



**T.C.**  
**SINOP ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
DİSİPLİNLERARASI ÇEVRE SAĞLIĞI ANABİLİM DALI

EMİNE BALTACI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

2-(4-HİDROKSİFENİL AZO)BENZOİK ASİT  
BOYAR MADDESİNİN  
BOZUNMA KİNETİĞİNİN VE RENK GİDERİMİNİN  
İNCELENMESİ

DANIŞMAN  
DOÇ.DR. YELİZ KARAMAN

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

**DİSİPLİNLERARASI ÇEVRE SAĞLIĞI ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**2-(4-HİDROKSİFENİL AZO)BENZOİK ASİT BOYAR MADDESİNİN BOZUNMA  
KİNETİĞİNİN VE RENK GİDERİMİNİN  
İNCELENMESİ**

**YAZAR  
EMİNE BALTACI**

**DANIŞMAN  
DOÇ. DR. YELİZ KARAMAN**

**SİNOP-2019**

## TEZ KABUL

Emine BALTACI tarafından hazırlanan “2-(4-Hidroksifenilazo)benzoik asit Boyar Maddesinin Bozunma Kinetiğinin ve Renk Gideriminin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, 05.08.2019 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak, jürimiz tarafından **YÜKSEK LİSANS tezi** olarak kabul edilmiştir.

**Başkan** Prof.Dr. Necati MENEK  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi



**Üye** Doç.Dr. Yeliz KARAMAN  
Sinop Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi



**Üye** Dr. Öğretim Üyesi Dilek ŞAHİN  
Sinop Üniversitesi Meslek Yüksekokulu



## ETİK BEYANI

Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Emine BALTACI

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>İ</b>
<b>SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ</b> .....	<b>İV</b>
<b>ŞEKİLLER LİSTESİ</b> .....	<b>VI</b>
<b>TABLolar LİSTESİ</b> .....	<b>İX</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>X</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>Xİ</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>Xii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. ÇALIŞMANIN AMACI.....	3
<b>2. GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>4</b>
2.1. AZO BOYAR MADDELERİN ÖNEMİ.....	4
2.2. AZO BOYAR MADDELERİN SPEKTRUMLARI.....	5
2.3. TEKSTİL ATIK SULARININ ANALİZİ.....	5
2.3.1. <i>Biyolojik Arıtma Yöntemleri</i> .....	6
2.3.2. <i>Fiziksel Arıtma Yöntemleri</i> .....	7
2.3.2.1. Adsorpsiyon .....	7
2.3.2.2. Membran filtrasyonu.....	8
2.3.2.3. Ters ozmos .....	8
2.3.3. <i>Kimyasal Arıtma Yöntemleri</i> .....	9
2.3.4. <i>İleri Oksidasyon Teknolojileri</i> .....	10
2.3.4.1. UV/ Hidrojen Peroksit ( H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) Yöntemi.....	11
2.3.4.2. UV/Ozon (O <sub>3</sub> ) Yöntemi .....	11
2.3.4.3. Fenton Yöntemi.....	12
2.3.4.4. Foto-Fenton Yöntemi .....	13
2.3.4.5. Fotokatalitik Yöntem (UV/Yarı İletken Parçacıklar).....	13
2.3.5. <i>Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler</i> .....	14
2.3.5.1. Fotokatalizörün Boyutu, Yapısı ve Yüzey Alanı .....	14
2.3.5.2. pH.....	14
2.3.5.3. Boyar Maddenin Başlangıç Derişimi .....	15
2.3.5.4. Peroksitin Başlangıç Derişiminin Etkisi .....	15
2.3.5.5. Sodyum Hipoklorit Derişiminin Etkisi .....	17
2.3.5.6. Işık Şiddeti ve Işınlama Süresi .....	17
2.3.6. <i>Azo Boyar Maddelerin Bozunma Kinetiği</i> .....	18

2.3.7. Kaynak Araştırması.....	19
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>24</b>
3.1. MATERYAL.....	24
3.1.1. Çalışmada Kullanılan Azo Boyar Maddesi.....	24
3.1.2. Katalizörler.....	25
3.1.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Tampon Çözelti.....	25
3.1.4. Çözelti Ortamı.....	25
3.1.5. Fotokabin.....	25
3.1.6. UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi.....	26
3.1.7. Kullanılan Diğer Cihazlar.....	26
3.2. YÖNTEM.....	26
3.2.1. Görsel Çalışmalar.....	26
3.2.2. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile Bozunma Çalışmaları.....	27
3.2.3. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV Yöntemi ile Bozunma Çalışmaları.....	27
3.2.4. NaOCl Yöntemi ile Bozunma Çalışmaları.....	27
3.2.5. NaOCl/UV Yöntemi ile Bozunma Çalışmaları.....	28
<b>4. BULGULAR.....</b>	<b>29</b>
4.1. GÖRSEL ÇALIŞMALAR.....	29
4.1.1. HABA'nın Farklı pH'larda Bozunmasının Görsel Olarak İncelenmesi.....	29
4.1.2. HABA'nın H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile Renk Gideriminin Görsel Olarak İncelenmesi.....	30
4.1.3. HABA'nın NaOCl ile Renk Gideriminin Görsel Olarak İncelenmesi.....	30
4.2. HABA ÇÖZELTİLERİNİN UV-GÖRÜNÜR BÖLGE SPEKTRUMLARI.....	32
4.3. HABA'NIN H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> İLE BOZUNMA ÇALIŞMALARI.....	33
4.3.1. pH'nın etkisi.....	33
4.3.2. HABA'nın Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	35
4.3.3. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Derişiminin Etkisi.....	38
4.3.4. Optimum Şartlarda HABA'nın H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Ortamında Bozunma Çalışmaları.....	41
4.3.5. HABA'nın H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV Ortamındaki Bozunma Çalışmaları.....	41
4.3.6. HABA'nın NaOCl Ortamındaki Bozunma Çalışmaları.....	42
4.3.7. HABA'nın NaOCl/UV Ortamındaki Bozunma Çalışmaları.....	50
<b>5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....</b>	<b>61</b>
5.1. GÖRSEL ÇALIŞMALAR.....	61
5.1.1. HABA'nın Farklı pH'larda Elde Edilen Dalga Boyuna Karşı Absorbans Değişimleri.....	61
5.1.2. HABA'nın H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile Bozunmasının Görsel Olarak İncelenmesi.....	61
5.1.3. HABA'nın NaOCl ile Bozunmasının Görsel Olarak İncelenmesi.....	62

5.1.4. HABA'nın Sulu Ortam, pH: 8,0 ve pH:10,0'da Elde Edilen Kalibrasyon Grafikleri.....	62
5.2. HABA'nın H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> İLE BOZUNMA ÇALIŞMALARI .....	64
5.2.1. pH'nın Etkisi .....	64
5.2.2. HABA'nın Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	65
5.2.3. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	66
5.2.4. HABA'nın H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV Ortamındaki Bozunma Çalışmaları .....	67
5.2.5. HABA'nın NaOCl Ortamındaki Bozunma Çalışmaları .....	68
5.2.6. HABA'nın NaOCl/UV Ortamındaki Bozunma Çalışmaları.....	69
<b>7. KAYNAKLAR .....</b>	<b>73</b>
<b>8. ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>77</b>



## SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ

### SEMBOLLER

<b>Abs</b>	: Absorbans
<b>N•</b>	: Azot Radikali
<b>C<sub>0</sub></b>	: Başlangıç Derişimi
<b>ZnO</b>	: Çinko Oksit
<b>dak</b>	: Dakika
<b>FeO</b>	: Demir (II) Oksit
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	: Demir (III) Oksit
<b>g</b>	: Gram
<b>C</b>	: Herhangi Bir t Anındaki Derişim
<b>k</b>	: Hız Sabiti
<b>pH</b>	: Hidrojen İyonu DerişimininEksi Logaritması
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	: Hidrojen Peroksit
<b>H•</b>	: Hidrojen Radikali
<b>•OH</b>	: Hidroksil Radikali
<b>HO<sub>2</sub>•</b>	: Hidroperoksi Radikali
<b>OCl<sup>-</sup></b>	: Hipoklorit İyonu
<b>HOCl</b>	: Hipokloröz Asit
<b>CdS</b>	: Kadmiyum Sülfür
<b>SnO<sub>2</sub></b>	: Kalay Dioksit
<b>CO<sub>2</sub></b>	: Karbondioksit
<b>Cl<sub>2</sub></b>	: Klor
<b>R<sup>2</sup></b>	: Lineer Regresyon Katsayısı
<b>λ<sub>max</sub></b>	: Maksimum Dalga Boyu
<b>M</b>	: Molarite
<b>mL</b>	: Mililitre
<b>nm</b>	: Nanometre
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	: Niyobyum (V) Oksit
<b>O•</b>	: Oksijen Radikali



<b>O<sub>3</sub></b>	: Ozon
<b>KMnO<sub>4</sub></b>	: Potasyum Permanganat
<b>sa</b>	: Saat
<b>°C</b>	: Santigrat Derece
<b>CeO</b>	: Seryum Oksit
<b>SiO<sub>2</sub></b>	: Silisyum Dioksit
<b>NaOCl</b>	: Sodyum Hipoklorit
<b>SrO<sub>2</sub></b>	: Stronsiyum Peroksit
<b>H<sub>2</sub>O</b>	: Su
<b>TiO<sub>2</sub></b>	: Titanyum Dioksit
<b>WO<sub>3</sub></b>	: Tungsten (VI) Oksit
<b>%</b>	: Yüzde
<b>t</b>	: Zaman
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	: Zirkonyum (IV) Oksit

#### **KISALTMALAR**

<b>BOD</b>	: Biyolojik Oksijen Değeri
<b>BR Tamponu</b>	: Britton Robinson Tamponu
<b>2,4-D</b>	: 2,4-Diklorofenoksiasetik Asit
<b>HABA</b>	: 2-(4-Hidroksifenilazo)benzoik Asit
<b>AOP</b>	: İleri Oksidasyon Teknolojileri
<b>COD</b>	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
<b>K-2BP</b>	: Reaktif Brilliant Red
<b>RO16</b>	: Reaktif Orange 16
<b>RR195A</b>	: Reaktif Red 195A
<b>US</b>	: Ultrasonik Etki
<b>UV</b>	: Ultraviyole
<b>UV-Vis</b>	: Ultraviyole-Görünür Bölge
<b>TOK</b>	: Toplam Organik Karbon Miktarı

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Endüstriyel boyar maddeler (Anonim).....	1
Şekil 1.2.	Endüstriyel atık sular (Anonim).....	2
Şekil 3.1.	HABA boyar maddesinin formülü ve yapısal özellikleri.....	24
Şekil 3.2.	Fotokabin.....	25
Şekil 4.1.	HABA için 0,04 M BR tamponu, farklı pH'larda (pH: 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0 ve 11,0) hazırlanan çözeltiler .....	29
Şekil 4.2.	HABA için 0,04 M BR tamponu, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ortamında farklı pH'larda (pH: 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0 ve 11,0) hazırlanan çözeltilerin 80 saat sonundaki renk giderimleri.....	29
Şekil 4.3.	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da 0,0357 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ortamındaki çözeltileri.....	30
Şekil 4.4.	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da 0,0357 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ortamındaki bozunmasının 6 gün sonundaki renk değişimi .....	30
Şekil 4.5.	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu ortamında pH:8,0 ve pH:10,0'da a) NaOCl olmayan ortamdaki çözeltileri, b) NaOCl ilave edildiği andaki çözeltileri.....	31
Şekil 4.6.	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu ve NaOCl ortamında pH:8,0 ve pH:10,0'daki çözeltilerinin 2,5 saat sonundaki renk değişimi .....	31
Şekil 4.7.	5,5x10 <sup>-6</sup> M-2,0x10 <sup>-6</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da elde edilen farklı derişimlerine ait dalga boyuna karşı absorbands değişimleri .....	32
Şekil 4.8.	5,5x10 <sup>-5</sup> M-2,0x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da elde edilen farklı derişimlerine ait dalga boyuna karşı absorbands değişimleri .....	32
Şekil 4.9.	2,0x10 <sup>-4</sup> M-1,0x10 <sup>-4</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da elde edilen farklı derişimlerine ait dalga boyuna karşı absorbands değişimleri.....	33
Şekil 4.10.	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu farklı pH'larda, 0,0357 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ortamında elde edilen zamana karşı C/C <sub>0</sub> değişimleri.....	34
Şekil 4.11.	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu farklı pH'larda, 0,0357 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ortamında on iki günde elde edilen zamana karşı % renk giderimi değişimleri..	34
Şekil 4.12.	Farklı derişimlerdeki HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da 0,0357 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk giderimi değişimleri.....	35
Şekil 4.13.	Farklı derişimlerdeki HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da 0,0357 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ortamında bozunmasına ait zamana karşı C/C <sub>0</sub> değişimleri ....	36
Şekil 4.14.	Farklı derişimlerdeki HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da 0,0357 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ortamında bozunmasına ait zamana karşı ln(C <sub>0</sub> /C) değişimleri.....	37
Şekil 4.15.	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da farklı derişimlerdeki H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk giderimi değişimleri.....	38

<b>Şekil 4.16.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da farklı derişimlerdeki H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ortamında bozunmasına ait zamana karşı C/C <sub>0</sub> değişimleri.....	38
<b>Şekil 4.17.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da farklı derişimlerdeki H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ortamında bozunmasına ait zamana karşı ln(C <sub>0</sub> /C) değişimleri.....	40
<b>Şekil 4.18.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da 0,0357 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ortamında bozunmasına ait bazı absorbans değişimleri .....	41
<b>Şekil 4.19.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da 0,0357 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV ortamında bozunmasına ait bazı absorbans değişimleri.....	42
<b>Şekil 4.20.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın pH:8,0 BR (0,04 M) tamponu 1,55x10 <sup>-3</sup> M NaOCl ortamında belli zaman aralıklarında bozunmasına ait absorbans değişimleri ...	43
<b>Şekil 4.21.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın pH:8,0 BR (0,04 M) tamponu 1,24x10 <sup>-3</sup> M NaOCl ortamında belli zaman aralıklarında bozunmasına ait absorbans değişimleri ...	44
<b>Şekil 4.22.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 1,55x10 <sup>-3</sup> M NaOCl ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk gideriminin değişimi .....	45
<b>Şekil 4.23.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 1,55x10 <sup>-3</sup> M NaOCl ortamında bozunmasına ait zamana karşı C/C <sub>0</sub> değişimi .....	46
<b>Şekil 4.24.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 1,55x10 <sup>-3</sup> M NaOCl ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk gideriminin (aromatik halkaya ait) değişimi.....	46
<b>Şekil 4.25.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 1,24x10 <sup>-3</sup> M NaOCl ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk gideriminin değişimi .....	47
<b>Şekil 4.26.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 1,24x10 <sup>-3</sup> M NaOCl ortamında bozunmasına ait zamana karşı C/C <sub>0</sub> değişimi .....	47
<b>Şekil 4.27.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 1,24x10 <sup>-3</sup> M NaOCl ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk gideriminin (aromatik halkaya ait) değişimi.....	48
<b>Şekil 4.28.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 1,55x10 <sup>-3</sup> M NaOCl ortamında bozunmasına ait zamana karşı ln(C <sub>0</sub> /C) değişimi .....	49
<b>Şekil 4.29.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 1,24x10 <sup>-3</sup> M NaOCl ortamında bozunmasına ait zamana karşı ln(C <sub>0</sub> /C) değişimi .....	49
<b>Şekil 4.30.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 3,11x10 <sup>-3</sup> M NaOCl/UV ortamında belli zaman aralıklarında bozunmasına ait absorbans değişimleri.....	50
<b>Şekil 4.31.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 3,11x10 <sup>-3</sup> M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk gideriminin değişimi .....	51
<b>Şekil 4.32.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 3,11x10 <sup>-3</sup> M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait zamana karşı C/C <sub>0</sub> değişimi .....	52
<b>Şekil 4.33.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 3,11x10 <sup>-3</sup> M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk gideriminin (aromatik halkaya ait) değişimi.....	52
<b>Şekil 4.34.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 3,11x10 <sup>-3</sup> M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait zamana karşı ln(C <sub>0</sub> /C) değişimi .....	53

<b>Şekil 4.35.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA çözeltisinin 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 1,55x10 <sup>-3</sup> M NaOCl/UV ortamında belli zaman aralıklarında bozunmasına ait absorbands değişimleri.....	54
<b>Şekil 4.36.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 1,55x10 <sup>-3</sup> M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk gideriminin değişimi .....	55
<b>Şekil 4.37.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 1,55x10 <sup>-3</sup> M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait zamana karşı C/C <sub>0</sub> değişimi .....	56
<b>Şekil 4.38.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 1,55x10 <sup>-3</sup> M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait zamana karşı ln(C <sub>0</sub> /C) değişimi .....	56
<b>Şekil 4.39.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA çözeltisinin 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 1,24x10 <sup>-3</sup> M NaOCl/UV ortamında belli zaman aralıklarında bozunmasına ait absorbands değişimleri.....	58
<b>Şekil 4.40.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 1,24x10 <sup>-3</sup> M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk gideriminin değişimi .....	58
<b>Şekil 4.41.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 1,24x10 <sup>-3</sup> M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait zamana karşı C/C <sub>0</sub> değişimi .....	59
<b>Şekil4.42.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 1,24x10 <sup>-3</sup> M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait zamana karşı ln(C <sub>0</sub> /C) değişimi .....	59
<b>Şekil 5.1.</b>	3,5 x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu ortamında farklı pH'larda elde edilen dalga boyuna karşı absorbands değişimleri .....	61
<b>Şekil 5.2.</b>	HABA'nın sulu ortamda elde edilen derişime karşı absorbands değişimi .....	62
<b>Şekil 5.3.</b>	HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de elde edilen derişime karşı absorbands değişimi .....	63
<b>Şekil 5.4.</b>	HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da elde edilen derişime karşı absorbands değişimi .....	64
<b>Şekil 5.5.</b>	0,04 M BR tamponu pH:10,0'da 0,0357 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> varlığında farklı HABA derişimlerine karşı hız sabitinin değişimi.....	66
<b>Şekil 5.6.</b>	0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da 3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın farklı H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimlerine karşı hız sabiti değişimi.....	66
<b>Şekil 5.7.</b>	0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de 3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın farklı NaOCl derişimlerine karşı hız sabiti değişimi.....	69
<b>Şekil 5.8.</b>	0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de 3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın NaOCl/UV ortamında farklı NaOCl derişimlerine karşı hız sabiti değişimi.....	71

## TABLolar LİSTESİ

<b>Tablo 4.1.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA çözeltilisinin farklı pH'larda 0,0357 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi ortamında belli zaman aralıklarında elde edilen C/C <sub>0</sub> değerleri.....	35
<b>Tablo 4.2.</b>	Farklı derişimlerdeki HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da 0,0357 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ortamında bozunmasına ait belli zaman aralıklarında elde edilen absorbans değerleri.....	36
<b>Tablo 4.3.</b>	Farklı derişimlerdeki HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da 0,0357 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ortamında bozunmasına ait belli zaman aralıklarında elde edilen C/C <sub>0</sub> değerleri .....	36
<b>Tablo 4.4.</b>	Farklı derişimlerdeki HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da 0,0357 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ortamında elde edilen ln(C <sub>0</sub> /C)-t doğrularına ait eşitlikler ve k değerleri.....	37
<b>Tablo 4.5.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da farklı derişimlerdeki H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ortamında belli zaman aralıklarında elde edilen absorbans değerleri.....	39
<b>Tablo 4.6.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da farklı derişimlerdeki H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ortamında belli zaman aralıklarında elde edilen C/C <sub>0</sub> değerleri.....	39
<b>Tablo 4.7.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA boyar maddesinin 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da farklı derişimlerdeki H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ortamında elde edilen ln(C <sub>0</sub> /C)-t doğrularına ait eşitlikler ve k değerleri.....	40
<b>Tablo 4.8.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA çözeltilisinin 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 1,55x10 <sup>-3</sup> M NaOCl ortamında bozunmasına ait belli zaman aralıklarında elde edilen absorbans, C/C <sub>0</sub> ve % renk giderimi değerleri .....	43
<b>Tablo 4.9.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA çözeltilisinin 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 1,24x10 <sup>-3</sup> M NaOCl ortamında bozunmasına ait belli zaman aralıklarında elde edilen absorbans, C/C <sub>0</sub> ve % renk giderimi değerleri.....	45
<b>Tablo 4.10.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de NaOCl ortamında elde edilen ln(C <sub>0</sub> /C)-t doğrularına ait eşitlikler ve k değerleri .....	48
<b>Tablo 4.11.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA çözeltilisinin 0,04 M BR tamponu pH:8,0'da 3,11x10 <sup>-3</sup> M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait belli zaman aralıklarında elde edilen absorbans, C/C <sub>0</sub> ve % renk giderimi değerleri .....	51
<b>Tablo 4.12.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA boyar maddesinin 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de NaOCl/UV ortamında elde edilen ln(C <sub>0</sub> /C)-t doğrularına ait eşitlik ve k değeri53	
<b>Tablo 4.13.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA çözeltilisinin 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 1,55x10 <sup>-3</sup> M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait belli zaman aralıklarında elde edilen absorbans, C/C <sub>0</sub> ve % renk giderimi değerleri .....	55
<b>Tablo 4.14.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA boyar maddesinin 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de NaOCl/UV ortamında elde edilen ln(C <sub>0</sub> /C)-t doğrularına ait eşitlik ve k değeri57	
<b>Tablo 4.15.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA çözeltilisinin 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de 1,24x10 <sup>-3</sup> M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait belli zaman aralıklarında elde edilen absorbans, C/C <sub>0</sub> ve % renk giderimi değerleri .....	57
<b>Tablo 4.16.</b>	3,5x10 <sup>-5</sup> M HABA boyar maddesinin 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de NaOCl/UV ortamında elde edilen ln(C <sub>0</sub> /C)-t doğrularına ait eşitlik ve k değeri.....	60

## ÖZET

### 2-(4-HİDROKSİFENİL AZO)BENZOİK ASİT BOYAR MADDESİNİN BOZUNMA KİNETİĞİNİN VE RENK GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Tekstil atık suları, genellikle çoğunluğunu azo boyar maddelerin oluşturduğu, önemli miktarda çözünmüş boyalar içermektedir. İleri oksidasyon yöntemleri, yüksek renk giderim verimlerinden dolayı, atık sulardaki boyar madde kirliliklerinin giderilmesinde umut verici bir teknoloji sunmaktadır. Bu çalışmada, 2-(4-Hidroksifenilazo)benzoik asit (HABA) azo boyar maddesinin  $H_2O_2$ ,  $H_2O_2/UV$ ,  $NaOCl$  ve  $NaOCl/UV$  yöntemleri kullanılarak renk giderimi ve bozunma kinetiği incelenmiştir.

UV ışık ile bozunma çalışmaları 254 ve 365 nm dalga boylarında ışımaya yapabilen UV lambalara sahip Spectroline Model CM-10A fotokabin içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bütün deneysel çalışmalar 0,04 M Britton Robinson tamponu (pH:2,0-12,0) ortamında oda sıcaklığında yapılmıştır. Bu amaçla, HABA'nın bozunma kinetiği pH'ya, boyar madde başlangıç derişimine ve  $H_2O_2$  derişimine bağlı olarak araştırılmıştır. Optimum şartlar HABA için  $3,5 \times 10^{-5}$  M ve  $H_2O_2$  için ise  $3,57 \times 10^{-2}$  M olarak belirlenmiştir.

$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın  $H_2O_2$  ortamındaki bozunmasına ait UV-görünür bölge spektrumu incelendiğinde, 399 nm'de  $-N=N-$  azo grubuna ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişi gözlenirken, 262 nm'de ise, aromatik halkadan kaynaklanan  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi gözlenmiştir.

$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın  $NaOCl$  ortamında bozunmasına ait UV-görünür bölge spektrumu incelendiğinde, azo grubuna ve aromatik yapıya ait absorbans piklerinin zamanla azalarak kaybolduğu gözlenmiştir.

$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın  $NaOCl/UV$  ortamında bozunmasına ait UV-görünür bölge spektrumu incelendiğinde, azo grubuna ve aromatik yapıya ait absorbans pikleri zamanla azalmış ve belli bir süre sonra kaybolmuştur.

Elde edilen sonuçlar dikkate alındığında, HABA boyar maddesi için  $NaOCl$  ve  $NaOCl/UV$  yöntemlerinin  $H_2O_2$  ve  $H_2O_2/UV$  yöntemlerine göre renk gideriminde daha etkili yöntemler olduğu sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Azo boyar madde, 2-(4-Hidroksifenilazo)benzoik asit, İleri Oksidasyon Teknikleri, Fotokatalitik Bozunma, Sodyum Hipoklorit

## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF DEGRADATION KINETICS AND COLOR REMOVAL OF 2-(4-HYDROXYPHENYLAZO)BENZOIC ACID DYE

Textile wastewater generally contains a significant amount of dissolved dyes, the majority of which are composed of azo dyes. Advanced oxidation methods offer a promising technology in the removal of dyestuff impurities in wastewater due to their high color removal efficiency. In this study, color removal and degradation kinetics of 2-(4-hydroxyphenylazo)benzoic acid (HABA) azo dye has been investigated by using  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{NaOCl}$  and  $\text{NaOCl}/\text{UV}$  methods.

Degradation studies with UV light were carried out in Spectroline Model CM-10A photoreactor which has UV lamps irradiating at 254 and 365 nm wavelengths. All experimental studies were performed at room temperature in 0.04 M Britton Robinson buffer (pH:2.0-12.0). For this purpose, the degradation kinetics of HABA was investigated depending on pH, initial concentration of dye and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration. Optimum conditions were determined as  $3.5 \times 10^{-5}$  M for HABA and  $3.57 \times 10^{-2}$  M for  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

When UV-Vis spectrum belongs to the degradation of  $3.5 \times 10^{-5}$  M HABA in  $\text{H}_2\text{O}_2$  medium was examined,  $\pi \rightarrow \pi^*$  electronic transition of  $-\text{N} = \text{N}-$  azo group was observed at 399 nm, whereas at 262 nm,  $\pi \rightarrow \pi^*$  transition was observed due to aromatic structure.

When UV-Vis spectrum belongs to the degradation of  $3.5 \times 10^{-5}$  M HABA in  $\text{NaOCl}$  medium was examined, it was observed that absorbance peaks of azo group and aromatic structure decreased and disappeared with time.

When UV-Vis spectrum belongs to the degradation of  $3.5 \times 10^{-5}$  M HABA in  $\text{NaOCl}/\text{UV}$  medium was examined, the absorbance peaks of azo group and aromatic structure decreased with time and disappeared after a certain time.

When the results obtained are taken into consideration, it has been concluded that  $\text{NaOCl}$  and  $\text{NaOCl}/\text{UV}$  methods are more effective methods for color removal compared to  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  methods for HABA dye.

**Keywords:** Azo dye, 2-(4-hydroxyphenylazo)benzoic acid, Advanced Oxidation Techniques, Photocatalytic Degradation, Sodium Hypochlorite.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında, planlama ve yürütme faaliyetlerimde bana yol gösteren, tecrübelerini benimle paylaşan, zaman zaman bırakma noktasına geldiğimde beni cesaretlendiren ve her zaman en büyük eleştirmenim ve desteğim olan sevgili hocam Doç. Dr. Yeliz KARAMAN'a en içten duygularımla saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında her konuda yanımda olan ve bana destek veren SÜBİTAM çalışanlarına, özellikle Beyza SAĞOL'a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini, yardımını ve hoşgörüsünü benden esirgemeyen, hayatımı her alanda kolaylaştıran anne ve babama sonsuz teşekkür ederim.

Emine BALTACI



## 1. GİRİŞ

Boyar maddeler ve pigmentler tekstil endüstrisinde önemli rol oynayan kimyasal maddelerdir (Şekil 1.1.). Bugün tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin sayısı yaklaşık 100,000 civarında olup, yılda  $7 \times 10^5$  tonun üzerinde boyar madde üretilmektedir. Bu boyar maddeler arasında azo boyar maddeleri ticari boyar maddelerin en büyük ve en önemli sınıfını oluşturmaktadır. Azo boyarmaddeleri moleküler yapılarında  $-N=N-$  kromofor grubuna sahip olup, üretilen tüm tekstil boyar maddelerinin %60-70'ini oluşturmaktadır. Boyar maddeler çevresel kirliliğin en önemli kaynağıdır. Tekstil atık suları, genellikle çoğunluğunu azo boyarmaddelerin oluşturduğu, önemli miktarda çözülmüş boyalar içermektedir (Saggioro ve ark., 2011).



**Şekil 1.1.** Endüstriyel boyar maddeler (Anonim)

Tüm dünyada üretilen boyar maddelerin yaklaşık %1-20'si boyama işlemindeki verimsizliğin bir sonucu olarak, tekstil atıkları olarak su kaynaklarına karışmaktadır (Saggioro ve ark., 2011; Chen ve ark., 2006; Zainal ve ark., 2005). Tekstil atık suları koyu renklere ve yüksek kimyasal oksijen ihtiyacına (COD) sahiptir. Bu boyar maddelerin çevreye salınmaları ciddi ekolojik problemlere neden olmaktadır (Behnajady ve ark., 2007).

Azo boyar maddelerinin aerobik şartlarda büyük ölçüde biyolojik olarak bozunmadıkları bilinmektedir ve kararlılıkları moleküler yapılarının karmaşıklığı ile orantılıdır. Bu problemin üstesinden gelmek için, azo boyar maddelerinin anaerobik şartlarda bozunması sağlanabilir, ancak bu durum da tehlikeli ve kanserojen aromatik aminlerin oluşumuna neden olmaktadır (Saggiro ve ark., 2011). Azo boyarmaddesi insan vücuduna alındığı zaman, karaciğer enzimleri ve bağırsak florası tarafından insanlarda kansere neden olan aromatik aminlere parçalanmaktadır (Saggiro ve ark., 2011).

Azo boyar maddeleri ışığa maruz kaldığında rengi solmaya, yıkamaya ve çoğu kimyasal maddeye karşı dirençli olacak şekilde sentezlenmektedir. Sonuç olarak, çöktürme, adsorpsiyon ve biyolojik bozunma gibi geleneksel atık su arıtma yöntemleri etkisiz olmaktadır (Saggiro ve ark., 2011).

Tekstil ve boyar madde endüstriyel atıkları, genellikle fizikokimyasal yöntemlerle muamele edilen çeşitli boyar maddeleri içermektedir. Bu yöntemler, adsorpsiyon, kimyasal çöktürme ve flokülasyon, klor, hidrojen peroksit ve ozonla yükseltgeme, elektroliz, indirgeme, elektrokimyasal arıtma ve iyon çifti ekstraksiyonu gibi yöntemleri içermektedir. Bunlardan bazıları, dozun çok iyi ayarlanmasındaki güçlük, bazıları ise maliyetin yüksek olması ve “ikincil bir kirlilik ortamı” oluşturmaları nedeni ile etkin yöntemler olamamaktadırlar. (Azmi ve ark., 1998). İleri oksidasyon yöntemleri, yüksek renk giderim verimlerinden dolayı, atık sulardaki boyar madde kirliliklerinin giderilmesinde umut verici bir teknoloji sunmaktadır (Chen ve ark., 2006).

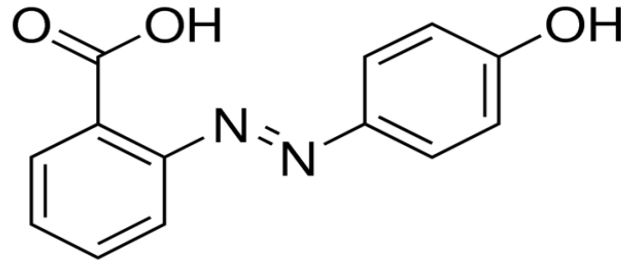


**Şekil1.2.** Endüstriyel atık sular (Anonim)

Son yıllarda sulardaki kirliliklerin giderilmesi amacıyla en etkin alternatif yöntemlerden birinin “fotokataliz” olduğu belirlenmiştir. Bu yöntem, UV ışığı kullanılarak aktif hale getirilmiş bir yarı iletken ile atık sulardaki zararlı maddelerin buldukları ortamda “parçalanarak” zararsız ürünlere (su, karbondioksit, mineral tuzlar) dönüşmesini içermektedir. Bu amaçla özellikle boyar maddelerin oluşturdukları kirliliklerin giderilmesi amacıyla kullanılan yöntemler özetlenerek fotokataliz yönteminin diğer yöntemlerle karşılaştırılması yapılmıştır (Sever, 2011).

### 1.1. Çalışmanın Amacı

Yukarıda da belirtildiği üzere, azo boyar maddeleri birçok alanda kullanım ve uygulamalara sahiptir. Bu nedenlerden dolayı, azo boyar maddeleri üzerine ilgi ve duyarlılık daha da artmaktadır. Bu amaçla Şekil 1.3.’te açık formülü verilen 2-(4-Hidroksifenilazo)benzoik asit (HABA) boyar maddesinin  $H_2O_2$ ,  $H_2O_2/UV$ ,  $NaOCl$  ve  $NaOCl/UV$  yöntemleri ile bozunması ve renk giderimi araştırılmış olup, spektroskopik yöntemlerden yararlanılarak bozunma kinetiği belirlenmeye çalışılmıştır.



**Şekil 1.3.** 2-(4-Hidroksifenilazo)benzoik asit (HABA) boyar maddesinin açık kimyasal yapısı

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Azo Boyar Maddelerin Önemi

Azo boyarmaddeleri,

1. Boya kimyası,
2. İlaç kimyası,
3. Tekstil kimyası,
4. Eser element analizleri,
5. Gıda kimyası,
6. Biyolojik araştırmalar,
7. Metabolik reaksiyonların tanımlanması,

gibi birçok alanda kullanılmaları ve kanser yapıcı özelliklere sahip olmaları nedeniyle, araştırmaya değer görülmüşlerdir (Karaman, 2009).

Azo bileşikleri, yapısında azo  $-N=N-$  grubu içeren alifatik ve aromatik yapıda fonksiyonel gruplar içerirler. Azo bileşikleri içerisinde azo boyar maddeleri, yapısında iki ya da daha fazla sayıda aromatik halkayı birleştiren genellikle konjuge sistemlerden oluşurlar. Diğer boyar maddelerden ayırabilmek için, azo grubu içeren bileşiklere “azo boyar maddeleri” adı verilmektedir. Bununla beraber, bulundukları azo grubu sayısına bağımlı olarak monoazo, diazo ve triazo bileşikleri olarak da adlandırılırlar. Azo grubuna bağlı aromatik yapıdaki gruplara bağlı olarak boyar maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde çok farklı durumlarla karşılaşabilmektedir. Örneğin renkleri farklı olabilmektedir.

