen boyalar besin maddesiyle birlikte, suda yaşayan canlıların yanında insan vücuduna kadar girdiği gözlenmiştir. Boyar maddeler sucul ortamda indirgenerek kanserojen özellikli aromatik aminler üretir ve ekosisteme yayılır. Özellikle azo bağının indirgenmesiyle oluşan benzidin aromatik amin, fenilendiamin insan sağlığı açısından zararlı bileşikler arasındadır.

Boyama bir tekstil materyali üzerinde, substrata boyanın uygulanarak renklendirilmesi işlemidir. Boyar madde ise ışıkla etkileşerek renk izlenimi verebilme yeteneğine sahip bir kromoforik grup (konjuge sistem) ve kromofor grubunun özelliklerini pekiştiren oksokromlardan meydana gelmektedir (IPPC, 2003). Renkli görünümü sağlayan atom, atom grubu veya elektronlara kromofor denir. Yaygın olarak kullanılan kromofor grupları, azo ( $-N=N-$ ), karbonil ( $-C=O$ ), metil ( $-CH=$ ) ve nitro ( $NO_2$ ) gruplarıdır. Bir veya daha fazla azo bağı ( $-N=N-$ ) ihtiva eden azo boyar maddeler en yaygın kullanılan boyar maddelerdir. Azo bağları boya içinde en aktif bağıdır. Kısaca kromoforlar yer değiştirmiş elektronları içeren atomik moleküllerdir. En yaygın kromofor gruplar Şekil 2.2.'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Kromofor grupları

Kromofor ihtiva eden aromatik halkalı bileşiklere kromojen denir. Kromojenler soluk renkli olduklarından oksokromlar eklendiği zaman boyar maddenin boyama özellikleri etkilenir. En önemli oksokromlar, amin ( $-\text{NH}_3$ ), karboksil ( $-\text{COOH}$ ), sülfonat ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) ve hidroksil ( $-\text{OH}$ )’dir. Kromofor ve oksokrom ekler Şekil 2.3.’te gösterilmektedir. Oksokrom eklerinin kromojene bağlanmasıyla elektronlar aktif hale geçerek daha uzun dalga boyundaki ışınları soğurabilme yetisi kazanırlar ve bu sayede kırmızı, mavi ve yeşil renkler oluşur.



Şekil 2.3. Azo boyar maddenin kimyasal yapısı

Boyarmaddeler uygulandığı substrat üzerine tutunma eğilimi gösteren renkli maddelerdir. Çoğunluğu iyonlaşabilen aromatik organik bileşikler grubundandır ve temelde benzen halkası yapısındadır. Bu benzen halkası görünürde renksiz bir akışkandır.

Renk verici maddeler, elektromanyetik spektrumun 400-700 nm (nanometre) dalga boyu aralığını kapsayan görünür bölgesindeki ışığı soğururlar.

Boyar maddenin yapısına ve kimyasal bileşimine bağlı olarak boyar maddenin elyafa tutunması değişmektedir. Boyar madde-elyaf bağlanmasının kuvvetli olması için, boya ve elyafın zıt yüklere sahip olduğu elektrostatik etkileşime girmesi veya kovalent bağ oluşturması gerekmektedir. (Welham, 2000).

Tekstil boyaması, boyama prosesine eşlik eden çok sayıda farklı yardımcı kimyasalın kullanılmasını içerir. Bazıları prosese özeldir bazıları ise genel olarak tüm proseslerde kullanılırlar. Örneğin dispersant ajanlar gibi yardımcı boyar formülasyonu içinde yer alırken diğer yardımcı kimyasalların çoğu boya likörünün içine eklenir. Boyama işlemi kesikli, yarı-kesikli ya da sürekli proseslerle gerçekleşir. Proses seçimi boya tipine, ekipmana ve maliyete göre belirlenir.

## **2.4. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddelerin Sınıflandırılması**

Uluslararası sınıflandırma da geçerli bir yöntem olan Society of Dyers and Colourists oluşumu tarafından geliştirilmiş C.I. (Colour Index) sistemi benimsenmiştir. Her bir boyanın kimyasal yapısına göre kendine özgü C.I. numarası vardır. Boyar maddeler çözünürlük, boyama özellikleri ve kimyasal yapı gibi çeşitli özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır.

### **2.4.1. Çözünürlük Özelliklerine Göre Boyar Maddeler**

Boyar madde molekülü en az bir adet tuz meydana getirebilecek grup içerir. Sentez sırasında kullanılan maddeler suda çözünen grup bulundurmuyorsa, bu grup boyar madde molekülüne daha sonra ilave edilerek çözünürlük iyonla sağlanabilir. Ancak boyar madde sentezinde tercih edilen maddelerin kendiliğinden iyonik grup içermeleridir. Suda çözünebilen boyar maddeler tuz bulunduran grubun yapısına göre 3'e ayrılır.

- **Suda Çözünen Anyonik Boyar Maddeler:** Suda çözünen grup olarak daha çok sülfonik ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), bazen de karboksilik ( $-\text{COOH}$ ) asitlerin sodyum tuzlarını ( $-\text{SO}_3\text{Na}$  ve  $-\text{COONa}$ ) ihtiva ederler.
- **Suda Çözünen Katyonik Boyar Maddeler:** Moleküldeki çözünürlüğü gerçekleştiren bir bazik grup ( $-\text{NH}_2$ ), asitlerle tuz meydana getirmiş halde bulunur.

Asit olarak inorganik asitler HCl (hidroklorür) ya da  $\text{COOH}_2$  gibi organik asitler tercih edilir.

- **Zwiter Yapılı Boyar Maddeler:** Yapısında hem asidik hem de bazik gruplar bulunmaktadır ve bir iç tuz meydana getirirler.

#### 2.4.2. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler

Boyar maddeleri gruplandırmanın bir diğer yolu da içerdikleri kimyasal yapılarına göre gruplandırmadır. Her bir kimyasal yapı farklı bileşikler meydana getirerek kimyasal özellikleri değişik boyar maddeler oluştururlar. Kimyasal yapıya göre gruplandırmanın esası molekülün kromojen ve renklendirici temel yapısıdır (Yang ve Al-Duri, 2001).

Kimyasal boyar maddeler: başlıca azo boyar maddeler, nitro ve nitrozo boyar maddeler, karbonil boyar maddeler, kükürt boyar maddeler, polimetin boyar maddeler, arilmetin boyar maddeler ve aza annulen boyar maddeler olmak üzere ana gruplara ayrılır.

Azo boyalar yapısında azo grup içeren ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) tekstil endüstrisinde en yaygın kullanılan boyalardır ve çeşitli doğal ve yapay materyallerin boyanmasında kullanılır (Chung ve Stevens, 1993; Chung ve ark., 1992). Azo boyalar, elyafların (pamuk, yün, naylon, ipek) yapısında bulunan  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}$ ,  $-\text{SH}$  grupları ile kovalent bağ meydana getiren reaktif gruplarla ifade edilirler. Sarı, turuncu ve kırmızı gibi renkleri elde etmek için azo boyar maddeler tercih edilmektedir (Dos Santos ve ark., 2007). İstenilen rengi elde etmek için boyar madde karışımları kullanılmaktadır. Azo boyalar: asit, reaktif, dispers, vat, metal kompleks, mordant, direkt, bazik ve sülfür boyalardır.

#### 2.4.3. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

Boyamada kullanılacak boyar madde temin edilirken onun kimyasal yapısıyla değil hangi metotla elyafı boyayabildiğiyle ilgilenilmektedir. Bundan dolayı boyama özelliğine göre sınıflandırma yapılmaktadır. Yaygın olarak tercih edilen boya çeşitleri aşağıda açıklanmıştır.

#### **2.4.3.1. Asit Boyar Maddeler**

Asit boyalar genelde akriliğin, yünün, naylonun ve naylon/pamuk karışımlarının renklendirilmesinde tercih edilmektedir. Asit boya olarak adlandırılmalarının nedeni organik ya da inorganik asit çözeltiler ile birlikte kullanılmalarından dolayıdır. Molekül ağırlıkları 200 g/mol ile 900 g/mol arasında değişmektedir. Moleküllerinde sülfonil ( $-SO_4H$ ) veya karboksilik asit ( $-COOH$ ) grubu içerirler.

#### **2.4.3.2. Direkt Boyar Maddeler**

Direkt boyalar, iyonik tuz ve elektrolit ihtiva eden banyolarda uygulanmaktadır. Genellikle pamuk ve selülozik liflerin bazen de kağıt, deri, ipek ve naylon boyamada kullanılırlar. Bu boyalar elektrostatik etkileşimler neticesinde liflere tutunmaktadır. Direkt boyalar soğuk suda çözünmektedir. Rengi veren kısım anyon yapısıdır. Yapı olarak çoğu azo boyar maddeler grubundandır. Bu boyaların selülozik elyafa bağlanmasında, boyar maddelerin elyafa yaklaşmasından sonra elyafın üzerine çekilebilmesi için elyaf yakınlarında konsantrasyonların çok büyük olması gerekmektedir. Boyar maddeler derişimin fazla olduğu yerlerden, az olduğu yerlere doğru hareket ederler. Kaynatma ile hareketlenen boyar maddeler tuz ilavesiyle çözeltide dağılır ve ısıtıcı ile birlikte doğrudan uygulanabilirler. Bu boyalar; ucuz olmaları, boya uygulama işleminin kolay oluşu ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerinden ötürü tercih edilmektedir.

#### **2.4.3.3. Azoik Boyar Maddeler**

Azoik boyalar, iki çözünür bileşiğin bir araya gelerek çözünmeyen renk molekülü oluşturmak için lif molekülüne emdirilmesi şeklinde uygulanmaktadır. Boyar maddenin içerdiği azo bağların ayrılması sonucunda toksik özellikli aminler meydana gelmektedir. Boyalar bu aromatik karakterlerinden ötürü giderime karşı daha dirençli olmaktadırlar buna bağlı olarak da atık suda daha uzun süre kalabilmektedir. Boyar maddeler arasında en çok tercih edilen azo boyalardır.



#### **2.4.3.4. Dispers Boyar Maddeler**

Dispers boyar maddeler amino ve hidroksil grupları içerirler ve moleköl ağırlıkları düşüktür. Bu boyalar çok düşük su çözünürlüğüne sahip olduğu için kolloidal olarak bilinmektedir. Bundan dolayı elyafa suda dispersiyon şeklinde uygulanmaktadır. Bu boyaların çoğu polyester, naylon, asetat, triasetatlar için kullanılmaktadır. Boyar maddeler, boyama işlemi esnasında sudan elyaf üzerine difüzyon aracılığıyla çekilirler. Dispers boyar maddelerin elyaf içine difüzyonu bir hayli yavaştır. Boyama çok uzun sürede meydana gelmektedir. Çevresel bakımdan avantajlı boyar maddelerdir. Moleköl ağırlıkları düşük olduğundan dolayı atık su arıtma tesisinde aktif çamur üzerinde büyük kısmı adsorplanır.

#### **2.4.3.5. Bazık Boyar Maddeler**

Organik bazların hidroklorürleri veya asetat tuzları şeklindedir. Katyon renkli kısımdır, N ve S (kükört) atomu pozitif yük taşıyıcılarıdır. Çözeltilerde bulunan boyar madde katyonu ile elyafın sahip olduğu anyonik grup bir araya gelerek elyaf-boyar madde tuzunu meydana getirir. Bu boyaların en belirgin özellikleri parlak olmaları ve yoğun renk şiddetleridir. İpek, pamuk ve yün üzerinde ışık ve yıkamaya karşı mukavemetleri çok düşüktür. Bazık boyar maddeler pamuk boyamada pek kullanılmazlar yerine reaktif boyar maddeler tercih edilir.

#### **2.4.3.6. Sülfür Boyar Maddeler**

Sülfür boyar maddeler amino ve nitro grupları ihtiva eden organik bileşiklerin, күkört ya da sodyum sülfür ile yüksek sıcaklıkta tepkimeye girmesi sonucunda elde edilir ve çoğunlukla alkali banyolarda pamuk elyafın boyanmasında kullanılır. Sülfür boyalar suni ipeğin boyanmasında da kullanılmaktadırlar. Sülfür boyalar suda çözünmezler, kimyasal indirgeyici maddelerle alkali çözeltide çözünür hale getirildikten sonra yüksek sıcaklıkta (100 °C) kullanılırlar. Genellikle mavi, siyah, kahve gibi koyu renklerde kullanılır.

#### 2.4.3.7. Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif boyaların üretimine 1950'li yıllarda başlanmıştır, sağladığı avantajlar nedeniyle halen günümüz modern tekstil endüstrisinin yaygın kullandığı boyalardandır. Reaktif boyaların kullanım alanı giderek büyümüştür. Bunun en önemli sebebi; reaktif boyar maddelerin uygun şartlarda lif molekülleriyle reaksiyona girebilmesi, liflere kovalent bağlarla bağlanabilmesi ve renk stabilitesinin yüksek olmasıdır (Muruganandham ve ark., 2006; Lizama ve ark., 2002; Gouvea ve ark., 2000). Difüzyon mekanizmasıyla boyama yapmazlar. Boya içinde reaktif grup bulunur ve bu grup lif moleküllerine kovalentle bağlanır. Günümüzde en yaygın reaktif gruplardan biri vinilsülfondur ( $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ). Molekül yapısı basittir. Molekül ağırlıkları genellikle 69-221 g/mol arasında değişmektedir. Ufak parçacık yapısı sayesinde lif molekülüne hızlı bir şekilde nüfuz etmektedir. Bu boyalar suda kolay çözünürler. Selüloz ile  $-\text{OH}$ , poliamid ile  $-\text{NH}_2$ , protein esaslı lifler ile  $-\text{NH}_2$  grupları kovalent bağ meydana getirerek lif moleküllerine bağlanırlar. Molekülün renkli kısmına reaktif grup bağlanır. Son yıllarda hızla yayılan bu boyar maddeler çoğunlukla selülozik elyafın boyanmasında kullanılırken, yün, ipek, orlon, akrilik karışımları ve poliamid boyanmasında da tercih edilmektedir (Başer ve İnanıcı, 1990).

#### *Reaktif Boyar Maddelerin Özellikleri*

Reaktif boyar maddeler selüloz esaslı pamuk, yün, ipek, poliamid boyamada yaygın olarak kullanılır. Reaktif boyar maddeler; kalıcı parlak renkleri, geniş ve koyu renk seçenekleri ve yıkamaya karşı dayanımı nedeniyle yaygın bir şekilde tercih edilmektedir. Boyama sırasında elyaf ile aralarında kovalent bağ meydana geldiğinden oluşan boyamanın yaş dayanımları yüksektir. Reaktif grup, molekülün renkli kısmına bağlıdır. Molekülleri çok küçük olduğundan elyaf içine hızlı difüze olur ve boyama süresi kısadır. Genellikle zayıf asit banyolarında amonyum sülfat ve özel anfoter maddeler ile birlikte boyama yapılır.

En yaygın boyar madde azo-reaktif boyar maddedir. Tekstil boyamasında azo-reaktif boyar madde yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat biyolojik parçalanmanın gerçekleşmemesi ve canlılar üzerinde zehirli etkilerinin bulunması nedeniyle atık su arıtımında sorun yaratmaktadır. Reaktif boyalar dayanımları bakımından tekstil sektöründe avantajlı kabul edilseler de bu dayanıklı boya bileşiğinin giderilmesinin zor

olmasından dolayı yarattığı çevresel kaygı yüksektir (Meshko ve ark., 2001). Reaktif boya molekülleri boyama prosesi esnasında su ile parçalanarak hidrolize olma eğilimindedir, ancak bazı reaktif boyar maddeler hidroliz reaksiyonunu yenerek etkisiz hale gelirler. Böylece başlangıç boya konsantrasyonunun yaklaşık %15'i boyama likörü içinde kullanılmadan atık deşarjına verilir. Kimyasal stabilitesi yüksek ve biyolojik parçalanabilirliği yok denebilecek kadar az olan reaktif boyalar ancak ileri arıtma yöntemleri ile bertaraf edilebilirler (Meshko ve ark., 2001).

Bütün reaktif boyar maddeler; kromofor, reaktif grup, köprü grubu ve moleküle çözünürlük sağlayan gruptan meydana gelmektedir.

#### ➤ **Suda Çözünebilen Grup**

Boyar maddenin su içerisinde üniform olarak çözünmesini sağlayan gruplardır. Genellikle sülfon gruplarıdır ( $-\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ).

#### ➤ **Renkli, Kromofor Grup**

Reaktif boyar madde molekülünde, renk verici gruptur.

#### ➤ **Köprü Grubu**

Boyar maddeyi (renkli grubu) reaktif gruba bağlayan  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CO}$  ve  $-\text{SO}_2$  gibi gruplara köprü grubu denilmektedir. Bu grubun köprü görevi görmekten başka görevleri de bulunmaktadır. Reaktif grubun reaktivitesi üzerine etki eder. Köprü grubunun bir diğer önemli özelliği de boyar madde ile elyaf arasında oluşan bağın ayrılmasını engeller.

#### ➤ **Reaktif Grup**

Her reaktif boyar maddede kromoforu selüloza bağlamaya yarayan fonksiyonel grup olarak bir reaktif grup bulunmaktadır ve bu grup elyafta bulunan fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturur. Reaktif grup boyar maddenin boyama yöntemini, reaksiyon kabiliyetini ve koşullarını belirler. Boyamanın gerçekleştiği ortamda su da bulunduğu için sudaki hidroksil iyonları ile reaktif grup arasında tepkime gerçekleşebilir. Böylece boyar maddenin hidrolizi meydana gelmektedir. Hidrolize uğrayan boyar madde elyaf ile reaksiyona girmez. Elyaf-boyar madde bağlanma reaksiyonu ile su-boyar madde hidroliz reaksiyonu birbirleriyle rekabet içinde olduklarından koşullar elyaf-boyar madde bağlanma reaksiyonu yönünde olacak şekilde düzenlenmelidir. Ayrıca reaktif boyar maddelerle yapılan boyamanın kalıcılığı elyaf ile boyar madde arasında meydana gelen kovalent bağın stabilitesine de büyük oranda bağlıdır. Kovalent bağın su içeren çeşitli işlemlerde (yıkama ve apre gibi) hidrolize karşı dayanıklı olması oldukça önem teşkil etmektedir.

## 2.5. Tekstil Endüstrisi Kaynaklı Atık Suların Arıtım Yöntemleri

Tekstil endüstrisi, çok segmentli ve çok farklı kullanım amaçlarına göre üretim yapan bir sektör olması nedeniyle çeşitli proses akışlarına sahiptir. Her işletme kendine has proses biçimine ve doğal olarak da bu prosese özgü atık karakterine sahiptir. Bu nedenle tekstil atık sularının arıtım yöntemleri de geniş bir yelpazeye sahiptir. Atık su karakterine ve bu atık suyun dönüştürülmek istendiği son bileşime göre arıtma tipi belirlenir. Tekstil atık sularının arıtımında sırasıyla biyolojik, kimyasal ve fiziksel metotlardan biri veya birkaçı uygulanabilir.

Tekstil atık suları, yüksek hacime ve bileşimleri değişkenlik gösteren yapıya sahiptir. Tekstil endüstrisi sonucu oluşan kirletici kaynaklar, ham elyafın yapısından gelen safsızlıkları, yağları, ara kademelerde kullanılan katkı maddelerini, yardımcı kimyasalları ve boyaları içerir. Boyar maddeler; boyama sonrası renklerin daha uzun süre kalıcı ve kararlı olmaları için özel olarak ışık, su, yükseltgeyici ajanlar ve ısıtmaya karşı dayanıklı olarak üretilmektedir. Oldukça düşük konsantrasyonlarda bile sudaki yaşamı dolayısıyla canlı ve insan sağlığını etkileyen boyar madde içeren atık suların arıtılması için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu türden kirleticilerin giderimi için geleneksel fiziksel, kimyasal ve biyolojik teknikler kullanılabilir. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımı için kullanılan klasik fiziksel ve kimyasal yöntemler [membran filtrasyon (Kim ve ark., 2005), koagülasyon ve flokülasyon (Moghaddam ve ark., 2010), ters osmoz (Nataraj ve ark., 2009) ve adsorpsiyon (Dizge ve ark., 2008; Dulman ve Cucu-Man, 2009)] renk giderimi ve organik maddelerin azaltılması prensibine dayanmaktadır. Ancak bu yöntemlerle atık sularındaki kirleticilerin tamamıyla giderilmesi ve istenilen derecede bertaraf edilmesi yerine sulu çözeltilerden başka bir faza aktarım gerçekleşmekte yani bir formdan başka bir forma dönüştürülmektedirler. Böylece ikincil bir atık sorunu ortaya çıkmaktadır ayrıca son ürün hala tehlikeli atık vasfında olmaktadır. Biyolojik arıtım yöntemlerinde ikincil bir atık problemi olmamasına rağmen boyar maddelerin kanserojenik ve zehirli karakter yapısından ötürü arıtım etkili olmamaktadır (Kansal ve ark., 2007). Biyolojik yöntemle de giderimi yapılamayan boyar maddelerin toksik içerikli bileşikler ihtiva etme ihtimalinin yüksek olması çevresel sular için risk oluşumuna sebebiyet vermektedir. Tekstil endüstrisi çıkış sularının yüksek verim elde edilecek yöntemlerle gideriminin yapılması çevresel açıdan oldukça önemlidir.

En optimum arıtma tesisini belirlemek için öncelikle işletme içinde oluşan farklı atık su akımlarının kirletici tipi ve yüküne göre karakterize edilmesi gerekir. Alıcı ortama deşarj edilen atık su, limitlere göre ya da arıtılmış suyun kullanılacağı yerin talebine göre çıkış suyunun karakteri ve en uygun arıtma yöntemleri belirlenir.

### **2.5.1. Fiziksel Arıtım Yöntemleri**

#### **2.5.1.1. Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon çözeltinin içerdiği atom, molekül ya da iyonların adsorbent yüzeyine transfer olmasına denir. Çoğunlukla adsorpsiyon işlemi yüzeyde gerçekleşir. Yüzeyde tutunan maddeye adsorplanan, yüzeyinde tutan maddeye de adsorbent veya adsorplayıcı denir. Adsorpsiyon, adsorbentin yüzey molekülleri arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon yönteminde, renk giderimi için farklı adsorpsiyon kapasitesine sahip organik veya inorganik yapıları adsorbentler kullanılır.

Adsorpsiyon prosesi, sıcaklık, pH, temas süresi, adsorplanan madde ile adsorbent yüzeyi arasında ki konsantrasyon, basınç ve elektrostatik yüklerin farklı olmasından meydana gelen kuvvetler ile adsorbentin yüzey (yüzey alanı, gözenekliliği, büyüklüğü) özellikleri gibi pek çok fizikokimyasal faktörün etkisi altındadır (Kumar ve ark., 1998). Adsorbent yüzeyinde atom ya da moleküllerin denkleşmemiş kuvvetleri tarafından, çözeltide çözünmüş maddeler adsorbent yüzeyine çekilir ve böylece yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bunun sonucunda çözelti de çözünmüş halde bulunan maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir.

Aktif karbonla renk giderimi bu yöntem için en çok tercih edilen yöntemdir. Ancak karbon içeren adsorbentlerin hazırlık aşaması oldukça yüksek enerji tüketimi gerektirdiğinden mali açıdan ekonomik değildir. Yüksek kirlilik kapasitesine sahip atık suların arıtımı için gerekli aktif karbon miktarı da yüksek olacağından maliyet bu yöntemde önemli bir etkindir (Forgacs ve ark., 2004). Karbon sorbenti ile renk giderimi özellikle asit ve katyonik boyar maddeler üzerinde etkili olurken direkt, reaktif ve pigment boyar maddeler için daha az etkili olmaktadır (Gültekin, 2006). Kullanılan karbonun çeşidine ve atık suyun yapısına bağlı olarak yöntemin gösterdiği performans değişmektedir. Ayrıca adsorpsiyonla arıtım yönteminde katı atık oluşumu dezavantajdır (Laohaprapanon ve ark., 2015).

### 2.5.1.2. Membran Filtrasyonu

Modern fiziksel arıtma yöntemlerinden biri de membran filtrasyonudur. Tane boyutu 1  $\mu\text{m}$ 'den küçük maddeler geleneksel mekanik filtrelerle giderilemezler. Bu tip maddelerin gideriminde nanofiltrasyon, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters osmoz olarak adlandırılan membran ayırma teknikleri kullanılır (Herrmann, 1999). Membran, selüloz asetat ya da poliamit malzemeden yapılmış seçici geçirgen özellikte bariyerlerdir. Çözelti içindeki maddeler, osmotik basınç, elektriksel itim-çekim kuvveti gibi bir itici güç sayesinde membran yüzeyine itilir. Bu maddelerin bazıları membrandan geçebilirken diğerleri çözelti içinde kalırlar, bu sayede ayırma işlemi gerçekleşmiş olur. Prosesin sıcaklığa, beklenmeyen kimyasal çevre salınımına ve mikroorganizmalara karşı direnç göstermesi kullanılmakta olan diğer yöntemlere göre sahip olduğu avantajlardır. Membran proseslerinden sağlanan yüksek giderim verimi ve meydana gelen konsantr atığın içerdiği maddelerin geri kazanımının mümkün olması nedeniyle günümüzde tercih edilen metotlar arasında yer almaktadır. Membranların sınıflandırılmaları giderebildikleri moleküler ağırlıklara göre ters osmoz, nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon olmak üzere gruplandırılabilir.

İyonik yapılar için ters osmoz membranları verimli olmaktadır. Ancak yüksek osmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Ters osmoz membranların en önemli problemi yüksek sıcaklıklara ve oksidantlara karşı dayanıklılığının sınırlı olmasıdır. Ayrıca ters osmozla kirletici konsantreleri oluşmaktadır.

Yaklaşık olarak 1 nm boyutundaki partiküllerin/çözünmüş maddelerin gideriminde uygulanan nanofiltrasyon sisteminin pek çok kullanım alanı bulunmaktadır. Yüzey suları ile endüstriyel kaynaklı atık suların sahip olduğu rengin giderimi için tercih edilmektedir. Yapılan çalışmalar, uygulanan membran filtrasyonu sonucunda düşük derişime sahip boyar madde içeren sular oluştuğunu ve suyun tesis için tekrar su kaynağı olarak kullanılabileceğini ortaya koymaktadır (Rozzi ve ark., 1999). Fakat bu proses çözünmüş katı madde içeriğini düşürmemektedir. Membran prosesi sonrası meydana gelen konsantr atığın tekrar gideriminin gerekliliği, sermaye masraflarının yüksek olması, membran yüzeylerinin tıkanma ihtimali ve yine belirli sıklıkta membranların yenilenmesinin gerekliliğinden ötürü dezavantajları bulunmaktadır (Robinson ve ark., 2001). Membranların tıkanmasına kolloid maddeler sebep olmaktadır. Ters osmoz (Nataraj ve ark., 2009) ve membran teknolojisi yöntemlerinde atıklar sadece transfer olur.

### 2.5.1.3. İyon Değişimi

İyon değiştirici prosesler kullanılarak yüksek verim alınan boya grupları sınırlı olduğu için boyar madde içerikli atık suların gideriminde bu prosesler tercih edilmemektedir. İyon değiştiricilerin reçinesinde bulunan iyon değiştiren bölümler doygunluk kapasitesine ulaşana kadar renkli sular buradan geçirilir. Bu proseste rejenerasyon gerçekleştirildiğinden sorbent kaybı yoktur ve kullanılan çözücü uygulamalar ile geri kazanılır. Ancak organik çözücülerin pahalı olması sebebiyle sistem maliyetli olmaktadır. Bu proses dispers boyar maddelere uygulandığı zaman verim alınmamaktadır (Robinson ve ark., 2001).

### 2.5.2. Kimyasal Arıtma Yöntemleri

Tekstil atık sularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllar rağbet gören bir yöntem olmuştur. Oksidasyon ile flokülasyon-çöktürme yöntemleri endüstri kaynaklı suların arıtımında yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemlerdir.

#### 2.5.2.1. Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon prosesi; kimyasal bir oksidant yardımıyla tehlikeli bileşiklerin, tehlikesiz ya da daha az toksik bileşiklere dönüştürülmesidir. Oksidant (yükseltgen) olarak ozon ( $O_3$ ), klor ( $Cl_2$ ), hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ) gibi oksitleyiciler kullanılmaktadır. Oksidasyon, en çok tercih edilen renk giderim prosesidir. Oksidasyon prosesinin uygulamasının kolay olması tercih edilme sebeplerinin en önemlisidir. Oksidasyon işlemi sonrasında boyar madde molekülünün ihtiva ettiği aromatik halka kırılarak suda ki boyar madde giderimi sağlanır.

#### ➤ $H_2O_2$ -Fe(II) Tuzları (Fenton ayırıcı):

Toksik madde içerikli atık suların oksidasyonu için Fenton ayırıcı uygun bir metottur. Bu proses oksidasyon ile koagülasyon basamaklarından oluşur. Geçmişte yapılan çalışmalar, renk gideriminin büyük bir kısmının oksidasyon basamağında gerçekleştiğini ortaya koymuştur (Standfford ve ark., 1996). Metal-kompleks türündeki

boyar maddelerden meydana gelen ağır metaller, demir oksit bileşimiyle nötralizasyon işlemi neticesinde çöktürülerek uzaklaştırılmaktadır. Fenton prosesiyle yapılan giderim hidrojen peroksitin kullanıldığı proseslere göre avantajlı olmaktadır (Sewekow, 1993).

