

**İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE
TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN VE TEKSTİL
ATIKSULARININ ARITILMASI**

Zeynep EREN

Doktora Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Yrd. Doç. Dr. Filiz Nuran ACAR (Danışman)
Prof. Dr. Nilsun H. İNCE (Eş Danışman)
2009
Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE TEKSTİL BOYAR
MADDELERİNİN VE TEKSTİL ATIKSULARININ ARITILMASI

Zeynep EREN

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM
2009

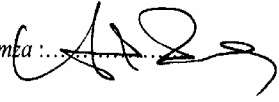
Her hakkı saklıdır

Yrd. Doç. Dr. Filiz Nuran ACAR danışmanlığında, **Zeynep EREN** tarafından hazırlanan bu çalışma 06/01/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, **Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

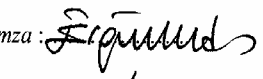
Başkan : Prof. Dr. Nilsun H. İNCE

İmza : 

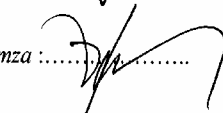
Üye : Prof. Dr. Avni ÇAKICI

İmza : 

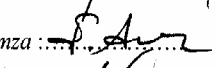
Üye : Doç. Dr. Ergün YILDIZ

İmza : 

Üye : Doç. Dr. Taner TEKİN

İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Filiz Nuran ACAR

İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Zeynep CEYLAN ÇELİK

İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Gökçe TEZCANLI GÜYER

İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)

Prof. Dr. Ömer AKBULUT

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

İLERİ OKSİDASYON PROSELERİ İLE TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN VE TEKSTİL ATIKSULARININ ARITILMASI

Zeynep EREN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Filiz Nuran ACAR
Eş Danışman: Prof. Dr. Nilsun H. İNCE

Bu çalışmada azo gruba ait Reactive Yellow 15 (RY15), Direct Yellow 9 (DY9), Reactive Red 141 (RR141); methine gruba ait Basic Yellow 51 (BY51) ve azin gruba ait Acid Black 2 (AB2) tekstil boyar maddelerinin homojen ve heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) ile parçalanabilirliği incelenmiştir. Fenton oksidasyonu ile yapılan çalışmalarda; pH=3'te BY51 ve RY15 için %98'in üzerinde renk ve %92'nin üzerinde KOİ verimi elde edilmiştir. Aynı deneysel şartlarda BY51'in Fenton-benzeri oksidasyonunda elde edilen renk ve KOİ verimleri ise %64,6 ve %43,2'dir. Fenton-benzeri proses için optimum reaksiyon pH'si 4 olarak bulunmuştur.

Homojen İOP yöntemi olan ultrases ile DY9 ve RR141 boyar maddelerinin düşük ve yüksek frekansta parçalanması incelendiğinde; boyar maddelerin yüksek frekansta (577, 861 ve 1145 kHz), 20 kHz frekanstan daha iyi parçalandığı görülmüştür. Ortama ilave edilen CCl₄, TiO₂ ve bakır partikülleri 20 kHz frekansın etkinliğini artırmıştır. 20 kHz ultrasonik parçalanmanın verimini artırmak için, 254 nm UV ışık ile homojen (Fe⁺²) ve heterojen (TiO₂, ZnO) katalizörler varlığında DY9'un oksidasyonu incelenmiştir. US/UV sistemin DY9'u birinci derece parçalama hız sabiti 0,0617 dak⁻¹ olup, UV'nin (0,0602 dak⁻¹) ve US'in (0,0569 dak⁻¹) ayrı ayrı parçalama hız sabitlerinden büyüktür. Ortama ilave edilen katalizörler ile birlikte DY9'un homojen US/UV/Fe⁺² ve heterojen US/UV/ZnO/H₂O₂ sistemlerde birinci derece parçalanma hız sabitleri 0,4028 dak⁻¹ ve 0,2092 dak⁻¹'e yükselmiştir. AB2 için bu değerler sırası ile 0,4790 dak⁻¹ ve 0,0799 dak⁻¹'dir. US/UV/Fe⁺² sistemi DY9 için %71 KOİ ve %85,7 TOK giderimine sahip olurken, US/UV/ZnO/H₂O₂ sisteminin KOİ ve TOK giderim verimleri %32,1 ve %30,3'de kalmıştır. Boyar maddelerin başlangıç ve oksidasyon sonrası BOİ₅ değerleri ölçüldüğünde boyaların biyolojik parçalanabilirliğinin arttığı görülmüştür.

Tekstil boya kazanı çıkış suyu ve atıksuyunun aynı sistemlerde oksidasyonu ile hem absorbans hem de KOİ ve TOK giderme verimleri düşmüştür.

2009, 170 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Homojen İOP, heterojen İOP, ultrases, Fenton, Fenton-benzeri, UV, azo boyar madde, azin boyar madde, methin boyar madde, tekstil atıksuyu.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

THE TREATMENT OF TEXTILE DYE AND TEXTILE WASTEWATERS WITH ADVANCED OXIDATION PROCESSES

Zeynep EREN

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

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Filiz Nuran ACAR
Co-Supervisor: Prof. Dr. Nilsun H. İNCE

It has been investigated the degradability of azo dyes Reactive Yellow 15 (RY15), Direct Yellow 9 (DY9), Reactive Red 141 (RR141), methine dye Basic Yellow 51 (BY51) and azin dye Acid Black 2 (AB2) with homogenous and heterogeneous Advanced Oxidation Processes (AOP) in this study. In the case of Fenton oxidation, the color and COD removal was more than 98% and 92% at pH=3 for both BY51 and RY15. In the case of Fenton-like oxidation, the color and COD removal was only 64,6% and 43,2% for BY51 at the same experimental conditions. The optimum pH was 4 for Fenton-like process.

In the case of ultrasound oxidation that is homogenous AOP; DY9 and RR141 more degraded at high frequency ultrasound (577, 861 and 1145 kHz) than 20 kHz low frequency ultrasound. The addition of CCl_4 , TiO_2 and copper were increased the efficiency of 20 kHz low frequency ultrasound. The ultrasonic oxidation of DY9 was studied the presence of 254 nm UV irradiation with homogenous (Fe^{+2}) and heterogeneous (TiO_2 , ZnO) catalysts to enhance of efficiency of 20 kHz low frequency ultrasonic degradation. The first order degradation coefficient of DY9 in US/UV system ($0,0617 \text{ min}^{-1}$) was higher than that of UV ($0,0602 \text{ min}^{-1}$) and US ($0,0569 \text{ min}^{-1}$), individually. The first order degradation coefficient of DY9 increased to $0,4028 \text{ min}^{-1}$ and $0,2092 \text{ min}^{-1}$ for homogenous US/UV/ Fe^{+2} and heterogeneous US/UV/ZnO/ H_2O_2 processes with the addition of catalysts. These coefficients were $0,4790 \text{ min}^{-1}$ and $0,0799 \text{ min}^{-1}$ for AB2 oxidation in the same processes. The COD and TOC removal capacity of US/UV/ Fe^{+2} were 71% and 85,7% for DY9, while they were 32,1% and 30,3% for the US/UV/ZnO/ H_2O_2 processes, respectively. The value of BOD_5 increased after oxidation of dyes.

Both the absorbance and COD/TOC removals decreased with the oxidation of textile dye baths and textile effluents in the same processes.

2009, 170 Pages

Keywords: Homogenous AOP, heterogeneous AOP, ultrasound, Fenton, Fenton-like, UV, azo dye, azin dye, methine dye, textile wastewater.

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu alıŐma Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde hazırlanmıştır. ÇalıŐmalarım süresince desteğini benden esirgemeyen hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Filiz Nuran ACAR'a teŐekkürlerimi sunarım.

ÇalıŐmalarımda derin tecrübe, bilgi ve önerilerini benden esirgemeyen, deneysel çalıŐmalarımı yürütmek için kendi laboratuvar olanaklarını bana sunan tez eş danıŐmanım Sayın Prof. Dr. Nilsun H. İNCE'ye teŐekkürü bir borç bilirim.

ÇalıŐmalarım süresince yardıma her ihtiyacım olduğunda desteğini ve bilgilerini benden esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Ergün YILDIZ'a ve Őahsında tüm Çevre Mühendisliği çalıŐanlarına teŐekkürlerimi sunarım.

2003/107 ve 2004/108 nolu projelerle bu çalıŐmama destek veren Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna teŐekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalıŐmam sırasında ve tüm hayatım boyunca yanımda olan çok değerli aileme teşekkür etmeyi de bir borç bilirim.

Zeynep EREN

Ocak 2009

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Tekstil Endüstrisinin Tanımlanması	5
2.2. Tekstil Boyar Maddeler	6
2.2.1. Asit boyar maddeler	6
2.2.2. Azoik boyar maddeler	7
2.2.3. Dispers boyar maddeler	7
2.2.4. Bazık (katyonik) boyar maddeler	7
2.2.5. Direkt boyar maddeler	8
2.2.6. Reaktif boyar maddeler	8
2.2.7. Vat boyar maddeler	9
2.2.8. Mordant boyar maddeler	9
2.2.9. Sülfür boyar maddeler	9
2.2.10. Pigmentler	10
2.3. Tekstil Boyar Maddelerin Oluşturdukları Çevresel Problemler	10
2.4. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu	11
2.5. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtılmasında Kullanılan Yöntemler	14
2.6. İleri Oksidasyon Prosesleri	16
2.6.1 Homojen ileri oksidasyon prosesleri	17
2.6.1.a. Fotokimyasal olmayan İOP	17
Fenton oksidasyonu (Fe ⁺² /H ₂ O ₂)	17
H ₂ O ₂ oksidasyonu	20
Ultrases	21

Ultrasesin temel prensipleri	21
Sesin frekans aralığı	22
Kavitasyon	23
Kavitasyonu etkileyen faktörler	28
Frekans	28
Çözücünün fiziksel özellikleri	29
Reaksiyon ortamının sıcaklığı	30
Işınlama şiddeti	30
Çözünmüş gazların varlığı	31
Uygulanan dış basınç	32
Ultrasonik ekipmanlar	32
Ultrasonik güç ölçümü	33
Fiziksel ölçümler	33
Kimyasal ölçümler	34
Ultrasesin çevre kirliliği kontrolünde kullanımı	34
2.6.1.b. Fotokimyasal İOP	38
UV oksidasyonu	38
Hidrojen peroksite fotolizi (H ₂ O ₂ /UV)	39
Foto-Fenton oksidasyonu (Fe ⁺² /H ₂ O ₂ /UV)	40
2.6.2. Heterojen ileri oksidasyon prosesleri	42
2.6.3. Hibrit ileri oksidasyon prosesleri	46
3. MATERYAL ve YÖNTEM	51
3.1. Materyal	51
3.1.1. Boyar maddeler	51
3.1.2. Fe ⁺² çözeltisi	54
3.1.3. H ₂ O ₂ çözeltisi	54
3.1.4. TiO ₂	54
3.1.5. ZnO	54
3.1.6. Bakır partikülleri	54
3.1.7. Tersiyer butil alkol (T-butanol)	54
3.1.8. Karbon tetra klorür (CCl ₄)	55
3.1.8. 20 kHz ultrases cihazı	55

3.1.9. Çoklu frekans ultrases cihazı	56
3.1.10. UV lamba	56
3.2. Yöntem	57
3.2.1. Saf su	57
3.2.2. Numunelerin analizi	58
3.2.3. UV-VIS spektrofotometre.....	58
3.2.4. KOİ ölçümleri	58
3.2.5. TOK ölçümleri	58
3.2.6. BOİ ₅ ölçümleri	59
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	60
4.1. Fenton Oksidasyonu Çalışmaları	60
4.1.1. BY51'in Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonu ile giderilmesinde optimum şartların belirlenmesi.....	60
4.1.2. RY15'in Fenton oksidasyonu ile giderilmesinde optimum şartların belirlenmesi	69
4.1.3. DY9'un Fenton oksidasyonu ile giderilmesinde optimum şartların belirlenmesi	74
4.2. Ultrases Çalışmaları	79
4.2.1. DY9'un düşük ve yüksek frekans ultrasonik parçalanmasına CCl ₄ etkisi	79
4.2.2. DY9'un düşük ve yüksek frekans ultrasonik parçalanmasına tersiyer butil alkol (t-butanol) etkisi	85
4.2.3. DY9'un 20 kHz ultrasonik parçalanmasına partikül madde etkisi	90
4.2.4. RR141'in düşük ve yüksek frekans ultrasonik parçalanmasına CCl ₄ etkisi	95
4.2.5. RR141'in düşük ve yüksek frekans ultrasonik parçalanmasına t-butanol etkisi	98
4.2.6. RR141'in 20 kHz ultrasonik parçalanmasına partikül madde etkisi.....	100
4.3. Hibrit İleri Oksidasyon Prosesleri ile Yapılan Çalışmalar	104
4.3.1. DY9'un homojen ve heterojen sonokatalitik oksidasyon ile parçalanabilirliğinin incelenmesi.....	104
4.3.2. DY9'un homojen ve heterojen fotokatalitik oksidasyon ile parçalanabilirliğinin incelenmesi.....	108
4.3.3. DY9'un homojen ve heterojen sonofotokatalitik oksidasyon ile	

parçalanabilirliğinin incelenmesi.....	112
4.3.4. DY9'un US/UV-C/ZnO/H ₂ O ₂ ile oksidasyonuna sistem parametrelerinin etkisi	118
4.3.5. DY9'un US/UV-C/Fe ⁺² sistemde oksidasyonunun incelenmesi.....	128
4.3.6. AB2 boyar maddesinin US/UV/ZnO/H ₂ O ₂ ve US/UV/Fe ⁺² oksidasyonu ile arıtılabilirliğinin incelenmesi.....	133
4.3.7. AB2 boyar maddesinin US/UV/ZnO/H ₂ O ₂ oksidasyonu ile arıtılabilirliğinin incelenmesi.....	135
4.4. Tekstil Boya Kazanı ve Tekstil Atıksuyu ile İOP Çalışmaları	137
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	146
KAYNAKLAR.....	154
EKLER.....	160
EK 1	160
EK 2	164
EK 3	166
EK 4	167
ÖZGEÇMİŞ	170

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A_0	Maksimum Absorbans
AB2	Acid Black 2
ADMI	American Dye Manufacturers Institute
AKM	Askıda Katı Madde
BOİ ₅	Biyolojik Oksijen İhtiyacı (5 günlük)
BY51	Basic Yellow 51
C_0	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonu
CCl_4	Karbon Tetra Klorid
CI	Colour Index
C_p	Suyun Isı Kapasitesi
ÇKM	Çözünmüş Katı Madde
DY9	Direct Yellow 9
E_0	Redoks Potansiyel
e_{CB}^-	İletkenlik Bandında Elektron
G	Ultrasonik Ürün Miktarı
Güç	Ultrasonik Güç
h	Planck Sabiti
H_2O_2	Hidrojen Peroksit
hv	Radyasyon
h_{VB}^+	Katalizördeki Yüksek Oksitleyici Boşluklar
I_0	Foton Akış Hızı
I_{abs}/N_L	Absorblanan Akış Hızı
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
k	Birinci Derece Parçalama Hız Sabiti
kHz	Kilohertz
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
ℓ	Işığın Transfer Edildiği Hücrenin Yol Uzunluğu
M	Çözeltilinin Işınlanan Yüzey Alanı (UV ışık şiddetini belirlerken)
M	Toplam Su Kütlesi (US ışımaya şiddetini belirlerken)

N_L	Avogadro Sayısı
P	Lineer Olmayan Regrasyonda Düzlük
P	Maksimum Boyuttaki Kabarcığın İçindeki Basınç
P_A	Akustik Basınç
P_d	Depolanan Ultrasonik Güç
P_m	Çökme Başlangıcındaki Basınç
P_{max}	Kabarcığın Patlaması ile Ortaya Çıkan Basınç
P_v	Sıvının Buhar Basıncı ya da Kabarcığın İçindeki Basınç
R	Kritik Moleküler Mesafe
RH	Organik Madde
RR141	Reactive Red 141
RY15	Reactive Yellow 15
$t_{1/2}$	Yarılanma Zamanı
TiO_2	Titanyum Dioksit
T_{max}	Kabarcığın Patlaması ile Ortaya Çıkan Sıcaklık
T_o	Çözelti Fazındaki Ortam Sıcaklığı
TOK	Toplam Organik Karbon
US	Ultrasonik Işıma
UV	Ultraviyole Işıma
UV-C	Ultraviyole Işıma (210-280 nm)
V_{tot}	Çözelti Hacmi
ZnO	Çinko Oksit
γ	Pirolitik İndeks (Spesifik Isı Oranı)
ΔC	Boya Konsantrasyonundaki Değişim
ϵ	Molar Tükenme Katsayısı
λ_{max}	Maksimum Absorbansın Oluştığı Dalgaboyu
ν	Absorblanan Radyasyon Frekansı
Φ	Oluşan H^+ İyonlarının Ürün Miktarı
)))	Ultrasonik Işıma
$\bullet HO_2$	Peroksil Radikali
$\bullet OH$	Hidroksil Radikali
$\bullet R$	Organik Radikal

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sesin frekans aralığı.....	23
Şekil 2.2. Bir kavitasyon kabarcığının akustik oluşumu	25
Şekil 2.3. Homojen reaksiyon ortamında kavitasyon kabarcığının muhtemel reaksiyon bölgeleri	26
Şekil 2.4. Fotokatalizin genel mekanizması.....	44
Şekil 3.1. Direct Yellow 9'un moleküler yapısı.....	51
Şekil 3.2. Reactive Red 141'in moleküler yapısı.....	52
Şekil 3.3. Basic Yellow 51'in moleküler yapısı.....	53
Şekil 3.4. Reactive Yellow 15'in moleküler yapısı.....	53
Şekil 3.5. 20 kHz Bandelin Sonolus HD220 ultrases cihazı.....	55
Şekil 3.6. Ultraschall çoklu frekans ultrases cihazı.....	56
Şekil 3.7. Ultrases-UV deney sistemi.....	57
Şekil 4.1. BY51'in Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonunda Fe^{+2} ve Fe^{+3} dozunun renk gidermedeki etkisi ($C_0=300 \text{ mg L}^{-1}$, $H_2O_2=39,96 \text{ mM}$, $pH=3$, $T=15^\circ\text{C}$, $t=22 \text{ dak.}$).....	61
Şekil 4.2. BY51'in Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonunda Fe^{+2} ve Fe^{+3} dozunun KOİ gidermedeki etkisi ($KOİ_0=396,5 \text{ mg L}^{-1}$, $H_2O_2=39,96 \text{ mM}$, $pH=3$, $T=15^\circ\text{C}$, $t=22 \text{ dak.}$).....	62
Şekil 4.3. BY51'in Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonunda H_2O_2 dozunun renk gidermedeki etkisi ($C_0=300 \text{ mg L}^{-1}$, Fe^{+2} ve $Fe^{+3}=2,63 \text{ mM}$, $pH=3$, $T=15^\circ\text{C}$, $t=22 \text{ dak.}$).....	63
Şekil 4.4. BY51'in Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonunda H_2O_2 dozunun KOİ gidermedeki etkisi ($KOİ_0=396,5 \text{ mg L}^{-1}$, Fe^{+2} ve $Fe^{+3}=2,63 \text{ mM}$, $pH=3$, $T=15^\circ\text{C}$, $t=22 \text{ dak.}$).....	64
Şekil 4.5. BY51'in Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonunda pH'nin renk gidermedeki etkisi ($C_0=300 \text{ mg L}^{-1}$, Fe^{+2} ve $Fe^{+3}=2,63 \text{ mM}$, $H_2O_2=39,96 \text{ mM}$, $T=15^\circ\text{C}$, $t=22 \text{ dak.}$)	66
Şekil 4.6. BY51'in Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonunda pH'nin KOİ gidermedeki etkisi ($KOİ_0=396,5 \text{ mg L}^{-1}$, Fe^{+2} ve $Fe^{+3}=2,63 \text{ mM}$,	

H ₂ O ₂ =39,96 mM, T=15°C, t=22 dak.)	66
Şekil 4.7. BY51'in Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonunda sıcaklığın renk gidermedeki etkisi (C ₀ =300 mg L ⁻¹ , Fe ⁺² ve Fe ⁺³ =2,63 mM, H ₂ O ₂ =39,96 mM, pH=3, t=22 dak.).....	67
Şekil 4.8. BY51'in Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonunda sıcaklığın KOİ gidermedeki etkisi (KOİ ₀ =396,5 mg L ⁻¹ , Fe ⁺² ve Fe ⁺³ =2,63 mM, H ₂ O ₂ =39,96 mM, pH=3, t=22 dak.).....	68
Şekil 4.9. RY15'in Fenton oksidasyonunda başlangıç boya konsantrasyonunun renk ve KOİ verimine etkisi (Fe ⁺² =2,63 mM, H ₂ O ₂ =13,32 mM, pH=3, T=15°C, t=22 dak.).....	69
Şekil 4.10. RY15'in Fenton oksidasyonunda Fe ⁺² dozunun renk ve KOİ verimine etkisi (C ₀ =300 mg L ⁻¹ , KOİ ₀ =294,57 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ =13,32 mM, pH=3, T=15°C, t=22 dak.).....	70
Şekil 4.11. RY15'in Fenton oksidasyonunda H ₂ O ₂ konsantrasyonunun renk ve KOİ verimine etkisi (C ₀ =300 mg L ⁻¹ , KOİ ₀ =294,57 mg L ⁻¹ , Fe ⁺² =2,63 mM, pH=3, T=15°C, t=22 dak.)	71
Şekil 4.12. RY15'in Fenton oksidasyonunda pH'nin renk ve KOİ verimine etkisi (C ₀ =300 mg L ⁻¹ , KOİ ₀ =294,57 mg L ⁻¹ , Fe ⁺² =2,63 mM, H ₂ O ₂ =39,96 mM, T=15°C, t=22 dak.)	72
Şekil 4.13. RY15'in Fenton oksidasyonunda sıcaklığın renk ve KOİ verimine etkisi (C ₀ =300 mg L ⁻¹ , KOİ ₀ =294,57 mg L ⁻¹ , Fe ⁺² =2,63 mM, H ₂ O ₂ =39,96 mM, pH=3, t=22 dak.).....	73
Şekil 4.14. DY9'un Fenton oksidasyonunda H ₂ O ₂ konsantrasyonunun absorbans azalmasına etkisi (C ₀ =28,75 µM, Fe ⁺² =2 mM, pH=3, T=20°C, t=22 dak.)..	75
Şekil 4.15. DY9'un Fenton oksidasyonunda Fe ⁺² dozunun absorbans azalmasına etkisi (C ₀ =28,75 µM, H ₂ O ₂ =1,96 mM, pH=3, T=20°C, t=22 dak.).....	76
Şekil 4.16. DY9'un Fenton oksidasyonunda pH'nin absorbans azalmasına etkisi (C ₀ =28,75 µM, H ₂ O ₂ =1,96 mM, Fe ⁺² =0,5 mM, T=20°C, t=22 dak.).....	77
Şekil 4.17. DY9'un Fenton oksidasyonunda birinci derece TOK ve KOİ azalması (TOK ₀ =12,94 mg L ⁻¹ , KOİ ₀ =51,13 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ =1,96 mM,	

Fe ⁺² =0,5 mM, pH=3, T=20°C).....	78
Şekil 4.18. 28,75 µM DY9'un 20 kHz ultrasonik parçalanmasına CCl ₄ etkisi.....	80
Şekil 4.19. 28,75 µM DY9'un 577 kHz ultrasonik parçalanmasına CCl ₄ etkisi.....	82
Şekil 4.20. 28,75 µM DY9'un 861 kHz ultrasonik parçalanmasına CCl ₄ etkisi.....	83
Şekil 4.21. 28,75 µM DY9'un 1145 kHz ultrasonik parçalanmasına CCl ₄ etkisi.....	84
Şekil 4.22. 28,75 µM DY9'un 20 kHz ultrasonik parçalanmasına t-butanol etkisi	86
Şekil 4.23. 28,75 µM DY9'un 577 kHz ultrasonik parçalanmasına t-butanol etkisi	86
Şekil 4.24. 28,75 µM DY9'un 861 kHz ultrasonik parçalanmasına t-butanol etkisi	88
Şekil 4.25. 28,75 µM DY9'un 1145 kHz ultrasonik parçalanmasına t-butanol etkisi ...	89
Şekil 4.26. 28,75 µM DY9'un 20 kHz ultrasonik parçalanmasına TiO ₂ etkisi.....	91
Şekil 4.27. 28,75 µM DY9'un 20 kHz ultrasonik parçalanmasına bakır partiküllerinin etkisi	92
Şekil 4.28. 28,75 µM DY9'un ultrasonik parçalanmasına frekans etkisi.....	93
Şekil 4.29. 28,75 µM RR141'in 20 kHz ultrasonik parçalanmasına CCl ₄ etkisi.....	96
Şekil 4.30. 28,75 µM RR141'in 861 kHz ultrasonik parçalanmasına CCl ₄ etkisi.....	96
Şekil 4.31. 28,75 µM RR141'in ultrasonik parçalanmasına frekans etkisi	97
Şekil 4.32. 28,75 µM RR141'in 20 kHz ultrasonik parçalanmasına t-butanol etkisi.....	99
Şekil 4.33. 28,75 µM RR141'in 861 kHz ultrasonik parçalanmasına t-butanol etkisi...	99
Şekil 4.34. 28,75 µM RR141'in 20 kHz ultrasonik parçalanmasına TiO ₂ etkisi.....	101
Şekil 4.35. 28,75 µM RR141'in 20 kHz ultrasonik parçalanmasına bakır partiküllerinin etkisi	102
Şekil 4.36. DY9'un 861 kHz ultrasonik ışınlanması (C ₀ =28,75 µM, pH=6,91, T=20°C, Güç yoğunluğu=0,194 W mL ⁻¹).....	103
Şekil 4.37. DY9'un 861 kHz ultrasonik ışınlanması ile 254, 312 ve 406 nm'de meydana gelen birinci derece absorbans azalmaları	103
Şekil 4.38. DY9'un homojen US oksidasyonları ile elde edilen absorbans azalması (C ₀ =28,75 µM, H ₂ O ₂ =1,96 mM, Fe ⁺² =2 mM, pH=4)	104
Şekil 4.39. DY9'un heterojen US oksidasyonları ile elde edilen absorbans azalması (C ₀ =28,75 µM, H ₂ O ₂ =1,96 mM, TiO ₂ =0,4 g L ⁻¹ , ZnO=2 g L ⁻¹).....	106
Şekil 4.40. DY9'un 254 nm UV-C oksidasyonu (C ₀ =28,75 µM, pH=6,91, T=20°C, 50 rpm)	108

Şekil 4.41. DY9'un homojen UV oksidasyonları ile elde edilen absorbands azalması ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $\text{Fe}^{+2}=2 \text{ mM}$, $\text{pH}=4$)	109
Şekil 4.42. DY9'un heterojen UV oksidasyonları ile elde edilen absorbands azalması ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $\text{TiO}_2=0,4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{ZnO}=2 \text{ g L}^{-1}$).....	111
Şekil 4.43. DY9'un homojen sonofotokatalitik oksidasyonları ile elde edilen absorbands azalması ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $\text{Fe}^{+2}=2 \text{ mM}$).....	114
Şekil 4.44. 20 kHz Cole-Parmer ultrasonik prob ile saf suyun H_2O_2 üretimi.....	115
Şekil 4.45. DY9'un heterojen sonofotokatalitik oksidasyonları ile elde edilen absorbands azalmaları ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $\text{TiO}_2=0,4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{ZnO}=2 \text{ g L}^{-1}$)	116
Şekil 4.46. DY9'un US/UV/ZnO/ H_2O_2 oksidasyonunda pH'nin absorbands azalmasına etkisi ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{ZnO}=2 \text{ g L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $T=20^\circ\text{C}$)	120
Şekil 4.47. DY9'un US/UV/ZnO/ H_2O_2 oksidasyonunda ZnO dozunun absorbands azalmasına etkisi ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,91$).....	121
Şekil 4.48. DY9'un US/UV/ZnO/ H_2O_2 oksidasyonunda başlangıç DY9 konsantrasyonunun absorbands azalmasına etkisi ($\text{ZnO}=4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,91$).....	122
Şekil 4.49. DY9'un US/UV/ZnO/ H_2O_2 oksidasyonunda H_2O_2 dozunun absorbands azalmasına etkisi ($C_0=28,75 \mu\text{M}$ $\text{ZnO}=4 \text{ g L}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,91$)	123
Şekil 4.50. DY9'un US/UV/ZnO/ H_2O_2 oksidasyonunda 254, 312 ve 406 nm'de azalma verimleri ($C_0=28,75 \mu\text{M}$ $\text{ZnO}=4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,91$, $t=120 \text{ dak.}$)	124
Şekil 4.51. DY9'un US/UV/ZnO/ H_2O_2 oksidasyonunda meydana gelen KOİ ve TOK azalması ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{ZnO}=4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,91$).....	125
Şekil 4.52. Banyo DY9'un US/UV/ZnO/ H_2O_2 oksidasyonunda 254, 312 ve 406 nm'de azalma verimleri ($C_0=28,75 \mu\text{M}$ $\text{ZnO}=4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,91$, $t=120 \text{ dak.}$).....	126
Şekil 4.53. Banyo DY9'un US/UV/ZnO/ H_2O_2 oksidasyonunda meydana gelen	

KOİ ve TOK verimleri ($C_0=28,75 \mu\text{M}$ $\text{ZnO}=4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,91$).....	127
Şekil 4.54. DY9'un US/UV/ Fe^{+2} oksidasyonunda 254, 312 ve 406 nm'de elde edilen absorbans azalmaları ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{Fe}^{+2}=2 \text{ mM}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3,69$).....	129
Şekil 4.55. DY9'un US/UV/ Fe^{+2} oksidasyonunda elde edilen KOİ ve TOK azalmaları ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{Fe}^{+2}=2 \text{ mM}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3,69$)	130
Şekil 4.56. Banyo DY9'un US/UV/ Fe^{+2} oksidasyonunda 254, 312 ve 406 nm'de elde edilen absorbans azalmaları ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{Fe}^{+2}=2 \text{ mM}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4,52$).....	131
Şekil 4.57. Banyo DY9'un US/UV/ Fe^{+2} oksidasyonunda KOİ ve TOK değerlerinde elde edilen giderme verimi ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{Fe}^{+2}=2 \text{ mM}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4,52$).....	132
Şekil 4.58. AB2'in US/UV/ Fe^{+2} oksidasyonunda 254, 312 ve 570 nm'de meydana gelen absorbans azalması ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{Fe}^{+2}=2 \text{ mM}$, $\text{pH}=3,17$)	133
Şekil 4.59. Banyo AB2'in US/UV/ Fe^{+2} oksidasyonunda 254, 312 ve 575 nm'de meydana gelen absorbans azalması ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{Fe}^{+2}=2 \text{ mM}$, $\text{pH}=3,05$).....	135
Şekil 4.60. AB2'nin US/UV/ $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{O}_2$ oksidasyonunda 2 saatte meydana gelen absorbans azalması ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{ZnO}=2 \text{ g L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $\text{pH}=6,40$, $T=20^\circ\text{C}$).....	136
Şekil 4.61. Banyo AB2'nin US/UV/ $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{O}_2$ oksidasyonunda 2 saatte meydana gelen absorbans azalması ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{ZnO}=2 \text{ g L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $\text{pH}=4,72$, $T=20^\circ\text{C}$).....	137
Şekil 4.62. Boya kazanı çıkış suyunun US/UV/ $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{O}_2$ oksidasyonunda 254, 312 ve 575 nm'de meydana gelen absorbans azalması ($\text{ZnO}=2 \text{ g L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$)	139
Şekil 4.63. Tekstil boya kazanı çıkış suyunun US/UV/ $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{O}_2$ sistemde oksidasyonu ile elde edilen KOİ ve TOK miktarlarındaki azalma ($\text{ZnO}=2 \text{ g L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$)	140
Şekil 4.64. Tekstil boya kazanı çıkış suyunun US/UV/ Fe^{+2} sistemde oksidasyonu sonunda KOİ ve TOK miktarlarındaki azalma ($\text{Fe}^{+2}=2 \text{ mM}$, $\text{pH}=3,05$).....	141

Şekil 4.65. Tekstil fabrikası çıkış atıksuyunun US/UV/ZnO/H ₂ O ₂ sistemde oksidasyonu ile elde edilen absorbans azalması (ZnO=2 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ =1,96 mM, t=120 dak.).....	142
Şekil 4.66. Tekstil fabrikası çıkış atıksuyunun US/UV/ZnO/H ₂ O ₂ sistemde oksidasyonu ile elde edilen KOİ azalması (ZnO=2 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ =1,96 mM, t=120 dak.).....	143
Şekil 4.67. Tekstil fabrikası çıkış atıksuyunun US/UV/Fe ⁺² sistemde oksidasyonu sonunda elde edilen KOİ giderme verimi (Fe ⁺² =2 mM)	144

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Çeşitli boyar madde/substans kombinasyonlarında atıksu özellikleri.....	13
Çizelge 2.2. Bazı oksidatif türlerin standart redoks potansiyelleri.....	17
Çizelge 2.3. Farklı gazlara doygun sulu CCl_4 çözeltisinin ultrasonik ışınlanması sonucu elde edilen reaksiyon hızları.....	31
Çizelge 2.4. Işık türleri ve ilişkili olduğu enerjiler.....	39
Çizelge 3.1. Direct Yellow 9 ve Reactive Red 141'in genel özellikleri.....	52
Çizelge 4.1. 28,75 μM DY9'un 30 dakika farklı frekanslarda ışınlanması sonucu elde edilen ultrasonik ürün miktarları.....	95
Çizelge 4.2. 28,75 μM RR14'in 30 dakika farklı frekanslarda ışınlanması sonucu elde edilen ultrasonik ürün miktarları.....	98
Çizelge 4.3. DY9'un homojen US oksidasyonlarının birinci derece hız sabitleri ve yarılanma zamanları.....	105
Çizelge 4.4. DY9'un heterojen US oksidasyonlarının birinci derece hız sabitleri ve yarılanma zamanları.....	107
Çizelge 4.5. DY9'un homojen UV oksidasyonlarının birinci derece hız sabitleri ve yarılanma zamanları.....	110
Çizelge 4.6. DY9'un heterojen UV oksidasyonlarının birinci derece hız sabitleri ve yarılanma zamanları.....	111
Çizelge 4.7. DY9'un homojen sonofotokatalitik oksidasyonlarının birinci derece hız sabitleri ve yarılanma zamanları.....	114
Çizelge 4.8. DY9'un heterojen sonofotokatalitik oksidasyonlarının birinci derece hız sabitleri ve yarılanma zamanları.....	117
Çizelge 4.9. 28,75 μM DY9'un saf su ve banyo ortamında US/UV/ZnO/H ₂ O ₂ oksidasyonu ile elde edilen BOİ ₅ /TOK oranları	128
Çizelge 4.10. 28,75 μM DY9'un saf su ve banyo ortamında US/UV/Fe ⁺² oksidasyonu ile elde edilen BOİ ₅ /TOK oranları	132
Çizelge 4.11. Pisa Tekstil A.Ş.'den alınan tekstil boya kazanı ve fabrika çıkışı atıksuyu kirlilik parametreleri	138

1. GİRİŞ

Tekstil endüstrisi atıksuları boyama ve yıkama prosesleri sonucu açığa çıkan çok fazla miktarda boya yardımcı kimyasal ve elyafa uygulanmadan kalan boyar madde içermektedir. Dünya genelinde üretilen boyar maddelerin yıllık yaklaşık %20'si atıksulara verilmektedir. Bu yüzden bu tip atıksular yüksek KOİ, renk ve katı madde içeriğine sahiptir. Tekstil atıksularındaki bu boyar maddeler; hem klasik arıtma sistemlerine direnç göstermeleri hem de boyar maddelerin hidroliz olmaları sonucunda toksik ve kanserojenik yan ürünler üretmeleri nedeniyle önemli bir çevre kirliliği problemi haline gelmiştir. Kullanılan boyar maddeler belirli dalga boylarında ışık için kuvveli absorpsiyon kabiliyetine sahip olduklarından, alıcı ortamlardaki ışık geçirgenliğini azaltarak, bitkilerin fotosentez hızlarını düşürmekte ve dolayısıyla doğal yoldan oksijen üretiminin düşmesine neden olmaktadır.

Tekstil boyama proseslerinde aşırı su tüketilmesi endüstrinin diğer önemli bir çevre problemidir. Su kaynaklarının hızla azaldığı, temiz su kaynağı bulmakta sorun yaşandığı günümüzde, mevcut su kaynaklarının korunması da çok önemli bir çevresel önlemdir. Dolayısıyla tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında atıksuyun içeriğindeki yüksek renk ve KOİ'yi nihai şekilde arıtabilecek ve elde edilen suyu tesis içinde yeniden kullanılabilir duruma getirebilecek yeni ve etkili arıtma proseslerinin kullanılması zorunlu hale gelmiştir.

Günümüzde tekstil atıksularının arıtılmasında en çok kullanılan yöntemler fizikokimyasal arıtmadır. Boyar maddelerin sahip oldukları yüksek KOİ, düşük BOİ ve kuvvetli renk veren özelliklerinden dolayı, tekstil atıksularının bu klasik arıtma sistemlerindeki arıtma verimleri yetersiz olmaktadır. Örneğin koagülasyon prosesi dispers boyalar gibi çözünmeyen boyaları etkili bir şekilde arıtabilirken, çözünebilir boyaları arıtmada yetersiz kalmaktadır. Aktif karbon adsorpsiyonu çözünmeyen boyar maddeler için uygun olmamaktadır. Ayrıca bu klasik yöntemler kirliliği başlıca su fazından katı fazına geçirme, çamur oluşturma ve adsorbent rejenerasyonu gibi

dezavantajlara sahiptir. Özellikle biyokimyasal oksidasyon yöntemleri boyar maddelerin aerobik biyolojik arıtmaya gösterdikleri dirençten dolayı etkisiz kalmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin karmaşıklığı ve çeşitliliği, tüm boyar madde çeşitlerinde ve sınıflarında etkili olabilecek tek tip bir arıtma yöntemi bulmayı zorlaştırmaktadır.

Son yirmi yıllık süreçte, ana oksidant kaynağı olarak •OH radikallerini üreten İOP boyar maddeler gibi parçalanması zor organik bileşiklerin arıtılmasında gelecek vadeden bir teknoloji olarak ortaya çıkmıştır. Geniş bir aralıktaki organik maddeleri hızlı ve seçici olmadan oksitleyen •OH radikallerini üreten İOP, klasik arıtma yöntemlerine alternatif olarak daha fazla önem kazanmaya başlamıştır. Bu yöntemler ile organik maddeler karbon dioksit ve su gibi son ürünlere dönüştürülerek tam bir arıtımı sağlanmaktadır. Bu konuda yapılan çeşitli çalışmalar renk gidermede ve kısmi organik madde gidermede İOP'nin etkinliğini kanıtlamıştır. İOP ile boyar maddelerin tam bir renk giderimi, toksik içeriğini azaltma ve mineralizasyon sağlanmaktadır.

Bu bilgiler doğrultusunda bu çalışmada homojen (Fenton, ultrases) ve heterojen (fotokatalitik, sonokatalitik, sonofotokatalitik) İOP ile farklı tekstil boyar maddelerin arıtılabilirliği renk, KOİ, TOK, BOİ parametreleri üzerinden incelenmiştir. Çalışmada Basic Yellow 51 (BY51) boyar maddesinin Fenton ve Fenton-benzeri İOP ile arıtılabilirliği incelenmiş, aynı deneysel şartlarda Fenton oksidasyonu ile %98,9 renk ve %92,2 KOİ verimi elde edilirken, Fenton-benzeri oksidasyon ile elde edilen renk ve KOİ verimleri %64,6 ve %43,2'de kalmıştır. Sistemin sıcaklığı ve pH değeri yükseltılarak Fenton-benzeri oksidasyonun etkinliği artırılmıştır. Fenton oksidasyonu ile Reactive Yellow 15 (RY15) boyar maddesinin renk ve KOİ giderme verimleri ise sırasıyla %98,7 ve %93,3 olmuştur.

Direct Yellow 9 (DY9) ve Reactive Red 141 (RR141) boyar maddesinin düşük ve yüksek frekans ultrasonik parçalanması incelendiğinde, 20 kHz ultrasonik frekansın boyanın parçalanması üzerinde etkili olmadığı, 577, 861 ve 1145 kHz yüksek frekansta boyanın daha hızlı parçalandığı görülmüştür. DY9'un 20 kHz düşük frekans ultrasonik

parçalanma hızı CCl_4 varlığında 463 kat artarken, yüksek frekans parçalanma hızı 146 kat artmıştır. Ayrıca TiO_2 varlığında 20 kHz ultrasonik parçalanma ile boyar maddenin rengi tamamen giderilirken, bakır partikülleri varlığında renk giderimi %60'a kadar yükselmiştir. RR141 boyar maddesi aynı şartlarda, DY9'dan daha kolay parçalanmıştır.

20 kHz ultrasonik parçalanma verimini artırmak için, DY9'un ultrasonik parçalanmasına homojen UV-C (254 nm), Fe^{+2} ve heterojen TiO_2 , ZnO ilave edilmiştir. Homojen ve heterojen sonokatalitik, homojen ve heterojen fotokatalitik ile homojen ve heterojen sonofotokatalitik ortamda DY9'un parçalanabilirliği incelendiğinde en etkili arıtma yönteminin homojen sonofotokatalitik oksidasyon olan US/UV/ Fe^{+2} olduğu belirlenmiştir.

UV arıtımın ($k=0,0602 \text{ dak}^{-1}$), ultrasonik parçalanmaya ($k=0,0569 \text{ dak}^{-1}$) eklenmesi ile boyanın renk giderme verimi çok fazla değişmezken, reaksiyon ikisinin ayrı ayrı kullanıldığı durumdan hızlı olmuştur ($k=0,0617 \text{ dak}^{-1}$). US/UV/ Fe^{+2} 'den sonraki ikinci etkili hibrit İOP ise US/UV/ZnO/ H_2O_2 yöntemi olmuştur. DY9'un US/UV/ Fe^{+2} sistemde lineer olmayan birinci derece parçalanma hız katsayısı $0,4728 \text{ dak}^{-1}$ olurken, US/UV/ZnO/ H_2O_2 sistemdeki parçalanma hız katsayısı $0,2092 \text{ dak}^{-1}$ olmuştur. 120 dakika reaksiyon süresinde US/UV/ZnO/ H_2O_2 sistemde DY9'un parçalanması ile 254 nm, 312 nm ve 406 nm'de %40,6, %44,8 ve %84,6 azalma verimi elde edilirken, US/UV/ Fe^{+2} sistemde bu verimler %87,8, %90,7 ve %99,6'dır. US/UV/ Fe^{+2} sistemin KOİ ve TOK verimleri, %71 ve %85,7 olurken, US/UV/ZnO/ H_2O_2 sistemde bu verimler %32,1 ve %30,3 olarak belirlenmiştir. Yapılan BOİ₅ ölçümleri ile boyar maddelerin her iki sistemde oksidasyonundan sonra biyolojik parçalanabilirliklerinin arttığı görülmüştür. Aynı sistemlerde boyar maddenin banyo çözeltisi de arıtmaya tabi tutulmuş ve banyo çözeltisinin KOİ ve TOK giderme verimlerinin azaldığı belirlenmiştir.

US/UV/ Fe^{+2} ve US/UV/ZnO/ H_2O_2 sistemde ayrıca Acid Black 2 (AB2) boyar maddesinin parçalanabilirliği incelenmiş ve US/UV/ Fe^{+2} oksidasyonunun daha etkili

olduğu belirlenmiştir. AB2 banyo çözeltisinin her iki oksidasyon sisteminde etkili şekilde parçalandığı görölmüştür.

US/UV/Fe⁺² ve US/UV/ZnO/H₂O₂ sistemlerinin başarısı tekstil boya kazanı ve tekstil fabrikası atıksuyundan alınan numuneler üzerinde test edilmiştir. US/UV/ZnO/H₂O₂ sistemde boya kazanı çıkış sularının oksidasyonu ile KOİ'de yaklaşık %15'lik ve TOK değerinde yaklaşık %11'lik azalma elde edilmiştir. Tekstil fabrikası çıkış atıksuyunun US/UV/ZnO/H₂O₂ sistemde oksidasyonu ile 254 ve 312 nm'de toplam %27,5 ve %16,1 absorbans azalması elde edilmiştir. Atıksuyun aynı sistemde oksidasyonu ile KOİ'de yaklaşık %10 verim elde edilmiştir.

US/UV/Fe⁺² sistemde boya kazanı çıkış sularının arıtılması ile TOK değerinde azalma kaydedilemezken, KOİ'de %3'lük bir azalma elde edilmiştir. Tekstil atıksuyunun US/UV/Fe⁺² sistemde arıtılması ile %45'lik bir KOİ giderme verimi elde edilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Tekstil Endüstrisinin Tanımlanması

Tekstil endüstrisi doğal ve sentetik elyafı ürüne dönüştüren bir endüstri dalıdır. Endüstri doğal ve sentetik ipliklerin hazırlanması, dokuma örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi ürünler haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara kaşarlama, haşılama, boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanmasını içerir (Güneş 1999). Tekstil endüstrisi tüm dünyada yiyecek endüstrisinden sonra gelen ikinci büyük endüstridir. Dünyanın üretim enerjisinin %10'u bu endüstriye harcanmaktadır (Vajnhandl and Marechal 2005). Türkiye'nin 1998 yılından 2007 yılı sonuna kadar gerçekleştirdiği genel ihracat incelendiğinde, ihracatın dolar bazında yaklaşık dörde katlandığı görülmektedir. Aynı dönemde tekstil ihracatı ise iki buçuk kat artmıştır. 2007 yılında tekstil ihracatı 2006 yılına kıyasla %17,5 oranında artarak 6,6 milyar dolara ulaşmıştır. Hazır giyim ve konfeksiyon sektörü ile beraber tekstil sektörü toplam ihracat değeri 22,6 milyar dolar ile halen Türkiye'nin en çok ihracat yapan sektörü konumundadır (İTKİB 2008).

Günümüzde tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin sayısı yaklaşık 10 000'dir ve yıllık üretimi ise 700 000 tondur. Bu boyar maddeler içinde azo boyar maddeler en büyük ve en önemli ticari sınıfı oluşturmaktadır ve çok kararlı antrakinon yapılarından dolayı kalıcılıkları ile karakterize edilmektedirler (Neamtu *et al.* 2002).

Tekstil endüstrisi elyafın üretimini içeren çeşitli proseslerle ilgili olarak aşırı derecede su tüketir. Örneğin, 1 kg pamuk elyafın işlenmesi için 80-100 L su gerekmektedir. Bu su boyama prosesinde ve elyafın boyanmasından kalan kalıntı boyanın uzaklaştırılmasında kullanılır. Bu durum, tekstil atıksularının yüksek renk ve organik yardımcı kimyasallar, inorganik tuzlar, ağır metaller ile noniyonik surfaktanlar içermesine sebep olur (Kritikos *et al.* 2007). Son yıllarda insan sağlığını ve çevreyi korumak amacıyla, boyar maddeler ve onları kullanan endüstriler sert yasal

düzenlemelere maruz bırakılmışlardır. Bunun bir sonucu olarak, boyar maddelerin etkili bir şekilde arıtılması ve istenilen deşarj standartlarının sağlanması tekstil endüstrisi için önemli bir problem olmaya başlamıştır (Alaton and Balcıoğlu 2001). Tipik bir tekstil fabrikasının çıkış suyu kirliliğine örnek olarak, günlük 25 ton elyafı boyamak için 2 ton boya kullanılmaktadır. Çıkış suyu hacmi 850 m³ ise çıkış suyu boya konsantrasyonu 1,5 g L⁻¹'dir. Bu değerın arıtılma işlemleri ile 0,015 g L⁻¹'e düşürülmesi gerekmektedir. Tekstil fabrikalarının sahip olduğu klasik arıtma yöntemleri ise bu giderimi sağlamakta yetersiz kalmaktadır (Lorimer *et al.* 2000).

2.2. Tekstil Boyar Maddeler

Tekstil boyar maddeler kimyasal yapılarına, uygulanma sınıflarına, son kullanımlarına vb. çeşitli şekillere göre sınıflandırılabilirler. Birinci sınıflandırma biçimi ise uygulandıkları elyafa göre sınıflandırmadır (Xu *et al.* 2004). Her bir boyar maddenin kimyasal yapısı boyanın ilgi gösterdiği elyafı belirler. Pek çok boyar madde Colour Index'te (CI) kimyasal yapılarına (kimyasal yapısı bilindiğinde) ve uygulama özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır. CI boyar maddeler için standart bir tanımlamadır. CI genel adı boyanın ait olduğu uygulama sınıfından çıkarılır. Pek çok büyük boyar madde üreticileri ürünlerini çektiği için, bu sıralama indeksinin yakında sonlanacağı öngörülmektedir. Gelecekte boyar maddeler özel ürünler gibi patentli olmaya başlayacaktır. Bu da kullanıcılara daha az bilgi sunulacağı anlamına gelmektedir. Boyar maddenin kimyasal yapısı ve bileşimi hakkında daha az şey bilinmesi, çevre kirliliği problemini daha değerli hale getirecektir. Boyar maddenin uygulandıkları elyafa göre sınıflandırılması aşağıdaki şekildedir (Colour Index 1971; U.S. EPA 1996).

2.2.1. Asit boyar maddeler

Asit boyar maddeler moleküllerinde bir ya da daha fazla sülfonik asit ya da karboksilik asit gruplardan bulundurdukları için bu adı alırlar. Asit boyar maddeler yün, ipek ve

naylon gibi elyaflara uygulanan suda çözünen anyonik boyar maddelerdir. Boya-elyaf ilgisi boyanın sülfonik asit kısmı ile yün, ipek ve naylon elyafın bazik amino grupları arasındaki iyonik bağın bir sonucu olarak gerçekleşir. Asit boyar maddeler kimyasal olarak azo, antrakinin, trifenilmetan, azin, nitro ve nitrozo gruplardan oluşur. Mordantlar asit boyar maddelerin ıslak kalıcılığını artırmak için kullanılır. Mordantlar Cr, Sn, Cu ve Al içerirler ve çevresel açıdan oluşturdukları bu problem ile Amerika'da asit boyar maddeler ile kullanımı durdurulmuştur.

2.2.2. Azoik boyar maddeler

Naptol boyar maddeler olarak bilinen bu boyar maddeler daha çok pamuk boyamada, az da olsa, yapay ipek, selüloz asetat, keten, kenevir, kendir ve bazen de polyester boyamada kullanılırlar. Azoik boyar maddeler iki kimyasal reaktif gruptan oluşur. Uygulama maliyetlerinden ve çıkış sularında kanserojenik naptilaminlerin bulunma ihtimalinden dolayı son yıllarda kullanımı azalmıştır.

2.2.3. Dispers boyar maddeler

Bu boyar maddeler asetat, dispers asetat, dispersiyon ve dispersol boyar maddeler olarak adlandırılırlar. Bu aminoazo boyar maddeler suda çözünmezler fakat substratta yüksek çözünürlükleri nedeni ile sentetik elyafa transfer olurlar. Uygulamada bazen yüksek sıcaklıklar ve süper atmosferik basınçlar kullanılır. Bu ise kimyasal maddelerin ihtiyacını azaltır. Bazen de geçici olarak ω -sülfonik asit grupların katılmasıyla çözümlenebilirler. Başlıca sentetik elyafın, naylon ve akrilik fiberin boyanmasında kullanılır. Polyesterler için tam bir renk skalası sağlarlar.

2.2.4. Bazik (katyonik) boyar maddeler

Bazik boyar maddeler sentetik olarak ilk üretilmiş boyar maddelerdir. Başlangıçta ipek ve yün (bir mordant kullanarak) boyamada kullanılan bu boyalar şimdi akrilik,

modakrilik, modifiye naylon ve polyester boyamada kullanılır. Nadir olarak doğal elyafta kullanılırlar. Bazik boyar maddeler suda çözünürler ve sulu çözeltileri katyon verirler fakat çoğu durumda zayıf asit ve su ile boyanın uygulanmasını kolaylaştırırlar. İyonik bağ boyadaki katyon ve elyaftaki anyonik site arasında oluşur. Bazik boyar maddeler çok parlak renklerinden ve sınırsız renk aralığından dolayı tercih edilirler.

2.2.5. Direkt boyar maddeler

Direkt boya terimi boyar maddenin selüloza bir mordant kullanmaksızın direk olarak uygulanmasından gelmektedir. Bu gruptaki boyar maddeler elektrolit içeren sulu bir çözeltilerden selüloza uygulanan anyonik boyar maddeler olarak tanımlanırlar. Pamuk, yapay ipek, keten, kenevir, kendir, naylon elyaf ve elyaf ve deri karışımını boyamakta kullanılır. Selülozun sahip olduğu negatif yükü konsantre etmek için sodyum klorür ve sodyum sülfat tuzları ilave edilir. Bu boyar maddelerin moleküler yapıları dar ve düzdür. Bu ise boyar maddenin Van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağı ile tutunduğu düz selülozik elyaf ile boyar maddenin bir sırada olmasını sağlar. Direkt boyar maddeler reaktif ve vat boyar maddelerden daha ekonomiktir. Ancak reaktif boyar maddelerin son yıllarda popüleritesinin artmasıyla kullanımları azalmıştır. Bununla birlikte kirlilik önlemede, reaktif boyar maddelere göre az miktarda tuz ve diğer maddelerin kullanılması nedeniyle daha fazla tercih edilebilirler.

2.2.6. Reaktif boyar maddeler

Bu gruptaki boyar maddeler suda çözünen anyonik boyar maddelerdir ve diğerlerinden daha fazla uygulama kolaylığı ve kalıcılık sağlarlar. Çoğunlukla pamuk ve yapay ipek gibi selülozik elyafı boyamada kullanılırlar ancak, bazen yün, ipek, naylon ve deri boyamada da kullanılırlar. Reaktif boyar maddeler büyük miktarda direkt, azoik ve vat boyar maddelerle yer değiştirmektedirler ve Amerika'da ticari olarak en büyük boyar madde sınıfını oluşturmaktadırlar. Reaktif boyar maddeler elyafla kovalent bağ oluştururlar ve elyafta çok iyi bir kalıcılığa neden olarak elyafın parçası gibi davranırlar.

Bununla beraber boyar maddenin boya banyosunda tüketilmesi için çok büyük miktarlarda tuz gereklidir ve büyük miktarlarda boyar madde boyamanın sonunda elyafa uygulanmadan kalmaktadır. Boyamadan sonra elyaf, kalıntı boyanın uzaklaştırılması için anyonik surfaktan ile yıkanır.

2.2.7. Vat boyar maddeler

Vat boyar maddeler en eski ve kimyasal olarak daha karmaşık boyar maddelerdir. Çoğunlukla baskı pamuk ve selülozik elyafı boyamada kullanılır. Vat boyar maddeler suda çözünmezler fakat alkali çözeltilerde çözünürler.

2.2.8. Mordant boyar maddeler

Bu boyar maddeler ipek ve naylon boyamakta kullanılmalarına rağmen, başlıca yün boyamakta kullanılırlar. Genellikle alimünyum, krom, kobalt, bakır, nikel ve demir tuzlarıyla kuvvetli bir şekilde reaksiyona girebilen ve renkli metal kompleksler veren bir ligand içerirler. Mordant boyar maddeler bugün Amerika'da toksik metal tuzlarından dolayı çok az kullanılmaktadırlar.

2.2.9. Sülfür boyar maddeler

Sülfür boyar maddeler başlıca pamuk, yapay ipek, naylon ve polyester gibi selülozik ve sentetik elyafın boyanmasında kullanılırlar. Boyar madde kromofor grupta sülfür içermektedir. Elyafa uygulanmadan önce sodyum sülfid ile suda çözünür bir forma dönüştürülürler. Diğer boyar maddelerle kıyaslandığında ucuzdurlar. Son yıllarda üretim aşamasında oluşturdukları çevresel risk nedeniyle kullanımları azalmıştır.

2.2.10. Pigmentler

Uygulama boyunca çözünmez kaldıkları, elyafa ilgi göstermedikleri, bağlayıcı gerektirdikleri ve elyafı reaksiyona girmedikleri için pigmentler boyar maddelerden ayrılırlar. Rengin substrata az girmesi pigmentlerle oluşur. Pigmentler daha çok tekstil baskıda kullanılır

2.3. Tekstil Boyar Maddelerin Oluşturdukları Çevresel Problemler

Tekstil boyama prosesinden ileri gelen atıksular, uygun bir şekilde arıtılmazsa, yalnızca alıcı su ortamının estetik bozunmasına sebep olmaz aynı zamanda su içerisine oksijen girişini engeller ve toksik yan ürünler oluşturarak su yaşamı için önemli bir problem teşkil ederler (Güyer and İnce 2003). Boyar maddelerin moleküler yapıları esas alınarak zararlı özelliklerinin incelendiği bir çalışmada incelenen 1460 boyar maddeden yaklaşık 585 tanesinin yapıları bulunmuştur ya da bilinmektedir. Muhtemel parçalanma ürünleri baz alınarak, bu boyar maddelerin %55'inin zararlı olduğu tahmin edilmiştir. %13'nün de güvenlik yönünden belirsiz olduğu tespit edilmiştir (Whaley 1984).

Bazık boyar maddeler sulu ortamda toksik etki gösterirler, aslında boyama banyolarında %100 tüketilirler fakat problem çoğunlukla, uygunsuz kullanma prosedürlerinden, temizlerken dökülme ve devrilmelerden kaynaklanmaktadır. Reaktif boyar maddelerin çevresel açıdan oluşturdukları en büyük problem boya banyolarından çıkan büyük miktarlardaki tuz ve renktir. Tuz klasik arıtma sistemleri ile arıtılamamaktadır. Renk giderimi ise boyar maddenin düşük biyolojik parçalanabilirliğinden dolayı ve boyar maddenin biyolojik arıtım sırasında aktif çamura adsorbe olması nedeniyle zor olmaktadır (U.S. EPA 1996). Reaktif boyar maddeler tekstil endüstrisinde boyamada uygulama kolaylığına ve yıkama prosesi boyunca iyi bir kararlılığa sahip olmalarından dolayı tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılırlar. Ancak kompleks aromatik yapılarından ve kararlılıklarından dolayı biyolojik olarak iyi arıtılamazlar (Muruganandham and Swaminathan 2004b).

Asit boyar maddeler, düşük molekül ağırlıkları ile bilinmektedirler. Yüksek çözünürlüğe sahip bu asit boyar maddeler koagülasyonla stabilize edilemedikleri gibi, karbon adsorpsiyonu ile de etkin bir şekilde giderilememektedirler (MacKay and Pignatello 2001). Azo boyar maddeler aerobik bozunmaya direnç gösterirler. Anaerobik şartlarda azo bağ daha az renksiz aromatik aminlere parçalanır ancak bu aromatik aminler toksik ve potansiyel olarak kanserojeniktir. Bu olay çoğunlukla nehir sedimentlerinde meydana gelir. Bu nedenle bu tip boyar maddeleri içeren atıksuların uygun ve güvenli arıtma yöntemleri ile toksik olmayan kararlı son ürünlere dönüştürülmesi gerekmektedir (Ge and Qu 2003; Rehorek *et al.* 2004). Bu nedenle “Yasaklanmış aromatik aminler”i oluşturan azo boyar maddelerin Almanya’da üretimi yasaklanmıştır. Bu ürünler toksik ve potansiyel olarak kanserojeniktir (Tauber *et al.* 2007).

2.4. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu

Tekstil atıksularından renk giderimi hem bazı boyar maddelerin toksik olmasından hem de rengin alıcı ortamlardaki estetik görünümü bozması açısından son yirmi yıldır büyük ilgi konusu olmuştur. Çalışmalar göstermiştir ki, sentetik boyar maddelerin %12’si fabrikasyon ve uygulama aşamalarında kaybolmakta ve %20’si de endüstriyel atıksu arıtma tesislerinden çevreye verilmektedir (Arslan *et al.* 2000). Tekstil endüstrisi atıksularının bileşimi kullanılan boyar maddenin tipine, ürün tipine ve ilave edilen sabitleyici kimyasalların türüne bağlı olarak günden güne, saatten saate değişim göstermektedir. Atıksuda bulunan boyar maddeler farklı üretim aşamalarından gelir ve bu yüzden sadece endüstriden endüstriye değil aynı endüstrinin içinde bile moleküler yapılarından dolayı farklılıklar oluşmaktadır (Kim *et al.* 2004).

