T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FENTON PROSESİ YARDIMIYLA AZO GRUBU İÇEREN ASİDİK BOYA ÇÖZELTİLERİNİN DEGRADASYONUNUN İNCELENMESİ

Tülin GÜRKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

2011

FENTON PROSESİ YARDIMIYLA AZO GRUBU İÇEREN ASİDİK BOYA ÇÖZELTİLERİNİN DEGRADASYONUNUN İNCELENMESİ

Tülin GÜRKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Yüksek Lisans Tez çalışması 2010.02.0121.014 nolu proje ile Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

2011

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FENTON PROSESİ YARDIMIYLA AZO GRUBU İÇEREN ASİDİK BOYA ÇÖZELTİLERİNİN DEGRADASYONUNUN İNCELENMESİ

Tülin GÜRKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 22/12/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından 100 not takdir edilerek Oybirliği/~~Oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Sibel TUNÇ (Danışman) .....
Prof. Dr. Erol AYRANCI .....
Yrd. Doç. Dr. Memduh Sami TANER .....

ÖZET

FENTON PROSESİ YARDIMIYLA AZO GRUBU İÇEREN ASİDİK BOYA ÇÖZELTİLERİNİN DEGRADASYONUNUN İNCELENMESİ

Tülin GÜRKAN

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Sibel TUNÇ
Aralık 2011, 123 Sayfa

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Asit Oranj 8 (AO8), Asit Kırmızısı 44 (AR44), Asit Kırmızısı 66 (AR66) ve Direkt Mavisi 71 (DB71) azo boyalarının Fenton prosesiyle degradasyonu incelenmiştir. Boya degradasyonlarının takibinde on-line spektrofotometrik metot kullanılmıştır. Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu, Fe^{2+} konsantrasyonu, çözelti pH'ı, başlangıç boya konsantrasyonu ve çözelti sıcaklığı gibi çeşitli operasyon parametrelerinin AO8, AR44, AR66 ve DB71 degradasyonu üzerine etkileri incelenmiş ve optimum operasyon koşulları belirlenmiştir.

Deneysel sonuçlar optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun AO8 ve AR66 için $7{,}50 \times 10^{-4}$ M, AR44 için $3{,}75 \times 10^{-4}$ M ve DB71 için $5{,}00 \times 10^{-3}$ M olduğunu göstermiştir. Optimum başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu, çözelti pH'ı ve sıcaklığı değerleri sırasıyla $2{,}50 \times 10^{-5}$ M, 3,5 (AR44, AR66 ve DB71 için 3,5 - 4,0 aralığı) ve 45 ºC olarak bulunmuştur. $2{,}94 \times 10^{-5}$ M boya çözeltisi varlığında, optimum operasyon koşulları altında 180 dakika sonunda elde edilen AO8, AR44, AR66 ve DB71 renk giderim yüzdeleri sırasıyla 99,43; 99,28; 99,59 ve 99,75'tir.

ANAHTAR KELİMELER: Azo boyalar, Fenton prosesi, renk giderimi, optimizasyon, spektrofotometrik metot

JÜRİ: Doç. Dr. Sibel TUNÇ

Prof. Dr. Erol AYRANCI

Yrd. Doç. Dr. Memduh Sami TANER

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE DEGRADATION OF ACIDIC DYE SOLUTIONS CONTAINING AZO GROUPS BY FENTON PROCESS

Tülin GÜRKAN

M.Sc. Thesis in Chemistry
Advisor: Assoc. Prof. Dr. Sibel TUNÇ
December 2011, 123 Pages

In this study, the degradation of Acid Orange 8 (AO8), Acid Red 44 (AR44), Acid Red 66 (AR66) and Direct Blue 71 (DB71) azo dyes used widely in textile industry was investigated by Fenton process. On-line spectrophotometric method was used to follow the degradation of azo dyes. The effects of various operation parameters such as initial H_2O_2 concentration, initial Fe^{2+} concentration, pH of solution, initial dye concentration and temperature of solution on the degradation of AO8, AR44, AR66 and DB71 were investigated and the optimal operational conditions were determined.

The experimental results showed that the optimal initial H_2O_2 concentration was $7{,}50 \times 10^{-4}$ M for AO8 and AR66, $3{,}75 \times 10^{-4}$ M for AR44 and $5{,}00 \times 10^{-3}$ M for DB71. The optimal values of the initial Fe^{2+} concentration, pH and temperature of solution were found to be $2{,}5 \times 10^{-5}$ M, 3,5 (in the range of 3,5 and 4,0 for AR44, AR66 and DB71) and 45 ºC, respectively. Under these optimal operation conditions, the decolorization percentages of AO8, AR44, AR66 and DB71 after 180 minutes were 99,43; 99,28; 99,59 and 99,75, respectively, in the presence of $2{,}94 \times 10^{-5}$ M dye solution.

KEY WORDS: Azo dyes, Fenton process, decolorization, optimization, spectrophotometric method

COMMITTEE: Assoc. Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Prof. Dr. Erol AYRANCI

Asst. Prof. Dr. Memduh Sami TANER

ÖNSÖZ

Son yıllarda giderek artan endüstrileşme önemli ölçüde su kirliliğine sebep olmakta ve kullanılabilir su kaynaklarının azalmasına yol açmaktadır. Tekstil endüstrisi başta olmak üzere endüstriyel atık sular yüksek oranda boya içermektedir. Boya içeren atık suların nehir ve göl sularına boşaltılması sadece estetik problemlere neden olmaz, aynı zamanda sudaki ışık geçirgenliğini azaltarak su kalitesinin düşmesine yol açar. Ayrıca, boyaların toksik etkileri akuatik yaşamı ve besin zinciri yoluyla çeşitli organizmaları olumsuz yönde etkileyebilir. Bu nedenle, atık sular alıcı ortamlara boşaltılmadan önce en iyi biçimde kullanılabilir duruma getirilmelidir.

Bu tez konusu endüstriyel atık suların arıtılmasında sıklıkla kullanılan ileri oksidasyon proseslerinden birisi olan Fenton prosesinin çeşitli asidik azo boya içeren sulu çözeltilerden boya renginin giderimindeki etkinliğinin belirlenmesi ve prosese etki eden çeşitli parametrelerin incelenmesi ile ilgilidir. Tez çalışması, Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne "Fenton prosesi yardımıyla azo grubu içeren asidik boya çözeltilerinin degradasyonunun incelenmesi" başlığı altında sunulmuş ve aynı birim tarafından 2010.02.0121.014 nolu proje ile desteklenmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmamın her aşamasında bana yol gösteren, hoşgörüsünü, anlayışını, her türlü yardım ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Sibel TUNÇ'a (Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi), bilgisi, tecrübesi ve yardımlarıyla tez çalışmama büyük katkıları olan Sayın Doç. Dr. Osman DUMAN'a (Akdeniz Üniversitesi Eğitim Fakültesi), çalışmam için gerekli olan UV/Visible/NIR spektrofotometre cihazının kullanımına izin veren Sayın Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ'a (Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi) ve çalışma ekibine, Kimya Bölümü değerli öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine, aileme ve 2010.02.0121.014 nolu proje ile çalışmaya destek veren Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT iii
ÖNSÖZ v
İÇİNDEKİLER vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
ÇİZELGELER DİZİNİ xix
1.GİRİŞ 1
1.1. Boyalar 1
1.1.1. Boyaların sınıflandırılması 2
1.1.1.a. Azo boyalar 2
1.1.1.b. Asidik boyalar 3
1.1.1.c. Mordant boyalar 3
1.1.1.d. Direkt boyalar 4
1.1.1.e. Reaktif boyalar 4
1.1.1.f. Bazik boyalar 5
1.1.1.g. Vat boyalar 5
1.1.1.h. Kükürtlü boyalar 6
1.1.1.i. Dispers boyalar 6
1.2. Endüstride Kullanılan Boyaların Atık Sulara Karışma Miktarları ve Sularda Bulunan Boyaların Canlılar ve Çevre Üzerine Etkileri 7
1.3. Sulardan Boyaların Uzaklaştırılmasında Kullanılan Yöntemler 9
1.3.1. Biyolojik yöntemler 10
1.3.1.1. Stabilizasyon havuzları 10
1.3.1.2. Havalandırmalı lagünler 11
1.3.1.3. Damlatmalı filtreler 11
1.3.1.4. Aktif çamur 11
1.3.1.5. Biyoagümentasyon 12
1.3.2. Fiziksel yöntemler 12

1.3.2.1. Adsorpsiyon 12
1.3.2.2. Sedimentasyon 12
1.3.2.3. Flotasyon 13
1.3.2.4. Flokülasyon 13
1.3.2.5. Koagülasyon 13
1.3.2.6. Köpük fraksiyonu 14
1.3.2.7. Ters ozmoz ve ultrafiltrasyon 14
1.3.2.8. İyonize radyasyon 14
1.3.3. Kimyasal yöntemler 15
1.3.3.1. Nötralizasyon 15
1.3.3.2. İndirgenme 15
1.3.3.3. Elektroliz 15
1.3.3.4. İyon değişimi 16
1.3.3.5. Oksidasyon 17
1.4. Fenton Prosesi 18
1.4.1. Fenton reaksiyonu kimyası 19
1.4.1.1. Hidrojen peroksit 21
1.4.1.2. Demir(II) iyonu 21
1.4.2. Fenton prosesine etki eden faktörler 22
1.5. Çalışmanın Amacı 23
2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI 24
3. MATERYAL ve METOT 27
3.1. Materyal 27
3.2. Metot 28
3.2.1. Boyaların kalibrasyonu 28
3.2.2. Boya degradasyonunun incelenmesi 29
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 32
4.1. Boyaların Kalibrasyonu 32
4.2. Fenton Prosesiyle Boyaların Degradasyonu 38
4.2.1. Fenton prosesiyle AO8 boyasının degradasyonu 38
4.2.1.1. AO8 degradasyonu üzerinde başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu etkisi 38
4.2.1.2. AO8 degradasyonu üzerinde başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu etkisi 44

4.2.1.3. AO8 degradasyonu üzerinde pH etkisi 48
4.2.1.4. AO8 degradasyonu üzerinde başlangıç boya konsantrasyonu etkisi 52
4.2.1.5. AO8 degradasyonu üzerinde sıcaklık etkisi 56
4.2.2. Fenton prosesiyle AR44 boyasının degradasyonu 60
4.2.2.1. AR44 degradasyonu üzerinde başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu etkisi 60
4.2.2.2. AR44 degradasyonu üzerinde başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu etkisi 65
4.2.2.3. AR44 degradasyonu üzerinde pH etkisi 68
4.2.2.4. AR44 degradasyonu üzerinde başlangıç boya konsantrasyonu etkisi 72
4.2.2.5. AR44 degradasyonu üzerinde sıcaklık etkisi 75
4.2.3. Fenton prosesiyle AR66 boyasının degradasyonu 79
4.2.3.1. AR66 degradasyonu üzerinde başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu etkisi 79
4.2.3.2. AR66 degradasyonu üzerinde başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu etkisi 83
4.2.3.3. AR66 degradasyonu üzerinde pH etkisi 86
4.2.3.4. AR66 degradasyonu üzerinde başlangıç boya konsantrasyonu etkisi 90
4.2.3.5. AR66 degradasyonu üzerinde sıcaklık etkisi 93
4.2.4. Fenton prosesiyle DB71 boyasının degradasyonu 97
4.2.4.1. DB71 degradasyonu üzerinde başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu etkisi 97
4.2.4.2. DB71 degradasyonu üzerinde başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu etkisi 100
4.2.4.3. DB71 degradasyonu üzerinde pH etkisi 104
4.2.4.4. DB71 degradasyonu üzerinde başlangıç boya konsantrasyonu etkisi 107
4.2.4.5. DB71 degradasyonu üzerinde sıcaklık etkisi 111
5. SONUÇ 115
6. KAYNAKLAR 118
ÖZGEÇMİŞ

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

ºC	Santigrat derece
T	Santigrat derece cinsinden sıcaklık birimi
M	Molarite
mM	Milimolar
V	Volt
λ_{maks}	Maksimum absorplamanın olduğu dalga boyu
nm	Nanometre
cm	Santimetre
ε	Molar absorptivite
r	Regresyon katsayısı
C	Konsantrasyon
C_0	Başlangıç boya konsantrasyonu
C_t	t zaman sonrasındaki boya konsantrasyonu
mg	Miligram
L	Litre
ml	Mililitre
a/h	Ağırlık/hacimce konsantrasyon
I	Işık yolu
A	Absorbans
dak	Dakika

Kısaltmalar

AO8	Asit Oranj 8
AR44	Asit Kırmızısı 44
AR66	Asit Kırmızısı 66
DB71	Direkt Mavisi 71
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
UV	Ultraviyole
Vis	Görünür
NIR	Yakın İnfrared
vd	Ve Diğerleri
BOD	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
COD	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TOC	Toplam Organik Karbon
TSS	Toplam Askıya Alınan Katı
AY23	Asit Sarısı 23
MG	Malahit Yeşili
MV	Metil Viyole
RB5	Reaktif Siyahı 5
OG	Oranj G
RRF3B	Remazol Kırmızısı F3B
RY145	Reaktif Sarısı 145

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Asit Sarısı 23 boyasının kimyasal yapısı 2

Şekil 1.2. Asit Oranj 7 boyasının kimyasal yapısı 3

Şekil 1.3. Mordant Viyole 54 boyasının kimyasal yapısı 4

Şekil 1.4. Direkt Sarısı 12 boyasının kimyasal yapısı 4

Şekil 1.5. Reaktif Siyahı 5 boyasının kimyasal yapısı 5

Şekil 1.6. Bazik Oranj 2 boyasının kimyasal yapısı 5

Şekil 1.7. Vat Kahverengisi 3 boyasının kimyasal yapısı 6

Şekil 1.8. Sülfür Sarısı 4 boyasının kimyasal yapısı 6

Şekil 1.9. Dispers Kırmızısı 54 boyasının kimyasal yapısı 7

Şekil 3.1. Fenton prosesiyle boya degradasyonunun on-line olarak takibi için kullanılan deneysel düzenek 29

Şekil 4.1. 25 ºC'de AO8 boyasının absorpsiyon spektrumları 32

Şekil 4.2. 25 ºC'de AR44 boyasının absorpsiyon spektrumları 33

Şekil 4.3. 25 ºC'de AR66 boyasının absorpsiyon spektrumları 33

Şekil 4.4. 25 ºC'de DB71 boyasının absorpsiyon spektrumları 34

Şekil 4.5. 25 ºC'de AO8 boyasının kalibrasyonu için 489 nm dalga boyunda ölçülmüş olan absorbans değerlerine karşı konsantrasyon grafiği 35

Şekil 4.6. 25 ºC'de AR44 boyasının kalibrasyonu için 511 nm dalga boyunda ölçülmüş olan absorbans değerlerine karşı konsantrasyon grafiği 35

Şekil 4.7. 25 ºC'de AR66 boyasının kalibrasyonu için 508 nm dalga boyunda ölçülmüş olan absorbans değerlerine karşı konsantrasyon grafiği 36

Şekil 4.8. 25 ºC'de DB71 boyasının kalibrasyonu için 588 nm dalga boyunda ölçülmüş olan absorbans değerlerine karşı konsantrasyon grafiği 36

Şekil 4.9. $1,5x10^{-4}$ M başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda, AO8 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0= 2,94x10^{-5}$ M, $[Fe^{2+}]_0= 2,5x10^{-5}$ M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 39

Şekil 4.10. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında AO8 degradasyonu için 489 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 40

Şekil 4.11. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında AO8 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 41

Şekil 4.12. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında % AO8 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 42

Şekil 4.13. 1,5x10^{-5} M başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunda AO8 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 44

Şekil 4.14. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonları varlığında AO8 renk giderimi için 489 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 45

Şekil 4.15. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarında AO8 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, pH= 3,5 ve T= 25ºC 46

Şekil 4.16. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarında % AO8 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 47

Şekil 4.17. Başlangıç pH değeri 3,5 olan AO8 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC 48

Şekil 4.18. Farklı başlangıç pH değerlerinde AO8 renk giderimi için 489 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC 49

Şekil 4.19. Farklı başlangıç pH değerlerinde AO8 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC 50

Şekil 4.20. Farklı başlangıç pH değerlerinde % AO8 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC 51

Şekil 4.21. 7,5x10^{-6} M başlangıç boya konsantrasyonunda, AO8 boyasının

absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 53

Şekil 4.22. Farklı başlangıç boya konsantrasyonları varlığında AO8 degradasyonu için 489 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T=25 ºC 54

Şekil 4.23. Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında AO8 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC 54

Şekil 4.24. Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında % AO8 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T=25 ºC 55

Şekil 4.25. 45 ºC'de AO8 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve pH= 3,5 57

Şekil 4.26. Farklı sıcaklıklarda AO8 degradasyonu için 489 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 58

Şekil 4.27. Farklı sıcaklıklarda AO8 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve pH= 3,5 58

Şekil 4.28. Farklı sıcaklıklarda % AO8 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve pH= 3,5 59

Şekil 4.29. 1,5x10^{-4} M başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda AR44 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 61

Şekil 4.30. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında AR44 degradasyonu için 511 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 62

Şekil 4.31. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında AR44 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 63

Şekil 4.32. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında % AR44 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M,

$[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 64

Şekil 4.33. 7,5x10^{-6} M başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunda AR44 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 65

Şekil 4.34. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonları varlığında AR44 renk giderimi için 511 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 66

Şekil 4.35. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarında AR44 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, pH= 3,5 ve T= 25ºC 67

Şekil 4.36. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarında % AR44 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 68

Şekil 4.37. Başlangıç pH değeri 3,5 olan AR44 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]$= 3,75x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC 69

Şekil 4.38. Farklı başlangıç pH değerlerinde AR44 renk giderimi için 511 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC 70

Şekil 4.39. Farklı başlangıç pH değerlerinde AR44 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC 70

Şekil 4.40. Farklı başlangıç pH değerlerinde % AR44 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC 71

Şekil 4.41. 7,5x10^{-6} M başlangıç boya konsantrasyonunda, AR44 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC ….....72

Şekil 4.42. Farklı başlangıç boya konsantrasyonları varlığında AR44 degradasyonu için 511 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T=25 ºC 73

Şekil 4.43. Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında AR44 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC 74

Şekil 4.44. Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında % AR44 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T=25 ºC 75

Şekil 4.45. 45 ºC'de AR44 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve pH= 3,5 76

Şekil 4.46. Farklı sıcaklıklarda AR44 degradasyonu için 511 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 77

Şekil 4.47. Farklı sıcaklıklarda AR44 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve pH= 3,5 77

Şekil 4.48. Farklı sıcaklıklarda AR44 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M ve pH= 3,5 78

Şekil 4.49. 1,5x10^{-4} M başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda, AR66 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 79

Şekil 4.50. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında AR66 degradasyonu için 508 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 80

Şekil 4.51. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında AR66 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 81

Şekil 4.52. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında % AR66 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 82

Şekil 4.53. 1,25x10^{-5} M başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunda AR66 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 83

Şekil 4.54. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonları varlığında AR66 renk giderimi için 508 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, pH= 3,5 ve T=25 ºC 84

Şekil 4.55. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarında AR66 konsantrasyonunun

zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 85

Şekil 4.56. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarında % AR66 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 86

Şekil 4.57. Başlangıç pH değeri 3,5 olan AR66 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC 87

Şekil 4.58. Farklı başlangıç pH değerlerinde AR66 renk giderimi için 508 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC 88

Şekil 4.59. Farklı başlangıç pH değerlerinde AR66 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC 88

Şekil 4.60. Farklı başlangıç pH değerlerinde % AR66 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC 89

Şekil 4.61. 7,5x10^{-6} M başlangıç boya konsantrasyonunda, AR66 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 90

Şekil 4.62. Farklı başlangıç boya konsantrasyonları varlığında AR66 renk giderimi için 508 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T=25 ºC 91

Şekil 4.63. Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında AR66 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC 92

Şekil 4.64. Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında % AR66 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T=25 ºC 92

Şekil 4.65. 45 ºC'de AR66 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve pH= 3,5 94

Şekil 4.66. Farklı sıcaklıklarda AR66 degradasyonu için 508 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M,

pH= 3,5 95

Şekil 4.67. Farklı sıcaklıklarda AR66 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve pH= 3,5 95

Şekil 4.68. Farklı sıcaklıklarda % AR66 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve pH= 3,5 96

Şekil 4.69. 1,5x10^{-4} M başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda, DB71 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 97

Şekil 4.70. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında DB71 renk giderimi için 588 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5}M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5}M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 98

Şekil 4.71. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında DB71 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 99

Şekil 4.72. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında % DB71 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 100

Şekil 4.73. 7,5x10^{-6} M başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunda DB71 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 5,00x10^{-3} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 101

Şekil 4.74. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonları varlığında DB71 renk giderimi için 588 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 5,00x10^{-3} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 102

Şekil 4.75. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarında DB71 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 5,00x10^{-3} M, pH= 3,5 ve T= 25ºC 102

Şekil 4.76. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarında % DB71 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 5,00x10^{-3} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 103

Şekil 4.77. Başlangıç pH değeri 3,5 olan DB71 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]$= 5,00x10^{-3} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC 104

Şekil 4.78. Farklı başlangıç pH değerlerinde DB71 renk giderimi için 588 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 5,00x10^{-3} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC 105

Şekil 4.79. Farklı başlangıç pH değerlerinde DB71 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 5,00x10^{-3} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC 106

Şekil 4.80. Farklı başlangıç pH değerlerinde % DB71 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 5,00x10^{-3} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC 106

Şekil 4.81. 1,25x10^{-5} M başlangıç boya konsantrasyonunda, DB71 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 5,00x10^{-3} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 108

Şekil 4.82. Farklı başlangıç boya konsantrasyonları varlığında DB71 renk giderimi için 588 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 5,00x10^{-3} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T=25 ºC 109

Şekil 4.83. Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında DB71 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 5,00x10^{-3} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC 109

Şekil 4.84. Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında % DB71 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 5,00x10^{-3} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC 110

Şekil 4.85. 45 ºC'de DB71 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 5,0x10^{-3} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve pH= 3,5 111

Şekil 4.86. Farklı sıcaklıklarda DB71 degradasyonu için 588 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 5,0x10^{-3} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 112

Şekil 4.87. Farklı sıcaklıklarda DB71 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 5,0x10^{-3} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve pH= 3,5 113

Şekil 4.88. Farklı sıcaklıklarda % DB71 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 5,0x10^{-3} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve pH= 3,5 113

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Farklı boya/elyaf kombinasyonları için tahmin edilen % boya fiksasyon dereceleri ve atık suya giden % boya konsantrasyonu miktarları 7

Çizelge 1.2. Sulardan boyaların uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemler 10

Çizelge 3.1. Çalışılan boyaların adları, kısaltmaları, mol kütleleri ve kimyasal yapıları 27

Çizelge 4.1. AO8 boyasına ait farklı sıcaklıklardaki molar absorptivite değerleri ve regresyon katsayıları 37

Çizelge 4.2. AR44 boyasına ait farklı sıcaklıklardaki molar absorptivite değerleri ve regresyon katsayıları 37

Çizelge 4.3. AR66 boyasına ait farklı sıcaklıklardaki molar absorptivite değerleri ve regresyon katsayıları 37

Çizelge 4.4. DB71 boyasına ait farklı sıcaklıklardaki molar absorptivite değerleri ve regresyon katsayıları 38

1. GİRİŞ

Boyalar tüm dünyada önemli su kirleticileri arasında yer almaktadır (Chung ve Stevens 1993, Lucas ve Peres 2006). Boya içeren atık suların nehir ve göl sularına boşaltılması sadece estetik problemlere neden olmaz, aynı zamanda sudaki ışık geçirgenliğini azaltarak su kalitesini düşürür ve toksik etkileri nedeniyle akuatik yaşamı ve besin zinciri yoluyla çeşitli organizmaları olumsuz yönde etkileyebilir (Talarposhti vd 2001). Endüstriyel atık sular fazla miktarlarda organik ve inorganik kimyasal madde içerirler. Bu sulardaki renk şiddeti, COD (kimyasal oksijen ihtiyacı) ve TOC (toplam organik karbon) değerleri yüksektir. Endüstriyel atıkların uygun yöntemlerle muamele edilmeden sulara boşaltılmaları ciddi çevre sorunlarına yol açmaktadır (Kurbus vd 2003, Xu vd 2004).

1.1. Boyalar

Tekstil boyaları 4.000 yıldan fazla süredir kullanılmaktadır. Bu sürecin büyük bir kısmında boyaların kaynağını doğal organik maddeler oluşturmaktayken, 19. yüzyıldan itibaren bu maddeler yerini üretimi daha pratik ve düşük maliyetli olan sentetik boyalara bırakmıştır (Ferreira vd 2004, Rosenberg 2008). Sentetik boyalar tekstil, deri, kağıt ve gıda gibi birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Khattri ve Singh 1999, Hameed ve Lee 2009).

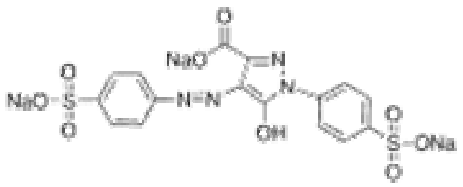
Dünya çapında yaklaşık 10.000 boya ve pigment türünün yıllık 700.000 ton civarında üretimi yapılmakta ve bu miktarın yaklaşık % 20'si tekstil boyama işlemleri sonucunda ön arıtma işlemi yapılmaksızın endüstri atığı olarak sulara boşaltılmaktadır (Carneiro vd 2007, Papic vd 2009).

1.1.1. Boyaların sınıflandırılması

1.1.1.a. Azo boyalar

Sentetik organik boyalar içerisinde en büyük ve en önemli sınıfı azo boyalar oluşturmaktadır. Azo boyalar, yapısında bir ya da daha fazla sayıda azo grubu (-N=N-) bulunduran aromatik bileşiklerdir. Tüm boyalar arasında kararlı yapıda ve çok yönlü olması nedeniyle azo boyalar en yaygın olarak kullanılan boya sınıfıdırlar (Neamtu vd 2002, Sun vd 2009).

Bu gruptaki azot atomları sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomuna bağlanmıştır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından birisi aromatik veya heterosiklik yapıda, diğeri de doymamış karboksilik, heterosiklik veya alifatik yapıda olabilir. Doğal boyaların hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Ticari olarak azo boyalar organik boyalar içinde en geniş sınıfa sahiptirler ve çok yönlüdürler. Ticari renklendiriciler için 10.000'den fazla boya ismi renk indeksine girmiştir ve bunların yaklaşık 4.500'ü kullanımdadır ve yarısından fazlası da azo boyalar sınıfına dahildir (Chudgar 1993). Azo boya sınıfının bir üyesi olan Asit Sarısı 23 boyasının kimyasal yapısı Şekil 1.1'de verilmektedir.



Şekil 1.1. Asit Sarısı 23 boyasının kimyasal yapısı

Azo boyalar, moleküllerinde yer alan azo grubu sayısına göre ve uygulama alanlarına göre iki şekilde sınıflandırılabilir (Chudgar 1993):

i) Moleküllerindeki azo grubu sayısına göre azo boyaların sınıflandırılması

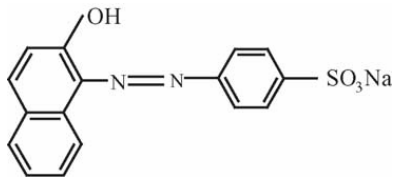
- Monoazo boyalar
- Diazo boyalar
- Triazo boyalar
- Tetraazo boyalar

ii) Uygulama alanına göre azo boyaların sınıflandırılması

- Asidik
- Bazik
- Direkt
- Dispers
- Mordant
- Reaktif

1.1.1.b. Asidik boyalar

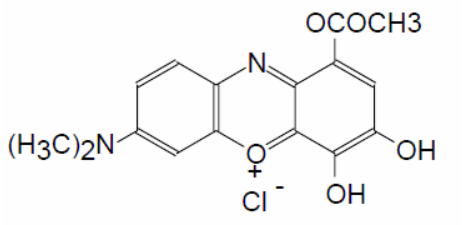
Asidik boyalar sülfonik asit grupları içeren anyonik boyalardır. Bu boyalar yün, protein ve poliamit elyafının boyanmasında kullanılan substantif boyalardır. Düşük pH değerlerinde boyanın etkinliği artar ve boyama daha hızlı gerçekleşir (Glover 1993). Asidik bir boya olan Asit Oranj 7'nin kimyasal yapısı Şekil 1.2'de gösterilmektedir.



Şekil 1.2. Asit Oranj 7 boyasının kimyasal yapısı

1.1.1.c. Mordant boyalar

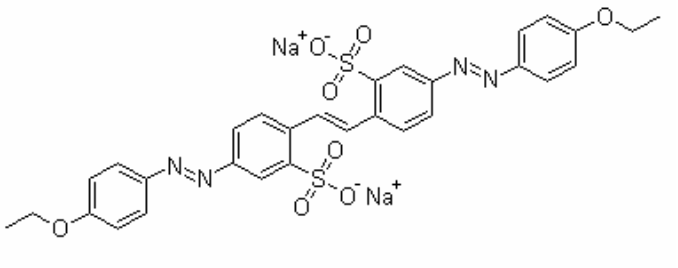
Bu boyaların tekstil elyaflarına doğrudan substantivitesi düşük olduğu için elyafa tutunabilmeleri amacıyla önce metal oksitlerle kompleksleri oluşturulur ve sonra elyaflara uygulanabilir (Glover 1993). Mordant sınıfı bir boya olan Mordant Viyole 54'ün kimyasal yapısı Şekil 1.3'te yer almaktadır.



Şekil 1.3. Mordant Viyole 54 boyasının kimyasal yapısı

1.1.1.d. Direkt boyalar

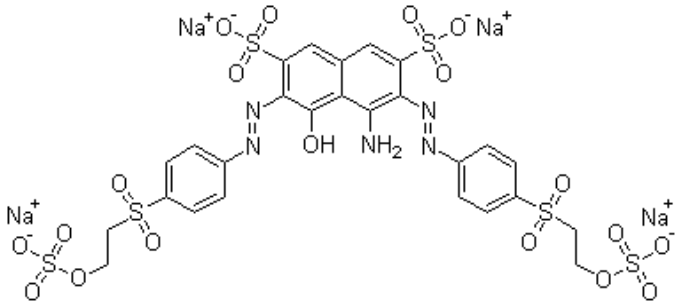
Direkt boyalar, yapılarında sülfonik asit grupları içermeleri ve selülozik elyafa karşı yüksek substantiviteli olmaları nedeniyle anyonik boyalar olarak tanımlanırlar. Bunların çoğu, kimyasal yapı bakımından azo boya grubuna girer ve genellikle düzlemsel yapıdadırlar. Direkt boyalar, yardımcı maddelere gerek duyulmadan boya çözeltisinden elyafa doğrudan tutunurlar. Bazı direkt boyalar asidik şartlar altında yünlere ve poliamitlere uygulanabilirler (Glover 1993). Direkt boya sınıfında yer alan Direkt Sarısı 12'nin kimyasal yapısı Şekil 1.4'te verilmektedir.



Şekil 1.4. Direkt Sarısı 12 boyasının kimyasal yapısı

1.1.1.e. Reaktif boyalar

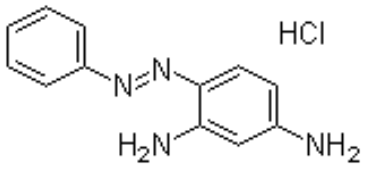
Reaktif boyalar, boyama işlemi esnasında elyaf molekülü ile kovalent bağ oluştururlar. Bu şekilde boya, elyafın bir parçası olur ve yıkama gibi işlemlerle elyaf üzerinden kolayca çözünüp ayrılmaz. Reaktif boyalar özellikle selülozik elyaflara uygulanmaktadır (Glover 1993). Reaktif Siyahı 5 boyası bu boya sınıfında yer almaktadır (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Reaktif Siyahı 5 boyasının kimyasal yapısı

1.1.1.f. Bazik boyalar

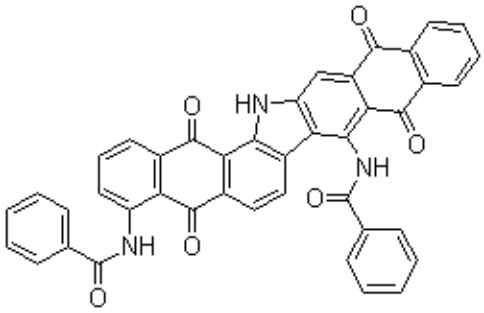
Bazik boyalar genellikle organik bazların tuzlarıdır. Suda çözündüklerinde boya molekülleri pozitif yüke sahip olduğu için bu boyalara katyonik boyalar da denilmektedir. Bu boyalar, katyonik yapılarından dolayı anyonik grup içeren liflere kolaylıkla bağlanırlar. Poliakrilonitril boyamada kullanılırlar (Glover 1993). Bu sınıf içerisinde yer alan Bazik Oranj 2'nin kimyasal yapısı Şekil 1.6'da gösterilmektedir.



Şekil 1.6. Bazik Oranj 2 boyasının kimyasal yapısı

1.1.1.g. Vat boyalar

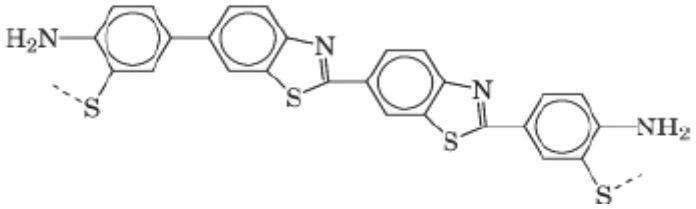
Vat boya uygulamasının temel mekanizması, çözünmeyen bir polisiklik molekül kompleksinin bazik indirgen maddeler yardımıyla çözünebilir löko formda kinon yapı oluşturmasına dayanır. Oluşan bu löko form selüloza absorbe olur. Bu boyalar nem ve ışığa karşı yüksek dayanıklılığa sahiptir (Glover 1993). Tipik bir Vat boya olan Vat Kahverengisi 3'ün kimyasal yapısı Şekil 1.7'de yer almaktadır.



Şekil 1.7. Vat Kahverengisi 3 boyasının kimyasal yapısı

1.1.1.h. Kükürtlü boyalar

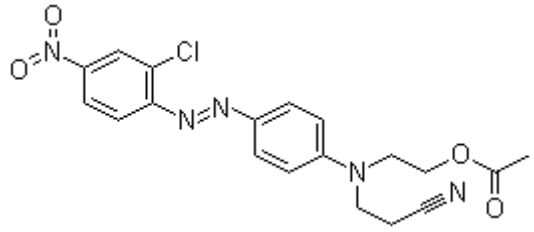
Kükürtlü boyalar, 4-aminofenol veya p-fenilendiamin ve erimiş kükürt veya polisülfür gibi seçilmiş organik maddelerin yer aldığı reaksiyonlar sonucu elde edilen kükürt içerikli kompleks yapılı moleküllerdir. Kükürtlü boyaların gerçek yapıları tam olarak bilinmemekle birlikte heterosiklik halkalar içeren kükürtlü yapıya sahip olduğu tahmin edilmektedir (Glover 1993). Bu grubun bir üyesi olan Sülfür Sarısı 4 boyasının kimyasal yapısı Şekil 1.8'de gösterilmektedir.



Şekil 1.8. Sülfür Sarısı 4 boyasının kimyasal yapısı

1.1.1.i. Dispers boyalar

Dispers boyalar suda eser miktarda çözünürler. Çözünmeyen dispers boyanın sulu bir çözeltisi iyi bir biçimde dispersiye edildikten sonra sentetik kumaşın çözeltiye daldırılmasıyla kumaş boyanır. Bu boyalar polyester ve asetat gibi hidrofobik karakterdeki sentetik elyafların boyanmasında kullanılan önemli bir boya sınıfıdır (Glover 1993). Dispers boya sınıfının bir üyesi olan Dispers Kırmızısı 54 boyasının kimyasal yapısı Şekil 1.9'da verilmektedir.



Şekil 1.9. Dispers Kırmızısı 54 boyasının kimyasal yapısı

1.2. Endüstride Kullanılan Boyaların Atık Sulara Karışma Miktarları ve Sularda Bulunan Boyaların Canlılar ve Çevre Üzerine Etkileri

Farklı boya/elyaf kombinasyonları için tahmin edilen % boya fiksasyon dereceleri ve atık suya giden % boya konsantrasyonu miktarları Çizelge 1.1'de verilmektedir (Easton 1995).

Çizelge 1.1. Farklı boya/elyaf kombinasyonları için tahmin edilen % boya fiksasyon dereceleri ve atık suya giden % boya konsantrasyonu miktarları

Boya sınıfı	Elyaf	Fiksasyon derecesi, %	Atık suya giden boya konsantrasyonu, %
Asidik	Poliamit	80-95	5-20
Bazik	Akrilik	95-100	0-5
Direkt	Selüloz	70-95	5-30
Dispers	Polyester	90-100	0-10
Reaktif	Selüloz	50-90	10-50
Kükürtlü	Selüloz	60-90	10-40
Vat	Selüloz	80-95	5-20

Çizelge 1.1'den görüldüğü üzere, atık suya giden en fazla boya miktarı azo boya sınıfında yer alan asidik, direkt ve reaktif boyalara aittir.

Organik renklendiriciler ekolojik açıdan birtakım problemlere neden olmaktadır (Reife 1993). Bazı boyalar canlılara karşı toksik veya kanserojenik etki göstermektedir (Chung vd 1978, Michaels ve Lewis 1985, Reife 1993). Bu maddelerin, içme suları yolu ile insan vücuduna geçmeleri sonucunda insan sindirim sisteminde enzimatik olarak bozunduğu ve kanserojenik maddeler ürettiği bilinmektedir (Helmes vd 1984, Sigman vd 1985, Reife 1993)

Günümüzde özellikle tekstil endüstrisi, çevresel açıdan problem yaratan oldukça renkli atık sular açığa çıkarmaktadır. Buna neden olan boyaların başında kullanımı en yaygın olan azo boyalar gelmektedir. Tekstil endüstrisinde kullanılan 10.000 boyanın % 60-70'inden fazlası azo boyalara aittir. Azo boyalar, R_1 ve R_2 aromatik yapılara ve azo gruplara (R_1-N=N-R_2) sahip bileşiklerdir. Bazı durumlarda sülfonat grubu da içerebilirler. Azo boyaların aerobik koşullarda bozunmaları oldukça zordur. Azo grubunun anaerobik olarak indirgenmesiyle renk giderimi gerçekleşir. Bununla birlikte kanserojenik bileşik olduğu düşünülen aromatik aminler oluşur. Aromatik aminler anaerobik ortamlarda kararlıdırlar. Bu bileşiğin ileri mineralizasyonunun aerobik koşullarda gerçekleştiği belirtilmektedir (Carliell vd 1995, Mendez-Paz vd 2005).

Azo boyalar tekstil endüstrisiyle birlikte gıda, ilaç ve kozmetik endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahiptir (Collins ve McLaughl 1972, Chung vd 1978). Yüksek endüstrileşme görülen toplumlarda bağırsak kanserinin yaygın olarak görülmesi nedeniyle azo boyalarla tümör oluşumu arasında bir ilişki olabileceği düşünülmüş ve bu yönde araştırmalar yapılmıştır (Wolff ve Oehme 1974, Chung vd 1978). Bazı boyaların hayvanlar için toksik özellik gösterdiği rapor edilmiştir. Örneğin; amaranth isimli bir azo boyanın kullanılmasıyla fareler üzerinde gerçekleştirilen bir çalışmada, kullanılan boyanın toksik ve kanserojenik etki gösterdiği bulunmuştur. Azo boyalar bağırsak mikroorganizmaları tarafından bozunmaya uğratılmakta ve bozunma ürünleri bağırsakta toksik ve kanserojenik etki göstermektedir. Yapılan bir çalışmada Oranj II boyasının indirgenmesi sonucunda oluşan 1-amino-2-naftol bileşiğinin mesane implantasyonundan sonra mesane tümörü oluşumuna neden olduğu belirtilmektedir (Chung vd 1978).

1.3. Sulardan Boyaların Uzaklaştırılmasında Kullanılan Yöntemler

Sentetik boyaların sahip olduğu çeşitlilik, kalite, dayanıklılık ve diğer teknik özellikler nedeniyle sentetik organik boyalara duyulan talep her geçen gün artmaktadır. Fakat bu boyalar çeşitli sağlık problemlerine ve çevre kirliliklerine yol açmaktadır. Boyalar en çok tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır.

Yüzey ve yer altı sularının kirlenmesine neden olan en önemli kaynaklardan birisi endüstriyel atık sulardır. Endüstriyel atık suların arıtımında biyolojik, fiziksel ve kimyasal arıtma yöntemleri ayrı ayrı veya birlikte kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden doğal ve ucuz bir yöntem olan biyolojik arıtma yöntemi, boya içeren atık sulardaki organik kirleticileri gidermede yaygın olarak kullanılmasına rağmen, toksik olan ve biyolojik olarak parçalanamayan organik maddeleri içeren endüstriyel atık suların arıtımında yetersiz kalmaktadır ve düşük reaksiyon hızından ve düşük verimden dolayı çok fazla tercih edilmemektedir (Chang vd 2003, Xu vd 2004). Atık su arıtımında kullanılan diğer yöntem ise koagülasyon/flokülasyon, adsorpsiyon ve flotasyon gibi yöntemleri içeren fiziksel yöntemlerdir. Fiziksel yöntemlerde, kirleticilerin bir fazdan diğer bir faza transferi söz konusudur ve suların arıtılmasında büyük miktarlarda çamur ve atık madde oluşması bu yöntemleri dezavantajlı kılmaktadır (Herrera vd 2001, Salem vd 2009). Endüstriyel atık suların arıtımında kullanılan yöntemlerden sonuncusu kimyasal yöntemlerdir.

Sulardan boyaların uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemler Çizelge 1.2'de sınıflandırılmaktadır (Reife 1993).

Çizelge 1.2. Sulardan boyaların uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemler

Biyolojik yöntemler	Fiziksel yöntemler	Kimyasal yöntemler
Stabilizasyon havuzları	Adsorpsiyon	Nötralizasyon
Havalandırmalı lagünler	Sedimentasyon	İndirgenme
Damlatmalı filtreler	Flotasyon	Elektroliz
Aktif çamur	Flokülasyon	İyon değişimi
Biyoagümentasyon	Koagülasyon	Oksidasyon
	Köpük fraksiyonu	
	Ters ozmoz/ultrafiltrasyon	
	İyonize radyasyon	

1.3.1. Biyolojik yöntemler

Biyolojik muamele aerobik ve anaerobik olmak üzere başlıca iki metottan oluşur. Aerobik sistemler mikroorganizmaların varlığında atık suda çözünmüş olan oksijeni kullanarak mikroorganizmaların çoğalmasını sağlar. Atık maddeleri karbondioksite ve mikroorganizmaların yaşayabilmesi için gerekli olan enerjiye dönüştürür. Anaerobik proses ise serbest oksijenin olmaması durumunda ortaya çıkar ve atık maddeleri metan ve karbondioksite dönüştürür. Bu prosesler genellikle derin tanklarda ve havuzlarda gerçekleştirilir. Atık sularda sülfit ve sülfat varlığında koku problemlerine yol açabilir (Reife 1993).

En yaygın olarak kullanılan aerobik biyolojik muamele prosesleri; stabilizasyon havuzları, havalandırmalı lagünler, damlatmalı filtreler ve aktif çamurdur (Reife 1993).

1.3.1.1. Stabilizasyon havuzları

Stabilizasyon havuzlarında 1-2 m derinliğinde su bulunur. Havuzdaki su yüzeyinin süpürülmesiyle ya da ortamdaki alglerle oksijen sağlanır. Bu metot için

arıtılacak suyun biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOD) düşük olmalıdır. Bekleme süresi 5-25 gündür (Reife 1993).

1.3.1.2. Havalandırmalı lagünler

Havalandırmalı lagünler 2-5 m derinliğindedir. Bu metotta yüzeysel havalandırıcılar kullanılır. Bekleme süresi 2-10 gündür. Tekstil atık sularındaki BOD'yi gidermede etkili bir yöntem olduğu için sıklıkla kullanılır (Reife 1993).

1.3.1.3. Damlatmalı filtreler

Damlatmalı filtreler taş, seramik, plastik gibi dolgu maddeleri ile doldurulmuş silindirik tanklardır. Atık su, döner kol vasıtasıyla filtre üzerinde akar. Akışkan kısımlar filtre ve filtre yüzeyine yapışık halde bulunan balçık haline gelmiş olan bakteriler üzerinden geçerek damlar. Damlatmalı filtrede oluşan biyokütle belirli bir büyüklüğe eriştiğinde süzülen atık suyun yarattığı kesme kuvvetinin tesiri ile kendiliğinden kopar, aşağıya doğru akar ve son çökeltme havuzunda tutularak uzaklaştırılır. Damlatmalı filtrelerin etkinliği; kullanılan filtrenin cinsine, organik madde yükleme oranına ve sıcaklığa bağlıdır (Reife 1993).

1.3.1.4. Aktif çamur

Aktif çamur prosesi, aerobik biyolojik muameleler arasında en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bu proses süspansiyon içerisindeki çözünebilir ve kolloidal yapıdaki organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından moleküler oksijenle oksidasyonuna dayanır. Sistemin verimini etkileyen faktörler pH, sıcaklık, çözünmüş oksijen konsantrasyonu, bekleme süresi, besin içeriği ve toksik bileşenlerdir (Reife 1993).

Aktif çamur prosesi BOD, COD, TOC ve TSS (toplam askıya alınan katı) gideriminde oldukça etkili olmasına rağmen, renk gideriminde daha az etkilidir. Tekstil endüstrisinin kullandığı sentetik boyaların birçoğu biyolojik bozunmaya karşı

dirençlidir. Bu prosesle renk giderim miktarının boyanın türüne ve muamele koşullarına bağlı olarak % 40-80 aralığında değiştiği bilinmektedir. Başka proseslerle aktif çamur prosesinin kombinasyonu sayesinde tamamen renk giderimi sağlanabilmektedir (Reife 1993).

1.3.1.5. Biyoagümentasyon

Biyoagümentasyon yönteminde en uygun bakteriyel biyokütleyi oluşturmak için sıralı biçimde farklı mikrobiyal kültürler eklenerek en iyi verimde biyolojik parçalanma sağlanmaya çalışılır (Reife 1993). Biyoagümentasyon ajanları organik kirliliklerin akümülasyonunu azaltarak ve mineralizasyon prosesini zenginleştirerek su kalitesini iyileştirirler (Shariff vd 2001, Janeo vd 2009).

1.3.2. Fiziksel yöntemler

1.3.2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, atık suların içerisindeki organik madde konsantrasyonunun düşürülmesinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bazik, reaktif, direkt, asidik ve dispers boya gibi boyaların oluşturduğu atık suların arıtımında en yaygın kullanılan adsorbent aktiflenmiş karbondur. Genellikle boyaların yapısında yer alan hidroksi, nitro ve azo gibi grupların varlığında aktiflenmiş karbon üzerine boya adsorpsiyon miktarı artarken, boya yapısındaki sülfonik asit grubu varlığında ise azalmaktadır (Reife 1993).

1.3.2.2. Sedimentasyon

Lagünlerdeki atık suların arıtılmasında kullanılan geleneksel bir metottur. Bu metotta partiküller, yerçekimi kuvvetiyle çöktürülür. Bu katılar balçıklı su olarak ayrıldıktan sonra mekaniksel olarak uzaklaştırılır (Reife 1993).

1.3.2.3. Flotasyon

Atık sularda asılı kalmış katı maddelerin yüzdürülerek su yüzeyinde toplanmasını ve sıyrılmasını sağlayan bir işlemdir. Flotasyon işlemi sıvı ortama verilen hava kabarcıklarının yüzdürülecek tanelere tutunarak bunları yukarıya doğru birlikte hareket ettirmeleri şeklinde olur. Flotasyonu kolaylaştırmak üzere bazı durumlarda suya uygun kimyasal maddelerin de eklenmesi mümkündür. Yüzeyde toplanan köpük halindeki yüzdürülmüş maddeler bir yüzey sıyırma tertibatı ile toplanarak uzaklaştırılır (Reife 1993).

1.3.2.4. Flokülasyon

Flokülasyon, serbest halde bulunan taneciklerin biraraya getirilerek kümeleştirilmesi işlemidir. Sedimentasyon ve flotasyon verimini artırmak için kullanılır. Flokülasyon sonucunda oluşan flok denilen madde filtrasyon, sedimentasyon veya flotasyon ile ortamdan uzaklaştırılabilir (Reife 1993).

1.3.2.5. Koagülasyon

Partikül yüzeyindeki zeta potansiyelinin düşmesiyle taneciklerin kümeleşmesi sonucunda koagülasyon meydana gelir. Koagülasyon; atıkların muamelesinde ve özellikle atık suların renginin giderilmesinde oldukça ekonomik bir yöntem olmasına karşın, bu yöntem ile arıtma sonrasında fazla miktarda su içeriğine sahip bir çamurun oluşması dezavantaj yaratmaktadır. Başlıca kullanılan inorganik koagülant kalsiyum oksittir. Diğer koagülantlar ise kalsiyum hidroksit, kalsiyum sülfat, magnezyum hidroksit, magnezyum sülfat, demir(III) klorür, demir(III) sülfat, demir(II) sülfat, alüminyum sülfat ve bu inorganik tuzların kombinasyonudur (Reife 1993).

1.3.2.6. Köpük fraksiyonu

Bu metot dispers boyaların atık sulardan uzaklaştırılmasında kullanılır. Yüzey aktif maddelerin oluşturduğu köpüklerdeki gaz-sıvı ara yüzeylerde boyaların toplanmasına dayalı bir metottur. Bu metot ile kahverengi dispers boya içeren su numunesinden dispers boyanın uzaklaştırılma yüzdesinin 86 ile 96 arasında değiştiği ve aynı boyanın tekstil fabrikası atık suyundan uzaklaştırılma miktarının % 75 olduğu belirtilmektedir. Bu metodun dezavantajı, kullanılan kimyasal maddelerin maliyetlerinin yüksek olmasıdır (Reife 1993).

1.3.2.7. Ters ozmoz ve ultrafiltrasyon

Ters ozmoz ve ultrafiltrasyon basınca dayalı membran proseslerdir. Bu iki proses arasında keskin bir ayrım yoktur. Her ikisi de çözücü içerisindeki çözünenlerin uzaklaştırılmasına dayalı proseslerdir. Normalde ters ozmoz benzer molekül ağırlığına sahip çözünen ve çözgen moleküllerinin ayrılmasında tercih edilirken, ultrafiltrasyon düşük molekül ağırlıklı çözgenlerden makromoleküllerin ayrılmasında kullanılır (Reife 1993).

Selüloz asetat ilk kullanılan ters ozmoz membranıdır ve günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır (Reife 1993). Membran teknolojilerinin dezavantajları arasında ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf edilme sorununun bulunması, maliyet giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma ihtimalinin olması ve membranın belirli bir zamandan sonra yenilenmesinin gerekmesi sayılabilir (Robinson vd 2001, Dos Santos vd 2007).

1.3.2.8. İyonize radyasyon

Atık sulardan boya renginin giderilmesinde gama ışınlaması kullanılır. İndirgenmeye veya yükseltgenmeye dayanıklı olan boyaların çoğu bu metotla uzaklaştırılır. Reaksiyon hızı, uygulanan radyasyon dozuyla ve çözeltideki oksijen

miktarıyla kontrol edilebilir. Optimum verim elde etmek için uygulanan radyasyonun tamamen organik atık tarafından adsorbe edilmesi gerekir (Reife 1993).

1.3.3. Kimyasal yöntemler

1.3.3.1. Nötralizasyon

Nötralizasyon işleminde pH ayarlaması için kullanılacak olan reaktifin seçiminde reaktifin maliyeti, kullanım kolaylığı, depolama güvenliği ve etkinliği gibi unsurlar önemlidir. Asidik atıkların nötralizasyonunda yaygın olarak kullanılan reaktifler arasında sodyum hidroksit, sodyum karbonat ve sulu kalsiyum hidroksit yer almaktadır (Reife 1993).

Tekstil fabrikası atık suları genellikle baziktir ve pH ayarlamasında en yaygın olarak kullanılan asitler arasında sülfürik asit ve hidroklorik asit bulunmaktadır (Reife 1993).

1.3.3.2. İndirgenme

Azo boyalar başta olmak üzere birçok boya indirgenmeye elverişlidir. Kullanılan indirgen maddeler sodyum ditiyonit, sodyum borhidrür ve demir(II) iyonudur (Reife 1993).

Sodyum ditiyonit, $Na_2S_2O_4$, bazik koşullarda +1,12 V'luk yükseltgenme potansiyeliyle güçlü bir indirgen maddedir (Reife 1993).

1.3.3.3. Elektroliz

Elektrolitik bir banyonun katot bölmesinde indirgenme reaksiyonu ile konsantre boya atıklarının elektrolitik olarak çökeltilmesi mümkündür, fakat bu işlem oldukça uzun zaman almaktadır. Boyalar elektrokimyasal yöntemle çözünmeyen komplekslere dönüştürülür, bu kompleksler suyun yüzeyinde yüzdürülür ve buradan uzaklaştırılır

(Reife 1993). Bu metoda göre atık su, iki demir elektrot arasında sirküle olur. Elektrotlar arasından elektrik akımı geçirilir ve demir yavaşça anottan uzaklaşır. Fe^{2+} ve OH^- iyonları oluşur.

Anot (yükseltgenme): $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

Katot (indirgenme): $2\ H_2O + 2\ e^- \longrightarrow H_2 + 2\ OH^-$

Toplam tepkime: $Fe + 2\ H_2O + \text{elektrik enerjisi} \longrightarrow Fe(OH)_2 + H_2$

Anottan ayrılan Fe^{2+} iyonları ve katotta oluşan OH^- iyonları birleşerek demir(II) hidroksit çökeleğini oluştururlar. Demir(II) hidroksitin aktif yüzeyi bir dizi organik bileşiğin yanı sıra atık sudaki ağır metalleri de adsorplayabilir. Demir(II) hidroksit ve adsorplanan diğer maddeler flokülasyon ve filtrasyonla uzaklaştırılır. Ortama az miktarda anyonik polimer eklenerek prosesin ayırma gücü artırılabilir (Reife 1993).

1.3.3.4. İyon değişimi

İyon değişim işleminde atık su, uygun bir reçineden geçirilir ve sudan uzaklaştırılacak olan maddeler reçine üzerinde tutulur. Bu şekilde suda bulunan kirleticiler uzaklaştırılmış olur (Reife 1993).