KOI, renk ve toksisite giderimi gibi avantajlarının yanı sıra prosesin dezavantajları da bulunmaktadır. Proses floklaşma işlemi de içerdiği için atık sudaki kirleticiler çamura transfer olur ve yoğun bir çamur problemi ortaya çıkar (Robinson ve ark., 2001).

#### ➤ **Ozon (O<sub>3</sub>):**

Ozon uygulamaları 1970'li yılların başında başlamıştır. Boyanın türüne göre ozonlama prosesi neticesinde elde edilen giderim verimi değişkenlik gösterir. Strickland ile Perkins'in (1995) yaptığı çalışmaya göre azoik, dispers ve reaktif boyaların ozonlanması ile etkin bir giderim elde edilirken vat boyaların giderimi için etkili bir verim elde edilemediği ortaya konulmuştur. Ozonlama prosesi sonucu elde edilen temiz su tesis için tekrar kullanılmakta ve su tasarrufu sağlamaktadır (Perkins ve ark., 1995). İyi bir yükseltgen özelliğe sahip olan ozon aynı zamanda ıslak prosesler neticesinde atık suya karışan sürfektan ve taşıyıcılar olmak üzere bir takım kirletici yüklerin de giderimini sağlar. Rengin konsantrasyonuna bağlı olarak boyar madde içerikli atık sulara uygulanacak doz farklıdır. Bu proses neticesinde çamur veya toksik içerikli ara ürünler meydana gelmez. Ozonun gaz fazdan su ortamına olan kütle transferi renkli suların ozonlama reaksiyonunda hız kısıtlayan basamaktır. Ozonlama yönteminde ozonun kütle transfer hızı; boyanın başlangıç derişimine uygulanacak olan ozonun miktarına ve sıcaklığa bağlıdır. Ozon gaz halinde uygulanabilir bu nedenle çamur oluşturmaz. Kromofor gruplarda bulunan konjuge çift bağlar kırılıp küçük moleküller oluşturarak renk giderimi sağlanır. Küçük moleküllu bu yapılar atık suya toksik özellik kazandırmaktadır. Toksik özellikleri önlemek için ozonlama prosesi yardımcı proses olarak tercih edilmektedir. Ancak ozonun  $t_{1/2}$  (yarı ömür) değerinin az olması (ortalama 20 dk.) ozonlama yönteminin sahip olduğu dezavantajdır. Diğer bir dezavantajı ise yarı ömrü kısa olduğu için sürekli ozon beslemesi gerekmektedir ve bu da maliyeti artırmaktadır (Robinson ve ark., 2001).



➤ **Klor ( $\text{Cl}_2$ ):**

Klor hem dezenfektan hem de kuvvetli yükseltgen özelliğe sahip olması nedeniyle organik maddeleri oksitleme de kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan oksidant klordur. Ancak klor oksidasyonunun ardından daha toksik klorlu organik bileşikler meydana gelmektedir. En yaygın kullanılan oksidantlar; klor bileşikleri  $\text{Cl}_2$  (g),  $\text{NaOCl}$  (sodyum hipoklorit) ve  $\text{ClO}_2$ 'tir (klor dioksit).

➤ **Klor Dioksit ( $\text{ClO}_2$ ):**

Klora göre daha az etkili bir yükseltgen olduğundan tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Bazı boya grupları üzerinde hiçbir etkisi bulunmamakla birlikte reaktif, direkt, dispers ve anyonik metalik boyar maddeler üzerinde etkisi yoktur. Bir seri renk giderme prosesinin son basamağı olarak kullanılabilir.

➤ **Sodyum Hipoklorit ( $\text{NaOCl}$ ):**

Renk içeren atık suların kimyasal oksidasyon ile gideriminin yapıldığı bir diğer metotta klorlu bileşiklerdir. Klor iyonu boya molekülünde bulunan amino grubuyla etkileşerek azo bağının kırılmasını sağlamaktadır. Klor konsantrasyonu arttıkça renk giderimi de artmaktadır. Asit ve direkt boyar maddelerin renk giderimi için başarılı bir yöntem iken reaktif boyar maddelerin gideriminde ise oldukça uzun süreye ihtiyaç duyulmaktadır. Çevresel açıdan yarattıkları olumsuz etkilerinden dolayı günümüzde boyar madde gideriminde klor kullanımı gittikçe azalmaktadır.

➤ **Elektrokimyasal Yöntem:**

Elektrokimyasal reaksiyonlarda yük, elektrot ile iletken sıvıdaki reaktiflerin ara yüzeyinde transfer olmaktadır. Katotta yük, reaksiyona giren reaktiflere geçerek oksidasyonun azalmasına; anotta ise yük, reaktiflerden elektroda geçerek oksidasyonun artmasına sebep olmaktadır. Oksidasyonda meydana gelen bu değişimler maddelerin kimyasal yapılarının değişimine sebep olur.

Boyar madde arıtımı için kullanılabilen bu yöntemin çeşitli avantajları bulunmaktadır. Çamur oluşumu gözlenmez ve kimyasal tüketimi oldukça az olduğundan ekonomik bir arıtım yöntemidir. Ayrıca bu proseste tüketilen elektrik masrafı diğer yöntemlerde harcanan kimyasal madde masrafiyla hemen hemen aynıdır. Elektrokimyasal proseste organik bileşiklerin, anot üzerinde su ve karbondioksit kadar oksidasyonu

mümkündür. Ancak yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşmasıdır. Tekstil kaynaklı atık suların elektrokimyasal olarak gideriminin yapıldığı bir çalışmada meydana gelen kloroorganik bileşik miktarının yüksek olduğu görülmüştür (Naumczyk ve ark., 1996).

#### **2.5.2.2. Kimyasal Flokülasyon ve Koagülasyon**

Kendi kendine çökemeyen ve atık su içinde kolloidal olarak asılı halde bulunan maddeler, koagülant adı verilen çöktürücü kimyasallar ile elektrik yükleri nötralize edilerek topaklaştırılarak çöktürülürler, bu işleme kimyasal koagülasyon adı verilir. Teorik olarak tanımlanırsa, koagülasyon işlemi, kolloidal taneciklerin elektriksel dengelerinin bozulması işlemidir. Flokülasyon ise kararlılığı bozulmuş kolloidlerin bir araya getirilip çökebilecek şekilde yumaklaşması işlemidir (Banat ve ark., 1996). Bu yöntemde floklaşma ve çökme, kimyasal maddeler yardımıyla sağlanmaktadır. Giderimi yapılacak olan renkli atık suyun ve kullanılan boyaların yapısına göre koagülasyon-flokülasyon uygulaması yapılmalıdır. Koagülasyondan elde edilen verim, uygun koagülant tercihi ve dozu, uygun pH, karıştırma süresi gibi değişkenlerinin optimize edilmesiyle arttırılmaktadır (Verma ve ark., 2012). Fakat koagülasyon-flokülasyon (Szygula ve ark., 2009) yöntemlerinde atık sadece transfer olur. Ayrıca ikincil bir katı atık oluşumu bu yöntemlerin dezavantajıdır (Anjaneyulu ve ark., 2005; Hai ve ark., 2007). Koagülasyon-flokülasyon yöntemleri, bazı çözünebilir boyaların giderimi için etkili olamamaktadır. Kullanılan flokülant ve koagülant maddeler ile meydana gelen çamurun yok edilmesi gibi işletme giderleri kimyasal koagülasyon ve flokülasyon yöntemlerinde önemlidir. Yüksek oranda verim elde etmek için aşırı dozda koagülant ve flokülant kullanımı gerekmektedir ve bu da büyük miktarda çamur oluşumuna neden olduğu gibi yüksek oranda ki kimyasal madde tüketimi sebebiyle işletme maliyetlerini de yükseltmektedir.

#### **2.5.3. Biyolojik Arıtma Yöntemleri**

Biyolojik arıtım, organik maddelerin mikrobiyal faaliyetlerle giderimini sağlayan arıtma yöntemidir. Bu arıtımda mikroorganizmalar aktif rol oynamaktadır. Yapılan çalışmalar neticesinde bazı boya türlerini giderme yeteneğine sahip mikroorganizma

türlerinin varlığı ortaya konulmuştur (Toröz ve ark., 1998). Algler, mantarlar ve bakteriler en yaygın kullanılan mikrobiyal canlılardır. Tekstil endüstrisi kaynaklı suların gideriminde, kimyasal ve fiziksel yöntemlerin maliyet gerektirmesi ve tüm boya gruplarına uygulanamıyor olması sebebiyle uygulama alanları sınırlıdır. Teorikte bu prosesler kimyasal ve fiziksel arıtma proseslerine göre daha az miktarda çamur üretir ve maliyeti daha düşüktür. Ama yinede biyolojik arıtmada oluşan atık suyu gerekli standartlara ulaştırmak, az da olsa oluşan çamuru arıtmak uzun sürmektedir. Ayrıca boyar maddelerin genelde sentetik ve kompleks aromatik moleküler yapıya sahip olması, birden fazla çift bağ ve değişik fonksiyonel gruplar ihtiva etmesi onların kararlı bir yapıya sahip olmasını sağlarken biyolojik olarak degradasyonunu zorlaştırmaktadır (Gong ve ark., 2005). Boya içeren tekstil atık suları, çok sayıda farklı boya çeşidi olduğundan çok farklı özellikler göstermektedir. Çok bileşenli bu atık suların kirlilik yükleri, boyaların kompleks aromatik yapısı ve boyanın stabilitesi sebebiyle biyolojik olarak bozunacak yapıda değildir (İnce ve Gönenç, 1997).

#### **2.5.3.1. Aerobik Yöntem**

pH değişimlerine karşı duyarlı olan biyolojik arıtım proseslerinde tekstil kaynaklı atık sular önemli sorunlara sebebiyet vermektedir. Yaygın olarak tercih edilen aktif çamur sistemleri ile yapılan boyar madde gideriminde; ya boyalar biyolojik olarak oldukça zor indirgenmekte ya da inert kalmaktadır. Aktif çamur prosesi, sentetik boyaların çözünürlüğünün yüksek olmasından ve biyolojik bozunmaya karşı dayanıklı olmasından ötürü verimli çalışmaz ve bu nedenle aktif çamur içindeki organizmalar boyar maddeleri parçalayamadıklarından proses çıkışındaki atık suda renk giderimi yok denecek kadar az olur. Suda çözünürlüğü yüksek olan boyar maddeleri mikroorganizmalar biyolojik olarak indirgeyemez. Azo bağlarının sahip olduğu doğal yapı gereği boya moleküllerinin oksidatif reaksiyonlara hassasiyeti engellenmektedir. Bundan dolayı azo boyalar genellikle aerobik şartlar altında mikrobiyal aktiviteye karşı dirençlidirler. Boyaların moleküler ağırlığının yüksek olması sebebiyle hücre zarından geçişi zor olmaktadır bu da aerobik biyodegradasyonu zorlaştırmaktadır (Willmott ve ark., 1998). Atık suyun içerdiği reaktif boyar maddelerin yaklaşık olarak %10'u aerobik biyokütleyle adsorbe olurken diğer kalan miktar ise aktif çamur prosesinden değişime uğramadan geçer dolayısıyla azo boyar madde

ihativa eden tekstil sularının gideriminde bu yöntem yeterli olmamaktadır (Oneill ve ark., 2000a; İnce ve Gönenç, 1997).

### 2.5.3.2. Anaerobik Yöntem

Anaerobik yöntemle renk giderimi; elektron alıcısı olarak görev yapmakta olan azo boyar maddenin, organik maddelerin oksidasyonu sırasında açığa çıkan elektronlar tarafından indirgenmesiyle gerçekleşmektedir. Aerobik ortamda degradasyona uğramayan suda çözünen reaktif azo boyar maddelerin anaerobik olarak giderimi için çalışmalar yapılmaktadır. Çift bağ içeren azot halkasına bağlı bu boyar maddelerin aerobik prosesle arıtımının gerçekleştirilememesi, anaerobik arıtımın bir ön arıtım prosesi olarak kullanılmasını gerekli kılmaktadır. Mikroorganizmaların büyümesi için ihtiyaç duydukları karbonu atık suda bulunan boyalar ve organikler sağlayamamaktadır. Anaerobik prosesin uygulanabilmesi için mikroorganizmalar ek olarak karbon kaynağına ihtiyaç duymaktadır. Yapılan çalışmalarda karbon kaynağı olarak glikoz, nişasta, asetat, etanol ve oldukça karmaşık yapıya sahip substratlar anaerobik şartlarda tercih edilmiştir (Yoo ve ark., 2001; Işık ve Sponza, 2005). Bu karbon kaynağı, metan ve karbondioksit dönüştürerek elektron meydana getirmektedir. Meydana gelen elektronlar azo reaktif boyar maddeye transfer olup boyayla tepkimeye girerek azo bağını indirgemektedir. İndirgeme sonunda azo boyaların içerdiği renkten sorumlu azo bağı ( $N=N$ ) kırılarak renk giderimi gerçekleşmektedir (İnce ve Gönenç, 1997). Bu olay  $O_2$  tarafından inhibe edilmektedir. Bu nedenle atık suyun renginin gideriminde ilk olarak anaerobik şartlar altında azo bağı indirgenerek parçalanmalıdır (Robinson ve ark., 2001). Eklenen karbon kaynağı olarak optimum miktarda tapioca nişastası kullanıldığı zaman prosesin renk giderme kapasitesi de orantılı olarak artmıştır (Chinwetkitvanich ve ark., 2000).

Azo boyar maddelerin anaerobik koşullar altında toksik aromatik aminlere indirgenerek renk gideriminin gerçekleşmesi kolay bir yöntem olmasına rağmen, boyaların tamamen mineralizasyonu gerçekleşmemektedir.  $KOİ$ 'nin ve rengin tamamen yok edilememesinin sebebi reaksiyon sırasında oluşan ara ürünlerin anaerobik olarak degradasyona uğramamasıdır. Ayrıca anaerobik arıtma yöntemleri küçük ölçekli sistemlerde iyi bir renk giderim verimi verirler ancak büyük ölçekli ve farklı içerikteki bir atık suda istenen verimi sağlayamazlar. Sülfat ( $SO_4^{2-}$ ) ve nitrat ( $NO_3^-$ ) giderimini tam

olarak gerçekleştiremezler, yan ürün olarak çıkan H<sub>2</sub>S gazı da diğer önemli bir problemdir.

Azo bağı kırıldığı zaman anaerobik ortamda degradasyona uğramayan aromatik aminler meydana gelir. Anaerobik parçalanma sonucu oluşan aminler toksik, mutajenik ve kanserojenik özellik göstermektedir ve tehlikelidirler. Anaerobik arıtım bu sebeple aerobik arıtmadan önce uygulanmalıdır. İlk adımda anaerobik olarak azo boyar maddelerin çift azo bağı kırılmakta ve anaerobik ortama karşı dirençli olan parçalanma sonucu oluşan aromatik aminlerde aerobik adımda son ürüne oksitlenerek zararsız formlara dönüştürülmektedir (Oneill ve ark., 2000b; Toröz ve ark., 1998).

### **2.5.3.3. Biyosorpsiyon**

Mikrobiyal kütle tarafından kimyasal maddelerin adsorpsiyonu biyosorpsiyon olarak bilinmektedir. Biyosorpsiyon, canlı veya ölü biyolojik materyallerin sulu çözeltilerde rengin yok edilmesinde kullanıldığı bir metottur. Bu proseste kirlilik sebebi maddeler canlı veya ölü hücre yüzeyinde tutunarak biriktirilir. Canlı olmayan bakteriler, maya ve mantarlar boya ihtiva eden suların gideriminde kullanılmaktadır (Keskinkan ve ark., 2004). Biyosorpsiyon işleminde canlı ve cansız mikroorganizmalar kullanılabilir fakat cansız olanlar toksin maddelerden etkilenmedikleri ve çevreye zarar veren bir takım zehirli maddeleri üretmediklerinden ötürü yaygın olarak tercih edilmektedirler (Aksu ve Tezer, 2005). Tekstil boyaları kimyasının oldukça geniş bir sektör olduğu göz önünde bulundurulursa boyar maddenin kimyasal yapısına ve mikroorganizmanın spesifik kimyasına bağlı olarak biyosorpsiyon prosesinin etkisi farklılık göstermektedir .

### 3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

Teknolojik gelişmelere paralel olarak endüstrileşme de günden güne gelişmektedir. Her gün yeni hammaddeler ve son ürünler keşfedilmektedir. İleri üretim yöntemleri daha fazla doğal kaynak tüketimine sebep olmakta ve de tehlikeli atık üretimini beraberinde getirmektedir. Atık suların ihtiva ettiği toksik maddelerin giderimi günümüzde oldukça önemli bir problem haline gelmektedir. Boyama işleminde kullanılan boyar maddelerin farklılık göstermesi ve oluşan renkli atık su karakterindeki farklılıktan dolayı tüm endüstri atık suları için aynı tür arıtım metodu kullanmak mümkün değildir. Halen kullanımda olan geleneksel arıtım yöntemleri düşük biyolojik oksidasyon ihtiyacı, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı ve yüksek renk içeriğine sahip kirleticilerin gideriminde çoğu kez yetersiz kalmaktadır (Forgacs ve ark., 2004). Bunun yanı sıra ya kirleticileri yalnızca bir ortamdan diğerine transfer etmekte (sıvı fazdan katı faza) ya da giderimi yapılması gereken atık oluşturmaktadır (iyon değiştirici, adsorpsiyon gibi). Ayrıca yüksek maliyetli metotlardır.

Atık su hacminin düşük olduğu sulardan boyar madde gideriminde kimyasal ve fiziksel metotlar tercih edilmektedir. Kimyasal yöntemlerden olan çöktürme, kullanılan kimyasal maddenin masrafı ve meydana gelen çamur oluşumu sebebiyle dezavantajlıdır. Koagülasyon prosesi ise çözünürlüğü olmayan dispers boyar maddelerin gideriminde etkiliyken çözünürlüğü olan boyar maddelerin arıtımında yetersiz kalmaktadır. Oksidasyon prosesinde toksik içerikli yan ürünlerin oluşması bu prosesin uygulanmasını sınırlayan faktördür. Aktif karbonla adsorpsiyon, arıtım veriminin yüksek olması sebebiyle fiziksel arıtım yöntemlerinde yaygın olarak kullanılırken aktif karbonun maliyetli olması ve sürekli rejenerasyon işlemi gerektirmesi sebebiyle dezavantajları bulunmaktadır. Maliyeti düşük adsorbentler kullanıldığı zaman rejenerasyona gerek kalmazken yine de adsorpsiyon işlemi neticesinde giderimi yapılması gereken atık oluşmaktadır. Fiziksel arıtım proseslerinden membranla giderim; ayırma işlemi sonucu meydana gelen yoğun atığın tekrar arıtım işlemine tabi tutulmasının gerekliliği, membran filtrelerinin tıkanması ve işletme masrafının çok olması sebebiyle dezavantajlıdır. Maliyetin dezavantaj olduğu diğer bir yöntem ise iyon değiştiricilerdir. Biyolojik bozunma prosesi ise ekonomik, basit ve organik atıkların arıtılmasında en çok kullanılan yöntem olmasına rağmen boyalar dış etkenlere (ışın, su, oksitlendirici) karşı dirençli olduğu için pasif kalmaktadır (Stolz, 2001). Sadece son zamanlarda geliştirilen bazı mikroorganizmalar reaktif azo boyaları parçalayabilse de düşük tepkime hızı sebebiyle etkisiz görülmektedir. Ayrıca bazı organik

ve inorganik maddelerin biyolojik degradasyonu sonucu toksik içerikli bileşiklerin oluşması ve toksin maddelerin mikrobiyal kütlelere karşı öldürücü etkisinin bulunması sebebiyle yöntemin kullanımı kısıtlıdır. Tek başına kullanıldığı zaman etkili bir giderimin olmadığı aktif çamur prosesi anaerobik yöntemle kullanıldığı zaman etkili olmaktadır. Bu sistemlerden elde edilen düşük verim sonucunda ekolojik sistem, estetik ve toksik açıdan etkilenmektedir. Boyar madde içeriğine sahip suların verim alınabilecek bir arıtım yöntemiyle zararsız ve toksik içeriğin olmadığı ürünlere dönüşümünü sağlayan ve arıtılan suyun tesiste tekrar kullanımına imkan sunan bir arıtım yöntemine ihtiyacı vardır (Ge ve Qu, 2004).

Artan tüketici taleplerine göre günümüzde tekstil sektörü günden güne gelişmektedir. Tekstil son ürünlerine ait tüketici talepleri solmayan renkler ve yıpranmayan kumaşlardır. Bu özellikleri sağlamak için oldukça dayanıklı boyalar sentezlenmekte ve mukavemeti yüksek lifler, iplikler ve kumaşlar üretilmektedir. Bu tip maddelerin kullanıldığı üretimin sonucunda ortaya çıkan atık da son derece kararlı ve parçalanmaya dirençli yapıda olmaktadır. Günümüze kadar gelen geleneksel arıtım yöntemleri önceki yıllarda neredeyse tüm arıtım ihtiyaçlarına cevap verebilmekteydi. Ancak atık su karakterlerinin değişmesi, parçalanması zor kirleticilerin varlığı ve de küresel çevre politikalarıyla zorlanan katı emisyon ve deşarj limitleri, alternatif ve ileri arıtma yöntemlerine olan ihtiyacı doğurmuştur. Son yıllarda özellikle büyük molekülü tekstil boyar maddelerinin çıkış sularından giderilmesi için İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) geliştirilmeye başlanmıştır (Qu ve ark., 2014; Laohaprapanon ve ark., 2015; Danwittayakul ve ark., 2015; Rasoulifard ve ark., 2014). Fotokatalitik oksidasyon prosesi atık sudaki kirleticilerin özellikle refrakter organik maddelerin bozunmasını amaçlayan gelişmekte olan bir teknolojidir (Neppolian ve ark., 2002a; Saquib ve Muneer, 2003).

Doğal ortamda degradasyona uğramayan zehirli organik ve inorganik bileşiklerin çeşitli kimyasal işlemlere tabi tutularak arıtılabilir hale dönüştürülmesini sağlamak ve aynı zamanda ekolojik dengenin zarar görmesini engellemek amacıyla özellikle tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık suların artımında yaklaşık 20 yıldır etkin rol oynayan İleri Oksidasyon Prosesleri; arıtmada oldukça reaktif bir yapıya sahip olduğu bilinen, sulu ortamda reaksiyona girdiği organik ve inorganik maddelere karşı güçlü bir oksidan olan ve kirleticileri seçici olmaksızın oksitleyen hidroksil radikallerinin ( $OH^*$ ) üretilmesi prensibine dayalıdır. Proseste biyolojik degradasyona dirençli olan boyar maddeler ile çeşitli kimyasal maddelerin giderimi yapılmaktadır. Bu prosesler yarı iletkenler,

oksitleyiciler ve ışık kaynağı gibi farklı fotokataliz sistemlerini içermektedir. Son yıllarda fotokatalitik oksidasyon proseslerinin kullanımı gün geçtikçe artmaktadır.

İOP ile spesifik olmayan oksitleyici yani  $\text{OH}^*$ , su ve atık sudaki organik kirleticileri seçici olmadan ve hızlı bir şekilde oksitleyerek yok eder, toksik içeriği azaltır ve renk giderimi sağlar (Legrini ve ark., 1993; Nogueira ve ark., 2005). İleri oksidasyon proseslerinin ortak özelliği, ortamda hidroksil radikallerinin reaktivitesini arttırarak kirlilik sebebi maddelerin giderimini gerçekleştirir, proses sırasında meydana gelen oksidasyon ara mamüllerinin zararsız ve bozunabilir bir yapıya kavuşmasını sağlar. Çok farklı ileri oksidasyon prosesleri kullanılsa da tümünün amacı hidroksil radikali oluşumunu sağlamaktır. Fotodegradasyonu yapan oksidant,  $\text{OH}^*$  radikalidir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemin en aktif yükseltgenleridir.  $\text{OH}^*$  radikalleri en çok organik moleküller bölümüne tesir ederler. Hidroksil radikaller, sudaki organik ve inorganik bileşiklerle hızlı bir şekilde ayırım yapmaksızın reaksiyona girer. Doğal su ortamında bulunan ve diğer arıtım yöntemleriyle degradasyona dirençli kimyasal maddeler için hidroksil radikali güçlü oksidant özelliktedirler (Gouvea ve ark., 2000).  $\text{OH}^*$ , oksidasyon reaksiyonları sırasında organik ve inorganik maddelere karşı seçici davranmaz ayrıca hız sabiti hidrojen peroksit ve ozona göre daha büyüktür. Bazı yükseltgenlerin oksidasyon potansiyelleri Tablo 3.1.'de verilmiştir.

İOP'nin başlıca avantajları:

- 1) Farklı içeriğe sahip atık su türleri için uygulanabilir ve yüksek oranda giderim verimine sahiptir.
- 2) Birçok organik kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonunu ve mineralizasyonunu sağlar.
- 3) Ortam koşullarında çalışılır (oda sıcaklığı vb.).
- 4) Güneş ışığı gibi doğal kaynaklar kullanılabilir.
- 5) Düşük derişimlerde sistem uygulanabilir.
- 6) Su kalitesindeki salımlara karşı esnektir.
- 7) Atık bertaraf sorunu yoktur (çamur üretimi).
- 8) Düşük maliyetlidir.
- 9) İleri Oksidasyon Prosesi ile rengi giderilen atık su, doğrudan boyama banyosu sonrası kullanılabilir. Suyun bu şekilde geri kullanımı, prosesi ekonomik açıdan cazip hale getirmektedir.



İleri oksidasyon proseslerinin diğer başlıca uygulama alanları; içme suyu arıtımı (dezenfeksiyon), endüstriyel atık su arıtımı (kısmi oksidasyon), biyolojik yöntemle ayırmayan veya zor ayrılan bileşiklerin oksidasyonu, toksik kirleticilerin arıtımı, atık suyun yeniden kullanımı için ileri arıtım, proses suyu arıtımı, aktif çamur minimizasyonu, kimyasal/biyokimyasal üretim prosesleri arıtımı ve ultra saflıkta su üretimi sayılabilir (Parsons, 2004).

**Tablo 3.1.** Bazı yükseltgenlerin oksidasyon potansiyelleri (Legrini ve ark., 1993).

| YÜKSELTGEN           | OKSİDASYON POTANSİYELİ, V |
|----------------------|---------------------------|
| Florür               | 3,03                      |
| Hidroksil radikali   | 2,8                       |
| Atomik oksijen       | 2,42                      |
| Ozon                 | 2,07                      |
| Hidrojen peroksit    | 1,78                      |
| Perhidroksil radikal | 1,7                       |
| Permanganat          | 1,68                      |
| Hipobromöz asit      | 1,59                      |
| Klor dioksit         | 1,57                      |
| Hipokloröz asit      | 1,49                      |
| Hipoyodöz asit       | 1,45                      |
| Klorür               | 1,36                      |
| Bromür               | 1,09                      |
| İyodür               | 0,54                      |

### 3.1. Organik ve İnorganik Maddelerin Fotokatalitik Oksidasyon Prosesleri

Fotokatalitik oksidasyon bir ileri oksidasyon prosesidir ve organik/inorganik bileşiklerin oksidatif parçalanması için uygun bir yöntemdir. Ayrıca uzun vadede daha etkili ve sürdürülebilir. Giderimi yapılacak olan kirleticiler için foton enerjisi yayan fotokatalitik reaktör düzeneği kullanılır. Çoğunlukla UV lamba kullanılarak elde edilen UV ışınları, toksik olmayan kararlı bir yapıya sahip yarı iletken fotokatalizör ile oksijenin kullanıldığı ve bunların kimyasal tepkimeye girmesi neticesinde yüksek reaktif olan  $OH^*$ 'nin üretilip organik/inorganiklerin parçalanıp yok edilmesine fotokatalitik proses denilmektedir. İleri oksidasyon sürecinde aktif hidroksil radikali oluşur. Yapısında bir elektronu eksik olduğundan ötürü kararsızdır ve kararlı duruma geçmek, yük dengesini korumak için tepkimeye girdiği yapıdan bir elektron almak ister ki, bu da yapının bozunmasına yol açar. Bu proseste amaç elektron-boşluk çiftleri katalizör yüzeyinde meydana geldikten sonra; organik maddeleri su, karbondioksit ve mineral asitlere parçalayan hidroksil radikallerini oluşturmaktadır (Herrmann, 1999).

Katalizör, reaksiyon kinetiğine etkiyerek reaksiyon hızını arttıran ama kendisi reaksiyona girmeyen ve yapısı değişmeyen maddedir. Katalitik bir reaksiyon fotonların bulunduğu bir ortamda gerçekleştiğinde sistem fotokatalitik olur. Fotokatalitik oksidasyon süreci, fotokatalist kullanarak kirli su arıtımı için gelecek vaat eden bir yöntemdir (Gogate ve Pandit, 2004a; Ghaly ve ark., 2007). Metal oksitler genellikle yarı iletken özelliğe sahiptir. Bu metal oksitler içerisinde 3,2 eV'luk (elektronvolt) band aralık enerjisine sahip ve 400 nm dalga boyundan daha küçük dalga boyunda ışıma ile aktif hale gelen  $TiO_2$ , en uygun yarı iletken olarak belirlenmiştir. UV ışınması altında azo reaktif boyaların indirgenmesi umut verici bir metottur. Fotokatalitik prosesler, suda bulunan organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında yüksek verim elde edilen etkin ve ucuz bir yöntemdir.