Tekstil endüstrisinde atıksuların ana kaynağı boyama ve apre işlemlerinden meydana gelmektedir. Buradaki ana kirleticiler yüksek konsantrasyonda askıda katı madde (AKM), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), sıcaklık, yüksek renk konsantrasyonu, yüksek pH, büyük miktarlarda surfaktan, çözünmüş katılar ve ağır metallerdir. Renk dışındaki bütün kirletici maddeler genel kimyasal ve fiziksel

yöntemlerden biri ile giderilebilmektedir. Renk ise tek bir giderme yöntemi ile etkin bir şekilde giderilememektedir. Bu nedenle tekstil atıksularındaki ana problem boyama prosesleri sonucu açığa çıkan renktir. Renk güneş ışığını absorbladığı için deşarj ortamındaki canlılar zamanla ölmektedirler. Böylece ekosistem ciddi bir şekilde zarar görmektedir (Kuo 1992).

Ayrıca organik boyar maddelerin mikrobiyolojik arıtıma direnç göstermeleri ve toksik ya da kanserojenik bileşiklere dönüşebilmeleri nedeniyle, pek çok ülkede bu boyalardan kaynaklanan renk için deşarj standardı önemli bir çevre konusu haline gelmeye başlamıştır (Kang *et al.* 2000; Zielinska *et al.* 2001).

Özellikle azo boyar maddeler biyolojik olarak zor parçalanan bir ya da birkaç tane $-N=N-$ yapısından içermektedirler. Endüstride bu tip boyar maddelerin yoğun olarak kullanılması ve deşarj edilen boya banyolarındaki uygulanmadan kalan boyar maddeler ve harcanmış kimyasallar çevre mühendisleri için büyük problemler arasındadır (İnce and Güyer 2004). Ayrıca tekstil atıksuları düşük BOİ/KOİ oranına sahiptirler. Atıksudaki boyar maddelerin konsantrasyonu mevcut olan diğer kimyasallardan düşük olmasına rağmen, düşük konsantrasyonlarında bile sahip oldukları güçlü renk özelliği, atıksu deşarjında estetik ve kirlilik problemleri yaratması, boyar maddelerin daha fazla ilgi çekmesine neden olmuştur (Kritikos *et al.* 2007).

Atıksuda boyar maddenin bulunması, boyar maddenin elyafa absorbe edilmesine bağlıdır bu ise elyafın türüne ve boyar maddenin tipine bağlı olarak değişir. Absorbsiyonun derecesi zaman, sıcaklık, pH ve yardımcı kimyasalların etkisine bağlıdır. Çizelge 2.1'de farklı boyar maddelerin kullanıldığı ve farklı elyafların boyandığı boyahane atıksularının özelliklerine ilişkin değerler verilmiştir.

Çizelge 2.1. Çeşitli boyar madde/substart kombinasyonlarında atıksu özellikleri (U.S. EPA 1996).

Sınıf	Substrat	ADMI ^a Renk	Görünür ADMI Renk	TOK mgL ⁻¹	BOİ mgL ⁻¹	pH	Cl ⁻	AKM mgL ⁻¹	ÇKM mgL ^{-1b}
Vat	Pamuk	1,910	-	265	294	12	190	41	3,945
Ön- metallenmiş	Poliamid	370	-	400	570	7	-	5	1,750
Dispers	Polyester	315	-	300	234	8	33	39	914
Bakırlı direkt	Pamuk	525	1,280	135	87	5	520	41	2,763
Reaktif	Pamuk	3,890	-	150	c	11	9,800	32	12,500
Dispers	Poliamid	100	-	130	78	8	28	14	395
Krom	Yün	3,200	-	210	135	4	33	9	1,086
Bazik	Poliakrilik	5,600	12,000	255	210	5	27	13	1,469
Dispers	Polyester	215	315	240	159	7	27	101	771
Asit	Poliamid	4,000	-	315	240	5	14	14	2,028
Direkt	Yapay ipek	12,500	-	140	15	7	61	26	2,669
Geliştirilmiş	Yapay ipek	2,730	-	55	12	3	130	13	9,8
Dispers/Asit/ Bazik	Poliamid	210	720	130	42	7	10	8	450
Dispers	Polyester	1,245	-	360	198	10	1,680	76	1,700
Sülfür	Pamuk	450	-	400	990	4	42	34	2,000
Reaktif	Pamuk	1,390	-	230	102	9	57	9	691
Vat/Dispers	Pamuk/ Polyester	365	1,100	350	360	10	167	27	2,292
Bazik	Polyester	1,300	2,040	1,120	1,470	5	17	4	1,360
Dispers/Asit/ Bazik	Polamid	<50	190	160	130	7	22	49	258
Azoik	Pamuk	2,415	-	170	200	9	7,630	387	10,900

^aADMI=American Dye Manufacturers Institute

^bÇoğunlukla tuz

^cYüksek tuz ve reaktif

Tek bir boyama için farklı kimyasal maddelerin kullanılıyor olması çıkış suyu bileşimini daha karmaşık hale getirmektedir. Ayrıca boyama prosesi çıkış sularındaki kimyasal yük, prosesin sürekli ya da kesikli olmasına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir (U.S. EPA 1996). Boya kazanı atıksularının kontrolü, çıkış sularının arıtılması ve su tüketimi problemlerine uygun arıtma teknolojilerinin birlikte bulunmasıyla sağlanabilir. Böylelikle hem atıksu arıtılmış olacak hem de suyun tesiste yeniden kullanılabilmesi sağlanacaktır (İnce and Tezcanlı 2001).

2.5. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtılmasında Kullanılan Yöntemler

Azo grup içeren ve bu nedenle zayıf biyolojik parçalanabilir özellik gösteren boyar maddelerin tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmasıyla, tekstil atıksularının arıtılmasında kullanılan klasik arıtma yöntemleri etkisiz hale gelmiştir (İnce and Tezcanlı 2001). Organik boyar maddeleri içeren tekstil atıksularının arıtılmasında kullanılan en yaygın yöntemler; fiziksel (adsorpsiyon, filtrasyon, flotasyon), kimyasal (koagülasyon, oksidasyon, indirgeme, elektroliz) ve biyolojik (aerobik, anaerobik) yöntemlerdir. Ancak tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin karmaşıklığı ve çeşitliliği, tüm boyar madde çeşitlerinde ve sınıflarında etkili olabilecek tek tip bir arıtma yöntemi bulmayı zorlaştırmaktadır (Alaton and Balcıoğlu 2001). Tekstil atıksularının arıtılmasında kullanılan en popüler yöntem koagülasyondur ve koagülasyonda en çok kullanılan madde demir tuzlarıdır. Koagülasyon prosesleri ile tekstil atıksularında %40-60 renk giderimi, %40-70 KOİ giderimi elde edilebilmektedir (Solozhenko *et al.* 1995; Arslan and Balcıoğlu 1999; Perkowski 2002). Bu yöntemler farklı boyar madde gruplarında farklı verimlere sahip olmaktadır. Örneğin koagülasyon prosesi dispers boyalar gibi çözünmeyen boyaları etkili bir şekilde arıtabilirken, çözünebilir boyaları arıtmada yetersiz kalmaktadır. Ayrıca koagülasyon prosesi esnasında çok fazla miktarda çamur oluşmaktadır. Aktif karbon adsorpsiyonu çözünmeyen boyar maddeler için uygun olmamaktadır. Ayrıca çamur oluşumu ve adsorbent rejenerasyonu bu yöntemlerin dezavantajları arasında bulunmaktadır. Çamurlar genellikle çöp döküm sahalarına depolanmaktadır ancak bu ortamlarda yarattığı çevresel problemler bilinmemektedir.

Literatürdeki çoğu çalışmada azo boyar maddelerin biyolojik arıtıma direnç gösterdiği belirlenmiştir. U.S. EPA'nın Su Mühendisliği Araştırma Laboratuvarında çalışılan 18 azo boyar maddeden 11 tanesinin aktif çamur prosesinden etkilenmediği belirtilmiştir. Anaerobik proses kullanan bazı biyolojik arıtım sistemleri azo boyar maddeleri arıtma yeteneğine sahiptir ancak tekstil atıksu arıtım sistemlerinin çoğu sadece aerobik biyolojik arıtım ünitesine sahiptir. Ayrıca azo boyar maddelerin anaerobik parçalanması sonucu potansiyel olarak kanserojenik aminlerin oluştuğu bilinmektedir. Dolayısıyla tekstil atıksularının biyolojik parçalanabilirliğini artıracak ön arıtım sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır (Vinodgopal *et al.* 1998; Shu *et al.* 2004; Wang *et al.* 2005). Tekstil atıksularının arıtılması $-N=N-$ ve $-C=C-$ ya da heterosiklik ve aromatik halkanın parçalanmasıyla yakından ilişkilidir (Voncina and Le-Marechal 2003). Boyar maddelerin biyofloklarda absorplanması ya da tutulması akış alanındaki ekosistemin ciddi bir şekilde etkilenmesine neden olmaktadır (Neamtu *et al.* 2002).

Etkili serbest radikal türlerini oluşturan İOP'deki son gelişmeler, tekstil atıksularında tam bir renk giderimi, toksik içeriğini azaltma ve mineralizasyon sağlamaktadırlar. İOP'nin en önemli özelliği seçici olmayan güçlü $\bullet OH$ radikallerini üretmesidir. En yaygın İOP arasında H_2O_2 ve ozon varlığında UV ışınım, Fenton oksidasyonu, bir yarıiletken yüzeyi ya da ultrases bulunmaktadır. İOP'den biri olan ultrases de azo boyar maddelerin (tüm dünyada üretilen boyar maddelerin yarısını oluştururlar) renksizleştirilmesini ve mineralizasyonunu sağladığı için gelecek vadede bir teknoloji olarak görülmektedir. Ozonlama dispers boyar maddeler dışındaki tüm boyar maddeleri etkili bir şekilde arıtabilirken, KOİ gideriminde yetersiz kalmaktadır. Fenton prosesi oksidasyon ve koagülasyon proseslerini birleştirme avantajı taşımaktadır. Bu yöntem ile tüm boyalı atıksular etkili bir şekilde arıtılabilmektedir. Fenton prosesinde kullanılan H_2O_2 boyama proseslerinde yaygın olarak kullanılan bir maddedir. Bu nedenle bu yöntem tekstil atıksularının arıtılmasında daha ekonomik olarak görülebilir (Kuo 1992; İnce and Tezcanlı 2001; Neamtu *et al.* 2002; Xu *et al.* 2004; Tezcanlı-Güyer and İnce 2004; Vajnhandl and Marechal 2005).

Bu tip atıksular için düzenli bir arıtım, yeniden kullanma ve deşarj uygulaması gereklidir. Ancak bu şekilde çevre kirliliği önlenmiş ve sürdürülebilir çevre kavramına katkıda bulunulmuş olunur (Fongsatitkul *et al.* 2004).

2.6. İleri Oksidasyon Prosesleri

Son yirmi yıllık süreçte, ana oksidant kaynağı olarak •OH radikallerini içeren İOP organik maddelerin parçalanmasında gelecek vadede bir teknoloji olarak ortaya çıkmıştır İOP'nin esas amacı TOK azaltılmasıdır ve bunu sağlamak hedeflenen en büyük amaçtır. Geniş bir aralıktaki organik maddeleri hızlı ve seçici olmadan oksitleyen •OH radikallerini üreten İOP klasik arıtma yöntemlerine alternatif olarak son yıllarda daha fazla önem kazanmaya başlamıştır. Bu konuda yapılan çeşitli çalışmalar renk gideriminde ve kısmi organik madde gideriminde İOP'nin etkinliğini kanıtlamıştır. •OH radikalleri hem homojen hem de heterojen İOP'den biriyle üretilmektedir (Vinodgopal *et al.* 1998; Arslan and Balcıoğlu 1999; Alaton and Balcıoğlu 2001; İnce and Tezcanlı 2001). Çizelge 2.2'de bazı oksidatif türlerin redoks potansiyelleri gösterilmiştir (Irmak 2000).

Çizelge 2.2. Bazı oksidatif türlerin standart redoks potansiyelleri.

Oksitleyici madde	E ₀ , V
Flor	3,03
Hidroksil radikali	2,80
Atomik oksijen	2,42
Ozon	2,07
Hidrojen peroksit	1,77
Permanganat iyonu	1,67
Hipokloröz asit	1,49
Klor	1,36
Klor dioksit	1,27
Brom	1,09

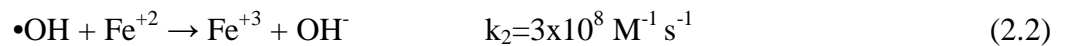
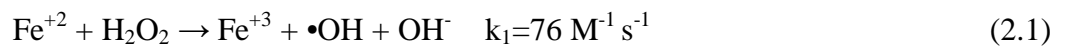
2.6.1 Homojen ileri oksidasyon prosesleri

2.6.1.a. Fotokimyasal olmayan İOP

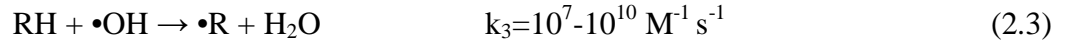
Ortamda UV ışınının olmadığı durumlarda çeşitli İOP ile •OH radikalleri üretilebilir. Bunlardan bazıları:

Fenton oksidasyonu (Fe⁺²/H₂O₂)

“Fenton ayracı” terimi ilk kez 1894 yılında HJH Fenton tarafından tanımlanmıştır (Irmak 2000). Fenton ayracı Fe⁺² ve H₂O₂’nin sulu karışımını ifade eder. Fe⁺² ve organik madde içeren sulu bir çözeltiye H₂O₂ eklenirse asidik şartlarda (2<pH<5) aşağıdaki redoks reaksiyonları gerçekleşir:



Katalitik döngüde Fe^{+2} yeniden oluşmaktadır. Sistemde H_2O_2 mevcut olduğu sürece, Fe^{+2} ve Fe^{+3} arasında sürekli bir döngü olacaktır. Oluşan $\bullet\text{OH}$ radikali organik maddeye saldırır ve kirleticileri CO_2 ve su gibi son ürünlere kadar parçalar:

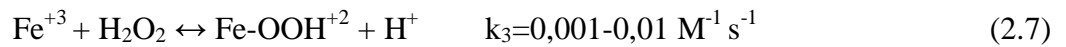


Burada oksidasyon, dimerizasyon ve indirgeme olmak üzere üç alternatif reaksiyon gerçekleşebilir:



(2.1)-(2.6) reaksiyon dizisi Fenton reaksiyonları olarak adlandırılır.

Eşitlik (2.1) ve (2.2) ile oluşan Fe^{+3} iyonu da H_2O_2 ile reaksiyona girerek $\bullet\text{OH}$ radikalinden daha az reaktif $\bullet\text{HO}_2$ radikalini oluşturur. Bu reaksiyon ise Fenton-benzeri oksidasyon (Haber-Weiss reaksiyonları) olarak adlandırılır:



Ancak Fenton-benzeri oksidasyonun hızı Fenton oksidasyondan yavaş olmaktadır. $\bullet\text{OH}$ radikali oluşturulan basamak Fenton için anahtar basamak olsa da:



reaksiyonları da meydana gelir (Tarr 2003; Neyens and Baeyens 2003; Lucas and Peres 2006; Ntampeglitis *et al.* 2006). Fenton reaksiyonlarını etkileyen parametreler ise Fe^{+2} dozu, demir türü (Fe^{+2} ya da Fe^{+3}), H_2O_2 konsantrasyonu, sıcaklık, reaksiyon süresi ve pH'dir (Tezcanlı 1998).

Kuo (1992) reaktif, dispers, asit, direkt ve bazik grupta boyar maddelerden laboratuvar ortamında oluşturulmuş tekstil atıksuyuna Fenton prosesi ($FeSO_4/H_2O_2$) uygulayarak, KOİ ve absorbans giderme verimlerini belirlemiştir. Boyar maddelerin oksidasyonu üzerine pH'nin, H_2O_2 ve $FeSO_4$ dozunun ve sıcaklığın etkisinin incelendiği çalışmada, pH=3,5'in altında tüm boyar maddelerin KOİ değerlerinde ortalama %88 ve renkte ise %97 azalma elde edilmiştir. Aynı giderme verimleri gerçek atıksuyun Fenton oksidasyonundan da elde edilmiştir. Yüksek pH değerlerinde H_2O_2 ve demirin kararsız olmasından dolayı boyar maddelerin arıtma verimleri düşmüştür. H_2O_2 dozunun artması ile boyar maddelerin giderme verimi artmıştır ancak fazla miktardaki H_2O_2 KOİ'ye girişim yapmıştır. $FeSO_4$ dozunun artması ile renk giderme veriminin artması, hem redoks reaksiyonun tamamlanmasından, hem de koagülasyonun oluşmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Sıcaklık redoks reaksiyonların verimini artırdığı için, artan sıcaklıkla renk giderim veriminin arttığı görülmüştür.

Mono azo boyar madde active yellow lightfast 2 KT'nin (AYL) Fenton ($FeSO_4/H_2O_2$) oksidasyonu ile arıtıldığı bir çalışmada, pH=3'de %95-97 renk giderimi elde edilmiştir. Renk giderme veriminin sıcaklığın artması ile ya da güneş ışığı etkisi altında artırıldığı belirlenmiştir (Solozhenko *et al.* 1995).

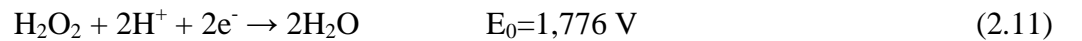
Üç farklı reaktif boyar maddenin Fenton oksidasyonu ile arıtıldığı bir çalışmada *D. magna* kullanılarak boyar maddelerin toksisite testleri yapılmıştır. pH=3,5'te, 50°C sıcaklıkta ve optimum $FeSO_4$ ve H_2O_2 dozlarında tüm boyar maddeler için %98'den fazla renk ve %90'dan fazla KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Ayrıca Fenton oksidasyonu ile boyar maddelerin toksisitesi tamamen giderildiği belirlenmiştir (Meriç *et al.* 2005).

Procion H-ex1 boyar maddelerinin Fenton benzeri ($\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$) oksidasyonunun incelendiği bir çalışmada, optimum sistem şartlarında Fenton ve Fenton benzeri sistemde 30 dakikada %95'den fazla renk giderimi sağlanırken, 1 saat sonunda yaklaşık %20 TOK giderimi sağlanmıştır. Foto-Fenton benzeri sistem renk giderme verimini çok etkilemezken, %31 TOK giderme verimine sahip olmuştur. Ayrıca 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda BOİ/KOİ oranı 0,11'den Fenton benzeri oksidasyon için 0,55'e ve foto-Fenton benzeri oksidasyon için 0,70'e çıkmıştır (Ntampeglitis *et al.* 2006).

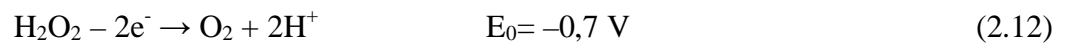
Fenton oksidasyonunun biyolojik arıtım öncesi ve sonrası tekstil atıksularının arıtılabilirliğine etkisinin incelendiği bir çalışmada, tekstil atıksularının yalnız biyolojik arıtımında renk giderimi %35,5 olurken, biyolojik arıtım sonrası Fenton oksidasyonu uygulaması ile bu verim %68'e yükselmiştir. Ancak Fenton oksidasyonundan sonra biyolojik arıtım uygulanması ile renk giderim verimi %79,8 olmuştur. Benzer durum KOİ giderimi için de söz konusudur. Fenton oksidasyonundan sonra uygulanan biyolojik arıtım ile KOİ giderim verimi %91,1 olarak elde edilmiştir. Yalnız biyolojik arıtımın uygulandığı sistemde KOİ giderim verimi %83,3'tür (Fongsatitkul *et al.* 2004).

H₂O₂ oksidasyonu

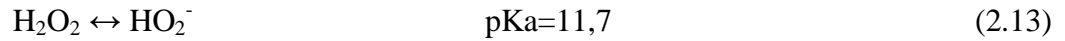
H₂O₂ organik maddeler ile doğrudan veya dolaylı olarak reaksiyona girer. Doğrudan ya oksitleyici olarak redoks reaksiyonlarında rol alır:



ya da indirgeyici olarak görev yapar:



Dolaylı reaksiyonları sulu H_2O_2 'nin ozon, Fe^{+2} ya da UV ile bozunmasıyla oluşan serbest radikallerin oksitlemesi ile meydana gelir. Doğrudan reaksiyonlarının örneği, siyanür ve sülfür ya da ozon veya Fe^{+2} gibi inorganik bileşiklerle verdiği reaksiyonlardır. 1818 yılında Tenard tarafından keşfedilen, zayıf bir asit olan H_2O_2 suda, hidroperoksit iyonunu oluşturacak şekilde ayrışır (Tarr 2003):



Azo bağ (-N=N-) içeren Reactive Orange 4 ve Reactive Yellow 14 boyar maddelerinin yalnız 10 mM H_2O_2 ile oksidasyonlarının incelendiği bir çalışmada 40 dakika reaksiyon süresinde sırasıyla %2,3 ve %3,7 renk giderme verimi elde edilmiştir (Muruganandham *et al.* 2007).

Ultrases

Ultrases bir İOP olarak kullanımı son yıllarda araştırılmaktadır. Ultrasenin kimyasal etkisi “kavitasyon” olayına dayanır. Kavitasyon kısaca bir sıvıda oluşturulan ses dalgalarının sebep olduğu kabarcıkların, çok küçük zaman aralıklarında, çok büyük miktarlarda enerji açığa çıkararak oluşması, büyümesi ve çökmesi olarak tanımlanır. Bu oluşumlar eş zamanlı olarak reaktörün her bölgesinde meydana gelir dolayısıyla kavitasyon kabarcıklarının oluşturduğu etkiler çok büyüktür. Ultrasenin oluşturduğu etkiler altında organik maddelerin çeşitli parçalanma reaksiyonları bulunmaktadır (Gogate and Pandit 2004a).

Ultrasenin temel prensipleri

Günümüzde kullanılan ultrasenin temelini 1880’lerde Curie kardeşlerin piezoelektrik etkiyi keşfetmesi oluşturmaktadır. Çoğu modern ultrasonik cihazlar piezoelektrik materyalden oluşan transdüktörlerle çalışmaktadırlar. Bu tip materyaller çapraz yüzeyleri boyunca uygulanan elektriksel potansiyele çaplarında küçük bir değişiklik ile

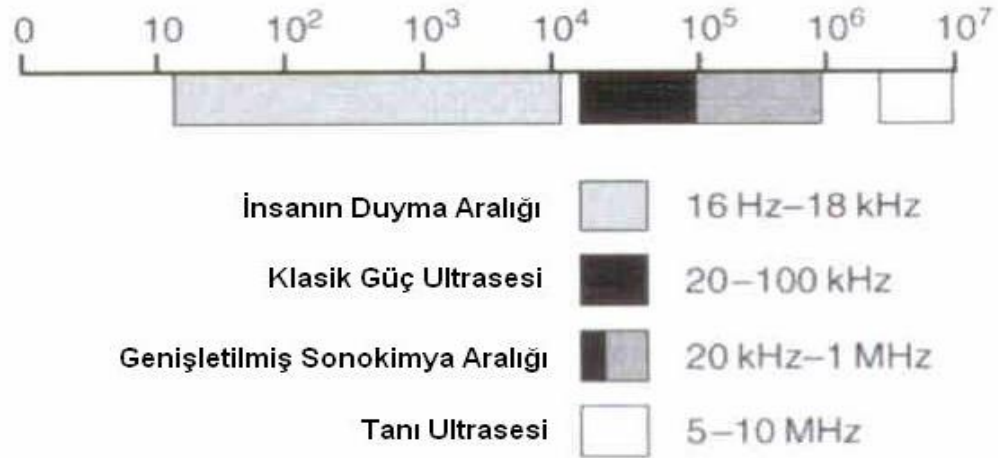
cevap verirler. Yüksek frekanslarda potansiyel değiştirilirse, kristal, bir hoparlörde olduğu gibi elektrik enerjisini mekanik titreşim (ses) enerjisine dönüştürür. Ultrasonik transdüktörlerin en eski şekli F. Galton tarafından 1883'te keşfedilen bir düdüktü. İnsanların ve hayvanların duyma frekansı (frekans; birim zamanda sabit bir noktadan geçen dalga sayısı) eşiğini tanımlamak için geliştirdiği bu cihazla, insan duyma eşiğinin saniyede 16 000 devir olduğunu (16 kilohertz) belirlemiştir.

Bir sisteme düşük frekanslarda güçlü bir ultrases uygulandığı zaman, akustik olarak oluşturulmuş kavitasyonun bir sonucu olarak, sistem kimyasal değişiklikler üretecektir. Kavitasyon ilk kez 1895'te Sir John Thornycroft ve Sidney Barnaby tarafından belirlenen bir olgudur. Bu keşif yeni alınan HMS Daring gemisinin zayıf performansının incelenmesi ile ortaya çıkmıştır. Sir John Thornycroft ve Sidney Barnaby geminin pervane ağızlarında hızlı bozunmalar meydana getiren, büyük kabarcıklar oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Su içinde pervanenin hızlı hareketinin basit mekanik bir eylemle su yapısını kırdığını belirlemişlerdir. Bu konuyu araştırmakla görevlendirilen Lord Rayleigh, bu etkilerin, kavitasyon kabarcıklarının pervane yüzeyinde ya da yakınında patlaması ile üretilen büyük türbülans, sıcaklık ve basınçtan dolayı oluştuğunu doğrulamıştır. Aynı çalışmasında kavitasyon ve kabarcık çöküşünün, su kaynama noktasına doğru ısıtıldığında oluşan gürültünün kaynağı olduğunu da belirlemiştir (Mason 1990; Mason 1999; Mason and Lorimer 2002).

Sesin frekans aralığı

Bir insan 20 Hz-20 kHz aralığındaki ses dalgalarını duyabilir. Ses frekansının birimi Hertz'dir. 1 Hertz saniyedeki bir dögüdür. Ultrases insanın duyma sınırının üstünde herhangi bir ses frekansı olarak tanımlanır. Ancak, 20 kHz ve 100 MHz arasındaki ses iki bölgeye ayrılır: Güç ultrasesi ve Tanı ultrasesi. 20 kHz-100 kHz aralığındaki güç ultrasesi, düşük frekanslarda kavitasyon kabarcıkları oluşturur. Bu aralıktaki ultrases genellikle temizleme, kesme, kaynakçılık gibi alanlarda ve son yıllarda da sonokimya alanında uygulanmaktadır. Ancak son zamanlarda yüksek frekanslarda sıvıda kavitasyon oluşturabilen cihazların gelişmesi ile sonokimyasal etkilerin oluşturulduğu

ultrases aralığı 1-2 MHz'e kadar genişletilmiştir. 5-10 MHz aralığındaki yüksek frekans ultrases ise genellikle tıbbi görüntüleme için kullanılmaktadır. Şekil 2.1'de sonokimya ve diğer uygulamalarda kullanılan temel ses aralıkları gösterilmiştir (Mason and Cordemans 1996).



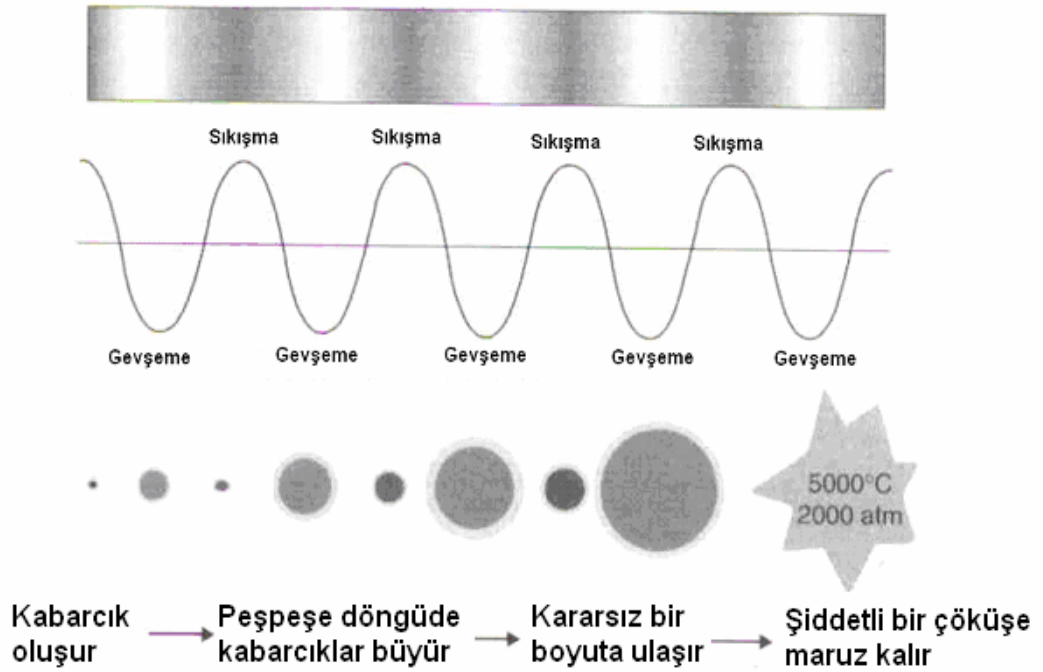
Şekil 2.1. Sesin frekans aralığı.

Analitik kimya alanında her geçen gün artan tanı ultrasesi uygulamalarına rağmen, bu tür bir ışınlama ortamında kimyasal reaksiyonları etkilemeyip, yalnızca geçici fiziksel değişimlere neden olmaktadır (Mason and Lorimer 2002; Güyer 2003).

Kavitasyon

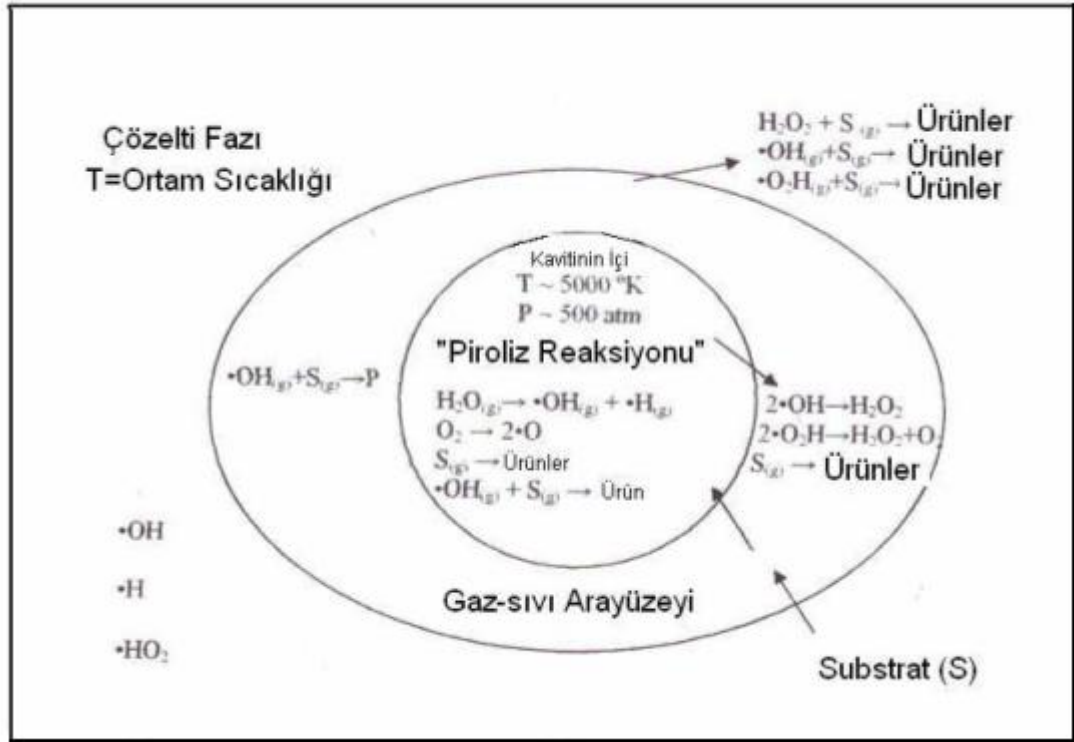
Kavitasyon tam olarak suyun küçük kabarcıklar üretmek için kopması olarak tanımlanabilir. Sonokimya elde edilen bu olağan üstü kimyasal değişimlerin ve dönüşümlerin altında yatan sebep ise bu kabarcıkların çöküşüyle oluşan enerjidir. Sesin bir sıvıda kavitasyon üretmesi şu şekilde açıklanabilir: Ses herhangi bir sıvı içinde sıkışma ve genleşme fazlarını içeren bir dalga olarak yayılabilir. Ultrasonik dalgalar bütün ses dalgaları gibi sıkışma ve genleşme döngüsünden oluşurlar. Sıkışma fazı bir

sıvıda molekülleri beraber iterek bir “pozitif basınç” ortaya koyar. Genleşme fazı ise molekülleri birbirinden ayırarak bir “negatif basınç” ortaya koyar. Moleküller arasındaki “kritik moleküler mesafe” R 'nin (su için 10^{-8} cm) aşılması için, bir sıvıya büyük bir negatif basınç (ki burada bu akustik basınçtır) uygulanırsa sıvı kırılacaktır ve boşluklar meydana gelecektir. Kabarcığın rezonans frekansı, uygulanan ses frekansına eşit olduğundaki denge anına kadar, bu kabarcıklar içlerine ortamdan gaz ve buhar olarak denge büyüklüklerine kadar büyürler. Bu noktada kabarcık ses alanından etkili bir şekilde enerjiyi absorplayacaktır. Kabarcık aşırı büyüdüğünde, artık ses alanından enerjiyi absorplayamayacak ve çevreleyen sıvı kabarcığın içine dolarak, kabarcığın şiddetle patlamasına sebep olacaktır (Şekil 2.2). Çöken kaviteasyon kabarcığının içinde sıcaklık 2000-5000 K'e basınç 1800 atm'e çıkacaktır. Kaviteasyonla ilgili üç farklı teori bulunmaktadır: Sıcak nokta teorisi, elektriksel teori ve plazma teorisi. Tüm teoriler sonokimyasal etkilerin temelini kaviteasyon olduğuna dayanır. En çok anlaşılabilir teori “sıcak-nokta” teorisidir. Bu teoride kabarcıklar binlerce derece ani sıcaklık ve 1000 atmosferi aşan ani basınç oluşturan yerel bir mikroreaktör gibi davranır. Bu aşırı şiddetli şartlar radikal zincir reaksiyonlarını başlatan son derece yüksek reaktif türleri oluştururlar ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{HO}_2$, H_2O_2). Potansiyel önem taşıyan diğer bir faz sonokimyasal sıcak noktayı çevreleyen süper kritik su kabuğudur ($T_c=374^\circ\text{C}$, $P_c=221$ bar). Bu kuvvetli radikaller organik maddeyi oksitler ve çamur problemi yaratmaz (Mason 1990; Mason and Cordemans 1996; Mason 1999; Voncina and Le-Marechal 2003).



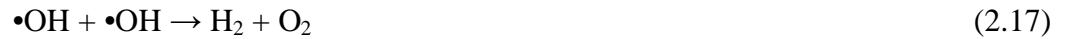
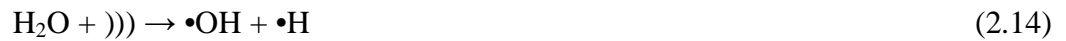
Şekil 2.2. Bir kavitasyon kabarcığının akustik oluşumu.

Sulu fazda ultrasonik reaksiyonların gerçekleştiği üç farklı bölge bulunur: Birincisi, kavitasyon kabarcığının içindeki gaz bölge olup, burada suyun sonolizi ile oluşan $\bullet\text{OH}$ radikallerinin gerçekleştirdiği reaksiyonlar kadar, piroliz reaksiyonları ile uçucu ve hidrofobik türler kolaylıkla parçalanır. İkincisi; kabarcık-sıvı ara yüzeyidir. Burada ise $\bullet\text{OH}$ radikalleri yoğun olarak bulunur ve radikal reaksiyonları baskındır ancak bir dereceye kadar pirolitik reaksiyonlar da etkili olabilir. Üçüncü bölge ise sıvı fazdır. Bu fazda ara yüzeyden kaçan serbest radikallerin baskın olarak sebep olduğu ikincil sonokimyasal reaksiyonlar yer alır. $\bullet\text{OH}$ radikalleri yeniden H_2O_2 'yi oluşturabilirler ve oluşan bu H_2O_2 döngüde yeniden $\bullet\text{H}$ ile reaksiyona girip $\bullet\text{OH}$ radikallerini oluşturur. $\bullet\text{OH}$ radikallerinin H_2O_2 'yi oluşturmak üzere yeniden birleşmesi sıvı fazdan ziyade kabarcık bölgesinde meydana gelmektedir. Bu durum Şekil 2.3'de özetlenmektedir.



Şekil 2.3. Homojen reaksiyon ortamında kavitasyon kabarcığının muhtemel reaksiyon bölgeleri.

Ultrasonik olarak suyun bozunması sonucu meydana gelen bütün reaksiyonlar:



şeklindedir.

Kavitasyon oluşma mekanizmasına göre akustik, hidrodinamik, optik ve partikül kavitasyon olmak üzere dörde ayrılır. Bunlardan yalnızca hidrodinamik ve akustik kavitasyon kimyasal reaksiyonlar üzerinde etkilidirler. Optik ve partikül kavitasyon ise kimyasal reaksiyonlar üzerinde değişim gösteremeyen tek bir kavitasyon kabarcığı oluştururlar. Hidrodinamik kavitasyon, bir sıvının vana, orifis ve venturi gibi bir hidrolik ekipmanın içinden geçmesi ile oluşturulur. Kavitasyon şiddeti akustik oluşturulan kavitasyona göre daha azdır yalnızca belirli çalışmalar için kullanılabilir. Akustik kavitasyon ise, ultrasesin temelini teşkil eden, 16 kHz ile 100 MHz arasında ses dalgalarının su ortamında oluşturduğu kavitasyondur (Gogate 2002; Gogate and Pandit 2004a).

Akustik olarak oluşturulmuş kavitasyon kabarcıkları ise geçici ve karalı kavitasyon kabarcıkları olmak üzere ikiye ayrılır. Organik maddeler gaz fazda ya da arayüzeyde pirolitik bozunma ve •OH radikallerinin hidrosilleme etkisi ile kombine olarak parçalanırlar ya da çözelti fazında •OH'ın ve H₂O₂'nin oksidasyon reaksiyonları ile parçalanırlar. Dolayısıyla oksidasyonun derecesi çözelti fazda birleşmeyen •OH radikallerinin miktarı ile ilgilidir. Boyar maddeler gibi uçucu olmayan bileşikler için ortam frekansını ayarlamak önemlidir. Düşük frekanslı ultrasonik ışımalarda (20 kHz) meydana gelen kavitasyon kabarcığının çapı yaklaşık 170 µm olup bu tip kabarcıklar daha uzun süreli olarak (10 µs) ortamda kaldıkları için “kararlı kabarcık” olarak adlandırılırlar. Gaz dolu kabarcıkların bu uzun süreli kalışı ara yüzeyde radikal yakalayıcı ve yeniden birleşme reaksiyonlarının olması için yeterlidir. Dolayısı ile düşük frekanslı ultrasonik ışımlar kavitasyon kabarcığının içine kolayca difüze olup orda pirolitik bozunmaya uğrayan ya da ara yüzeyde termal parçalanmaya uğrayan hidrofobik çözünenlerin parçalanması için daha etkili olmaktadır. Yüksek frekanslı ultrasonik ışımalarda (300-1000 kHz) ise daha düşük çaplı (500 kHz'de 4,6 µm) ve ortamda daha kısa süreli (0,4 µs) kalan “geçici kabarcıklar” üretilir. Bu kabarcıklar ortamda kısa süreli kaldıkları ve hızlı çöktükleri için kabarcığın içinde veya yüzeyinde radikal yakalayıcı reaksiyonlarının olması için yeterli süre bulunmamaktadır. Bu durumda •OH radikalleri tekrar •H ile birleşmeden çözelti ortamına geçerek, oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmektedir. Geçici kabarcıkların içinde oluşan basınç ve

sıcaklık kararlı kabarcıklara göre daha fazladır ve bu kabarcıkların çöküşü esnasında, kabarcığı çevreleyen sıvıya daha fazla enerji verilmektedir. Dolayısıyla ultrasonik reaksiyonlarda ortam frekansını ayarlamak önem taşımaktadır. Hidrofobik bileşikler yüksek buhar basıncına sahip oldukları için buhar fazına geçerek orda parçalanmaya maruz kalırlar. Ancak düşük buhar basınca sahip ve düşük konsantrasyonda hidrofilik bileşikler çözelti fazında kalırlar. Bu tip bileşiklerin yüksek konsantrasyonda olması halinde ise alternatif bir reaksiyon mekanizması olan termal bozunma gözlenebilmektedir. Bu termal bozunma ise kabarcık-sıvı ara yüzeyinde meydana gelmektedir (Kang *et al.* 1999; İnce *et al.* 2001; Özen *et al.* 2005; Berberidou *et al.* 2007; Gültekin and İnce 2008).

Kavitasyonu etkileyen faktörler

Kavitasyon fenomeni kimyasal reaksiyonlar üzerinde pek çok yararlı etki meydana getirir: reaksiyonları hızlandırır, kütle transferini artırır, katalizörü daha etkili hale getirir, reaktif türler oluşturur, reaksiyon mekanizmasını değiştirir, reaksiyon basamaklarını azaltır (Vajnhandl *et al.* 2005). Ultrasonik reaksiyonlarda kavitsiyonel ürün oluşumunu artıracak çeşitli faktörler mevcuttur:

Frekans

Bir sıvının tamamen bozundurulması ve böylelikle gaz ya da buharla dolacak bir boşluk oluşturulması için sınırlı bir süre gerekir. Yüksek frekans ses dalgalarında, kabarcık oluşturmak için gerekli süre, gevşeme döngüsü boyunca gerekli olan süreden uzun olabilir. Örneğin 20 kHz'de gevşeme döngüsü 25 μ s olurken, 20 MHz'de bu süre sadece 0,025 μ s'dir. Böylelikle frekans arttıkça, kavitsiyon kabarcıklarının mevcut sürede üretilmesi daha zor olacaktır. Ayrıca, sıvının kohezyon kuvvetlerinin kırıldığından emin olmak için bu kısa süre boyunca daha büyük ses şiddetlerinin uygulanması gerekecektir. Bu konuda yapılmış bir çalışmada 10 kHz'de oluşan kavitsiyonu, 400 kHz'de

oluşturmak için 10 kat daha fazla güç (amplitud) uygulanması gerektiği belirlenmiştir (Mason and Lorimer 2002).

Çözücünün fiziksel özellikleri

Çözücünün fiziksel özellikleri viskozite, yüzey gerilimi, buhar basıncıdır. Boşluk ya da buhar dolu mikrokabarcıkların oluşması ve çöküşü sıvı ortamında kesme kuvvetleri oluşturur. Viskozite kesme kuvvetlerine karşı gösterilen direncin bir ölçüsü olduğu için, viskoz sıvılarda kavitasyon üretmek zordur.

Kavitasyon bir sıvı-gaz ara yüzeyinin oluşumunu gerektirir. Böylelikle düşük yüzey enerjili bir çözücünün kavitasyon eşiğini düşüreceği beklenir. Bir surfaktanın ilave edildiği sulu çözeltiler kavitasyonu kolaylaştırır.

Kavitasyon kabarcığının etrafında boşluk yoktur. Kavitasyon kabarcığının oluşumunda genişleme fazı boyunca, çevreleyen sıvıdaki buhar ara yüzeye sızacaktır. Bu, kabarcığın içinde, kabarcık ve çözelti faz arasındaki basınç farkını azaltan, küçük bir basınç üretir. Düşük buhar basınçlı çözeltilerde kabarcığın içine daha az buhar gireceğinden, kavitasyonu oluşturmak zordur. Daha uçucu çözücüler düşük akustik enerjide kavitasyon oluşumunu destekleyecek ve buhar dolu kabarcıklar üreteceklerdir. Bununla birlikte, sonokimyasal etkiler kavitasyon kabarcığının, kabarcığın içindeki buhar ile rahatlatılan çöküşü ile üretilen enerjiye dayanmaktadır. Böylece yüksek buhar basınçlı çözücüler kolaylıkla buhar dolu kabarcık oluştururlar fakat çöküşleri rahatlatılır yani daha az enerji açığa çıkar.

Su ve pentan gibi iki farklı çözücü düşünüldüğünde, bu sıvıların moleküller arası kuvvetleri oldukça farklıdır. Suyun molekülleri arası çekim kuvveti hidrojen bağı nedeniyle pentandan daha güçlü bir kohezyona sahiptir. Ayrıca su pentandan daha yüksek yüzey gerilimine sahiptir. Bu da suyun kavitasyon eşiğinin pentandan daha düşük olduğu anlamına gelmektedir. Suyun buhar basıncı pentandan çok düşüktür, bu

da suyun sonokimyasal reaksiyonlar için pentandan daha iyi bir ortam olduğunu göstermektedir (Mason 1990; Mason 1999).

Reaksiyon ortamının sıcaklığı

Sıcaklıktaki herhangi bir artış ortamın buhar basıncını artıracak, fakat daha az şiddetli çöküşe sebep olacaktır. Buna viskozitede ve yüzey geriliminde azalma eşlik edecektir. Bununla beraber çözücünün kaynama noktasına ulaşan yüksek sıcaklıklar, büyük miktarlarda kavitasyon kabarcığının oluşmasına sebep olacaktır. Bunlar ses iletimine bir bariyer görevi yaparak, sıvı ortamına giren etkili ultrasonik enerjiyi bastıracaktır. Diğer bir deyişle, maksimum sonokimyasal etkileri yakalamak için deneyler, mümkün olan en düşük sıcaklıkla veya düşük buhar basınçlı bir çözücü ile gerçekleştirilmelidir (Mason 2000).

Işınlama şiddeti

Genellikle ışınlama şiddetindeki herhangi bir artış, sonokimyasal etkinin artmasını sağlayacaktır. Ancak bu artış sonsuz değildir. Basınç amplitudundaki (P_A) bir artış kabarcığın gevşeme fazında çok büyümesine sebep olacaktır ki çöküş için gerekli süre yetersiz kalacaktır. Ayrıca ultrasonik kaynağın ışın yapan yüzeyinde çok fazla sayıda böyle kabarcık oluşursa, ses enerjisi sisteme etkili bir şekilde verilemeyecektir. Güçle ilgili iki önemli nokta vardır: birincisi geçilmesi gereken güç eşiği ve diğeri üzerindeki güçlerin hiçbir etkiye sahip olmadığı optimum güç değeridir (Mason 1990)

Ultrasonik reaksiyonlarda maksimum gücü kullanmak reaksiyon hızında bir artışa sebep olmayacaktır. Gereksiz enerji kaybının önüne geçmek için optimum güç şiddetinin uygulanması gerekir. Böylece her durumda ultrasonik güç yoğunluğunun ($W mL^{-1}$) ve güç şiddetinin ($W cm^{-2}$) optimize edilmesi gerekmektedir.

Çözünmüş gazların varlığı

Sıvı içinde çözünmüş bir gazın pirolitik indeksi γ , ne kadar büyük olursa, gaz dolu kabarcıklar o kadar büyük sonokimyasal etkiler oluşturacaktır. Pirolitik indeksin büyük olması kabarcığın çökmesi ile ortaya çıkan basınç (P_{\max}) ve sıcaklığı (T_{\max}) artıracaktır.

$$P_{\max} = P \left[\frac{P_m (g-1)}{P} \right]^{\frac{g}{g-1}} \quad (2.25)$$

$$T_{\max} = T_0 \left[\frac{P_m (g-1)}{P} \right] \quad (2.26)$$

Burada T_0 çözelti fazındaki ortam sıcaklığı, P_m çökme başlangıcındaki basınç, P maksimum boyuttaki kabarcığın içindeki basınç (genellikle sıvının buhar basıncına eşit kabul edilir, P_v) ve γ pirolitik indekstir (spesifik ısı oranı). Çizelge 2.4'de farklı gazların pirolitik indeksleri ve bu gazların varlığında, sulu CCl_4 çözeltisinin ultrasonik ışınlanması sonucu elde edilen reaksiyon hızları gösterilmiştir. Bu nedenle tek atomlu gazlar (He, Ar, Ne) çift atomlu gazlara (N_2 , O_2) tercih edilir.

Çizelge 2.3. Farklı gazlara doymun sulu CCl_4 çözeltisinin ultrasonik ışınlanması sonucu elde edilen reaksiyon hızları.

Gaz	Reaksiyon Hızı, mM dak ⁻¹	Pirolitik indeks, γ
Argon	0,074	1,66
Neon	0,058	1,66
Helyum	0,049	1,66
Oksijen	0,047	1,39
Azot	0,045	1,40
Karbon monoksit	0,028	1,43

Sonokimyasal etkilerin büyüklüğü ayrıca gazın termal iletkenliğine de bağlıdır. Gazın termal iletkenliğinin büyük olması, daha fazla ısının sıvıya dağıtılmasına sebep olur. Bir sıvının gaz içeriğinin artması hem kavitasyon eşiği hem de kabarcığın çöküşü ile salınan şok dalganın şiddetini azaltır. Kavitasyon eşiğinin düşmesinin sebebi sıvıda bulunan gaz kabarcıklarının sayısının fazla olmasından ve böylelikle sıvıda zayıf noktalar oluşturulmasından kaynaklanırken, kavitasyon çöküş şiddeti mikrokabarcıkların rahatlatıcı etkisinin bir sonucu olarak azalır. Ayrıca gazın çözünürlüğünün artması eşik şiddetini ve kavitasyon şiddetini azaltacaktır. Gaz ne kadar çözünürse, o kadar büyük miktarı kavitasyon kabarcığının içine girecek ve şok dalganın şiddetini azaltacaktır (Mason and Lorimer 2002).

Kavitasyon etkinliğini artırmanın bir diğer yolu da sıvı içine katı partiküller ilave etmektir. Bu katı partiküllerin de kavitasyon eşiğini düşürdüğü bilinmektedir. Sıvının ultrasonik ışıması ile partikül yüzeyinin kimyasal özelliklerinin değiştiği aktifleştigi, aşındığı ve partikül boyutunun küçüldüğü belirlenmiştir (İnce *et al.* 2001).

Uygulanan dış basınç

Artan dış basınç hem kavitasyon eşiğini hem de kabarcığın çöküş şiddetini artıracaktır. Bu da sonokimyasal etkinin artmasına sebep olacaktır uygulanan dış basınç ayrıca kullanılan frekansa da bağlıdır (Mason 1999)

Ultrasonik ekipmanlar

Son yıllarda sonokimyaya artan ilgi, nispeten pahalı olmayan laboratuvar ekipmanlarının kullanımını gündeme getirmiştir. Bu ekipmanlar genellikle ultrasonik banyo ve prob tipindedir. Ultrasonik banyolar, kirlenmiş laboratuvar ekipmanlarını temizlemede kullanılırken, proplar ise çoğunlukla biyolojik hücre parçalanması için kullanılmaktadır. Her iki ekipmanda temel olarak elektrik jeneratörü ve ultrasonik transdüktör içermektedirler. Transdüktör, elektrik enerjisini ultrasonik enerjiye çeviren bir alet

olarak tanımlanabilir. Ultrasonik banyo ve problarda kullanılan piezoelektrik transdüktör, elektrik enerjisini ultrasonik enerjiye çevirmektedir. Maksimum ultrasonik şiddet, ultrasonik transdüktörün ışıyan yüzeyindeki güç yoğunluğudur. Güç şiddeti transdüktörün içine giren elektriksel güç olarak tanımlanır. Temizleme banyoları düşük şiddetli ($<10 \text{ W cm}^{-2}$), prob sistemler yüksek şiddetli ($>100 \text{ W cm}^{-2}$) sistemlerdir (Mason 1990; Mason and Lorimer 2002).

Ultrases uygulamalarının hızla yayılmaya başlamasıyla büyük ölçekli ultrasonik ekipmanlara ihtiyaç duyulmuştur. Endüstriyel ölçekte sonokimyasal reaksiyonların uygulanması için geniş yüzeyli ve güçlü transdüktörlere ihtiyaç vardır. Endüstriyel anlamda ultrasesin kullanılması ilk kez 1970'lerde tanımlanmıştır ve daha sonra bu konudaki çalışmalar hızla artmıştır. Şu anda temizleme, homojenizasyon, plastik kaynakçılık gibi alanlarda endüstriyel uygulamalara sahip olan ultrasonik cihazlar, devam eden laboratuvar çalışmalarıyla pek yakında çevre kirliliğinin kontrolünde endüstriyel ölçekli kullanılmaya başlanacaktır (Mason and Tiehm 2001).

Ultrasonik güç ölçümü

Ultrasonik banyo ve prob sistemlerde güç ölçümü fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde ölçülür:

Fiziksel ölçümler

Direkt amplitud ölçümü, transdüktöre verilen elektriksel gücün ölçümü ve reaksiyon sistemine giren ultrasonik gücün kalorimetrik ölçümü fiziksel ölçüm yöntemleri arasında bulunmaktadır. Kalorimetrik yöntem güç ultrasesi ile bir sistem ısılandırıldığı zaman, üretilen ısıнын hızını ölçme esasına dayanır. Bu yöntemde soğutulmamış bir reaktör içine giren tüm akustik gücün tahmini yapılır (Mason and Tiehm 2001).

Kimyasal ölçümler

Kimyasal dozimetre sonokimya ile bir kimyasal türün üretimini inceler. Bunlardan bazıları: İyot dozimetre (I⁻'nin I₂'ye dönüşümü), Fricke dozimetre (Fe⁺²'nin Fe⁺³'e dönüşümü), Terafitalat dozimetre, Nitrofenol dozimetredir (Mason 1999).

Ultrasesin çevre kirliliği kontrolünde kullanımı

Ultrases parçalanması zor organik bileşiklerin su ortamından uzaklaştırılmasında ileri bir arıtım yöntemi olarak kullanılırsa, çoğunlukla orta frekanslı ultrasonik ekipmanların kullanılması gerekecektir. Orta frekansa sahip ultrasonik cihazların reaktör sistemlerini işletmek güç ultrasesinkilere göre daha kolaydır. Ultrases; fenol ve türevleri, benzen, toluen, klorlu çözücüler, eterler, doğal organik maddeler, surfaktanlar, tekstil boyar maddeler, klorofloro karbonlar ve pestisit gibi çeşitli organik maddelerin oksidasyonu, hücre parçalanması ve bakteri kümelerinin ayrılması, yüzey kirliliklerinin ve biyofilmlerin uzaklaştırılması, organik ve inorganik kirliliklerin uzaklaştırılması, dumanların ve aerosollerin toplanması, sıvılardan köpük giderimi, arıtma çamurlarının stabilizasyonu ve susuzlaştırılması gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Reaktif ve bazik boyar maddelerin 520 kHz ultrasonik ışına altında parçalanmasının incelendiği bir çalışmada 4 saatlik reaksiyon süresinde boyar maddelerin renk, aromatik/olefinik (UV₂₅₄) ve toksisite içerikleri analiz edilmiştir. Kullanılan dört farklı boyar madde içinde renk giderme verimleri %80'in üzerinde olurken, aromatik/olefinik gruptaki azalma azo grup içeren reaktif boyar maddelerde %20-50 ile sınırlı kalmıştır. Ancak oksazin grup içeren bazik boyar maddenin aromatik/olefinik grubundaki azalma %90'dan fazla olmuştur. *V. fisheri* mikroorganizma ile yapılan toksisite deneylerinde reaktif boyar maddeler başlangıçta toksik olmayıp yalnızca bazik gruptaki boyar maddelerin toksik olduğu ve 120 dakika ultrasonik ışına sonunda toksisitenin tamamen uzaklaştırıldığı belirlenmiştir (Güyer and İnce 2003).

Bir aril-azo-naptol boyar maddesi olan Acid Orange 7 boyar maddesinin 300 kHz ultrasonik ışınlanma altında parçalanması incelenmiştir. 1 saatlik reaksiyon süresi sonunda %90 renk giderme verimi ve %43 aromatik gruptan kaynaklanan organik madde giderimi elde edilmiştir. Reaksiyonun asidik şartlarda daha hızlandığı belirlenmiştir. Bazik koşullarda boya daha fazla hidrolize olarak çözünürlüğü arttığı için ultrasonik parçalanması yavaşlamıştır. Boyanın parçalanma hızının ayrıca molekül büyüklüğüne ve azo grubun yerine bağlı olduğu belirtilmiştir (İnce and Güyer 2004).

Acid Orange 8 boyar maddesinin 300 kHz ultrasonik ışınlanmasının incelendiği bir çalışmada saf suyun ve boyanın ışınlanması ile üretilen H₂O₂ konsantrasyonu incelenmiştir. Saf suyun sıfırıncı derece H₂O₂ üretim hızı 0,31 dak⁻¹ bulunurken, boyanın ışınlanması ile elde edilen H₂O₂ üretim hızı 0,27 dak⁻¹ bulunmuştur. Boyanın ışınlanması ile üretim hızının düşmesi •OH radikallarının boya ve boyanın oksidasyonu ile oluşan ürünler tarafından tutulmasından kaynaklanmaktadır (Gültekin and İnce 2006).

40 µM Acid Orange 7 ve Acid Orange 8 boyar maddelerinin 300 kHz ultrasonik ışınma altında 1 saatlik parçalanmasının incelendiği bir çalışmada boyar maddelerin parçalanma kinetiğinin birinci derece kinetiğe uyduğunu ve asidik şartlarda (pH=3) boyar maddelerin parçalanma hız sabitlerinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Parçalanma mekanizmalarının incelenmesi ile de •OH radikallerinin azot atomundan ziyade, öncelikle azo bağı taşıyan karbon atomuna saldırdığı belirlenmiştir (Özen *et al.* 2005).

118, 224, 404 ve 651 kHz yüksek frekans ultrasonik ışınmalar altında Rhodamine B ve Orange II boyar maddelerinin parçalanabilirliğinin incelendiği bir çalışmada, (118 kHz dışında tüm frekanslarda) Rhodamine B boyar maddesi 2 saatlik reaksiyon süresinde ve Orange II 4 saatlik reaksiyon süresinde tamamen renksizleştirilmiştir. Ayrıca sisteme giren ultrasonik güç miktarının artmasıyla parçalanma verimleri artmıştır. En yüksek TOK giderme verimi 404 kHz frekansta Rhodamine B için %37,3 ve Orange II için %37,6 olmuştur. Ayrıca saf suyun ultrasonik ışınlanması sonucu elde edilen H₂O₂

konsantrasyonunun, boyanın ultrasonik ışınlanması ile elde edilenden az olması •OH radikallerinin parçalanma prosesinde kullanıldığını göstermektedir (Inoue *et al.* 2006).

Azo boyar maddelerin ultrasonik parçalanması sonucu elde edilen numunelere yapılan toksisite testi sonucu, ultrasenin toksik parçalanma ürünleri oluşturmadığı ayrıca HPLC ile yapılan ürün incelemesi sonucu boyanın mineralize olduğu belirlenmiştir (Rehorek *et al.* 2004).

Azo bir boyar madde olan Acid Red B'nin 50 kHz ultrasonik parçalanmasına MnO₂ partiküllerinin etkisinin incelendiği bir çalışmada, renk giderme verimi, yalnız MnO₂ ile %77,03, MnO₂/US-O₂ ile %92,88 ve MnO₂/US-Ar ile %98,93 olarak belirlenmiştir. 240 dakika reaksiyon süresi sonunda MnO₂ partiküllerinin ortalama çapı 47,5 µm'den 3,2 µm'ye düşmüştür (Ge and Qu 2003).

Rhodamine B boyar maddesinin 35 kHz ultrasonik banyo kullanılarak parçalanabilirliğinin incelendiği bir çalışmada, parçalanma veriminin azalan pH ile arttığı ve artan başlangıç boya konsantrasyonu ile azaldığı belirlenmiştir. 30 dakikalık reaksiyon süresinde neredeyse tam bir renk giderimi sağlanmıştır. 180 dakikalık reaksiyon süresi sonunda %67 KOİ giderimi elde edilmiştir. Ortama belli bir optimuma kadar H₂O₂ katılması reaksiyon verimini artırmıştır. Ortama ilave edilen BuOH •OH radikallerini tuttuğu için parçalanma verimini azaltmıştır (Behnajady *et al.* 2007).