Aril- $N=N$ -Aril	Sarı, Oranj
Aril- $N=N$ -Heterosiklik halka	Sarı, Kırmızı
Aril- $N=N$ -Aril- $N=N$ -Aril	Kırmızı, Mavi, Yeşil, Siyah

Bu nedenlerden dolayı, özellikle boyama, tekstil ve analitik amaçlı tayin yöntemlerinde direkt ya da indirekt olarak kullanılmaktadır. Özellikle metal kompleksleri yardımıyla, farklı renk tonlarının eldesi ve eser element analizlerinin yapılmasına da imkan sağlamaktadır (Karaman, 2009).

## 2.2. Azo Boyar Maddelerin Spektrumları

Azo boyar maddelerde bulunan  $-N=N-$  kromofor grubu, boyar maddelerin 400-800 nm arasında görünür bölgede absorpsiyon yapmasına neden olmaktadır. Bu aralıkta absorpsiyon yapan boyar maddeler, absorpladıkları rengin tamamlayıcısı olan renkte görünmektedirler. Bu grupların özelliği, n ve  $\pi$  elektronlarına sahip olmaları nedeniyle geçişlerin düşük enerjiyle gerçekleşebilmesidir.

Azo bileşiklerinin spektroskopik özellikleri yapılarında bulunan absorpsiyondan sorumlu olan  $-N=N-$  grubundan kaynaklanmaktadır. Azo boyar maddeler UV-görünür bölge spektrumlarında, yapılarında bulunan n ve  $\pi$  elektronlarının uyarılmasıyla gerçekleşen  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişlerini göstermektedirler.  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi kısa dalga boylarında,  $n \rightarrow \pi^*$  ise uzun dalga boylarında gözlenir.

Azo boyar maddelerde,  $n \rightarrow \pi^*$  geçişinden kaynaklı, görünür bölgede elde edilen absorpsiyon bantları genelde boyanın rengini belirleyen  $-N=N-$  grubuna ait absorpsiyonu temsil etmektedir (Gup ve ark., 2007; Mitrovic ve ark., 2012).

Daha düşük dalga boylarında gözlenen  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişlerine ait absorpsiyon bantları ise azo boyarmaddenin aromatik kısmına ait absorpsiyonu temsil eder (Muruganandham ve Swaminathan, 2004).

## 2.3. Tekstil Atık Sularının Analizi

Tekstil atık suyunun karmaşık yapısı, analizini ilgi çekici hale getirmektedir. Bununla birlikte, tekstil atıklarının bileşiminin bilinmesi uygun arıtma yönteminin seçilmesi açısından önemlidir. Arıtmanın verimini belirlemek için tekstil atıklarının analizinin yapılması gereklidir. Bu tür analizler, organik madde içeriği ve yapı maddelerinin uzaklaştırılmasının ölçülmesine, aynı zamanda boyar maddelerin ve varsa diğer toksik veya dayanıklı organik bileşiklerin bozunması üzerine odaklanmalıdır. Boya preparatlarının analizi, aktif boya moleküllerinin yanı sıra yan ürünleri de içerdiğinden önemlidir. Ayrıca, işlenmiş atık suyun insan vücuduna ve çevredeki ekosisteme zarar vermediğinden emin olmak için toksisite izlenmelidir (Punzi, 2015).

BOD (atık içerisinde var olan organik maddenin yükseltgenmesi için gerekli oksijen miktarıdır), COD (atık içerisinde var olan organik ve inorganik bileşiklerin kimyasal olarak yükseltgenmesi için gerekli oksijen miktarının bir ölçüsüdür) ve toplam organik karbon miktarı (TOK) gibi ticari analizler organik içeriğin değerlendirilmesi ve uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. Böylece BOD her zaman COD'dan daha düşük

olmaktadır ve oranları suda var olan kirliliklerin biyobozunabilirliğinin bir göstergesidir. Organik içeriğe ek olarak, inorganik iyonlar gibi diğer yapı maddeleri de ölçülmelidir. Boyar maddelerin kumaşa bağlanmasını iyileştirmek için yüksek derişimlerde kullanılan tuzların, özellikle de sodyum klorürün varlığına dikkat edilmelidir. Bundan dolayı da tekstil atık sularında bol miktarda sodyum klorür bulunmaktadır.

Boyar maddelerin bozunmasını değerlendirmek için basit fakat güvenilir bir yöntem ışığı absorplama yeteneklerine dayanmaktadır. UV-görünür absorbans tekstil atığının kalitesinin ve uygulanan arıtma yönteminin performansının değerlendirilmesi için yararlıdır. Boyar maddeler görünür bölgede ışığı absorplarlar fakat bozdukları zaman bu özelliklerini kaybederler. Azo boyar maddeleri özellikle azo bağının parçalanması ile karşılık gelen aromatik aminlere dönüşürler ve aynı zamanda renkleri de kaybolur. Bu aminler, renksiz olmasına rağmen, toksik ve mutajeniktir ve bundan dolayı da bu aromatik aminleri inorganik bileşiklere kadar indirmek gereklidir. Çoğu boyar maddeler ve renk giderimi sonucu ortaya çıkan aromatik aminler aromatik yapılarından dolayı UV bölgede ışığı absorbe edebilirler. Böylece UV absorbansı ölçülerek bu yapıların bozunmasını takip etmek mümkündür. Her boyar madde spesifik bir absorbans spektrumuna sahiptir ve bu özellik sadece bir boyar madde molekülü içeren model sistemler için oldukça faydalıdır (Punzi, 2015).

Diğer taraftan gerçek tekstil atığının bileşimi kullanılan kimyasal maddelere bağlı olarak günden güne değişmektedir. Bundan dolayı, arıtma proseslerinin değerlendirilmesinde basit ve hızlı yöntemlere ihtiyaç vardır.

Bu amaçla aşağıda bazı yöntemler özetlenerek fotokalizinin önemi açıklanmaya çalışılmıştır.

### **2.3.1. Biyolojik Arıtma Yöntemleri**

Biyolojik arıtım yöntemleri atık suların arıtılmasında düşük çevresel etkiye ve diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında, düşük maliyete sahip olmasından dolayı sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Çünkü bu yöntem az miktarda ya da hiçbir kimyasal maddenin eklenmesini gerektirmez, uygun miktarda enerji gereksinimi vardır ve büyük miktarlarda sulu çamur oluşturmaz, (Azmi, 1998; Hakimelahi 2012; Punzi, 2015). Biyolojik işlemler, mikroorganizmaların kirlilikleri büyümeleri için temel olan, karbon ve diğer minerallere dönüştürmelerine ve onları enerji kaynağı olarak kullanma yeteneklerine dayanır. Günümüzde biyolojik arıtım yöntemi tekstil atık suları için en yaygın kullanılan

yöntemlerden biridir. Boyar maddeleri bozan mikroorganizmalar tekstil atık suyunun etkili bir şekilde arıtılması için gereklidir. Bu mikroorganizmaların azoredüktazlar ve oksidazlar gibi enzimlere sahip olmaları gerekir. Azo redüktaz enzimi azo bağınyı parçalayarak aromatik aminleri elde edilebilir hale getirmektedir. Oksidazlar da oluşan aromatik aminleri parçalamak için gerekli olan temel enzimlerdir.

Anaerobik ve aerobik mikroorganizmaların her ikisi de tekstil atık suyunun arıtılmasında yararlı mikroorganizmalardır. Bakteri, mantar ve algleri içeren birçok aerobik ve anerobik mikroorganizma türünde azoredüktaz aktivitesine sahip olan enzimler bulunmuştur. En ilginç oksidazlar, aerobik koşullar altında yaşayan mikroorganizmalarda tanımlanmıştır (Punzi, 2015).

Tek basamaklı anerobik renk giderim yöntemleri, düşük COD giderim verimi ve azo bağınyın biyobozunması sonucu toksik aromatik aminlerin oluşumu gibi sınırlılıklara sahiptir. Bununla birlikte, anaerobik arıtmayı izleyen aerobik işlem COD'yi ve anaerobik sistem atık suyundan toksik maddelerin uzaklaştırılmasını artırmaktadır.

Anaerobik renk giderimi sonrasında uygulanan aerobik bir işlem atık suyun kalitesinin artırılması için gerekli bir işlemdir. Dolayısıyla biyolojik arıtma tekniklerinin tekstil atık sularının giderilmesinde daha etkin kullanılmasına yönelik çalışmalar hız kazanmış ve anaerobik ve/veya aerobik sistemlerin birlikte kullanılmasını içeren sistemler geliştirilmeye başlanmıştır. Burada hedeflenen mekanizma anaerobik sistem ile azo boyar maddelerin çift azo bağınyın kırılması ve parçalanma yan ürünlerinin de aerobik bir sistem tarafından son ürünlere oksitlenerek zararsız formlara dönüştürülmeleridir.

Boyar madde moleküllerinin büyük oranda aromatik yapıda ve kararlı olmalarından dolayı, renk giderimi ve bozunmada ticari biyolojik yöntemler etkisiz olmaktadır (Konstantinou ve Albanis, 2004). Boyarmaddelerin biyobozunmasını zorlaştıran diğer bir etken ise yüksek moleköl ağırlıklarından ötürü hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır.

## **2.3.2. Fiziksel Arıtma Yöntemleri**

### **2.3.2.1. Adsorpsiyon**

Atık sulardaki boyar maddelerin renk giderimi her geçen gün artan bir ilgiye sahiptir. Boyar madde kirliliklerinin uzaklaştırılması için aktif karbon yüzeyine adsorpsiyon, ultrafiltrasyon, ters ozmos, kimyasal ajanlarla koagülasyon, sentetik adsorban reçineler üzerinde iyon değişimi gibi geleneksel fiziksel yöntemler etkili bir biçimde kullanılabilir. Bununla birlikte bu yöntemler organik bileşikleri yok edemedikleri

gibi, onları sudan başka bir faza transfer ederek ikincil bir kirlilik oluşturmaktadırlar (Behnajady ve ark., 2007). Sonuç olarak, adsorplayıcı maddenin yeniden sentezlenmesi ve oluşan katı atıkların tekrar arıtılması gibi pahalı işlemler gerektirmektedir (Konstantinou ve Albanis, 2004).

Atık sulardaki kirliliklerin uzaklaştırılmasında en yaygın kullanılan yöntemlerden biri “adsorpsiyon” olup, adsorban olarak da “aktif karbon” kullanılmaktadır. Boyar maddelerin çoğu çamur üzerine adsorbe olmakta ancak bozunmamaktadır.

Fakat her şeye rağmen, adsorpsiyon yönteminin yine de önemli olduğunu belirtmekte fayda vardır, çünkü adsorbanların rejenerasyon işlemleri sonucunda, adsorpladıkları maddeler yüzeyden alınarak endüstride tekrar kullanım fırsatı yaratılabilmektedir. Böyle bir durumda da adsorban zamanla, adsorpsiyon özelliğini kaybetmekte ve maliyetin artmasına sebep olabilmektedir. Bu ve benzeri nedenlerden dolayı, yukarıda da belirtildiği gibi, bu konuda en etkin alternatif yöntemlerin belirlenerek yeni malzemelerin sentez edilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır (Uğurlar, 2013).

#### **2.3.2.2. Membran filtrasyonu**

Modern fiziksel arıtma yöntemlerinden biri de membran filtrasyonudur. Membran selüloz, asetat gibi malzemelerden yapılmış seçici geçirgen özellikte bir bariyerdir. Çözelti içindeki maddeler, ozmotik basınç, elektriksel itme-çekme kuvvetleri gibi bir itici güç sayesinde membran yüzeyine itilir. Bu maddelerin bazıları membrandan geçebilirken diğerleri çözelti içinde kalırlar, bu sayede ayırma işlemi gerçekleşmiş olur.

Membran prosesleri ile boyalı atık suların giderimleri mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en belirgin üstünlüğü sistemin sıcaklığa, kimyasal çevre salınımlarına ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır.

#### **2.3.2.3. Ters ozmos**

Ters ozmos prosesi ise, derişim farkından ileri gelen ozmotik basınç farkını yenecek bir basıncın dışarıdan sisteme uygulanmasıyla konsantre çözülden saf suyun membrandan süzülmesidir. Ters ozmos ile gözenek çapı 0,001 µm'den küçük olan maddelerin ayrımı sağlanmaktadır. Enerji tüketimi ve basıncın yüksek olmasının yanı sıra maksimum 45°C'de çalışan ters ozmos membran sistemleri ile maddelerin ayrımı gerçekleştirilmektedir. Sonuç olarak, atık suyun yaklaşık %95'i tekrar prosese geri döndürülebilmektedir. Ters ozmos membranların en önemli problemi ise, yüksek sıcaklıklara ve oksidantlara karşı dayanıklılığının sınırlılığıdır (Uğurlar, 2013).



### 2.3.3. Kimyasal Arıtma Yöntemleri

Kimyasal yükseltgeme işlemi; bir kimyasal yükseltgeyici yardımıyla zararlı bileşiklerin, zararsız ya da daha az toksik bileşiklere dönüştürülmesi işlemidir. Yükseltgen olarak ozon ( $O_3$ ), klor ( $Cl_2$ ), hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ) gibi yükseltgeyiciler kullanılmaktadır.

Kimyasal yükseltgeme yöntemleri son yıllarda büyük ilgi çekmektedir. Literatürde, geleneksel oksidasyon, fenton prosesi, ozonlama, ultraviyole-ışınlama (UV-hidrojen peroksit), sonikleme ve ferrat (VI) ile ileri oksidasyon yöntemleri gibi farklı yükseltgeme yöntemleri ile azo boyar maddelerin bozunması üzerine çalışmalar mevcuttur. Sular ve atık sulardaki kirliliklerin uzaklaştırılmasında potasyum permanganat genellikle etkili bir yükseltgeyici ajan olarak kullanılmasına rağmen, temel dezavantajı pahalı olmasıdır.

Fenton prosesi basit ve etkili bir ileri oksidasyon yöntemi olmakla beraber reaksiyon yan ürünleri toksik değildir. Bununla birlikte, atık sulardaki çözünebilir formdaki kirliliklerin uzaklaştırılması için iyi bir yöntem olmasına rağmen, kullanımını sınırlayan önemli dezavantajlara sahiptir. Bunlardan birincisi, fenton işlemi etkili bir arıtma için kuvvetli asidik ortam isteyen pH'ya bağlı bir redoks işlemidir. İkincisi ise, fenton işlemi ile arıtma sonucu, kullanılan demir katalizörü miktarına ve cinsine göre oluşan, önemli miktardaki çamur (ağır metal ve yükseltgenmemiş kirlilikleri içeren) ürün olarak oluşmaktadır.

Ozonlama, UV- $H_2O_2$  ve sonikasyon çevre dostu ve etkili oksidasyon yöntemleridir. Bununla birlikte, atık suların kirliliklerini uzaklaştırılması için yüksek miktarda elektrik enerjisine ihtiyaçları vardır ve böylece işletme maliyeti çok yüksek olmaktadır. Diğer arıtma yöntemleri ile karşılaştırıldığında, kirliliklerin türüne, ve uygulanan akış hızına bağlı olarak bu işlemlerin maliyeti yüksek olmaktadır (Şahinkaya 2017).

Sonikasyon, özellikle kirlenmiş sulardan toksik ve zararlı bileşiklerin uzaklaştırılmasında son yıllarda giderek artan bir ilgi görmüştür. Sonikasyon, sıvı ortama yüksek güçlü ultrasonik ışınlamanın uygulanmasını içeren bir yöntemdir. Doğal sonucu, reaksiyon ortamında akustik kaviteasyon oluşmasıdır. Akustik kaviteasyon, sıvı ortam içinde mikro boyutlu kabarcıkların sonokimyasal oluşumu ve bu kabarcıkların mikrosaniye içinde çökmesidir. Kaviteasyon kabarcıklarının çökmesi sırasında olağanüstü şartlar, 5000 K sıcak bölge ve yaklaşık 1000 bar basınç oluşur. Bu aşırı koşulların bir sonucu olarak, akustik kaviteasyon çözümlerinden kirliliklerin uzaklaştırılması için iki temel mekanizmaya sahiptir:

Bunlardan birincisi, OH•, O•, N• ve H• gibi kuvvetli serbest yükseltgeyici radikallerin oluşması, ikincisi ise, uçucu hidrofobik bileşiklerin kabarcıklarda termal ayrışmasıdır.

Bu nedenle, sonikasyon kirlenmiş sulardan farklı kirliliklerin uzaklaştırılması için fenton, ozonlama ve hidrojen peroksit işlemleri ile birleştirildiğinde yenilikçi bir oksidasyon yöntemi olarak deneyimlenmiştir (Şahinkaya 2017).

#### **2.3.4. İleri Oksidasyon Teknolojileri**

Geleneksel oksidasyon yöntemleri, düşük derişimlerde boyar maddeleri ve kompleks yapıya sahip organik bileşikleri yükseltgeme gücüne sahip olmaları ya da bu maddelerin yükseltgeyici ajanlara karşı ısıya dayanıklı olmaları gibi zorluklara sahiptir. Belirtilen problemleri kolaylaştırmak için ileri oksidasyon teknolojileri (AOP) farklı tekniklerle hidroksil serbest radikalleri (OH•) üretmek için geliştirilmiştir. AOP işlemleri, tekstil atık suyunu arıtmak için ozon (O<sub>3</sub>), hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) UV ışınlama, fenton ve foto-fenton yöntemi gibi yöntemleri içermektedir ( Al-Kdasi ve ark.,2004).

Herhangi bir AOP'nin amacı, geleneksel yükseltgeyicilerle yükseltgenemeyen bileşikleri parçalamak için serbest hidroksil radikalini kuvvetli yükseltgeyici olarak oluşturmak ve kullanmaktır. Bunun yanında yükseltgenme yan ürünlerini de tehlikesiz ve kendiliğinden parçalanabilir biçimlere dönüştürmektir.

Hidroksil radikalleri olağanüstü reaktif türlerdir. Su içerisindeki organik ve inorganik bileşiklerle seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girerek kirlilikleri tamamen uzaklaştırırlar. Bu nedenle, doğal sularda diğer yöntemlerle bozunmaya karşı dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli yükseltgendirler. Hidroksil radikalleri, oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmede daha az seçicidirler ve hız sabitleri O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ya da UV radyasyonu ile karşılaştırıldığında daha büyüktür. Bu yöntemler çoğunlukla "ileri oksidasyon teknolojileri" ya da OH• oluşumu için UV radyasyonu kullanıldığı zaman "UV/Oksidasyon Teknolojileri" olarak bilinmektedir. OH• radikalleri üretimi O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, UV ışını, elektron ışını radyasyonu ve ultrason gibi teknikler birleştirilerek hızlandırılabilir. Bu teknikler içerisinde, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV teknikleri, tekstil atık suyunu yükseltgemek için büyük bir öneme sahiptir.

İleri oksidasyon teknolojilerinin etkinliği; kirliliğin başlangıç derişimi, pH, fotokatalizör miktarı gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi ile ışınlama şartlarına bağlıdır. Yöntemin başlıca avantajları ise, kirleticilerin yüksek hızlarda

oksidasyonu ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi ve yüksek enerji kaynağı kullanılmasıdır (Uğurlar 2013).

Günümüzde kullanılmakta olan ileri oksidasyon teknolojileri arasında; hidrojen peroksit ve ozon gibi yükseltgeyici maddelerin, titanyum dioksit gibi yarı iletkenlerin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı UV/oksidasyon teknolojileri ve demir tuzları ile hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı Fenton prosesi yer almaktadır.

#### **2.3.4.1. UV/ Hidrojen Peroksit ( H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Yöntemi**

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV ışınlanması altında, organik kirlilikler ile reaksiyona giren iki hidroksil radikali (2OH•) oluştururken, tekstil atık suyunun yalnızca hidrojen peroksit ile yükseltgenmesinin asidik ve bazik şartlarda etkisiz olduğu bulunmuştur (Al Kdasi ve ark., 2004). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in UV ışığıyla fotolizi ile OH• oluşumu Eşitlik 2.1.'de verilmektedir.

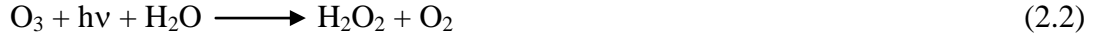


H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV işleminin asidik ortamda (pH:~3,0-4,0) renk değişimi yönünden daha etkili olduğu rapor edilmiştir. Bazik ortamda çok etkili olmayan renk değişikliği, hidrojen peroksitin UV ışınlanması altında hidroksil radikalleri oluşturmak yerine su ve oksijen molekülünü vermek üzere ayrışması gerçeğine dayanır. Bu nedenle OH•'in anlık derişimi beklenenden düşük olmaktadır. Renk değişimi üzerine sıcaklığın önemli bir etkisinin olmadığı da rapor edilmiştir (Galindo ve Kalt, 1998).

#### **2.3.4.2. UV/Ozon (O<sub>3</sub>) Yöntemi**

Çoğu durumda organik bileşiklerin geleneksel ozonlaması ile, organik bileşikler tamamıyla CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya yükseltgenmemektedir. Yükseltgenme sonrası bazı çözeltilerde kalan ara ürünler başlangıç bileşiği kadar ya da daha toksik olabilir. UV ışınması yükseltgenme reaksiyonunu tamamlar (Al Kdasi 2004). UV lambası etkili bir ozon fotolizi için maksimum 254 nm ışık çıkış gücüne sahip olmalıdır. O<sub>3</sub>/UV prosesi, ilgilenilen bileşikler hidroksil radikalleri ile reaksiyonun yanı sıra, UV ışınmasının absorplanması ile bozunduğu zaman daha etkili olmaktadır (Rein, 2001). O<sub>3</sub>/UV işlemi ozon moleküllerini aktive etmek için UV fotonlarını kullanır, böylece su içinde hidroksil radikalleri oluşumunu kolaylaştırır.

Ozonun suda UV ışığıyla fotolizi, OH• oluşturmak üzere UV radyasyonu ya da ozonla reaksiyona giren H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oluşturmaktadır.



O<sub>3</sub>/UV prosesi, boyar maddelerin UV ya da yalnızca ozonlama ile renk giderimi ile karşılaştırıldığında, en etkili yöntemlerden biridir (Al Kdasi ve ark., 2004).

### 2.3.4.3. Fenton Yöntemi

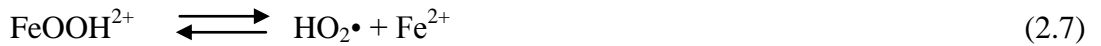
Hidroksil radikalleri üretimine dayanan yükseltgenme prosesleri genel olarak ileri oksidasyon prosesleri olarak adlandırılır. Hidroksil radikali yüksek yükseltgenme potansiyeline (2,80 V) sahiptir ve dakikalar içinde geniş çeşitliliğe sahip kirliliklerin bozunmasını sağlar. Hidroksil radikalleri UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV ve Fe(II) tuzları/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(Fenton ayıraçları) yöntemleri ile üretilebilir. Bu yöntemler arasında fenton prosesi nispeten ucuzdur ve ayıraçları kullanmak kolaydır (Tantak ve Chaudhari, 2006).

Fenton ayıracağı asidik şartlarda, demir (II) iyonunu (Fe<sup>2+</sup>) ferrik iyonuna (Fe<sup>3+</sup>) yükseltirken, eş zamanlı olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'i de hidroksit iyonu (OH<sup>-</sup>) ve hidroksil radikale (OH•) parçalar.

Fenton reaktifi ile OH• radikallerinin üretimi Fe<sup>2+</sup> tuzlarına H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in eklenmesiyle meydana gelir.



Ferrik iyonu hidrojen peroksit varlığında hidroksil radikal oluşumu, zincir reaksiyonu ile Fe<sup>2+</sup> iyonuna dönüşür.



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>2+</sup> karışımı olan Fenton ayıracağı boyar madde atık suyunun renk ve COD uzaklaştırılması için etkilidir. Azo boyar maddesinin renk giderimi moleküldeki konjüge doymamış azo bağının (-N=N-) parçalanması ile ilişkilidir (Tantak ve Chaudhari, 2006). Hidroksil radikalinin yanı sıra, peroksit varlığında fotolize yol açan Fe<sup>3+</sup> ve azo bağları arasındaki oldukça kararlı kompleks, azo bağının parçalanmasında etkili olmuştur. Renk

giderim reaksiyonunu aromatik halka ve diğer kısımların hidroksil radikali tarafından bozunması izlemiştir (Bandara, 1996).

Fenton reaksiyonunun verimi temel olarak  $Fe^{2+}/H_2O_2$  oranındaki  $H_2O_2$  derişimine, pH ve sıcaklığa bağlıdır. Optimum şartlar altında bozunmaya dayanıklı atık sularda tamamen renk giderimi gözlenmiştir.

Fenton yönteminin en büyük dezavantajı etkin çalışma pH aralığının sınırlı olması ve kullanılan demirli katalizörün çöktürülmesi sonucu oluşan arıtma çamurunun yeniden arıtılması gerekliliğidir. Buna bağlı olarak arıtım maliyetinin artması gibi nedenlerden dolayı tek başına uygulanmaz (Uğurlar, 2013).

#### **2.3.4.4. Foto-Fenton Yöntemi**

Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, 300 nm'den daha yüksek dalga boyu değerlerinde UV-görünür bölge ışınlamasıyla büyük ölçüde artırılabilir. UV ışığı varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, Foto-Fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Bu şartlarda  $Fe^{3+}$  komplekslerinin fotolizi ile  $Fe^{2+}$  iyonları yeniden üretilir (Andreozzi ve ark., 1999).



$H_2O_2$ 'in varlığından dolayı Fenton reaksiyon zinciri meydana gelir. Foto-fenton proseslerine dair laboratuvar ölçekli pek çok çalışma yapılmasına rağmen büyük ölçekli endüstriyel uygulamaları hakkındaki veriler çok kısıtlıdır. Fenton proseslerinin etkin pH aralığının dar olması nedeniyle dikkatli pH izlemesi gerektirir ve arıtma çamurunun uzaklaştırılması halen problemdir (Uğurlar, 2013).

#### **2.3.4.5. Fotokatalitik Yöntem (UV/Yarı İletken Parçacıklar)**

Fotokatalitik bozunma, UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında organik kirleticilerin bozunmasında önemli bir yoldur. Atık sularda bulunan zararlı organik maddelerin "fotokataliz" ile yarı iletkenler kullanılarak zararsız ürünlere dönüştürülmesine ilişkin yapılan çalışmaların çoğunda, fotokatalitik aktivitenin sağlanması için UV ışınları kullanılmaktadır. Yarı iletkenlik "Bant Teorisi" ile açıklanır (Riboni, 2013).

### **2.3.5. Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler**

#### **2.3.5.1. Fotokatalizörün Boyutu, Yapısı ve Yüzey Alanı**

Yüzey morfolojisi tanecik boyutu ve toplam yüzey boyutu gibi fotokatalitik bozunma prosesinde dikkate alınması gereken önemli bir faktördür çünkü organik bileşikler ile fotokatalizörün yüzey kaplaması arasında doğrudan bir ilişki vardır. Fotokatalizöre çarpan foton sayısı reaksiyon hızını kontrol eder ve reaksiyon fotokatalizörün yalnızca absorplanmış fazında gerçekleşir.

Fotokatalizörün istenen özelliklerini elde etmek için bir dizi farklı  $TiO_2$  formu sentezlenmiştir. Metil Kırmızısı boyar maddesinin  $TiO_2$  ve  $Cu-TiO_2$  nanokompozitleri ile fotobozunması incelendiğinde, maksimum fotobozunmanın  $Cu-TiO_2$  varlığında olduğu,  $TiO_2$  varlığında ise daha az fotobozunmanın olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni  $TiO_2$ 'in yüzeyinin  $Cu-TiO_2$  yüzeyinden farklı olmasından kaynaklanır.  $Cu-TiO_2$  yüzeyinin pürüzlü ve zikzaklı olması organik moleküllerin katalizör yüzeyine adsorbe olmasına yardım eder. Bu yüzden  $Cu-TiO_2$  saf  $TiO_2$ 'e göre daha iyi fotokatalitik aktivite göstermektedir (Kumar ve Pandey, 2017).

Yapılan çalışmalarda Rose Bengay boyar maddesinin yüzey alanı arttıkça fotobozunmasının da arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni, büyük yüzey alanının küçük yüzey alana sahip maddelere göre, daha büyük sayıda aktif merkez içermesidir (Kumar ve Pandey, 2017).

#### **2.3.5.2. pH**

Boya çözeltilerinin başlangıç pH'sı, çalışma koşullarını optimize etmek için önemli bir parametredir, çünkü tekstil endüstrisindeki renkli atıklar farklı pH değerlerine sahip olabilir. Boyar maddelerin fotokatalitik bozunma reaksiyonları pH'ya bağlı olarak değişmektedir. Reactive Red 195A boyar maddesinin renk giderimi üzerine farklı pH değerlerinin (3,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 11,0 ve 12,0) etkisi incelenmiştir. Çözeltinin pH'sının UV/ $H_2O_2$  arıtma işleminin verimini belirleyeceği bilinmektedir. Bu çalışmada, tüm deneyler tamponlanmamış çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Işınlamanın ilk 30 dakikasında pH:3,0'de renk giderimi %95 iken, pH:6,0'dan 8,0'e çıkıldığında renk giderimi %92'den %94'e çıkmıştır. UV/ $H_2O_2$  renk giderim hızları, pH'nın artmasıyla azalmaktadır. Bazik şartlarda,  $H_2O_2$  hidroksil radikalleri yerine, su ve oksijene ayrışmaktadır. Bu şartlarda hidroksil radikali derişimi azaldığı için, daha yüksek pH değerlerinde azo boyar maddelerin renk giderim hızları azalmaktadır (Sudarjantove ark., 2005).

Reaktif Brilliant Red (K-2BP) azo boyar maddesinin UV/NaClO yöntemi ile bozunması farklı başlangıç pH değerlerinde (pH: 4,0, 6,0, 7,5, 9,0 ve 11,0) 400 mg/L başlangıç boyar madde ve 25 mg/L NaClO derişiminde 20 °C sıcaklıkta UV ışınlama yapılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, K2BP boyar maddesinin sulu çözeltide renk giderimi için asidik ve nötral şartların uygun olduğu anlaşılmıştır. Bunun nedeni, NaClO'nun yükseltgeme kapasitesinin HClO'nun sulu ortamlarda hipoklorit iyonu (OCl<sup>-</sup>) ve proton (H<sup>+</sup>) oluşturarak ayrışması ile ilişkili olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrışma uygun değildir çünkü OCl<sup>-</sup> anyonu ayrışmamış HOCl'ye göre daha düşük yükseltgeyici kapasiteye sahiptir (Zeng ve ark., 2009).



pH değerindeki artış asidin yükseltgeyici kapasitesini düşürerek daha fazla ayrışmasına neden olur. pH değerini düşürmek ise, zıt etki yapar.

#### **2.3.5.3. Boyar Maddenin Başlangıç Derişimi**

Reaktif Orange 16 (RO16) boyar maddesinin bozunma verimi üzerine boyarmaddenin derişiminin etkisi araştırılmıştır. Boyarmaddenin derişiminin artmasıyla boyarmadde renk giderim veriminin de doğrusal olarak azaldığı gözlenmektedir. Yüksek boyarmadde derişimlerinde boyarmaddenin 253,7 nm'deki molar absorpsiyon katsayısının büyük olmasından dolayı, UV ışığının çoğu peroksit yerine boyar madde tarafından absorbe edilmektedir. Bu nedenle boyar madde çözeltisi UV ışığına karşı geçirmez hale gelerek peroksidin fotolizini engellemektedir. Bu durum, uygulama açısından çok önemlidir ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sistemi nispeten seyreltik boya çözeltileri için daha etkili olmaktadır (Mitrovic ve ark., 2012).

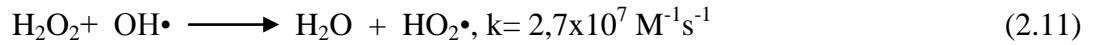
Reaktif Red 195A boyar maddesinin renk giderimi üzerine farklı boyarmadde derişimlerinin etkisi UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Boyar madde derişimi arttıkça 30 dakika içinde renk giderme hızı %100'den %17'ye azalmaktadır. Daha yüksek boyar madde derişimleri UV ışınının absorpsiyonunu artırmaktadır. Bu nedenle peroksitle reaksiyona girecek UV ışığının miktarı azalarak çözeltide hidroksil radikallerinin oluşumunu engellemektedir (Sudarjanto ve ark., 2005).

#### **2.3.5.4. Peroksitin Başlangıç Derişiminin Etkisi**

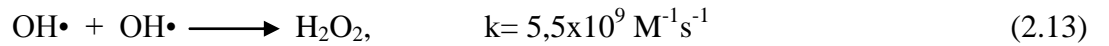
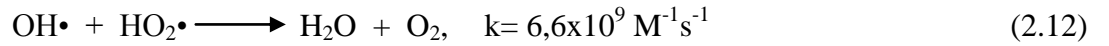
Reaktif Orange 16 boyar maddesinin UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yöntemiyle renk giderimi çalışılmıştır. Hidrojen peroksit derişimi, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> işlemi ile boyanın uzaklaştırılmasının etkinliğini

etkileyen önemli bir parametredir. 254 nm'de ( $18,6-19,6 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'in düşük molar absorpsiyon katsayısı nedeniyle, teorik olarak yeterli  $\text{OH}\cdot$  radikalleri üretmek için  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'in fazlası gerekmektedir. Literatürde pek çok araştırmacı peroksit derişiminin fotoreaksiyon hızını ya artırabileceğini ya da derişime bağılı olarak peroksidin söndürücü hareketinden dolayı engelleyebileceğini rapor etmişlerdir. Bu nedenle reaksiyonda optimum peroksit derişimi sağlanmalıdır (Mitrovic ve ark., 2012).

