MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYARMADDE İÇEREN ATIKSULARIN UV KATALİTİK YÖNTEM İLE AĞARTILMASI

İLKER TOPTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ece Kök YETİMOĞLU

EŞ-DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Sabahattin Deniz

İSTANBUL, 2016

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYARMADDE İÇEREN ATIKSULARIN UV KATALİTİK YÖNTEM İLE AĞARTILMASI

İLKER TOPTAŞ

(520413001)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ece Kök YETİMOĞLU

EŞ-DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Sabahattin Deniz

İSTANBUL, 2016

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, dünyanın hızla artan nüfus yoğunluğuna paralel olarak gelişen endüstrisiyle birlikte, su kullanımının artmasından kaynaklanan atık su birikiminin çoğalması, bu atıksuların çevreye toksik ve estetik açıdan zarar vermesi, bunların yanında kullanımın artmasından dolayı kullanılabilir su kaynaklarının ciddi bir biçimde azalması, bu sebeplerden ötürü su tüketimi açısından sanayinin diğer dallarına kıyasla çok daha fazla proses içi su harcanan tekstil endüstrisinin etkili atık su renk giderimi tekniklerine ihtiyaç duyması sebebiyle hazırlanmıştır.

Bu amaçla C.I. Reactive Red 21 boyarmaddesinin çözelti ve gerçek atıksuyu örneği üzerinde farklı parametrelerle ölçümler yapılmış 2,2-dimetoksi-2-metilasetofenon (DMFAF) fotobaşlatıcısı ile rengi açılmaya çalışılmıştır. Bu ölçümlerle ilgili sonuçlar çalışmanın tartışma ve değerlendirme kısmında okuyucuya sunulmaktadır.

Bu çalışmanın sürdürülmesinde yardım ve desteğini her zaman hissettiğim çok değerli hocalarım ve tez danışmanlarıma, başta M.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Ece Kök YETİMOĞLU'na ve M.Ü. Teknoloji Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Sabahattin DENİZ'e, kıymetli bilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Arş. Gör. Dr. Soner ÇUBUK ve Arş. Gör. Dr. Oya Aydın URUCU'ya, Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi bölümündeki laboratuvar çalışmalarım sırasındaki ilgi ve alakaları için Sayın Öğr. Gör. Dr. B. Cenkkut GÜLTEKİN' e ve Sayın Arş. Gör. Onur ATAK' a, deneylerimiz sırasında çok değerli bilgilerini bizimle paylaşan ve emeklerini esirgemeyen, bunun yanında da M.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarını bizimle paylaşan Prof. Dr. Barış Çallı ve Arş. Grv. ALPER BAYRAKDAR' a, 2 yıllık eğitimim boyunca birlikte olduğum değerli arkadaşlarıma ve son olarak maddi ve manevi açıdan desteklerini tüm hayatım boyunca hissettiğim gibi yüksek lisans eğitimim boyunca da beni destekleyen çok kıymetli aileme ve hayat yoldaşım eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER ii
ÖZET iii
ABSTRACT iv
SEMBOLLER v
KISALTMALAR vi
ŞEKİL LİSTESİ vii
TABLO LİSTESİ ix
BÖLÜM I 1
GİRİŞ VE AMAÇ 1
I.1. GİRİŞ VE AMAÇ 1
BÖLÜM II 3
GENEL BİLGİLER 3
II.1. GENEL BİLGİLER 3
BÖLÜM III 23
DENEYSEL ÇALIŞMALAR 23
III.1 ARAŞTIRMA YÖNTEMİ 23
III.2 TEST ARAÇLARI, METODLARI VE STANDARTLARI 23
III.3 UYGULAMALAR 24
BÖLÜM IV 37
SONUÇLAR 37
IV.1 TEKSTİL ATIK SULARININ RENGİNİN GİDERİLMESİ 37
IV.2 C.I. REACTİVE RED 21 BOYARMADDE ATIKSUYUNUN AĞARTILDIKTAN SONRAKİ KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI DEĞERİNİN ÖLÇÜLMESİ 51
BÖLÜM V 52
TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRMELER 52
KAYNAKLAR 55
ÖZGEÇMİŞ 58

ÖZET

(BOYARMADDE İÇEREN ATIKSULARIN UV KATALİTİK YÖNTEM İLE AĞARTILMASI)

Bu çalışmada tekstil işletmeleri atıksularının renginin giderilmesi amaçlanmıştır. Bu sebeple seçilen C.I. Reactive Red 21 boyarmaddesinin sulu çözeltisi ve laboratuvar ortamında bir kumaşın boyanması ile elde edilen gerçek atıksuyu örneğinin üzerinde fotobaşlatıcı bir reaktif kullanılarak UV ışığı altında deneyler yapılmıştır. Uygun deneysel koşulların bulunabilmesi için pH, maruziyet süresi, boya konsantrasyonu, lamba gücü, fotobaşlatıcı reaktif miktarı gibi parametreler üzerinde denemeler yapılmıştır. İşlem sonrasında rengi giderilen çözeltilerin UV görünür alan spektrofotometresinde absorbansları alınarak % renk giderimi miktarlar ölçülmüştür. Elde edilen veriler tablo ve grafikler yardımıyla karşılaştırmalı olarak ortaya konulmuştur.

Boyarmaddelerin tanımı ve kimyasal yapıları hakkında bilgi verilerek, fotokimyasal polimerizasyondan ve bunun paralelinde kullanılan fotobaşlatıcı reaktiften bahsedilmiştir. Ayrıca tekstil atık sularına uygulanan genel renk giderim işlemlerinin üzerinde durulmuştur. Deneyde kullanılan ekipman ve kimyasallar tanıtılmış ve yöntem hakkında bilgi verilmiştir. Rengi giderilen çözeltilerin absorbans ölçümleri, bu ölçümlere dayanarak elde edilen % renk giderim miktarları tablolar ve grafikler halinde okuyucuya sunulmuştur.

Deneyler sonunda atıksuyun rengi fotobaşlatıcı yardımıyla pH 1,5'te %97 oranında ağartılmıştır.

ABSTRACT

(DECOLORIZATION OF WASTEWATERS CONTAINING DYESTUFF WITH UV CATALYTIC METHOD)

Purpose of this study is decolorization of textile industry wastewaters. For this reason C.I. Reactive Red 21 which is an azo dye matter was chosen and experimented under UV lights using photoinitiator on its aqua solutions and real wastewater preapared in labratory conditions how painted a fabric. Many experiments were performed to find suitable experimental conditions on parameters such as pH, exposure duration, dye concentration, lamp power, amount of photoinitiator. After the process, absorbance of decolorizated solution was measured and calculated % decolorization value. All of datas were revealed with the help of tables and graphics comparatively.

Definition and chemical structure of dye matters were explained and informed about photochemical polymerization systems and photoinitiators. İn addition general decolorization processes applying on the textile wastewaters were explained. Equipments and chemical agents used in experiments were introduced and informed about experimental methods. Absorbance measurements of decolorized solutions, based on the measurement % decolorization values were revealed with tables and graphics.

At the end of the experiments, color of wastewater was decolorized with photoinitator at the ratio of %97 at pH 1.5.

SEMBOLLER

Ar-	**:** Aril Grubu
EDTA	**:** Etilendiamin tetraasetikasit
g	**:** Kütle (kg/1000)
g/cm^3	**:** Santimetreküp hacimdeki madde miktarı
g/L	**:** Litredeki madde miktarı (konsantrasyon)
mL	**:** Mililitre (litre/1000)
nm	**:** Nanometre (10^{-9} m)
pH	**:** Hidrojen iyonu molar konsantrasyonunun (mol/L) on tabanına göre logaritmasının eksi işaretli değeri
R·	**:** Radikal grup
ppm	**:** Milyonda bir ($1/10^6$)
W	**:** Standart güç birimi (Watt)
λ	**:** Dalga boyu
λ_{max}	**:** Maksimum dalga boyu
σ	**:** Standart sapma
%	**:** Yüzde değeri
%R	**:** Yüzde renk giderimi değeri

KISALTMALAR

A : Absorbans

AKM : Askıda Katı Madde

AO : Aritmetik Ortalama

BOİ : Biyolojik Oksijen İhtiyacı

DMFAF : 2,2-Dimetoksi-2-Fenilasetofenon

İOP : İleri Oksidasyon Prosesi

KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı

M : Molarite

TOK : Toplam Organik Karbon

UV : Ultraviyole ışınları

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil II.1 **:** Reaktif Boyarmaddelerin Karakteristik Yapısı…….....7

Şekil II.2 **:** C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin Kimyasal yapısı……....8

Şekil II.3 **:** Nitroso Hidroksi Tautomeri……9

Şekil II.4 **:** C.I. Solubilised Sulphur Red 11……..9

Şekil II.5 **:** Arilmetin Boyarmaddesi……10

Şekil II.6 **:** Reactive Blue 19……11

Şekil II.7 **:** Işıkla Başlatılan Radikalik, Katyonik ve Anyonik Polimerizasyon Reaksiyonlarının İlerleyişi……...12

Şekil II.8 **:** Fotobaşlatıcı Kullanılan Polimerik Reaksiyonlar……..12

Şekil II.9 **:** 2,2-Dimetoksi-2-Fenilasetofenon……..13

Şekil II.10 **:** DMFAF'nin Işık Altında Parçalanma Reaksiyonu……13

Şekil III.1 **:** Lamba Gücü Ayarlama Cihazı ve UV Lambasının Cihaz İçerisindeki Konumu……24

Şekil III.2 **:** C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin Farklı Konsantrasyonlardaki Çözeltilerine Ait Dalga Boyu-Absorbans Grafiği……31

Şekil III.3 **:** C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesine Ait Kalibrasyon Grafiği……...31

Şekil IV.1 **:** C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin pH ölçümüne ait zaman-%R grafiği……...38

Şekil IV.2 **:** C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin Farklı DMFAF Ölçümüne Ait Zaman-%R grafiği……40

Şekil IV.3 **:** C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin Farklı DMFAF Ölçümlerinden Sonra Renk Karşılaştırması……..40

Şekil IV.4 **:** C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin Lamba Gücü Ölçümlerine Ait Zaman-%R Grafiği……...42

Şekil IV.5 **:** C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin Farklı Konsantrasyonlardaki Çözeltilerinin pH Değişimeden Yapılan Ölçümlerine Ait Zaman-%R Grafiği……..44

Şekil IV.6 **:** C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin pH 1,5 Değerinde Konsantrasyon Ölçümlerine Ait Zaman-%R Grafiği……...46

Şekil IV.7 **:** C.I. Rective Red 21 Boyarmmadesi Atıksuyunun Maruziyet Süresi Ölçümlerine Ait Ölçüm Sayısı-%R Grafiği…….47

Şekil IV.8 **:** C.I. Reactive Red 21 Boyarmadde Atıksuyu pH Ölçümlerine Ait Zaman-%R Grafiği……...49

Şekil IV.9 **:** C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesi Atıksuyunun Farklı Lamba Gücü Değerlerindeki Ölçümlerine Ait Zaman-%R Grafiği……...50

Şekil IV.10 **:** C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesi Atıksuyunun Optimum Koşullarda UV Işığına 5 Dakika Maruz Kaldıktan Sonraki Görüntüsü…….52

TABLO LİSTESİ

Tablo I.1 **:** Boyama Prosesinde En Çok Kullanılan Yardımcı Kimyasallar……..2

Tablo II.1 **:** Kromofor ve Oksokrom Gruplar……4

Tablo III.1 **:** Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar ve Üreticileri……23

Tablo III.2 **:** Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Malzemelerin Adları ve Üretici Firmalar……25

Tablo III.3 **:** C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin Farklı Konsantrasyonlardaki Çözeltilerine Ait λ_{max} – Absorbans Değerleri……..29

Tablo III.4 **:** C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin Farklı Konsantrasyonlardaki Çözeltilerine Ait Dalga Boyu- Absorbans Değerleri……...30

Tablo III.5 **:** C.I. Reactive Red 21 Atık Suyunun Boya Konsantrasyonu……..32

Tablo IV.1 **:** C.I. Reavtive Red Boyarmaddesinin Farklı pH Değerlerinde Ölçülen Absorbans Değerleri ve Bu Değerlerin Standart Sapma ve Aritmetik Ortalamaları, Gerçekleştirilen % Renk Giderimi Miktarı……38

Tablo IV.2 **:** C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin Farklı DMFAF Miktarlarında Yapılan Ölçümlerine Ait Absorbans Değerleri, Bu Değerlerin Aritmetik Ortalama ve Standart Sapmaları ve Elde Edilen % Renk Giderimi Miktarı……..39

Tablo IV.3 **:** C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin Farklı Lamba Gücü Değerlerinde Yapılan Ölçümlerinden Elde Edilen Absorbans Değerleri, Bu Değerlere Ait Aritmetik Ortalama ve Standart Sapma Değerleri ve Elde Edilen % Renk Giderimi……..41

Tablo IV.4 **:** C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin Farklı Konsantrasyonlardaki Çözeltilerinin pH Değişikliği Yapılmaksızın Alınan Ölçümlerine Ait Absorbans Değerleri, Bu Değerlerin Aritmetik Ortalaması ve Standart Sapması, Elde Edilen % Renk Giderimi Miktarları…….43

Tablo IV.5 **:** C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin pH 1,5 Değerinde Farklı Konsantrasyonlarda Gerçekleştirilen Renk Giderimi İşlemine Ait Absorbans Değerleri, Bu Değerlere Ait Aritmetik Ortalama ve Standart Sapmalar, Elde Edilen % Renk Giderim Miktarı……45

Tablo IV.6 **:** C.I. Reactive Red Boyarmaddesi Atıksuyu ile 2,4 ve 5 Maruziyet Süresi Periyotlarında Elde Edilen Absorbans Değerleri, Bu Değerlere Ait Aritmetik Ortalama ve Standart Sapma Verileri, Yakalanan Yüzde Renk Giderim Oranları……..47

Tablo IV.7 **:** C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesi Atıksuyuna Ait Farklı pH'larda Ölçülen Absorbans değerleri, Bu Değerlere Ait Aritmetik Ortalama ve Standart Sapma Değerleri, Elde Edilen % Renk Giderimi Miktarları.....48

Tablo IV.8 **:** C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesi Atıksuyu ile Farklı Lamba Gücü Değerlerinde Elde Edilen Absorbans Değerleri, Bu Değerlere Ait Aritmetik Ortalama ve Standart Sapma Verileri, Elde Edilen % Renk Giderimi Miktarları……..50

Tablo IV.9 **:** C.I. Reavtive 21 Boyarmaddesi Atıksuyun için Optimum Koşulların Belirlenmesi Amacıyla Yapılan Ölçümlere Ait Absorbans Değerleri ve % Renk Giderimi Miktarları……51

Tablo IV.10 **:** Ağartılmış ve Ağartılmamış Atıksuyu Örneklerinin KOİ Değerleri….52

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

I.1. GİRİŞ VE AMAÇ

Tekstil endüstrisi, endüstri dalları arasında en fazla suyun tüketildiği alanlardan birisidir. Bu alanda ortaya çıkan atıksuların büyük bir kısmı boyama işleminden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, tekstil atıksularında, kumaşa tutunmamış boyalarla pek çoğu yüzey aktif madde sınıfında yer alan yardımcı kimyasallar bulunmaktadır. Suda kirliliğe yol açan bu maddeler, atıksularda renk ve organik madde içeriğine neden olmaktadır. Boyama işlemleri değişken pH'larda gerçekleştirildiğinden, ortaya çıkan atıksular farklı karakteristik özellikler göstermektedir. Eğer yeterli miktarda arıtma sağlanmazsa, atık su ortamındaki bu maddeler alıcı ortamda aşırı renk ve toksisite meydana getirir. Renk sadece estetik açıdan sorun yaratmakla kalmaz, aynı zamanda aşırı miktarlara ulaştığında suyun ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentezi engeller. Bu da sudaki oksijen miktarını düşürerek canlı yaşamını olumsuz yönde etkiler. Tekstil atıksuları kompleks yapılarına ilaveten yüksek hacimleri ile de sorun yaratmaktadır. Dünyada giderek artan su kaynaklarının azalması sorunu nedeniyle, su tüketiminin yüksek miktarlarda olduğu bu endüstri, son yıllarda atıksu geri kazanım çalışmalarına çok fazla konu olmuştur. Bu endüstrinin bir diğer sorunu ise birçok alt dalı olması ve bu dallarda farklı karakteristiklerde atıksu oluşmasıdır. Bu da genel bir arıtma yöntemi seçimine imkan vermemektedir[1,2,24].

Tekstil işletmelerinde yaş proseslerde çok fazla su ve kimyasal madde tüketilir. Boyama ve diğer işlemlerde kullanılan organik ve anorganik kimyasalların farklılığına istinaden, meydana gelen atıksu da çeşitlilik göstermektedir. Bu sebeple tekstil işletmesi atık suları yüksek miktarlarda boyarmadde ve askıda katı madde (AKM) ihtiva etmektedir. Ek olarak bu sularda biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) ve kimyasal oksijen ihtiyacı da (KOİ) yüksek olmaktadır[3].

Bu çalışmada Reactive Red 21 boyarmaddesinin farklı konsantrasyonlardaki çözeltisi ve bu maddeyle bir kumaşın boyandıktan sonra elde edilen atık suyu UV ışığı altında fotobaşlatıcı madde 2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon (DMFAF) vasıtasıyla ağartma

işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem gerçekleştirilirken pH, konsantrasyon (yalnızca boyarmadde çözeltisi için), UV lamba gücü, fotobaşlatıcı miktarı, UV ışığına maruziyet süresi gibi parametreler göz önüne alınarak en kısa sürede verimli bir ağartma işlemi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır.

Gerçekleştirilen bu deneylerin amacı mevcut tekstil atıksuyu ağartma yöntemlerine oranla daha ekonomik ve daha hızlı bir yöntem geliştirmektir. Bunları gerçekleştirirken çevre ve insan sağlığına da gereken önemi göstermektir. Bu amaçla daha önce gerçekleştirilen tekstil atıksuyu işlemleri göz önüne alınmış, karşılaştırmalar yapılmış ve optimum koşullara ulaşılmaya çalışılmıştır.