Methyl Orange'in 20 kHz ultrasonik parçalanmasının etkinliğini artırmak için ortama CCl₄ ilave edilmiştir. Boyanın yalnız ultrasonik parçalanma verimi 0,004 dak⁻¹ olurken, 29,5 mg/L CCl₄ varlığında parçalanma hızı 0,358 dak⁻¹ çıkmıştır (Wang *et al.* 2007a).

Vinilsülfon gruba ait altı reaktif boyar maddenin ultrasonik oksidasyonunun (20 kHz) incelendiği bir çalışmada, 7 saat reaksiyon süresinde tüm boyar maddelerde %57-96 arasında renk giderim verimi elde edilmiştir. Ortama 3,49 mol L⁻¹ H₂O₂ ilave

edildiğinde ise tüm boyar maddelerde verim %91-99'a yükselmiştir (Voncina and Le-Marechal 2003).

20 kHz ultrasonik cihaz kullanılarak Reactive Brilliant Red K-BP boyar maddesinin parçalanabilirliğinin incelendiği bir çalışmada 240 dakikalık reaksiyon süresinde boyanın birinci derece parçalanma hız sabiti $1,52 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Ortama Fenton reaktiflerinin katılmasıyla bu hız sabiti $6,01 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. Ortama NaCl ilavesi boyanın hidrofilik özelliğini artırdığı için parçalanma verimini %68,9 artırmıştır (Wang *et al.* 2008).

Reactive Black 5 boyar maddesinin sonokimyasal (817 kHz) parçalanmasının incelendiği bir çalışmada, 6 saatte %98,7 renk giderimi ve %50 TOK giderimi elde edilmiştir. V. Fischeri kullanılarak yapılan toksisite testi sonuçlarında ise 6 saat boyunca toksik yan ürün oluşmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca sistem üzerinde akustik güç, çözelti pH'si ve başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkili olduğu gözlenmiştir (Vajnhandl and Marechal 2007).

Reactive Red 22 boyar maddesinin 200 kHz ultrasonik cihaz ile parçalanma kinetiği, farklı pH değerlerinde, farklı boya başlangıç konsantrasyonlarında ve ortamda hava ile argon gazının varlığında incelenmiştir. Argon gazının varlığında elde edilen absorbans azalması daha fazla olduğu bulunmuştur (Okitsu *et al.* 2005).

Sonokimyasal reaksiyonlara partikül maddelerin etkisini incelemek amacıyla yapılan bir çalışmada, saf su ortamı 3-5 μm boyutunda ve 10 g L^{-1} konsantrasyonunda kuvars partikül madde ilavesi ile Ar/O₂ beslenen sistemde 206 kHz ultrasonik ışınlamaya maruz bırakılmıştır. Elde edilen H₂O₂ konsantrasyonunun saf suda elde edilenden %50 daha fazla olduğu belirlenmiştir (Keck *et al.* 2002).

640 kHz yüksek frekans ultrasonik ışınlamada, Remazol Black B boyar maddesi 6 saat ışınlanmadan sonra tamamen renksizleştirilmiş ve %60 TOK giderme verimi elde

edilmiştir. Ayrıca t-butil alkol varlığında parçalanma çok yavaş gerçekleşmiştir (Vinodgopal *et al.* 1998).

Altı farklı azo boyar maddenin 850 kHz ultrasonik parçalanabilirliğinin incelendiği bir çalışmada, tüm boyar maddelerin 120 W ultrasonik güçte 1-4 saatte renksizleştirildiği ve oluşan ürünlerin, *Pseudomonas putida* ile yapılan toksisite testi sonunda toksik olmayan ürünler olduğu belirlenmiştir (Rehorek *et al.* 2004).

2.6.1.b. Fotokimyasal İOP

UV oksidasyonu

UV ışını çoğu kimyasal oksidasyon teknolojilerinin temelini oluşturur. UV ışını su ortamında doğrudan fotoliz ve dolaylı fotolize (serbest radikal oksidasyonu) sebep olur. UV ışını $300 \text{ kJ Einstein}^{-1}$ (UV-A ışınım) enerji ile $1200 \text{ kJ Einstein}^{-1}$ (vakum UV)'e kadar olan enerjiden oluşur. Literatürde UV ışının diğer türlerinin de organik maddeleri arıtmada kullanılmasına rağmen, genellikle UV-C ışını dezenfeksiyon ve oksidasyon amaçlı kullanılır. UV-C ışınının en yaygın uygulaması, düşük-basınçlı civa buhar lambalarının geliştirilmesinden dolayı 254 nm'deki ışımadır. UV ışınım, ozon gibi ilk olarak dezenfeksiyon amaçlı kullanılmıştır. Fotokimyadaki reaksiyon mekanizmalarının gelişmesi ile UV ışınımın oksidasyon teknolojilerinde kullanılabilirliği keşfedilmiştir. Oda sıcaklığında çoğu moleküller, en düşük enerji seviyesine (temel enerji seviyesi) sahiptirler. Bir molekül UV ışınım ile ışınlandığı zaman, ışık absorblanacak ve molekül (molekülün bir elektronu) hareketlendirilmiş bir enerji seviyesine çıkacaktır. Temel seviye ve hareketli seviye arasındaki enerji farkı absorblanan enerji, $h\nu$ (ν absorblanan radyasyon frekansı ve h Planck sabiti) ile uyumludur.

Fotokimyasal reaksiyonların kinetiği ışınlama şiddetine ve dalgaboyuna, ışınımın optik yoluna, ışınlanan bileşiğin doğasına ve içinde bulunduğu çözeltiliye bağlıdır. Çizelge 2.3'de farklı UV ışık türlerinin enerjileri ve dalgaboyları gösterilmiştir (Tarr 2003).

Çizelge 2.4. Işık türleri ve ilişkili olduğu enerjiler.

Işıma	Dalgaboyu, nm	Enerji aralığı, kJ Einstein^{-1a}
Kızıl ötesi	>780	<155
Görünür	400-780	155-300
Ultraviyole A	315-400	300-377
Ultraviyole B	280-315	377-425
Ultraviyole C	100-280	425-1198

^a1 Einstein=1 mol veya $6,023 \times 10^{23}$ foton

Reaktif azo bir boyar madde olan Blue CL-BR'nin yalnız UV oksidasyonunun incelendiği bir çalışmada 1 saatlik ışınlanma süresi sonunda %31 renk giderme verimi elde edilmiştir (Yasar *et al.* 2007).

Hidrojen peroksitin fotolizi (H₂O₂/UV)

H₂O₂ tek başına kompleks organik maddelerin parçalanmasında etkili değildir. Demir gibi metal tuzları, ozon ya da UV gibi yöntemler kullanılarak •OH radikallerini oluşturmak üzere aktifleştirilir. Kabul edilen en yaygın mekanizma H₂O₂'nin radikalleri oluşturmak için UV ışını ile aktifleştirilmesidir.



Aşırı miktarda H₂O₂ kullanılması durumunda, •OH daha az reaktif olan hidroperoksil radikallerini (•HO₂) üretecektir. H₂O₂'nin UV ışını ile parçalanması en direk •OH radikali üretim yöntemidir. Ancak, H₂O₂'nin 254 nm'de molar tükenme katsayısı yalnızca $19,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'dir. Bu değer ozonun tükenme katsayısından oldukça küçüktür ($3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Bu aynı miktarda •OH radikali elde etmek için daha yüksek konsantrasyonda H₂O₂ kullanılması gerektiğini gösterir (Arslan 2000).

Reaktif azo bir boyar madde olan Reactive Orange 4'ün UV-H₂O₂ homojen İOP ile parçalanmasının incelendiği bir çalışmada, UV ışık kaynağı olarak 365 nm dalgaboyuna sahip 8 W gücünde 8 adet orta basınç civa buharlı lamba kullanılmıştır. Asidik koşullarda parçalanma veriminin yüksek olduğu, 150 dakikalık reaksiyon süresinde 20 mM H₂O₂ konsantrasyonunda renk giderme verimi %98,3 ve aromatik grupların parçalanma verimi %75,62 olarak belirlenmiştir. Tekstil yardımcı kimyasallarından NaCl parçalama verimini önemli miktarda değiştirmezken, Na₂CO₃ ve NaOH parçalanmayı neredeyse tamamen engellemektedirler (Muruganandham and Swaminathan 2004b).

UV/H₂O₂ ile Acid Black 1 boyar maddesinin parçalanabilirliğinin incelendiği başka bir çalışmada ise 21,4 dakikada %90 renk giderim verimi elde edilmiştir. UV dozunun, H₂O₂ dozunun ve başlangıç boya konsantrasyonunun renk giderme verimi üzerinde etkili olduğu görülmüştür (Shu *et al.* 2004).

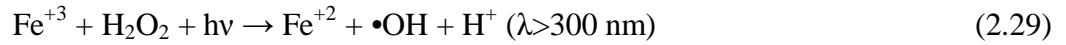
Hidrolize olmayan üç farklı azo boyar maddenin Reactive Red 120, Reactive Black 5 ve Reactive Yellow 84'ün seçildiği bir çalışmada UV/H₂O₂ (I₀=1,007x10⁻⁵ E s⁻¹) sistemde boyar maddelerin parçalanabilirliği incelenmiştir. H₂O₂'nin 24,5 mmol L⁻¹ konsantrasyonunun üzerinde verimi düşürdüğü çalışmada, 60 dakikalık bir mineralizasyon süresi sonunda RR120 için %53, RY84 için %58,5 ve RB5 için %81,6 TOK giderimi elde edilmiştir. Tüm boyar maddeler için renk giderim verimleri ise %99,6'dan fazla olmuştur (Neamtu *et al.* 2002).

Foto-Fenton oksidasyonu (Fe⁺²/H₂O₂/UV)

Fenton reaksiyonu H₂O₂'nin bozunmasına Fe⁺²'nin katalitik etkisi temeline dayanır.



Oksidasyonun ilk adımı Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'e dönüşmesi ve $\bullet OH$ radikallerinin üretimidir. Karanlıkta Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'e tam dönüşmesinden sonra reaksiyon yavaşlar. Oksidantların kaybolmasından sonra daha fazla Fe^{+2} tükenmez. UV varlığında, Fe^{+3} fotolitik olarak kullanılır ve Fe^{+2} iyonları yeniden oluşturulabilir ve geri reaksiyon oluşur. Asidik şartlarda (pH=3) reaksiyon Eşitlik 2.29'daki gibidir (Güyer 2003):



Altı farklı grup boyar maddenin (asidik, reaktif, direkt, katyonik, dispers ve vat) İOP ile arıtılabilirliğinin incelendiği bir çalışmada, Fenton oksidasyonu sonrasında en düşük renk (%30) ve TOK (%21) giderimi dispers ve vat boyar maddeler ile elde edilmiştir. Ayrıca Fenton proste reaktif, asit, direkt ve katyonik boyar maddelerde %87-%100 arasında renk, %56-%79 arasında TOK giderme verimi elde edilmiştir. Disperse ve vat grup boyar maddelerde ise %30-56 renk, %21-34 TOK giderme verimi elde edilmiştir. Ayrıca 254 nm UV ışımının Fenton sisteme eklenmesiyle Vat Blue BO boyar maddesinin oksidasyonunda %64 renk ve %45 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Yalnız Fenton sistemde %30 renk, %21 TOK giderilirken, yalnız H_2O_2/UV sistemde ise %26 renk ve %15 TOK giderilmiştir (Xu *et al.* 2004).

365 nm dalgaboyuna sahip 8 adet UV lamba içeren fotoreaktörün kullanıldığı bir çalışmada, Reactive Orange 4 boyar maddesinin Fenton ve foto-Fenton prosesle arıtılabilirliği incelenmiştir. 140 dakika reaksiyon süresi sonunda kullanılan proseslerin etkinliği sırasıyla $Fe^{+2}/H_2O_2/UV > Fe^{+2}/UV > UV/H_2O_2 > H_2O_2 > UV=UV/Fe^{+2}$ olarak belirlenmiştir. Sistemin UV gücünün artmasıyla belirli bir optimuma kadar renk giderme verimi artarken, sistemin başlangıç boyar madde konsantrasyonunun artmasıyla renk giderme verimi azalmıştır (Muruganandham and Swaminathan 2004a).

254 nm UV-C ışımının Fenton oksidasyonuna etkisini araştırmak için yapılan bir çalışmada model boyar madde olarak Acid Orange 7 seçilmiştir. 60 dakikalık reaksiyon süresinde, UV'nin Fenton oksidasyonuna katılması renk giderme verimini çok

etkilemezken (%93,86'dan %100'e) TOK giderim verimini %34,67'den %84,12'ye çıkarmıştır. Foto-Fenton sistemin birinci derece TOK giderme hızı $0,0542 \text{ dak}^{-1}$ olurken, Fenton sistemin TOK giderme hızı $0,0285 \text{ dak}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (Kusic *et al.* 2006).

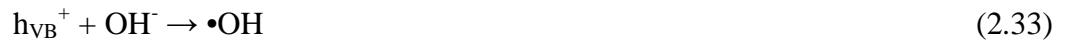
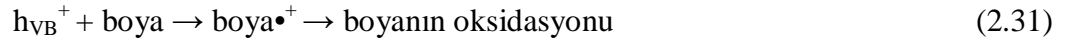
Reaktif bir boyar madde olan R94H'nin Fenton ve foto-Fenton (254 nm) yöntemi ile arıtıldığı bir çalışmada ilk 5 dakikadaki renk giderme verimi yalnız Fenton sistemde %34 olurken foto-Fenton sistemde %87 olmuştur (Kang *et al.* 2000).

Başlıca 253,7 nm dalgaboyunda ışına yapan UV lambanın kullanıldığı bir çalışmada foto-Fenton ve Fenton sistemde Reactive Black 5 boyar maddesinin parçalanabilirliği incelenmiştir. 240 dakikalık reaksiyon süresinde tek başına UV %79,7 renk giderimine sahip olmuştur. Fenton prosete 30 dakika içinde %97,5'lik renk giderim verimi elde edilirken foto-Fenton sistemde bu verim aynı sürede %98,1 olmuştur. Ayrıca 1 saatlik reaksiyon süresinde Fenton prosesinin TOK giderme verimi %21,6 iken, foto-Fenton prosesin %46,4 olmuştur (Lucas and Peres 2006).

2.6.2. Heterojen ileri oksidasyon prosesleri

Sulu çözeltilerde kimyasal bileşiklerin fotokatalitik parçalanması bir yarı iletken kullanılması ile olur. Organik bileşikler iyi bir katalizör kullanılarak CO_2 'ye kadar parçalanabilirler. Bu yarı iletkenlere, TiO_2 , ZnO ve Fe(III) oksit örnek olarak verilebilir. Bunlar arasında TiO_2 , kararlı, uygun bir enerji aralığına (3,2 eV) ve yüksek fotoaktiviteye sahiptir. Ancak son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda ZnO 'in de TiO_2 kadar etkili bir yarı iletken olduğu tespit edilmiştir. TiO_2 ile aynı enerji aralığı değerine sahip olan ZnO 'in (3,2 eV) parçalanma mekanizmasının da TiO_2 ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Fotokatalitik reaksiyonlarda önce yarı iletkenin yüzeyi ışık ile hareketlendirilir ve ardından katalizör yüzeyinde bir elektron-boşluk çifti oluşur. Katalizördeki boşluğun ($h_{\nu B}^+$) yüksek oksitleyici potansiyeli organik maddenin direk oksidasyonunu sağlar. Ayrıca kuvvetli $\bullet\text{OH}$ radikalleri de hem suyun bozunması ile hem

de boşlukların OH^- ile reaksiyonuyla oluşur. Oluşan $\bullet\text{OH}$ radikalleri son derece güçlü, seçici olmayan ve organik maddeyi tam ya da kısmi mineralizasyona götüren radikallerdir.



katalizör yüzeyinde iletkenlik bandında elektron (e_{CB}^-) moleküler oksijeni süperoksit anyona dönüştürür.



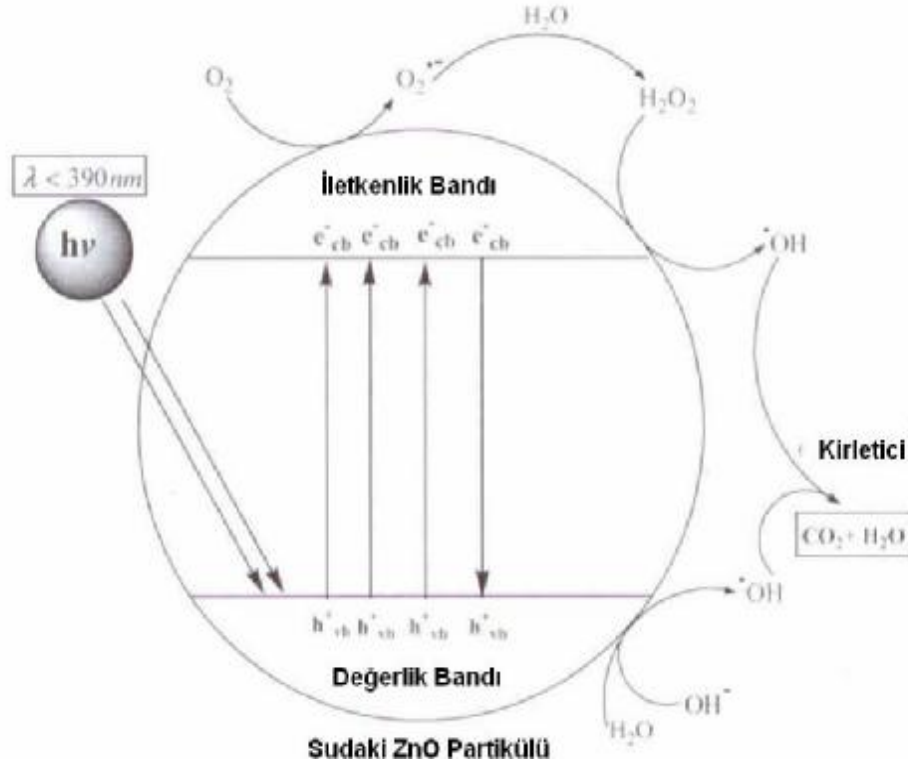
Bu radikal, organik tutucuların varlığında organik peroksitleri oluşturabilir.



ya da H_2O_2 'yi oluşturur.



iletkenlik bandındaki elektronlar ayrıca $\bullet\text{OH}$ radikallerinin üretiminden sorumludur. Şekil 2.1'de fotokatalizin genel mekanizması özetlenmiştir (Daneshvar *et al.* 2004).



Şekil 2.4. Fotokatalizin genel mekanizması.

Heterojen İOP'de fotokatalitik yöntemden başka sonokatalitik yöntem de bulunmaktadır. Sonokatalitik yöntemde ultrases varlığında ortamda ZnO, TiO₂ gibi katalizörler varlığında oksidasyon yapılmaktadır. Bu sistemin muhtemel reaksiyon mekanizması sonoluminesens ve sıcak nokta teorisine dayanmaktadır. Sonoluminesens teorisinde ultrasonik reaksiyonların geniş bir dalgaboyu aralığında ışık oluşturduğu bilinmektedir. Bu ışıklar 375 nm'nin altında olup TiO₂ partiküllerini hareketlendirmekte ve esasen bir fotokatalitik oksidasyon sağlamaktadır. Sıcak nokta teorisine göre de oluşan •OH radikalleri TiO₂ yüzeyi ile etkileşerek oksidasyonu sağlamaktadır (Wang *et al.* 2005; Ma *et al.* 2006; Shimizu *et al.* 2007; Wang *et al.* 2007b).

Direct Blue 71 boyar maddesinin TiO₂/UV-C sistemde oksidasyonunun incelendiği bir çalışmada katalizör konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın parçalanma verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. 50 mg L⁻¹ boyar maddenin 40 mg L⁻¹ katalizör dozunda 45°C'de ve pH=6,22'de oksitlenmesiyle, %97'den fazla renk giderimi ve %50 KOİ giderimi elde

edilmiştir. Boyar maddenin yalnız UV oksidasyonunda elde edilen renk giderme verimi %83 olmuştur. Katalizör yüzeyindeki boyanın direk oksidasyonu ile karşılaştırıldığında fotokatalitik proseste çözelti fazdaki •OH radikallerinin önemli rol oynadığı belirtilmiştir (Saien and Solemani 2007).

Metilen Blue (katyonik/bazik) ve Eosin Y (anyonik/asidik) boyar maddelerinin, ZnO yarı iletken kullanılarak heterojen fotokatalitik arıtılabilirliği incelenmiştir. 4 W gücünde 4 adet lamba (356 nm) UV kaynak olarak kullanılmıştır. pH=7’de, 1 g L⁻¹ ZnO varlığında, 2 saatte Metilen Blue boyar maddesi için renk giderme verimi %58 ve KOİ giderme verimi %24 olarak belirlenirken, Eosin Y için sırasıyla renk ve KOİ giderme verimleri %39 ve %8,1 olarak belirlenmiştir. Ortama hava akışının sağlanması ve yarı iletken dozunun belirli bir optimuma kadar artmasıyla hem renk hem de KOİ giderim verimlerinin önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir (Chakrabarti and Dutta 2004).

Acid Red 14 boyar maddesinin TiO₂’ye alternatif bir katalizör olan ZnO ile fotokatalitik oksidasyonunun incelendiği bir çalışmada, boyanın birinci mertebe parçalanma hız sabiti 0,0548 dak⁻¹ bulunmuştur (%70,4). Yalnız UV ışık varlığında parçalanma az olurken (%14,3), yalnız ZnO varlığında parçalanma ihmal edilebilir (%0,5) bulunmuştur. Fotokatalitik oksidasyonun etkili olduğu pH değeri nötral pH’dir. Ayrıca etanol ilavesiyle •OH radikallerinin ana reaktif türler olduğu, bunun yanında da pozitif boşlukların da rol oynadığı belirlenmiştir (Daneshvar *et al.* 2004).

Alaton and Balcıoğlu 2001, Reactive Black 5 boyar maddesinin homojen H₂O₂/UV-C ve heterojen fotokatalitik TiO₂/UV-A oksidasyon yöntemleri ile parçalanabilirliğini incelemişlerdir. Her iki oksidasyon prosesi üzerinde pH’nin etkisi ihmal edilebilir bulunurken, yalnızca pH=11-11,5 arasında küçük bir artış gözlenmiştir. Her iki sistemde tam bir renk giderimi sağlanırken, ortalama %66 KOİ ve %78 TOK giderim verimi elde edilmiştir. H₂O₂’in tek başına boyar maddeye etki etmediği çalışmada, karanlıkta TiO₂ ile yapılan deneylerde %27,7 renk, %34,4 KOİ ve %32,7 TOK giderim verimi elde edilmiştir. UV-A ışınlanmanın eklenmesiyle giderim verimleri önemli ölçüde artmıştır.

39 kHz ultrasonik banyo kullanılarak Methylene Blue'nun sonokatalitik oksidasyonu TiO_2 varlığında incelenmiştir. US/ TiO_2 sistemde boyar maddenin parçalanma verimi %22 olurken, sisteme H_2O_2 eklendiğinde verim %85 olmuştur. En yüksek parçalanma verim $\text{pH}=7$ 'de elde edilmiştir (Shimizu *et al.* 2007).

Methyl Orange boyar maddesinin US/ TiO_2 heterojen sistemde parçalanabilirliğinin incelendiği bir çalışmada, rutile yapıdaki TiO_2 varlığında ultrasonik oksidasyon ile boya tamamen renksizleştirilirken, anataz yapıdaki TiO_2 ile %41,36, sadece ultrasonik oksidasyon ile %22,45 renk giderme verimi elde edilmiştir. 10 mg L^{-1} boyar maddenin, optimum parçalanma verimi 40 kHz ultrasonik ışımada $\text{pH}=3$ 'te 40°C 'de ve 150 dakika reaksiyon süresinde elde edilmiştir (Wang *et al.* 2005).

Acid Red B boyar maddesinin heterojen sonokatalitik (40 kHz) sistemde parçalanabilirliğinin incelendiği bir çalışmada, katalizör olarak anataz ve rutile yapıda TiO_2 kullanılmıştır. 150 dakika reaksiyon süresi sonunda anataz yapıdaki TiO_2/US ile %100, rutile yapıdaki TiO_2/US ile %80,20 ve yalnız ultrasonik ışınlanma ile %19,27 parçalanma verimi elde edilmiştir. Anataz TiO_2 kullanıldığında, parçalanma ve renk giderimi aynı anda meydana geldiği için boyar maddenin oksitlenmesi başlıca katalizörün yüzeyindeki boşluklar tarafından gerçekleştirilmiştir. Rutile TiO_2 kullanıldığında ise, öncelikle azo bağı parçalanması ve ardından naftalin halkanın parçalanması gerçekleştiği için, boyar maddenin oksitlenmesi başlıca ultrasonik olarak üretilen $\bullet\text{OH}$ radikalleri ile gerçekleştirilmiştir (Wang *et al.* 2007b).

2.6.3. Hibrit ileri oksidasyon prosesleri

Reactive Red 198 boyar maddesinin UV/ ZnO sistemde ultrasonik parçalanabilirliğinin incelendiği bir çalışmada ZnO dozu, pH ve NaCl ilavesinin sistem üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kullanılan ultrases cihazı 40 kHz frekansa sahip olup, UV lamba 254 nm dalgaboyunda ışımaya yapmaktadır. Sisteme ilave edilen ZnO , 60 dakikada tam bir renk giderimi sağlarken, 220 nm'deki organik maddelerin yaklaşık %50 parçalanabilirliğini

sağlamıştır. Ultrases kullanımı UV/ZnO sistemin verimi artırmıştır. Ayrıca artan pH (10'a kadar) ve NaCl ilavesi ile renk giderme verimi artmıştır. 1-butanol ilavesi ise boyanın parçalanabilirliğini azaltmıştır. Boyanın parçalanması bakımından sistem verimleri, UV/US/ZnO> UV/ZnO> US/ZnO> US/UV> US olarak belirlenmiştir. US/UV/ZnO sistemde 120 dakikada %75 TOK giderim verimi elde edilmiştir (Wu 2008).

Acid Orange 7 boyar maddesinin ultrasonik (200 kHz) ve fotokatalitik (253,6 nm) sistemde ayrı ayrı ve hibrit oksidasyonunun incelendiği bir çalışmada katalitik yarı iletken olarak TiO₂ kullanılmıştır. Ultrasonik sistemde 300 dakika sonunda ve hibrit sistemde (US/UV/TiO₂) ise 240 dakika sonunda tam bir renk giderimi sağlanmıştır. Yalnız fotokatalitik oksidasyonda ise 480 dakika sonunda %35'lik renk giderimi sağlanmıştır. 480 dakikada fotokatalitik, ultrasonik ve hibrit sistemde sırasıyla %10, %30 ve %35 TOK giderme verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlar ultrasonik ışımının fotokatalitik oksidasyonun etkinliğini artırdığını göstermektedir (Maezawa *et al.* 2007).

Malachite Green boyar maddesinin sonolitik (80 kHz), fotokatalitik (365 nm) ve sonofotokatalitik (TiO₂ varlığında) oksidasyonunun incelendiği bir çalışmada, fotokatalitik sistem hızının (30 dakikada tam renk giderimi) sonolitik ve sonokatalitik sistem hızından (120 dakikada bile tam renk giderimi sağlanamamıştır) daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Sonofotokatalitik sistemin hızı ($136,7 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$) fotokatalitik ($112,6 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$) ve sonolitik ($11,6 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$) sistem hızının toplamından daha fazla olmuştur. Çözünmüş gazların ultrasonik reaksiyonlara etkisini incelemek için çeşitli gazların varlığında boyanın renk giderme verimi incelenmiştir. Kullanılan gazların aktiflik sırası Ar>O₂≈hava>He>N₂≈gazsız ortam olarak belirlenmiştir. Fenton reaktiflerinin US/UV sisteme eklenmesiyle reaksiyon hızı artmış, boyar maddenin ilk beş dakika içinde tamamen renksizleştiği görülmüştür (Berberidou *et al.* 2007).

Sonoliz ve fotokatalizin birleşik etkisinin incelendiği bir çalışmada model boyar madde olarak Congo Red ve Methyl Orange kullanılmıştır. Kullanılan reaktör 300-400 nm ışığa yapan bir UV lambaya (foton akışı $4,57 \times 10^{-7} \text{ E s}^{-1}$), azot ya da hava girişine ve 47

kHz ultrasonik frekansa sahiptir. Yarı iletken olarak TiO_2 kullanılmıştır. Her iki boyar madde için en yüksek parçalanma verimi TiO_2 varlığında sonofotokatalitik oksidasyonda elde edilmiştir. Bunu yine TiO_2 'nin kullanıldığı fotokatalitik oksidasyon takip etmiştir. TiO_2 'nin artan dozuyla boyaların parçalanma verimleri belli bir optimuma kadar artmıştır. Optimum pH değeri ise TiO_2 'nin izoelektrik noktasına yakın pH olarak belirlenmiştir (Bejarano-Perez and Suarez-Herrera 2006).

Acid Orange 7 boyar maddesinin 632 nm görünür ışık ve 20 kHz ultrasonik ışına ile sonofotokatalitik parçalanabilirliğinin incelendiği bir çalışmada, görünür ışığın boyar maddenin parçalanması üzerinde çok az etkisinin olduğu belirlenmiştir. Giderme verimi tek başına görünür ışık için %3, ultrases için %35 ve görünür ışık-ultrases için %65 olarak belirlenmiştir (Ma *et al.* 2006).

Reactive Red 198 boyar maddesinin görünür ışık fotokatalitik ve sonofotokatalitik oksidasyonunun incelendiği bir çalışmada yarı iletken olarak TiO_2 (Degussa ve UV 100) ve ZnO kullanılmıştır. Kullanılan ultrasonik cihaz 47 kHz frekansa sahip olup, ZnO etkili katalizör olarak tespit edilmiştir. 6 saatlik reaksiyon süresinde en etkili parçalama veriminin sonofotokatalitik oksidasyonda, ondan sonra sırasıyla fotokatalitik ve sonokatalitik oksidasyonda elde edildiği belirlenmiştir. Sistem verimi kullanılan yarı iletken dozunun belli bir optimuma kadar artmasıyla artmış ve azalan pH, azalan başlangıç boya konsantrasyonu ile artmıştır (Kaur and Singh 2007).

Acid Orange 7 boyar maddesinin 350-400 nm arasında ışık yayan UV-A sistemde TiO_2 ile fotokatalitik oksidasyonu ve sonokimyasal parçalanması incelenmiştir. Boyanın 24 kHz ve 80 kHz frekanslarda ultrasonik parçalanması incelenmiş ve 240 dakika reaksiyon süresinde 24 kHz'de herhangi bir parçalanma gözlenmezken, 80 kHz ışımada tam bir parçalanma elde edilmiştir. Yüksek frekansın uçucu olmayan bileşikler üzerinde etkili olduğu gözlenirken, düşük frekans ultrasonik ışımının daha çok uçucu bileşikler üzerinde etkili olduğu belirtilmiştir. Heterojen fotokatalitik sistemde ise katalizör dozu ile belirli bir optimuma kadar, azalan pH ve azalan NaCl dozu ile boyanın parçalanma

verimi artmıştır. Ayrıca *V. Fischeri* kullanılarak yapılan testlerde boyanın biyolojik parçalanabilirliğinin arttığı görülmüştür (Velegiraki *et al.* 2006).

Remazol Black B ve Remazol Turquoise Blue G 133 boyar maddelerinin, heterojen fotokatalitik (TiO_2) ve karanlık/UV ortamda homojen fotokatalitik (Fenton/Fenton-benzeri) oksidasyonları ile renk, KOİ ve TOK giderim verimleri incelenmiştir. Kullanılan tüm İOP'de tam bir renk giderme verimi sağlanırken, KOİ giderme verimi %77-98 arasında ve TOK giderme verimi %51-86 arasında değişmiştir. UV ışımada Fenton reaksiyonunun verimini çok fazla etkilemezken, Fenton-like reaksiyonunun verimini yükseltmiştir. Ayrıca homojen foto-Fenton yöntemi, heterojen fotokatalitik UV/ TiO_2 yönteminden 20 kat daha hızlı boyayı parçalamıştır. Aynı deneylerin karanlıkta yapılması ile renk ve KOİ verimleri önemli ölçüde azalmıştır (Arslan and Balcioğlu 1999).

Reaktif boya banyosu çözeltilisine foto-Fenton (UV-A) ve TiO_2 -heterojen fotokatalitik ($\text{TiO}_2/\text{UV-A}$) oksidasyonunun uygulandığı bir çalışmada Fenton reaktifi olarak ferrioksalat ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{-3}$) kullanılmıştır. 1 saatlik arıtma zamanı sonunda foto-Fenton oksidasyonu ile reaktif boya banyosunda %23 TOK giderimi ve %73 $\text{UV}_{280\text{nm}}$ giderimi elde edilmiştir. TiO_2 -heterojen fotokatalitik oksidasyonda ise %17 TOK giderimi ve %86 $\text{UV}_{280\text{nm}}$ giderimi elde edilmiştir. Foto-Fenton yöntemi heterojen fotokatalitik oksidasyondan üç kat daha hızlı bulunmuştur (Arslan *et al.* 2000).

80 kHz ultrasonik ışımaya ve 350-400 nm arasında ışımaya yapabilen bir UV lamba ile 60 mg L^{-1} Reactive Black 5 boyar maddesinin parçalanabilirliğinin incelendiği bir çalışmada, katalizör olarak beş farklı tipte TiO_2 kullanılmıştır. Fotokatalitik arıtma sonucunda, kullanılan katalizör tiplerinde Hombicat UV 100 ile bir saat içinde tam bir renk giderimi sağlanmıştır. Fotokatalitik sisteme ilave edilen 0,01 M H_2O_2 , $\bullet\text{OH}$ radikallerini ve ışık yoluyla oluşmuş boşlukları yakalaması sebebiyle parçalanmayı engellemiştir. Boyar maddenin ultrasonik parçalanması, fotokatalitik parçalanmadan az olurken, ultrasesin fotokatalitik oksidasyona katılması ile boyar maddenin parçalanması her ikisinde ayrı ayrı elde edilen verimden fazla olmuştur (Kritikos *et al.* 2007).

H₂O₂ ve TiO₂ kullanılarak Basic Blue 41 boyar maddesinin ultrasonik (35 kHz) parçalanabilirliğinin incelendiği bir çalışmada, pH, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve H₂O₂ konsantrasyonunun sistem üzerindeki etkisi incelenmiştir. Artan boyar madde konsantrasyonu ile parçalanma veriminin azaldığı ve artan H₂O₂ konsantrasyonu ile belli bir optimuma kadar verimin arttığı görülmüştür. pH=8'de 180 dakika reaksiyon süresinde 0,1 g TiO₂, 250 mg L⁻¹ H₂O₂ ile %89,5 renk giderme verimi elde edilmiştir. İyon kromatograf ile nitrat, sülfat, formik asit, asetik asit ve oksalik asitin belirlenmesi ultrasesin boyayı son ürünlere kadar parçaladığını göstermektedir (Abbasi and Asl 2008).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

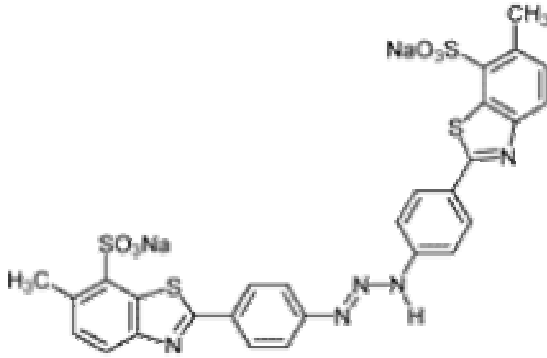
3.1. Materyal

3.1.1. Boyar maddeler

Çalışmada:

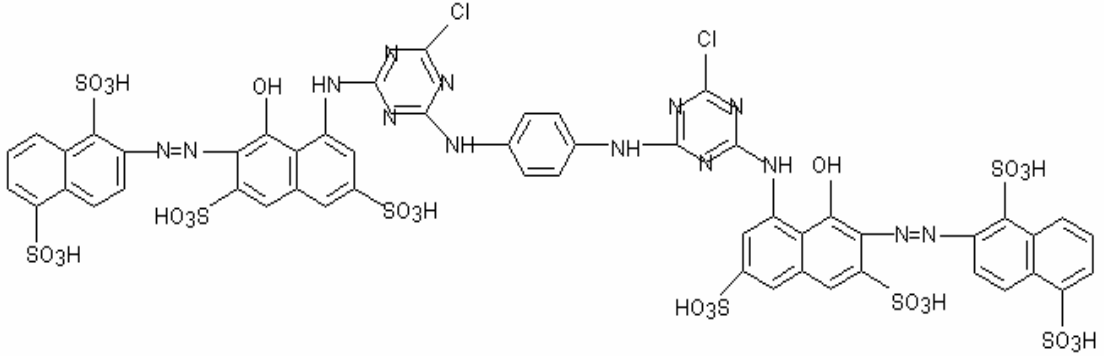
- 1) Direct Yellow 9 (DY9)
- 2) Reactive Red 141 (RR141)
- 3) Basic Yellow 51 (BY51)
- 4) Reactive Yellow 15 (RY15)
- 5) Acid Black 2 (AB2)

olmak üzere beş farklı boyar madde kullanılmıştır. Bu boyar maddeler arasında yalnızca DY9 ve RR141 boyar maddeleri ile ilgili geniş bilgilere sağlayıcı firma tarafından ulaşılmıştır. DY9 boyar maddesinin kimyasal yapısı Şekil 3.1’de görülmektedir.



Şekil 3.1. Direct Yellow 9’un moleküler yapısı (Fluka).

DY9 yapısında bir $-N=N-$ çift bağı bulunduran azo grup bir boyar maddedir. RR141 boyar maddesinin kimyasal yapısı ise Şekil 3.2’de verilmiştir. RR141 de yapısında $-N=N-$ çift bağı bulunduran azo grup bir boyar maddedir.



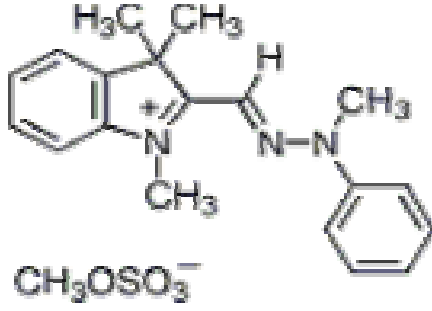
Şekil 3.2. Reactive Red 141'in moleküler yapısı (BASF).

Her iki boyar maddeye ait Fluka ve BASF'den alınan diğer bilgiler ise Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Direct Yellow 9 ve Reactive Red 141'in genel özellikleri (Fluka, BASF).

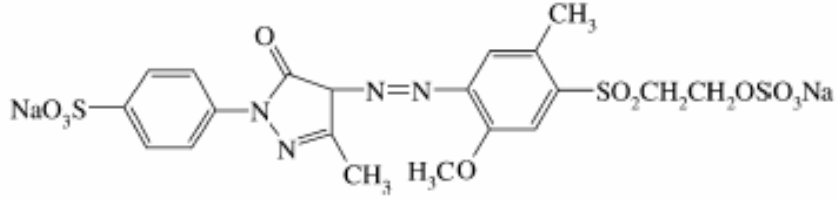
Parametre	DY9	RR141
Ticari adı	Thiazole Yellow G	Procion Red HE-7B
Sağlayıcı firma	Fluka	BASF
Sınıfı	Azo boyar madde	Reaktif azo boyar madde
Colour index adı	C.I. Direct Yellow 9	C.I.Reactive Red 141
Kimyasal formülü	$C_{28}H_{19}N_5Na_2O_6S_4$	$C_{52}H_{34}O_{26}S_8N_{14}Cl_2$
Moleküler ağırlığı	695.72 g mol ⁻¹	1781 g mol ⁻¹
λ_{max} (görünür, UV)	406, 205 nm	544, 206 nm
Safılık	%40	%75
pH	6,91	6,58

Çalışmada kullanılan diğer bir boyar madde Basic Yellow 51 (BY51) DyStar'dan Astrazon 5GL ticari adıyla temin edilmiştir. BY51 methine (bir karbon atomuna bağlanmış birine hidrojen atomu bağlı, iki tek ve bir çift bağdan oluşur) gruba ait bir boyar madde olup moleküler yapısı Şekil 3.3'te verilmiştir. Boyar maddenin görünür renk absorbansı 425 nm'dir.



Şekil 3.3. Basic Yellow 51'in moleküler yapısı (Colour Index).

Fenton çalışmalarında kullanılan monoazo bir boyar madde olan Reactive Yellow 15 Hansel Tekstil A.Ş.'den temin edilmiş ve moleküler yapısı (Voncina and Le-Marechal 2003) Şekil 3.4'de verilmiştir. Boyar maddenin görünür renk absorbanlığı 415 nm'dir.



Şekil 3.4. Reactive Yellow 15'in moleküler yapısı (Voncina and Le-Marechal 2003).

Acid Black 2 ise azin gruba ($C_6H_4-N_2-C_6H_4$ içeren fenazinden türetilmiş) ait bir boyar madde olup, Nigrosin ticari adıyla Alfa Aesar'dan temin edilmiştir. Boyar maddenin molekül ağırlığı $C_{11}N_2O_2H_{10}$ g mol⁻¹'dir. Boyar maddenin görünür renk absorbanlığı 575 nm'dir.

Boyar maddelerin stok çözeltilerinin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır. DY9'un stok çözeltisi 575 µM, RR141'in stok çözeltisi 287,5 µM ve diğer boyar maddelerin stok çözeltisi 1 g L⁻¹ konsantrasyonlarında hazırlanmıştır.

3.1.2. Fe⁺² çözeltisi

FeSO₄.7H₂O Riedel-de Haën'den temin edilmiştir. 100 mM konsantrasyonunda saf su ile hazırlanan stok çözeltiye bir miktar derişik sülfürik asit ilave edilerek saklanmıştır.

3.1.3. H₂O₂ çözeltisi

H₂O₂ Riedel-de Haën'den temin edilmiştir. Yoğunluğu 1,11 g cm⁻³, %30'lik H₂O₂'den 979 mM stok çözelti saf su ile hazırlanmıştır.

3.1.4. TiO₂

Çalışmada iki farklı TiO₂ kullanılmıştır. Biri Merck ve diğeri ise Aldrich (99.7%, anatase) kalitesindedir.

3.1.5. ZnO

ZnO Carlo Erba kalitesindedir.

3.1.6. Bakır partikülleri

Bakır partikülleri Copper Metal Flitters adıyla May and Baker Ltd. (England)'den temin edilmiştir (No:270 mesh).

3.1.7. Tersiyer butil alkol (C₄H₁₀O)

ACROS Organics'den temin edilen tersiyer butil alkol (t-butanol) %99,5 saflıkta, moleköl ağırlığı 74,12 g mol⁻¹ (C₄H₁₀O) olup oda sıcaklığında katı haldedir.

3.1.8. Karbon tetra klorür (CCl₄)

CCl₄'ün yoğunluğu 1,594 g mL⁻¹, molekül ağırlığı 153,82 g mol⁻¹ olup Merck'den temin edilmiştir.

3.1.8. 20 kHz ultrasases cihazı

Çalışmada iki farklı 20 kHz prob tipli ultrasases cihazı kullanılmıştır. Birincisi 750 W gücünde, 250 mL deney hacmine sahip, prob ucu alanı 1,27 cm² (Cole Parmer Instruments, Atatürk Üniversitesi), diğeri ise 180 W gücünde, 80 mL deney hacmine sahip, prob ucu alanı 1,13 cm² (Bandelin Sonoplus HD220, Boğaziçi Üniversitesi) olan ultrasases cihazlarıdır. Her iki cihaz için kullanılan reaktörler soğuk su ceketli olup, deney çözeltisini oda sıcaklığında sabit tutmaktadır (20°C). Problar su içine 3 cm daldırılmıştır ve her iki sistem de gürültü önleyici kabin içinde bulunmaktadır. Şekil 3.5'de Bandelin Sonolus HD220 ultrasases cihazı görülmektedir.



Şekil 3.5. 20 kHz Bandelin Sonolus HD220 ultrasases cihazı (Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü).

3.1.9. Çoklu frekans ultrases cihazı

Şekil 3.6’da 250 mL deney hacmine sahip soğuk su ceketli çoklu frekans ultrases cihazı görülmektedir. Cihaz 22 cm² titreşim alanına sahip, 577, 861 ve 1145 kHz frekanslarda ultrasonik dalga yayan piezoelektrik transdüktör içermektedir (Ultraschall, Germany). Güç sağlayıcı 120 W gücündedir.



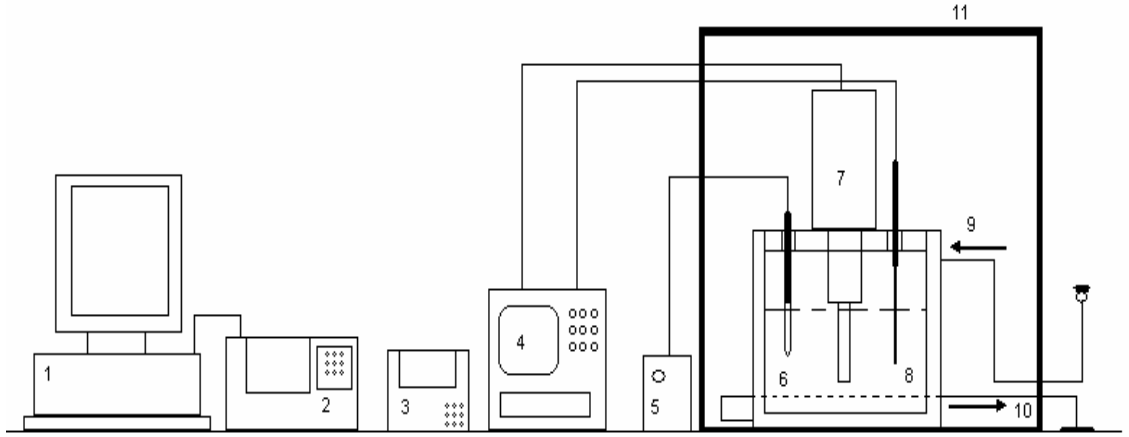
Şekil 3.6. Ultraschall çoklu frekans ultrases cihazı (Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü).

Kullanılan ultrases cihazlarının etkili gücü ve etkili reaksiyon hacmi EK 1’de belirtilen kalorimetri yöntemi ile yapılmıştır.

3.1.10. UV lamba

Işımalı çalışmalarda kullanılan UV lamba Pen-Ray 254 nm dalgaboyuna ve 4400 $\mu\text{M cm}^{-2}$ şiddete sahip bir UV lambadır (Cole Parmer Instruments). Bu lamba için 220 Vac-50 Hz güç sağlayıcı kullanılmıştır. UV lamba 500 mL deney hacmi içine direk daldırılmıştır. UV lamba kullanıldığı durumlarda reaktör ve kabin alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Reaktör soğuk su ceketli olup deney çözeltisi oda sıcaklığında sabit tutulmuştur (20°C). UV lambanın çözelti içinde absorblanan ışık miktarı EK 2’de

anlatılan peroksidisülfat/tert-butanol kimyasal aktinometri ile ölçülmüş $I_0=6,37 \times 10^{-5}$ Einsteins $m^{-2} sn^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Gelen ışığın yaklaşık %25'i çözelti içinde absorblanmaktadır. Ultrases ve UV ışık kaynağının birlikte kullanıldığı durumlarda deney sistemi Şekil 3.7'de olduğu gibidir.



- 1- Bilgisayar
- 2- Bilgisayara bağlı spektrofotometre
- 3- Termoreaktör
- 4- Ultrasonik jeneratör
- 5- UV güç kaynağı
- 6- UV lamba
- 7- Ultrasonik prob
- 8- Sıcaklık probu
- 9- Soğuk su girişi
- 10- Soğuk su çıkışı
- 11- Koruma kabini

Şekil 3.7. Ultrases-UV deney sistemi (Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü).

3.2. Yöntem

3.2.1. Saf su

Deneyisel çalışmalarda kullanılan saf su GFL 2008 cihazı ile üretilmiştir.

3.2.2. Numunelerin analizi

Homojen İOP'de KOİ ölçümü yapılmayacak ise numuneler direk 0,45 µm membran filtreden süzülerek absorbands ölçümleri yapılmıştır. KOİ analizi yapmak için ise, Fe⁺², numunelerin pH'i 7-8 aralığına getirilerek çöktürülmüş ve 0,45 µm membran filtreden süzülmüştür. Ayrıca KOİ ölçümleri yapmak için, numunelerde H₂O₂ analizi EK 3'de belirtilen I₃⁻ Metodu ile yapılmış ve KOİ'ye girişim yapan miktar belirlenmiştir.

Heterojen İOP'de numunelerden TiO₂ ve ZnO santrifüj (Runne Heidelberg) ve 0,45 µm membran filtre yardımıyla süzülerek uzaklaştırılmıştır. Numunelerin pH değerleri, WTW pH330i pH metre cihazı ile belirlenmiştir.

3.2.3. UV-VIS spektrofotometre

Boyar maddelerin oksidasyon öncesi ve sonrası absorbands ölçümleri 190-1000 nm arasında dalgaboyu taraması yapabilen, 1 cm quartz küvetli, Thermo Electron Corporation, NICOLET Evolution 100 UV spektrofotometrede yapılmıştır.

3.2.4. KOİ ölçümleri

KOİ analizleri Standart Metotlarda (APHA, AWWA, WPCF 1985) belirtilen yöntemle 148°C'de Merck Spectroquant TR320'de yapılmış, spektrofotometrede EK 4'de belirtilen kalibrasyon eğrileri ile 446 ve 535 nm dalgaboylarında ölçülmüştür.

3.2.5. TOK ölçümleri

TOK ölçümleri Teledyne-Tekmar Apollo 9000 TOC-TN analiz cihazında Standart Metotlara uygun olarak yapılmıştır (APHA, AWWA, WPCF 1985).

3.2.6. BOİ₅ ölçümleri

BOİ₅ ölçümleri 20°C'de 5 gün süre ile WTW OxiTop Control SET 6 inkübasyon şişelerinde yapılmıştır. Seyreltmeler Standart Metotlarda belirtilen şekilde yapılmıştır (APHA, AWWA, WPCF 1985).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Fenton Oksidasyonu Çalışmaları

4.1.1. BY51'in Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonu ile giderilmesinde optimum şartların belirlenmesi

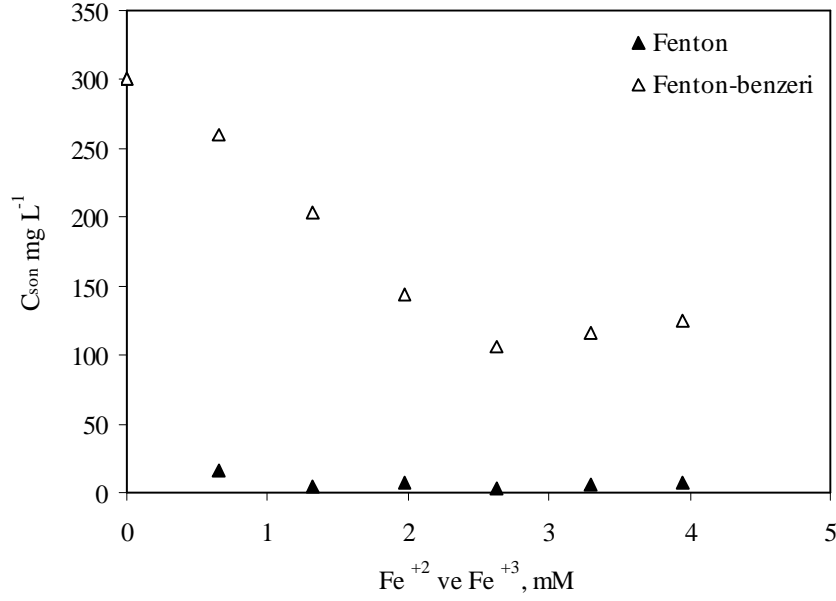
Fe^{+2} ya da Fe^{+3} iyonu Fenton reaksiyonlarının en önemli öğeleridir. Fe^{+3} iyonu çoğu zaman Fenton reaksiyonlarında Fe^{+2} yerine kullanılmaktadır (Ertas and Gurol 2002):



Bu durumda reaksiyon Eşitlik (4.2)'den başlamaktadır. Ancak Fe^{+2} ile başlayan Fenton reaksiyonunun hızı ($76 M^{-1} s^{-1}$), Fe^{+3} ile başlayan Fenton-benzeri reaksiyonun hızından ($0,01-0,02 M^{-1} s^{-1}$) çok büyüktür. Dolayısıyla Fenton oksidasyonu Fenton-benzeri oksidasyondan daha hızlıdır. Bununla beraber Fe^{+3} ile başlatılan Fenton-benzeri oksidasyon zincir reaksiyonu sonucu hemen Fe^{+2} 'ye dönüştürülmektedir ve sürekli olarak Fe^{+2} üretilmektedir. Bu nedenle Fe^{+3}/H_2O_2 uygulaması pek çok uygulamada Fe^{+2}/H_2O_2 yerine kullanılmaktadır (Ertas and Gurol 2002).

Yukarıdaki bilgiler doğrultusunda belirli konsantrasyonlarda boya çözeltilisine önce Fe^{+2} ya da Fe^{+3} ilave edilmiş ve pH ayarı yapılmıştır. Ardından H_2O_2 ilave edilerek Fenton reaksiyonu başlatılmıştır. Reaksiyon ortamı önce 2 dakika 120 rpm'de hızlı, ardından 20 dakika 50 rpm'de yavaş karıştırılmıştır. Şekil 4.1'de BY51'in Fenton ($FeSO_4/H_2O_2$) ve Fenton-benzeri ($FeCl_3/H_2O_2$) oksidasyonlarında demir konsantrasyonunun (0, 0,66, 1,32, 1,97, 2,63, 3,29, ve 3,95 mM) renk (425 nm) giderme verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Aynı deneysel şartlarda, optimum (maksimum reaksiyon verimi üreten koşulda) demir konsantrasyonunda (2,63 mM) Fenton reaksiyonunda %98,9 renk giderme

verimi elde edilirken, Fenton-benzeri reaksiyonda %64,6 renk giderme verimi elde edilmiştir. Absorbans ölçümlerinin konsantrasyona dönüştürülmesinde kullanılan kalibrasyon eğrisi EK 4’de gösterilmiştir.



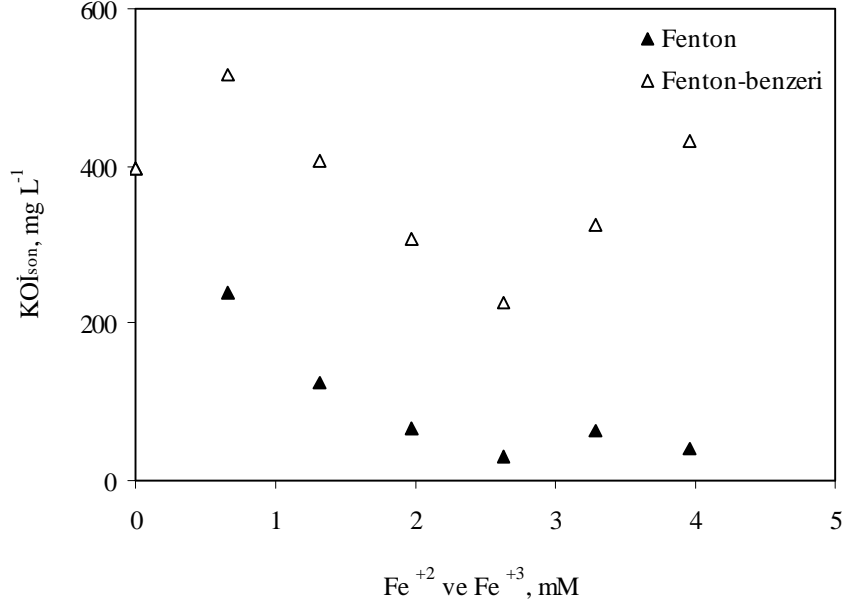
Şekil 4.1. BY51’in Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonunda Fe⁺² ve Fe⁺³ dozunun renk gidermedeki etkisi (C₀=300 mg L⁻¹, H₂O₂=39,96 mM, pH=3, T=15°C, t=22 dak.).

Şekil 4.2’de aynı deneysel şartlardaki KOİ değişimleri gösterilmiştir. 2,63 mM optimum Fe⁺² dozunda BY51’in Fenton oksidasyonu ile arıtılmasında KOİ giderme verimi %92,2 olurken, Fenton-benzeri oksidasyonda bu verim %43,2’de kalmıştır. Demir dozu arttıkça hem Fenton oksidasyonunun hem de Fenton-benzeri oksidasyonun etkinliği azalmıştır. Ortamdaki aşırı Fe⁺² iyonlarının •OH radikallerini yakaladığı bilinmektedir. (Lucas and Peres 2006).



•OH’in organik maddelerle tepkime hız sabiti 10⁹-10¹⁰ M⁻¹ sn⁻¹ iken, Eşitlik 4.3’ün hız sabiti 3x10⁸ M⁻¹ sn⁻¹’dir dolayısıyla bu iki reaksiyon birbiri ile yarışmalı bir tutum

sergilemektedir (Irmak 2000). Aynı şekilde, aşırı Fe^{+3} konsantrasyonu daha fazla Fe^{+2} üretilmesine sebep olmakta ve $\bullet OH$ 'ı tutarak Fenton-benzeri oksidasyonun etkinliği azalmaktadır.

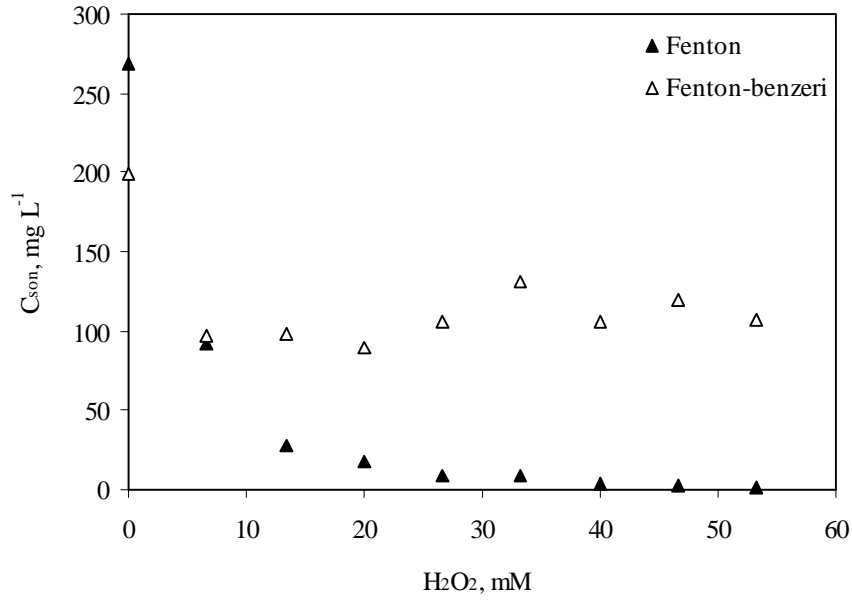


Şekil 4.2. BY51'in Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonunda Fe^{+2} ve Fe^{+3} dozunun KOİ gidermedeki etkisi ($KOI_0=396,5 \text{ mg L}^{-1}$, $H_2O_2=39,96 \text{ mM}$, $pH=3$, $T=15^\circ C$, $t=22 \text{ dak.}$).

Optimum dozun altındaki Fe^{+3} konsantrasyonu, Fe^{+2} 'nin daha az üretilmesine ve bunun bir sonucu olarak da $\bullet OH$ radikallerinin daha az oluşmasına neden olduğundan oksidasyon etkinliğinin azalmasına sebep olmaktadır. KOİ azalma değerleri C_{425nm} azalması ile paralellik göstermektedir. Ayrıca KOİ testine girişim yapan Cl^- konsantrasyonu 1500 mg L^{-1} olduğu için kullanılan $FeCl_3$ miktarlarının KOİ'yi etkilemediği bilinmektedir (Arslan-Alaton and Gurses 2004).