Reaktif Orange 16 boyar maddesinin renk giderimi üzerine hidrojen peroksit etkisi incelenmiştir. Hidrojen peroksit derişiminin 10 mM'dan 20 mM'a artmasıyla hız sabitinin  $0,142 \text{ dak}^{-1}$ 'den  $0,331 \text{ dak}^{-1}$  değerine arttığı gözlenmektedir. Düşük  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişiminde boyar madde yükseltgenmesi için düşük sayıda hidroksil radikali oluşmaktadır ve bunun sonucu olarak da renk giderim hızı azalmaktadır. Bununla birlikte, artan peroksit derişimi ile reaksiyon 2.10'da verilen hidrojen peroksidin fotoayırışma reaksiyonu ile daha fazla sayıda hidroksil radikali üretilmektedir. Peroksit derişiminin 40 mM'a artırılmasıyla hız sabiti yaklaşık sabit kalmaktadır. 40 mM'ın üzerinde peroksit derişiminde (40-100 mM) hız sabiti  $0,329 \text{ dak}^{-1}$ 'den  $0,18 \text{ dak}^{-1}$  değerine azalmaktadır. Peroksit başlangıç derişimi çok yüksek olduğunda, üretilen  $\text{OH}\cdot$  radikalleri çoğunlukla peroksidin aşırısı ile reaksiyona girerek  $\text{OH}\cdot$  radikallerinden daha az reaktif olan hidroperoksil radikallerini ( $\text{HO}_2\cdot$ ) oluşturmaktadır ve boyar madde renk giderim hızı azalmaktadır (Mitrovic ve ark., 2012).



Üretilen  $\text{OH}\cdot$  radikalleri  $\text{HO}_2\cdot$  ile reaksiyona girebilir ve reaksiyon 2.12'de verildiği gibi su ve oksijen oluşturur ya da reaksiyon 2.13'de verildiği gibi  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'e dimerize olmaktadır. Bu şekilde boyar madde bozunması için mevcut  $\text{OH}\cdot$  derişimi de azalmaktadır.



Reactive Red 195A (RR195A) boyarmaddesinin UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  yöntemiyle renk giderimi çalışılmıştır. Renk giderimi üzerine  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimi etkisini incelemek için farklı peroksit derişimleri (100, 200, 300, 600, 900, 1500 ve 3000 mg/L) eklenmiştir. RR195A boyar maddesinin farklı  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimleri için UV ışınlama zamanına göre renk giderimi değışimi incelenmiştir. Genel olarak, normalleştirilmiş boya derişimi  $C_t/C_0$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve UV varlığında zamanla azalmıştır. RR195A boyar maddesinin  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimine bağılı olarak



renk giderimi incelendiğinde,  $H_2O_2$  başlangıç derişiminin artmasıyla renk gideriminin de arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, başlangıçtaki  $H_2O_2$  derişimi belirli bir değere ulaştığında, ayrışma hızındaki artış küçük olmuştur. Hidroksil radikallerinin oluşumu yetersiz olduğundan, düşük  $H_2O_2$  derişiminde renk giderim hızı yavaş olmuştur. Daha yüksek  $H_2O_2$  derişimlerinde daha fazla  $OH\cdot$  radikalleri oluştuğundan yükseltgenme hızı artmıştır. Bununla birlikte, bu serbest radikaller, boyar madde yerine  $H_2O_2$ 'in fazlasıyla reaksiyona girmeyi tercih etmiştir. Yarışan reaksiyon ürünü olarak hidroperoksi radikalleri ( $HO_2\cdot$ )  $OH\cdot$  radikallerine göre daha az reaktiftir ve RR195A boyar maddesinin renk giderimine katkıda bulunmadığı düşünülmektedir (Sudarjanto ve ark., 2005).

### **2.3.5.5. Sodyum Hipoklorit Derişiminin Etkisi**

Reactive Brilliant Red (K-2BP) boyar maddesinin en iyi şekilde bozunmasını gerçekleştirmek için NaOCl miktarının çok önemli bir faktör olduğu bulunmuştur. Farklı NaOCl miktarları aynı şartlarda kullanılarak renk giderimi araştırılmıştır. Kullanılan NaOCl miktarı arttıkça, K-2BP boyar maddesi için renk giderimi ve COD yüzdelerinin de arttığı gözlenmiştir. Bu durum, NaOCl miktarındaki artışın K-2BP ve yükseltgeyiciler arasındaki çarpışma sıklığını artıracığı gerçeği ile açıklanmaktadır (Zeng ve ark., 2009).

### **2.3.5.6. Işık Şiddeti ve Işınlama Süresi**

Işık şiddeti ve ışınlama zamanı her ikisi de boyar madde bozunmasını etkilemektedir. Düşük ışık şiddetlerinde ( $0-20 \text{ mW/cm}^2$ ), ışık şiddetinin (birinci dereceden) artmasıyla hız doğrusal olarak artarken, ara ışık şiddetlerinde ( $25 \text{ mW/cm}^2$ ) ise hız ışık şiddetinin kareköküne bağlı olmaktadır. Daha yüksek ışık şiddetlerinde hız ışık şiddetinden bağımsızdır, çünkü düşük ışık şiddetinde elektron-boşluk oluşumunu içeren reaksiyonlar baskın olmaktadır ve elektron-boşluk birleşimi ihmal edilmektedir. 2,4-diklorofenoksiasetik asit (2,4-D) için, ışık şiddetinin 100 Lux'den 600 Lux'e artırılmasıyla fotobozunma hızı artar. Birçok çalışmada ışık şiddeti arttıkça boyar maddenin renk gideriminin başlangıç olarak arttığı gösterilmiştir (Kumar ve Pandey, 2017).

RO16 boyar maddesinin renk giderimi üzerine UV-ışık şiddeti etkisi, ışık şiddeti  $730 \mu\text{Wcm}^{-2}$ 'den  $1950 \mu\text{Wcm}^{-2}$  değerine değiştirilerek çalışılmıştır. Görünür hız sabitinin UV ışık şiddetinin artmasıyla doğrusal olarak arttığı izlenmiştir. Daha önceki literatür çalışmalarında da benzer değişimler gözlenmiştir (Haji ve ark., 2011). Metil Turuncusu boyar maddesi için UV ışınlama gücü arttıkça hidroksil radikallerinin  $H_2O_2$ 'den oluşum

hızı (reaksiyon 2.10) artmış bu da boyar maddenin bozunma hızında artışa neden olmuştur. UV ışınması olmadığında yapılan ön testler, çözelti uzun bir süre bırakıldığında, tek başına H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in boyar maddeyi bozmadığını göstermiştir.

### 2.3.6. Azo Boyar Maddelerin Bozunma Kinetiği

Azo boyar maddelerin fotokimyasal renk giderimi ve bozunma prosesine ait eşitlik denklem (2.14)'de verilmektedir (Dhir ve ark., 2012).

$$\% \text{ Renk Giderimi} = ((C_0 - C) / C_0) \times 100 \quad (2.14)$$

C<sub>0</sub> : Başlangıç derişimi,

C : Herhangi bir t anındaki derişim'dir.

Literatürdeki çalışmalar dikkate alındığında, azo boyar maddelerin renk giderim ve bozunma kinetiğinin yalancı birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu görülmektedir ((Mitrovic ve ark., 2012).



$$-\frac{dC}{dt} = k' C_{\text{OH}\cdot} \quad (2.16)$$

k' : Yalancı birinci dereceden hız sabiti,

t : Reaksiyon süresi,

C<sub>OH·</sub> : Hidroksil radikali derişimi,

C : t süresi sonunda ortamda kalan boyar madde derişimi'dir (Mitrovic ve ark., 2012).

Hidroksil radikali derişimi reaksiyon esnasında derhal dengeye ulaşacağından, C<sub>OH·</sub> bir sabit gibi düşünülebilir. Böylelikle bozunma kinetiği sadece boyar madde derişimine bağlı olan birinci dereceden hız kinetiğine uymaktadır (Uğurlar, 2013).

t= 0 anında C=C<sub>0</sub> olacağından, Eşitlik (2.16)'nın her iki tarafının da integrali alınır, Eşitlik (2.17) elde edilir.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = -k_{\text{gözlener}} t \quad (2.17)$$

Bu eşitlikten yararlanarak birinci dereceden reaksiyonlara ait hız sabiti bulunabilir. Zamana (t) karşı  $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$  grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun eğimi k hız sabitini verir (Aleboye ve ark., 2003; Sudarjanto ve ark., 2005; Masoume ve ark., 2016; Beikmohammadi ve ark., 2016).

### 2.3.7. Kaynak Araştırması

Tekstil endüstrisi pek çok ülkede ekonominin temelini oluşturmaktadır. Tekstil endüstrisi yaygınlaştıkça kullanılan boya miktarı ve çeşitleri de artmaktadır (Karataş, 2008).

Çevre kirliliğinin farklı çeşitleri vardır ve en çabuk kirlenen ise sudur. Su tüm kirlilikleri temizlemek için kullanılır. Su kirliliğinin en önemli sebeplerinden birisi boyar madde içeren tekstil atık sularıdır. Tekstil endüstrisinin ne kadar yaygın olduğu ve kullanılan boya miktarları düşünülünce diğer endüstri alanlarına oranla tekstil endüstrisi çok daha fazla kirletici etkiye sahiptir (Karataş, 2008).

Boyalar, çevresel kirliliğin önemli bir kaynağıdır. Tekstil atık suları, çoğu azo boyar madde olan büyük oranda çözünmüş boyalar içerir. Hesaplamalara göre, boya üretiminin yüzde onbeşi boya işlemleri sırasında kaybedilip tekstil akışkanlarına karışan boyalardan oluşur. Yok denecek kadar boya, boyama işlemleri sırasında suya salınır ve gözle görünür ciddi oranda kirliliğe neden olur. Dahası, organik boyalar sudaki ışık geçirgenliğini azaltarak, zehirli mikroorganizmaların miktarını artırır, boyaların doğada bozunma sürecini de geciktirir (Saggiro ve ark., 2011).

Boyaların arasında azo boyar maddeler en yaygın sınıfı oluşturmaktadır. Bu boyalar molekül yapılarında renk verici gruplar içerirler (Saggiro ve ark.,2011). Kromofor denilen renk verici gruplar,yedi farklı sınıftan oluşur.Bunlar, Nitraso, Nitro, Azo, Etilen, Karbonil, Karbon-Azot, Kükürt gruplarıdır (Karataş,2008). Kromofor gruplar -N=N- içeren azo grubu,tekstilde üretilmekte olan boyalar içinde %60-70 oranında yer kaplamaktadır (Saggiro ve ark.,2011).

Azo boyar maddeler aerobik ortamlarda biyolojik olarak parçalanamaz olarak bilinmekte ve molekül yapıları ve oluşturdukları kompleksler oranında kararlılık gösterebilmektedir. Bu problemin üstesinden gelmek için azo boyar maddeler anaerobik ortamlarda bozunmaya uğratılmakta fakat bu durumda toksik ve kanserojen aromatik aminler oluşabilmektedir. İyi bilinen bir durum da azo boyar maddelerin yapısı gereği, insan vücudunda karaciğer enzimleri ve bağırsak florası ile uygun aromatik ürünlere parçalanmakta ve bunlar da kansere neden olmaktadır. Boyalar, yıkama ve pek çok kimyasala karşı dirençli olarak üretilmektedir. Sonuçta, geleneksel atık su arıtma yöntemleri olan çöktürme, yüzeye tutunma ve biyolojik bozunma yöntemleri etkisiz kalmaktadır (Saggiro ve ark.,2011).

Atık sularındaki farklı kimyasallardan olan, alkol ve karboksilik asitler sularındaki oksijenin azalmasına ve bazen tek başlarına bazen de bir araya geldiklerinde biyolojik olarak çözünme olayını olumsuz etkileyebilmektedirler (Hararcı, 2005).

Günümüzde toksik organik atıkların giderimi için bilinen arıtma yöntemleri dışında ileri oksidasyon yöntemleri tercih edilmektedir. İleri oksidasyon yöntemleri, verimli olmaları, seçici olmaları ve geniş bir kullanım alanına sahip olmaları nedeniyle tercih edilmektedir. Bu yöntemlerle biyolojik parçalanmaya dayanıklı ve toksik özellikteki organik maddeler, zararsız formlara dönüştürülebilmektedir (Sözütek ve Erbatır, 2015). İleri oksidasyon yöntemleri ile atık sularda bulunan klorlu bileşikler, pestisitler, boyalar, alkol türevleri, bitki öldürücüler ve deterjanların giderimi sağlanmıştır. Yapılan denemelerde bazı metallerin gideriminde de etkili olunmuştur (Diler, 2010). Bu yöntemle boya molekülündeki aromatik halka kırılır ve kirlilik giderilir. Basit ve kullanışlı bir uygulama şekli vardır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Ortamın pH'sı, boyar maddenin yapısı, boya banyosunun kompozisyonu UV radyasyonunun şiddeti boyar madde giderim hızını etkiler (Karataş, 2008).

Başlangıç oksidant miktarı, pH düzeyi, temas süresi, ışınlanma şartları, ileri oksidasyon yönteminin başarısında etkilidir. Suyun kalitesine göre sistemin uyarlanabilir olması ve kirletici maddelerin hızlıca oksidasyona uğraması yöntemin avantajıdır. Dezavantajı ise, reaktif kimyasal ( $H_2O_2$ ,  $O_3$ ) kullanımının özel önlemler gerektirmesi, yüksek enerji kaynağı ihtiyacı ve işletme maliyetinin yüksek olmasıdır (Diler, 2010).

Günümüzde kullanılan ileri oksidasyon yöntemleri, UV/oksidasyon yöntemleri ve Fenton yöntemidir. UV/oksidasyon yönteminde UV ışığı ile hidrojen peroksit, ozon gibi oksitleyici maddeler ile titanyum dioksit gibi yarı iletken maddeler kullanılır. Fenton yönteminde ise demir tuzları ve hidrojen peroksit birlikte kullanılır (Diler, 2010).

UV lambası ya da doğal ışıkla oksijen ve fotokatalizörden oluşan bir sistemde bileşiklerin parçalanarak sistemden kaldırılmasına "Fotokatalitik yöntem" denir. Bu sistemde istenmeyen kirletici maddeler foton enerji kaynağı ile giderilir. Fotokatalitik yöntemle, atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılması hem ucuz hem de etkili bir yöntemdir (Devipriya ve Yesodharan, 2004).

Fotokatalitik yöntemde, diğer metal oksitlere oranla en ideal yarı iletken  $TiO_2$ 'dir.  $TiO_2$ , 3.2 eV'luk bant enerjisine sahip ve 400 nm'nin altındaki dalga boylarında UV ışınlar

ile aktive edilebilen bir yarı iletkenidir. UV ışınlar yerine güneş ışığı da kullanılabilir. Güneş ışığı kullanımı UV ışını kadar yaygın değildir. Amerika Birleşik Devletleri ve Almanya'daki birkaç deneysel işletmeden ibarettir (Balkaya ve Arslan, 2004). Bir çalışmada, Reaktif Red 2 boyasının 120 dakikada, UV (254 nm, 10 Mw/cm<sup>2</sup>) lambası ile %80'i bozundurulmuştur (Diler, 2010).

Güneş ışığı kullanılarak yapılan fotokatalitik yöntem, diğer arıtım yöntemleri ile karşılaştırıldığında, yerinde arıtım olanağı sağlaması ve düşük enerji kullanımı ile avantajlı görünmektedir (Diler, 2010). Yapılan bazı çalışmalarda güneş ışığı ile yapılan deneysel fotokatalitik çalışmalarda, UV ışınlar ile yapılan çalışmalardaki verime ulaşılabildiği gözlenmiştir. Üstelik güneşten az veya çok yararlanılabilen tüm bölgelerde aynı verim alınabilmiştir (Balkaya ve Arslan, 2004).

Fotokatalitik yöntemle, boya molekülleri hidrojen peroksit varlığında UV ışığı ile CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüşür. UV ışığı H<sub>2</sub>O'yu aktive eder ve iki hidroksil radikaline dönüştürür. Atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organik atıkların kayda değer oranda azalması fotokatalitik yöntemin en önemli avantajıdır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Hidrojen peroksit kuvvetli bir oksidant olmasına rağmen, UV ışığı ile parçalandığında oluşan serbest radikaller daha kuvvetli oksidant maddelerdir (Diler, 2010).

Bir çalışmada, içme sularının arıtımı için UV ışınların kullanımı denenmiş, suda çözünebilen hümik asit gibi doğal organik maddelerin yaklaşık 60 dakika UV ışınına maruz kalmasıyla %50 oranında mineralize olduğu gözlenmiştir.

UV ışınlarla yapılan oksidasyon işleminde TiO<sub>2</sub> gibi metal tuzları kullanılır. UV oksidasyonunda, organik bileşiklerdeki bağlar koparılır, serbest radikaller oluşturulur (Tünay, 1996).

Klorlu bileşikler de renkli atık suların kimyasal oksidasyonunda kullanılabilir. Bu yöntemde Cl<sup>+</sup> ile boya molekülünün amino grubuna etki edilir ve azo bağı kırılır. Klor derişimi arttıkça renk giderimi de artar (Sloker ve Morechal, 1998).

Georgiou ve arkadaşları (2002) tarafından yapılan çalışmada, pamuk tekstil atık suyunun ve birkaç azo-reaktif boyar maddesinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında UV ışınlanması altındaki bozunmaları incelenmiştir. Boyar maddelerin 100 mg/L çözeltileri ışınlamadan hemen önce hazırlanmıştır. Su ceketli daldırmalı fotoreaktör kullanılmıştır. Işınlama kaynağı

olarak 253,7 nm'de yayma yapan 120 W'lık UV lambası kullanılmıştır. Rengin tamamen kaybolması 20-30 dakika ışınlama sonrası başarılmıştır. Yaklaşık olarak aromatik halkanın tamamı ve toplam organik karbon miktarının (TOC) %80'i iki saat ışınlama sonunda yok olmuştur. Çalışılan reaktif azo boyar maddelerinin mineralizasyonu için UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yönteminin başarılı olduğunu bildirmişlerdir. Aynı tekniğin pamuk tekstil atık suyuna da uygulanabileceğini belirtmişlerdir. Rengin tamamen kaybolmasının bir saatten daha az zaman içinde başarılırken, aromatik halkanın %90'ı ve kimyasal oksijen ihtiyacının (COD) %70'inin iki saat ışınlama sonunda giderildiğini bulmuşlardır.

Thasilu ve Karthikeyan (2016) tarafından yapılan çalışmada, Acid Red 52 tekstil boyar maddesinin renk giderimi ve bozunması kimyasal koagülasyon, NaOCl ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yükseltgenme yöntemleri ile araştırılmıştır. Koagülasyon deneyleri ile renk giderimi olmazken, ileri oksidasyon teknikleri ile yapılan çalışmada iyi bir renk giderimi sağlanmıştır. NaOCl ile yükseltgenmede %87 oranında renk giderimi sağlanırken, pH:9,5'de %53 oranında COD giderimi gerçekleştirilmiştir. Asidik ve bazik pH'da renk gideriminde önemli bir değişim elde edilememiştir. 10 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>derişiminde pH: 3,0'de %98 oranında renk giderimi sağlanırken, COD giderimi ise, %67 oranında olmuştur. Yükseltgeyicilerin renk ve COD giderim sırası H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>>NaOCl olmaktadır. İleri oksidasyon yöntemleri ile boyar maddenin bozunması için geçici bir mekanizma şeması önerilmiştir.

E-Dein ve arkadaşları (2001) tarafından yapılan çalışmada, C.I. Reactive Black 5 boyar maddesinin renk giderimi için kinetik parametreler H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV yöntemi ile belirlenmiştir. UV'ye bağlı olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanımı, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in doğrudan fotolizinden oluşan OH• radikallerinin katkısından dolayı Reactive Black 5'in renk giderimini ve bozunmasını artırmaktadır. UV ışını olmadan sadece H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile boyar maddenin bozunması gerçekleşmemektedir. Boyar maddenin %90 renk giderimi sağlanana kadar, boyarmadde derişimine göre reaksiyon birinci derecedendir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimine bağlılık düşük derişimlerde birinci dereceden, yüksek derişimlerde ise sıfırıncı derecedendir. Boyarmaddenin %90 renk giderimi sağlandığında Reactive Black 5'in çok az mineralizasyonu (~%20) gerçekleşmektedir. %100 renk giderimi ise %40-50 mineralizasyona karşılık gelmektedir. Daha fazla ışınlama zamanı ile boyar maddenin daha da mineralizasyonu (%70-85) sağlanmaktadır.

Urano ve Fukuzaki (2011) tarafından yapılan çalışmada, Orange II azo boyar maddesinin sulu ortamda pH'ya bağlı olarak renk giderimi üzerine NaOCl etkisi

araştırılmıştır. Renk gideriminin başlangıç basamağındaki renk giderim eğrisinden birinci dereceden hız sabiti (k) bulunmuştur. pH'nın 5,4'den 9,3'e, NaOCl derişiminin ise  $2,82 \times 10^{-4}$  M'dan  $1,13 \times 10^{-3}$  M değerine artırılmasıyla k değerinin de arttığını bildirmişlerdir. k değerinin OCl<sup>-</sup> derişimine bağılı olduğu, HOCl derişimine ise bağılı olmadığı bulunmuştur. Aynı zamanda, pH: 10,0'dan yüksek olduğunda pH'ya bağılı olarak k değeri de belirgin bir şekilde azalmaktadır. Bu durum, Orange II molekülünün OCl<sup>-</sup> ile reaktivitesinin, bazik ortamda hidroksit iyonu ile yarışmasından dolayı, azalmasından kaynaklanmaktadır. Çözelti pH'sını ve OCl<sup>-</sup> derişimini kontrol etmenin Orange II'nin sulu çözeltideki hız sabitini belirlemede gerçekten önemli bir faktör olduğu sonucunu çıkarmışlardır.

Beikmohammadi ve arkadaşları (2016) Yellow-28 azo boyar maddesinin sulu ortamda renk giderimini UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yöntemiyle araştırmışlardır. Sonuç olarak azo boyar maddelerinin renk gideriminde UV kaynaklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yükseltgemesinin etkili bir teknoloji olduğu bulunmuştur. Renk giderim veriminin artırılmasının, UV ışınlaması varlığında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ayrışmasından üretilen OH• radikallerinin varlığından kaynaklandığı bildirilmiştir. Reaksiyon hızını etkileyen farklı başlangıç boyar madde derişimleri 100, 200 ve 300 mg/L, çözeltinin başlangıç pH'ları (5,0, 7,0 ve 10,0) ve farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimleri (25, 50 ve 100 mg/L) test edilmiştir. Sonuçlar optimum şartlarda UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yöntemiyle 90 dakika içinde %98 oranında bozunmanın elde edildiğini göstermiştir. Boyar maddenin bozunma kinetiği UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Boyar maddenin derişimine bağılı olarak yalancı birinci dereceden reaksiyon kinetiği söz konusudur. Yellow-28 azo boyar maddesinin UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yöntemi ile bozunmasına ait hız sabitleri belirlenmiştir.

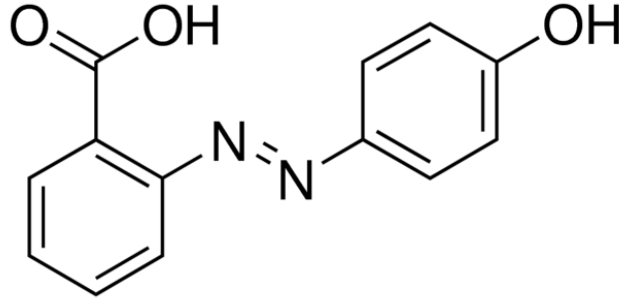
### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Bu çalışmada,2-(4-Hidroksifenilazo)benzoik asit (HABA) boyar maddesinin ileri oksidasyon teknikleri olarak bilinen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, NaOCl ve NaOCl/UV yöntemleri kullanılarak renk giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla, HABA boyar maddesinin farklı derişimdeki çözeltileri hazırlanarak, farklı pH'larda ve farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinde renk giderimi ve bozunma kinetiği spektrofotometrik olarak gözlenmiş ve optimum şartlar belirlenmiştir.

#### 3.1.1. Çalışmada Kullanılan Azo Boyar Maddesi

Çalışmada kullanılan 2-(4-Hidroksifenilazo)benzoik asit (HABA) azo boyar maddesi ( ≥ %98) Sigma-Aldrich'den ticari olarak satın alınmıştır. Şekil 3.1.'de HABA'nın açık kimyasal yapısı ve özellikleri verilmektedir.



Molekül Ağırlığı: 242,23 g mol<sup>-1</sup>

Erime Noktası: 204-208 °C

$\lambda_{\max}$ : 348 nm

**Şekil 3.1.** HABA boyar maddesinin formülü ve yapısal özellikleri

Boyar maddenin  $1 \times 10^{-3}$  M'lık stok çözeltisi etil alkolde hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan boyar madde çözeltileri stok çözeltilerden gerekli seyreltmeler yapılarak taze olarak hazırlanmış ve gün ışığından etkilenmemesi için de renkli cam şişelerde saklanmıştır.



### 3.1.2. Katalizörler

Deneysel çalışmalarda yükseltgeyici madde olarak kullanılmak üzere Merck marka %30-35'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi satın alınmıştır. İstenilen derişimdeki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltileri, deneysel çalışmanın yapılacağı aynı gün taze olarak hazırlanan derişik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stok çözeltisinden, gerekli seyreltmeler yapılarak kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan ticari çamaşır suyu satın alınmıştır.

### 3.1.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Tampon Çözelti

Deneysel çalışmalarda HABA boyar maddesinin renk giderimi üzerine pH etkisini incelemek amacıyla, geniş bir pH aralığına sahip olan 0,04 M Britton-Robinson tamponu (BR) (pH:2,0-12,0) kullanılmıştır. Asetik asit, fosforik asit ve borik asit Merck'ten satın alınmıştır. Britton-Robinson Tamponu, 0,04 M fosforik asit, 0,04 M asetik asit, 0,04 M borik asit ve NaOH çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır.

### 3.1.4. Çözelti Ortamı

Deneysel çalışmalarda HABA boyar maddesinin renk giderimi üzerine pH etkisini incelemek amacıyla, farklı derişimdeki boyar madde ve farklı derişimdeki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltileri 0,04 M BR tamponu (pH:2,0-12,0) ortamında hazırlanmıştır.

### 3.1.5. Fotokabin

UV ışık ile bozunma çalışmaları Şekil 3.2.'de verilen 254 ve 365 nm dalga boylarında ışımaya yapabilmek için UV lambalara sahip Spectroline Model CM-10A fotokabin içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bozunma çalışmaları için 365 nm dalga boyunda ışımaya yapabilmek için UV lamba kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Fotokabin

### **3.1.6. UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi**

HABA boyar maddesinin spektroskopik çalışmaları Shimadzu UV-2600 marka UV-görünür bölge spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır.

### **3.1.7. Kullanılan Diğer Cihazlar**

pH metre: Deneysel çalışmalarda istenilen pH değerini ayarlamak için Eutech pH 2700 marka pH metre kullanılmıştır. pH ölçümleri yapılmadan önce, pH metre pH: 4,0, pH: 7,0 ve pH: 10,0 stok çözeltileriyle kalibre edilmiştir. pH ölçümleri, çalışmalarda kalibrasyon yapıldıktan sonra hazırlanan çözeltiler denge konumuna geldiğinde sürekli izlenerek yapılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Çözelti ortamının homojen olarak karışmasını sağlamak için Stuart UC152 marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Hassas Terazî: Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddelerin tartım işlemlerinde Radwag AS 220/X marka analitik terazî kullanılmıştır.

Ultra Saf Su Cihazı: Çözeltiler Human Power 1 marka ultra saf su cihazından alınan ultra saf su ile hazırlanmıştır.

## **3.2. Yöntem**

### **3.2.1. Görsel Çalışmalar**

HABA boyar maddesinin renk giderimi için bir fikir oluşturması amacıyla, 0,04 M BR tamponu ortamında (pH: 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0 ve 11,0) farklı derişimlerde boyar madde çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerin zamanla renk giderimi izlenerek fotoğraflanmıştır. Daha sonra hazırlanan bu çözeltilerin UV-görünür bölge spektrofotometre ile absorbansları ölçülerek değişimler kaydedilmiştir. Boyar maddenin optimum derişimi  $3,5 \times 10^{-5}$  M olarak tercih edilmiştir.

Hazırlanan  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltilerine, BR tamponu ortamında (pH: 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0 ve 11,0)  $H_2O_2$  başlangıç derişimi  $7,14 \times 10^{-3}$  M,  $3,57 \times 10^{-2}$  M,  $7,14 \times 10^{-2}$  M,  $1,43 \times 10^{-1}$  M,  $2,14 \times 10^{-1}$  M ve  $2,86 \times 10^{-1}$  M olacak şekilde  $H_2O_2$  eklenmiş ve bir manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen olarak karışmaları sağlanmıştır. Çözeltilerin bozunma süreci izlenerek belli zaman aralıklarında fotoğraflanmıştır. Farklı derişimdeki  $H_2O_2$  çözeltilerinin belli zaman aralıklarında UV-görünür bölge spektrofotometre ile absorbansları ölçülerek değişimler kaydedilmiştir. Absorbans

ölçümlerinden  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA için optimum pH ve  $H_2O_2$  derişimi sırasıyla 10,0 ve  $3,57 \times 10^{-2}$  M olarak belirlenmiştir.

Farklı derişimlerde hazırlanan HABA çözeltilerinin farklı pH'larda (pH: 3,0, 5,0, 7,0, 10,0 ve 11,0) UV-görünür bölge spektrofotometre ile 200-900 nm aralığında absorbans ölçümleri alınarak kaydedilmiştir.

### **3.2.2. $H_2O_2$ ile Bozunma Çalışmaları**

$3,5 \times 10^{-5}$  M derişimde HABA içeren 100 mL'lik çözelti üzerine optimum  $H_2O_2$  derişimi  $3,57 \times 10^{-2}$  M olacak şekilde taze olarak hazırlanmış 0,5 M  $H_2O_2$  çözeltisinden eklenerek boyar maddenin bozunma süreci başlatılmıştır. Bu sırada çözeltinin bir manyetik karıştırıcı kullanılarak sürekli homojen olarak karışması sağlanmıştır. Belli zaman aralıklarında 100 mL'lik çözeltiden 5 mL'lik örnekler alınarak absorbans değerleri ölçülmüştür. Deney süresi HABA'nın renk giderim süresine bağlı olarak belirlenmiştir. Renk giderim süresi  $3,57 \times 10^{-2}$  M  $H_2O_2$  derişimi için çözelti karıştırılarak 6 gün olarak belirlenmiştir.

### **3.2.3. $H_2O_2$ /UV Yöntemi ile Bozunma Çalışmaları**

$H_2O_2$ /UV yöntemi kullanılarak yapılan bozunma çalışmaları Bölüm 3.2.2.'de belirtilen şartlarda fotokabin içerisinde UV ışığı altında gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında HABA çözeltisinden 5 mL'lik örnekler alınarak spektrofotometre ile absorbans değerleri ölçülerek zamanla değişimi izlenmiştir. Deney süresi HABA'nın renk giderim süresi dikkate alınarak belirlenmiştir.

### **3.2.4. NaOCl Yöntemi ile Bozunma Çalışmaları**

NaOCl yöntemi kullanılarak yapılan bozunma çalışmaları 0,04 M BR tamponu ortamında farklı pH değerlerinde (pH: 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0 ve 11,0) gerçekleştirilmiştir. Renk gideriminin en uygun şekilde izlenebildiği pH: 8,0 değeri optimum pH olarak tercih edilmiştir. 0,04 M BR tamponu ortamında  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA için ışınlama olmadan farklı derişimlerde NaOCl miktarları denenmiştir. NaOCl derişimi arttıkça boyar maddenin renginin çok kısa sürede kaybolduğu ve renk giderim yüzdesinin arttığı gözlenmiştir. Bu nedenle çamaşır suyu seyreltilerek renk gideriminin en uygun şekilde izlenebildiği derişimde deneysel çalışmalar çözelti sürekli karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Aynı deneysel şartlarda, bir manyetik karıştırıcı ile çözeltinin sürekli homojen olarak karışması sağlanmış ve ışınlama olmadan belli zaman aralıklarında 50 mL'lik çözeltiden 5 mL'lik örnekler alınmış ve absorbans değerleri ölçülmüştür. NaOCl yöntemi için deney süresi renk giderimi dikkate alınarak 2 saat olarak belirlenmiştir.

0,461 M NaOCl içeren ticari çamaşır suyu seyreltilerek  $1,55 \times 10^{-3}$  ve  $1,24 \times 10^{-3}$  M'lık NaOCl çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler ile yapılan 2,5 saatlik (ışınlama olmadan) alışmada boyar maddenin sırayla %71 ve %78 oranında renk giderimi sağlanmıştır.

### **3.2.5. NaOCl/UV Yöntemi ile Bozunma alışmaları**

NaOCl/UV yöntemi kullanılarak yapılan bozunma alışmaları 0,04 M BR tamponu ortamında pH: 8,0'de yapılmıştır. Çözeltinin bir manyetik karıştırıcı ile sürekli homojen olarak karışması sağlanmış ve ışınlama yapılarak belli zaman aralıklarında 50 mL'lik çözeltiden 5 mL'lik örnekler alınarak absorbans değerleri ölçülmüştür. NaOCl/UV yöntemi için renk giderimi dikkate alınarak deney süresi 2 saat olarak belirlenmiştir. 0,461 M NaOCl içeren ticari çamaşır suyu seyreltilerek  $3,11 \times 10^{-3}$  M NaOCl özeltisi hazırlanmıştır.  $3,11 \times 10^{-3}$  M NaOCl içeren ortamda HABA çözeltisine 2 saat süreyle ışınlama yapılarak gerçekleştirilen çalışmada ise boyar maddenin %86 oranında renk giderimi sağlanmıştır.