Kimyasal Madde	**Bileşim**	**Fonksiyon**
Tuzlar	Sodyum Klorür Sodyum Sülfat	Elyafın zeta potansiyelini nötralize edici, yavaşlatıcı
Asitler	Asetik Asit Sülfürik Asit	pH Kontrolü
Bazlar	Sodyum Hidroksit Sodyum Karbonat	pH Kontrolü
Tamponlar	Fosfat	pH Kontrolü
Kompleks Yapıcılar	EDTA	Kompleks yapma, yavaşlatıcı
Dispers edici/ düzgünleştirici ve yüzey aktif maddeler	Anyonik, katyonik ve noniyonik	Boyaları dağıtma boya uygulamasını düzene sokma
Okside Edici Maddeler	Hidrojen Peroksit Sodyum Nitrit	Boyaları çözünemez yapma
İndirgeyici Maddeler	Sodyum Hidrosülfit Sodyum Sülfit	Boyaları çözünebilir yapma, reaksiyona girmemiş boyaların uzaklaştırılması
Taşıyıcılar	Fenil Fenoller Klorlu Benzenler	Absorpsiyonun arttırılması

Tablo I.1: Boyama prosesinde en çok kullanılan yardımcı kimyasallar

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1. GENEL BİLGİLER

Bu bölümde, araştırmada üzerinde çalışılan Reactive Red 21 maddesinin bir azo boyarmadde olması nedeniyle boyarmaddeler üzerinde durulacaktır. Boyarmaddelerin çeşitleri, kimyasal yapıları vb. konular hakkında bilgiler verilecektir. Bunun yanı sıra yürütülen ağartma işleminin bir fotobaşlatıcı vasıtasıyla gerçekleştirilmesi sebebiyle fotopolimerizasyon tepkimelerine değinileceltir. Günümüze kadar geliştirilmiş olan tekstil atık suyu ağartma işlemlerinden kısaca bahsedilecektir. Ayrıca geliştirilen proses esnasında kullanılan cihazlar ve çalışma prensipleri de bu bölümde sunulacaktır.

II.1.1. BOYARMADDELER

Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm kazanması amacıyla renkli hale getirilmesi için kullanılan maddelere ‘’BOYA’’ denir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boyalar genellikle anorganik yapıdadırlar ancak organik yapıda da olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar ve kazıyarak kolaylıkla uzaklaştırılabilirler[4].

Cisimlerin kendilerinin renkli hale getirmede kullanılan maddelere ise ‘’BOYARMADDE’’ denir. Genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Genellikle boyarmadde, cismin yüzeyiyle kimyasal veya fizikokimyasal etkileşimle birleşmiştir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle eski renksiz haline getirilemez[4].

Bir organik molekülün renkliliği ile kimyasal yapısı arasındaki ilişki hakkında, ilk sentetik boyarmaddenin elde edildiği 1856 yılından beri çalışılmaktadır. Günümüze kadar birçok teori ortaya atılmış olup; bunlardan kromofor-oksokrom gruplar teorisi, atom ve moleküler orbital teorileri ile uyum sağlamaktadır[4].

Kromofor gruplar, Eski Yunancada chroma=renk ve phore=taşımak sözcüklerinden türetilmiştir. Kromofor gruplar doymamış karakterde organik radikaldirler.

Doymamışlık özellikleri, görünür ışığın dar bandındaki elektromanyetik ışınları absorplama ve yansıtmasına sebep olur[4].

Oksokrom gruplar ise, auxein=arttırmak ve chroma=renk sözcüklerinden türetilmiştir. Oksokrom gruplar yapısında bağ oluşturmayan ortaklanmamış elektron çiftleri bulundururlar. Bunlar kromofor gruplardaki zayıf bağlanmış elektronlara etki eder. Bu etki elektronların yalnızca belli dalga boylarında absorpsiyon yapmasına sebep olur. Böylece molekülün rengi şiddet ve derinlik kazanır[4].

Kromofor Gruplar	**Formülü**	**Bulunduğu Boyarmadde Sınıfı**
Azo Grubu	-N=N-	Azo Boyarmaddeler
Karbonil Grubu	-C=O	Antrakinon Boyarmaddeler
Çift Bağlar ve Aromatik Halkalar	$=C-C_6H_5$	Aril Metan Boyarmaddeler
Nitro ve Nitroso Grupları	$-NO_2$, -NO	Nitro ve Nitroso Boyarmaddeleri
Oksokrom Gruplar	**Formülleri**	
Asidik Oksokrom Gruplar:		
Karboksil Grubu	-COOH	Sodyum Karboksilat: -COONa
Sülfon Grubu	$-SO_3H$	Sodyum Sülfonat $-SO_3Na$
Bazik Oksokrom Gruplar:		
Amino Grubu	$-NH_2$	$-NH_2$ veya $-NH_3^+$
-Sübstitüe amino gruplar:		
Metil amino	$-NH(CH)_3$	
Dimetil amino	$-N(CH_3)_2$	
Hidroksil	-OH	

Tablo II.1: Kromofor ve Oksokrom gruplar

II.1.1.1 BOYARMADDELERİN SINIFLANDIRILMASI

Boyar maddeler; çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanılış yerleri gibi alt başlıklarda sınıflandırılabilirler.

II.1.1.1.1 Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırma

1. Suda Çözünen Boyarmaddeler

Boyarmadde molekülünde en az bir tane tuz oluşturabilen grup vardır. Eğer boyarmaddenin sentezi sırasında suda çözünebilen bir grup kullanılmamışsa, bu grup sonradan da eklenebilir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil eden grubun iyonik özelliğine göre değişebilir[4].

a) Anyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-SO_3^-$), kısmen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını içerirler[4].

b) Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

Molekülde bir bazik grup (örneğin $-NH_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur[20].

c) Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler

Bunların molekülünde hem asit hem de bazik gruplar bir iç tuz oluşturmuş halde bulunur. Boyama sırasında ise bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde olarak davranış gösterirler[4].

2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

a) Substratta Çözünen Boyarmaddeler

Elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer[20].

b) Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler

Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünebilirler ve spray ya da lak halinde uygulanabilirler[4].

c) Polikondensasyon Boyarmaddeleri

Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir[4].

d) Pigmentler

Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar[4].

II.1.1.1.2 Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler

1. Bazik Boyarmaddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S grubu taşırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve elyafın boyanmasında kullanılırlar[4].

2. Asid Boyarmaddeler

Molekülde bir veya birden fazla $–SO_3H$ sülfonik asit veya –COOH karboksilik asit grubu içerirler. Bu boyarmaddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılırlar. Bu boyarmaddelere asidik denilmesinin sebebi hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur[4].

3. Direkt Boyarmaddeler

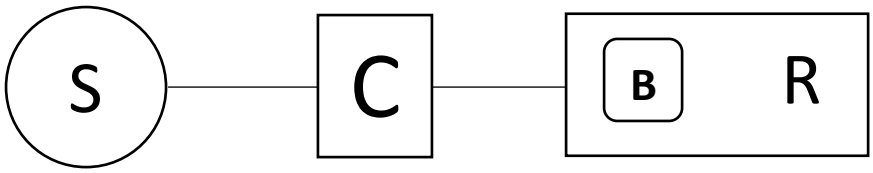
Bunlar genellikle sülfonik, bazende karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asid boyarmaddeleri boyama yöntemi arasındaki farkla ayırt edilirler[4].

4. Mordan Boyarmaddeler

Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa tesbit eden madde veya bileşim anlamına gelir. Birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girer[4].

5. Reaktif Boyarmaddeler

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılabilir. Yapıdaki gerçek kovalent bağ nedeniyle elyafa çok sıkı tutunurlar. Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı şu şekilde gösterilebilir[4].



Şekil II.1: Reaktif Boyarmaddelerin Karakteristik Yapısı [20]

S: Suda Çözünebilen Grup

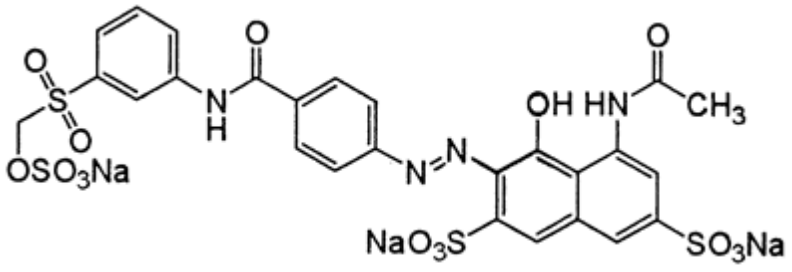
C: Moleküle Renk Veren Grup

B: Köprü Bağları

R: Reaktif Grup

Reaktif boyarmaddelerin yapılarında kovalent bağ oluşturabilen bir veya 2 grup bulundurması önemli bir özelliktir[1]. Bu boyarmaddelerin reaktif sistemleri selüloz substratı üzerindeki iyonize olmuş hidroksil grupları ile ilişkilidir. Bunula birlikte alkali boyama şartlarında boya banyosunda bulunan hidroksil iyonları selüloz substratı ile birlikte fiberle kolayca reaksiyona giremeyen hidrolize olmuş boyalar oluşturabilir. Böylece başlangıç boya yükünün % 10-50'lik kısmı boya banyolarından atık sulara verilerek oldukça renkli atıksuların oluşumuna yol açabilirler. Bu boyarmaddeler kimyasal yapıları gereği biyolojik indirgemeye karşı dayanıklıdırlar. Bu nedenle tekstil atık sularında problem yaratan bileşikler olarak tanınırlar[5].

Bu çalışmada monoazo sınıfında bulunan C.I. Reactive Red 21 boyarmaddesi üzerinde çalışılmıştır ve kimyasal yapısı aşağıda gösterildiği gibidir.



Şekil II.2: C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin Kimyasal yapısı

II.1.1.1.3 Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma

Boyaları sınıflandırmak için en uygun yöntem kimyasal yapılarına göre karşılaştırmaktır. Birincisi, bu yöntem boyaları, sahip oldukları karakteristik özelliklere göre hangi gruba ait olduklarını kolaylıkla tanımlar. Örneğin, azo boyarmaddeleri (güçlü ve fiyat olarak uygun) ve antrakinon boyarmaddeleri (zayıf ve pahalı) gibi. İkinci olarak, çok sayıda kullanışlı kimyasal grup vardır. Daha da önemlisi, boya teknolojileri uzmanları ve sentetik boya kimyacıları tarafından en çok kullanılan sınıflandırma yöntemidir. Bu nedenle, kimyacı ve teknoloji uzmanları bu yöntem sayesinde boyaları, azo sarısı, antrakinon kırmızısı ve fitalosiyanin mavisi gibi sözcüklerle kolaylıkla tanımlayabilir[6]. Kimyasal yapılarına göre boyalar şu şekilde sınıflandırılabilir.

1. Azo Boyarmaddeleri

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturur. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında, diğer bütün boyama işlemlerinde kullanılırlar. Yapılarında azo gruplarına rastlanır. Bunlar, yapılarında kromofor grup olan azo (-N=N-) grubu ile karakterize edilir. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Azo boyarmaddeleri genel olarak şu şekilde formullendirebiliriz[4].

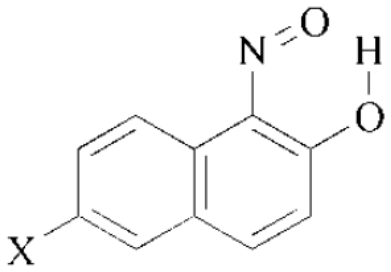
Ar-N=N-R

R: Aril, heteroaril, veya enollaşabilen arildir.

En önemli tipi olan monoazo boyalarda, Ar grubu çoğunlukla elektron alan substitüent ve R grubu ise hidroksil ve amino grupları gibi elektron donör substitüentler içerir. Eğer boyalar sadece benzen ve naftalen gibi aromatik gruplar içeriyorsa, bunlar karboksilik asit azo boyarmaddeleri olarak bilinir. Eğer bir ya da daha fazla heterosiklik grup ihtiva ediyorsa, boyarmadde heterosiklik azo boyarmadde olarak adlandırılır[6].

2. Nitro ve Nitroso Boyarmaddeler

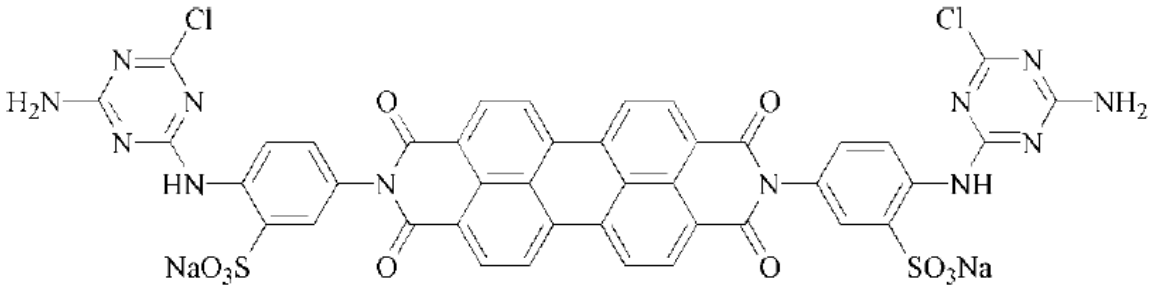
Bu grupta yer alan boyarmaddelerin yapılarında nitro ve nitroso gruplarıne ek olarak elektron donör gruplar yer alır. Bu tür boyarmaddelerin yapılarında nitro veya nitroso grupları ile elektron donör gruplar birbirlerine göre orto pozisyonunda bulunurlar[4].



Şekil II.3: Nitroso Hidroksi Tautomeri [28]

3. Kükürt Boyarmaddeler

Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen makromoleküler yapılı, renkli organik bileşikler kükürt boyarmaddeler olarak adlandırılır. Bu sınıf boyarmaddeler, bazik ortamda Na_2S ile kaynatılırsa disülfür grupları (-S-S-) merkapto gruplarına ($-S^-Na^+$) dönüşerek suda çözünen renksiz (leuko) bileşikleri meydana gelir[4].

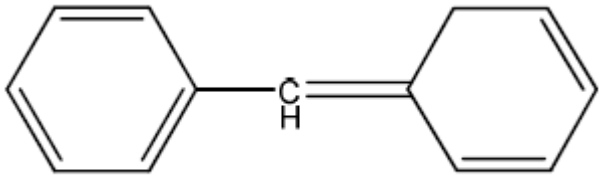


Şekil II.4: C.I. Solubilised Sulphur Red 11 [28]

4. Arilmetin Boyarmaddeleri ve Aza Analoglar

Bu tip boyarmaddelerin genel formülleri Ar-X=Ar şeklindedir. Bu formülde X, -CH= veya –N= şeklinde olabilir. X'in –CH= şeklinde olduğu bileşiklere diarilkarbonyum, -C(Ar)= şeklindekilere ise triarilkarbonyum bileşikleri adı verilir. Bu grup, -N= ise aza türevidir. Bütün arilmetin boyarmaddelerinde ve bunların aza türevlerinde X ile

gösterilen bu grup absorpsiyon sisteminin temel parçasıdır. Bu tür boyarmaddelerin sayısız karakteristik reaksiyonları bu grubun elektrofil özelliğine dayanır.



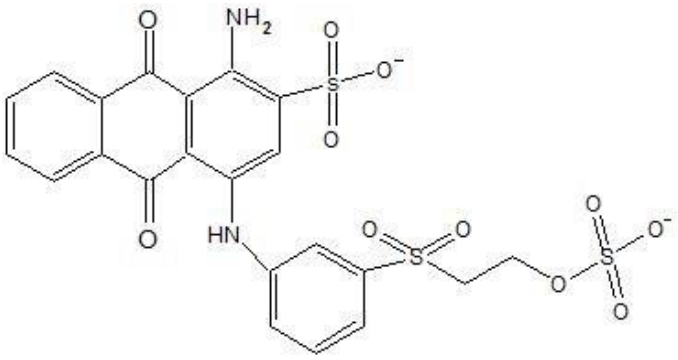
Şekil II.5: Arilmetin Boyarmaddesi [29]

5. Karbonil Boyarmaddeleri

Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklere karbonil boyarmaddeleri adı verilir. İndigo ve antrakinon boyarmaddeleri olmak üzere 2 alt sınıfa ayrılmaktadır[4].

Bütün indigo boyarmaddeleri doğal kaynaklardan elde edilen mavi renkli indigo maddesinden türemiştir[4].

Karbonil boyarmaddelerin temel yapısına sahip antrakinon hafif sarı renklidir. Absorpsiyon bandı uzak UV den görünür alana doğru uzanır. Azo boyarmaddeleri tekstil endüstrisinde kullanımı açısından yaklaşık %60-70'lik bir yoğunluğa sahip olmasına rağmen, antrakinon boyarmaddeleri ikinci en geniş kullanım alanına sahiptir[4,7].



Şekil II.6: Reactive Blue 19

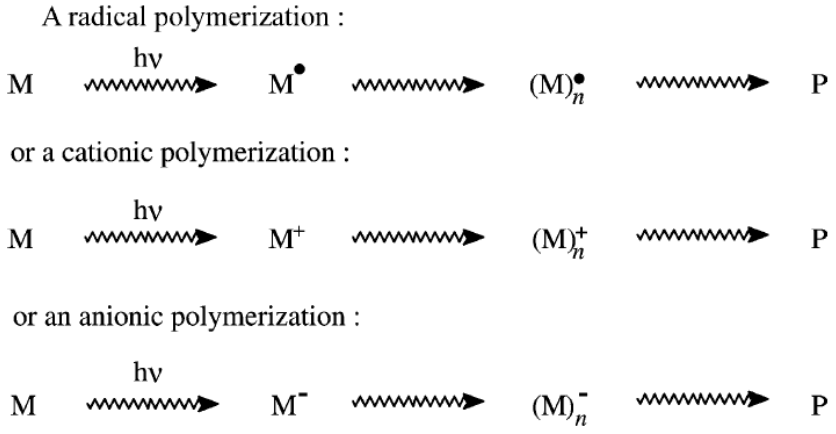
II.1.2 FOTOPOLİMERİZASYON

Işık yoluyla giderme teknolojisi kullanışlı termal işlemler üzerine birtakım ekonomik avantajlar sağlar. Bu teknolojide, yeni polimerik maddelerin üretilmesi için organik materyallerin, kimyasal ve fotokimyasal reaksiyonlarını başlatmak amacıyla ışın demetleri kullanılır. Çeşitli substratlar üzerine cila ve kaplamaların, boyaların, kompozitlerin ve yapıştırıcıların UV giderimi endüstriyel uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulur. Polimerizasyon reaksiyonlarının verimliliğini etkileyen çeşitli faktörler arasında fotobaşlatıcı, örneğin; kaplama uygulamaları, bir dereceye kadar, giderim hızı, sağlamlık ve yapışma öncesi indeksi yönetiminde anahtar faktör olarak bilinir. Günümüzde konuyla ilgili mevcut araştırmaların büyük bir bölümü fotobaşlatıcılara ilişkindir, başka bir deyişle mevcut başlatıcıların çözünürlüğünün geliştirilmesi ya da yeni başlatıcıların ortaya konması gibi konulara ilişkindir[8,19].