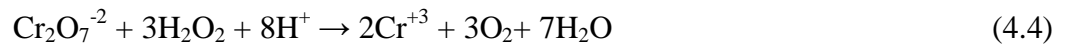
Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonlarda diğer önemli bir parametre H_2O_2 konsantrasyonudur. Bu nedenle optimum $2,63 \text{ mM}$ demir dozunda $0, 6,66, 13,32, 19,98, 26,64, 33,3, 39,96, 46,62$ ve $53,28 \text{ mM}$ H_2O_2 konsantrasyonlarının BY51'in renk ve

KOİ giderme verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 4.3’de artan H₂O₂ dozu ile kalan renk konsantrasyonu arasındaki ilişki gösterilmiştir. H₂O₂ dozu arttıkça, Fenton oksidasyonda renk giderme verimi %99’a ulaşırken, Fenton-benzeri oksidasyonda %60-70 arasında değişmiştir.



Şekil 4.3. BY51’in Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonunda H₂O₂ dozunun renk gidermedeki etkisi (C₀=300 mg L⁻¹, Fe⁺² ve Fe⁺³=2,63 mM, pH=3, T=15°C, t=22 dak.).

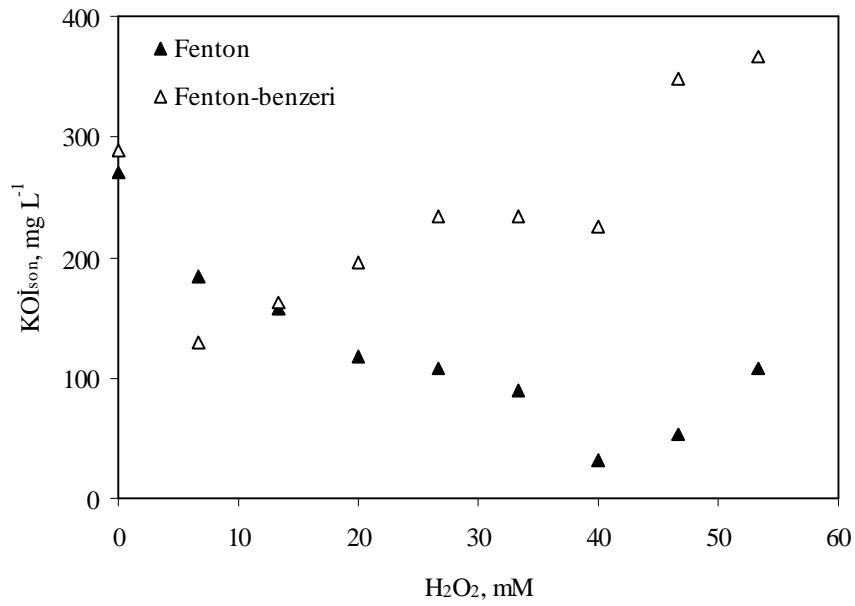
Şekil 4.4’de ise H₂O₂’in kalan KOİ miktarları üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Hem Fenton hem de Fenton-benzeri oksidasyon için 39,96 mM H₂O₂ dozundan sonra, kalan KOİ miktarı artmaya başlamıştır. Bunun nedeninin aşırı H₂O₂’nin KOİ testine yaptığı girişimden ileri gelmektedir:



Yapılan deneylerde 20-1000 mg L⁻¹ H₂O₂ konsantrasyonuna sahip numunelerde KOİ düzeltmesi;

$$\text{KOİ (mg L}^{-1}\text{)} = \text{KOİ}_{\text{ölçülen}} - \text{H}_2\text{O}_2(\text{mg L}^{-1}) \times 0,25 \quad (4.5)$$

şeklindedir (Talınlı and Andersen 1992). Bu nedenle numunelerde EK 3’de belirtilen yöntemle H_2O_2 analizi yapılarak KOİ testine girişim yapan miktar belirlenmiş ve KOİ düzeltilmesi yapılmıştır.



Şekil 4.4. BY51’in Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonunda H_2O_2 dozunun KOİ gidermedeki etkisi ($\text{KOİ}_0 = 396,5 \text{ mg L}^{-1}$, Fe^{+2} ve $\text{Fe}^{+3} = 2,63 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, $T = 15^\circ\text{C}$, $t = 22 \text{ dak.}$).

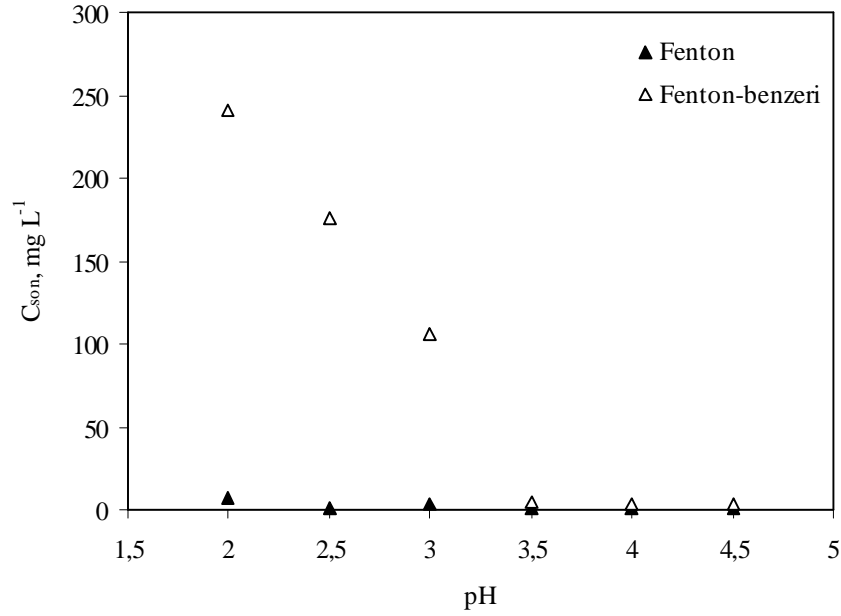
Fenton oksidasyonu bir redoks reaksiyonu olduğu için pH bu tür tepkimelerde önemli rol oynamaktadır. pH’nin Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonlardaki etkisini incelemek amacı ile $\text{pH} = 2-4,5$ arasında deneyler yapılmıştır. $\text{pH} > 4,5$ ’in üzerinde demir iyonlarının çökebilme özelliğinden dolayı daha büyük pH değerlerinde çalışılmamıştır. Şekil 4.5, pH’nin renk gidermedeki etkisini ve Şekil 4.6, pH’nin KOİ gidermedeki etkisini göstermektedir. BY51’in Fenton oksidasyonunda tüm pH değerlerinde %97’den fazla verim elde edilirken, pH 3’den büyük değerlerde KOİ giderme verimi azalmıştır. Bu nedenle Fenton reaksiyonu için optimum pH 3 olduğu belirlenmiştir.

BY51'in Fenton-benzeri oksidasyonunda hem renk hem KOİ giderimi açısından benzer bir eğilim görülmekte pH>3 değerinden sonra renkte %98'in üzerinde verim elde edilmiştir. pH'nin artmasıyla hem renk hem de KOİ giderme verimi artmaya başlamıştır. Fenton-benzeri oksidasyon için optimum pH, %84,7 KOİ giderme veriminin sağlandığı pH=4 olarak belirlenmiştir. Bu durum literatürdeki verilerle uygunluk göstermektedir (Ntampeglitis *et al.* 2006).

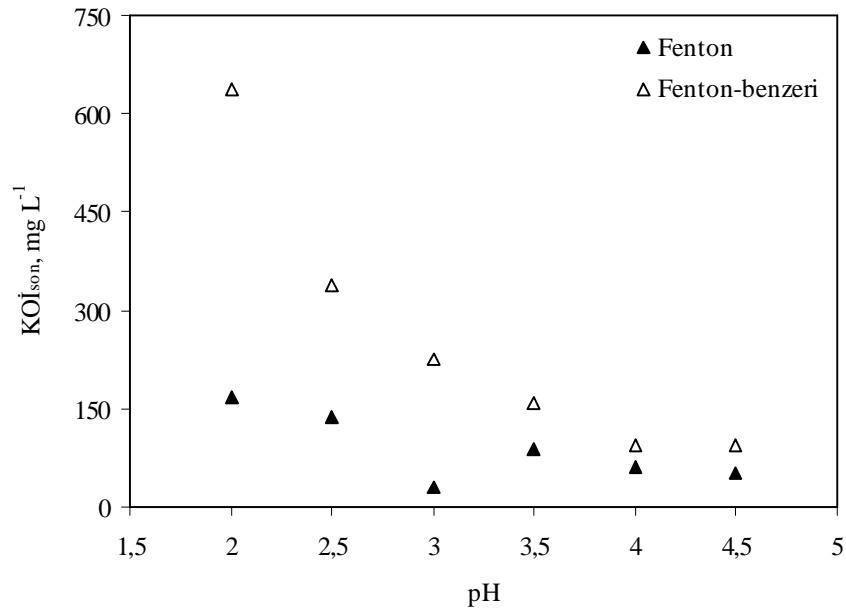
Asidik çözelti ortamında H₂O₂ dengededir ve bu durum ara ürün olan HO₂⁻ üretimini engeller:



HO₂⁻ ise Fe⁺³ ile reaksiyona girerek Fe-OOH⁺²'i oluşturur. Fe-OOH⁺² ise bozunarak Fe⁺²,yi oluşturur ve •OH radikali üretimi devam eder. Dolayısıyla çözülden Fe⁺³,e elektron transferi engellenmiş olur. Yüksek alkali pH'lerde ise çözünebilir Fe⁺² ve Fe⁺³ türlerinin azlığından dolayı reaksiyon hızı yavaşlar ve Fe(OH)₃ oluşumu Fe⁺³ miktarını azalttığı için doğrudan Fe⁺² miktarı da azalır ve oksidasyon yavaşlamış olur. pH çok yüksek ise H₂O₂ katalitik olarak oksijene bozunur ve çözültideki konsantrasyonu azalır (Ntampeglitis *et al.* 2006).

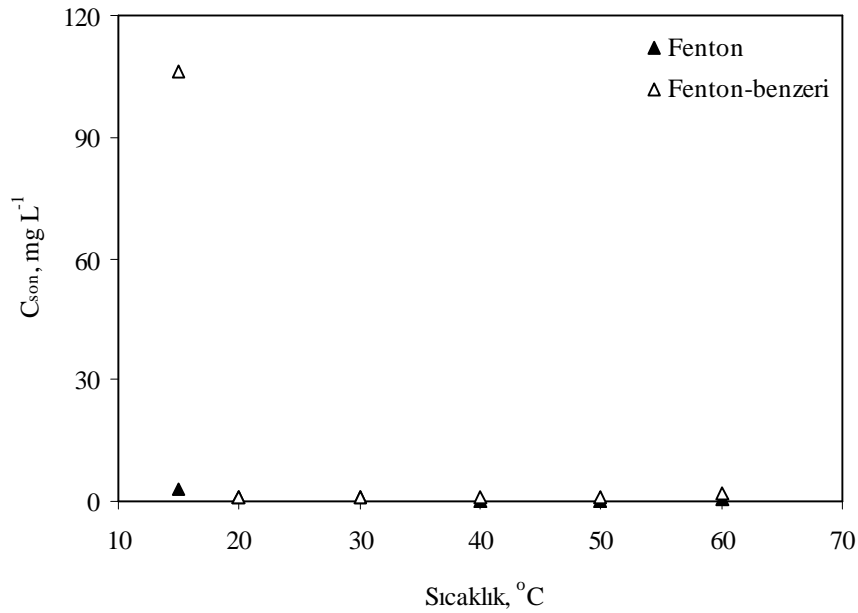


Şekil 4.5. BY51'in Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonunda pH'nin renk gidermedeki etkisi ($C_0=300$ mg L⁻¹, Fe^{+2} ve $Fe^{+3}=2,63$ mM, $H_2O_2=39,96$ mM, $T=15^\circ C$, $t=22$ dak.).



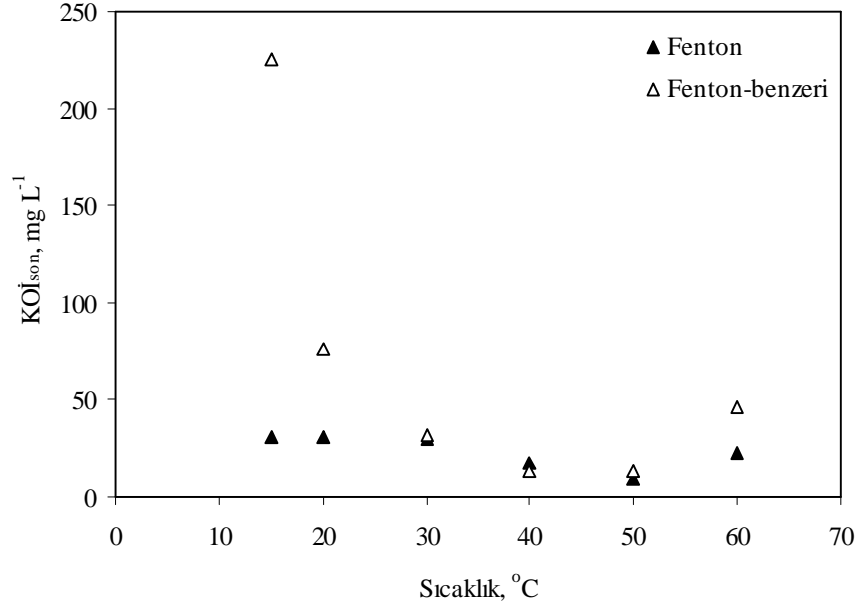
Şekil 4.6. BY51'in Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonunda pH'nin KOİ gidermedeki etkisi ($KO\dot{I}_0=396,5$ mg L⁻¹, Fe^{+2} ve $Fe^{+3}=2,63$ mM, $H_2O_2=39,96$ mM, $T=15^\circ C$, $t=22$ dak.).

Sıcaklığın Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonlardaki etkisini incelemek için 15-60°C sıcaklık değerleri arasında deneyler yapılmıştır. Çözeltide kalan renk ve KOİ konsantrasyonları Şekil 4.7 ve 4.8'de gösterilmiştir. Fenton oksidasyonunda tüm sıcaklık değerlerinde %98'den fazla renk giderimi elde edilirken, sıcaklık 15°C'den 50°C'ye çıktığında KOİ verimi %92,2'den %97,6'ya çıkmıştır. Fenton-benzeri oksidasyonda ise sıcaklığın artması ile renk giderme verimi artmış, 15°C'nin üzerindeki tüm sıcaklık değerlerinde %99 renk giderme verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.7. BY51'in Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonunda sıcaklığın renk gidermedeki etkisi ($C_0=300 \text{ mg L}^{-1}$, Fe^{+2} ve $\text{Fe}^{+3}=2,63 \text{ mM}$, $\text{H}_2\text{O}_2=39,96 \text{ mM}$, $\text{pH}=3$, $t=22 \text{ dak.}$).

Yine sıcaklığın 15°C'den 50°C'ye çıkması ile KOİ giderme verimi %43,2'den %96,6'ya çıkmıştır. Sıcaklık 60°C'ye çıktığında Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonda KOİ giderme verimi bir miktar azalmıştır. Bu durum literatürdeki verilerle uygunluk göstermektedir (Kuo 1992).

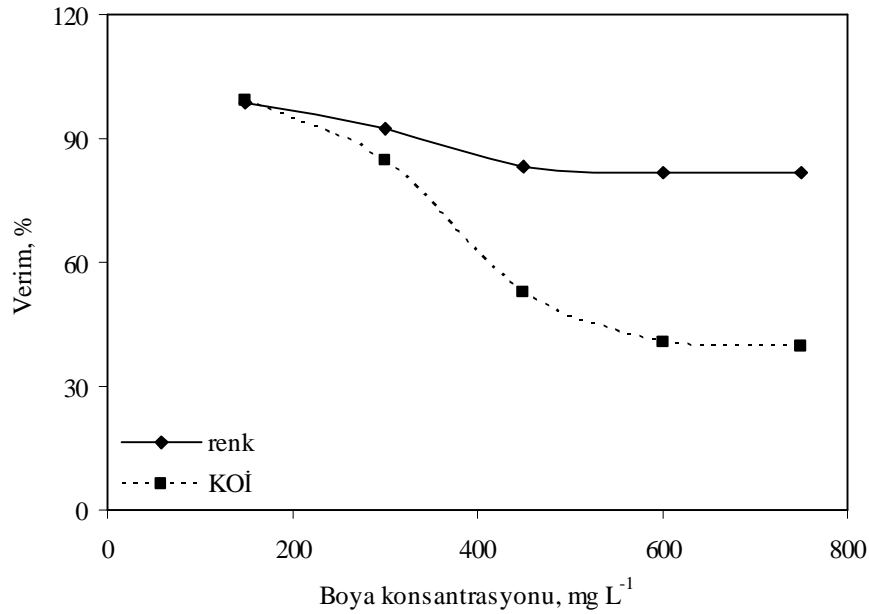


Şekil 4.8. BY51'in Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonunda sıcaklığın KOİ gidermedeki etkisi ($KOI_0=396,5 \text{ mg L}^{-1}$, Fe^{+2} ve $Fe^{+3}=2,63 \text{ mM}$, $H_2O_2=39,96 \text{ mM}$, $pH=3$, $t=22 \text{ dak.}$).

Sonuç olarak BY51'in Fenton-benzeri oksidasyonunda, hem pH değerini hem de sıcaklığını artırmak oksidasyon verimliliğini artırmıştır.

4.1.2. RY15'in Fenton oksidasyonu ile giderilmesinde optimum şartların belirlenmesi

Çalışmanın bu kısmı *Coloration Technology*'de (Eren and Acar 2006) yayınlanmıştır. Fenton oksidasyonu ile RY15'in giderilmesi üzerine sistem şartlarını optimize etmek için başlangıç boya, Fe^{+2} , H_2O_2 konsantrasyonunun, sıcaklığın ve pH'nin etkisi renk ve KOİ azalması üzerinden incelenmiştir. Renk boyanın 413 nm'deki görünür dalgaboyundan elde edilen değerdir. Hazırlanan kalibrasyon eğrisi EK 4'de gösterilmiştir. Şekil 4.9'da başlangıç RY15 konsantrasyonu arttıkça renk ve KOİ giderme verimleri azalmıştır. Fenton reaksiyonlarında genellikle düşük kirletici konsantrasyonu daha iyi sonuçlar verir (Gogate and Pandit 2004a; Neyens and Baeyens 2003).



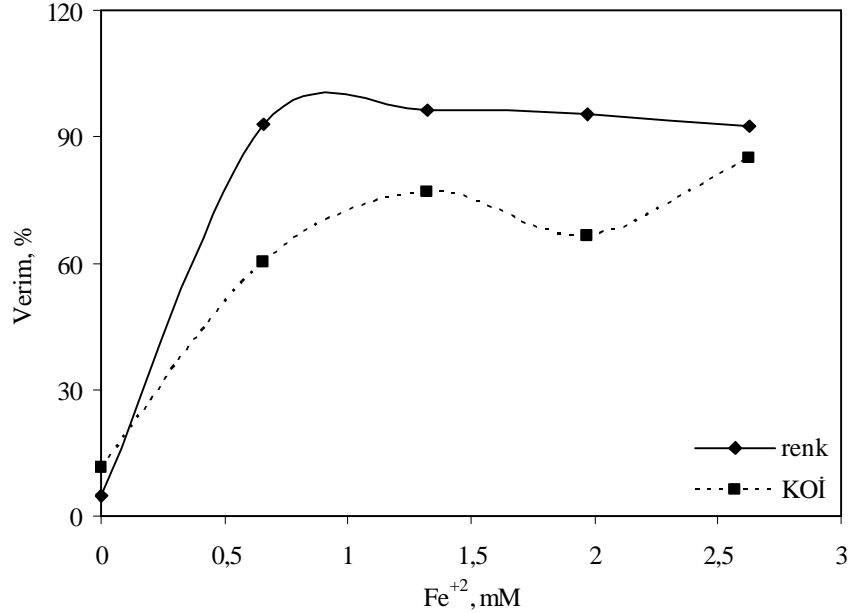
Şekil 4.9. RY15'in Fenton oksidasyonunda başlangıç boya konsantrasyonunun renk ve KOİ verimine etkisi ($Fe^{+2}=2,63$ mM, $H_2O_2=13,32$ mM, pH=3, T=15°C, t=22 dak.).

Fe^{+2} Fenton reaksiyonlarında büyük rol oynadığı bilinmektedir. Reaksiyon hız sabiti H_2O_2 'den çok Fe^{+2} dozuna daha hassasiyetle bağlıdır (Arslan 2000). Fe^{+2} olmadan H_2O_2

boya ile reaksiyona girmemektedir. Artan Fe^{+2} iyonu daha fazla $\bullet\text{OH}$ radikali üretmektedir. Şekil 4.10'da artan Fe^{+2} dozunun 1,32 mM'a kadar renk giderme verimini artırdığı (%96,3) ve bu değerden sonra renk giderme veriminde çok az düşüş meydana geldiği görülmektedir. Bu durum aşırı Fe^{+2} iyonlarının $\bullet\text{OH}$ radikalini tutmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca asidik çözeltide ortamda aşırı Fe^{+2} varsa, Eşitlik 4.8 gereği H_2O_2 'nin suya dönüşmesiyle sonuçlanan ek bir reaksiyon meydana gelmektedir (Tarr 2003).



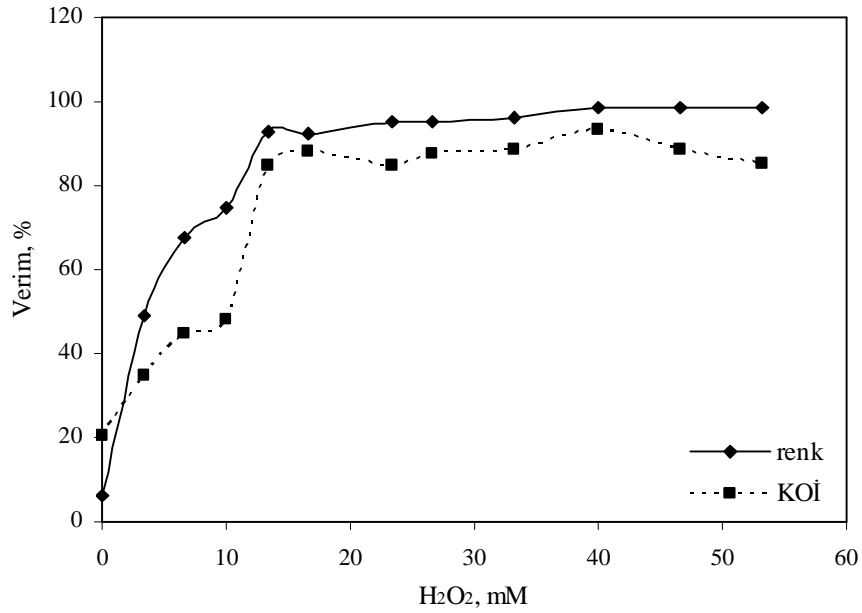
Ancak en yüksek KOİ giderme veriminin (%84,7) elde edildiği Fe^{+2} dozu 2,63 mM olmuştur.



Şekil 4.10. RY15'in Fenton oksidasyonunda Fe^{+2} dozunun renk ve KOİ verimine etkisi ($C_0=300 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{KOİ}_0=294,57 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=13,32 \text{ mM}$, $\text{pH}=3$, $T=15^\circ\text{C}$, $t=22 \text{ dak.}$).

İkinci Fenton reaktifi olan H_2O_2 dozu Fenton prosesin tamamında rol oynarken, Fe^{+2} dozu başlangıç reaksiyon periyodunda hızlandırıcı rol oynamaktadır (Kang *et al.* 2000).

Şekil 4.11’de H_2O_2 dozunun renk ve KOİ giderme verimi üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Artan H_2O_2 dozu ile renk giderme verimi artmıştır. Ancak belirli bir optimumdan sonra (39,96 mM) KOİ giderme verimi düşmüştür. Bu ise H_2O_2 ’in KOİ testine girişim yapmasından kaynaklanmaktadır. Bilindiği gibi H_2O_2 $\bullet OH$ radikali kaynağıdır. $\bullet OH$ radikallerinin organik bileşiklerle reaksiyonu; çift bağlar gibi doymamış gruplara $\bullet OH$ katılması, alkil ya da hidroksil gruptan hidrojen çıkarma veya direkt elektron transferi ile olmaktadır (Tarr 2003).



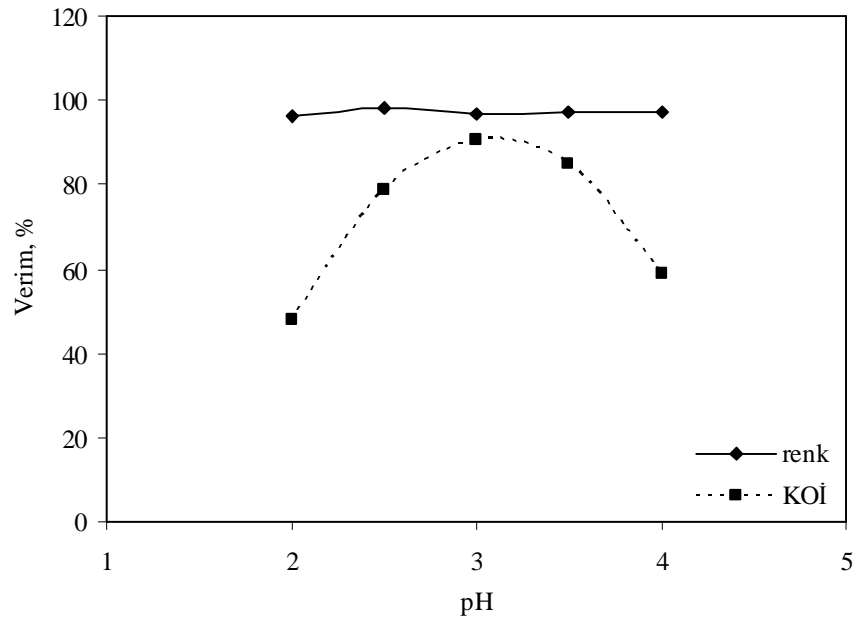
Şekil 4.11. RY15’in Fenton oksidasyonunda H_2O_2 konsantrasyonunun renk ve KOİ verimine etkisi ($C_0=300 \text{ mg L}^{-1}$, $KOİ_0=294,57 \text{ mg L}^{-1}$, $Fe^{+2}=2,63 \text{ mM}$, $pH=3$, $T=15^\circ C$, $t=22 \text{ dak.}$).

Fenton reaksiyonlarında bir diğer önemli parametre pH’dir. pH redoks reaksiyonlarının gerçekleşmesinde büyük rol oynamaktadır. Şekil 4.12’de optimum Fe^{+2} (2,63 mM) ve H_2O_2 (39,96 mM) dozlarında pH’nin renk ve KOİ giderme verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yüksek pH değerlerinde H_2O_2 ’nin oksijen ve su oluşturarak oksidasyon etkinliğini kaybettiği bilinmektedir (Kuo 1992). $pH < 3$ ’te $\bullet OH$ radikallerinin üretimi azalır. $\bullet OH$ radikali oluşumunun engellenmesi oksidasyonun devamlılığını sağlayan ve $Fe(OH)^{+2}$ ile $Fe(OH)_2^+$ oluşumuna sebep olan Fe^{+3} ’ün çözünen miktarının azalmasından

kaynaklanmaktadır (Lucas and Peres 2006). Ayrıca düşük pH değerlerinde H^+ iyonları $\bullet OH$ radikalinin etkinliğini azaltmaktadır (4.9). Bu nedenle çok düşük pH değerlerinde renk giderme verimi düşmektedir (Muruganandham and Swaminathan 2004a).



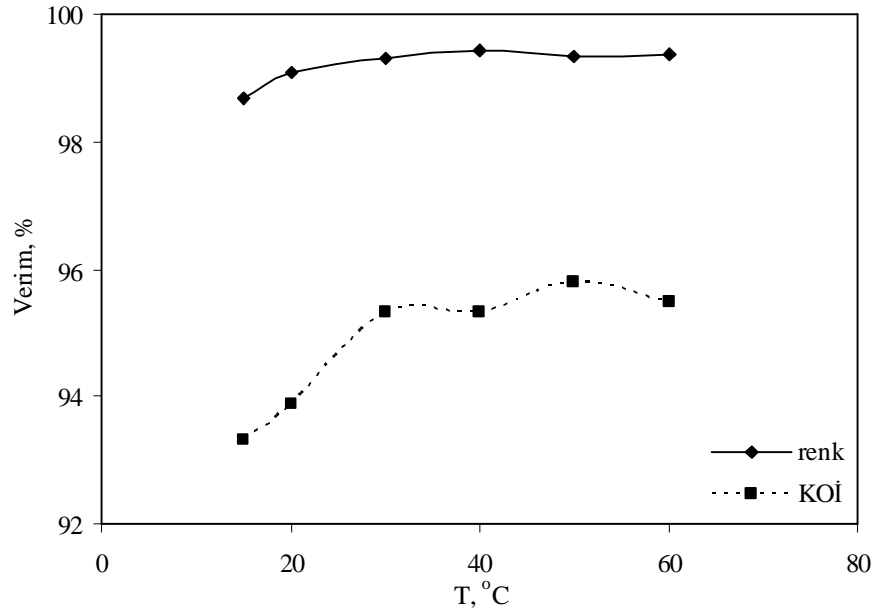
pH değeri 2-4 arasında olduğunda renk giderme verimi %97'nin üzerinde olurken KOİ giderme verimi için optimum pH, 3 (%93,3) olarak belirlenmiştir. $pH > 3$ değerlerinde KOİ giderme veriminin düşmesi literatürdeki sonuçlarla benzerlik göstermektedir (Meriç *et al.* 2005).



Şekil 4.12. RY15'in Fenton oksidasyonunda pH'nin renk ve KOİ verimine etkisi ($C_0=300 \text{ mg L}^{-1}$, $KOİ_0=294,57 \text{ mg L}^{-1}$, $Fe^{+2}=2,63 \text{ mM}$, $H_2O_2=39,96 \text{ mM}$, $T=15^\circ C$, $t=22 \text{ dak.}$).

Şekil 4.13'de sıcaklığın RY15'in Fenton oksidasyonu üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Artan sıcaklık redoks tepkimesinin hızını artırdığı için sıcaklık artışı ile renk giderme verimi artmıştır. Tüm sıcaklık değerlerinde %98'den fazla renk giderme verimi elde

edilmiştir. KOİ giderme verimi için optimum sıcaklık 50°C (%95,8) olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın 60°C'ye çıkması ile KOİ giderme verimi çok az düşmüştür (%95,5). Tekstil atıksuları çıkış sıcaklık değeri 50°C civarında olduğu için bu yöntemin tekstil atıksularının arıtılmasına uygulanabileceği uygun görülmektedir.

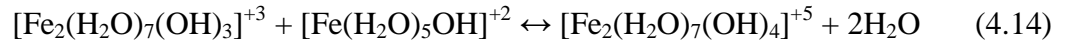
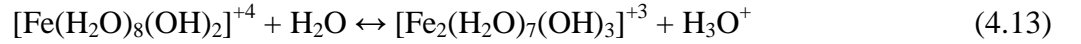
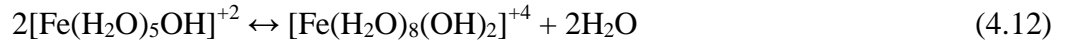
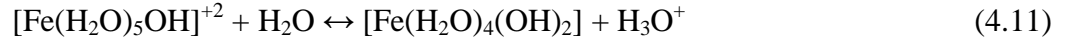
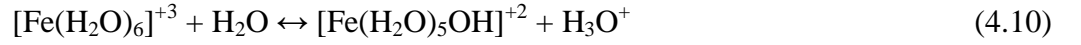


Şekil 4.13. RY15'in Fenton oksidasyonunda sıcaklığın renk ve KOİ verimine etkisi ($C_0=300 \text{ mg L}^{-1}$, $KOİ_0=294,57 \text{ mg L}^{-1}$, $Fe^{+2}=2,63 \text{ mM}$, $H_2O_2=39,96 \text{ mM}$, $pH=3$, $t=22 \text{ dak.}$).

Sonuç olarak 300 mg L^{-1} RY15'in Fenton oksidasyonu ile arıtılmasında optimum şartlarda; $2,63 \text{ mM Fe}^{+2}$ ve $39,96 \text{ mM H}_2O_2$ konsantrasyonunda, $pH=3$ 'de, 15°C sıcaklıkta %98,7 renk ve %93,3 KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Renk ve KOİ giderme verimlerinin paralellik göstermesi boyar maddenin parçalanabilme durumunu göstermektedir.

4.1.3. DY9'un Fenton oksidasyonu ile giderilmesinde optimum şartların belirlenmesi

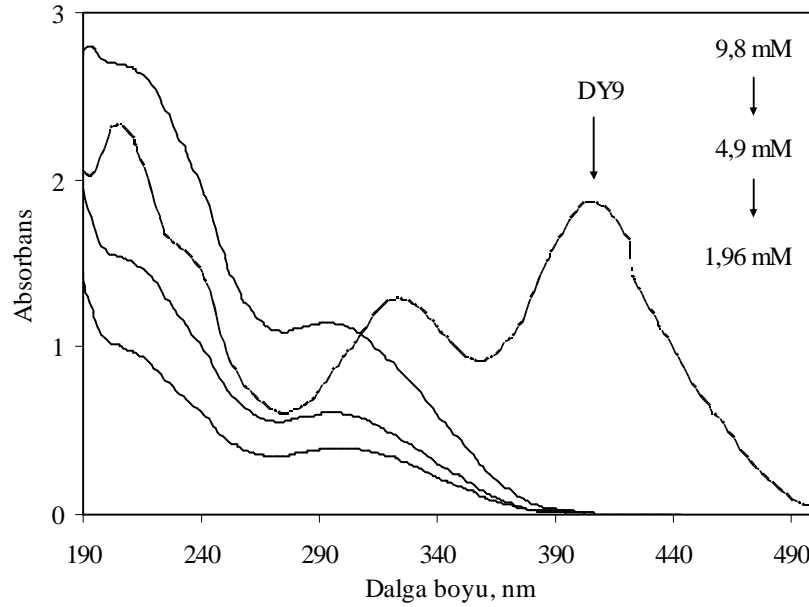
Fenton oksidasyonu ile boyar maddelerin renk giderimi çok iyi sonuçlar vermektedir. Fenton sonrası yapılan nötralizasyon (4.10-4.14) ile ortamdan demir bileşikleri uzaklaştırıldığı için demirin KOİ testine girişim yapması engellenmiş olur (Neyens and Baeyens 2003):



Bu nedenle Fenton oksidasyonu sonrası yapılan nötralizasyon işlemi KOİ giderme verimini iyileştirmek açısından etkili görünmektedir (Arslan and Balcıoğlu 1999). Yapılan çalışmalarda nötralizasyon yapılmadan da renk gideriminde iyi sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle DY9 ile yapılan Fenton oksidasyonu çalışmalarında Fenton sonrası nötralizasyon işlemi yapılmamış, numuneler direkt membrandan süzülerek absorbans değerleri ölçülmüştür. Şekil 4.14'de DY9 boyar maddesinin Fenton oksidasyonu ile artırılmasında H_2O_2 dozunun absorbans azalması üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Boyar maddenin absorbansı incelendiğinde görünür rengin sahip olduğu pikten başka 205 nm'de başka bir pik olduğu görülmektedir. Aromatik gruptan kaynaklanan bu kısım, görünür renkten daha zor parçalanmaktadır. Boyar maddenin görünür rengi tüm H_2O_2 konsantrasyonlarında giderilmektedir. Ancak aromatik kısmın parçalanması H_2O_2 konsantrasyonu azaldıkça artmaktadır. Azalan H_2O_2 konsantrasyonunun aromatik kısımdaki renk giderme verimini artırması, H_2O_2 'nin fazlasının $\bullet\text{OH}$ radikali tutucu olarak görev yapmasından kaynaklanmaktadır (Muruganandham and Swaminathan 2004a):

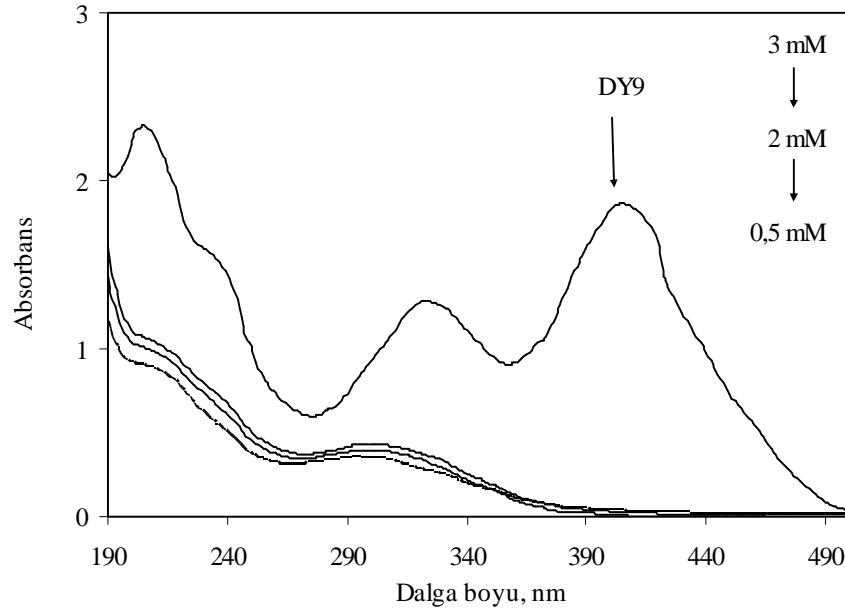


Ortaya çıkan $\bullet\text{HO}_2$ organik maddelerin radikal zincir reaksiyonunu başlatsa da, oksidasyon potansiyeli $\bullet\text{OH}$ 'den çok azdır. Dolayısıyla aşırı H_2O_2 varlığı İOP'nin verimini düşürmektedir. Bu nedenle verimi maksimum seviyede tutmak için, tüm İOP'de optimum H_2O_2 dozu belirlenmiştir (Alaton and Balcıoğlu 2001).



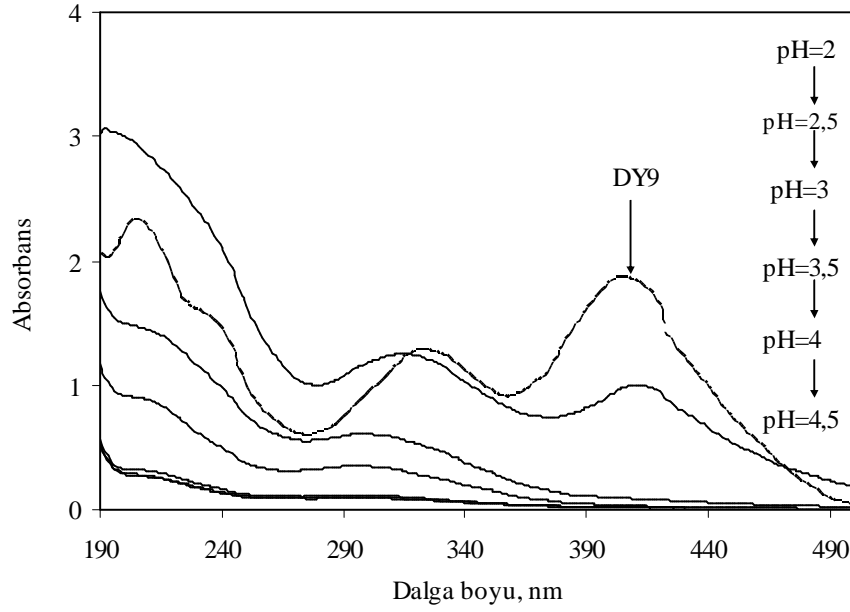
Şekil 4.14. DY9'un Fenton oksidasyonunda H_2O_2 konsantrasyonunun absorbans azalmasına etkisi ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{Fe}^{+2}=2 \text{ mM}$, $\text{pH}=3$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=22 \text{ dak.}$).

Şekil 4.15'de ise DY9'un Fenton oksidasyonunda absorbans azalmasına Fe^{+2} dozunun etkisi gösterilmiştir. Kullanılan tüm Fe^{+2} dozlarında görünür rengin tamamı giderilirken aromatik kısımdaki absorbans yarı yarıya azalmıştır. Fe^{+2} dozunun $0,5 \text{ mM}$ 'den 3 mM 'ye çıkması ile $\bullet\text{OH}$ radikalleriyle Fe^{+2} 'nin reaksiyonu sonucu parçalanma verimi azalmaktadır. Boyanın görünür kısımdaki rengin UV bölgedeki renkten daha hızlı parçalandığı görülmektedir.



Şekil 4.15. DY9'un Fenton oksidasyonunda Fe⁺² dozunun absorbans azalmasına etkisi (C₀=28,75 µM, H₂O₂=1,96 mM, pH=3, T=20°C, t=22 dak.).

Diğer Fenton çalışmalarında olduğu gibi pH'nin etkisini belirlemek amacıyla DY9'un farklı pH'lerde optimum demir ve H₂O₂ dozlarında oksidasyonu incelenmiş sonuçlar Şekil 4.16'da gösterilmiştir. pH arttıkça Fenton oksidasyonun etkinliği artmış, DY9'un optimum oksidasyonunun gerçekleştiği pH değeri 4-4,5 olarak belirlenmiştir.

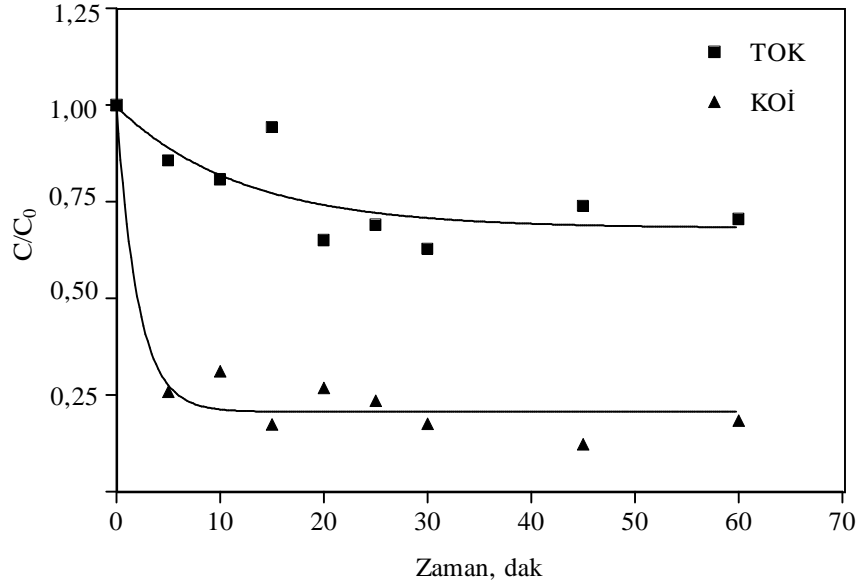


Şekil 4.16. DY9'un Fenton oksidasyonunda pH'nin absorbans azalmasına etkisi ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $\text{Fe}^{+2}=0,5 \text{ mM}$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=22 \text{ dak.}$).

DY9'un Fenton oksidasyonu zamana karşı incelendiğinde renk giderimi ilk 5 dakika içinde gerçekleşmektedir. Lineer olmayan regresyon analizi göstermiştir ki, renk üssel olarak sıfır olmayan bir düzlüğe kadar azalmıştır:

$$\frac{A}{A_0} = e^{-kt+P} \quad (4.17)$$

Burada; A_0 ve A $t=0$ ve $t=t$ zamandaki maksimum absorbans değerlerini, k hız sabitini ve P ise düzlüğü göstermektedir (Güyer 2003). DY9'un Fenton oksidasyonu ile parçalanmasının lineer olmayan regresyon analizine göre bulunan hız sabiti değeri $k_{406}=0,5686 \text{ dak}^{-1}$ ve yarılanma süresi $t_{1/2}=1,219 \text{ dak}^{-1}$ 'dir. 60 dakika sonunda boyanın görünür rengi tamamen giderilmiştir. Lineer olmayan birinci derece KOİ ve TOK azalmaları ise Şekil 4.17'de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. DY9'un Fenton oksidasyonunda birinci derece TOK ve KOİ azalması (TOK₀=12,94 mg L⁻¹, KOİ₀=51,13 mg L⁻¹, H₂O₂=1,96 mM, Fe⁺²=0,5 mM, pH=3, T=20°C).

KOİ ve TOK azalmasının birinci derece kinetiği:

$$\ln\left(\frac{TOK}{TOK_0}\right) = k_{TOK}t + P \quad (4.18)$$

$$\ln\left(\frac{KOİ}{KOİ_0}\right) = k_{KOİ}t + P \quad (4.19)$$

şeklindedir (Arslan 2000; Alaton and Balcıoğlu 2001). Şekil 4.17'den birinci derece TOK azalması hız sabiti 0,0831 dak⁻¹ bulunurken, KOİ azalma hız sabiti 0,488 dak⁻¹ olarak belirlenmiştir. Genel olarak TOK giderme verimi %15-37 arasında değişirken, KOİ giderme verimi %68-87 arasında değişmiştir. DY9'un Fenton oksidasyonu ile TOK değerlerinin azalma verimleri literatür ile benzerlik göstermektedir (Kusic *et al.* 2006).

4.2. Ultrases Çalışmaları

Çalışmanın bu kısmında Direct Yellow 9 (DY9) ve Reactive Red 141 (RR141) boyar maddelerinin düşük ve yüksek frekansta ultrasonik parçalanmaları incelenmiştir. Ayrıca ultrasonik oksidasyon verimini artırmak için ortama CCl_4 ve partikül madde (TiO_2 , sıfır değerlikli bakır) ilavesi gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. DY9'un düşük ve yüksek frekans ultrasonik parçalanmasına CCl_4 etkisi

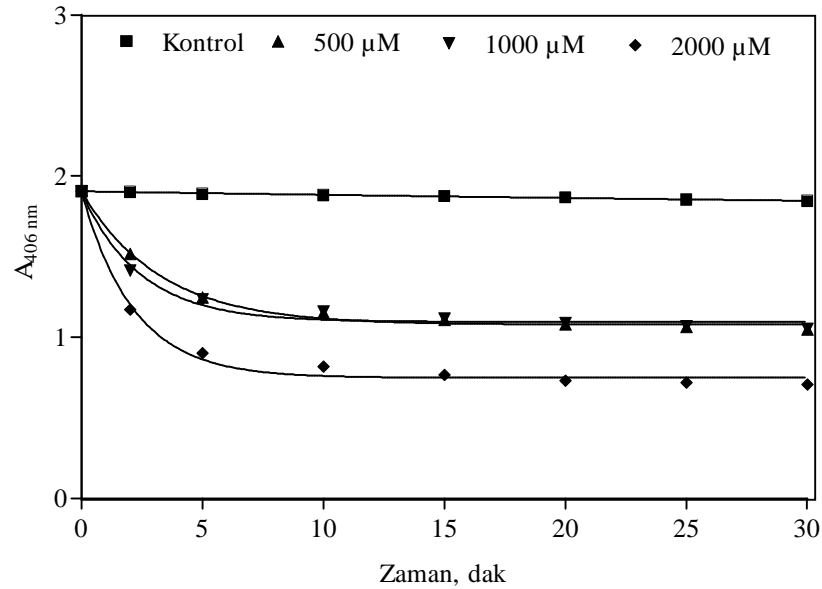
Çoğu organik madde ultrasonik olarak parçalanabilmesine rağmen, ultrasonik parçalanma hızı oldukça düşüktür. Bu nedenle ortama parçalanma hızını artırabilecek Fe^{+2} , Fe^{+3} ve CCl_4 gibi maddeler ilave edilmektedir. CCl_4 çözelti ortamının ultrasonik ışınlanması sonucu oluşan hidrojen atomlarını yakalayıcı olarak bilinmektedir. Bilindiği gibi, bir çözelti ortamı ultrasonik ışınlanmaya maruz bırakıldığında ortamdaki su molekülleri $\bullet\text{H}$ ve $\bullet\text{OH}$ radikallerine ayrılmaktadır. CCl_4 ortamdaki hidrojen atomlarını yakalayarak $\bullet\text{OH}$ radikali konsantrasyonunun artmasına ve daha fazla parçalanma reaksiyonu meydana gelmesine sebep olmaktadır. CCl_4 'ün ultrasonik ayrışması sonucu aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir:



Bu reaksiyonlar sonucu açığa çıkan HClO ve klorür içeren radikaller de kuvvetli oksitleyici özelliğe sahiptir (Wang *et al.* 2007a). CCl_4 yüksek buhar basıncına (113,83 mmHg) ve düşük kaynama noktasına (77°C) sahip olduğu için, kabarcığın içine kolayca difüze olur, hem ara yüzeyde hem de kabarcığın içinde gaz fazda moleküler parçalanmaya maruz kalır. Ancak gaz fazın tahmin edilen hacmi 20 000 kat ara

yüzeyden büyük olduğu için CCl_4 'ün gaz fazda ara yüzeyden daha fazla parçalanabileceğini söylemek mümkündür (Hua and Hoffmann 1996).

DY9'un düşük ve yüksek frekans ultrasonik parçalanabilirliği üzerine CCl_4 etkisini incelemek için, CCl_4 varlığında (500, 1000 ve 2000 μM) ve yokluğunda önceden havalandırılmış ve deney sırasında hava akışı sağlanan 28,75 μM DY9 çözeltisi 20°C'de 30 dakika ışınlanmaya tabi tutulmuştur. Reaksiyon ortamı 20°C'de sabit tutulmuş ve deneyler ortamın doğal pH'si olan 6,91'de yapılmıştır. Şekil 4.18'de DY9'un 20 kHz düşük frekanslı ultrasonik parçalanması, Şekil 4.19'da 577 kHz yüksek frekanslı ultrasonik parçalanması, Şekil 4.20'de 861 kHz yüksek frekanslı ultrasonik parçalanması ve Şekil 4.21'de 1145 kHz yüksek frekanslı ultrasonik parçalanması üzerine CCl_4 etkisi incelenmiştir. Şekillerdeki regresyon eğrileri $A=A_0e^{-kt}$ denkleminde uyumu göstermektedir



Şekil 4.18. 28,75 μM DY9'un 20 kHz ultrasonik parçalanmasına CCl_4 etkisi.

Genellikle düşük substrat konsantrasyonlarında gerçekleşen ultrasonik reaksiyonlar birinci derece kinetik ile açıklanmaktadır:

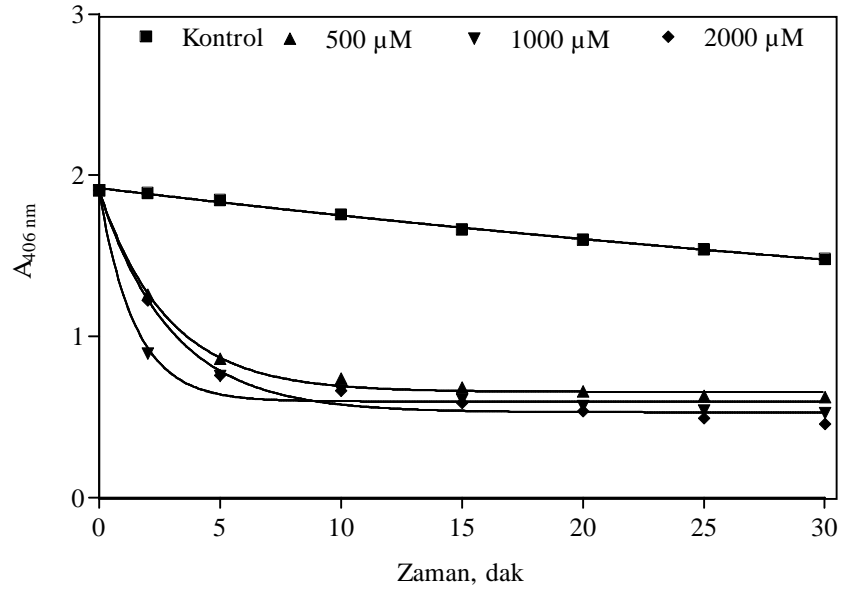
$$\frac{dA}{dt} = -kA \quad (4.24)$$

Burada; A_0 ve A $t=0$ ve $t=t$ zamanda boyar maddenin görünür dalgaboyundaki absorbans değerleri ve k birinci derece absorbans azalması hız katsayısıdır (dak^{-1}). Absorbans değerlerinin lineer olmayan azalması durumunda ise birinci derece kinetiğe düzlük sabiti eklenerek modellenmiştir.

Şekil 4.18'den görüldüğü gibi boyanın 20 kHz ultrasonik parçalanması oldukça yavaştır ($k=0,0010 \text{ dak}^{-1}$) ancak ortama CCl_4 ilavesi ile parçalanma verimi aşağıdaki reaksiyonların bir sonucu olarak yükselmiştir:



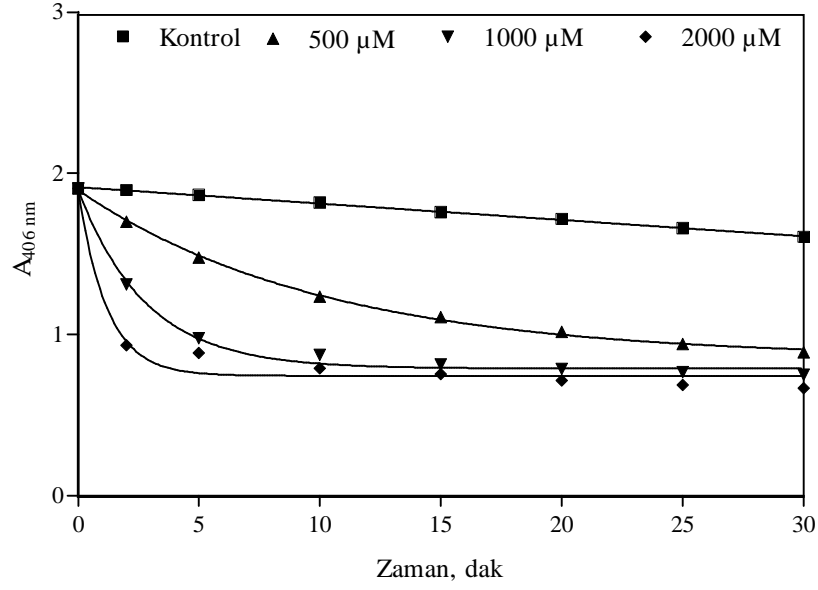
500, 1000 ve 2000 μM CCl_4 dozlarında DY9'un parçalanma hız sabitleri sırasıyla 0,3072, 0,4092, 0,4625 dak^{-1} olarak belirlenmiştir. Wang vd., 2007a'de yayınladıkları çalışmalarında 1950'de Weissler'in çalışmasında CCl_4 'ün ultrasonik parçalanma hızını 15 kat artırdığını belirtmişlerdir. Metil Orange'ın ultrasonik parçalanmasına CCl_4 ilave edilerek parçalanma hızı 90 kat artırılmıştır. Metil Orange'ın ultrasonik parçalanma mekanizmasını belirlemek için aynı çalışmada, ortama CCl_4 ile birlikte t-butanol ilave edilmiştir. T-butanol $\bullet\text{OH}$ radikallerini tuttuğu için reaksiyon hızının azalması beklenmektedir. Ancak reaksiyon hızında meydana gelen azalmanın az olması boyar maddenin ortamda CCl_4 varlığında ana parçalanma mekanizmasının $\bullet\text{OH}$ radikalleri üzerinden değil, HClO ve klorür içeren diğer kuvvetli radikallerden kaynaklandığını da göstermiştir (Wang *et al.* 2007a).



Şekil 4.19. 28,75 µM DY9'un 577 kHz ultrasonik parçalanmasına CCl₄ etkisi.

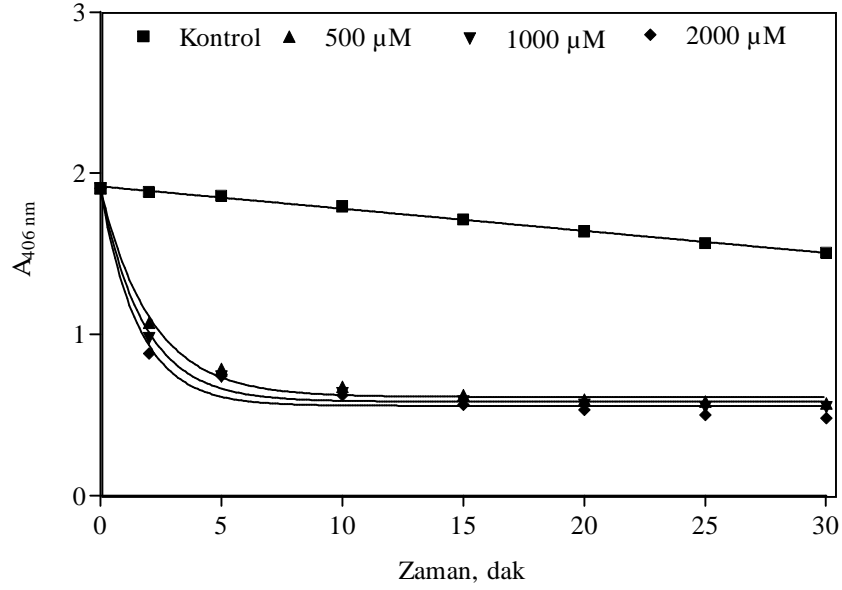
DY9'un 577 kHz ultrasonik parçalanma hız sabiti 0,0088 dak⁻¹ olup, 20 kHz'deki değerinden (0,0010 dak⁻¹) fazladır. Ancak ortama ilave edilen CCl₄ parçalanma hızını daha da artırmıştır. Ortama ilave edilen 500, 1000 ve 2000 µM CCl₄ dozlarında hız sabitleri sırasıyla 0,3546, 0,6801 ve 0,3351 dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır. CCl₄ dozunun 2000 µM'a çıkmasıyla hız sabitinin düşmesi, yüksek frekansta daha fazla üretilen •CCl₃ radikalinin •OH yakalayıcı olarak görev yapmasından (CCl₃ + •OH → HOCCl₃) kaynaklanmaktadır (Hua and Hoffmann 1996).

Şekil 4.20'den görüldüğü üzere DY9'un 861 kHz ışınmasına CCl₄ ilave edildiği zaman hız katsayısı 0,0058 dak⁻¹'den, sırasıyla k₅₀₀=0,0987, k₁₀₀₀=0,3592, k₂₀₀₀=0,8480 dak⁻¹'e çıkmıştır. Bu durumda görünür renkteki azalma verimleri %15,8'den sırasıyla, %53,4, %60,5 ve %68,9'a yükselmiştir.



Şekil 4.20. 28,75 µM DY9'un 861 kHz ultrasonik parçalanmasına CCl₄ etkisi.

Şekil 4.21'den görüldüğü üzere DY9'un yalnız başına 1145 kHz ultrasonik frekansta elde edilen birinci derece hız sabiti 0,0080 dak⁻¹'den sırasıyla $k_{500}=0,4731$, $k_{1000}=0,5577$, $k_{2000}=0,6354$ dak⁻¹'e çıkmıştır. Bu durumda görünür renkteki azalma verimleri %21'den sırasıyla %70,1, %71,3 ve %74,8'e çıkmıştır. Buradan da görüldüğü üzere ortama ilave edilen CCl₄ ultrasonik reaksiyonları hızlandırmakta ve boyanın parçalanabilirliğini artırmaktadır.



Şekil 4.21. 28,75 µM DY9'un 1145 kHz ultrasonik parçalanmasına CCl₄ etkisi.

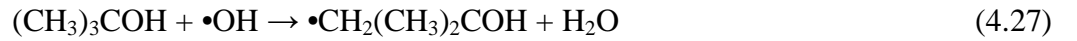
DY9'un 577, 861 kHz ve 1145 kHz'de ultrasonik parçalanmasına CCl₄ ilave edildiği zaman parçalanma hız sabitleri artmıştır. Ancak DY9'un CCl₄'lü ortamda ultrasonik parçalanması ile elde edilen en yüksek hız katsayısı 20 kHz ultrasonik ışımada 2000 µM CCl₄ ilavesiyle gerçekleşmiştir (0,4625 dak⁻¹). Bu değer 20 kHz ışımının DY9'u parçalama hız sabiti olan 0,0010 dak⁻¹'den yaklaşık 463 kat daha büyüktür. Yani ultrasonik parçalanma hızı CCl₄ varlığında 463 kat artmıştır. Yüksek frekansta zaten yüksek parçalanma verimi elde edildiğinden CCl₄'ün hızlandırıcı etkisi en fazla 146 kat artış ile 861 kHz'de 2000 µM CCl₄ varlığında elde edilmiştir. Ancak DY9'un görünür renge meydana gelen en yüksek renk giderme verimi %76 absorbans azalması ile 577 kHz ışımada ve 2000 µM CCl₄ varlığında elde edilmiştir.