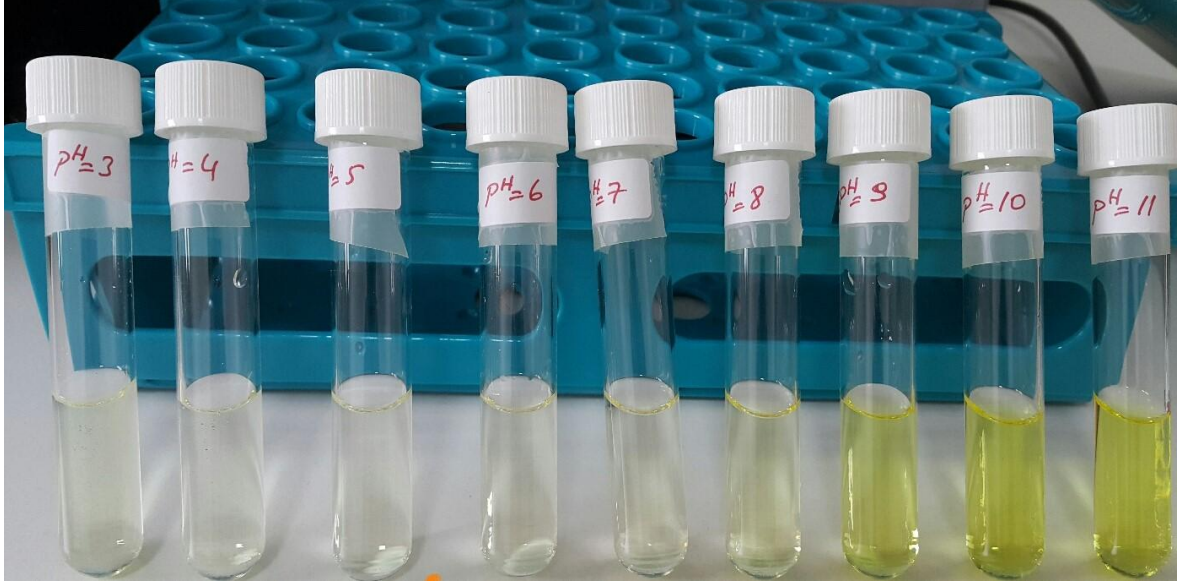
## 4. BULGULAR

### 4.1.Görsel Çalışmalar

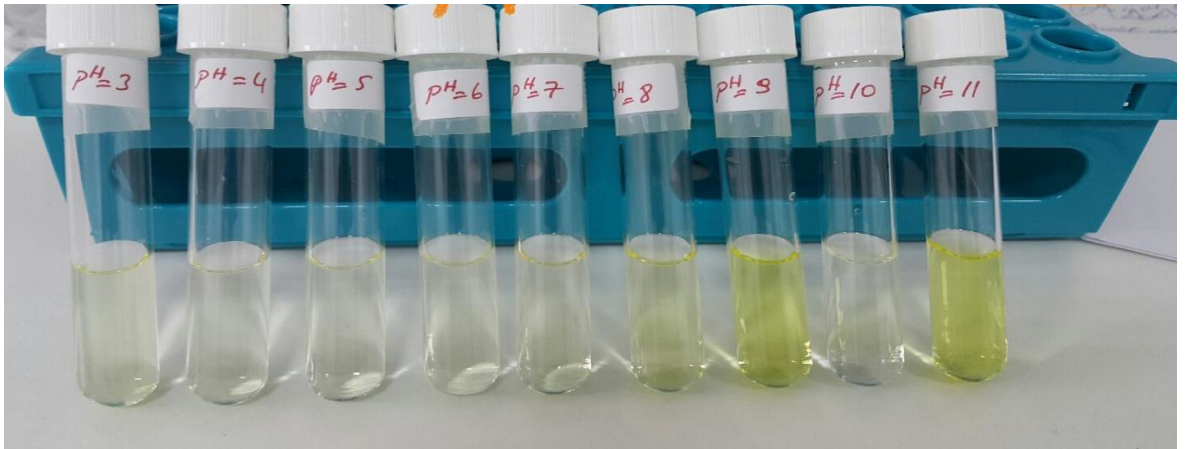
HABA boyar maddesi için BR tamponu ortamında farklı pH değerlerinde (pH: 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0 ve 11,0) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, NaOCl ve NaOCl/UV yöntemleri kullanılarak renk giderimi incelenmiştir. Bunun için öncelikle görsel çalışmalar yapılarak optimum koşullara ilişkin öngörüler oluşturulmuştur.

#### 4.1.1. HABA'nın Farklı pH'larda Bozunmasının Görsel Olarak İncelenmesi

0,04 M BR tamponu farklı pH değerlerinde (pH: 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0 ve 11,0)  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltileri hazırlanarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile renk giderimleri incelenerek Şekil 4.1. ve 4.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1.HABA için 0,04 M BR tamponu, farklı pH'larda (pH:3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0 ve 11,0) hazırlanan çözeltiler



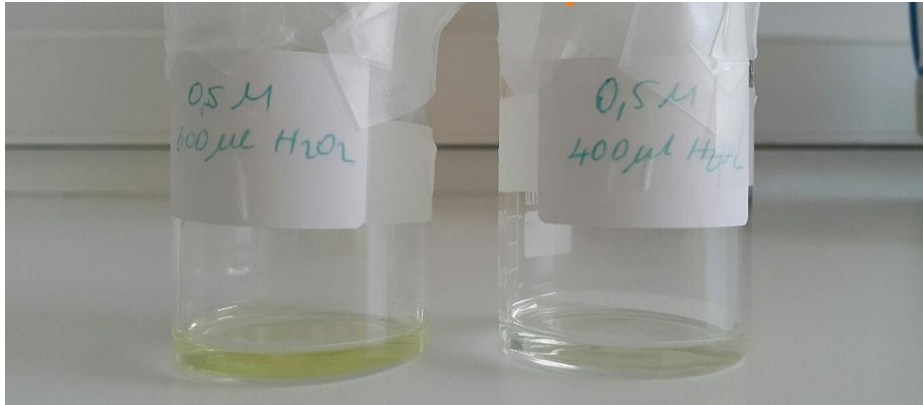
Şekil 4.2. HABA için 0,04 M BR tamponu, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamında farklı pH'larda (pH: 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0 ve 11,0) hazırlanan çözeltilerin 80 saat sonundaki renk giderimleri

#### 4.1.2. HABA'nın H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile Renk Gideriminin Görsel Olarak İncelenmesi

0,04 M BR tamponu ortamında farklı pH'larda (pH: 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0 ve 11,0)  $7,14 \times 10^{-3}$  M,  $3,57 \times 10^{-2}$  M,  $7,14 \times 10^{-2}$  M,  $1,43 \times 10^{-1}$  M,  $2,14 \times 10^{-1}$  M ve  $2,86 \times 10^{-1}$  M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında,  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltileri hazırlanarak, bir manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen olarak karışmaları sağlanmıştır. Çözeltilerin bozunma süreci izlenerek belli zaman aralıklarında fotoğraflanmıştır. 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da  $3,57 \times 10^{-2}$  M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında hazırlanan  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltileri Şekil 4.3.'de, HABA çözeltilerinin zamanla renk giderimi ise Şekil 4.4.'de verilmiştir.



Şekil 4.3.  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da  $0,0357$  M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamındaki çözeltileri

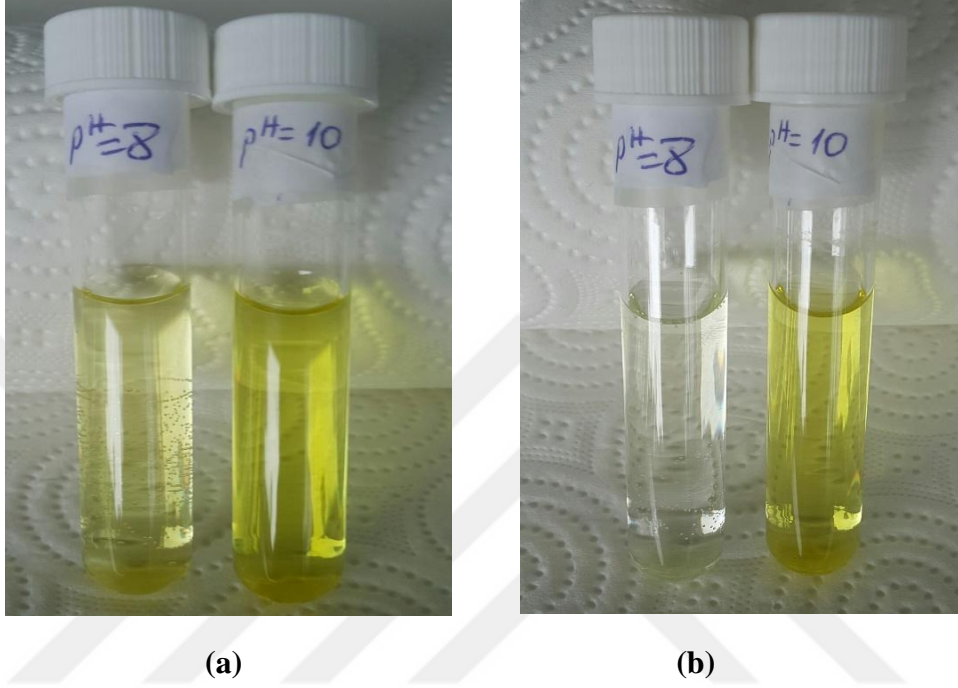


Şekil 4.4.  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da  $0,0357$  M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamındaki bozunmasının 6 gün sonundaki renk değişimi

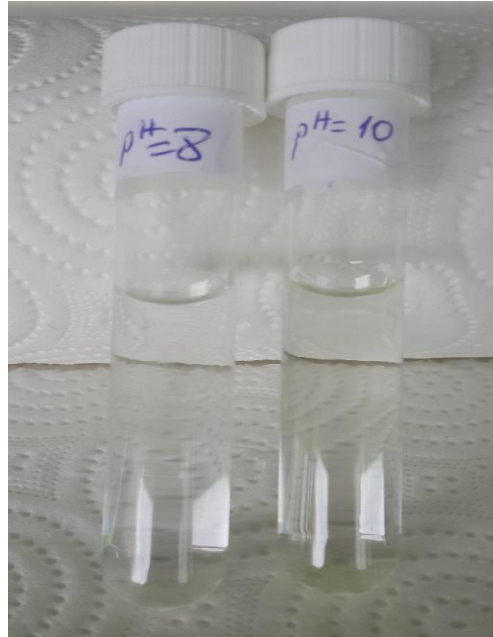
#### 4.1.3. HABA'nın NaOCl ile Renk Gideriminin Görsel Olarak İncelenmesi

0,04 M BR tamponu ortamında farklı pH'larda (pH: 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0 ve 11,0)  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltileri hazırlanarak, bir manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen olarak karışmaları sağlanmıştır. 0,1 mL ticari çamaşır suyu ilave edilir edilmez

pH: 3,0, 4,0, 5,0 çözeltilerinin hemen rengi kaybolurken, pH: 6,0, 7,0 ve 8,0'de 5 dakika içinde renk kaybolmuştur. pH: 9,0'da yaklaşık 3,5 saatte, pH: 10,0'da yaklaşık 5 saatte ve pH: 11,0'de ise 5 saatten daha fazla sürede renk kaybolmuştur. pH: 8,0 ve pH: 10,0 ortamında HABA çözeltilerine bir damla ticari çamaşır suyu ilave edildiği andaki ve 2,5 saat sonundaki renk giderimi ise Şekil 4.5. ve 4.6.'da verilmiştir.



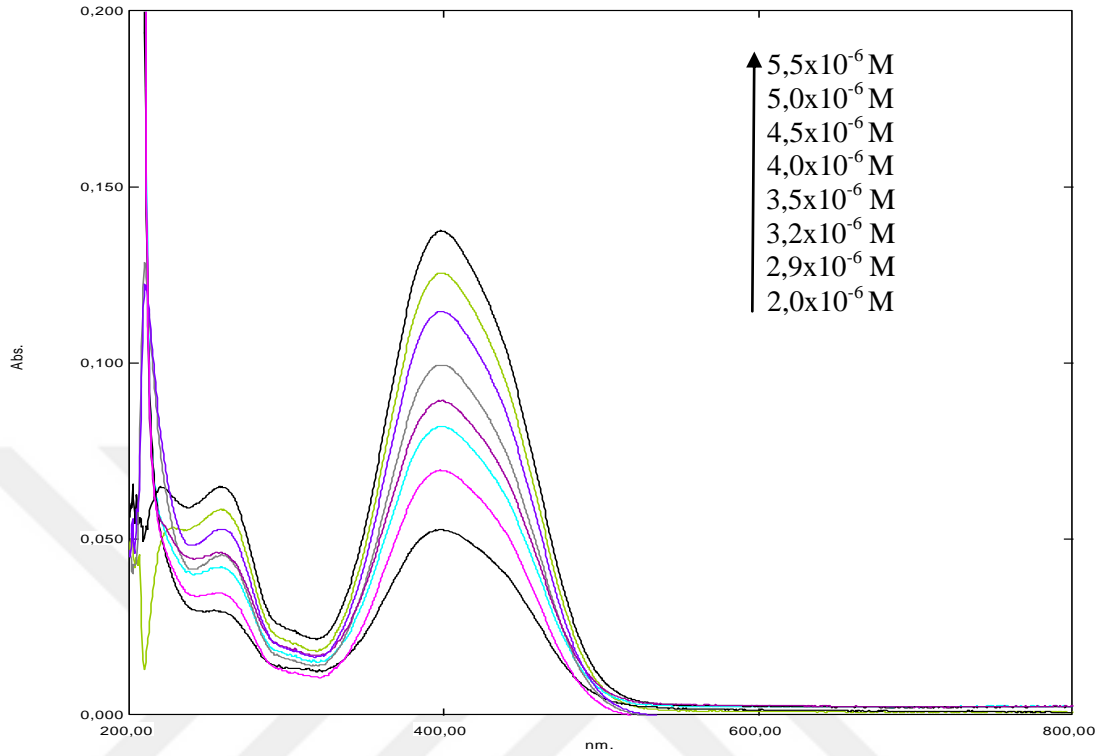
**Şekil 4.5.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu ortamında pH: 8,0 ve pH: 10,0'da a) NaOCl olmayan ortamdaki çözeltileri, b) NaOCl ilave edildiği andaki çözeltileri



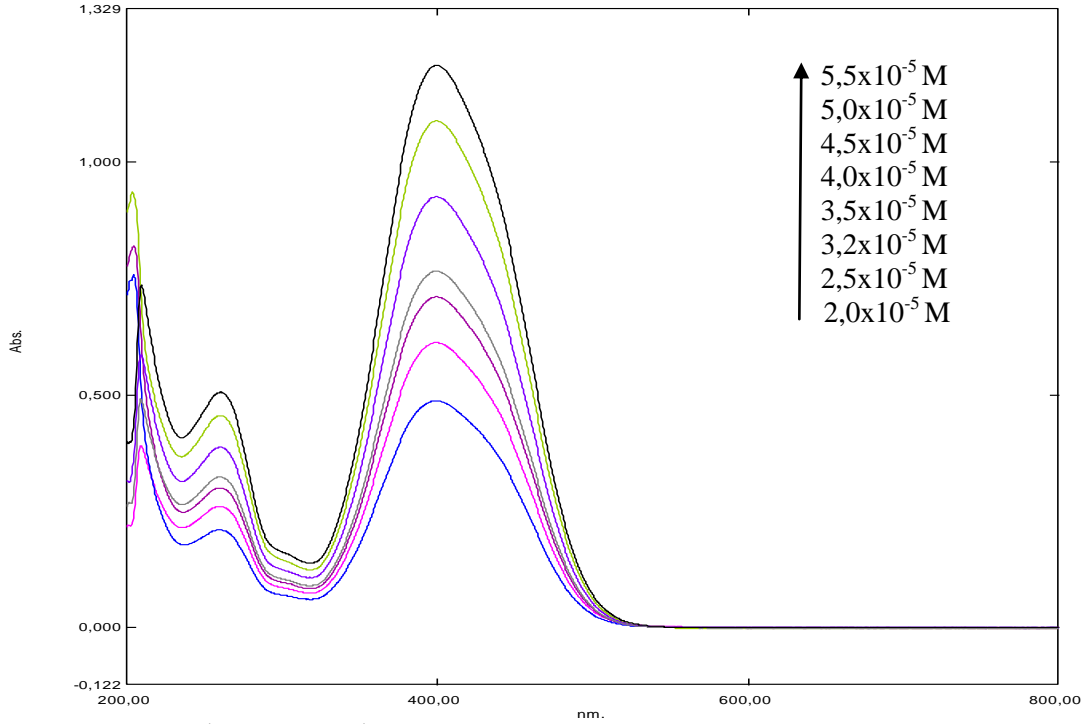
**Şekil 4.6.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu ve NaOCl ortamında pH: 8,0 ve pH: 10,0'daki çözeltilerinin 2,5 saat sonundaki renk değişimi

## 4.2. HABA Çözeltilerinin UV-Görünür Bölge Spektrumları

HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da farklı derişimlerde hazırlanan çözeltilerinin dalga boyuna karşı absorbands değışimleri Şekil 4.7., 4.8. ve 4.9.'da verilmiştir.

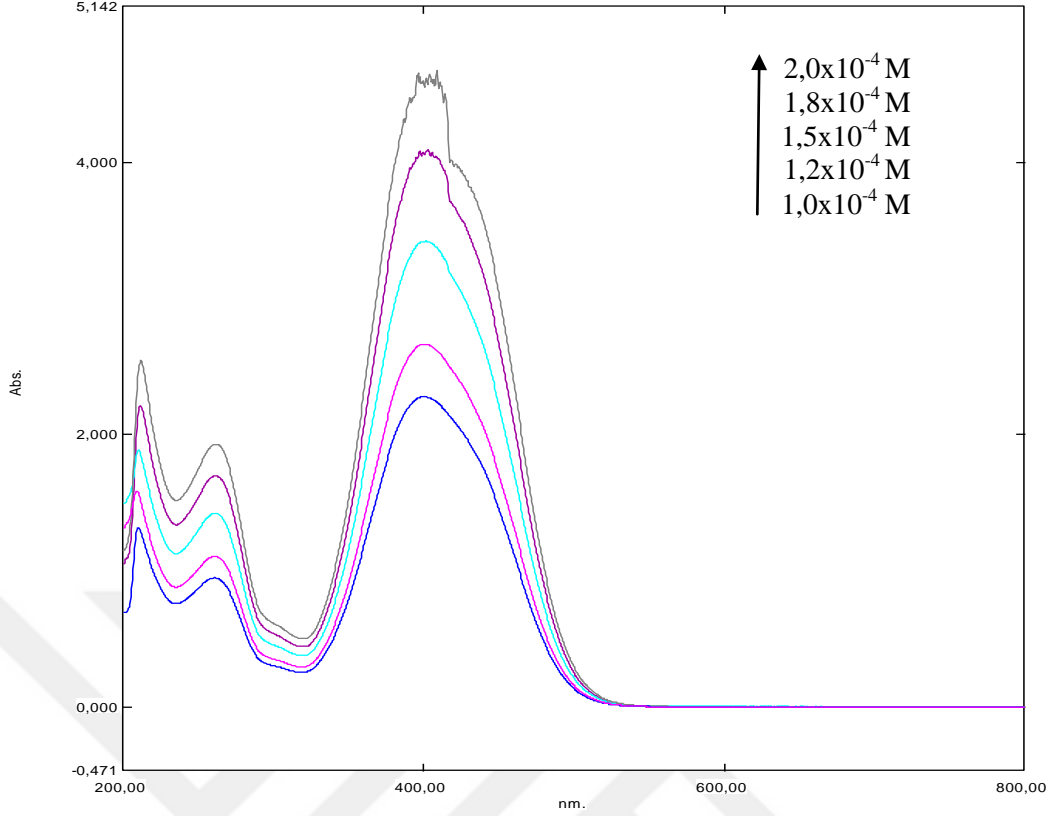


Şekil 4.7. 5,5x10<sup>-6</sup> M-2,0x10<sup>-6</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da elde edilen farklı derişimlerine ait dalga boyuna karşı absorbands değışimleri



Şekil 4.8. 5,5x10<sup>-5</sup> M-2,0x10<sup>-5</sup> M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da elde edilen farklı derişimlerine ait dalga boyuna karşı absorbands değışimleri





**Şekil 4.9.**  $2,0 \times 10^{-4}$  M- $1,0 \times 10^{-4}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da elde edilen farklı derişimlerine ait dalga boyuna karşı absorbans değişimleri

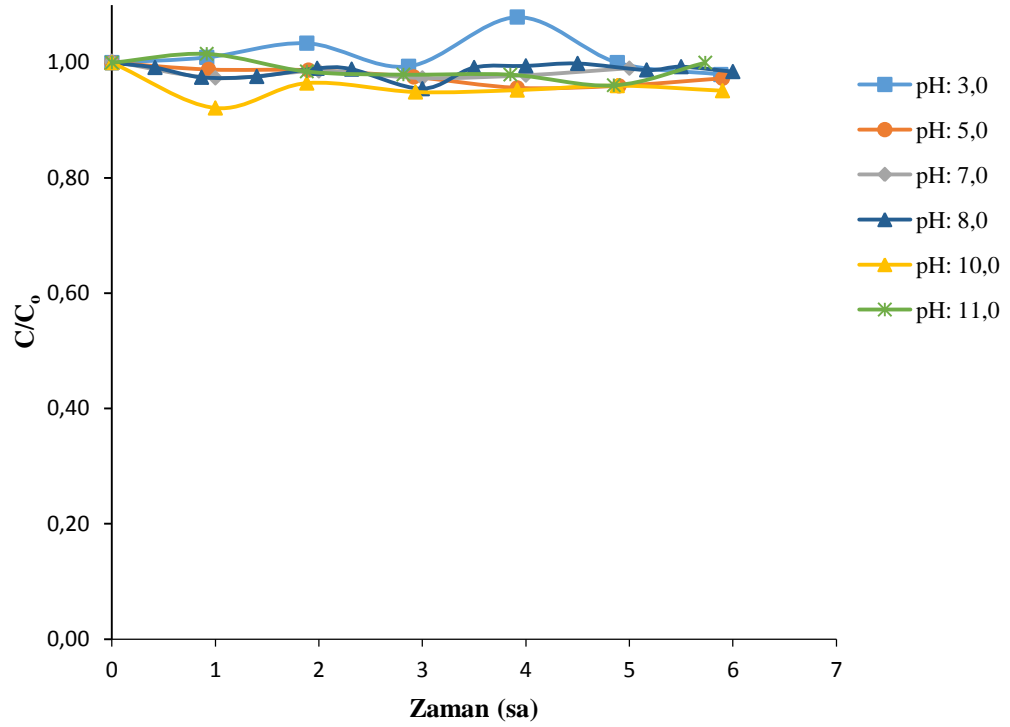
### 4.3. HABA'nın $H_2O_2$ ile Bozunma Çalışmaları

$H_2O_2$  ile bozunma çalışmalarında HABA'nın bozunma kinetiği üzerine pH'nın, boyar madde derişiminin ve  $H_2O_2$  derişiminin etkisi araştırılmıştır.

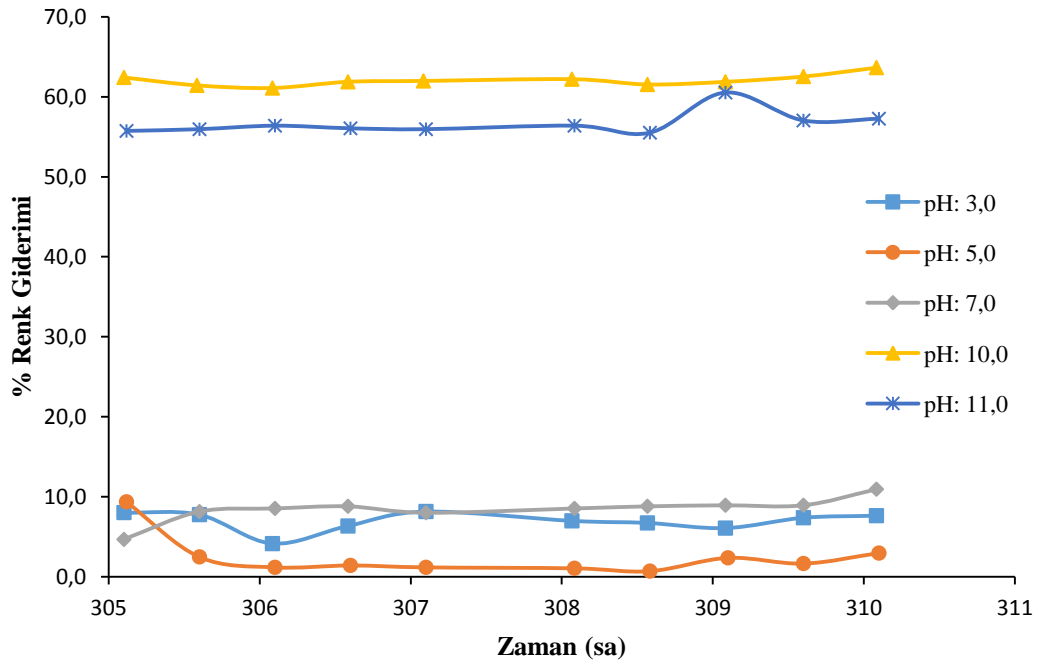
#### 4.3.1. pH'nın etkisi

HABA boyar maddesinin bozunma kinetiği üzerine pH etkisini incelemek amacıyla 0,04 M BR tamponu ortamında farklı pH'larda (pH: 3,0, 5,0, 7,0, 8,0, 10,0 ve 11,0) çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bölüm 3.2.2.'de belirtildiği gibi,  $3,5 \times 10^{-5}$  M derişimde HABA içeren 100 mL'lik çözelti üzerine optimum  $H_2O_2$  derişimi  $3,57 \times 10^{-2}$  M olacak şekilde taze olarak hazırlanmış 0,5 M  $H_2O_2$  çözeltisinden eklenerek boyar maddenin bozunma süreci başlatılmıştır. Bu sırada çözeltinin bir manyetik karıştırıcı kullanılarak sürekli homojen olarak karışması sağlanmıştır. Belli zaman aralıklarında 100 mL'lik çözeltilerden 5 mL'lik örnekler alınarak absorbans değerleri ölçülmüştür. HABA'nın zamana karşı  $C/C_0$  değişimleri Şekil 4.10. ve Tablo 4.1.'de verilmiştir. HABA boyar maddesinin kararlı olması nedeniyle, bozunma süreci izlenmiş ve on ikinci günde ölçülen absorbans

değişimlerinden yararlanarak bulunan % renk giderimi değerleri ise Şekil 4.11.'de verilmiştir.



Şekil 4.10.  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu farklı pH'larda, 0,0357 M  $H_2O_2$  ortamında elde edilen zamana karşı  $C/C_0$  değişimleri



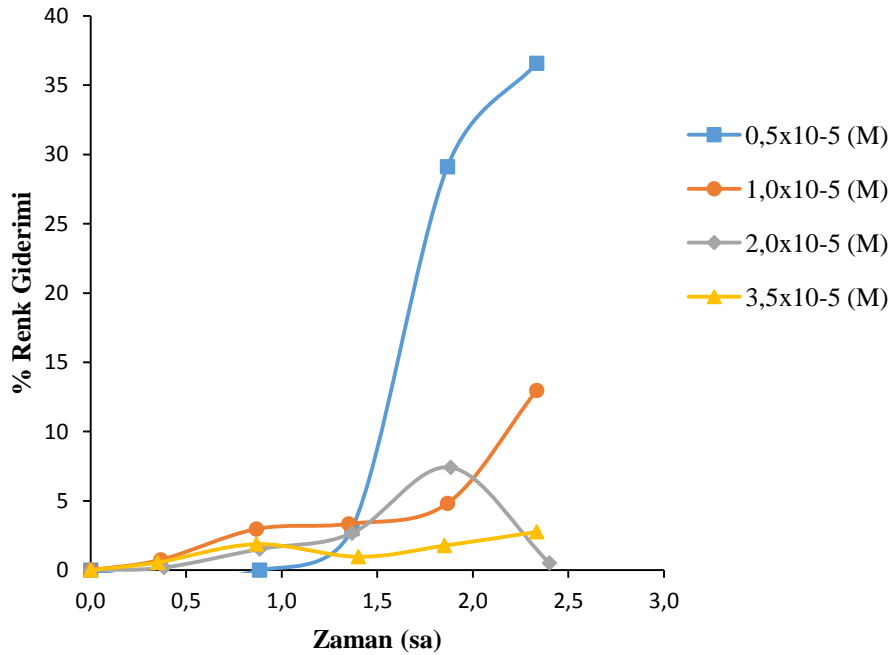
Şekil 4.11.  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu farklı pH'larda, 0,0357 M  $H_2O_2$  ortamında on iki günde elde edilen zamana karşı % renk giderimi değişimleri

**Tablo 4.1.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltisinin farklı pH'larda  $0,0357$  M  $H_2O_2$  derişimi ortamında belli zaman aralıklarında elde edilen  $C/C_0$  değerleri

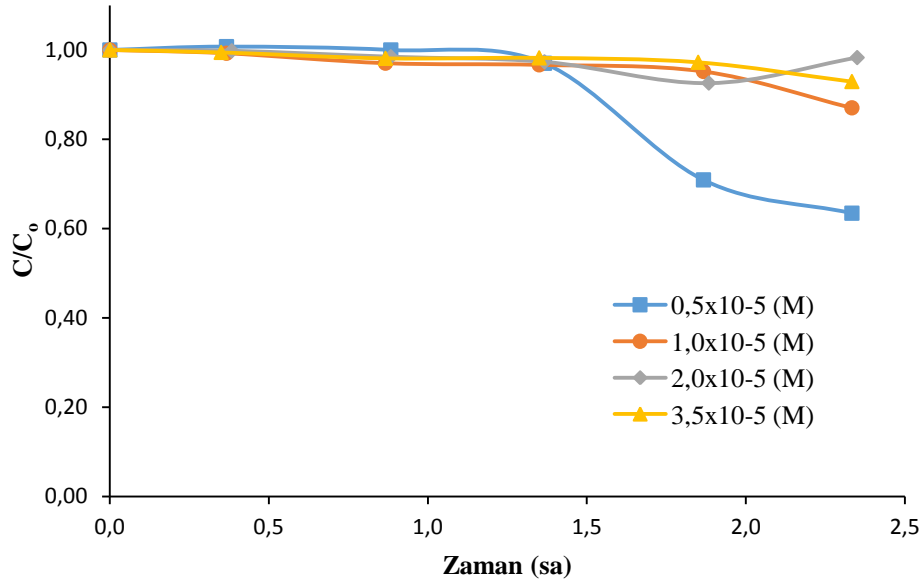
C/C <sub>0</sub>						
t (saat)	pH: 3,0	pH:5,0	pH:7,0	pH:8,0	pH:10,0	pH:11,0
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1	1,01	0,99	1,00	0,97	0,92	1,02
2	1,03	0,99	0,97	0,99	0,96	0,98
3	0,99	0,98	0,99	0,95	0,95	0,98
4	1,08	0,96	0,97	0,99	0,95	0,98
5	1,00	0,96	0,98	0,99	0,96	0,96
6	0,98	0,97	0,99	0,98	0,95	1,00

#### 4.3.2. HABA'nın Başlangıç Derişiminin Etkisi

HABA boyar maddesinin dört farklı derişimi için  $0,04$  M BR tamponu pH: 10,0 ve  $3,57 \times 10^{-2}$  M  $H_2O_2$  ortamında bozunması araştırılmıştır. Zamana karşı HABA'nın % renk giderimi ve  $C/C_0$  grafikleri Şekil 4.12., ve 4.13., absorbans ve  $C/C_0$  değişimleri ise sırayla Tablo 4.2. ve 4.3.'de verilmiştir.