İyon değiştirici reçinenin rejenerasyon işleminde reçinenin yüzeyi uygun bir asit ya da baz çözeltisiyle yıkanır. Böylelikle reçinenin rejenerasyon işlemi gerçekleştirilmiş olur. Bu yöntem toksik metal iyonları gibi çözünmüş kirleticilerin giderilmesinde etkili bir yöntem olmasına rağmen, büyük hacimli ve çok bileşenli kirletici içeren sular için uygun bir yöntem değildir (Reife 1993).

1.3.3.5. Oksidasyon

Oksidasyon, atık sulardaki boyaların uzaklaştırılmasında kullanılan kimyasal metotların başında gelmektedir. Oksidasyon reaktifi olarak klor, ozon, hidrojen peroksit, Fenton reaktifi ve potasyum permanganat kullanılabilir (Reife 1993).

Boya içeren atık sulardan renk giderimi konusunda ozonlama tekniğinin kullanımı ile ilgili patentlerin ve makalelerin sayısına bakılırsa bu metodun önemli bir yere sahip olduğu görülür (Matsui vd 1984, Reife 1993). Koagülasyon, flokülasyon, adsorpsiyon, UV ışınlaması, gama ışınlaması ve biyolojik parçalanma gibi metotlarla ozonlama yöntemi kombine edilirse daha etkili ve düşük maliyetli bir boya giderim işlemi elde edilebilir (Reife 1993).

Ozon ile organik maddeler arasındaki reaksiyon ozon konsantrasyonuna bağlı değildir, ancak ozon tarafından bozunan ürünlerin konsantrasyonuna bağlıdır. Ozon degradasyonuyla oluşan serbest radikaller ve iyonlar organik maddelerle tepkime veren başlıca türlerdir (Reife 1993).

Klorlama, azo boya içeren atık sulardaki renk gideriminde ve COD değerini azaltmada kullanılan en uygun ve etkili yöntemdir (Reife 1993).

Klorlama ve ozonlama yöntemlerini karşılaştıran bazı çalışmalarda reaktif ve asidik boyaların her iki yöntemle de kolaylıkla parçalandığı, direkt ve dispers boyaların daha yavaş şekilde reaksiyona girdiği; bazı durumlarda da ozonlamanın daha etkili bir yöntem olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Klorlama, ozonlamadan daha ucuz bir yöntem olmasına rağmen; klorlamanın sonucunda dioksin gibi bazı klorlu bileşiklerin oluşabilmesi ve klorlamanın çevreye verdiği zararlar klorlama yöntemini dezavantajlı kılmaktadır (Reife 1993).

1.4. Fenton Prosesi

Fenton ve benzeri reaksiyonlar organik ve inorganik bileşiklerin peroksitlerle (genellikle H_2O_2 ile), demir iyonları varlığında oksitlenerek aktif oksijen oluşturması esasına dayanmaktadır. 1894 yılında Henry J. Fenton, hidrojen peroksitin demir(II) iyonlarıyla aktifleşerek okside olmuş tartarik asit oluşturabileceğini bildirmiştir (Fenton 1894, Pignatello vd 2006). Daha sonraki yıllarda Fenton ve benzeri reaksiyonlar biyokimya, sentez, doğal su kimyası ve zararlı atık içeren suların muamelesi konularında büyük ilgi görmüştür. Fenton reaksiyonu ile ilgili olarak 1945'ten beri yaklaşık 2500 adet bilimsel makale yayınlanmıştır (Pignatello vd 2006).

1934'te Haber ve Weiss (1934), Fenton reaksiyonu tarafından oluşturulan aktif oksidantın hidroksil radikali ($OH^{\bullet}$) olduğunu önermiştir. Bu radikal, bilinen en güçlü oksidantlardan birisidir ($E^{\circ} = 2.73$ V) (Pignatello vd 2006).

Son yıllarda atık suların arıtılması için bazı kimyasal proseslerde, biyolojik sistemlerde ve doğal çevrede $OH^{\bullet}$ reaksiyonlarının öneminin farkına varılmıştır. Organik ve inorganik bileşiklerin sulu çözeltilerinin $OH^{\bullet}$ ile reaksiyonları için 1700'den fazla hız sabiti değeri belirlenmiştir (Buxton vd 1988, Pignatello vd 2006).

Fenton ve benzeri reaksiyonlar kimyasal atıkların muamelesi için gerekli olan oksitlenmiş türlerin eldesi bakımından pratik ve ekonomik yöntemlerdir. Hidrojen peroksit diğer oksidantlara göre pratik, ucuz ve güvenilirdir. Ayrıca, kolaylıkla su ve oksijene ayrışabildiği için çevresel bir tehdit oluşturmaz. Aynı şekilde demir de nispeten ucuz, güvenilir ve çevreye dosttur. Atık muamelesi için Fenton kimyası uygulamaları üzerine bilimsel makale sayısı her geçen yıl giderek artmaktadır. Detayları düşünüldüğünde Fenton sistemlerinin oldukça karmaşık olduğu görülür. Fenton reaksiyonları diğer ileri oksidasyon yöntemlerine göre daha avantajlıdır (Pignatello vd 2006).

1.4.1. Fenton reaksiyonu kimyası

Fenton reaktifi yaklaşık 117 yıl önce keşfedilmiştir. Ancak sulardan toksik organik maddelerin giderilmesine yönelik bir oksidasyon prosesi olarak kullanımı 1960'lardan sonradır (Huang vd 1993). Fenton prosesinin sularda yer alan bazı zararlı organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında oldukça etkili bir yöntem olduğu bilinmektedir. Fenton prosesi, asidik koşullarda Fe^{2+} iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonu sonucu hidroksil radikalleri oluşturmasına dayalı bir metottur (Kitis vd 1999, Yoon vd 2001).

Fenton prosesinde Fe^{2+} iyonları hidrojen peroksitin degradasyonunu başlatır, katalizler ve sonuçta hidroksil radikalleri oluşturur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir.

$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^{\bullet} + OH^{-}$ (zincir başlatma) (1.1)

$k_1 \approx 70\ M^{-1}\ s^{-1}$ (Rigg vd 1954).

$OH^{\bullet} + Fe^{2+} \longrightarrow OH^{-} + Fe^{3+}$ (zincir sonlandırma) (1.2)

$k_2 = 3.2\times10^{8}\ M^{-1}\ s^{-1}$ (Buxton vd 1988).

Ayrıca oluşan Fe^{3+} iyonları da aşağıda belirtilen reaksiyonlar sonucunda hidrojen peroksiti su ve oksijene ayrıştırır. Reaksiyonlarda Fe^{2+} ve radikaller oluşur. Fe^{3+} ile hidrojen peroksitin reaksiyonu Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır. (Walling ve Goosen 1973, De Laat ve Gallard 1999).

$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightleftarrows Fe\text{–}OOH^{2+} + H^{+}$ (1.3)

$k_3 = 0.001\text{–}0.01\ M^{-1}\ s^{-1}$ (Walling ve Goosen 1973).

$Fe\text{–}OOH^{2+} \longrightarrow HO_2^{\bullet} + Fe^{2+}$ (1.4)

$Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} \longrightarrow Fe^{3+} + HO_2^{-}$ (1.5)

$k_5 = 1.3\times10^{6}\ M^{-1}\ s^{-1}$ (pH = 3) (Bielski vd 1985).

$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \longrightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$ (1.6)

$k_6 = 1.2 \times 10^6\ M^{-1}\ s^{-1}$ (pH = 3) (Bielski vd 1985).

$OH^{\bullet} + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}$ (1.7)

$k_7 = 3.3 \times 10^7\ M^{-1}\ s^{-1}$ (Buxton vd 1988).

Hidroksil radikalleri protonları çıkararak organik maddeleri okside eder ve oldukça reaktif olan organik radikaller üretir (Walling ve Kato 1971, Lin ve Lo 1997).

$RH + OH^{\bullet} \longrightarrow H_2O + R^{\bullet} \longrightarrow$ ileri oksidasyonlar (1.8)

Reaksiyon (1.8)'de oluşan organik serbest radikaller Fe^{3+} tarafından okside edilebilir, Fe^{2+} tarafından indirgenebilir veya dimerizasyona uğrayabilir (Tang ve Tassos 1997):

$R^{\bullet} + Fe^{3+} \longrightarrow R^+ + Fe^{2+}$ (oksidasyon) (1.9)

$R^{\bullet} + Fe^{2+} \longrightarrow R^- + Fe^{3+}$ (indirgenme) (1.10)

$2R^{\bullet} \longrightarrow R\text{–}R$ (dimerizasyon) (1.11)

Demir iyonları, demir hidroksi kompleksleri oluşturmak üzere hidrojen peroksitle tepkimeye girerler.

$(Fe(H_2O)_6)^{3+} + H_2O \rightleftarrows (Fe(H_2O)_5OH)^{2+} + H_3O^+$ (1.12)

$(Fe(H_2O)_5OH)^{2+} + H_2O \rightleftarrows (Fe(H_2O)_4(OH)_2) + H_3O^+$ (1.13)

pH 3 ve 7 arasında oluşan bu kompleksler aşağıdaki komplekslere dönüşür:

$2(Fe(H_2O)_5OH)^{2+} \rightleftarrows (Fe_2(H_2O)_8(OH)_2)^{4+} + 2H_2O$ (1.14)

$(Fe_2(H_2O)_8(OH)_2)^{4+} + H_2O \rightleftarrows (Fe_2(H_2O)_7(OH)_3)^{3+} + H_3O^+$ (1.15)

$(Fe_2(H_2O)_7(OH)_3)^{3+} + (Fe(H_2O)_5OH)^{2+} \rightleftarrows (Fe_3(H_2O)_7(OH)_4)^{5+} + 5H_2O$ (1.16)

Bu kompleksler Fenton reaktifinin koagülasyon yeteneğini açıklamaktadır (Neyens ve Baeyens 2003).

Oksidasyon prosesinde kullanılan H_2O_2 ve demir(II) tuzlarına "**Fenton reaktifleri"** denir.

1.4.1.1. Hidrojen peroksit

Hidrojen peroksit (H_2O_2), standart potansiyeli pH=0 ve pH=14'te sırasıyla 1,80 ve 0,87 mV olan güçlü bir oksitleyicidir (Neyens ve Baeyens 2003). Bu bileşiğin çeşitli organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde oldukça etkili olduğu bilinmektedir. Sülfitler, hipokloritler, nitritler, siyanürler ve klorürler gibi çeşitli kirleticilerin sulardan giderilmesi için de H_2O_2 kullanılmaktadır (Venkatadri ve Peters 1993).

Yalnızca hidrojen peroksit kullanılarak yapılan oksidasyon, makul miktarda hidrojen peroksit kullanılsa bile düşük reaksiyon hızı nedeniyle yüksek klorlu aromatik ve inorganik bileşikler (siyanürler) gibi yüksek konsantrasyondaki bazı ayrışmaya dirençli kirleticiler için yeterli olamamaktadır. Ancak hidrojen peroksit geçiş metal tuzları (Fe(II) tuzları gibi), ozon veya UV ışığı yardımıyla etkinleştirilerek güçlü oksitleme özelliğine sahip hidroksil radikallerini ($OH^{\bullet}$) oluşturabilir (Neyens ve Baeyens 2003).

Hidrojen peroksit ile ozon, demir(II) tuzları ve UV ışını sırasıyla reaksiyon (1.17), (1.18) ve (1.19)'a göre hidroksil radikali oluşturmaktadır:

$$O_3 + H_2O_2 \longrightarrow OH^{\bullet} + O_2 + HO_2^{\bullet} \quad (1.17)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^{\bullet} + OH^{-} \quad (1.18)$$

$$H_2O_2 + (UV) \longrightarrow 2OH^{\bullet} \quad (1.19)$$

1.4.1.2. Demir(II) iyonu

Fenton prosesinde demir iyonları hidrojen peroksitin, hidroksil radikallerine ($OH^{\bullet}$) ayrışmasını başlatır ve katalizler. Fenton prosesini etkileyen başlıca parametrelerden birisi demir(II) iyonu konsantrasyonudur. Başlangıç Fe^{2+}

konsantrasyonunun artmasıyla degradasyon derecesi artmaktadır (Venkatadri ve Peters 1993, Lucas ve Peres 2006).

1.4.2. Fenton prosesine etki eden faktörler

Fenton prosesinin etkinliği ortamın sıcaklığına, pH değerine ve ortamdaki Fe^{2+}, H_2O_2 ve boya konsantrasyonlarına bağlıdır.

Fenton prosesinde çözeltinin sıcaklığı, hidrojen peroksit ile demir iyonları arasında gerçekleşen reaksiyona ve dolayısıyla boya degradasyon kinetiğine etki etmektedir (Bouasla vd 2010). Sun vd (2007), Amido Siyahı 10B azo boyasının Fenton reaktifi ile farklı sıcaklıklardaki degradasyonunu incelemişler ve sıcaklık arttıkça boya degradasyon hızının arttığını belirtmişlerdir (Sun vd 2007). Oranj G boyasının degradasyonu konusunda yapılan bir çalışmada, çözelti sıcaklığı 20 ºC'den 50 ºC'ye çıkarıldığında sudaki boya renk giderim miktarının % 80,2'den % 95,1'e çıktığı ve yüksek sıcaklıkta Fenton prosesiyle daha kısa sürede renk giderimi sağlandığı belirtilmiştir (Sun vd 2009). Malik ve Saha (2003), Mavi 2B ve Kırmızı 12B direkt boyalarının Fenton prosesiyle degradasyonunu incelemişler ve sıcaklığın 20 ºC'den 40 ºC'ye çıkarılmasıyla boya degradasyonunda büyük bir artış olduğunu, ancak sıcaklığın 50 ºC'ye çıkarılması durumunda degradasyon miktarında önemli bir değişikliğin olmadığını belirtmişlerdir. Yüksek sıcaklıklarda hidrojen peroksitin su ve oksijene ayrışacağı ve Fenton prosesiyle boya degradasyonunda en uygun sıcaklık aralığının 30-40 ºC olduğunu rapor edilmiştir (Malik ve Saha 2003).

Fenton oksidasyon prosesinde Fe^{2+} konsantrasyonunu ve hidroksil radikali oluşum hızını kontrol eden pH parametresi oldukça önemli bir parametredir. Hameed ve Lee (2009), sulu çözeltide Malahit Yeşili boyasının Fenton prosesiyle degradasyonunu incelemişlerdir. Renk giderme miktarının çözelti pH'ının 2,5'ten 3,4'e çıkarılmasıyla arttığını, pH'ın 3,4'ten 4,0'a çıkarılmasıyla azaldığını ve bunun sonucunda Fenton prosesiyle renk giderimi için en uygun pH'ın 3,4 olduğunu belirtmişlerdir (Hameed ve Lee 2009). Sun vd (2007), Amido Siyahı 10B azo boyasının Fenton prosesiyle degradasyonunda en uygun pH'ın 3,00-4,00 aralığında olduğunu, pH<3 olduğunda,

hidrojen peroksitin bir proton almasıyla oksonyum iyonunu ($H_3O_2^+$) veya hidrojen peroksitle daha yavaş tepkime veren $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ve $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ komplekslerini oluşturabildiğini ve ayrıca pH>4 olduğunda, oksidasyon etkinliğinin hızla azaldığını belirtmişlerdir (Sun vd 2007).

Fenton oksidasyon prosesine etki eden diğer bir faktör de reaktiflerin (Fe^{2+} ve H_2O_2) başlangıç konsantrasyonlarıdır. Fenton reaksiyonunda hidroksil radikali oluşumunu doğrudan etkileyen optimum $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ oranını belirlemek gerekir. Henüz literatürde bu oranla ilgili kesin bir değer verilmemekle birlikte 1:1 ile 400:1 aralığı önerilmektedir (Souza vd 2006, Sun vd 2009). Çözeltideki demir iyonu ve hidrojen peroksit konsantrasyonunun artmasıyla boyanın degradasyonu hızla artmaktadır. Ancak belli bir konsantrasyonun üzerinde Fe^{2+}, hidroksil radikalleriyle tepkimeye girerek Fe^{3+} oluşturmaktadır. Ayrıca hidrojen peroksit de hidroksil radikalleriyle tepkimeye girerek, hidroksilden daha az reaktif olan hidroperoksil radikali ($HO_2^{\bullet}$) oluşturabilmektedir (Sun vd 2007)

Fenton prosesine çözeltideki boya konsantrasyonu miktarı da etki etmektedir. Başlangıç boya konsantrasyon miktarının artması ortamdaki boya molekülleri sayısını artırmaktadır. H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonları sabit tutulduğunda ortamdaki hidroksil radikali sayısı değişmemektedir ve buna bağlı olarak boya degradasyon hızı ve renk giderim miktarı azalmaktadır (Malik ve Saha 2003, Lucas ve Peres 2006, Sun vd 2007, Bouasla vd 2010).

1.5. Çalışmanın Amacı

Çalışmanın amacı, azo grubu asidik boyalardan Asit Oranj 8'i, Asit Kırmızısı 44'ü, Asit Kırmızısı 66'yı ve Direkt Mavisi 71'i içeren sulu çözeltilerden bu boyaların degradasyon yoluyla uzaklaştırılması işleminde Fenton prosesinin etkinliğini test etmek ve başlangıç H_2O_2 ve $FeSO_4$ konsantrasyonları ile çözelti pH değeri, başlangıç boya konsantrasyonu ve çözelti sıcaklığı parametrelerinin prosese olan etkisini inceleyerek optimum operasyon koşullarını saptamaktır.

2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI

Behnajady vd (2007), sulu çözeltiden C.I. Asit Sarısı 23 (AY23) azo boyasının Fenton prosesiyle renk giderimini araştırmışlardır. Yapılan bu çalışmada Asit Sarısı 23 boyasının renginin giderilmesinde en uygun pH değeri 3 olarak bulunmuştur. Sonuçlara göre 13.95 mg/L Fe^{2+}, 500 mg/L H_2O_2 ve 40 mg/L AY23 kullanıldığında 60 dakika sonunda renk giderim miktarı % 98 olmaktadır. Bu prosesin etkinliğinin demir iyonları ve hidrojen peroksit konsantrasyonu ile ortam pH'ına büyük oranda bağlı olduğu sonucuna varılmıştır (Behnajady vd 2007). Hameed ve Lee (2009), Malahit Yeşili (MG) boyasının sudan uzaklaştırılmasında Fenton prosesinin etkinliğini incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmada MG boyasının degradasyonu üzerine pH, sıcaklık, H_2O_2 konsantrasyonu, Fe^{2+} konsantrasyonu ve boya konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. En iyi degradasyonun gerçekleştiği pH'ın 3,40, sıcaklığın 30 $^{\circ}C$, başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun 0,50 mM, başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunun 0,10 mM ve başlangıç MG konsantrasyonunun 20 mg/L olduğu sonucuna varılmıştır. Bu koşullarda 60 dakika sonunda % 99,25 miktarında renk giderimi sağlanmıştır (Hameed ve Lee 2009). Bouasla vd (2010), Metil Viyole (MV) boyası içeren sulu çözeltiden boyanın degradasyon yoluyla uzaklaştırılması işleminde Fenton prosesinin etkinliğini çalışmışlardır. Ayrıca pH, H_2O_2 konsantrasyonu, Fe^{2+} konsantrasyonu, MV konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerinin oksidasyon reaksiyonu üzerine etkilerini araştırmışlardır. Sonuçlara göre pH'ın 3,0, sıcaklığın 30 $^{\circ}C$ olduğu koşullarda 2,1 mM H_2O_2, 0,06 mM Fe^{2+} ve 0,06 mM MV kullanıldığında 60 dakika sonunda % 97,6 miktarında renk giderimi elde edilmiştir. Fenton prosesiyle MV degradasyonunun, düşük Fe^{2+} ve H_2O_2 konsantrasyonlarında daha etkili olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada ayrıca demir iyonu türünün (Fe^{2+}/H_2O_2 ve Fe^{3+}/H_2O_2) etkisi de incelenmiş ve MV boyasının renk giderim hızının Fe^{2+}/H_2O_2 sistemi kullanıldığında daha hızlı gerçekleştiği sonucuna varılmıştır (Bouasla vd 2010).

Alnuaimi vd (2007), Nötral Kırmızısı boyasının degradasyonu için iki farklı ileri oksidasyon prosesini (UV/H_2O_2 ve Fe^{2+}/H_2O_2) ve farklı anyonların (NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-} ve Cl^-) bu iki proses üzerindeki etkisini karşılaştırmışlardır. Cl^- ve PO_4^{3-} iyonlarının Fenton prosesinde, NO_3^- iyonunun ise fotolitik proseste bozunma hızını daha fazla

azalttığı gözlenmiştir. Nötral Kırmızısı boyasının renginin giderilmesinde Fenton prosesinin foto-oksidasyona göre daha etkili olduğu bulunmuştur (Alnuaimi vd 2007). Lucas ve Peres (2006) tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada da Reaktif Siyahı 5 (RB5) boyasının Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) ve foto-Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}/UV) prosesleri ile renk giderimi ve renk gideriminde etkili olan parametreler araştırılmıştır. RB5 boyasının renginin giderilmesinde, Fenton ve foto-Fenton reaksiyonları üzerinde pH, H_2O_2 konsantrasyonu, Fe^{2+} konsantrasyonu ve boya konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin etkisi çalışılmıştır. RB5'in renginin giderilmesinde her iki proses için optimum hidrojen peroksit konsantrasyonunun boya konsantrasyonuna oranı, $[H_2O_2]_0/[RB5]_0$=4,9:1, optimum reaktif oranı, $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$=9,6:1 ve optimum pH değeri 3,0 olarak bulunmuştur. RB5 boyasının 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda Fenton prosesiyle % 97,5'lik ve foto-Fenton prosesiyle % 98,1'lik bir renk giderim miktarı gösterdiği saptanmıştır (Lucas ve Peres 2006).

Kurbus vd (2003), altı farklı kimyasal yapıdaki vinil sülfon reaktif boyalarını kullanarak, üç farklı ileri oksidasyon prosesinin (H_2O_2/UV, H_2O_2/O_3 ve H_2O_2/Fe^{2+}) sulu çözeltiden boyaların renk giderimi üzerindeki etkinliğini karşılaştırmışlardır. Bu üç yöntem kullanılarak altı boyanın 20 ile 120 dakika arasında değişen sürelerde renk giderimi takip edilmiştir. Yapılan bu çalışmada, Fenton prosesinin diğer yöntemlerden daha kısa sürede renk giderimi sağladığı ve daha düşük maliyetli olduğu sonucuna varılmıştır (Kurbus vd 2003). Xu vd (2004), Vat Mavisi BO boyasının degradasyonunda çeşitli Fenton proseslerinin (H_2O_2/UV, H_2O_2/Fe^{2+} ve H_2O_2/Fe^{2+}/UV) etkinliğini ve dört farklı metal iyonunun (Fe^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+} ve Ag^{+}) katalitik etkinliğini karşılaştırmışlar, Vat Mavisi BO boyasının H_2O_2/Fe^{2+}/UV prosesi ile degradasyonunun diğer iki prosesten çok daha güçlü olduğu sonucuna varmışlar ve bu durumun demir iyonları ile UV ışığının sinerjik etkisinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Ayrıca, hem karanlıkta hem de UV ışığı altında metal iyonlarının katalitik etkinliğinin $Fe^{2+}>Cu^{2+}>Mn^{2+}>Ag^{+}$ sırasında azaldığı görülmüştür (Xu vd 2004).

Ashraf vd (2006) Metil Kırmızısı azo boyasının Fenton prosesiyle degradasyonunu ve çesitli tuz (NaCl, $NaIO_3$, $CaCl_2$, $CuSO_4$, Na_2SO_4, $CrK(SO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Mg(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2$) çözeltilerinin boya degradasyonu üzerine etkisini

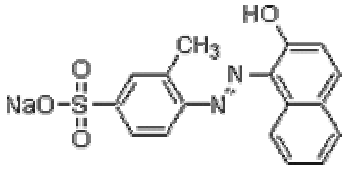
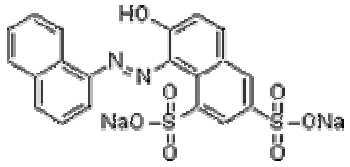
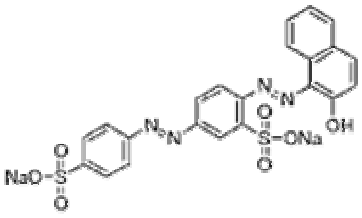
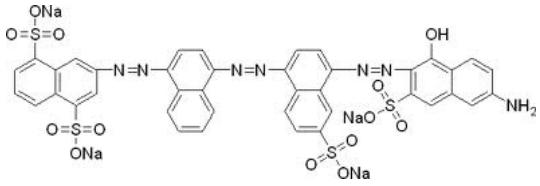
araştırmışlardır. Yapılan bu çalışmada bazı tuzların boya degradasyonunu arttırdığı, bazılarının ise boya degradasyonunu azalttığı görülmüştür. $Ca_3(PO_4)_2$ tuzu varlığında maksimum miktarda degradasyon gözlenirken, $NaIO_3$ tuzu varlığında oldukça düşük miktarda degradasyon gözlenmiştir. Ashraf vd (2006) tarafından boya degradasyonunda $NaIO_3$ tuzunun degradasyonu azaltmasının nedeni, iyodat iyonlarının hidrojen peroksitle ya da doğrudan hidroksil radikalleriyle reaksiyon vermiş olabileceği şeklinde açıklanmıştır (Ashraf vd 2006). Malik ve Saha (2003), Fenton prosesiyle Direkt Mavisi 54 ve Direkt Kırmızısı 31 azo boyalarının degradasyonunda tuzların etkisini çalışmışlar ve SO_4^{2-} iyonunun boya degradasyonunda etkili olmadığını, ancak Cl^- iyonlarının boya degradasyonunu azalttığını belirtmişlerdir (Malik ve Saha 2003). Khataee vd (2009), C.I. Asit Mavisi 9 azo boyası içeren sulu çözeltinin renginin giderilmesinde çeşitli ileri oksidasyon proseslerinin ve elektrokimyasal metotların (UV/nano-TiO_2, Fenton, Fenton-benzeri, elektro-Fenton ve elektrokoagülasyon) etkinliğini karşılaştırmışlar ve renk giderim etkinliğinin Fenton > elektrokoagülasyon > UV/nano-TiO_2 > Fenton-benzeri > elektro-Fenton şeklinde olduğu sonucuna varmışlardır (Khataee vd 2009).

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

Çalışmada Asit Oranj 8, Asit Kırmızısı 44, Asit Kırmızısı 66 ve Direkt Mavisi 71 azo boyaları kullanılmıştır. Bu boyaların adları, kısaltmaları, mol kütleleri ve kimyasal yapıları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Fenton prosesinin gerçekleştirilmesinde demir (II) sülfat ($FeSO_4.7H_2O$) ve hidrojen peroksit (% 35 (a/h)) kullanılmıştır. Çözeltilerin pH ayarlamaları sülfürik asit (H_2SO_4) ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan kimyasal maddelerin tümü Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışılan Boyaların adları, kısaltmaları, mol kütleleri ve kimyasal yapıları

Boya adı	Kısaltma	Mol kütlesi (g/mol)	Kimyasal yapı
Asit Oranj 8	AO8	364,35	
Asit Kırmızısı 44	AR44	502,43	
Asit Kırmızısı 66	AR66	556,48	
Direkt Mavisi 71	DB71	1029,88	

Spektrofotometrik metot ile boya konsantrasyonlarının belirlenmesi için Varian marka Cary 5000 model UV-Vis-NIR spektrofotometresi kullanılmıştır. Çalışmalarda reaksiyon kabı olarak etrafından su sirkülasyonuna izin veren çift cidarlı cam bir kap kullanılmıştır. Reaksiyon kabının sıcaklığının sabit tutulması işlemi termostatlı su banyosu (PolyScience 9100) ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabındaki çözeltinin karıştırılması manyetik karıştırıcı ile sağlanmıştır. Reaksiyonun gerçekleştiği çözeltinin, spektrofotometre cihazı içinde bulunan küvete aktarılmasını sağlamak amacıyla değişken akış hızına sahip Masterflex marka peristaltik pompa kullanılmıştır. Tartımlar 0,1 mg hassasiyete sahip Scaltec marka SPB31 model hassas terazide gerçekleştirilmiştir. pH ölçümleri Jenway-3040 Ion Analyser'a bağlı kombine cam elektrot ile yapılmıştır. Tüm deneysel çalışmalarda deiyonize su kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Boyaların kalibrasyonu

Çalışmanın ilk aşamasında her bir boya için faklı konsantrasyonlarda bir seri boya çözeltisi hazırlanmıştır. Bu boya çözeltilerinin UV-Vis-NIR spektrofotometre cihazı ile 15 ºC, 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC sıcaklıkta, 200-800 nm dalga boyu aralığında absorpsiyon spektrumları elde edilmiştir. Her bir boyanın maksimum absorbansa sahip olduğu dalga boyu değerleri belirlenmiştir. Daha sonra her bir boya için 15 ºC, 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC sıcaklıklarda, maksimum absorplamanın olduğu dalga boyundaki (λ_{maks}) absorbans değerlerine karşı konsantrasyon grafikleri çizilerek kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir. Lambert-Beer eşitliği (Eşitlik (3.1)) kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiklerinin eğiminden her bir boyanın 15 ºC, 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC'deki molar absorptivite (ε) değerleri hesaplanmıştır. Çalışmada 1 cm'lik ışık yoluna sahip kuartz UV küvetleri kullanılmıştır.

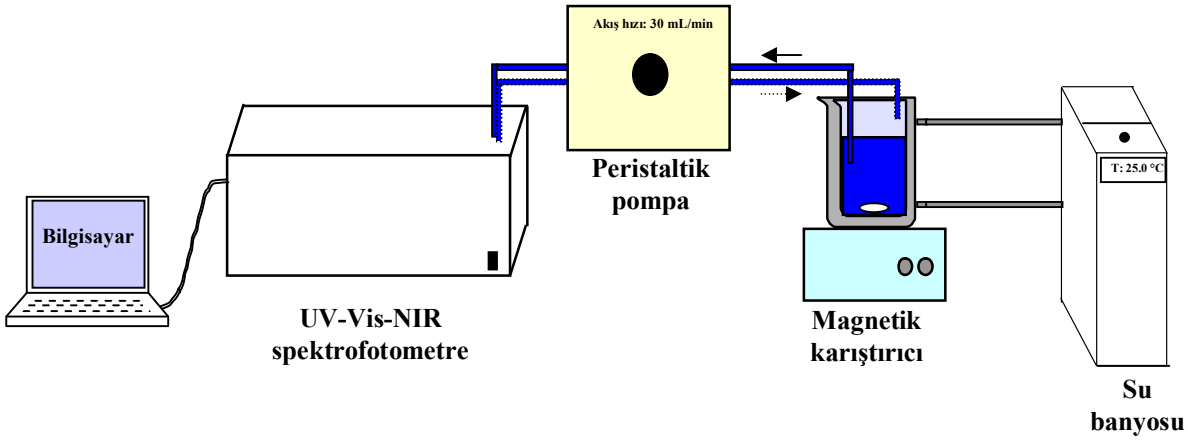
Lambert-Beer eşitliği;

$$A=I.\varepsilon.C \qquad (3.1)$$

şeklindedir (Skoog vd 1998). Buradaki A absorbansı, I ışık yolunu (cm), ε molar absorptiviteyi ($M^{-1}.cm^{-1}$) ve C çözeltideki boya konsantrasyonunu göstermektedir.

3.2.2. Boya degradasyonunun incelenmesi

Fenton prosesiyle boya degradasyonunu on-line olarak takip edilebilmek için Şekil 3.1'de gösterilen düzenek kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Fenton prosesiyle boya degradasyonunun on-line olarak takibi için kullanılan deneysel düzenek

Termostatlı su banyosu ile sıcaklığı kontrol edilebilen 250 mL'lik çift cidarlı bir kabın içerisine belirli konsantrasyona sahip 200 mL boya çözeltisi ilave edilmiş, çözeltinin sıcaklığı çalışılmak istenen sıcaklığa geldikten sonra üzerine istenilen konsantrasyonda Fe^{2+} çözeltisi eklenmiş ve çözeltinin pH değeri H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak istenilen değere ayarlanmıştır. Magnetik karıştırıcı ile çözeltinin sürekli olarak karıştırılması sağlanmıştır. Peristaltik pompa ile çift cidarlı kap içerisindeki boya çözeltisinin sıcaklık kontrollü UV-Vis-NIR spektrofotometre içerisindeki 1 cm'lik ışık yoluna sahip kuartz UV küvetine transferi gerçekleştirilmiş ve bu sayede çift cidarlı kap ile UV küveti arasında sürekli olarak boya çözeltisinin sirkülasyonu sağlanmıştır. Tüm deneysel çalışmalarda peristaltik pompanın akış hızı 30 mL/dak olarak sabit tutulmuştur. Daha sonra H_2O_2 çözeltisinin ilavesiyle Fenton reaksiyonu başlayacağı için, çift cidarlı kaptaki çözeltilerin üzerine istenilen konsantrasyona sahip olacak miktarda derişik hidrojen peroksit çözeltisi ilave edilir edilmez UV-Vis-NIR

spektrofotometre cihazını kontrol eden bilgisayardaki taramalı kinetik programı çalıştırılmıştır. Kinetik programı kullanılarak boya çözeltisinin ilk 40 dakika süresince 1'er dakika aralıklarla, sonraki 30 dakika süresince 2'şer dakika aralıklarla ve ardından 180. dakikaya kadar 4'er dakika aralıklarla absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Sonuçların güvenilirliği açısından tüm ölçümler iki kez tekrarlanmıştır. Boya renk giderim miktarının zamanla değişimini belirlemek için spektrumun görünür bölgesindeki maksimum absorplamanın olduğu dalga boyuna karşılık gelen absorbans değerlerindeki azalma takip edilmiştir. Lambert-Beer eşitliğinden (Eşitlik (3.1)) yararlanılarak yukarıda belirtilen zaman aralıklarında, çözeltide kalan boya konsantrasyon değerleri belirlenmiş ve elde edilen konsantrasyon değerlerine karşı zaman grafiği çizilmiştir.

Ardından Eşitlik (3.2) ile boya renk giderim yüzdesi hesaplanarak sulu çözeltideki boya renk gideriminin zamanla değişimi incelenmiş ve optimum parametre değerleri belirlenmiştir. Sulu çözeltideki boya renk giderim yüzdesi;

$$\text{Boya renk giderimi (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \text{ x } 100 \qquad (3.2)$$

eşitliği ile hesaplanmıştır. Buradaki C_0 boya çözeltisinin başlangıç konsantrasyonunu (M) ve C_t boya çözeltisinin t zaman sonundaki konsantrasyonunu (M) göstermektedir.

Boya degradasyonuna etki eden faktörlerden birisi olan çözeltideki başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun etkisini belirlemek için gerçekleştirilen deneylerde çözeltideki Fe^{2+} konsantrasyonu ($2{,}50 \times 10^{-5}$ M), boya konsantrasyonu ($2{,}94 \times 10^{-5}$ M), pH değeri (3,5) ve sıcaklık değeri (25 °C) sabit tutulurken, H_2O_2 konsantrasyon değerleri $1{,}0 \times 10^{-5}$ M – $2{,}0 \times 10^{-2}$ M aralığında değiştirilmiştir.

Daha sonra çözeltideki başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunun boya degradasyonu üzerinde etkisini araştırmak amacıyla çözelti karışımı içerisindeki boya konsantrasyonu $2{,}94 \times 10^{-5}$ M olan çözeltinin pH'ı 3,5'e ve sıcaklığı 25 ºC'ye ayarlanmıştır. Boya çözeltisine, AO8 boyası için çözelti içerisindeki konsantrasyonu $5{,}0 \times 10^{-6}$ - $2{,}5 \times 10^{-5}$ M

aralığında; AR44, AR66 ve DB71 boyaları için de $2,5x10^{-6}$ - $2,5x10^{-5}$ M aralığında değişen konsantrasyonlarda Fe^{2+} çözeltisi ilave edilmiştir. Fe^{2+} konsantrasyonu etkisi deneylerinde tüm çözeltilerdeki H_2O_2 konsantrasyonu bir önceki aşamada belirlenen optimum H_2O_2 konsantrasyonunda sabit tutulmuştur.

Çözelti pH değerinin boya degradasyonu üzerinde etkisini belirlemek amacıyla karışım içerisindeki boya konsantrasyonu $2,94x10^{-5}$ M'a, çözelti sıcaklığı 25 ºC'ye ve çözelti pH'ı da sırasıyla 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 5,0 ve 5,8'e ayarlanmıştır. Bir önceki aşamada elde edilen optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu ve Fe^{2+} konsantrasyonu değerleri kullanılarak Fenton prosesiyle boya degradasyonunda çözelti pH değerinin etkisi belirlenmiştir.

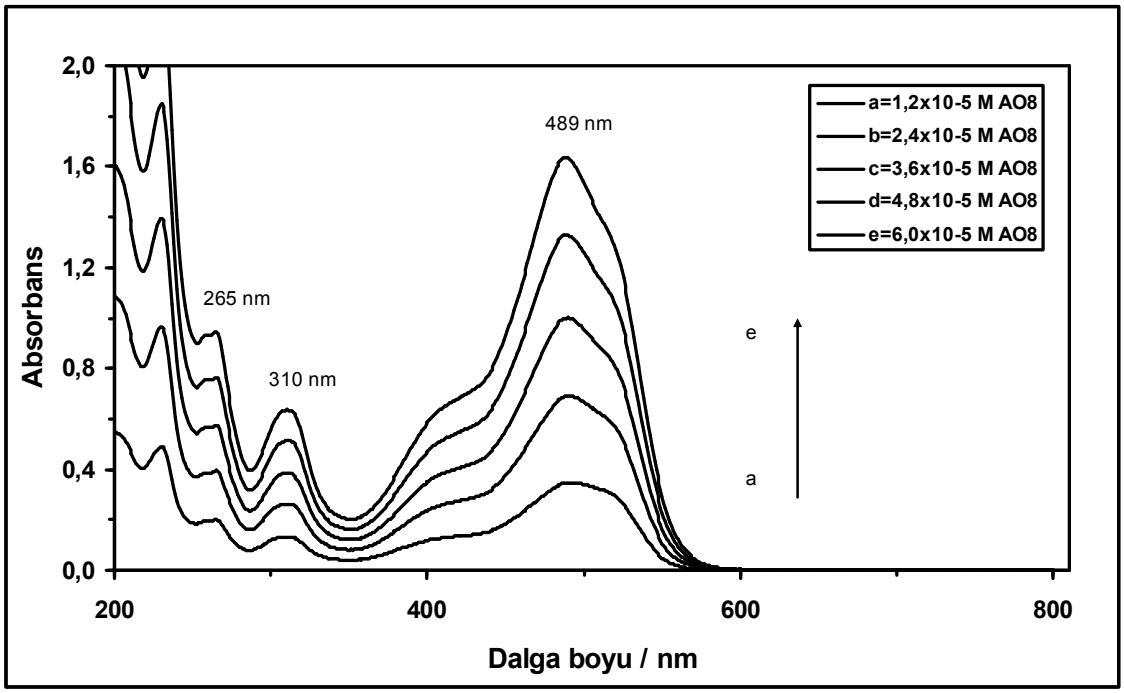
Boya konsantrasyonunun boya degradasyonu üzerinde etkisini araştırmak amacıyla çözelti sıcaklığı 25 ºC olan boya çözeltisine, AO8, AR44 ve AR66 boyaları için çözelti içerisindeki konsantrasyonu $7,5x10^{-6}$ - $4,5x10^{-5}$ M aralığında; DB71 boyası için de $1,25x10^{-5}$ - $2,94x10^{-5}$ M aralığında olacak şekilde değişen konsantrasyonlarda boya çözeltileri ilave edilmiştir. Bir önceki aşamada belirlenen optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu, Fe^{2+} konsantrasyonu ve pH değerlerine sahip çözeltilerde boya konsantrasyonu etkisi incelenmiştir.

Boya degradasyonu üzerinde sıcaklık etkisini incelemek amacıyla sırasıyla 15 ºC, 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC sıcaklıklarda çalışılmıştır. Daha önceki deneylerde belirlenen optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonuna, optimum Fe^{2+} konsantrasyonuna ve optimum pH değerine ve sabit boya konsantrasyonuna sahip azo boya içeren sulu çözeltiler kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

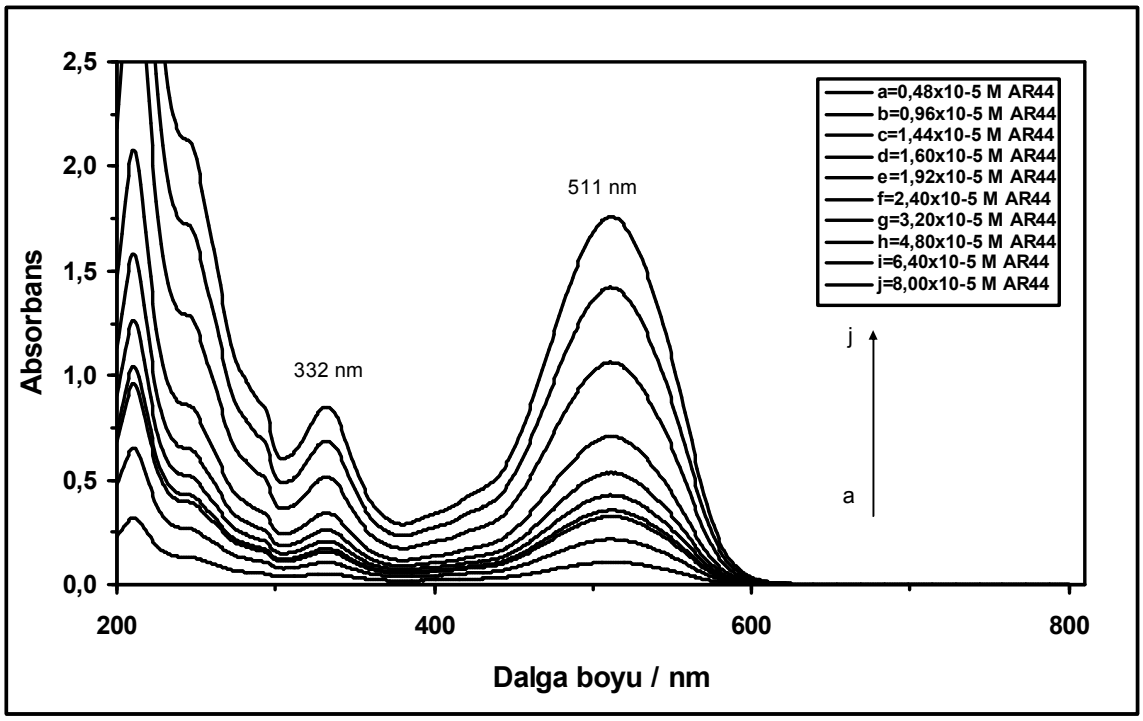
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Boyaların Kalibrasyonu

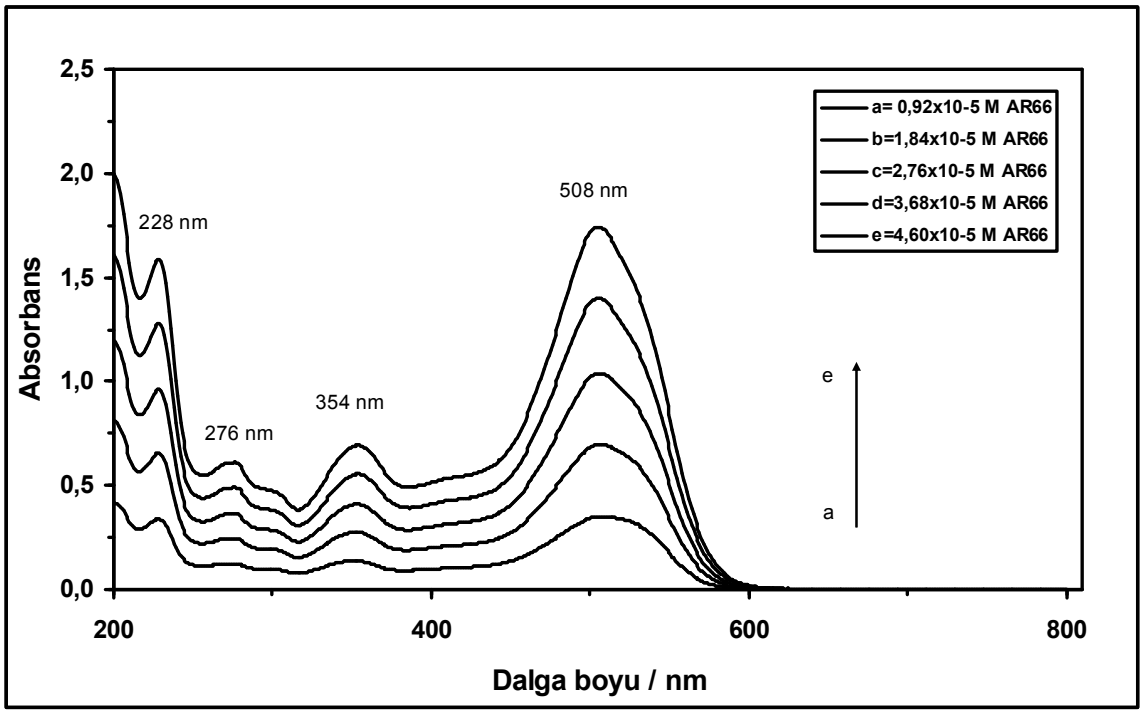
Çalışmada kullanılan AO8, AR44, AR66 ve DB71 boyaları için belirli konsantrasyonlarda boya çözeltileri hazırlanarak, UV-Vis-NIR spektrofotometre cihazı ile 15 ºC, 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC sıcaklıkta, 200-800 nm dalga boyu aralığında absorpsiyon spektrumları elde edilmiştir. 25 ºC'de elde edilen absorpsiyon spektrumları AO8 için Şekil 4.1'de, AR44 için Şekil 4.2'de, AR66 için Şekil 4.3'te ve DB71 için Şekil 4.4'te verilmektedir.



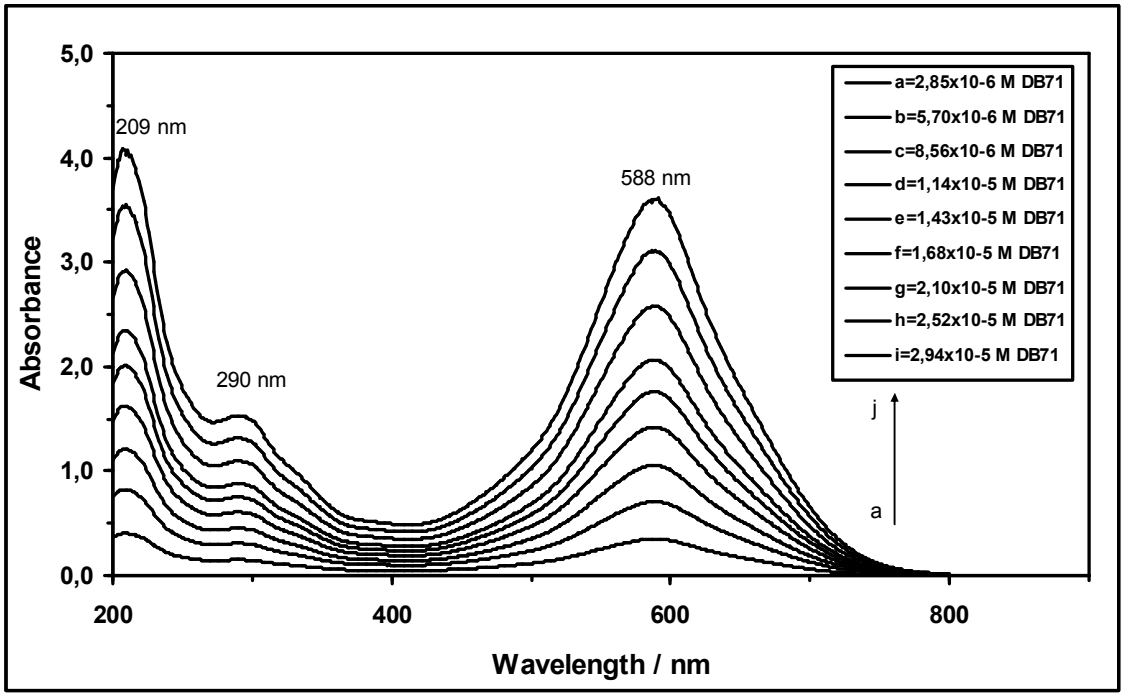
Şekil 4.1. 25 ºC'de AO8 boyasının absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.2. 25 ºC'de AR44 boyasının absorpsiyon spektrumları

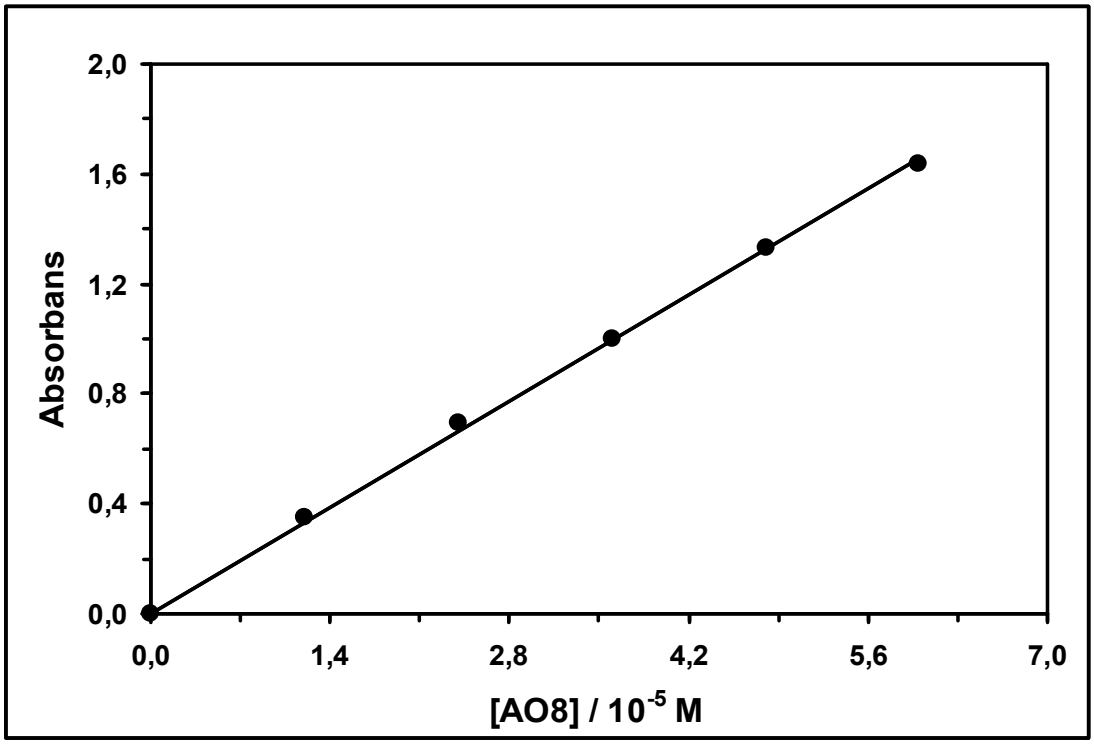


Şekil 4.3. 25 ºC'de AR66 boyasının absorpsiyon spektrumları

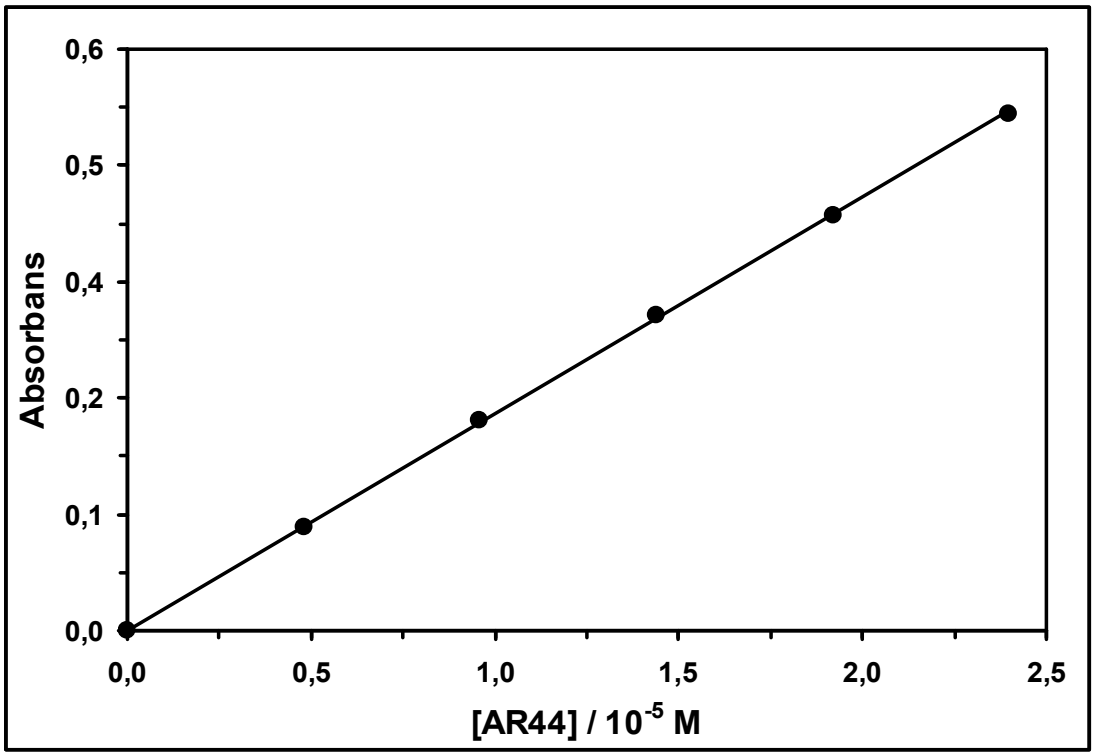


Şekil 4.4. 25 ºC'de DB71 boyasının absorpsiyon spektrumları

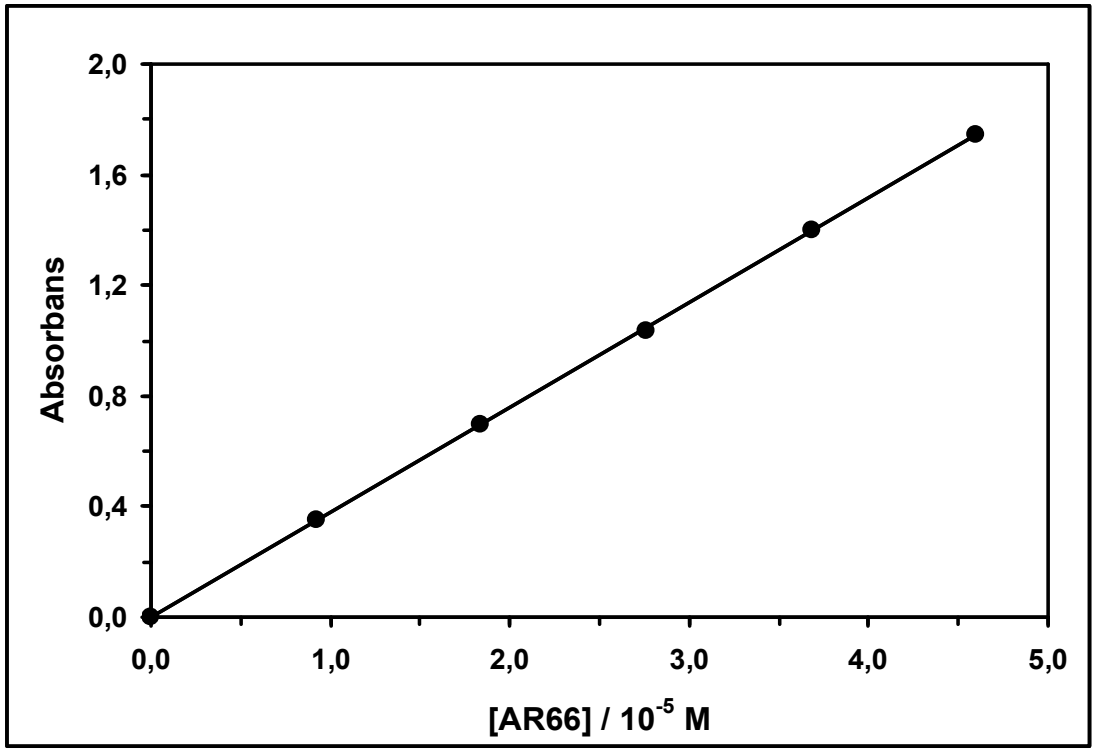
Çalışmanın ikinci aşamasında, her bir boya için 15 ºC, 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC sıcaklıklarda λ_{maks} değerlerinde ölçülen absorbans değerlerine karşı konsantrasyon grafikleri çizilmiştir. 25 ºC'de AO8 için çizilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.5'te, AR44 için çizilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.6'da, AR66 için çizilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.7'de ve DB71 için çizilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.8'de verilmektedir.