Sonuç olarak 2000 µM CCl₄ varlığında 20, 577, 861 ve 1145 kHz ultrasonik ışımının DY9'u birinci derece parçalama hız sabitleri sırasıyla 0,4625, 0,3351, 0,8480 ve 0,6354 olarak bulunmuştur.

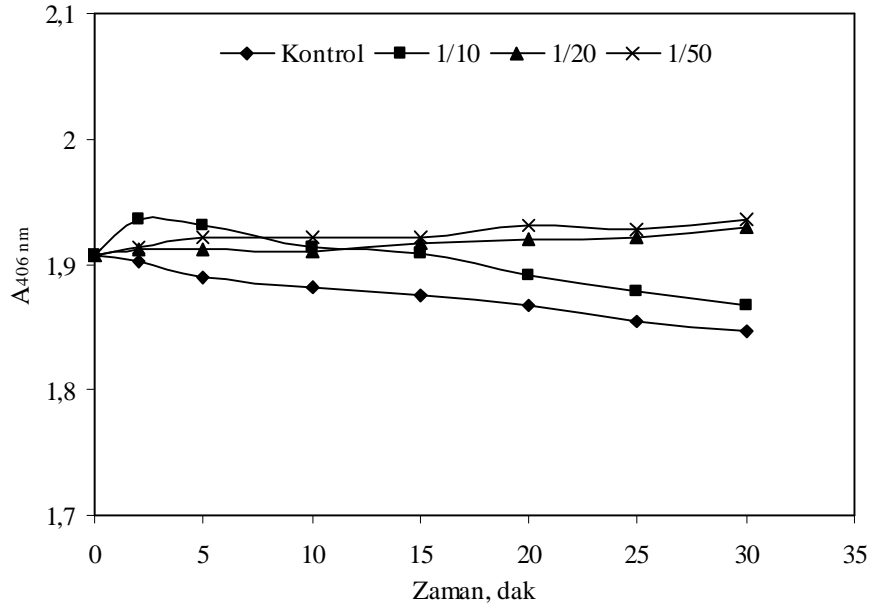
4.2.2. DY9'un düşük ve yüksek frekans ultrasonik parçalanmasına tersiyer butil alkol (t-butanol) etkisi

DY9'un yüksek çözünürlüğünden dolayı boyar maddenin ultrasonik parçalanmasının çözelti ortamında olması beklenmektedir. Ancak çözünen maddenin yüksek konsantrasyonlarda olması durumunda, bir miktar çözünen madde çözelti fazından kabarcık-sıvı ara yüzeyine kaçmaktadır ve burada absorblanarak termal bozunmaya maruz kalmaktadır (İnce and Tezcanlı 2001). DY9 boyar maddesinin ara yüzeyde pirolitik ya da oksidatif bozunmasını incelemek için, yüksek uçucu özellik taşıyan t-butanol varlığında ortam ultrasonik ışımaya maruz bırakılmıştır. T-butanol yüksek uçucu özeliğe sahip olduğu için kabarcık-sıvı ara yüzeyini kolayca geçerek kabarcığın içine girebilmektedir (Okuno *et al.* 2000). Burada t-butanol muhtemelen •OH radikallerini tuttuğu için boyar madde ile yarışmalı bir durum sergilemekte ve çözelti fazına doğru •OH radikali geçişini azaltmaktadır.

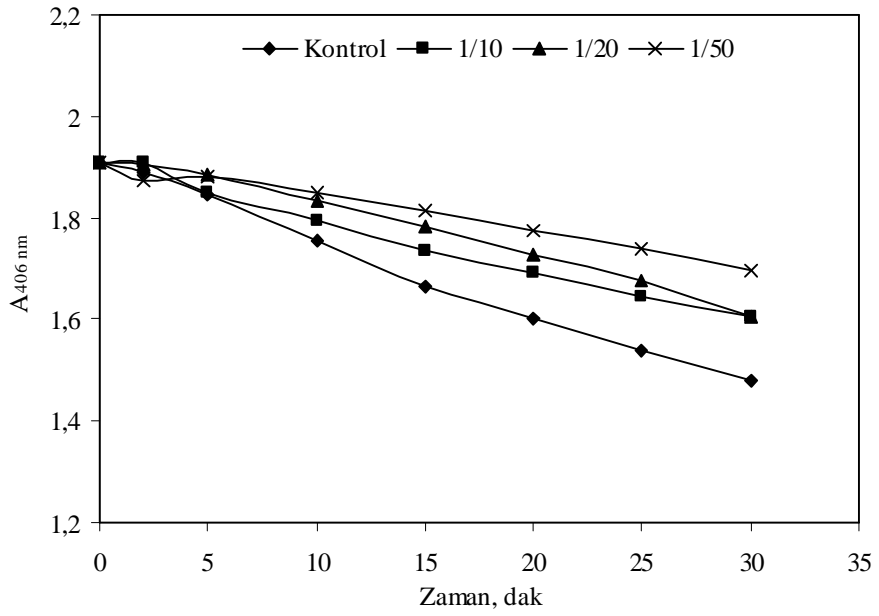
Tersiyer butil alkolün radikal tutma reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Vinodgopal *et al.* 1998):



Boyar maddenin bozunma mekanizması çözelti fazına geçen •OH radikalleri ile meydana geldiği için, t-butanol •OH radikallerinin çözelti fazına geçişini azaltarak parçalanma verimini azaltacaktır. Bu nedenle DY9 boyar maddesinin düşük ve yüksek frekans ultrasonik parçalanması ortamda t-butanol varlığında incelenmiştir. Bunun için 1/10, 1/20 ve 1/50 t-butanol/boya oranlarındaki karışım 20, 577, 861 ve 1145 kHz ultrasonik ışımaya maruz bırakılmıştır. Şekil 4.22'de DY9'un 20 kHz, Şekil 4.23'de 577 kHz, Şekil 4.24'de 861 kHz ve Şekil 4.25'de ise 1145 kHz ultrasonik oksidasyonuna t-butanol etkisi ile meydana gelen absorbans azalmaları gösterilmiştir.



Şekil 4.22. 28,75 µM DY9'un 20 kHz ultrasonik parçalanmasına t-butanol etkisi.

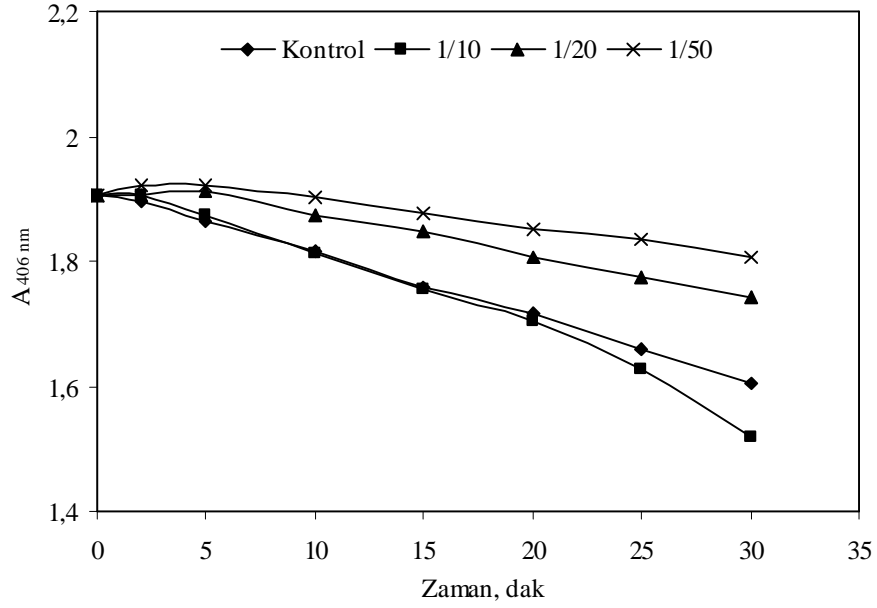


Şekil 4.23. 28,75 µM DY9'un 577 kHz ultrasonik parçalanmasına t-butanol etkisi.

DY9'un 20 kHz ultrasonik parçalanması ($0,0010 \text{ dak}^{-1}$) 1/10 t-butanol/boya oranından etkilenmezken ($0,0010 \text{ dak}^{-1}$), t-butanol konsantrasyonunun artmasıyla durmuştur.

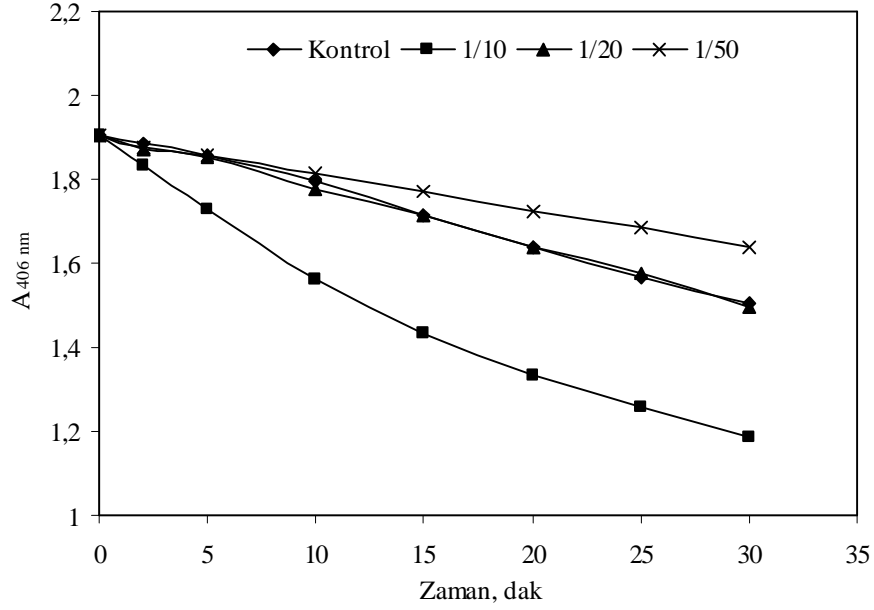
DY9'un 577 kHz ultrasonik ışınmasına 1/10, 1/20 ve 1/50 oranlarında t-butanol/boya ilave edilmesi ile parçalama hız sabiti $0,0088 \text{ dak}^{-1}$ 'den sırasıyla $0,0060$, $0,0058$ ve $0,0037 \text{ dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. Yalnız DY9'un ultrasonik oksitlenmesi ile %22,4 absorbans azalması elde edilirken, 1/10, 1/20 ve 1/50 t-butanol/boya oranlarında bu verim sırasıyla %15,9'a, %15,9'a ve %10,1'e düşmüştür. Bilindiği gibi organik bileşiklerin ultrasonik bozunması onların buhar basıncı-çözünürlük gibi fizikokimyasal özelliklerinin bir fonksiyonudur. Az uçucu ve orta dereceli çözünür bileşiklerin ultrasonik oksidasyonu çözelti fazda $\bullet\text{OH}$ ile az bir kısmı da çöken kabarcığın ara yüzey bölgesinde ($\bullet\text{OH}$ konsantrasyonunun maksimum olduğu bölge) bozunma şeklinde gerçekleşir. Bu sonuçlar, DY9'un yalnız çözelti fazda oksitlenmediğini aynı zamanda t-butanol ve boya için yarışın gerçekleştiği ara yüzeyde de oksitlendiğini göstermektedir. Bu yarışma artan t-butanol/boya oranıyla artmaktadır.

T-butanol varlığında parçalanmanın hala devam etmesi, yüksek frekansta daha fazla $\bullet\text{OH}$ radikali üretilmesinden ya da ara yüzeye kaçan boyar madde moleküllerinin, yüksek frekansta üretilen daha yüksek enerji ile ayrıca termal bozunmaya maruz kalmasından kaynaklanabilmektedir.



Şekil 4.24. 28,75 µM DY9'un 861 kHz ultrasonik parçalanmasına t-butanol etkisi.

861 kHz ($k_{1/10}=0,0073$, $k_{1/20}=0,0032$, $k_{1/50}=0,0020$ dak⁻¹) ve 1145 kHz ($k_{1/10}=0,0161$, $k_{1/20}=0,0079$, $k_{1/50}=0,0049$ dak⁻¹) ultrasonik ışınlamada t-butanol konsantrasyonunun artması ile parçalanma azalmıştır. Ancak 1/50 t-butanol/boya oranında bile meydana gelen absorban azalması hala parçalanmanın olduğunu göstermektedir. Bu durum yüksek frekansta üretilen geçici kabarcıkların kalış süresinin az olması ve kabarcığın gaz fazda •OH ve •H birleşmesine izin vermeden patlamasıyla açıklanabilir. Kabarcığın çöküşü ile birlikte daha fazla serbest •OH radikalleri çözelti faza kaçarak çözünür formdaki boyayı parçalayabilmektedirler. DY9'un 20 kHz ultrasonik parçalanmasına t-butanol ilavesi ile parçalanmanın durması •OH radikallerinin yüksek frekansta üretilenden daha az olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.25. 28,75 µM DY9'un 1145 kHz ultrasonik parçalanmasına t-butanol etkisi.

1/10 t-butanol/boya oranında hem 861 kHz hem de 1145 kHz frekansta boyanın parçalanmasının artmasının; Eşitlik 4.27'de oluşan $\bullet\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ radikalinin de boyayı parçalamasından ileri geldiği düşünülmektedir. Bu radikal primer ve kararsız bir radikal olup t-butanolün ultrasonik parçalanması ile meydana gelmektedir.

Gültekin ve İnce 2008'de yaptıkları çalışmalarında BPA'nın bozunma mekanizmasını incelemek için çeşitli t-butanol/BPA oranlarındaki karışımı 300 kHz ultrasonik ışınlanmaya tabi tutmuşlardır. Parçalanma verimindeki azalmanın ilk 5-8 dakikada meydana geldiğini ve 60 dakikalık reaksiyon süresinde BPA'nın bozunmasının çözültideki t-butanolün miktarından etkilenmediğini belirlemişlerdir. Buradan yola çıkarak şu sonuçları elde etmişlerdir:

- 1) Sürekli sonikasyon boyunca yarış olmaması için t-butanol oksidasyon ya da termal parçalanma ile çabucak bozunmaktadır,
- 2) Uygulanan deneysel şartların içinde çözültideki $\bullet\text{OH}$ radikali konsantrasyonunun sınırsız olduğunu,

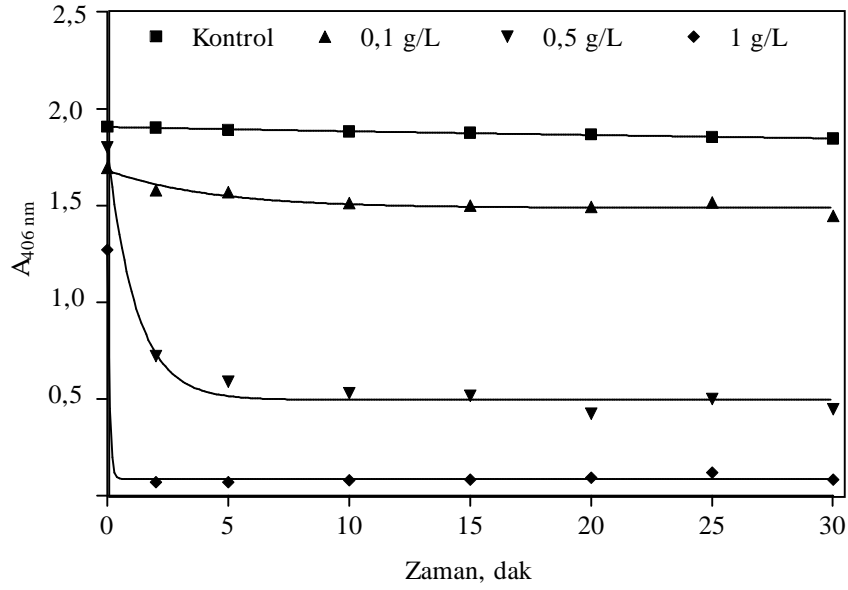
3) •OH ile t-butanolün reaksiyonu, t-butanol yüksek konsantrasyonlarda olmadıkça, BPA için yarışmalı bir reaksiyon olmadığını belirlemişlerdir.

Aynı çalışmada BPA konsantrasyonu artırılarak t-butanol ilavesi ile ultrasonik ışınma gerçekleştirilmiş, reaksiyon hızının 10 kat azaldığı belirlenmiştir. Bu ise BPA'nın yüksek konsantrasyonlarında ara yüzey reaksiyonlarının ve BPA ile t-butanol arasında •OH için bir yarışma olduğunun göstergesidir. Düşük substrat konsantrasyonlarında t-butanol miktarı göze alınmaksızın •OH yarışı önemsizdir ve düşük substrat konsantrasyonlarında reaksiyon genellikle çözelti fazda meydana gelmektedir.

4.2.3. DY9'un 20 kHz ultrasonik parçalanmasına partikül madde etkisi

Ultrasesin bir yarı iletken ile beraber kullanılmasına dair literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır. TiO₂ moleküler oksijene daha hızlı elektron transferinden dolayı etkili bir katalizör olarak bilinmektedir (Daneshvar *et al.* 2004). Ortama ilave edilen katalizörler birer çekirdek görevi görerek kavitasyonun oluşmasına yardımcı olurlar. Ancak sesin dağılmasında da bir bariyer gibi hareket ederek sisteme dağıtılan enerji etkinliğini azaltırlar. Bu nedenle optimum katalizör dozunu belirlemek önemlidir (Gogate and Pandit 2004a). Ayrıca ultrases varlığında ilave edilen TiO₂'nin yüzeyindeki safsızlıklar temizlenmekte ve daha fazla aktif katalizör yüzeyi oluşmasına neden olmaktadır. Bu nedenle katalizör yüzeyinde reaksiyona girenlerin ve ürünlerin kütle transferi hızlanmaktadır (Gogate and Pandit 2004b).

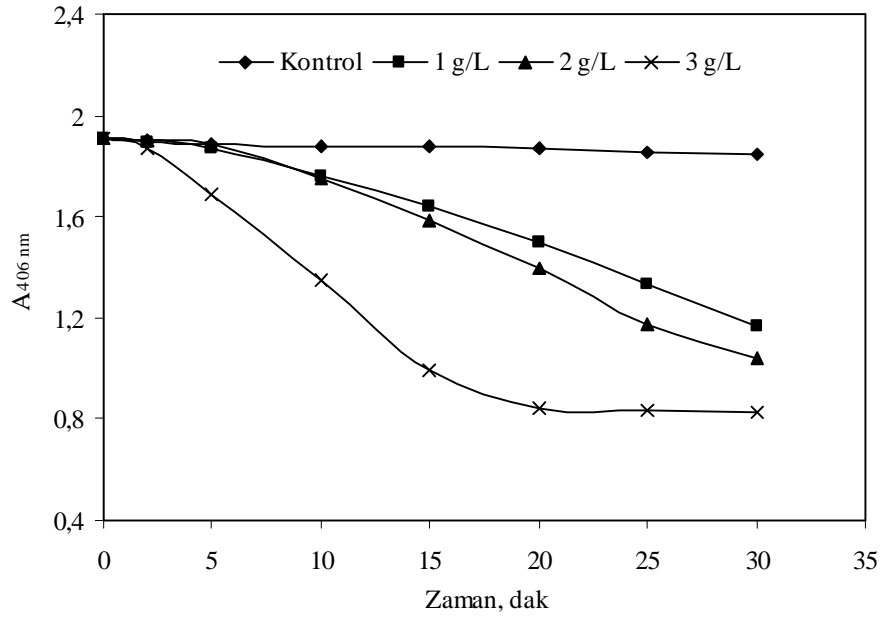
DY9'un 20 kHz ultrasonik parçalanması üzerine TiO₂'in etkisini incelemek için 0,1, 0,5 ve 1 g L⁻¹ dozlarında TiO₂ varlığında ultrasonik ışınma gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.26'dan görüleceği üzere artan TiO₂ dozu ile 406 nm'deki absorbans azalması artmıştır. Tek başına DY9'un 20 kHz ultrasonik parçalanmasından %3,2'lik bir absorbans azalması elde edilirken ortama 0,1, 0,5 ve 1 g L⁻¹ TiO₂ ilavesi ile verimler sırasıyla %24,2, %76,6 ve %95,6'ya çıkmıştır ($k_{DY9}=0,0010$, $k_{0,1}=0,2321$, $k_{0,5}=0,8419$, $k_1=11,73$ dak⁻¹).



Şekil 4.26. 28,75 µM DY9'un 20 kHz ultrasonik parçalanmasına TiO₂ etkisi.

Ultrasonik reaksiyonların etkinliğini artırmak için ortama sıfır değerlikli metal ilavesi de yapılmaktadır. Ultrasonik ışığa ile boyar maddelerin parçalandığı bir çalışmada ortama sıfır değerlikli demir (Fe⁰) ilave edilerek reaksiyon etkinliği artırılmıştır. Ultrases, ilave edilen metal partiküllerin yüzeyindeki safsızlıkları temizleyerek katalizörün daha etkin hale gelmesini sağlamıştır (Liu *et al.* 2007).

Bu nedenle bu çalışmada 20 kHz ultrasonik parçalanmanın etkinliğini artırmak için ortama bakır partikülleri ilave edilmiştir. İlave edilen bakır partiküllerinin DY9'un 20 kHz ultrasonik parçalanması üzerine etkisi Şekil 4.27'de gösterilmiştir. Artan bakır dozu ile boyar maddenin ultrasonik parçalanması hızlanmıştır ($k_{DY9}=0,0010$, $k_{1g/L}=0,0161$, $k_{2g/L}=0,0209$, $k_{3g/L}=0,0325$ dak⁻¹). Bakır partikülleri ultrasesin etkisi ile başlangıç boyutlarından daha küçük parçalar haline gelmişlerdir.

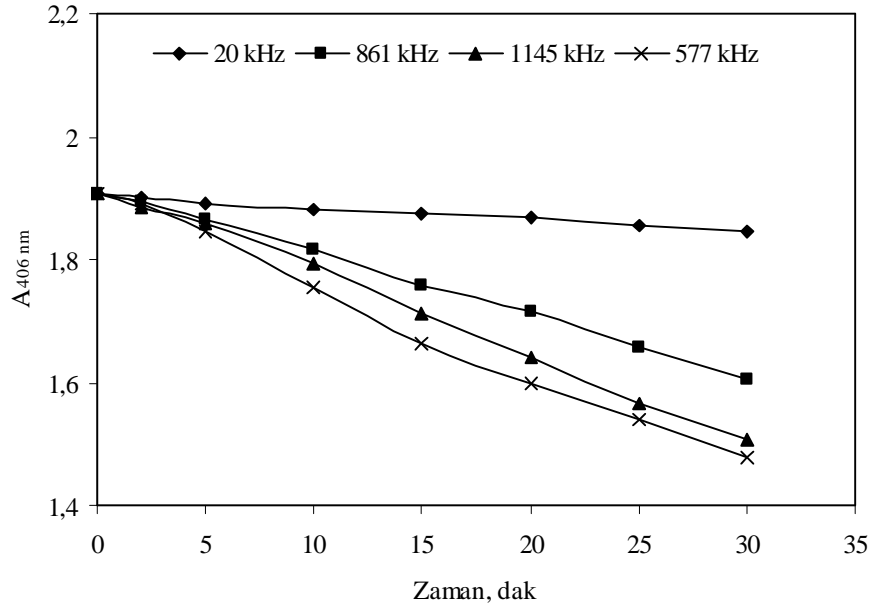


Şekil 4.27. 28,75 μM DY9'un 20 kHz ultrasonik parçalanmasına bakır partiküllerinin etkisi.

Bakır partikülleri de DY9'un 20 kHz ultrasonik ışınım verimini artırmışlardır. Ancak TiO_2 kadar etkili değildir. Bunun en önemli nedeni TiO_2 partiküllerinin nano boyutta olmasıdır. DY9'un yalnız 20 kHz ultrasonik ışınlanması ile 30 dakikada elde edilen %3,2'lik absorban azalması, ortama 1, 2 ve 3 g L^{-1} bakır partikülleri ilave edilmesi durumunda verimler sırasıyla, %38,6, %45,6 ve %56,5'e yükselmiştir. Bu materyallerin varlığı katalizör yüzeyinin aşınması, aktifleşmesi ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesi için uygun görünmektedir (İnce *et al.* 2001).

Ultrasonik reaksiyonlarda hiçbir heterojen madde bulunmasa bile literatürde ultrasonik reaksiyonlarda üç farklı heterojenitenin bulunduğu belirtilmiştir. Bunlardan ilki, gaz-sıvı heterojenitesi, ikincisi, $\bullet\text{OH}$ radikallerinin yerel konsantrasyonu ve sonucusu kavitasyon kabarcıklarının ara yüzey bölgesinde bulunan boyar maddelerdir. $\bullet\text{OH}$ radikallerinin yoğun olduğu ara yüzey bölgesi ise "etkili reaksiyon bölgesi" olarak belirtilmektedir (Okitsu *et al.* 2005).

Şekil 4.28’de ise 20, 577, 861 ve 1145 kHz ultrasonik frekans altında DY9’un parçalanması incelenmiştir. 20 kHz’de boyanın parçalanması oldukça yavaş olup birinci derece hız sabiti $0,0010 \text{ dak}^{-1}$ ’dir. 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda boyanın görünür renginde yalnız %3,2’lik bir absorbans azalması meydana gelmiştir. Yüksek frekans değerlerinde ise boyanın parçalanma hızı artmış; 577, 861 ve 1145 kHz frekanslarda $0,0088$, $0,0058$ ve $0,0080 \text{ dak}^{-1}$ parçalanma hızları ve sırasıyla %22,4, %15,8 ve %21 olarak belirlenmiştir. DY9’un parçalandığı en etkili frekans 577 kHz olarak belirlenmiştir. Optimum frekans değerini belirlemek enerji maliyetini azaltmak bakımından önemlidir (Gogate 2002). Ultrasonik cihazın etkin güç değerleri EK 1’de detaylı olarak anlatılan kalorimetri ile hesaplanmış ve güç yoğunlukları 577, 861 ve 1145 kHz için sırası ile $0,195$, $0,194$ ve $0,196 \text{ W mL}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.28. 28,75 μM DY9’un ultrasonik parçalanmasına frekans etkisi.

Bilindiği gibi ultras, düşük frekans ya da klasik güç ultrasesi (20-100 kHz) ve orta frekans ya da “sonokimyasal etki”nin olduğu ultras (300-1000 kHz) aralıklarında kavitasyon oluşturmaktadır. Genellikle düşük frekans ultrasonik reaksiyonlarda daha çok buhar faz pirolizi görülürken, yüksek frekans ultrasonik sistemlerde radikal

birleşme reaksiyonları daha azdır. Çünkü yüksek frekanslarda kabarcığın kalış süresi çok kısadır ve daha çabuk çöker. Böylelikle radikaller kabarcığın içerisinde tekrar birleşmeden dışarı atılırlar. Boyar maddeler gibi yüksek hidrofilik özellik taşıyan bileşikler ise çoğunlukla sıvı fazda ya da gaz-sıvı ara yüzeyde başlıca •OH radikallerinin yürüttüğü reaksiyonlar ile parçalandıkları için yüksek frekans değerlerinde, üretilen yüksek miktarda •OH'dan dolayı boyar maddeler daha etkin parçalanmaktadır (İnce *et al.* 2001; Vajnhandl and Le Marechal 2007).

Uygulanan frekansların etkinliğini test etmenin bir başka yolu da 28,75 µM DY9 çözeltisinin 30 dakika farklı frekanslarda ışınlanması sonucu elde edilen ultrasonik ürün oluşumunu belirlemektir. Ultrasonik ürün, deney hacminde depolanan ultrasonik enerji başına kimyasal konsantrasyonundaki değişim olarak tanımlanmaktadır. Ultrasonik ürün:

$$G = \Delta C \frac{V}{P_d} \quad (4.28)$$

eşitliği ile hesaplanmaktadır. Burada G ultrasonik ürün miktarı (mol W⁻¹), ΔC boyanın konsantrasyonundaki değişim (M), V çözelti hacmi (L) ve P_d ise verilen hacimde depolanan ultrasonik gücü (W) göstermektedir (Kidak and İnce 2006). Her bir frekans için çözültide depolanan güç P_d, kalorimetri ile EK 1'de belirtilen şekli ile hesaplanmıştır. Bu değerler ve hesaplanan G değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. 28,75 μM DY9'un 30 dakika farklı frekanslarda ışınlanması sonucu elde edilen ultrasonik ürün miktarları.

Frekans (kHz)	20	577	861	1145
Depolanan Güç, W	37,3	48,75	48,5	49
Çözelti Hacmi, mL	80	250	250	250
ΔC , mM ($\times 10^{-3}$)	0,92	6,44	4,54	6,03
G, mmol W^{-1} ($\times 10^{-6}$)	1,97	33,05	23,38	30,78
k, dak^{-1}	0,0010	0,0088	0,0058	0,0080

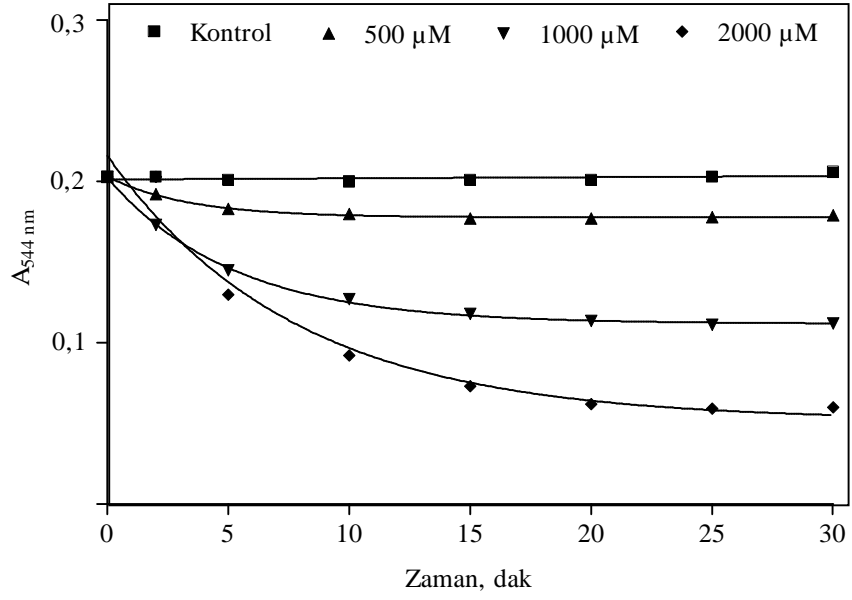
Çizelge 4.1'den görüldüğü üzere ultrasonik ürün miktarları, hız sabiti ile paralellik göstermektedir. En yüksek parçalanma hızının elde edildiği 577 kHz frekansta, ürün oluşumu maksimumdur ($33,05 \times 10^{-6}$ mmol W^{-1}). G değerlerinden yola çıkılarak en etkili frekans sıralamasının $577 > 1145 > 861 > 20$ kHz olduğu görülmektedir.

4.2.4. RR141'in düşük ve yüksek frekans ultrasonik parçalanmasına CCl_4 etkisi

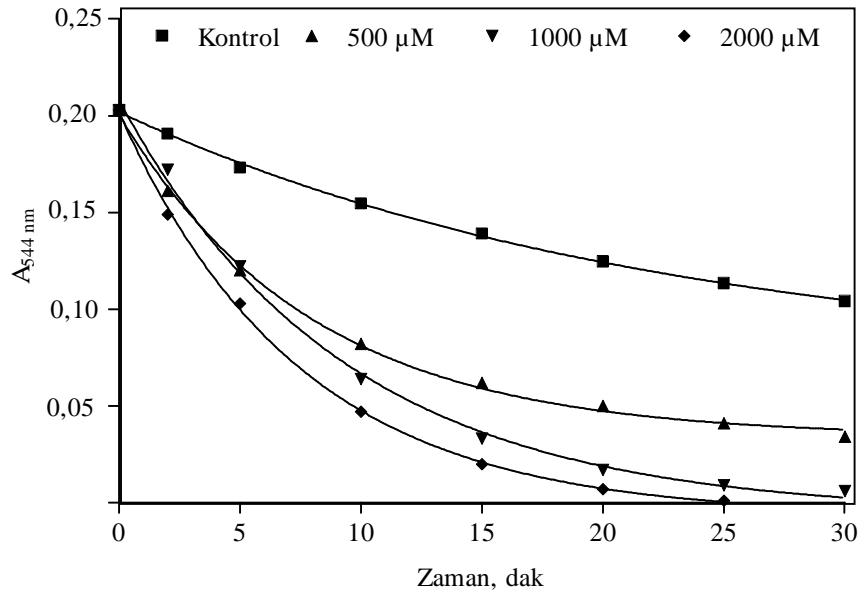
Reaktif boyar maddeler selülozik elyafın OH grubuyla ve yünün amino grubuyla kovalent bağ oluşturduğu için, boyama sonrası yıkama prosesinde iyi kararlılık özelliği gösterirler. Bu özellik reaktif boyaların popüler olmasına neden olmuştur. Ancak reaktif boyalar aynı zamanda suyun OH^- grubuyla da reaksiyona girerek boyanın hidroliz olmasına neden olurlar. Bu da elyafla reaksiyona girmesini zorlaştırarak boyanın atıksuya karışmasına sebep olur (Voncina and Le-Marechal 2003).

Reaktif azo bir boyar madde olan RR141'in düşük frekans (20 kHz) ultrasonik parçalanması üzerine CCl_4 etkisi Şekil 4.29'da ve yüksek frekans (861 kHz) parçalanması üzerine CCl_4 etkisi Şekil 4.30'da gösterilmiştir. RR141 yalnız 20 kHz ultrasonik ışımda hiç parçalanmazken ortama CCl_4 ilavesi parçalanabilirliği artmıştır. Bu durum CCl_4 'in hidrojen atomlarını yakalayıp ortamda daha fazla $\bullet\text{OH}$ radikali bulunmasına sebep olduğu ve parçalanma verimini artırdığı görüşünü desteklemektedir. 500, 1000 ve 2000 μM CCl_4 konsantrasyonu için boyanın parçalanma hız sabitleri sırasıyla 0,2987, 0,1924 ve 0,1297 dak^{-1} olarak belirlenirken, absorbans azalma verimleri artarak %12, %44,9 ve %70,4 olarak belirlenmiştir. CCl_4 konsantrasyonunun

artması ile hız katsayısında meydana gelen bu azalma muhtemelen büyük miktarlarda üretilen triklorometil ($\bullet\text{CCl}_3$) ve H_2O_2 gibi $\bullet\text{OH}$ tutuculardan kaynaklanmaktadır.



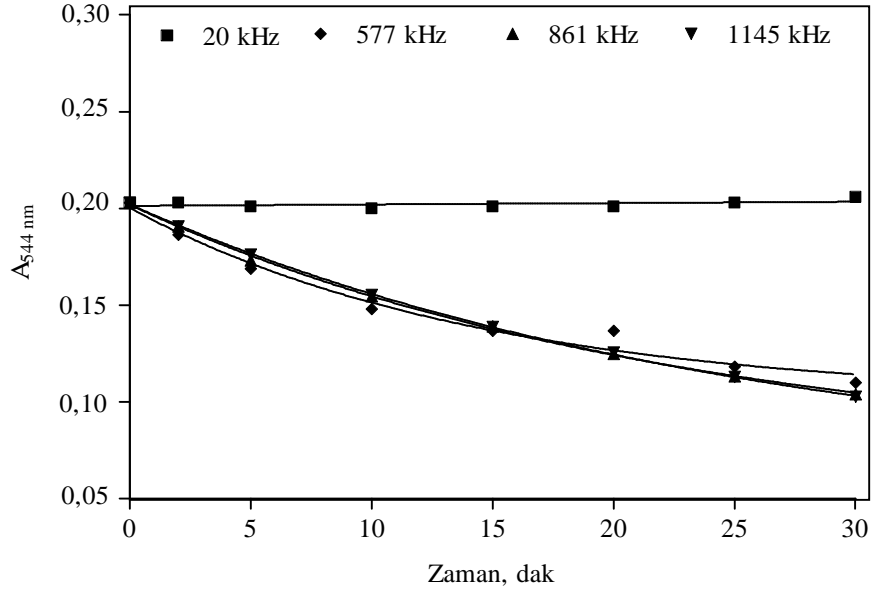
Şekil 4.29. 28,75 µM RR141'in 20 kHz ultrasonik parçalanmasına CCl₄ etkisi.



Şekil 4.30. 28,75 µM RR141'in 861 kHz ultrasonik parçalanmasına CCl₄ etkisi.

Kontrol deneylerinde 861 kHz frekansta RR141 boyar maddesi %48,7 oranında parçalanırken, ortama 500, 1000 ve 2000 μM CCl_4 ilave edilmesi halinde parçalanma verimleri %83,1'e, %97'ye ve %100'e çıkmıştır. Hız katsayısı ise $0,0221 \text{ dak}^{-1}$ 'den $k_{500}=0,1263$, $k_{1000}=0,1081$, $k_{2000}=0,1342 \text{ dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. 2000 μM CCl_4 ilavesinde boyanın görünür rengi 25. dakikada tamamen giderilmiştir.

RR141'in parçalanmasına frekans etkisini belirlemek için 577, 861 ve 1145 kHz frekanslarda RR141'in 544 nm'deki absorbans azalması incelenmiştir (Şekil 4.31).



Şekil 4.31. 28,75 μM RR141'in ultrasonik parçalanmasına frekans etkisi.

20 kHz'de boyar maddenin renginde bir azalma görülmezken, yüksek frekans değerlerinde boyar maddenin renk giderme verimi artmıştır. Frekans 577, 861 ve 1145 olarak değiştirildiğinde 30. dakikada meydana gelen absorbans azalmaları sırasıyla, %45,9, %48,7 ve %49,5 olmuştur. Ayrıca reaksiyon hızları arasında da çok fazla bir fark görülmemiştir (sırasıyla $0,0191$, $0,0221$ ve $0,0226 \text{ dak}^{-1}$). RR141'in farklı frekanslarda parçalanması ile elde edilen ultrasonik ürün miktarı ise Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. 28,75 μM RR14'in 30 dakika farklı frekanslarda ışınlanması sonucu elde edilen ultrasonik ürün miktarları.

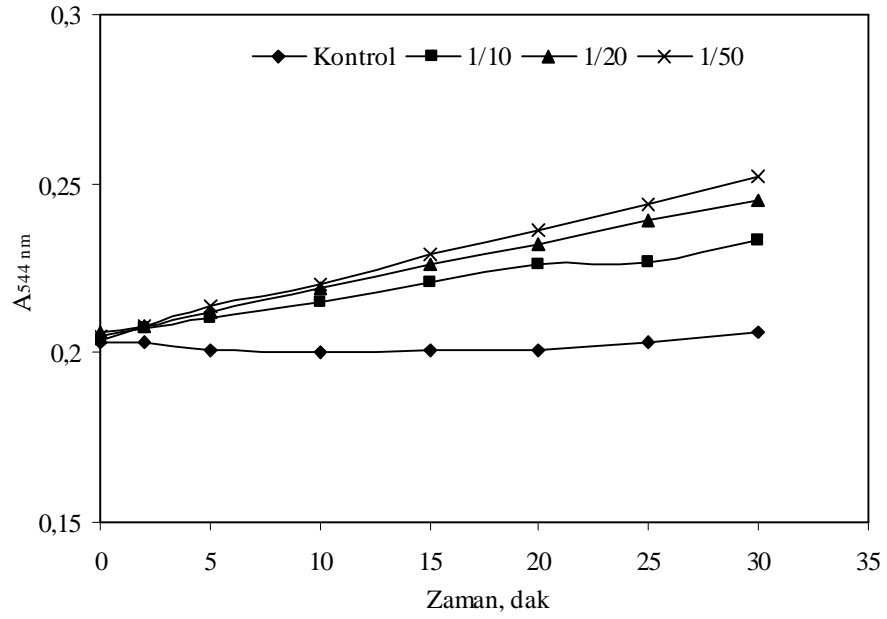
Frekans (kHz)	20	577	861	1145
Depolanan Güç, W	37,3	48,75	48,5	49
Çözelti Hacmi, mL	80	250	250	250
ΔC , mM ($\times 10^{-3}$)	-	13,20	14,01	14,23
G, mmol W^{-1} ($\times 10^{-6}$)	-	67,70	72,22	72,59
k, dak ⁻¹	-	0,0191	0,0221	0,0226

Elde edilen ultrasonik ürün miktarları boyanın parçalanma hız sabiti ile paralellik göstermektedir. Ne kadar fazla miktarda boya parçalanmışsa, o kadar fazla ürün elde edilmiştir. 20, 577, 861 ve 1145 kHz frekanslarda RR141'in ultrasonik parçalanması ile elde edilen ürün miktarları (-, 67,70, 72,22, 72,59 $\times 10^{-6}$ mmol W^{-1}), DY9'un parçalanması ile elde edilenlerden fazladır (1,97, 33,05, 23,38, 30,78 $\times 10^{-6}$ mmol W^{-1}). Bu durum RR141 boyar maddesinin daha kolay parçalandığını göstermektedir.

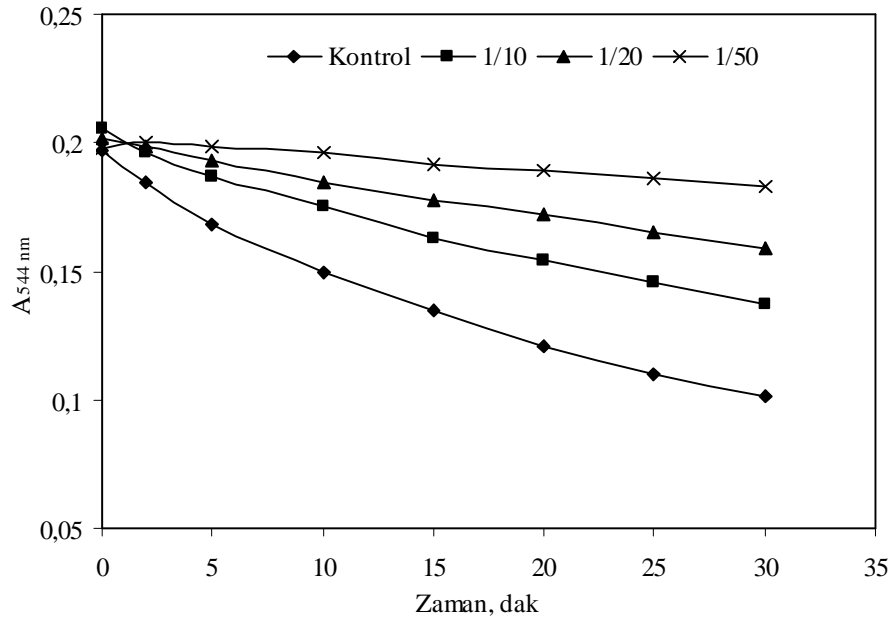
4.2.5. RR141'in düşük ve yüksek frekans ultrasonik parçalanmasına t-butanol etkisi

RR141'in muhtemel parçalanma bölgesini belirlemek için kabarcık-sıvı ara yüzeyde etkili bir şekilde $\bullet\text{OH}$ radikallerini yakalayan t-butanol varlığında ultrasonik parçalanma gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.32'de RR141'in t-butanol varlığında 20 kHz ultrasonik parçalanması incelenmiştir. RR141 20 kHz'de hiç parçalanmadığı için, ilave edilen t-butanolün parçalanmadaki azaltıcı etkisi belirlenememiştir. T-butanol/boya oranının artmasıyla meydana gelen absorbans artışının t-butanolün absorbansından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 4.33'de ise RR141'in 861 kHz frekansta parçalanmasına t-butanolün etkisi incelenmiştir. T-butanol varlığında RR141'in parçalanması önemli ölçüde azalmıştır.



Şekil 4.32. 28,75 μ M RR141'in 20 kHz ultrasonik parçalanmasına t-butanol etkisi.



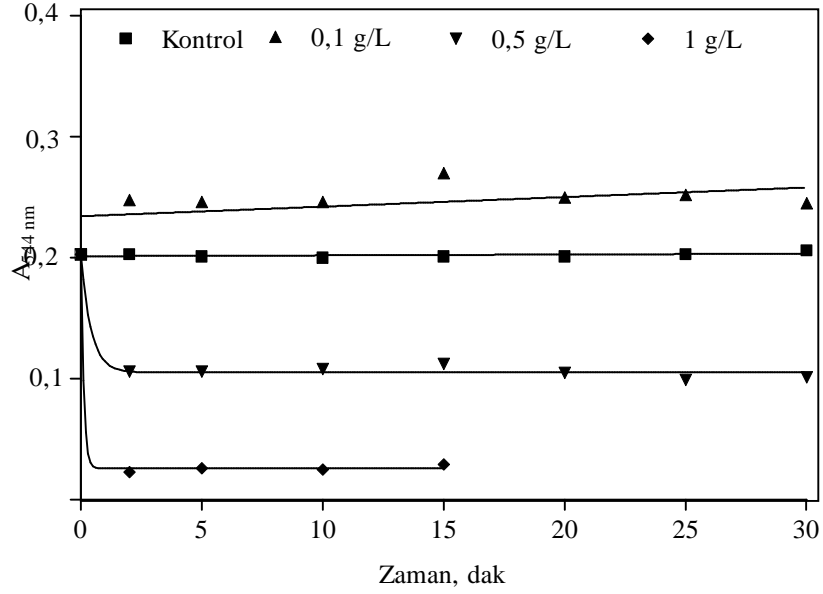
Şekil 4.33. 28,75 μ M RR141'in 861 kHz ultrasonik parçalanmasına t-butanol etkisi.

RR141'in yalnız 861 kHz'de parçalanma hız sabiti $0,0221 \text{ dak}^{-1}$ olurken, 1/10, 1/20 ve 1/50 t-butanol/boya karışımlarının 861 kHz ultrasonik parçalanma hız sabitleri sırasıyla 0,0132, 0,0080 ve $0,0030 \text{ dak}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Ortamdaki t-butanol konsantrasyonunun artması ile RR141'in parçalanması önemli ölçüde azalmaktadır. Ortamda t-butanol yokken RR141'in 544 nm'deki absorpsiyon azalması %48,7 olurken, t-butanol oranının artmasıyla %30,5'e, %19,3'e ve %7,1'e düşmüştür.

Bu sonuçlardan yola çıkılarak, ara yüzeyde RR141 ve t-butanol arasında •OH radikalleri için bir yarışma olduğu söylenebilir. Ayrıca çöken kabarcığın içinde ya da dışında •OH radikalinin artan tüketimi, radikalın çözelti faza geçişini engellemekte dolayısıyla boyanın çözelti fazda da parçalanması azalmaktadır. T-butanol varlığında boyanın azalan parçalanma hızı boyanın sadece çözelti fazda değil ara yüzeyde de parçalanma reaksiyonlarına maruz kaldığının bir göstergesidir. Çünkü t-butanol ara yüzey bölgesinde bulunmaktadır.

4.2.6. RR141'in 20 kHz ultrasonik parçalanmasına partikül madde etkisi

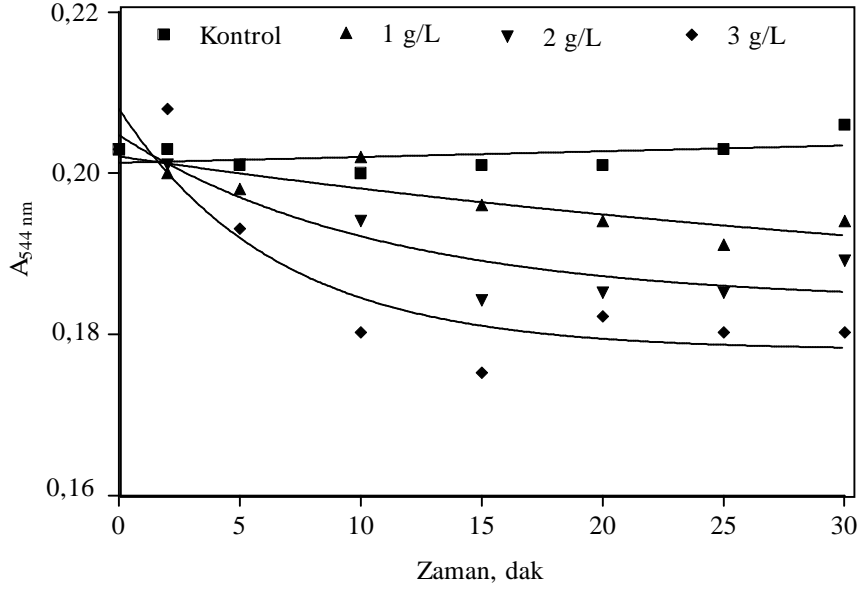
Seramik diskler, cam boncuklar, SiO_2 , Al_2O_3 ve pudra gibi US reaksiyon ortamına katalizör ilavesi, kavitasyon etkisini artırmak için kullanılan yaygın bir yöntemdir (İnce *et al.* 2001). Bu nedenle düşük frekans ultrasonik parçalanmanın etkisini artırmak için ortama partikül madde ilave edilerek RR141'in 20 kHz'de parçalanabilirliği incelenmiştir. Şekil 4.34'de $28,75 \mu\text{M}$ RR141'in 0,1, 0,5 ve 1 g L^{-1} TiO_2 varlığında ultrasonik parçalanması sonucu 544 nm'de elde edilen absorpsiyon azalmaları gösterilmiştir.



Şekil 4.34. 28,75 μM RR141'in 20 kHz ultrasonik parçalanmasına TiO_2 etkisi.

Tek başına 20 kHz'de parçalanmayan RR141, ortama 0,1 g L^{-1} ilave edilmesinde de parçalanamamıştır. Ortama 0,5 g L^{-1} TiO_2 eklendiğinde RR141'in parçalanma hız sabiti 2,382 dak^{-1} olmuştur. 1 g L^{-1} TiO_2 dozunda parçalanma hız sabiti yaklaşık dört kat artarak 8,914 dak^{-1} 'e yükselmiştir. 1 g L^{-1} TiO_2 dozunda RR141 15. dakikadan itibaren tamamen renksizleşmiştir.

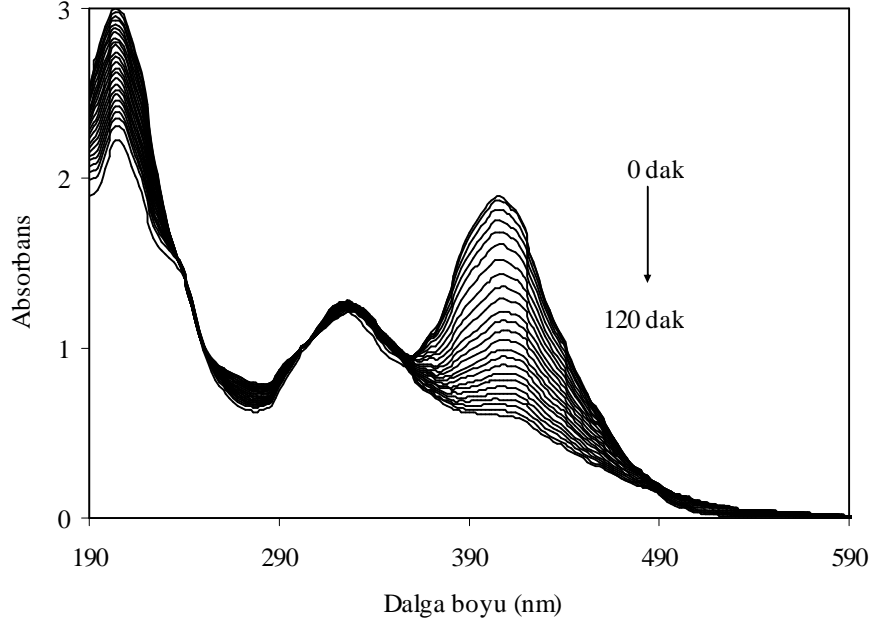
Şekil 4.35'de ise RR141'in 20 kHz ultrasonik parçalanmasının etkisini artırmak için ortama bakır partikülleri ilave edilerek absorbans azalmaları incelenmiştir. Ortama ilave edilen 1, 2 ve 3 g L^{-1} bakır dozlarında RR141'in parçalanma hız sabitleri sırasıyla 0,0215, 0,0930 ve 0,1529 dak^{-1} olarak belirlenmiştir.



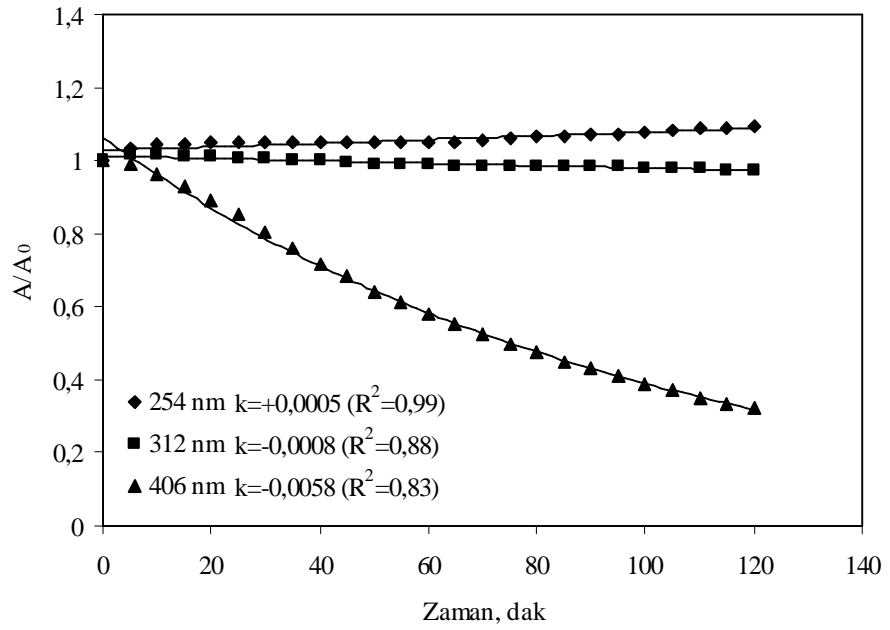
Şekil 4.35. 28,75 µM RR141'in 20 kHz ultrasonik parçalanmasına bakır partiküllerinin etkisi.

Ortama bakır partiküllerinin ilave edilmesi 20 kHz ultrasonik parçalanmanın verimini artırmıştır. Bakır partikül dozu 1, 2 ve 3 g L⁻¹ için RR141'in parçalanma hız sabitleri sırasıyla 0,0215, 0,0925 ve 0,1535 dak⁻¹ olarak belirlenmiştir. Yalnız 20 kHz ultrasonik ışımada hiç parçalanamayan RR141, ortama ilave 3 g L⁻¹ bakır dozu ile %11,2 parçalanabilir hale gelmiştir.

Şekil 4.36'da DY9'un 861 kHz ultrasonik frekansta 120 dakikada meydana gelen absorbans azalması gösterilmiştir. Şekil 4.37'de ise DY9'un 254, 312 ve 406 nm'deki birinci derece absorbans azalmaları gösterilmiştir. Boyar maddenin görünür dalgaboyundaki azalmanın daha hızlı olması •OH radikallerinin öncelikle bu kısma saldırdığını göstermektedir. Ancak UV bölgede meydana gelen azalma boyanın aromatik kısmının da parçalandığını göstermektedir (Wu 2008). 254 nm benzen grubundaki azalmayı temsil ederken, 312 nm naftalin grubundaki azalmayı temsil etmektedir (Tezcanlı-Güyer and İnce 2004). 120 dakika sonunda benzen grubunda herhangi bir parçalanma meydana gelmezken, naftalin grupta %3'lük ve görünür renkte de %68'lik bir parçalanma meydana gelmiştir.



Şekil 4.36. DY9'un 861 kHz ultrasonik ışınlanması ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{pH}=6,91$, $T=20^\circ\text{C}$, Güç yoğunluğu= $0,194 \text{ W mL}^{-1}$).

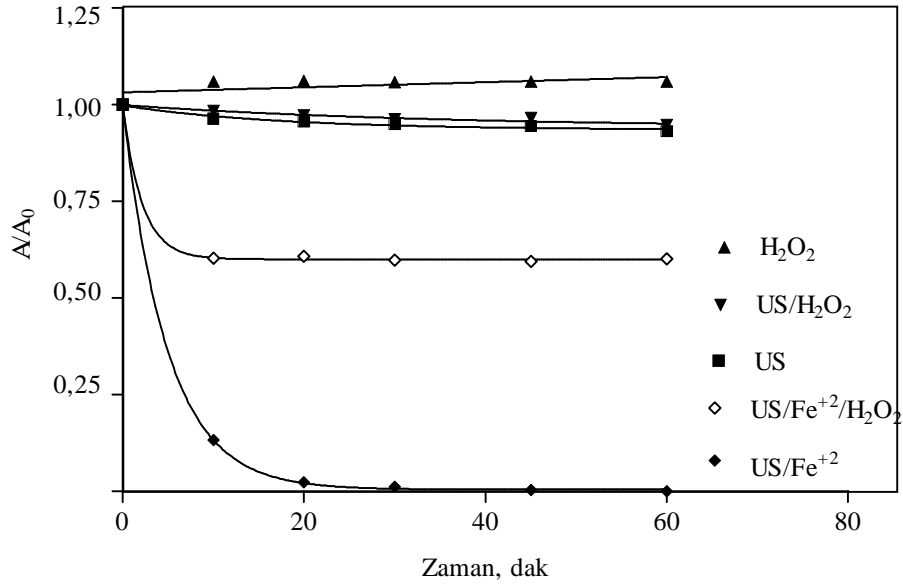


Şekil 4.37. DY9'un 861 kHz ultrasonik ışınlanması ile 254, 312 ve 406 nm'de meydana gelen birinci derece absorbans azalmaları.

4.3. Hibrit İleri Oksidasyon Prosesleri ile Yapılan Çalışmalar

4.3.1. DY9'un homojen ve heterojen sonokatalitik oksidasyon ile parçalanabilirliğinin incelenmesi

İOP arasında ultrases önemli bir yer tutmaktadır. Bu nedenle 20 kHz ultrasonik ışınlama varlığında (Cole Parmer) ortama Fe^{+2} ve H_2O_2 ilavesi ile DY9'un homojen sonokatalitik parçalanabilirliği 60 dakika boyunca incelenmiş ve meydana gelen absorbans azalmaları karşılaştırılmıştır (Şekil 4.38). Şekil 4.38'den Fe^{+2} katalizli ultrasonik reaksiyonların daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4.38. DY9'un homojen US oksidasyonları ile elde edilen absorbans azalması ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $\text{Fe}^{+2}=2 \text{ mM}$, $\text{pH}=4$).

Çizelge 4.3'de ise bu reaksiyonların birinci derece hız sabitleri ve yarılanma zamanları verilmiştir. DY9'un ultrasonik ışınmasına Fe^{+2} ilavesi ile reaksiyon daha da hızlanmıştır. Ancak US/Fenton oksidasyonunda, yani US/ Fe^{+2} ortama H_2O_2 ilave edilmesi ile reaksiyon hızı yeniden düşmüştür. Ortamda ultrasonik ışınma olmadığı durumda yapılan

Fenton deneylerinde de 60 dakikada tam bir renk giderme verimi sağlanmıştır. Ancak ilk 10 dakikada toplam %37 renk giderme verimi elde edilirken, ultrasonik ışımının ortama eklenmesiyle ilk 10 dakikadaki renk giderme verimi %40'a yükselmiştir. Yalnız Fenton oksidasyonunun DY9'u birinci derece parçalama hız sabiti $0,1956 \text{ dak}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

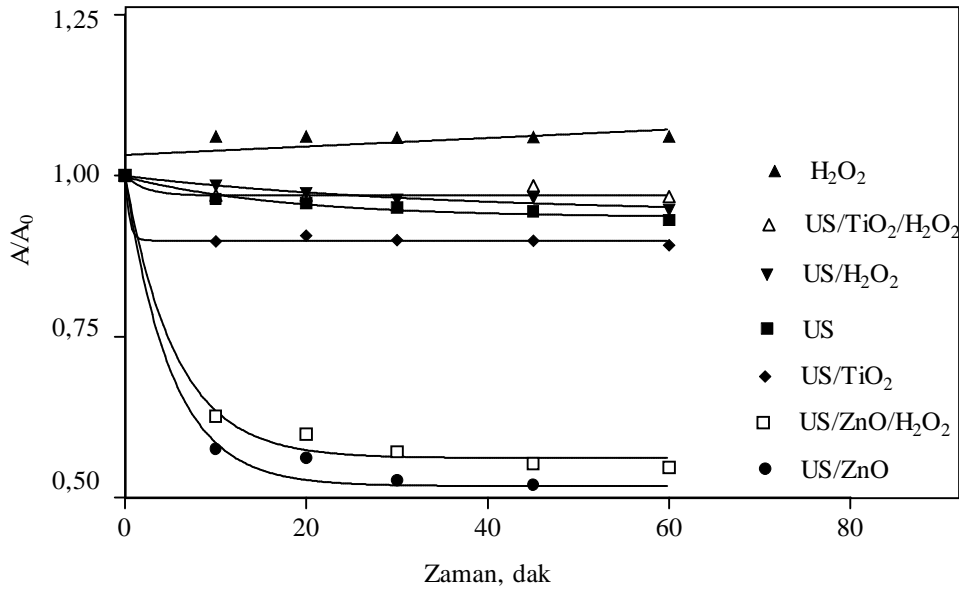
Çizelge 4.3. DY9'un homojen US oksidasyonlarının birinci derece hız sabitleri ve yarılanma zamanları.