İleri oksidasyon prosesleri katalizör kullanımına göre homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Proses de bir oksidant ve ultraviyole ışık kaynağı kullandığında homojen; hava, yarı iletken metal oksitler (fotokatalizör) ve ultraviyole ışın kullandığında ise heterojen olur (Shaul ve ark., 1991). Karşılaştırmak gerekirse, heterojen sistemlerde katalizör kullanımından dolayı bozunma sürecinin daha hızlı ilerlediği görülmektedir (Kuşvuran ve ark., 2004).

### 3.2. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Homojen prosesler genellikle morötesi (UV) ışınım emen bileşiklerin parçalanmasında kullanılırlar. Atık sudan organik kirleticilerin giderilmesi için ozon veya hidrojen peroksit gibi kimyasal oksitleyicilerin kullanıldığı ve çözünmüş karbonlu bileşiklerin yakıldığı oksidasyon prosesleri gereklidir. Günümüzde çok çeşitli oksidasyon prosesleri bulunmasına rağmen ticari olarak en yaygın İleri Oksidasyon Prosesleri içerisinde ozonlama ( $O_3$ ), Ozon/ $H_2O_2$  prosesi, Ozon/UV prosesi, Fenton ( $H_2O_2/Fe^{+2}$ ) prosesi ile Foto-Fenton (UV/ $H_2O_2/Fe^{+2}$ ) oksidasyonu, UV/ $Fe^{+3}$ -Oksalat/ $H_2O_2$  prosesi,  $Mn^{+2}$ /Oksalik Asit/Ozon prosesi ve  $H_2O_2$  Fotolizi yer almaktadır. Ticarileşme potansiyeli olabilen bir diğer yöntemde ultrasesdir.

### 3.2.1. Fenton Prosesleri

Fenton prosesinin amacı toksik etkinin giderilmesi, biyolojik degradasyonun artırılması, renk ve koku içeriğinin gideriminin sağlanmasıdır. Fenton reaktifi ile OH<sup>\*</sup> radikallerinin üretimi, Fe<sup>+2</sup> tuzlarına H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in eklenmesiyle meydana gelir (Daneshvar ve ark., 2005). OH<sup>\*</sup> radikalleri üretiminin çok basit bir yöntemidir. Oluşan hidroksil radikalleri, boyar maddede ki kromofor grubu parçalayarak atık suda renk giderimi sağlar.



Atık sularda demirin bol miktarda bulunduğu düşünülürse atık su arıtımı için bu reaktif oldukça cazip bir oksidasyon sistemidir. Hidroksil radikali (OH<sup>\*</sup>), organik bileşikle etkileşir ve bileşiği kimyasal olarak parçalar. Bu proses koagülasyon ve oksidasyon yöntemlerini bir arada kullanan avantajlı bir prosestir. Reaksiyon boyunca Fe<sup>+3</sup> iyonu oluşturulur ve bu serbest demir iyonu atık sudaki boya moleküllerini koagüle ederek çöktürür (Akyol ve ark., 2004).

Fenton reaktifi organik madde içeriği düşük ve renk içeriği yüksek olan endüstri atık sularının gideriminde başarıyla yüksek oranda boya, organik ve kimyasal içeriğe sahip atık suların gideriminde bu başarı oranı daha düşüktür. Yüksek pH değerlerinde hidrojen peroksit ve demir kararsız bir yapıya sahip olduğundan renk giderim verimi en iyi asidik koşullarda elde edilebilir. Atık su sıcaklığı düştüğü zaman renk giderimini gerçekleştirmek için gereken Fe<sup>+2</sup> derişimi oldukça yüksek olmaktadır. Yüksek miktarlarda eklenen Fe<sup>+2</sup> iyonu çamur oluşumuna sebep olmaktadır. Atık su sıcaklığı yüksek olduğu zaman Fenton reaktifinden radikal üretimi hızlanmakta ve eklenen Fe<sup>+2</sup> iyonunun derişimi hızla düşmektedir. Buna bağlı olarak çamur üretimi azalır. Fakat bu yöntemin oluşan ağır metallerin giderimini gerçekleştirememesi sahip olduğu dezavantajlardan biridir. Fenton proseslerin en büyük dezavantajı, etkin çalışma pH aralığının sınırlı olması ve demir iyonunu çözelti ortamında tutmak için pH<2,5 olması sebebiyle kullanılabilecek pH ayarlayıcıların masraflı olmasıdır (Kommineni ve ark., 2000). Kullanılan demirli katalizörün çöktürülmesi sonucu oluşan arıtma çamurunun yeniden arıtılmasının gerekliliği ve yine buna bağlı olarak arıtım maliyetinin artması gibi sebeplerden ötürü tek başına kullanımı pek tercih edilmez.

### 3.2.2. Foto-Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}/\text{UV}$ ) Prosesleri

UV–VIS (UV-absorpsiyon spektrumu) ışınlamasının 300 nanometreden daha yüksek olduğu dalga boylarında Fenton reaksiyonunun oksitleyici kapasitesi artmaktadır. Fenton prosesinde UV ışınlamasının kullanılmasıyla oluşan sistem Foto-Fentondur. Fenton reaksiyonu,  $\text{Fe}^{+2}$ 'nin katalitik etkisiyle  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'in degradasyonu sonucu  $\text{OH}^*$  oluşturmaktadır. Karanlıkta gerçekleşen fenton reaksiyonlarında  $\text{Fe}^{+2}$  tamamen  $\text{Fe}^{+3}$ 'e dönüştüğü zaman radikal üretimi düşmektedir. Foto-fenton prosesinde ise UV ışınlaması varlığında  $\text{Fe}^{+3}$  iyonu tekrar  $\text{Fe}^{+2}$  iyonunu oluşturduğu için radikal üretimi artar.

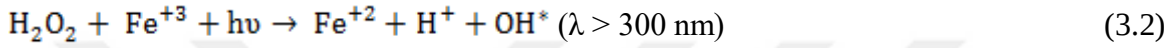


Foto-Fenton prosesine ait laboratuvar ölçekli pek çok çalışma yapılmasına rağmen büyük ölçekli endüstriyel uygulamaları kısıtlıdır. Fenton proseslerinin etkin pH aralığının dar olması ve oluşan çamurun bertaraf sorunu olması dolayısıyla uygulamaları azdır (Daneshvar ve ark., 2005).

### 3.2.3. UV/ $\text{Fe}^{3+}$ -Oksalat/ $\text{H}_2\text{O}_2$ Prosesi

UV/ $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2$  sisteminin organik kirletici degradasyon veriminin Foto-Fenton proseslerinden daha yüksek olduğu ispatlanmıştır (Daneshvar ve ark., 2005). Asidik çözelti içinde  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 'in (demiroksalat) ışınlaması ile karbondioksit ve demir iyonları, serbest  $\text{Fe}^{+2}$  veya sürekli Fenton reaktifi sağlayan  $\text{H}_2\text{O}_2$  içeren bileşikteki oksalatlar ile kompleksleşmiş demir iyonlarını üretir. Bu prosesin diğer proseslere göre veriminin yüksek olmasının sebebi demiroksalat, UV ışınlamasını daha etkili bir şekilde kullanırken geniş dalga boyu (200–400 nm) aralığında absorbe eder.

### 3.2.4. Ozonlama ( $\text{O}_3$ )

Renk giderimini etkili bir şekilde sağlayan ozon, direkt olarak konsantre atık suya uygulanabileceği gibi biyolojik arıtım sonrasında da uygulanabilir. Oksijen molekülünün parçalanması ile oluşan kararsız oksijen atomlarının oksijen molekülü ile tepkimeye girmesi sonucu ozon oluşmaktadır.

Ozon ile boyar madde reaksiyonu iki ayrı şekilde meydana gelmektedir (İnce ve Tezcanlı, 2001). Atık suyun pH değeri 5-6 civarında olduğu zaman, ozon genellikle  $O_3$  yapısında bulunur ve boyar maddenin ihtiva ettiği çift bağ ile reaksiyona girerken seçici davranmaktadır. pH değerinin 8'den büyük olduğu durumlarda ise ozonun degradasyona uğraması sonucu  $OH^*$  meydana gelir ve bu  $OH^*$  çift bağlar ile reaksiyona girerken seçici davranmamaktadır. Bu sebeple pH>8 değerlerinde radikal üretimi atık suların arıtımı için avantajlı olabilir. Ozonun oksijene dönüşme hızı  $35^\circ C$ 'nin üzerindeki atık su sıcaklığında arttığı için sıcaklığın düşük olduğu ( $T < 35^\circ C$ ) durumlarda ayrışma olmadığından ozonlama ile renk giderimi daha verimlidir. Ozon-boyar madde reaksiyonu gaz-sıvı ara yüzeyinde gerçekleştiğinden boyar maddenin çözünürlük özelliği giderimde oldukça önemlidir. Bundan dolayı kimyasal yapısı ne kadar basit olursa olsun dispers boyalar gibi çözünürlüğü az olan boyar maddelerin bu yöntemle verimli bir giderimi mümkün değildir. Bunun aksine yüksek çözünürlüğe sahip boyar madde içeren atık suların ozonla giderimi mümkün olmaktadır (İnce ve Tezcanlı, 2001). Hidroksil radikalının atık su içinde bulunabilecek yüksek miktardaki  $CO_3^{2-}$  ve  $HCO_3^-$  (bikarbonat) iyonları ile hızlı ve seçici reaksiyonu sonucunda boyar madde ile reaksiyona girecek hidroksil radikali derişimi azaldığı için ozonla renk giderimi verimsiz olacaktır. Ozonun doğrudan arıtım yöntemi olarak kullanımının yanı sıra biyolojik arıtım sonrası da ek bir yöntem olarak kullanılabilmesi düşük konsantrasyonda ozon tüketimi gerektireceğinden işletme masrafını azaltacaktır. Atık suda bulunan nitrat, sülfat ve sülfid gibi kimyasalların ozonlama öncesinde giderilmesi renk giderim verimini artırır.

### 3.2.5. Ozon/ $H_2O_2$ ve Ozon/UV Prosesi

Ozon/ $H_2O_2$ , ozonun hidrojen peroksiti ve hidrojen peroksitinde  $OH^*$  radikali meydana getirme sürecini kapsayan prosestir. Yüksek atık su kapasitelerinin arıtımında  $O_3/H_2O_2$  prosesi daha avantajlıdır (Arslan ve Balcıoğlu, 2000). Ozonlu sulu çözeltiye hidrojen peroksit eklenmesiyle  $OH^*$  radikalleri oluşumu dolayısıyla  $O_3$  parçalanma oranı artar. pH artışı ve sulu ozonlu çözeltiye  $H_2O_2$ 'nin eklenmesi daha yüksek oranda  $OH^*$  radikalleri üretimi ile sonuçlanabilir (Daneshvar ve ark., 2005).

Atık suya UV ışığıyla birlikte ozon beslemesinin yapılması ozonun oksitleyici kapasitesini arttırmaktadır. Ozon fotolize uğradığı zaman hidrojen peroksit meydana gelmekte daha sonra meydana gelen bu hidrojen peroksit, hidroksil radikalleri üretimini

sağlamak için fotoliz reaksiyonunu gerçekleştirmektedir. Boyar madde ile meydana gelen hidroksil radikali reaksiyona girerek renk giderimini sağlar.



O<sub>3</sub>/UV prosesi etkili bir oksidasyondur. Su içinde toksik ve sıcaklığa dayanıklı organiklerin yok edilmesi için uygun bir ileri arıtım metottur. Fotokimyasal bakış açısından ozonun absorpsiyon spektrumu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'den çok daha yüksek bir absorpsiyon kesiti sağlamaktadır.

### 3.2.6. Mn<sup>2+</sup>/Oksalik Asit/Ozon Prosesi

OH\* üretecek ozonun parçalanmasını artırmak için bir diğer metotta Mn<sup>2+</sup>/oksalik asit sistemi olabilir. Mangan kompleksleri ve ozon arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu OH\* radikalleri oluşur. Bu proses priazin ve pridin gibi refrakter kirleticilerin giderimi için etkilidir (Daneshvar ve ark., 2005).

### 3.2.7. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fotoliz Prosesi

Tek başına H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, boyar maddenin gideriminde başarı olamamaktadır. Fakat hidrojen peroksitin ozon, metal iyonları ya da UV ışınlarıyla aktif hale getirilip hidroksil radikali üretiminin yapıldığı prosesler, renk giderim veriminde başarılı olmaktadır. Belirli dalga boyundaki UV ışınlarının organik ve inorganik maddeler tarafından absorplanması sonucu farklı hızlarda degradasyon gerçekleşir. Kompleks atık su içeriğine sahip gıda ve tekstil atık sularının sadece UV ışıması kullanılarak giderimi imkansızdır. Hidrojen peroksitin ışınlanması sonucu pek çok kimyasal madde ile tepkime verdiği bilinen ve renk giderimi için olmazsa olmaz hidroksil radikali oluşur. Oluşan hidroksil radikali de atık suda renk giderimi sağlar. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kuvvetli yükseltgen özelliğe sahiptir. Güçlü bir yükseltgen molekül UV ışınları tarafından degradasyona uğradığı zaman oluşturduğu serbest radikallerin enerjisi oldukça yüksektir.



Bu yöntemde düşük molar absorpsiyon kapasitesine sahip düşük basınçlı cıva lambaları tercih edildiğinde,  $\text{OH}^*$  radikalinin üretimini gerçekleştirecek  $\text{H}_2\text{O}_2$  miktarının artırılması gerekmektedir. Buna karşın yüksek  $\text{H}_2\text{O}_2$  tüketiminden dolayı proses maliyetli olacağından verimli olmamaktadır. Bu problemi gidermek için bazıları hassasiyeti yüksek orta basınçlı geniş bant UV lambaları tercih ederken diğerleri de  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'in absorpsiyon yapısına uyum sağlamak üzere ayarlanabilen Xenon lambaları tercih etmektedirler.

Etkili renk giderimi için en uygun  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonunun tespiti önemlidir. Düşük  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonlarında yeterli miktarda hidroksil radikali üretilmeyeceğinden renk giderimi verimsiz olur. Yüksek  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimlerinde meydana gelen hidroksil radikali ile etkileşerek renk gideriminde kullanılan radikalleri tüketmesi sonucu giderim yine verimsiz olur. Atık suyun içerdiği boyar madde ve diğer organik kirleticilerin miktarı ile UV ışımasının şiddeti, optimum  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonunu doğrudan etkilemektedir.

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  prosesi ile giderim yüksek sıcaklıklarda ve düşük pH değerlerinde daha hızlı ve etkin olmaktadır. Ozonlama prosesinin tersine atık su sıcaklığı  $T > 35^\circ\text{C}$  olduğu zaman renk gideriminden elde edilen verim daha yüksektir. Atık suyun içerdiği yüksek konsantrasyonlardaki karbonat ve bikarbonat iyonlarının hızlı ve seçici olmaksızın  $\text{OH}^*$  ile reaksiyona girmesi, boya ile reaksiyona girecek  $\text{OH}^*$  derişimini azalttığından elde edilecek renk giderim verimini de düşürmektedir.

### 3.2.8. Ultrases

Ultrases (sesüstü ışıma) olayının esası kavitasyona dayanmaktadır. Meydana geliş biçimlerine göre kavitasyon, akustik, hidrodinamik, optik ve partikül kavitasyon olarak dört gruba ayrılmaktadır. Hidrodinamik ve akustik kavitasyon, kimyasal reaksiyonlar üzerinde etkiliyken optik ve partikül kavitasyon kimyasal reaksiyonlar üzerinde etkili değildir. Bir akışkanın vana, orifis ve ventüri gibi bir hidrolik ekipmanın içinden geçirilmesi sonucu hidrolik kavitasyon meydana gelir. Ultrasesin temelini oluşturan 16 - 100 kHz aralığındaki ses dalgalarının suda meydana getirdiği kavitasyon ise akustiktir. Su molekülünün kimyasal madde veya ışık şiddetine gerek duymadan, parçalanarak özellikle hidroksil radikali olmak üzere birçok radikal oluşturması; bir akışkan üzerinde meydana getirilen ses dalgalarının oluşturduğu mikro kabarcıkların, kısa bir zaman diliminde

yüksek miktarda enerji oluşturarak büyüyüp çökmesi sonucunda gerçekleşmektedir. Oluşan bu radikaller organik maddeyi oksitlerken çamur meydana getirmez (İnce ve ark., 2001).

Ultrases yöntemiyle renk gideriminin başarılı olması; reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklığa, uygulanan frekansa, ortamda bulunan çözünmüş gazlara ve çözücünün fiziksel özelliklerine (viskozite, buhar basıncı, yüzey gerilimi gibi) bağlıdır. Uçucu olmayan bileşiklerin gideriminde verim alınan frekans aralığı 300-1000 kHz'dir (İnce ve ark., 2001). Viskozitesi yüksek sıvılarda kavitasyon üretimi oldukça zordur. Ultrasonik deneyler için düşük buhar basıncına ve düşük sıcaklığa sahip çözeltiler tercih edilmelidir. Etkin bir kavitasyon sağlamanın diğer bir yolu ise sıvı içine katı partiküller eklemektir.

Sentetik atık sularda ultrases ile etkili renk giderim verimi elde edilirken gerçek atık su yapıları için aynı durum söz konusu değildir. Bu yöntem ozon, hidrojen peroksit ve UV ışıma ile beraber kullanıldığında ise renk giderimi artmasına rağmen işletmenin maliyetinden ötürü tercih edilmemektedir.

Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan homojen ileri oksidasyon proseslerinin dezavantajları Tablo 3.2.'de verilmiştir.

**Tablo 3.2.** Yaygın olarak kullanılan İOP'lerin dezavantajları.

| İOP                              | Dezavantaj                                                                                                                                                     |
|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| UV/O <sub>3</sub>                | Sadece nötr ve alkali şartlarda etkilidir, dispers boyar maddelerin renk giderimi düşüktür, KOİ giderimi zayıftır ve yüksek maliyet gerektirir.                |
| UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Tüm boyar maddeler için uygulanamaz, UV ışınlarının etkin teması için AKM giderimi gereklidir, düşük pH değerlerinde etkilidir.                                |
| Fenton ve Foto-Fenton Reaktifi   | Dar pH aralığında etkilidir, çamur oluşur ve reaksiyon süreleri uzundur.                                                                                       |
| O <sub>3</sub>                   | Sadece çözünürlüğü yüksek olan boyar maddelerin gideriminde etkilidir, yüksek sıcaklıkta verim düşüktür, düşük pH değerlerinde seçici olarak reaksiyona girer. |
| Ultrases                         | Çözünmüş gaz beslenmelidir, reaksiyon süresi uzundur ve yüksek maliyetlidir.                                                                                   |

### 3.3. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

İOP çeşitleri arasında heterojen fotokatalitik oksidasyon, özellikle tekstil endüstrisi kaynaklı atık suyun bozunması açısından son yıllarda yoğun şekilde araştırılmaktadır (Muruganandham ve Swaminathan, 2006; Konstantinou ve ark., 2004). Heterojen fotokataliz, gaz ve sıvı fazda bulunan çeşitli organik/inorganik kirleticilerin mineralizasyonu için gelişmiş bir oksitleme işlemidir ve birçok atık su içinde UV ışığı ile yarı iletken metal oksitlerin varlığında çözünmüş organik maddelerin bozunması için incelenmiştir (Uğurlu ve Karaoğlu, 2009; Laohaprapanon ve ark., 2015). Heterojen



fotokataliz;  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  (çinko oksit) veya  $\text{CdS}$  (kadmiyum sülfür) gibi yarı iletken fotokatalizörün ışınmasına dayalı bir teknolojidir. Tanımdan da anlaşılacağı gibi heterojen fotokataliz için uygun dalga boyunda foton yayan ışın kaynağı, güçlü bir oksitleyici madde ve yarı iletken katalizöre ihtiyaç vardır. Yaygın olarak  $\text{TiO}_2$  katalizörü kullanılır, çünkü iyi bir etkinlik gösterir, kimyasal olarak stabildir, ticari olarak kullanılabilir ve ucuzdur (Özcan ve ark., 2006). Heterojen fotokataliz arıtım için uygun maliyetli bir alternatif metottur.

Heterojen fotokataliz genellikle fotokatalitik yarı iletken ile yeterli miktarda ışığın absorpsiyonuna dayanır. Organik kirletici içeren sulu çözeltilerde  $\text{TiO}_2$  gibi yarı iletkenlerle ışınlama altında redoks ortamı yaratılarak bu kirleticiler yok edilebilir (Gimeno ve ark., 2007).  $\text{TiO}_2$  reaksiyon için uygun bir katalizördür ve yüzey alanı büyüktür. Heterojen fotokataliz organik kirleticilerin  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ve mineral asitlere mineralizasyonunu sağlayan önemli bir teknolojidir (Saqib ve Muneer, 2002; Stylidi ve ark., 2003). Proses oksidan olarak atmosferik  $\text{O}_2$  ve yarı iletken katalizör kullanarak ortam koşullarında gerçekleşmiştir.

Heterojen fotokataliz proseslerinin çeşitli uygulama alanları vardır. Oksidasyonlar, dejenerasyon, hidrojen transferi, metal birikimi, su toksisitesini giderme, gaz fazındaki kirletici giderimi vb. reaksiyonları gerçekleştiren sistemlerdir. Heterojen fotokataliz gaz faz, saf organik sıvı fazlar veya sulu çözeltiler gibi değişik ortamlarda uygulanabilir.

Katalitik proseslerde işletme şartlarının değiştirilmesi (pH, hava akış hızı gibi), farklı reaktör tasarımı ve oksidant kullanımı ile sistem daha verimli hale getirildiği gibi enerji maliyeti de düşürülmektedir.

### **3.3.1. Heterojen Fotokataliz**

Heterojen fotokatalitik prosesler titanyum dioksit ince filmlerinin yüzeylerinde gerçekleşirler. Fotokatalizörün band aralık enerjisi foton enerjisinden daha küçük veya foton enerjisine eşit olduğunda  $\text{TiO}_2$ 'in moleküler uyarılması sonucu reaksiyon başlar. Işık  $\text{TiO}_2$  tarafından absorplandıktan sonra katalizörün yüksek enerjiye sahip iletkenlik bandı hareketli elektronları ( $e^-$ ) ve düşük enerjiye sahip değerlik bandı pozitif boşlukları ( $h^+$ ) üretmektedir.

Heterojen fotokatalitik oksidasyon prosesinde ilk basamak elektron-delik çiftinin oluşumudur. Yani yarı iletken fotokatalizör reaksiyonları, yarı iletken parçacıklardaki

iletim bandı ve değerlik bandında üretilen  $e^-/h^+$  çifti tarafından başlatılır (Ohnishi ve ark., 1989). Yarı iletkenler kendi bant boşluğu aralığında enerji absorbe ederler. Yarı iletkenin band aralığına ışığın absorpsiyonu sonucu UV veya UV civarındaki fotonlar, valans (değerlik) bandından bir elektronu iletim bandına aktarır ve valans bandında pozitif delik oluşur (Mansilla ve ark., 1994). Katalizör yüzeyine adsorplanmış su molekülü bulunmaktadır. Oluşan pozitif delikler adsorplanan bu su moleküllerini oksitleyerek, oksitleme kapasitesi yüksek hidroksil radikallerini ( $OH^*$ ) meydana getirir. Böylece bu proseste organik kirleticiler, yarı iletken maddelerin UV ışınını absorplaması neticesinde oluşan hidroksil radikaliyle reaksiyonu sonucunda  $H_2O$ ,  $CO_2$  ve mineral asitler gibi toksin olmayan zararsız formlara dönüştürülür.

Fotokatalitik oksidasyon ile renk/organik madde giderimi pek çok adımdan ve seri kimyasal reaksiyonlardan oluşur. Bu reaksiyonlar Şekil 3.1.' de gösterilmiştir.

- 1) Yarı iletken maddenin enerji alarak uyarılması sonucu yarı iletkende elektron-boşluk ( $e^- / h^+$ ) çiftleri oluşur ve daha sonra oluşan bu elektron-boşluk çiftleri ayrılır.



- 2) Ayrılan elektron-boşluklar ile redoks tepkimeleri gerçekleşir. Genellikle 3 farklı reaksiyon fotokimyasal reaksiyon için önerilmiştir (Ohnishi ve ark., 1989; Mansilla ve ark., 1994).

- a) Boya molekülü radikal bir katyon oluşturan pozitif delik ( $h^+$ ) ile reaksiyona girer ve oksitlenir. Bu katyon doğrudan  $O_2$  ile reaksiyona girer ve boya parçalanır.



- b) İletim bandında bulunan elektronlar yüzeye adsorplanan oksijenle reaksiyona girmesi sonucu süperoksit iyonu ( $O_2^{\bullet-}$ ) meydana gelir. Asidik ortam şartlarında  $O_2^{\bullet-}$  ile  $H^+$  reaksiyonu sonucu perhidroksil radikali ( $HO_2^{\bullet}$ ) oluşur. Paylaşılmamış bir elektronu bulunan moleküler oksijen, organik perhidroksil radikalleri meydana getirerek serbest radikallerle tepkime verir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur. Kısa bir zaman diliminde organik bileşikler tamamen degradasyona uğrayarak karbon dioksit ve suya dönüşürler. Oksijeni indirgemek; suyu indirgemekten daha basit bir işlem olduğundan oksijen, süper oksijen radikal anyonu ( $O_2^{\bullet-}$ ) üretimini gerçekleştirerek indirgenir. Süperoksit anyonu, perhidroksil radikaliyle bağlanır. Bu bağlanma sonucu meydana gelen kararsız yapıya sahip bu ürün, en az dört oksijen içerir ve karbon dioksit molekülünü üretmek için

degradasyonu gerçekleştirebilir. Çözünmüş  $O_2$  elektronu azaltır ve oluşan süperoksijen anyonu boya mineralizasyonunu sağlar.



Daha sonra süperoksijen anyon radikali aşağıda ki denklemlere göre  $H_2O_2$ 'e indirgenir (Rao ve ark., 2010).



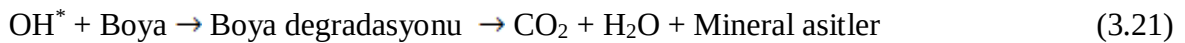
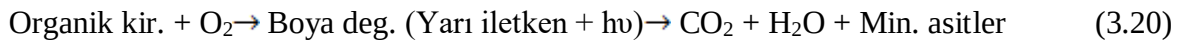
$H_2O_2$ 'de boya degradasyonundan sorumlu olan hidroksil radikalini ( $OH^*$ ) oluşturur.  $H_2O_2$  elektron-boşluk çiftlerinin yeniden bir araya gelmesini önleyen ve herhangi bir reaksiyonla parçalanması sonucu  $OH^*$  meydana getiren elektron alıcısı olarak görev yapmaktadır. Heterojen  $H_2O_2$  fotoliz yani yarı iletken maddelerin yüzeyinde gerçekleşen fotoliz, homojen  $H_2O_2$  fotolize göre daha verimli olmaktadır ve homojen  $H_2O_2$  fotolizinin gözlenmediği dalga boylarında da gözlenmektedir.

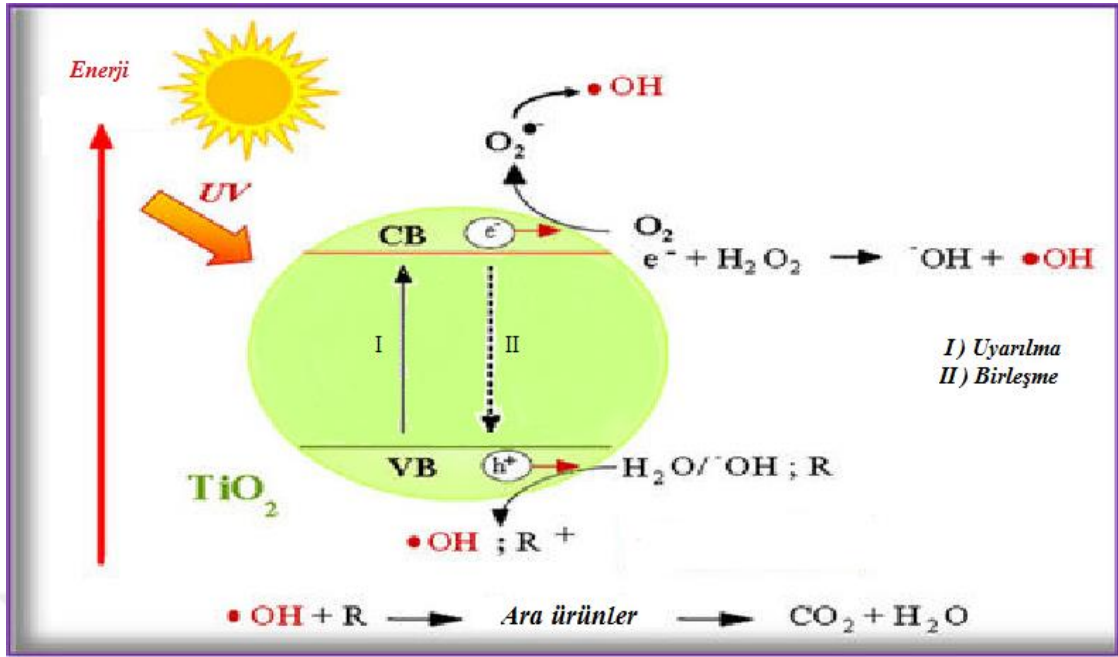


- c) Su ya da yüzey  $OH^-$  grupları  $h^+$  tarafından hidroksil radikaline oksitlenir.  $OH^*$  de boya ile reaksiyona girer.