**Şekil 4.12.** Farklı derişimlerdeki HABA çözeltilerinin  $0,04$  M BR tamponu pH: 10,0'da  $0,0357$  M  $H_2O_2$  ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk giderimi değişimleri



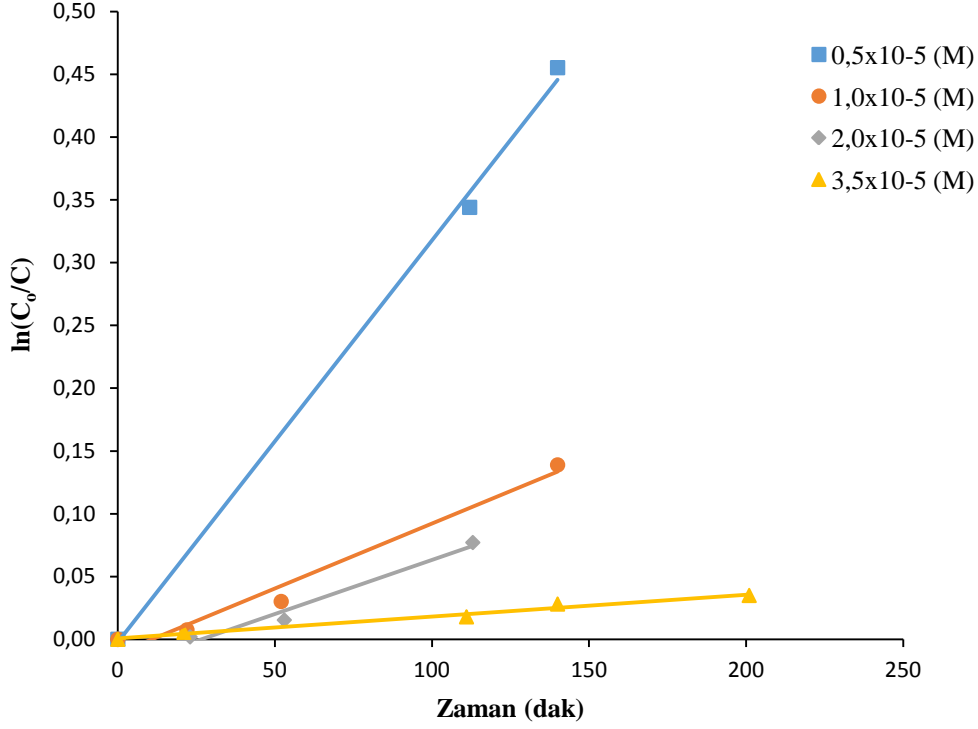
**Şekil 4.13.** Farklı derişimlerdeki HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da 0,0357 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamında bozunmasına ait zamana karşı C/C<sub>0</sub> değışimleri

**Tablo 4.2.** Farklı derişimlerdeki HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da 0,0357 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamında bozunmasına ait belli zaman aralıklarında elde edilen absorbands değeri

0,5x10 <sup>-5</sup> M		1,0x10 <sup>-5</sup> M		2,0x10 <sup>-5</sup> M		3,5x10 <sup>-5</sup> M	
t (dak)	Abs.	t (dak)	Abs.	t (dak)	Abs.	t (dak)	Abs.
0	0,134	0	0,270	0	0,526	0	0,904
22	0,135	22	0,268	23	0,525	21	0,899
53	0,134	52	0,262	53	0,518	52	0,887
82	0,130	81	0,261	82	0,512	81	0,963
112	0,095	112	0,257	113	0,487	111	0,888
140	0,085	140	0,235	141	0,517	140	0,879

**Tablo 4.3.** Farklı derişimlerdeki HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da 0,0357 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamında bozunmasına ait belli zaman aralıklarında elde edilen C/C<sub>0</sub> değeri

0,5x10 <sup>-5</sup> M		1,0x10 <sup>-5</sup> M		2,0x10 <sup>-5</sup> M		3,5x10 <sup>-5</sup> M	
t (dak)	C/C <sub>0</sub>	t (dak)	C/C <sub>0</sub>	t (dak)	C/C <sub>0</sub>	t (dak)	C/C <sub>0</sub>
0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00
22	1,01	22	0,99	23	1,00	21	0,99
53	1,00	52	0,97	53	0,98	52	0,98
82	0,97	81	0,97	82	0,97	81	0,98
112	0,71	112	0,95	113	0,93	111	0,97
140	0,63	140	0,87	141	0,98	140	0,93



**Şekil 4.14.** Farklı derişimlerdeki HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da 0,0357 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamında bozunmasına ait zamana karşı ln(C<sub>0</sub>/C) değişimleri

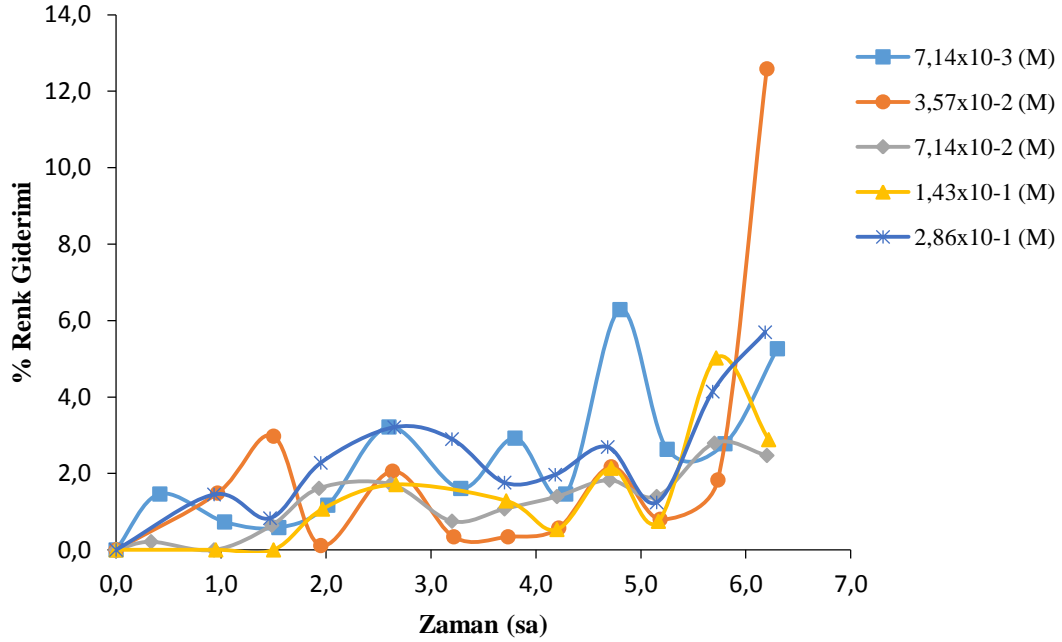
Bölüm 2.3.6.'da belirtildiği gibi, azo boyar maddelerinin bozunma kinetiği yalancı birinci derecedendir. Bu nedenle elde edilen deneysel veriler birinci dereceden reaksiyonlar için geçerli hız denkleminde yerine konularak zamana (dak) karşı ln(C<sub>0</sub>/C) grafiğe geçirilmiş ve elde edilen doğruların eğiminden farklı HABA derişimlerine ait hız sabitleri (k) dak<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Farklı derişimlerdeki HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da 0,0357 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamında bozunmasına ait ln(C<sub>0</sub>/C)-t grafikleri Şekil 4.14.'de verilmiştir. Zamana karşı çizilen ln(C<sub>0</sub>/C) grafiklerinden elde edilen doğrulara ait eşitlikler ve k değerleri ise Tablo 4.4.'de verilmiştir.

**Tablo 4.4.** Farklı derişimlerdeki HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da 0,0357 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamında elde edilen ln(C<sub>0</sub>/C)-t doğrularına ait eşitlikler ve k değerleri

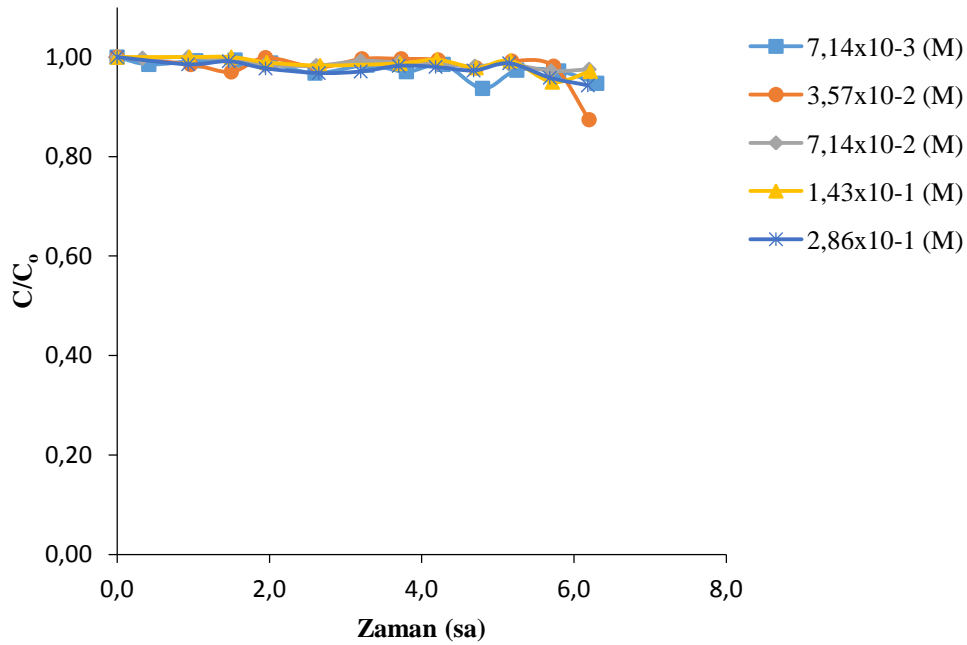
HABA derişim	Eşitlik	R <sup>2</sup>	k (dak <sup>-1</sup> )
0,5x10 <sup>-5</sup> (M)	ln(C <sub>0</sub> /C) = -0,0024+ 0,0032t	0,9978	3,2x10 <sup>-3</sup>
1,0x10 <sup>-5</sup> (M)	ln(C <sub>0</sub> /C) = -0,0113+0,001t	0,9738	1,0x10 <sup>-3</sup>
2,0x10 <sup>-5</sup> (M)	ln(C <sub>0</sub> /C) = -0,0101+0,0007t	0,9197	7,0x10 <sup>-4</sup>
3,5x10 <sup>-5</sup> (M)	ln(C <sub>0</sub> /C) = 0,0008+0,0002t	0,9814	2,0x10 <sup>-4</sup>

### 4.3.3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Derişiminin Etkisi

3,5x10<sup>-5</sup> M HABA boyar maddesinin 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinde bozunması incelenmiştir. Zamana karşı % renk giderim ve C/C<sub>0</sub> grafikleri Şekil 4.15. ve 4.16.'da, absorbans ve C/C<sub>0</sub> değerleri ise Tablo 4.5. ve 4.6.'da verilmiştir.



Şekil 4.15. 3,5x10<sup>-5</sup> M HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da farklı derişimlerdeki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk giderimi değişimleri



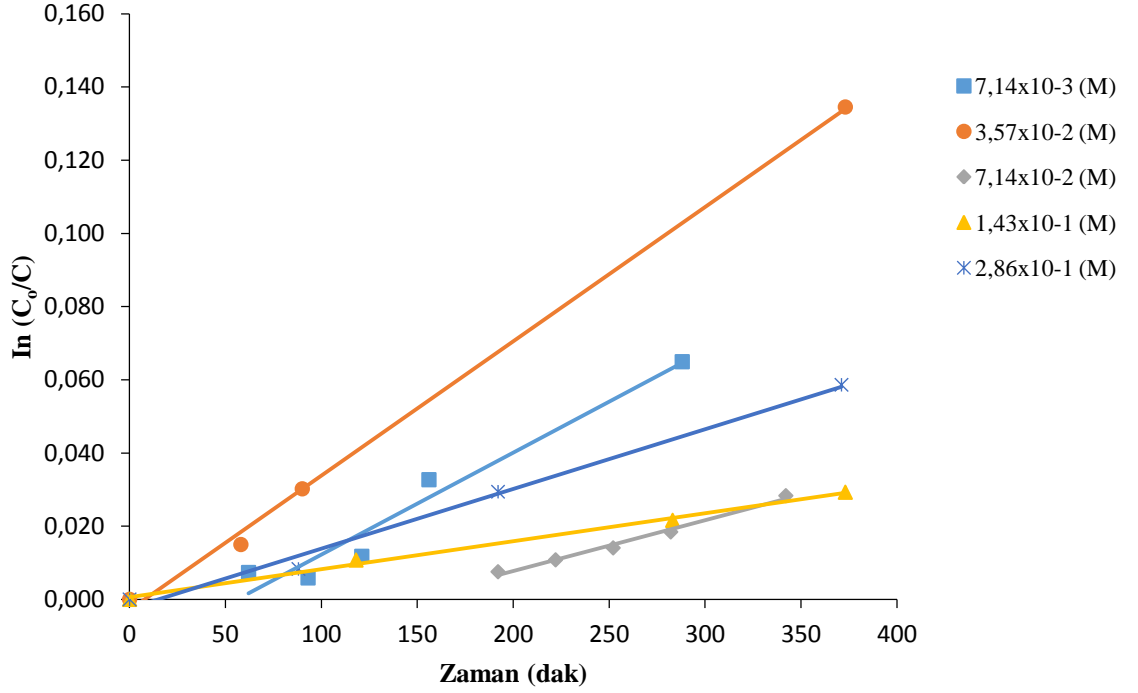
Şekil 4.16. 3,5x10<sup>-5</sup> M HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da farklı derişimlerdeki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamında bozunmasına ait zamana karşı C/C<sub>0</sub> değişimleri

**Tablo 4.5.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da farklı derişimlerdeki  $H_2O_2$  ortamında belli zaman aralıklarında elde edilen absorbands değerleri

$7,14 \times 10^{-3}$ M		$3,57 \times 10^{-2}$ M		$7,14 \times 10^{-2}$ M		$1,43 \times 10^{-1}$ M		$2,86 \times 10^{-1}$ M	
t (dak)	Abs.	t (dak)	Abs.	t (dak)	Abs.	t (dak)	Abs.	t (dak)	Abs.
0	0,684	0	0,874	0	0,931	0	0,936	0	0,966
25	0,674	21	0,861	20	0,929	21	0,936	20	0,952
62	0,679	58	0,848	56	0,931	57	0,936	56	0,958
93	0,680	90	0,873	89	0,925	90	0,926	88	0,944
121	0,676	117	0,856	116	0,916	118	0,920	117	0,935
156	0,662	158	0,871	157	0,915	160	0,924	159	0,938
197	0,673	193	0,871	192	0,924	193	0,931	192	0,949
228	0,664	224	0,869	222	0,921	223	0,916	222	0,947
257	0,674	253	0,855	252	0,918	252	0,929	251	0,940
288	0,641	283	0,867	282	0,914	283	0,889	281	0,954
315	0,666	311	0,858	309	0,918	310	0,909	309	0,926
348	0,665	344	0,764	342	0,905			341	0,911
378	0,648			372	0,908				

**Tablo 4.6.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da farklı derişimlerdeki  $H_2O_2$  ortamında belli zaman aralıklarında elde edilen  $C/C_0$  değerleri

$7,14 \times 10^{-3}$ M		$3,57 \times 10^{-2}$ M		$7,14 \times 10^{-2}$ M		$1,43 \times 10^{-1}$ M		$2,86 \times 10^{-1}$ M	
t (dak)	$C/C_0$	t (dak)	$C/C_0$	t (dak)	$C/C_0$	t (dak)	$C/C_0$	t (dak)	$C/C_0$
0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00
25	0,99	21	0,99	20	1,00	21	1,00	20	0,99
62	0,99	58	0,97	56	1,00	57	1,00	56	0,99
93	0,99	90	1,00	89	0,99	90	0,99	88	0,98
121	0,99	117	0,98	116	0,98	118	0,98	117	0,97
156	0,97	158	1,00	157	0,98	160	0,99	159	0,97
197	0,98	193	1,00	192	0,99	193	0,99	192	0,98
228	0,97	224	0,99	222	0,99	223	0,98	222	0,98
257	0,99	253	0,98	252	0,99	252	0,99	251	0,97
288	0,94	283	0,99	282	0,98	283	0,95	281	0,99
315	0,97	311	0,98	309	0,99	310	0,97	309	0,96
348	0,97	344	0,87	342	0,97			341	0,94
378	0,95	373		372	0,98			371	



**Şekil 4.17.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltilerinin 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da farklı derişimlerdeki  $H_2O_2$  ortamında bozunmasına ait zamana karşı  $\ln(C_0/C)$  değişimleri

$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA boyar maddesinin 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da farklı  $H_2O_2$  derişimlerinde bozunmasına ait  $\ln(C_0/C)$ -t grafikleri Şekil 4.17.'de verilmiştir. Zamana karşı çizilen  $\ln(C_0/C)$  grafiklerinden elde edilen doğrulara ait eşitlikler ve k değerleri ise Tablo 4.7'de verilmiştir.

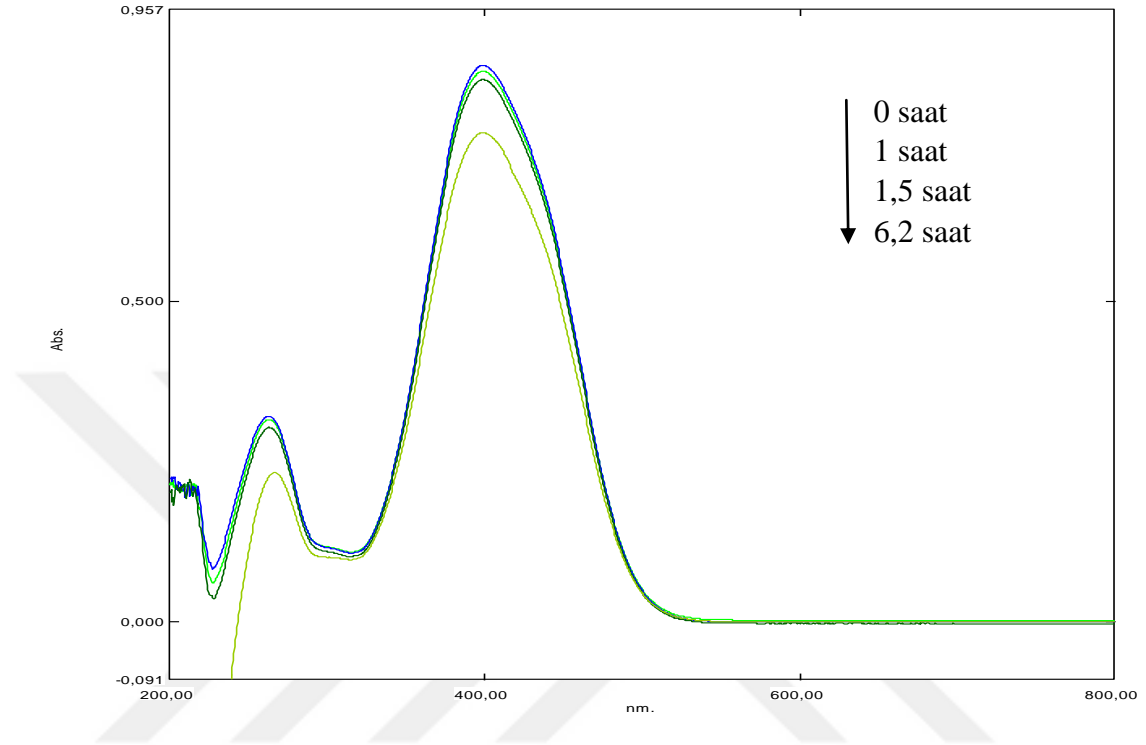
**Tablo 4.7.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA boyar maddesinin 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da farklı derişimlerdeki  $H_2O_2$  ortamında elde edilen  $\ln(C_0/C)$ -t doğrularına ait eşitlikler ve k değerleri

$H_2O_2$ derişim	Eşitlik	$R^2$	k ( $dak^{-1}$ )
$7,14 \times 10^{-3}$ (M)	$\ln(C_0/C) = -0,0156 + 2,79 \times 10^{-4} t$	0,9539	$2,79 \times 10^{-4}$
$3,57 \times 10^{-2}$ (M)	$\ln(C_0/C) = -0,0029 + 3,67 \times 10^{-4} t$	0,9982	$3,67 \times 10^{-4}$
$7,14 \times 10^{-2}$ (M)	$\ln(C_0/C) = -0,0200 + 1,39 \times 10^{-4} t$	0,9889	$1,39 \times 10^{-4}$
$1,43 \times 10^{-1}$ (M)	$\ln(C_0/C) = 0,0006 + 7,65 \times 10^{-5} t$	0,9958	$7,65 \times 10^{-5}$
$2,86 \times 10^{-1}$ (M)	$\ln(C_0/C) = -0,0025 + 1,63 \times 10^{-4} t$	0,9905	$1,63 \times 10^{-4}$



#### 4.3.4. Optimum Şartlarda HABA'nın H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Ortamında Bozunma Çalışmaları

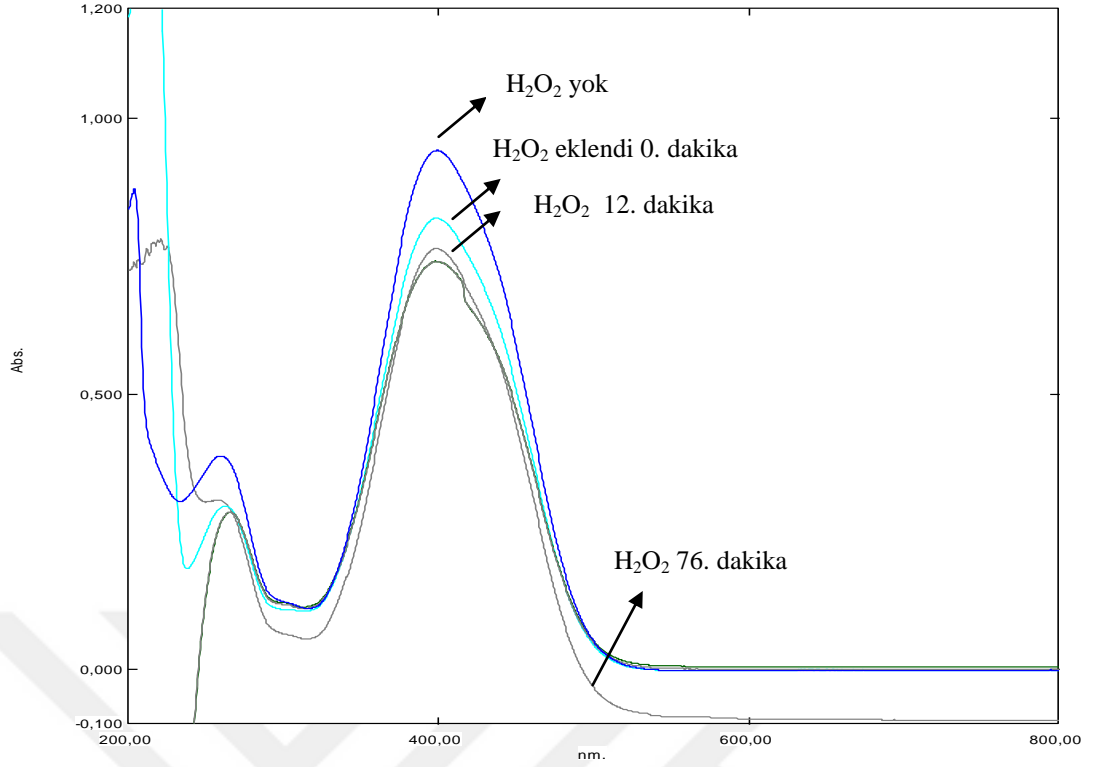
$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltisinin,  $3,57 \times 10^{-2}$  M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da renk giderimine ait, 200-800 nm aralığında elde edilen absorbans değişimleri Şekil 4.18.'de verilmiştir.



**Şekil 4.18.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltisinin 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da  $0,0357$  M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamında bozunmasına ait bazı absorbans değişimleri

#### 4.3.5. HABA'nın H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ UV Ortamındaki Bozunma Çalışmaları

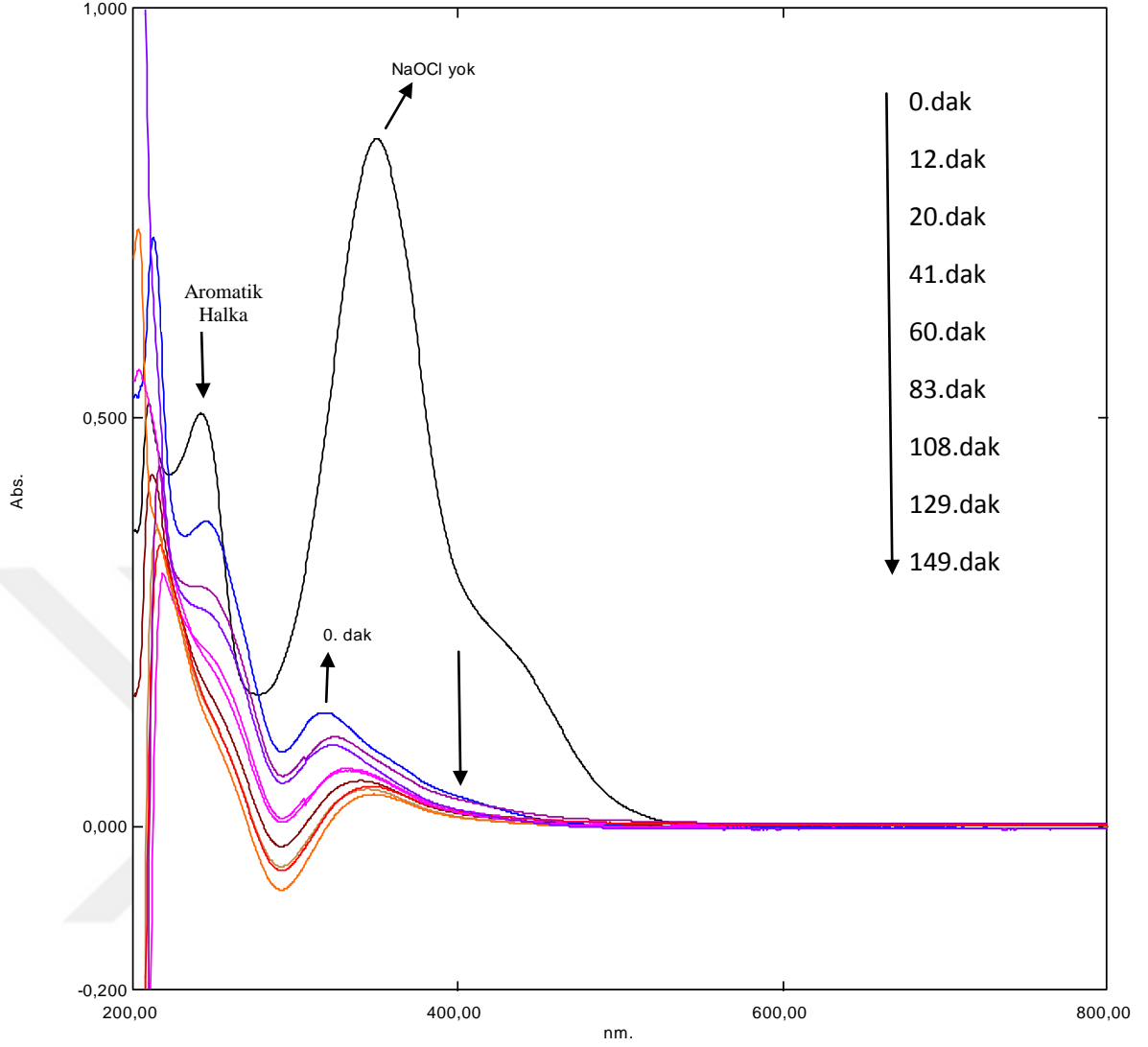
$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın  $3,57 \times 10^{-2}$  M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'daki çözeltisi sürekli karıştırılarak ışınlatma yapılmıştır. Bu çözeltiden belli zaman aralıklarında 5 mL'lik örnekler alınarak üç saat boyunca absorbans değerleri ölçülmüştür. 200-800 nm aralığında elde edilen bazı absorbans değişimleri Şekil 4.19.'da verilmiştir.



**Şekil 4.19.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltisinin 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da 0,0357 M  $H_2O_2$ /UV ortamında bozunmasına ait bazı absorbans değişimleri

#### 4.3.6. HABA'nın NaOCl Ortamındaki Bozunma Çalışmaları

$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltisi pH: 8,0 BR (0,04 M) tamponunda hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti üzerine NaOCl derişimi  $1,15 \times 10^{-2}$  M olan ticari çamaşır suyu eklenmiştir. Daha sonra bu 50 mL'lik çözelti bir manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak belli zaman aralıklarında 5 mL'lik örnekler alınmış absorbans değerleri ölçülmüştür. Elde edilen absorbans değişimleri Şekil 4.20.'de, absorbans,  $C/C_0$  ve % renk giderim değerleri ise Tablo 4.8.'de verilmiştir.  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltisinin BR tamponu pH: 8,0'de  $1,55 \times 10^{-3}$  M NaOCl ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk giderim ve  $C/C_0$  değişimleri ise sırasıyla Şekil 4.22. ve 4.23.'de, aromatik halkaya ait zamana karşı % renk giderim değişimi ise Şekil 4.24.'de verilmiştir.

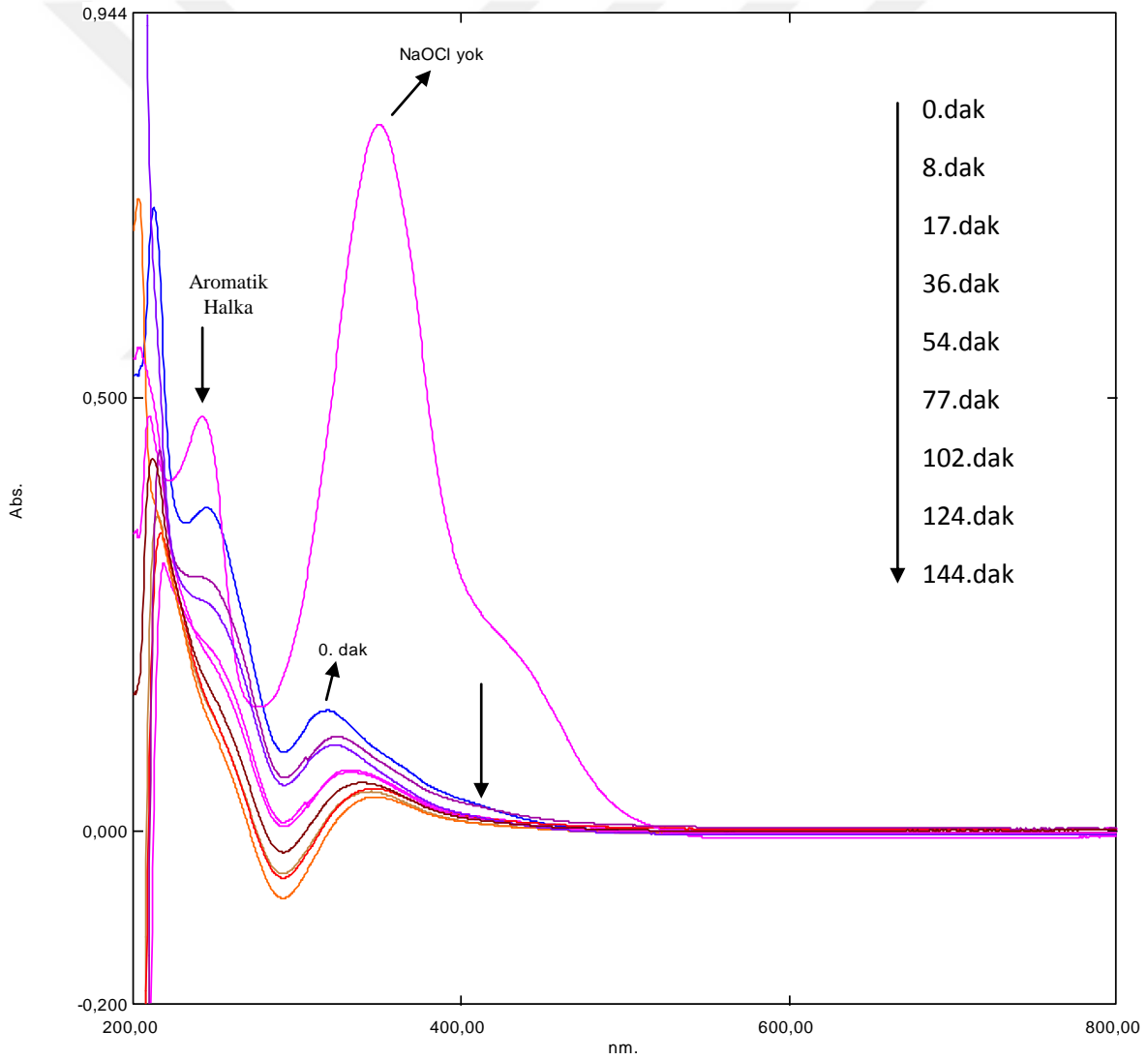


**Şekil 4.20.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın pH: 8,0 BR (0,04 M) tamponu  $1,55 \times 10^{-3}$  M NaOCl ortamında belli zaman aralıklarında bozunmasına ait absorban değişimleri

**Tablo 4.8.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltisinin 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $1,55 \times 10^{-3}$  M NaOCl ortamında bozunmasına ait belli zaman aralıklarında elde edilen absorban,  $C/C_0$  ve % renk giderimi değerleri

t (dak)	Absorbans	$C/C_0$	% Renk Giderimi	% Renk Giderimi (Aromatik Halka)
0	0,140	1,00	0	0
12	0,110	0,79	21	23
20	0,100	0,71	29	30
41	0,071	0,51	49	43
60	0,069	0,49	51	
83	0,056	0,40	60	
108	0,046	0,33	67	
129	0,050	0,36	64	
149	0,040	0,29	71	

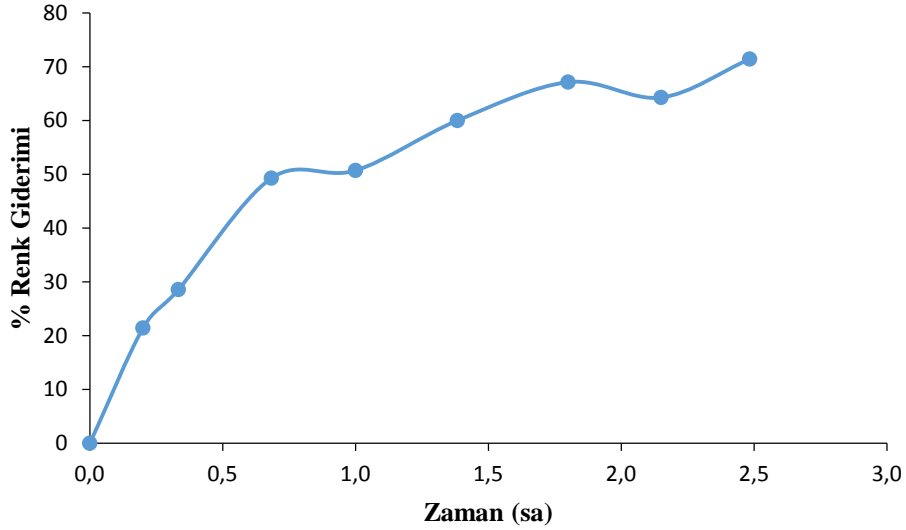
$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltisi pH: 8,0 BR (0,04 M) tamponunda hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti üzerine NaOCl derişimi  $9,22 \times 10^{-3}$  M olan ticari çamaşır suyu eklenmiştir. Daha sonra bu 50 mL'lik çözelti bir manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak belli zaman aralıklarında 5 mL'lik örnekler alınmış ve 200-800 nm aralığında absorbans değerleri ölçülmüştür. 200-800 nm aralığında elde edilen absorbans değişimleri Şekil 4.21.'de, absorbans,  $C/C_0$  ve % renk giderim değerleri ise Tablo 4.9.'da verilmiştir.  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltisinin pH: 8,0 BR tamponu  $1,24 \times 10^{-3}$  M NaOCl ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk giderim ve  $C/C_0$  değişimleri ise sırasıyla Şekil 4.25. ve 4.26.'da, aromatik halkaya ait zamana karşı % renk giderim değişimi ise, Şekil 4.27.'de verilmiştir.