Homojen İOP	k, dak^{-1}	$t_{1/2}$, dakika
US/H ₂ O ₂	0,0281 (R ² =0,94)	24,31
US	0,0569 (R ² =0,95)	12,18
US/Fe ⁺² /H ₂ O ₂	0,2047 (R ² =0,99)	3,384
US/Fe ⁺²	0,4692 (R ² =0,99)	1,477

Ultrasonik reaksiyonlarda ürün oluşumunu etkileyen en önemli parametrelerden biri ultrasonik güç şiddetidir. Uygulanan güç şiddetinin artmasıyla ultrasonik ürün oluşumunun artması beklenir. Ancak belirli bir optimumdan sonra, güç şiddeti arttıkça ultrasonik parçalanma verimi düşer. Güç yoğunluğu (W mL^{-1}) çözelti ortamına dağıtılan güç ile ilgili direkt fikir verdiği için, güç şiddetinden (W cm^{-2}) daha önemli bir parametredir. Yüksek ışınlama şiddetlerinde çözelti içinde ses dalgalarını, reaktör duvarlarına veya transdüktöre geri dağıtan çok fazla sayıda kabarcık oluşur. Reaktör daha şiddetli enerji uygulamasına maruz kalsa bile, böylelikle kavitasyonel aktiviteden dolayı daha az enerji dağıtılmış olur. Ses şiddeti çok yüksek olduğunda ultrasonik kaynağın yüzeyinde kabarcık bulutları oluşur ve ses dalgalarını azaltır. Bu durum transdüktörün yüzey alanında ya da sıvı hacminin her biriminde de meydana gelebilir. Böylelikle kavitasyon kabarcıkları daha büyük bir kabarcık oluşturabilirler ki, kavitasyon kabarcığının çöküş basıncı, kavitinin büyüklüğü ile ters orantılıdır. Oluşan kavitasyonel basıncın azalması, ürün oluşumunu da azaltacaktır ve yüksek ışınlama şiddetine rağmen verim düşecektir (Sivakumar and Pandit 2001). Kullanılan ultrases cihazı ile yapılan deneylerde güç miktarının artması ile belirli bir optimuma kadar absorbans azalması gözlenmiştir. Optimumun üzerinde artırılan güç parçalanma

verimini artırmamıştır. Bu nedenle kullanılan Cole-Parmer ultrasonik cihazın etkin güç değeri EK 1’de detaylı olarak anlatılan kalorimetri ile $0,179 \text{ W mL}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

DY9’un heterojen sonokatalitik parçalanabilirliğini incelemek için 20 kHz ultrasonik ışınlamaya H_2O_2 varlığında ve yokluğunda, TiO_2 ve ZnO ilave edilerek boyar maddenin absorbans azalması incelenmiştir (Şekil 4.39).



Şekil 4.39. DY9’un heterojen US oksidasyonları ile elde edilen absorbans azalması ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $\text{TiO}_2=0,4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{ZnO}=2 \text{ g L}^{-1}$).

TiO_2 heterojen İOP’de etkili bir yarı iletken olarak bilinmesine karşın, çalışmalarda kullanılan Merck TiO_2 ’nin renk gidermedeki etkisi ZnO ’den az olmuştur. Çizelge 4.4’de ise bu proseslerin DY9’u birinci derece parçalama hız sabitleri ve yarılanma zamanları verilmiştir. Ultrasesin ZnO katalizli ortamda DY9’u parçalama hız sabiti ($0,1370 \text{ dak}^{-1}$), TiO_2 katalizli ortamdaki hız sabitinden ($0,0184 \text{ dak}^{-1}$) yüksektir. Bu ZnO ’nun Merck TiO_2 ’den daha etkili bir katalizör olduğunu göstermektedir. Ortama H_2O_2 ilavesi de yapılarak oksidasyonun etkinliği artırılmaya çalışılmıştır. H_2O_2 , hem

US/TiO₂ hem de US/ZnO sistemin oksidasyon kapasitesini artırmıştır. Yalnız başına H₂O₂'nin boyar maddeyi oksitlemediği görülmüştür. Ortama H₂O₂ eklenmesi ile ayrıca H₂O₂'nin fotolizi gerçekleşmekte ve ek •OH radikalleri üretilmektedir:



Dolayısıyla üretilen bu ek OH radikalleri ile daha fazla parçalanma reaksiyonları meydana gelerek reaksiyon hızlanmaktadır (Neamtu et al. 2002).

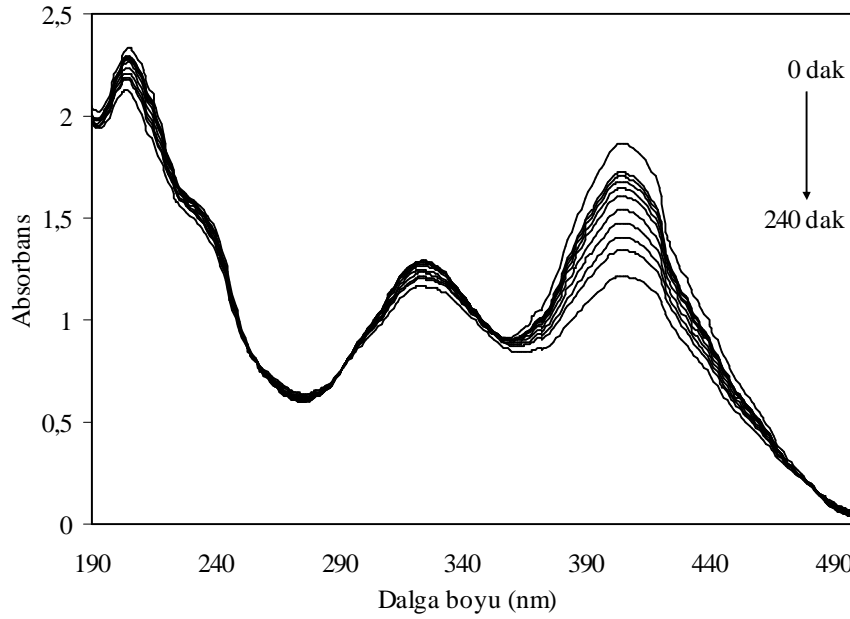
Yapılan kontrol deneylerinde ise 0,4 g L⁻¹ TiO₂ ve 2 g L⁻¹ ZnO ile 28,75 µM DY9'un ayrı ayrı adsorpsiyonu incelenmiş, tek başına TiO₂ ya da ZnO'in farklı pH'lerde bile boyar madde üzerinde hiçbir adsorplayıcı özelliği olmadığı tespit edilmiştir. Bu yarı iletkenlerin US ile birlikte kullanımı oksidasyon etkinliğini artırmıştır. Bu durum literatürdeki çalışmalar ile uygunluk göstermektedir (Bejarano-Perez and Suarez-Herrera 2007).

Çizelge 4.4. DY9'un heterojen US oksidasyonlarının birinci derece hız sabitleri ve yarılanma zamanları.

Heterojen İOP	k, dak ⁻¹	t _{1/2} , dakika
US/H ₂ O ₂	0,0285 (R ² =0,94)	24,31
US/TiO ₂	0,0184 (R ² =0,98)	37,69
US/TiO ₂ /H ₂ O ₂	0,0453 (R ² =0,64)	15,52
US/ZnO	0,1370 (R ² =0,98)	4,519
US/ZnO/H ₂ O ₂	0,1786 (R ² =0,99)	3,881

4.3.2. DY9'un homojen ve heterojen fotokatalitik oksidasyon ile parçalanabilirliğinin incelenmesi

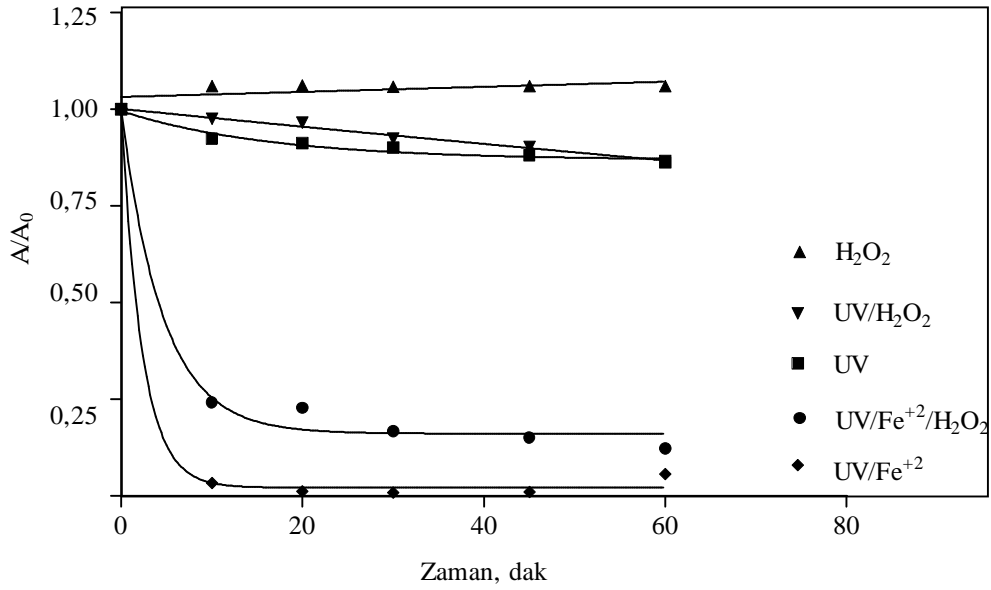
DY9'un UV-C (254 nm) oksidasyonu ile 240 dakikada meydana gelen absorbans azalması Şekil 4.40'da gösterilmiştir. UV oksidasyonu ($0,0602 \text{ dak}^{-1}$), 20 kHz US oksidasyonundan ($0,0569 \text{ dak}^{-1}$) daha etkilidir. DY9'un yalnız 20 kHz ultrasonik ışınlanması ile 240 dakikada görünür dalgaboyunda (406 nm) %12,8'lik bir absorbans azalması elde edilirken, yalnız UV ışınması ile %34,8'lik absorbans azalması elde edilmiştir. Yine de ikisinin de tek başına kullanımı, boyanın etkili parçalanmasını sağlayamamaktadır.



Şekil 4.40. DY9'un 254 nm UV-C oksidasyonu ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{pH}=6,91$, $T=20^\circ\text{C}$, 50 rpm).

Şekil 4.41'de DY9'un UV-C ışını varlığında ortama Fe^{+2} ve H_2O_2 ilave edilerek 60 dakika boyunca homojen fotokatalitik oksidasyonu incelenmiştir. UV proses güçlü oksidasyon yeteneğine ve zararlı organikleri yüksek bozundurma kapasitesine sahiptir. Küçük reaktör hacmine ihtiyaç duymakta çamur oluşturmamakta ve düşük toksisite

içeriğine sahip ara ürünler oluşturmaktadır (Shu *et al.* 2004). UV ışık kaynağı Fenton oksidasyonu ile birlikte kullanıldığında hem oksidasyonun etkinliğini artırmakta hem de katalitik döngüde Fe^{+3} 'ün sürekli Fe^{+2} 'ye dönüşmesini sağlayarak daha az Fe^{+2} kullanılmasına sebep olmakta ve bu şekilde Fenton prosesin olumsuz bir yanısı olan fazla çamur oluşumunu ortadan kaldırmaktadır.



Şekil 4.41. DY9'un homojen UV oksidasyonları ile elde edilen absorbans azalması ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $\text{Fe}^{+2}=2 \text{ mM}$, $\text{pH}=4$).

Çizelge 4.5'de homojen fotokatalitik reaksiyonların birinci derece hız sabitleri ve parçalanma zamanları gösterilmiştir. UV/Fe⁺² sistemin birinci derece hız katsayısı $0,4373 \text{ dak}^{-1}$ olup, ortama ayrıca H_2O_2 ilavesi yapıldığında hız katsayısı $0,2196 \text{ dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. Bu da artan H_2O_2 'in $\bullet\text{OH}$ radikallerini tüketmesinden kaynaklanmaktadır ($\text{H}_2\text{O}_2 + \bullet\text{OH} \rightarrow \bullet\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Bu reaksiyon sonucu açığa çıkan $\bullet\text{HO}_2$ de oksitleyici bir radikal olarak bilinmektedir. Ancak oksidasyon kapasitesi $\bullet\text{OH}$ 'dan çok azdır (Arslan 2000).

Çizelge 4.5. DY9'un homojen UV oksidasyonlarının birinci derece hız sabitleri ve yarılanma zamanları.

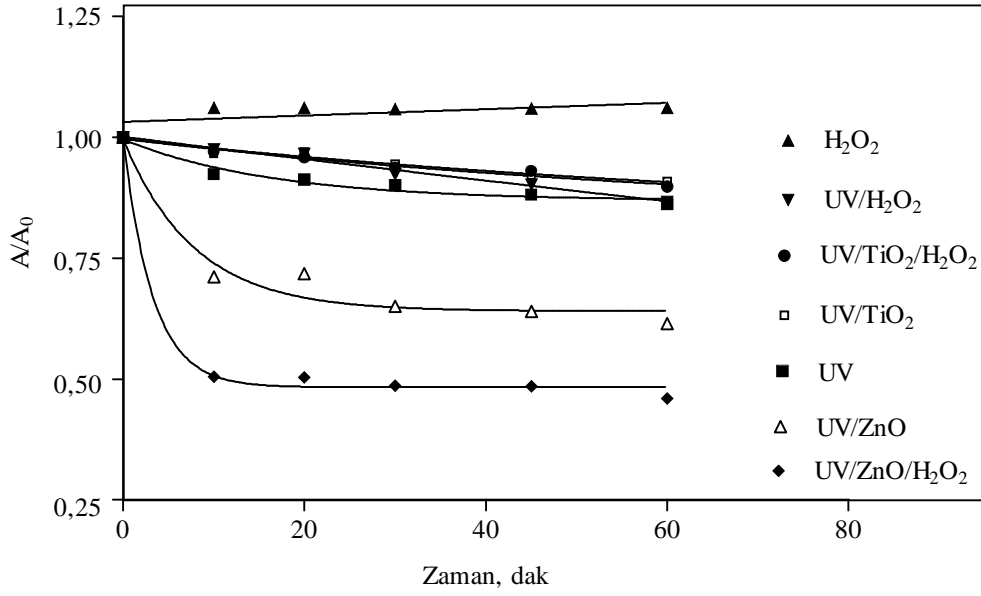
Homojen İOP	k, dak ⁻¹	t _{1/2} , dakika
UV/H ₂ O ₂	0,0018 (R ² =0,98)	387,2
UV	0,0602 (R ² =0,98)	11,52
UV/Fe ⁺² /H ₂ O ₂	0,2196 (R ² =0,99)	3,157
UV/Fe ⁺²	0,4373 (R ² =0,99)	1,585

UV'nin fenton reaksiyonlara eklenmesinin reaksiyon hızını artırdığına literatürde de rastlanmaktadır. Bu durum Fenton prosesi ile oluşan Fe⁺³'ün foto-indirgenmesinden kaynaklanmaktadır:



Foto-indirgeme reaksiyonları ile ek $\bullet\text{OH}$ radikalleri üretilir ayrıca yeniden üretilen Fe⁺²; Fe⁺³ ve $\bullet\text{OH}$ radikali oluşturmak üzere H₂O₂ ile reaksiyona girer ve zincir reaksiyonu böyle devam eder. $\bullet\text{OH}$ radikali: H₂O₂'nin fotolizi (H₂O₂ + hν → 2 $\bullet\text{OH}$), H₂O₂ ve Fe⁺², nin Fe⁺³'ü oluşturan reaksiyonu (Fenton reaksiyonu) ve Fe⁺³'ün fotolizi (4.30) gibi çoklu reaksiyonlarla üretilir (Xu *et al.* 2004). Ayrıca organik bileşikler ve Fe⁺³ tarafından oluşturulmuş kompleksler arasında metal yük transferini sağlar (Perez *et al.* 2002).

DY9'un heterojen fotokatalitik oksidasyonlarını incelemek amacı ile, TiO₂ ve ZnO varlığında UV-C ile ortam ışınlamaya maruz bırakılmıştır. 60 dakika reaksiyon süresinde elde edilen absorbans azalmaları Şekil 4.42'de, birinci derece hız katsayıları ve yarılanma zamanları Çizelge 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.42. DY9'un heterojen US oksidasyonları ile elde edilen absorbans azalması ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $\text{TiO}_2=0,4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{ZnO}=2 \text{ g L}^{-1}$).

ZnO, UV-C ile kullanıldığında hız sabiti $0,0602 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,1274 \text{ dak}^{-1}$ 'e çıkmıştır. ZnO/UV-C ortamına ilave edilen $1,96 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ oksidasyon etkinliğini daha da artırarak birinci derece hız sabitini $0,2077 \text{ dak}^{-1}$ 'e yükseltmiştir. Sonuçta ZnO'in de TiO_2 yerine etkili bir yarı iletken olarak kullanılabileceği görülmüştür.

Çizelge 4.6. DY9'un heterojen UV oksidasyonlarının birinci derece hız sabitleri ve yarılanma zamanları.

Heterojen İOP	k, dak^{-1}	$t_{1/2}, \text{dakika}$
UV/ H_2O_2	$0,0018 (R^2=0,98)$	387,2
UV/ TiO_2	$0,0117 (R^2=0,96)$	59,09
UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	$0,0128 (R^2=0,97)$	54,35
UV/ZnO	$0,1274 (R^2=0,96)$	5,444
UV/ZnO/ H_2O_2	$0,2077 (R^2=0,99)$	3,253

Asit boyar maddenin fotokatalitik oksidasyonunun incelendiği bir çalışmada, çözelti ortamına •OH radikali tutucu olarak bilinen etanol eklenmiştir. Reaksiyon mekanizması başlıca •OH radikalleri üzerinden yürümesi durumunda reaksiyon hızının azalması beklenmektedir. Ancak etanol ilavesinde reaksiyon hızı çok az azaldığı için oksidasyonun sadece •OH radikalleriyle meydana gelmediği, fotolitik olarak oluşan pozitif boşlukların ($h_{\nu B}^+$), katalizör yüzeyinde adsorplanmış boyar madde ile reaksiyona girdiği ve parçalanma mekanizmasının genel olarak bu pozitif boşluklardan yürüdüğü belirlenmiştir. Çoğu araştırmacı fotokatalitik reaksiyonlarda hız sınırlandırılmasını pozitif boşlukların ve elektron çiftlerinin yeniden birleşmesine bağlamışlardır. Bu durumda ortama H_2O_2 ilave edilerek bu birleşme önlenmektedir. Çünkü H_2O_2 moleküler oksijenden daha iyi bir elektron alıcısıdır. Ayrıca H_2O_2 fotokatalitik olarak bozunarak •OH radikalleri üretmekte bu da parçalanma hızını artırmaktadır.



Fakat yüksek dozlarda H_2O_2 kuvvetli bir •OH radikali tutucu olduğu için, H_2O_2 'nin uygun dozunu seçmek önemlidir (Daneshvar *et al.* 2004):



4.3.3. DY9'un homojen ve heterojen sonofotokatalitik oksidasyon ile parçalanabilirliğinin incelenmesi

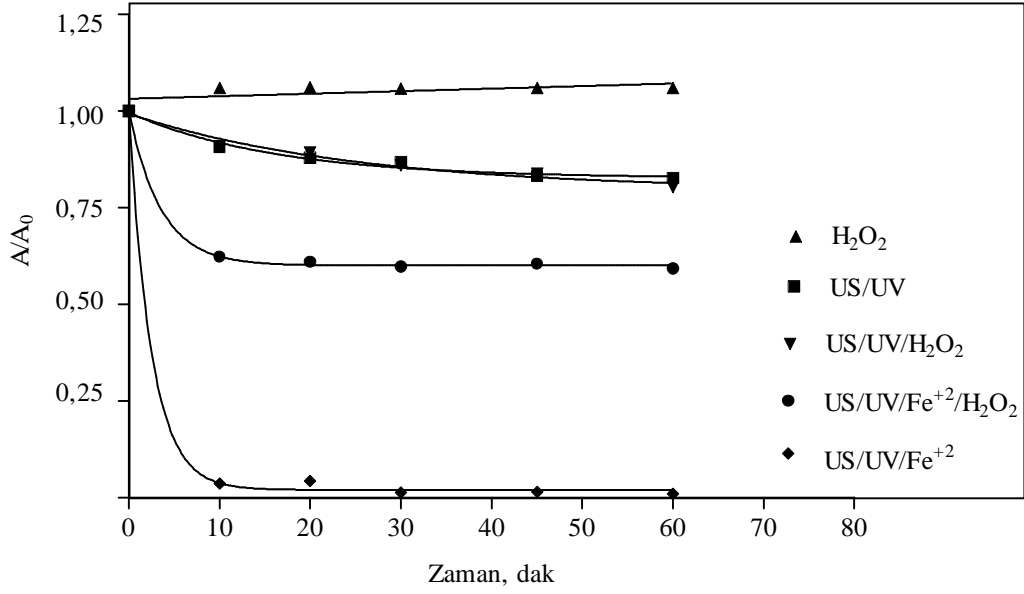
Ultrasesin fotokatalitik reaksiyonlara katılması ile artan parçalama verimi çeşitli sebeplere bağlanabilir:

- 1) Ultrases reaksiyonları ile ek •OH radikalleri üretimi



- 2) Sıvı ve katalizör yüzeyi arasında kütle transfer artışı
- 3) 375 nm'nin altında geniş bir dalgaboyu aralığına sahip olan ultrasesin oluşturduğu ışık ile katalizörün hareketlendirilmesi
- 4) Ultrasesin katalizör partiküllerinin çözelti içinde homojen dağılmasını sağlayan etkisinden dolayı artan katalizör yüzey alanının artması
- 5) Akustik mikroakım ile ultrasesin katalizör yüzeyini temizlemesi ve daha fazla aktif siteler oluşturması (Berberidou *et al.* 2007, Kritikos *et al.* 2007).

Sonokatalitik ve fotokatalitik oksidasyonun kombine etkisini incelemek amacıyla 28,75 μM DY9'un homojen ortamda 60 dakika boyunca absorbans azalmaları kaydedilmiştir (Şekil 4.43). DY9'un US/UV-C kombine oksidasyonunun hızı ($k=0,0617 \text{ dak}^{-1}$), US'in tek başına ($0,0569 \text{ dak}^{-1}$) ve UV-C'nin tek başına ($0,0602 \text{ dak}^{-1}$) oksidasyonunun hızından daha fazla olmuştur. Son yıllarda demirin fotokatalizör olarak homojen reaksiyonlarda kullanımı artmıştır. Bunun nedeni katalizörün düşük maliyetli olması, heterojen proseslerde tipik olarak rastlanan kütle transfer sınırlamalarının olmaması ve suyun ultrasonik ışınlanması sonucu oluşan H_2O_2 ile meydana getirdiği muhtemel reaksiyonlardan dolayıdır (Berberidou *et al.* 2007). Bu nedenle US/UV-C'nin kombine etkisini artırmak için yalnız 2 mM Fe^{+2} varlığında, yalnız 1,96 mM H_2O_2 varlığında ve $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ varlığında elde edilen absorbans azalmaları incelenmiştir.



Şekil 4.43. DY9'un homojen sonofotokatalitik oksidasyonları ile elde edilen absorbans azalması ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $\text{Fe}^{+2}=2 \text{ mM}$).

Çizelge 4.7'de ise bu reaksiyonların birinci derece hız sabitleri ve yarılanma zamanları gösterilmiştir.

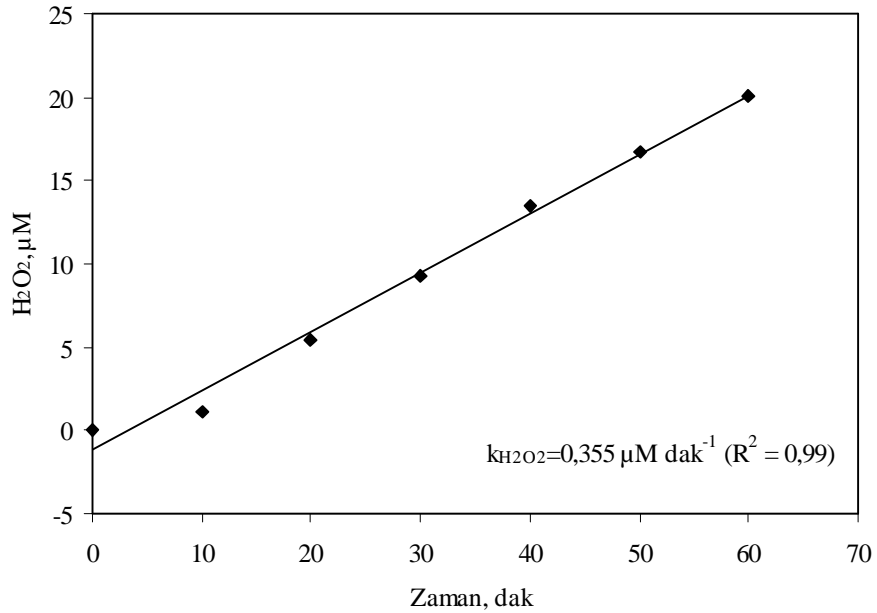
Çizelge 4.7. DY9'un homojen sonofotokatalitik oksidasyonlarının birinci derece hız sabitleri ve yarılanma zamanları.

Homojen İOP	k, dak^{-1}	$t_{1/2}, \text{dakika}$
US/UV/H ₂ O ₂	0,0396 ($R^2=0,97$)	17,52
US/UV	0,0617 ($R^2=0,98$)	11,24
US/UV/Fe ⁺² /H ₂ O ₂	0,2837 ($R^2=0,99$)	2,443
US/UV/Fe ⁺²	0,4728 ($R^2=0,99$)	1,721

US/UV-C ortamına ilave edilen H₂O₂ oksidasyon hızını azaltırken, ortama Fe⁺² ilave edilmesi durumunda 60 dakika sonunda boyar maddenin görünür dalgaboyundaki renk (406 nm) tamamen giderilmiştir. Fe⁺²/H₂O₂ yani Fenton reaktiflerinin US/UV ışına ortamına ilavesi ile DY9'un oksidasyon hızını yeniden azaltmıştır. Ortamda başka

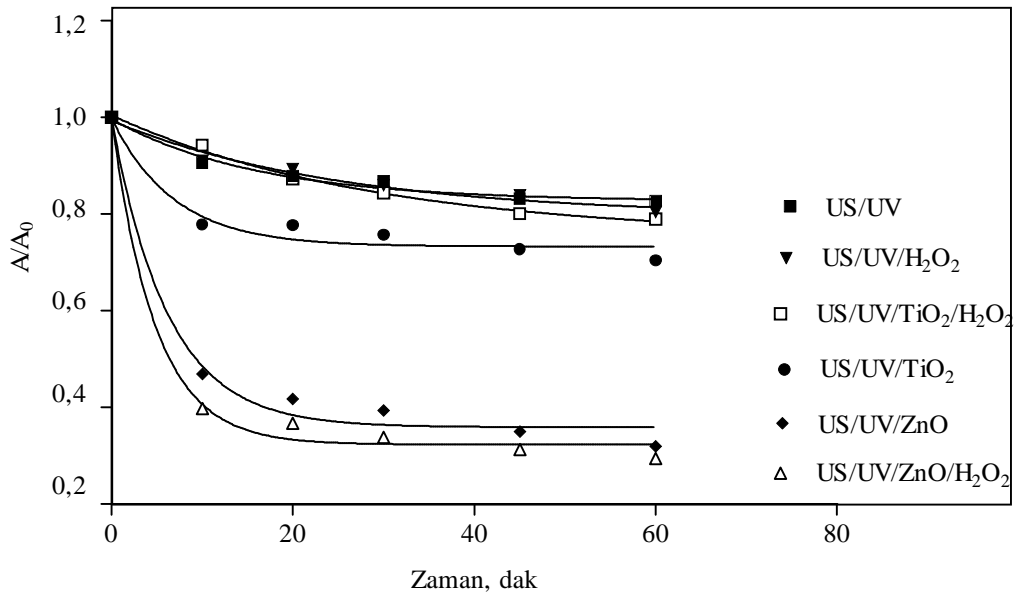
radikal tutucular yoksa H_2O_2 güçlü bir $\bullet\text{OH}$ radikal tutucudur ($k_{\bullet\text{OH},\text{H}_2\text{O}_2}=2,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Kang *et al.* 1999). Dolayısıyla ortama ilave edilen fazla H_2O_2 $\bullet\text{OH}$ için, boyar madde ile yarışmalı bir tutum sergilemektedir ve parçalanma verimini düşürmektedir.

Ultrasesin mekanik etkilerine örnek olarak karıştırma, homojenizasyon, dispersiyon, emülsifikasyon örnek olarak verilebilirken, kavitasyon kabarcıklarının çöküşü fizikokimyasal etkileri başlatır. Fiziksel etkiler kesme kuvvetlerinin ve şok dalgaların üretilmesi şeklinde olurken, kimyasal etkiler radikallerin oluşmasıyla meydana gelir (Sivakumar and Pandit 2002). $\bullet\text{OH}$ radikallerinin oluşumu H_2O_2 oluşumunun bir göstergesi olduğu için ultrasonik reaktörde H_2O_2 konsantrasyonunun ölçülmesi gereklidir. Cole-Parmer US cihazın H_2O_2 üretim hızı Şekil 4.44’de gösterilmiştir. H_2O_2 oluşumu sıfırıncı derece kinetiğe uygundur (Nikitenko *et al.* 2007). 20 kHz ultrasonik cihazın sıfırıncı derece H_2O_2 üretim hız sabiti $0,355 \mu\text{M} \text{ dak}^{-1}$ ’dir. US sistemin kendi ürettiği H_2O_2 konsantrasyonu Fe^{+2} ile etkili bir şekilde reaksiyona girebilmektedir.



Şekil 4.44. 20 kHz Cole-Parmer ultrasonik prob ile saf suyun H_2O_2 üretimi.

Şekil 4.45’de ise DY9’un heterojen sonofotokatalitik ortamda TiO_2 ve ZnO varlığında 60 dakikada meydana gelen absorpsiyon azalması gösterilmiştir. DY9’un yalnız US/UV, US/UV/ TiO_2 , US/UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, US/UV/ ZnO ve US/UV/ $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{O}_2$ heterojen sistemlerde oksidasyonu incelendiğinde, ZnO ’in, Merck TiO_2 ’den daha fazla katalitik etki gösterdiği anlaşılmaktadır. Oksidasyonun etkinliğini artırmak için dışarıdan H_2O_2 ilavesi ise TiO_2 ’li oksidasyon prosesinin etkinliğini azaltırken, ZnO ’li ortamın oksidasyon etkinliğini artırmıştır.



Şekil 4.45. DY9’un heterojen sonofotokatalitik oksidasyonları ile elde edilen absorpsiyon azalmaları ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $\text{TiO}_2=0,4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{ZnO}=2 \text{ g L}^{-1}$).

DY9’un bu proseslerde birinci derece parçalanma hız katsayıları ve yarılanma zamanları Çizelge 4.8’de verilmiştir. US/UV-C sistemde TiO_2 ilavesi ile DY9’un oksidasyon hız sabiti $0,1451 \text{ dak}^{-1}$ olmuştur. Oksidasyonun etkinliğini artırmak için ayrıca H_2O_2 ilave edilmiş ancak bu durumda parçalanma hız sabiti $0,0343 \text{ dak}^{-1}$ ’e düşmüştür.

UV/ TiO_2 reaksiyonlara H_2O_2 ilavesi durumunda, genellikle H_2O_2 ’nin elektronlar ve süperoksit radikal anyonları tarafından azaltılarak $\bullet\text{OH}$ radikallerini oluşturması

beklenir ancak H_2O_2 , değerlik bandı boşlukları tarafından direk oksitlendiği ve $\bullet\text{OH}$ radikalleriyle reaksiyona girdiği için parçalanma verimini azaltmaktadır (Kritikos *et al.* 2007):



Çizelge 4.8. DY9'un heterojen sonofotokatalitik oksidasyonlarının birinci derece hız sabitleri ve yarılanma zamanları.

Heterojen İOP	k, dak ⁻¹	t _{1/2} , dakika
US/UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	0,0343 (R ² =0,99)	20,19
US/UV/H ₂ O ₂	0,0396 (R ² =0,97)	17,52
US/UV/TiO ₂	0,1451 (R ² =0,96)	4,778
US/UV/ZnO	0,1618 (R ² =0,98)	4,283
US/UV/ZnO/H ₂ O ₂	0,2092 (R ² =0,99)	3,354

ZnO'nun katalitik etkisini incelemek amacıyla US/UV-C sisteme 2 g L⁻¹ ZnO ilave edilmiş, bu durumda DY9'un parçalanma hız sabiti yaklaşık üç kat arttığı görülmüştür (0,1618 dak⁻¹). Oksidasyonun etkinliğini artırmak için ayrıca sisteme 1,96 mM H₂O₂ ilavesi yapılmış bu durumda hız katsayısı 0,2092 dak⁻¹'e yükselmiştir. Fenol içeren atıksuların sonofotokatalitik arıtımından (180 dakika, 85 kHz, 0,75 g L⁻¹ TiO₂ Degussa P-25) sonra TiO₂ yüzeyinin %130 kat arttığını belirlenmiştir (Silva *et al.* 2007). Dolayısı ile katalizörler varlığında artan parçalanma verimi katalizörlerin yüzey alanının artmasından kaynaklanmaktadır.

US ve UV'nin birlikte kullanılması boyar maddenin parçalanma hızını artırdığı literatürdeki sonuçlarla benzerlik göstermektedir. US ve UV'nin birlikte kullanılmasıyla elde edilen verim her ikisinin ayrı ayrı kullanılmasıyla elde edilen verimden büyüktür. Sonokimyasal sıcak nokta teorisine göre kabarcığın çöküşü ile yüksek sıcaklık ve

yüksek basınç gibi son derece şiddetli şartlar oluşur. Bu şiddetli şartlar boyar maddenin boşluk enerjisini azaltabilirler. Boyanın boşluk enerjisi UV ışınlamanın foton enerjisine yakınsa büyük miktarda elektron UV ışık ile hareketlendirilmiş olur ve UV reaksiyonlar artar, böylelikle US/UV sinerjisinden söz edilebilir (Ma *et al.* 2006).

US/UV/ZnO sistemde boyar maddenin parçalanabilirliğinin incelendiği bir çalışmada ortama radikal tutucu 1-butanol ilave edilerek reaksiyon mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır. 1-butanol varlığında boyanın parçalanma verimi azalmıştır ancak tamamen durmamıştır. Bu durum boyar maddenin parçalanma mekanizmasının çoğunlukla •OH radikalleri üzerinden yürüdüğünü ancak başka mekanizmalarında etkili olduğunu göstermektedir. Bunlar pozitif boşlukların direk oksidasyonu, elektronların direk indirilmesi ve adsorpsiyon gibi muhtemel reaksiyonlardan ileri gelmektedir (Wu 2008).

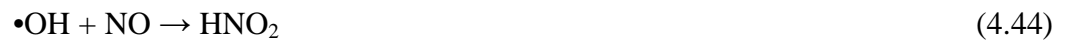
4.3.4. DY9'un US/UV-C/ZnO/H₂O₂ ile oksidasyonuna sistem parametrelerinin etkisi

US ve UV'nin kombine etkisi ile ortamda ZnO ve H₂O₂ varlığında DY9 boyar maddesinin oksidasyonu en etkin oksidasyon olarak belirlendiği için, bu sistemdeki değişkenlerin oksidasyon hızı üzerine etkisi incelenmiştir. US sistemlerde çözelti ortamının önceden gazla doyurulması ve reaksiyon sırasında ortama sürekli gaz beslenmesi oksidasyon etkinliğini artırmaktadır. Çözelti ortamındaki çözünmüş gazlar kavitasyon için bir çekirdek görevi görür. Ultrasesin ilk etkisi gaz giderimidir. Ultrasonik frekans altında bir çözeltideki çözünmüş gazlar ortamdan hızlıca uzaklaşırlar. Dolayısıyla çözelti ortamının çözünmüş gaz ile iyice doyurulması gerekmektedir. Sonokimyasal aktiviteyi etkileyen gazların üç özelliği vardır: Birincisi, gazın pirolitik (spesifik ısı oranı) oranıdır. Bu oran arttıkça kabarcığın çöküşü ile ulaşılan sıcaklık ve basınç da artar. Bu durumda tek atomlu gazlar, çok atomlu gazlardan daha büyük pirolitik indekse sahip olduğu için sonokimyasal reaksiyonlarda daha etkili olması beklenir. İkincisi, gazın ısı iletkenliğidir. Kabarcığın çöküşü adiyabatik olarak modellenmesine rağmen, çöküş esnasında her zaman küçük bir miktar ısı dağılır. Böylece düşük ısı iletkenliğe sahip gazlar ısı dağılmasını azaltacaktır. Bu durum

kabarcık çöküşünde oluşan sıcaklık ve basıncı artırarak sonokimyasal aktiviteyi artıracaktır. Üçüncüsü ise gaz çözünürlüğüdür. Gaz çözünürlüğü arttıkça kavitasyon için gerekli çekirdek bölgeler artacaktır (Berberidou *et al.* 2007).

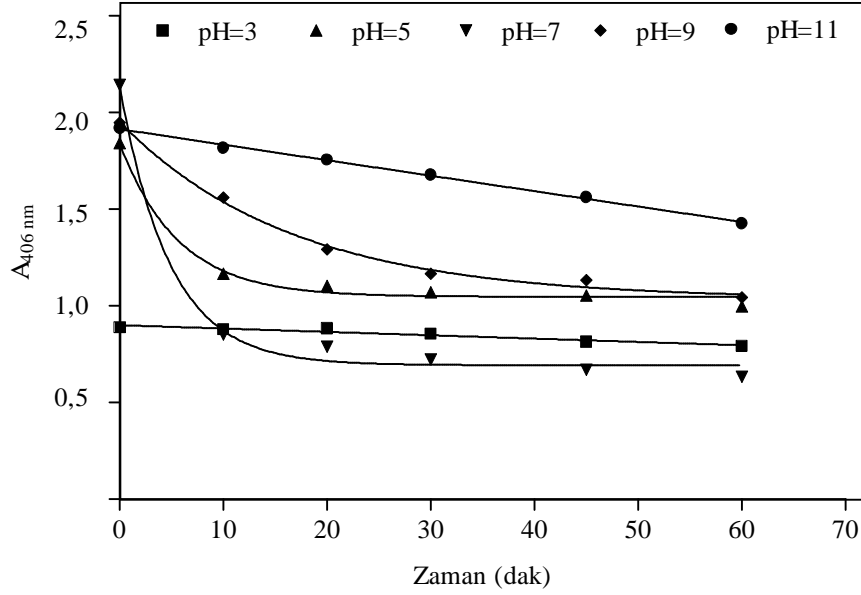
Bu amaçla DY9'un US/UV/ZnO/H₂O₂ oksidasyonunun etkinliğini artırmak için çözelti ortamları önceden hava, oksijen ve azot gazlarına doyurularak deneyler gerçekleştirilmiştir. 60 dakikalık reaksiyon süresinde ortamdaki farklı gazların varlığında meydana gelen absorbans azalmalarından DY9'un birinci derece parçalanma hız sabitleri hesaplanmıştır. Sonuçta hava varlığında DY9'un parçalanması, azot varlığında DY9'un parçalanmasından iki kat fazla bulunmuştur. Oksijen varlığında elde edilen parçalanma ise hava ve azot varlığındaki parçalanmadan daha düşük bulunmuştur. Literatürde de azot gazı varlığında elde edilen ultrasonik parçalanma hızları daha azdır. Azot gazının ısı iletkenliği ve pirolitik indeksi hemen hemen oksijeninkine eşittir ancak oksijen azottan iki kat daha fazla çözünürlüğe sahiptir (Berberidou *et al.* 2007).

Ultrasonik reaksiyonlar ortamdaki gazların varlığında aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir (Inoue *et al.* 2006):



Şekil 4.46'da DY9'un US/UV/ZnO/H₂O₂ oksidasyonunda başlangıç pH'sinin oksidasyon hızı üzerindeki etkisi incelenmiştir. pH 3, 5, 7, 9 ve 11 için hesaplanan birinci derece hız sabitleri sırasıyla, 0,0003, 0,1778, 0,2090, 0,0601 ve 0,0003 dak⁻¹'dir. Bilindiği gibi H₂O₂ asidik pH'de oksidasyon özelliğini kaybetmektedir. Bu nedenle pH=3'te oksidasyon hızı çok azdır. Ancak pH yükseldikçe ve DY9'un kendi doğal

pH'sine (6,91) yaklaştışça oksidasyon hızı artmıştır. En yüksek absorbans azalması pH=7'de elde edilmiştir. Bu pH'de elde edilen hız sabiti ($k=0,2090 \text{ dak}^{-1}$), 6,91 olan doğal pH'de elde edilen hız sabitiyle ($k=0,2092 \text{ dak}^{-1}$) hemen hemen aynıdır.

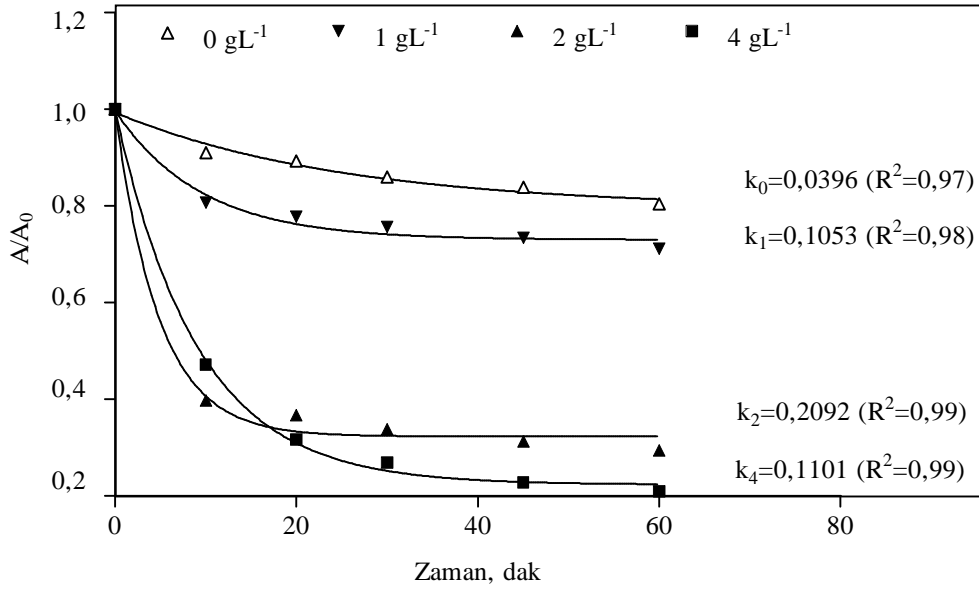


Şekil 4.46. DY9'un US/UV/ZnO/H₂O₂ oksidasyonunda pH'nin absorbans azalmasına etkisi ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{ZnO}=2 \text{ g L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $T=20^\circ\text{C}$).

DY9'un US/UV/ZnO/H₂O₂ oksidasyonunda başka bir sistem parametresi ise ZnO miktarıdır. Ortama 1, 2 ve 4 g L⁻¹ ZnO dozları ilave edilmiş ve 60 dakikada elde edilen absorbans azalmaları Şekil 4.47'de gösterilmiştir. ZnO dozu 1 g L⁻¹'den 4 g L⁻¹'ye çıktığında boyar maddenin görünür dalgaboyundaki renk giderimi artmıştır. Ancak 2 g L⁻¹ ZnO dozunda reaksiyon hız sabiti 0,2092 dak⁻¹ olup en yüksek değerindedir. 4 g L⁻¹ ZnO dozunda boyanın rengi daha fazla giderilmiştir ama reaksiyon 2 g L⁻¹'de olduğundan daha yavaştır (0,1053 dak⁻¹). Kontrol deneyinde, yani ortamda ZnO olmadığı durumda ise hız sabiti 0,0396 dak⁻¹ olarak belirlenmiştir.

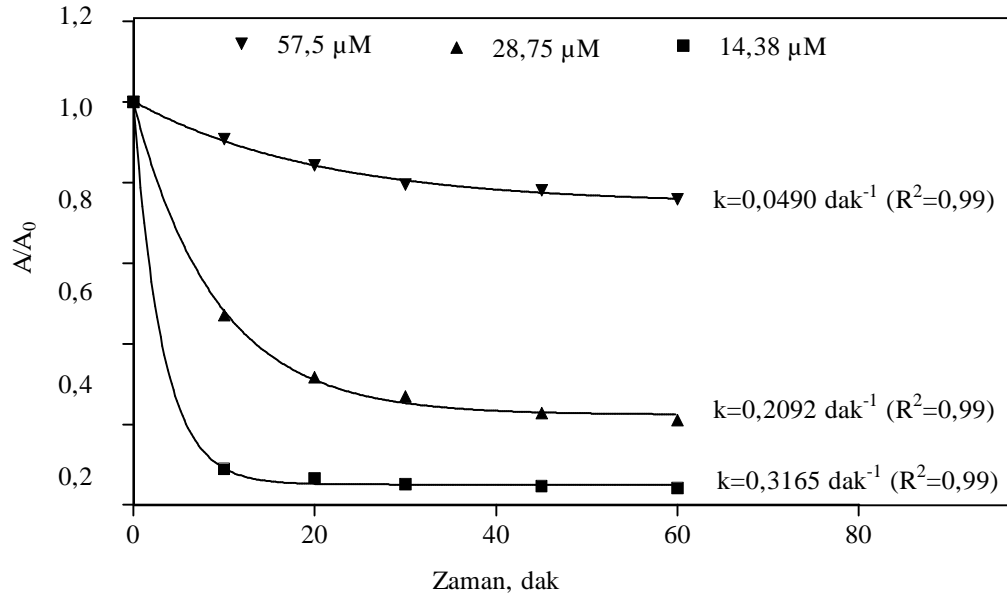
Kabarcığın çöküşü öyle hızlı ve güçlüdür ki çevrelediği sıvıda oluşturduğu kesme kuvvetleri herhangi bir kimyasal bağı kırabilmekte ve oluşan sıvı jetinin mekanik etkisi

ultrasesin partikül maddelerin yüzeyini temizleme özelliğini meydana getirmektedir (Mason and Cordemans 1996). Ultrasesin mekanik etkisine bir örnek; kavitasyon kabarcıklarının asimetrik çöküşü ile oluşan ve hızı 100 m sn⁻¹'ye ulaşan sıvı mikrojetidir (Mark *et al.* 1998). Dolayısıyla ultrasonik ortama katalizör ilavesi, katalizörün yüzey alanını artırarak parçalanma verimini artırmaktadır.



Şekil 4.47. DY9'un US/UV/ZnO/H₂O₂ oksidasyonunda ZnO dozunun absorbans azalmasına etkisi (C₀=28,75 µM, H₂O₂=1,96 mM, T=20°C, pH=6,91).

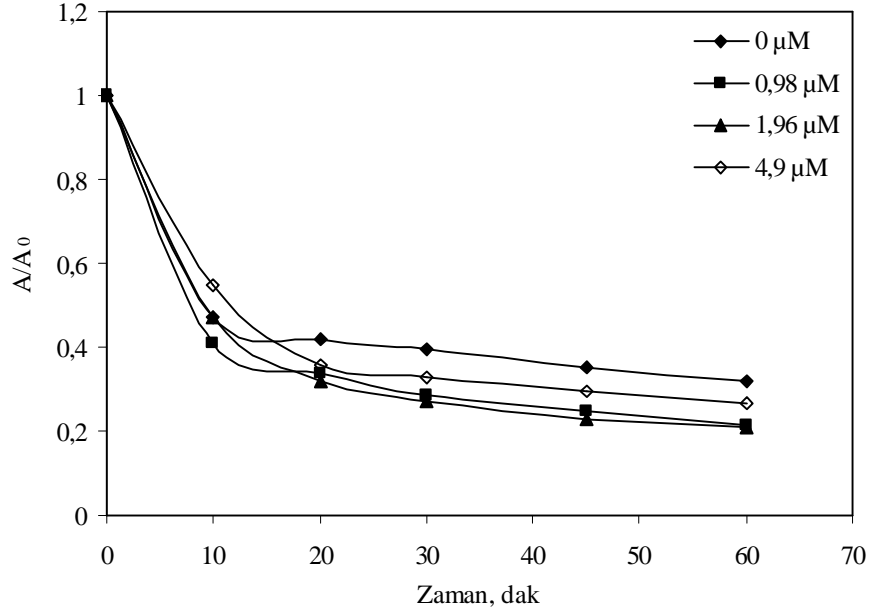
Şekil 4.48'de ise başlangıç DY9 konsantrasyonunun oksidasyon hızı üzerindeki etkisi gösterilmiştir. 14,38, 28,75 ve 57,5 µM DY9 konsantrasyonuna sahip çözeltilerin US/UV/ZnO/H₂O₂ sistemde 60 dakikada meydana gelen absorbans azalmaları kaydedilmiştir. Artan boya konsantrasyonu ile oksidasyon hızı azalmıştır. Artan substrat konsantrasyonlarında hızın düşmesinin nedeni, yarı iletkenin yüzeyine absorplanmış değişmez substrat konsantrasyonundan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle ultrasonik reaksiyonlar katalizör yüzeyinde etkili olmayacaktır. Ayrıca reaksiyon boyunca meydana gelen ara ürünler, boya molekülleri ile katalizörün yüzeyindeki aktif siteler için yarışacak ve parçalanma verimini düşürecektir (Kaur and Singh 2007).



Şekil 4.48. DY9'un US/UV/ZnO/H₂O₂ oksidasyonunda başlangıç DY9 konsantrasyonunun absorbands azalmasına etkisi (ZnO=4 g L⁻¹, H₂O₂=1,96 mM, T=20°C, pH=6,91).

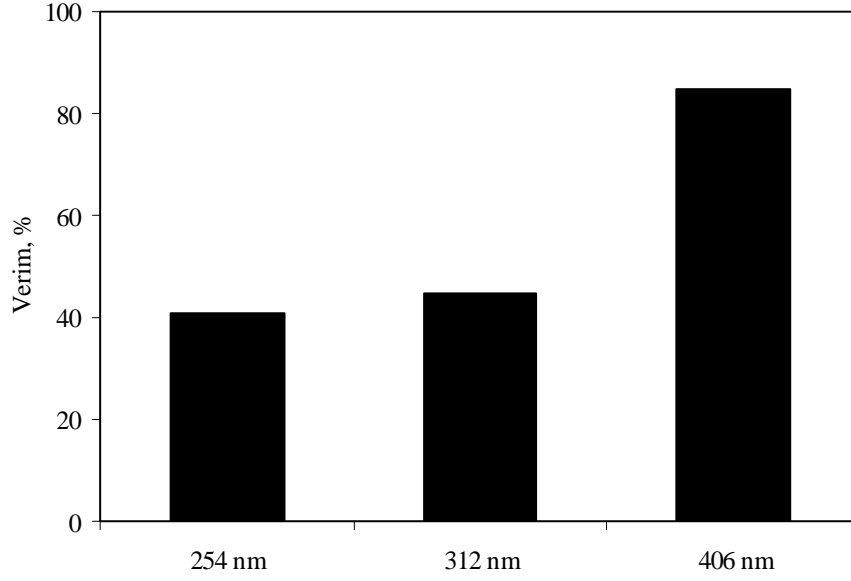
H₂O₂ konsantrasyonu da DY9'un US/UV/ZnO/H₂O₂ oksidasyonunda önemli bir parametredir. Çünkü H₂O₂'nin fazla miktarları •OH radikallerini yakalayarak oksidasyon hızını düşürmektedir. Bu amaçla sistemde 0, 0,98, 1,96 ve 4,90 mM H₂O₂ konsantrasyonları kullanılmıştır (Şekil 4.49). Kullanılan bu dozlarda görünür renkte (406 nm) elde edilen azalma verimleri sırasıyla %68,1, %78,7, %79 ve %73,5 olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi H₂O₂'in US/UV/ZnO oksidasyonunda renk giderme verimini artırmıştır. 0,98 ve 1,96 mM dozlarında hemen hemen aynı verim elde edilirken H₂O₂ dozu 4,9 mM'ye çıktığında verim düşmüştür. Bu nedenle H₂O₂'nin optimum dozu 1,96 mM olarak belirlenmiştir.

Literatürde yapılan çalışmalarda da H₂O₂'nin •OH radikallerini tüketmesinden dolayı oksidasyonun etkinliğini kritik bir doza kadar artırdığı bilinmektedir (İnce 1999).



Şekil 4.49. DY9'un US/UV/ZnO/H₂O₂ oksidasyonunda H₂O₂ dozunun absorbands azalmasına etkisi (C₀=28,75 μM ZnO=4 g L⁻¹, T=20°C, pH=6,91).

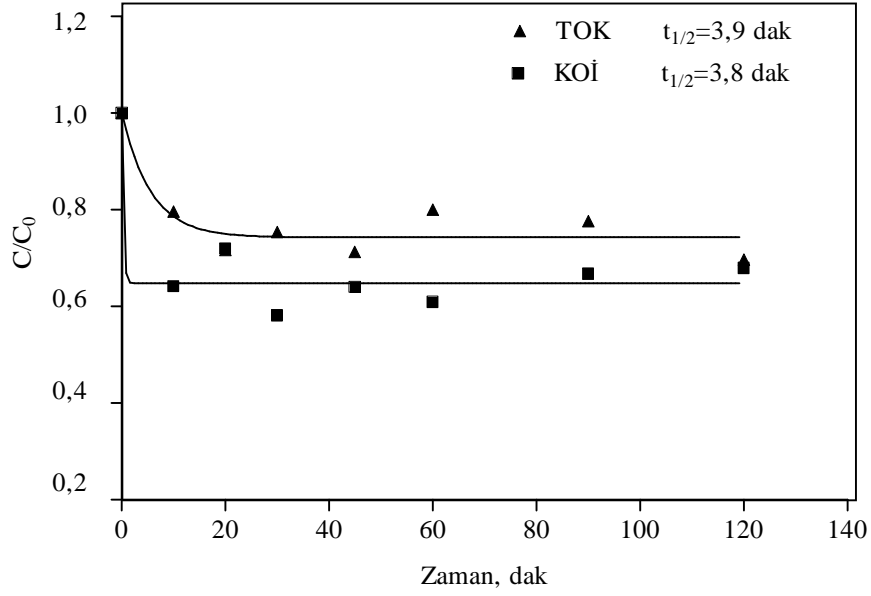
Elde edilen optimum sistem parametrelerinde, doğal pH'de (6,91), 4 g L⁻¹ ZnO dozunda ve 1,96 mM H₂O₂ konsantrasyonunda 120 dakika boyunca 28,75 μM DY9'un US/UV ışınlanması sonucu görünür ve UV bölgedeki azalma verimleri Şekil 4.50'de gösterilmiştir. 120 dakika sonunda 254 nm, 312 nm ve 406 nm'deki absorbands değerlerinde elde edilen azalma verimleri sırasıyla %40,6, %44,8 ve %84,6 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.50. DY9'un US/UV/ZnO/H₂O₂ oksidasyonunda 254, 312 ve 406 nm'de azalma verimleri (C₀=28,75 µM ZnO=4 g L⁻¹, H₂O₂=1,96 mM, T=20°C, pH=6,91, t=120 dak.).

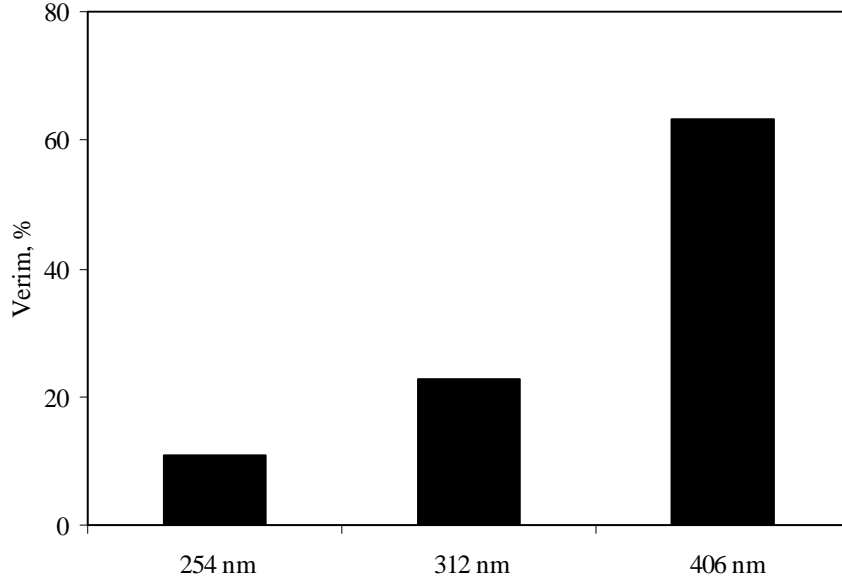
DY9'un parçalanabilirliğini ve mineralizasyonunu incelemek için, aynı sistemde 120 dakika boyunca DY9'un KOİ ve TOK miktarları ölçülmüştür. KOİ ve TOK değerlerinde meydana gelen birinci derece azalma değerleri ise Şekil 4.51'de gösterilmiştir. 120 dakika sonunda toplam KOİ giderimi %32,1 ve TOK giderimi %30,3 olarak belirlenmiştir. DY9'un TOK yarılanma zamanı 3,9 dakika olurken, KOİ yarılanma zamanı 3,8 dakika olarak belirlenmiştir. Yani boyanın %30,3'ü mineralize olmaktadır. DY9'un 254 nm'de meydana gelen azalma aynı zamanda TOK azalmasıdır. 254 nm'de elde edilen verim %40,6 olurken, aynı sürede ölçülen TOK giderme verimi %30,3'tür. Bu değerler 254 nm ve TOK değerlerinin yaklaşık uyumunu göstermektedir.

Mineralizasyon terimi parçalama prosesi sonucu oluşan son ürünlerin CO₂, kısa zincir organik asit, oksalat, sülfat ve nitrit gibi ürünlere dönüşmesidir (Vajnhandl *et al.* 2005).



Şekil 4.51. DY9'un US/UV/ZnO/H₂O₂ oksidasyonunda meydana gelen KOİ ve TOK azalması (C₀=28,75 µM, ZnO=4 g L⁻¹, H₂O₂=1,96 mM, T=20°C, pH=6,91).

Direkt bir boyar madde olan DY9 ile yapılan oksidasyon çalışmaları doğrultusunda, boyar maddenin tekstil endüstrisinde uygulandığı şekli olan boya banyosu ile aynı deneyler tekrar edilmiştir. Direkt boya banyosunun reçetesi Pisa Tekstil A.Ş.'den alınarak hazırlanmıştır. 100 gram kumaş için %2'lik bir boya banyosu 40°C'de 15 dakika karıştırılarak hazırlanmıştır. Elde edilen banyo çözeltisi 2 g L⁻¹ DY9, 15 g L⁻¹ Na₂SO₄ ve %2 NaOH içermektedir. Boya banyo çözeltisi soğutulduktan sonra 28,75 µM konsantrasyonunda alınarak, US/UV/ZnO/H₂O₂ sistemde parçalanabilirliği incelenmiştir. Şekil 4.52'de DY9'un 254, 312 ve 406 nm'de 120 dakikada meydana gelen absorbans azalma verimleri gösterilmiştir. DY9'un saf su içerisinde 254, 312 ve 406 nm'de elde edilen absorbans azalma verimleri sırasıyla %40,6, %44,8 ve %84,6'dan; banyo DY9 çözeltisinde %10,9, %22,8 ve %63,2'ye düşmüştür.