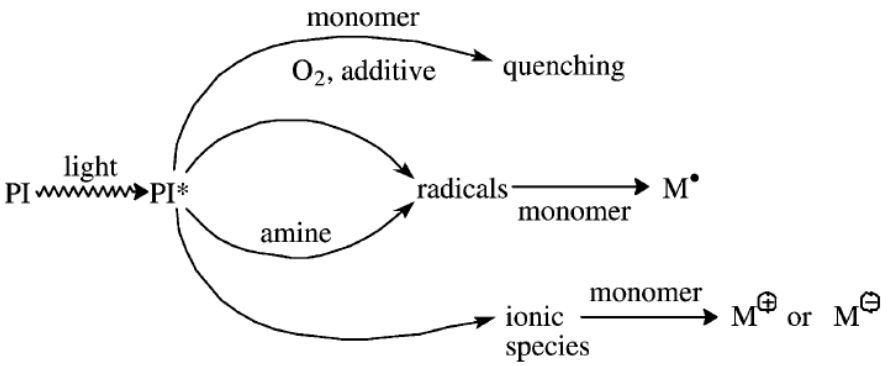
Işıkla başlatılan radikal polimerizasyon reaksiyonları, kırılma (Type I) ve H-çıkarma (Type II) tipi başlatıcılarla başlatılabilmektedir. Polimerizasyondaki öneminden dolayı fotobaşlatıcılar, özellikle kapsamlı araştırmaların odak noktasıdır. Termal yollarla başlatılan polimerizasyon reaksiyonlarının aksine fotopolimerizasyon oda sıcaklığında da uygulanabilir. Bu hem modern giderim uygulamaları hem de tekyönlü monomerlerin polimerizasyonu için göze çarpan bir avantajdır. Termal başlama sıklıkla pratiklik göstermez. Işıkla giderilebilir formülasyonlar fazladan organik çözücülere açıktır; reaktif seyreltici olarak görev yapan monomer, katıya dönüştürülebilir ki bu da çevre açısından kirliliğe sebep olmayan zararsız reçinedir[9].

Direk ışıkla indüklenen polimerizasyon reaksiyonları ışık tarafından başlatılan zincir vasıtasıyla bir polimer molekülü yaratılması prensibine dayanır (Şekil II.7)[9].

Işığın absorpsiyonu vasıtasıyla monomer üzerindeki reaktif türlerin direk düzenlenmesi etkin bir yol olmamasına rağmen, polimerizasyon reaksiyonunun başlama adımı, bu reaksif türlerin oluşumunu gerçekleştirebilecek bir fotobaşlatıcının varlığını gerektirir(Şekil II.8)[9].



Şekil II.7: Işıkla başlatılan radikalik, katyonik ve anyonik polimerizasyon reaksiyonlarının ilerleyişi[32]



Scheme 2.

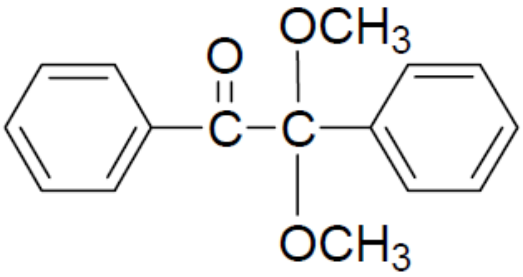
Şekil II.8: Fotobaşlatıcı kullanılan polimerik reaksiyonlar[32]

Bu çalışmada kullanılan 2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon fotobaşlatıcısı benzilketal sınıfından bir type-I fotobaşlatıcısıdır. UV ışığı altındaki reaksiyonunda kırılma göstererek radikalik bileşikler oluşturur.

II.1.2.1 Benzilketaller

Benzilketaller, serbest radikal vinil polimerizasyonu için geliştirilmiş önemli bir fotobaşlatıcı sınıfıdır. Bu bileşikler yapılarında termal açıdan kararsız benzilik hidrojenin olmamasından ötürü yüksek derecede termal kararlılık gösterirler. Bu sınıfın

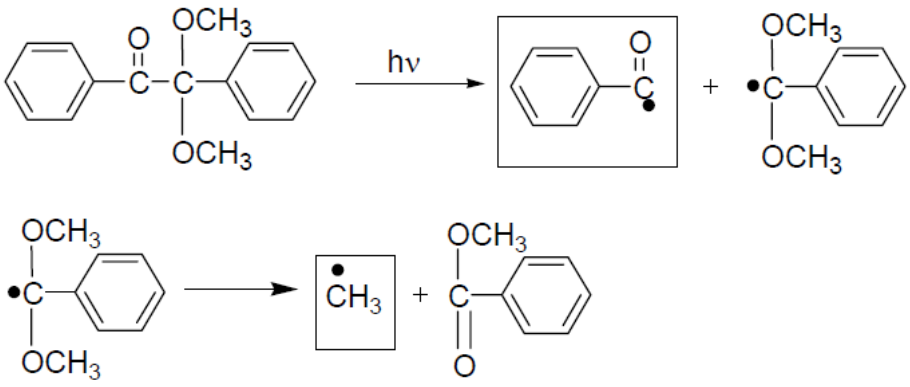
en göze çarpan üyesi ticari adıyla DMPA olarak bilinen 2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon'dur ve aynı zamanda sentezi de kolaydır[8].



Şekil II.9: 2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon[9]

Benzoin eterleri gibi benzilketaller de, yapılarındaki benzoil radikali vasıtasıyla α-kırılmasına maruz kalırlar ve dialkoksibenzil radikali oluşur. Benzoil radikalleri daha önce açıklandığı gibi vinil monomerlerinin olefinik bağlarıyla güçlü bir biçimde reaksiyona girerken, dialkoksibenzil radikallerinin düşük reaktivitede olduğu görülür[8].

Dimetoksibenzil radikalleri, radikal vinil polimerizasyonunda fazladan başlatma türleri olarak görev yapan metil radikallerinin oluşumu amacıyla parçalanmaya maruz kalır[8].



Şekil II.10: DMPA'nın ışık altında parçalanma reaksiyonu[9]

II.1.3 TEKSTİL ATIK SULARINA UYGULANAN RENK GİDERİMİ İŞLEMLERİ

Endüstrinin hızlı gelişimi, uzun vadedeki kuraklık tehlikesi ve artan popülasyondan dolayı temiz su kaynaklarının kirlenmesi ve bu kaynaklara olan ihtiyaç dünya genelinde tartışma konusu olmuştur. Artan bu ihtiyaçla birlikte, çeşitli pratik stratejiler ve çözümler daha fazla kullanılabilir su kaynağı kazanımına odaklanmıştır. Günlük aktiviteler için yağmur suyunun biriktirilmesi ve artırılan sel suyu tutma kapasitesi, bu sorunu sadece kısa vadede çözebilecek birkaç örnektir. Güneş ışığının bol ve yağmurun az olduğu bölgelerdeki hükümetler kullanılabilir su kaynağı bulmakta zorluk yaşamaktadır. Tahmin edilen odur ki, dünya üzerindeki 4 miyardan fazla insan temiz ve sterilize suya ya hiç ya da çok az erişebilmekte ve milyonlarca insan ise sudan kaynaklı ciddi hastalıklar nedeniyle hayatını yitirmektedir[10].

Tekstil endüstrisi en fazla suyun kullanıldığı endüstriyel alandır. Fazla su kullanımına paralel olarak çok fazla atık suyu üretilmektedir. Tekstil endüstrisinden gelen atık sular, yüksek KOİ ve TOK değerlerinin yanı sıra güçlü renklendirici özellikleriyle karakterize edilirler. Boyama proseslerinden gelen boyalar, atık sulardaki rengin ana kaynağı olarak bilinir. Bu atık suların boşaltımı kontrol altına alınmadığında çevre için çok tehlikeli olabilmektedir. Alıcı sularda boyalar, surfaktanlar, pestisidler gibi kirleticilerin varlığı, bu bileşiklerin kanserojen ve biyobozunamayan özelliklerinden dolayı, tatlı su, sahil ve kıyı çevrelerini olumsuz yönde tehdit edebilmektedir[11,12].

Tekstil endüstrisi atık sularındaki rengin temel sebebi, imalattaki boyama prosesleri boyunca yüksek miktarda su kullanımıdır. Dünya genelinde yıllık boyarmadde üretimi $7x10^5$ tondan fazla miktardadır. Verimsiz boyama prosesleri çok fazla boya artığına sebep olmaktadır. Boyalar güçlü renk verici olmalarının yanı sıra, aynı zamanda güneş ışığını da güçlü bir biçimde absorplarlar. Bu da suda yaşayan bitkilerin fotosentezini olumsuz yönde etkileyerek ekosisteme zarar verebilmektedir[11,12]. Bu sebeplerden ötürü, ileri, düşük maliyetli, yüksek verimli giderim tekniklerinin geliştirilmesi şarttır.

Organik renklendiricilerle kirlenmiş suyun rengi, –C=C- ve –N=N- bağları kırıldığında ve heterosiklik ve aromatik halkalar meydana geldiğinde azalmaktadır. Işığın ilgili moleküller tarafından absorbsiyonu elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinden

ultraviyole ya da infrared bölgesine değişim gösterir. Atıksu giderimine ilişkin kimyasal, fiziksel ve biyolojik metodlar bilinmektedir.

Fiziksel metodlar, koagülasyon flokülasyon ve sedimentasyon gibi farklı çöktürme metodları, adsorpsiyon (aktif karbon, silikajel, biyolojik çamur), filtrasyon ve ters osmoz gibi yöntemleri içerir. Biyolojik giderim metodları oksijenin varlığına göre farklılık gösterir. Bunlar aerobik ve anaerobik prosesler olarak iki sınıfta incelenebilir. Kimyasal giderme yöntemleri ise atıksuyun renginin giderilmesi için ihtiyaç duyulan kimyasalların kullanıldığı, indirgeme, oksidasyon, kompleksometrik metodlar, iyon değişimi ve nötralizasyon yöntemlerini içerir[13].

Tekstil endüstrisi atıksularının giderimi için en iyi bilinen ve geniş bir çapta kullanıma sahip metod aktif çamur prosesi ve bunun modifikasyonlarıdır. Aktif çamur prosesinin fiziksel ve kimyasal proseslerle kombinasyonlarına çoğu uygulamada rastlanılabilir. Bu geleneksel metodlar çok fazla süre gerektirir ve atık suyun akışı ve karakteristik varyasyonlarından etkilenir. Ancak, hem aktif çamur yönteminin modifikasyonları hem de kimyasal veya fiziksel yöntemlerle kombinasyonları renkli atıksuların giderimi için verimli metodlar değillerdir. Diğer yandan, membran prosesleri, iyon değişimi, aktif karbon adsorpsiyonu gibi mevcut fizikokimyasal ileri giderim teknolojileriyle kirleticilerin atık bölgesinden uzaklaştırılmasından ziyade sadece bir fazdan diğerine taşınması sağlanabilmektedir. Belirli ve değerli kimyasalların atık içerisinden yeniden kazanımı ve tekrar kullanımı hususu da son zamanlarda birçok bilim adamının araştırma konusudur. Bu noktada ileri oksidasyon prosesleri (İOP) alışılmış giderim yöntemlerine karşı bazı avantajlar gösteriyor, çünkü bu yöntemlerle biyobozunamayan organik bileşenleri bertaraf edebiliyor ve çamur artığı ile uğraşmaya gerek duyulmuyor. Çok reaktif ve oksidize olmuş hidroksil radikali gibi serbest radikaller oluşumuna dayanan İOP yüksek oksidant etkisi nedeniyle artan bir ilgiyle uygulanmaya başlamıştır[11,14].

İOP; atık sudaki kompleks organik bileşikleri okside edebilecek, etkin miktardaki güçlü, fakat nispeten seçici olmayan hidroksil radikalinin kullanımına ve oluşumuna dayanan bir proses olarak tanımlanabilir. Hidroksil radikalleri flüorin radikalinden sonra en yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir. En güçlü oksidant olan flüorin yüksek toksisitesi sebebiyle atık su giderimi için kullanılamamaktadır[7,15].

Tekstil işletmelerinde kullanılan oksidasyon prosesleri şu şekilde sıralanabilir.

II.1.3.1 Fotokimyasal Olmayan Oksidasyon Prosesleri

Bu prosesler, (1) Ozonlama, (2) Ozon / Hidrojen Peroksit, (3) Fenton Prosesi, (4) Elektrokimyasal Oksidasyon, (5) Süperkritik Su Oksidasyonu olarak sınıflandırılabilir. Ozonlama , Ozon / Hidrojen Peroksit ve Fenton Prosesi en geniş kullanım alanına sahip yöntemlerdir.

II.1.3.1.1 Ozonlama

Ozon şehir suları ve atıksuları için güçlü bir yükseltgeme ajanı olarak bilinir ve geniş çapta kullanılır. Ozon yüksek pH değerlerinde oldukça etkilidir. Bu pH değerlerinde (>11,0) ozon, ayrım gözetmeksizin tüm organik ve inorganik bileşiklerle reaksiyon verir. Ozon atıksudaki bileşiklerle direkt moleküler ve indirekt radikal tipi zincir reaksiyonu olarak adlandırılan iki farklı yolla reaksiyona girer. Her iki reaksiyon eş zamanlı olarak meydana gelir ve bu nedenle reaksiyon kinetiği giderilen atıksuyun karakteristiğine fazlasıyla bağlıdır[17].

Yüksek pH'da basit bir ozon reaksiyon mekanizması aşağıda gösterildiği gibidir[11];

$$3O_3 + H_2O \xrightarrow{OH^-} 2OH\bullet + 4\,O_2$$

II.1.3.1.2 Ozon / Hidrojen Peroksit Prosesi (O_3 / H_2O_2)

Ozon ve hidrojen peroksit kombinasyonu aşırı oksidant tüketen ve oksidasyonu zor olan atıklar için esas olarak kullanılır. Ozon oluşumunun yüksek maliyeti sebebiyle, bu kombinasyon prosesi ekonomik olarak uygun kılmaktadır. Ozonun farklı kimyasal bağlara direkt atağı vasıtasıyla çeşitli kirleticileri okside etme kapasitesi, yüksek derecede reaktif olan hidroksil radikallerinin oluşumundan ötürü hidrojen peroksit varlığında daha ileri bir aşamaya taşınmaktadır. Hidrojen peroksit su içinde ozon ile yavaş bir şekilde reaksiyona girerken, peroksitin su içinde oluşturduğu HO_2^- grubu ozonla daha hızlı bir etkileşimde bulunur. Etkili bir yardımcı olmasına rağmen yüksek dozlarda H_2O_2 reaksiyonu yavaşlatabilir. Bu prosesin reaksiyonları kısaca aşağıda gösterildiği gibidir[18,11];

$$H_2O_2 + H_2O \rightarrow HO_2^- + H_3O^+$$
$$HO_2^- + O_3 \rightarrow HO_2^{\cdot} + O_3^-$$
$$H_2O_2 + OH^{\cdot} \rightarrow O_2^- + H_2O + H^+$$
$$HO_2^- + OH^{\cdot} \rightarrow OH^- + HO_2^{\cdot}$$

II.1.3.1.3 Fenton Prosesi (Fe(II) tuzları / H_2O_2)

Ferröz iyonunun (Fe(II)) hidrojen peroksit (H_2O_2) ile reaksiyonu Fenton reaksiyonu olarak bilinir. Fenton reaksiyonunun organik bileşikler için güçlü bir oksidan olduğu uzun zamandır bilinen bir gerçektir. Bu reaksiyon Henry John Horstman Fenton tarafından 1894 yılında bulunmuştur[11, 19, 20].

Bu yöntemin en önemli avantajı atıkların, CO_2, su ve inorganik tuzlar gibi zararsız bileşiklere yıkılmasıdır. Fenton reaksiyonu, oksidantın ve organik kirleticilere saldırarak onları yok eden yüksek derecede reaktif olan hidroksil radikalinin ayrılmasına sebep olur[21].

Fenton reaksiyonu ferröz iyonu ve hidrojen peroksitin bir karışımıdır. Ferröz iyonu hidroksil radikallerinin oluşumunu başlatan H_2O_2'yi katalizler ve reaksiyonu başlatır. Radikallerin oluşumu sulu çözeltide zincirleme kompleks bir reaksiyon döngüsünü içerir;

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\bullet} + OH^-$$
$$OH^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow OH^- + Fe^{3+}$$

Bunlara ek olarak, yeni oluşan ferrik iyonu (Fe(III)) hidrojen peroksiti katalizleyebilir ki bu da su ve oksijen içinde ayrışmaya sebep olur[21].

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow Fe\text{–}OOH^{2+} + H^+$$
$$Fe\text{–}OOH^{2+} \rightarrow HO_2^{\bullet} + Fe^{2+}$$

Hidrojen peroksitin ferrik iyonu ile reaksiyonu fenton-like reaksiyonu olarak adlandırılır.

$$Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^{-}$$

$$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^{+}$$

$$OH^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}$$

Son reaksiyonda görüldüğü gibi, hidroksil radikali bir başlatıcı olmasının yanısıra temizleyici olarak da rol alabilmektedir. Bu radikaller, yüksek derecede reaktif ve ileri oksidasyona sebep olan organik radikalleri ($R^{\cdot}$) oluşturarak proton çıkarımı ile organik yapıları okside edebilirler[21].

Son olarak Fenton reaksiyonunun basitleştirilmiş şekli aşağıdaki gibidir;

$$2Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^{+} \rightarrow 2Fe^{3+} + 2H_2O$$

Fenton prosesinin; maliyeti düşük, uygulaması kolay ve organik bileşiklerin çoğunda kullanımı kolaydır. Bu prosesin en önemli avantajı hidrojen peroksiti aktif hale getirmek için hiçbir enerji girdisine ihtiyaç duymamasıdır. Ancak bu reaksiyon asidik ortamda meydana gelmektedir. Fenton reaksiyonu için optimum pH 3-5 aralığındadır[11].