- 3) Son adımda ise reaksiyon ürünleri oluşur. Oluşan  $OH^*$  radikali boyayı ve organik kirleticileri zararsız bileşenlere parçalar.





Şekil 3.1. Yarı iletkenin ışınlanmasıyla gerçekleşen tepkimeler

Çevre şartlarına bağlı olarak bir  $e^-/h^+$  çiftinin ömrü nano saniyedir ancak bu süre yarı iletkenle temas halinde olan çözelti veya gaz fazı içinde redoks reaksiyonlarını gerçekleştirmek için yeterince uzundur. Enerji bantları arasında ya da yüzeyde oluşan elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi, uyarılmış partiküller üzerinde ya da civarında uygun alıcıların bulunmaması durumunda gerçekleşmektedir. Heterojen fotokatalitik süreçte elektron-boşlukların yeniden birleşimi gerçekleşirse prosesin verimi düşerken diğer yandan fotondan elde edilen enerji boşa harcanmaktadır. Bir fotokatalitik prosesin verimini kısıtlayan en önemli faktörlerden birisi elektron-boşluk çiftinin yeniden bir araya gelmesidir.

Yarı iletken ihtiva eden bir çözeltinin uygun dalga boyuna sahip bir fotonu absorplaması sonucu gerçekleşecek reaksiyonlar aşağıdaki verilmiştir (VB: Değerlik bandı, CB: İletkenlik bandı):

- 1- Işın absorpsiyonu: Elektron-boşluk ( $e^- / h^+$ ) çiftleri yarı iletkenin yüzeyinde oluşur.



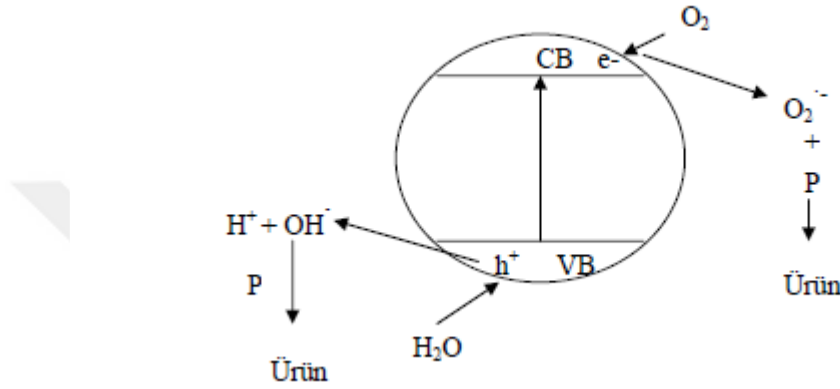
- 2- Yeniden birleşme: Ortamda uygun elektron alıcıları bulunmuyorsa ısı açığa çıkararak elektron-boşluk ( $e^- / h^+$ ) çiftleri birleşir.



3- Oksidasyon: Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi boşluklar ( $h^+$ ) oksidasyon tepkimesini gerçekleştirir.



İndirgenme: Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi elektronlar ( $e^-$ ) indirgenme tepkimesini gerçekleştirir.



Şekil 3.2. UV ile ışınlanmış kirleticinin (P) redoks tepkimeleri (Chatterjee ve Dasgupta 2005)

Görüldüğü gibi yarı iletken uyarıldığında zaman meydana gelen elektron ve boşluk çiftleri ya ısı açığa çıkararak birleşir ya da çözeltinin ihtiva ettiği diğer maddelerle redoks tepkimelerine (oksidasyon/indirgenme) katılırlar (Robertson,1996; Bolduc ve Anderson, 1997).

### 3.3.2. Yarı İletken Fotokatalizörler

Fotokatalitik sistemde yarı iletken maddeler, çözücü de süspanse halde bulunurlar. Son zamanlarda nano boyutlu yarı iletken maddeler olası uygulamalar sayesinde giderek ilgi çekmiştir. Suyun arıtımında çevre dostu olan böyle fotokimyasal enerji dönüşüm malzemeleri günümüzde artarak kullanılmaktadır (Zhou ve Deng, 2007). Elektronlarla dolu değerlik bandı ve boş enerji seviyelerine sahip iletim bandından meydana gelen yarı iletkenler, sıvı ortamda ışınlamaya tabi tutuldukları zaman aktif hale gelen katalizörlerdir. Yarı iletken sahip olduğu band aralık enerjisinden daha yüksek enerjiye sahip bir foton ile ışınlandığında zaman, yarı iletken kimyasal tepkimeleri başlatma

kabiliyetine sahip elektron-boşluk çiftleri oluşur. Değerlik bandında bulunan boşluklar oksitleyici, iletim bandında bulunan elektronlar ise indirgeyici olarak görev yapmaktadır.

Nano ölçekli yarı iletken katalizörlerin yüzey alanı yüksek olduğu için katalizör yüzeyine daha fazla absorpsiyon sağlanır. Parçacık boyutu azaldıkça yarı iletken parçacık içindeki  $e^-/h^+$  çiftinin yeniden birleşmesi azalır. Katalizör parçacık boyutu azaldıkça bant-boşluk (bant aralığı) enerji seviyesi artar ve bu da daha yüksek redoks potansiyeline sebep olur. Bu nedenle nano boyutlu yarı iletkenlerin daha yüksek bir fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu tahmin edilmektedir (Sharma ve ark., 2012). Diğer bir deyişle parçacık boyutu arttıkça  $e^-/h^+$  çiftinin rekombinasyon (birleşme) şansı artar çünkü yüzeyde reaksiyon bölgelerine yavaş ulaşırlar (Zhou ve Deng, 2007). Katalizör verimliliğini artırmak için yüzey yükü transfer hızının artırılması ve  $e^-/h^+$  çiftinin rekombinasyon hızının azaltılması önemlidir.

Heterojen fotokatalitik prosesler yarı iletkenlerin ışınlanmasına dayanır. Birçok metal oksit yarı iletken maddedir. Fotokatalitik degradasyon için  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $WO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $MoS_2$  ve  $SiC$  olmak üzere pek çok madde; farklı yapıya sahip organik kirleticilerin parçalanmasında fotokatalizör olarak tercih edilmiştir. Tablo 3.3.'te yaygın olarak kullanılan yarı iletken fotokatalizörlerin pH'ı 1 olan sulu çözeltideki band konumları verilmiştir. Fotokatalitik proses içinse en uygun aktif yarı iletken,  $TiO_2$  olarak seçilmiştir.  $TiO_2$  iyi bir fotokatalitik performans göstermektedir.  $TiO_2$ , fotoreaktivite ve stabilite performansının iyi olmasından dolayı hem sıvı hem de gaz sistemlerde yaygın olarak kullanılır (Bojinova ve ark., 2007).

**Tablo 3.3.** Yaygın olarak kullanılan yarı iletken fotokatalizörlerin pH'ı 1 olan sulu çözeltideki band konumları (Robertson 1996).

| Yarı İletken | Değerlik Bandı (V) | İletkenlik Bandı (V) | Band Aralık Enerjisi (eV) | Dalga Boyu (nm) |
|--------------|--------------------|----------------------|---------------------------|-----------------|
| $TiO_2$      | +3.1               | -0.1                 | 3.2                       | 380             |
| $SnO_2$      | +4.1               | +0.3                 | 3.9                       | 318             |
| $ZnO$        | +3.0               | -0.2                 | 3.2                       | 390             |
| $ZnS$        | +1.4               | -2.3                 | 3.7                       | 336             |
| $WO_3$       | +3.0               | +0.2                 | 2.8                       | 443             |
| $CdS$        | +2.1               | -0.4                 | 2.5                       | 497             |

### 3.3.3. Titanyum Dioksit ( $TiO_2$ )

Fotokatalitik işlem için özellikle son yıllarda  $TiO_2$ ; yüksek stabilite, kararlı yapısı, yüksek verim, düşük maliyet ve sudaki organik kirleticileri ve sentetik boya maddelerini UV ışını altında su ve karbondioksit gibi zararsız formlara parçalaması sebebiyle

kullanılan en yaygın yarı iletkenidir (Stylidi ve ark., 2003; Neppolian ve ark., 2002a).  $TiO_2$ , boya kirleticilerinin (Neppolian ve ark., 2002a) ve organiklerin (Lathasree ve ark., 2004; Fathy ve ark., 2006) gideriminde başarılı bir fotokatalizördür. İçme suyu dezenfeksiyonu ve organik madde giderimi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Çünkü toksik değildir, ucuzdur, uygulaması basittir, band aralığı oldukça geniştir, moleküler oksijene elektron aktarımını çabucak sağlar, oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta çalışılabilmektedir. Bunlardan dolayı son derece düşük organik kirletici seviyeleri sağlayarak verimli olmaktadır. Ayrıca foto-korozyona karşı direnç göstermektedir. Bu sebeplerden dolayı ticari açıdan da ilgi görmektedir. Spesifik yüzey alanının geniş olması fiziksel-kimyasal kararlılığının bulunması ve yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olmasından ötürü seçici olmadan pek çok maddenin giderimini gerçekleştirmektedir (Guettai ve Amar 2005a; Guettai ve Amar 2005b; Muruganandham ve Swaminathan 2006).  $TiO_2$ 'in aktivitesi; elektron-boşluk çiftinin tekrar birleşme kapasitesine, yüzey alanına, adsorpsiyon kapasitesine, ışık şiddetine, kristal yapısına,  $TiO_2$ 'i hazırlamak için kullanılan metoda, reaksiyon ortamında elektron alıcılarının bulunup bulunmadığına, hammaddeye, kirletici maddelerin konsantrasyonuna, fotoreaktörün tasarımına ve işletme şartlarına bağlıdır. Geniş pH aralığında  $TiO_2$  yarı iletkeni, yüksek fotokimyasal kararlılık gösterir.

### 3.3.4. UV Işıması

Fotokatalitik prosesler için katalizör kadar olmazsa olmaz bir diğer bileşen de ışıma kaynağı yani aydınlatmadır. Fotokatalitik proseslerde en yaygın kullanılan ve en etkin olduğu bilinen aydınlatma tipi UV ışınlarıdır. UV ışınlarının esas kaynağı güneştir. Güneş, geniş bir enerji spektrumu yayar. Doğrudan alınan güneş ışınları; % 47 kızılötesi ışınlar (infrared, IR), % 46 görünür ışınlar ve % 7 morötesi (ultraviyole, UV) ışınlardan oluşmaktadır. Işıma türlerinin dalga boyu aralıkları Tablo 3.4.'te verilmiştir. Mor ötesi (UV) ışıma, 100-400 nanometre dalga boyu aralığında gerçekleşen ışıdır. Gözümüz 400-700 nm dalga boyları arasındaki ışımalara duyarlıdır ve bunun dışındaki ışımları göremez. En küçük dalga boylu ışıyı mor olarak görebildiğimizden bundan daha küçük dalga boylu ışıma mor ötesi ışı denir. UV ışınları ise aynı karakteristiklere sahip olmadığı ve canlılar üzerindeki etkileri farklı olduğu için kendi içinde dalga boylarına göre, UV-A, UV-B ve UV-C olarak üç gruba ayrılır. Ozon tabakasının geçmesine izin

verdiği UV-A, en yaygın ışınlardır. Büyük bir kısmı ozon tabakası tarafından engellenen ışınlar ise UV-B ışınlarıdır ve oldukça tehlikelidir. Ozon tabakasının kesinlikle bizlere ulaşmasını engellediği UV-C ışınları ise sağlık açısından en tehlikeli ışınlardır.

**Tablo 3.4.** Işıma türlerinin dalga boyu aralığı.

| Işıma      | Dalga Boyu (nm) |
|------------|-----------------|
| UV-C       | 100-280 nm      |
| UV-B       | 280-315 nm      |
| UV-A       | 315-400 nm      |
| Görünür    | 400-700 nm      |
| Kızılötesi | 750 nm- 1µm     |

UV/Vis ışımayla maddenin etkileşimi atom ya da molekülün elektron orbital kabuğuyla ilişkilidir. Atomun ya da molekülün kendi yörüngesinde hareket eden elektron ( $e^-$ ), ışımanın etkisiyle kendi yörüngesinden ayrılacak kadar bir enerji kazanır; bu enerjiyle birlikte molekül orbital kuramına göre elektron ( $e^-$ ) bir üst kademeye (karşıt bağ orbitaline) geçerek atomun ya da molekülün aktif hale yani radikal hale gelmesini sağlar. Sonuçta karşıt bağ orbitaline geçmiş olan elektron ( $e^-$ ) belli bir süre sonra ışıma yaparak tekrar eski yerine geri döner. Dönerken aldığı enerjiyi geri bırakır, bu enerjiye elektromagnetik dalga denmektedir. Elektromagnetik ışıma foton akımı olarak da düşünülebilir.



## 4. MATERYAL ve METOD

### 4.1. Deneysel Çalışma

Endüstrileşmenin doğal sonucu olarak artan çevre kirliliği, günümüzde insan ve canlı sağlığını olumsuz yönde etkileyen bir sorun haline gelmiştir. Boyar maddelerin çok düşük konsantrasyonları bile çok büyük çevre problemlerine sebep olmaktadır. Boyar maddelerin gerek endüstriyel atık sularından gerekse boyar madde tarafından kirletilmiş çevresel su kaynaklarından uzaklaştırılmasında birçok metot (adsorpsiyon, çöktürme, flokülasyon, aktif karbon üzerine adsorpsiyon, ters osmoz gibi) kullanılmaktadır. Boyar madde gideriminde bu metotlar arasında oldukça etkin ve yüksek verime sahip metotlar olmasına rağmen kurulum ve işletim maliyetleri oldukça yüksektir. Ayrıca bu proseslerin fazla kimyasal ve enerji ihtiyacı olması, toksik çamur ve diğer atık ürünleri oluşturması gibi dezavantajları da vardır. Bu sebeple boyar maddelerin atık sudan giderimi için son yıllarda alternatif yöntemler geliştirilmiştir. Bu alternatif atık su arıtım proseslerinin başında ileri oksidasyon prosesleri gelmektedir. Fotokatalitik oksidasyon ise organik kirleticilerin alıcı ortamlardan gideriminde yüksek verim elde etmek için kullanılan ileri oksidasyon proseslerinden birisidir.

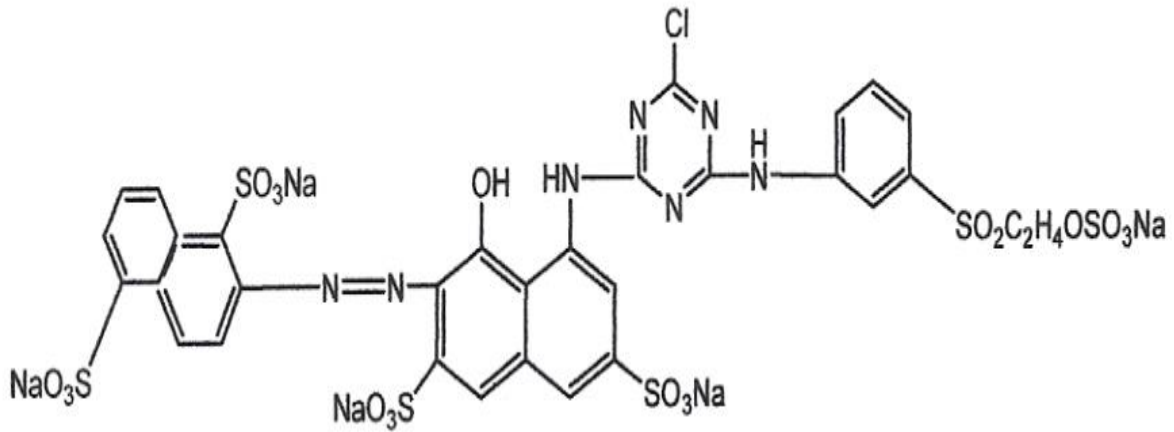
Bu tez çalışmasında tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmakta olan C.I. Reactive Red 195 ve C.I. Reactive Black 5 boyar maddelerinin, sulu çözeltilerden giderimi için  $TiO_2$  katalizörü kullanılarak fotokatalitik reaktörde fotokatalitik degradasyonları incelenecektir. Fotokatalitik degradasyon verimine etki eden UV-C lamba şiddeti, fotokatalizör yükü, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, hava giriş hızı, başlangıç pH'ı ve karıştırma hızı gibi parametrelerin etkileri fotokatalitik reaktör sisteminde incelenerek optimum şartlar, renk giderim verimi ve boyar maddenin mineralizasyonu araştırılacaktır.

### 4.2. Kullanılan Materyaller

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde; fotoreaktör, yarı iletken fotokatalizör, C.I. Reactive Red 195 ve C.I. Reactive Black 5 boya çözeltisi, UV-C lamba, gerekli olan kimyasal ve cam malzemeler kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan C.I. Reactive Red 195 boyar maddesinin fiziksel özellikleri Tablo 4.1.'de ve kimyasal yapısı Şekil 4.1.'de gösterilmiştir. C.I. Reactive Black 5 boyar maddesinin fiziksel özellikleri Tablo

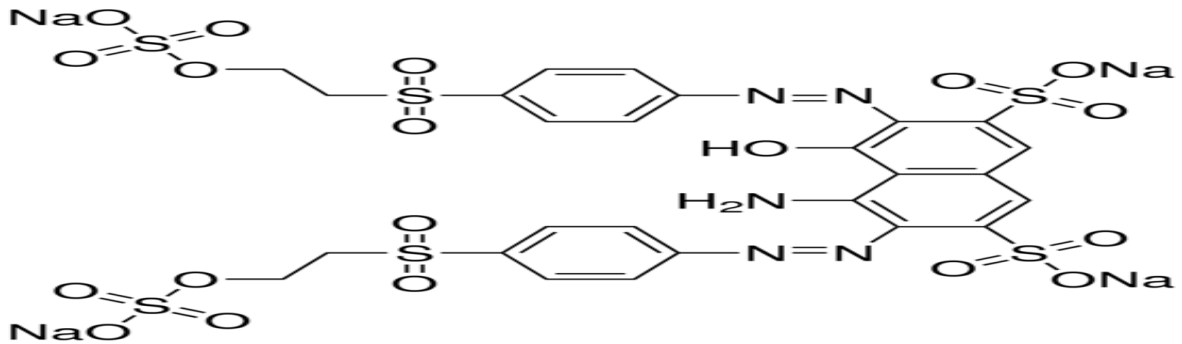
4.2.'de ve kimyasal yapısı Şekil 4.2.'de gösterilmiştir. TiO<sub>2</sub>'in fiziksel özellikleri ise Tablo 4.3.'te gösterilmiştir.

| <b>Tablo 4.1.</b> C.I. Reactive Red 195'in genel özellikleri. |                                                                                      |
|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Sınıfı                                                        | Reaktif                                                                              |
| Kimyasal                                                      | Monoazo                                                                              |
| Genel Adı                                                     | C.I. Reactive Red 195                                                                |
| Molekül Formülü                                               | C <sub>31</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>7</sub> O <sub>19</sub> S <sub>6</sub> .5Na |
| Molekül Ağırlığı                                              | 1136,3 g/gmol                                                                        |
| $\lambda_{\text{max}}$                                        | 540 nm                                                                               |



Şekil 4.1. C.I. Reactive Red 195 boyar maddesinin kimyasal yapısı

| <b>Tablo 4.2.</b> C.I. Reactive Black 5'in genel özellikleri. |                                                                                               |
|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Sınıfı                                                        | Reaktif                                                                                       |
| Kimyasal                                                      | Diazo                                                                                         |
| Genel Adı                                                     | C.I. Reactive Black 5                                                                         |
| Kimyasal Formül                                               | C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>19</sub> S <sub>6</sub> Na <sub>4</sub> |
| Molekül Ağırlığı                                              | 991,82 g/mol                                                                                  |
| $\lambda_{\text{max}}$                                        | 595 nm                                                                                        |

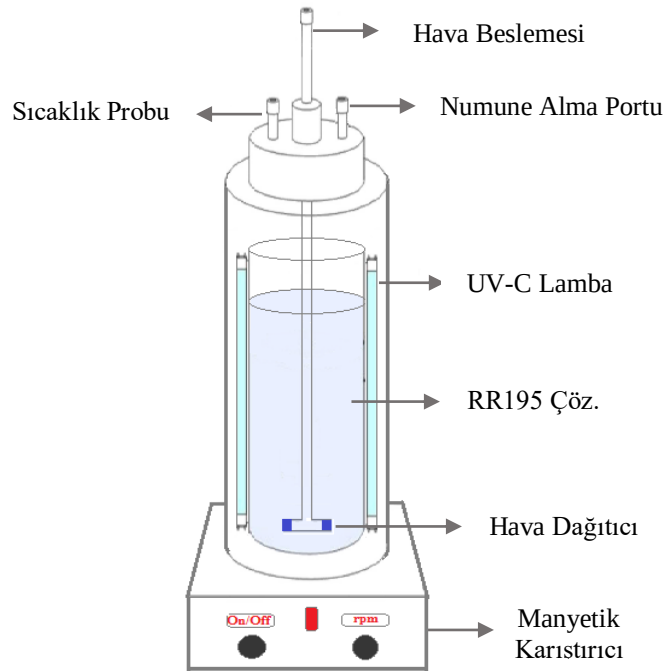


Şekil 4.2. C.I. Reactive Black 5 boyar maddesinin kimyasal yapısı

| <b>Tablo 4.3.</b> TiO <sub>2</sub> 'in (titanyum IV oksit) genel özellikleri. |                                        |
|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Molekül Ağırlığı                                                              | 79,87 g/mol                            |
| Kaynama Noktası                                                               | 2900 °C                                |
| Erime Noktası                                                                 | 1855 °C                                |
| Kütle Yoğunluğu                                                               | 850 kg/m <sup>3</sup>                  |
| Çözünürlük                                                                    | Çözünmez                               |
| pH                                                                            | 7-8 (100 g/L, H <sub>2</sub> O, 20 °C) |
| Kristal Formu                                                                 | Anatas                                 |
| BET Yüzey Alanı                                                               | 10.72 m <sup>2</sup> /g                |

### 4.3. Deney Düzeneği

Deneysel aşamalarda fotokatalitik oksidasyon prosesinin gerçekleştirilmesi için 2 L hacminde reaktör sistemi kullanılmıştır. Reaktörün dışında aydınlatma olarak 6 adet 15 W'lık UV-C lamba kullanılmıştır. Hava akış hızı, akış ölçer aracılığıyla ayarlanarak reaktörün üstünden daldırılmış bir gaz dağıtıcısı vasıtasıyla verilmekte ve yine reaktörün üst bölümünden çözelti içine termometre daldırılarak gösterge vasıtasıyla reaktör sıcaklığının değişimi gözlenmiştir. Ayrıca reaktörün üst kısmında belirli aralıklarla numune almak için kullanılan numune musluğu bulunmaktadır. Reaktör sistemi manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir ve böylece sürekli bir karıştırma sağlanmıştır. Fotokatalitik deneyler sırasında lambalardan kaynaklanacak sıcaklık artışı önlemek için soğutucu cihaz reaktöre bağlanarak reaktörün dışından sarmallar geçirilmiş ve bu sarmallar yardımıyla soğuk su beslenmiştir. Böylece reaktör sıcaklığının artması engellenmiştir. Deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 4.3.'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Deney düzeneğinin şematik gösterimi

#### 4.4. Kullanılan Diğer Ekipmanlar

Deneylerde farklı aşamalarda çeşitli amaçlar için kullanılan bazı ekipmanlar aşağıda verilmektedir:

- Hassas Terazî (GF-600)
- pH Metre (Hanna HI 9321 Microprocessor pH meter)
- Santrifüj Cihazı (Hettich Zentrifugen D-78532 Tuttlingen)
- UV Spektrofotometre (UV-1800 Shimadzu UV-VIS Spektrofotometre)

#### 4.5. Çözelti Hazırlama

Stok çözeltisi için C.I. Reactive Red 195 ve C.I. Reactive Black 5 boyar maddelerinden 1 g tartılıp 1000 ml distile suda iyice çözülerek 1000 mg/L (1000 ppm) derişiminde stok boyar madde çözeltileri hazırlanarak hava ve ışık almayacak şekilde kapaklı kahverengi şişelerde muhafaza edilmiştir. Stok boyar madde çözeltilerine distile su ilavesi ile uygun seyreltmeler yapılarak hazırlanan farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonuna sahip çözeltiler deneylerde kullanılmıştır.

#### 4.6. Kesikli Reaktör Sistemi

Fotokatalitik proseslerin amaçlarına ve mekanizmalarına göre uygun fotoreaktör seçilmesi gerekmektedir. Fotoreaktör tasarımı ilk önce ışınlama sistemi ve reaktör tipi seçilmelidir. Bir fotoreaktörün performansı ışık kaynağına bağlıdır. Bu nedenle lamba seçimi reaksiyonun enerji gereksinimine göre yapılmalıdır. Diğer önemli bir parametre de reaktör geometrisidir. Bir reaktörün geometrisi ışınlamadan maksimum faydalanacak şekilde seçilmelidir. Silindirik, dairesel ve paralel levhalı geometrilere sahip reaktörler en çok tercih edilen reaktörlerdir. Üç reaktör tipinde de ışınlama reaktör yüzeyine dikey yönde yapılmaktadır. Ayrıca fotoreaktör için yapı malzemesinin seçimi de oldukça önemlidir. Kullanılacak malzeme ışık geçirgenliğini sağlayacak yapıda olmalıdır (optik cam, pyreks cam, kuartz cam vb.). Fotoreaksiyonun gerçekleşmesi için fotoreaktörde reaktan, katalizör ve foton arasında iyi bir temasın sağlanması gerekmektedir bu da karıştırıcılar sayesinde gerçekleşmektedir.

Kesikli sistem fotokatalitik degradasyon çalışmaları, sabit sıcaklıkta ve manyetik karıştırıcı üzerine kurulan fotokatalitik reaktör düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Bunun için 1500 ml çalışma hacmine sahip 2000 ml'lik fotokatalitik reaktör düzeneği kullanılmıştır. Çalışma başlangıcında istenilen konsantrasyonlarda boyar madde çözeltileri hazırlanmış, pH değerleri ayarlanmış daha sonra TiO<sub>2</sub> fotokatalizörü boyar madde içeren çözeltiye eklenerek sabit karıştırma hızında ve sıcaklıkta çalışan fotokatalitik reaktör düzeneğindeki UV-C lambalar açılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney sırasında belli zaman aralıklarında örnekler alınmış, santrifüjleme ile TiO<sub>2</sub> sıvı fazdan ayrılmış ve sıvı fazda degradasyona uğramadan kalan boyar madde konsantrasyonu spektrofotometrik olarak belirlenmiştir.

#### 4.7. Deneysel Metot

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde renk giderimi yapılacak olan Reactive Red 195 ve Reactive Black 5 boyları için stok boya çözeltileri hazırlanmış, karanlık ve oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir. Deneysel çalışmalarda farklı konsantrasyondaki boya çözeltileri kullanılmış ve bu boya çözeltileri stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır. Reactive Red 195 boyar maddesi için 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm, 125 ppm ve 150 ppm olmak üzere 5 farklı boya konsantrasyonunda çalışılmıştır. Reactive Black 5 boyar maddesi içinse 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm ve 125 ppm olmak üzere yine 5 farklı boya konsantrasyonunda çalışılmıştır. Katalizör konsantrasyonunun etkisi incelenirken ise 0 g/L, 0,5 g/L, 1,0 g/L, 2g/L, 3g/L ve 4 g/L olmak üzere 6 farklı yarı iletken fotokatalizör konsantrasyonunda çalışılmıştır. Hava akış hızının etkisi incelenirken ise 0 L/dk, 2 L/dk, 4L/dk ve 6 L/dk olmak üzere 4 farklı akış hızında çalışılmıştır. Işık şiddetinin etkisi incelenirken ise 0 W, 30 W, 60 W ve 90 W UV-C lamba olmak üzere 4 farklı ışık şiddetinde çalışılmıştır. pH etkisi incelenirken pH:4, pH:5,2, pH:6 ve pH:8 olmak üzere 4 farklı pH değerinde çalışılmıştır. Her bir çözeltinin başlangıç pH'ı derişik veya seyreltik HCl ve NaOH ile istenilen değerlere ayarlanmıştır. Karıştırma hızı incelenirken ise 500 rpm, 1000 rpm ve 1500 rpm olmak üzere 3 farklı karıştırma hızında çalışılmıştır.