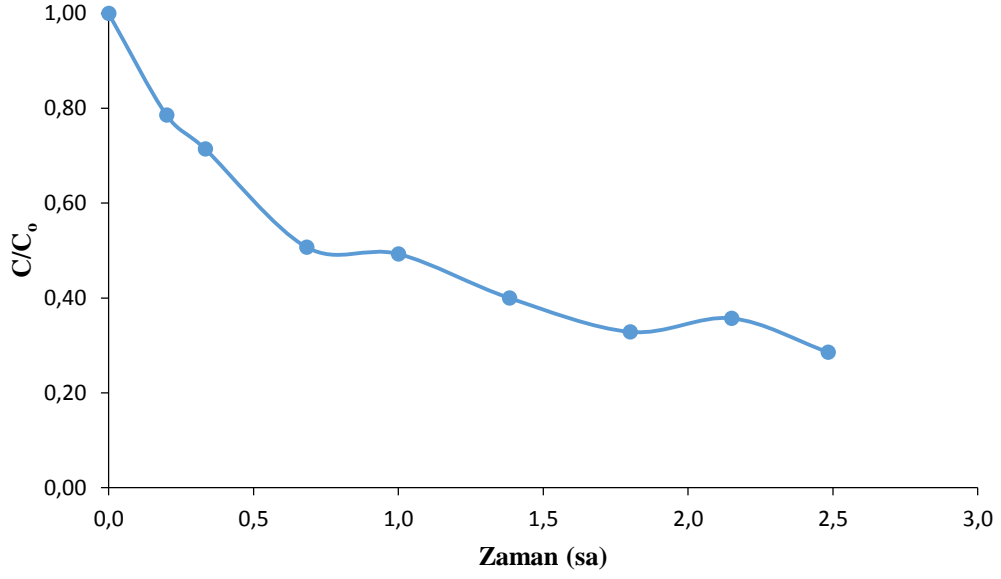
**Şekil 4.21.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın pH: 8,0 BR (0,04 M) tamponu  $1,24 \times 10^{-3}$  M NaOCl ortamında belli zaman aralıklarında bozunmasına ait absorbans değişimleri

**Tablo 4.9.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltisinin 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $1,24 \times 10^{-3}$  M NaOCl ortamında bozunmasına ait belli zaman aralıklarında elde edilen absorbans,  $C/C_0$  ve % renk giderimi değerleri

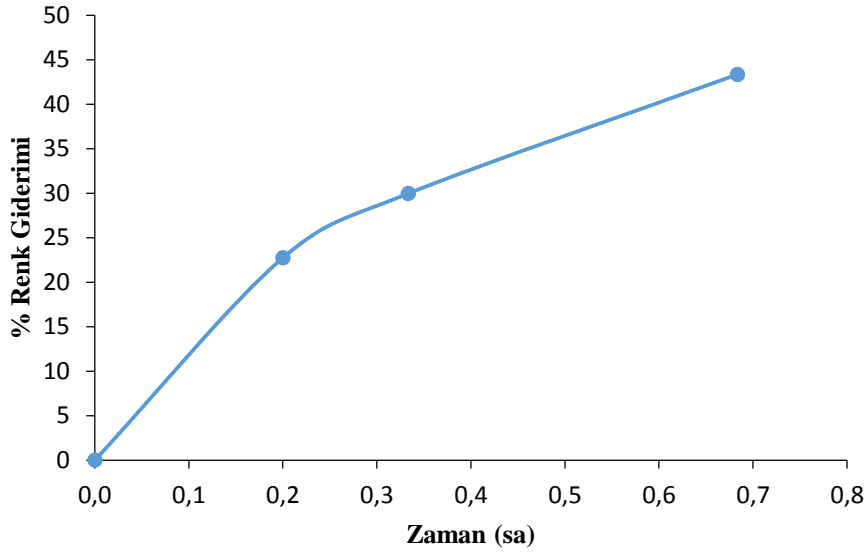
t (dak)	Absorbans	$C/C_0$	% Renk Giderimi	% Renk Giderimi (Aromatik Halka)
0	0,133	1,00	0	0
8	0,108	0,81	19	19
17	0,091	0,68	32	27
54	0,052	0,39	61	
77	0,045	0,34	66	
102	0,042	0,32	68	
124	0,038	0,29	71	
144	0,029	0,22	78	



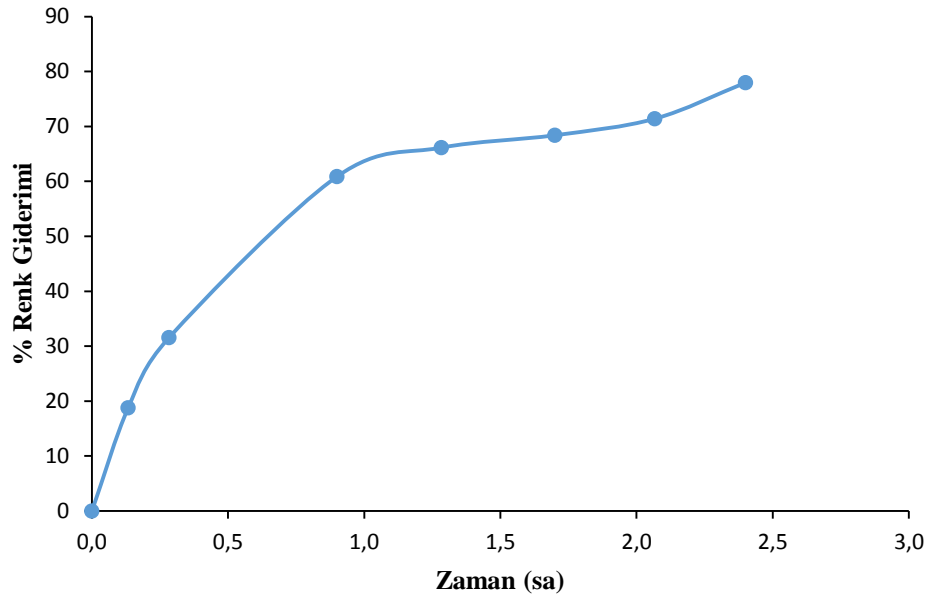
**Şekil 4.22.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $1,55 \times 10^{-3}$  M NaOCl ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk gideriminin değişimi



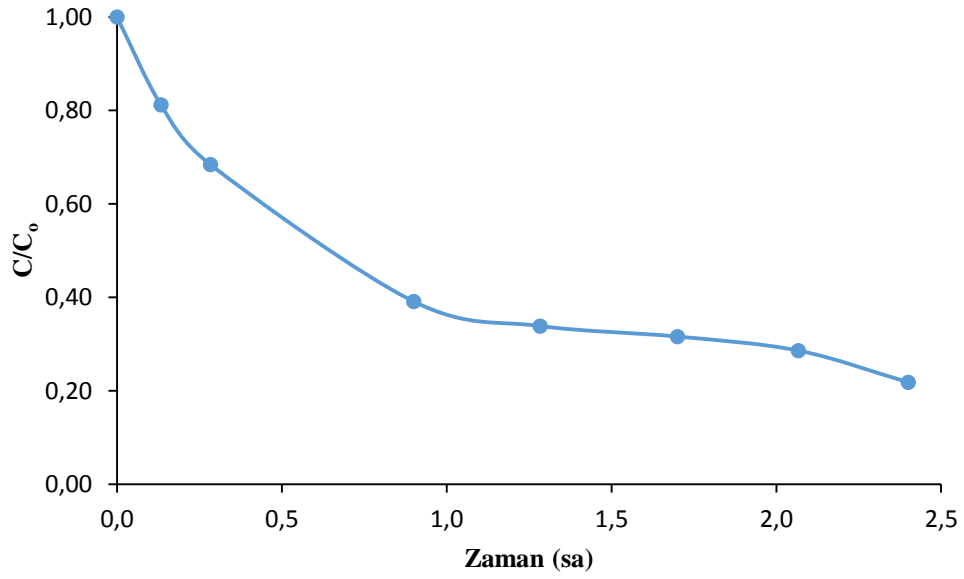
**Şekil 4.23.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de  $1,55 \times 10^{-3}$  M NaOCl ortamında bozunmasına ait zamana karşı  $C/C_0$  değişimi



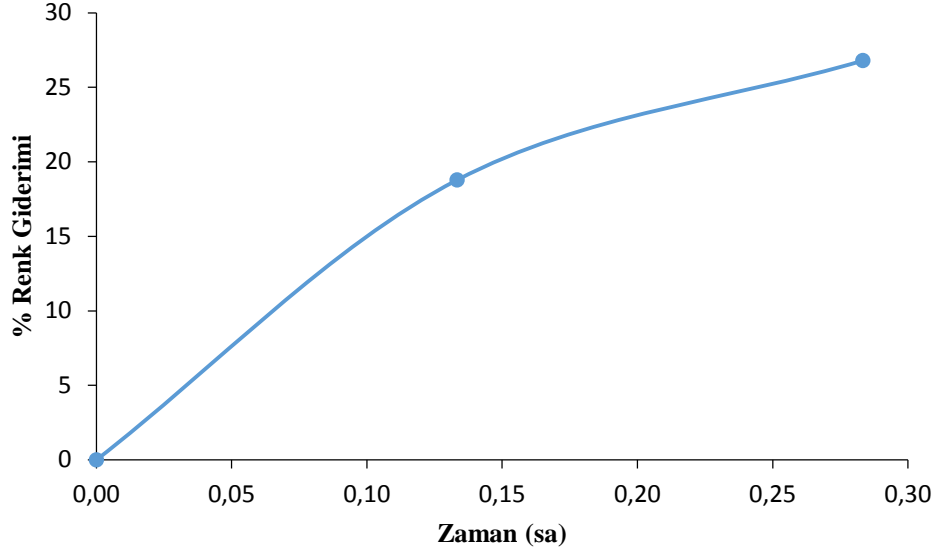
**Şekil 4.24.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $1,55 \times 10^{-3}$  M NaOCl ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk gideriminin (aromatik halkaya ait) değişimi



**Şekil 4.25.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $1,24 \times 10^{-3}$  M NaOCl ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk gideriminin değişimi



**Şekil 4.26.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $1,24 \times 10^{-3}$  M NaOCl ortamında bozunmasına ait zamana karşı C/C₀ değişimi



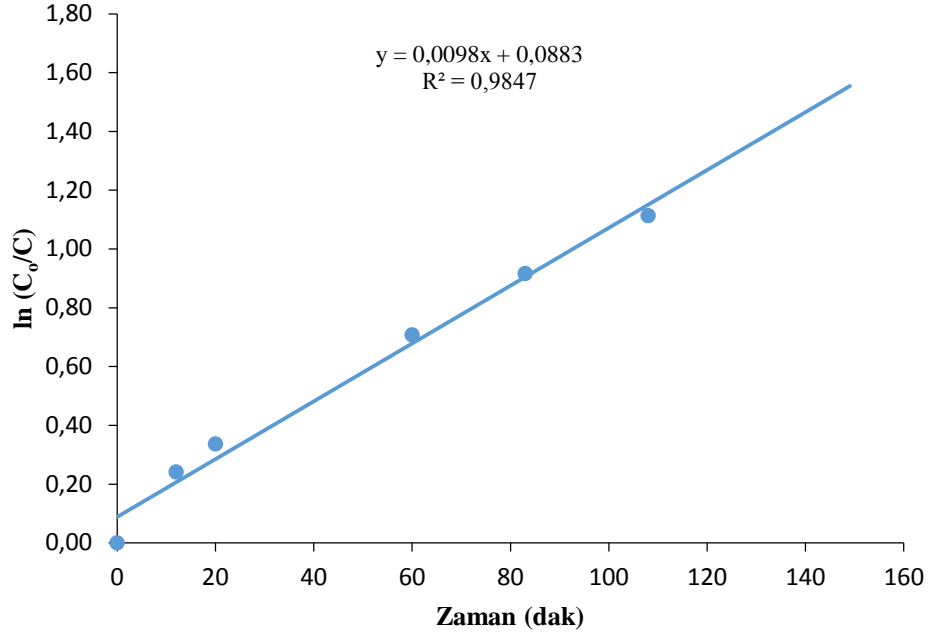
**Şekil 4.27.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $1,24 \times 10^{-3}$  M NaOCl ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk gideriminin (aromatik halkaya ait) değişimi

$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de farklı NaOCl derişimlerinde bozunmasına ait  $\ln(C_0/C)$ -t grafikleri Şekil 4.28. ve 4.29.'da verilmiştir. Zamana karşı çizilen  $\ln(C_0/C)$  grafiklerinden elde edilen doğrulara ait eşitlikler ve k değerleri ise Tablo 4.10'da verilmiştir.

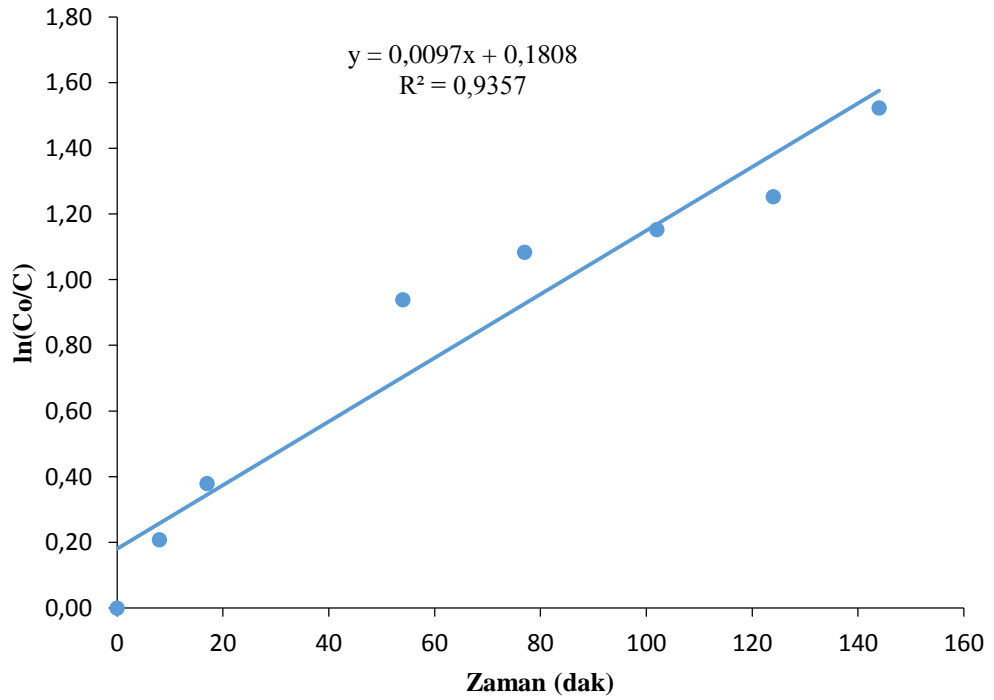
**Tablo 4.10.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de NaOCl ortamında elde edilen  $\ln(C_0/C)$ -t doğrularına ait eşitlikler ve k değerleri

NaOCl derişim	Eşitlik	$R^2$	k (dak <sup>-1</sup> )
$1,55 \times 10^{-3}$ M	$\ln(C_0/C) = 0,0883 + 9,80 \times 10^{-3}t$	0,9847	$9,80 \times 10^{-3}$
$1,24 \times 10^{-3}$ M	$\ln(C_0/C) = 0,1808 + 9,70 \times 10^{-3}t$	0,9357	$9,70 \times 10^{-3}$





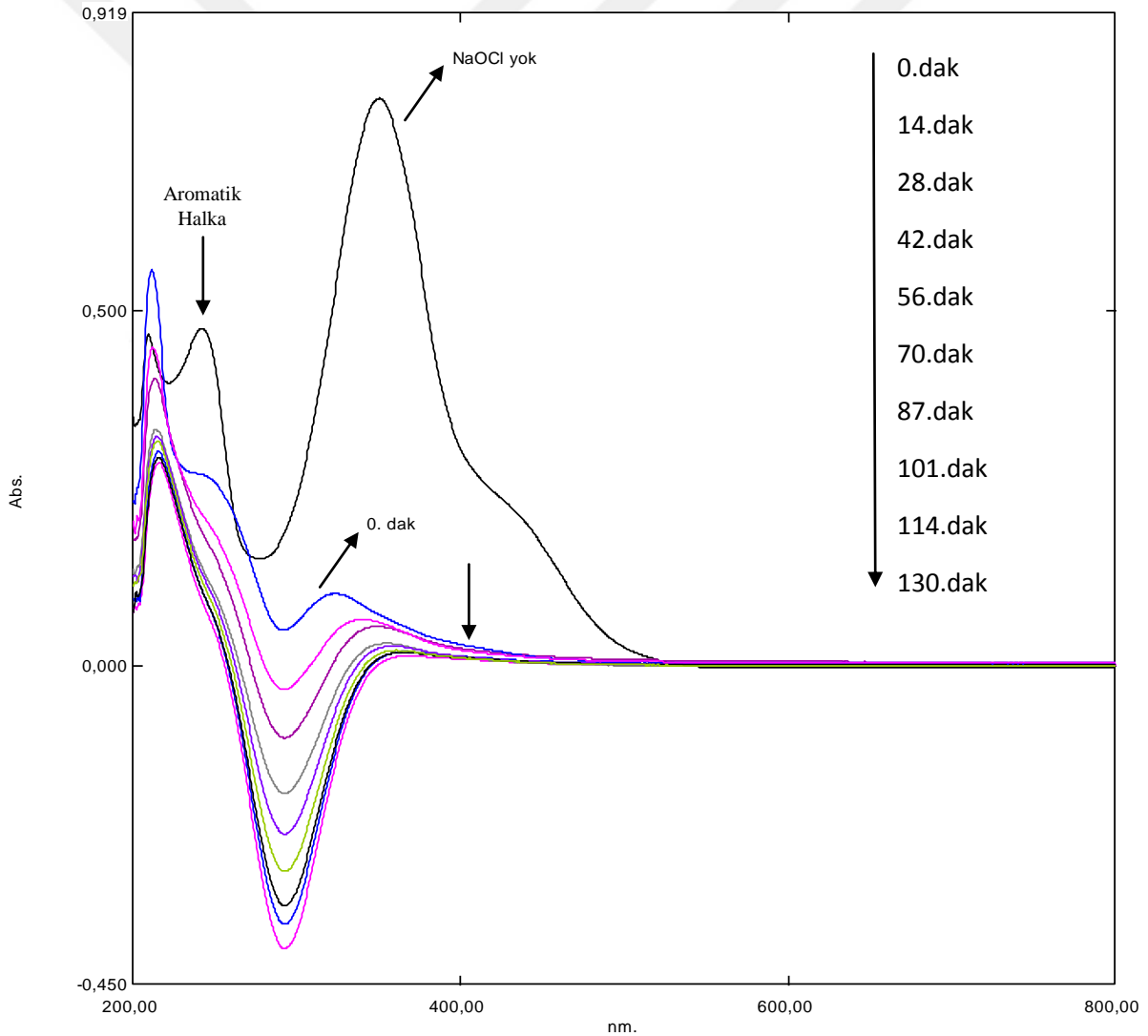
**Şekil 4.28.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $1,55 \times 10^{-3}$  M NaOCl ortamında bozunmasına ait zamana karşı  $\ln(C_0/C)$  değişimi



**Şekil 4.29.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $1,24 \times 10^{-3}$  M NaOCl ortamında bozunmasına ait zamana karşı  $\ln(C_0/C)$  değişimi

#### 4.3.7. HABA'nın NaOCl/UV Ortamındaki Bozunma Çalışmaları

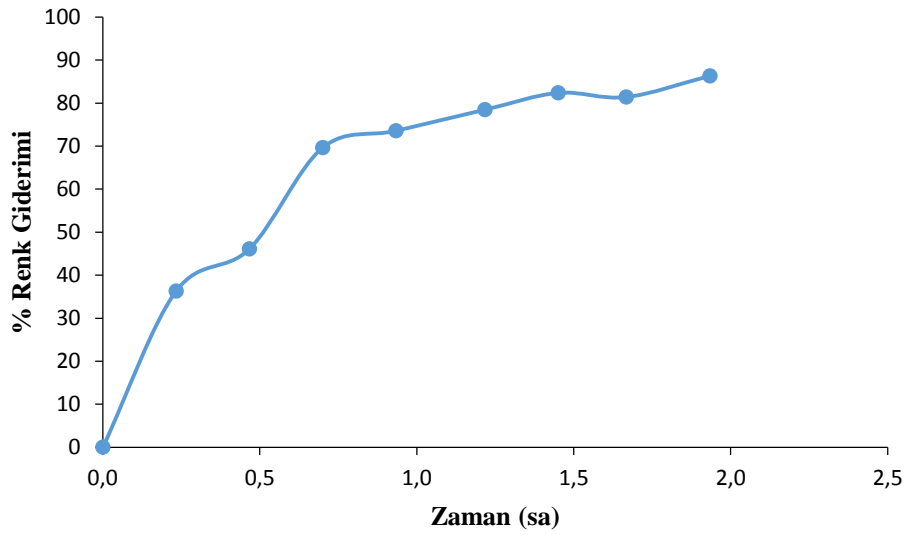
$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltisi pH:8,0 BR (0,04 M) tamponunda hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti üzerine NaOCl derişimi  $2,31 \times 10^{-2}$  M olan ticari çamaşır suyu eklenmiştir. Daha sonra bu 50 mL'lik çözelti bir manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak ışınlama yapılmıştır. Bu çözeltiden belli zaman aralıklarında 5 mL'lik örnekler alınmış ve 200-800 nm aralığında absorbans değerleri ölçülmüştür. 200-800 nm aralığında elde edilen absorbans değişimleri Şekil 4.30.'da, absorbans,  $C/C_0$  ve % renk giderim değerleri ise Tablo 4.11.'de verilmiştir.  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltisinin BR tamponu pH: 8,0'de  $3,11 \times 10^{-3}$  M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk giderim ve  $C/C_0$  değişimleri ise sırasıyla Şekil 4.31. ve 4.32.'de, aromatik halkaya ait zamana karşı % renk giderim değişimi ise Şekil 4.33.'de verilmiştir.



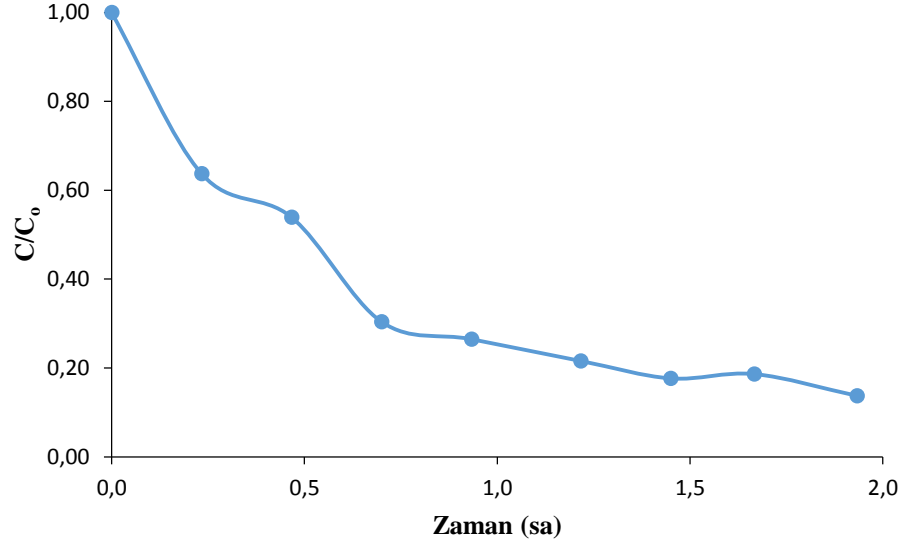
**Şekil 4.30.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltisinin 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $3,11 \times 10^{-3}$  M NaOCl/UV ortamında belli zaman aralıklarında bozunmasına ait absorbans değişimleri

**Tablo 4.11.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltisinin 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $3,11 \times 10^{-3}$  M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait belli zaman aralıklarında elde edilen absorbans,  $C/C_0$  ve % renk giderimi değerleri

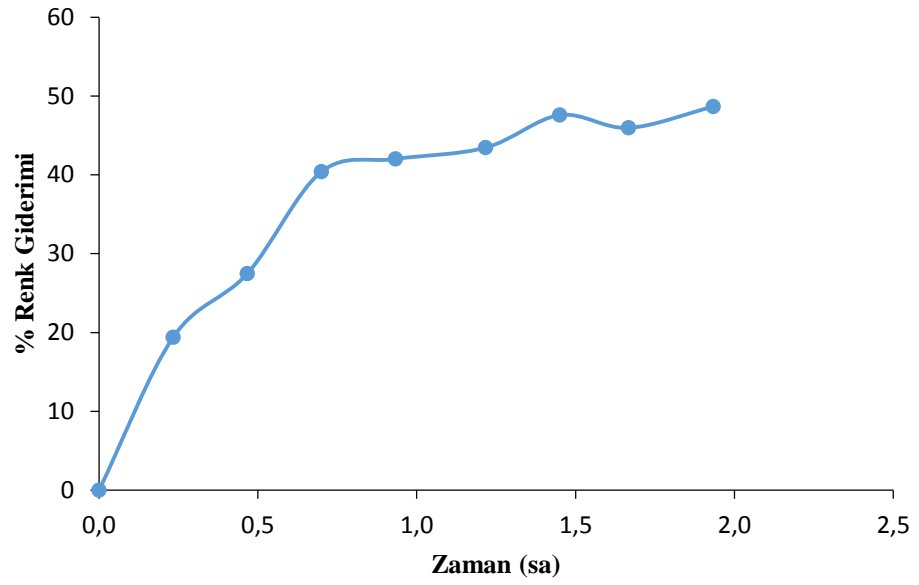
t (dak)	Absorbans (Aromatik Halka)	Absorbans	$C/C_0$	% Renk Giderimi
0	0,557	0,102	1,00	0
14	0,449	0,065	0,64	36
28	0,404	0,055	0,54	46
42	0,332	0,031	0,30	70
56	0,323	0,027	0,26	74
73	0,315	0,022	0,22	78
87	0,292	0,018	0,18	82
100	0,301	0,019	0,19	81
116	0,286	0,014	0,14	86



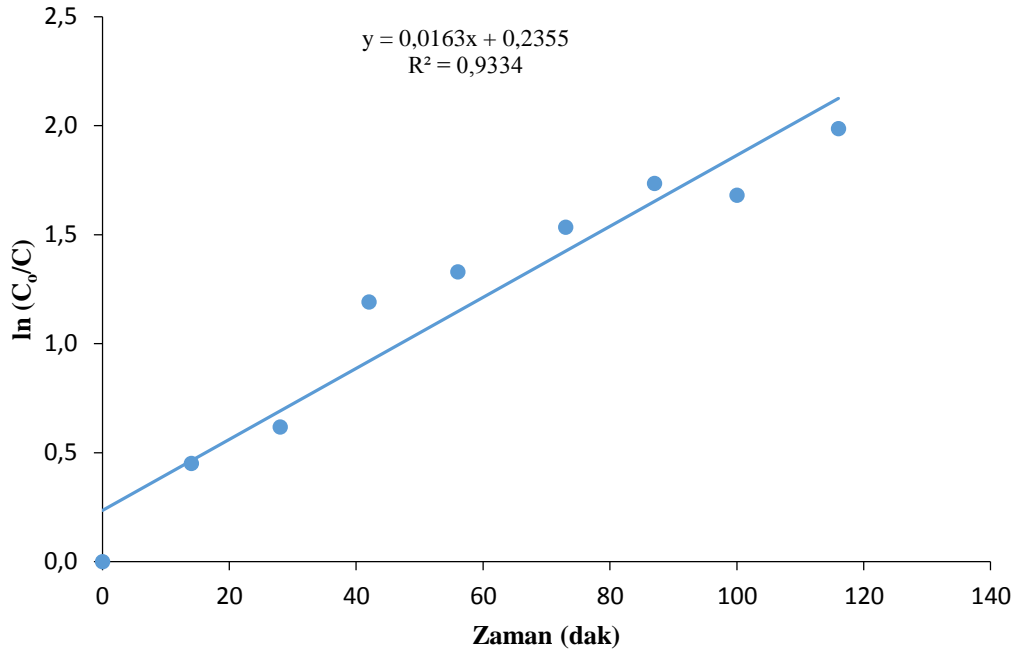
**Şekil 4.31.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $3,11 \times 10^{-3}$  M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk gideriminin değişimi



**Şekil 4.32.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $3,11 \times 10^{-3}$  M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait zamana karşı C/C<sub>0</sub> değişimi



**Şekil 4.33.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $3,11 \times 10^{-3}$  M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk gideriminin (aromatik halkaya ait) değişimi



**Şekil 4.34.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $3,11 \times 10^{-3}$  M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait zamana karşı  $\ln(C_0/C)$  değişimi

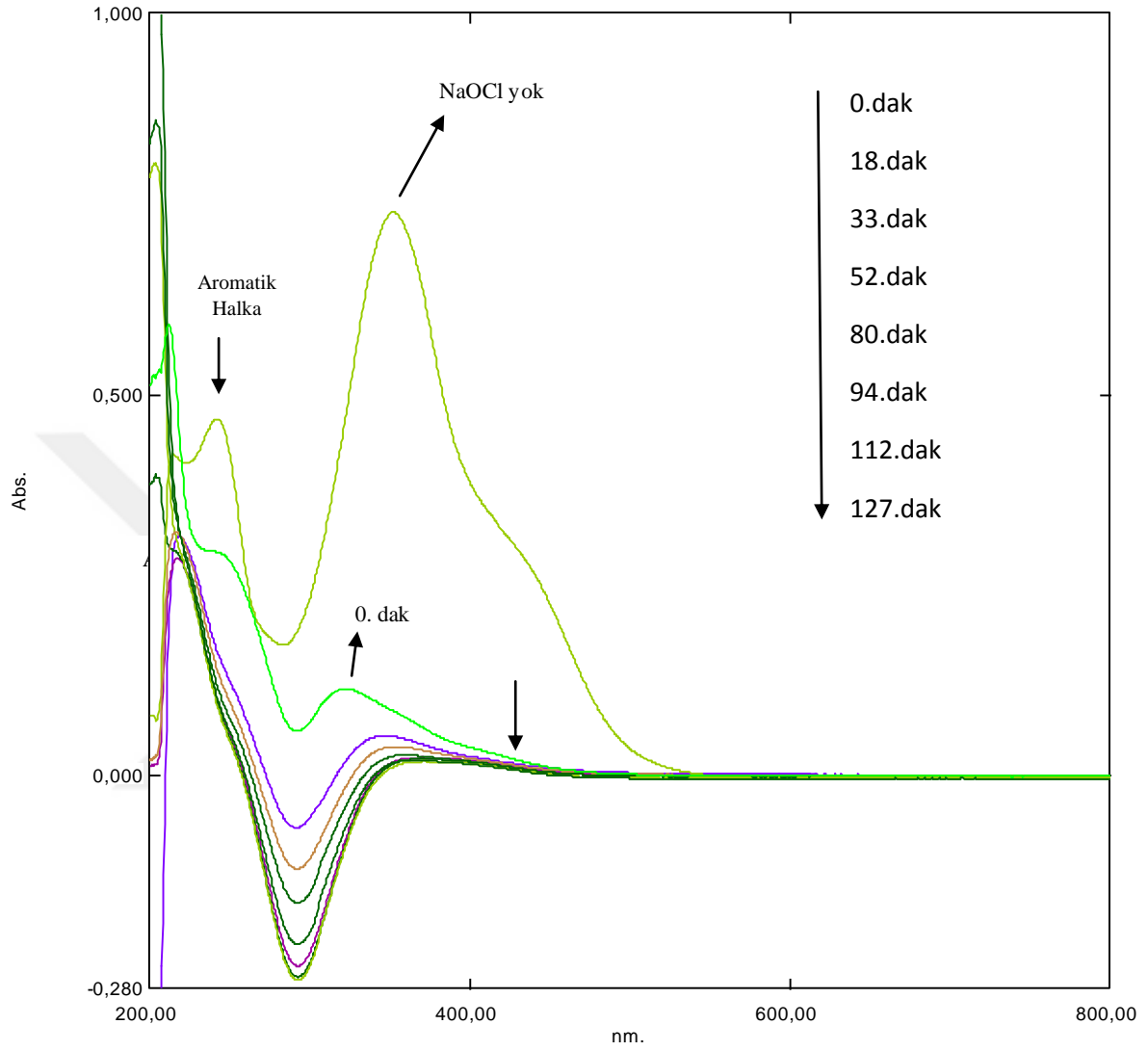
$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $3,11 \times 10^{-3}$  M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait  $\ln(C_0/C)$ -t grafiği 4.34.'de verilmiştir. Zamana karşı çizilen  $\ln(C_0/C)$  grafiğinden elde edilen doğrulara ait eşitlik ve k değeri ise Tablo 4.12.'de verilmiştir.

**Tablo 4.12.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA boyar maddesinin 0,04 M BR tamponu pH:8,0'de NaOCl/UV ortamında elde edilen  $\ln(C_0/C)$ -t doğrularına ait eşitlikve k değeri

NaOCl derişim	Eşitlik	R <sup>2</sup>	k (dak <sup>-1</sup> )
$3,11 \times 10^{-3}$ M	$\ln(C_0/C) = 0,2355 + 1,63 \times 10^{-2} t$	0,9334	$1,63 \times 10^{-2}$

$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltisi pH: 8,0 BR (0,04 M) tamponunda hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti üzerine NaOCl derişimi  $1,15 \times 10^{-2}$  M olan ticari çamaşır suyu eklenmiştir. Daha sonra bu 50 mL'lik çözelti bir manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak belli zaman aralıklarında 5 mL'lik örnekler alınmış absorbans değerleri ölçülmüştür. Elde edilen absorbans değişimleri Şekil 4.35.'de, absorbans,  $C/C_0$  ve % renkgiderim değerleri ise Tablo 4.13.'de verilmiştir.  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltisinin BR

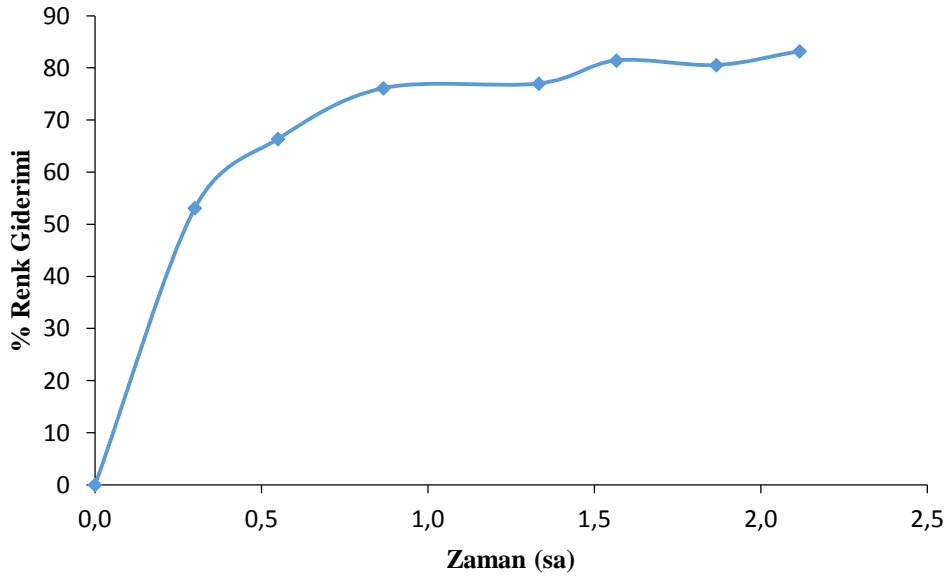
tamponu pH: 8,0'de  $1,55 \times 10^{-3}$  M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk giderim ve  $C/C_0$  değişimleri ise sırasıyla Şekil 4.36. ve 4.37.'de verilmiştir.