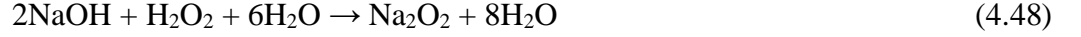


Şekil 4.52. Banyo DY9'un US/UV/ZnO/H₂O₂ oksidasyonunda 254, 312 ve 406 nm'de azalma verimleri (C₀=28,75 µM ZnO=4 g L⁻¹, H₂O₂=1,96 mM, T=20°C, pH=6,91, t=120 dak.).

DY9'un 406 nm'de birinci derece parçalanma hız sabiti saf su ortamında 0,0982 dak⁻¹ olurken, banyo ortamında birinci derece parçalanma hız sabiti %85,8'lik bir azalma ile 0,0139 dak⁻¹'e düşmüştür. Boya yardımcı kimyasalların ve diğer organik maddelerin ortamda olması reaksiyon hızını düşürmektedir. Çünkü banyo ortamdaki diğer organik maddeler girişim yaparak •OH radikali tüketmektedirler. Özellikle UV/H₂O₂ sistemlerde yüksek pH değerlerinde ortamda oksitleyici bir tür olan HO₂⁻ oluşmaktadır. Bu HO₂⁻ anyonu •OH radikalleri ve kalan H₂O₂ ile reaksiyona girerek reaksiyon hızını yavaşlatmaktadır:



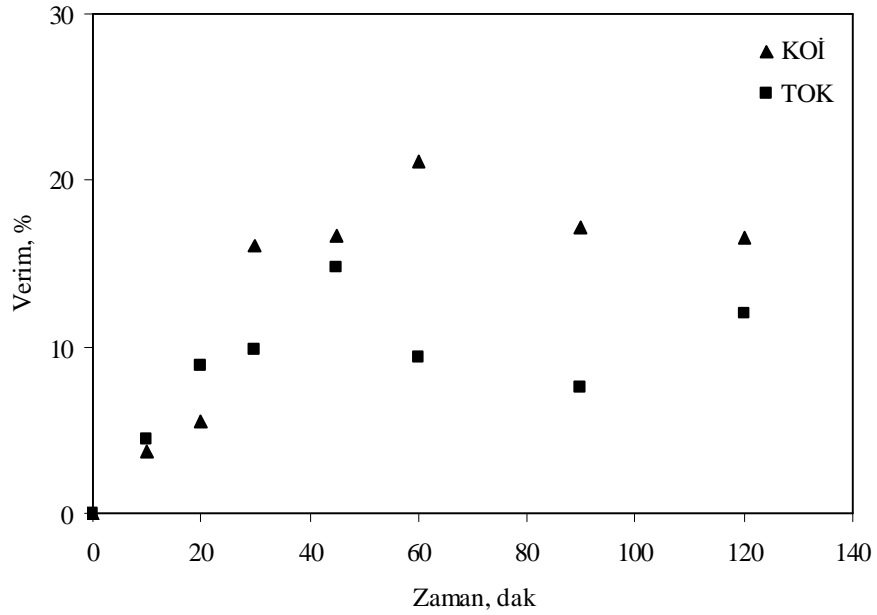
ayrıca ortamda NaOH olması durumunda fotoreaksiyon hızının azalmasının nedenlerinden biri, H₂O₂'nin NaOH ile reaksiyona girerek konsantrasyonunun azalması;



diğeri ise NaOH ortamın alkali olmasına neden olmakta ve alkali ortamda H_2O_2 oksidasyon yeteneğini yitirmektedir (Muruganandham and Swaminathan 2004b)



Şekil 4.53’de ise 120 dakikada elde edilen KOİ ve TOK giderme verimleri gösterilmiştir. KOİ giderme verimi %16,6’ye ve TOK giderme verimi %3,1’e düşmüştür. Bu durum banyo ortamında boyar maddelerin arıtılma veriminin azaldığını göstermektedir.



Şekil 4.53. Banyo DY9’un US/UV/ZnO/ H_2O_2 oksidasyonunda meydana gelen KOİ ve TOK verimleri ($C_0=28,75 \mu\text{M}$ ZnO= 4 g L^{-1} , $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,91$).

120 dakika sonunda KOİ’de %16,6 ve TOK değerinde %12,1 giderme verimi elde edilmiştir. Saf su ortamına göre DY9’un KOİ yarılanma zamanı 3,8 dakikadan 16,96 dakikaya yükselmiştir.

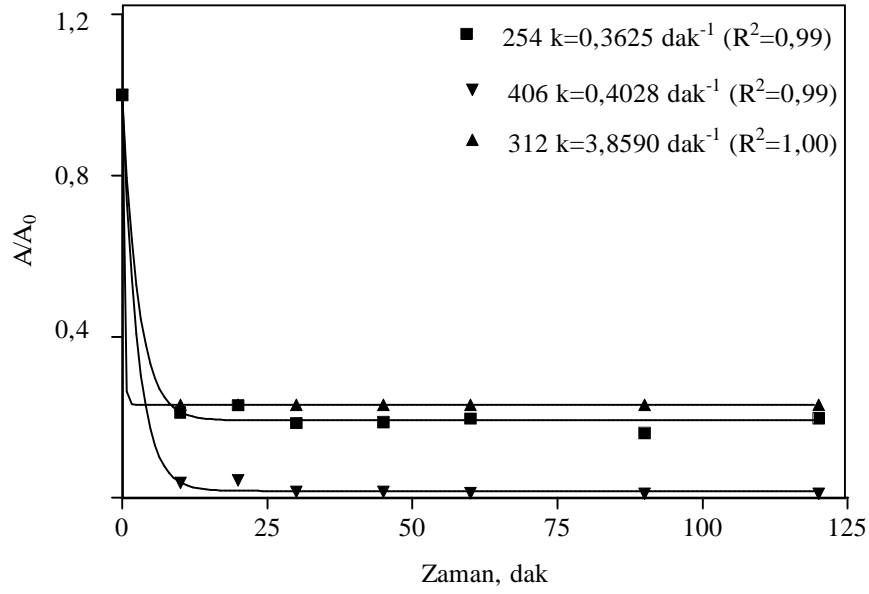
Hem DY9 çözeltilisinden hem de banyo DY9 çözeltilisinden 0. ve 120. dakikada alınan numunelere BOİ deneyi uygulanmış, DY9'un başlangıçta ve US/UV/ZnO/H₂O₂ oksidasyon prosesi sonrasındaki biyolojik parçalanabilirliği incelenmiştir. DY9 boyar maddesinin başlangıç BOİ₅ değeri 1,2 mg L⁻¹ iken, US/UV/ZnO/H₂O₂ prosesiyle oksidasyonundan sonra 120. dakikadaki BOİ₅ değeri 7,1 mg L⁻¹'ye yükselmiştir. Banyo DY9 çözeltisi başlangıçta biyolojik olarak parçalanamazken, US/UV/ZnO/H₂O₂ oksidasyonundan sonra 120. dakikadaki BOİ₅ değeri 0,6 mg L⁻¹'ye yükselmiştir. Böylelikle İOP'nin biyolojik arıtım öncesi boyar maddelerin biyolojik parçalanabilirliğini artırdığı görülmektedir. BOİ₅/TOK oranı da bir kirleticinin zararlı içeriğini belirlemek için önemli bir parametredir. DY9'un saf su ve banyo ortamında t=0'da ve t=120. dakikada hesaplanan BOİ₅/TOK oranları Çizelge 4.9'da verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi artan BOİ₅/TOK oranı boyanın biyolojik olarak parçalanabilir hale geldiğini göstermektedir.

Çizelge 4.9. 28,75 µM DY9'un saf su ve banyo ortamında US/UV/ZnO/H₂O₂ oksidasyonu ile elde edilen BOİ₅/TOK oranları.

Oran	DY9 ₀	DY9 ₁₂₀	Banyo DY9 ₀	Banyo DY9 ₁₂₀
BOİ ₅ /TOK	0,04	0,34	-	0,03

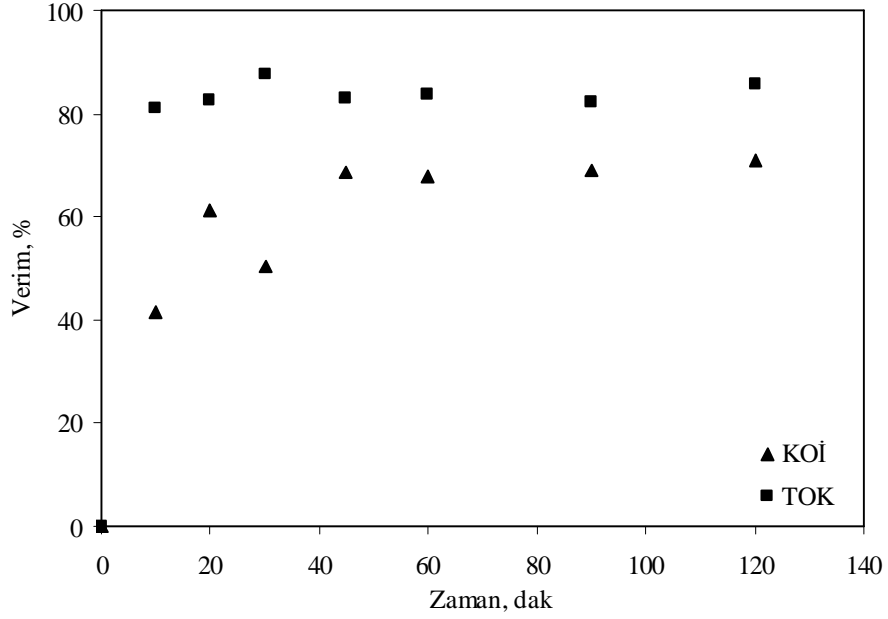
4.3.5. DY9'un US/UV-C/Fe⁺² sistemde oksidasyonunun incelenmesi

DY9'un parçalanmasında etkili olan İOP'den biri de US/UV/Fe⁺² kombine sistemidir. Şekil 4.54'de DY9'un bu sistemde oksidasyonu ile 120 dakikada meydana gelen absorbans azalması gösterilmiştir. 120 dakika sonunda boyar madde tamamen renksizleştirilirken, 254, 312 ve 406 nm'de meydana gelen absorbans azalma verimleri sırasıyla %80,3, %83,5 ve %99 olarak belirlenmiştir.



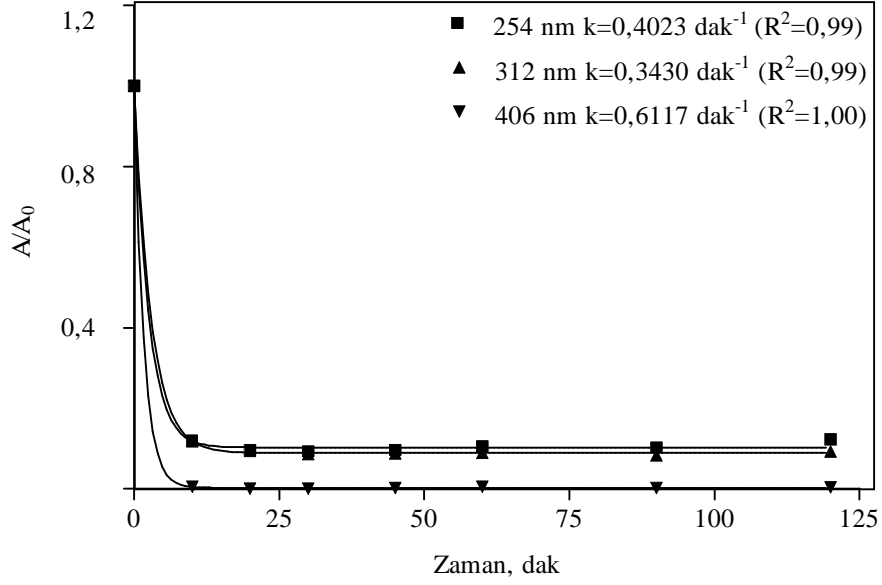
Şekil 4.54. DY9'un US/UV/Fe⁺² oksidasyonunda 254, 312 ve 406 nm'de elde edilen absorban azalmaları (C₀=28,75 µM, Fe⁺²=2 mM, T=20°C, pH=3,69).

Şekil 4.55'de ise aynı sistemde elde edilen KOİ ve TOK azalmaları gösterilmiştir. 120 dakika sonunda US/UV/Fe⁺² sistemde DY9'un KOİ'si %71 oranında ve TOK değeri %85,7 oranında azaltılmıştır. TOK ve KOİ'nin birinci derece azalma katsayıları ise sırasıyla 0,324 dak⁻¹ ve 0,086 dak⁻¹'dir. TOK gideriminin birinci derece hız sabitinin, KOİ gideriminin birinci derece hız sabitinden yüksek olması boyanın kimyasal olarak oksitlenmesi sonucu çok fazla miktarda ara ürünün meydana geldiğinin göstergesidir. Dolayısıyla bu ara ürünlerin parçalanma hızları yavaş olmaktadır.



Şekil 4.55. DY9'un US/UV/Fe⁺² oksidasyonunda elde edilen KOİ ve TOK azalmaları (C₀=28,75 µM, Fe⁺²=2 mM, T=20°C, pH=3,69).

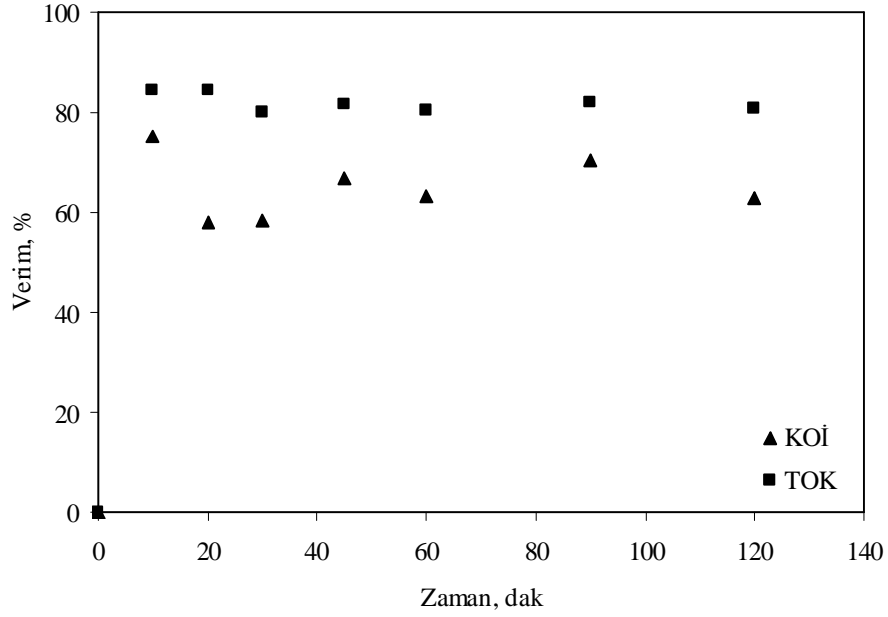
Elde edilen bu veriler doğrultusunda DY9'un banyo çözeltilisinin US/UV/Fe⁺² oksidasyon sisteminde renk, KOİ ve TOK giderme verimleri incelenmiştir. Şekil 4.56'da DY9'un banyo çözeltilisinin US/UV/Fe⁺² sistemdeki absorbans azalması gösterilmiştir. Boyar maddenin hem görünür rengi, hem de aromatik grubundan kaynaklanan renginin neredeyse tamamı giderilmiştir. Ayrıca banyo DY9 çözeltilisinin parçalanma hızı, DY9'un sulu ortamdaki parçalanma hızından fazla olmuştur. Bu da US/UV/Fe⁺² prosesinin boya banyo çözeltilerinde de etkili olduğunu göstermektedir. 120 dakika sonunda 254, 312 ve 406 nm dalgaboylarında elde edilen azalma verimleri sırasıyla %87,8, %90,7 ve %99,6 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.56. Banyo DY9'un US/UV/Fe⁺² oksidasyonunda 254, 312 ve 406 nm'de elde edilen absorpsiyon azalmaları ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{Fe}^{+2}=2 \text{ mM}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4,52$).

Çok renkli atıksuların arıtılmasında UV ışığının atıksu içine nüfuz etmesi zordur ve genellikle ultrasonik sistemler UV sistemlerden daha fazla ışık geçirgenliği derinliğine sahiptirler. Dolayısıyla bu sistemlerin birlikte kullanımı renkli atıksular ve boya banyo kazan sularının arıtılmasını da kolaylaştırmaktadır (Wang *et al.* 2005).

Şekil 4.57'de ise aynı sistemde banyo DY9'un KOİ ve TOK değerlerinde meydana gelen azalmalar gösterilmiştir. DY9'un sulu çözeltisinde elde edilen KOİ ve TOK verimleriyle benzer olarak, banyo çözeltisinin de US/UV/Fe⁺² oksidasyonu sonucu KOİ giderme verimi TOK giderme veriminden daha yavaş gerçekleşmiştir. 120 dakika sonunda banyo DY9'un KOİ'si %62,9 oranında ve TOK değeri %80,9 oranında azaltılmıştır.



Şekil 4.57. Banyo DY9'un US/UV/Fe⁺² oksidasyonunda KOİ ve TOK değerlerinde elde edilen giderme verimi ($C_0=28,75 \mu\text{M}$, $\text{Fe}^{+2}=2 \text{ mM}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4,52$).

DY9'un US/UV/Fe⁺² sistemde oksidasyonu sonrası biyolojik parçalanabilirliğini belirlemek amacıyla BOİ₅ deneyleri yapılmıştır. DY9'un başlangıç BOİ₅ değeri $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ iken US/UV/Fe⁺² sistemi ile oksidasyonu sonrası 120. dakika BOİ₅ değeri $2,9 \text{ mg L}^{-1}$ 'ye yükselmiştir. Banyo DY9 çözeltisi başlangıçta biyolojik olarak parçalanamazken US/UV/Fe⁺² sistemi ile oksidasyonundan sonra 120. dakika BOİ₅ değeri $2,3 \text{ mg L}^{-1}$ 'ye yükselmiştir. DY9 ve Banyo DY9'un US/UV/Fe⁺² oksidasyonu öncesi ve sonrası BOİ₅/TOK oranları ise Çizelge 4.10'da gösterilmiştir.

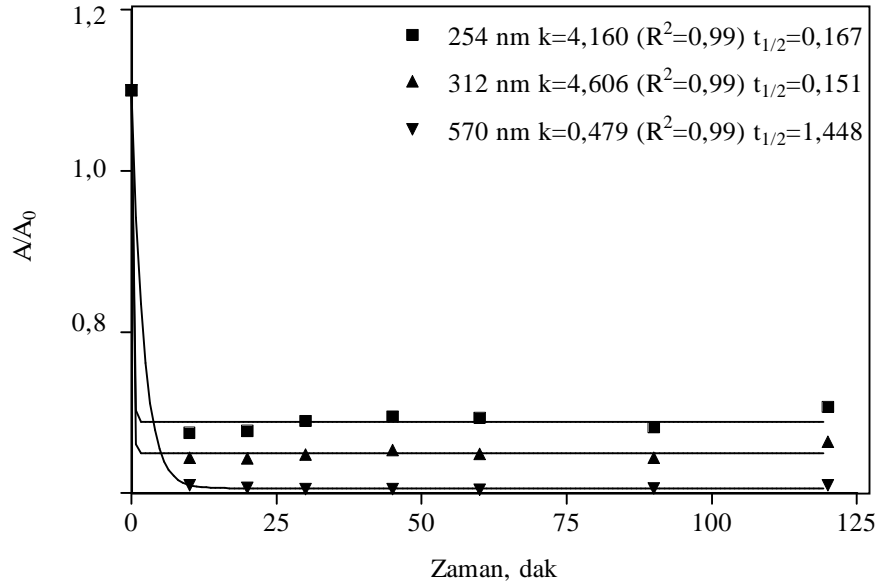
Çizelge 4.10. $28,75 \mu\text{M}$ DY9'un saf su ve banyo ortamında US/UV/Fe⁺² oksidasyonu ile elde edilen BOİ₅/TOK oranları.

Oran	DY9 ₀	DY9 ₁₂₀	Banyo DY9 ₀	Banyo DY9 ₁₂₀
BOİ ₅ /TOK	0,04	0,67	-	0,40

4.3.6. AB2 boyar maddesinin US/UV/ZnO/H₂O₂ ve US/UV/Fe⁺² oksidasyonu ile artırılabilirliğinin incelenmesi

Direkt bir boya olan DY9 boyar maddesi için etkili verimlerin elde edildiği iki farklı US/UV/ZnO/H₂O₂ ve US/UV/Fe⁺² İOP ile asit bir boyar madde olan Acid Black 2'nin aynı proseslerde parçalanabilirliği renk, KOİ ve TOK parametreleri üzerinden incelenmiştir.

İlk olarak AB2 boyar maddesinin US/UV/Fe⁺² sistemde oksidasyonu 120 dakika boyunca incelenmiş ve AB2'nin görünür dalgaboyu olan 575 nm'de, 254 ve 312 nm'de elde edilen absorpsiyon azalması Şekil 4.58'de gösterilmiştir.

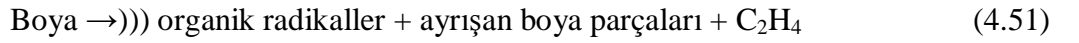


Şekil 4.58. AB2'nin US/UV/Fe⁺² oksidasyonunda 254, 312 ve 570 nm'de meydana gelen absorpsiyon azalması (C₀=50 mg L⁻¹, Fe⁺²=2 mM, pH=3,17).

120 dakika sonunda boyar maddenin görünür dalgaboyunda (575 nm) %98 renk giderme verimi elde edilirken, 254 ve 312 nm'de sırasıyla %78,6 ve %87,3 verim elde edilmiştir. Ancak birinci derece absorpsiyon azalma katsayılarına bakıldığında boyanın

aromatik kısmının hızlı parçalandığı görülmektedir. Bilindiği gibi 254 nm dalgaboyu benzen halkalarının absorpsiyonunu ve 312 nm ise naftalin bağlarının absorpsiyonunu göstermektedir (Tezcanlı-Güyer and İnce 2004).

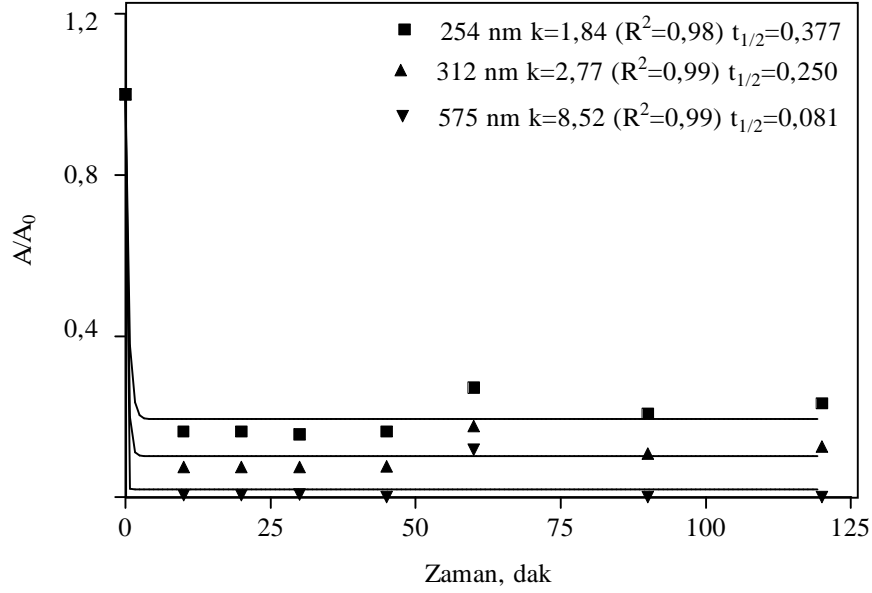
Boya gibi hidrofilik bileşiklerin ultrasonik parçalanmasında •OH radikalleri yalnızca çöken kabarcıklarda suyun pirolizi ile oluşur. Boyanın parçalanması ise bu radikallerin çözelti fazına etkili bir şekilde geçmesiyle olur. •OH radikallerinin sıvı faza transferini etkileyen faktörler frekans, reaktör geometrisi, kavitasyon çekirdeği varlığı ve ortam şartlarıdır (Tezcanlı-Güyer and İnce 2003). Boyar maddenin oksidasyonu genellikle sıvı fazda •OH radikallerinin saldırmasıyla olur. Ayrıca gaz kabarcık yüzeyine erişen bazı boya moleküllerinin de gaz-sıvı ara yüzeyinde termal reaksiyonlara uğradığı bilinmektedir:



Literatürde yapılan çalışmalarda •OH radikallerinin öncelikle boyaya renk veren kısımdaki N=N ya da C-N bağına saldırmasının bir göstergesi olarak, boyar maddenin görünür dalgaboyundaki absorbans azalması, UV bölgedeki absorbans azalmasından hızlıdır (İnce and Güyer 2004). Ancak burada UV bölgedeki parçalanma görünür renkteki parçalanmadan daha hızlı bulunmuştur. Bu da •OH radikallerinin hem renk veren kısma hem de aromatik kısma saldırdığını göstermektedir.

US/UV/Fe⁺² oksidasyonundan elde edilen bu verimler doğrultusunda boyar maddenin boya kazanında kullanıldığı şekli ile laboratuvarında asit boya banyosu hazırlanmıştır. %2'lik bir boyama reçetesi ile 40°C'de hazırlanan asit boya banyosunun içerisinde AB2 konsantrasyonu 2 g L⁻¹ ve 2 g L⁻¹ fiksator (DyStar) bulunmaktadır. Ayrıca pH'si asetik asitle 4,5-5 aralığına getirilmiştir. Şekil 4.59'da 50 mg L⁻¹ banyo AB2 çözeltisinin US/UV/Fe⁺² oksidasyonu ile 254, 312 ve 575 nm'de elde edilen absorbans azalması gösterilmiştir. US/UV/Fe⁺² oksidasyonunun boya kazanındaki AB2'yi parçalama hızı

(8,522 dak⁻¹) saf su ortamındaki AB2'yi parçalama hızından büyüktür (1,448 dak⁻¹). 120 dakika sonunda 254, 312 ve 575 nm'de elde edilen absorbans azalma verimleri saf su ortamında elde edilen ile yaklaşık olarak aynı olmuştur (%76,7, %87,4, %99,9).



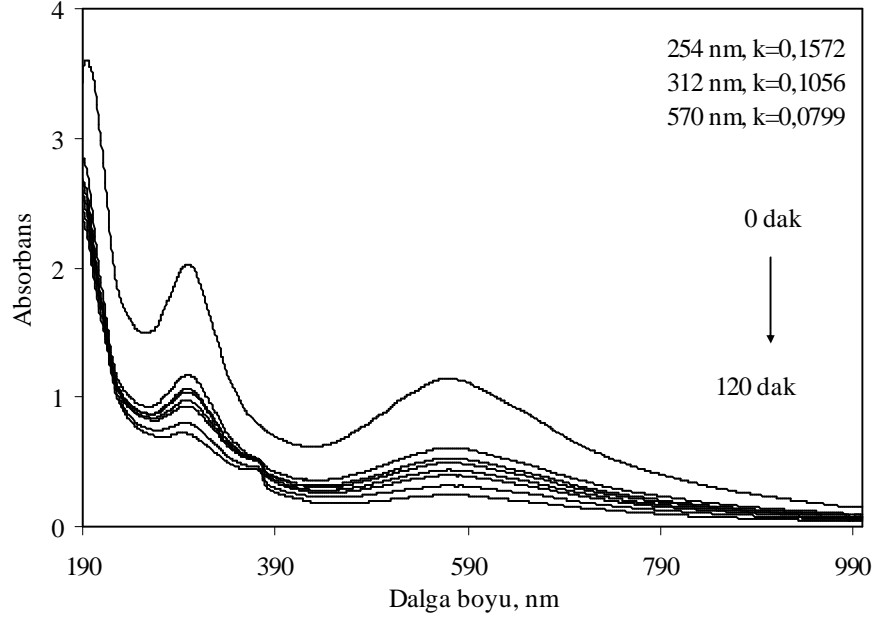
Şekil 4.59. Banyo AB2'in US/UV/Fe⁺² oksidasyonunda 254, 312 ve 575 nm'de meydana gelen absorbans azalması (C₀=50 mg L⁻¹, Fe⁺²=2 mM, pH=3,05).

Sonuç olarak US/UV/Fe⁺² İOP asit bir boyar madde olan AB2'yi hem sulu ortamda hem de banyo ortamda etkili bir şekilde parçalamıştır.

4.3.7. AB2 boyar maddesinin US/UV/ZnO/H₂O₂ oksidasyonu ile arıtılabilirliğinin incelenmesi

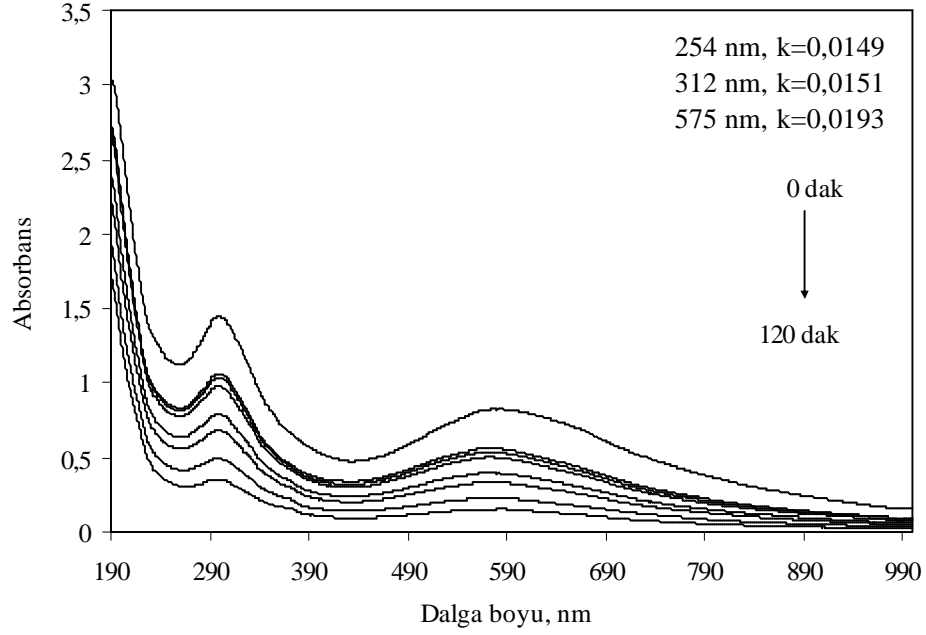
AB2 boyar maddesinin US/UV/ZnO/H₂O₂ oksidasyonu ile parçalanabilirliğini belirlemek amacıyla; 50 mg L⁻¹ AB2 çözeltisinin 120 dakika boyunca US/UV/ZnO/H₂O₂ sistemde oksitlenmesiyle elde edilen absorbans azalması Şekil 4.60'da gösterilmiştir. 120 dakika sonunda 254, 312 ve 570 nm'deki absorbans azalma verimleri sırasıyla %51,1, %64,6 ve %78,8 olarak belirlenmiştir. US/UV/Fe⁺²

prosesinde olduğu gibi bu proste de boyanın aromatik kısmının parçalanması, görünür bölgedeki parçalanmadan hızlı olmuştur. 254, 312 ve 575 nm'deki yarılanma zamanları ise sırasıyla 4,409, 6,565 ve 8,666 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.60. AB2'nin US/UV/ZnO/H₂O₂ oksidasyonunda 2 saatte meydana gelen absorbans azalması ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{ZnO}=4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $\text{pH}=6,40$, $T=20^\circ\text{C}$).

Şekil 4.61'de ise banyo AB2 çözeltisinin US/UV/ZnO/H₂O₂ oksidasyonu ile elde edilen absorbans azalması gösterilmiştir.



Şekil 4.61. Banyo AB2'nin US/UV/ZnO/H₂O₂ oksidasyonunda 2 saatte meydana gelen absorbans azalması ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{ZnO}=4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1,96 \text{ mM}$, $\text{pH}=4,72$, $T=20^\circ\text{C}$).

AB2 boyar maddesinin US/UV/ZnO/H₂O₂ ile banyo ortamda parçalanma hızı sulu ortamda parçalanma hızından düşük olmuştur. AB2'nin görünür dalgaboyundaki birinci derece parçalanma hız sabiti $0,0799 \text{ dak}^{-1}$ olurken, banyo ortamda bu hız $0,0193 \text{ dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. US/UV/Fe⁺² sistemi ile benzer olarak banyo ortamda boyanın görünür bölgedeki parçalanması aromatik kısmın parçalanmasından hızlı olmuştur. Bu durum boyanın banyo ortamında bile kullanılan İOP ile etkili bir şekilde parçalandığını göstermektedir.

4.4. Tekstil Boya Kazanı ve Tekstil Atıksuyu ile İOP Çalışmaları

Tekstil endüstrisi çok büyük miktarlarda temiz su kullanmaktadır ve bu nedenle yoğun miktarda boya ve diğer kimyasalları içeren çok fazla atıksu üretmektedir. Pek çok tekstil boyası kimyasal yapılarının karmaşıklığı dolayısıyla klasik arıtma yöntemleri ile arıtılamamaktadır. Tekstil atıksularının yönetimi, bu nedenle hem atıksu arıtımı hem de su tüketimi problemine birlikte çözüm bulmayla ilişkilidir. Zararsız son ürünler

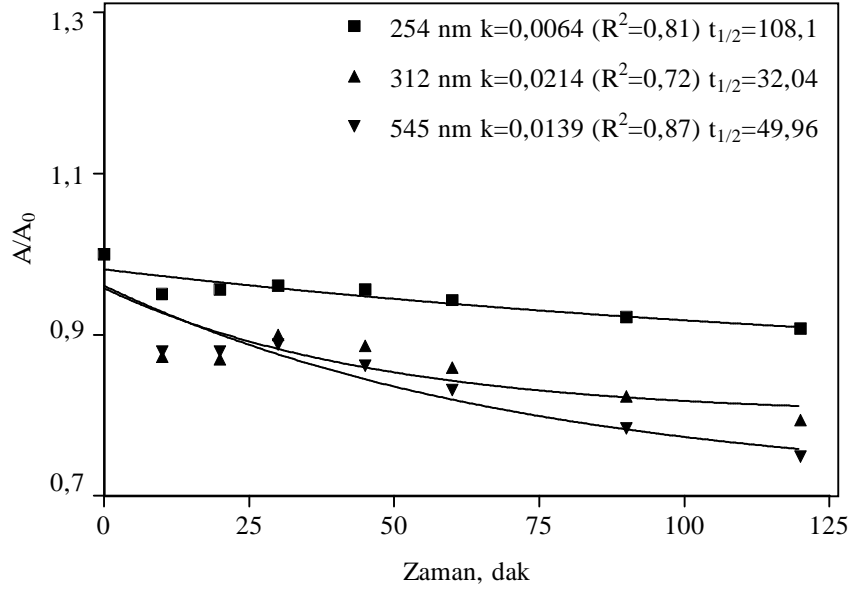
üretebilen ve atıksuyu tesis içinde yeniden kullanılabilir hale getiren uygun arıtma teknikleri kullanılarak bu problem çözülebilecektir (Vajnhandl *et al.* 2005).

Çalışmanın bu bölümünde günlük 1200 m³ atıksu arıtma kapasitesine sahip olan Pisa Tekstil A.Ş.'den alınan boya kazanı çıkış suyu ile endüstrinin çıkış atıksuyu kullanılarak US/UV/ZnO/H₂O₂ ve US/UV/Fe⁺² sistemde arıtılabilirlikleri incelenmiştir. Boya kazanı çıkış suyu ve fabrika çıkış atıksuyuna ait kirlilik parametreleri belirlenerek Çizelge 4.11'de gösterilmiştir. Yapılan oksidasyon çalışmalarında süzölmüş atıksu kullanılmıştır.

Çizelge 4.11. Pisa Tekstil A.Ş.'den alınan tekstil boya kazanı ve fabrika çıkış atıksuyu kirlilik parametreleri.

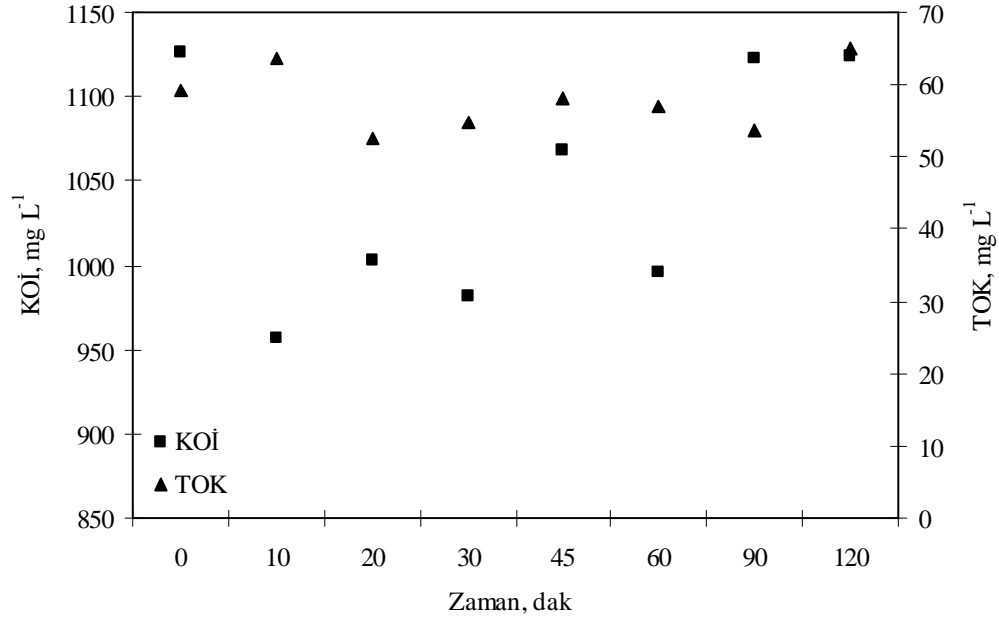
Parametre	Boya kazanı çıkış suyu	Fabrika çıkış atıksu
pH	6,565	12,292
TOK, mg L ⁻¹	59,29	160,95
Top.KOİ, mg L ⁻¹	1131,13	1092,57
AKM, mg L ⁻¹	20	172
BOİ ₅ , mg L ⁻¹	21,1	Belirlenemedi
Renk	214 nm, 550-600 nm	207 nm, 295 nm
Süzölmüş KOİ, mg L ⁻¹	1126,19	927,47

Şekil 4.62'de boya kazanı çıkış suyunun US/UV/ZnO/H₂O₂ sistemde oksidasyonu ile elde edilen 254, 312 ve görünür dalgaboyu olan 545 nm'deki absorbans azalmaları gösterilmiştir. 120 dakika sonunda 254, 312 ve 545 nm'de sırasıyla %9,3, %20,6 ve %25,1'lik absorbans azalması elde edilmiştir.



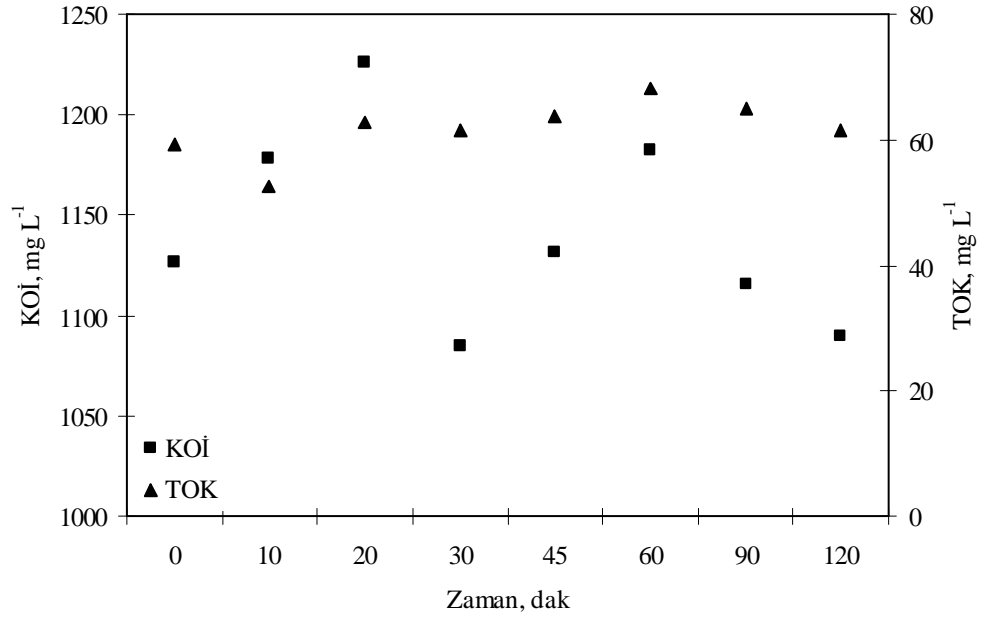
Şekil 4.62. Boya kazanı çıkış suyunun US/UV/ZnO/H₂O₂ oksidasyonunda 254, 312 ve 575 nm'de meydana gelen absorban azalması (ZnO=4 g L⁻¹, H₂O₂=1,96 mM).

Şekil 4.63'de boya kazanı çıkış suyunun US/UV/ZnO/H₂O₂ sistemde oksidasyonu ile elde edilen KOİ ve TOK miktarlarındaki azalma gösterilmiştir. 120 dakika sonunda KOİ'de yaklaşık %15'lik ve TOK değerinde yaklaşık %11'lik azalma verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.63. Tekstil boyası kazanı çıkış suyunun US/UV/ZnO/H₂O₂ sisteminde oksidasyonu ile elde edilen KOİ ve TOK miktarlarındaki azalma (ZnO=4 g L⁻¹, H₂O₂=1,96 mM).

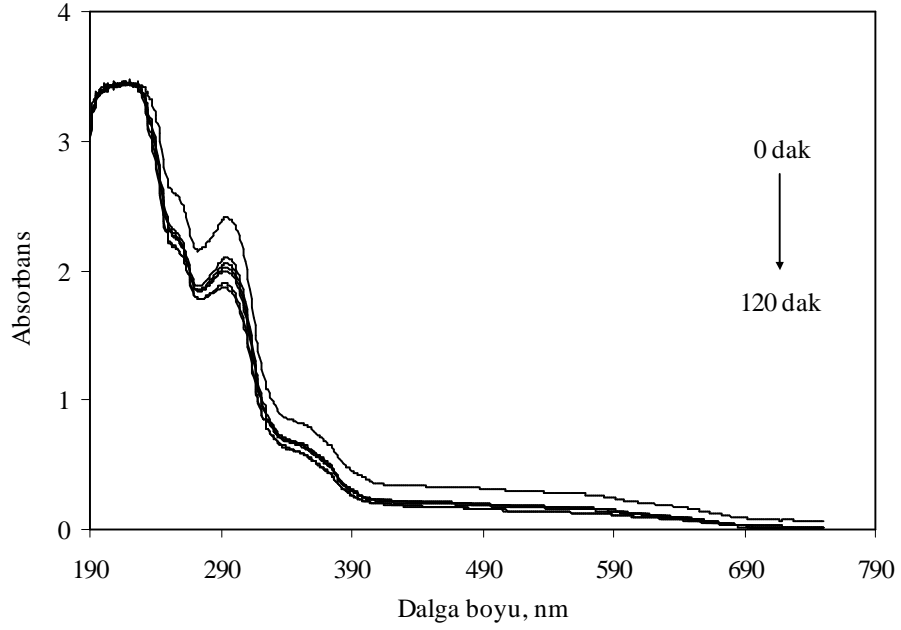
Şekil 4.64'de boyası kazanı çıkış suyunun US/UV/Fe⁺² sisteminde oksidasyonu ile elde edilen KOİ ve TOK değerlerindeki azalma gösterilmiştir. Bu sistem boyası maddenin ve sentetik boyası kazanı suyunun parçalanmasında oldukça etkili bir yöntem olurken, aynı durum gerçek boyası kazanı çıkış suyunda sağlanamamıştır. KOİ giderme verimleri oldukça düşük olup %3'lerde kalmıştır ve TOK değerinde azalma kaydedilmemiştir. KOİ'nin zaman içinde artan değerleri boyası maddenin parçalanma ürünlerinin KOİ'yi artırmasından ileri gelebilmektedir. Ayrıca ortamdaki diğer maddelerin KOİ'ye girişim yaptığı da düşünülmektedir. 254, 312 ve 545 nm'deki absorbans azalmaları sırasıyla %23,5, %27,9 ve %35,5 olarak belirlenmiştir. Kazan suyunun 254 nm'de parçalanma hız sabiti belirlenemezken, 312 nm'de 0,0016 dak⁻¹ ve 545 nm'de 0,0269 dak⁻¹ hız sabiti değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.64. Tekstil boya kazanı çıkış suyunun US/UV/Fe⁺² sistemde oksidasyonu sonunda KOİ ve TOK miktarlarındaki azalma (Fe⁺²=2 mM, pH=3,05).

Tekstil boya kazanı çıkış suyu içerdiği yoğun boyar maddelerden dolayı İOP ile hem KOİ hem de TOK gideriminde başarısız olmuştur.

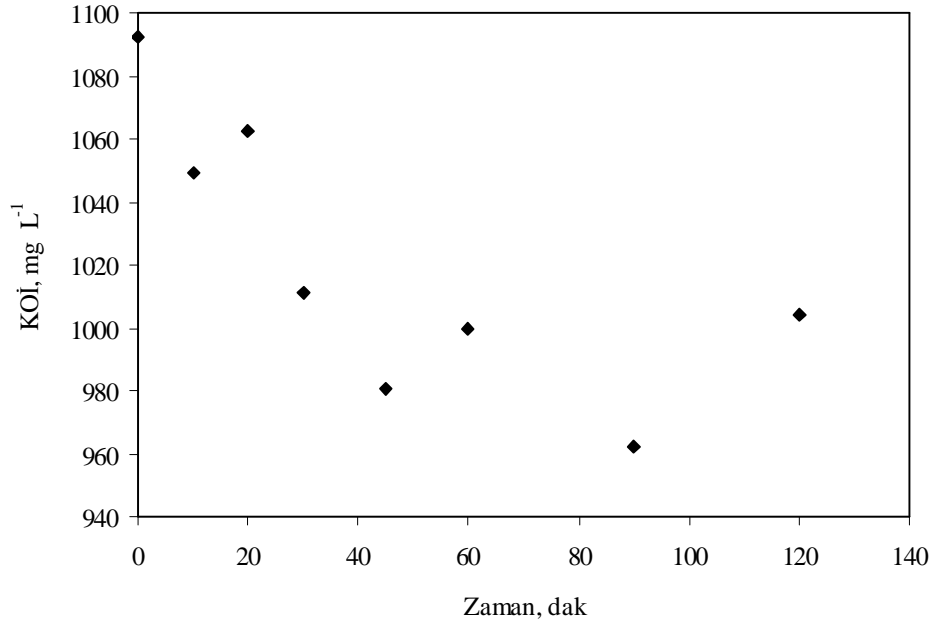
Tekstil fabrikası çıkış atıksuyunun US/UV/ZnO/H₂O₂ sistemde oksidasyonu ile meydana gelen absorbans azalması Şekil 4.65’de gösterilmiştir. 254 ve 312 nm’de 120 dakika sonunda toplam %27,5 ve %16,1 absorbans azalması elde edilmiştir.



Şekil 4.65. Tekstil fabrikası çıkış atıksuyunun US/UV/ZnO/H₂O₂ sistemde oksidasyonu ile elde edilen absorbans azalması (ZnO=4 g L⁻¹, H₂O₂=1,96 mM, t=120 dak.).

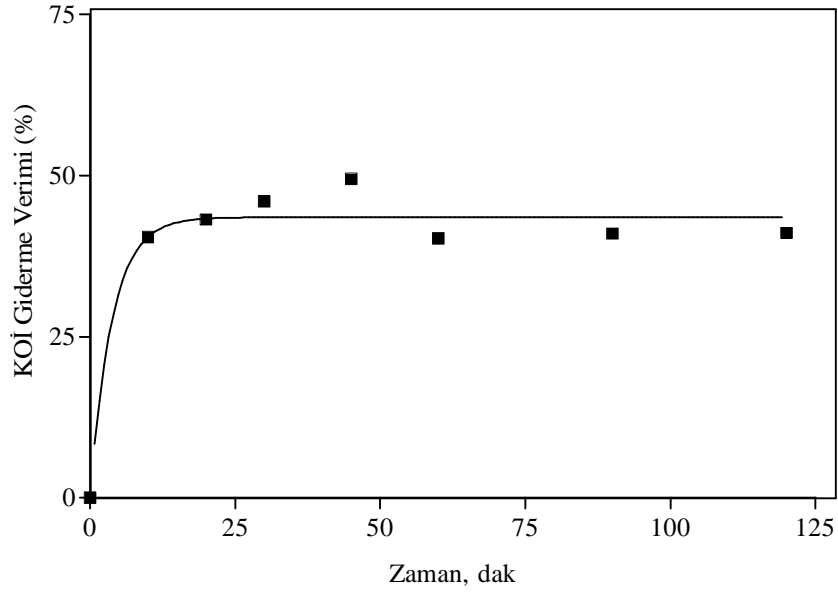
Atıksuyun 254 ve 312 nm’de sahip olduğu absorbans azalmasının birinci derece hız katsayısı ise sırasıyla 0,0714 ve 0,1190 dak⁻¹ olarak belirlenmiştir. Atıksuyun 312 nm’de sahip olduğu parçalanma hız sabiti olan 0,1190 dak⁻¹ değeri, boya kazanının 312 nm’de sahip olduğu 0,0016 dak⁻¹ hız katsayısından çok büyüktür. Bu durum atıksuyun oksidasyonunun daha kolay olduğunu göstermektedir, ancak yine de yetersiz kalmaktadır.

Şekil 4.66’da aynı sistemde atıksuyun oksidasyonu ile meydana gelen KOİ azalmaları gösterilmiştir. 120 dakika sonunda yaklaşık %8-10 arasında verim elde edilmiştir. Bu durum atıksuyun boya kazanı çıkış suyundan daha kolay parçalandığını göstermektedir. Ancak yine de heterojen US/UV/ZnO/H₂O₂ sistem hem boya kazanı suyunun hem de atıksuyun parçalanmasında homojen US/UV/Fe⁺² sistemi kadar etkili olmamaktadır.



Şekil 4.66. Tekstil fabrikası çıkış atıksuyunun US/UV/ZnO/H₂O₂ sistemde oksidasyonu ile elde edilen KOİ azalması (ZnO=4 g L⁻¹, H₂O₂=1,96 mM, t=120 dak.).

Tekstil fabrikası çıkış atıksuyu hem boyar maddelerin seyrelmesinden hem de diğer genel kullanım sonucu ortaya çıkan kirleticilerden dolayı daha kolay arıtılabilmektedir. US/UV/Fe⁺² yöntemi ile tekstil fabrikası çıkış atıksuyunun oksidasyonu sonrasında KOİ giderme verimleri Şekil 4.67’de gösterilmiştir. 120. dakika içinde atıksuyun KOİ değerinde yaklaşık %45’lik azalma elde edilirken, absorbans azalma değerleri atıksudaki çeşitli maddelerin spektrofotometrede girişim yapmasından dolayı belirlenememiştir.



Şekil 4.67. Tekstil fabrikası çıkış atıksuyunun US/UV/Fe⁺² sistemde oksidasyonu sonunda elde edilen KOİ giderme verimi (Fe⁺²=2 mM).

Boya kazanı çıkış suyunun ve atıksuyun biyolojik parçalanabilirliğini belirlemek amacıyla yapılan BOİ₅ deneylerinde boya kazanı çıkış suyunun BOİ₅ değeri 21,1 mg L⁻¹ bulunurken, atıksu başlangıçta biyolojik olarak parçalanamaz bulunmuştur. Kazan suyunun US/UV/Fe⁺² sistemde oksidasyonu sonrası BOİ₅ değeri 47,9 mg L⁻¹'e yükselmiştir. Kazan suyunun US/UV/ZnO/H₂O₂ sistemde oksidasyonu ile BOİ₅ değeri 50,7 mg L⁻¹'e yükselmiştir.

Tekstil atıksuyunun ise US/UV/Fe⁺² sistemde oksidasyonu ile BOİ₅ değeri 21 mg L⁻¹'e yükselirken, US/UV/ZnO/H₂O₂ sistemde oksidasyonu ile BOİ₅ değeri 147 mg L⁻¹'e yükselmiştir.

Tekstil atıksularının arıtım zorluğu çeşitli sebeplerden ileri gelmektedir:

- 1) Yüksek KOİ/BOİ oranı ki bu durum aktif çamur prosesinde arıtılabilirliği zorlaştırmaktadır.

- 2) Atıksudaki boyar maddeler farklı üretim alanlarından gelmektedirler ve böylelikle moleküler yapıları önemli ölçüde değişebilmektedir. Bu durum atıksuyun yalnız endüstriden endüstriye değişmediğini, tek bir endüstrinin içinde de farklılıklara sahip olduğunu göstermektedir. Oksidasyon kinetikleri moleküler yapı ile büyük ölçüde değişmektedir ve atıksuyun arıtımı zorlaşmaktadır.
- 3) Boya banyosuna eklenen ve boyanın uygulanmasını kolaylaştıran çeşitli elektrolitler arıtımı zorlaştırmaktadır.
- 4) Boya banyolarının pH'si genelde 11 civarında olup oksidasyon kinetiklerini etkilemektedir (Ntampeglitis *et al.* 2006).

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada üç azo Reactive Yellow 15 (RY15), Direct Yellow 9 (DY9), Reactive Red 141 (RR141); bir methine Basic Yellow 51 (BY51) ve bir de azin gruba ait Acid Black 2 (AB2) olmak üzere beş farklı boyar maddenin homojen ve heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) ile parçalanabilirliği incelenmiştir. Boyar maddelerin parçalanabilirliği; görünür ve UV bölgede absorbans azalması, KOİ, TOK ve BOİ₅ parametreleri ölçülerek incelenmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında homojen İOP'den biri olan Fenton oksidasyonu BY51, RY15 ve DY9'un arıtılabilirliği incelenmiştir. Methine gruba ait bir boyar madde olan BY51'in Fenton (Fe⁺²) ve Fenton-benzeri (Fe⁺³) oksidasyonu ile arıtılmasında Fe⁺²/Fe⁺³ dozu (0, 0,66, 1,32, 1,97, 2,63, 3,29 ve 3,95 mM), H₂O₂ dozu (0, 0,66, 13,32, 19,98, 26,64, 33,3 39,96, 46,62, 53,28 mM), pH (2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5) ve sıcaklığın (15, 20, 30, 40, 50, 60°C) oksidasyon sistemi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sonuçta 2,63 mM Fe⁺²/Fe⁺³, 39,96 mM H₂O₂ dozlarında pH=3'te ve 15°C sıcaklıkta; Fenton sistemin renk ve KOİ verimleri %98,9 ve %92,2 olurken, Fenton-benzeri sistemin renk ve KOİ verimleri %64,6 ve %43,2'de kalmıştır. Fenton benzeri sistem, pH ve sıcaklık değerleri artırılarak daha etkin hale getirilmiştir. pH=3'te, sıcaklık 20°C'ye çıkarıldığında renk ve KOİ verimleri %99,6 ve %80,7'ye çıkmıştır. 15°C sıcaklıkta, pH değeri 3'den 4'e yükseltildiğinde ise bu verimler %98,9 ve %76,4'e çıkmıştır. Optimum Fe⁺²/Fe⁺³ ve H₂O₂ dozlarında pH=3'te ve 50°C sıcaklıkta Fenton sistemde %99'un üzerinde renk ve KOİ giderimi elde edilirken, Fenton-benzeri sistemde %96'nın üzerinde renk ve KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Sonuç olarak Fenton oksidasyonunun geniş bir pH ve sıcaklık aralığında etkili arıtma verimlerine sahip olurken, Fenton-benzeri oksidasyonun yalnızca belli pH ve sıcaklık değerlerinde etkili hale geldiği görülmüştür.

Bu sonuçların paralelinde azo bir boyar madde olan RY15'in yalnızca Fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliği incelenmiştir. 2,63 mM Fe⁺², 39,96 mM H₂O₂ dozlarında

pH=3'te ve 15°C sıcaklıkta %98,7 ve %93,3 renk ve KOİ giderme verimleri elde edilmiştir.

Fenton oksidasyonu sonrası yapılan nötralizasyon işlemi ile demir bileşikleri ortamdan uzaklaştırılarak KOİ testine girişim yapması engellenmektedir. Dolayısıyla nötralizasyon işlemi ile KOİ giderme verimi artırılmaktadır. Ancak nötralizasyon yapılmadan da boyar maddelerin renk giderme verimlerinin yüksek olduğu görülmüştür. Bu nedenle yine azo bir boyar madde olan DY9'un Fenton oksidasyonu ile arıtılmasında oksidasyon sonrası nötralizasyon işlemi yapılmadan boyanın absorbans değerleri ölçülmüştür. DY9'un Fenton oksidasyonu ile arıtılmasına H₂O₂ dozu (1,96, 4,9, 9,8 mM), Fe⁺² dozu (0,5, 2, 3 mM) ve pH (2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5)'nin etkisi incelenmiş ve optimum sistem şartları olan 2 mM Fe⁺², 1,96 H₂O₂ dozlarında pH=4-4,5 arasında, 60 dakikalık reaksiyon süresinde, görünür renkte %99,6, TOK değerinde %15-37 arası, KOİ'de %68-87 arası (nötralizasyon yapıldığında bu değer %2-5 arasında artmaktadır) verim elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında homojen İOP içinde önemli bir yer tutan ultrases ile iki azo boyar madde DY9 ve RR141'in parçalanması incelenmiştir. 30 dakikalık reaksiyon süresinde boyar maddeler düşük 20 kHz ve yüksek frekans (577, 861 ve 1145 kHz) ultrasonik parçalanmaları incelendiğinde DY9'un birinci derece hız sabitleri sırasıyla 0,0010, 0,0088, 0,0058 ve 0,0080 dak⁻¹ olurken (verimler %3,2, %22,4, %15,8 ve %21), RR141'in birinci derece hız sabitleri sırasıyla 0, 0,0191, 0,0221 ve 0,0226 dak⁻¹ olarak belirlenmiştir (verimler %0, %45,9, %48,7, %49,5). 20 kHz ultrasonik frekans boyar maddelerin parçalanması üzerinde etkili görülmezken, yüksek frekansta artan frekans ile parçalanma DY9 için azalmış, RR141 için çok değişmemiştir. Bu nedenle optimum frekans DY9 için 577 ve RR141 için 861 kHz seçilmiştir.

Yüksek frekansta RR141 boyar maddesi DY9'dan daha kolay parçalanmaktadır ancak yine de ultrasesin tek başına kullanımı etkili görülmemektedir. DY9 ve RR141 boyar maddelerinin ultrasonik parçalanma verimlerini artırmak için tüm frekanslarda ortama CCl₄ (500, 1000, 2000 µM) ilave edilmiştir. CCl₄, DY9'un 577, 861 ve 1145 yüksek

frekans ultrasonik parçalanma hızlarını 17 ile 146 kat arasında artırmıştır. DY9'un 577 kHz ultrasonik parçalanmasında ortama ilave edilen CCl_4 belirli bir optimuma kadar (1000 μM) parçalanma verimini artırmıştır. Bu durumda reaksiyon hızı yaklaşık 118 kat artarak, 406 nm'de renk giderme verimi %22,4'ten %72,4'e çıkmıştır. Ancak DY9'un 20 kHz ultrasonik parçalanma hızı, 2000 μM CCl_4 varlığında yaklaşık 463 kat artmıştır. Renk giderme verimi de %3,2'den %62,9'a yükselmiştir.