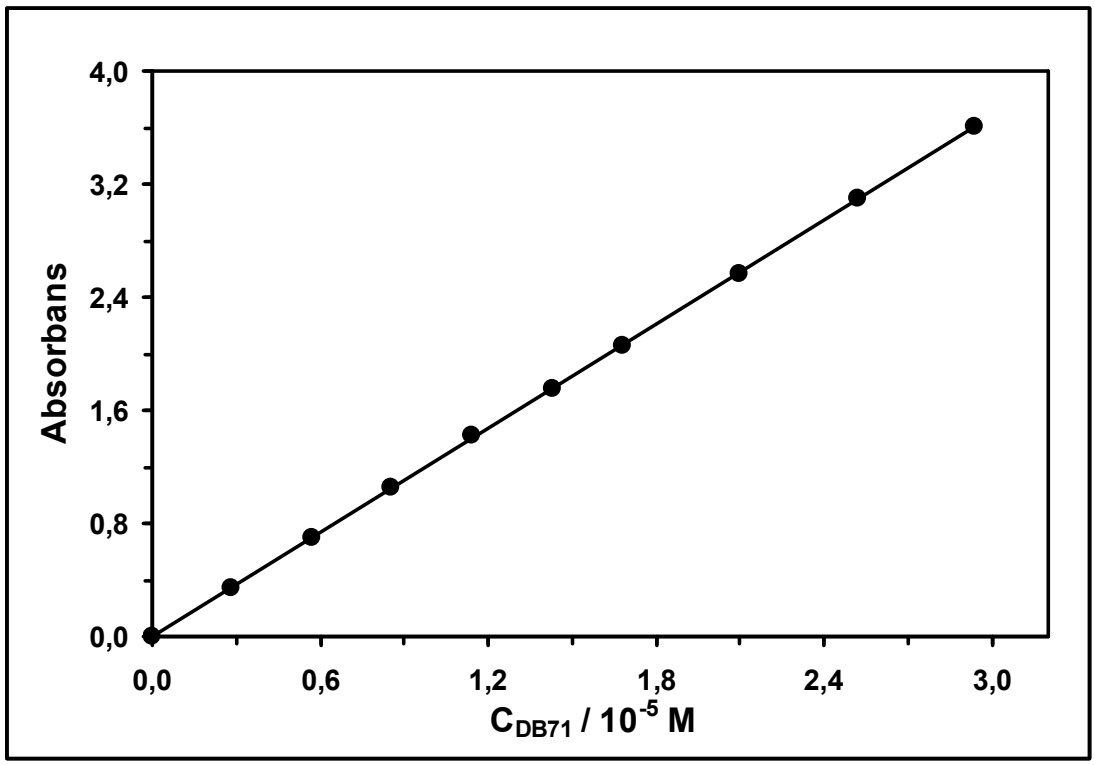
Şekil 4.5. 25 ºC'de AO8 boyasının kalibrasyonu için 489 nm dalga boyunda ölçülmüş olan absorbans değerlerine karşı konsantrasyon grafiği



Şekil 4.6. 25 ºC'de AR44 boyasının kalibrasyonu için 511 nm dalga boyunda ölçülmüş olan absorbans değerlerine karşı konsantrasyon grafiği



Şekil 4.7. 25 ºC'de AR66 boyasının kalibrasyonu için 508 nm dalga boyunda ölçülmüş olan absorbans değerlerine karşı konsantrasyon grafiği



Şekil 4.8. 25 ºC'de DB71 boyasının kalibrasyonu için 588 nm dalga boyunda ölçülmüş olan absorbans değerlerine karşı konsantrasyon grafiği

Absorbansa karşı konsantrasyon grafiklerindeki verilerin lineer regresyon analiziyle işlenmesi sonucunda kalibrasyon grafiklerinin eğimlerinden her bir boyaya ait 15 ºC, 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC'deki molar absorptivite değerleri hesaplanmış ve elde edilen bu değerler ile regresyon katsayıları AO8, AR44, AR66 ve DB71 boyaları için sırasıyla Çizelge 4.1, Çizelge 4.2, Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'te verilmektedir.

Çizelge 4.1. AO8 boyasına ait farklı sıcaklıklardaki molar absorptivite değerleri ve regresyon katsayıları

λ_{maks} (nm)	Sıcaklık (ºC)	Molar absorptivite, ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	Regresyon katsayısı, r
489	15	27250	0,9989
489	25	27610	0,9991
489	35	27910	0,9994
489	45	28070	0,9996

Çizelge 4.2. AR44 boyasına ait farklı sıcaklıklardaki molar absorptivite değerleri ve regresyon katsayıları

λ_{maks} (nm)	Sıcaklık (ºC)	Molar absorptivite, ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	Regresyon katsayısı, r
511	15	22440	0,9999
511	25	22330	0,9999
511	35	22090	0,9999
511	45	21810	0,9990

Çizelge 4.3. AR66 boyasına ait farklı sıcaklıklardaki molar absorptivite değerleri ve regresyon katsayıları

λ_{maks} (nm)	Sıcaklık (ºC)	Molar absorptivite, ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	Regresyon katsayısı, r
508	15	38060	1,000
508	25	37880	1,000
508	35	37600	1,000
508	45	37300	1,000

Çizelge 4.4. DB71 boyasına ait farklı sıcaklıklardaki molar absorptivite değerleri ve regresyon katsayıları

λ_{maks} (nm)	Sıcaklık (ºC)	Molar absorptivite, ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	Regresyon katsayısı, r
588	15	124300	0,9992
588	25	122700	1,000
588	35	121700	1,000
588	45	121600	0,9994

Çizelgeler 4.1 - 4.4 incelendiğinde, AO8 boyasının molar absorptivite değeri sıcaklıkla birlikte az miktarda artarken; AR44, AR66 ve DB71 boyalarının molar absorptivite değerleri ise sıcaklık artışıyla az miktarda azalmaktadır. Elde edilen regresyon katsayısı (r) değerleri oldukça yüksektir (r>0,999).

4.2. Fenton Prosesiyle Boyaların Degradasyonu

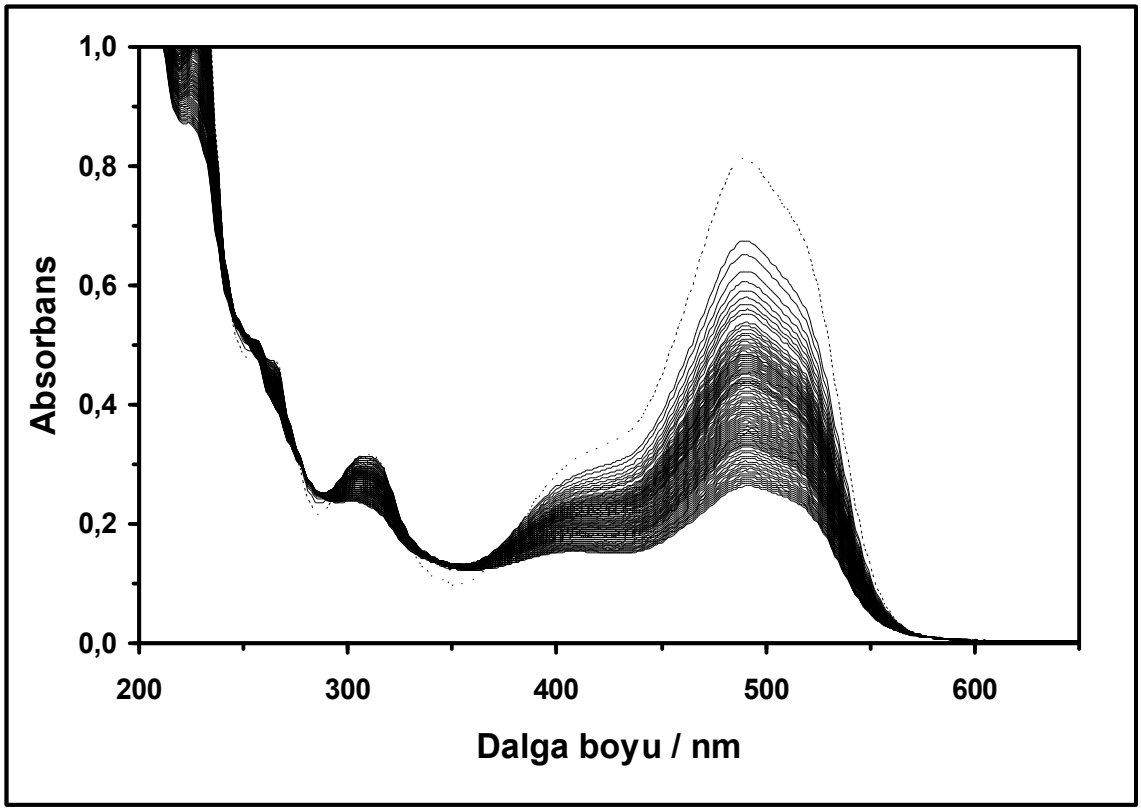
Endüstriyel atık su saflaştırma proseslerinde prosesin etkinliği ve maliyeti oldukça önem taşıdığından prosese etki eden parametrelerin saptanması ve optimum operasyon koşullarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu nedenle Fenton prosesiyle boyaların degradasyonu çalışmalarında prosese etki eden çeşitli parametrelerin etkileri incelenmiş ve her bir boya çözeltisi için optimum operasyon koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışılan parametreler arasında çözeltideki başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu etkisi, başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu etkisi, çözelti pH'ı etkisi, çözeltideki başlangıç boya konsantrasyonu etkisi ve çözelti sıcaklığı etkisi yer almaktadır.

4.2.1. Fenton prosesiyle AO8 boyasının degradasyonu

4.2.1.1. AO8 degradasyonu üzerinde başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu etkisi

AO8 degradasyonuna H_2O_2 etkisini incelemek amacıyla çözeltideki başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu ($2,5x10^{-5}$ M), başlangıç boya konsantrasyonu ($2,94x10^{-5}$ M), çözelti pH'ı (3,5) ve sıcaklığı (25 ºC) sabit tutularak, çözelti ortamında $5,0x10^{-5}$ M ile $2,0x10^{-2}$ M aralığında H_2O_2 olacak şekilde H_2O_2 eklenmiş ve 180 dakika süresince boya

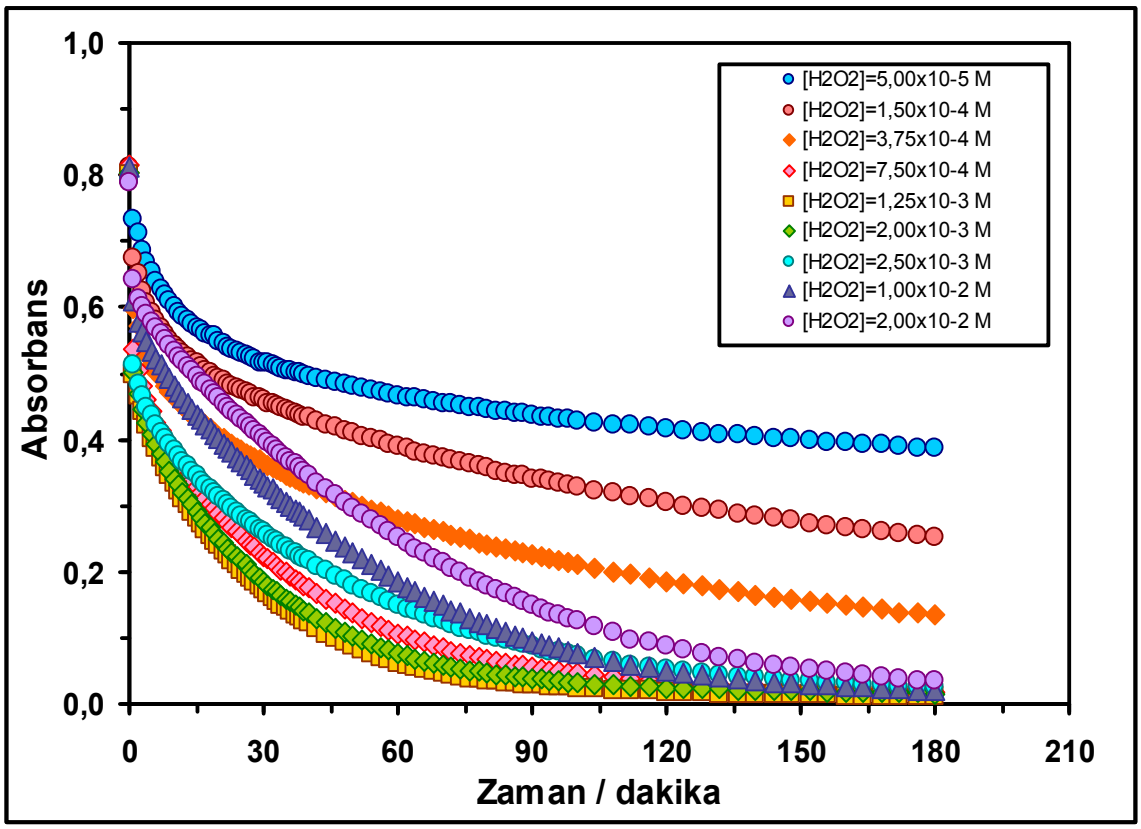
degradasyonu takip edilmiştir. $1,5x10^{-4}$ M H_2O_2 varlığında elde edilen AO8 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişim grafiği Şekil 4.9'da gösterilmektedir.



Şekil 4.9. $1,5x10^{-4}$ M başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda, AO8 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0= 2,94x10^{-5}$ M, $[Fe^{2+}]_0= 2,5x10^{-5}$ M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

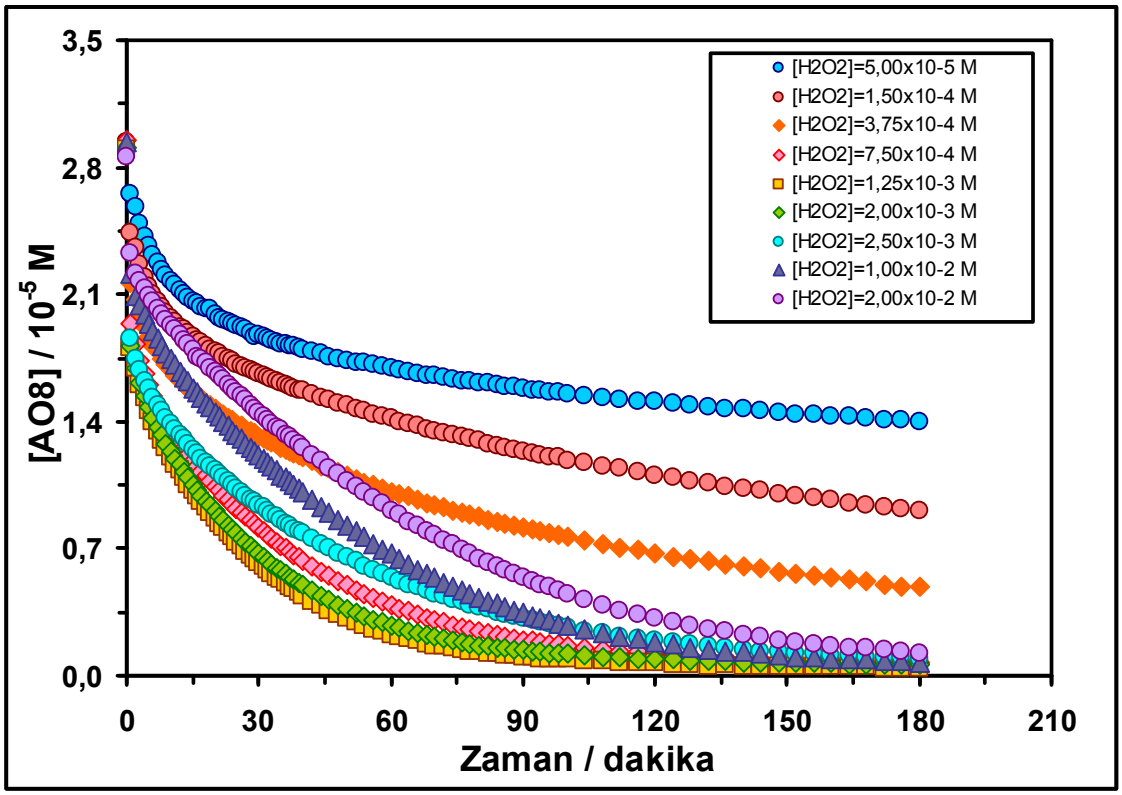
Şekil 4.9'dan görüldüğü üzere, muamele öncesinde AO8'in UV-Visible spektrumu başlıca üç karakteristik bant içermektedir. Bu bantlardan ikisi UV bölgede (265 nm ve 310 nm) birisi de görünür bölgede (489 nm) yer almaktadır. Fenton prosesiyle boya degradasyonu başladıktan sonra zamanla AO8 boyasının 489 nm dalga boyundaki absorpsiyon bandının şiddetinde önemli ölçüde bir azalma meydana gelmektedir. Bu sonuç, boya molekülünün yapısındaki azo bağının kırıldığını ve çözeltideki renk miktarının zamanla azaldığını göstermektedir. Öte yandan; Fenton prosesi, AO8 boyasının UV bölgedeki absorpsiyon bantlarının şiddetlerinin çok az miktarda azalmasına yol açmıştır. Bu durum, boya molekülü yapısındaki benzen ve naftalin halkalarının boya degradasyonu esnasında çok fazla parçalanmadığını göstermektedir.

AO8 degradasyonunun zamanla değişimi üzerinde başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun etkisini daha ayrıntılı incelemek için ilk olarak absorpsiyon spektrumlarındaki 489 nm dalga boyuna (λ_{maks}) karşılık gelen absorbans değerlerine karşı zaman grafikleri çizilmiştir. Şekil 4.10'da çözeltide farklı konsantrasyonlarda H_2O_2 varlığında AO8 renk giderimine ait absorbans değerlerinin zamanla değişim grafikleri yer almaktadır.



Şekil 4.10. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında AO8 degradasyonu için 489 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

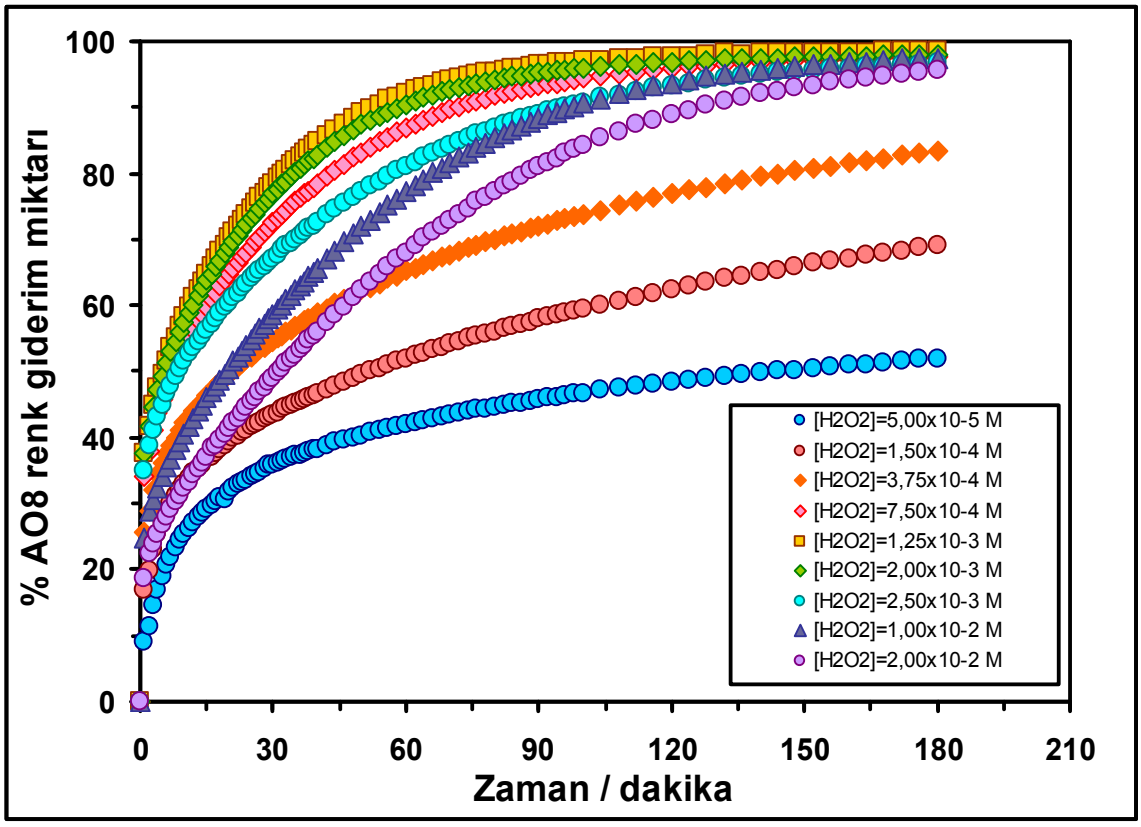
Daha sonra boya kalibrasyon grafiği kullanılarak (bkz. Şekil 4.5 ve Çizelge 4.1) Şekil 4.10'daki absorbans değerleri, konsantrasyon değerlerine çevrilmiştir. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında çözeltideki AO8 renk giderimi için elde edilen konsantrasyona karşı zaman grafikleri Şekil 4.11'de gösterilmektedir.



Şekil 4.11. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında AO8 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Şekil 4.11 incelendiğinde, H_2O_2 konsantrasyonunun 5,00x10^{-5} M'dan 1,25x10^{-3} M'a artırılmasıyla başlangıçta 2,94x10^{-5} M olan AO8 konsantrasyonunun 180 dakika sonunda sırasıyla 1,40x10^{-5} M'a ve 4,24x10^{-7} M'a düştüğü görülmektedir. Buna karşılık H_2O_2 konsantrasyonunun 1,25x10^{-3} M'dan 2,00x10^{-2} M'a çıkarılmasıyla 180 dakika sonundaki AO8 konsantrasyonu sırasıyla 4,24x10^{-7} M ve 1,26x10^{-6} M olmaktadır.

Başlangıç boya konsantrasyonu (C_0) ve t zaman sonrasındaki boya konsantrasyonu (C_t) değerlerinin Eşitlik (3.2)'de yerine yazılmasıyla % boya renk giderim miktarları hesaplanmıştır. Boya çözeltisinde farklı H_2O_2 konsantrasyonları varlığında AO8'in % renk giderim miktarının zamanla değişimi için elde edilen değerler Şekil 4.12'de gösterilmektedir.



Şekil 4.12. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında % AO8 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Şekil 4.12'den görüldüğü üzere, H_2O_2 konsantrasyonunun 5,0x10^{-5} M'dan 1,25x10^{-3} M'a artırılmasıyla 60 dakika sonunda AO8 renk giderim miktarı % 42,02'den % 92,16'ya çıkarken, H_2O_2 konsantrasyonunun 1,25x10^{-3} M'dan 2,0x10^{-2} M'a yükseltilmesiyle 60 dakika sonunda boya renk giderim miktarı % 92,16'dan % 68,02'ye düşmektedir. H_2O_2 konsantrasyonunun 5,00x10^{-5} M'dan 1,25x10^{-3} M'a artırılmasıyla 180 dakika sonunda AO8 renk giderim miktarının % 52,00'dan % 98,54'e çıktığı görülmektedir. Buna karşılık H_2O_2 konsantrasyonu 1,25x10^{-3} M'dan 2,00x10^{-2} M'a çıkarıldığında 180 dakika sonunda boya renk giderim miktarı % 98,54'ten % 95,57'ye düşmektedir. Hameed ve Lee (2009) tarafından yapılan benzer bir çalışmada, Malahit Yeşili (MG) boyasının degradasyonu üzerinde H_2O_2'nin etkisi incelenirken çözeltideki Fe^{2+} konsantrasyonu (0,10 mM), boya konsantrasyonu (20 mg/L), çözelti pH'ı (3,40) ve sıcaklığı (30 ºC) sabit tutularak, çözeltiye 0,5 mM'dan 4,0 mM'a kadar artan konsantrasyonlarda H_2O_2 ilave edilerek 60 dakika süresince boya degradasyonu takip edilmiştir. H_2O_2 konsantrasyonunun 0,5 mM'dan 4,0 mM'a artırılmasıyla 10 dakika

sonunda MG renk giderim miktarının % 85,59'dan % 87,72'ye çıktığı belirtilmiştir. Reaksiyon süresinin 35. dakikasında renk giderim miktarında önemli bir değişiklik gözlenmezken, 50. dakika sonunda 0,5 mM, 2,0 mM ve 4 mM H_2O_2 konsantrasyonlarında MG renk giderim miktarları sırasıyla % 99,66; % 99,51 ve % 95,69 olarak rapor edilmiştir (Hameed ve Lee 2009). Sun vd (2009) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise Oranj G (OG) boyasının degradasyonu üzerinde H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Çözeltideki Fe^{2+} konsantrasyonu ($3,5x10^{-5}$ M), boya konsantrasyonu ($6,63x10^{-5}$ M), çözelti pH'ı (4,0) ve sıcaklığı (20 ºC) sabit tutularak, çözeltiye $1,0x10^{-3}$ M'dan $4,0x10^{-2}$ M'a kadar artan konsantrasyonlarda H_2O_2 ilave edilerek 60 dakika süresince boya degradasyonu takip edilmiştir. H_2O_2 konsantrasyonunun $1,0x10^{-3}$ M'dan $1,0x10^{-2}$ M'a artırılmasıyla 30 dakika sonunda OG renk giderim miktarının % 74,2'den % 92,5'e çıktığı görülmüştür. Ancak H_2O_2 konsantrasyonu $1,0x10^{-2}$ M'dan $4,0x10^{-2}$ M'a çıkarıldığında 10 dakika sonunda OG renk giderim miktarı % 80,2'den % 74,6'ya düşmüştür (Sun vd 2009). Yapılan diğer çalışmalarda da belirtildiği gibi H_2O_2 konsantrasyonunun belli bir noktaya kadar artırılmasıyla boya degradasyon miktarında bir artış olduğu, ancak bir noktadan sonra degradasyon miktarının azaldığı veya değişmediği gözlenmiştir. Yüksek H_2O_2 konsantrasyonu varlığında $HO_2^{\bullet}$ radikalleri oluşur (Eşitlik 4.1). Oksidasyon potansiyeli $OH^{\bullet}$ radikallerinden daha düşük olan $HO_2^{\bullet}$ radikalleri radikalik zincir reaksiyonlarını başlatırlar (Eşitlik 4.2 – 4.3) ve organik maddelerin oksidatif degradasyonuna katkıda bulunmazlar (Sun vd 2009, Hameed ve Lee 2009, Emami vd 2010, Fu vd 2010). Şekil 4.12'den, AO8 renk giderimi için çözeltide bulunması gereken optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun $7,5x10^{-4}$ M olması gerektiği görülmektedir. Çözelti ortamında $7,5x10^{-4}$ M H_2O_2 varlığında 180 dakika sonunda % AO8 renk giderim miktarı 97,73'tür.

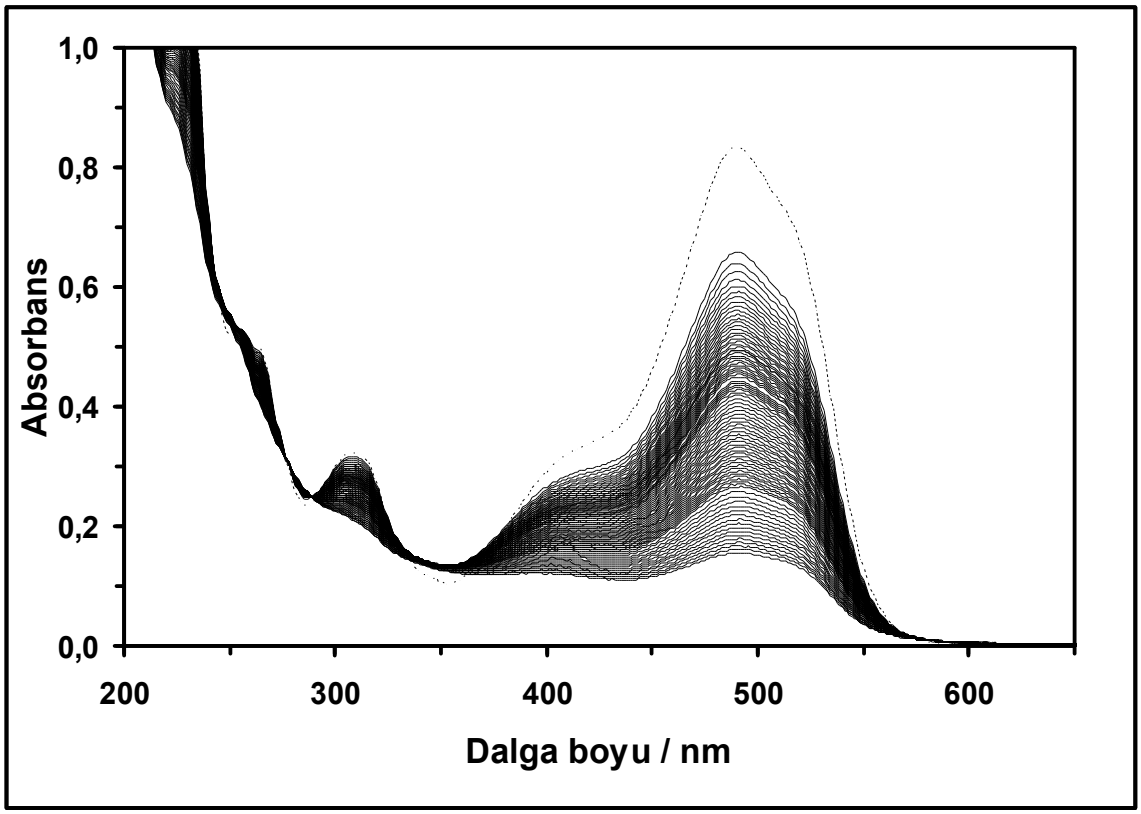
$$H_2O_2 + OH^{\bullet} \longrightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \quad (4.1)$$

$$H_2O_2 + HO_2^{\bullet} \longrightarrow OH^{\bullet} + O_2 + H_2O \quad (4.2)$$

$$HO_2^{\bullet} + OH^{\bullet} \longrightarrow H_2O + O_2 \quad (4.3)$$

4.2.1.2. AO8 degradasyonu üzerinde başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu etkisi

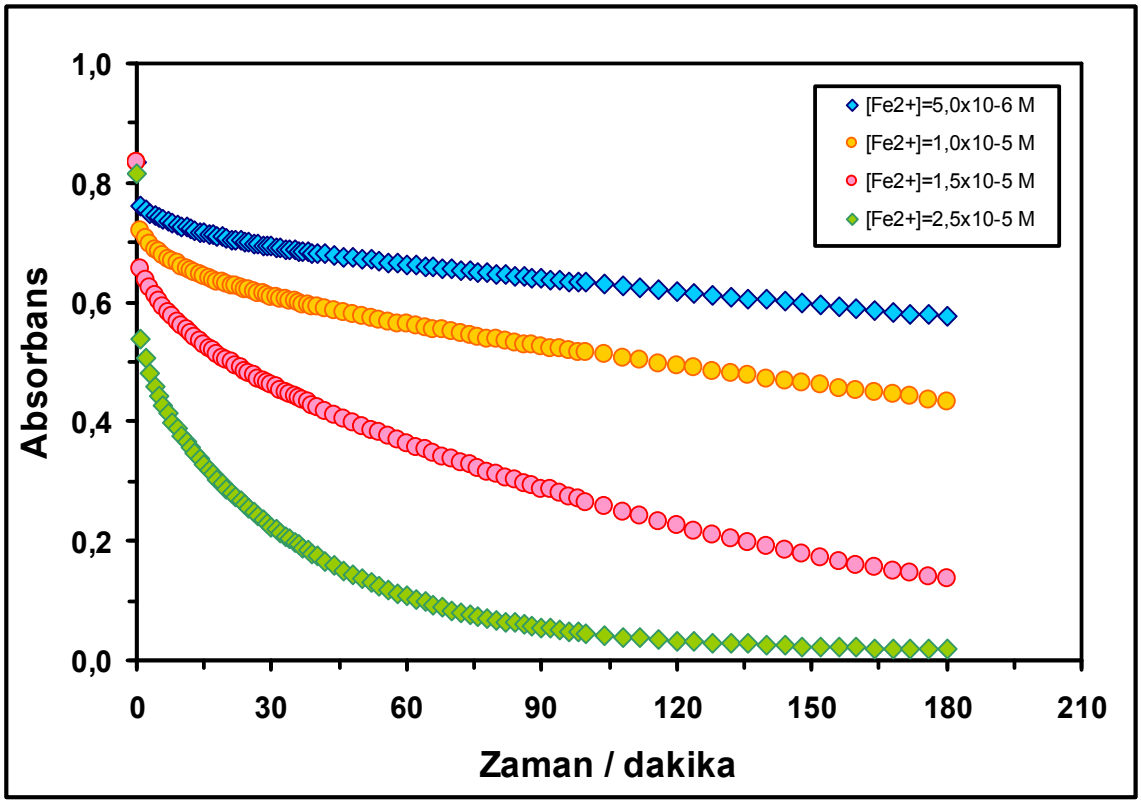
AO8 degradasyonu üzerinde Fe^{2+} konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla çözeltideki başlangıç boya konsantrasyonu miktarı ($2{,}94x10^{-5}$ M) ve H_2O_2 konsantrasyonu miktarı ($7{,}5x10^{-4}$ M) ile çözelti pH'ı (3,5) ve sıcaklığı (25 ºC) sabit tutularak ortamdaki Fe^{2+} konsantrasyon değerleri $5{,}0x10^{-6}$ M ile $2{,}5x10^{-5}$ M aralığında değiştirilmiştir. Bu aşamada daha önce belirlenen optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu kullanılmıştır. $1{,}5x10^{-5}$ M Fe^{2+} varlığında AO8 degradasyonunun 180 dakika boyunca kaydedilmiş absorpsiyon spektrumları Şekil 4.13'te verilmektedir.



Şekil 4.13. $1{,}5x10^{-5}$ M başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunda AO8 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= $2{,}94x10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0$= $7{,}5x10^{-4}$ M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

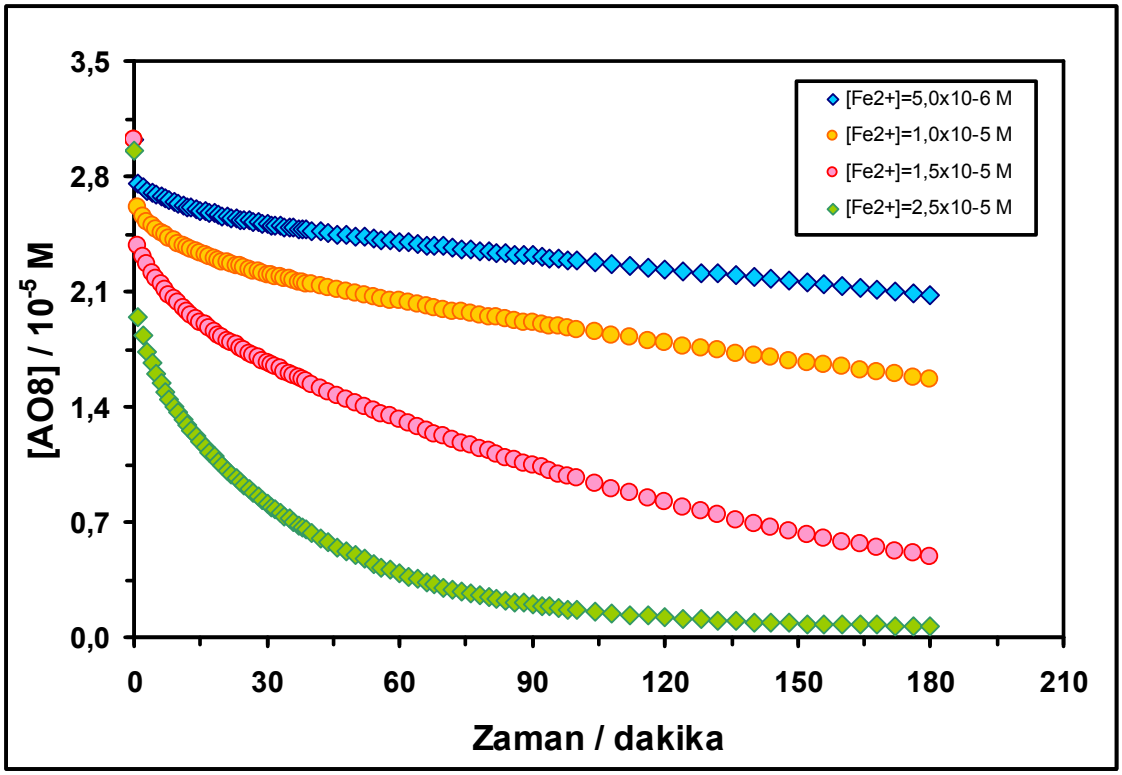
Farklı Fe^{2+} konsantrasyonları varlığında elde edilen absorpsiyon spektrumlarının zamanla değişim grafiklerindeki 489 nm dalga boyunda yer alan absorbans değerleri kullanılarak bu değerlerin zamana karşı grafikleri çizilmiştir. AO8 boyasının farklı Fe^{2+}

konsantrasyonları varlığında Fenton prosesiyle renk giderimi için elde edilen absorbans değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.14'te gösterilmektedir.



Şekil 4.14. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonları varlığında AO8 renk giderimi için 489 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

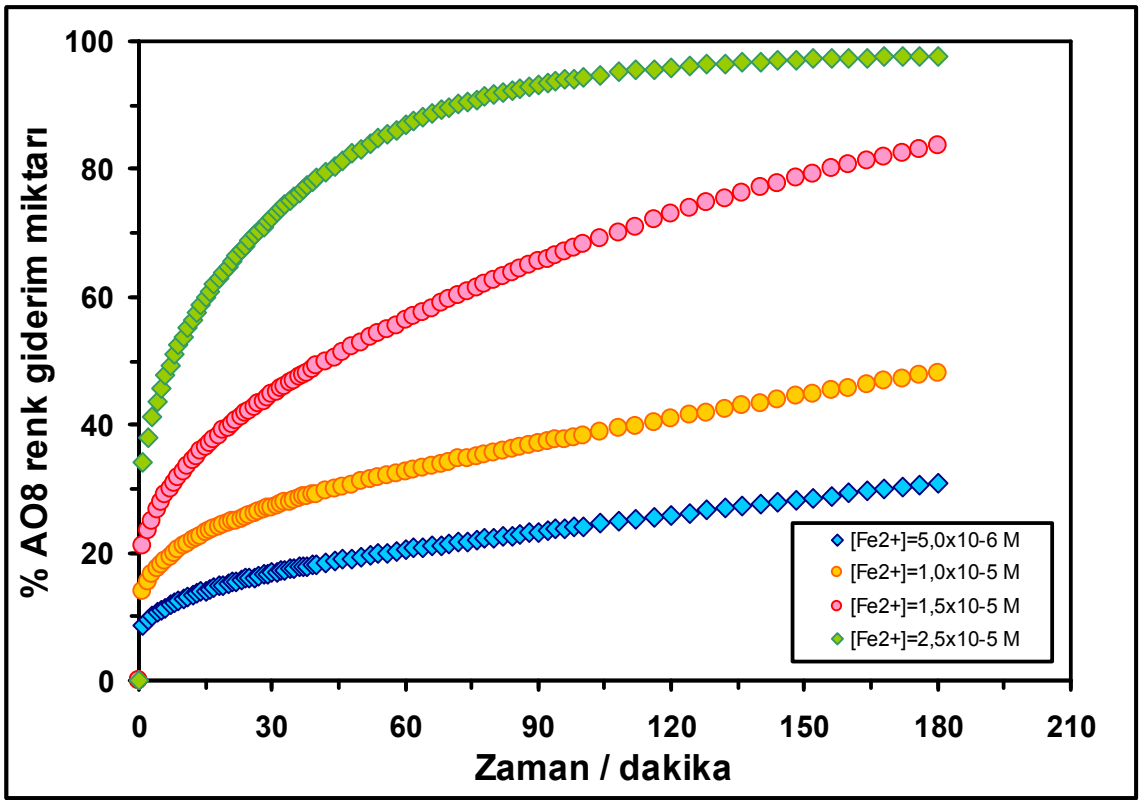
Şekil 4.14'teki absorbans değerlerinin, AO8'e ait boya kalibrasyon grafiği (bkz. Şekil 4.5 ve Çizelge 4.1) yardımıyla konsantrasyon değerlerine çevrilmesiyle elde edilen boya konsantrasyon değerlerinin zamanla değişim grafiği Şekil 4.15'te yer almaktadır.



Şekil 4.15. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarında AO8 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, pH= 3,5 ve T= 25ºC.

Şekil 4.15 incelendiğinde, Fe^{2+} konsantrasyonunun 5,0x10^{-6} M'dan 2,5x10^{-5} M'a artırılmasıyla, başlangıçta 2,94x10^{-5} M olan AO8 konsantrasyonu 180 dakika sonunda sırasıyla 2,08x10^{-5} M ve 6,71x10^{-7} M olmaktadır.

Başlangıç boya konsantrasyonu ve t zamandaki boya konsantrasyonu değerlerinin kullanılmasıyla Eşitlik (3.2)'den % boya renk giderim miktarları hesaplanmıştır. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonları varlığında AO8 boyasının % renk giderim miktarının zamanla değişimi Şekil 4.16'da gösterilmektedir.



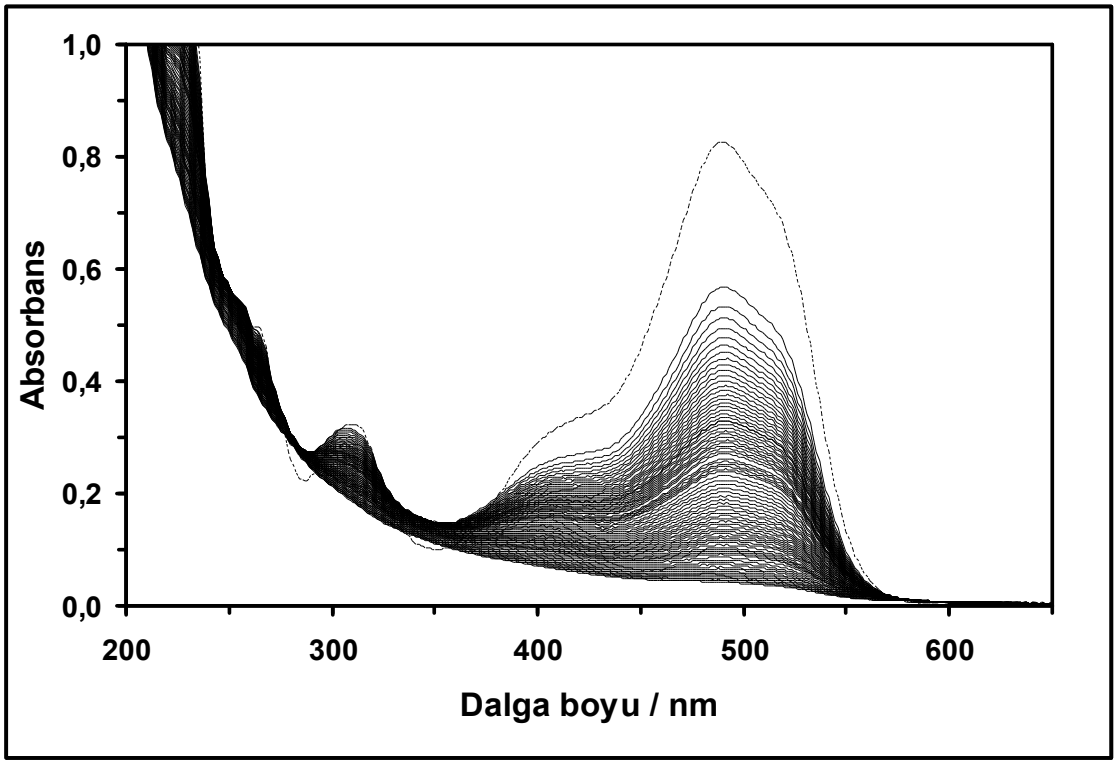
Şekil 4.16. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarında % AO8 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Şekil 4.16 incelendiğinde, başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunun 5,0x10^{-6} M'dan 2,5x10^{-5} M'a çıkarılmasıyla, 180 dakika sonundaki AO8 renk giderim miktarının % 30,98'den % 97,73'e çıktığı görülmektedir. Bu durum Fe^{2+} iyonlarının katalitik etkisiyle açıklanabilir. Çözeltideki Fe^{2+} konsantrasyonunun artması, ortamdaki hidroksil radikali oluşumunu artırarak degradasyonu hızlandırmaktadır. Bu sonuç başka çalışmalarda da belirtilmiştir (Modirshahla vd 2007, Sun vd 2009). Sun vd (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, Amido Siyahı 10B boyasının degradasyonu üzerinde Fe^{2+} konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Çözeltideki boya konsantrasyonu (50 mg/L), H_2O_2 konsantrasyonu (0,50 mM), çözelti pH'ı (3,50) ve sıcaklığı (25 ºC) sabit tutularak, çözeltiye 0,01 mM'dan 0,10 mM'a kadar artan konsantrasyonlarda Fe^{2+} ilave edilmiştir. 0,01 mM Fe^{2+} varlığında 60 dakika sonundaki Amido Siyahı 10B boyasının renk giderim miktarı % 86,92 olarak bulunmuştur. Fe^{2+} konsantrasyonunun artırılmasıyla degradasyon miktarında da artış olmuştur. 0,025 mM, 0,05 mM ve 0,10 mM Fe^{2+} varlığında 30 dakika sonunda renk giderim miktarları sırasıyla % 97,35; % 98,57 ve %

98,89 olarak belirlenmiştir (Sun vd 2007). Şekil 4.16'dan, en iyi AO8 renk giderim miktarını elde etmek için çözeltide bulunması gereken Fe^{2+} konsantrasyonunun $2,5x10^{-5}$ M olması gerektiği görülmektedir. Çözelti ortamında $2,5x10^{-5}$ M Fe^{2+} varlığında 180 dakika sonundaki AO8 renk giderim miktarı % 97,73 olarak bulunmuştur.

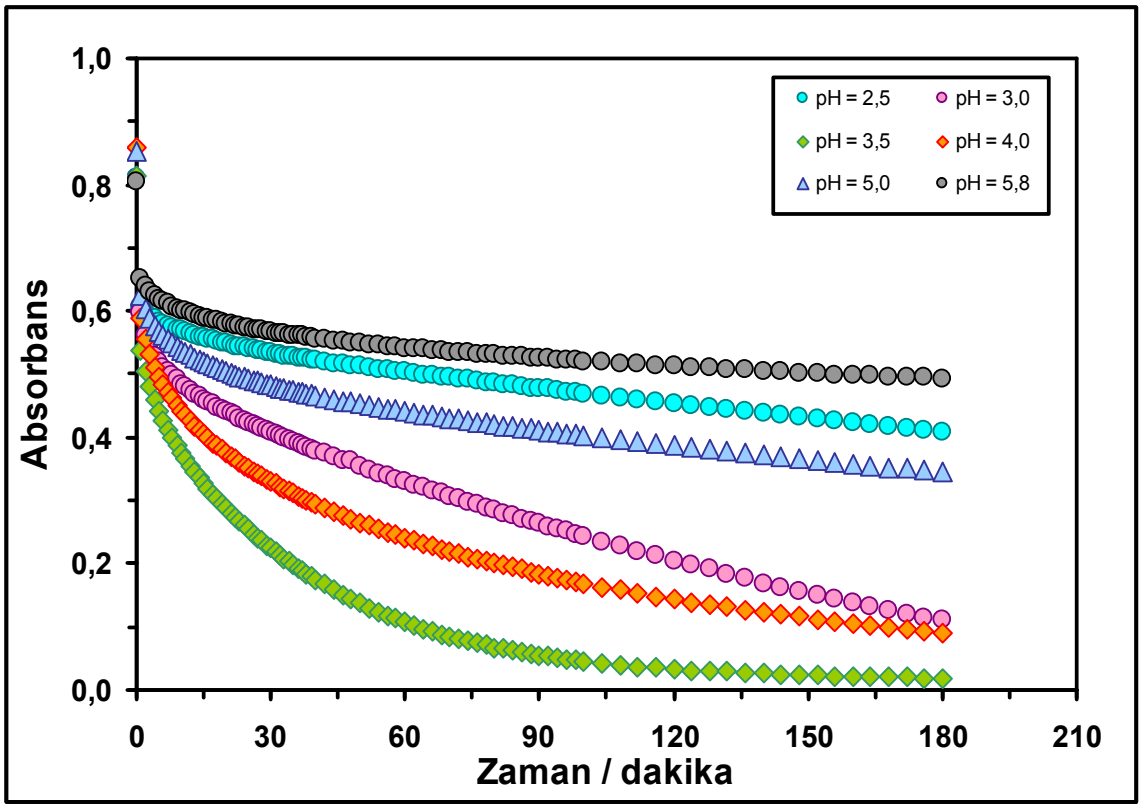
4.2.1.3. AO8 degradasyonu üzerinde pH etkisi

AO8 degradasyonu üzerinde pH etkisini incelemek amacıyla çözeltideki başlangıç boya konsantrasyonu miktarı ($2,94x10^{-5}$ M), H_2O_2 konsantrasyonu miktarı ($7,5x10^{-4}$ M) ve Fe^{2+} konsantrasyonu miktarı ($2,5x10^{-5}$ M) ile sıcaklık değeri (25 ºC) sabit tutularak çözelti pH değerleri 2,5 ile 5,8 aralığında değiştirilmiştir. Bu aşamada daha önce belirlenen optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu ve Fe^{2+} konsantrasyonu kullanılmıştır. Başlangıç pH değeri 3,5 olan AO8 çözeltisinin degradasyonuna ait 180 dakika boyunca kaydedilmiş absorpsiyon spektrumları Şekil 4.17'de verilmektedir.

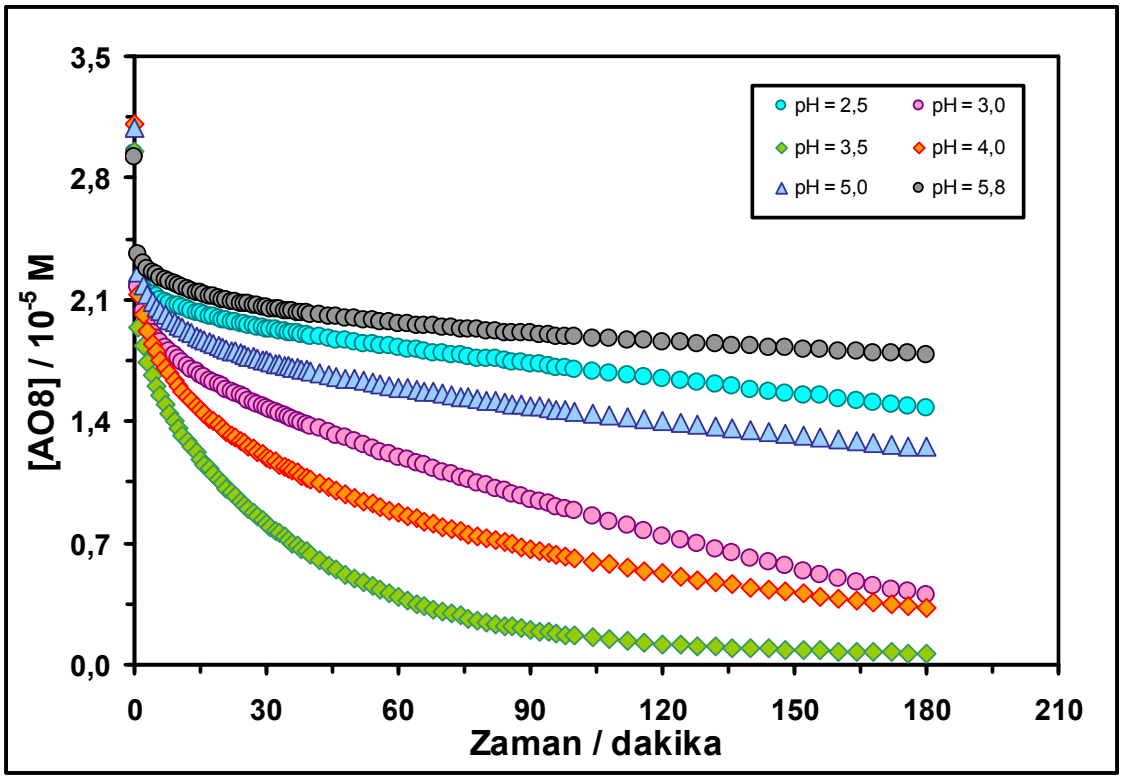


Şekil 4.17. Başlangıç pH değeri 3,5 olan AO8 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= $2,94x10^{-5}$ M, $[H_2O_2]$= $7,5x10^{-4}$ M, $[Fe^{2+}]_0$= $2,5x10^{-5}$ M ve T= 25 ºC.