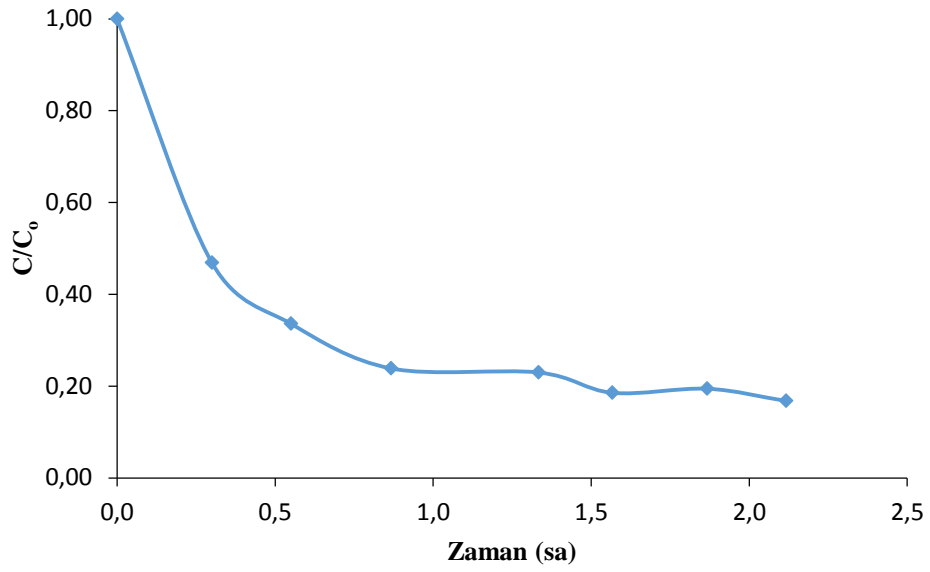
**Şekil 4.35.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltisinin 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $1,55 \times 10^{-3}$  M NaOCl/UV ortamında belli zaman aralıklarında bozunmasına ait absorbanz değişimleri

**Tablo 4.13.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltisinin 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $1,55 \times 10^{-3}$  M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait belli zaman aralıklarında elde edilen absorbans,  $C/C_0$  ve % renk giderimi değerleri

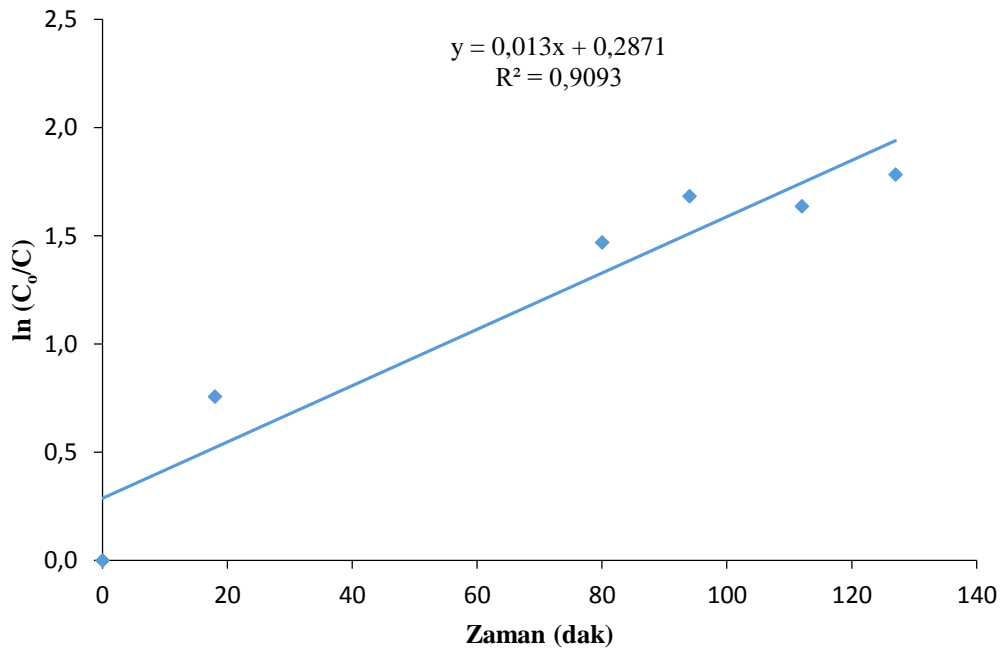
t (dak)	Absorbans (Aromatik Halka)	Absorbans	$C/C_0$	% Renk Giderimi
0	0,295	0,113	1,00	0
18	kayboldu	0,053	0,47	53
33		0,038	0,34	66
52		0,027	0,24	76
80		0,026	0,23	77
94		0,021	0,19	81
112		0,022	0,19	81
127		0,019	0,17	83



**Şekil 4.36.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $1,55 \times 10^{-3}$  M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk gideriminin değişimi



**Şekil 4.37.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $1,55 \times 10^{-3}$  M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait zamana karşı  $C/C_0$  değişimi



**Şekil 4.38.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $1,55 \times 10^{-3}$  M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait zamana karşı  $\ln(C_0/C)$  değişimi



$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $1,55 \times 10^{-3}$  M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait  $\ln(C_0/C)$ -t grafiği 4.38.'de verilmiştir. Zamana karşı çizilen  $\ln(C_0/C)$  grafiğinden elde edilen doğrulara ait eşitlik ve k değerı ise Tablo 4.14.'de verilmiştir.

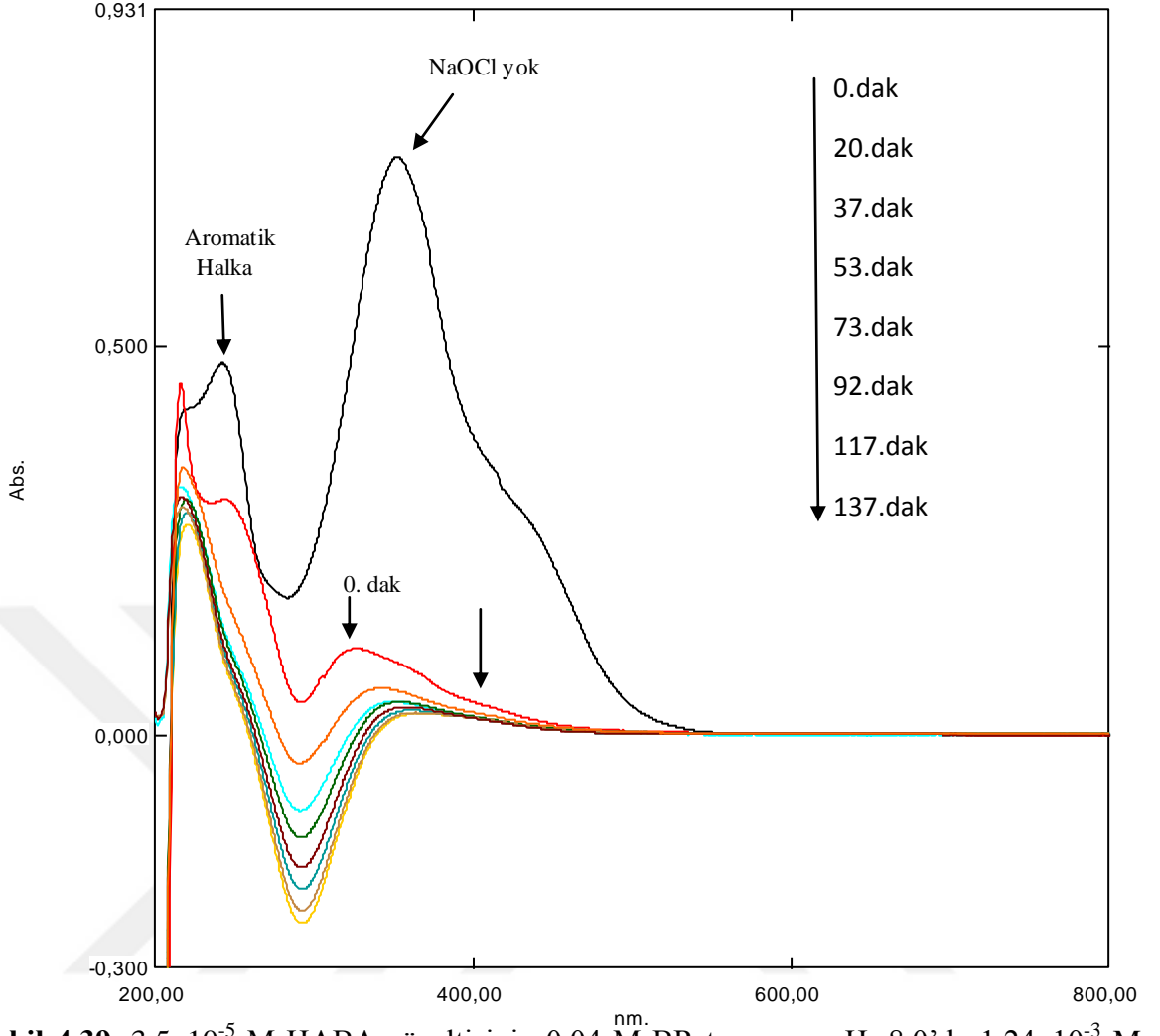
**Tablo 4.14.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA boyar maddesinin 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de NaOCl/UV ortamında elde edilen  $\ln(C_0/C)$ -t doğrularına ait eşitlik ve k değerı

NaOCl derişim	Eşitlik	R <sup>2</sup>	k (dak <sup>-1</sup> )
$1,55 \times 10^{-3}$ M	$\ln(C_0/C) = 0,2871 + 1,30 \times 10^{-2} t$	0,9093	$1,30 \times 10^{-2}$

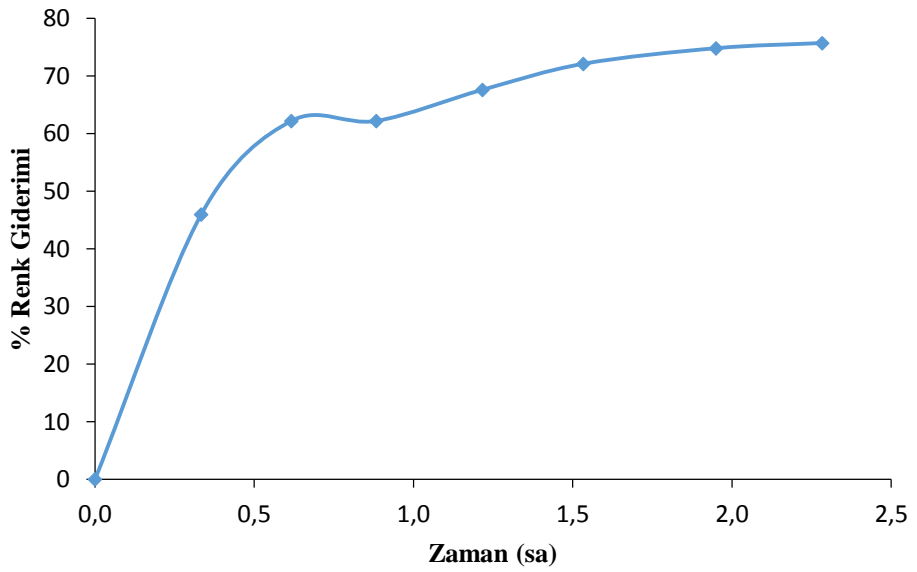
$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çöztisi pH: 8,0 BR (0,04 M) tamponunda hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözteli üzerine NaOCl derişimi  $9,22 \times 10^{-3}$  M olan ticari çamaşır suyu eklenmiştir. Daha sonra bu 50 mL'lik çözteli bir manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak belli zaman aralıklarında 5 mL'lik örnekler alınmış ve 200-800 nm aralığında absorbens değerleri ölçölmüştür. 200-800 nm aralığında elde edilen absorbens değerimleri Şekil 4.39.'da, absorbens, C/C<sub>0</sub> ve % renk giderim değerleri ise Tablo 4.15.'de verilmiştir.  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çöztisinin pH: 8,0 BR tamponu  $1,24 \times 10^{-3}$  M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk giderim ve C/C<sub>0</sub> değerimleri ise sırasıyla Şekil 4.40. ve 4.41.'de verilmiştir.

**Tablo 4.15.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çöztisinin 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $1,24 \times 10^{-3}$  M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait belli zaman aralıklarında elde edilen absorbens, C/C<sub>0</sub> ve % renk giderimi değerleri

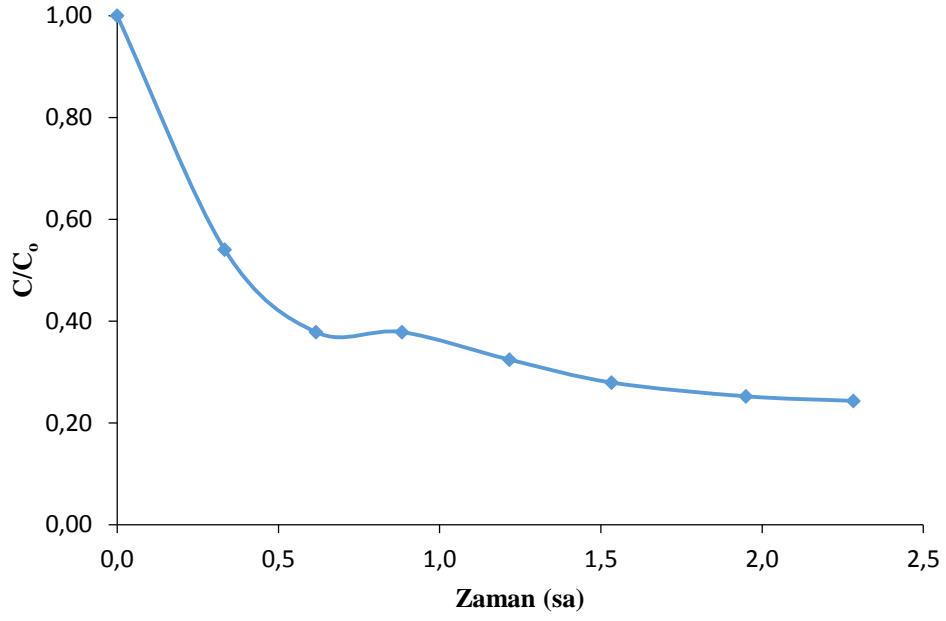
t (dak)	Absorbans (Aromatik Halka)	Absorbans	C/C <sub>0</sub>	% Renk Giderimi
0	0,302	0,111	1,00	0
20	kayboldu	0,060	0,54	46
37		0,042	0,38	62
53		0,042	0,38	62
73		0,036	0,32	68
92		0,031	0,28	72
117		0,028	0,25	75
137		0,027	0,24	76



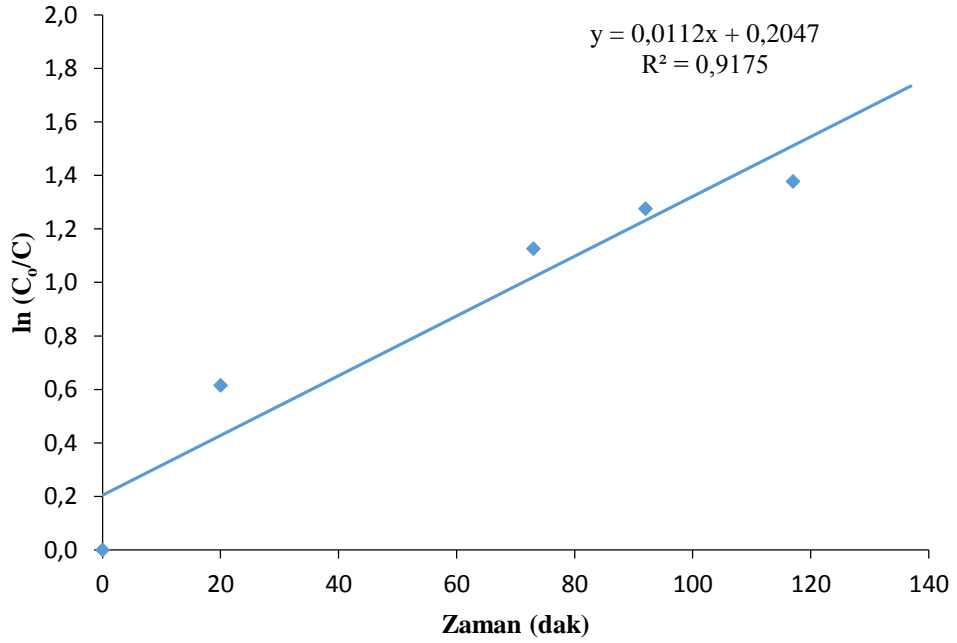
**Şekil 4.39.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltisinin  $0,04$  M BR tamponu pH:  $8,0$ 'de  $1,24 \times 10^{-3}$  M NaOCl/UV ortamında belli zaman aralıklarında bozunmasına ait absorbanans değişimleri



**Şekil 4.40.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın  $0,04$  M BR tamponu pH:  $8,0$ 'de  $1,24 \times 10^{-3}$  M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait zamana karşı % renk gideriminin değişimi



**Şekil 4.41.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $1,24 \times 10^{-3}$  M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait zamana karşı C/C<sub>0</sub> değişimi



**Şekil 4.42.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $1,24 \times 10^{-3}$  M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait zamana karşı ln(C<sub>0</sub>/C) değişimi

$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın  $0,04$  M BR tamponu pH:  $8,0$ 'de  $1,24 \times 10^{-3}$  M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait  $\ln(C_0/C)$ -t grafiği Şekil 4.42.'de verilmiştir. Zamana karşı çizilen  $\ln(C_0/C)$  grafiğinden elde edilen doğrulara ait eşitlik ve k değerisi ise Tablo 4.16.'da verilmiştir.

**Tablo 4.16.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA boyar maddesinin  $0,04$  M BR tamponu pH:  $8,0$ 'de NaOCl/UV ortamında elde edilen  $\ln(C_0/C)$ -t doğrularına ait eşitlik ve k değerisi

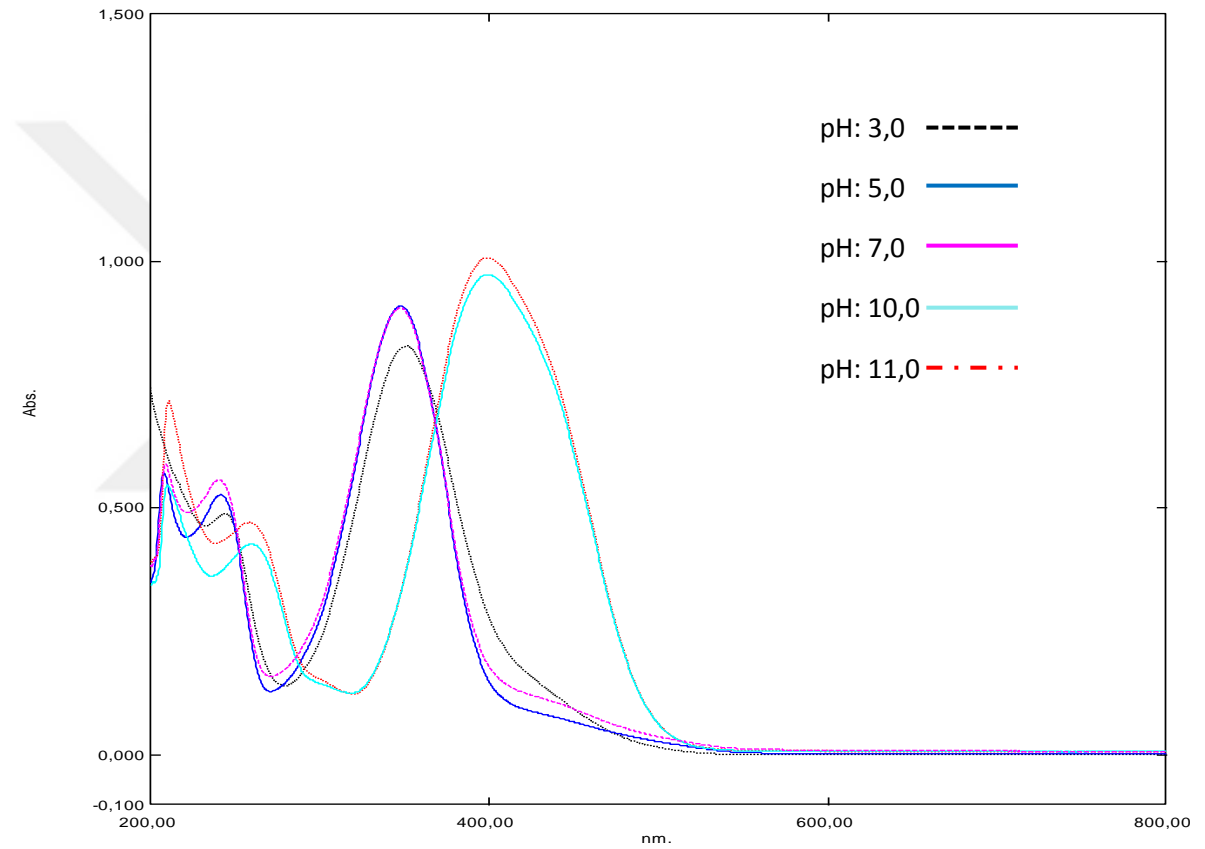
NaOCl derişim	EŞitlik	$R^2$	k ( $\text{dak}^{-1}$ )
$1,24 \times 10^{-3}$ M	$\ln(C_0/C) = 0,2047 + 1,12 \times 10^{-2} t$	0,9175	$1,12 \times 10^{-2}$

## 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 5.1. Görsel Çalışmalar

#### 5.1.1. HABA'nın Farklı pH'larda Elde Edilen Dalga Boyuna Karşı Absorbans Değişimleri

Şekil 5.1.'de  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu ortamında ölçülen absorbans değişimleri incelendiğinde,  $\text{pH} < 7,0$  için maksimum dalga boyu sırasıyla 347,5 ve 351,5 nm olarak gözlenirken,  $\text{pH} > 7,0$  içinse 399,5 nm olarak gözlenmektedir.



**Şekil 5.1.**  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu ortamında farklı pH'larda elde edilen dalga boyuna karşı absorbans değişimleri

#### 5.1.2. HABA'nın $\text{H}_2\text{O}_2$ ile Bozunmasının Görsel Olarak İncelenmesi

0,04 M BR tamponu ortamında farklı pH'larda ( $\text{pH}$ : 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0 ve 11,0)  $7,14 \times 10^{-3}$  M,  $3,57 \times 10^{-2}$  M,  $7,14 \times 10^{-2}$  M,  $1,43 \times 10^{-1}$  M,  $2,14 \times 10^{-1}$  M ve  $2,86 \times 10^{-1}$  M  $\text{H}_2\text{O}_2$  varlığında,  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltileri hazırlanarak, bir manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen olarak karışmaları sağlanmıştır. Çözeltilerin bozunma süreci izlenerek belli zaman aralıklarında fotoğraflanmıştır (Şekil 4.1. ve 4.2.).

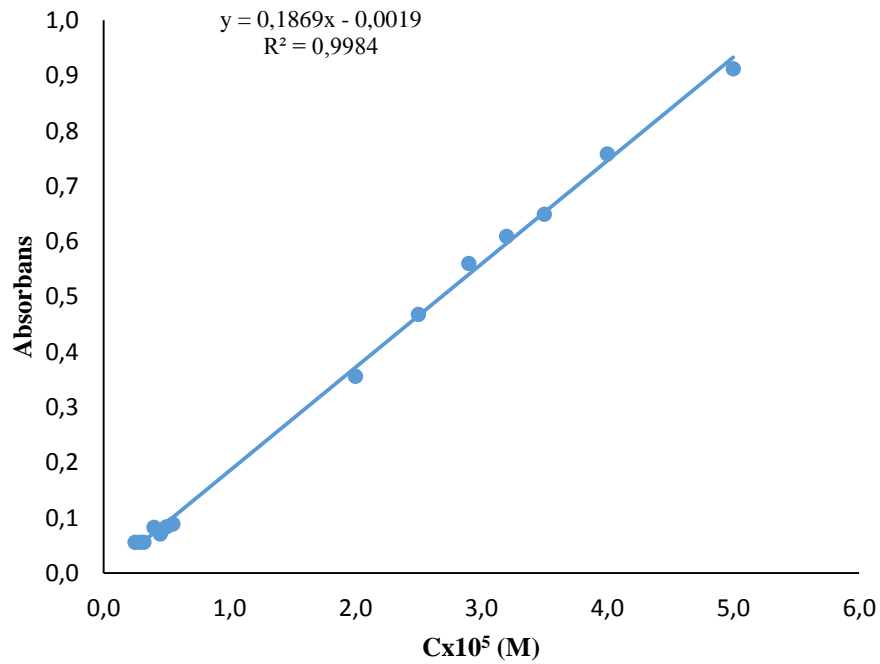
$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH:10,0'da  $3,57 \times 10^{-2}$  M  $H_2O_2$  varlığında karıştırılarak yapılan bozunma çalışmalarında 3 gün sonunda renginin hafif sarı olduğu, 5 gün sonunda ise çok çok az oranda sarı kaldığı, 6 gün sonunda ise tamamen rengin kaybolduğu gözlenmiştir.

### 5.1.3. HABA'nın NaOCl ile Bozunmasının Görsel Olarak İncelenmesi

0,04 M BR tamponu ortamında farklı pH'larda (pH: 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0 ve 11,0)  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA çözeltileri hazırlanarak, bir manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen olarak karışmaları sağlanmıştır. Çözeltilerin bozunma süreci izlenerek belli zaman aralıklarında fotoğraflanmıştır (Şekil 4.5. ve 4.6.). Asidik ortamlarda rengin çok hızlı kaybolduğu, pH: 8,0'de renk değişiminin izlenebilir olduğu ve yüksek pH'larda bozunmanın yavaş olduğu gözlenmiştir.

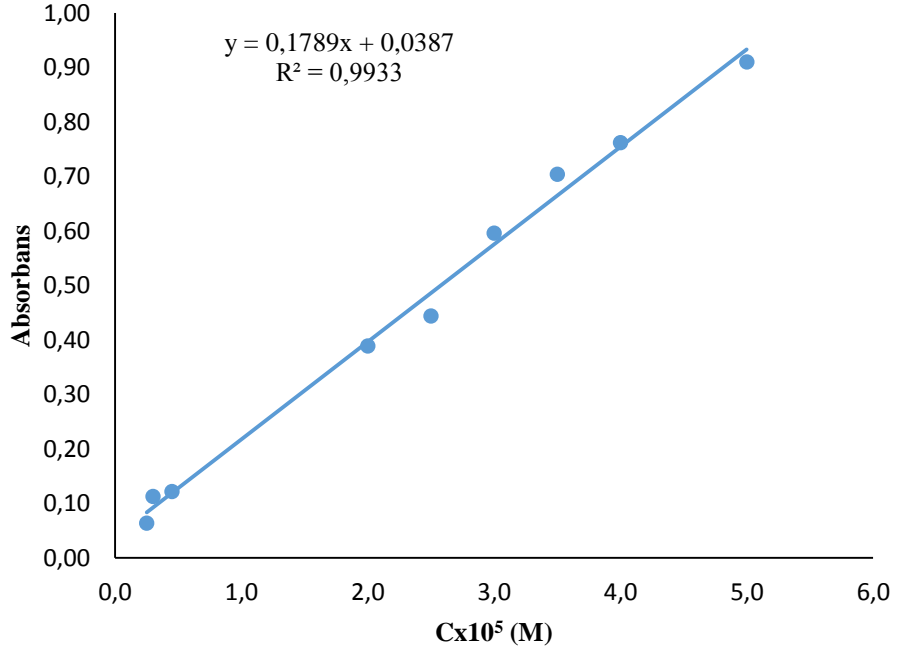
### 5.1.4. HABA'nın Sulu Ortam, pH: 8,0 ve pH:10,0'da Elde Edilen Kalibrasyon Grafikleri

HABA'nın farklı derişimlerde hazırlanan sulu çözeltilerinin spektroskopik olarak doğrusal çalışma aralığını belirlemek amacıyla UV-görünür bölge spektrumları alınarak Şekil 5.2.'de verilmiştir. Elde edilen kalibrasyon grafiği incelendiğinde en uygun kantitatif çalışma aralığının  $2,5 \times 10^{-6}$ - $5,0 \times 10^{-5}$  M olduğu tespit edilmiştir. Kalibrasyon grafiğine ait  $R^2$  değeri 0,9984 olarak bulunmuştur.

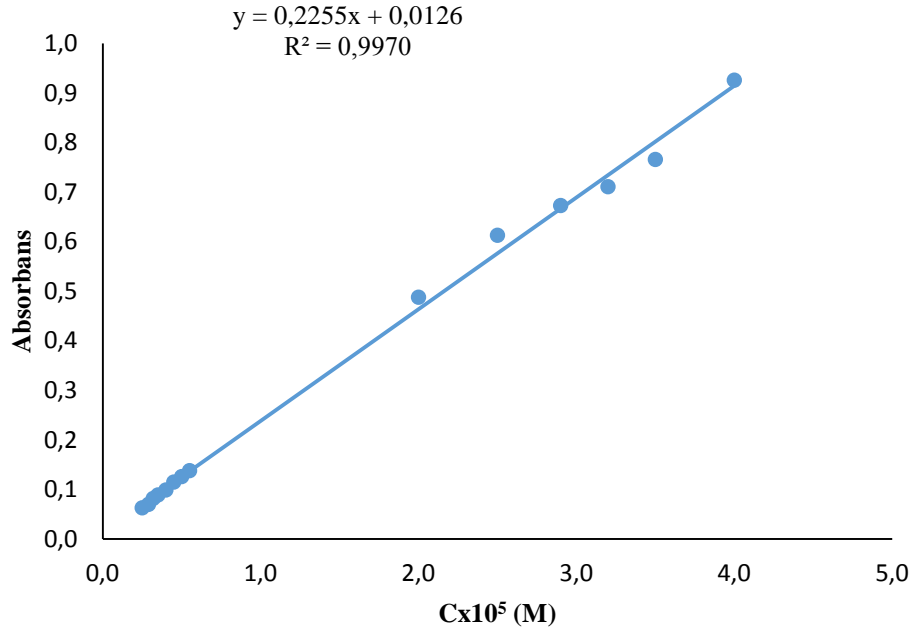


Şekil 5.2. HABA'nın sulu ortamda elde edilen derişime karşı absorbans değişimi

Şekil 4.11.'de görüldüğü gibi,  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın  $3,57 \times 10^{-2}$  M  $H_2O_2$  varlığında, 0,04 M BR tamponu ortamı farklı pH'larda yapılan çalışmalarında en hızlı renk gideriminin olduğu pH: 10,0 optimum pH olarak seçilmiştir. Bundan dolayı, HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 8,0 ve pH: 10,0 ortamında spektroskopik olarak doğrusal çalışma aralığını belirlemek amacıyla UV-görünür bölge spektrumları alınarak Şekil 5.3.ve 5.4.'de verilmiştir. Elde edilen kalibrasyon grafikleri incelendiğinde en uygun kantitatif çalışma aralığının pH: 10 için  $2,5 \times 10^{-6}$ - $4,0 \times 10^{-5}$  M ve pH: 8,0 için ise  $2,5 \times 10^{-6}$ - $5,0 \times 10^{-5}$  M olduğu tespit edilmiştir. Kalibrasyon grafiğine ait  $R^2$  değerleri pH: 8,0 için 0,9933 ve pH: 10 için ise 0,9970 olarak bulunmuştur.



**Şekil 5.3.** HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de elde edilen derişime karşı absorbans değişimi



**Şekil 5.4.** HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da elde edilen derişime karşı absorbans değişimi

## 5.2. HABA'nın H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile Bozunma alışmaları

HABA'nın H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile bozunma alışmaları Bölüm 3.2.2.'de belirtilen deneysel şartlarda yapılmıştır.

### 5.2.1. pH'nın Etkisi

HABA boyar maddesinin kararlı olması nedeniyle, Bölüm 4.3.1.'de belirtilen deneysel şartlarda ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında bozunma süreci iki hafta boyunca izlenmiştir. Şekil 4.11.'den de görüleceği gibi, pH: 10,0'da onbeşinci günde %63,6 oranında renk giderimi sağlanırken, pH: 11,0'de ise %57,2 oranında renk giderimi sağlanmıştır. Boyar maddenin kararlılığından dolayı absorbans ölçümleri farklı günlerde yapılmıştır, bundan dolayı da hız sabiti değerleri düzgün bir şekilde belirlenememiştir.

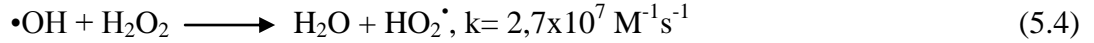
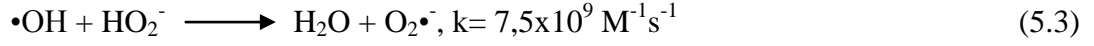
HABA'nın bazik ortamda asidik ortamdakine göre daha hızlı bozunduğu görülmüştür. Bazik ortamda Eşitlik 5.1.'deki reaksiyon gereği H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in konjüge bazının (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) derişimi artar. Bu anyon (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) ayrışmamış moleköl olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molekölü ile UV ışınlaması altında hidroksil radikalleri oluşturmak yerine, Eşitlik 5.2.'de gösterildiği gibi reaksiyona girerek oksijen ve su molekölünü oluşturur. Bu nedenle •OH radikalinin derişimi beklenenden düşük olur (Mitrovic ve ark., 2012).







Çözeltinin pH'sı yüksek olduğunda •OH radikalının etkisizleştirilmesi daha önemli olmaktadır. •OH radikalının  $\text{HO}_2^-$  ile reaksiyonu,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile reaksiyonuna göre yaklaşık 300 kat daha hızlıdır (Eşitlik 5.3. ve 5.4.).