Fotokatalitik degradasyon prosesinde reaktör sistemine 1,5 L boya çözeltisi ve yarı iletken fotokatalizör ilave edildikten sonra akış ölçer yardımıyla reaktör içine hava beslemesi yapılır. Termometre cihazı açılır. Katalizör yüzeyi ve sıvı faz arasında dengenin oluşması için aydınlatma yapılmaksızın manyetik karıştırıcı ile 5 dk karıştırılır ve 4 ml'lik

numune alındıktan sonra lambalar açılarak reaksiyon başlatılır. 210 dakikalık deney süresince her 15 dakika da bir 4 ml'lik numuneler alınarak katalizörü ayırmak için numuneler 15000 rpm'de 2 dakika olmak üzere iki kere santrifüjlenir. Katalizörden ayrılan üstteki duru sıvı faz alınmış, kalan boya konsantrasyonunu belirlemek için UV spektrofotometrede absorbens analizi yapılmıştır.

#### 4.8. Analiz Metodu

Deneylerden alınan numunelerde degradasyona uğramadan kalan boyar madde konsantrasyonunu belirlemek için UV spektrofotometrede 100 ppm Reactive Red 195 çözeltisinin 350-800 nm arasında maksimum absorbens yaptığı dalga boyu belirlenmiştir ve  $\lambda_{max}$ :540 nm olarak tespit edilmiştir. Belirlenen maksimum dalga boyunda konsantrasyon-absorbans arasında kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Boyanın 540 nm dalga boyunda absorbens değeri spektrofotometreyle ölçülmüş ve bu grafik yardımıyla konsantrasyon hesaplamaları yapılmıştır.

$$Absorbans = 0,0129 \times C_{RR195} \quad (4.1)$$

$$C_{RR195} = \frac{Absorbans}{0,0129} \quad (4.2)$$

$$\% Giderme = \left[ \frac{(C_{Başlangıç} - C_{RR195})}{C_{Başlangıç}} \right] \times 100 \quad (4.3)$$

Bu denklemler yardımıyla Reactive Red 195 boyar maddesinin % renk giderimi bulunmuştur.

Deneylerden alınan numunelerde degradasyona uğramadan kalan boyar madde konsantrasyonunu belirlemek için UV spektrofotometrede 50 ppm Reactive Black 5 çözeltisinin 350-750 nm arasında maksimum absorbens yaptığı dalga boyu belirlenmiştir ve  $\lambda_{max}$ :595 nm olarak tespit edilmiştir. Belirlenen maksimum dalga boyunda konsantrasyon-absorbans arasında kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Boyanın 595 nm dalga boyunda absorbens değeri spektrofotometreyle ölçülmüş ve bu grafik yardımıyla konsantrasyon hesaplamaları yapılmıştır.

$$Absorbans = 0,03656 \times C_{RB5} \quad (4.4)$$

$$C_{RB5} = \frac{Absorbans}{0,03656} \quad (4.5)$$

$$\% Giderme = \left[ \frac{(C_{Başlangıç} - C_{RB5})}{C_{Başlangıç}} \right] \times 100 \quad (4.6)$$

Bu denklemler yardımıyla Reactive Black 5 boyar maddesinin % renk giderimi bulunmuştur.

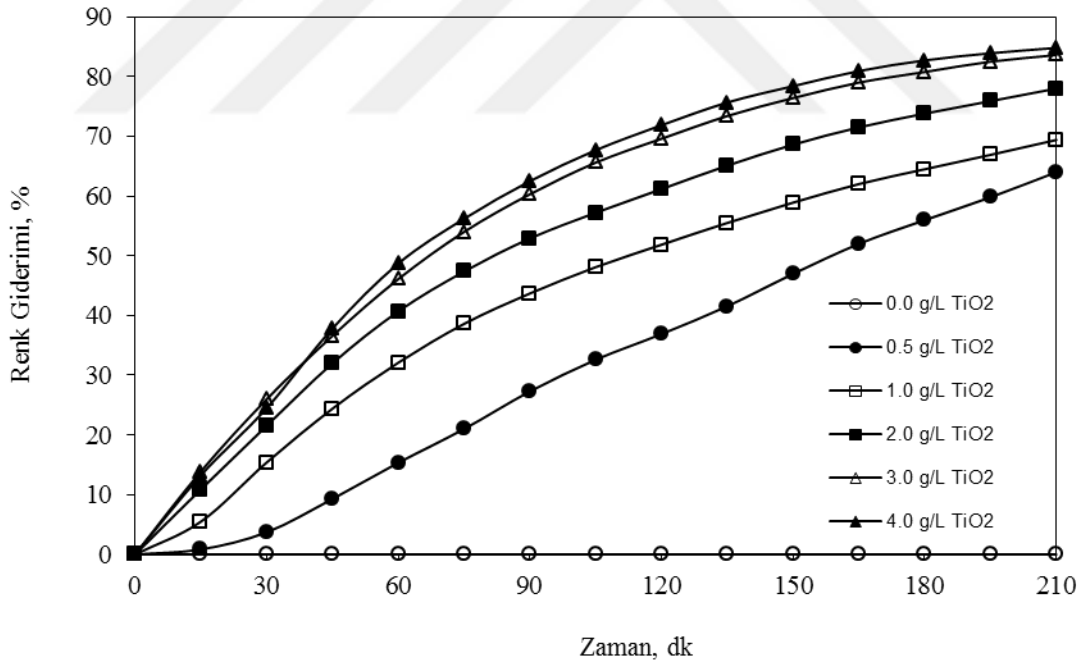


## 5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

### 5.1. Fotokatalitik Degredasyona Etki Eden Parametreler

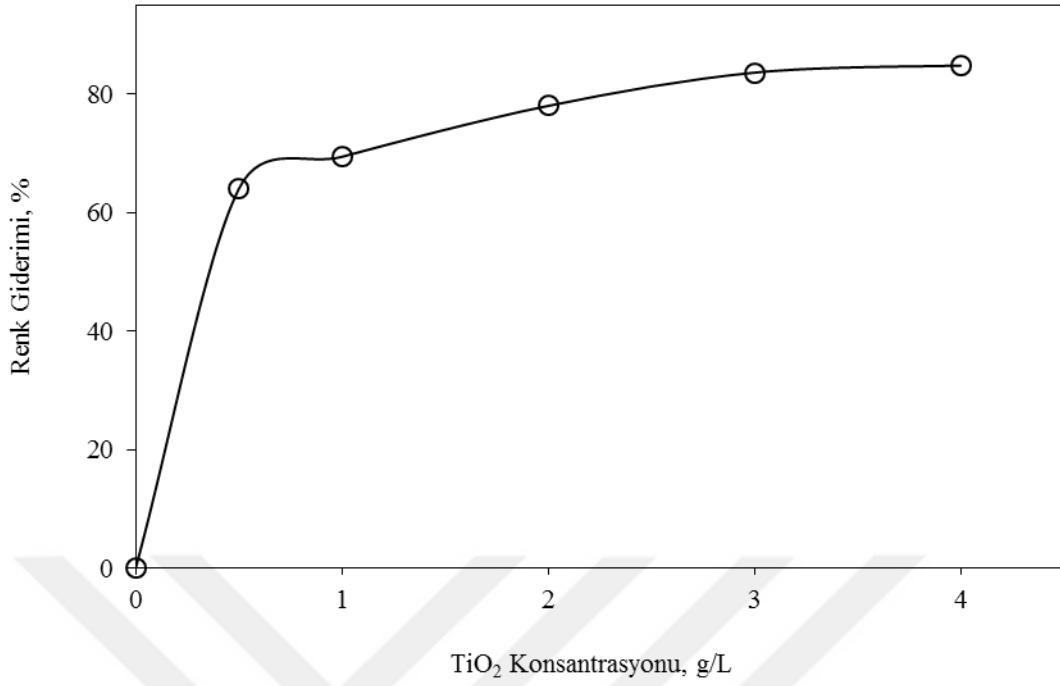
#### 5.1.1. Katalizör Miktarının Giderime Etkisi

TiO<sub>2</sub> kararlı yapısı, ucuz olması ve sudaki organik kirleticileri UV ışını altında H<sub>2</sub>O ve CO<sub>2</sub> gibi zararsız formlara parçalamasından dolayı en çok tercih edilen yarı iletken maddedir. Reactive Red 195 boyar maddesinin 100 ppm konsantrasyonunda (1500 ml Reactive Red 195), 90 W UV-C lamba kullanılarak, 6 L/dk hava akış hızında, 1000 rpm karıştırma hızında ve katalizörün bulunmadığı durumda deney sonucunda giderim görülmemiştir. Daha sonra katalizör miktarı 0,5 g/L ile 4 g/L TiO<sub>2</sub> konsantrasyon aralığında değiştirilerek aynı deneyler yapılmış ve katalizör miktarının etkisi araştırılmıştır. Şekil 5.1. ve Şekil 5.2.'de görüldüğü gibi optimum katalizör miktarı olarak 3 g/L TiO<sub>2</sub> belirlenmiştir.



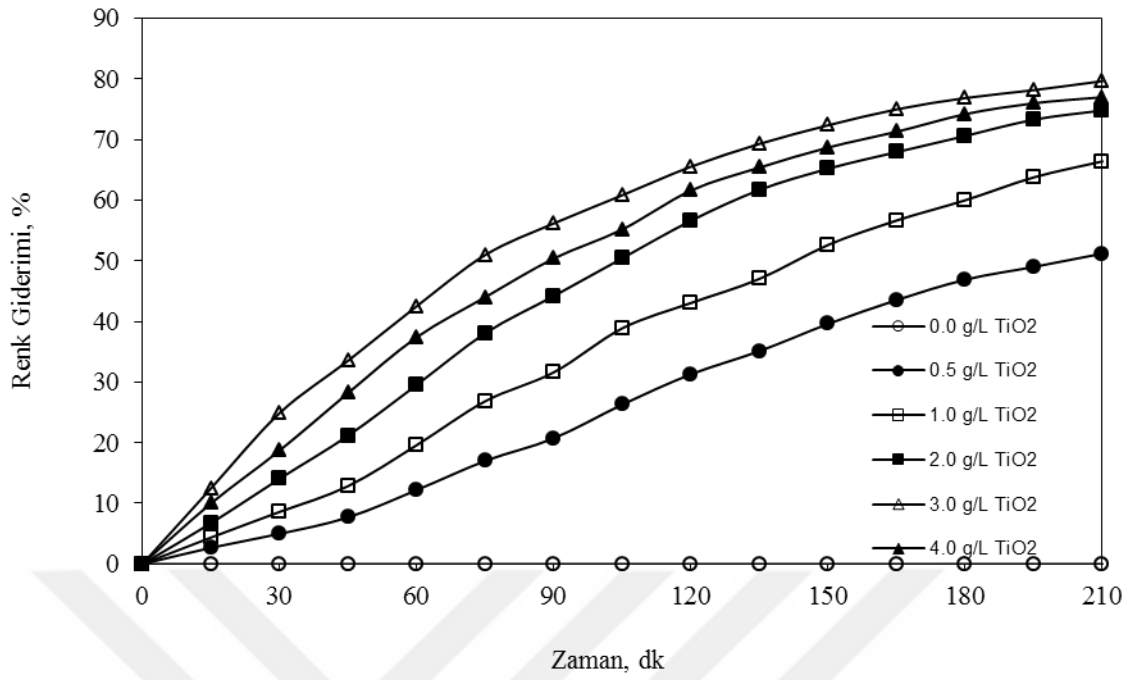
Şekil 5.1. Reactive Red 195 boyar maddesinin renk giderimine TiO<sub>2</sub> katalizör miktarının etkisi  
(100 ppm RR195, 6 L/dk hava, 90 W UV-C lamba, 1000 rpm karıştırma hızı)



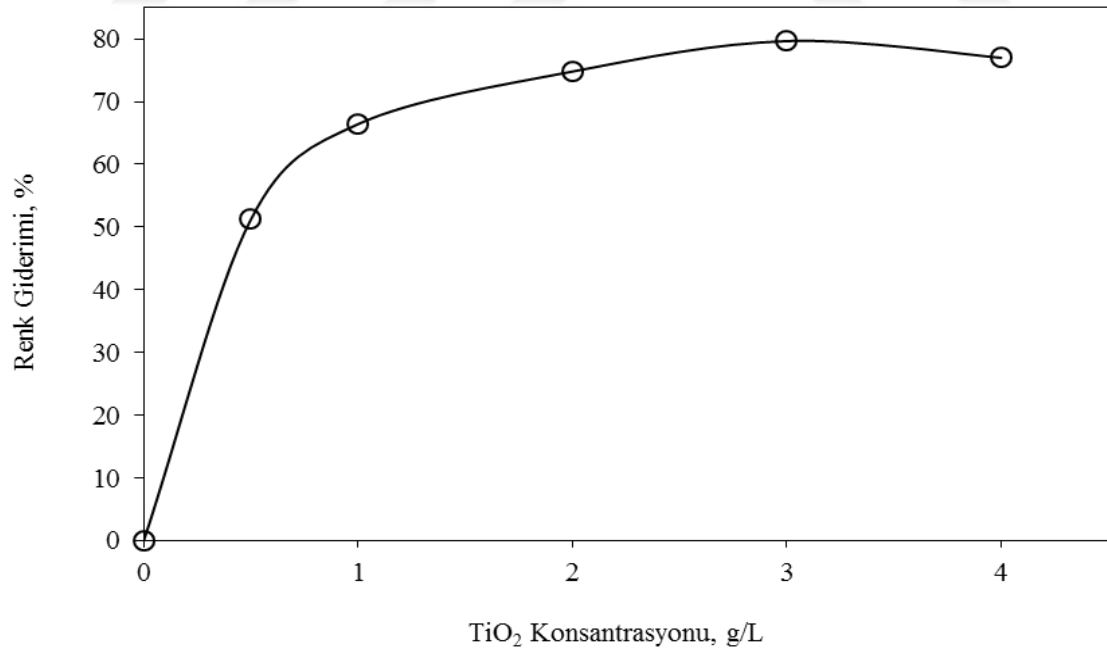


**Şekil 5.2.** Farklı TiO<sub>2</sub> katalizör miktarının Reactive Red 195 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi  
(100 ppm RR195, 6 L/dk hava, 90 W UV-C lamba, 1000 rpm karıştırma hızı)

Reactive Black 5 boyar maddesinin ise 50 ppm (1500 ml Reactive Black 5) konsantrasyonunda, 90 W UV-C lamba kullanılarak, 6 L/dk hava akış hızında, 1000 rpm karıştırma hızında ve katalizörün bulunmadığı durumda deney sonucunda giderim görülmemiştir. Daha sonra katalizör miktarı 0,5 g/L ile 4 g/L TiO<sub>2</sub> konsantrasyon aralığında değiştirilerek aynı deneyler yapılmış ve katalizör yükünün etkisi araştırılmıştır. Şekil 5.3. ve Şekil 5.4.'te görüldüğü gibi optimum katalizör miktarı olarak 3 g/L TiO<sub>2</sub> belirlenmiştir.



**Şekil 5.3.** Reactive Black 5 boyar maddesinin renk giderimine  $\text{TiO}_2$  katalizör miktarının etkisi  
(50 ppm RB5, 6 L/dk hava, 90 W UV-C lamba, 1000 rpm karıştırma hızı)

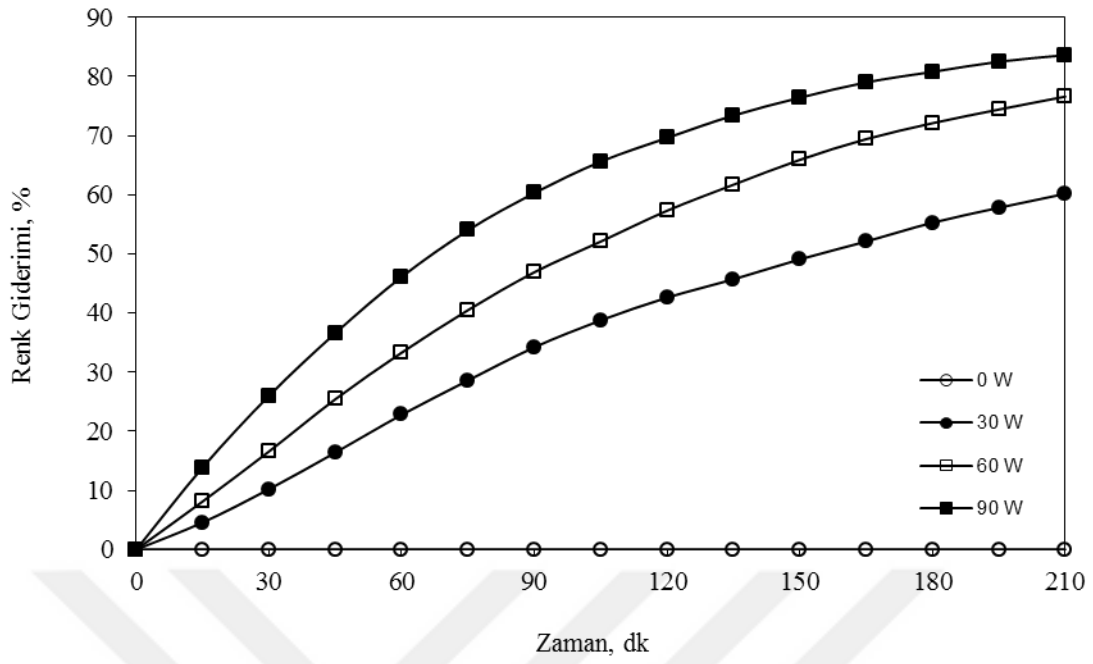


**Şekil 5.4.** Farklı  $\text{TiO}_2$  katalizör miktarının Reactive Black 5 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi  
(50 ppm RB5, 6 L/dk hava, 90 W UV-C lamba, 1000 rpm karıştırma hızı)

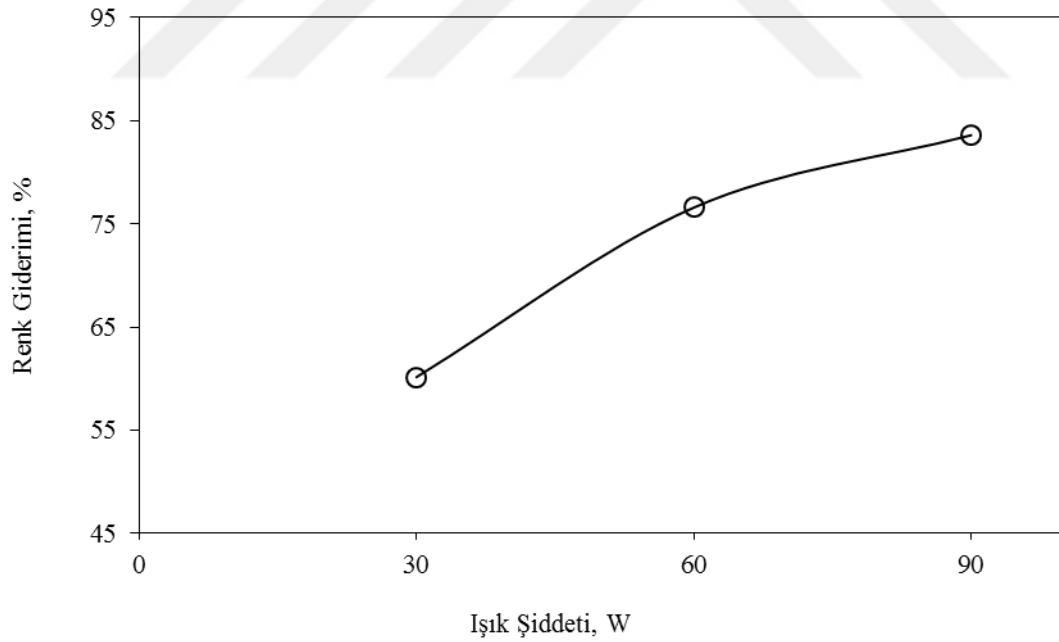
Optimum katalizör yük değerine kadar katalizör miktarında ki küçük bir artış bile boyar maddenin bozunma oranında belirgin bir artışa sebep olur. Benzer sonuçlar literatürde yapılan diğer çalışmalarda da görülmüştür (Karaoğlu ve Uğurlu, 2010; Rauf ve ark., 2011). Artan katalizör miktarı sonucu sistem için gerekli olan aktif merkezlerin sayısı artar (Gouvea ve ark., 2000; Muruganandham ve ark., 2006). Dolayısıyla kataliz yüzeyi üzerine daha çok ışık absorblanacak ve OH<sup>\*</sup> radikallerinin oluşumu hızlanacaktır (Goharshadi ve ark., 2013). Fakat katalizör miktarı 3 g/L'yi geçtiği zaman TiO<sub>2</sub> partiküllerinin birleşme eğilimi göstermesi sonucu aktif bölgeler azalır ve bulanıklığa sebep olur. Bunun sonucunda prosese gelen UV ışığının sisteme girmesi zorlaşır ve ışık nüfuzu azalır. Katalizör parçacıkları ile ışık arasında ki reaksiyonda ışığın absorpsiyonu azalır ve katalizör tanecikleri kümeleşmeye başlayarak sıvı/katı temas yüzeyini küçülterek oksidasyon hızını etkiler. Aynı sonuçları benzer pek çok çalışmalarda desteklemektedir (Muruganandham ve ark., 2006; Khattab ve ark., 2012; Akyol ve ark., 2004; Yatmaz ve ark., 2004; Akyol ve Bayramoğlu, 2005). Aynı zamanda optimum katalizör miktarı; kirletici türü, kirletici başlangıç konsantrasyonu ve çalışma koşullarına büyük ölçüde bağlıdır ve literatürde yapılan çalışmalar da bu bilgileri desteklemektedir (Gogate ve Pandit, 2004b).

### 5.1.2. UV-C Lamba Şiddetinin Giderime Etkisi

Çalışma da bir diğer parametre olarak UV-C lamba şiddeti incelenmiştir. Reactive Red 195 boyar maddesinin 100 ppm konsantrasyonunda, 3 g/L katalizör yükünde, 6 L/dk hava akış hızında, 1000 rpm karıştırma hızında ve UV-C lambanın bulunmadığı (0 W) durumda deney sonucunda giderim görülmemiştir. Daha sonra sadece UV-C lamba şiddeti değiştirilerek 30 W UV-C, 60 W UV-C ve 90 W UV-C lamba kullanılarak aynı deneyler yapılmış ve ışık şiddetinin etkisi araştırılmıştır. Şekil 5.5. ve Şekil 5.6.'da görüldüğü gibi en uygun ışık şiddeti 90 W UV-C lamba olarak belirlenmiştir.



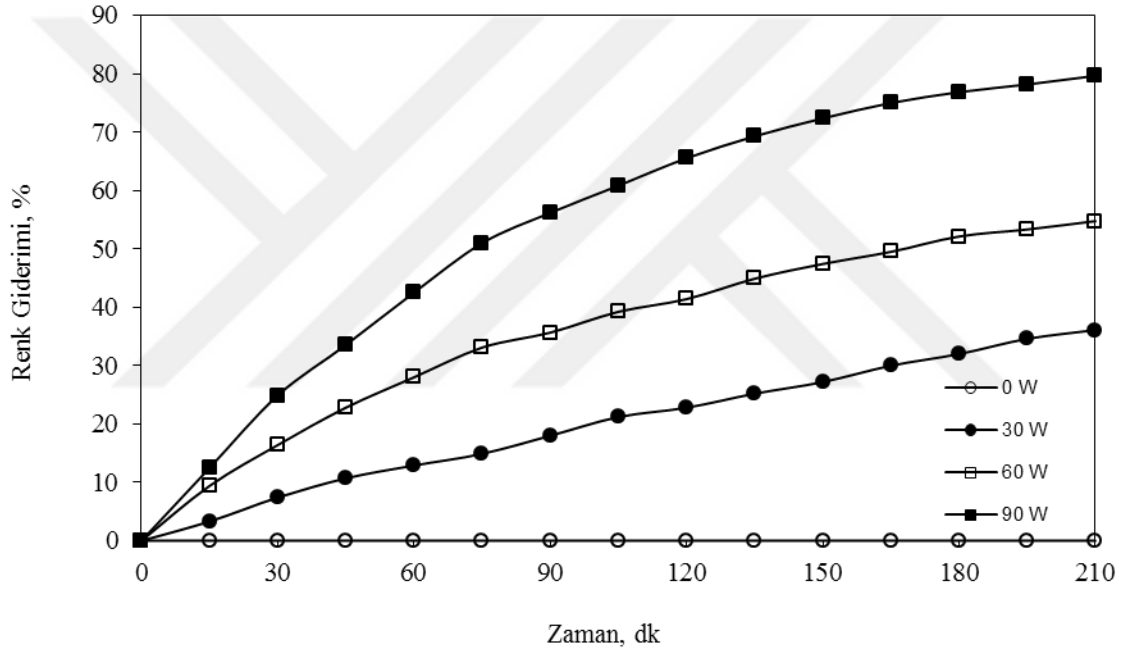
**Şekil 5.5.** Reactive Red 195 boyar maddesinin renk giderimine ışık şiddetinin etkisi  
(100 ppm RR195, 3 g/L TiO<sub>2</sub>, 6 L/dk hava, 1000 rpm karıştırma hızı)



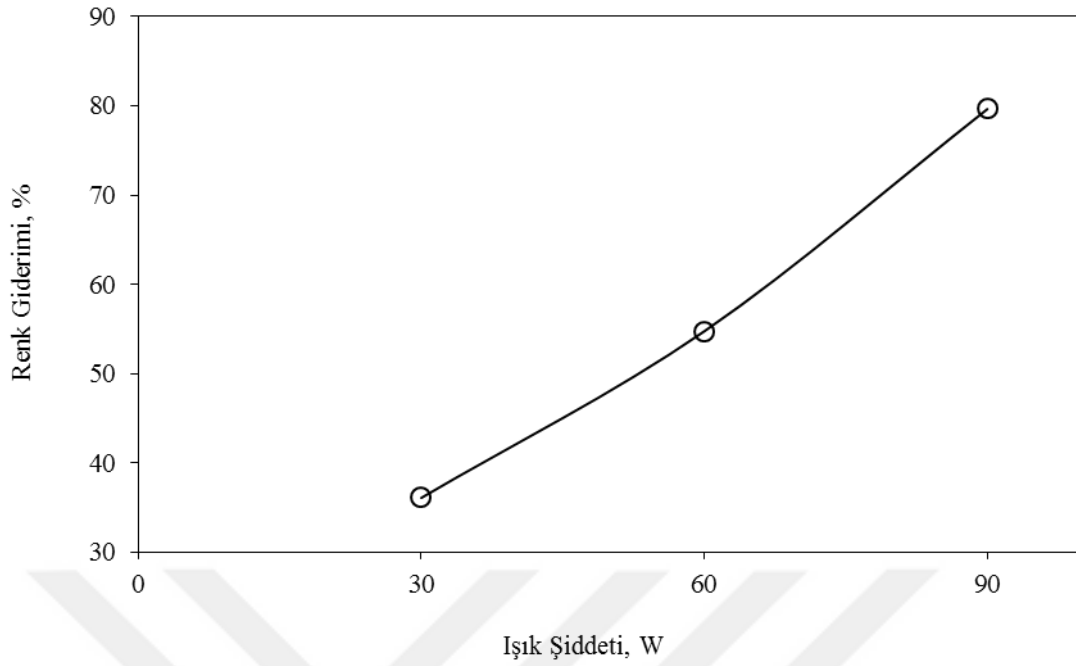
**Şekil 5.6.** Farklı ışık şiddetlerinin Reactive Red 195 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi  
(100 ppm RR195, 3 g/L TiO<sub>2</sub>, 6 L/dk hava, 1000 rpm karıştırma hızı)

Reactive Black 5 boyar maddesinin ise 50 ppm konsantrasyonunda, 3 g/L katalizör yükünde, 6 L/dk hava akış hızında, 1000 rpm karıştırma hızında ve UV-C lambanın bulunmadığı durumda deney sonucunda giderim görülmemiştir. Daha sonra sadece UV-C lamba şiddeti değiştirilerek 30 W UV-C, 60 W UV-C ve 90 W UV-C lamba kullanılarak aynı deneyler yapılmış ve ışık şiddetinin etkisi araştırılmıştır. Şekil 5.7. ve Şekil 5.8.'de görüldüğü gibi en uygun ışık şiddeti 90 W UV-C lamba olarak belirlenmiştir.

Deney sonuçlarından elde edilen bilgilere göre artan ışık şiddetiyle birlikte boyar maddelerin parçalanması artmış ve bunun sonucunda da renk giderim verimi artmıştır.