Farklı çözelti pH değerleri için farklı zaman aralıklarında elde edilen absorpsiyon spektrumlarının zamanla değişim grafiklerindeki 489 nm dalga boyunda yer alan absorbans değerlerinin kullanılmasıyla elde edilen absorbans değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.18'de ve bu absorbans değerlerinin AO8'e ait boya kalibrasyon grafiği yardımıyla konsantrasyona çevrilmesi sonucunda bulunan konsantrasyon değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.19'da gösterilmektedir.



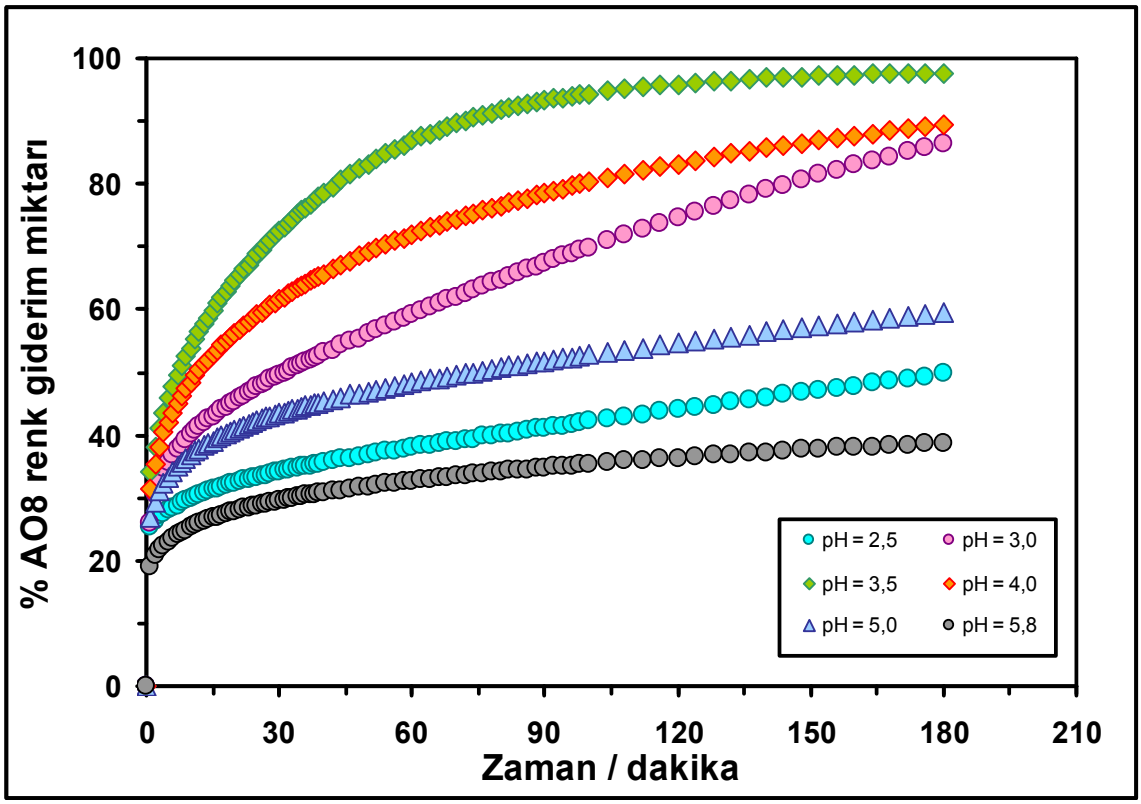
Şekil 4.18. Farklı başlangıç pH değerlerinde AO8 renk giderimi için 489 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 °C.



Şekil 4.19. Farklı başlangıç pH değerlerinde AO8 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC.

Şekil 4.19 incelendiğinde, çözelti pH'ının 2,5'ten 3,5'e artırılmasıyla başlangıçta 2,94x10^{-5} M olan AO8 konsantrasyonunun 180 dakika sonunda sırasıyla 1,48x10^{-5} M'a ve 6,71x10^{-7} M'a düştüğü görülmektedir. Buna karşılık çözelti pH'ı 3,5'ten 5,8'e artırıldığında 180 dakika sonunda çözeltideki AO8 konsantrasyonu sırasıyla 6,71x10^{-7} M ve 1,79x10^{-5} M olmaktadır.

Farklı başlangıç çözelti pH değerleri için Eşitlik (3.2) kullanılarak hesaplanan AO8 boyasına ait % boya renk giderim miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.20'de gösterilmektedir.



Şekil 4.20. Farklı başlangıç pH değerlerinde % AO8 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC.

Şekil 4.20 incelendiğinde, başlangıç çözelti pH değerinin 2,5'ten 3,5'e artırılmasıyla AO8 renk giderim miktarının 180 dakika sonunda % 49,72'den % 97,73'e yükseldiği, 3,5'ten 5,8'e artırıldığında ise % 97,73'ten % 38,78'e düştüğü görülmektedir. Sun vd (2009), Oranj G (OG) boyasının degradasyonu üzerinde pH etkisini incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmada, çözeltideki boya konsantrasyonu (6,63x10^{-5} M), H_2O_2 konsantrasyonu (1,0x10^{-2} M), Fe^{2+} konsantrasyonu (3,5x10^{-5} M) ve çözelti sıcaklığı (20 ºC) sabit tutulmuş ve çözelti pH'ı 2,5 ile 6,0 aralığında değiştirilerek 60 dakika süresince boya degradasyonu takip edilmiştir. Çözelti başlangıç pH değerinin 6,0'dan 4,0'a düşürülmesiyle OG'nin renk giderim miktarının % 0,8'den % 94,7'ye çıktığı görülmüştür. Öte yandan, pH değerinin 4,0'dan 2,5'e düşürülmesi sonucunda renk giderim miktarı % 94,7'den % 70,8'e düşmüştür. Sun vd (2009)'ne göre, düşük pH'larda (pH<3,0) hidrojen peroksit bir proton (H^+) tutarak oksonyum iyonuna ($H_3O_2^+$) dönüşmekte ve reaksiyon hızını düşürmektedir (Eşitlik 4.4). Ayrıca ortamdaki H^+ iyonları, $OH^{\bullet}$ radikallerini tutarak degradasyon miktarını azaltırlar (Eşitlik

4.5). Yüksek pH'larda H_2O_2'nin bozunması ve Eşitlik (4.6)'dan görüldüğü gibi OH^- iyonlarının demir iyonlarıyla $Fe(OH)_3$ oluşturmak üzere reaksiyona girmesi sonucunda $OH^{\bullet}$ radikali oluşumu azalır. Buna bağlı olarak boyaların renk giderim miktarları hızla düşer (Sun vd 2009, Bouasla vd 2010). Saatçi (2010) tarafından yapılan çalışmada, Remazol Kırmızısı F3B (RRF3B) azo-reaktif tekstil boyasının degradasyonu üzerinde pH etkisi incelenirken çözeltideki H_2O_2 konsantrasyonu (600 mg/L), Fe^{2+} konsantrasyonu (5,6 mg/L) ve RRF3B konsantrasyonu (180 mg/L) sabit tutulmuş ve çözelti pH'ı 0,5 ile 8,0 aralığında değiştirilerek boya degradasyonu takip edilmiştir. Optimum pH değeri 3,0 olarak bulunmuş ve bu pH'ta 40 dakikalık reaksiyon süresi sonundaki renk giderim miktarının % 96 olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca çözelti pH'ının 4'ün üzerine çıkarılması veya 2'nin altına indirilmesi durumunda RRF3B degradasyonunda şiddetli bir düşüşün meydana geldiği belirtilmiştir (Saatçi 2010). Şekil 4.20'den görüldüğü üzere, Fenton prosesi kullanılarak sulu çözeltiden AO8 boyasının renginin giderilmesinde optimum başlangıç pH değerinin 3,5 olması gerektiği görülmektedir. Bu pH değerinde 180 dakika sonunda AO8 renk giderim miktarı % 97,73 olarak bulunmuştur.

$$H_2O_2 + H^+ \longrightarrow H_3O_2^+ \qquad (4.4)$$

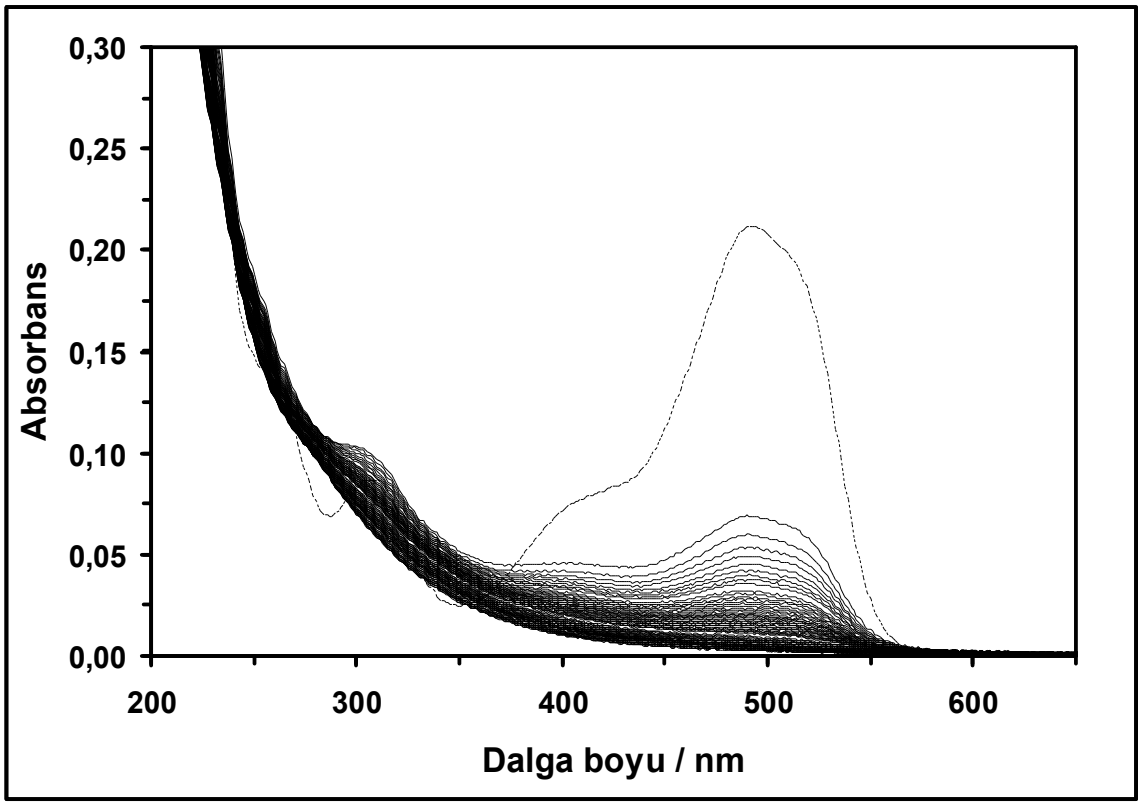
$$OH^{\bullet} + H^+ + e^- \longrightarrow H_2O \qquad (4.5)$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Fe(OH)_3 \qquad (4.6)$$

4.2.1.4. AO8 degradasyonu üzerinde başlangıç boya konsantrasyonu etkisi

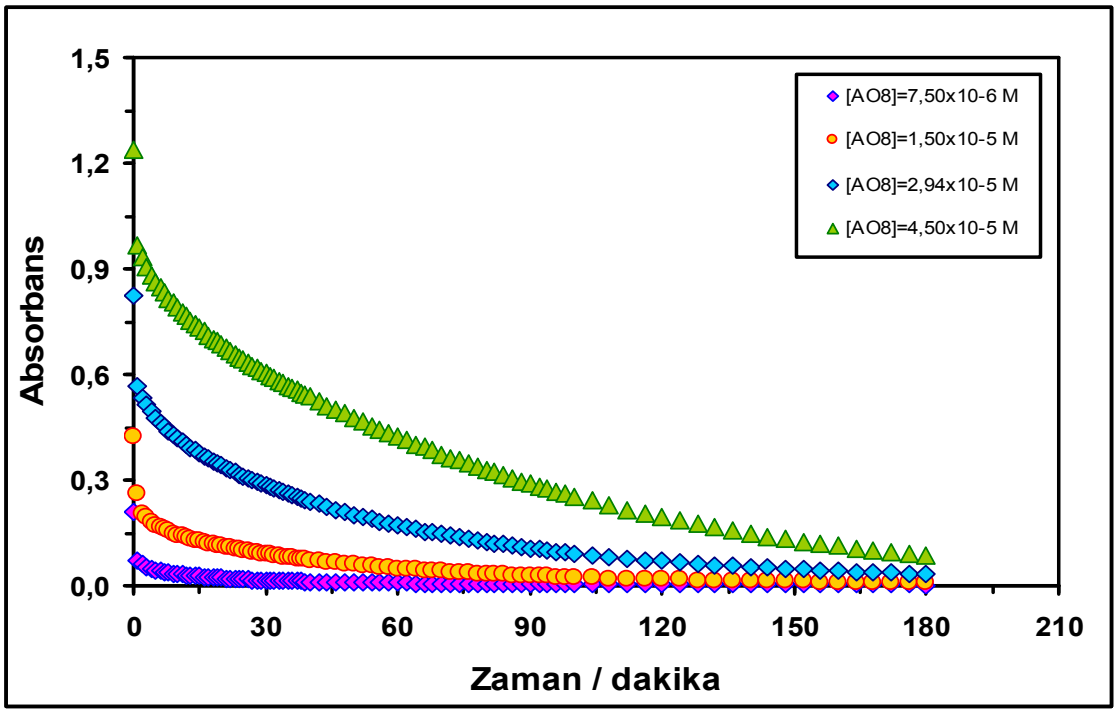
AO8 degradasyonu üzerinde başlangıç boya konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla çözeltideki başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu miktarı ($7{,}5\times10^{-4}$ M), Fe^{2+} konsantrasyonu miktarı ($2{,}5\times10^{-5}$ M) ile çözelti pH'ı (3,5) ve sıcaklığı (25 ºC) sabit tutularak ortamdaki boya konsantrasyon değerleri $7{,}5\times10^{-6}$ M ile $4{,}5\times10^{-5}$ M aralığında değiştirilmiştir. Bu aşamada daha önce belirlenen optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu, Fe^{2+} konsantrasyonu ve pH değeri kullanılmıştır. $7{,}5\times10^{-6}$ M başlangıç

boya konsantrasyonu varlığında AO8 degradasyonu için 180 dakika boyunca kaydedilmiş absorpsiyon spektrumları Şekil 4.21'de verilmektedir.

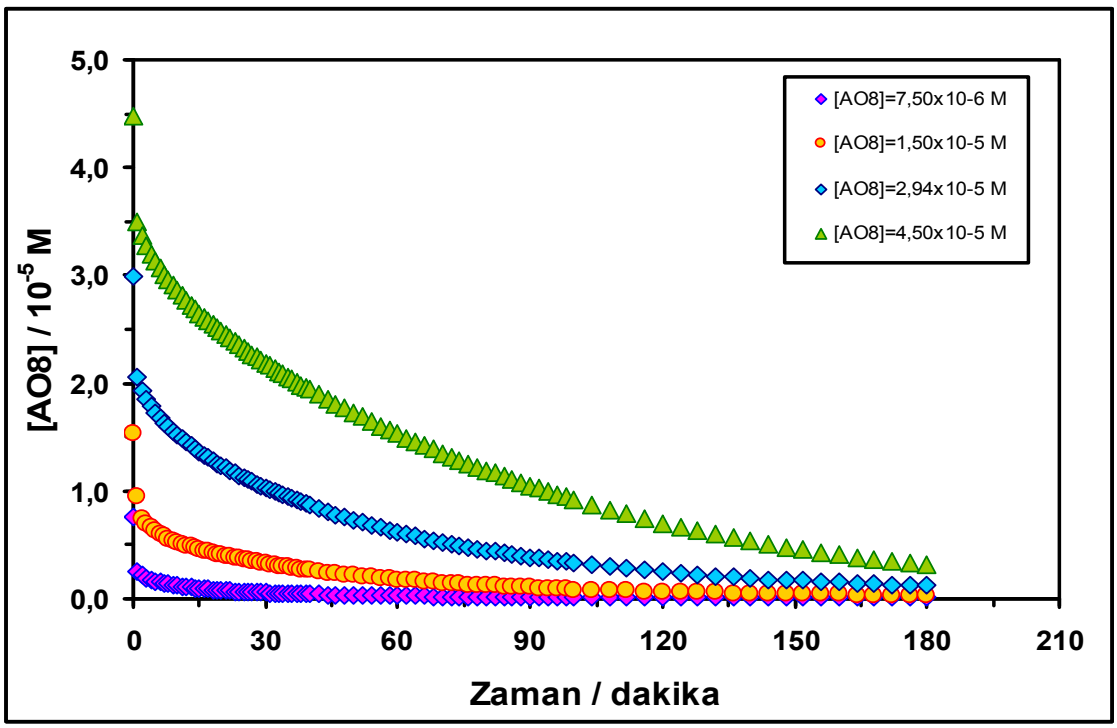


Şekil 4.21. $7,5x10^{-6}$ M başlangıç boya konsantrasyonunda, AO8 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0= 7,5x10^{-4}$ M, $[Fe^{2+}]_0= 2,5x10^{-5}$ M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

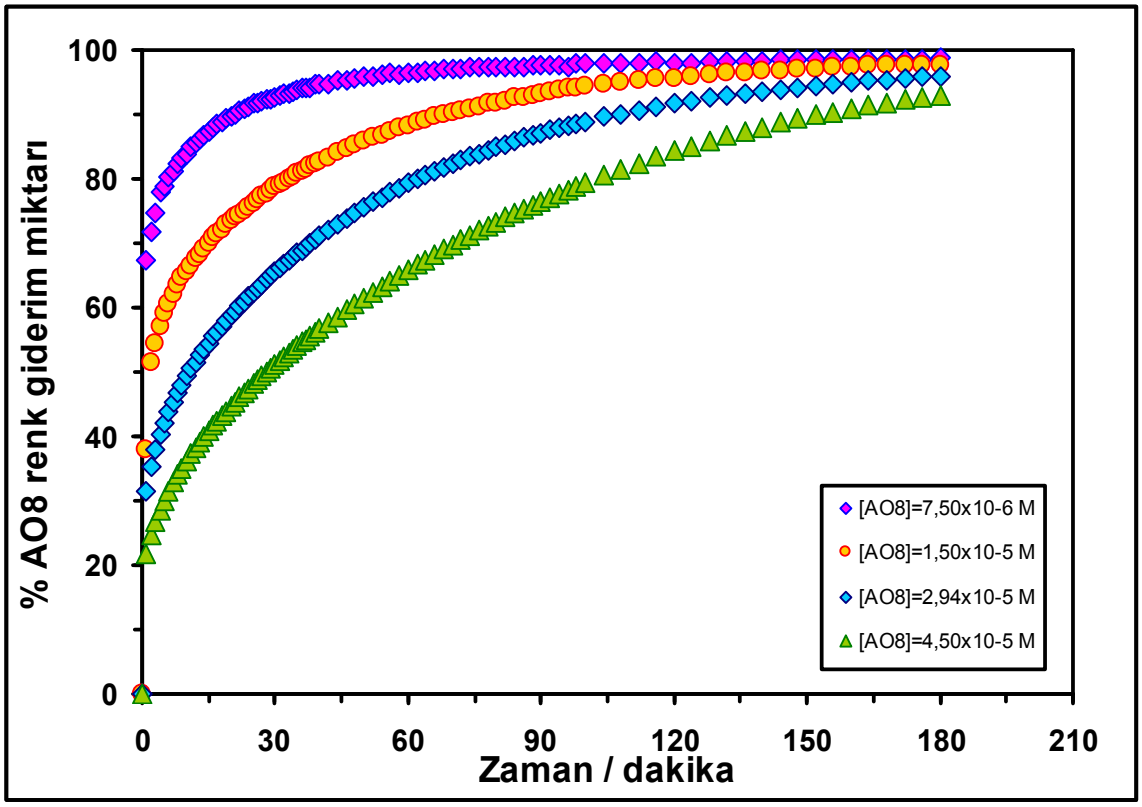
Farklı boya konsantrasyonları varlığında farklı zaman aralıklarında elde edilen absorpsiyon spektrumlarındaki 489 nm dalga boyunda yer alan absorbans değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.22'de, boya konsantrasyon değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.23'te ve % AO8 renk giderim miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.24'te gösterilmektedir.



Şekil 4.22. Farklı başlangıç boya konsantrasyonları varlığında AO8 degradasyonu için 489 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T=25 ºC.



Şekil 4.23. Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında AO8 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.



Şekil 4.24. Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında % AO8 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T=25 ºC.

Şekil 4.22 ve 4.23'ten görüldüğü üzere AO8 boyasının absorbans ve konsantrasyon değerleri tüm deney serilerinde zamanla azalma göstermektedir. Bu azalmaların miktarları yaklaşık ilk 15 dakika içerisinde daha fazla olmaktadır.

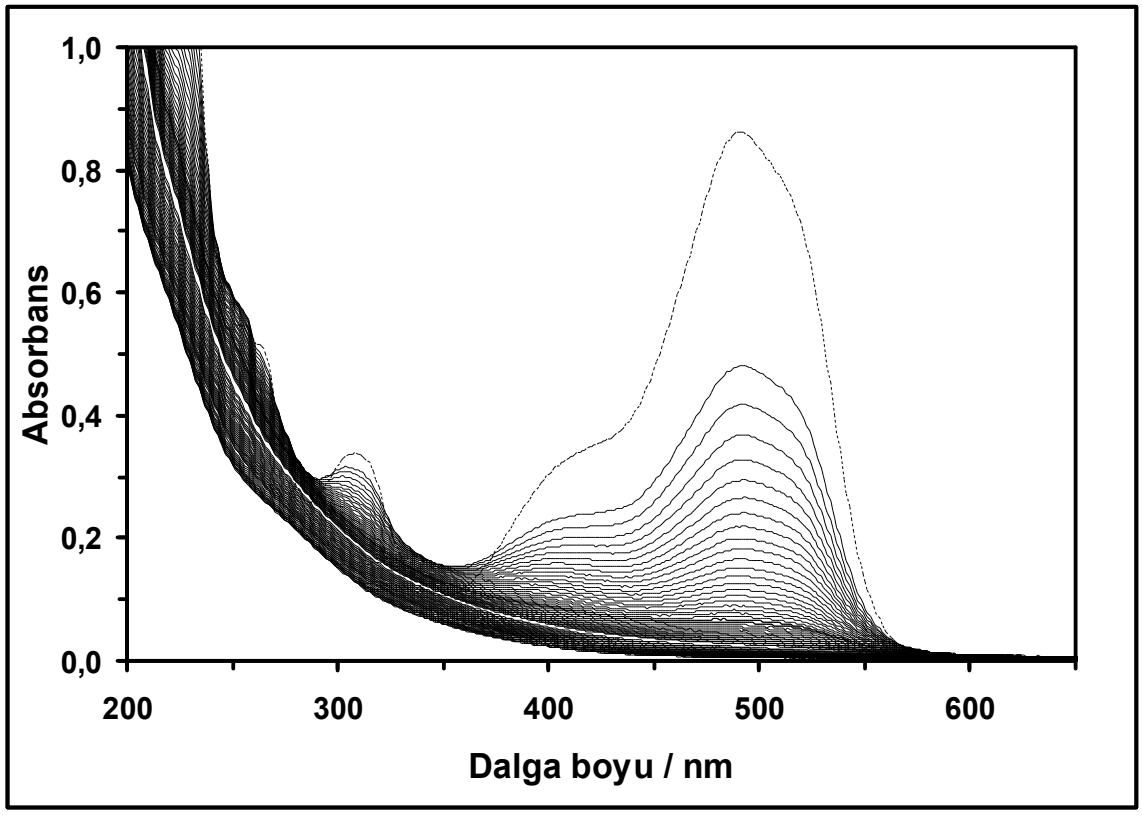
Şekil 4.23 incelendiğinde, çözeltideki başlangıç AO8 konsantrasyonunun 7,50x10^{-6} M'dan 4,50x10^{-5} M'a artırılmasıyla, 180 dakika sonundaki AO8 konsantrasyonu sırasıyla 8,03x10^{-8} M ve 3,15x10^{-6} M olmaktadır.

Şekil 4.24 incelendiğinde, başlangıç AO8 konsantrasyonunun artmasıyla boya renk giderim hızında bir azalmanın meydana geldiği görülmektedir. Bir başka ifadeyle, yüksek konsantrasyonlarda boya kullanılması, sulu çözeltiden AO8 boyasının rengini gidermek için geçen süreyi uzatmaktadır. Bu durum boya moleküllerinin sayısındaki artıştan kaynaklanmaktadır. İlk 15 dakikalık reaksiyon süresi boyunca boya renk giderimi hızlı bir şekilde gerçekleşmekte, daha sonra ise yavaşlamaktadır. Boya

konsantrasyonunun $7,5x10^{-6}$ M'dan $4,5x10^{-5}$ M'a çıkarılmasıyla 180 dakika sonundaki AO8'in renk giderim miktarı % 98,95'ten % 92,98'e düşmektedir. AO8 konsantrasyonu $7,5x10^{-6}$ M'dan $4,5x10^{-5}$ M'a artırıldığında 30 dakika sonundaki boya renk giderim miktarları sırasıyla % 92,56 ve % 51,21 olmaktadır. Özdemir vd (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, Reaktif Sarısı 145 (RY145) azo boyasının degradasyonu üzerinde başlangıç boya konsantrasyonu etkisi incelenmiştir. Çözeltideki H_2O_2 konsantrasyonu (20 mg/L), Fe^{2+} konsantrasyonu (20 mg/L) ve çözelti pH'ı (3,0) sabit tutularak, oda sıcaklığında çözeltiye 50 mg/L'den 250 mg/L'ye kadar artan konsantrasyonlarda RY145 ilave edilerek 60 dakika süresince boya degradasyonu takip edilmiştir. 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda 50, 125 ve 250 mg/L başlangıç boya konsantrasyonlarında RY145 renk giderim miktarları sırasıyla % 92, % 74 ve % 70 olarak rapor edilmiştir (Özdemir vd 2011). Bu durum, başlangıçta ortamda fazla miktarda bulunan H_2O_2 ve Fe^{2+} miktarının zaman geçtikçe tükenmesi ile açıklanmaktadır (Lucas ve Peres 2006, Modirshahla vd 2007, Hameed ve Lee 2009).

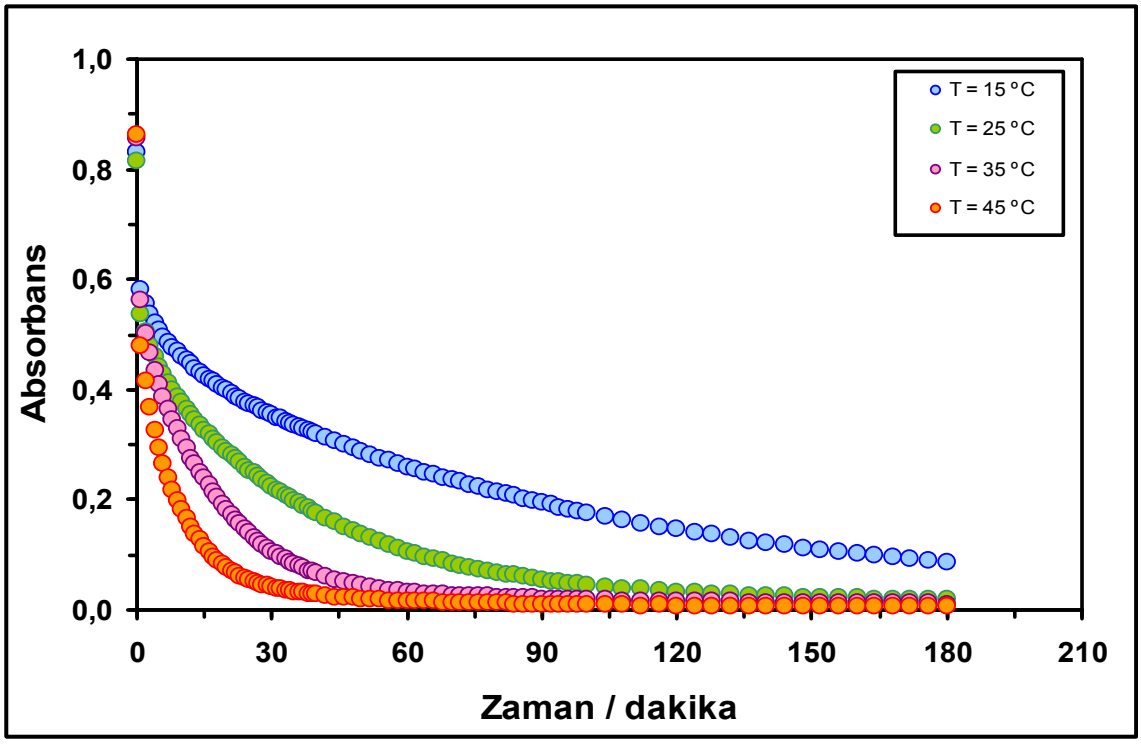
4.2.1.5. AO8 degradasyonu üzerinde sıcaklık etkisi

AO8 degradasyonu üzerinde sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla çözeltideki başlangıç boya konsantrasyonu ($2,94x10^{-5}$ M), H_2O_2 konsantrasyonu ($7,5x10^{-4}$ M) ve Fe^{2+} konsantrasyonu ($2,5x10^{-5}$ M) ile çözelti pH'ı (3,5) sabit tutularak çözelti sıcaklığı 15 ºC ile 45 ºC aralığında değiştirilmiştir. Bu aşamada daha önce belirlenen optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu, Fe^{2+} konsantrasyonu ve pH değeri kullanılmıştır. 45 ºC'de AO8 degradasyonu için 180 dakika boyunca kaydedilmiş absorpsiyon spektrumları Şekil 4.25'te verilmektedir.

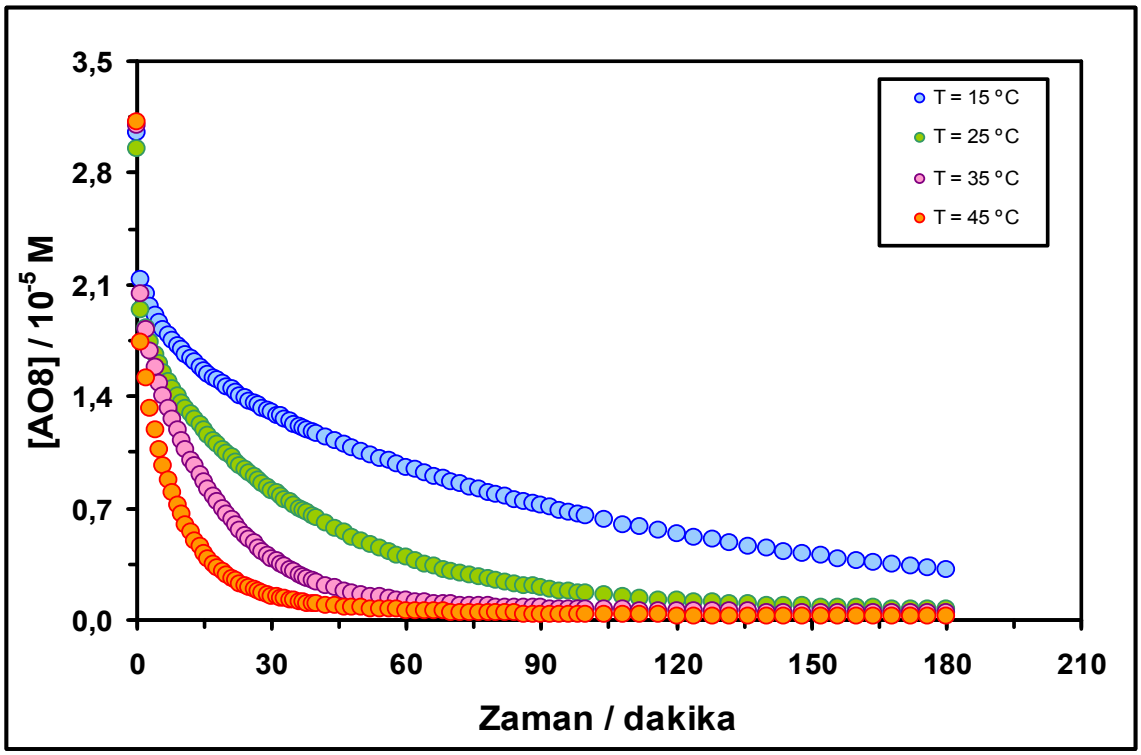


Şekil 4.25. 45 ºC'de AO8 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve pH= 3,5.

15 ºC, 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC'de farklı zaman aralıklarında kaydedilmiş olan AO8 absorpsiyon spektrumlarındaki 489 nm dalga boyunda yer alan absorbans değerlerinin ve bu değerlerin kullanılmasıyla hesaplanmış olan konsantrasyon değerlerinin zamanla değişimleri sırasıyla Şekil 4.26'da ve Şekil 4.27'de gösterilmektedir.



Şekil 4.26. Farklı sıcaklıklarda AO8 degradasyonu için 489 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5.

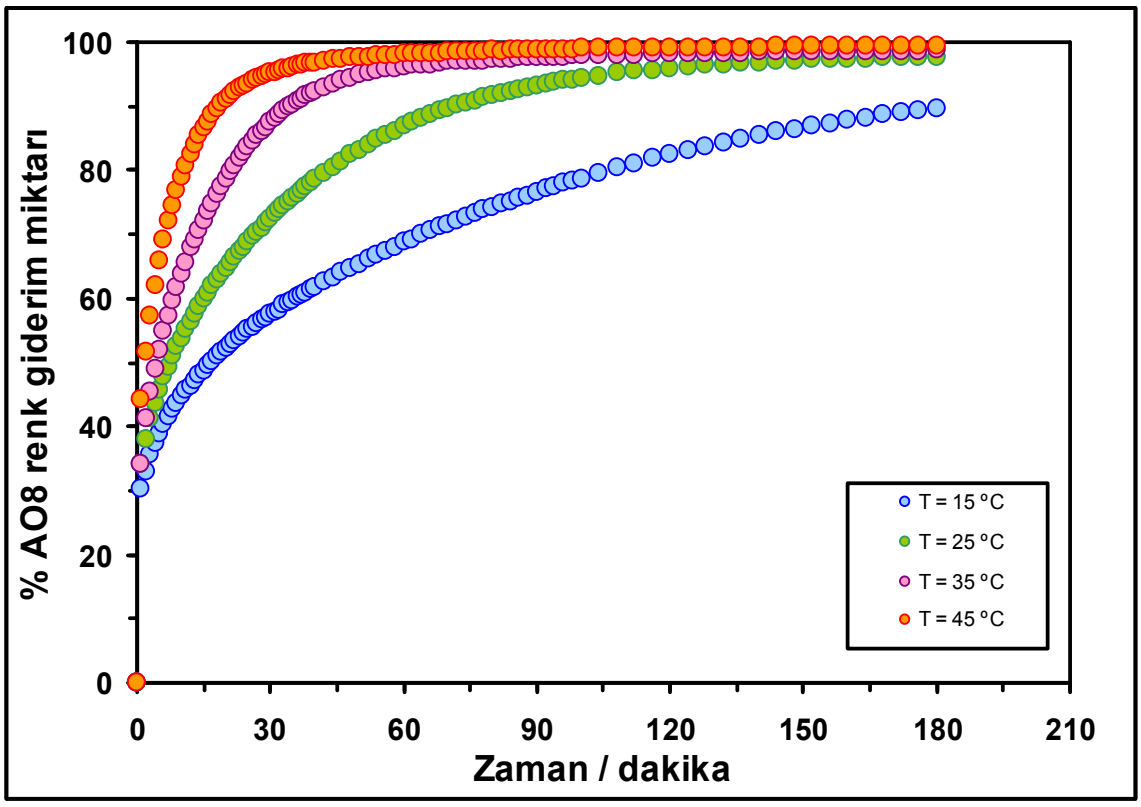


Şekil 4.27. Farklı sıcaklıklarda AO8 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve pH= 3,5.

Şekil 4.26'da sıcaklığın artmasıyla absorbanstaki düşüş hızında bir artmanın olduğu görülmektedir. Ayrıca, 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC'de 180 dakika sonundaki absorbans değerleri birbirine yakındır.

Şekil 4.27 incelendiğinde, sıcaklığın 15 ºC'den 45 ºC'ye çıkarılmasıyla başlangıçta $2{,}94 \times 10^{-5}$ M olan AO8 konsantrasyonunun 180 dakika sonunda sırasıyla $3{,}14 \times 10^{-6}$ M'a ve $1{,}78 \times 10^{-7}$ M'a düştüğü görülmektedir. Bu ayrım, reaksiyonun ilk dakikalarında daha belirgin bir şekilde gözlenebilmektedir.

Farklı çözelti sıcaklık değerleri (15 ºC, 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC) için başlangıç boya konsantrasyonu ve t zaman sonundaki boya konsantrasyonu değerlerinin kullanılmasıyla hesaplanan % AO8 renk giderim miktarlarının zamanın bir fonksiyonu olarak değişimi Şekil 4.28'de gösterilmektedir.



Şekil 4.28. Farklı sıcaklıklarda % AO8 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AO8]_0 = 2{,}94 \times 10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0 = 7{,}5 \times 10^{-4}$ M, $[Fe^{2+}]_0 = 2{,}5 \times 10^{-5}$ M ve pH= 3,5.

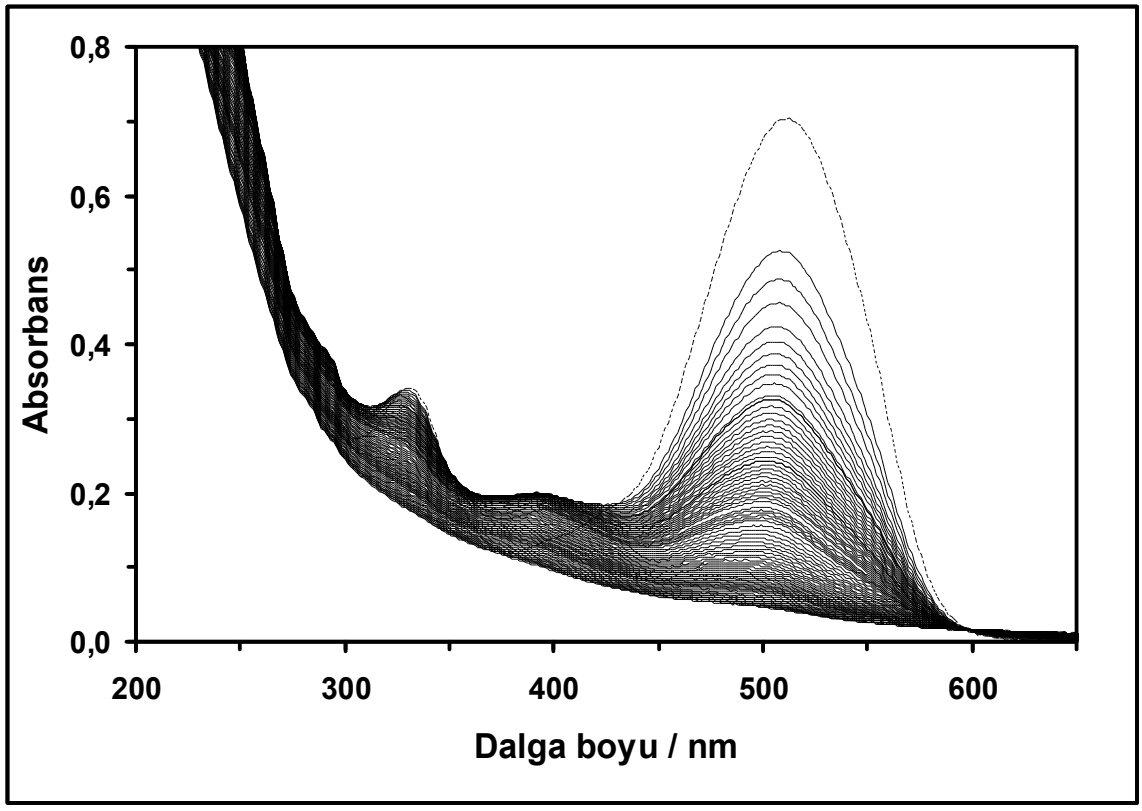
Şekil 4.28'de sıcaklığın artmasıyla reaksiyonun ilk dakikalarında AO8 renk giderim miktarında oldukça büyük bir fark gözlenmesine karşılık, 180 dakika sonundaki bu değerler birbirine oldukça yakındır. Çözelti sıcaklığının 15 ºC'den 45 ºC'ye artırılmasıyla 30 dakika sonundaki AO8 renk giderim miktarı % 57,48'den % 95,22'ye çıkmaktadır. 15 ºC, 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC'de 180 dakika sonundaki AO8 renk giderim miktarları sırasıyla % 89,73, % 97,73, % 98,70 ve % 99,43'tür. Şekil 4.28'den görüldüğü üzere, çözelti sıcaklığının yüksek olması sulu çözeltideki AO8 renk gideriminin çok daha kısa sürede ve etkili bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır. Saatçi (2010) tarafından yapılan bir çalışmada, Remazol Kırmızısı F3B (RRF3B) azo-reaktif tekstil boyasının degradasyonu üzerinde sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Çözeltideki H_2O_2 konsantrasyonu (500 mg/L), Fe^{2+} konsantrasyonu (6,7 mg/L), boya konsantrasyonu (180 mg/L) ve çözelti pH'ı (3,0) sabit tutularak çözelti sıcaklığı 10 ºC ile 60 ºC aralığında değiştirilmiştir. Sıcaklığın 10 ºC'den 40 ºC'ye çıkarılmasıyla 100 dakikalık reaksiyon süresi sonunda RRF3B'nin renk giderim miktarının % 94,6'dan % 98,6'ya çıktığı belirtilmiştir. 40 ºC'nin üzerindeki sıcaklıklarda RRF3B degradasyonunun azaldığı gözlenmiştir. 50 ºC ve 60 ºC'deki RRF3B renk giderim miktarları sırasıyla % 96 ve % 93,4 olarak belirtilmiştir (Saatçi 2010). Malik ve Saha (2003), sıcaklığın 20 ºC'den 40 ºC'ye çıkarılmasıyla degradasyonun arttığını, ancak 40 ºC'nin üzerindeki sıcaklıklarda hidrojen peroksitin su ve oksijene ayrışabileceğini belirterek Fenton prosesiyle boya degradasyonunda en uygun sıcaklığın 30-40 ºC aralığında olduğunu rapor etmişlerdir (Malik ve Saha 2003).

4.2.2. Fenton prosesiyle AR44 boyasının degradasyonu

4.2.2.1. AR44 degradasyonu üzerinde başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu etkisi

AR44 degradasyonunda çözelti ortamındaki başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu etkisini incelemek amacıyla çözelti karışımındaki Fe^{2+} konsantrasyonu ($2,5x10^{-5}$ M), boya konsantrasyonu ($2,94x10^{-5}$ M), çözelti pH'ı (3,5) ve sıcaklığı (25 ºC) sabit tutularak, ortama farklı konsantrasyonlarda H_2O_2 eklenmiştir. Çözeltiye ilave edilen H_2O_2 konsantrasyonu, ortamda $1,0x10^{-5}$ M ile $2,0x10^{-2}$ M aralığında H_2O_2 olacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra 180 dakika süresince AR44 boyasının degradasyonu takip

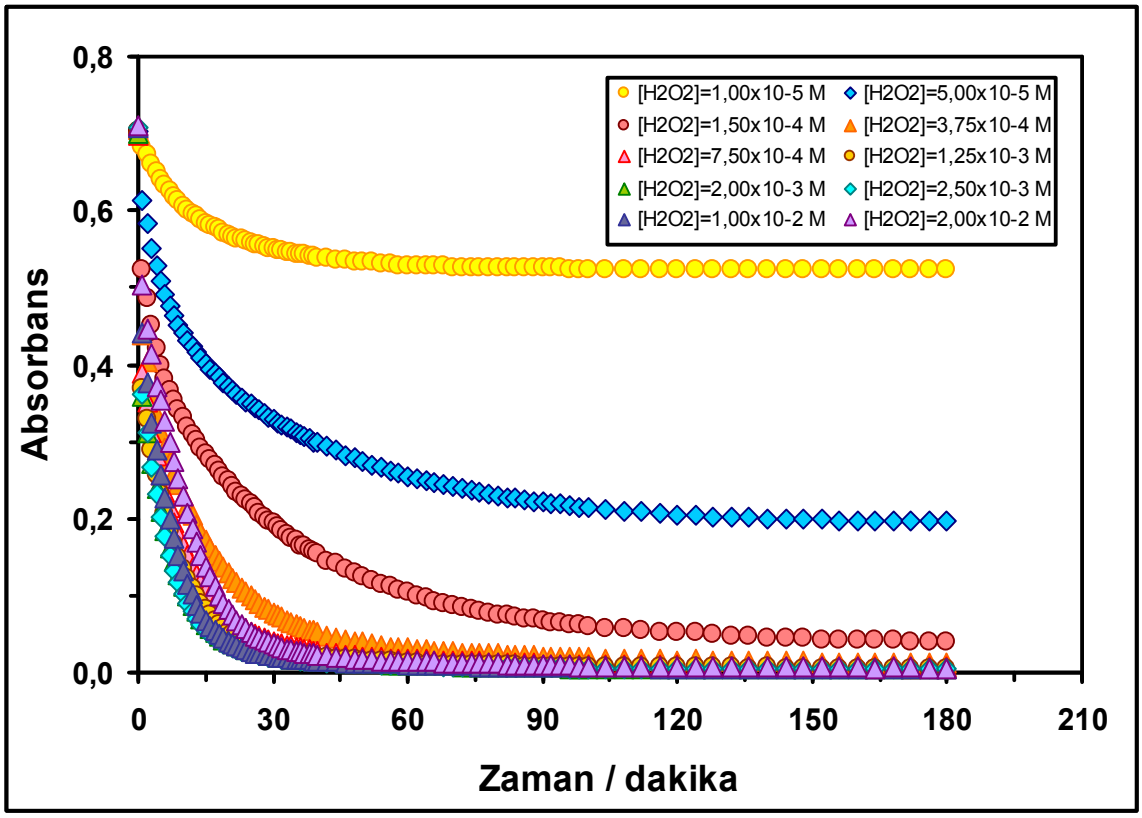
edilmiştir. $1,5x10^{-4}$ M H_2O_2 varlığında elde edilen AR44 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişim grafiği Şekil 4.29'da gösterilmektedir.



Şekil 4.29. $1,5x10^{-4}$ M başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda AR44 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0= 2,94x10^{-5}$ M, $[Fe^{2+}]_0= 2,5x10^{-5}$ M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

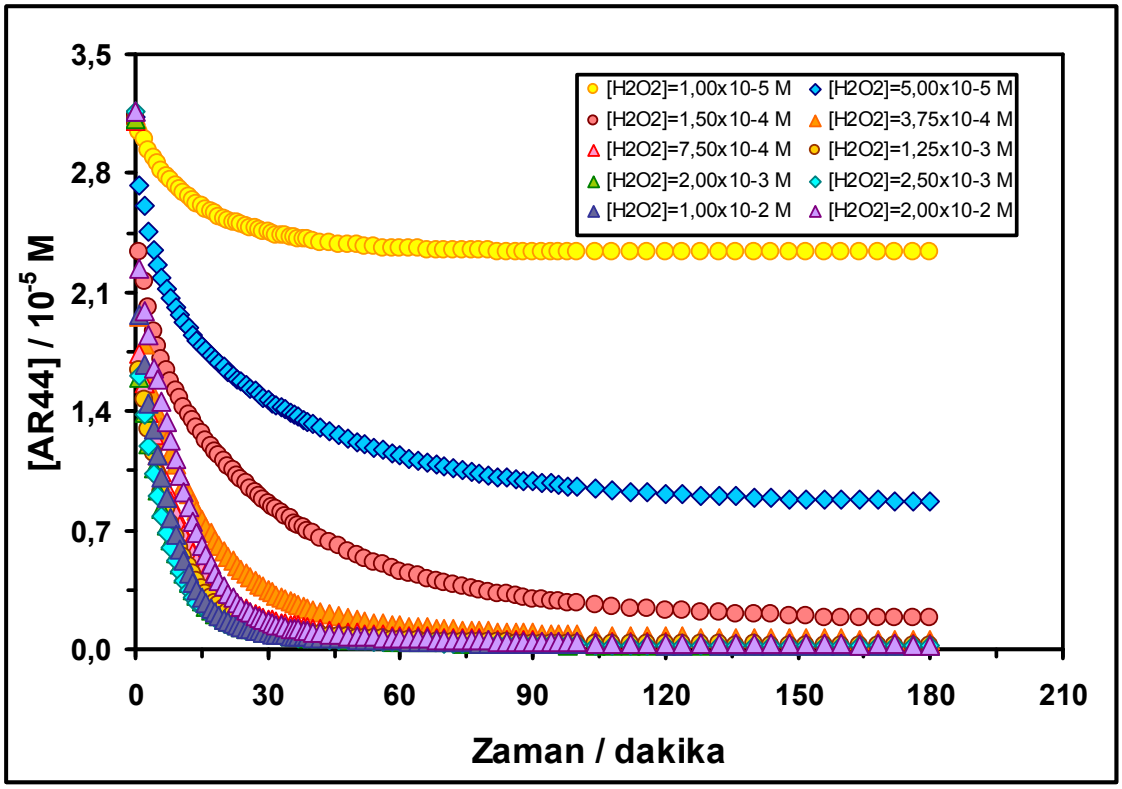
AR44'ün UV-Visible spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.29), birisi UV bölgede (332 nm) diğeri de görünür bölgede (511 nm) olmak üzere başlıca iki karakteristik bant içerdiği görülmektedir. Fenton prosesiyle boya degradasyonu başladıktan sonra zamanla AR44 boyasının 511 nm dalga boyundaki absorpsiyon bandının şiddetinde önemli ölçüde bir azalma meydana gelirken, UV bölgedeki absorpsiyon bandının şiddetinde az miktarda bir azalma gerçekleşmektedir (Şekil 4.29).

AR44 boyasının farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonları varlığında Fenton prosesiyle renk giderimi için elde edilen 511 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.30'da gösterilmektedir.



Şekil 4.30. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında AR44 degradasyonu için 511 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

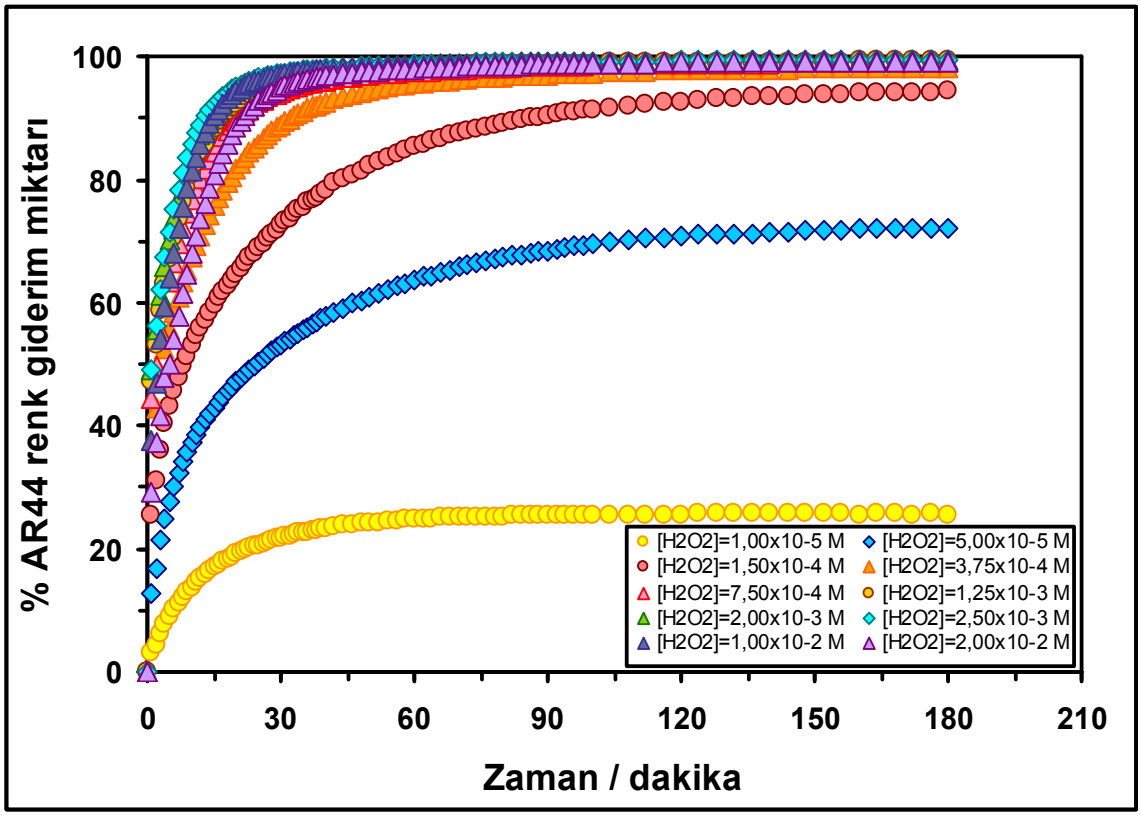
AR44 boyasının renk giderimiyle ilgili daha kantitatif bir analiz yapmak için 511 nm dalga boyunda elde edilmiş olan absorbans değerleri boya kalibrasyon grafiği kullanılarak (bkz. Şekil 4.6 ve Çizelge 4.2) konsantrasyon değerlerine çevrilmiştir. Şekil 4.31'de çözelti ortamında farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının bulunması durumunda AR44 konsantrasyonunun zamanla değişimi gösterilmektedir.