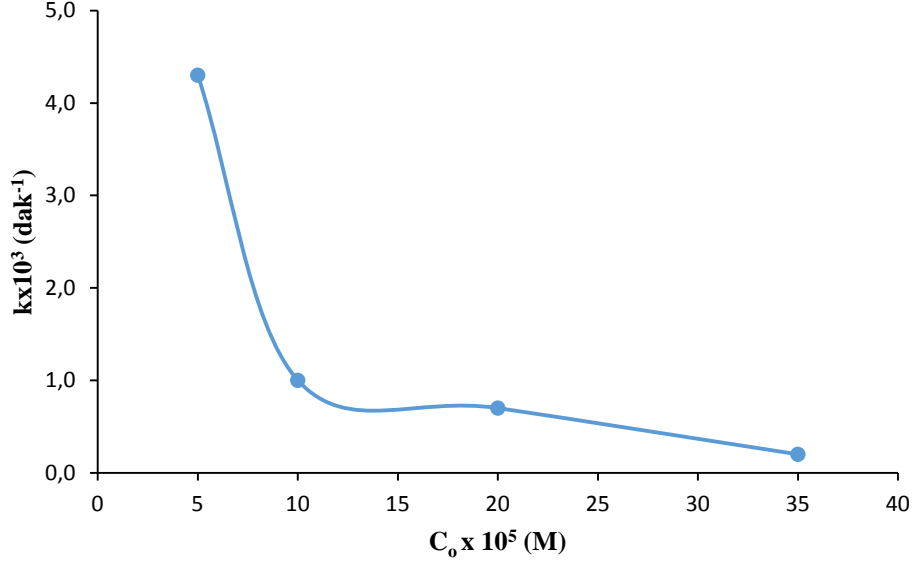
### 5.2.2. HABA'nın Başlangıç Derişiminin Etkisi

Bölüm 4.3.2.'de belirtilen deneysel şartlarda, HABA'nın  $3,57 \times 10^{-2} \text{ M}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  varlığında bozunmasına, HABA'nın dört farklı başlangıç derişiminin etkisi incelenmiş ve zamana karşı % renk giderimi ve  $C/C_0$  değışimleri Şekil 4.12. ve 4.13.'de, belli zaman aralıklarında ölçülen absorbans ve hesaplanan  $C/C_0$  değerleri ise Tablo 4.2. ve 4.3.'de verilmiştir.

Elde edilen deneysel veriler birinci dereceden reaksiyonlar için geçerli hız denkleminde yerine konularak zamana (dak) karşı  $\ln(C_0/C)$  grafiğe geçirilmiş ve elde edilen doğruların eğiminden farklı HABA derişimlerine ait hız sabitleri (k)  $\text{dak}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Zamana karşı çizilen  $\ln(C_0/C)$  grafiklerinden elde edilen doğrulara ait eşitlikler ve k değerleri Tablo 4.4.'de verilmiştir.

Tablo 4.4.'den de görüldüğü gibi, en yüksek hız sabiti değeri HABA derişiminin en düşük olduğu  $0,5 \times 10^{-5} \text{ M}$  olarak belirlenmiştir. Fakat yapılan deneysel çalışmalarda HABA'nın başlangıç derişimi literatür çalışmaları ile uyumlu olarak  $3,5 \times 10^{-5} \text{ M}$  olarak tercih edilmiştir.

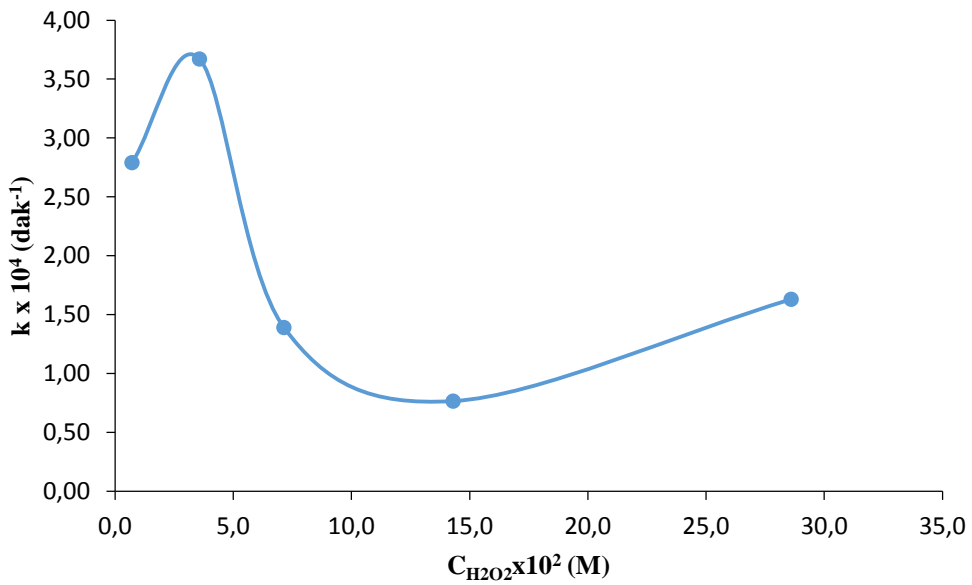
HABA'nın başlangıç derişimlerine karşı hız sabiti değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 5.5.'de verilmiştir. Şekil 5.5.'de görüldüğü gibi, HABA'nın başlangıç derişimi  $0,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ 'dan  $3,5 \times 10^{-5} \text{ M}$  değerine doğru arttıkça k hız sabiti değeri de  $4,3 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ 'den  $2 \times 10^{-4} \text{ dak}^{-1}$  değerine doğru azalmaktadır. Yüksek boyar madde derişimlerinde fotonların çözeltinin içine girerek nüfus etmesi azalacağından, hidroksil radikali derişimi de azalmaktadır (Muruganandham ve Swaminathan, 2004). Daha yüksek boyar madde derişimleri UV ışınının absorpsiyonunu artırmaktadır, bu nedenle peroksitle reaksiyona girecek UV ışığının miktarı azalarak çözeltilde hidroksil radikallerinin oluşumunu engellemektedir (Sudarjanto ve ark., 2005). Buna bağlı olarak boyar maddenin başlangıç derişimi arttıkça renk giderim verimi de azalmaktadır.



**Şekil 5.5.** 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da 0,0357 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında farklı HABA derişimlerine karşı hız sabitinin değışimi

### 5.2.3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Başlangıç Derişiminin Etkisi

$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın Bölüm 4.3.3.'de belirtilen deneysel şartlarda bozunması üzerine farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> başlangıç derişimlerinin etkisi araştırılmıştır. Elde edilen deneysel veriler birinci dereceden reaksiyonlar için geçerli hız denkleminde yerine konularak zamana (dak) karşı  $\ln(C_0/C)$  grafiğe geçirilmiş ve elde edilen doğruların eğiminden farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerine ait hız sabitleri (k) (dak<sup>-1</sup>) belirlenmiştir. Zamana karşı çizilen  $\ln(C_0/C)$  grafiklerinden elde edilen doğrulara ait eşitlikler ve k değerleri Tablo 4.7.'de verilmiştir.



**Şekil 5.6.** 0,04 M BR tamponu pH: 10,0'da  $3,5 \times 10^{-5}$  MHABA'nın farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerine karşı hız sabiti değışimi

$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 0,04 M BR tamponu pH: 10'da farklı  $H_2O_2$  derişimlerinde bozunmasına ait hız sabiti değişimleri Şekil 5.6.'da verilmiştir. Şekil 5.6.'da görüldüğü gibi, hız sabiti değerinin en yüksek olduğu  $H_2O_2$  derişimi  $3,57 \times 10^{-2}$  M olarak belirlenmiştir. Bu  $H_2O_2$  derişimindeki hız sabiti değeri  $3,67 \times 10^{-4}$  dak<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.

Hidrojen peroksit derişimi, UV/ $H_2O_2$  işlemi ile boyanın uzaklaştırılmasının etkinliğini etkileyen önemli bir parametredir. 254 nm'de ( $18,6-19,6$  L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)  $H_2O_2$ 'in düşük molar absorpsiyon katsayısı nedeniyle, teorik olarak yeterli OH• radikalleri üretmek için  $H_2O_2$ 'in fazlası gerekmektedir. Çok sayıda yazar peroksit derişiminin fotoreaksiyon hızını ya artırabileceğini veya derişime bağlı olarak peroksidin söndürücü hareketinden dolayı engelleyebileceğini rapor etmişlerdir. Bu nedenle reaksiyonda optimum peroksit derişimi sağlanmalıdır (Mitrovic ve ark., 2012).  $H_2O_2$  başlangıç derişimi arttıkça, çözeltideki •OH radikallerinin artışından dolayı, boyar maddenin renk giderim hızı artmaktadır (Sudarjanto ve ark., 2005). Bununla birlikte, belli bir  $H_2O_2$  derişiminde •OH serbest radikalleri  $H_2O_2$  ile dengeye ulaşacaktır. Bu noktadan sonra  $H_2O_2$  derişiminin artması çözeltideki •OH serbest radikallerinin derişimini artırmayacaktır.  $H_2O_2$  derişiminin daha fazla artması boyar maddelerin bozunma hızını artırarak belli bir optimum  $H_2O_2$  derişiminde maksimum değere ulaşmasını sağlamaktadır (Aleboyeve ve ark., 2003).

#### **5.2.4. HABA'nın $H_2O_2$ ve $H_2O_2$ / UV Ortamındaki Bozunma Çalışmaları**

$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın Bölüm 4.3.4.'deki deneysel şartlarda  $H_2O_2$  ortamındaki bozunmasına ait UV-görünür bölge spektrumu Şekil 4.18.'de verilmiştir. Verilen absorbans değişimleri incelendiğinde,  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın 399 nm'de -N=N- azo grubuna ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişi gözlenirken, 262 nm'de ise, aromatik halkadan kaynaklanan  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi gözlenmektedir (Cinar ve ark., 2013).  $H_2O_2$  yönteminde 373 dakika sonunda yaklaşık %12 oranında renk giderimi sağlanmıştır. 344 dakika boyunca HABA'nın absorbansın da çok fazla bir değişim gözlenmemiştir. Zamanla aromatik halkaya ait absorbans değişimi incelendiğinde, absorbansın yaklaşık sabit kaldığı, 22 saat sonunda tekrar ölçüm alındığında ise absorbans değerinin yine yaklaşık aynı kaldığı gözlenmiştir.

$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın Bölüm 4.3.5.'deki deneysel şartlarda  $H_2O_2$ /UV ortamındaki bozunmasına ait UV-görünür bölge spektrumu Şekil 4.19.'da verilmiştir.  $3,57 \times 10^{-2}$  M  $H_2O_2$  varlığında HABA çözeltisine sürekli karıştırma yaparak üç saat boyunca ışınlama yapılmıştır.  $H_2O_2$ /UV yönteminde, ilk 44 dakika sonunda %9,5 oranında renk giderimi sağlanmış, fakat 76 dakika sonra % renk giderimi değerleri azalmaya başlamış ve 123

dakika sonra ise yaklaşık sabit kalmıştır.  $H_2O_2/UV$  yönteminde HABA'nın 187 dakika sonunda aromatik halkaya ait absorptans değeri azalma gözlenmemiştir. Bundan dolayı her iki yöntemde de boyar maddenin aromatik yapısının bozunmadığı sonucuna varılmıştır.  $H_2O_2$  yönteminde 373 dakika sonunda yaklaşık %12 oranında renk giderimi sağlanmıştır.  $H_2O_2/UV$  yöntemi ile  $H_2O_2$  yöntemi karşılaştırıldığında ise HABA'nın kararlı olmasından dolayı her iki yöntemde de renk giderimi istenildiği gibi sağlanamamıştır. Ancak  $H_2O_2/UV$  yönteminde daha kısa sürede %9,5 oranında renk giderimi sağlanmasından dolayı,  $H_2O_2$  yöntemine göre daha etkili bir yöntem olduğu görülmektedir.

### 5.2.5. HABA'nın NaOCl Ortamındaki Bozunma Çalışmaları

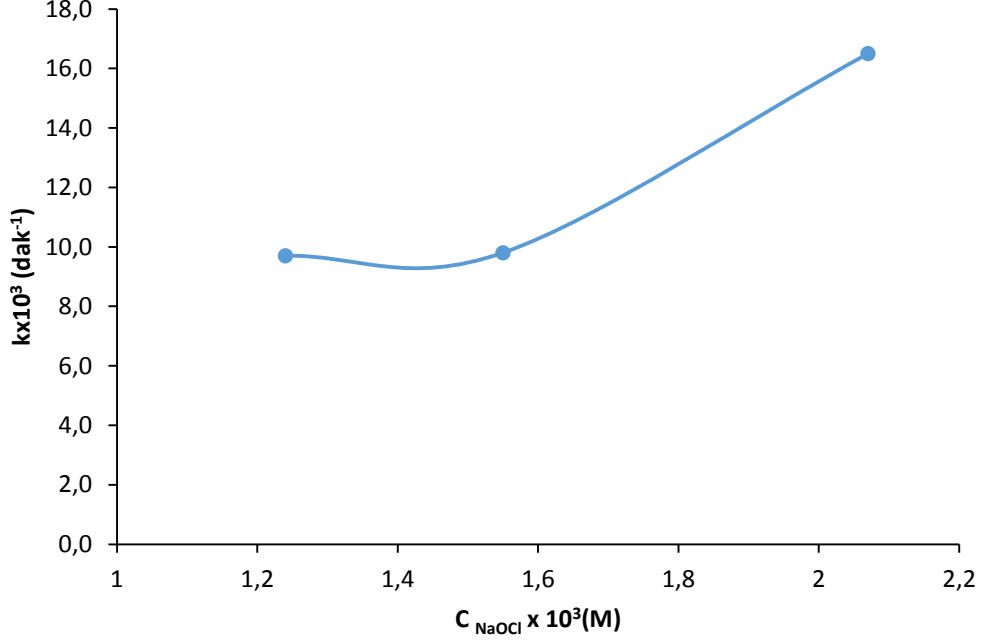
$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın Bölüm 4.3.6.'da belirtilen deneysel şartlarda,  $1,55 \times 10^{-3}$  M NaOCl ortamında bozunmasına ait UV-görünür bölge spektrumu Şekil 4.20.'de verilmiştir. Verilen absorptans değişimleri incelendiğinde, zamanla HABA'ya ait absorptans değerlerinin azaldığı görülmektedir. Aromatik halkaya ait 241,5 nm'deki absorptans piki ise 41 dakika sonunda kaybolmaktadır. Şekil 4.22. ve 4.23 incelendiğinde 2,5 saat sonunda HABA için %71 oranında renk gideriminin sağlandığı,  $C/C_0$  değerinin ise 2,5 saat sonunda 1,00'den 0,29 değerine azaldığı gözlenmiştir. Şekil 4.24. incelendiğinde ise aromatik halkaya ait bozunmanın %43 oranında olduğu görülmektedir.

$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın Bölüm 4.3.6.'da belirtilen deneysel şartlarda,  $1,24 \times 10^{-3}$  M NaOCl ortamında bozunmasına ait UV-görünür bölge spektrumu Şekil 4.21.'de verilmiştir. Verilen absorptans değişimleri incelendiğinde, zamanla HABA'ya ait absorptans değerlerinin azaldığı görülmektedir. Aromatik halkaya ait 241,5 nm'deki absorptans piki ise 17 dakika sonunda kaybolmaktadır. Şekil 4.25. ve 4.26 incelendiğinde 2,4 saat sonunda HABA için %78 oranında renk gideriminin sağlandığı,  $C/C_0$  değerinin ise 2,4 saat sonunda 1,00'den 0,22 değerine azaldığı gözlenmiştir. Şekil 4.27. incelendiğinde ise aromatik halkaya ait bozunmanın %27 oranında olduğu görülmektedir.

$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın farklı derişimlerde NaOCl ortamında elde edilen zamana karşı  $(C_0/C)$  grafikleri Şekil 4.28. ve 4.29.'da, zamana karşı çizilen  $\ln(C_0/C)$  grafiklerinden elde edilen doğrulara ait eşitlikler ve k değerleri ise Tablo 4.10.'da verilmiştir.

Elde edilen k değerleri karşılaştırıldığında,  $1,24 \times 10^{-3}$  M NaOCl ortamında bulunan k değerinin ( $9,7 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ ),  $1,55 \times 10^{-3}$  M NaOCl ortamında bulunan k değeri ( $9,8 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ ) ile yaklaşık aynı olduğu görülmektedir.

0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın farklı NaOCl derişimlerine karşı hız sabiti değişimi verilmektedir. Şekil 5.7.'de görüldüğü gibi, NaOCl derişimi  $1,24 \times 10^{-3}$  M'dan  $2,07 \times 10^{-3}$  M değerine artırıldığında hız sabiti değerinin de arttığı görülmektedir (Urano ve Fukuzaki, 2011; Thasilu ve Karthikeyan, 2016).



**Şekil 5.7.** 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın farklı NaOCl derişimlerine karşı hız sabiti değişimi

### 5.2.6. HABA'nın NaOCl/UV Ortamındaki Bozunma Çalışmaları

$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın Bölüm 4.3.7.'de belirtilen deneysel şartlarda,  $3,11 \times 10^{-3}$  M NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait UV-görünür bölge spektrumu Şekil 4.30.'da verilmiştir. Verilen absorbans değişimleri incelendiğinde, zamanla HABA'ya ait absorbans değerlerinin azaldığı görülmektedir. Aromatik halkaya ait 241,5 nm'deki absorbans piki ise, 14 dakika sonunda kaybolmaktadır.

Şekil 4.31. ve 4.32 incelendiğinde 2,4 saat sonunda HABA için %86 oranında renk gideriminin sağlandığı,  $C/C_0$  değerinin ise 1,9 saat sonunda 1,00'den 0,14 değerine azaldığı gözlenmiştir. Şekil 4.33. incelendiğinde ise aromatik halkaya ait (211 nm'deki) bozunmanın % 49 oranında olduğu görülmektedir.

$3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın NaOCl ( $3,11 \times 10^{-3}$  M)/UV ortamında elde edilen zamana karşı  $\ln(C_0/C)$  grafikleri Şekil 4.34.'de, zamana karşı çizilen  $\ln(C_0/C)$  grafiklerinden elde

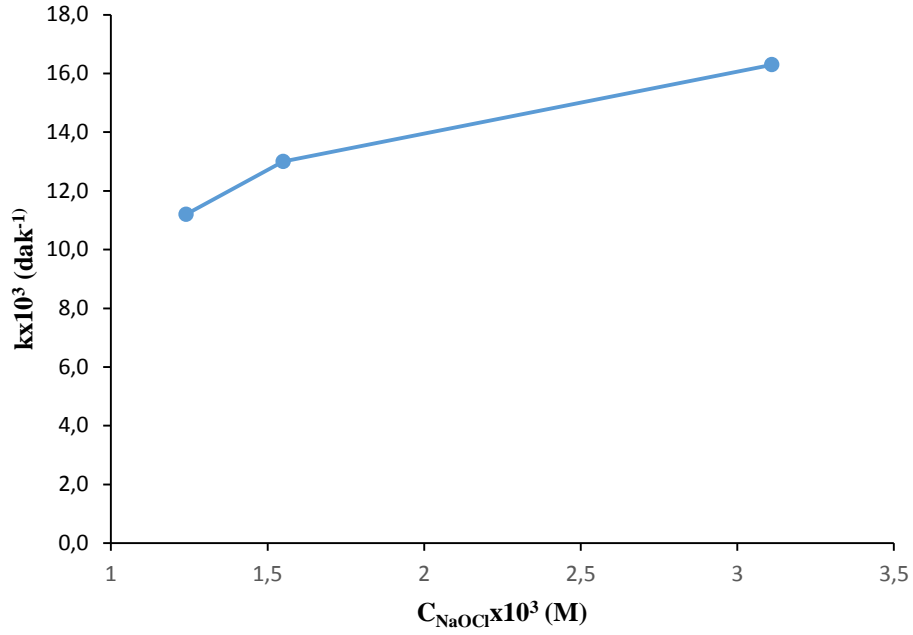
edilen doğrulara ait eşitlik ve k değeri Tablo 4.12.'de verilmiştir. NaOCl/UV ortamında elde edilen k değeri ise  $1,63 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

$3,5 \times 10^{-5} \text{ M}$  HABA'nın Bۆlüm 4.3.7.'de belirtilen deneysel şartlarda,  $1,55 \times 10^{-3} \text{ M}$  NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait UV-görünür bölge spektrumu şekil 4.35.'de verilmiştir. Verilen absorbens değişimleri incelendiğinde, zamanla HABA'ya ait absorbens değerlerinin azaldığı görölmektedir. Aromatik halkaya ait  $241,5 \text{ nm}$ 'deki absorbens piki ise, 18 dakika sonunda kaybolmaktadır.  $1,24 \times 10^{-3} \text{ M}$  NaOCl/UV ortamında bozunmasına ait UV-görünür bölge spektrumu ise şekil 4.39'da verilmiştir. Verilen absorbens değişimleri incelendiğinde, zamanla HABA'ya ait absorbens değerlerinin azaldığı görölmektedir. Aromatik halkaya ait  $242 \text{ nm}$ 'deki absorbens piki ise 20 dakika sonunda kaybolmaktadır.

şekil 4.36. ve 4.37 incelendiğinde 2,1 saat sonunda HABA için %83 oranında renk gideriminin sağlandığı,  $C/C_0$  değerlerinin ise 2,1 saat sonunda 1,00'den 0,17 değerine azaldığı gözlenmiştir. şekil 4.40 ve 4.41. incelendiğinde ise 2,3 saat sonunda HABA için %76 oranında renk gideriminin sağlandığı,  $C/C_0$  değerlerinin ise 2,3 saat sonunda 1,00'den 0,24 değerine azaldığı gözlenmiştir.

$3,5 \times 10^{-5} \text{ M}$  HABA'nın NaOCl ( $1,55 \times 10^{-3} \text{ M}$ )/UV ortamında elde edilen zamana karşı  $\ln(C_0/C)$  grafiği şekil 4.38.'de, zamana karşı çizilen  $\ln(C_0/C)$  grafiklerinden elde edilen doğrulara ait eşitlik ve k değeri Tablo 4.14.'de verilmiştir. NaOCl ( $1,55 \times 10^{-3} \text{ M}$ )/UV ortamında elde edilen k değeri ise  $1,30 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$  olarak bulunmuştur. NaOCl ( $1,24 \times 10^{-3} \text{ M}$ )/UV ortamında elde edilen zamana karşı  $\ln(C_0/C)$  grafiği şekil 4.42.'de, zamana karşı çizilen  $\ln(C_0/C)$  grafiklerinden elde edilen doğrulara ait eşitlik ve k değeri Tablo 4.16.'da verilmiştir. NaOCl ( $1,24 \times 10^{-3} \text{ M}$ )/UV ortamında elde edilen k değeri ise  $1,12 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $3,5 \times 10^{-5} \text{ M}$  HABA'nın NaOCl /UV ortamında farklı NaOCl derişimlerine karşı hız sabiti değişimi verilmektedir. şekil 5.8.'de göröldüğü gibi, NaOCl derişimi  $1,24 \times 10^{-3} \text{ M}$ 'dan  $3,11 \times 10^{-3} \text{ M}$  değerine artırıldığında hız sabiti değerinin de arttığı görölmektedir (Urano ve Fukuzaki, 2011; Thasilu ve Karthikeyan, 2016).



**Şekil 5.8.** 0,04 M BR tamponu pH: 8,0'de  $3,5 \times 10^{-5}$  M HABA'nın NaOCl/UV ortamında farklı NaOCl derişimlerine karşı hız sabiti değişimi

Elde edilen sonuçlar dikkate alındığında, HABA boyar maddesi için NaOCl/UV ile yapılan bozunmada  $1,55 \times 10^{-3}$  M NaOCl derişimi için hız sabiti  $9,8 \times 10^{-3}$  dak<sup>-1</sup> değerinden  $1,30 \times 10^{-2}$  dak<sup>-1</sup> değerine artmıştır.  $1,24 \times 10^{-3}$  M NaOCl derişimi için ise hız sabiti  $9,7 \times 10^{-3}$  dak<sup>-1</sup> değerinden  $1,12 \times 10^{-2}$  dak<sup>-1</sup> değerine artmıştır. Bu durum, NaOCl/UV yöntemi ile NaOCl yöntemine göre daha hızlı bir şekilde renk giderimi sağlandığını göstermiştir.

HABA boyar maddesinin bozunması için kullanılan yöntemler karşılaştırıldığında, NaOCl/UV, NaOCl yöntemlerinin  $H_2O_2/UV$  ve  $H_2O_2$  yöntemlerine göre daha etkili yöntemler olduğu sonucuna varılmıştır (Zeng ve ark., 2009; Dhir ve ark., 2012).

## 6. ÖNERİLER

HABA boyar maddesi için bu tez kapsamında yapılan bozunma çalışmalarında  $H_2O_2$ ,  $H_2O_2/UV$ ,  $NaOCl$  ve  $NaOCl/UV$  oksidasyon yöntemleri kullanılmıştır.

Yapılan çalışmada öncelikli olarak  $H_2O_2$  katalitik etkisinden yararlanarak boyar maddenin bozunması amaçlanmıştır. Yapılan çalışmada yeni kirliliklerin oluşması nedeniyle  $H_2O_2$  ve  $H_2O_2/UV$  çalışmasında yeterli düzeyde bozunma elde edilememiştir.

1. Bu amaçla çalışma ileri oksidasyon yöntemleri ile sürdürülerek uygulanabilir verimlilikte bozunma süreçlerine ulaşılabilir.

2. Farklı katalitik malzemeler kullanılarak uygulanabilir verimlilikte bozunma süreçlerine ulaşılabilir.

3. Farklı şiddette UV ışın kaynağı kullanılarak uygulanabilir verimlilikte bozunma süreçlerine ulaşılabilir.

Sonuçta, HABA için fotokatalitik bozunma yöntemi ile bozunma kinetiği ve renk giderimi çalışmaları yapılarak bozunma çalışmaları daha da geliştirilebilir.

HABA'nın bozunma kinetiği ve renk giderimi  $NaOCl$  ve  $NaOCl/UV$  oksidasyon yöntemleri ile incelendiğinde,  $H_2O_2$  ve  $H_2O_2/UV$  oksidasyon yöntemlerine göre daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir ancak reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması ile en az kirlilik parametreleri oluşturacak şekilde yukarıda belirtilen üç madde halinde yapılan önermelerle endüstriyel uygulamalar için optimum şartlara ulaşabilecek veriler elde edilebilir. Bu amaçla farklı enstrümental cihazlardan da yararlanılabilir.



## 7. KAYNAKLAR

- Aleboye, A., Aleboye, H., Moussa, Y., 2003: The study of the effect of different variable on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV decolorization of three azo dyes in the continuous circulation photoreactor. *Transactions on Ecology and the Environment*, 65:369-378.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., 1999: Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53:51-59.
- Al-Kdasi, A., Idris, A., Saed, K., Guan, C.T., 2004: Treatment of textile wastewater by advanced oxidation process-a review. *Globe Nest:the Int.J.*, 6:222-230.
- Azmi, W., Sani, R.K., and Banerjee, U.C., 1998: Biodegradation of triphenylmethane dyes. *Enzyme Microb. Technol.*, 22:185-191.
- Balkaya, N. ve Arslan, A., 2004: Sulu çözeltilerdeki pestisitlerin güneş ışığı etkisiyle bozunumu, *Ekoloji Dergisi*, 14, 53, 18-24.
- Bandara, J., Morrison, C., Kiwi, J., Pulgarin, C., Peringer, P. 1996: Degradation/decolorization of concentrated solutions of orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via fenton type reagents. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 99:57-66.
- Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Daneshvar, N., Rabbani, M., 2007: Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO<sub>2</sub> on glass plates. *Chemical Engineering Journal*, 127:167-176.
- Beikmohammadi, M., Ghayebzadeh, M., Shrafi, K., and Azizi, E., 2016: Decolorization of Yellow-28 Azo dye by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process from aqueous solutions and kinetic study. *Int., Curr., Sci.*, 19(1):126-132.
- Chen, C.C., Lu, C.S., Chung, Y.C., 2006: Photocatalytic degradation of ethyl violet in aqueous solution mediated by TiO<sub>2</sub> suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181:120-125.
- Cinar, M., Yildiz, N., Karabacak, M., Kurt, M., 2013: Determination of structural, spectrometric and nonlinear optical features of 2-(4-hydroxyphenylazo)benzoic acid by experimental techniques and quantum chemical calculation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 105: 80-87.

- Devipriya,S. and Yesodharan,S.,2004: Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water, *Solar energy materials and solar cells*, 86/3,309-348.
- Dhir, A., Sharma, S., Sud, D., and Ram, C., 2012: Studies on decolourization and COD reduction of dye effluent using advanced oxidation processes. *Chemical Engineering*, 53:11983-11987.
- Diler E., 2010: Sulu Ortamda Bulunan Azo Boyar Maddelerin Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemi İle Parçalanması ve Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi,Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 95s.
- El-Dein, A.M., Libra, J.A., and Wiesmann, U., 2001:Kinetics of decolorization and mineralization of the azodye Reactive Black 5 by hydrogen peroxide and UV light. *Water Science and Technology*, 44(5):295-301.
- Galindo, C., Kalt, A., 1998: UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study. *Dyes and Pigments*, 40:27-35.
- Georgiou, D., Melidis, P., Aivasidis A., Gimouhopoulos K., 2002: Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments*, 52:69-78.
- Gup, R., Giziroğlu, E., Kırkan, B., 2007: Synthesis and spectroscopic properties of new azo-dyes and azo-metal complexes derived from barbituric acid and aminoquinoline. *Dyes and Pigments*, 73:40-46.
- Haji, S., Benstaali, B., Al-Bastaki, N., 2011: Degradation of methyl orange by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process. *Chemical Engineering Journal*, 168:134-139.
- Hakimelahi, M., Moghaddam, M.R.A., and Hashemi, S.H., 2012: Biological treatment of wastewater containing an azo dye using mixed culture in alternating anerobic/aerobic sequencing batch reactors. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 17: 875-880.
- Hararcı, S., 2005: Tekstil sanayisinde anahtar çevresel konular, Bursa çevre merkezi, Bursa.
- Karaman, Y. 2009: Bazı azo boyarmaddelerin farklı ortamlardaki elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 204s.
- Karataş, M. 2008: Tekstil boyalı atıksuların biyolojik arıtımı, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 96s

- Kocaer O-F., Alkan, U. 2002. Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7(1).
- Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., 2004: TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations, A review, Applied Catalysis B: Environmental, 49: 1-14.
- Kumar, A., and Pandey, G., 2017: A Review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials. Materials Science&Engineering International Journal, 1(3):1-10.
- Masoumeh, B., Ghayebzadeh, M., Shrafi, K., and Azizi, E., 2016: Decolorization of Yellow-28 Azo dye by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process from aqueous solutions and kinetic study. Int. J. Curr.Sci., 19(1):126-132.
- Mitrovic, J., Radovic, M., Bojic, D., Anelkovic, T., Purenovic, M, and Bojic, A., 2012: Decolorization of the textile azo dye Reactive Orange 16 by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. Journal of Serbian Chemical Society, 77(4):465-481.
- Muruganandham, M., Swaminathan, M., 2004: Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. Dyes and Pigments, 62:269-275.
- Punzi M. 2015. Treatment of Textile Wastewater by Combining Biological Processes and Advanced Oxidation. Doctoral Thesis, Lund University, 160p.
- Rein M., 2001: Advanced oxidation processes-current status and prospects, Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry, 50, 59-80.
- Riboni, F. 2013. Photocatalytic reactions for energy conversion. Doctoral Thesis, Milan University, 175p.
- Saggiaro, E.M., Oliveira, A.S., Pavesi, T., Maia, C.G., Ferreira, L.F.V. and Moreira, J.C., 2011: Use of titanium dioxide photocatalysis on the remediation of model textile wastewaters containing azo dyes. Molecules, 16: 10370-10386.
- Sever, S. 2011. İkili ametal katkılı görölür ışık duyarlı TiO<sub>2</sub> fotokatalizörlerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivitesi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 112s.
- Slokar, Y. M., Marechal, A.M.L.,1998: Methods of decoloration of textile wastewaters, Dyes and Pigments, Vol. 37, No: 4, 335-356.

- Sözütek,A. ve Erbatur,O.,2015: Üç boyar maddenin UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fenton oksidasyonu yöntemleri ile gideriminin araştırılması,Ç.Ü.Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 33-3.
- Sudarjanto, G., Keller-Lehmann, B., Keller, J., 2005: Photooxidation of a reactive azo-dye from the textile industry using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>technology: process optimization and kinetics. Journal of Water and Environment Technology, 3(1):1-7.
- Şahinkaya, S., 2017: Decolorization of reactive orange 16 via ferrate (VI) oxidation assisted by sonication. Turk. J. Chem., 41: 577-586.
- Tantak, N.P., Chaudhari, S., 2006: Degradation of azo dyes by sequential fenton's oxidation and aerobic biological treatment. Journal of Hazardous Materials, B136: 698-705.
- Thasilu, K., and Karthikeyan, J., 2016: Removal of color and cod from C.I. Acid Red 52 aqueous solution by NaOCl and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation processes.International Journal of Civil Engineering and Technology, 7(1):47-59.
- Tünay,O.,1996: Çevre mühendisliğinde kimyasal prosesler, İTÜ yayınları, 186s.
- Uğurlar, C., 2013. Calmagite'in bozunma kinetiğinin ileri oksidasyon yöntemleri ile incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 107s.
- Urano, H., and Fukuzaki, S., 2011: The Mode of action of sodium hypochlorite in the decolorization of azo dye orange II in aqueous solution. Biocontrol Science, 16(3):123-126.
- Zainal Z., Hui, L.K., Hussein, M.Z., Yap, Y.H.T., Abdullah, A.H., Ramli, I., 2005: Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps. Journal of Hazardous Materials, B125: 113-120.
- Zeng, Q-F., Zhou, J., Shi, Y-T., Zhu, H-L., 2009: Photooxidation degradation of Reactive Brilliant Red K-2BP in aqueous Solution by ultraviolet radiation/sodium hypochlorite. Clean, 37(7):574-580.

## 8. ÖZGEÇMİŞ

**Ad – Soyad:** Emine BALTACI  
**Doğum Tarihi:** 27.09.1972  
**Doğum Yeri:** Sinop  
**E-posta Adresi:** e\_baltaci2003@hotmail.com

### Eğitim Bilgileri

---

Lisans : Balıkesir Üniversitesi  
Necatibey Eğitim Fakültesi  
Kimya Öğretmenliği

### İş Deneyimi

---

Haziran 2010-Şehit Ertan Yılmaztürk YİBO, Fen ve Teknoloji Öğretmeni  
Haziran 2011-Toki Şehit Fatih Erer İlköğretim Okulu, Fen ve Teknoloji Öğretmeni  
Temmuz 2012-Toki Şehit Fatih Erer Ortaokulu, Fen Bilimleri Öğretmeni