Yapılan çalışmalar da dikkate alındığında fenton reaksiyonu birçok zehirli atığın giderilmesinde en etkili yöntem olarak görülmektedir. Daha önceki kısımlarda bahsettiğimiz gibi, artan popülasyon, çevre kirliliği ve hızla gelişen endüstri sebebiyle atık su giderimi konusu daha birçok yeni araştırma ve yönteme gebe olarak görünmektedir[21].

II.1.3.2 Fotokimyasal Oksidasyon Prosesleri

II.1.3.2.1 Vakum UV (VUV) Fotolizi

Vakum Ultraviyole serisi neredeyse tüm maddeler (su ve havayı da içeren) tarafından absorplanır. Bu nedenle sadece vakumda taşınabilir. Bir VUV fotonunun absorpsiyonu bir ya da daha fazla bağın kırılmasına neden olur. Örneğin; suyun vakumda ayrılması şu şekilde gerçekleşir;

$$H_2O + h\nu (< 190\ nm) \rightarrow H\bullet + HO\bullet$$

$$H_2O + h\nu (< 190\ nm) \rightarrow H+ + e- + HO\bullet$$

VUV fotolizi hem monokromatik (Xe-uyarılmış $Xe_2^{\cdot}$) hem de polikromatik (Hg) ışın kaynakları kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu ışık kaynakları dalga boyu çeşitliliği, yüksek maliyet gibi bazı limitlere sahiptir. Bu nedenlerle VUV fotolizinin kullanıma oldukça sınırlıdır[11].

II.1.3.2.2 Hidrojen Peroksit / UV (H_2O_2/UV) Prosesi

Bu metod hidrojen peroksit molekülünün, UV ışığının 200-300 nm dalga boyuyla doğrudan fotolizine dayanmaktadır. Bu yöntemin ana reaksiyonu;

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ HO\bullet$$

Bu proses için düşük, orta ve yüksek basınçlı cıva buhar lambaları kullanılır çünkü hidrojen peroksit için birincil absorpsiyon bandı olan 220-260 nm dalga boyunda, bu lambalar etkilidir. UV ışığının çoğu aynı zamanda su tarafından da absorplanabilir. Düşük basınçlı cıva buhar lambalarının kullanımı, etkili hidroksil radikallerinin oluşumu için yüksek konsantrasyonda H_2O_2 kullanımına neden olabilir. Fakat yüksek konsantrasyonda H_2O_2 hidroksil radikallerinin ortamdan uzaklaşmasına neden olabilir ki bu da H_2O_2/UV prosesinin etkinliğini azaltır[11].

II.1.3.2.3 Ozon / UV (O_3/UV) Prosesi

Bu proseste ozon moleküllerini aktive etmek için UV ışını kullanılır. Bu yöntem ile hidroksil radikalleri açığa çıkarılır. Bu işlem, ozonun 220-280 nm dalga boyu aralığındaki UV ışığı ile sudaki fotolizi sırasında meydana gelir. Bu işleme ilişkin reaksiyon aşağıdaki gibidir;

$$O_3 + h\nu + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ \cdot OH$$

$$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2\ \cdot OH + 3O_2$$

Bu proseste H_2O_2/UV prosesinde karşılaşılan sınırlamalar olmadığından, düşük basınçlı cıva buhar lambalarının kullanımında bir sakınca bulunmamaktadır. pH, sıcaklık, atık

içerisindeki yıkıcılar, bulanıklık, UV yoğunluğu, lambanın spektral karakteristiği ve kirleticinin tipi gibi birçok değişken sistemin verimliliğini etkilemektedir. Çoğu laboratuvarda, O_3/UV ve H_2O_2/UV proseslerinin pilot ve tam ölçekte uygulamaları literatürde bulunabilir. Aynı zamanda bu proseslerin ticari uygulamaları da mevcuttur[11,22].

II.1.3.2.4 Ozon / Hidrojen Peroksit / UV (O_3 / H_2O_2 / UV) Prosesi

Daha önce bahsettiğimiz H_2O_2/UV ve O_3/UV sisteminde olduğu gibi bu proseste de UV ışığı altında hidroksil radikalleri oluşturulur ve organik kirleticiler mineralize hale dönüştürülür. Ozonun parçalanmasını, UV ışığı altındaki H_2O_2 molekülü başlatır. Prosesin genel ilerleyişi aşağıdaki reaksiyonda gösterilmektedir;

$$2\,O_3 + H_2O_2 \xrightarrow{UV} 2\,HO\cdot + 3\,O_2$$

Bu prosesle hidroksil radikallerinin fotokimyasal oluşumları daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu proses endüstriyel işletmelerde pilot ölçeklerde kullanılmaktadır[11,18].

II.1.3.2.5 Foto-Fenton Prosesi

Fenton reaktifine dayalı oksidasyon sistemi kimyasal üreticileri, rafineri ve yakıt terminalleri, motor ve metal temizleme gibi farklı kaynaklardan gelen gerçek atıkların yanısıra, laboratuvar şartlarında bulunan organik ve inorganik maddelerin gideriminde de kullanılmıştır. Fenton reaktifi hidrojen peroksit ve ferröz iyonu karışımı kullanılarak gerçekleştirilen bir homojen katalitik oksidasyon prosesidir. Ana avantajı uygulamasının basit olmasından ileri gelmektedir. Kimyasallar ortalama bir maliyetle kolaylık temin edilebilir ve herhangi bir ekstra ekipmana ihtiyaç duyulmaz. Asidik şartlarda (daha önce bahsettiğimiz gibi pH 3,0-4,0), organik substrat ve ferröz iyonunun bulunduğu sulu ortama hidrojen peroksit eklenirse, kompleks bir redoks tepkimesi meydana gelir[15,23];

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^{\bullet}$$

Ferröz iyonu hidrojen peroksitin parçalanma reaksiyonunu başlatır ve katalizler ki bu da hidroksil radikallerinin oluşumuna neden olur. Hidroksil radikalleri çok güçlü

oksidasyon ajanlarıdır. Bu radikaller hızlı bir şekilde organik substratlara saldırarak (RH) bunların parçalanmasına sebep olurlar[23].

$$RH + HO^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$$

$$R^{\bullet} + Fe^{3+} \rightarrow R^{+} + Fe^{2+}$$

$$R^{+} + H_2O \rightarrow ROH + H^{+}$$

Hidroksil radikalleri Fe^{2+} ya da hidrojen peroksitle reaksiyona girerek etkinliğini yitirebilir.

$$HO^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow HO^{-} + Fe^{3+}$$

$$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}$$

Oluşan Fe^{3+} iyonu hidroksil ve hidroperoksit radikallerini içeren radikalik bir mekanizmayla reaksiyona girebilir.

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow Fe{-}OOH^{2+} + H^{+}$$

$$Fe{-}OOH^{2+} \rightarrow HO_2^{\bullet} + Fe^{2+}$$

$$Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^{-}$$

$$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + H^{+} + O_2$$

Foto-Fenton prosesinde, yukarıdaki reaksiyonlara ek olarak hidroksil radikallerinin oluşumu aynı zamanda aşağıdaki reaksiyonla meydana gelir[23];

$$H_2O_2 + UV \rightarrow HO^{\bullet} + HO^{\bullet}$$

$$Fe^{3+} + H_2O + UV \rightarrow HO^{\bullet} + Fe^{2+} + H^{+}$$

Fenton prosesine UV'nin eklenmesi, hidroksil radikallerinin oluşumunu direkt etkileme kapasitesinden ötürü boya ağırtma işlemlerinde yöntemin etkinliğini arttırmaktadır.

Tekstil atık sularının arıtımında kullanılan çeşitli yöntemlerden kısaca bahsedilen bu bölümde, daha çok fotokimyasal ve non-fotokimyasal yöntemler üzerinde durulmuştur. Çünkü proseslerin genel ilerleyişleriyle ilgili verilen reaksiyonlarda görüldüğü gibi radikal üzerinden yürüyen oksidatif süreçler izlenmektedir. Bu çalışmada önerilen yöntem serbest radikalik bir fotobaşlatıcıyla tetiklenen fotopolimerzasyon reaksiyonuyla ilerleyen UV katalitik bir yöntemdir.

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

III.1 ARAŞTIRMA YÖNTEMİ

Bu çalışmada C.I. Reactive Red 21 boyarmaddesinin laboratuvar ortamında hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri ve yine laboratuvar ortamında bir kumaşın boyanmasıyla elde edilen gerçek atık suyu üzerin çalışılmıştır. Çözelti içerisine ilave edilen fotobaşlatıcının alkol içerisinde %0,5'lik çözeltisi kullanılmıştır. pH ayarlamaları der. H_2SO_4 ile yapılmıştır. . Renk giderimi işlemi, 400, 550, 750 ve 1000 W arasında gücü ayarlanabilen UV lamba vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Yüzde renk giderimin derecesi UV-görünür bölge spektrofotometresinde ölçülmüştür. Elde edilen değerler absorbansa karşı yüzde renk giderimi şeklinde grafik üzerinde gösterilmiştir.

III.2 TEST ARAÇLARI, METODLARI VE STANDARTLARI

Deneysel çalışmalarda kullanılan test cihazları ve laboratuvar malzemeleri Tablo III.1' de gösterildiği gibidir.

Kullanılan Cihazlar	Üretici Firma
UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi (UV-1800)	Shimadzu
UV Lamba, HPM 17, 320-450 nm, 400,550,750,1000 W ayarlanabilen	Philips, DAYE
pH Metre	HANNA
Manyetik Karıştırıcı ve Isıtıcı	Heidolph
HT Boyama Cihazı	Roaches
10^{-4} gram hassasiyetinde terazi	Precisa
KOİ Reaktörü	Hach
100 mL Quartz Erlen	Technical Production (TP)
Genel Laboratuvar Malzemeleri	-

Tablo III.1: Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar ve Üreticileri

Deneyde kullanılan UV lambası, bunun için DAYE elektronik tarafından özel olarak tasarlanan ve lamba gücünün ayarlanabildiği bir cihaz içerisine yerleştirilmiştir. Bu cihaz sayesinde lamba gücü 400, 550, 750, 1000 W değerlerine ayarlanabilmektedir. İçerisine başlatıcı eklenen 20 mL atık su veya konsantre boya çözeltisi 100 mL quartz erlen içerisine konarak cihaz içindeki lambanın içinde belirlenen mesafede konumlandırılmıştır Sonrasında ise istenen sürede UV ışığına maruz bırakılmıştır. Cihazın genel görünümü ve içerisindeki UV lambası Şekil III.1' de gösterildiği gibidir.



Şekil III.1: Lamba Gücü Ayarlama Cihazı ve UV Lambasının Cihaz İçerisindeki Konumu

III.3 UYGULAMALAR

III.3.1 Amaç

Yapılan çalışmanın amacı, Reactive Red 21 boyarmaddesinin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin ve bu boyarmadde kullanılarak laboratuvar ortamında bir kumaşın boyanması ile hazırlanmış gerçek atık suyunun, pH, konsantrasyon, lamba gücü, UV ışığına maruziyet süresi, fotobaşlatıcı miktarındaki değişim gibi denemelerle optimum koşulları bularak renginin açılmasını sağlamak, elde edilen verileri UV-görünür bölge spektrofotometresinde absorbans değerleri ölçülerek takip etmek ve % ağartma değerlerinin karşılaştırmalı olarak takip etmektir. Son aşamada ise giriş ve çıkış numunelerinin kimyasal oksijen ihtiyaçları (KOİ) ölçülerek atık suyun deşarj kriterlerine uygunluğunu test etmektir.

III.3.2 Kullanılan Malzemeler

III.3.2.1 Uygulamalarda Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemelerin adları ve üretici firmaları Tablo III.2' de gösterilmiştir.

Kimyasalın Adı	Üretici Firma
2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon (DMFAF)	Sigma Aldrich
Etanol (C_2H_5OH)	Merck Lab
Sülfürik Asit (H_2SO_4)	Merck Lab
Sodyum Karbonat (Na_2CO_3)	Merck Lab
Sodyum Sülfat (Na_2SO_4)	Merck Lab
Standart Demir (II) Amonyum Sülfat (FAS)	Merck Lab
Potasyum Dikromat-Civa Sülfat Çözeltisi	Merck Lab
Sülfirik Asit – Gümüş Sülfat Çözeltisi	Merck Lab
Depicol RC9 (Deterjan)	Alfa Kimya

Tablo III.2: Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Malzemelerin Adları ve Üretici Firmalar

III.3.2.1.1 DMFAF ($C_6H_5COC(OCH_3)_2C_6H_5$)

Kimyasal formülü, $C_6H_5COC(OCH_3)_2C_6H_5$'dir ve oda sıcaklığında katıdır. Bir aromatik karbonil bileşiğidir. Bu grubun benzilketal sınıfında yer almaktadır. Bilindiği üzere benzilketaller serbest vinil polimerizasyonu için önemli bir fotobaşlarıcı sınıfını oluşturur. Bu grubun en önemli üyesi DMFAF' dir. Sentezi kolaydır ve polimerizasyon reaksiyonlarında yüksek verime sahiptir. Yapılarında termal açıdan kararsız benzilik hidrojeni bulunmamasından ötürü diğer bir sınıf olan benzoin bileşiklerinden daha yüksek termal kararlılık gösterirler. Diğer benzilketaller de fotobaşlatıcı olarak etkindirler. Fakat hiçbiri DMFAF' nin performansına ulaşamamaktadırlar[8].

III.3.2.1.2 Etanol (C_2H_5OH)

Renksiz, saydam ve uçucu bir sıvıdır. Kimyasal formülü C_2H_5OH' dır. Organik bileşik sınıfının en önemli üyesidir. 78,4^oC' da kaynar, -114,5^oC' da donar. Hava sıcaklığını ölçen termometrelerde termometre sıvısı olarak kullanılır. 20^oC' da özgül ağırlığı 0,789 g/cm^3' tür. Su, eter ve asetonda nispeten karışır. Suyla karıştığında hacim küçülmesi olur. Endüstriyel anlamda etil alkol bütün alkollü içeceklerde kullanılır. İyi bir çözücü

olduğu için, esansların yapımında, parfümeride kullanılır. Kimya endüstrisinde birçok organik bileşiğin başlangıç materyalidir.

Bizim çalışmada etil alkol, fotobaşlatıcı olarak kullandığımız 2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon (DMFAF) maddesinin çözücüsüdür.

III.3.2.1.3 Sülfürik Asit (H_2SO_4)

Sülfürik asit, H_2SO_4, güçlü bir mineral asididir. Suda her konsantrasyonda çözünebilir. Çok önemli bir kimyasal madde olan sülfürik asit sanayide değme yöntemi ya da kurşun odalar yöntemi ile üretilir. Bu yöntemlerde kükürt dioksit çeşitli katalizörler eşliğinde oksijenle yükseltgenerek kükürt triokside dönüştürülür ardından kükürt trioksit suyla tepkimeye sokularak sülfürik asit elde edilir. Sülfürik asit çeşitli derişimleri halinde gübre, pigment, boyar madde, patlayıcı madde, ilaçlama, inorganik tuz ve petrol arıtım ve metalurji işlemlerinde kullanılır. Ayrıca çeşitli pillerin yapımında da sülfürik asitten yararlanılır. Halk arasında "akü asidi" diye bilinir. Elektriği iletir. Suda çözündüğünde çok yüksek ısı çıkar. Sülfürik asit renksiz, yağımsı bir sıvıdır. Konsantre sülfürik asit, kütlece %96-98 oranında H_2SO_4 içerir. Özelliklerinden biri de, suya yakın bir madde olmasıdır. Konsantre sülfürik asit, birçok organik maddeden suyu çeker ve ısıveren (ekzotermik) bir tepkime oluşturur. Bu özelliğinden dolayı, temas edildiğinde cilde büyük zararlar verebilir.

Bu çalışmada sülfürik asit, rengi açılacak çözeltinin pH' ını asidik ortama çekmek amacıyla kullanılmıştır.

III.3.2.1.4 Sodyum Karbonat ve Sodyum Sülfat

Sodyum sülfat, sülfürik asidin sodyum tuzudur. Susuz halde (anhidröz) tenardit minerali olarak bilinen ve formülü Na_2SO_4 olan katı, beyaz ve kristal halinde bulunur. Dekahidrat ($Na_2SO_4.10H_2O$) halinde mirabilit minerali olarak bilinen doğal formunda bulunur.

Sodyum karbonat**,** sodyum türevlerinden birisidir. Formülü Na_2CO_3'tür. Deterjanların, kireç önleyicilerin, çamaşır ve tül beyazlatıcıların ürün bileşiminde kullanılır. Doğada beyazımsı, renksiz, şeffaf ve taş şeklindedir. Bazik bir tuzdur.

Bu çalışmada sodyum karbonat kumaş boyaması esnasında pH kontrolünü sağlamak amacıyla sodyum sülfat ise elyafın zeta potansiyelini nötralize edici olarak kullanılmıştır.

NOT: Zeta Potansiyel; tanecikler arasındaki itme veya çekme değeri ölçümüdür.

III.3.2.1.5 Depicol RC9 (Deterjan)

Kumaşın boyama işlemi bitirildikten sonra yıkama işlemleri esnasında kullanılır.

III.3.2.1.6 Standart Demir (II) Amonyum Sülfat ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$)

KOİ ölçümünde kullanılan bir çözeltidir. Numune reaktörden çıkarıldıktan sonra, içerisine ferroin indikatörü eklenir ve renk dönünceye kadar 0,1 N FAS çözeltisi ile titre edilir.

III.3.2.1.7 Potasyum Dikromat - Civa Sülfat Çözeltisi ($K_2Cr_2O_7 – HgSO_4$)

KOİ ölçümünde kullanılan bir çözeltidir. Dikromat çözelti içerisindeki organik maddelerin yükseltgenmesini sağlar. Bu çözeltide kullanılan civa sülfatın amacı KOİ ölçümüne pozitif girişim yapan klor iyonlarının cıva(II)klorür ($HgCl_2$) tutulmasını sağlamaktır.

III.3.2.1.8 Sülfirik Asit – Gümüş Sülfat Çözeltisi ($H_2SO_4 – AgSO_4$)

Bu çözelti de KOİ ölçümünde kullanılmaktadır. Numune reaktöre atılmadan önce dikromat çözeltisiyle birlikte ilave edilir. Uçucu düz zincirli alifatik organik bileşikler buhar fazında oldukları için oksitleyici sıvı ile temas edemezler. Bu nedenle kısmen oksitlenirler (düz zincirli asitler, alkoller ve aminoasitler); veya bazı organik bileşikler ise hiç oksitlenmezler (benzen, piridin, toluen gibi). Kısmen oksitlenebilen bileşikler Ag_2SO_4'ın katalizörlüğünde etkili bir şekilde oksitlenirler[26].