Şekil 4.31. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında AR44 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Şekil 4.31'den görüldüğü üzere, çözeltideki H_2O_2 konsantrasyonunun 1,00x10^{-5} M'dan 2,50x10^{-3} M'a artırılmasıyla zamanla AR44 konsantrasyonunda önemli miktarda bir azalma meydana gelmektedir. Başlangıçta 2,94x10^{-5} M olan AR44 konsantrasyonu, 180 dakika sonunda ortamda 1,00x10^{-5} M H_2O_2'nin bulunması durumunda 2,33x10^{-5} M'a, 2,50x10^{-3} M H_2O_2'nin varlığında ise 1,88x10^{-7} M'a düşmektedir. H_2O_2 konsantrasyonu 2,50x10^{-3} M'dan 2,00x10^{-2} M'a çıkarıldığında, 180 dakika sonundaki AR44 konsantrasyon değerleri sırasıyla 1,88x10^{-7} M ve 2,51x10^{-7} M olmaktadır.

Boya çözeltisinde farklı H_2O_2 konsantrasyonları varlığında AR44'ün % renk giderim miktarının zamanla değişimi için elde edilen değerler Şekil 4.32'de gösterilmektedir.

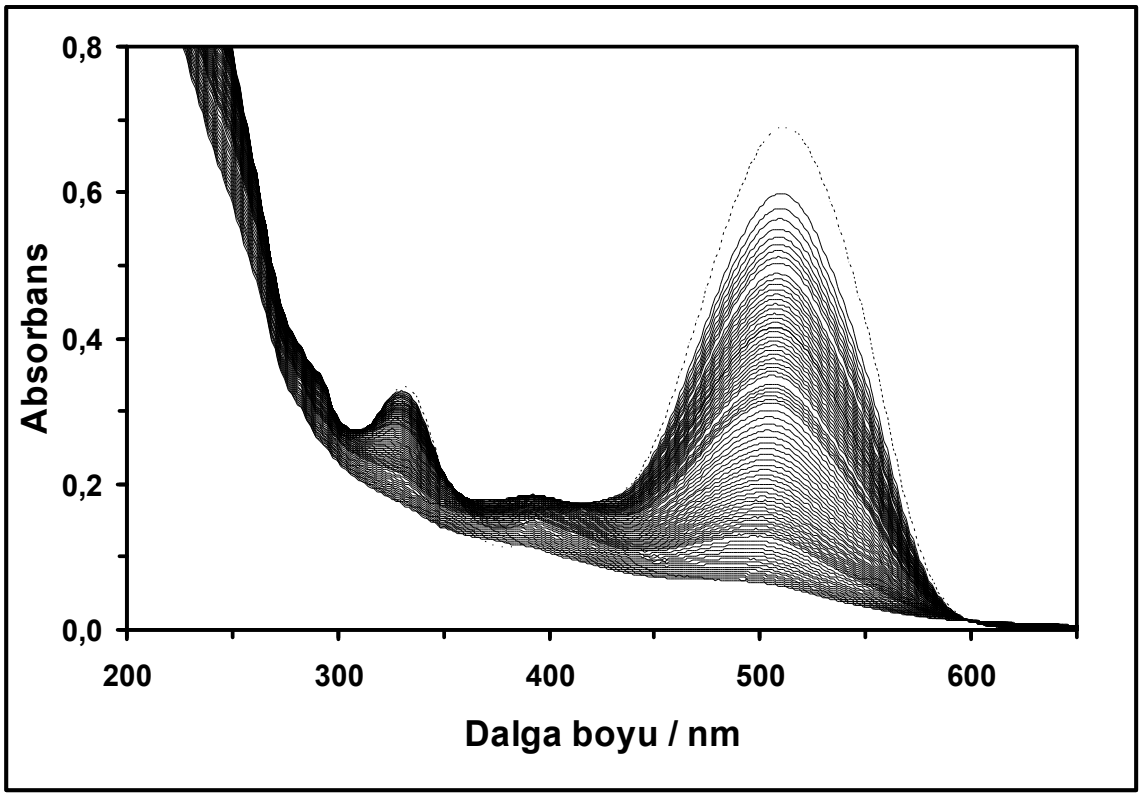


Şekil 4.32. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında % AR44 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Şekil 4.32'den görüldüğü üzere, çözeltideki başlangıç H_2O_2 konsantrasyon miktarı 1,0x10^{-5} M'dan 2,5x10^{-3} M'a çıkarıldığında, 180 dakika sonunda AR44 renk giderim miktarı % 25,58'den % 99,40'a yükselmektedir. H_2O_2 konsantrasyonu 2,5x10^{-3} M'dan 2,0x10^{-2} M'a artırıldığında, 10 dakika sonunda boya renk giderim miktarı % 85,63'ten % 67,89'a düşerken, 180 dakika sonunda ise AR44 renk giderim miktarında önemli bir fark gözlenmemektedir. 3,75x10^{-4} M ile 2,0x10^{-2} M aralığındaki H_2O_2 konsantrasyonlarında, 180 dakika sonundaki boya renk giderim miktarlarının birbirine oldukça yakın olması nedeniyle AR44 için optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu 3,75x10^{-4} M olarak belirlenmiştir. 3,75x10^{-4} M'lık başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda 180 dakika sonunda boya renk giderim miktarı % 98,2'dir.

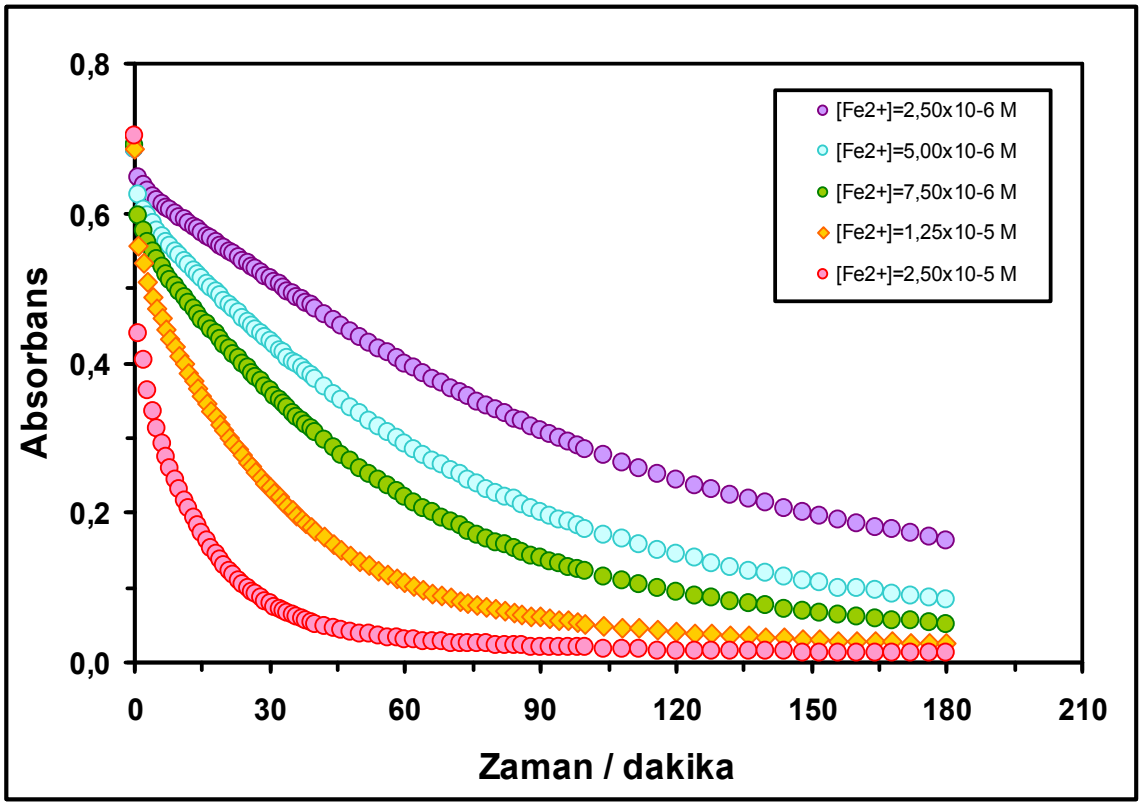
4.2.2.2. AR44 degradasyonu üzerinde başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu etkisi

AR44 degradasyonu üzerinde Fe^{2+} konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla çözeltideki başlangıç boya konsantrasyon miktarı ($2{,}94x10^{-5}$ M) ve H_2O_2 konsantrasyon miktarı ($3{,}75x10^{-4}$ M ki bu değer daha önce optimum değer olarak belirlenmiştir) ile çözelti pH'ı (3,5) ve sıcaklığı (25 ºC) sabit tutularak ortamdaki Fe^{2+} konsantrasyon değerleri $2{,}5x10^{-6}$ M ile $2{,}5x10^{-5}$ M aralığında değiştirilmiştir. Şekil 4.33'te $7{,}5x10^{-6}$ M Fe^{2+} varlığında AR44 degradasyonunun 180 dakika boyunca kaydedilmiş absorpsiyon spektrumları gösterilmektedir.



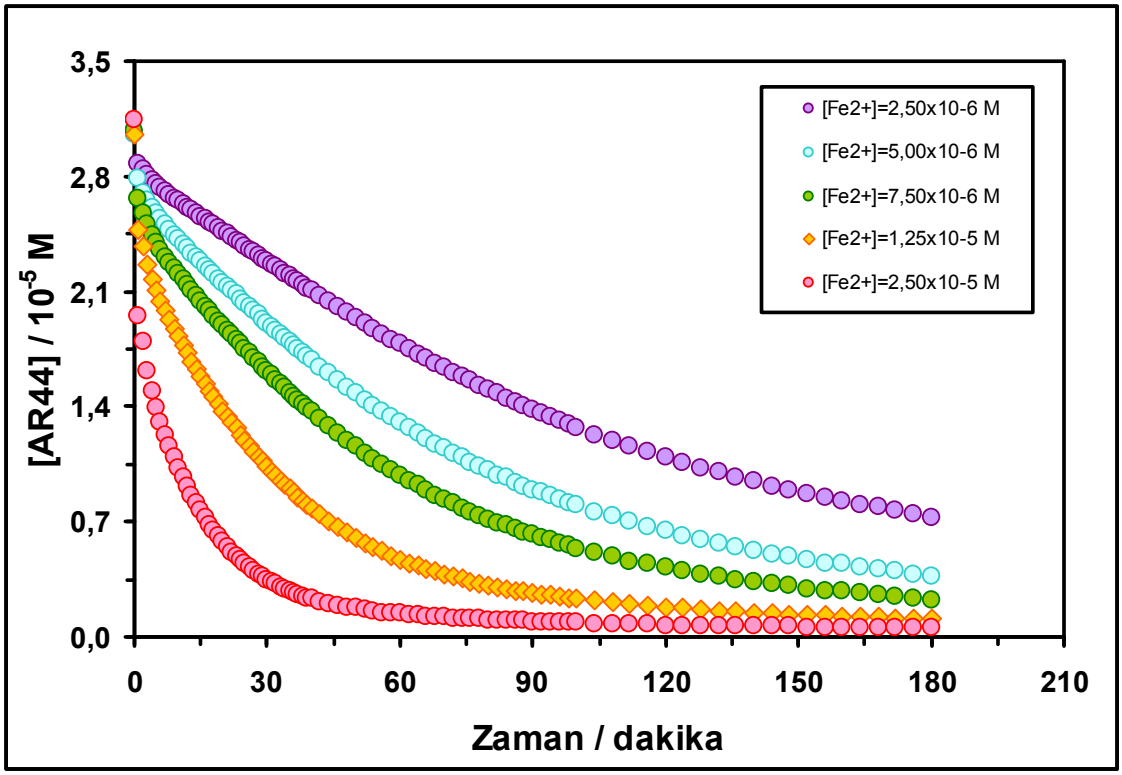
Şekil 4.33. $7{,}5x10^{-6}$ M başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunda AR44 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= $2{,}94x10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0$= $3{,}75x10^{-4}$ M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Farklı Fe^{2+} konsantrasyonları varlığında elde edilen absorpsiyon spektrumlarının zamanla değişim grafiklerindeki 511 nm dalga boyunda yer alan absorbans değerlerinin kullanılmasıyla absorbansa karşı zaman grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.34).



Şekil 4.34. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonları varlığında AR44 renk giderimi için 511 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

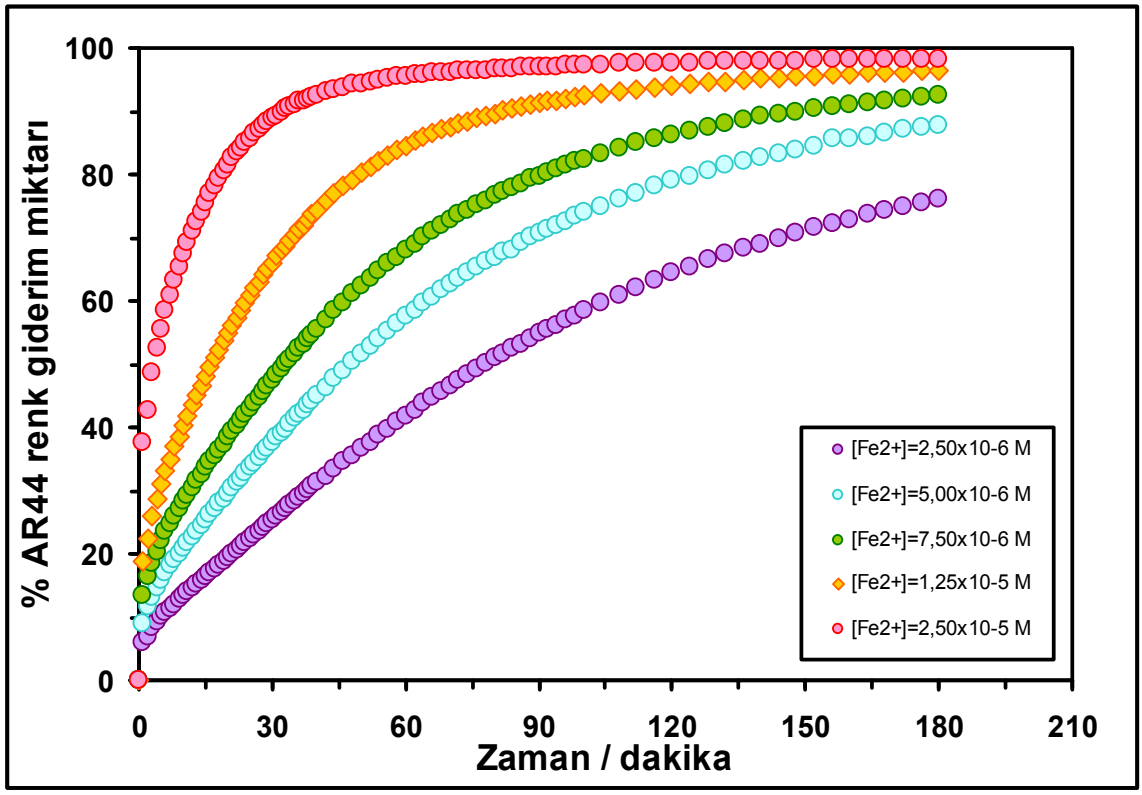
Daha sonra Şekil 4.34'teki absorbans değerleri, boyaya ait ilgili kalibrasyon grafiğinin (bkz. Şekil 4.6 ve Çizelge 4.2) kullanılmasıyla konsantrasyon değerlerine çevrilmiştir. Şekil 4.35'te elde edilen boya konsantrasyon değerlerinin zamanla değişimi gösterilmektedir.



Şekil 4.35. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarında AR44 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, pH= 3,5 ve T= 25ºC.

Şekil 4.35'ten görüldüğü üzere, çözeltideki Fe^{2+} konsantrasyonunun 2,5x10^{-6} M'dan 2,5x10^{-5} M'a çıkarılmasıyla başlangıçta 2,94x10^{-5} M olan AR44 konsantrasyonu 180 dakika sonunda sırasıyla 7,29x10^{-6} M'a ve 5,68x10^{-7} M'a düşmektedir.

Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonları varlığında AR44 boyasına ait % renk giderim miktarının zamanla değişimi Şekil 4.36'da gösterilmektedir.



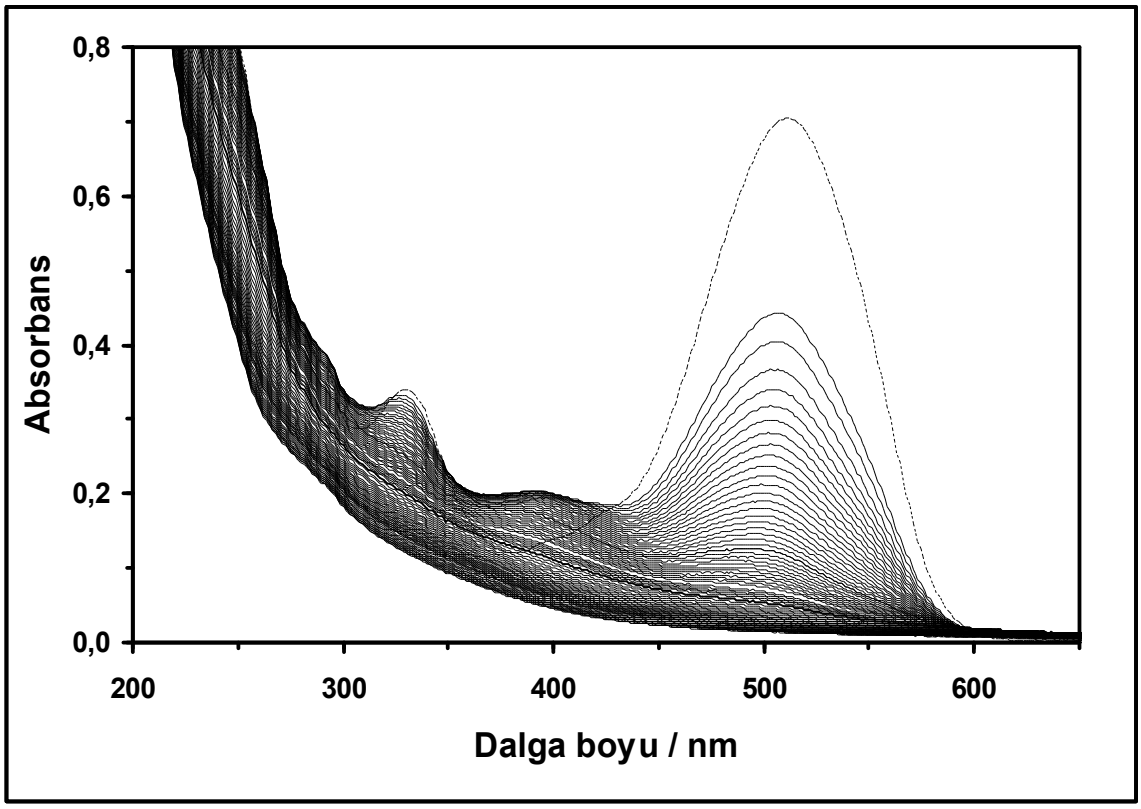
Şekil 4.36. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarında % AR44 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Şekil 4.36 incelendiğinde, ortamdaki Fe^{2+} konsantrasyonunun 2,5x10^{-6} M'dan 2,5x10^{-5} M'a artırılmasıyla 30 dakika sonunda AR44 renk giderim miktarının % 25,45'ten % 88,90'a, 180 dakika sonunda ise % 76,16'dan % 98,19'a çıktığı görülmektedir. Ayrıca, Fenton prosesi kullanılarak sulu çözeltiden AR44'ün renginin giderilmesinde çözeltideki optimum başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu 2,5x10^{-5} M olarak belirlenmiştir. Çözeltide optimum konsantrasyonda Fe^{2+} varlığında 180 dakika sonundaki AR44 renk giderim miktarının % 98,19 olduğu bulunmuştur.

4.2.2.3. AR44 degradasyonu üzerinde pH etkisi

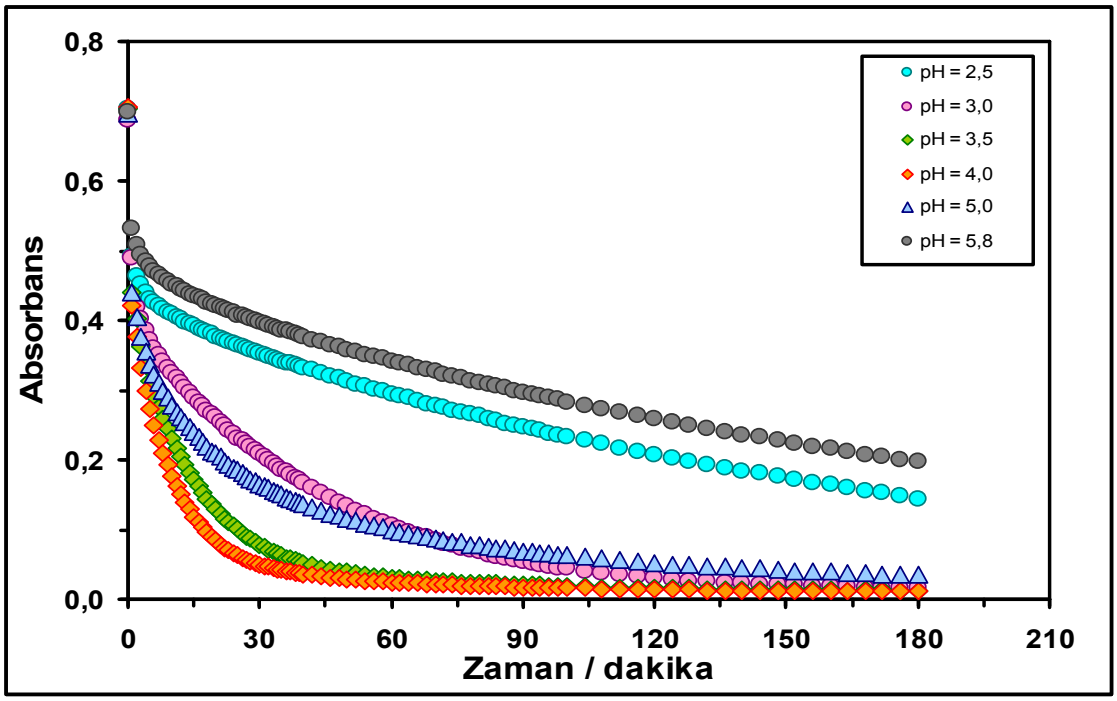
Başlangıç çözelti pH değeri, boya degradasyonunu etkileyen en önemli parametrelerden birisidir. AR44 degradasyonu üzerinde pH değerinin etkisini incelemek amacıyla çözeltideki başlangıç boya konsantrasyonu (2,94x10^{-5} M), H_2O_2 konsantrasyonu (3,75x10^{-4} M) ve Fe^{2+} konsantrasyonu (2,5x10^{-5} M) ile sıcaklık değeri

(25 ºC) sabit tutularak, çözelti ortamının başlangıç pH değerleri 2,5 ile 5,8 aralığında değiştirilmiştir. Bu aşamada çözeltideki H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantrasyon değerleri olarak daha önce belirlenen optimum başlangıç H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantrasyon değerleri kullanılmıştır. Başlangıç pH değeri 3,5 olan AR44 çözeltisinin degradasyonuna ait 180 dakika boyunca kaydedilmiş absorpsiyon spektrumları Şekil 4.37'de verilmektedir.

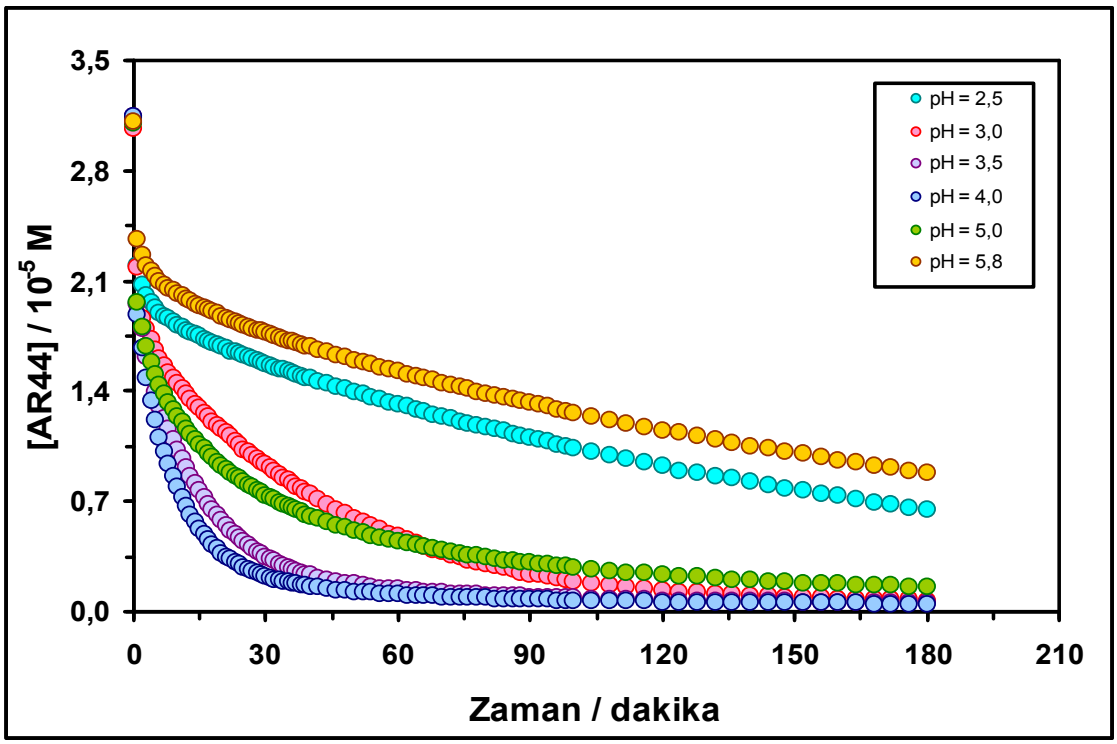


Şekil 4.37. Başlangıç pH değeri 3,5 olan AR44 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]$= 3,75x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC.

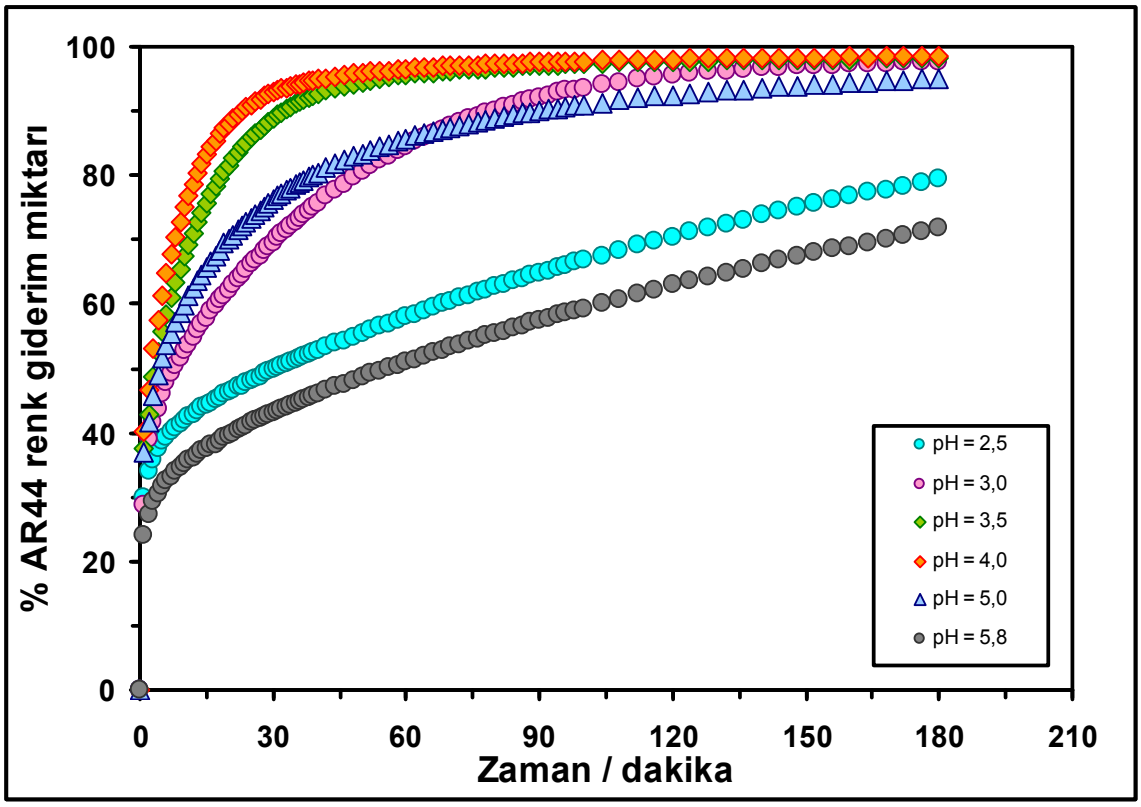
Farklı çözelti başlangıç pH değerleri için farklı zaman aralıklarında elde edilen absorpsiyon spektrumlarının zamanla değişim grafiklerindeki 511 nm dalga boyunda yer alan absorbans değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.38'de, boya konsantrasyon değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.39'da ve % AR44 renk giderim miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.40'ta gösterilmektedir.



Şekil 4.38. Farklı başlangıç pH değerlerinde AR44 renk giderimi için 511 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC.



Şekil 4.39. Farklı başlangıç pH değerlerinde AR44 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC.



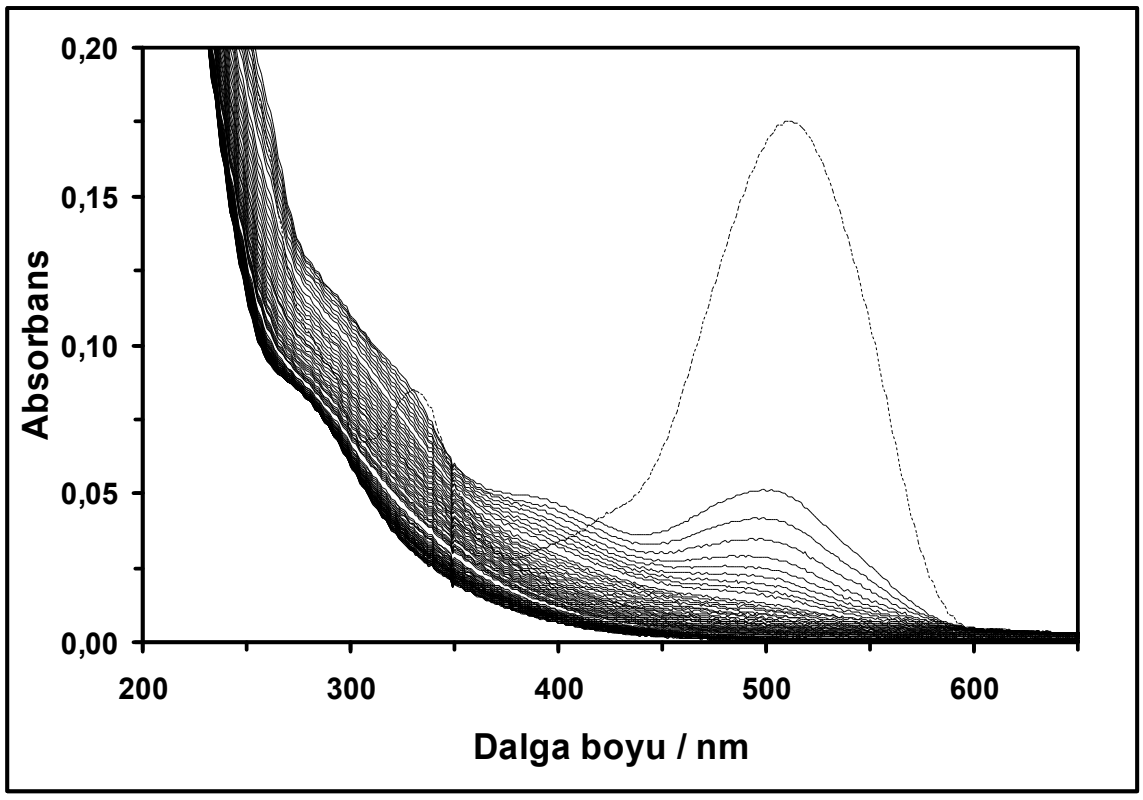
Şekil 4.40. Farklı başlangıç pH değerlerinde % AR44 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC.

Şekil 4.39 incelendiğinde, çözelti pH'ının 2,5'ten 4,0'a artırılmasıyla başlangıçta 2,94x10^{-5} M olan AR44 konsantrasyonunun 180 dakika sonunda sırasıyla 6,43x10^{-6} M ve 4,88x10^{-7} M'a düştüğü görülmektedir. Çözelti pH'ı 4,0'dan 5,8'e çıkarıldığında 180 dakika sonunda çözeltideki AR44 konsantrasyonu sırasıyla 4,88x10^{-7} M ve 8,77x10^{-6} M olmaktadır.

Şekil 4.40 incelendiğinde, başlangıç çözelti pH değerinin 2,5'ten 4,0'a çıkarılmasıyla 180 dakika sonunda AR44 renk giderim miktarının % 79,46'dan % 98,45'e yükseldiği, pH değeri 4,0'dan 5,8'e artırıldığında ise % 98,45'ten % 71,80'e düştüğü görülmektedir. pH 3,5'te 180 dakika sonunda AR44 renk giderim miktarı % 98,19'dur. Çözelti başlangıç pH değeri 3,5 ve 4,0 olduğu zaman AR44'ün renk giderim hızı ve miktarı hemen hemen aynıdır. Bu iki pH değeri optimum pH değeridir.

4.2.2.4. AR44 degradasyonu üzerinde başlangıç boya konsantrasyonu etkisi

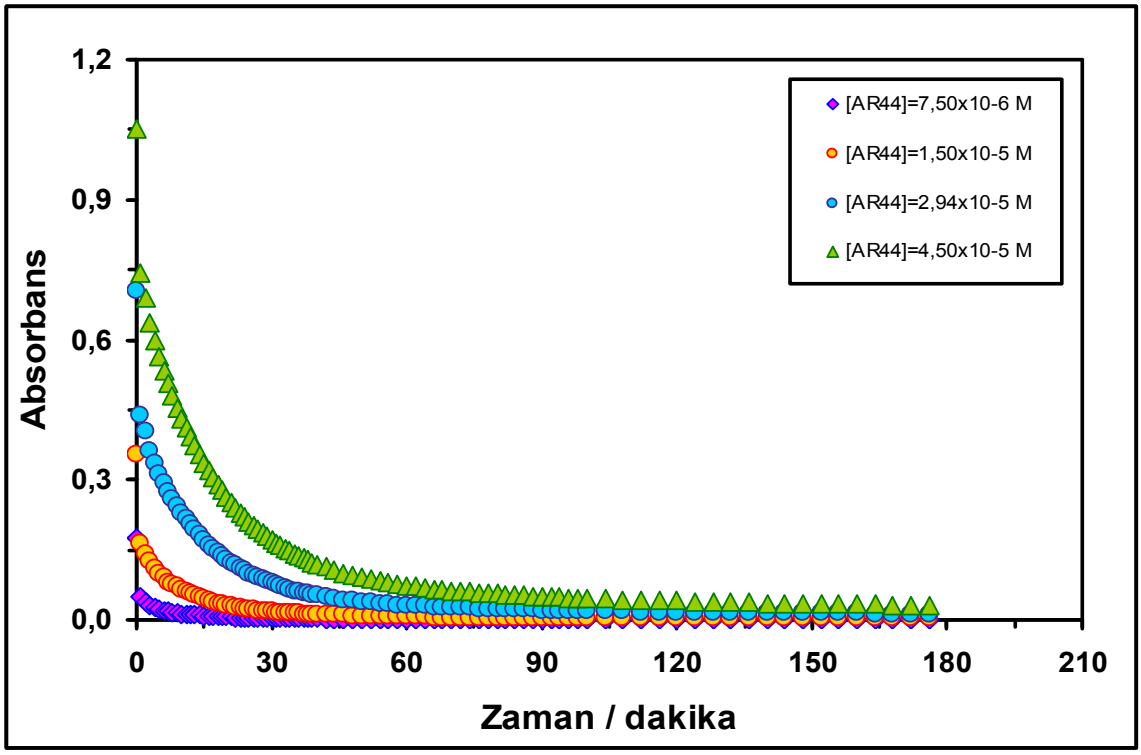
AR44 degradasyonu üzerinde başlangıç boya konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla çözeltideki başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu ($3{,}75x10^{-4}$ M), Fe^{2+} konsantrasyonu ($2{,}5x10^{-5}$ M) ile çözelti pH'ı (3,5) ve sıcaklığı (25 ºC) sabit tutularak ortamdaki boya konsantrasyon değerleri $7{,}5x10^{-6}$ M ile $4{,}5x10^{-5}$ M aralığında değiştirilmiştir. Bu aşamada daha önce belirlenen optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu, Fe^{2+} konsantrasyonu ile pH değeri kullanılmıştır. $7{,}5x10^{-6}$ M başlangıç boya konsantrasyonu varlığında AR44 degradasyonu için 180 dakika boyunca kaydedilmiş absorpsiyon spektrumları Şekil 4.41'de verilmektedir.



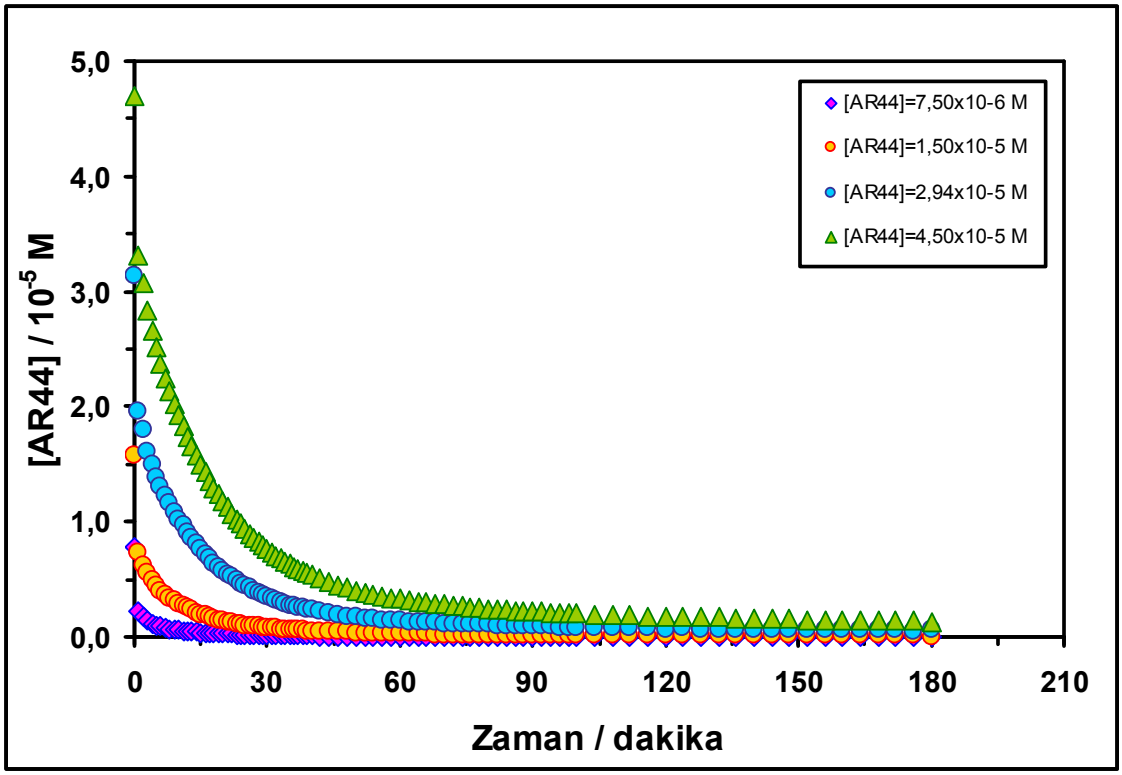
Şekil 4.41. $7{,}5x10^{-6}$ M başlangıç boya konsantrasyonunda, AR44 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= $3{,}75x10^{-4}$ M, $[Fe^{2+}]_0$= $2{,}5x10^{-5}$ M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Farklı boya konsantrasyonları varlığında farklı zaman aralıklarında elde edilen absorpsiyon spektrumlarındaki 511 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.42'de, boya konsantrasyon değerlerinin zamanla değişimi

Şekil 4.43'te ve % AR44 renk giderim miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.44'te gösterilmektedir.

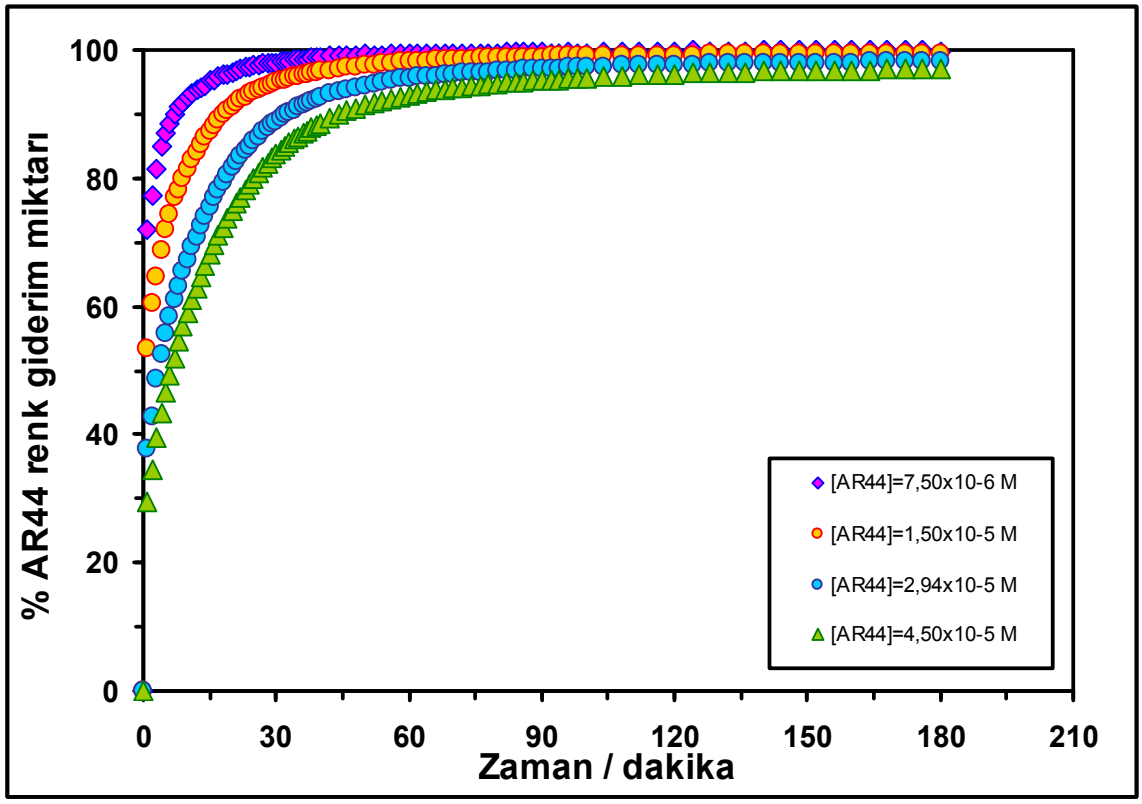


Şekil 4.42. Farklı başlangıç boya konsantrasyonları varlığında AR44 degradasyonu için 511 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T=25 ºC.



Şekil 4.43. Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında AR44 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Şekil 4.42 ve Şekil 4.43'ten görüldüğü üzere, AR44 boyasının absorbans ve konsantrasyon değerleri tüm deney serilerinde zamanla azalma göstermektedir. Çözeltideki başlangıç AR44 konsantrasyonu 7,50x10^{-6} M'dan 4,50x10^{-5} M'a çıkarıldığı zaman, 180 dakika sonunda AR44 konsantrasyonu sırasıyla 1,31x10^{-8} M'a ve 1,35x10^{-6} M'a düştüğü görülmektedir (Şekil 4.43).



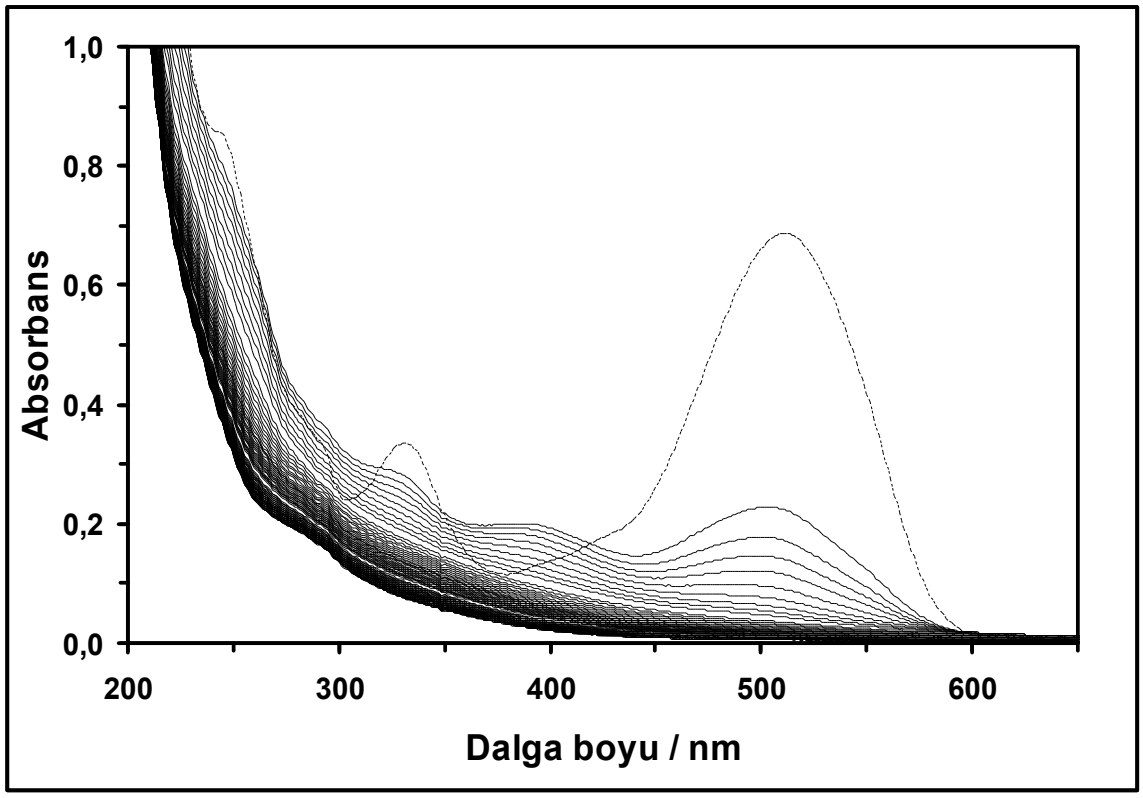
Şekil 4.44. Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında % AR44 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T=25 ºC.

Şekil 4.44'ten görüldüğü üzere, boya degradasyonu başlatıldıktan sonraki ilk zamanlarda boya renk giderim hızı çözeltideki artan AR44 konsantrasyonuyla birlikte bir azalma göstermektedir. Örneğin çözeltideki boya konsantrasyon miktarı 7,5x10^{-6} M'dan 4,5x10^{-5} M'a çıkarıldığında, 15 dakika sonundaki AR44 renk giderim miktarı % 95,32'den % 68,07'ye düşmektedir. Çözeltide 7,5x10^{-6} M, 1,5x10^{-5} M, 2,94x10^{-5} M ve 4,5x10^{-5} M AR44 varlığında 180 dakika sonunda boya renk giderim miktarları arasında çok büyük fark gözlenmemekle birlikte elde edilen boya renk giderim miktarları sırasıyla % 99,83, % 99,52, % 98,19 ve % 97,12 olmaktadır.

4.2.2.5. AR44 degradasyonu üzerinde sıcaklık etkisi

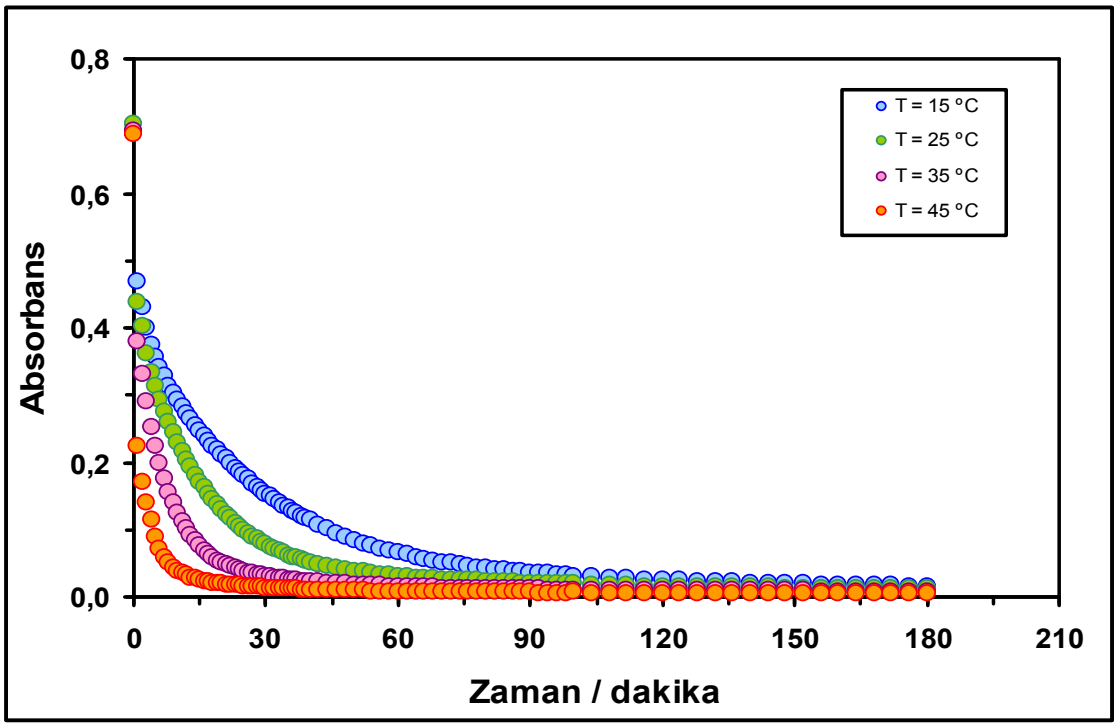
AR44 degradasyonu üzerinde sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla çözeltideki başlangıç boya konsantrasyonu (2,94x10^{-5} M), H_2O_2 konsantrasyonu (3,75x10^{-4} M) ve Fe^{2+} konsantrasyonu (2,5x10^{-5} M) ile çözelti pH'ı (3,5) sabit tutularak çözelti sıcaklığı

15 ºC ile 45 ºC aralığında değiştirilmiştir. Bu aşamada daha önce belirlenen optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu, Fe^{2+} konsantrasyonu ve optimum pH değeri kullanılmıştır. 45 ºC'de AR44 degradasyonu için 180 dakika boyunca kaydedilmiş absorpsiyon spektrumları Şekil 4.45'te verilmektedir.

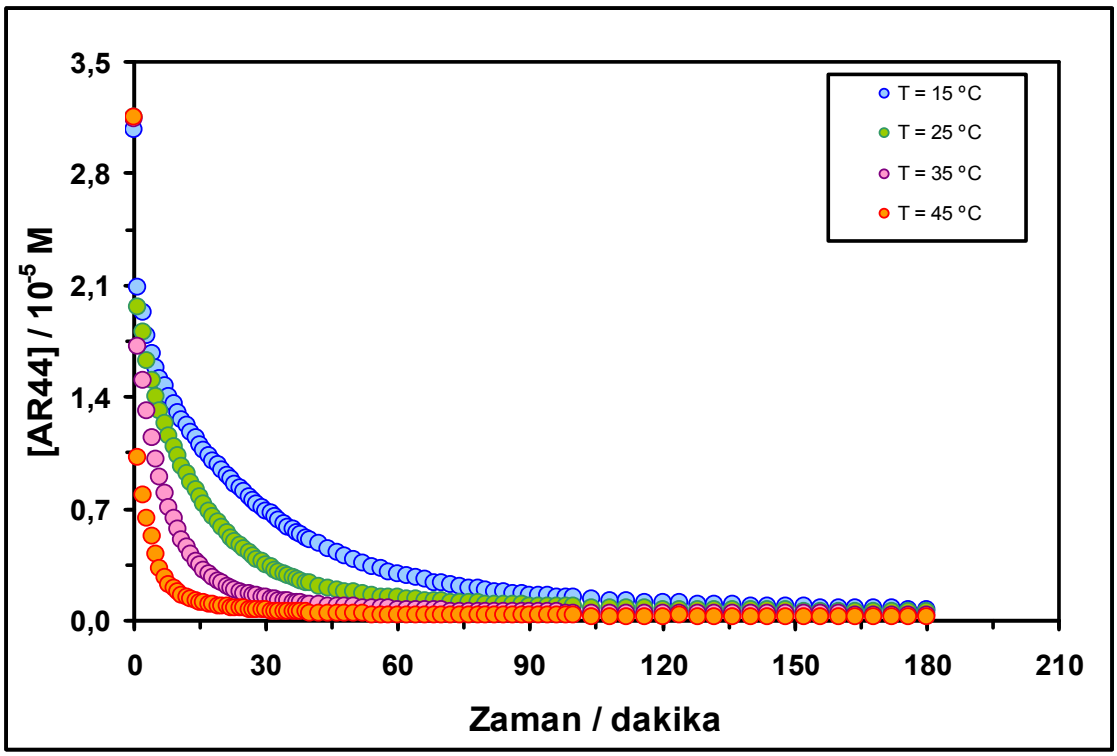


Şekil 4.45. 45 ºC'de AR44 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve pH= 3,5.

15 ºC, 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC'de farklı zaman aralıklarında kaydedilmiş olan AR44 absorpsiyon spektrumlarının 511 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin ve bu değerlerin kullanılmasıyla hesaplanmış olan konsantrasyon değerlerinin zamanla değişimleri sırasıyla Şekil 4.46'da ve Şekil 4.47'de gösterilmektedir.



Şekil 4.46. Farklı sıcaklıklarda AR44 degradasyonu için 511 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve pH= 3,5.