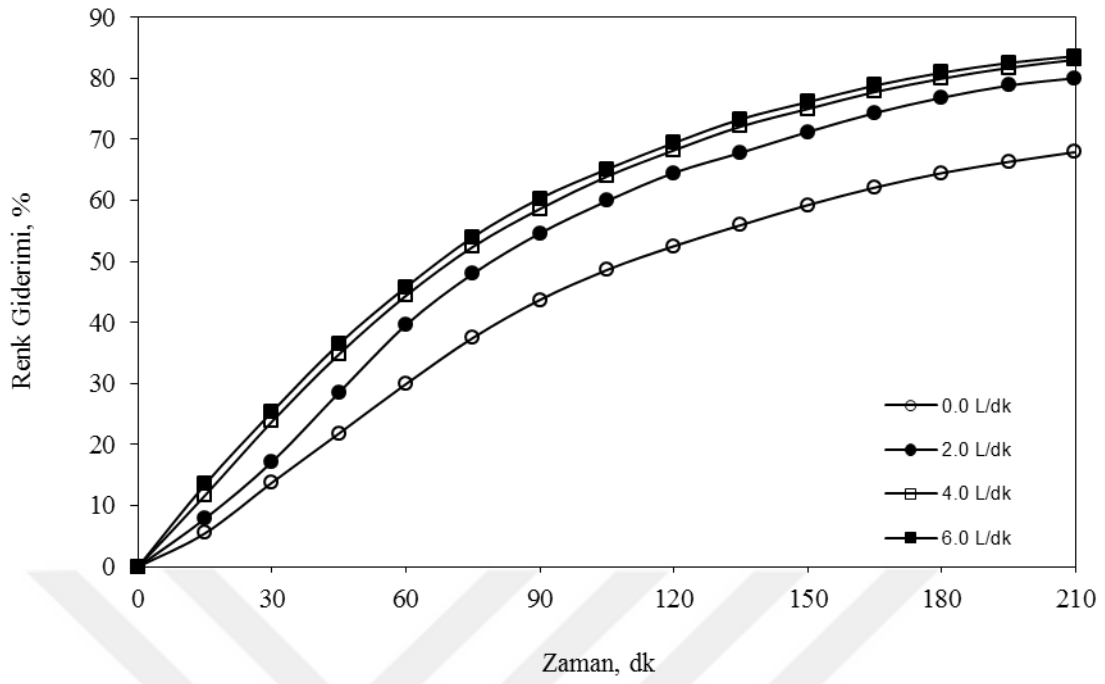
**Şekil 5.7.** Reactive Black 5 boyar maddesinin renk giderimine ışık şiddetinin etkisi  
(50 ppm RB5, 3 g/L TiO<sub>2</sub>, 6 L/dk hava, 1000 rpm karıştırma hızı)



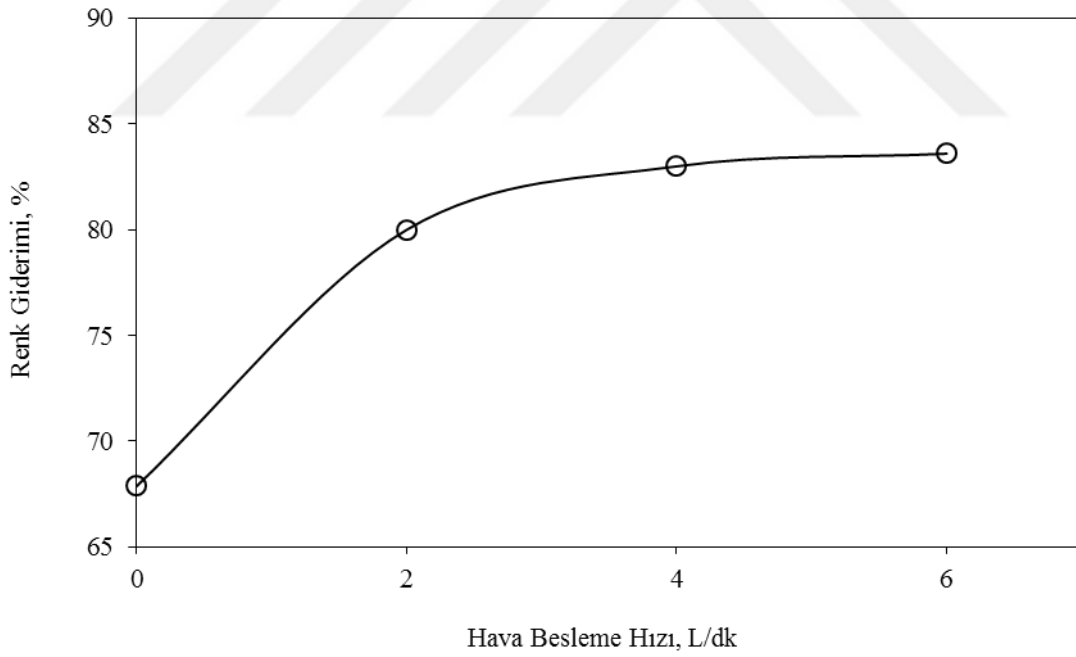
**Şekil 5.8.** Farklı ışık şiddetlerinin Reactive Black 5 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi  
(50 ppm RB5, 3 g/L TiO<sub>2</sub>, 6 L/dk hava, 1000 rpm karıştırma hızı)

### 5.1.3. Hava Akış Hızının Giderime Etkisi

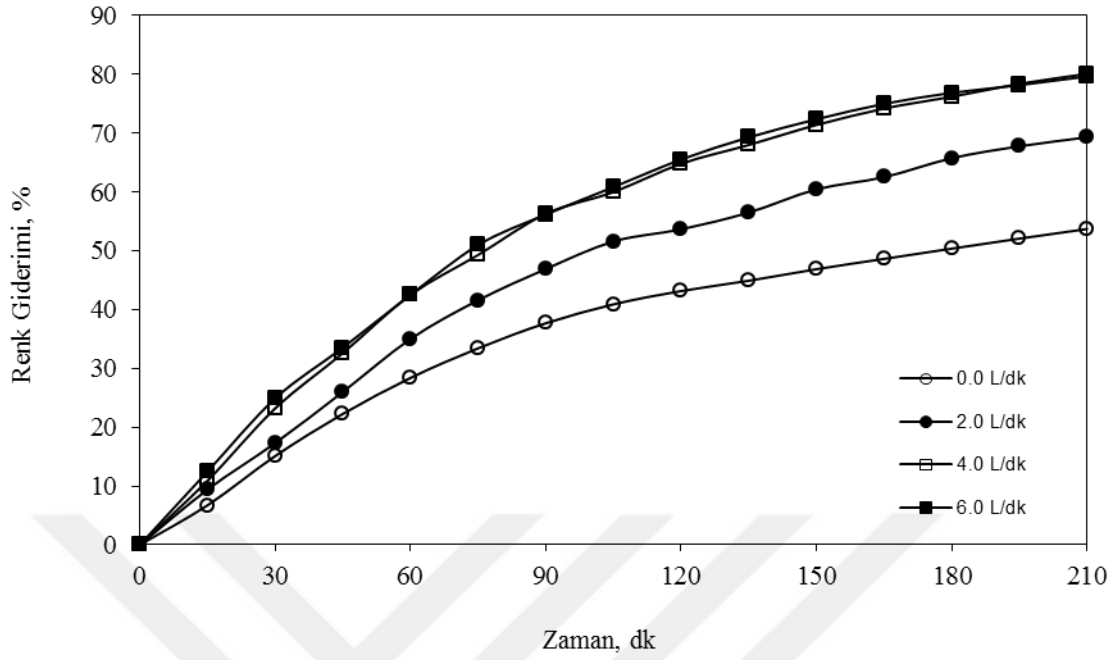
Proses de incelenen bir başka parametre ise Reactive Red 195 ve Reactive Black 5 boyar maddelerinin giderimine hava akış hızının etkisidir. Reactive Red 195 için 100 ppm boya konsantrasyonunda, 3 g/L katalizör yükünde, 90 W UV-C lamba kullanılarak, 1000 rpm karıştırma hızında ve 0 L/dk-6 L/dk aralığında farklı akış hızlarında hava beslenerek deneyler yapılmıştır. Reactive Black 5 için ise 50 ppm boya konsantrasyonunda, 3 g/L katalizör yükünde, 90 W UV-C lamba kullanılarak, 1000 rpm karıştırma hızında ve 0 L/dk-6 L/dk aralığında farklı akış hızlarında hava beslenerek deneyler yapılmıştır. Şekil 5.9. , Şekil 5.10. , Şekil 5.11. ve Şekil 5.12.'de de görüldüğü gibi sonuçlar oksijen akış hızı arttıkça renk gideriminin arttığını göstermiştir. Her iki boyar madde içinde en büyük giderim 6 L/dk hava akış hızında gerçekleşmiştir. Fakat 4 L/dk akış hızındaki giderimle karşılaştırıldığı zaman çok büyük farklılık gözlenmediğinden dolayı deneylerde 4 L/dk hava akış hızı kullanılmıştır.



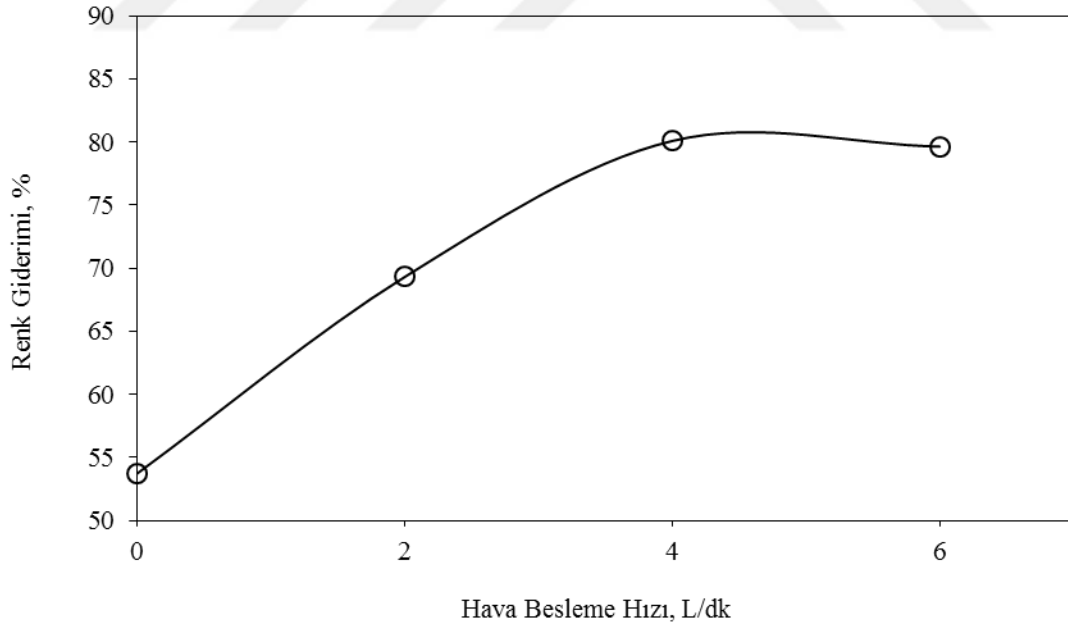
**Şekil 5.9.** Reactive Red 195 boyar maddesinin renk giderimine hava akış hızının etkisi  
(100 ppm RR195, 3 g/L TiO<sub>2</sub>, 90 W UV-C, 1000 rpm karıştırma hızı)



**Şekil 5.10.** Farklı hava akış hızlarının Reactive Red 195 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi  
(100 ppm RR195, 3 g/L TiO<sub>2</sub>, 90 W UV-C, 1000 rpm karıştırma hızı)



**Şekil 5.11.** Reactive Black 5 boyar maddesinin renk giderimine hava akış hızının etkisi  
(50 ppm RB5, 3 g/L TiO<sub>2</sub>, 90 W UV-C, 1000 rpm karıştırma hızı)



**Şekil 5.12.** Farklı hava akış hızlarının Reactive Black 5 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi  
(50 ppm RB5, 3 g/L TiO<sub>2</sub>, 90 W UV-C, 1000 rpm karıştırma hızı)

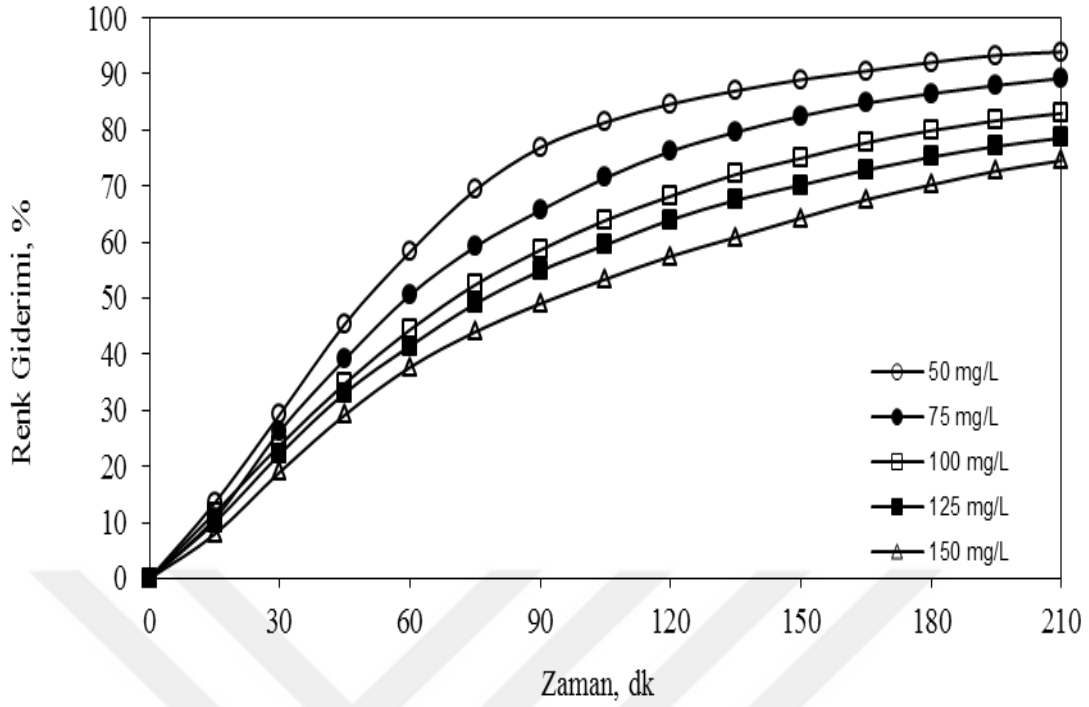




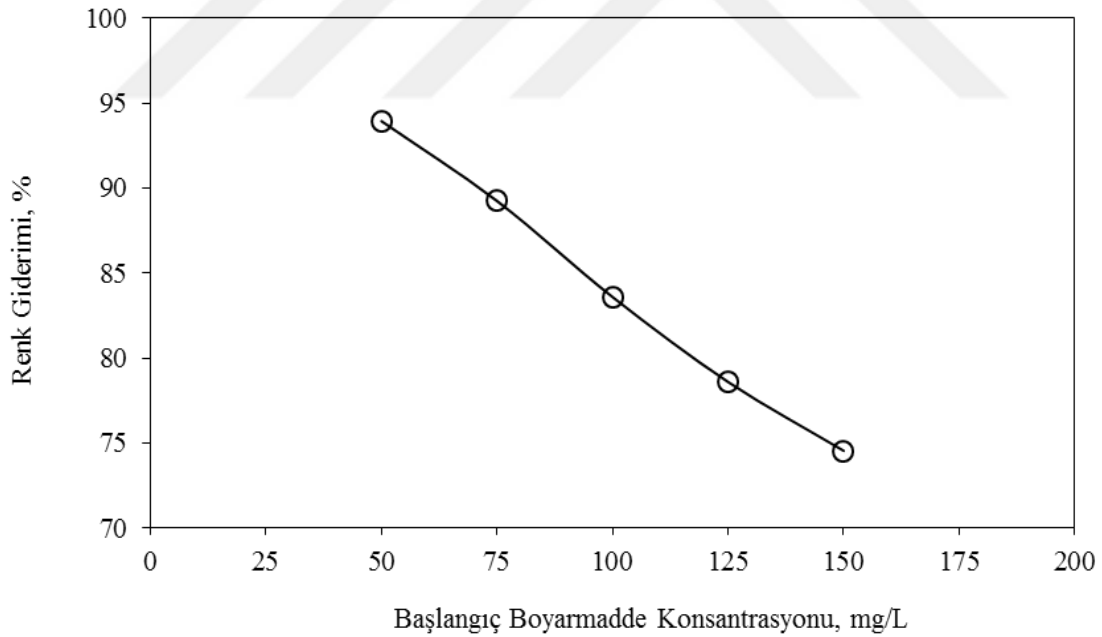
Eşitliklerden de anlaşıldığı gibi proseste oksijenin görevi; elektron-boşluk çiftinin tekrar oluşmasını önlemek için elektronları tutmak ve daha fazla hidroksil radikali meydana getirerek giderim verimini artırmaktır. Böylece birim zamanda ki oksijen miktarı arttıkça giderim artar. Literatürde oksijen miktarı arttıkça giderimin arttığını gösteren benzer çalışmalar yapılmıştır (Habibi ve ark., 2005).

#### 5.1.4. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Giderime Etkisi

Reactive Red 195 boyar maddesinin 3 g/L katalizör yükünde, 4 L/dk hava akış hızında, 90 W UV-C lamba kullanılarak, 1000 rpm karıştırma hızında ve 50 ppm-150 ppm aralığında boya konsantrasyonu değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Şekil 5.13. ve Şekil 5.14.'te boya konsantrasyonunun etkisi görülmektedir.



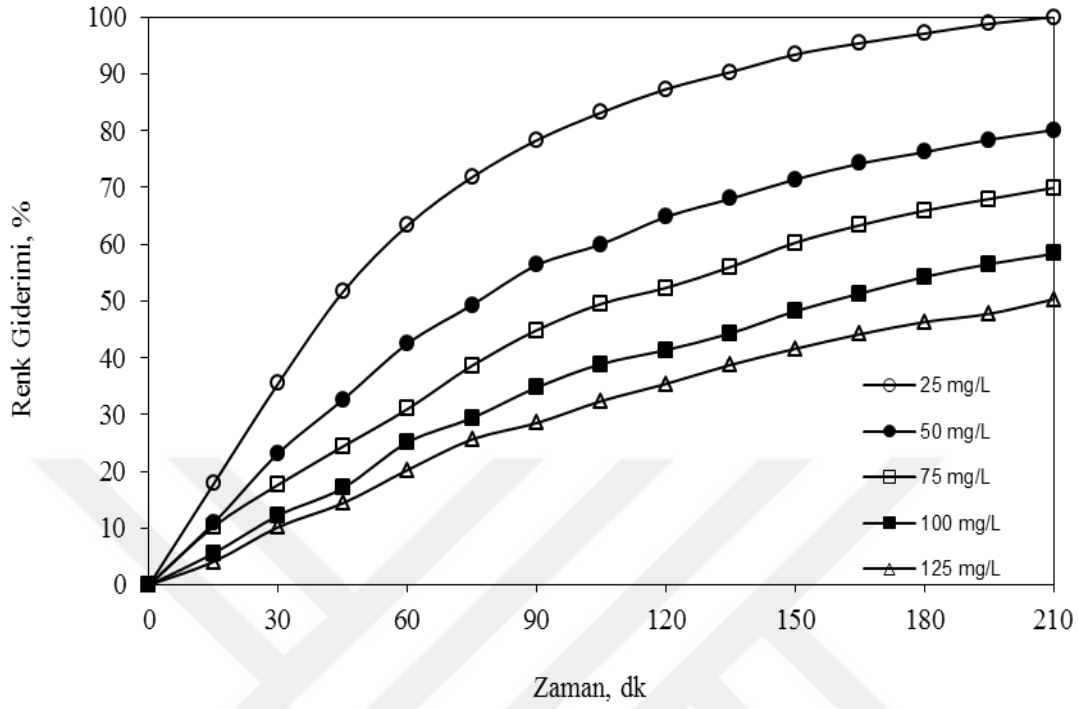
**Şekil 5.13.** Reactive Red 195 boyar maddesinin renk giderimine başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi  
( 3 g/L TiO<sub>2</sub>, 4 L/dk hava hızı, 90 W UV-C lamba, 1000 rpm karıştırma hızı)



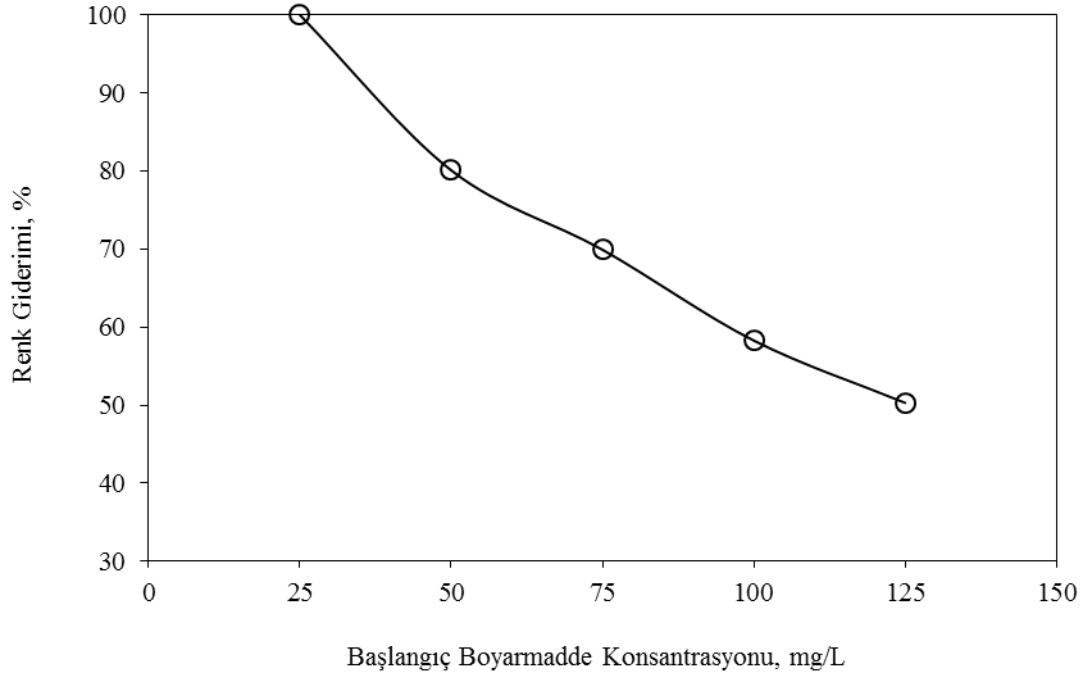
**Şekil 5.14.** Farklı boya konsantrasyonlarının Reactive Red 195 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi  
( 3 g/L TiO<sub>2</sub>, 4 L/dk hava hızı, 90 W UV-C lamba, 1000 rpm karıştırma hızı)

Reactive Black 5 boyar maddesinin 3 g/L katalizör yükünde, 4 L/dk hava akış hızında, 90 W UV-C lamba kullanılarak, 1000 rpm karıştırma hızında ve 25 ppm-125 ppm

aralığında boya konsantrasyonu değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Şekil 5.15. ve Şekil 5.16.'da boya konsantrasyonunun etkisi görülmektedir.



**Şekil 5.15.** Reactive Black 5 boyar maddesinin renk giderimine başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi  
( 3 g/L TiO<sub>2</sub>, 4 L/dk hava hızı, 90 W UV-C lamba, 1000 rpm karıştırma hızı)

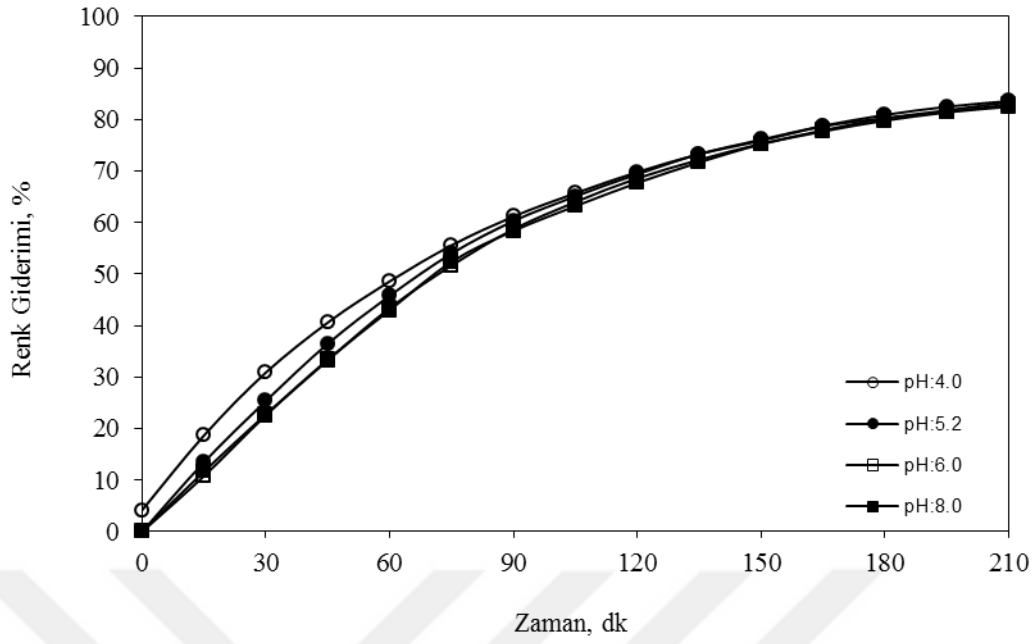


**Şekil 5.16.** Farklı boya konsantrasyonlarının Reactive Black 5 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi  
( 3 g/L TiO<sub>2</sub>, 4 L/dk hava hızı, 90 W UV-C lamba, 1000 rpm karıştırma hızı)

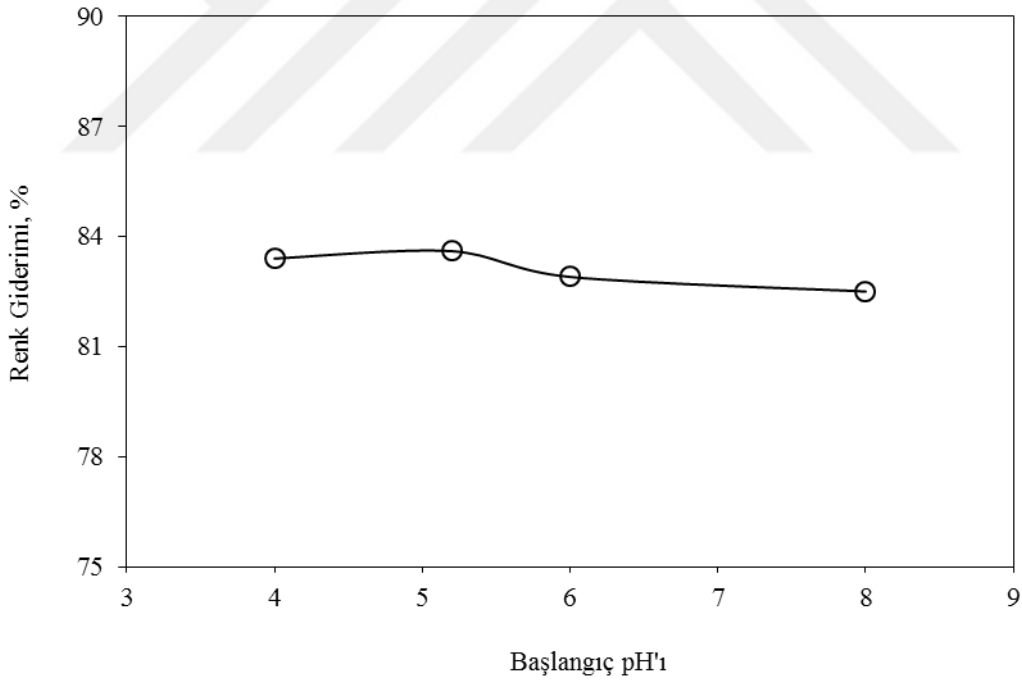
Şekil 5.13. , Şekil 5.14. , Şekil 5.15. ve Şekil 5.16.'da görüldüğü gibi boya konsantrasyonu arttıkça ters orantılı olarak renk giderim verimi azalmıştır. Boya konsantrasyonu arttıkça % gideriminin azaldığını ortaya koyan birçok çalışma bulunmaktadır (Karaoğlu ve Uğurlu, 2010; Kansal, Singh ve Sud, 2008; Zahrim ve ark., 2010). Boya konsantrasyonu arttığı zaman katalizör yüzeyi boya molekülleriyle dolacaktır. Böylece katalizör yüzeyine daha az ışık ulaştığı için hidroksil radikallerinin oluşumu azalır (Tang ve Chen, 2004; Rauf ve ark., 2011). Hidroksil radikallerinin azalması da renk giderim verimini düşürmektedir. Aynı zamanda boya konsantrasyonu arttıkça katalizör yüzeyinde ki aktif bölgeler boya molekülleriyle dolduğundan, katalizörün etkinliği azalmaktadır ve bu da yine hidroksil radikal oluşumunun azalmasına neden olmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalar neticesinde de aynı bilgiler elde edilmiştir (Muruganandham ve Swaminathan, 2006; Ahmed ve ark., 2011; Khattab ve ark., 2012; Akyol ve Bayramoğlu, 2005). Ayrıca UV ışınının, katalizörden çok boya molekülleri tarafından absorplanması katalitik verimin düşmesine sebep olmaktadır. Lambert-Beer Kanununa göre boya konsantrasyonu arttığı zaman boya çözeltisi içine giren fotonun aldığı yol azalır. Bu nedenle boya konsantrasyonu arttığı zaman giderim azalmaktadır. Yine başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttığı zaman boya molekülü ve oksitleyiciler arasındaki tepkimeler arttığı için giderim süresini de artırmak gerekir. Benzer sonuçlar diğer boyaların degradasyon çalışmalarında da görülmüştür (Rauf ve ark., 2011; Goharshadi ve ark., 2013).