III.3.2.2 Boyarmadde

Bu çalışmada kullanılan boyarmaddenin ticari adı Remazol Brilliant Red BB, üretici firması Dyestar, colour index no C.I. Reactive Red 21 ve yapısı Monoazo' dur.

Deneyde kullanılmak üzere boyarmaddenin 10, 25, 50, 100 ve 150 ppm' lik sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Çözelti bazında optimum koşullar belirlendikten sonra aynı

şartlar laboratuvar ortamında bir kumaşın boyanması ile elde edilen gerçek atık suyu numunesine de uygulanmıştır.

III.3.2.2.1 Boyarmadde İle Kumaş Boyama İşlemi

Kumaş boyanması ve atık suyun elde edilmesi işlemleri Marmara Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilmiştir. Aşamalar aşağıda gösterildiği gibidir;

Boyama Reçetesi:

Materyal ağırlığı	:	5 g
Banyo Oranı	:	1/30
Renk Şiddeti	:	%2 (Mal ağırlığına göre)
$Na_2 SO_4$ (susuz)	:	30 g/L
$Na_2 CO_3$ (susuz)	:	4g/L
Sıcaklık	:	60^oC

Boyama İşlemi:

Boyama işlemine 40˚C'de başlanmış, sıcaklık 5 ˚C/dakika hızla 60˚C'ye yükseltilmiş, bu sıcaklıkta 60 dakika boyama işlemi gerçekleştirilmiştir. Tüm maddeler (boyarmadde, kimyasal maddeler) ve kumaş işlemin başında banyoya ilave edilmiştir. Yani all-in new metoduna göre çalışılmıştır.

Süre: 60 dakika

Yıkama Reçetesi:

1- 20^oC soğuk yıkama (10 dakika)

2- 40–50^oC ılık yıkama (10–20 dakika)

3- 100^oC deterjanla kaynatma (30 dakika) [deterjan olarak 1g/L Depicol RC 9 (üretici firma: Alfa Kimya) kullanılmıştır]

4- 80^{o}C sıcak yıkama (10 dakika)

5- 20^{o}C soğuk yıkama (10 dakika) (Banyo oranı: 1/20)

Bu aşamaların ardından herhangi bir standart olmaksızın yıkama suları toplanır ve direkt olarak teste tabii tutulur.

III.3.2.2.2 Atık Suyu Konsantrasyonunun Belirlenmesi

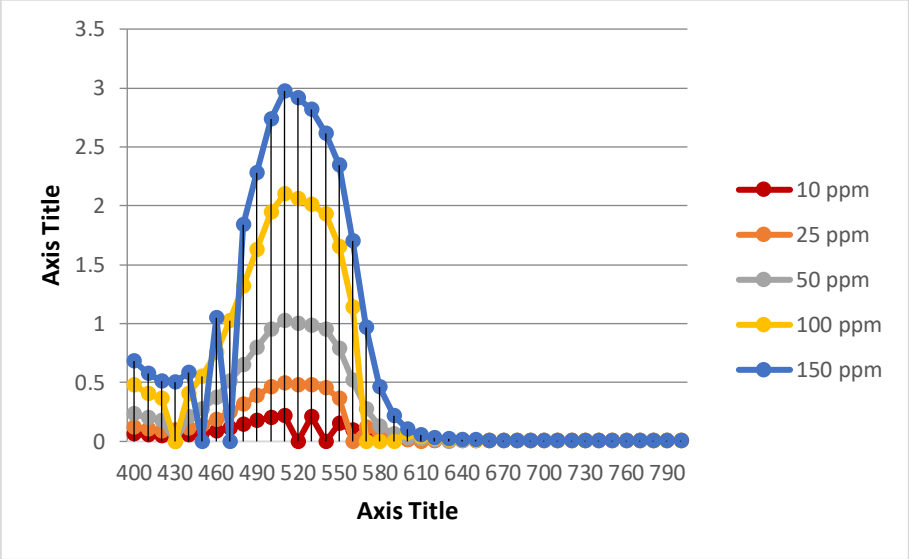
C.I. Reactive Red 21 boyarmaddesinin 10, 25, 50, 100 ve 150 ppm olmak üzere farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin 400-800 nm arasındaki absorbans değerleri UV-Görünür bölge spektrofotometresinde incelenmiş ve Tablo III.4 gösterilmiştir. Ayrıca bu boyalara ait λ_{max} değerleri ve absorbansları Tablo III.3' te gösterilmiştir.

Çözelti Konsantrasyonu (ppm)	**λ_{max} (nm)**	**Absorbans**
10	510	0,216
25	510	0,494
50	512	1,021
100	512	2,103
150	512	2,974

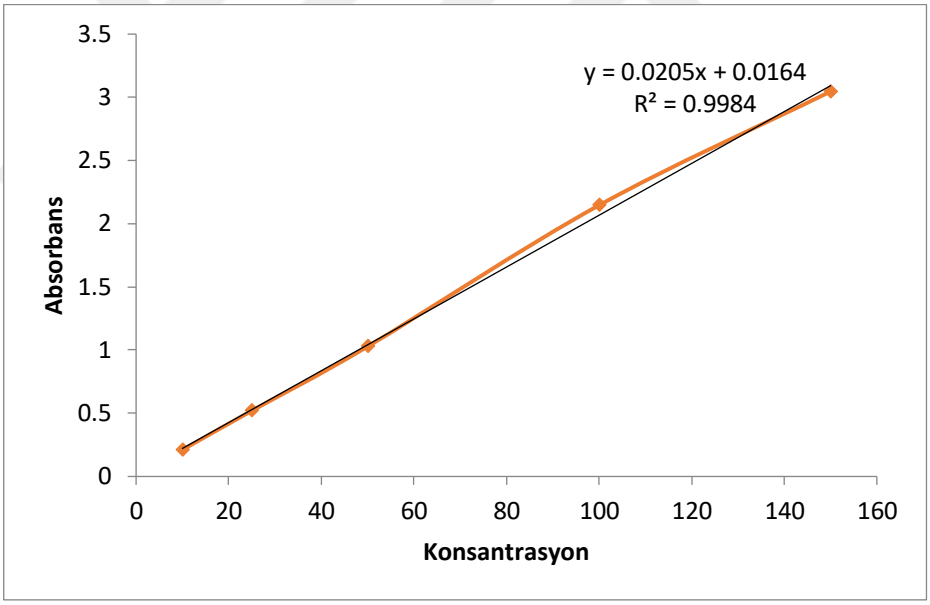
Tablo III.3: C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin Farklı Konsantrasyonlardaki Çözeltilerine Ait λ_{max} – Absorbans Değerleri

Dalga Boyu (nm)	10 ppm	25 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
400	0,062	0,119	0,235	0,478	0,682
410	0,053	0,101	0,199	0,405	0,578
420	0,048	0,091	0,178	0,361	0,512
430	0,048	0,092	0,180	0,360	0,505
440	0,054	0,108	0,211	0,403	0,586
450	0,068	0,139	0,276	0,553	0,770
460	0,088	0,188	0,376	0,755	1,051
470	0,115	0,251	0,507	1,023	1,430
480	0,143	0,318	0,647	1,314	1,843
490	0,174	0,391	0,798	1,624	2,279
500	0,205	0,465	0,954	1,947	2,736
510	0,216	0,494	1,021	2,101	2,974
520	0,210	0,482	0,999	2,059	2,915
530	0,209	0,477	0,983	2,012	2,816
540	0,200	0,457	0,948	1,931	2,615
550	0,156	0,367	0,785	1,654	2,344
560	0,095	0,230	0,517	1,141	1,698
570	0,049	0,118	0,275	0,629	0,965
580	0,026	0,056	0,129	0,300	0,464
590	0,015	0,028	0,062	0,140	0,215
600	0,011	0,015	0,032	0,069	0,102
610	0,009	0,010	0,019	0,038	0,054
620	0,008	0,007	0,013	0,023	0,032
630	0,007	0,006	0,010	0,016	0,021
640	0,007	0,005	0,008	0,012	0,015
650	0,007	0,004	0,007	0,009	0,011
660	0,006	0,004	0,006	0,008	0,009
670	0,006	0,004	0,006	0,007	0,008
680	0,006	0,004	0,005	0,006	0,007
690	0,006	0,004	0,005	0,006	0,006
700	0,006	0,003	0,005	0,006	0,006
710	0,006	0,003	0,005	0,005	0,006
720	0,006	0,003	0,005	0,005	0,005
730	0,006	0,003	0,004	0,005	0,005
740	0,006	0,003	0,004	0,005	0,005
750	0,006	0,003	0,004	0,005	0,005
760	0,006	0,003	0,004	0,005	0,005
770	0,006	0,003	0,004	0,005	0,005
780	0,006	0,003	0,004	0,004	0,004
790	0,005	0,003	0,004	0,004	0,004
800	0,005	0,003	0,004	0,004	0,004

Tablo III.4: C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin Farklı Konsantrasyonlardaki Çözeltilerine Ait Dalga Boyu- Absorbans Değerleri



Şekil III.2: C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesine Ait Dalga Boyu-Absorbans Grafiği



Şekil III.3: C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesine Ait Kalibrasyon Grafiği

Laboratuvar ortamında hazırlanmış olan C.I. Reactive Red 21 atıksuyunun 510 nm dalgaboundaki konsantrasyonu Tablo III.5' de gösterildiği gibidir.

C.I. Reactive Red 21 **Atık Suyu**		
Konsantrasyon (ppm)	Dalga Boyu (nm)	Absorbans
70,61	510	1,464

Tablo III.5: C.I. Reactive Red 21 Atık Suyunun Boya Konsantrasyonu

III.3.3 Kimyasal Oksijen İhtiyacının Ölçülmesi

KOİ, sudaki yükseltgenebilir maddelerin yükseltgenebilmeleri için gerekli olan oksijen miktarının ölçüsüdür. Harcanan oksitleyici madde miktarı, mevcut KOİ miktarı olarak kaydedilir. Evsel ve endüstriyel atık suların kirlilik miktarını belirlemede kullanılan en önemli parametrelerden birisidir. Bir suya ait KOI tayini sonucu, BOİ' den farklı olarak biyolojik yollarla ayrışmayan bazı maddeleri de içerdiğinden, KOİ her zaman BOİ' den büyük elde edilir. BOI' den farklı olarak deneyde harcanan oksijen kimyasal reaksiyonlar tarafından ortaya çıkarılır. Reaksiyon kuvvetli, yükseltgen bileşiklerin, asit ortamda, organikleri karbondioksit ve su gibi son ürünlere kadar oksitleyebilme özelliklerine dayandırılır[26].

$$\underset{C_aH_bO_c}{\text{Organik Madde}} + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \xrightarrow[\text{Katalizör}]{} Cr^{3+} + CO_2 + H_2O$$

III.3.3.1 KOİ Girişimleri ve Giderilmeleri

Uçucu düz zincirli alifatik organik bileşikler buhar fazında oldukları için oksitleyici sıvı ile temas edemezler. Bu nedenle kısmen oksitlenirler (düz zincirli asitler, alkoller ve aminoasitler); veya bazı organik bileşikler ise hiç oksitlenmezler (benzen,piridin,toluen gibi). Kısmen oksitlenebilen bileşikler Ag_2SO_4'ın katalizörlüğünde etkili bir şekilde oksitlenirler. Ag_2SO_4'ın klorür, bromür, iyodürle kısmen okside olabilen çökelekler vermesine rağmen halojenlerin sebep olduğu bu zorluk refluks (geri akış) işleminden önce $HgSO_4$ ile kompleks oluşturularak büyük bir oranda giderilir. 1g $HgSO_4$ 50 mL numune için kullanılırsa da, klorürü 2000 mg/L'den daha az olduğu bilinen numuneler için $HgSO_4$ miktarı azaltılabilir. (10:1,HgSO4:Cl-) 2000 mg/L'den daha fazla klorür içeren numunelerde bu test yapılamaz. Klorür iyonu $K_2Cr_2O_7$ ile reaksiyona girdiği için $HgSO_4$ kullanılarak iyonlaşmayan $HgCl_2$ şekline dönüştürülür. Nitrit iyonu konsantrasyonu sularda nadiren 1-2 mg/L'yi aştığı için sebep olduğu girişimler ihmal

edilebilir (1,1 mg O_2 / mg NO_2-N). Nitritin sebep olduğu önemli girişimleri elimine etmek için numunedeki 1mg NO_2-N'a karşılık 10 mg sülfamik asit eklenir. Aynı işlemler şahit numune için de yapılır[26].

S^{2-}, SO_3^{2-}, NO^{2-}, Fe^{2+} gibi inorganik maddelerin de $K_2Cr_2O_7$ ile oksitlenmesi atıksuyun içerdiği organik maddelerin olduğundan daha fazla ölçülmesine neden olur. Bu iyonları çok fazla içeren numuneler için, stokiyometrik olarak KOİ değerinde düzeltme yapılabilir[26].

III.3.3.2 Kullanılan Reaktiflerin Hazırlanması

1-Parçalama Çözeltisi (Potasyum Dikromat – Cıva Sülfat): 33,3 g Cıva Sülfat $HgSO_4$ 700 mL saf su ve 167 mL derişik H_2SO_4 (1,84 g/ mL) içinde çözülür. Soğutulmuş çözeltiye 10,216 g $K_2Cr_2O_7$ (105°C de 2 saat kurutulmuş) ilave edilir. Bu çözelti saf su ile 1 litreye tamamlanır.

2-Sülfirik Asit – Gümüş Sülfat Karışım Çözeltisi: 10,12 g Gümüş Sülfat (Ag_2SO_4) 1 L H_2SO_4 içerisinde çözülür. Çözelti kullanmadan 1 gün önce hazırlanmalı ve renkli şişede saklanmalıdır.

3- Standart Demir(II) Amonyum Sülfat (FAS) Titrantı: 39 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$. $6H_2O$ saf su suda çözülür, 20 mL konsantre H_2SO_4 ilave edilir, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 1000 mL'ye seyreltilir. Hazırlanan bu çözelti, $K_2Cr_2O_7$ standardına karşı günlük olarak aşağıdaki şekilde standardize edilir. 10.0 mL $K_2Cr_2O_7$ standardı yaklaşık 100 mL' ye seyreltilir. 30 mL konsantre H_2SO_4 ilave edilir ve soğutulur. 0.10 - 0.15 mL (2-3 damla) ferroin indikatörü kullanılarak FAS ile titre edilir. FAS çözeltisinin standart konsantrasyonu aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir.

$$FAS\ çözeltisinin\ molaritesi = \frac{Titre\ edilen\ 0.04167M\ K_2Cr_2O_7 nin\ hacmi, mL}{Titrasyonda\ harcanan\ FAS'ın\ hacmi, mL} x0.25$$

4-Ferroin indikatör çözeltisi: 1.485 g 1,10-fenantrolin monohidrat ve 695 mg $FeSO_4$. $7\ H_2O$ saf suda çözülür ve 100 mL ye tamamlanır.

III.3.3.3 Deneyin Yapılışı

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen tüm KOİ deneyleri Marmara Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

KOİ konsantrasyonu 1000 mg/L üzerinde olduğu düşünülen numuneler seyreltilerek okunur.

- Bir deney tüpüne analizi yapılacak numuneden 2,5 mL alınır. Üzerine 3,5 mL $AgSO_4$ ve 1,5 mL $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi eklendi. Aynı işlem her numune için 3 kez tekrarlandı.
- Başka bir deney tüpüne 2,5 mL saf su eklenerek bunun da üzerine 3,5 mL $AgSO_4$ ve 1,5 mL $K_2Cr_2O_7$ ilave edilerek standart çözelti (Blank) oluşturuldu. Bu işlemde yine 3 kez tekrarlandı.
- Hazırlanan numuneler KOİ reaktöründe yaklaşık 150°C' de 2 saat bekletildi.
- Isıtma işleminin ardından standart çözeltilerden başlanarak tüm numuneler FAS çözeltisi ve ferroin indikatörlüğünde titre edildi. Titrasyon çözelti kırmızı renk alana dek sürdürülür ve harcanan FAS çözeltisi miktarı kaydedildi.
- **Hesaplama:**

$$\text{KOİ (mg } O_2 \text{/ L)} = \frac{(A - B) \text{ x } M \text{ x } 8000}{\text{mL, numune}}$$

A = Blank için kullanılan FAS (mL)

B = Numune için kullanılan FAS (mL)

M = FAS'ın molaritesi

8000 = oksijen x 1000 mL/L'nin ağırlık milieşdeğeri.

NOT: Eğer numune seyreltilmişse, formüle ek olarak seyreltme faktörüde ilave edilir.

III.3.4 Uygulanan Renk Giderme İşlemleri

C.I. Reactive Red 21 boyarmaddesine uygulanan renk giderimi işlemleri lamba gücü ayarlanabilen (400-550-750-1000 W) UV ışığı altında (400-800 nm) ve oda koşullarında (20-25^{o}C) gerçekleştirilmiştir. Testler öncelikle boyarmaddenin 100 ppm konsantrasyondaki çözeltisi üzerine uygulanmış ve sonrasında ise boyarmadde ile laboratuvar ortamında bir kumaşın boyanmasıyla elde edilen gerçek tekstil atıksuyunun üzerinde denemeler yapılmıştır.

III.3.4.1 C.I. Reactive Red 21 Çözeltisi Üzerinde Gerçekleştirilen Renk Giderme İşlemleri

İlk denemeler 100 ppm' lik boyarmadde çözeltisi üzerinde yapılmıştır. Hazırlanan boyarmadde çözeltisinden 20 mL alınarak üzerine alkol içerisinde %0,5'lik olarak hazırlanmış DMFAF (2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon) çözeltisinden 1,0/0,8/0,6/0,4 mL eklenerek optimum başlatıcı miktarı belirlenmiştir.

Optimum koşuldaki DMFAF miktarının belirlenmesinden sonra uygun pH ayarlamaları yapılmıştır. 100 ppm' lik boya çözeltisinden 20 mL alınarak pH' ı 0,1 M H_2SO_4 ile sırasıyla 1,0/3,0/4,5 ve boyarmadde çözeltisinin kendi pH'ı olan 5,65 değerlerinde ölçümleri alınmıştır.