RR141 boyar maddesinin 20 ve 861 kHz ultrasonik parçalanmasına CCl_4 etkisini incelemek için 500, 1000 ve 2000 μM CCl_4 varlığında deneyler gerçekleştirilmiştir. RR141 20 kHz ışığa ile parçalanmazken, ortama 500, 1000 ve 2000 μM CCl_4 ilave edildiğinde birinci derece hız katsayıları sırası ile 0,2987, 0,1924 ve 0,1297 dak^{-1} olmuştur. Yalnız 20 kHz ışığa ile absorbans değeri azalmayan RR141'in görünür renkteki (544 nm) absorbans değerleri CCl_4 varlığında sırasıyla %12, %44,9 ve %70,4 oranında azalmıştır. Ortamda hiç CCl_4 'ün olmadığı durumda RR141'in 0,0221 dak^{-1} olan parçalanma hızı, CCl_4 ilavesi 861 kHz ultrasonik ışığa altında sırayla $k_{500}=0,1263$, $k_{1000}=0,1081$, $k_{2000}=0,1342$ dak^{-1} 'e yükselmiştir. Renk giderme verimi ise %48,7'den sırasıyla %83,1, %97 ve %100'e çıkmıştır. 2000 μM CCl_4 varlığında 861 kHz ultrasonik ışığa ile 25. dakikada RR141 tamamen renksizleştirilmiştir.

Özellikle 20 kHz ultrasonik ışığa hem DY9 hem de RR141 üzerinde çok etkili olmadığı için ortama TiO_2 ve bakır partikülleri ilave edilerek reaksiyon hızlandırılmaya çalışılmıştır. DY9'un 20 kHz ultrasonik ışığına 0,1, 0,5 ve 1 gL^{-1} dozlarında TiO_2 ilave edildiğinde renk giderme verimi %3,2'den %95,2'ye çıkmıştır. Benzer şekilde 20 kHz ultrasonik ışığa ile parçalanamayan RR141 1 gL^{-1} TiO_2 varlığında 15. dakikada tamamen renksizleşmiştir.

20 kHz ultrasonik ortama 1, 2, 3 gL^{-1} dozlarında bakır partikülleri ilave edildiğinde DY9'un renk giderme verimi %3,2'den %38,6, %45,6 ve %56,5'e yükselmiştir. Benzer şekilde 3 gL^{-1} bakır partikülleri varlığında RR141'in ise parçalanabilirliği %11,2'ye çıkmıştır.

Suda yüksek çözünürlüğe sahip DY9 ve RR141 boyar maddelerinin ultrasonik parçalanma mekanizmalarını belirlemek için deneyler t-butanol varlığında gerçekleştirilmiştir. T-butanol yüksek buhar basıncı nedeniyle kabarcık-sıvı ara yüzeyine geçerek orada •OH radikalleri için yarışmaktadır. Bu amaçla 1/10, 1/20 ve 1/50 t-butanol/boya oranlarındaki karışımlar düşük ve yüksek frekanslarda ışınlanmaya tabi tutulmuştur.

T-butanol konsantrasyonunun artması ile tüm frekans değerlerinde DY9'un parçalanması azalmıştır. 577 kHz'de yalnız DY9'un parçalanma hızı 0,0088 dak⁻¹'den, sırasıyla 1/10, 1/20 ve 1/50 t-butanol/boya oranlarında 0,0060, 0,0058 ve 0,0037 dak⁻¹'e düşmüştür. Yani DY9'un parçalanabilirliği yarı yarıya azalmıştır. Bu durum boyanın bir kısmının gaz-sıvı ara yüzeyde parçalandığını göstermektedir. 20 kHz'de ise zaten çok yavaş parçalanan DY9, ortama t-butanol ilave edildiğinde tamamen parçalanamaz hale gelmiştir.

RR141'in 20 kHz ve 861 kHz ultrasonik parçalanmasına t-butanol etkisi incelendiğinde, 20 kHz'de ortama t-butanol ilavesi zaten hiç parçalanmayan RR141'i etkilememiştir. 861 kHz'de ise RR141'in tek başına parçalanma hız sabiti 0,0221 dak⁻¹'den, 1/10, 1/20 ve 1/50 t-butanol/boya oranlarında sırasıyla 0,0132, 0,0080, 0,0030 dak⁻¹'e düşmüştür. Boyanın parçalanabilirliği yaklaşık 8 kat azalmıştır. Bu durum RR141'in parçalanma mekanizmasının çoğunlukla kabarcık-sıvı ara yüzeyde gerçekleştiğini göstermektedir.

Çalışmanın son aşamasında ise azo boya DY9 ve azin boya AB2'nin homojen ve heterojen İOP ile karşılaştırılmalı oksidasyonu incelenmiştir. Öncelikle DY9'un homojen sonokatalitik (US, US/Fe⁺², US/Fe⁺²/H₂O₂), heterojen sonokatalitik (US/TiO₂, US/ZnO) ortamlarında 20 kHz ultrases cihazı ile parçalanabilirliği incelenmiştir. Ardından homojen fotokatalitik (UV, UV/Fe⁺², UV/Fe⁺²/H₂O₂) ve heterojen fotokatalitik (UV/TiO₂, UV/ZnO) ortamda 254 nm UV ışık kaynağı ile parçalanabilirliği incelenmiştir. Ortama ilave edilen 2 mM Fe⁺² hem US hem de UV reaksiyonun hızını yaklaşık sekiz kat artırmıştır. Ancak US/Fe⁺² sisteme ilave edilen H₂O₂ reaksiyon hızını artırırken, UV/Fe⁺² sisteme ilave edilen H₂O₂ reaksiyon hızını

azaltmıştır. 1,96 mM H₂O₂ ilavesi US/Fe⁺² sisteminin hızını artırsa da, US/Fe⁺² sistem 30. dakikadan itibaren, UV/Fe⁺² sistem ise 20. dakikadan itibaren DY9'un rengini tamamen gidermiştir.

DY9'un heterojen sonokatalitik ve fotokatalitik ortamda parçalanması incelemek için US ve UV ortamlara TiO₂, ZnO ve H₂O₂ ilave edilmiştir.

US ortamına ilave edilen ZnO ve TiO₂ ultrasonik parçalanma verimini artırırken, UV ortama ilave edilen TiO₂ oksidasyon hızını düşürmüştür. Bu durumun ortamdaki yoğun TiO₂ partiküllerinin UV ışığının geçirgenliğini azaltmasından ileri geldiği düşünülmektedir. UV ortama ilave edilen ZnO, US ortama ilave edilenden daha fazla parçalanma etkinliği oluşturmuştur. Ultrasesin TiO₂ ile birlikte kullanımı DY9'un parçalanmasını yaklaşık 55 kat hızlandırmıştır.

DY9 için elde edilen parçalanma verimlerini artırmak için US (0,0569 dak⁻¹) ortama UV (0,0602 dak⁻¹) oksidasyonu eklendiğinde, US/UV hibrit oksidasyonun DY9'u parçalama hız sabiti 0,0617 dak⁻¹'e yükselmiştir. DY9'un homojen sonofotokatalitik ortamdaki parçalanabilirliği US/UV/Fe⁺²> US/UV/Fe⁺²/H₂O₂> US/UV> US/UV/H₂O₂ sırasındadır. DY9'un heterojen sonofotokatalitik oksidasyonu ile parçalanabilirliği incelendiğinde US/UV/ZnO/H₂O₂> US/UV/ZnO> US/UV/TiO₂> US/UV> US/UV/H₂O₂> US/UV/TiO₂/H₂O₂ olduğu görülmektedir.

US/ZnO/H₂O₂ sisteme UV eklenmesi ile 0,1786 dak⁻¹ olan DY9'un birinci derece hız sabiti, US/UV/ZnO/H₂O₂ sistemde 0,2092 dak⁻¹'e yükselmiştir. US/UV/ZnO/H₂O₂ sistem DY9'un parçalanmasında en etkili sistem olarak belirlenmiş ve ZnO dozu, H₂O₂ dozu, pH, başlangıç boya konsantrasyonu gibi sistem parametrelerinin oksidasyon verimliliği üzerinde etkisi incelenmiştir. DY9'un parçalanmasına gaz girişi etkisini incelemek için ortama hava, azot ve oksijen gazı verilmiştir. Ortamda hava varlığında azot ve oksijen varlığından daha hızlı parçalanma verimi elde edilmiştir. pH=3, 5, 7, 9 ve 11 değerlerinde DY9'un oksidasyonu incelendiğinde en yüksek parçalanma verimi

nötral pH (6,91)'ye yakın olan 7'de elde edilmiştir. 1 gL⁻¹'den 4 gL⁻¹'e çıkmasıyla parçalanma hızı düşmüş ancak elde edilen absorpsiyon azalması artmıştır. Başlangıç DY9 konsantrasyonunun artması ile de US/UV/ZnO/H₂O₂ oksidasyon verimi azalmıştır. H₂O₂ konsantrasyonu 4,9 mM'ye çıktığında sistemin oksidasyon kapasitesi azalmıştır.

Elde edilen optimum sistem parametrelerinde, doğal pH'de (6,91), 4 gL⁻¹ ZnO dozunda ve 1,96 mM H₂O₂ konsantrasyonunda 120 dakika boyunca 28,75 µM DY9'un US/UV ışınlanması ile 120 dakika sonunda 254 nm, 312 nm ve 406 nm'deki absorpsiyon değerlerinde elde edilen azalma verimleri sırasıyla %40,6, %44,8 ve %84,6 olarak belirlenmiştir. Aynı sürede KOİ'de %32,1 ve TOK değerinde %30,3 azalma verimi elde edilmiştir.

DY9'un banyo çözeltisi hazırlanmış ve elde edilen optimum şartlarda US/UV/ZnO/H₂O₂ oksidasyonu ile arıtılabilirliği incelenmiştir. 120 dakikada 254, 312 ve 406 nm'de meydana gelen azalma verimleri sırasıyla %10,9, %22,8 ve %63,2'ye düşmüştür. Aynı sistemde banyo DY9'un KOİ ve TOK değerinde sırasıyla %16,6 ve %3,1 azalma verimi elde edilmiştir. BOİ₅ değerlerinde yapılan ölçümler ile DY9'un başlangıç BOİ₅ değeri olan 1,2 mgL⁻¹ değeri, US/UV/ZnO/H₂O₂ oksidasyonu ile 7,1 mgL⁻¹'e çıkmıştır. Yani BOİ₅/TOK oranı başlangıçta 0,04 iken, 120 dakika reaksiyon süresi sonunda 0,34'e yükselmiştir. Bu durum boyanın oksidasyon sonrası biyolojik parçalanabilirliğinin arttığını göstermektedir. Banyo DY9 çözeltisi başlangıçta biyolojik olarak parçalanamazken oksidasyon sonrası BOİ₅ değeri 0,6 mgL⁻¹ olmuştur.

Diğer etkili bir sistem olan homojen sonofotokatalitik US/UV/Fe⁺² sistemde DY9'un parçalanması incelenmiş ve 120 dakika sonunda boyar madde tamamen renksizleştirilirken, 254, 312 ve 406 nm'de meydana gelen absorpsiyon azalma verimleri sırasıyla %80,3, %83,5 ve %99 olarak belirlenmiştir. Aynı sistemde DY9'un KOİ'si %71 oranında ve TOK değeri %85,7 oranında azaltılmıştır. Banyo DY9 çözeltisinin US/UV/Fe⁺² sistemde arıtılabilirliği incelendiğinde 120 dakika sonunda 254, 312 ve 406 nm dalgaboylarında elde edilen azalma verimleri sırasıyla %87,8, %90,7 ve %99,6 olarak belirlenmiştir. Boyanın banyo ortamındaki parçalanma verimi sulu

ortamdakinden yüksek olmuştur. Aynı sistemde 120 dakika sonunda banyo DY9'un KOİ'si %62,9 oranında ve TOK değeri %80,9 oranında azaltılmıştır. DY9'un başlangıç ve oksidasyon sonrası ölçülen BOİ₅ değerleri ile BOİ₅/TOK oranları hesaplanmış ve başlangıçta 0,04 olan bu oranın, oksidasyon sonrası 0,67'ye çıktığı görülmüştür. Bu durum US/UV/Fe⁺² sistemde DY9'un oksidasyonu ile elde edilen biyolojik parçalanabilirliğinin US/UV/ZnO/H₂O₂ sistemden daha fazla olduğunu göstermektedir.

Homojen sonofotokatalitik US/UV/Fe⁺² ve heterojen sonofotokatalitik US/UV/ZnO/H₂O₂ sistemde elde edilen bu veriler doğrultusunda Acid Black 2 (AB2) boyar maddesinin her iki sistemde arıtılabilirliği incelenmiştir.

US/UV/Fe⁺² sistemde 120 dakikada AB2'nin görünür dalgaboyu olan 575 nm'de %98 renk giderme verimi elde edilirken, 254 ve 312 nm'de sırasıyla %78,6 ve %87,3 verim elde edilmiştir. AB2'nin banyo ortamında bu verimler biraz düşerek 254, 312 ve 575 nm için sırasıyla %76,7, %87,4 ve %99,9 olmuştur.

AB2 boyar maddesinin US/UV/ZnO/H₂O₂ sistemde 120 dakika oksitlenmesiyle 254, 312 ve 570 nm'de elde edilen absorbans azalma verimleri sırasıyla %51,1, %64,6 ve %78,8 olarak belirlenmiştir. Banyo ortamında AB2'nin parçalanması ile 254, 312 ve 575 nm'de %71,6, %76,1 ve %81,5 azalma verimleri elde edilmiştir. Genel olarak homojen US/UV/Fe⁺² sisteminde boyanın parçalanma hızı heterojen US/UV/ZnO/H₂O₂ sistemden daha fazla olmuştur.

Son olarak tekstil boya kazanı çıkış suyundan ve tekstil atık suyundan alınan numunelerin aynı sistemde parçalanabilirliği incelenmiştir. Boya kazanı çıkış suyunun US/UV/ZnO/H₂O₂ sistemde oksidasyonu ile 120 dakika sonunda 254, 312 ve görünür dalgaboyu olan 545 nm'de sırasıyla %9,3, %20,6 ve %25,1'lik absorbans azalması elde edilmiştir. 120 dakika sonunda KOİ'de yaklaşık %15'lik ve TOK değerinde yaklaşık %11'lik arıtma verimi elde edilmiştir.

Tekstil boya kazanı çıkış suyunun US/UV/Fe⁺² sistemde oksidasyonu ile elde edilen KOİ giderme verimleri oldukça düşük olup %3'lerde kalmıştır. Ayrıca TOK değerinde azalma kaydedilmemiştir. 254, 312 ve 545 nm'deki absorbans azalmaları sırasıyla %23,5, %27,9 ve %35,5 olarak belirlenmiştir.

Tekstil fabrikası çıkış atıksuyunun US/UV/Fe⁺² yöntemi ile oksidasyonu sonrasında 120. dakika içinde yaklaşık %45'lik KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Atıksuyun US/UV/ZnO/H₂O₂ sistemde oksidasyonu ile 254 ve 312 nm'de toplam %27,5 ve %16,1'lik absorbans azalması elde edilmiştir.

Sonuç olarak İOP tekstil boyar maddeleri etkili bir şekilde parçalarken, tekstil boya kazanı ve tekstil atıksuyuna uygulandığı zaman parçalanma verimlerinin düştüğü görülmüştür. Bu yöntemlerin tek başına uygulanmak yerine, atıksu biyolojik arıtıma verilmeden önce uygulanarak biyolojik arıtma sisteminin etkinliğinin artırılabilceği düşünülmektedir. Ayrıca gelecek çalışmalarda yüksek frekans ultrasonik ışınlamanın etkinliği UV ve çeşitli katalizörler varlığında yürütülmesi düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abbasi, M. and Asl, N.R., 2008. Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nanoTiO₂ and H₂O₂. *Journal of Hazardous Materials* 153, 942-947.
- Alaton, İ.A. and Balcıoğlu, I.A., 2001. Photochemical and heterogenous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolsed Reactive Black 5. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 141, 247-254.
- APHA, AWWA and WPCF, 1985. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. Sixteenth Edition, Washington, DC.
- Arslan, İ. and Balcıoğlu, I.A., 1999. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study. *Dyes and Pigments* 43, 95-108.
- Arslan, İ., 2000. *Treatment of Reactive Dye-Bath Effluents by Heterogenous and Homogenous Advanced Oxidation Processes*. Doktora Tezi, Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Arslan, İ., Balcıoğlu, I. A. and Bahnemann, D.W., 2000. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes. *Dyes and Pigments* 47, 207-218.
- Arslan-Alaton, İ. and Gurses, F., 2004. Photo-Fenton-like and photo-fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 165, 165–175.
- Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Tabrizi, S.B. and Molanee, S., 2008. Ultrasonic degradation of Rhodamine B in aqueous solution: Influence of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials* 152 (1), 381-386.
- Bejarano-Perez, N.J. and Suarez-Herrera, M.F., 2007. Sonophotocatalytic degradation of congo red and methyl Orange in the presence of TiO₂ as a catalyst. *Ultrasonics Sonochemistry* 14, 589-595.
- Berberidou, C., Poullos, I., Xekoukoulotakis, N.P. and Mantzavinos, D., 2007. Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental* 74, 63-72.
- Chakrabarti, S. and Dutta, B.K., 2004. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of Hazardous Materials B* 112, 269-278.
- Colour Index, 1971. *Colour Index 3rd Edition*. SDC and AATCC, Volume 1, 2, 3.
- Daneshvar, N., Salari, D. and Khataee, 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162, 317-322.
- El'piner, I.E., 1964. *Ultrasound, Physical Chemical and Biological Effects*. English Edition, 362 p, New York, USA.
- Eren, Z., Acar, F.N., 2006. Effect of Fenton Reagent (FeSO₄/H₂O₂) on degradability of C.I. Reactive Yellow 15. *Coloration Technology* 122, 259-263.
- Ertas, T.T. and Gurol, M.D., 2002. Oxidation of diethylene glycol with ozone and modified Fenton processes. *Chemosphere* 47, 293–301.
- Fongsatitkul, P., Elefsiniotis, P., Yamasmit, A., and Yamasmit, N., 2004. Use of sequencing batch reactors and Fenton's reagent to treat a wastewater from a textile industry. *Biochemical Engineering Journal* 21, 213-220.

- Ge, J. and Qu, J., 2004. Ultrasonic irradiation enhanced degradation of azo dye on MnO_2 . *Applied Catalysis B: Environmental* 47, 133–140.
- Gogate, P.R., 2002. Cavitation: an auxiliary technique in wastewater treatment schemes. *Advances in Environmental Research* 6 (3), 335-358.
- Gogate, P.R. and Pandit, A.B., 2004a. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research* 8, 501-551.
- Gogate, P.R. and Pandit, A.B., 2004b. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research* 8, 553-597.
- Gültekin, I. and İnce N.H., 2006. Degradation of aryl-azo-naphthol dyes by ultrasound, ozone and their combination: Effect of α -substituents. *Ultrasonics Sonochemistry* 13, 208-214.
- Gültekin, I. and İnce, N.H., 2008. Ultrasonic destruction of bisphenol-A: The operating parameters. *Ultrasonics Sonochemistry* 15, 524-529.
- Güneş, Y., 1999. Ozonla oksidasyonun tekstil endüstrisi atıksularının arıtılabilirliğine etkisi. Y. Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Güyer, G.T. and İnce, N.H., 2003. Degradation and toxicity reduction of textile dye stuff by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry* 10, 235-240.
- Güyer, G.T., 2003. Degradability of Synthetic Dyestuff by Acoustic Cavitation: Impacts of System Conditions and Physical/Chemical Agents. Doktora Tezi, Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Hua, I. and Hoffmann, M.R., 1996. Kinetics and Mechanism of the Sonolytic Degradation of CCl_4 : Intermediates and Byproducts. *Environmental Science&Technology* 30, 864-871.
- Iida, Y., Yasui, K., Tuziuti, T. and Sivakumar, M., 2005. Sonochemistry and its dosimetry. *Microchemical Journal* 80, 159-164.
- İnce, N.H., 1999. "Critical" effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. *Water Research* 33, 1080-1084.
- İnce, N.H. and Güyer, G.T., 2004. Impacts of pH and molecular structure on ultrasonic degradation of azo dyes. *Ultrasonics* 42, 591-596.
- İnce, N.H. and Tezcanlı, G., 2001. Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation. *Dyes and Pigments* 49, 145-153.
- İnce, N.H., Tezcanlı, G., Belen, R.K. and Apikyan, İ.G., 2001. Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 29 (3), 167-176.
- Inoue, M., Okada, F., Sakurai, A. and Sakakibara, M., 2006. A new development of dyestuff degradation system using ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry* 13, 313-320.
- Irmak, S., 2000. Fenolik bileşiklerin sulu ortamda foto-Fenton yöntemiyle parçalanmalarının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- İTKİB, 2008. Tekstil sektörünün ihracat performansını yıllık değerlendirme-2007. İTKİB Genel Sekreterliği, AR&GE ve Mevzuat Şubesi.
- Kang, J.W., Hung, H.M., Lin, A. and Hoffmann, M.R., 1999. Sonolytic Destruction of Methyl tert-Butyl Ether by Ultrasonic Irradiation: The role of O_3 , H_2O_2 ,

- Frequency and Power Density. *Environmental Science&Technology* 33, 3199-3205.
- Kang, S.F., Liao, C.H. and Po, S.T., 2000. Decolorization of textile wastewater by photo- fenton oxidation technology. *Chemosphere* 41, 1287-1294.
- Kaur, S. and Singh, V., 2007. Visible light induced sonophotocatalytic degradation of Reactive Red dye 198 using dye sensitized TiO₂. *Ultrasonics Sonochemistry* 14, 531-537.
- Keck, A., Gilbert, E. and Köster, R., 2002. Influence of particles on sonochemical reactions in aqueous solutions. *Ultrasonics* 40, 661-665.
- Kidak, R. and İnce, N.H., 2006. Effects of operating parameters on sonochemical decomposition of phenol. *Journal of Hazardous Materials B137*, 1453-1457.
- Kim, T.H., Park, C., Yang, J. and Kim, S., 2004. Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials B112*, 95-103.
- Kimura, T., Sakamoto, T., Leveque, J.M., Sohmiya, H., Fujita, M., Ikeda, S. and Ando, T., 1996. Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction. *Ultrasonics Sonochemistry* 3, 157-161.
- Klassen, N.V., Marchington, D. and McGowan, H.C.E., 1994. H₂O₂ determination by the I₃⁻ method and by KMnO₄ titration. *Analytical Chemistry* 66, 2921-2925.
- Kritikos, D.E., Xekoukoulotakis, P.N., Psillakis, E. and Mantzavinos, D., 2007. Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation. *Water Research* 41, 2236-2246.
- Kuo, W.G., 1992. Decolorizing dye wastewater with Fenton's Reagent. *Water Research*, 26 (7), 881-886.
- Kusic, H., Koprivanac, N. and Srsan, L., 2006. Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 181, 195-202.
- Liu, H., Li, G., Qu, J. and Liu, H., 2007. Degradation of azo dye Acid Orange 7 in water by Fe⁰/granular activated carbon system in the presence of ultrasound. *Journal of Hazardous Materials* 144, 180-186.
- Lorimer, J.P., Mason, T.J., Plattes, M. and Phull, S.S., 2000. Dye effluent decolourisation using ultrasonically assisted electro-oxidation. *Ultrasonics Sonochemistry* 7, 237-242.
- Lucas, M.S. and Peres, J.A., 2006. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments* 71, 235-243.
- Ma, C.Y., Xu, J.Y. and Liu, X.J., 2006. Decomposition of an azo dye in aqueous solution by combination of ultrasound and visible light. *Ultrasonics* 44, 375-378.
- MacKay, A.A. and Pignatello J.J., 2001. Application of Fenton-based reactions for treating dye wastewaters: Stability of sulfonated azo dyes in the presence of iron (III). *Helvetica Chimica Acta* 84, 2589-2600.
- Maezawa, A., Nakadoi, H., Suzuki, K., Furusawa, T., Suzuki, Y. and Uchida, S., 2007. Treatment of dye wastewater by using photo-catalytic oxidation with sonication. *Ultrasonics Sonochemistry* 14, 615-620.
- Mark, G., Armin, T., Laupert, R., Schuchmann, H.P., Schulz, D., Mues, A. and Sonntag, C., 1998. OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution-Part

- II: Terephthalate and Fricke dosimetry and influence of various conditions on the sonolytic yield. *Ultrasonic Sonochemistry* 5, 41-52.
- Mark, G., Schuchman, M.N., Schuchman, H.P. and von Sonntag, C., 1990. A chemical actinometer for use in connection with UV treatment in drinking-water processing. *Journal of Water SRT-Aqua* 39, 309-313.
- Mason, T.J., 1990. *Chemistry with Ultrasound, Critical Reports on Applied Chemistry* (28), 189 p, Newyork, USA.
- Mason, T.J. and Cordemans, E.D., 1996. Ultrasonic intensification of chemical processing and related operations: A review. *Trans Institue of Chem. Eng.* 74, 511-516.
- Mason T.J, 1999. *Sonochemistry*. Oxford University Press, 92 p, UK.
- Mason, T.J. and Tiehm, A., 2001. *Ultrasound in Environmental Protection, Advances in Sonochemistry* (6), 268 p, The Netherlands.
- Mason, T.J. and Lorimer, J.P., 2002. *Applied Sonochemistry, The Uses of Power Ultrasound in Chemsitry and Processing*, 303 p, UK.
- Meriç, S., Selçuk, H., Gallo, M. and Belgiorno, V., 2005. Decolourisation and detoxifying of Remazol Red dye and its mixture using Fenton's reagent. *Desalination* 173, 239-248.
- Muruganandham, M. and Swaminathan, M., 2004a. Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. *Dyes and Pigments* 63, 315-321.
- Muruganandham, M. and Swaminathan, M., 2004b. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H₂O₂ process. *Dyes and Pigments* 62, 269-275.
- Muruganandham, M., Selvam, K. and Swaminathan, M., 2007. A comparative study of quantum yield and electrical energy per order (E_{Eo}) for advanced oxidative decolourisation of reactive azo dyes by UV light. *Journal of Hazardous Materials* 144, 316-322.
- Neamtu, M., Siminiceanu, I., Yediler, A. and Kettrup A., 2002. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. *Dyes and Pigments* 53, 93-99.
- Neyens, E. and Baeyens, J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* B98, 33-50.
- Nikitenko, S.I., Naour, C.L. and Moisy, P., 2007. Comparative study of sonochemical reactors with different geometry using thermal and chemical probes. *Ultrasonic Sonochemistry* 14, 330-336.
- Ntampegliotis, K., Riga, A., Karayannis, V., Bontozoglou, V. and Papapolymerou, G., 2006. Decolorization kinetics of Procion H-ex1 dyes from textile dyeing using Fenton-like reactions. *Journal of Hazardous Materials* 136, 75-84.
- Okitsu, K., Iwasaki, K., Yobiko, Y., Bandow, H., Nishimura, R. and Maeda, Y., 2005. Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: a new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration of OH radicals and azo dyes. *Ultrasonics Sonochemistry* 12, 255-262.
- Okuno, H., Yim, B., Mizukoshi, Y., Nagata, Y. and Maeda, Y., 2000. Sonolytic degradation of hazardous organic compounds in aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry* 7, 261-264.

- Özen, A.S., Aviyente, V., Güyer, G.T. and İnce, N.H., 2005. Experimental and modeling approach to decolorization of azo dyes by ultrasound: Degradation of the Hydrazone Tautomer. *Journal of Physical Chemistry A*, 3506-3516.
- Perez, M., Torrades, F., Domenech, X. and Peral, J., 2002. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research* 36, 2703-2710.
- Perkowski, J., 2002. Treatment of textile dyeing wastewater by hydrogen peroxide and ferrous ions. *Fibers&Textiles in Eastern Europe* July/September, 78-81.
- Rehorek, A., Tauber, M. and Gübitz, G., 2004. Application of power ultrasound for azo dye degradation. *Ultrasonics Sonochemistry* 11, 177-182.
- Saien, J. and Soleymani, A.R., 2007. Degradation and mineralization of Direct blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study. *Journal of Hazardous Materials* 144, 506-512.
- Shimizu, N., Ogino, C., Dadjour, M.F. and Murata, T., 2007. Sonocatalytic degradation of methylene blue with TiO₂ pellets in water. *Ultrasonics Sonochemistry* 14, 184-190.
- Shu, H.Y., Chang, M.C. and Fan, H.J., 2004. Decolorization of azo dye acid black 1 by the UV/H₂O₂ process and optimization of operating parameters. *Journal of Hazardous Materials B* 113, 201-208.
- Silva, A.M.T., Nouli, E., Carmo-Apolinario, A.C., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., 2007. Sonophotocatalytic/H₂O₂ degradation of phenolic compounds in agro-industrial effluents. *Catalysis Today* 124, 232-239.
- Sivakumar, M. and Pandit, A.B., 2001. Ultrasound enhanced degradation of Rhodamine B: optimization with power density. *Ultrasonics Sonochemistry* 8, 233-240.
- Sivakumar, M., and Pandit, A.B., 2002. Wastewater treatment: a novel energy efficient hydrodynamic cavitation technique. *Ultrasonics Sonochemistry* 9, 123-131.
- Solozhenko, E.G., Soboleva, N.M. and Goncharuk, V.V., 1995. Decolourization of azodye solutions by Fenton's oxidation. *Water Research* 29 (9), 2206-2210.
- Talınlı, İ. and Andersen, G.K., 1992. Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. *Water Research* 26 (1), 107-110.
- Tarr, M.A., 2003. *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants, Environmental and Industrial Applications*. University of New Orleans, USA.
- Tauber, M.M., Gübitz, G.M. and Rehorek, A., 2007. Degradation of azo dyes by oxidative processes-Laccase and ultrasound treatment. *Bioresource Technology* 99 (10), 4213-4220.
- Tezcanlı-Güyer, G. and İnce, N.H., 2004. Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes. *Ultrasonics* 42, 603-609.
- U.S. EPA, 1996. *Best Management Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry*. U.S. Environmental Protection Agency, EPA/625/R-96/004, 128-137.
- Vajnhandl, S. and Le Marechal, A.M. 2005. Ultrasound in textile dyeing and the decolouration/mineralization of textile dyes. *Dyes and Pigments* 65, 89-101.
- Vajnhandl, S. and Le Marechal, A.M., 2007. Case study of the sonochemical decolouration of textile azo dye Reactive Black 5. *Journal of Hazardous Materials* 141, 329-335.
- Velegraki, T., Poullos, I., Charalabaki, M., Kalogerakis, N., Samaras, P. and Mantzavinos, D., 2006. Photocatalytic and sonolytic oxidation of acid orange 7 in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental* 62, 159-168.

- Vinodgopal, K., Peller, J., Makogon, O. and Kamat, P.V., 1998. Ultrasonic mineralization of a reactive textile azo dye, Remazol black B. *Water Research* 32 (12), 3646-3650.
- Voncina, D.B. and Le-Marechal, A.M., 2003. Reactive dye decolorization using combined ultrasound/H₂O₂. *Dyes and Pigments* 59, 173-179.
- Wang, J., Guo, B., Zhang, X., Zhang, Z., Han, J. and Wu, J., 2005. Sonocatalytic degradation of methyl orange in the presence of TiO₂ catalysts and catalytic activity comparison of rutile and anatase. *Ultrasonic Sonochemistry* 12, 331-337.
- Wang, L., Zhu, L., Luo, W., Wu, Y. and Tang, H., 2007a. Drastically enhanced ultrasonic decolorization of methyl orange by adding CCl₄. *Ultrasonics Sonochemistry* 14, 253-258.
- Wang, J., Jiang, Y., Zhang, Z., Zhang, X., Ma, T., Zhang, G., Zhao, G., Zhang, G. and Li, Y., 2007b. Investigation on the sonocatalytic degradation of acid red B in the presence of nanometer TiO₂ catalysts and comparison of catalytic activities of anatase and rutile TiO₂ powders. *Ultrasonics Sonochemistry* 14, 545-551.
- Wang, X., Yao, Z., Wang, J., Guo, W. and Li, G., 2008. Degradation of reactive brilliant red in aqueous solution by ultrasonic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry* 15, 43-48.
- Weast, R.C. and Astle, M.J., 1980-1981. *CRC handbook of chemistry and physics*, 61st, CRC Press, Inc., Florida.
- Whaley, W.M., 1984. Dyes based on safer intermediates. Unpublished paper presented at North Carolina State University Fiber and Polymer Science Seminar Series. North Carolina State University, Raleigh, NC (September).
- Wu, C.H., 2008. Effects of sonication on decolorization of C.I. Reactive Red 198 in UV/ZnO system. *Journal of Hazardous Materials* 153, 1254-1261.
- Xu, X.R., Li, H.B., Wang, W.H. and Gu, J.D., 2004. Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process. *Chemosphere* 57, 595-600.
- Yasar, A., Ahmad, N., Khan, A.A.A., Yousaf, A., 2007. Decolorization of Blue CL-BR dye by AOPs using bleach wastewater as source of H₂O₂, *Journal of Environmental Sciences* 19, 1183-1188.
- Zielinska, B., Grzechulska, J., Grzmił, B. and Morawski, A.W., 2001. Photocatalytic degradation of Reactive Black 5: A comparison between TiO₂-Tytanpol A11 and TiO₂-Degussa P25 photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 35, L1-L7.

EKLER

EK 1. 20 kHz Cole Parmer Ultrases Cihazının Etkin Gücünün Belirlenmesi

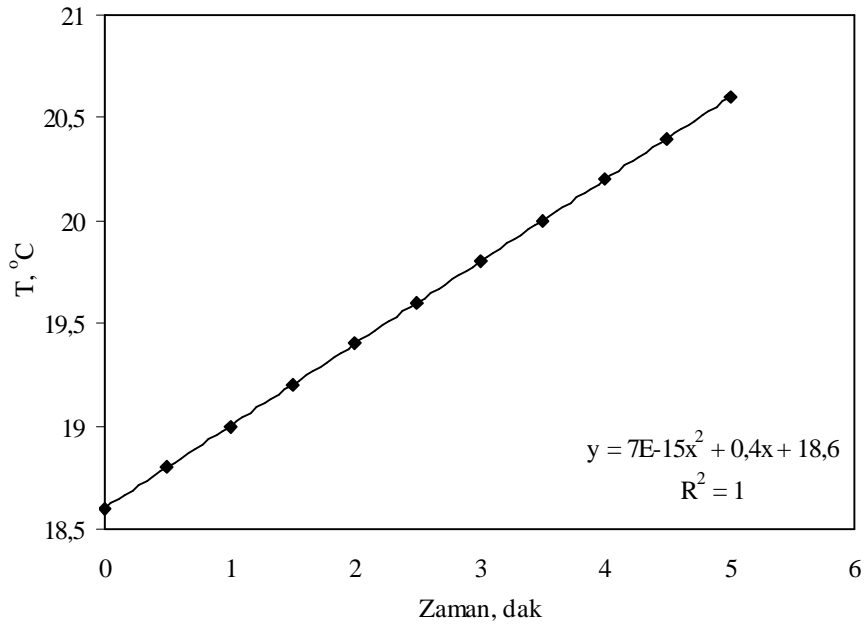
Sonokimyasal sistemlerde, sisteme giren etkin gücün hesaplanması en yüksek kavitsiyonal ürün elde etmek açısından son derece önemlidir. Ultrasonik sistemler elektrik enerjisini mekanik (titreşim) enerjisine dönüştürerek reaksiyon ortamına iletir. Enerjinin bir kısmı ısı enerjisi şeklinde kaybolurken diğer kısmı kavitsiyon üretir fakat kavitsiyonal enerjinin tamamı fiziksel ve kimyasal etkilere sebep olmaz. Enerjinin bir kısmı yansıtılır ve bir kısmı da sesin yeniden salınımında tüketilir. Bu nedenle güç sağlayıcıdan verilen güç ile reaktöre dağıtılan güç arasında ciddi farklar meydana gelir. İda vd., 2005 sonokimyasal etkinliği izlemek için çeşitli yöntemler olduğunu belirlemişlerdir. Ultrasonik transdüktöre giren elektriksel gücü izlemek basit bir parametredir. Hidrofon ile ses basıncını ölçmek de kullanışlı bir yöntemdir. Kimyasal dozimetri (Fricke dozimetri, İodide dozimetri ve terefitalat dozimetri) üretilen •OH radikali üzerinden direk sonokimyasal etkinliği verir (mol J^{-1}). Kalorimetri ise çözeltiliye dağıtılan gücü belirlemek için kullanılır.

Genellikle ultrasonik ışına altındaki bir sıvıya verilen gerçek gücün bulunmasında Kalorimetrik yöntem kullanılır. Saf bir sıvıda bütün mekanik enerjinin absorpsiyon ile ısıya dönüştürüldüğü kabul edilir. Bu metotta reaksiyon ortamının zamana karşı artan sıcaklık değeri ölçülür. Ultrasonik sisteme giren gerçek güç değeri ise t'ye karşılık T verilerinin grafiğe aktarılarak, aşağıdaki eşitlik ile belirlenir (Kimura *et al.* 1996, Mason and Tiehm, 2001, Mason 2002).

$$Güç = \frac{dT}{dt} C_p M \quad (1)$$

burada; C_p suyun ısı kapasitesi ($J g^{-1} ^\circ C^{-1}$), dT/dt sıfır anında sıcaklık artışı ve M reaksiyon ortamındaki toplam su kütlesi (g)'dir. Reaksiyon ortamına giren güç hesaplandıktan sonra hem ultrasonik şiddet ($W cm^{-2}$) hem de ultrasonik yoğunluk ($W mL^{-1}$) hesaplanarak sistemin etkinliği belirlenir.

Deneyleerde kullanılan 20 kHz 750 W gücünde ultrasonik boru tipli daldırmalı cihazın etkin gücünü belirlemek amacı ile musluk suyu ile kalorimetri yapılmıştır. Deney sırasında soğutma uygulanmamış ve 5 dakika boyunca her 30 saniyede sıcaklık artışı kaydedilmiştir. Zamana karşı elde edilen bu sıcaklık değerleri grafiğe aktarılmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. 250 mL musluk suyu ile yapılan kalorimetri deneyinde ultrasonik ışınlama ile meydana gelen sıcaklık artışı.

Sisteme giren gerçek güç ise dT/dt değerinin Eşitlik (1)'de yerine koyulması ile hesaplanmıştır. Burada; $C_p = 4,1822 J g^{-1} ^\circ C^{-1}$ (18-21 $^\circ C$ arasında suyun ortalama ısı kapasitesi, Weast and Astle 1980-1981), $M = 250 g$, $dT/dt = (0,4/60) = 0,0067 ^\circ C sn^{-1}$ olarak alınmıştır. Bu durumda;

$$\text{Güç} = 0,0067 \times 4,1822 \times 250 = 7 \text{ W}$$

$$\text{Güç yoğunluğu} = 7/250 = 0,028 \text{ W mL}^{-1}$$

$$\text{Güç şiddeti} = 7/1,27 = 5,512 \text{ W cm}^{-2} \text{ olarak bulunmuştur.}$$

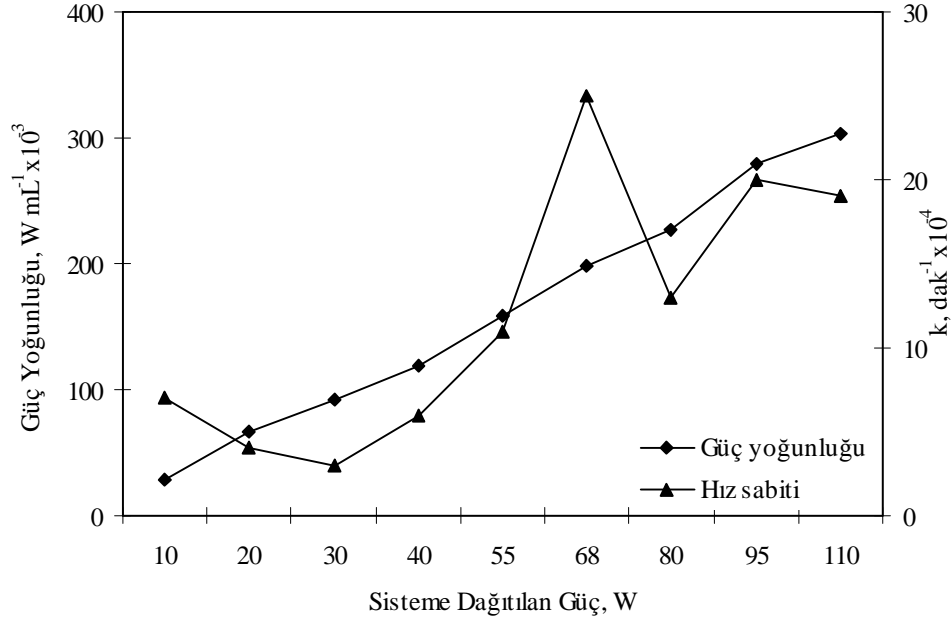
%20 amplitud için hesaplanan bu değerler diğer amplitud yüzdeleri için de hesaplanmış ve Çizelge 1'de gösterilmiştir. Çizelge 1 farklı amplitude yüzdelerinde jeneratörün sisteme dağıttığı güç miktarlarını, kalorimetri ile hesaplanmış sisteme giren gerçek güç ve güç yoğunluğu değerlerini göstermektedir.

Çizelge 1. Çeşitli amplitud yüzdelerinde kalorimetrik yöntemle hesaplanmış, sisteme giren gerçek güç miktarı ve güç yoğunluğu değerleri.

Amplitud Yüzdesi (%)	Sisteme Dağıtılan Güç (W)	Sisteme Giren Gerçek Güç (W)	Güç Yoğunluğu (W mL ⁻¹)	Güç Şiddeti (W cm ⁻²)
20	10	7	0,028	6,195
30	20	16,41	0,066	14,522
40	30	22,99	0,092	20,345
50	40	29,89	0,119	26,451
60	55	39,40	0,158	34,867
70	68	49,42	0,198	43,735
80	80	56,84	0,227	50,301
90	95	70,11	0,280	62,044
99	110	75,64	0,303	66,938

Ayrıca 28,75 µM DY9 çözeltisi 1 saat boyunca çeşitli amplitud yüzdelerinde ultrasonik parçalanması incelenmiş ve parçalanma hızının birinci derece kinetiğe uyduğu belirlenmiştir. Sisteme dağıtılan güç (W), sisteme giren gerçek güç yoğunluğu (W mL⁻¹) ve birinci derece hız sabiti k (dak⁻¹) arasındaki ilişki Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2'den görüleceği gibi boyar maddenin parçalanma hızı ve sisteme giren gerçek güç yoğunluğu

belirli bir amplitud yüzdesine kadar artmıştır (%70). Bu durumda jeneratörün sisteme dağıttığı güç 68 W, sisteme giren gerçek güç 49,42 W ve güç yoğunluğu ise 0,198 W mL⁻¹'dir.



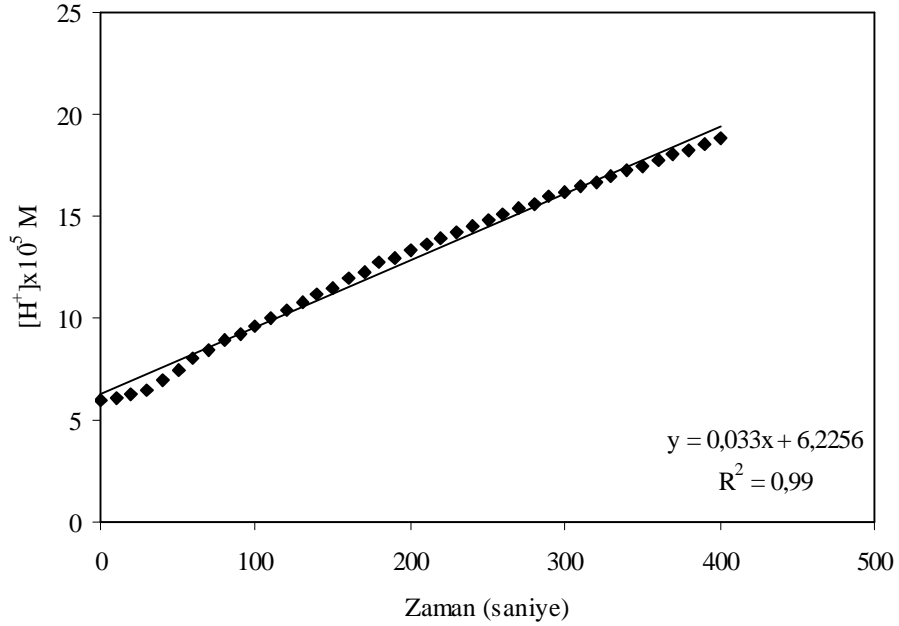
Şekil 2. Farklı amplitud yüzdesinde ultrasonik sistemin güç yoğunluğu ve 28,75 µM DY9'un parçalanma hız sabitleri.

Çalışmada kullanılan diğer 20 kHz Bandelin Sonoplus HD220 ultrases cihazının da aynı yöntemle etkin güç değeri hesaplanmış ve V=80 mL için güç yoğunluğu 0,466 W mL⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Çalışmada kullanılan yüksek frekans Ultraschall ultrases cihazının da kalorimetri yöntemi ile etkin güç değerleri hesaplanmış ve V=250 mL'de 577, 861 ve 1145 kHz frekansları için güç yoğunluğu değerleri sırası ile 0,195, 0,194 ve 0,196 W mL⁻¹ olarak belirlenmiştir.

EK 2. 254 nm UV-C Lambanın Işık Şiddetinin Belirlenmesi

Fotooksidasyon deneylerinde kullanılan UV-C lambanın ışık dozu 0,01 M potasyum peroksidisülfat ve 0,1 M tert butanol içeren peroksidisülfat/tert butanol kimyasal aktinometri ile ölçülmüştür (Mark *et al.* 1990). 254 nm UV lamba ışınması altında bu çözelti sülfürik asit (H^+) oluşturur. Meydana gelen pH değişimi bir pH metre ile ölçülmüştür. Zamana karşı $[H^+]$ iyon ($pH = -\log[H^+]$) değişimi Şekil 1'den görülmektedir.



Şekil 1. Deneysel olarak kullanılan UV lamba (254 nm) ile ışınlanan bir aktinometri çözeltisinde zaman karşı hidrojen iyon konsantrasyonundaki artış.

Oluşan H^+ iyonlarının ürün miktarı (Φ), oluşan H^+ iyonlarının sayısının absorblanan foton sayısına oranı olarak tanımlanır ve aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanır:

$$\Phi(H^+) = \frac{[H^+] N_L V_{tot} 10}{t I_{abs} M} \quad (1)$$

Burada; V_{tot} , çözeltili hacmini (cm^3), M , çözeltilinin ışınlanan yüzey alanını (cm^2), t , ışınlanma zamanı (saniye), I_{abs}/N_L (N_L , Avogadro sayısı) absorblanan akış hızı ($\text{Einsteins m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), Φ için referans değeri 1,8 ve $[\text{H}^+]/t$ Şekil 1'in eğiminden $3,3 \times 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$ 'dir. UV lamba 5,41 cm uzunluğa ve 0,65 cm genişliğe sahip dikdörtgen prizma şeklindedir ve yüzey alanı $14,398 \text{ cm}^2$ 'dir. 10 katsayısı; konsantrasyon, akış hızı ve hacim farklı uzaysal birimlere göre açıklandığı için kullanılmıştır. Bu veriler ile absorblanan akış hızı;

$$\begin{aligned} \frac{I_{abs}}{N_L} &= \frac{3,3 \times 10^{-7} \times 500 \times 10}{1,8 \times 14,398} = 6,37 \times 10^{-5} \text{ Einsteins m}^{-2} \text{ sn}^{-1} \\ &= 30,05 \text{ W m}^{-2} (1 \text{ Einsteins} = 4,72 \times 10^5 \text{ J}) \end{aligned}$$

Gelen foton akış hızı ise;

$$I_{abs} = I_0 (1 - 10^{-\epsilon C l}) \quad (2)$$

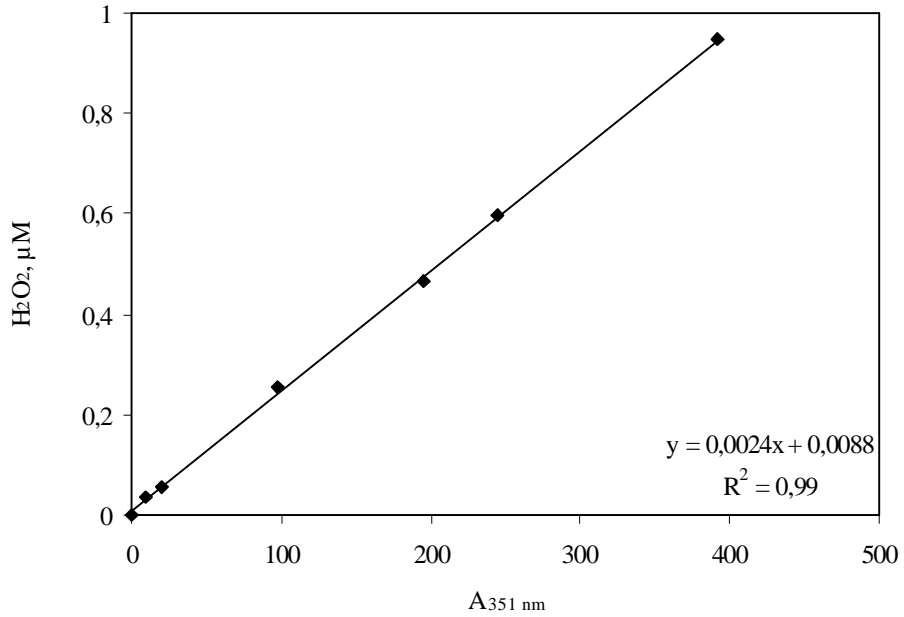
formülünden hesaplanır. Burada ϵ potasyum peroksidisülfatın molar tükenme katsayısı ($20 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), C potasyum peroksidisülfatın molar konsantrasyonu ($0,01 \text{ M}$), l ışığın transfer edildiği hücrenin yol uzunluğudur ($0,65 \text{ cm}$).

$$\begin{aligned} I_0 &= \frac{6,37 \times 10^{-5}}{1 - 10^{-(20 \times 0,01 \times 0,65)}} = 2,46 \times 10^{-4} \text{ Einsteins m}^{-2} \text{ sn}^{-1} \\ &= 116,23 \text{ W m}^{-2} \end{aligned}$$

Sonuç olarak gelen ışığın yaklaşık yüzde %25'i ($30,05/116,23$) aktinometri çözeltisinin içinde absorblanmaktadır.

EK 3. I₃⁻ Metodu ile H₂O₂ Analizi

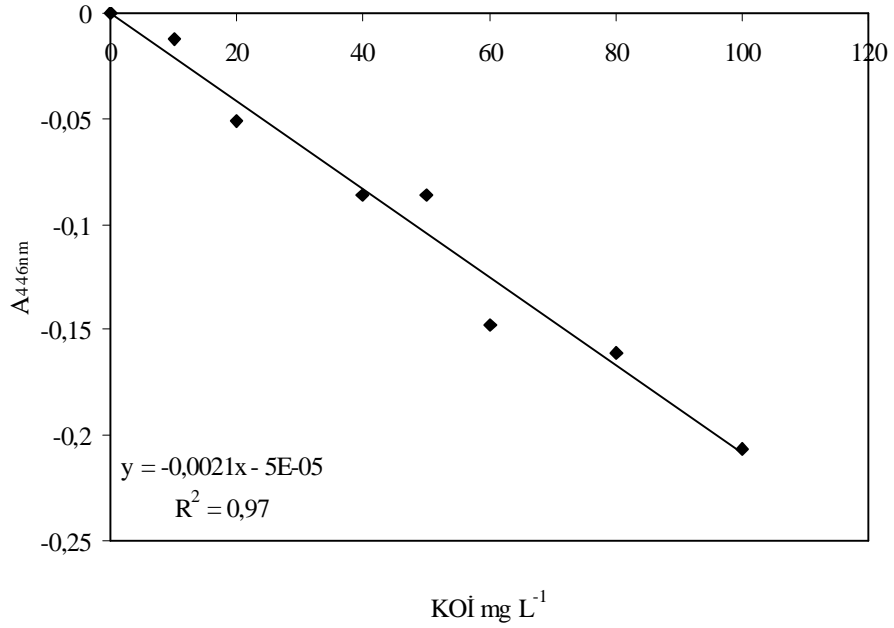
Hidrojen peroksit analizi 351 nm’de absorbans değerine sahip triiyodür (I₃⁻) iyonunu oluşturmak üzere H₂O₂’nin ve iyodür (I⁻) iyonunun reaksiyonuna dayanır. A ve B çözeltileri verilen prosedüre göre hazırlanır (Klassen *et al.* 1994). A çözeltisi 250 mL’de 16,5 g KI, 0,5 g NaOH ve 0,1 g amonyum molibdat tetra hidrat (katalizör) içermektedir. Çözelti amonyum molibdat tetra hidratın çözünmesi için 1 saat karıştırılır ve I⁻’ün oksidasyonunu engellemek için karanlıkta saklanır. B çözeltisi (tampon çözelti) ise 250 mL’de 5 g KHP içermektedir. Analizi yapılacak numuneden alınan 1 mL çözelti üzerine 2,5 mL A ve 2,5 mL B çözeltisi eklenerek 10 mL’ye tamamlanır ve 351 nm’de hazırlanan kalibrasyon eğrisine göre absorbansı ölçülür. Kör için de aynı işlemler uygulanır. Hidrojen peroksit için hazırlanan kalibrasyon eğrisi Şekil 1’de verilmiştir.



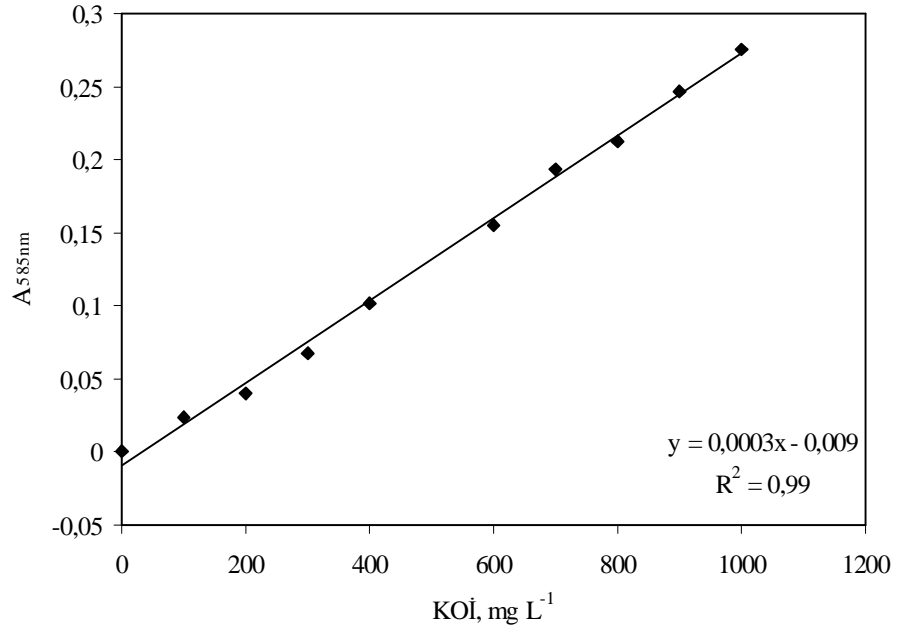
Şekil 1. Hidrojen peroksit kalibrasyon eğrisi.

EK 4. KOİ Analizi

KOİ analizi Standart Metotlarda belirtilen şekilde parçalama ve asit çözeltileri hazırlanarak yapılmıştır (APHA, AWWA, WPCF 1985). Çalışmada kullanılan düşük boyar madde konsantrasyonlarının KOİ değerini analiz etmek yüksek hata payına sahip olduğu için, düşük boyar madde konsantrasyonları için KOİ analizi 446 nm’de ve yüksek boyar madde konsantrasyonları için KOİ analizi 585 nm’de yapılmıştır. 446nm’deki KOİ analizi için kullanılan parçalama çözeltisi 585 nm’de kullanılandan 10 kat daha seyreltik hazırlanmıştır. 446 nm’deki kalibrasyon eğrisi Şekil 1’de ve 585 nm’deki kalibrasyon eğrisi ise Şekil 2’de verilmiştir.



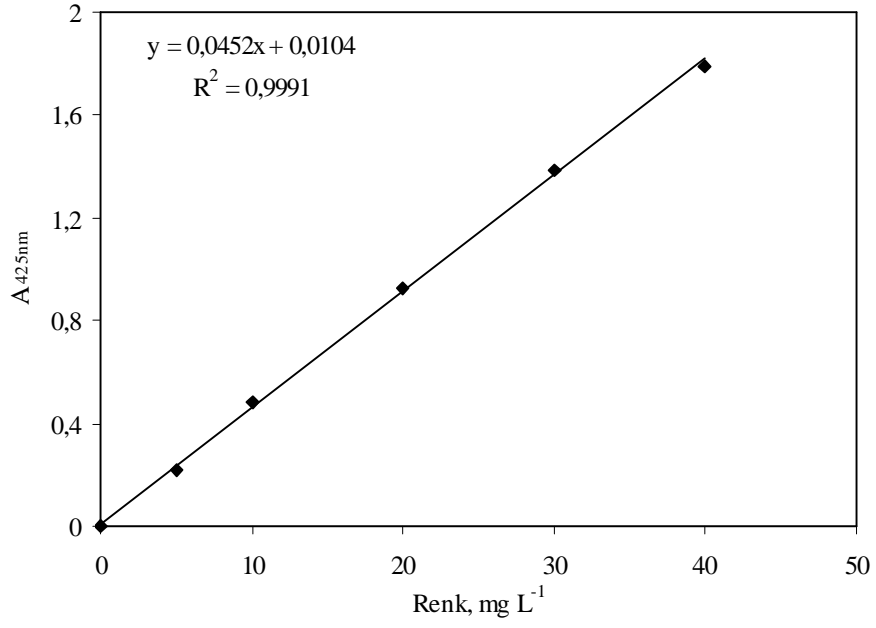
Şekil 1. Düşük KOİ değerleri için kalibrasyon eğrisi.



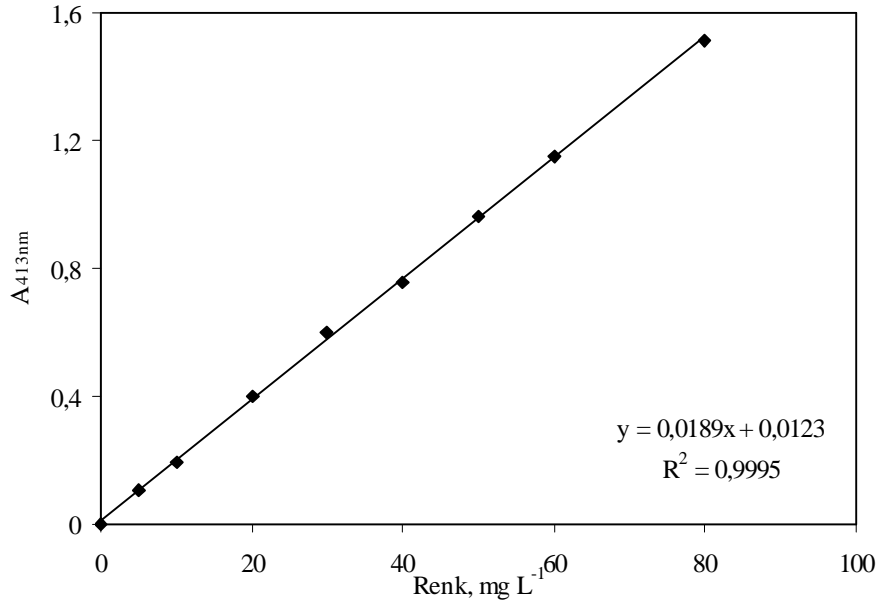
Şekil 2. Yüksek KOİ değerleri için kalibrasyon eğrisi.

BY51 ve RY15 Boyar Maddelerinin Renk Analizi

BY51 için spektrofotometrede hazırlanan kalibrasyon eğrisi Şekil 3'de ve RY15 için spektrofotometrede hazırlanan kalibrasyon eğrisi Şekil 4'de gösterilmiştir.



Şekil 3. BY51 boyar maddesi için kalibrasyon eğrisi



Şekil 4. RY15 boyar maddesi için kalibrasyon eğrisi.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Erzurum'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini çeşitli şehirlerde tamamladıktan sonra, 1994 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimine başladı. 1998 yılında bu bölümden lisans diploması alarak, aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2002 yılında yüksek lisans eğitimini tamamlayarak, aynı anabilim dalında doktora eğitimine başladı. 2003-2009 yılları arasında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmalarını sürdürdü.