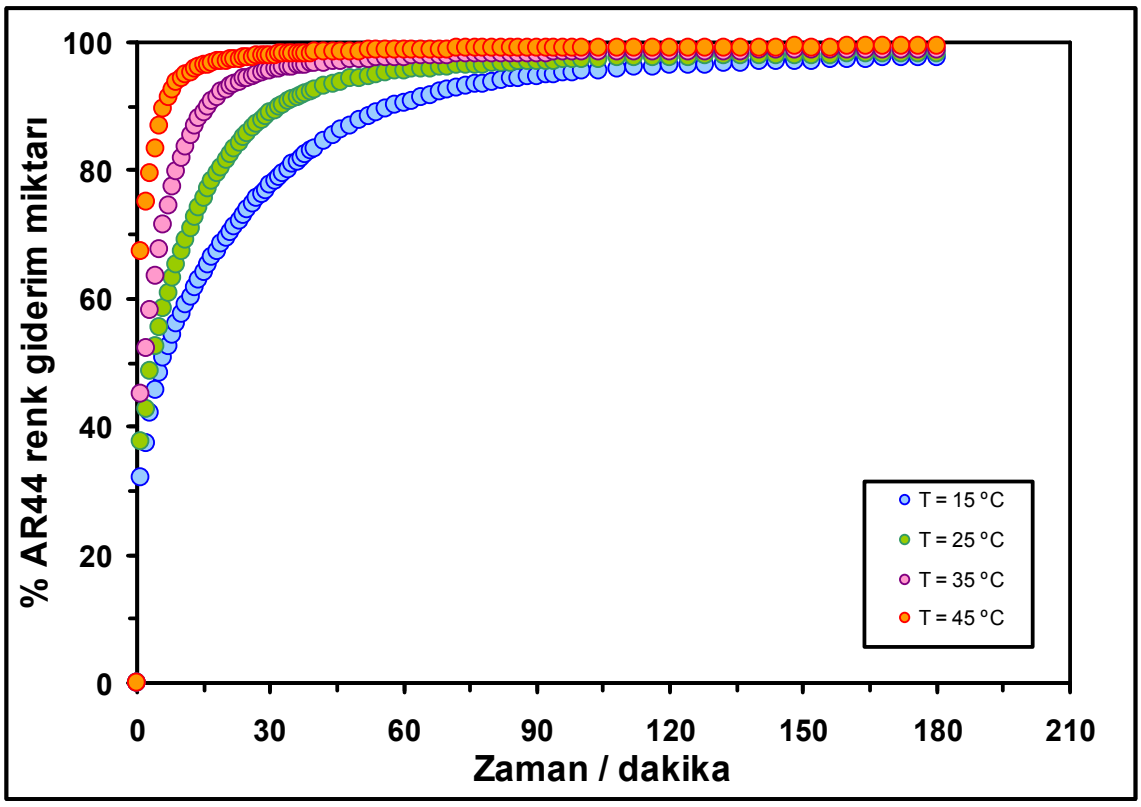


Şekil 4.47. Farklı sıcaklıklarda AR44 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 3,75x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve pH= 3,5.

Şekil 4.46'da sıcaklığın artmasıyla reaksiyonun ilk dakikalarında absorbans değerlerindeki azalmanın hızlı olduğu, sonrasında ise yavaşladığı görülmektedir.

Şekil 4.47 incelendiğinde, sıcaklığın 15 ºC'den 45 ºC'ye artırılmasıyla başlangıçta $2,94x10^{-5}$ M olan AR44 konsantrasyonunun 180 dakika sonunda sırasıyla $7,21x10^{-7}$ M'a ve $2,28x10^{-7}$ M'a düştüğü görülmektedir.

Şekil 4.48'de farklı çözelti sıcaklık değerlerinde (15 ºC, 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC) % AR44 renk giderim miktarlarının zamanın bir fonksiyonu olarak değişimi gösterilmektedir.



Şekil 4.48. Farklı sıcaklıklarda % AR44 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR44]_0$= $2,94x10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0$= $3,75x10^{-4}$ M, $[Fe^{2+}]_0$= $2,5x10^{-5}$ M ve pH= 3,5.

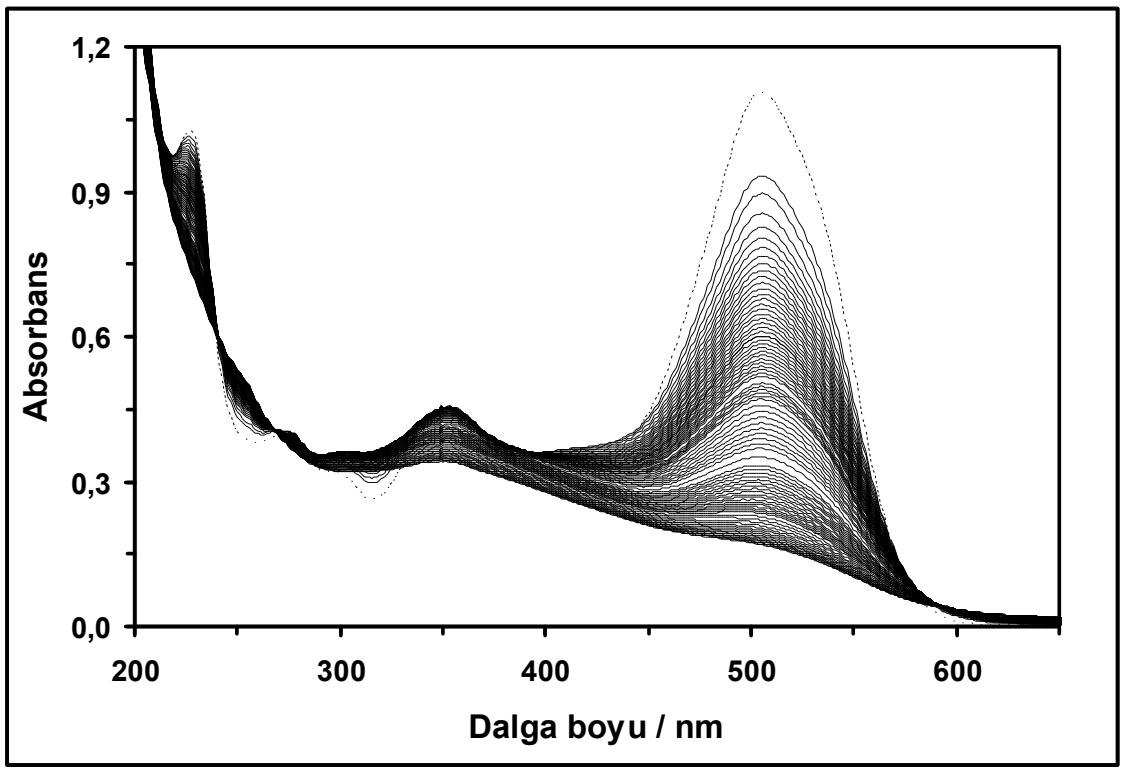
Şekil 4.48'den görüldüğü üzere, çözelti sıcaklığının 15 ºC'den 45 ºC'ye artırılmasıyla 15 dakika sonunda AR44 renk giderim miktarı % 64,15'ten % 96,31'e

çıkmaktadır. 15 ºC, 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC'de 180 dakika sonunda AR44 renk giderim miktarları sırasıyla % 97,65, % 98,19, % 98,82 ve % 99,28 olarak bulunmuştur.

4.2.3. Fenton prosesiyle AR66 boyasının degradasyonu

4.2.3.1. AR66 degradasyonu üzerinde başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu etkisi

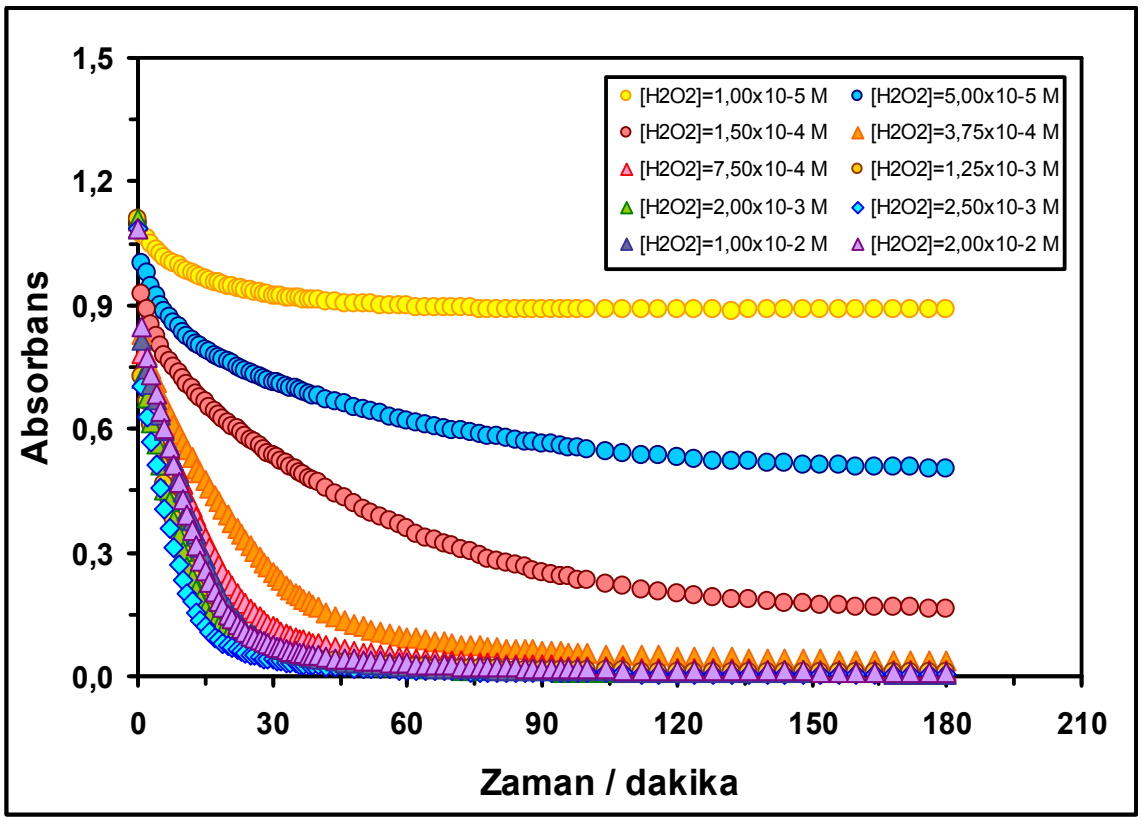
AR66 degradasyonuna başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu etkisini incelemek amacıyla çözeltideki başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu ($2,5x10^{-5}$M), boya konsantrasyonu ($2,94x10^{-5}$M), çözelti pH'ı (3,5) ve sıcaklığı (25 ºC) sabit tutularak, çözeltiye ortamda $1,0x10^{-5}$ M'dan $2,0x10^{-2}$ M'a kadar artan konsantrasyonlarda H_2O_2 olacak şekilde derişik H_2O_2 ilave edilerek 180 dakika süresince boya degradasyonu takip edilmiştir. $1,5x10^{-4}$ M H_2O_2 varlığında elde edilen AR66 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişim grafiği Şekil 4.49'da verilmektedir.



Şekil 4.49. $1,5x10^{-4}$ M başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda, AR66 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= $2,94x10^{-5}$ M, $[Fe^{2+}]_0$= $2,5x10^{-5}$ M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Şekil 4.49'dan görüldüğü üzere, başlangıçta AR66'nın UV-Visible spektrumu başlıca dört karakteristik bant içermektedir. Bu bantlardan üçü UV bölgede (228 nm, 276 nm ve 354 nm) birisi de görünür bölgede (508 nm) yer almaktadır. Fenton prosesiyle boya degradasyonu başladıktan sonra zamanla AR66 boyasının 508 nm dalga boyundaki absorpsiyon bandının şiddetinde önemli ölçüde bir azalma meydana gelirken, UV bölgedeki absorpsiyon bantlarının şiddetlerinin çok az miktarda azaldığı görülmektedir (Şekil 4.49).

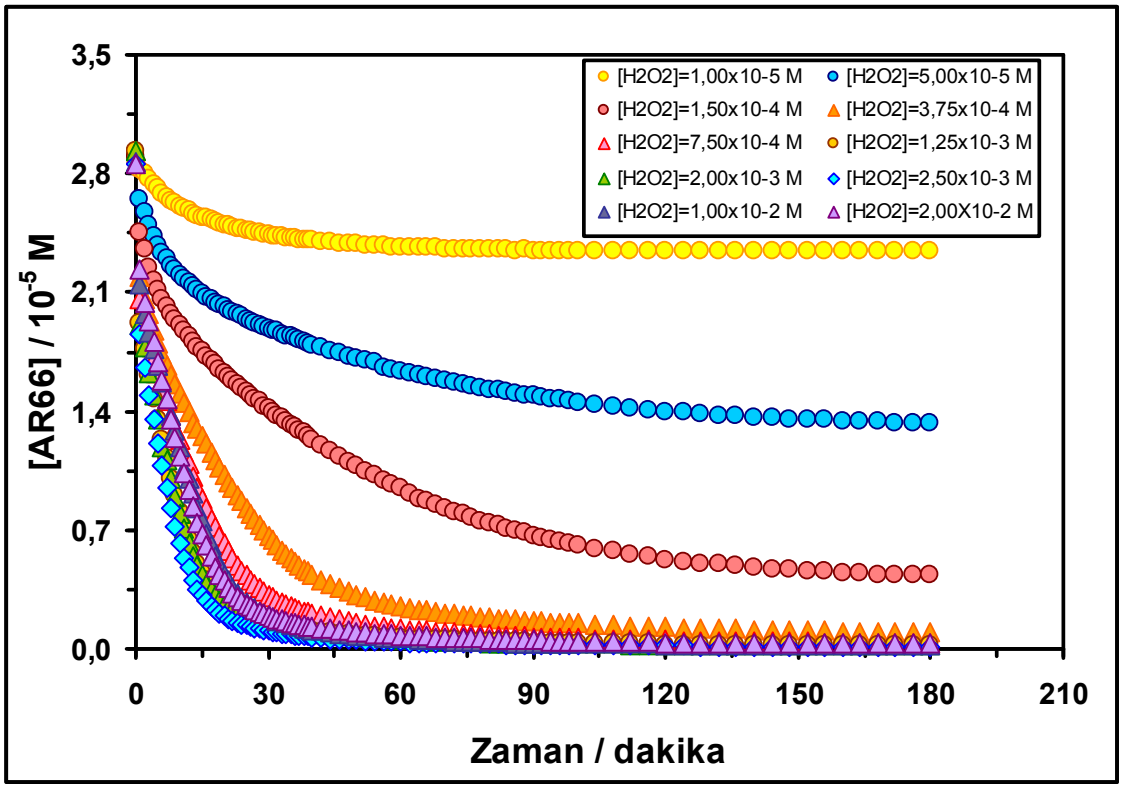
Şekil 4.50'de çözelti içerisinde farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının bulunması durumunda AR66 absorpsiyon spektrumlarında yer alan ve 508 nm dalga boyuna karşılık gelen absorbans değerlerinin zamanla değişimleri gösterilmektedir.



Şekil 4.50. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında AR66 degradasyonu için 508 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Daha sonra AR66'ya ait boya kalibrasyon grafiği kullanılarak (bkz. Şekil 4.7 ve Çizelge 4.3) Şekil 4.50'deki absorbans değerleri, konsantrasyon değerlerine

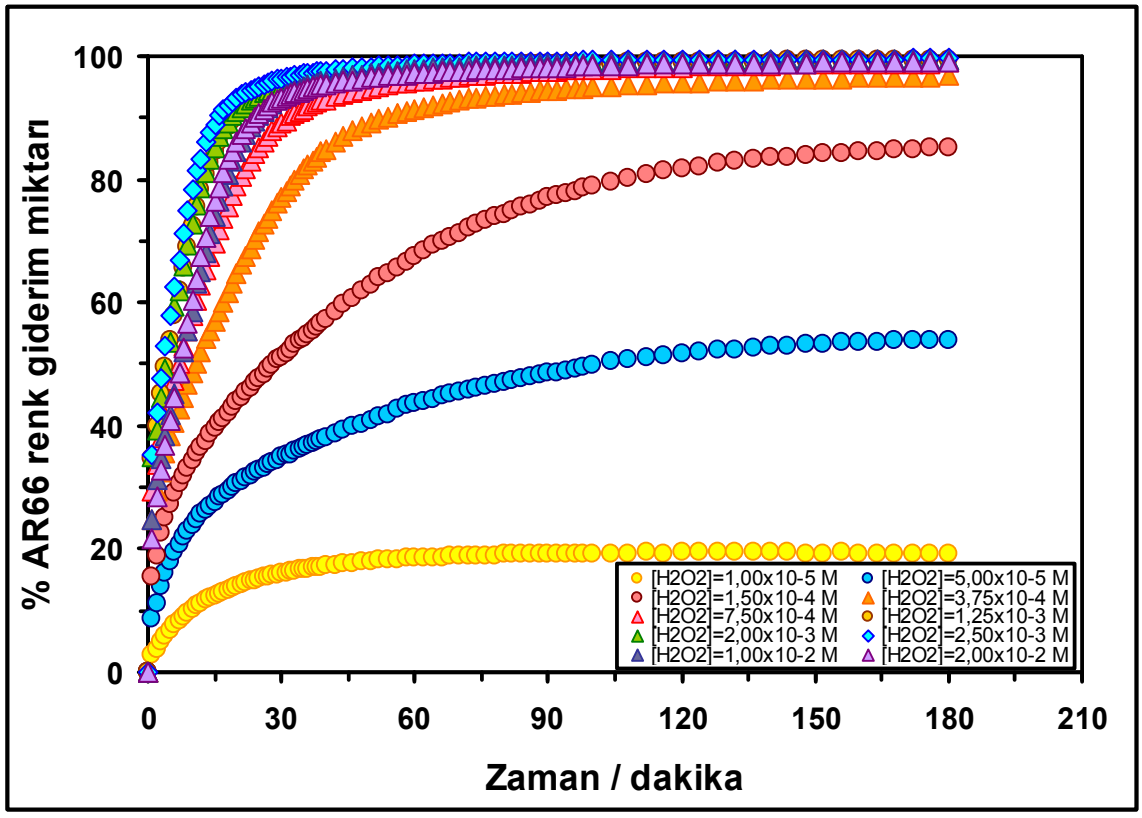
dönüştürülmüştür. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonları için elde edilmiş olan AR66 konsantrasyonuna karşı zaman grafikleri Şekil 4.51'de verilmektedir.



Şekil 4.51. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında AR66 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Şekil 4.51 incelendiğinde, H_2O_2 konsantrasyonunun 1,00x10^{-5} M'dan 2,50x10^{-3} M'a artırılmasıyla, başlangıçta 2,94x10^{-5} M olan AR66 konsantrasyonu 180 dakika sonunda sırasıyla 2,35x10^{-5} M'a ve 1,25x10^{-7} M'a düşmektedir. H_2O_2 konsantrasyonu 2,50x10^{-3} M'dan 2,00x10^{-2} M'a çıkarıldığında, 180 dakika sonunda ölçülen AR66 konsantrasyonu sırasıyla 1,25x10^{-7} M ve 2,85x10^{-7} M olmaktadır.

Boya çözeltisinde farklı H_2O_2 konsantrasyonları varlığında AR66'nın % renk giderim miktarının zamanla değişimi için elde edilen değerler Şekil 4.52'de gösterilmektedir.



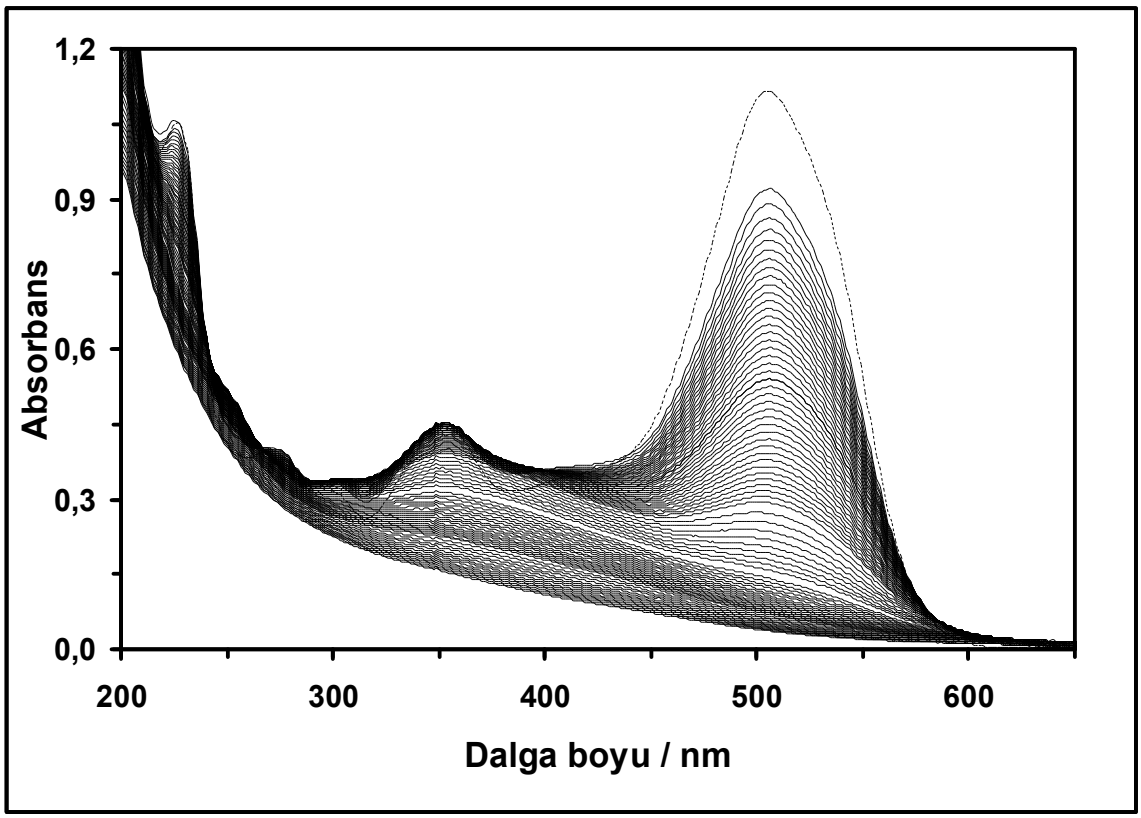
Şekil 4.52. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında % AR66 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Şekil 4.52'den görüldüğü üzere, Fenton prosesinin ilk dakikalarında hızlı bir şekilde renk giderimi gerçekleşmektedir. Çözeltideki başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun 1,0x10^{-5} M'dan 2,5x10^{-3} M'a artırılmasıyla 10 dakika sonunda AR66 renk giderim miktarı % 10,27'den % 78,38'e çıkarken, çözeltideki başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun 2,5x10^{-3} M'dan 2,0x10^{-2} M'a artırılmasıyla 10 dakika sonunda boya renk giderim miktarı % 78,38'den % 60,27'ye düşmektedir. Çözeltideki başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun 1,0x10^{-5} M'dan 2,5x10^{-3} M'a artırılmasıyla 180 dakika sonunda AR66 renk giderim miktarı % 19,25'ten % 99,56'ya çıkmaktadır. Buna karşılık çözeltideki başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu 2,5x10^{-3} M'dan 2,0x10^{-2} M'a çıkarıldığında 180 dakika sonunda boya renk giderim miktarı % 99,56'dan % 99,00'a düşmektedir. 7,5x10^{-4} M, 1,25x10^{-3} M, 2,0x10^{-3} M ve 2,5x10^{-3} M başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında, 180 dakika sonundaki AR66 renk giderim miktarları sırasıyla % 98,92, % 99,34, % 99,39 ve % 99,56 olmaktadır. AR66 için optimum H_2O_2

konsantrasyonu, prosesin ekonomik maliyetleri de göz önünde bulundurularak $7,5x10^{-4}$ M olarak belirlenmiştir.

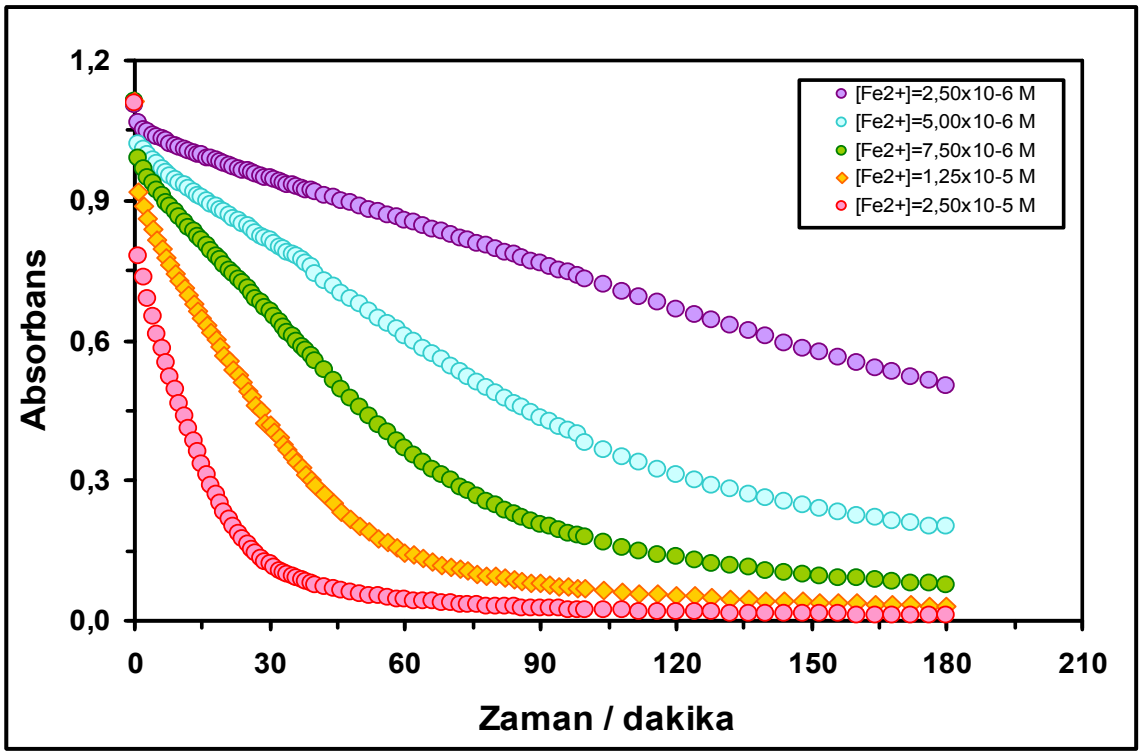
4.2.3.2. AR66 degradasyonu üzerinde başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunun etkisi

AR66 degradasyonu üzerinde başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla çözeltideki başlangıç boya konsantrasyonu ($2,94x10^{-5}$ M) ve H_2O_2 konsantrasyonu ($7,5x10^{-4}$ M) ile çözelti pH'ı (3,5) ve sıcaklığı (25 ºC) sabit tutularak ortamdaki başlangıç Fe^{2+} konsantrasyon değerleri $2,5x10^{-6}$ M ile $2,5x10^{-5}$ M aralığında değiştirilmiştir. Bu aşamada daha önce belirlenen optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu kullanılmıştır. Çözelti ortamında $1,25x10^{-5}$ M Fe^{2+}'nın varlığında AR66 degradasyonuna ait 180 dakika boyunca kaydedilmiş absorpsiyon spektrumları Şekil 4.53'te gösterilmektedir.

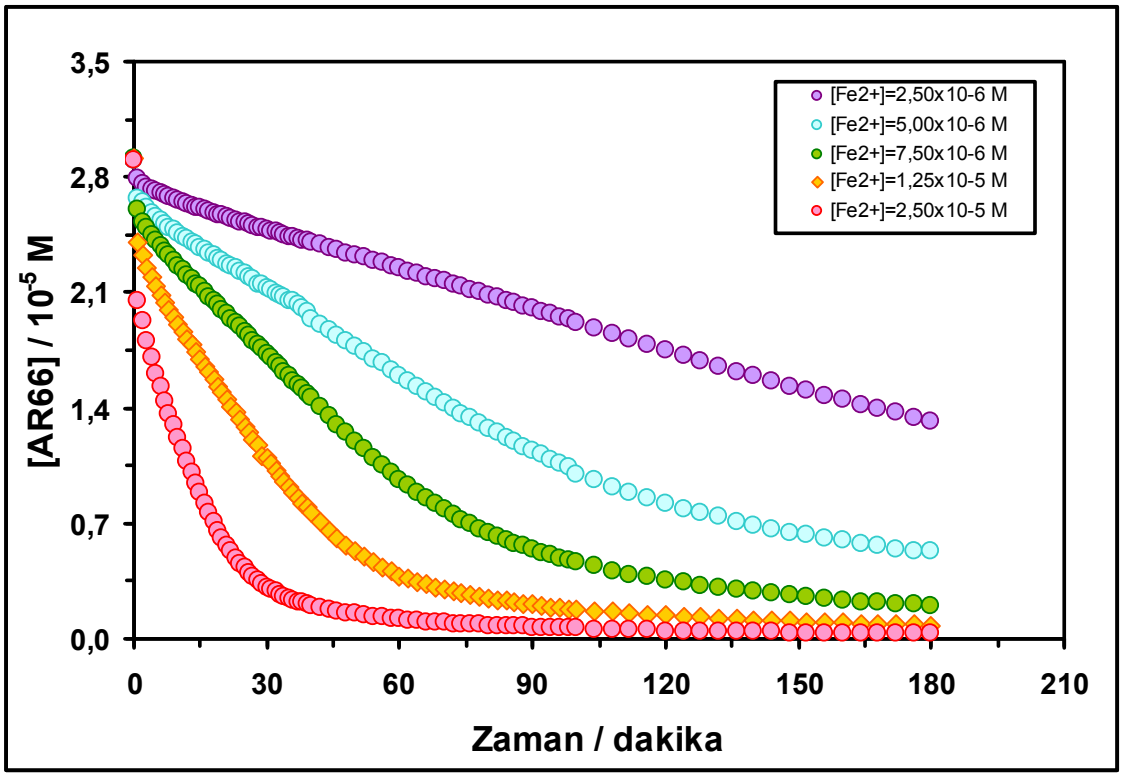


Şekil 4.53. $1,25x10^{-5}$ M başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunda AR66 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= $2,94x10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0$= $7,5x10^{-4}$ M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonları varlığında sulu çözeltiden Fenton prosesiyle AR66 boyasının renk giderimi için 508 nm dalga boyunda elde edilen absorbans değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.54'te ve bu absorbans değerlerinin, AR66'ya ait boya kalibrasyon grafiği yardımıyla (bkz. Şekil 4.7 ve Çizelge 4.3) konsantrasyon değerlerine çevrilmesiyle elde edilen boya konsantrasyon değerlerinin zamanla değişim grafiği Şekil 4.55'te yer almaktadır.



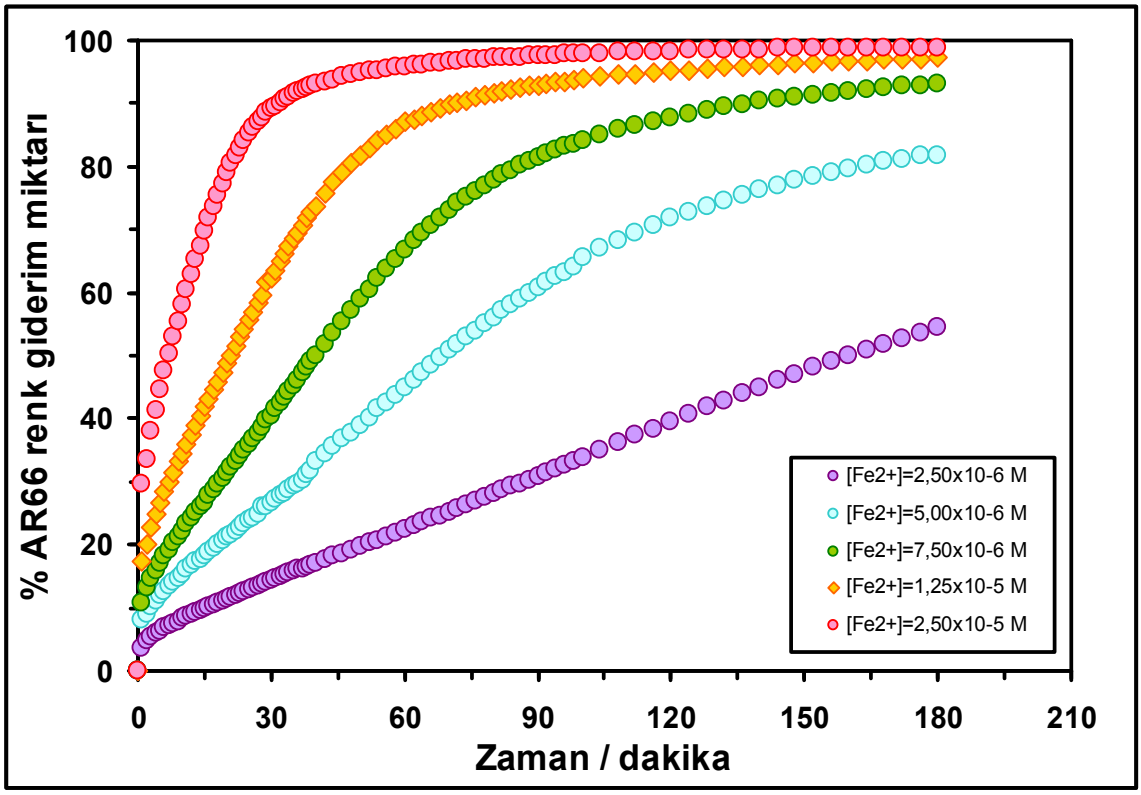
Şekil 4.54. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonları varlığında AR66 renk giderimi için 508 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, pH= 3,5 ve T=25 ºC.



Şekil 4.55. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarında AR66 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Şekil 4.55'ten görüldüğü üzere, çözeltideki başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunun 2,5x10^{-6} M'dan 2,5x10^{-5} M'a çıkarılmasıyla başlangıçta 2,94x10^{-5} M olan AR66 konsantrasyonu 180 dakika sonunda sırasıyla 1,32x10^{-5} M'a ve 3,13x10^{-7} M'a düşmektedir.

AR66 için farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonları varlığında % renk giderim miktarının zamanla değişimi Şekil 4.56'da gösterilmektedir.



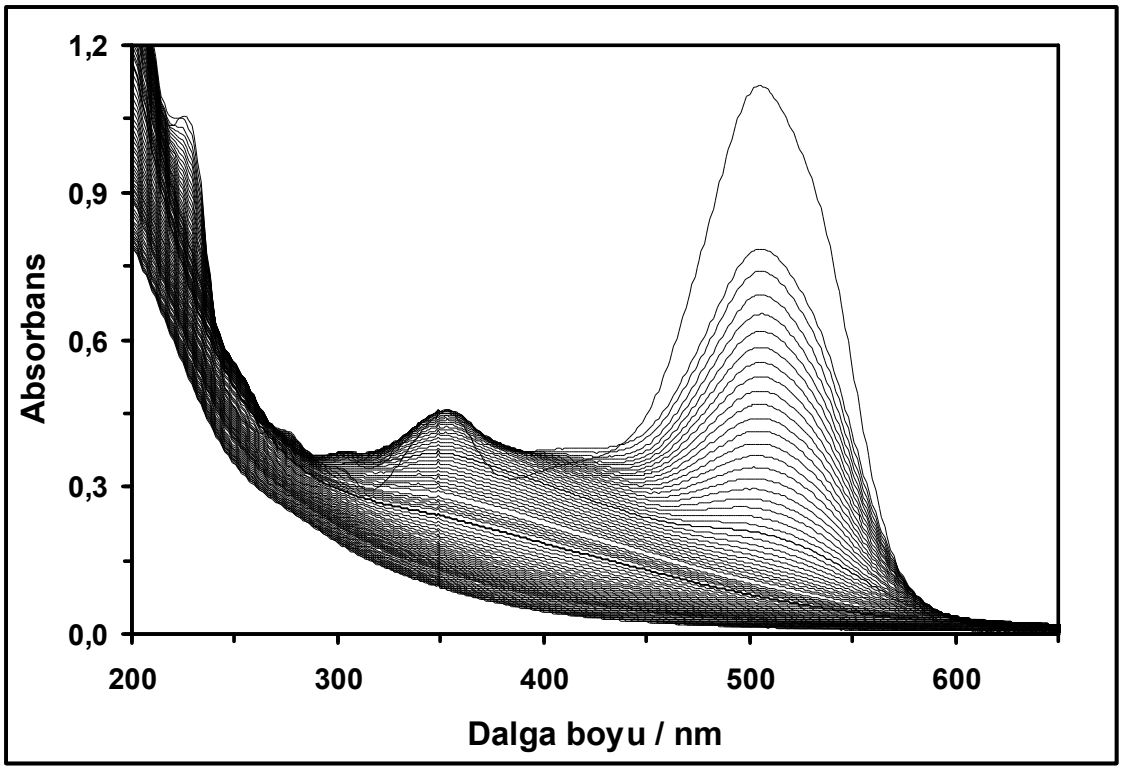
Şekil 4.56. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarında % AR66 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Şekil 4.56 incelendiğinde, başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunun 2,5x10^{-6} M'dan 2,5x10^{-5} M'a çıkarılmasıyla, 30 dakika sonunda AR66 renk giderim miktarının % 14,37'den % 89,17'ye çıktığı görülmektedir. Çözeltideki başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu 2,5x10^{-6} M'dan 2,5x10^{-5} M'a yükseltildiğinde, 180 dakika sonunda boya renk giderim miktarı % 54,48'den % 98,92'ye çıkmaktadır. Ayrıca Şekil 4.56'dan, AR66 boyasının renginin giderilmesinde optimum başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunun 2,5x10^{-5} M olduğu görülmektedir.

4.2.3.3. AR66 degradasyonu üzerinde pH etkisi

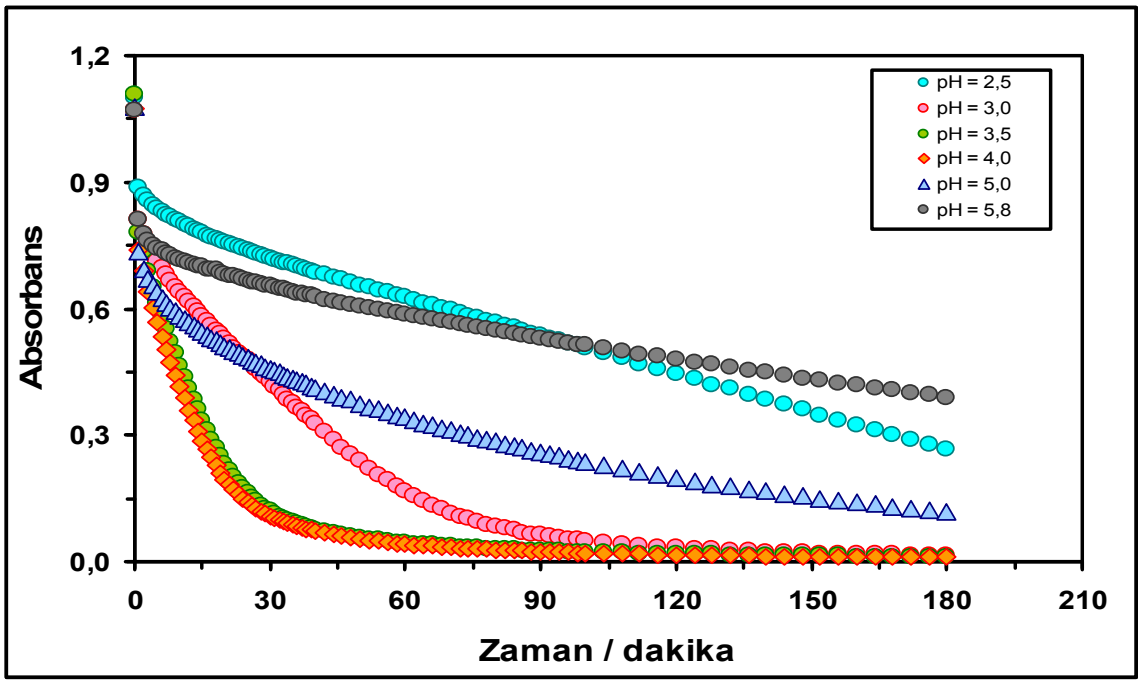
AR66 degradasyonu üzerinde pH etkisini incelemek amacıyla çözeltideki başlangıç boya konsantrasyonu (2,94x10^{-5} M), H_2O_2 konsantrasyonu (7,5x10^{-4} M) ve Fe^{2+} konsantrasyonu (2,5x10^{-5} M) ile çözelti sıcaklık değeri (25 ºC) sabit tutularak, çözelti pH değerleri 2,5 ile 5,8 aralığında değiştirilmiştir. Bu aşamada daha önce

belirlenen optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu ve Fe^{2+} konsantrasyonu kullanılmıştır. Başlangıç pH değeri 3,5 olan AR66 çözeltisinin degradasyonuna ait 180 dakika boyunca kaydedilen absorpsiyon spektrumları Şekil 4.57'de gösterilmektedir.

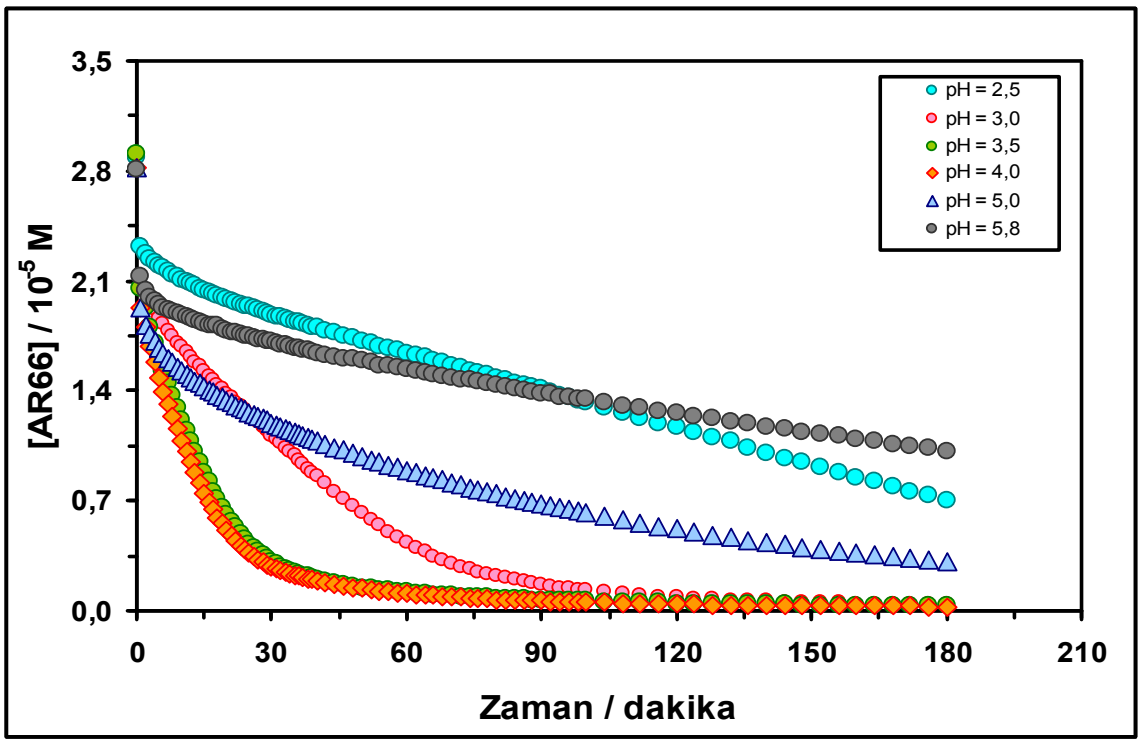


Şekil 4.57. Başlangıç pH değeri 3,5 olan AR66 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC.

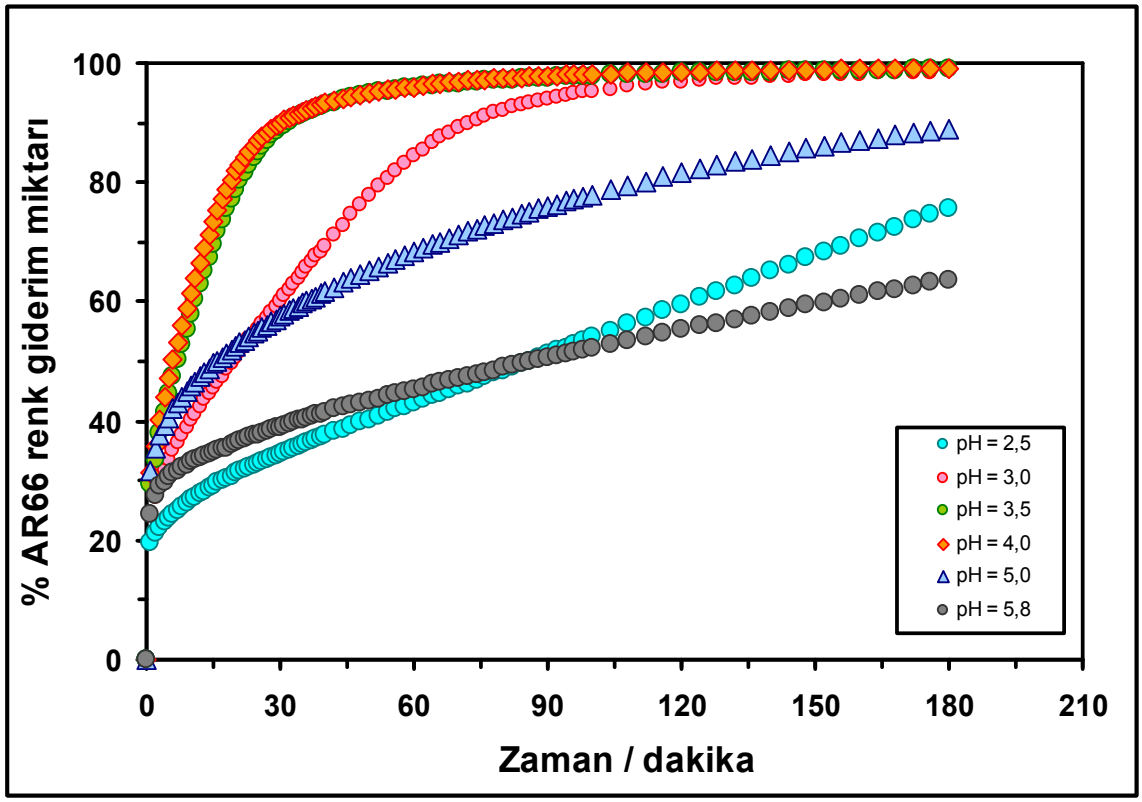
Farklı pH değerlerinde elde edilen absorpsiyon spektrumlarının zamanla değişim grafiklerindeki 508 nm dalga boyunda yer alan absorbans değerleri kullanılarak elde edilen absorbans değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.58'de, bu absorbans değerlerinin AR66'ya ait boya kalibrasyon grafiği yardımıyla konsantrasyona çevrilmesi sonucunda bulunan konsantrasyon değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.59'da ve % boya renk giderim miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.60'ta gösterilmektedir.



Şekil 4.58. Farklı başlangıç pH değerlerinde AR66 renk giderimi için 508 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC.



Şekil 4.59. Farklı başlangıç pH değerlerinde AR66 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC.



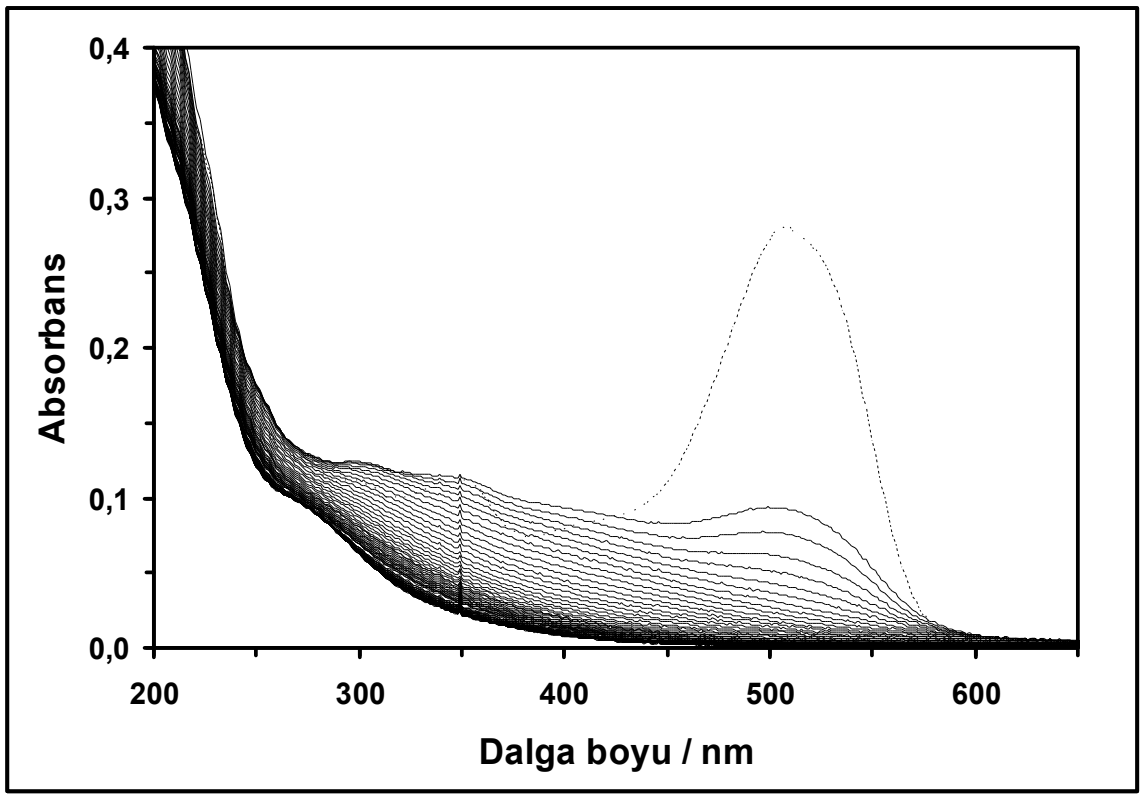
Şekil 4.60. Farklı başlangıç pH değerlerinde % AR66 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC.

Şekil 4.59 incelendiğinde, çözelti pH'ının 2,5'ten 4,0'a çıkarılmasıyla başlangıçta 2,94x10^{-5} M olan AR66 konsantrasyonunun 180 dakika sonunda sırasıyla 7,02x10^{-6} M'a ve 2,66x10^{-7} M'a düştüğü görülürken; çözelti pH'ının 4,0'dan 5,8'e çıkarılmasıyla 180 dakika sonunda çözeltideki AR66 konsantrasyon değerleri sırasıyla 2,66x10^{-7} M ve 1,02x10^{-5} M olmaktadır.

Şekil 4.60'tan görüldüğü üzere, başlangıç çözelti pH değerinin 2,5'ten 4,0'a çıkarıldığında AR66 renk giderim miktarı 180 dakika sonunda, % 75,67'den % 99,05'e yükselmekte, çözelti pH değeri 4,0'dan 5,8'e artırıldığında ise % 99,05'ten % 63,71'e düşmektedir. Ayrıca Şekil 4.60'tan, Fenton prosesi kullanılarak sulu çözeltiden AR66 boyasının renginin giderilmesinde optimum başlangıç pH değerinin 3,5 – 4,0 olması gerektiği görülmektedir. pH 3,5'te 180 dakika sonunda AR66 renk giderim miktarı % 98,92'dir.

4.2.3.4. AR66 degradasyonu üzerinde başlangıç boya konsantrasyonu etkisi

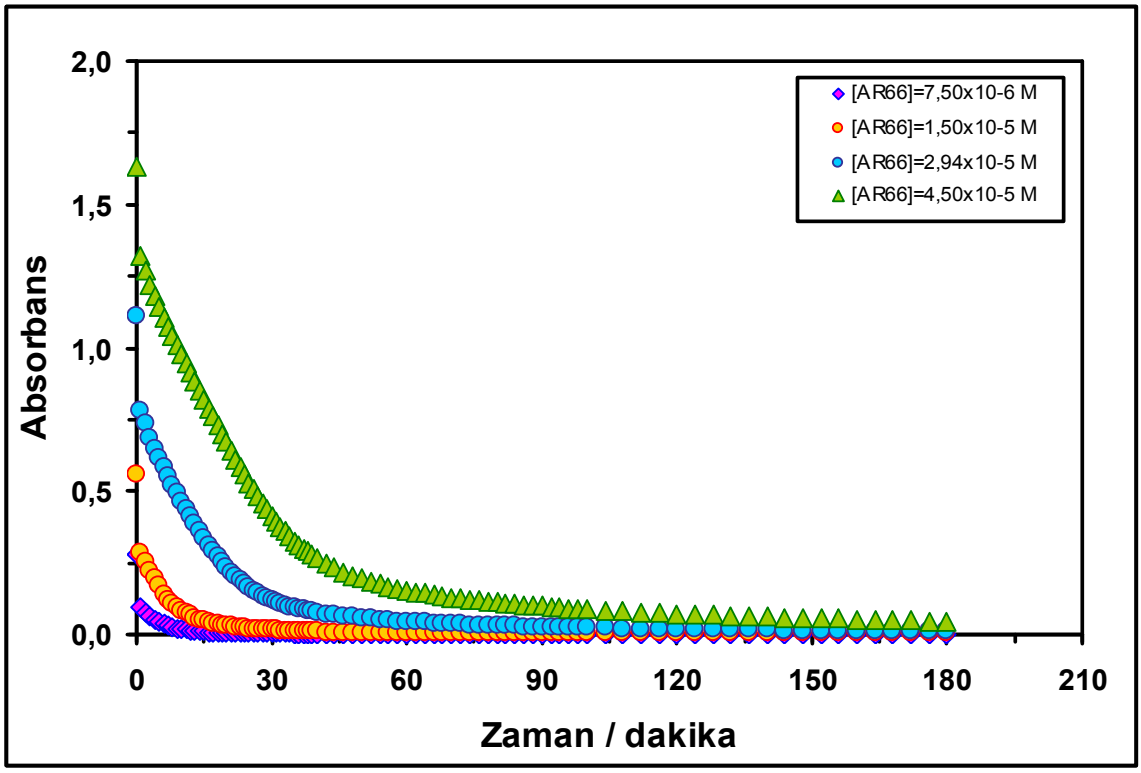
AR66 degradasyonu üzerinde başlangıç boya konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla çözeltideki başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu ($7{,}5x10^{-4}$ M), Fe^{2+} konsantrasyonu ($2{,}5x10^{-5}$ M) ile çözelti pH'ı (3,5) ve sıcaklığı (25 ºC) sabit tutularak ortamdaki boya konsantrasyon değerleri $7{,}5x10^{-6}$ M ile $4{,}5x10^{-5}$ M aralığında değiştirilmiştir. Bu aşamada daha önce belirlenen optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu, Fe^{2+} konsantrasyonu ile pH değeri kullanılmıştır. $7{,}5x10^{-6}$ M başlangıç boya konsantrasyonunda AR66 degradasyonu için 180 dakika boyunca kaydedilmiş absorpsiyon spektrumları Şekil 4.61'de verilmektedir.