Bir sonraki aşamada ise uygun boya konsantrasyonunun bulunması için 10-25-50-100-150 ppm' lik boya çözeltileri hazırlanarak absorbans ölçümleri alınmıştır.

Çözelti üzerindeki son deneme ise lamba gücü üzerine gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 400-550-750-1000 W' lık değerlerde daha önce belirlenen optimum koşullarda absorbans ölçümler alınmış ve en uygun lamba gücü belirlenmiştir.

III.3.4.2 C.I. Reactive Red 21 Atık Suyu İle Gerçekleştirilen Renk Giderme İşlemleri

Renk giderimi için gereken optimum başlatıcı miktarı çözelti üzerinde test edilerek belirlendiği için aynı deneme atık su üzerinde gerçekleştirilmemiştir. Atık suyun normal pH' ı 10,30-10,50 civarında olduğundan ötürü öncelikle bu pH'ta ölçümler alınmış ve başarı sağlanamadığı için pH ayarlaması yapılmıştır. Bu sebeple atık su çözeltisinin pH'ı derişik H_2SO_4 çözeltisi ile 1,5-3,0-3,5-4,5-5,0-5,5-6,0-6,5 değerlerine ayarlanarak ölçümler alınmıştır.

Ayrıca atık su örneği üzerinde ölçüm zaman aralığını ayarlamak amacıyla UV ışığına maruziyet süresinin değiştirerek farklı ölçümler alınmıştır. Bu amaçla numune 2-4 ve 5 dakikalık zaman aralıklarıyla UV ışığına maruz bırakılmıştır.

Atık su numunesinde de çözeltide olduğu gibi son olarak maksimum renk giderimi için optimum lamba gücü belirlenmiştir.

BÖLÜM IV

SONUÇLAR

IV.1 TEKSTİL ATIK SULARININ RENGİNİN GİDERİLMESİ

C.I. Reactive Red 21 boyarmaddesi üzerinde gerçekleştirilen renk giderimi işlemlerinin ardından % renk giderimi, absorbans değerleri ölçülerek belirlenmiştir. Renk giderimi esnasında ölçülen absorbans değerleri ve % renk giderimi miktarları tablolar (Tablo IV.1, Tablo IV.2, Tablo IV.3, Tablo IV.4, Tablo IV.5, Tablo IV.6, Tablo IV.7, Tablo IV.8, Tablo IV.9) halinde gösterilmiştir. Renk giderimine (R) ait resimler Şekil IV.3 ve Şekil IV.10'da gösterilmiştir. Tüm testler oda sıcaklığında uygulanmıştır.

IV.1.1 C.I. Reactive Red 21 Boyarmadde Çözeltisi Üzerinde Gerçekleştirilen Renk Giderimi İşlemleri

C.I. Reactive Red 21 boyarmadesi üzerinde 1,5, 3,0, 4,5, 5,5 pH değerlerinde, 0,4, 0,6, 0,8 ve 1,0 mL'lik DMFAF miktarlarında, 400, 550, 750, 1000 W'lık lamba gücü değerlerinde ve son olarak 10, 25, 50, 100 ve 150 ppm'lik konsantrasyonlarda 4 dakikalık ağartma periyotlarından sonra UV-Görünür Alan spektrofotmetresinde absorbans ölçümleri yapılmıştır.

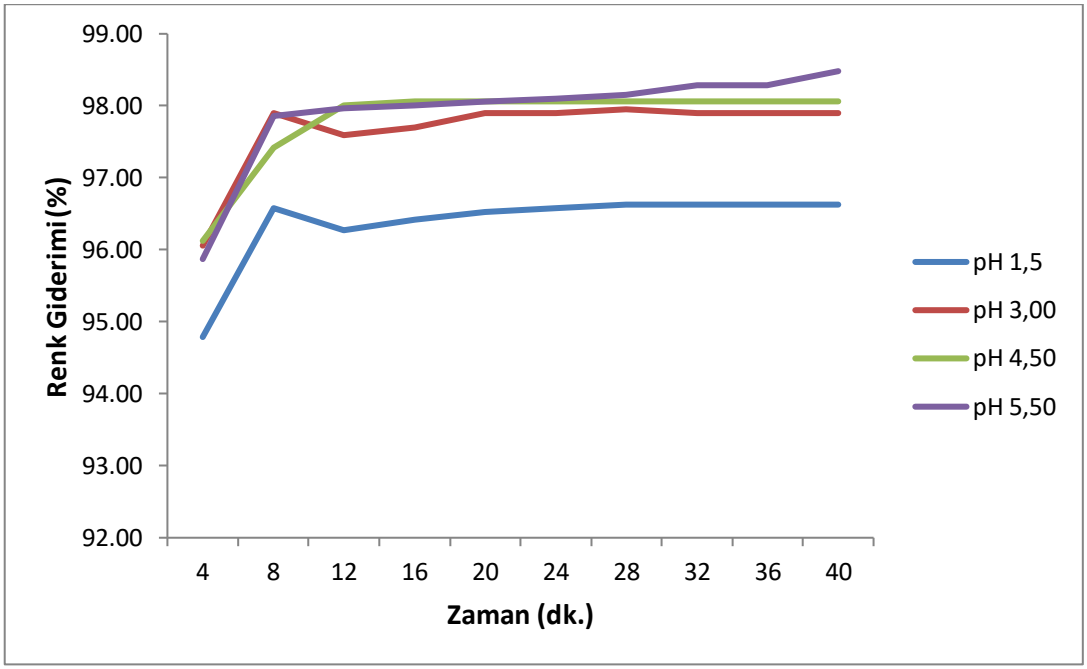
IV.1.1.1 C.I. Reactive Red 21 Boyarmadde Çözeltisi İle Farklı pH Değerlerinde Gerçekleştirilen Renk Giderimi İşlemleri

C.I. Reactive Red 21 boyarmaddesinin 100 ppm'lik çözeltisi ile 1,5, 3,0, 4,5, 5,0 pH değerlerinde, 550 W lamba gücü ve 0,8 mL %0,5'lik DMFAF ile 4 dakikalık ağartma periyotlarından sonra absorbans ölçümü alınmıştır. UV-Görünür Alan spektrofotometresinde λ_{max} 511 nm'deki absorbansları ölçülmüştür. Absorbans değerleri, % renk giderim miktarları ve toplanan verilerin aritmetik ortalamaları ile standart sapmaları Tablo IV.1'de gösterilmiştir.

Yapılan ölçümler sonucunda pH 3,0 değerindeki çözelti 8.dakikada en düşük absorbans değerine ulaşarak 97,9 ile en yüksek yüzde renk giderimi (%R) değerini vermiştir. Bu verilere ait zaman-%R grafiği Şekil IV.1'de gösterilmiştir.

	Lamba Gücü	Süre (dk.)	pH			
			1,5	3	4,5	5,5
20 mL 100 ppm boya çözeltisi üzerine 0,8 mL %0,5'lik DMFAF eklenerek hazırlanan numunenin absorbans değerleri	550W	0	1,957	1,953	1,953	2,107
		4	0,102	0,077	0,077	0,087
		8	0,067	0,041	0,041	0,045
		12	0,073	0,047	0,047	0,043
		16	0,070	0,045	0,045	0,042
		20	0,068	0,041	0,041	0,041
		24	0,067	0,041	0,041	0,040
		28	0,066	0,040	0,040	0,039
		32	0,066	0,041	0,041	0,036
		36	0,066	0,041	0,041	0,036
		40	0,066	0,041	0,041	0,032
AO			0,242	0,220	0,220	0,230
Standart Sapma (σ)			0,542	0,548	0,548	0,593
%R			96,58	97,9	96,12	97,86

Tablo IV.1: C.I. Reactive Red Boyarmaddesinin Farklı pH Değerlerinde Ölçülen Absorbans Değerleri



Şekil IV.1: C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin pH Ölçümüne Ait Zaman-%R Grafiği

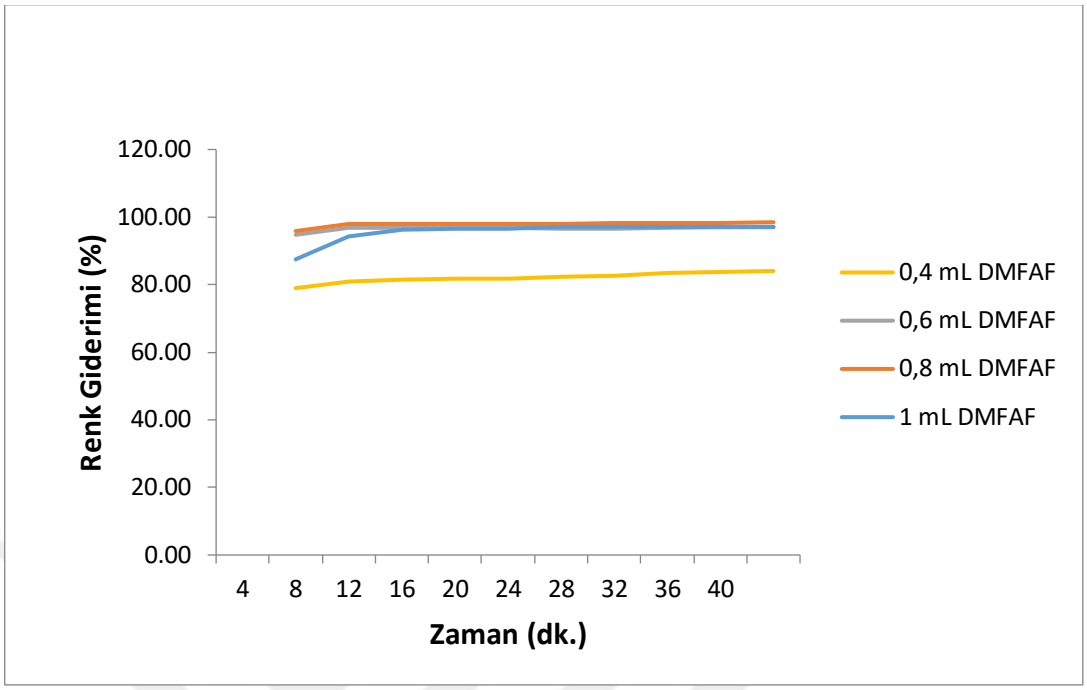
IV.1.1.2 C.I. Reactive Red Boyarmadde Çözeltisi ile Farklı DMFAF Miktarlarında Gerçekleştirilen Renk Giderimi İşlemleri

C.I. Reactive Red 21 boyarmaddesinin 100 ppm'lik çözeltisi ile 0,4, 0,6, 0,8 1,0 mL DMFAF miktarlarında 4 dakikalık ağartma periyotlarında λ_{max} 511nm'de absorbans ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlere ait veriler Tablo IV.2'de gösterildiği gibidir.

	Lamba Gücü	Süre (dk.)	DMFAF Miktarı			
			0,4	0,6	0,8	1,0
20 mL 100 ppm boya çözeltisine farklı miktarlarda %0,5'lik DMFAF fotobaşlatıcısı eklenerek hazırlanan numunelerin pH 5,5'deki absorbans değerleri	550W	0	2,007	2,024	2,107	2,024
		4	0,422	0,106	0,087	0,253
		8	0,382	0,066	**0,045**	0,113
		12	0,373	0,064	0,043	0,077
		16	0,366	0,063	0,042	0,071
		20	0,364	0,065	0,041	0,067
		24	0,354	0,067	0,040	0,061
		28	0,348	0,067	0,039	0,061
		32	0,332	0,062	0,036	0,059
		36	0,327	0,061	0,036	0,061
		40	0,320	0,061	0,032	0,060
AO			**0,509**	**0,246**	**0,232**	**0,264**
Standart Sapma (σ)			**0,475**	**0,562**	**0,593**	**0,559**
%R			**84,06**	**96,74**	**97,86**	**97,08**

Tablo IV.2: C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin Farklı DMFAF Miktarlarında Yapılan Ölçümlerine Ait Absorbans Değerleri

Yapılan ölçümler sonucunda en düşük verim %84,06'lık renk giderimi ile 0,4 mL DMFAF eklenen çözeltide gözlenmiştir. 0,8 mL DMFAF eklenerek hazırlanan çözelti 8.dakikada en düşük absorbans değerine ulaşmış ve bu çözelti ile %97,86 oranında renk giderimi gerçekleştirilmiştir. Ölçümlere ait zaman-%R grafiği Şekil IV.2'de gösterilmiştir.



Şekil IV.2: C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin Farklı DMFAF Ölçümüne Ait Zaman-%R Grafiği



Şekil IV.3: C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesine Ait Ağartmadan Önce ve Sonraki Renkleri

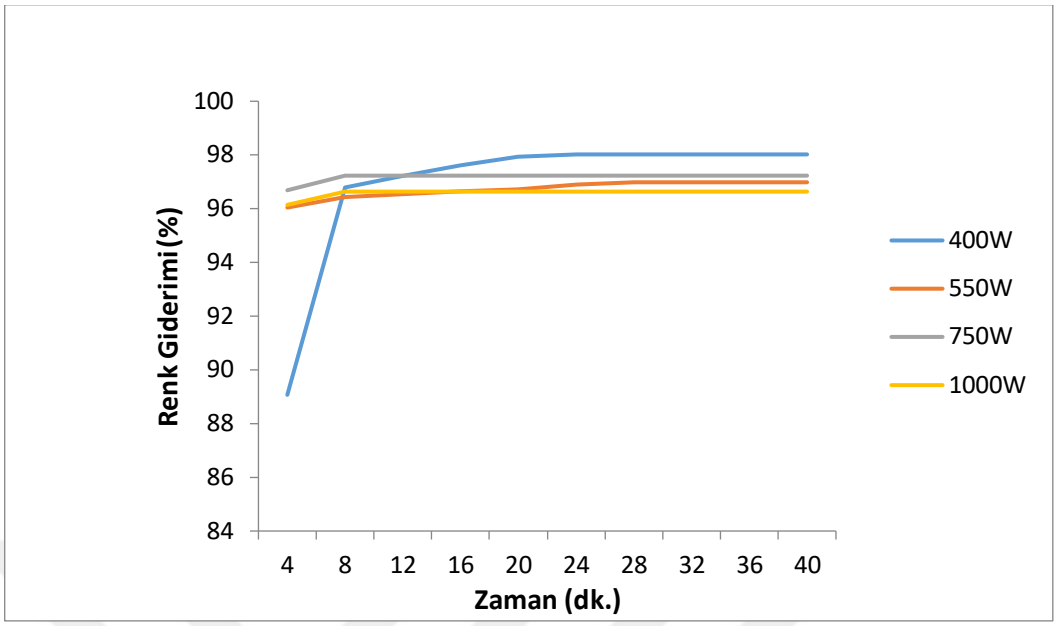
IV.1.1.3 C.I. Reactive Red 21 Boyarmadde Çözeltisi İle Farklı Lamba Gücü Değerlerinde Yapılan Ölçümler

C.I. Reactive Red 21 boyarmaddesinin 100 ppm'lik çözeltisi ile 400, 550, 750, 1000 W'lık lamba gücü değelerindeki absorbans ölçümler 4 dakikalık ağartma periyodu sonrasında λ_{max} 511 nm'de yapılmıştır. Bu ölçümler için pH değeri, sonraki kısımda gösterileceği üzere gerçek atık suyu testlerinde optimum pH olarak belirlenen 1,5 değerinde yapılmıştır. Yapılan ölçümlere ait absorbans değerleri, % renk giderimi miktarları, aritmetik ortalama ve standart sapmalar Tablo IV.3'de gösterilmiştir.

	pH	Süre (dk.)	Lamba Gücü (Watt)			
			400	550	750	1000
20 mL 100 ppm boya çözeltisine 0,8 mL %0,5'lik DMFAF eklenerek farklı lamba gücü değerlerinden elde edilen absorbanslar	1,5	0	2,022	2,022	2,022	2,022
		4	0,221	0,08	0,067	0,078
		8	0,065	0,072	0,064	0,075
		12	0,056	0,070	0,062	0,072
		16	0,048	0,068	0,061	0,070
		20	0,042	0,066	0,060	0,069
		24	0,042	0,063	0,058	0,068
		28	0,041	0,061	0,057	0,068
		32	0,040	0,061	0,056	0,068
		36	0,040	0,061	0,056	0,068
		40	0,040	0,061	0,056	0,068
AO			0,242	0,244	0,238	0,248
Standart Sapma (σ)			0,565	0,562	0,564	0,561
%R			96,79	96,04	96,69	96,14

Tablo IV.3: C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin Farklı Lamba Gücü Değerlerinde Yapılan Ölçümlerinden Elde Edilen Absorbans Değerleri

Elde edilen sonuçlara göre tüm lamba gücü değerlerinde yüksek yüzdeyle renk açılımı gerçekleştirilmiştir. 400 W'lık lamba gücünde maksimum renk giderimi olan %96,79'a 8.dakikada ulaşılırken diğer tüm ölçümlerde 4 dakikada maksimum verim elde edilmiştir. Yapılan testlerden elde edilen verilere göre oluşturulan zaman-%R grafiği Şekil IV'de gösterilmiştir.



Şekil IV.4: C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin Lamba Gücü Ölçümlerine Ait Zaman-%R Grafiği

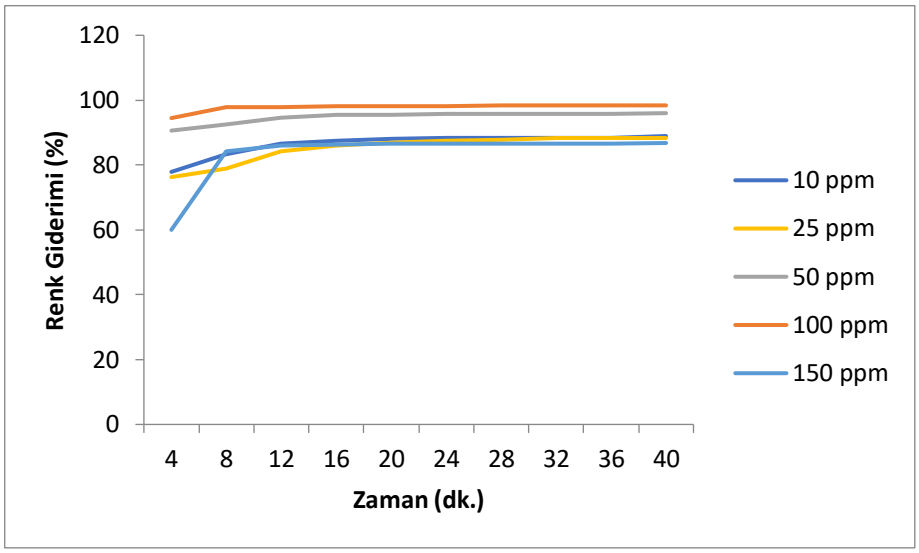
IV.1.1.4 C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin Farklı Konsantrasyonlardaki Çözeltileriyle Gerçekleştirilen Renk Giderimi İşlemleri

C.I. Reactive Red 21 boyarmaddesinin 10, 25, 50, 100, 150 ppm konsantrasyonlarındaki çözeltileri ilk olarak pH değişimi yapılmadan, sonrasında ise gelecek kısımdaki ölçüm verilerinde gösterileceği gibi optimum pH olarak belirlenen 1,5 değerine ayarlanarak renk giderimi işlemine tabi tutulmuştur. Çözeltilerin λ_{max} değerleri 510 nm olarak ölçülmüştür. Herhangi bir pH değişimi yapılmadan elde edilen sonuçlar Tablo IV.4' de gösterilmiştir.