#### **5.1.5. pH Değişiminin Giderime Etkisi**

Reactive Red 195 boyar maddesinin 100 ppm konsantrasyonunda, 3 g/L katalizör yükünde, 4 L/dk hava akış hızında, 90 W UV-C lamba kullanılarak, 1000 rpm karıştırma hızında ve pH:4-pH:8 aralığında pH değeri değiştirilerek deneyler yapılmış, çözelti pH'ı deney başlangıcında ayarlanmış ve deney sırasında kontrol edilmemiştir. Deneyler sonucunda pH değerinin etkisi araştırılmıştır. Değişim Şekil 5.17. ve Şekil 5.18.'de ki gibi olmuştur. Yaklaşık 1 pH'lık bir azalma reaksiyon süresine bağlı olarak deney sonunda gözlenmiştir.



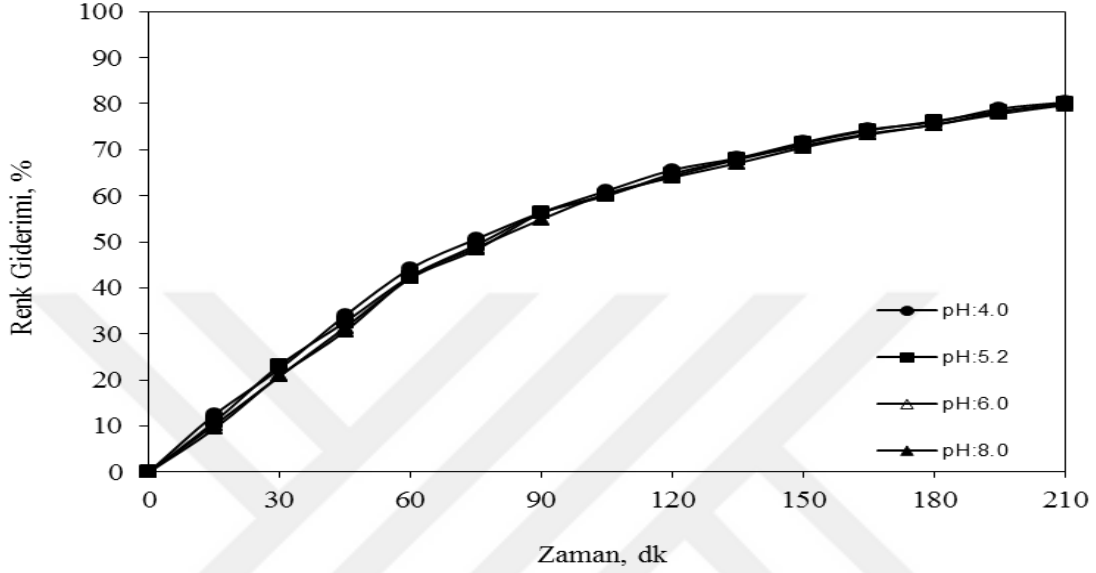
**Şekil 5.17.** Reactive Red 195 boyar maddesinin renk giderimine başlangıç pH değerinin etkisi ( 100 ppm RR195, 3 g/L TiO<sub>2</sub>, 4 L/dk hava hızı, 90 W UV-C lamba, 1000 rpm karıştırma hızı)



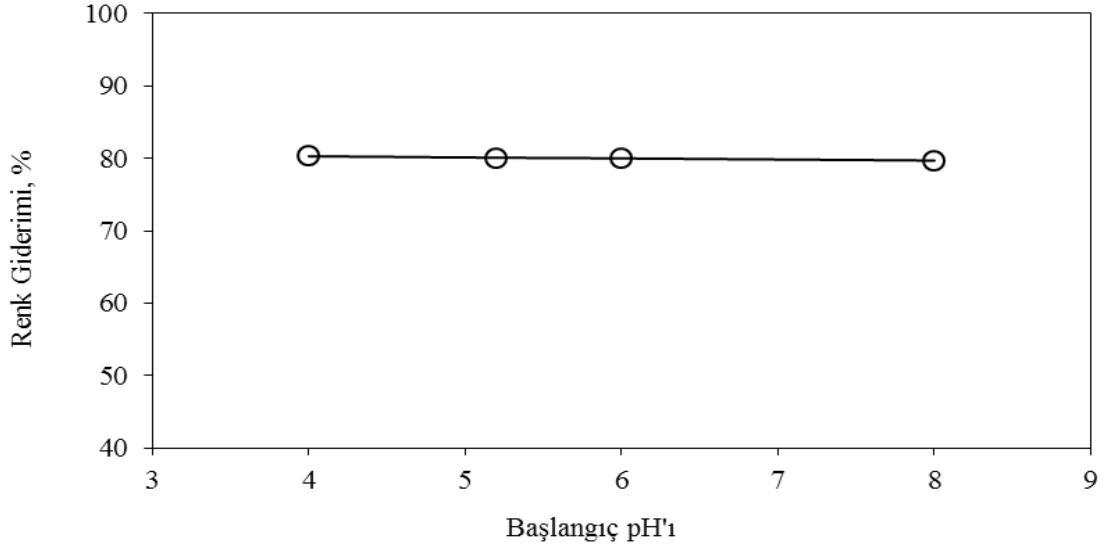
**Şekil 5.18.** Farklı pH değerlerinin Reactive Red 195 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi ( 100 ppm RR195, 3 g/L TiO<sub>2</sub>, 4 L/dk hava hızı, 90 W UV-C lamba, 1000 rpm karıştırma hızı)

Reactive Black 5 boyar maddesi içinse 50 ppm konsantrasyonunda, 3 g/L katalizör yükünde, 4 L/dk hava akış hızında, 90 W UV-C lamba kullanılarak, 1000 rpm karıştırma hızında ve pH:4-pH:8 aralığında pH değeri değiştirilerek deneyler yapılmış, çözelti pH'ı

deney başlangıcında ayarlanmış ve deney sırasında kontrol edilmemiştir. Deneyler sonucunda pH değerinin etkisi araştırılmıştır. Değişim Şekil 5.19. ve Şekil 5.20.'de ki gibi olmuştur. Yaklaşık 1 pH'lık bir azalma reaksiyon süresine bağlı olarak deney sonunda gözlenmiştir.



**Şekil 5.19.** Reactive Black 5 boyar maddesinin renk giderimine başlangıç pH değerinin etkisi ( 50 ppm RB5, 3 g/L TiO<sub>2</sub>, 4 L/dk hava hızı, 90 W UV-C lamba, 1000 rpm karıştırma hızı)



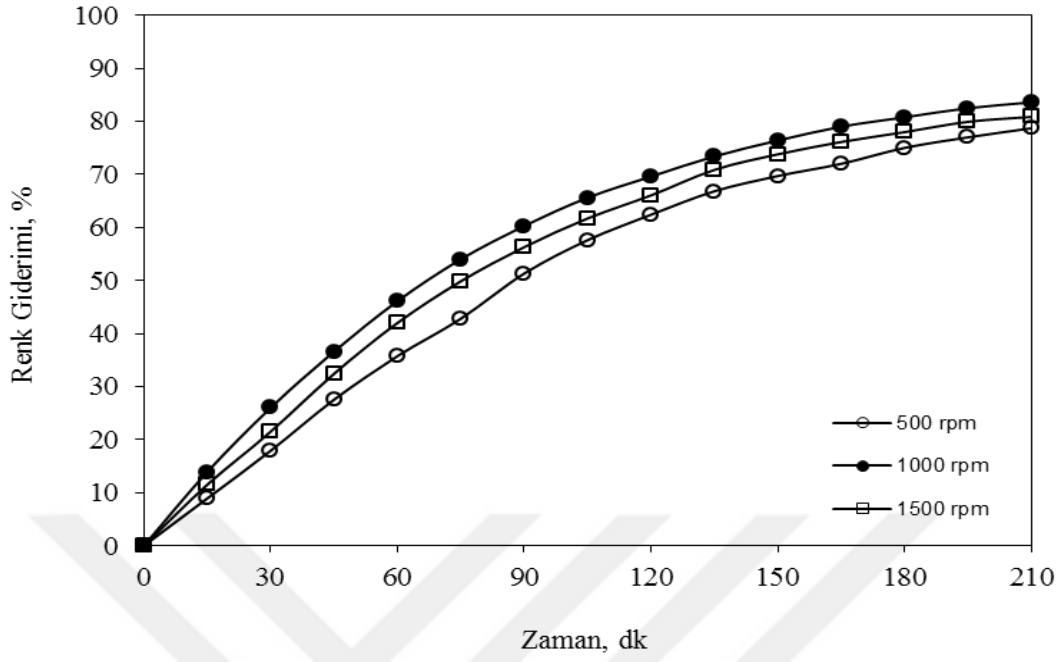
**Şekil 5.20.** Farklı pH değerlerinin Reactive Black 5 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi ( 50 ppm RB5, 3 g/L TiO<sub>2</sub>, 4 L/dk hava hızı, 90 W UV-C lamba, 1000 rpm karıştırma hızı)

Oksidasyona pH etkisi literatürde kapsamlı olarak incelenmiştir. Ancak az sayıda çalışma pH etkisini UV ışığı altında ki boya molekülü için değerlendirmiştir (Khattab ve ark., 2012; Dostanic ve ark., 2013). Katalizörün etkinliğini ve parçacık yüzeyinde gerçekleşen fotokatalitik tepkimeyi, çözeltinin pH değerinin etkilediğine dair çalışmalar yapılmıştır (Neppolian ve ark., 2002b). Bu çalışmada doğal çözelti pH değeri yakınlarındaki 4 farklı değerde inceleme yapılarak adsorpsiyon olayının var olup olmadığı incelenmiştir. Reaksiyon başlangıcında az da olsa görülen adsorpsiyon işlemi deney sonunda gözlenmemiştir. pH artışının renk giderim verimine herhangi bir etkisi bulunmamaktadır.

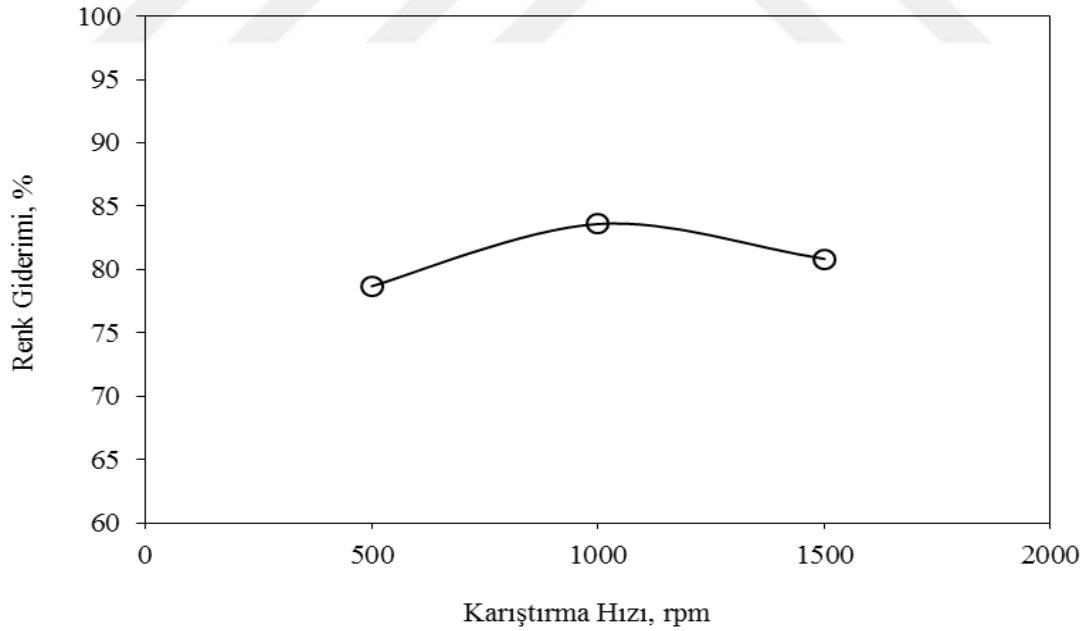
#### **5.1.6. Karıştırma Hızının Giderime Etkisi**

Reactive Red 195 ve Reactive Black 5 boyar maddelerinin giderimine karıştırma hızının etkisi incelenmiştir. Reactive Red 195 için 100 ppm boya konsantrasyonunda, 3 g/L katalizör yükünde, 90 W UV-C lamba kullanılarak, 4 L/dk hava akış hızında ve 500 rpm, 1000 rpm, 1500 rpm olmak üzere farklı karıştırma hızlarında deneyler yapılmıştır. Reactive Black 5 için ise 50 ppm boya konsantrasyonunda, 3 g/L katalizör yükünde, 90 W UV-C lamba kullanılarak, 4 L/dk hava akış hızında ve 500 rpm, 1000 rpm, 1500 rpm olmak üzere farklı karıştırma hızlarında deneyler yapılmıştır.

Sonuç olarak Şekil 5.21. , Şekil 5.22. , Şekil 5.23. ve Şekil 5.24.'te görüldüğü gibi karıştırma hızı arttıkça boya çözeltisi içindeki katalizörün homojen dağılımı arttığı için renk giderimi de artmıştır. 500 rpm'de homojen bir karışım sağlanamadığından, 1500 rpm'de de hızlı karıştırmadan dolayı katalizör partikülleri topaklaşarak ölü bölgeler meydana getirdiğinden iki boyar madde için de en yüksek verim 1000 rpm karıştırma hızında elde edilmiştir.

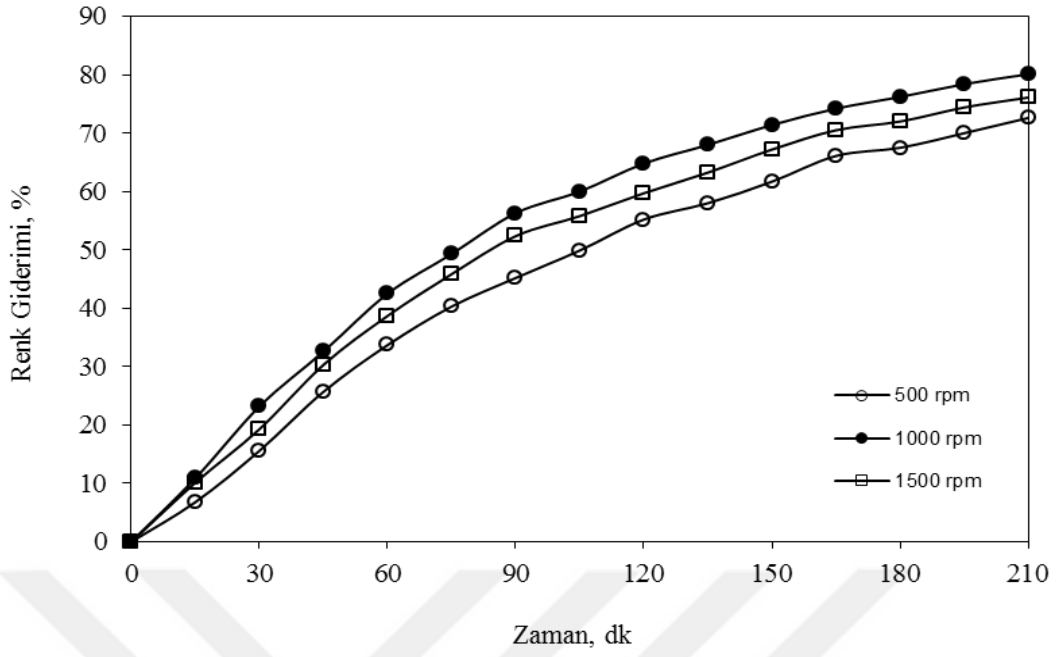


**Şekil 5.21.** Reactive Red 195 boyar maddesinin renk giderimine karıştırma hızının etkisi  
(100 ppm RR195, 3 g/L TiO<sub>2</sub>, 4 L/dk hava hızı, 90 W UV-C lamba)

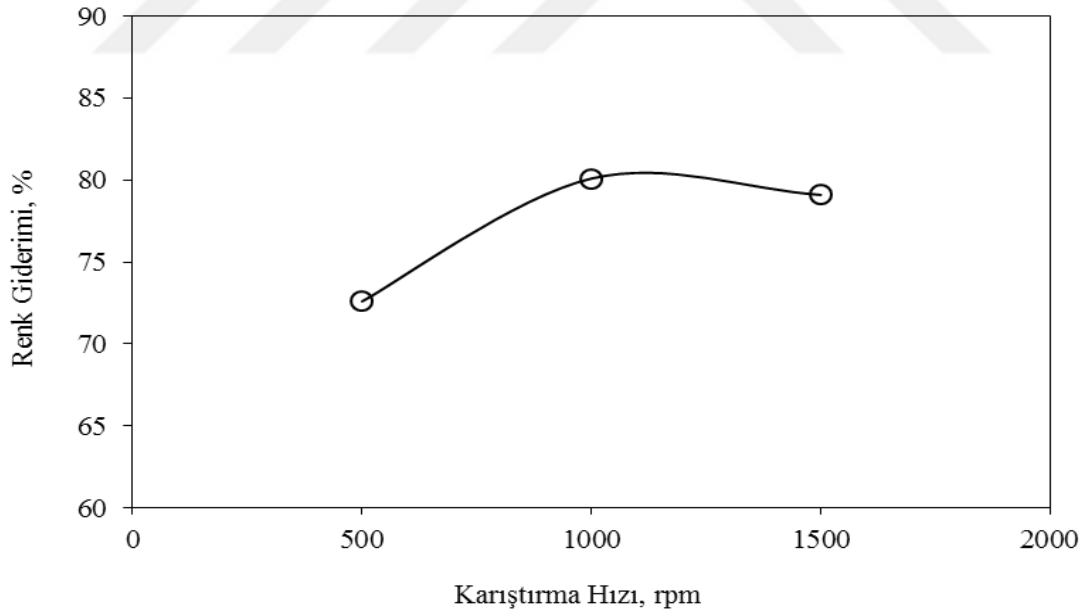


**Şekil 5.22.** Farklı karıştırma hızlarının Reactive Red 195 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi  
(100 ppm RR195, 3 g/L TiO<sub>2</sub>, 4 L/dk hava hızı, 90 W UV-C lamba)





**Şekil 5.23.** Reactive Black 5 boyar maddesinin renk giderimine karıştırma hızının etkisi  
(50 ppm RB5, 3 g/L TiO<sub>2</sub>, 4 L/dk hava hızı, 90 W UV-C lamba)



**Şekil 5.24.** Farklı karıştırma hızlarının Reactive Black 5 boyar maddesinin % renk giderimine etkisi  
(50 ppm RB5, 3 g/L TiO<sub>2</sub>, 4 L/dk hava hızı, 90 W UV-C lamba)

## 6. GENEL SONUÇ ve ÖNERİLER

Günümüzde kullanımı gün geçtikçe artan ileri oksidasyon prosesleri, yüksek oksidasyon kapasitesine sahip hidroksil radikallerini üreterek ortamda bulunan organik ve inorganik maddeleri parçalar. Bu prosesin çeşitli avantajları bulunmaktadır.

Oksidasyon reaksiyonları neticesinde kirleticiler maddelerin, su ve karbondioksit gibi zararsız formlara kadar degradasyonu sağlandığı için elde edilen verim diğer yöntemlere göre oldukça yüksektir. Geleneksel arıtım yöntemlerinde karşılaşılan çamur üretimi, üretilen çamurun bertaraf sorunu ve bu sebeple artan maliyet bu proseslerde minimum düzeydedir. Hidroksil radikalın kirleticiler ile reaksiyonu, biyolojik degradasyon başta olmak üzere birçok prosese göre oldukça kısa sürede gerçekleşir. Kirleticilerin giderimi yapılırken zamandan tasarruf edilmektedir. İleri oksidasyon prosesleri işletme içerisinde daha az alana ihtiyaç duyduğundan arıtım tesisi için gerekli olan harcamaları azaltmaktadır. Atık suda bulunan kirlilik sebebi maddelerin bu yöntemle verimli bir şekilde giderimi sonucu oluşan su, işletme için yeni su kaynağı olarak kullanılabilecek ve işletme için gerekli su maliyeti azalacaktır.

Bu çalışmada RB5 ve RR195 boyar maddelerinin fotokatalitik oksidasyonla renk giderimi, bu giderime etki eden parametreler ile optimum çalışma koşulları incelenmiştir.

Bu proseste optimum katalizör yük miktarı 3 g/L olarak belirlenmiştir. Optimum katalizör yük değerine kadar katalizör miktarındaki ufak bir artış bile boyar maddenin bozunma oranında belirgin bir artışa sebep olmuştur. Fakat katalizör miktarı 3 g/L'yi geçtiği zaman  $TiO_2$  partiküllerinin birleşmesi sonucu aktif bölgeler azalır ve bulanıklığa sebep olur. Bunun sonucunda katalizör parçacıkları ile ışık arasında gerçekleşen reaksiyonda ışığın absorpsiyonu azalır ve katalizör tanecikleri kümeleşmeye başlayarak sıvı/katı temas yüzeyini küçültüp oksidasyon hızını etkiler.

UV lamba şiddetinin etkisinin incelenmesi sonucunda ise artan ışık şiddetiyle birlikte dalga boyunun yüksek enerji etkisinden dolayı boyar maddelerin parçalanması artmış ve bunun sonucunda da renk giderim verimi artmıştır.

Fotokatalitik oksidasyona başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi incelendiğinde boya konsantrasyonu arttıkça ters orantılı olarak renk giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Boya konsantrasyonu arttıkça katalizör yüzeyinde bulunan aktif bölgeler boya molekülleriyle dolmuştur ve bunun neticesinde hidroksil radikalının üretimi azalmıştır. Ayrıca boya konsantrasyonu arttıkça katalizör yüzeyine daha az ışık ulaştığı

için hidroksil radikalinin üretimi dŖmektedir. Buna bağlı olarak hidroksil radikali azaldığı için renk giderim verimi de dŖmektedir.

Proseste incelenen bir baŖka parametre ise boyar madde giderimine hava akıŖ hızının etkisidir. Sonuçlar hava akıŖ hızı arttıa renk gideriminin arttığını gstermiŖtir. Fotokatalitik proses de O<sub>2</sub>, elektron-boŖluk çiftinin tekrar birleŖmesini engellemek için elektronları tutar ve daha fazla hidroksil radikali meydana getirerek renk giderimini arttırır.

Boyar madde giderimine karıŖtırma hızının etkisi de incelenen bir diğer parametredir. KarıŖtırma hızı arttıa boya çözeltisi içindeki katalizörün homojen dağılımı arttığı için renk giderimi de artmıŖtır.

İncelenen bir diğer parametre de pH deėiŖiminin renk giderimine olan etkisidir. Yapılan alıŖmalarda pH deėiŖiminin giderime herhangi bir etkisinin bulunmadığı grlmŖtir.

## 6.1. neriler

- ✓ IŖıma kaynağından daha etkin faydalanacak Ŗekilde reaktörün tasarlanması ve renk giderim veriminin incelenmesi
- ✓ IŖıma kaynağı olarak farklı aydınlatma sistemi veya gneŖ ıŖıėı kullanarak elde edilecek verimin incelenmesi
- ✓ TiO<sub>2</sub> katalizörünün yerine farklı katalizör (ZnO, ZnS gibi) veya katalizör karıŖımı kullanımının renk giderim verimi üzerine etkisinin incelenmesi
- ✓ Katalizör taneciklerinin birleŖip topaklaŖmasını engellemek amacıyla sirkülasyonun daha verimli sağlandığı reaktör tasarımının yapılması
- ✓ Fotokatalitik oksidasyon sırasında kullanılan katalizörün etkinliğini kaybetmeden tekrar kullanılabilmesi için geri kazanım alıŖmalarının yapılması
- ✓ Proses de sıcaklığın, fotokatalitik oksidasyon üzerine etkisi araŖtırılarak verimin arttırılması yönünde alıŖmaların yapılması
- ✓ Daha yüksek konsantrasyonlardaki gerçek bir tekstil endüstrisi atık suyuna heterojen fotokatalitik oksidasyon prosesi uygulanarak renk giderim veriminin araŖtırılması
- ✓ Farklı kimyasal yapılara sahip iki boyar madde karıŖımına heterojen fotokatalitik oksidasyon prosesi uygulanarak renk giderim veriminin incelenmesi, benzer alıŖmalar için önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

- Ahmed, S., Rasul, MG., Brown, R., Hashib, MA.,** Influence of Parameters on the Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Pesticides and Phenolic Contaminants in Wastewater: A Short Review. *J. Environ Manage*, 92, 311-330, 2011.
- Aksakal, O., Uzun, H.,** Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies of the Biosorption of Textile Dye (Reactive Red 195) onto *Pinus Sylvestris* L., *J. Hazard. Mater.*, 181, 666-672, 2010.
- Aksu, Z., Tezer, S.,** Biosorption of Reactive Dyes on the Green Alga *Chlorella Vulgaris*, *Process Biochem.*, 40, 1347–1361, 2005.
- Akyol, A., Yatmaz, H.C., Bayramoğlu, M.,** Photocatalytic Decolorization of Remazol Red RR in Aqueous ZnO Suspensions, *Applied Catalysis B-Environ.*, 54, 19-24, 2004.
- Akyol, A., Bayramoğlu, M.,** Photocatalytic Degradation of Remazol Red F3B Using ZnO Catalyst, *Journal of Hazardous Materials B124*, 241-246, 2005.
- Al-Kdasi, A., İdris, A., Saed, K., Guan, C.T.,** Treatment of Textile Wastewater by Advanced Oxidation Processes- A Review, *Global Nest: The Int. J.*, 6(3), 222-230, 2004.
- Anjaneyulu, Y., Chary, N.S., Raj, D.S.S.,** Decolourization of Industrial Effluents Available Methods and Emerging Technologies a Review, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 4, 245-273, 2005.
- Arslan, I., Balcioğlu, I.A.,** Effect of Common Reactive Dye Auxiliaries on the Ozonation of Vinylsulphone and Aminochlorotriazine Containing Dyehouse Effluents, *Desalination*, 130, 61-71, 2000.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R.,** Microbial Decolorization of Textile Dye Containing Effluents: A Review, *Bioresour. Technol.*, 58, 217-227, 1996.
- Başer, I., İnancı, Y.,** Boyar Madde Kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, 47-52, 1990.
- Bhuptawata, H., Folkardb, G.K., Chaudhari, S.,** Innovative Physico-chemical Treatment of Wastewater Incorporating *Moringa Oleifera* Seed Coagulant, *J. Hazard. Mater.*, 142, 477-482, 2007.
- Bojinova, A., Kralchevska, R., Poullos, I., Dushkin, C.,** Anatase/rutile TiO<sub>2</sub> Composites: Influence of the Mixing Ratio on the Photocatalytic Degradation of Malachite Green and Orange 2 in Slurry, *Mater. Chem. Phys.*, 106, 187-192, 2007.

- Bolduc, L., Anderson, W.A.,** Enhancement of the Biodegradability of Model Wastewater Containing Recalcitrant or Inhibitory Chemical Compounds by Photocatalytic Pre-oxidation, *Biodegradation*, 8, 237-249, 1997.
- Chatterjee, D., Dasgupta S.,** Visible Light Induced Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants, *Journal of Photochemistry and Photobiology C:Photochemistry Reviews*, 6, 186-205, 2005.
- Chinwetkitvanich, S., Tuntoolvest, M., Panswad, T.,** Anaerobic Decolorisation of Reactive Dye bath Effluents by a Two Stage UASB System with Tapioca as a Co-Substrate, *Water Research*, 34 (8), 2223-2232, 2000.
- Chung, K.T., Stevens, S.E.J., Cerniglia, C.E.,** The Reduction of Azo Dyes by the Intestinal Microflora, *Critical Reviews in Microbiology*, 18, 175-197, 1992.
- Chung, K.T., Stevens, S.E.J.,** Degradation of Azo Dyes by Environmental Microorganisms and Helminths., *Environmental Toxicology and Chemistry*, 54, 435-441, 1993.
- Cooper, P.,** Removing Color from Dye House Wastewaters a Critical Review of Technology Available, *J. Soc. Dye Colour*, 109, 97-100, 1993.
- Damodar, R.A., You, S.J.,** Performance of an Integrated Membrane Photocatalytic Reactor for the Removal of Reactive Black 5, *Sep. Purif. Technol.*, 71, 44-49, 2010.
- Daneshvar, N., Rabbani, M., Modirshahla, N., Behnajady, M.A.,** Photooxidative Degradation of Acid Red 27 in Tubular Continuous-flow Photoreactor: Influence of Operational Parameters and Mineralization Products, 155-160, 2005.
- Danwittayakul, S., Jaisai, M., Dutta, J.,** Efficient Solar Photocatalytic Degradation of Textile Wastewater Using ZnO/ZTO Composites, *Appl. Catal. B-Environ.*, 163, 1-8, 2015.
- Dizge, N., Aydinler, C., Demirbaş, E., Kobya, M., Kara., S.,** Adsorption of Reactive Dyes from Aqueous Solutions by Fly Ash: Kinetic and Equilibrium Studies, *J. Hazard. Mater.*, 150, 737-746, 2008.
- Dos Santos, A.B., Cervantes, F.J., Van Lier, J.B.,** Review Paper on Current Technologies for Decolourisation of Textile Wastewaters Perspectives for Anaerobic Biotechnology, *Bioresearch Technology*, 98, 2369-2385, 2007.
- Dostanic, J., Ljiljana Rozic DL., Petrovic S., Mijin D., Jovanovic, DM.,** Photocatalytic Degradation of Azo Pyridon Dye: Optimization Using Response Surface Methodology, *Desal Water Treat.*, 51, 2802-2812, 2013.