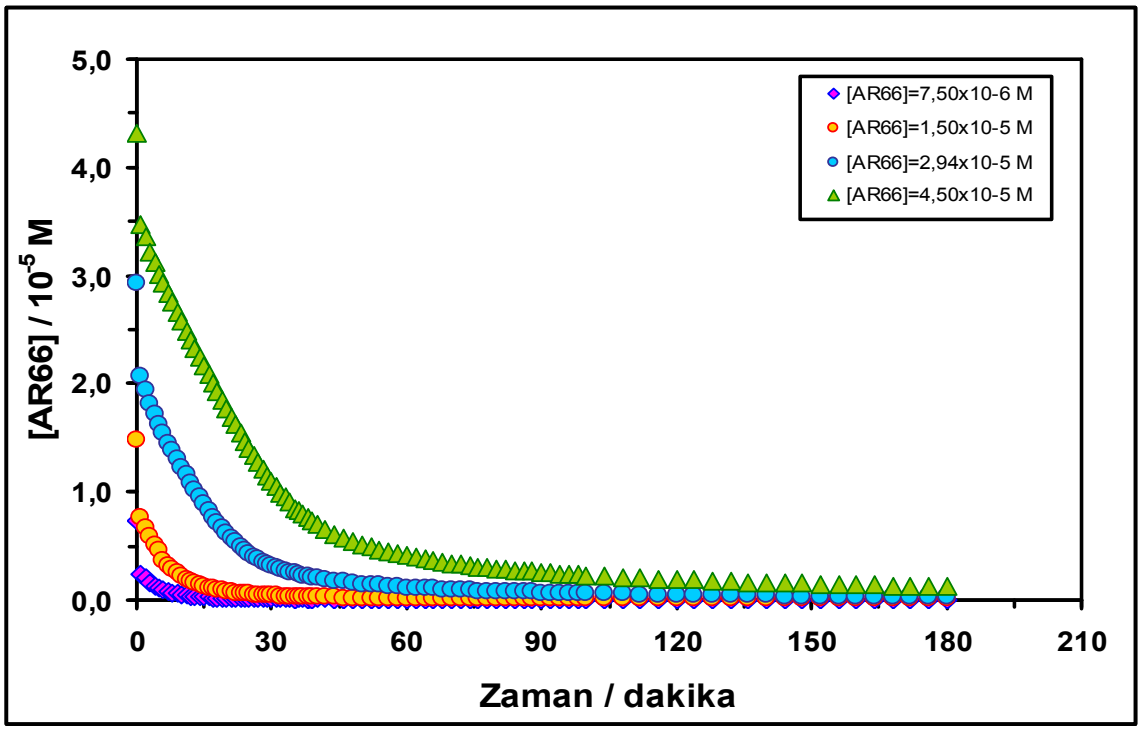
Şekil 4.61. $7{,}5x10^{-6}$ M başlangıç boya konsantrasyonunda, AR66 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= $7{,}5x10^{-4}$ M, $[Fe^{2+}]_0$= $2{,}5x10^{-5}$ M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Farklı boya konsantrasyonları varlığında elde edilen absorpsiyon spektrumlarının zamanla değişim grafiklerinde 508 nm dalga boyunda yer alan absorbans değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.62'de, boya konsantrasyon

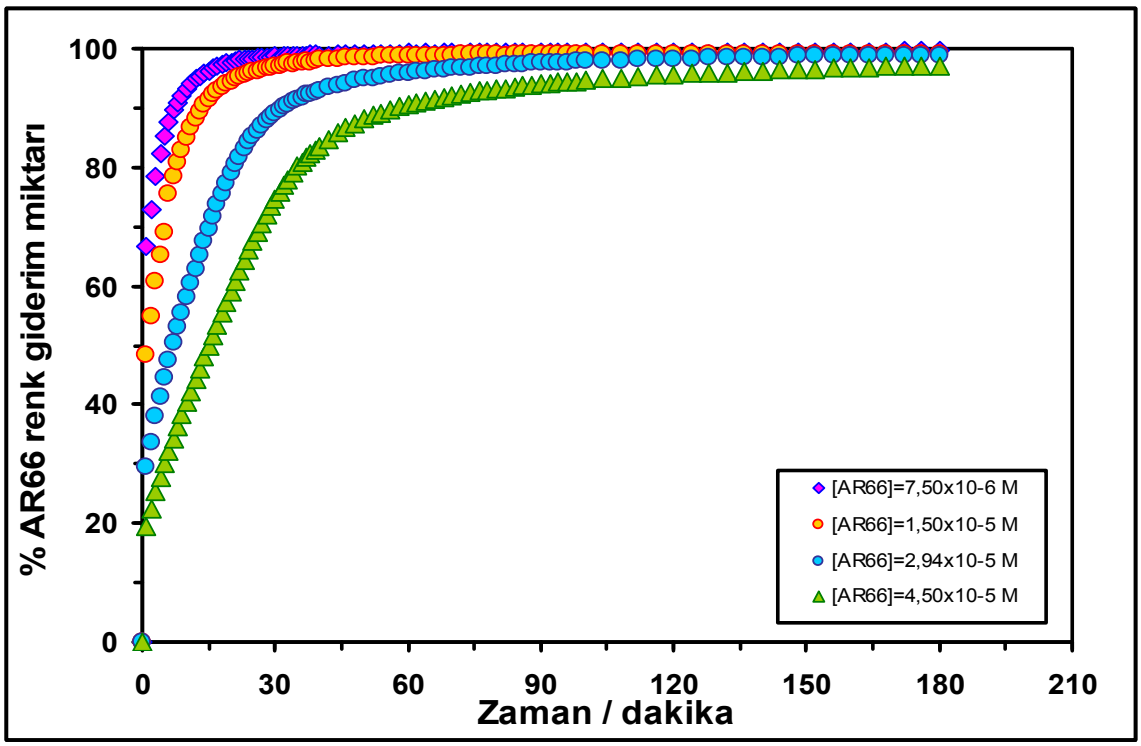
değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.63'te ve % AR66 renk giderim miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.64'te gösterilmektedir.



Şekil 4.62. Farklı başlangıç boya konsantrasyonları varlığında AR66 renk giderimi için 508 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T=25 ºC.



Şekil 4.63. Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında AR66 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.



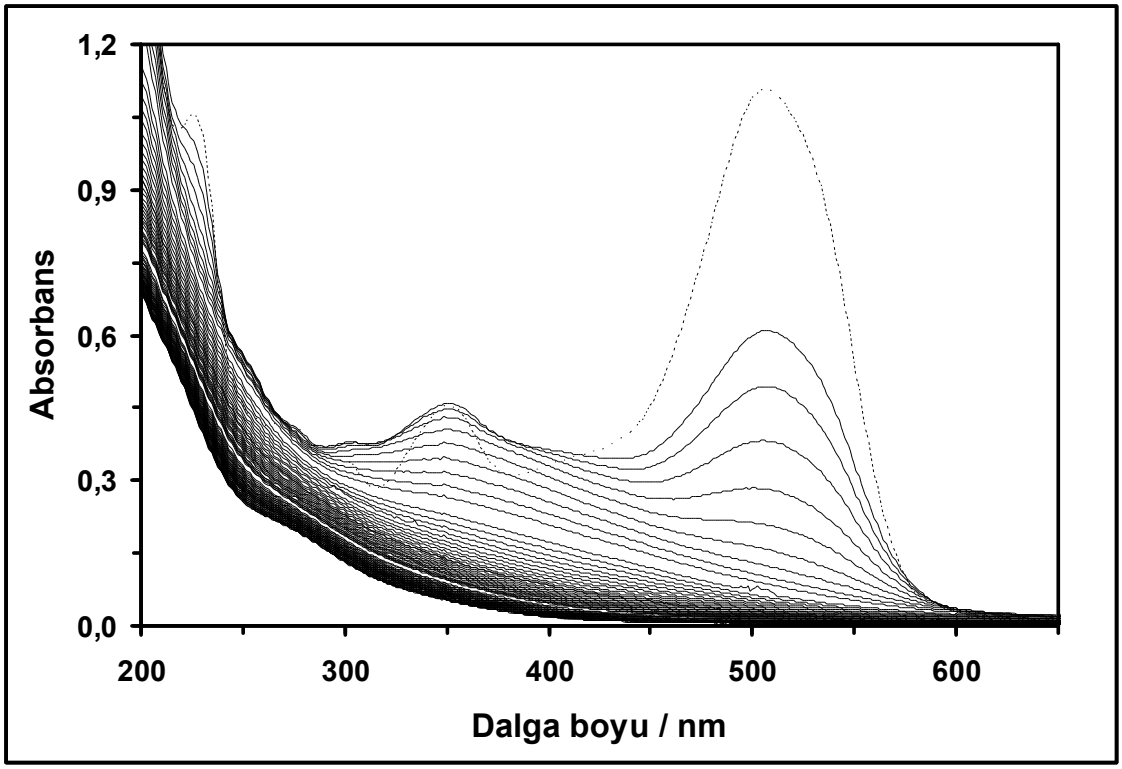
Şekil 4.64. Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında % AR66 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T=25 ºC.

Şekil 4.63 incelendiğinde, başlangıçtaki AR66 konsantrasyonunun $7{,}50x10^{-6}$ M'dan $4{,}50x10^{-5}$ M'a artırılmasıyla 180 dakika sonunda AR66 konsantrasyonunun sırasıyla $3{,}02x10^{-8}$ M'a ve $1{,}23x10^{-6}$ M'a düştüğü görülmektedir.

Şekil 4.64 incelendiğinde, başlangıç AR66 konsantrasyonunun $7{,}5x10^{-6}$ M'dan $4{,}5x10^{-5}$ M'a çıkarılmasıyla 15 dakika sonunda boya renk giderim miktarının % 96,28'den % 49,86'ya düştüğü görülmektedir. 180 dakika sonunda $7{,}5x10^{-6}$ M, $1{,}5x10^{-5}$ M, $2{,}94x10^{-5}$ M ve $4{,}5x10^{-5}$ M AR66 varlığında boya renk giderim miktarları sırasıyla % 99,59, % 99,25, % 98,92 ve % 97,15'tir. AR66 konsantrasyon miktarındaki artış başlangıçta boya renk giderim hızında bir azalmaya yol açarken, 180 dakika sonundaki boya renk giderim miktarında ise çok fazla değişikliğe neden olmamaktadır.

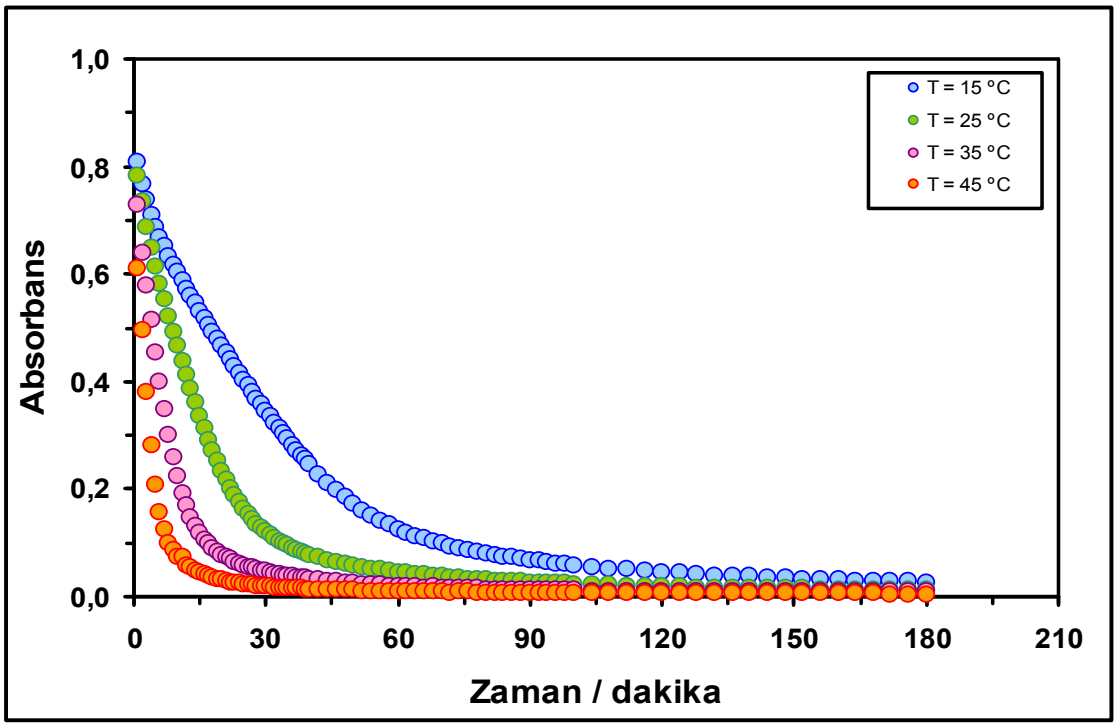
4.2.3.5. AR66 degradasyonu üzerinde sıcaklık etkisi

AR66 degradasyonu üzerinde sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla çözeltideki başlangıç boya konsantrasyonu ($2{,}94x10^{-5}$ M), H_2O_2 konsantrasyonu ($7{,}5x10^{-4}$ M) ve Fe^{2+} konsantrasyonu ($2{,}5x10^{-5}$ M) ile çözelti pH'ı (3,5) sabit tutularak çözelti sıcaklığı 15 ºC ile 45 ºC aralığında değiştirilmiştir. Bu aşamada daha önce belirlenen optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu, Fe^{2+} konsantrasyonu ve pH değeri kullanılmıştır. 45 ºC'de AR66 degradasyonu için 180 dakika boyunca kaydedilmiş absorpsiyon spektrumları Şekil 4.65'te gösterilmektedir.

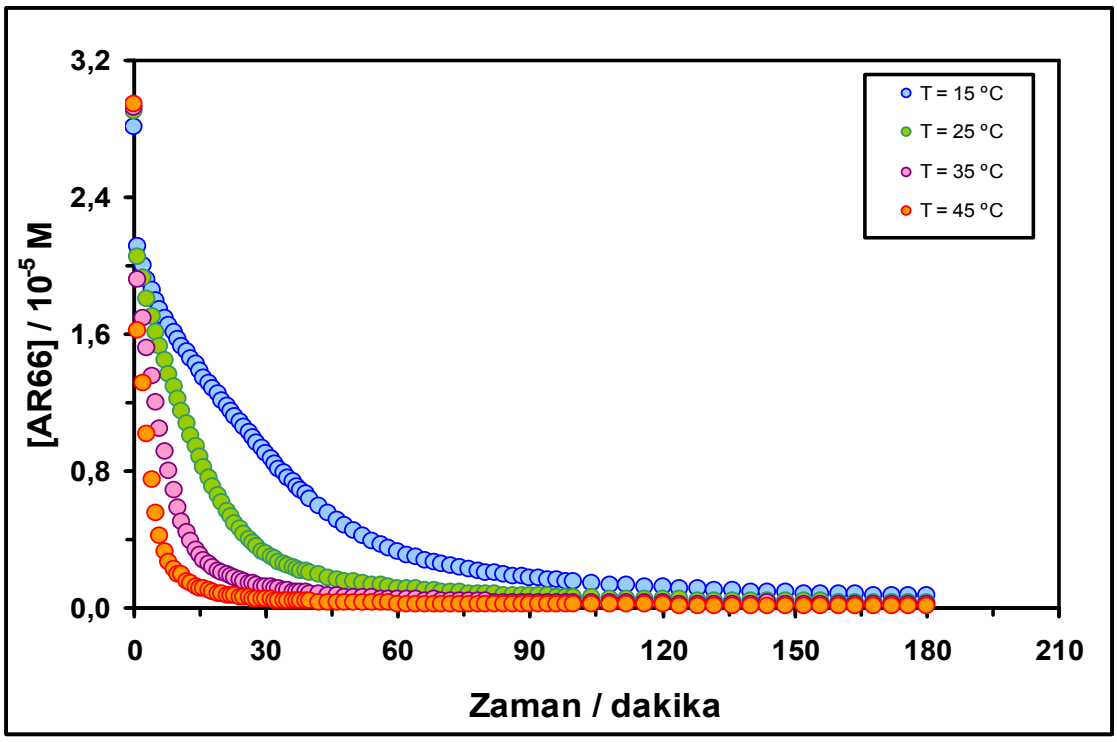


Şekil 4.65. 45 ºC'de AR66 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve pH= 3,5.

15 ºC, 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC'de farklı zaman aralıklarında kaydedilmiş olan AR66 absorpsiyon spektrumlarında yer alan 508 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin ve bu değerlerin kullanılmasıyla hesaplanmış olan konsantrasyon değerlerinin zamanla değişimleri sırasıyla Şekil 4.66'da ve Şekil 4.67'de yer almaktadır.



Şekil 4.66. Farklı sıcaklıklarda AR66 degradasyonu için 508 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve pH= 3,5.

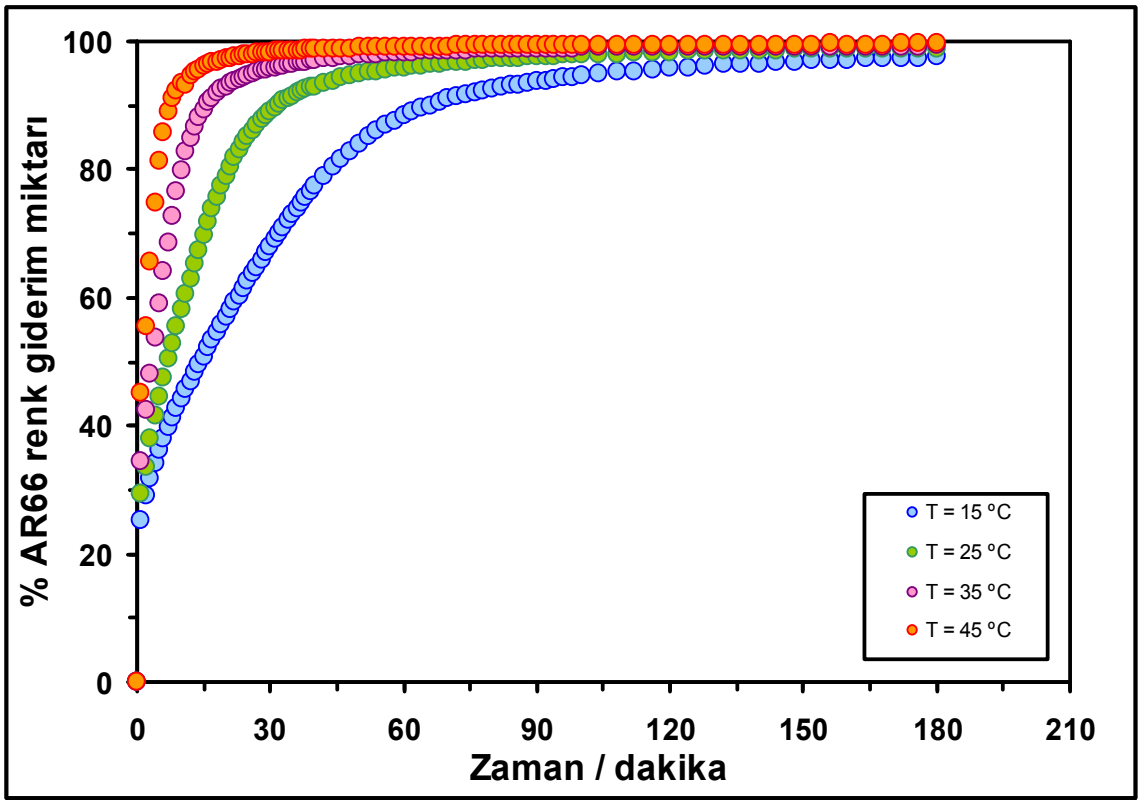


Şekil 4.67. Farklı sıcaklıklarda AR66 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 7,5x10^{-4} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve pH= 3,5.

Şekil 4.66'da sıcaklığın artmasıyla absorbanstaki düşüş hızının arttığı görülmektedir.

Şekil 4.67 incelendiğinde, sıcaklığın 15 ºC'den 45 ºC'ye çıkarılmasıyla başlangıçta $2,94x10^{-5}$ M olan AR66 konsantrasyonunun 180 dakika sonunda sırasıyla $6,91x10^{-7}$ M'a ve $1,20x10^{-7}$ M'a düştüğü görülmektedir.

Farklı çözelti sıcaklık değerleri (15 ºC, 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC) için başlangıç boya konsantrasyonu ve t zaman sonundaki boya konsantrasyonu değerlerinin kullanılmasıyla hesaplanan % AR66 renk giderim miktarlarının zamanın bir fonksiyonu olarak değişimi Şekil 4.68'de gösterilmektedir.



Şekil 4.68. Farklı sıcaklıklarda % AR66 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[AR66]_0$= $2,94x10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0$= $7,5x10^{-4}$ M, $[Fe^{2+}]_0$= $2,5x10^{-5}$ M ve pH= 3,5.

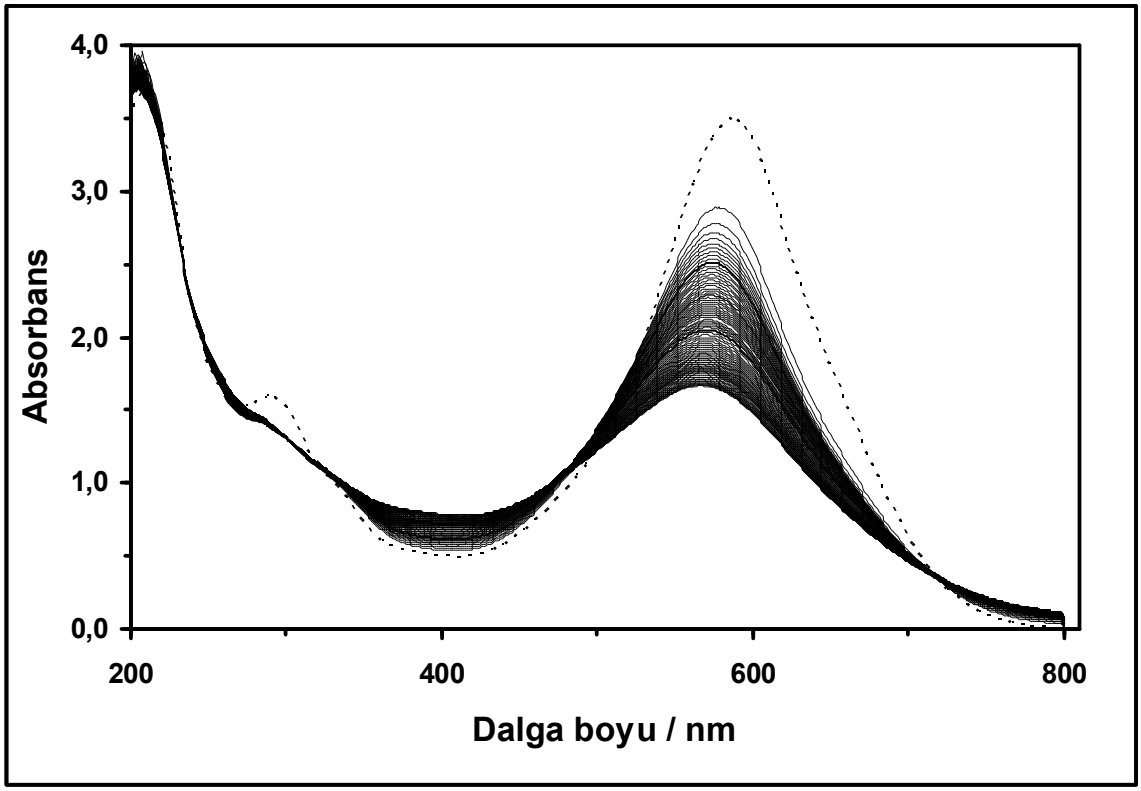
Şekil 4.68'de, çözelti sıcaklığının 15 ºC'den 45 ºC'ye yükseltilmesiyle 15 dakika sonundaki AR66 renk giderim miktarının % 50,79'dan % 96,02'ye çıktığı

görülmektedir. 15 ºC, 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC'de 180 dakika sonundaki AR66 renk giderim miktarları sırasıyla % 97,55, % 98,92, % 99,28 ve % 99,59'dur.

4.2.4. Fenton prosesiyle DB71 boyasının degradasyonu

4.2.4.1. DB71 degradasyonu üzerinde başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu etkisi

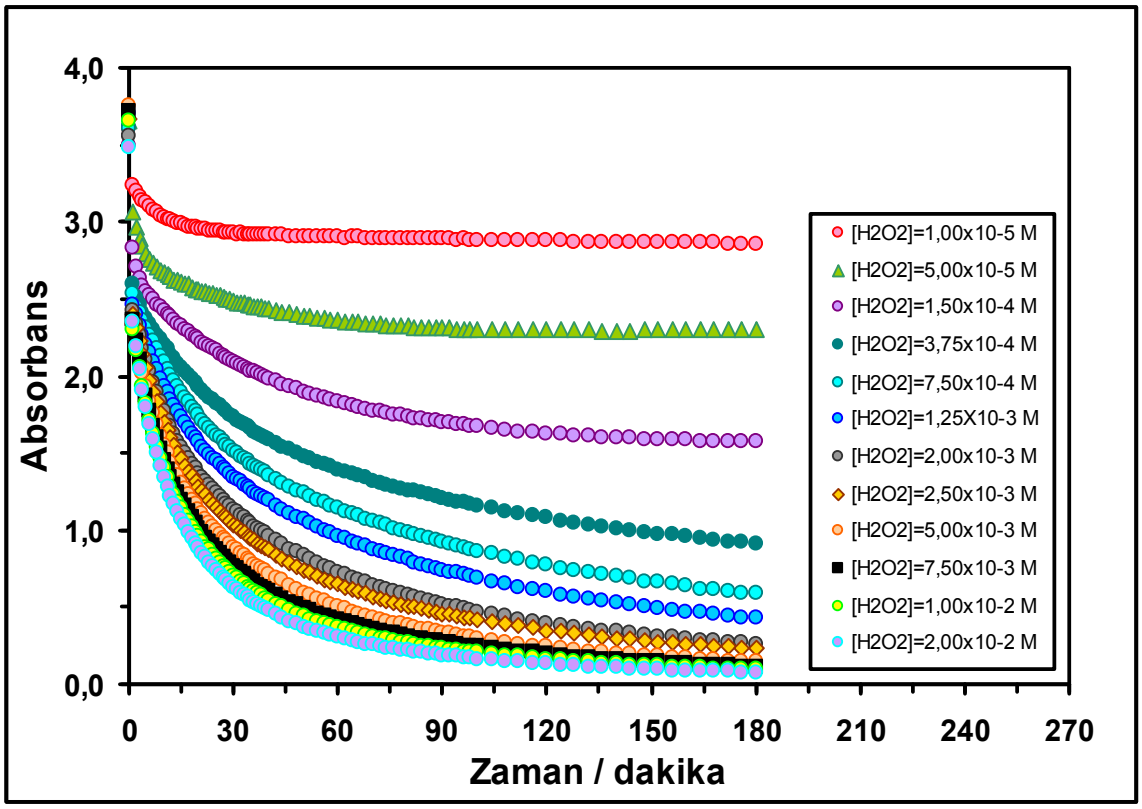
DB71 degradasyonuna başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu etkisini incelemek amacıyla çözeltideki Fe^{2+} konsantrasyonu ($2,5x10^{-5}$ M), boya konsantrasyonu ($2,94x10^{-5}$M), çözelti pH'ı (3,5) ve sıcaklığı (25 ºC) sabit tutularak, çözeltiye ortamdaki konsantrasyonu $1,00x10^{-5}$ M ile $2,00x10^{-2}$ M aralığında olacak şekilde derişik H_2O_2 ilave edilerek 180 dakika süresince boya degradasyonu takip edilmiştir. $1,5x10^{-4}$ M H_2O_2 varlığında kaydedilen DB71 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişim grafiği Şekil 4.69'da verilmektedir.



Şekil 4.69. $1,5x10^{-4}$ M başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda, DB71 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= $2,94x10^{-5}$ M, $[Fe^{2+}]_0$= $2,5x10^{-5}$ M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Şekil 4.69'dan görüldüğü üzere, oksidasyon prosesi başlatılmadan önce DB71'in absorpsiyon spektrumu ikisi UV bölgede (209 ve 290 nm) diğeri de görünür bölgede (588 nm) olmak üzere başlıca üç karakteristik bant içermektedir. Fenton prosesiyle boya degradasyonu başladıktan sonra zamanla DB71 boyasının 588 nm dalga boyundaki absorpsiyon spektrumunun şiddetinde önemli ölçüde bir azalma meydana gelirken, UV bölgedeki absorpsiyon bantlarının şiddetinde önemli ölçüde bir azalma gerçekleşmemektedir.

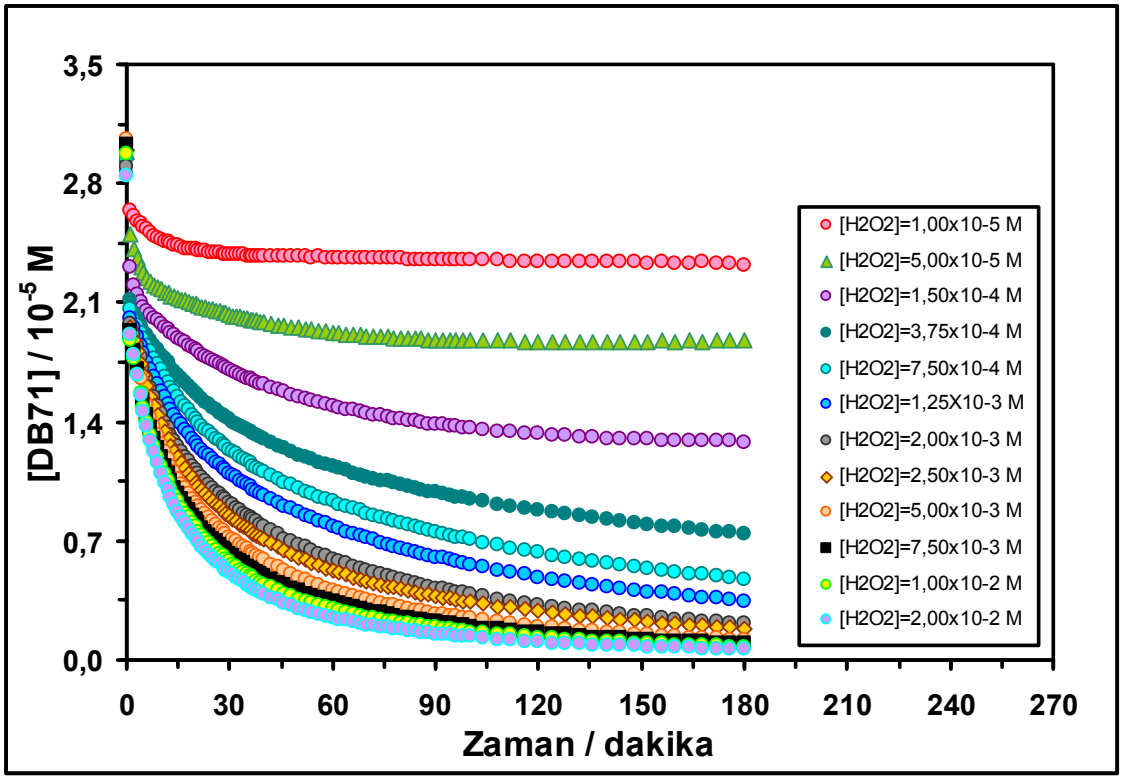
Şekil 4.70'te çözeltide farklı konsantrasyonlarda H_2O_2 varlığında DB71 degradasyonu esnasında kaydedilmiş olan absorpsiyon spektrumlarındaki 588 nm dalga boyunda yer alan absorbans değerlerinin zamanla değişimi gösterilmektedir.



Şekil 4.70. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında DB71 renk giderimi için 588 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5}M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5}M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Daha sonra boya kalibrasyon grafiği kullanılarak (bkz. Şekil 4.8 ve Çizelge 4.4) Şekil 4.70'deki absorbans değerleri konsantrasyon değerlerine çevrilmiştir. Farklı

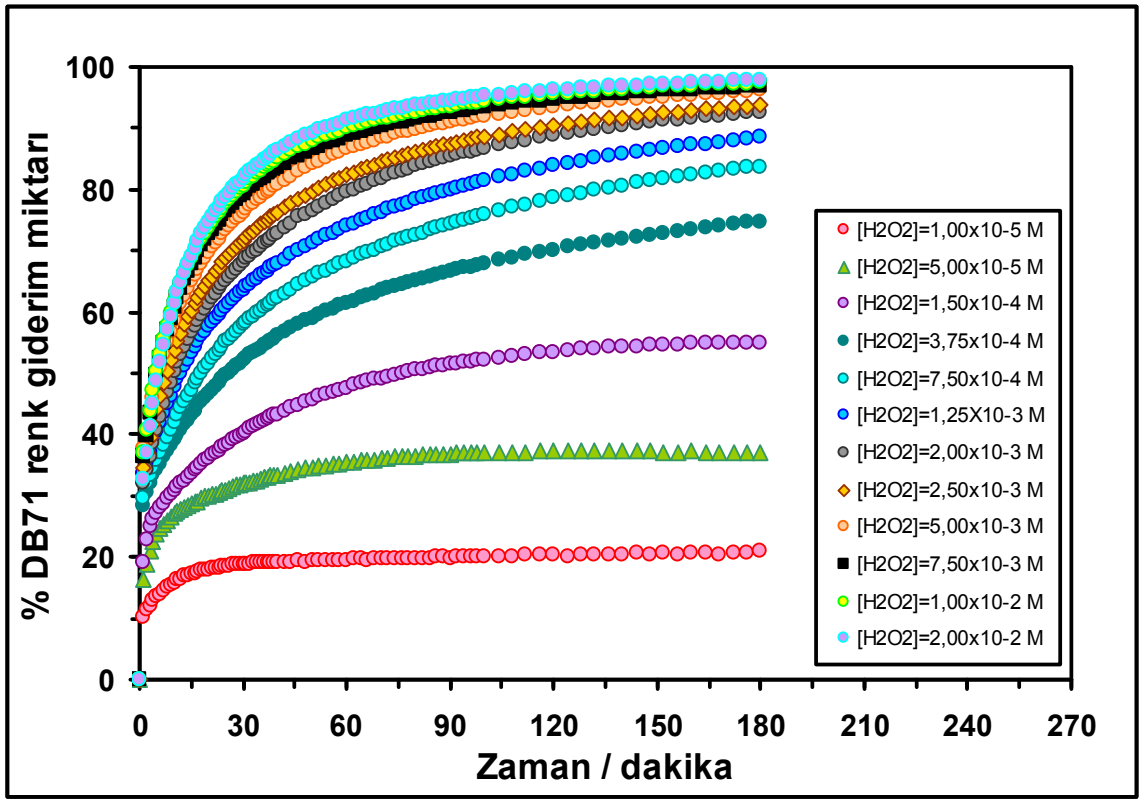
başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında sulu çözeltiden DB71'in renk giderimi için elde edilen konsantrasyona karşı zaman grafikleri Şekil 4.71'de verilmektedir.



Şekil 4.71. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında DB71 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Şekil 4.71 incelendiğinde, H_2O_2 konsantrasyonunun 1,00x10^{-5} M'dan 2,00x10^{-2} M'a artırılmasıyla başlangıçta 2,94x10^{-5} M olan DB71 konsantrasyonunun 180 dakika sonunda sırasıyla 2,32x10^{-5} M'a ve 6,20x10^{-7} M'a düştüğü görülmektedir.

Boya çözeltisinde farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu varlığında DB71'in % renk giderim miktarının zamanla değişimi için elde edilen sonuçlar Şekil 4.72'de gösterilmektedir.



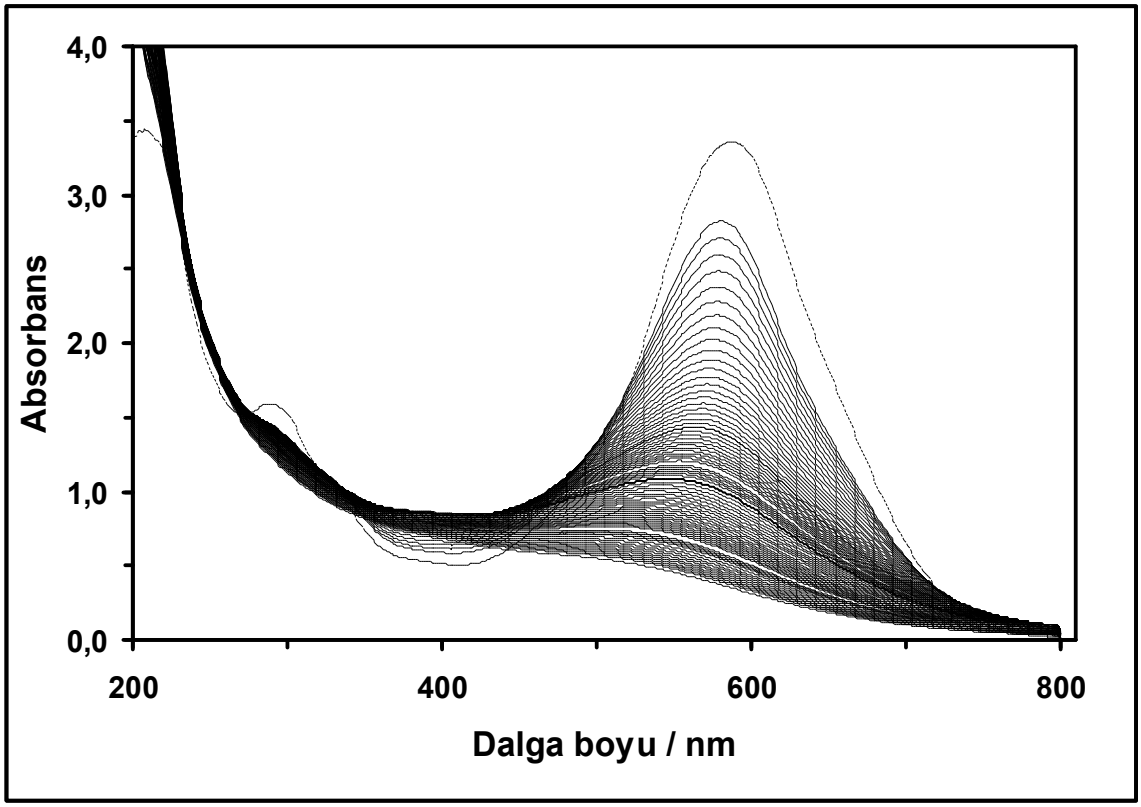
Şekil 4.72. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında % DB71 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Şekil 4.72 incelendiğinde, H_2O_2 konsantrasyonunun 1,00x10^{-5} M'dan 2,00x10^{-2} M'a çıkarılmasıyla 180 dakika sonunda DB71 renk giderim miktarının % 20,93'ten % 97,82'ye çıktığı görülmektedir. Giderek artan H_2O_2 konsantrasyonları ile DB71 degradasyonunda sürekli bir artış meydana gelmektedir. Şekil 4.72'den, DB71 renk giderimi için çözeltide bulunması gereken optimum H_2O_2 konsantrasyonunun 5,00x10^{-3} M olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Çözelti ortamında 5,00x10^{-3} M H_2O_2 varlığında 180 dakika sonunda DB71 renk giderim miktarı % 96,16 olarak bulunmuştur.

4.2.4.2. DB71 degradasyonu üzerinde başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu etkisi

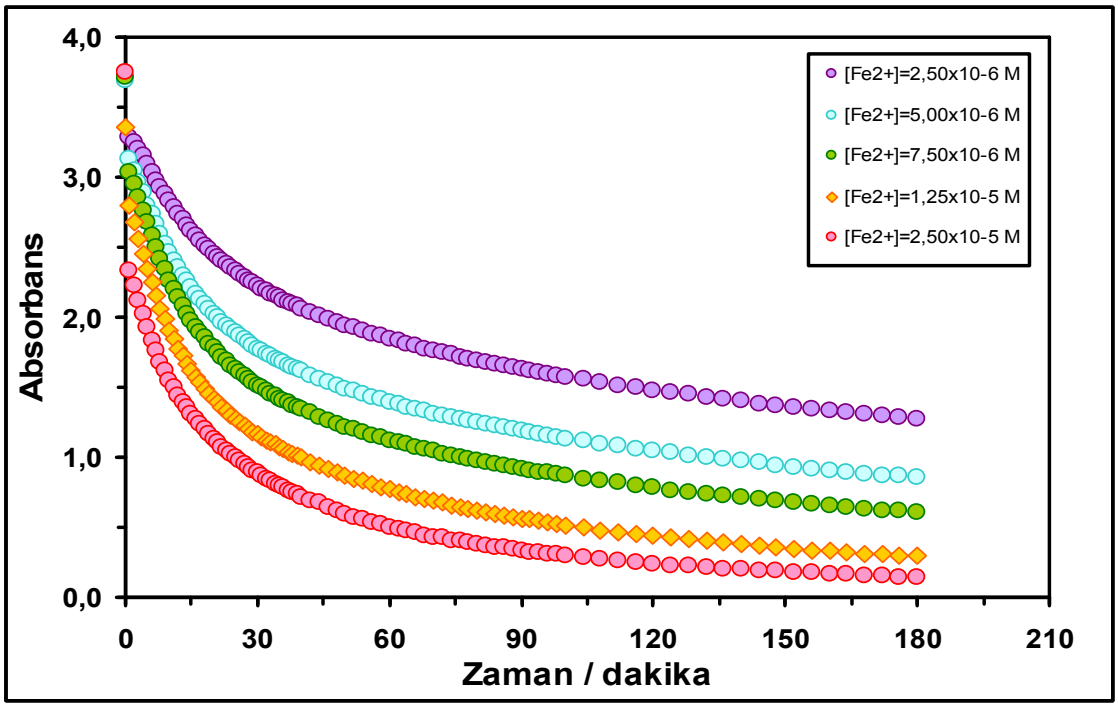
DB71 degradasyonu üzerinde başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla çözeltideki başlangıç boya konsantrasyonu (2,94x10^{-5} M) ve H_2O_2 konsantrasyonu (5,00x10^{-3} M) ile çözelti pH'ı (3,5) ve sıcaklığı (25 ºC) sabit tutularak, ortamdaki başlangıç Fe^{2+} konsantrasyon değerleri 2,5x10^{-6} M ile 2,5x10^{-5} M aralığında

değiştirilmiştir. Bu aşamada daha önce belirlenen optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu kullanılmıştır. $7{,}5x10^{-6}$ M Fe^{2+} varlığında DB71 degradasyonunun 180 dakika boyunca kaydedilmiş absorpsiyon spektrumları Şekil 4.73'te gösterilmektedir.

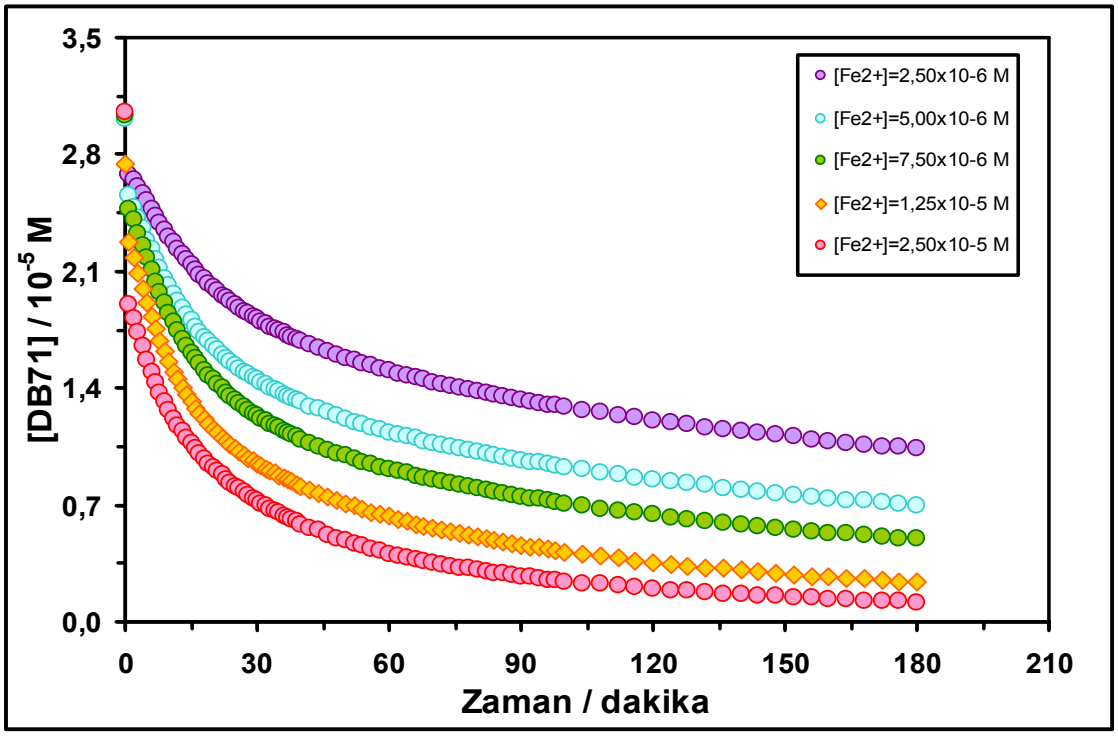


Şekil 4.73. $7{,}5x10^{-6}$ M başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunda DB71 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= $2{,}94x10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0$= $5{,}00x10^{-3}$ M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

DB71 boyasının farklı Fe^{2+} konsantrasyonları varlığında Fenton prosesiyle renk giderimi için elde edilen absorbans değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.74'te ve bu absorbans değerlerinin DB71'e ait boya kalibrasyon grafiği (bkz. Şekil 4.8 ve Çizelge 4.4) yardımıyla konsantrasyon değerlerine çevrilmesiyle elde edilen boya konsantrasyon değerlerinin zamanla değişim grafiği Şekil 4.75'te yer almaktadır.



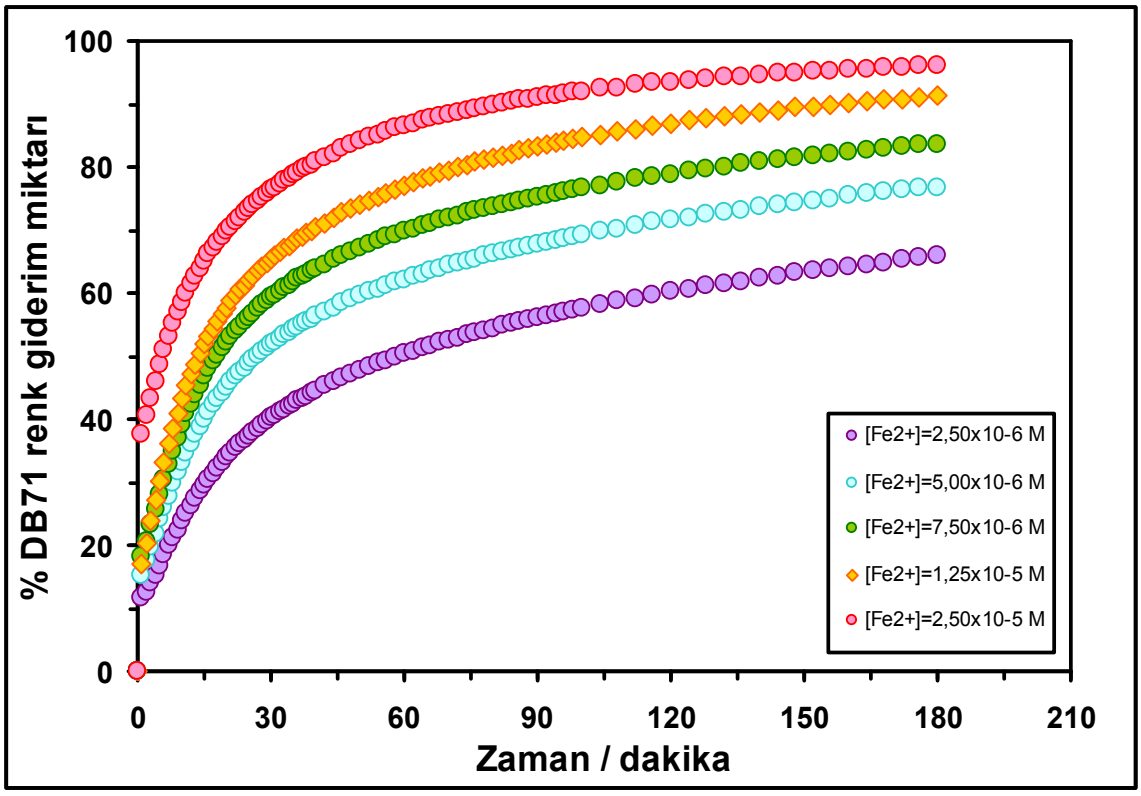
Şekil 4.74. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonları varlığında DB71 renk giderimi için 588 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 5,00x10^{-3} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.



Şekil 4.75. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarında DB71 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 5,00x10^{-3} M, pH= 3,5 ve T= 25ºC.

Şekil 4.75 incelendiğinde, Fe^{2+} konsantrasyonunun $2{,}50x10^{-6}$ M'dan $2{,}50x10^{-5}$ M'a artırılmasıyla, başlangıçta $2{,}94x10^{-5}$ M olan DB71 konsantrasyonu 180 dakika sonunda sırasıyla $1{,}04x10^{-5}$ M ve $1{,}18x10^{-6}$ M olmuştur.

Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu varlığında DB71 boyasının % renk giderim miktarının zamanla değişimi Şekil 4.76'da gösterilmektedir.

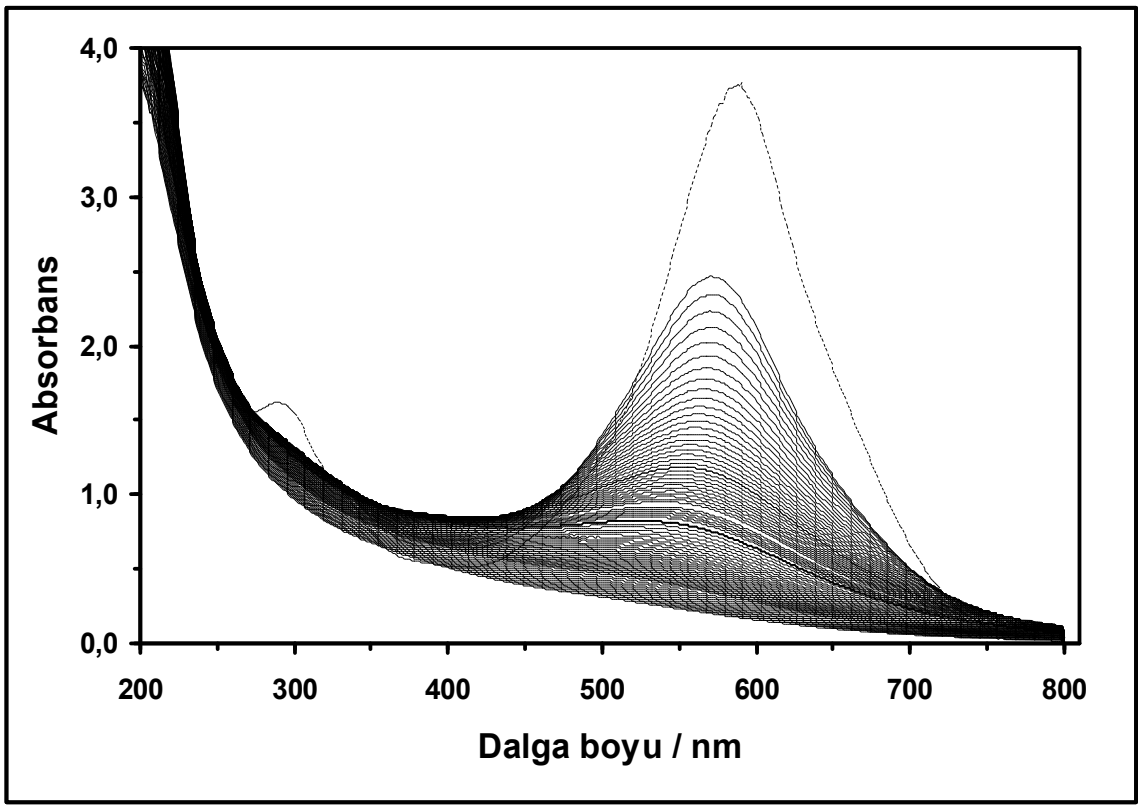


Şekil 4.76. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarında % DB71 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= $2{,}94x10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0$= $5{,}00x10^{-3}$ M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Şekil 4.76 incelendiğinde, başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunun $2{,}5x10^{-6}$ M'dan $2{,}5x10^{-5}$ M'a çıkarılmasıyla 180 dakika sonundaki DB71 renk giderim miktarının % 65,86'dan % 96,16'ya ulaştığı görülmektedir. Şekil 4.76'dan optimum DB71 renk giderim miktarını elde etmek için çözeltide bulunması gereken başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunun $2{,}5x10^{-5}$ M olması gerektiği bulunmuştur. Çözelti ortamında $2{,}5x10^{-5}$ M Fe^{2+} varlığında 180 dakika sonunda % DB71 renk giderim miktarı 96,16'dır (Şekil 4.76).