	Lamba Gücü	Süre (dk.)	Konsantrasyon (ppm)				
			10 (pH 6,20)	25 (pH5,65)	50 (pH 5,55)	100 (pH 5,45)	150 (pH 5,5)
20 mL boya çözeltisine 0,8 mL % 0,5'lik DMFAF eklenerek farklı konsantrasyonlarda elde edilen absorbans değerleri	550W	0	0,217	0,514	1,023	2,043	3,065
		4	0,048	0,122	0,096	0,113	1,226
		8	0,036	0,109	0,077	0,047	0,482
		12	0,029	0,081	0,056	0,043	0,430
		16	0,027	0,072	0,047	0,037	0,419
		20	0,026	0,068	0,045	0,037	0,408
		24	0,025	0,064	0,043	0,035	0,409
		28	0,025	0,063	0,043	0,033	0,408
		32	0,025	0,060	0,042	0,033	0,408
		36	0,025	0,060	0,042	0,033	0,407
		40	0,024	0,060	0,041	0,033	0,405
AO			**0,046**	**0,116**	**0,141**	**0,226**	**0,733**
Standart Sapma (σ)			**0,054**	**0,128**	**0,279**	**0,575**	**0,773**
%R			**88,94**	**88,33**	**95,6**	**97,69**	**86,79**

Tablo IV.4: C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin Farklı Konsantrasyonlardaki Çözeltilerinin pH Değişikliği Yapılmaksızın Alınan Ölçümlerine Ait Absorbans Değerleri

Elde edilen verilere göre 100 ppm'lik çözeltinin renk giderimi miktarı 16. dakikada % 98,19 ile maksimuma ulaştığı görülmüştür. Bu verilere ait zaman-% renk giderim grafiği Şekil IV.4'de gösterildiği gibidir.



Şekil IV.5: C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin Farklı Konsantrasyonlardaki Çözeltilerinin pH Değişimeden Yapılan Ölçümlerine Ait Zaman-%R Grafiği

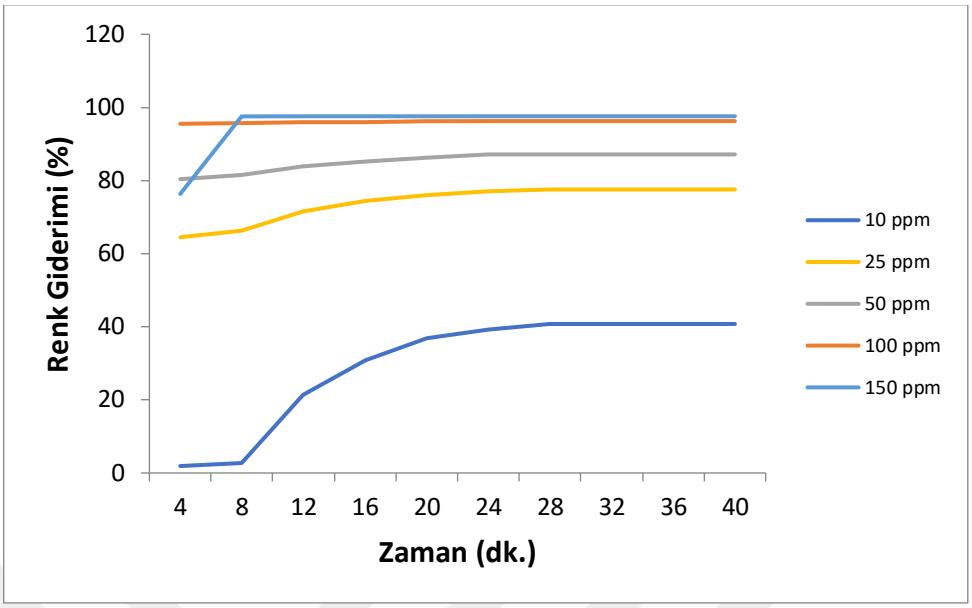
C.I. Reactive Red 21 boyarmaddesinin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin pH değeri 1,5'e ayarlanarak gerçekleştirilen renk giderimi işlemi;

C.I. Reactive Red 21 boyarmaddesinin 10, 25, 50, 100, 150 ppm'lik çözeltileri hazırlanarak pH 1,5'e ayarlanmıştır. Her çözeltiden 20 mL alınarak 0,8 mL %0,5'lik DMFAF ve 550 W lamba gücü şartlarında UV ışığına maruz bırakılmıştır. 4 dakikalık ağartma periyotlarından sonra absorbans ölçümleri alınmıştır. Çözeltilerin λ_{max} değerleri 511 nm olarak belirlenmiştir. Yapılan ölçümlerden elde edilen veriler Tablo IV.5'de gösterildiği gibidir.

	Lamba Gücü	Süre (dk.)	Konsantrasyon (ppm)				
			10	25	50	100	150
20 mL boya çözeltisine 0,8 mL % 0,5'lik DMFAF eklenerek farklı konsantrasyonlarda pH 1,5 değerinde elde edilen absorbans değerleri	550W	0	0,211	0,490	0,973	2,012	2,861
		4	0,207	0,174	0,191	0,090	0,677
		8	0,205	0,165	0,181	0,088	0,073
		12	0,166	0,139	0,156	0,083	0,069
		16	0,146	0,125	0,143	0,080	0,069
		20	0,133	0,118	0,133	0,078	0,069
		24	0,128	0,112	0,130	0,077	0,069
		28	0,125	0,110	0,128	0,076	0,069
		32	0,125	0,110	0,125	0,075	0,069
		36	0,125	0,110	0,125	0,075	0,069
		40	0,125	0,110	0,125	0,075	0,069
AO			**0,154**	**0,160**	**0,219**	**0,255**	**0,378**
Standart Sapma (σ)			**0,035**	**0,107**	**0,239**	**0,556**	**0,804**
%R			**40,76**	**77,55**	**87,15**	**96,02**	**97,45**

Tablo IV.5: C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin pH 1,5 Değerinde Farklı Konsantrasyonlarda Gerçekleştirilen Renk Giderimi İşlemine Ait Absorbans Değerleri

Elde edilen sonuçlara göre optimum pH değerinde 100 ve 150 ppm'lik çözeltilerin % renk giderim miktarlarının birbirine oldukça yakın olduğu gözlenmiştir. 150 ppm'lik çözelti %97,45 lik maksimum değere 8.dakikada ulaşırken 100 ppm'lik çözelti % 96,02 olan maksimum değerine ise 20 dakikada ulaştığı gözlenmiştir. Bu sonuçlara ait zaman-%R grafiği Şekil IV.5'de gösterilmiştir.



Şekil IV.6: C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesinin pH 1,5 Değerinde Konsantrasyon Ölçümlerine Ait Zaman-%R Grafiği

IV.1.2 C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesi Atıksuyu Üzerinde Gerçekleştirilen Renk Giderimi İşlemleri

Önceki bölümde reçetesi verilen yöntem vasıtasıyla hazırlanan atık suyu numunesi üzerinde çeşitli ölçümler yapılarak yöntemin kullanılabilirliği test edilmiştir. Bu amaçla gerçek numune üzerinde; UV ışığına maruziyet süresi, pH değişimi ve farklı lamba gücü değerlerinde ölçümler yapılmıştır.

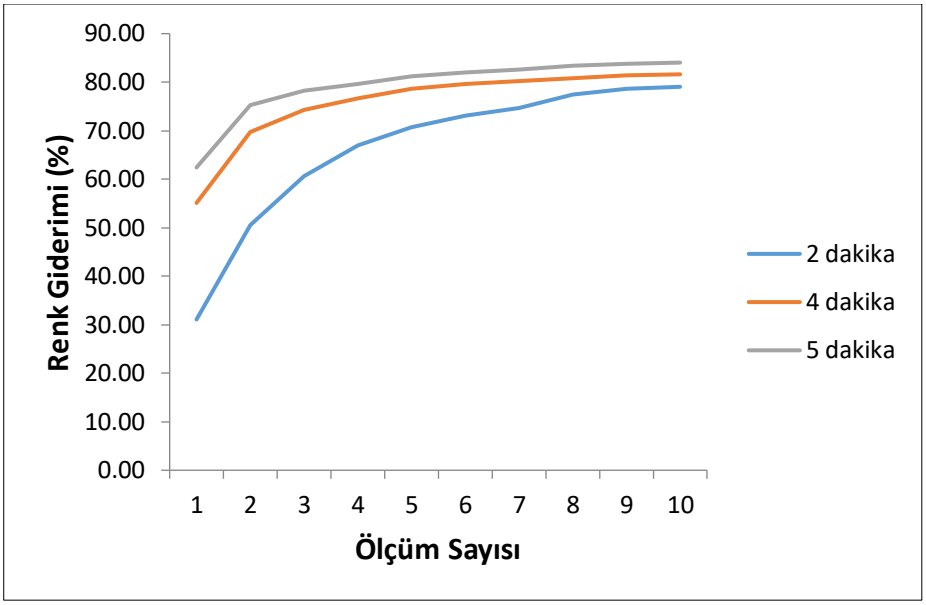
IV.1.2.1 C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesi Atıksuyu İle Gerçekleştirilen UV Işığı Maruziyet Süresi Denemeleri

C.I. Reactive Red 21 boyarmaddesi atıksuyundan alınan 20 mL'lik numuneler kendi pH'larında (10,38) 2,4 ve 5 dakikalık periyotlarda UV ışığına maruz bırakılarak UV-Görünür Alan Spektrofotometresinde absorbans ölçümleri alınmıştır. Çözeltilerin λ_{max} değerleri 519 nm olarak gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara ait veriler Tablo IV.6'da gösterildiği gibidir.

	Lamba Gücü	Ölçüm Sayısı	Maruziyet Süresi (Dakika)		
			2	4	5
20 mL atık su örneğine %0,5'lik 0,8 mL DMFAF eklenerek pH 10,38 değerinde gerçekleştirilen renk giderim işlemleri	550W	0	1,837	1,735	1,735
		1	1,266	0,779	0,652
		2	0,908	0,524	0,429
		3	0,722	0,445	0,376
		4	0,608	0,405	0,353
		5	0,539	0,372	0,325
		6	0,495	0,352	0,314
		7	0,464	0,342	0,301
		8	0,414	0,333	0,290
		9	0,393	0,323	0,282
		10	0,385	0,319	0,277
AO			**0,730**	**0,539**	**0,485**
Standart Sapma (σ)			**0,432**	**0,419**	**0,408**
%R			**79,04**	**81,61**	**84,03**

Tablo IV.6: C.I. Reactive Red Boyarmaddesi Atıksuyu ile 2,4 ve 5 Maruziyet Süresi Periyotlarında Elde Edilen Absorbans Değerleri

Elde edilen sonuçlara göre en iyi renk giderimi 5 dakikalık maruziyet süresinde elde edilmiştir. Bu sonuçlara ait ölçüm süresi-%renk giderim grafiği Şekil IV.6 'da gösterildiği gibidir.



Şekil IV.7: C.I. Rective Red 21 Boyarmmadesi Atıksuyunun Maruziyet Süresi Ölçümlerine Ait Ölçüm Sayısı-% R Grafiği

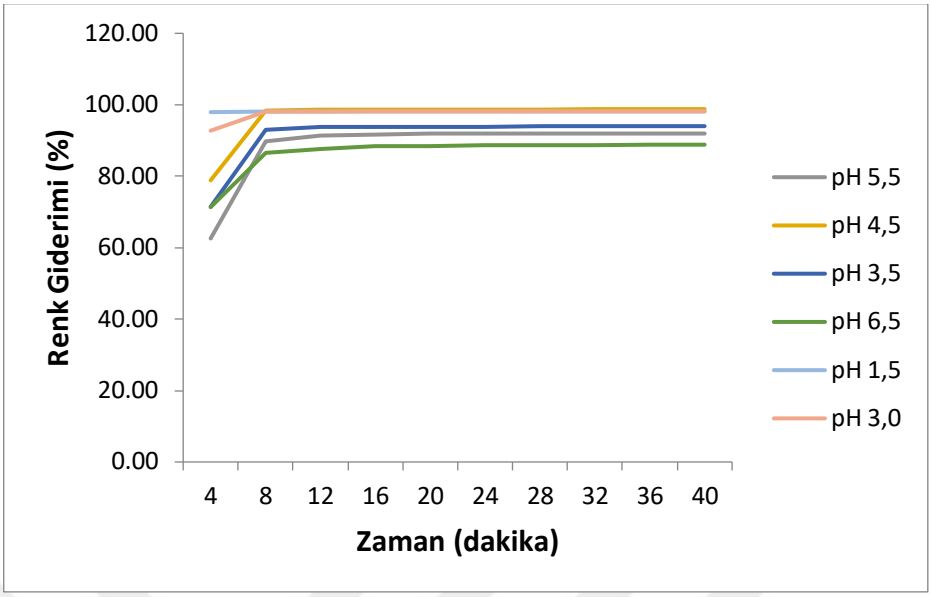
IV.1.2.2 C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesi Atıksuyu ile Farklı pH Değerlerinde Gerçekleştirilen Renk Giderimi İşlemleri

C.I. Reactive Red 21 boyarmaddesi atıksuyundan 20 mL alınarak 1,5-3,0-3,5-4,5-5,5-6,5 pH değerlerinde 0,8 mL %0,5'lik DMFAF eklenerek 550 W lamba gücünde 4 dakikalık periyotlarla UV ışığına maruz bırakılarak yapılan ağartma sonucu ağartılan atıksuyun absorbans değerleri λ_{max} 518 nm'de ölçülmüştür. Bu ölçümlerde elde edilen veriler Tavlo IV.7'de gösterildiği gibidir

	Lamba Gücü	Süre (dk.)	pH					
			1,5	3,0	3,5	4,5	5,5	6,5
20 mL atık suyuna 0,8 mL DMFAF eklenerek farklı pH'da gerçekleştirilen renk giderim işlemleri	550 W	0	1,556	1,627	1,922	1,911	1,899	1,933
		4	0,032	0,118	0,549	0,404	0,711	0,554
		8	0,031	0,032	0,136	0,030	0,196	0,261
		12	0,030	0,031	0,121	0,027	0,163	0,238
		16	0,029	0,030	0,121	0,025	0,157	0,226
		20	0,029	0,030	0,119	0,024	0,153	0,222
		24	0,029	0,030	0,117	0,024	0,153	0,220
		28	0,029	0,030	0,115	0,024	0,153	0,218
		32	0,029	0,030	0,115	0,023	0,153	0,217
		36	0,029	0,030	0,115	0,023	0,153	0,216
		40	0,029	0,030	0,115	0,023	0,153	0,216
AO			**0,168**	**0,183**	**0,322**	**0,231**	**0,368**	**0,411**
Standart Sapma (σ)			**0,439**	**0,457**	**0,521**	**0,542**	**0,509**	**0,491**
%R			**97,94**	**98,03**	**94,02**	**98,43**	**91,90**	**88,83**

Tablo IV.7: C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesi Atıksuyuna Ait Farklı pH'larda Ölçülen Absorbans Değerleri

Elde edilen sonuçlara göre düşük pH değerlerinde daha yüksek verimde renk giderimi elde edilmiştir. pH 1,5'de % 97,94'lük renk giderimine 4 dakikada ulaşılmıştır. Elde edilen bu verilere ait zaman %R grafiği Şekil IV.7'de gösterildiği gibidir.



Şekil IV.8: C.I. Reactive Red 21 Boyarmadde Atıksuyu pH Ölçümlerine Ait Zaman-%R Grafiği

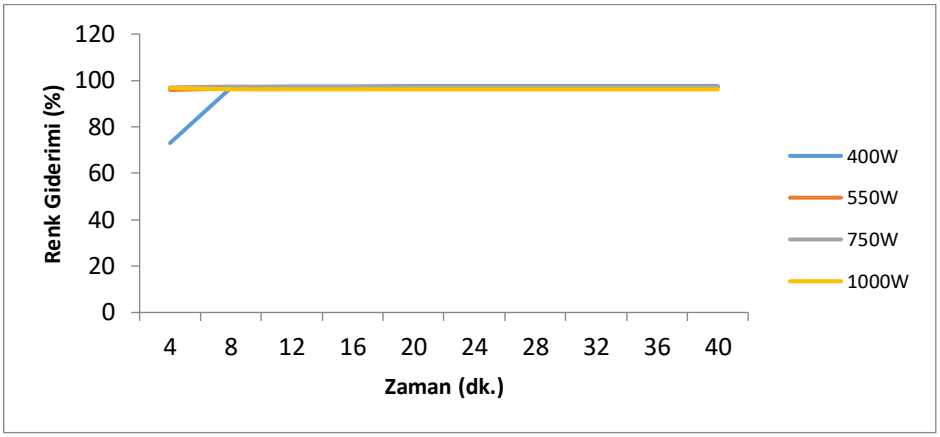
IV.1.2.3 C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesi Atıksuyu ile Farklı Lamba Gücü Değerlerinde Gerçekleştirilen Renk Giderimi İşlemleri

C.I. Reactive Red 21 boyarmaddesi atıksuyu çözeltisinden 20 mL alınarak 0,8 mL %0,5 lik DMFAF çözeltisi eklenmiş ve optimum pH olarak seçilen 1,5 değerinde 4 dakikalık periyotlarla 400,550,750 ve 1000 W'lık değerlerde UV ışığına maruz bırakılarak ağartma işlemi yapılmıştır. Ağartılan atıksuyun λ_{max} 512 nm'de UV-Görünür Alan Spektrofotometresinde absorbans ölçümleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo IV.8'de verilmiştir.

	pH	Süre (dk.)	Lamba Gücü (Watt)			
			400	550	750	1000
20 mL atıksuyu çözeltisine 0,8 mL %0,5'lik DMFAF eklenerek farklı lamba gücü değerlerinde gerçekleştirilen renk giderimi işlemleri	1,5	0	1,567	1,567	1,567	1,567
		4	0,422	0,064	0,047	0,050
		8	0,044	0,053	0,043	0,060
		12	0,039	0,051	0,042	0,059
		16	0,038	0,045	0,042	0,059
		20	0,037	0,044	0,042	0,059
		24	0,037	0,044	0,042	0,059
		28	0,037	0,044	0,042	0,059
		32	0,037	0,044	0,042	0,059
		36	0,037	0,044	0,042	0,059
		40	0,037	0,044	0,042	0,059
AO			**0,212**	**0,186**	**0,181**	**0,195**
Standart Sapma (σ)			**0,442**	**0,437**	**0,438**	**0,434**
%R			**97,19**	**96,62**	**97,00**	**96,81**

Tablo IV.8: C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesi Atıksuyu ile Farklı Lamba Gücü Değerlerinde Elde Edilen Absorbans Değerleri, Bu Değerlere Ait Aritmetik Ortalama ve Standart Sapma Verileri, Elde Edilen % Renk Giderimi Miktarları

Elde edilen sonuçlara göre atıksu çözeltisinin renginin, optimum pH ve başlatıcı miktarında 400W lamba gücü değerinde de etkili biçimde açılabildiği gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara ait zaman-% R grafiği Şekil IV.8'de gösterilmiştir.