**Dulman, V., Cucu-Man, S.M.,** Sorption of Some Textile Dyes by Beech Wood Sawdust, *J. Hazard. Mater.*, 162, 1457-1464, 2009.

**Fathy, A.M., Farah, J.Y., Ghaly, M.Y.,** Effect of Catalyst Type and Dose on Solar Photocatalytic Oxidation for the Degradation of Zenafix Yellow Reactive Dye Aqueous Solution, *Afinidad*, 63 (524), 308-314, 2006.

**Forgacs, E., Cserhati, T., Oros, G.,** Removal of Synthetic Dyes from Wastewater: A Review, *Environ. Int.*, 30, 953-971, 2004.

**Ge, J., Qu, J.,** Ultrasonic Irradiation Enhanced Degradation of Azo Dye on  $\text{MnO}_2$ , *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 133-140, 2004.

**Ghaly, M.Y., Fathy, A.M., Farah, J.Y.,** Enhancement of Decolorization Rate and COD Removal from Dyes Containing Wastewater by the Addition of Hydrogen Peroxide Under Solar Photocatalytic Oxidation, *Desalination*, 217, 74-84, 2007.

**Ghoreishi, S.M., Haghighi, R.,** Chemical Catalytic Reaction and Biological Oxidation for Treatment of Non-biodegradable Textile Effluent, *Chem. Eng. J.*, 95, 163-169, 2003.

**Gimeno, O., Carbajo, M., Lopez, M.J., Melero, J.A., Beltran, F., Rivas, F.J.,** Photocatalytic Promoted Oxidation of Phenolic Mixtures: An Insight into the Operating and Mechanistic Aspects, *Water Res.*, 41, 4672, 4684, 2007.

**Goharshadi, E.K., Hadadian, M., Karimi, M., Toupkanloo, H.A.,** Photocatalytic Degradation of Reactive Black 5 Azo Dye by Zinc Sulfide Quantum Dots Prepared by a Sonochemical Method, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16, 1109-1116, 2013.

**Gogate, P.R., Pandit, A.B.,** A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment: Oxidation Technologies at Ambient Conditions, *Adv. Environ. Res.*, 8, 501-551, 2004a.

**Gogate, P.R., Pandit, A.B.,** A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment: Hybrid Methods. *Adv. Environ. Res.*, 8, 553-597, 2004b.

**Gong, R.M., Li, M., Yang, C., Sun, Y.Z., Chen, J.,** Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solution by Adsorption on Peanut Hull, *J. Hazard. Mater.*, 121, 247-250, 2005.

**Gouvea, C.A.K., Wypych, F., Moraes, S.G., Duran, N., Nagata, N., Peralta-Zamora, P.,** Semiconductor-assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes in Aqueous Solution, *Chemosphere*, 40, 433-440, 2000.

**Guettai, N., Amar, H.A.,** Photocatalytic Oxidation of Methyl Orange in Presence of Titanium Dioxide in Aqueous Suspension, Part I: Parametric Study, *Desalination*, 185, 427-437, 2005a.

**Guettai, N., Amar, H.A.,** Photocatalytic Oxidation of Methyl Orange in Presence of Titanium Dioxide in Aqueous Suspension, Part II: Kinetics Study, *Desalination*, 185, 439-448, 2005b.

**Gültekin, C.B.,** Temel Terbiye Ders Notu, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, Tekstil Eğitimi Bölümü, 2006.

**Habibi, M.H., Hassanzadeh, A., Mahdavi, S.,** The Effect of Operational Parameters on the Photocatalytic Degradation of Three Textile Azo Dyes in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 172, 89-96, 2005.

**Hai, F.I., Yamamoto, K., Fukushi, K.,** Hybrid Treatment Systems for Dye Wastewater, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37, 315-377, 2007.

**Herrmann, J.M.,** Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants, *Catalysis Today*, 53, 115-129, 1999.

**IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control),** Reference Document on Best Available Techniques in Textile Industry, July, 2003.

**İşık, M., Sponza, D.T.,** Decolorization of Azo Dyes Under Batch Anaerobic and Sequential Anaerobic-Aerobic Conditions, *Journal of Environmental Science and Health, Part a Toxic-Hazard. Substances and Environmental Engineering*, 39, 1107-1127, 2004.

**İşık, M., Sponza, D.T.,** Substrate Removal Kinetics in an Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor Decolorising Simulated Textile Wastewater, *Process Biochemistry*, 40, 1189-1198, 2005.

**İnce, N.H., Gönenç, D.T.,** Treatability of a Textile Azo Dye by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Environ. Technol.*, 18, 179, 1997.

**İnce, N.H., Tezcanlı, G.,** Reactive Dyestuff Degradation by Combined Sonolysis and Ozonation, *Dyes and Pigments*, 49, 145, 2001.

**İnce, N.H., Tezcanlı, G., Belen, R.K., Apikyan, I.G.,** Ultrasound as a Catalyzer of Aqueous Reaction Systems: the State of the Art and Environmental Applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 29, 3, 167-176, 2001.

**İsmail, L.F.M., Emara, M.M., El-Moselhy, M.M., Maziad, N.A., Hussein, O.K.,** Silica Coating and Photocatalytic Activities of ZnO Nanoparticles: Effect of Operational

Parameters and Kinetic Study, *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 131, 158-168, 2014.

**Kansal, S.K., Singh, M., Sud, D.,** Studies on Photodegradation of Two Commercial Dyes in Aqueous Phase Using Different Photocatalysts, *J. Hazard. Mater.*, 141, 581-590, 2007.

**Kansal, S.K., Singh, M., Sud, D.,** Studies on  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  Photocatalysed Degradation of Lignin, *Journal of Hazardous Materials*, 153 (1-2), 412-417, 2008.

**Kant, R.,** Textile Dyeing Industry an Environmental Hazard., *Natur. Sci.*, 4, 22-26, 2012

**Karaoğlu, M.H., Doğan, M., Alkan, M.,** Removal of Cationic Dyes by Kaolinite, Microporous and Mesoporous Materials, 122, 20-27, 2009.

**Karaoğlu, M.H., Uğurlu, M.,** Studies on  $\text{UV}/\text{NaOCl}/\text{TiO}_2/\text{Sep}$  Photocatalysed Degradation of Reactive Red 195, *Journal of Hazardous Materials*, 174, 864-871, 2010.

**Kazeminezhad, I., Sadollahkhani, A.,** Photocatalytic Degradation of Eriochrome Black-T Dye Using  $\text{ZnO}$  Nanoparticles, *Mater Lett*, 120, 267-270, 2014.

**Keskinkan, O., Göksu, M.Z.L., Başbüyük, M., Forster, C.F.,** Heavy Metal Adsorption Properties of Submerged Aquatic Plant (*Ceratophyllum Demersum*), *Bioresource Technology*, 92, 197-200, 2004.

**Khattab, I.A. et al.,** Photocatalytic Degradation of Azo Dye Reactive Red 15 Over Synthesized titanium and zinc oxides Photocatalysts: A Comparative Study, *Desalination and Water Treatment.*, 48, 120-129, 2012.

**Kim, T.H., Park, C., Kim, S.,** Water Recycling from Desalination and Purification Process of Reactive Dye Manufacturing Industry by Combined Membrane Filtration, *J. Clean Prod.*, 13, 779-786, 2005.

**Kocaer, F.O., Alkan, U.,** Boyar Madde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtım Alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, 2002.

**Kommineni, S., Zoeckler, J., Stocking, A., Liang, S., Flores, A., Kavanaugh, M.,** Advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials*, 18, 111-207, 2000.

**Konstantinou, I.K., Albanis, T.A.,**  $\text{TiO}_2$ -assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations- A Review, *Appl. Catal. B: Environ.*, 49, 1-14, 2004.

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



- Koyuncu, I.**, Influence of Dyes, Salts and Auxiliary Chemicals on the Nanofiltration of Reactive Dye Baths: Experimental Observations and Model Verification, *Desalination*, 154 (3), 79-88, 2003.
- Kumar, M.N.V.R., Sridhar,T.R., Bhavani, K.D., Dutta, P.K.**, Trends in Colour Removal in Textile Mill Effluents,*Colourage*,40, 25–34, 1998.
- Kuşvuran E., Gülnaz O., Irmak S., Atanur O. M., Yavuz H. İ., Erbatur O.**, Comparison of Several Advanced Oxidation Processes for the Decolorization of Reactive Red 120 Azo Dye in Aqueous Solution, *Journal of Hazardous Materials*, 109 (1-3), 85-93, 2004.
- Laohaprapanon, S., Matahum, J., Tayo, L., You, S.J.**, Photodegradation of Reactive Black 5 in a ZnO/UV Slurry Membrane Reactor, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 49, 136-141, 2015.
- Lathasree, S., Nageswara Rao, A., Sivasankar, B., Sadasivam, V., Rengaraj, K.**, Heterogenous Photocatalytic Mineralisation of Phenols in Aqueous Solutions, *J. Mol. Catal. A:Chem.*, 223, 101-105, 2004.
- Lau, W.J., İsmail, A.F.**, Polymetric Nanofiltration Membranes for Textile Dye Wastewater Treatment: Preparation, Performance Evaluation, Transport Modelling and Fouling Control: A Review. *Desalination*, 245, 321-348, 2009.
- Lee, J.W., Choi, S.P., Thiruvenkatachari, R., Shim, W.G., Moon, H.**, Evaluation of the Performance of Adsorption and Coagulation Processes for the Maximum Removal of Reactive Dyes, *Dyes Pigments*, 69, 196-203, 2006.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M.**, Photochemical Processes for Water Treatment, *Chemical Reviews*, 93, 671-698, 1993.
- Li, D., Tong, Y., Huang, J., Ding, L., Zhong, Y., Zeng, D., Yan, P.**, First Observation of Tetranitro Iron (II) Phthalocyanine Catalyzed Oxidation of Phenolic Pollutant Assisted with 4-aminoantipyrine Using Dioxygen as Oxidant, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 345, 108-116, 2011.
- Liu, C.C., Hsieh, Y.H., Lai, P.F., Li, C.H., Kao, L.**, Photodegradation Treatment of Azo Dye Wastewater by UV/TiO<sub>2</sub> Process, *Dyes and Pigments*, 68, 191-195, 2006.
- Lizama, C., Freer, J., Baeza, J., Mansilla, H.D.**, Optimized Photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO<sub>2</sub> and ZnO Suspensions, *Catal. Today*, 76, 235-246, 2002.

**Mahmoodi, N.M., Arami, M.,** Modeling and Sensitivity Analysis of Dyes Adsorption onto Natural Adsorbent from Colored Textile Wastewater, *J. Appl. Polym. Sci.*, 109, 4043-4048, 2008.

**Mansilla, H.D., Villaseñor, J., Maturana, G., Baeza, J., Freer, J., Duran, N.,** ZnO-Catalyzed Photodegradation of Kraft Black Liquor, *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry* 78, 267-273, 1994.

**Meshko, V., Markorska, L., Mincheva, M., Rodrigues, A. E.,** Adsorption of Basic Dyes on Granular Activated Carbon and Natural Zeolite, *Water Research*, 35 (14), 3357-3366, 2001.

**Moghaddam, S.S., Moghaddam, M.R.A., Arami, M.,** Coagulation/flocculation Process for Dye Removal Using Sludge from Water Treatment Plant: Optimization Through Response Surface Methodology, *J. Hazard. Mater.*, 175, 651- 657, 2010.

**Mohan, S.V., Rao, N.C., Prasad, K.K., Karthikeyan, J.,** Treatment of Simulated Reactive Yellow 22 (Azo) Dye Effluents Using *Spirogyra* Species, *Waste Manage*, 22, 575-582, 2002.

**Mohorcic, M., Teodorovic, S., Golob, V., Friedrich, J.,** Fungal and Enzymatic Decolourisation of Artificial Textile Dye Baths, *Chemosphere*, 63, 1709-1717, 2000.

**Mostafa, Y., Nassar, I.S., Ahmed, I.S.,** *Spectrochim. Acta A* 131, 329-334, 2014.

**Mozia, S.,** Photocatalytic Membrane Reactors in Water and Wastewater Treatment, *Sep. Purif. Technol.*, 73, 71-91, 2010.

**Munoz, R., Guieysse, B.,** Algal-bacterial Processes for the Treatment of Hazardous Contaminants: A Review, *Water Res.*, 40, 2799-2815, 2006.

**Muruganandham, M., Swaminathan, M.,** Photocatalytic Decolourisation and Degradation of Reactive Orange 4 by TiO<sub>2</sub>-UV Process, *Dyes and Pigm.*, 68, 133-142, 2006.

**Muruganandham, M., Sobana, N., Swaminathan, M.,** Solar Assisted Photocatalytic and Photochemical Degradation of Reactive Black 5, *J. Hazard. Mater.*, 137 (3), 1371-1376, 2006.

**Nataraj, S.K., Hosamani, K.M., Aminabhavi, T.M.,** Nanofiltration and Reverse Osmosis Thin Film Composite Membrane Module for the Removal of Dye and Salts from the Simulated Mixtures, *Desalination*, 249, 12-17, 2009.

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

**Neppolian, B., Choi, H.C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Murugesan, V.,** Solar/UV-induced Photocatalytic Degradation of Three Commercial Textile Dyes, *J. Hazard. Mater.*, B 89, 303-317, 2002a.

**Neppolian, B., Choi, H.C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Murugesan, V.,** Solar Light Induced and TiO<sub>2</sub> Assisted Degradation of Textile Dye Reactive Blue 4, *Chemosphere*, 4, 1173-1181, 2002b.

**Nogueira, R.F.P., Silva, M.R.A., Trovo, A.G.,** Influence of the Iron Source on the Solar Photo-Fenton Degradation of Different Classes of Organic Compounds, *Solar Energy*, 79, 384-392, 2005.

**Ohnishi, H., Matsumura, M., Tsubomura, H., Iwasaki, M.,** Bleaching of Lignin Solution by a Photocatalyzed Reaction on Semiconductor Photocatalysts, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 28, 719-724, 1989.

**Oneill, C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Esteves, S., Wilcox, S.J.,** Anaerobic-Aerobic Biotreatment of Simulated Textile Effluent Containing Varied Ratios of Starch and Azo Dye, *Water Research*, 34 (8), 2355-2361, 2000a.

**Oneill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Wilcox, S.J.,** Azo Dye Degradation in an Anaerobic-Aerobic Treatment System Operating on Simulated Textile Effluent, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53, 249, 254, 2000b.

**Özcan, A., Öncü, E.M., Özcan, A.S.,** Adsorption of Acid Blue 193 from Aqueous Solutions onto Dedma-sepiolite, *Journal of Hazardous Materials*, 129, 244-252, 2006.

**Pandey, A., Singh, P., Lyengar, L.,** Bacterial Decolorization and Degradation of Azo Dyes, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 59, 73-84, 2007.

**Parsons, S.,** *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, 1, IWA Publishing, 2004.

**Perkins, W.S., Walsh, W.K., Reed, I.E., Namboodri, C.G.,** A Demonstration of Reuse of Spent Dyebath Water Following Color Removal with Ozone, *Textile Chemist and Colorist*, 28 (1), 31-37, 1995.

**Qu, D., Qiang, Z.M., Xiao, S.H., Liu, Q.X., Lei, Y.Q., Zhou, T.T.,** Degradation of Reactive Black 5 in a Submerged Photocatalytic Membrane Distillation Reactor with Microwave Electrodeless Lamps as Light Source, *Sep. Purif. Technol.*, 122, 54-59, 2014.

**Rao, A.N., Sivasankar, B., Sadasivam, V.,** Photo-oxidative Degradation of an Azo Dye Direct Red 31 in the Presence of ZnS Catalyst, *Indian Journal of Chemistry Section A* 49, 901-905, 2010.

**Rasoulifard, M.H., Mohammadi, S.M.M.D., Heidari, A., Shahverdizadeh, G.H.,** Photocatalytic Degradation of Acid Red 14 from Contaminated Water Using Immobilized TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on Glass Beads Activated by UV/Peroxydisulfate, *Desalin. Water Treat.*, 52, 5479-5484, 2014.

**Rauf, M.A., Meetani, M.A., Hisaindee, S.,** An Overview on the Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in the Presence of TiO<sub>2</sub> doped with Selective Transition Metals, *Desalination* 276, 13-27, 2011.

**Robertson, P.K.J.,** Semiconductor Photocatalysis: An Environmentally Acceptable Alternative Production Technique and Effluent Treatment Process, *J. Cleaner Prod.*, 4 (3-4), 203-212, 1996.

**Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P.,** Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255, 2001.

**Rozzi, A., Antonelli, M., Arcari, M.,** Membrane Treatment of Secondary Textile Effluents for Direct Reuse, *Water Science and Technology*, 40 (4-5), 409-416, 1999.

**Saqib, M., Muneer, M.,** Semiconductor Mediated Photocatalysed Degradation of Ananthraquinone Dye, Remazol Brilliant Blue R Under Sunlight and Artificial Light Source, *Dyes Pigments*, 53, 237-249, 2002.

**Saqib, M., Muneer, M.,** TiO<sub>2</sub>-mediated Photocatalytic Degradation of Triphenylmethane Dye (gentian violet) in Aqueous Suspensions, *Dyes Pigments*, 56, 37-49, 2003.

**Sewekow, U.,** Treatment of Reactive Dye Effluents With Hydrogen Peroxide/Iron(II) Sulphate, *Melliand Textilberichte*, 74, 153-156, 1993.

**Sharma, M., Jain, T., Singh, S., Pandey, O.P.,** Photocatalytic Degradation of Organic Dyes Under UV-Visible Light Using Capped ZnS Nanoparticles, *Solar Energy*, 86, 626-633, 2012.

**Shaul, G.M., Holdsworth, T.J., Dempsey, C.R., Dostall, K.A.,** Fate of Water Soluble Azo Dyes in the Activated Sludge Process, *Chemosphere*, 22, 107-119, 1991.

**Singh, K., Arora, S.,** Removal of Synthetic Textile Dyes from Wastewater: A Critical Review on Present Treatment Technologies, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 4, 807-878, 2011.

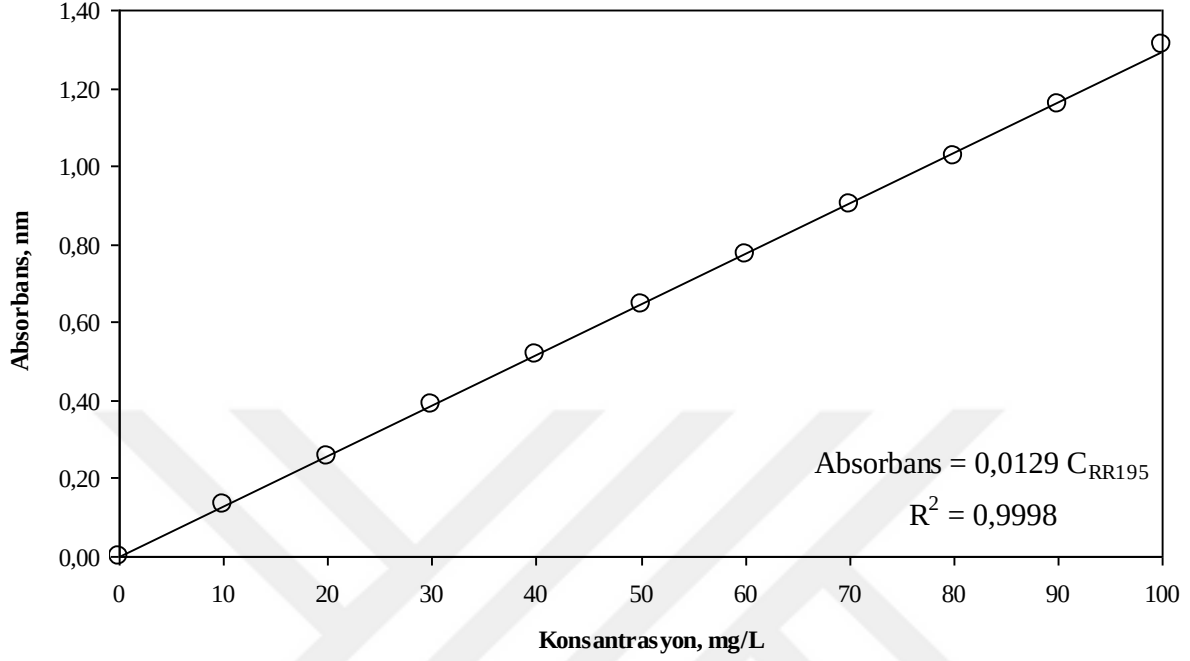
**Souza, R.R., Bresolin, I.T.L., Bioni, T.L., Gimenes, M.L., Dias Filho, B.P.,** The Performance of a Three-Phase Fluidized Bed Reactor in Treatment of Wastewater with High Organic Load, *Braz. J. Chem. Eng.*, 21 (2), 219-227, 2004.

- Standfford, U., Gray, K.A., Kamat, P.V.,** Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants: Halophenols and Related Model Compounds, HCR Advanced-Education Rev., Het. Chem. Rev., 3, 77-104, 1996.
- Stolz, A.,** Basic and Applied Aspects in the Microbial Degradation of Azo Dyes, Applied Microbiology and Biotechnology, 56 (1), 69-80, 2001.
- Strickland, A.F., Perkins, W.S.,** Decolorization of Continuous Dyeing Wastewater by Ozonation, Textile Chemist and Colorist, 27 (5), 11-15, 1995.
- Stylidi, M., Kondarides, D.I., Verykios, X.E.,** Pathways of Solar Lightinduced Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions, Appl. Catal. B: Environ., 40, 271-286, 2003.
- Supaka, N., Juntongjin, K., Damronglerd, S.,** Microbial Decolorization of Reactive Azo Dyes in a Sequential Anaerobic-Aerobic System, Journal of Chemical Engineering, 99, 169-176, 2004.
- Szygula, A., Guibal, E., Palacin, M.A., Ruiz, M., Sastre, A.M.,** Removal of an Anionic Dye (Acid Blue 92) by Coagulation-Flocculation Using Chitosan, Journal of Environmental Management, 90, 2979-2986, 2009.
- Tang, C., Chen, V.,** The Photocatalytic Degradation of Reactive Black 5 Using TiO<sub>2</sub>/UV in an Annular Photoreactor, Water Res., 38, 2775-2781, 2004.
- Toröz, İ., Altay, A., Turan, M., Kınacı, C., Demir, A.,** İstanbul'da Tekstil Endüstrisinin Atık Su Miktar ve Özellik Yönünden Değerlendirilmesi, İTÜ 6. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İstanbul, 29-35, 1998.
- Uğurlu, M., Gürses, A., Doğar, Ç.,** Adsorption Studies on the Treatment of Textile Dyeing Effluent by Activated Carbon Prepared from Olive Stone by ZnCl<sub>2</sub> Activation, Coloration Technology, 123, 106-114, 2007.
- Uğurlu, M., Karaoğlu, M.H.,** Removal of AOX, Total Nitrogen and Chlorinated Lignin from Bleached Kraft Mill Effluents by UV Oxidation in the Presence of Hydrogen Peroxide Utilizing TiO<sub>2</sub> as Photocatalyst, Environmental Science and Pollution Research, 16, 265-273, 2009.
- Verma, A.K., Dash, R.R., Bhunia, P.,** A Review on Chemical Coagulation/flocculation Technologies for Removal of Colour from Textile Wastewaters, Journal of Environmental Management, 93, 154-168, 2012.
- Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C.,** Adsorption of Congo Red by Three Australian Kaolins, Applied Clay Science, 43, 465-472, 2009.

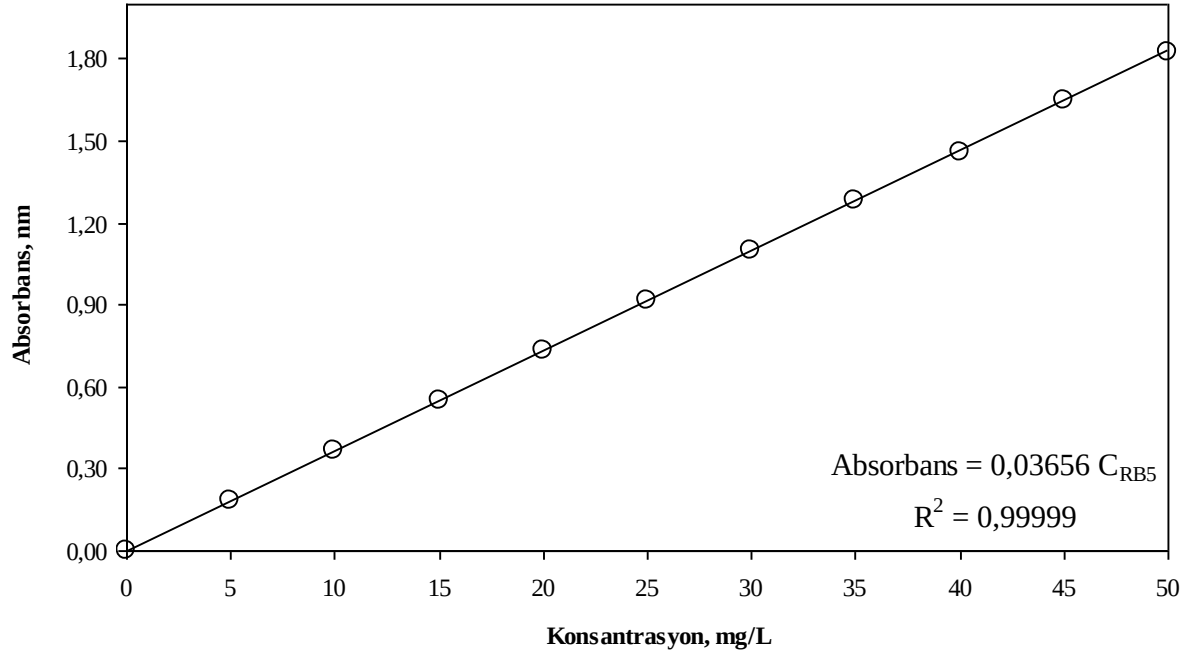
- Welham, A.**, The Theory of Dyeing, Journal of the Society of Dyers and Colourists, 116, 140-143, 2000.
- Willmott, N., Guthrie, J., Nelson, G.**, The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent, Journal of the Society of Dyers and Colorists, 114, 38-41, 1998.
- Yan, J., Yang, H., Tang, Y., Lu, Z., Zheng, S., Yao, M., Han, Y.**, Synthesis and Photocatalytic Activity of  $\text{CuY}_y\text{Fe}_{2-y}\text{O}_4\text{--CuCo}_2\text{O}_4$  nanocomposites for  $\text{H}_2$  Evolution Under Visible Light Irradiation, Renewable Energy, 34, 2399-2403, 2009.
- Yang, X.Y., Al-Duri, B.**, Application of Branched Pore Diffusion Model in the Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon, Chemical Engineering Journal, 83, 15-23, 2001.
- Yatmaz, H.C., Akyol, A., Bayramoğlu, M.**, Kinetics of the Photocatalytic Decolourization of an Azo-reactive Dye in Aqueous ZnO Suspensions, Ind. Eng. Chem. Res., 43, 6035-6039, 2004.
- Yazdanbakhsh, M., Tavakkoli, H., Hosseini, S.M.**, Characterization and Evaluation Catalytic Efficiency of  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_3$  Nanopowders in Removal of Reactive Blue 5 from Aqueous Solution, Desalination, 281, 388-395, 2011
- Yoo, E.S., Libra, J., Adrian, L.**, Mechanism of Decolorization of Azo Dyes in an Anaerobic Mixed Culture, Journal of Environment Engineering, 127, 844-849, 2001.
- Zahrim, A.Y., Tizaoui, C., Hilal, N.**, Evaluation of Several Commercial Synthetic Polymers as Flocculant Aids for Removal of Highly Concentrated C.I. Acid Black 210 Dye, Journal of Hazardous Materials, 182, 624-630, 2010.
- Zhou, G., Deng, J.**, Preparation and Photocatalytic Performance of Ag/ZnO Nanocomposites, Materials Science in Semiconductor Processing, 10, 90-96, 2007.

## EKLER

### EK-1 Kullanılan boyar maddeler için hazırlanan çalışma doğruları.



Şekil E.1.1. Reactive Red 195 boyar maddesinin çalışma doğrusu



Şekil E.1.2. Reactive Black 5 boyar maddesinin çalışma doğrusu

## ÖZGEÇMİŞ

23 Mart 1990 yılında Ankara’da doğdum. İlk ve Orta eğitimimi Malatya’da, Lise eğitimimi Elazığ’da tamamladım. 2008 yılında girdiğim Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden bölüm ikincisi olarak 2012 yılında mezun oldum. 2012 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında Yüksek Lisans eğitimime başladım.