4.2.4.3. DB71 degradasyonu üzerinde pH etkisi

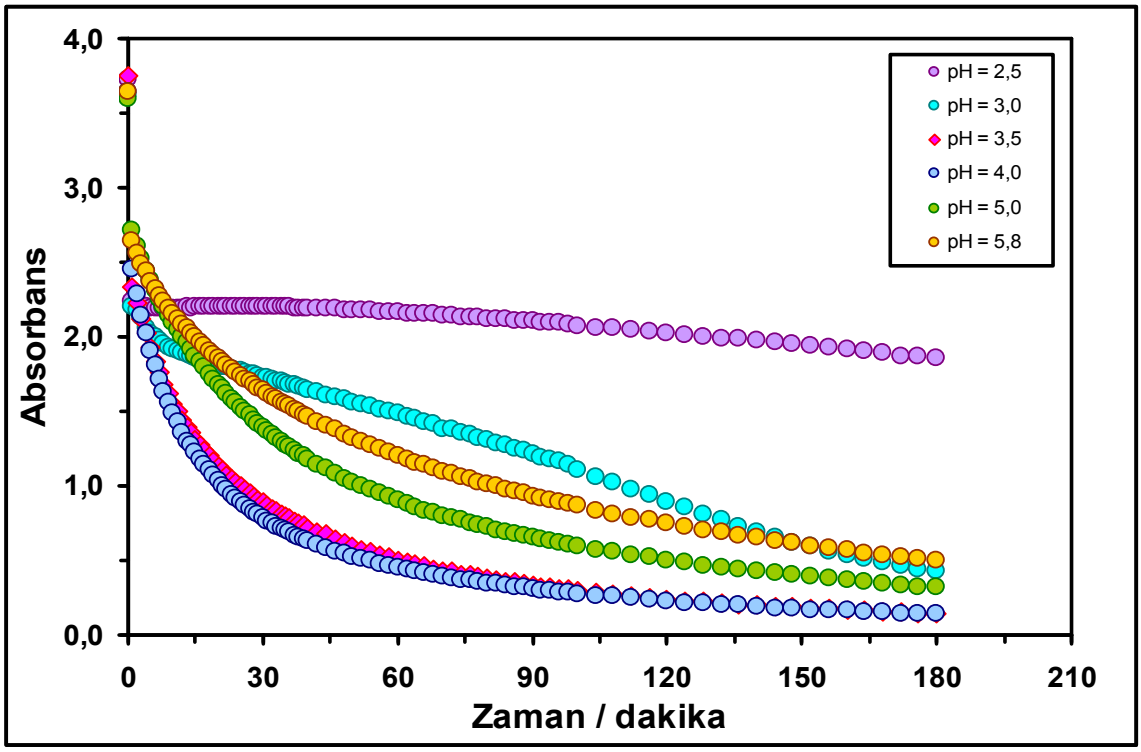
DB71 degradasyonu üzerinde pH'ın etkisini incelemek amacıyla çözeltideki başlangıç boya konsantrasyonu ($2{,}94x10^{-5}$ M), H_2O_2 konsantrasyonu ($5{,}00x10^{-3}$ M) ve Fe^{2+} konsantrasyonu ($2{,}5x10^{-5}$ M) ile sıcaklık değeri (25 ºC) sabit tutularak, çözelti pH değerleri 2,5 ile 5,8 aralığında değiştirilmiştir. Bu aşamada daha önce belirlenen optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu ve Fe^{2+} konsantrasyonu kullanılmıştır. Başlangıç pH değeri 3,5 olan DB71 çözeltisinin degradasyonuna ait 180 dakika boyunca kaydedilmiş absorpsiyon spektrumları Şekil 4.77'de verilmektedir.



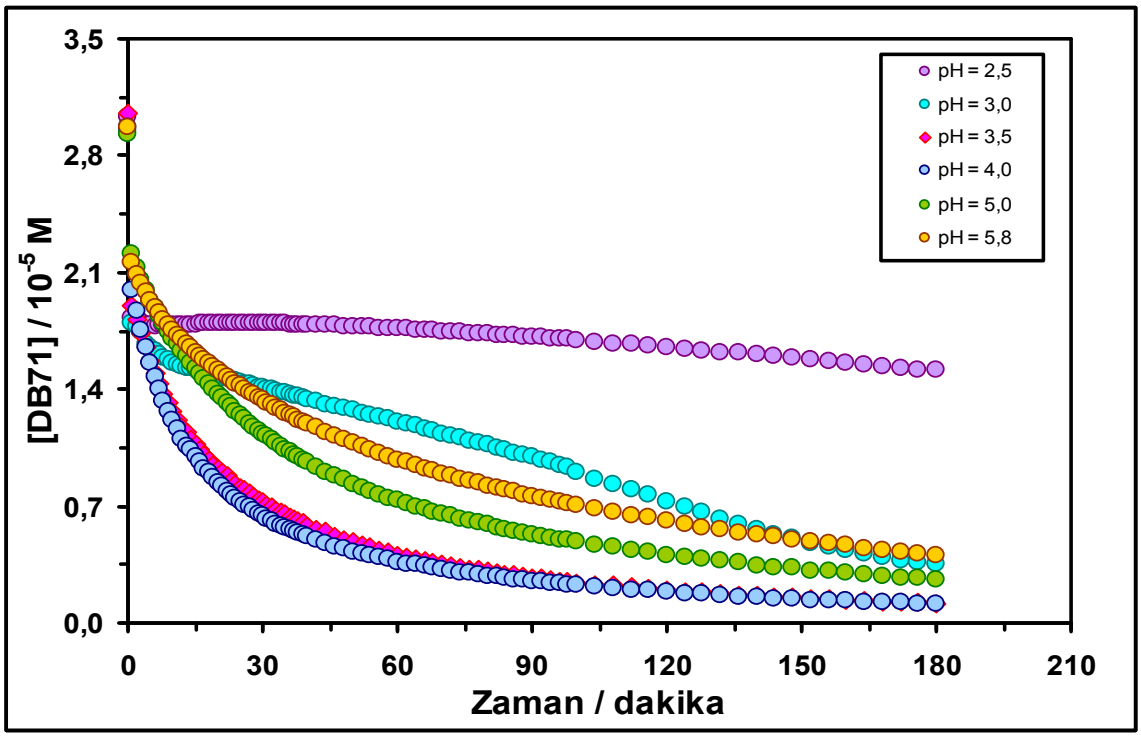
Şekil 4.77. Başlangıç pH değeri 3,5 olan DB71 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= $2{,}94x10^{-5}$ M, $[H_2O_2]$= $5{,}00x10^{-3}$ M, $[Fe^{2+}]_0$= $2{,}5x10^{-5}$ M ve T= 25 ºC.

Farklı pH değerlerinde elde edilen absorpsiyon spektrumlarının zamanla değişim grafiklerinde 588 nm dalga boyunda yer alan absorbans değerleri kullanılarak elde edilen absorbans değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.78'de ve bu absorbans değerlerinin DB71'e ait boya kalibrasyon grafiği yardımıyla konsantrasyona çevrilmesi

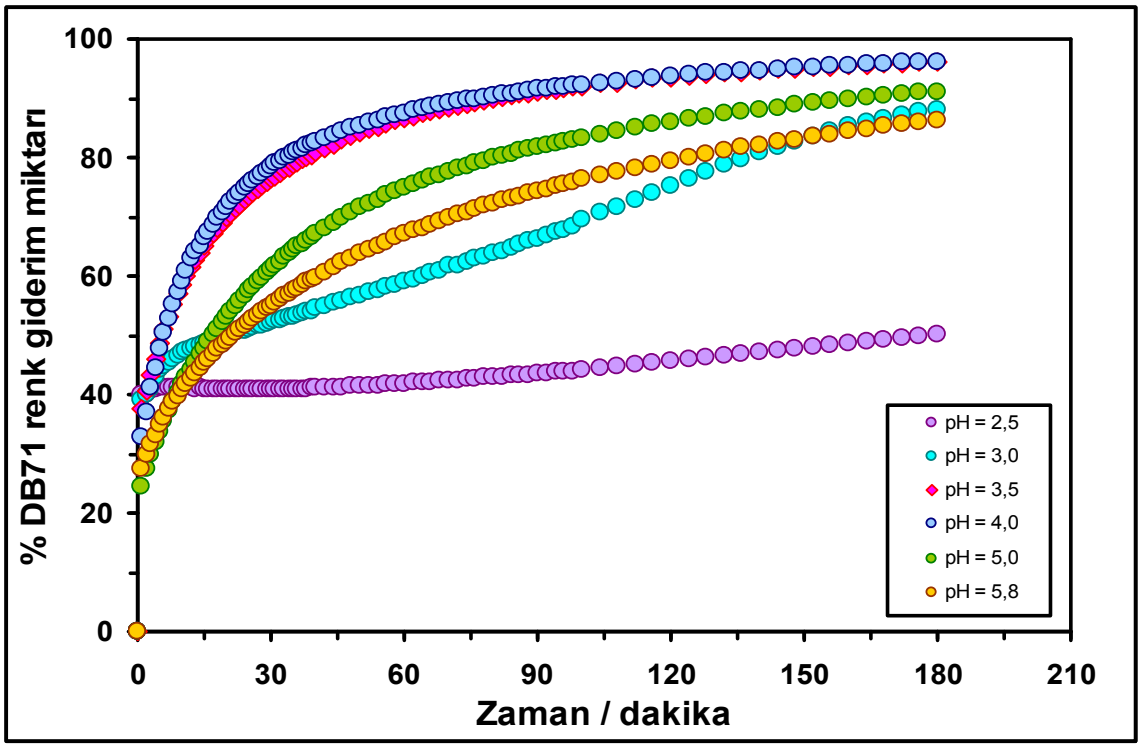
sonucunda bulunan konsantrasyon değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.79'da ve % boya renk giderim miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.80'de gösterilmektedir.



Şekil 4.78. Farklı başlangıç pH değerlerinde DB71 renk giderimi için 588 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 5,00x10^{-3} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC.



Şekil 4.79. Farklı başlangıç pH değerlerinde DB71 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 5,00x10^{-3} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC.



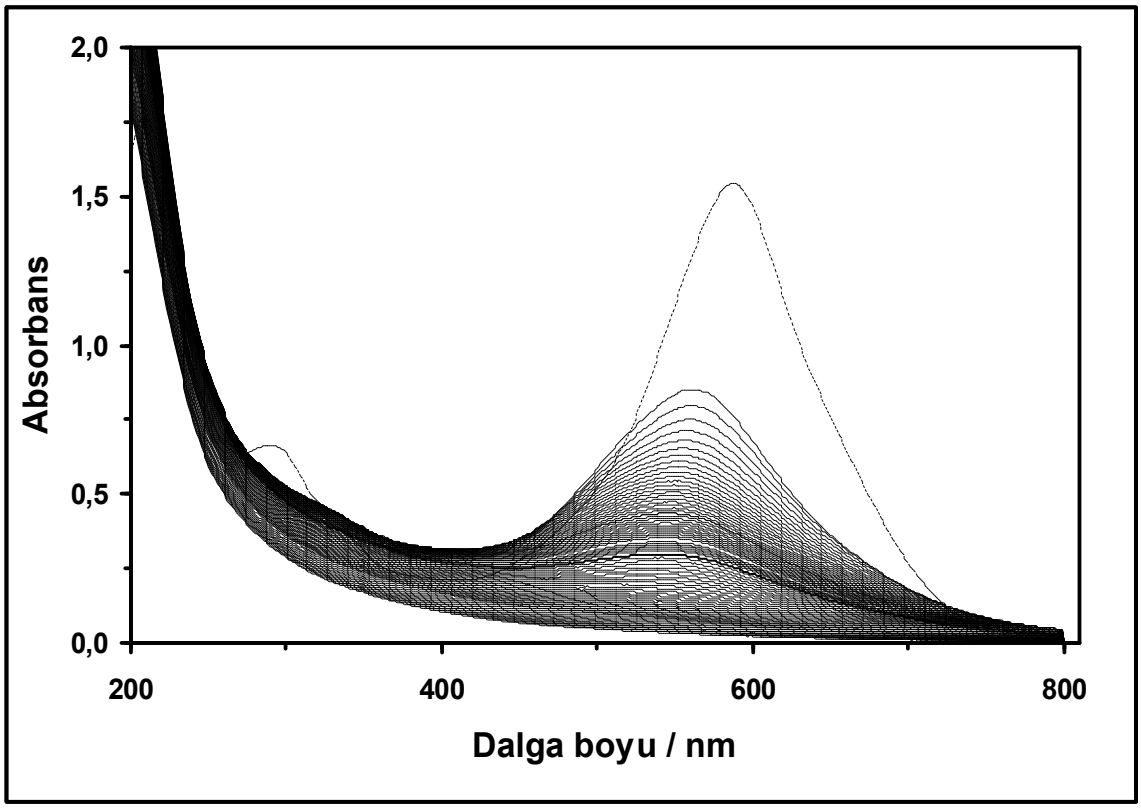
Şekil 4.80. Farklı başlangıç pH değerlerinde % DB71 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 5,00x10^{-3} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve T= 25 ºC.

Şekil 4.79 incelendiğinde, çözelti pH'ının 2,5'ten 4,0'a artırılmasıyla başlangıçta $2,94x10^{-5}$ M olan DB71 konsantrasyonunun 180 dakika sonunda sırasıyla $1,52x10^{-5}$ M'a ve $1,12x10^{-6}$ M'a düştüğü görülmektedir. Buna karşılık çözelti pH'ı 4,0'dan 5,8'e çıkarıldığında, 180 dakika sonunda çözeltideki DB71 konsantrasyonu sırasıyla $1,12x10^{-6}$ M ve $4,05x10^{-6}$ M olmaktadır.

Şekil 4.80 incelendiğinde, başlangıç çözelti pH değerinin 2,5'ten 4,0'a yükseltilmesiyle DB71 renk giderim miktarının 180 dakika sonunda % 50,05'ten % 96,22'ye çıktığı, çözelti pH değeri 4,0'dan 5,8'e artırıldığında ise % 96,22'den % 86,38'e düştüğü görülmektedir. Fenton prosesi kullanılarak sulu çözeltiden DB71 boyasının renginin giderilmesinde optimum başlangıç pH değeri 3,5 – 4,0 aralığında olmalıdır (Şekil 4.80). pH 3,5'te 180 dakika sonunda DB71 renk giderim miktarı % 96,16'dır.

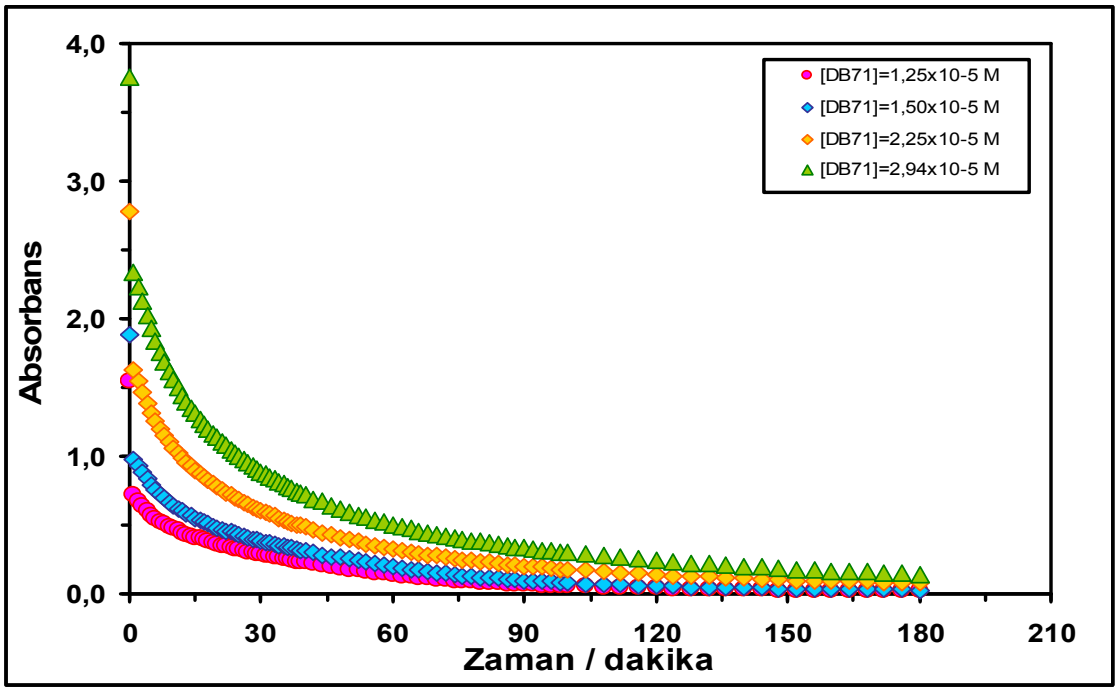
4.2.4.4. DB71 degradasyonu üzerinde başlangıç boya konsantrasyonu etkisi

DB71 degradasyonu üzerinde başlangıç boya konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla çözeltideki başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu ($5,00x10^{-3}$ M), Fe^{2+} konsantrasyonu ($2,5x10^{-5}$ M) ile çözelti pH'ı (3,5) ve sıcaklığı (25 ºC) sabit tutularak, ortamdaki boya konsantrasyon değerleri $1,25x10^{-5}$ M ile $2,94x10^{-5}$ M aralığında değiştirilmiştir. Bu aşamada daha önce belirlenen optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu, Fe^{2+} konsantrasyonu ile pH değeri kullanılmıştır. $1,25x10^{-5}$ M başlangıç boya konsantrasyonunda DB71 degradasyonu için 180 dakika boyunca kaydedilmiş absorpsiyon spektrumları Şekil 4.81'de gösterilmektedir.

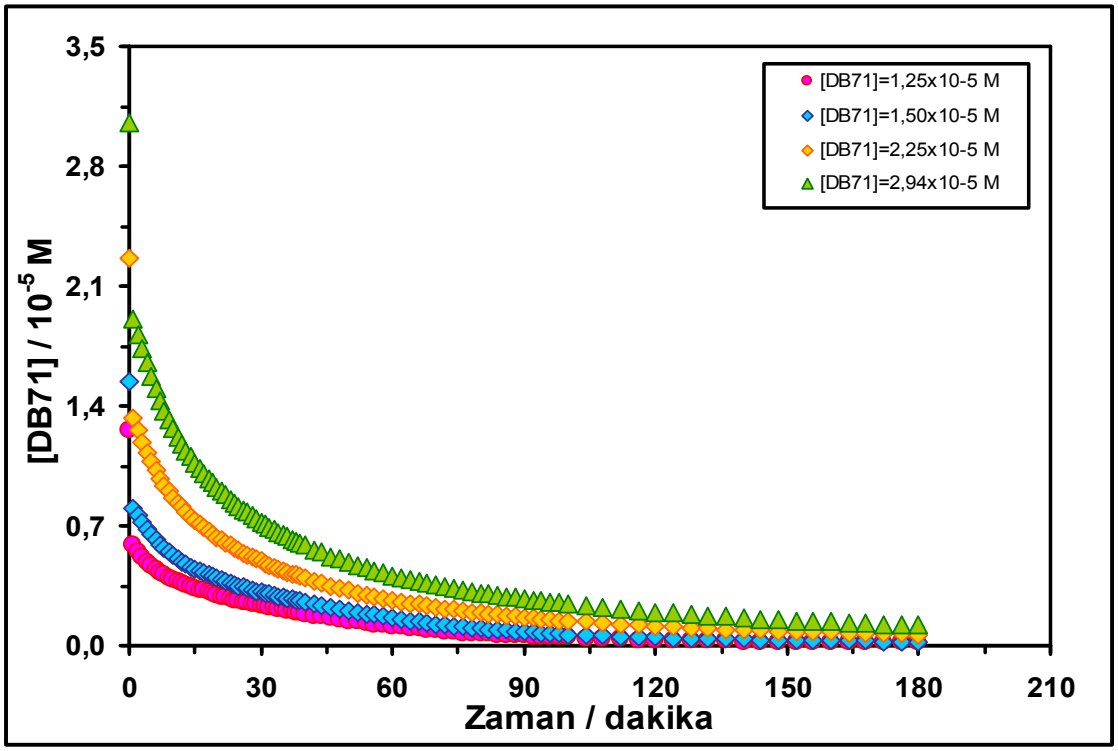


Şekil 4.81. $1{,}25x10^{-5}$ M başlangıç boya konsantrasyonunda, DB71 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0= 5{,}00x10^{-3}$ M, $[Fe^{2+}]_0= 2{,}5x10^{-5}$ M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Farklı boya konsantrasyonları varlığında elde edilen absorpsiyon spektrumlarının zamanla değişim grafiklerinde 588 nm dalga boyunda yer alan absorbans değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.82'de, boya konsantrasyon değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.83'te ve % DB71 renk giderim miktarının zamanla değişimi Şekil 4.84'te gösterilmektedir.



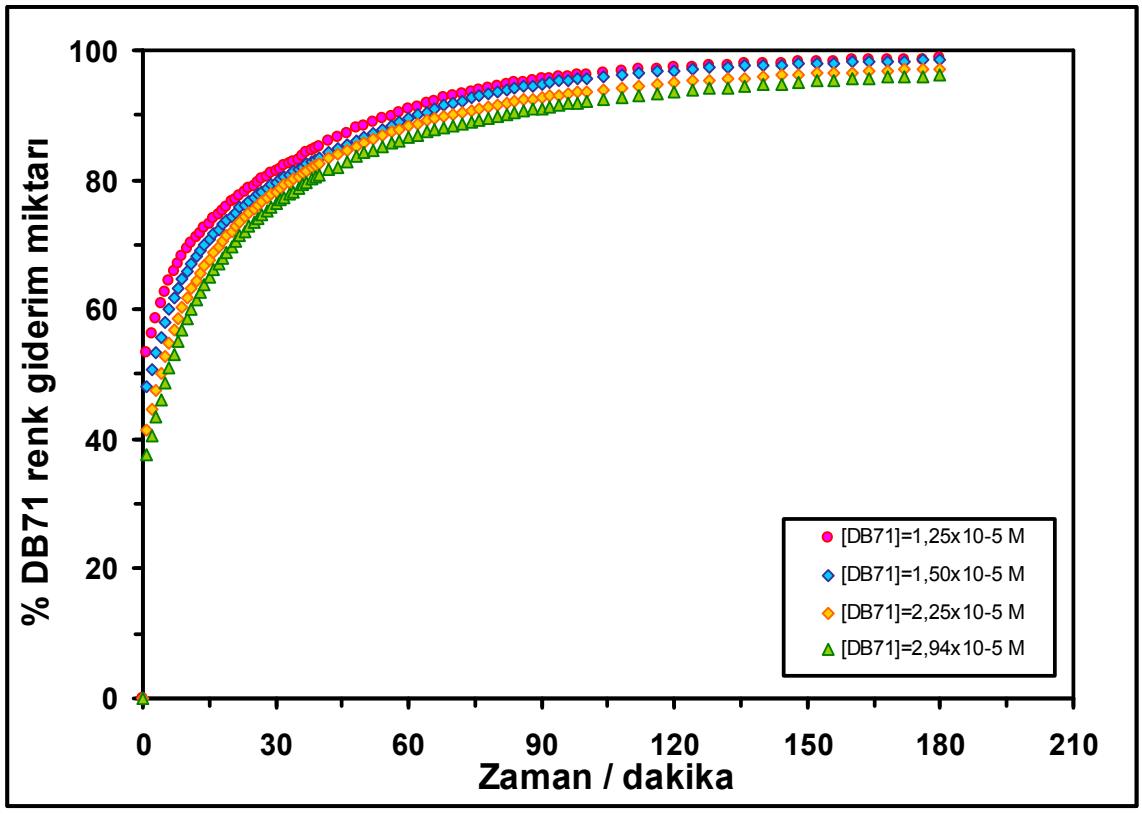
Şekil 4.82. Farklı başlangıç boya konsantrasyonları varlığında DB71 renk giderimi için 588 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 5,00x10^{-3} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T=25 ºC.



Şekil 4.83. Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında DB71 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= 5,00x10^{-3} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Şekil 4.82 ve Şekil 4.83'ten görüldüğü üzere DB71 boyasının absorbans ve konsantrasyon değerleri tüm deney serilerinde zamanla azalma göstermektedir. Bu azalmaların miktarları yaklaşık ilk 15 dakika içerisinde daha fazla olmaktadır.

Şekil 4.83 incelendiğinde, başlangıçtaki DB71 konsantrasyonu $1{,}25x10^{-5}$ M'dan $2{,}94x10^{-5}$ M'a artırıldığında, 180 dakika sonunda DB71 konsantrasyonunun sırasıyla $1{,}61x10^{-7}$ M'a ve $1{,}18x10^{-6}$ M'a düştüğü görülmektedir.



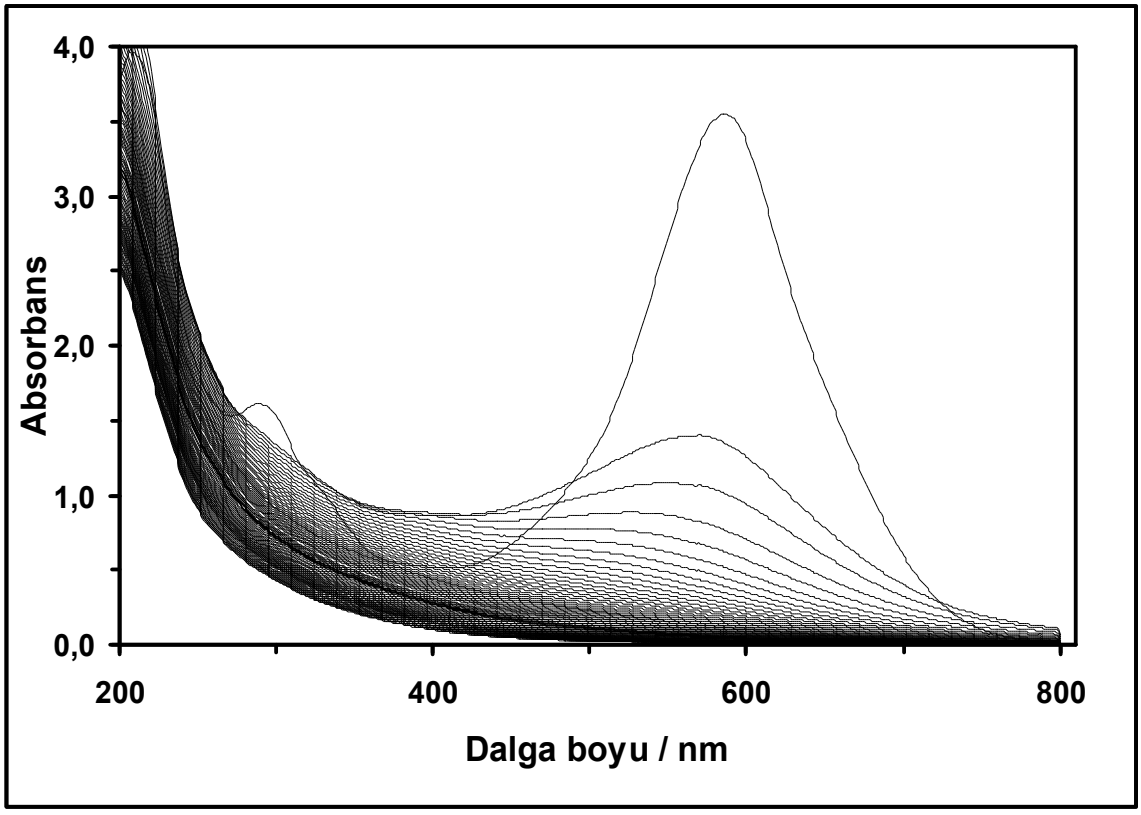
Şekil 4.84. Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında % DB71 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[H_2O_2]_0$= $5{,}00x10^{-3}$ M, $[Fe^{2+}]_0$= $2{,}5x10^{-5}$ M, pH= 3,5 ve T= 25 ºC.

Şekil 4.84'ten, başlangıç DB71 konsantrasyonunun $1{,}25x10^{-5}$ M'dan $2{,}94x10^{-5}$ M'a çıkarılmasıyla 30 dakika sonunda boya renk giderim miktarının % 81,34'den % 76,31'e düştüğü görülmektedir. Çözelti içerisinde $1{,}25x10^{-5}$ M, $1{,}50x10^{-5}$ M, $2{,}25x10^{-5}$ M ve $2{,}94x10^{-5}$ M DB71'in varlığında 180 dakika sonunda elde edilen boya renk giderim miktarları sırasıyla % 98,72, % 98,50, % 97,15 ve % 96,16'dır. Bu sonuçlardan görüldüğü üzere, $1{,}25x10^{-5}$ - $2{,}94x10^{-5}$ M aralığında başlangıç boya konsantrasyonları

ile çalışıldığında reaksiyonun ilk dakikalarındaki ve son dakikalarındaki % DB71 renk giderim miktarları arasında önemli bir fark bulunmamaktadır.

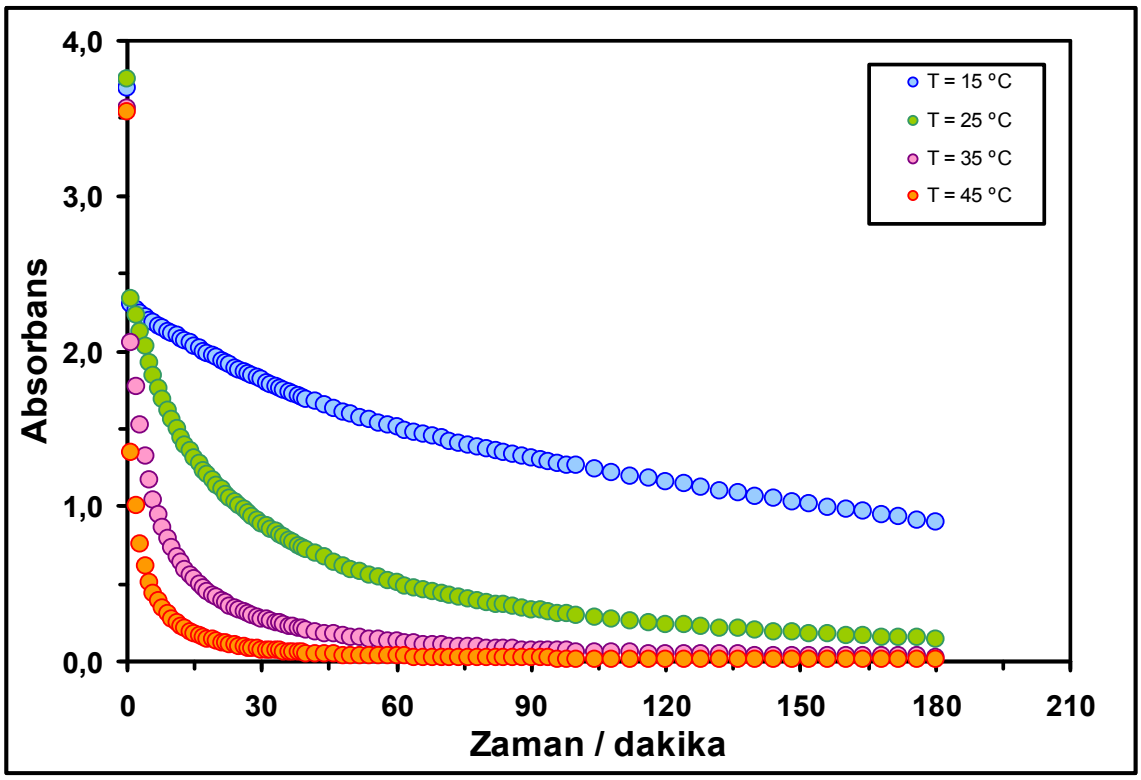
4.2.4.5. DB71 degradasyonu üzerinde sıcaklık etkisi

DB71 degradasyonu üzerinde sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla çözeltideki başlangıç boya konsantrasyonu ($2{,}94x10^{-5}$ M), H_2O_2 konsantrasyonu ($5{,}0x10^{-3}$ M) ve Fe^{2+} konsantrasyonu ($2{,}5x10^{-5}$ M) ile çözelti pH'ı (3,5) sabit tutularak, çözelti sıcaklığı 15 ºC ile 45 ºC aralığında değiştirilmiştir. Bu aşamada daha önce belirlenen optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu, Fe^{2+} konsantrasyonu ve pH değeri kullanılmıştır. 45 ºC'de DB71 degradasyonu için 180 dakika boyunca kaydedilmiş absorpsiyon spektrumları Şekil 4.85'te yer almaktadır.

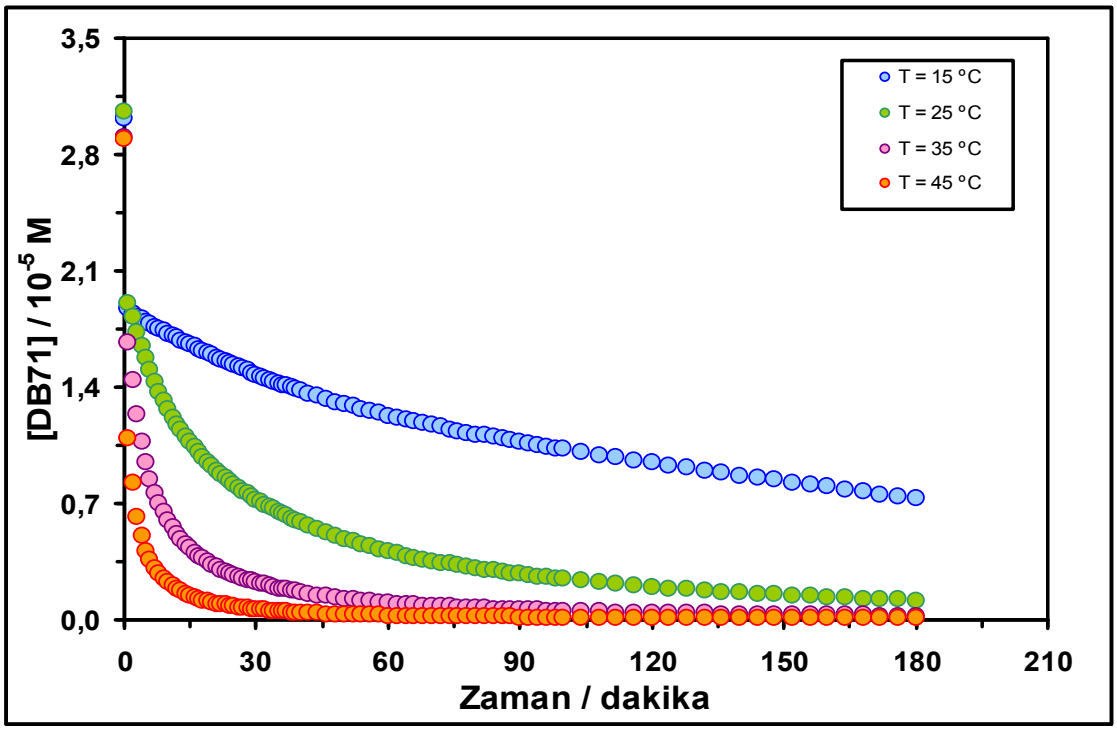


Şekil 4.85. 45 ºC'de DB71 boyasının absorpsiyon spektrumunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= $2{,}94x10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0$= $5{,}0x10^{-3}$ M, $[Fe^{2+}]_0$= $2{,}5x10^{-5}$ M ve pH= 3,5.

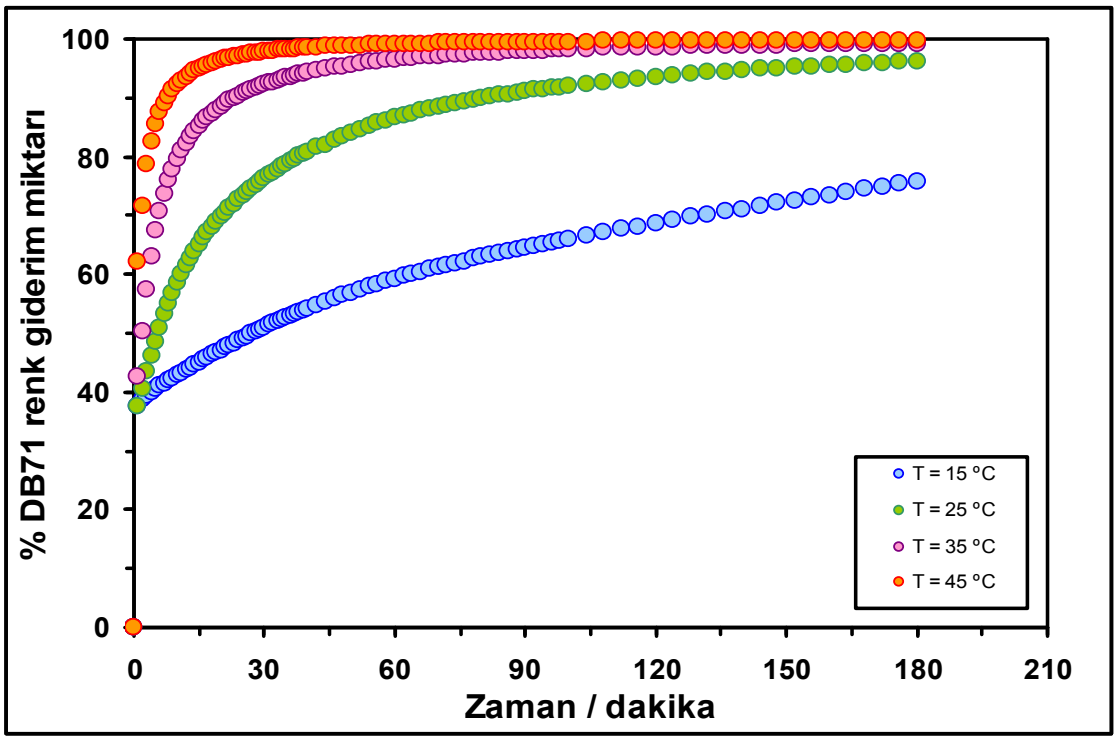
15 ºC, 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC'de farklı zaman aralıklarında kaydedilmiş olan DB71 absorpsiyon spektrumlarında 588 nm dalga boyunda yer alan absorbans değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.86'da, bu absorbans değerlerinin kullanılmasıyla hesaplanmış olan konsantrasyon değerlerinin zamanla değişimleri Şekil 4.87'de ve % DB71 renk giderim miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.88'de gösterilmektedir.



Şekil 4.86. Farklı sıcaklıklarda DB71 degradasyonu için 588 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 5,0x10^{-3} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M, pH= 3,5.



Şekil 4.87. Farklı sıcaklıklarda DB71 konsantrasyonunun zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 5,0x10^{-3} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve pH= 3,5.



Şekil 4.88. Farklı sıcaklıklarda % DB71 renk giderim miktarının zamanla değişimi. Reaksiyon koşulları: $[DB71]_0$= 2,94x10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$= 5,0x10^{-3} M, $[Fe^{2+}]_0$= 2,5x10^{-5} M ve pH= 3,5.

Şekil 4.86'da sıcaklığın artmasıyla absorbanstaki düşüş hızının arttığı ve 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC'de 180 dakika sonundaki absorbans değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir.

Şekil 4.87 incelendiğinde, sıcaklığın 15 ºC'den 45 ºC'ye çıkarılmasıyla başlangıçta $2,94x10^{-5}$ M olan DB71 konsantrasyonunun 180 dakika sonunda sırasıyla $7,30x10^{-6}$ M'a ve $7,21x10^{-8}$ M'a düştüğü görülmektedir.

Şekil 4.88'den görüldüğü üzere, çözelti sıcaklığının 15 ºC'den 45 ºC'ye artırılmasıyla 15 dakika sonundaki DB71 renk giderim miktarı % 45,01'den % 94,96'ya çıkmaktadır. 15 ºC, 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC'de 180 dakika sonundaki DB71 renk giderim miktarları sırasıyla % 75,77, % 96,16, % 99,18 ve % 99,75'tir.

5. SONUÇ

Yapılan bu çalışmada azo grubu asidik boyalardan AO8'i, AR44'ü, AR66'yı ve DB71'i içeren sulu çözeltilerden bu boyaların degradasyon yoluyla uzaklaştırılması işleminde Fenton prosesinin etkinliği incelenmiştir. Başlangıç H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonları ile çözelti pH değeri, başlangıç boya konsantrasyonu ve çözelti sıcaklığı parametrelerinin prosese olan etkisi belirlenerek bu parametrelerin optimum değerleri araştırılmıştır. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar şunlardır:

- AO8, AR44 ve AR66 boyalarına oranla daha kompleks yapılı olan DB71 boyasının degradasyonunda, artan başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu ile boya renk giderim miktarında sürekli bir artış gözlenirken; AO8, AR44, AR66 boyalarının degradasyonunda, başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun belirli bir değere kadar artırılmasıyla renk giderim miktarının arttığı, ancak bir değerden sonra artırılan H_2O_2 konsantrasyonunun boya renk giderim miktarında bir azalmaya yol açtığı görülmektedir. Bu durum, fazla miktardaki H_2O_2'nin, oluşan $OH^{\bullet}$ radikalleriyle tepkimeye girerek daha az reaktif olan $HO_2^{\bullet}$ radikallerini oluşturmasıyla açıklanmaktadır.

- Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarıyla yapılan deneysel çalışmalarda, çözeltideki Fe^{2+} konsantrasyonunun artması ortamda daha fazla hidroksil radikali oluşumuna yol açarak boya degradasyonunu belirgin bir şekilde hızlandırmakta ve artırmaktadır.

- AO8 boyası için optimum pH değeri 3,5 olarak bulunurken; AR44, AR66 ve DB71 boyaları için optimum pH değeri 3,5 – 4,0 aralığındadır.

- Başlangıç boya konsantrasyonunun artması ile birlikte boya moleküllerinin sayısı da arttığından boya konsantrasyon miktarının artması çözeltide boya renk giderim miktarını azaltmaktadır. Düşük başlangıç boya konsantrasyonlarında çok hızlı bir şekilde yüksek renk giderim miktarları elde edilmektedir.

- Çözelti sıcaklığının 15 ºC'den 45 ºC'ye çıkarılmasıyla çalışılan bütün boyaların renk giderimi çok hızlı ve etkili bir şekilde gerçekleşmektedir.

- Optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu miktarı, AO8 ve AR66 boyaları için $7{,}50x10^{-4}$ M, AR44 boyası için $3{,}75x10^{-4}$ M ve DB71 boyası için $5{,}00x10^{-3}$ M'dır. Her bir boya için optimum başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu miktarı $2{,}5x10^{-5}$ M'dır. AO8, AR44, AR66 ve DB71 boyaları için optimum reaktif oranları ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$) sırasıyla 30:1, 15:1, 30:1 ve 200:1'dir.

- Deneysel sonuçlar Fenton prosesinin geniş sıcaklık aralıklarında uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Artan çözelti sıcaklığı boya renk giderim hızını artırmaktadır. Çalışılan tüm boyalar için 45 ºC çözelti sıcaklığında yaklaşık 30 dakikalık bir sürede % 90'ın üzerinde boya renk giderimi sağlanmaktadır.

- Çözelti pH'ı 3,5 ve sıcaklığı 45 ºC olan $2{,}94x10^{-5}$ M boya ve optimum başlangıç H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarına sahip sulu boya çözeltilerinin 180 dakikalık oksidasyon prosesi sonundaki boya renk giderim miktarları AO8 için % 99,43, AR44 için % 99,28, AR66 için % 99,59 ve DB71 için % 99,75'tir

- AO8, AR44, AR66 ve DB71 azo boyalarının kimyasal yapılarının, bu boyaların Fenton prosesiyle degradasyonu üzerine olan etkisini kıyaslayabilmek amacıyla her bir boya çözeltisinin başlangıç H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonu oranı (30:1) ile çözelti pH'ı (3,5), başlangıç boya konsantrasyonu ($2{,}94x10^{-5}$ M) ve sıcaklığının (25 ºC) aynı olduğu koşullar karşılaştırıldığında, AO8, AR44, AR66 ve DB71 boyalarının 180 dakika sonunda renk giderim miktarlarının sırasıyla % 97,73, % 99,08, % 98,92 ve % 83,78 olduğu bulunmuştur. Bu sonuç; molekül yapısında, AO8, AR44, AR66 boyalarına oranla daha çok sayıda azo grubu ve sülfonat grubu bulunduran DB71 boyasının renk giderim miktarının daha düşük olduğunu göstermektedir.

- Deneysel sonuçlar, Fenton prosesinin, azo grubu asidik boyalardan AO8'i, AR44'ü, AR66'yı ve DB71'i içeren sulu çözeltilerden boya renk gideriminde oldukça etkin bir yöntem olduğunu göstermektedir. Fenton prosesinin etkinliği, H_2O_2 ve Fe^{2+}

reaktiflerinin oranına, ortamın pH değerine, başlangıç boya konsantrasyonuna ve çözelti sıcaklığına büyük ölçüde bağlıdır. Uygun koşullar sağlandığı takdirde, oldukça kısa bir sürede Fenton prosesi ile sulu çözeltilerden yüksek miktarlarda azo boya renk giderimi gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

ALNUAIMI, M.M., RAUF, M.A. and ASHRAF, S.S. 2007. Comparative decoloration study of Neutral Red by different oxidative processes. *Dyes and Pigments,* 72 (3): 367–371.

ASHRAF, S.S., RAUF, M.A. and ALHADRAMI, S. 2006. Degradation of Methyl Red using Fenton's reagent and the effect of various salts. *Dyes and Pigments,* 69 (1-2): 74–78.

BEHNAJADY, M.A., MODIRSHAHLA, N. and GHANBARY, F. 2007. A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 148 (1-2): 98–102.

BIELSKI, B.H.J., CABELLI, D.E., ARUDI, R.L. and ROSS, A.B. 1985. Reactivity of HO_2/O_2^- radicals in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data,* 14 (4): 1041–1100.

BOUASLA, C., SAMAR, M.E. and ISMAIL, F. 2010. Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process. *Desalination*, 254 (1-3): 35-41.

BUXTON, G.V., GREENSTOCK, C.L., HELMAN, W.P. and ROSS, A.B. 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons. *Journal of Physical and Chemical Reference Data,* 17 (2): 513–886.

CARLIELL, C.M., BARCLAY, S.J., NAIDOO, N., BUCKLEY, C.A., MULHOLLAND, D.A. and SENIOR, E. 1995. Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions. *Water Sa*, 21 (1): 61–69.

CARNEIRO, P.A., NOGUIRE R.F.P. and ZANONI, M.V.B. 2007. Homogeneous photo degradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. *Dyes and Pigments*, 74 (1): 127–132.

CHANG, D.J., CHEN, I.P., CHEN, M.T. and LIN, S.S. 2003. Wet air oxidation of a reactive dye solution using $CoAlPO_4$-5 and CeO_2 catalysts. *Chemosphere,* 52 (6): 943–949.

CHUDGAR, R.J. 1993. Azo dyes. In: M. Howe-Grant (Editor), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., pp. 821-875, New York.

CHUNG, K.T. and STEVENS, S.E.J. 1993. Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminths. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 54: 435–441.

CHUNG, K.T., FULK, G.E. and EGAN, M. 1978. Reduction of azo dyes by intestinal anaerobes. *Applied and Environmental Microbiology*, 35 (3): 558-562.

COLLINS, T.F.X. and MCLAUGHL, J. 1972. Teratology studies on food colorings. 1. Embryotoxicity of amaranth (FD & C red No.2) in rats. *Food and Cosmetics Toxicology*, 10 (5): 619-624.

DE LAAT, J. and GALARD, H. 1999. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solutions: mechanism and kinetic modelling. *Environmental Science and Technology*, 33 (16): 2726–2732.

DOS SANTOS, A.B., CERVANTES, F.J. and VAN LIER, J.B. 2007. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology,* 98 (12): 2369–2385.

EASTON, J.R. 1995. The dye maker's view. In: P. Cooper (Editor), Colour in dyehouse effluent, Society of Dyers and Colourists, pp. 9-21, England.

EMAMI, F., TEHRANI-BAGHA, A.R. and GHARANJIG, K. 2010. Kinetic study of the factors controlling Fenton-promoted destruction of a non-biodegradable dye. *Desalination,* 257 (1-3): 124-128.

FENTON, H.J.H. 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of Chemical Society*, 65 (65): 899–910.

FERREIRA, E.S.B., HULME, A.N., McNAB, H. and QUYE, A. 2004. The natural constituents of historical textile dyes. *Chemical Society Reviews*, 33 (6): 329-336.

FU, F., WANG, Q. and TANG, B. 2010. Effective degradation of CI Acid Red 73 by advanced Fenton process. *Journal of Hazardous Materials,* 174 (1-3): 17–22.

GLOVER, B. 1993. Dyes, application and evaluation. In: M. Howe-Grant (Editor), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., pp. 673-752, New York.

HABER, F., and WEISS, J. 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society A.,* 134: 332–351.

HAMEED, B.H., LEE, T.W. 2009. Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2-3): 468-472.

HELMES, C.T., SIGMAN, C.C., FUNG, V.A., THOMPSON, K., DOELTZ, M.K., MACKIE, M., KLEIN, T.E. and LENT, D. 1984. A study of azo and nitro dyes for the selection of candidates for carcinogen bioassay. *Journal of Environmetal Science and Health Part A-Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control*, 19 (2): 97-231.

HERRERA, F., LOPEZ, A., MASCOLO, G., ALBERS, P. and KIWI, J. 2001. Catalytic decomposition of the reactive dye UNIBLUE A on hematite. Modeling of the reactive surface. *Water Research,* 35 (3): 750–760.

HUANG, C.P., DONG, C. and TANG, Z. 1993. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13 (5-7): 361–377.

JANEO, R.L., CORRE, V.L. and SAKATA, T. 2009. Water quality and phytoplankton stability in response to application frequency of bioaugmentation agent in shrimp ponds. *Aquacultural Engineering*, 40 (3): 120-125.

KHATAEE, A.R., VATANPOUR, V. and GHADIM, A.R.A. 2009. Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO_2, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2-3): 1225–1233.

KHATTRI, S.D. and SINGH, M.K. 1999. Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. *Adsorption Science & Technology*, 17 (4): 269-282.

KITIS, M., ADAMS, C.D. and DAIGGER, G.T. 1999. The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants. *Water Research,* 33 (11): 2561–2568.

KURBUS, T., MARECHAL, A.M.L. and VONCINA, D.B. 2003. Comparison of H_2O_2/UV, H_2O_2/O_3 and H_2O_2/Fe_2^+ processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes. *Dyes and Pigments,* 58 (3): 245–252.

LIN, S.H. and LO, C.C. 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, 31 (8): 2050–2056.

LUCAS, M.S. and PERES, J.A. 2006. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, 71 (3): 236-244.

MALIK, P.K. and SAHA, S.K. 2003. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. *Separation and Purification Technology,* 31 (3): 241–250.

MATSUI, M., SHIBATA, K. and TAKASE, Y. 1984. Ozonolysis of 1-phenylazo-2-naphthol. *Dyes and Pigments*, 5 (5): 321-328.

MENDEZ-PAZ, D., OMIL, F. and LEMA, J.M. 2005. Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under batch conditions. *Enzyme and Microbial Technology*, 36 (2-3): 264-272.

MICHAELS, G.B. and LEWIS, D.L. 1985. Sorption and toxicity of azo and triphenylmethane dyes to aquatic microbial-populations. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 4 (1): 45-50.

MODIRSHAHLA, N., BEHNAJADY, M. and GHANBARY, F. 2007. Decolorization and mineralization of CI Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments,* 73 (3): 305–310.

NEAMTU, M., SIMINICEANU, I., YEDILER, A. and KETTRUP, A. 2002. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H_2O_2 oxidation. *Dyes and Pigments*, 53 (2): 93–99.

NEYENS, E. and BAEYENS, J. 2003. Review of the classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials,* 98 (1-3): 33–50.

ÖZDEMIR, C., ÖDEN, M.K., ŞAHINKAYA, S. and KALIPÇI, E. 2011. Color removal from synthetic textile wastewater by sono-Fenton process. *Clean-Soil Air Water,* 39 (1): 60–67.

PAPIC, S., VUJEVIC, D., KOPRIVANAC, N. and SINKO, D. 2009. Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2-3): 1137–1145.

PIGNATELLO, J.J., OLIVEROS, E. and MACKAY, A. 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology,* 36 (1): 1–84.

REIFE, A. 1993. Dyes, enviromental chemistry. In: M. Howe-Grant (Editor), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., pp. 753-783, New York.

RIGG, T., TAYLOR, W. and WEISS, J. 1954. The rate constant of the reaction between hydrogen peroxide and ferrous ions. *Journal of Chemical Physics*, 22 (4): 575–577.

ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R. and NIGAM, P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77 (3): 247-255.

ROSENBERG, E. 2008. Characterisation of historical organic dyestuffs by liquid chromatography-mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391 (1): 33-57.

SAATÇI, Y. 2010. Decolorization and mineralization of Remazol Red F3B by Fenton and photo-Fenton processes. *Journal of Environmental Engineering-ASCE,* 136 (9): 1000–1005.

SALEM, M.A., ABDEL-HALIM, S.T., EL-SAWY, A.E.H.M. and ZAKI, A.B. 2009. Kinetics of degradation of allura red, ponceau 4R and carmosine dyes with potassium ferrioxalate complex in the presence of H_2O_2. *Chemosphere*, 76 (8):1088-1093.

SHARIFF, M., YUSOFF, F.M., DEVARAJA, T.N. and SRINIVASA RAO, P.S. 2001. The effectiveness of a commercial microbial product in poorly prepared tiger shrimp, Penaeus monodon (Fabricius), ponds. *Aquaculture Research,* 32 (3): 181–187.

SIGMAN, C.C., PAPA, P.A., DOELTZ, M.K., PERRY, L.R., TWHIGG, A.M. and HELMES, C.T. 1985. A Study of anthraquinone dyes for the selection of candidates for carcinogen bioassay. *Journal of Environmetal Science and Health Part A-Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control*, 20 (4): 427-484.

SKOOG, D.A., HOLLER, F.J. and NIEMAN, T.A. 1998. Principles of instrumental analysis. In: M. Sherman, J. Bortel and F. Messina (Editors), Harcourt Brace & Company, USA, 849 pp.

SOUZA, D.R.D., DUARTE, E.T.F.M., GIRARDI, G.D.S., VELANI, V., MACHADO, A.E.D.H., SATTLER, C., OLIVEIRA, L.D. and MIRANDA, J.A.D. 2006. Study of kinetic parameters related to the degradation of an industrial effluent using Fenton-like reactions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 179 (3): 269-275.

SUN, J.H., SUN, S.P., WANG, G.L. and QIAO, L.P. 2007. Degradation of azo dye Amido Black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. *Dyes and Pigments,* 74 (3): 647-652.

SUN, S.P., LI, C.J., SUN, J.H., SHI, S.H., FAN, M.H. and ZHOU, Q. 2009. Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: effect of system parameters and kinetic study, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2-3): 1052–1057.

TALARPOSHTI, A.M., DONNELY, T. and ANDERSON, G.K. 2001. Colour removal from a simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic packed bed reactor. *Water Research,* 35 (2): 425–432.

TANG, W.Z. and TASSOS, S. 1997. Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. *Water Research*, 31 (5): 1117–1125.

VENKATADRI, R. and PETERS, R.W. 1993. Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent and titanium dioxide-assisted photocatalysis. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 10 (2): 107–149.

WALLING, C. and GOOSEN, A. 1973. Mechanism of the ferric ion catalysed decomposition of hydrogen peroxide: effects of organic substrate. *Journal of the American Chemical Society,* 95 (9): 2987–2991.

WALLING, C. and KATO, S. 1971. The oxidation of alcohols by Fenton's reagent: the effect of copper ion. *Journal of the American Chemical Society*, 93 (17): 4275–4281.

WOLFF, A.H. and OEHME, F.W. 1974. Carcinogenic chemicals in food as an environmental health issue. *Journal of the American Veterinary Medical Association*, 164 (6): 623-629.

XU, X.R., LI, H.B., WANG, W.H. and GU, J.D. 2004. Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process. *Chemosphere,* 57 (7): 595–600.

YOON, J., LEE, Y. and KIM, S. 2001. Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment. *Water Science & Technology,* 44 (5): 15–21.

ÖZGEÇMİŞ

Tülin GÜRKAN 1985 yılında Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Antalya'da tamamladı. 2003 yılında girdiği Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2007 yılında Kimyager olarak mezun oldu. 2009 yılı başında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü bünyesinde Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2011 yılının Eylül ayından bu yana Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak görevine devam etmektedir.