Şekil IV.9: C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesi Atıksuyunun Farklı Lamba Gücü Değerlerindeki Ölçümlerine Ait Zaman-%R Grafiği

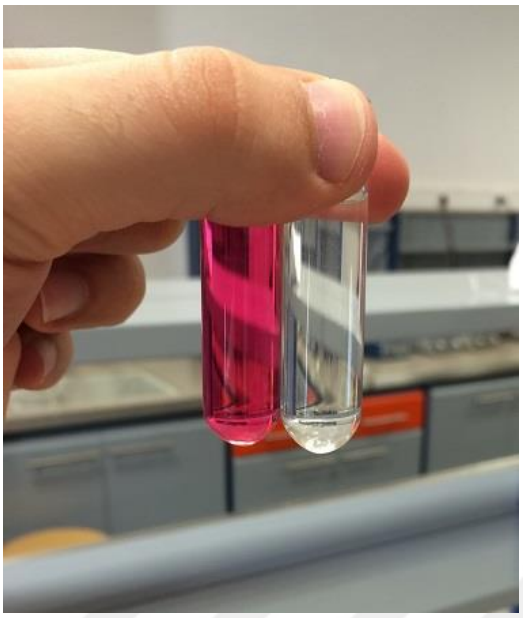
IV.1.2.4 C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesi Atıksuyu ile Renk Gideriminde Optimum Koşulların Belirlenmesi

Bu kısımda şu ana dek yapılan çalışmalarda elde edilen verilerin ışığında C.I. Reactive Red 21 boyarmaddesi atıksuyunun renginin açılmasında optimum koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır. Yapılan deneyler göstermiştir ki, 0,8 mL DMFAF miktarının yanında en uygun pH değeri 1,5'dir. Birbirlerine yakın olmasına rağmen ekonomik açıdan enerji tasarrufu amaçlandığından 400 W'lık lamba gücüde optimum koşullara eklenebilir. Ama süre konusundaki belirsizliği çözmek için bu son deneyin yapılması önemlidir. Bu nedenle yukarıda belirttiğimiz optimum koşulların yanında atıksuyu çözeltimizi tek defaya mahsus 5,6 ve 7 dakika boyunda UV ışığına maruz bırakarak suyun renginin tam olarak kaçıncı dakikada açıldığının bulunması amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo IV.9'da gösterildiği gibidir.

pH	Lamba Gücü	Ölçüm Sayısı	Süre (dakika)		
			5	6	7
1,5	400 W	Başlangıç	1,536	1,536	1,536
		1	0,044	0,041	0,040
%R			97,13	97,33	97,39

Tablo IV.9: C.I. Reavtive 21 Boyarmaddesi Atıksuyun için Optimum Koşulların Belirlenmesi Amacıyla Yapılan Ölçümlere Ait Absorbans Değerleri ve % Renk Giderimi Miktarları

Elde edilen sonuçlara göre 6 ve 7. Dakikadan daha az sürelerde atıksuyun renginin açıldığı gözlenmiştir. Atıksuyun renginin açıldıktan önceki ve sonraki durumu Resim IV.2'de gösterilmiştir.



Şekil IV.10: C.I. Reactive Red 21 Boyarmaddesi Atıksuyunun Optimum Koşullarda UV Işığına 5 Dakika Maruz Kaldıktan Sonraki Görüntüsü

IV.2 C.I. REACTİVE RED 21 BOYARMADDE ATIKSUYUNUN AĞARTILDIKTAN SONRAKİ KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI DEĞERİNİN ÖLÇÜLMESİ

Optimum şartlarda ağartılan 20 mL numune içerisinde bulunan etil alkolün uçurulması için manyetik karıştırıcıda kuruluğa kadar ısıtılmış ve saf su ile tekrar 20 mL'ye tamamlanmıştır. Alkol içermeyen yeni karışım ve ağartılmamış atıksuyu numunesi 10 kat seyreltilerek KOİ ölçümü yapılmıştır. Sonuçlar seyreltme faktörüde göz önüne alınarak aşağıda verilmiştir. Giriş numunesi ağartılmamış atıksuyunu, çıkış numunesi ise ağartıldıktan sonra ısıtılarak içerisindeki etil alkol uzaklaştırılan numuneyi temsil etmektedir.

NUMUNE	DURUM	KOİ
1	GİRİŞ (Ağartılmamış)	332 mg/l
2	ÇIKIŞ (Ağartılmış)	309 mg/l

Tablo IV.10: Ağartılmış ve Ağartılmamış Atıksuyu Örneklerinin KOİ Değerleri

BÖLÜM V

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRMELER

Yapılan deneylerden elde edilen veriler tümüyle değerlendirilerek, bu tez çalışmasında ulaşılan sonuçlar tartışılarak maddeler halinde belirtilmiştir.

1- C.I. Reactive Red 21 boyarmaddesi üzerinde gerçekleştirilen renk giderimi işlemleri ilk olarak bu boyanın sulu çözeltisi üzerine uygulanmıştır. Çözelti üzerine 0,4-0,6-0,8-1,0 mL miktarında DMFAF fotobaşlatıcısı eklenerek pH**,** lamba gücü, boya konsantrasyonu parametrelerinde değişiklikler yapılarak renk giderimi işlemleri yapılmıştır. Bütün deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir ve hepsi tekrarlanarak sonucun doğruluğu ispatlanmıştır. Tüm sonuçlar tablolar halinde aritmetik ortalama ve standart sapma değerleriyle verilmiş ve ayrıca grafiklerle de desteklenmiştir.

2- Boyarmadde çözeltisinin pH denemeleri göstermektedir ki, 0,8 mL DMFAF eklenerek 550W'lık lamba gücünde pH 3,0'da gerçekleştirilen deneyde 8. Dakikada %97,9'la oldukça yüksek verimde renk giderimi gerçekleşebilmektedir. Bunun yanında pH 1,5-4,5-5,5 denemeleri de yüksek verimde renk giderimi göstermiştir. Ancak pH 3,0'da bu verime daha kısa sürede erişilmiştir.

3- Boyarmadde çözeltisi ile yapılan bir başka deney ise farklı DMFAF miktarları ile gerçekleştirilen renk giderim işlemleridir. 0,4-0,6-0,8-1,0 mL'lik miktarlarda gerçekleştirilen denemelerde optimum miktarın 0,8 mL olduğu gözlenmiştir. Sonuçlarda da görüldüğü üzere 0,8 mL DMFAF ile 8 dakikada renk giderimi % 97 oranında gerçekleşebilmektedir.

4- C.I. Reactive Red 21 boyarmadde çözeltisi ile yapılan bir diğer deney ise çözeltinin farklı lamba gücünün ağartma verimine etkisinin belirlenmesidir. Bu amaçla boyarmadde çözeltisi 400, 550, 750 ve 1000 W'lık lamba gücü değerlerinde UV ışığına maruz bırakılmıştır. Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi tüm ölçümlerde yüksek verimle renk açılımı gerçekleşmiştir. Ortalama %96'lık verime 400W lamba gücünde 8, diğer lamba gücü değerlerinde ise 4 dakika gibi kısa bir sürede ulaşılmıştır. Ayrıca yüksek

lamba gücü değerlerinde çözelti çok daha fazla ısıya maruz kaldığından dolayı, suyun çok daha çabuk buharlaşmasına neden olmaktadır. Bu da, çözeltideki DMFAF konsantrasyonunu arttırmakta ve çözeltide bulanıklığa yol açmaktadır. Bu sonuçta yine daha düşük lamba gücü değerlerinin tercih edilmesinde bir etkendir.

5- Başka bir deneyde ise bu kez boyarmadde çözeltisinin farklı konsantrasyonlarının ağartma verimine etkisi incelenmiştir. 10, 25, 50, 100, 150 ppm'lik konsantrasyonlarda çözeltilerin pH'larında değişim yapılmaksızın gerçekleştirilen deneylerde en iyi verim %98'lik renk giderimi ile 100 ppm'lik çözeltide gerçekleşmiştir. Bu verime ise 16 dakikada ulaşılmıştır.

Aynı deneme bir kez de pH 1,5 değerine ayarlanarak yapılmıştır. Bu deneyde ise 100 ppm'lik %96, 150 ppm'lik çözelti ise %97'lik ağartma verimine ulaşılmıştır. Her ne kadar 150 ppm'lik çözelti bu pH değerinde daha iyi sonuç vermiş olsa da aradaki fark renk gideriminde görsellik açısından bir soruna yol açmayacağından dolayı madde sarfiyatını en aza indirmek amacıyla çözelti deneylerinde 100 ppm'lik konsantrasyonda denemeler yapılmıştır.

6- Deneylerimizin asıl amacı gerçek atıksularda renk giderimini sağlamak olduğundan, laboratuvar ortamında bir kumaşın boyanmasıyla elde edilen tekstil atıksuyu ile denemeler yapılmıştır. C.I. Reactive Red 21 boyarmaddesi atıksuyu üzerinde UV ışığına maruziyet süresi, pH, lamba gücü parametrelerinin ağartma verimine etkileri incelenmiş ve maksimum ağartma verimi için gerekli olan optimum koşullar belirlenmiştir. Tüm sonuçlar tablolar (Tablo IV.1, Tablo IV.2, Tablo IV.3, Tablo IV.4, Tablo IV.5, Tablo IV.6, Tablo IV.7, Tablo IV.8, Tablo IV.9) halinde artitmetik ortalama ve standart sapma değerleriyle birlikte verilmiş ve ayrıca oluşturulan grafiklerle desteklenmiştir.

7- Gerçek atıksuda ilk olarak UV ışığına maruziyet süresinin ağartma verimine etkisi incelenmiştir. Bu ölçümler atıksuyunun kendi pH'ı olan 10,38 değerinde yapılmıştır. Daha önce boyarmadde çözeltisi ile yapılan ağartma çalışmalarında öptimum miktarı belirlenen 0,8 mL DMFAF eklenerek yapılan deneylerle atıksu; 2, 4 ve 5 dakikalık periyotlarla UV ışığına maruz bırakılmıştır. Ancak bu denemelerde verimin 5 dakikalık periyotta %84'ün üzerine geçememesinden ötürü (Tablo IV.6) pH asidik ortama çekilerek denenmiş ve sonrasında bunun üzerinde çalışılmıştır.

8- Atıksu ağartma verimine pH'ın etkisini incelemek amacıyla pH 1,5-3,0-3,5-4,5-5,5-6,5 değerlerinde ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Tablodaki sonuçlardan da gözlendiği gibi pH 1,5 değerinde 550W lamba gücü ve 0,8 mL DMFAF miktarında çözelti, 4 dakikalık periyotlarla UV ışığına maruz bırakıldığında renginin %97'lik bir verimle **4 dakikada** açıldığı görülmüştür. Bu göre optimum pH 1,5 olarak belirlenmiştir.

9- Atıksuyu ağartma verimi üzerine lamba gücünün etkisinin incelenmesi çalışmalarında 400, 550, 750 ve 1000W'lık lamba gücü değerlerinin tümünde yüksek verim elde edilmiştir. 400W'lık lamba gücünde 8. dakikada, diğerlerinde ise 4. dakika da %97 civarında bir ağartma verimine ulaşılmıştır.

10- Atıksuyunun renk gideriminde optimum koşulları belirlemek amacıyla lamba gücü ve maruziyet sürelerinin ağartma verimine etkisi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre **pH 1,5, 400W lamba gücü ve 5 dakikalık maruziyet süresiyle C.I. Reactive Red 21 boyarmadde atıksuyunun rengi %97'lik bir ağartma verimine ulaşıldığı gözlenmiştir. Ayrıca atıksuyun KOİ değerinde de %6,9'luk bir giderim sağlandığı gözlenmiştir. Tabloda (Tablo IV.10) belirtilen KOİ değerininde İSKİ atıksuların kanalizasyona deşarj yönetmeliğine de uygun olduğu görülmüştür.**

KAYNAKLAR

[1] Temoçin, H.; ‘’Tekstil Atık Sularının Renginin Giderilmesi’’, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, **2006**

[2] Çapar, G.; Yetiş, Ü.; Yılmaz, L.: ‘’Halı Boyama Atıksularının Membran Prosesleri İle Arıtımı’’; SKKD, 14 **(2004)** 9-15

[3] İleri, S.; Karaer, F.; ‘’Tekstil İşletmesi Atıksularında Fenton Prosesi İle Akut Toksisite Giderimi’’; Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 16(2) **(2011)**

[4] Başer İ.; İnanıcı Y.; “Boyarmadde Kimyası”, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye, **(1989)** 7-66

[5] Al-Degs, Y.; Khraisheh, M. A. M.; Allen, S. J.; Ahmad, M. N.; ‘’Effect Of Carbon Surface Chemistry On The Removal Of Reactive Dyes From Textile Effluent’’; Pergamon, 34(3) **(2000)** 927-935

[6] Hunger, K.; ‘’İndustrial Dyes Chemistry, Properties, Applications’’; WILEY-VCH, Frankfurt, Germany **(2003)** 158-178

[7] Liu, L.; Zhang, J.; Tan, Y.; Jiang Y.; Hu, M.; Li, S.; Zhai, Q.; ‘’ Rapid Decolorization of Anthraquinone And Triphenylmethane Dye Using Chloroperoxidase: Catalytic Mechanism, Analysis of Products And Degradation Route’’; Chemical Engineering Journal, 244 **(2014)** 9-18

[8] Arsu N.: ‘’Radicalic Photoinitiators in UV-Curing’’, Journal of Engineering and Natural Science, Invited Review Paper, 1 **(2006)** 2-3

[9] Fouassier, J. P.; Allonas, X.; Burget, D.; ‘’ Photopolymerization Reactions Under Visible lights: Principle, Mechanisms and Examples of Applications’’; Progress in Organic Coatings, 47 **(2003)** 16-36

[10] Chong, M. N.; Jin, B.; Chow, C. W. K.; Saint, C.; ‘’ Recent Developments In Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review’’; Water Research, 44 **(2010)** 2997-3027

[11] Yonar T.; '' Decolorisation of Textile Dyeing Effluents Using Advanced Oxidation Processes''; Advances in Treating Textile Effluent, **(2011)**

[12] Xiang-Rong Xu; Hua-Bin Li; Wen-Hua Wang; Ji-Dong Gu; '' Decolorization of Dyes and Textile Wastewater by Potassium Permanganate''; Chemosphere, 59 **(2005)** 893–898

[13] Slokar, Y. M.; Marechal, M. L.; ''Methods of Decoloration of Textile Wastewaters''; Dyes and Pigments, 37(4) **(1998)** 335-356

[14] Kestioglu, K.; Yonar, T.; Azbar, N.; '' Feasibility of Physico-Chemical Treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) As a means of Pretreatment of Olive Mill Effluent (OME)''; Process Biochemistry, 40 **(2005)** 2409-2416

[15] Gogate, P. R.; Pandit, A. B.; '' A Review of İmperative Technologies for Wastewater treatment I: Oxidation Technologies At Ambient Conditions''; Advances in Environmental Research, 8 **(2004)** 501-551

[16] Stahelin, J.; Holgne, J.; ''Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactionst''; Environmental Science Tehnology, 19 **(1985)** 1206-1213

[17] Arslan, I.; Balcioglu, I. A.; ''Effect of Common Reactive Rye Auxiliaries on the Ozonation of Dyehouse Effluents Containing Vinylsulphone and Aminochlorotriazine Dyes''; Desalination, 130 **(2000)** 61-71

[18] Yalılı Kılıc, M.; Kesioglu, K.; ''İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulanabilirliği''; Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 13(1) **(2008)**

[19] Oliveros, E.; Legrini, O.; Hohl, M.; Müller, T.; Braun, A. M.; ''Industrial Wastewater Treatment: Large Scale Development of a Light-Enhanced Fenton Reaction''; Chemical Engineering and Processing, 36 **(1997)** 397-405

[20] Koppenol, W. H.; ''The Centennial of The Fenton Reaction''; Free Radical Biology & Medicine, 15 **(1993)** 645-651

[21] Neyens, E.; Baeyens, J.; ''A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique''; Journal of Hazardous Materials, B98 **(2003)** 33-50

[22] Zhou, H.; Smith, D. W.; ‘’Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment’’; Journal of Environmental Engineering Science, 1 **(2002)** 247-264

[23] Lucas, M. S.; Peres, J. A.; ‘’Decolorization of the Azo Dye Reactive Black 5 by Fenton and Photo-Fenton Oxidation’’; Dyes and Pigments, 71 **(2006)** 236-244

[24] Jorfi S.; Berzegar G.; Ahmadi M.; Soltani R.; Haghighifard N.; Takdastan A.; Saeedi R.; Abtahi M.; ‘’ Enhanced coagulation-photocatalytic treatment of Acid red 73 dyeand real textile wastewater using UVA/synthesized MgO nanoparticles’’; Journal of Environmental Management, 177 **(2016)** 111-118