KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ULTRASES DESTEKLİ İLERİ OKSİDASYON PROSESİ İLE AZO BOYA GİDERİMİ

ELİF TEKMAN

KOCAELİ 2023

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ULTRASES DESTEKLİ İLERİ OKSİDASYON PROSESİ İLE AZO BOYA GİDERİMİ

ELİF TEKMAN

Prof. Dr. Ayla ARSLAN **Danışman, Kocaeli Üniv.**	**.....**
Prof. Dr. Sevil VELİ **Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.**	**.....**
Prof. Dr. Taner YONAR **Jüri Üyesi, Bursa Uludağ Üniv.**	**.....**

Tezin Savunulduğu Tarih: 16.06.2023

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez/proje çalışmasında,

- Bu tezin/projenin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

■ Bu tez/proje çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/altyapı desteği ile desteklenmemiştir.

☐ Bu tez/proje çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler ..... tarafından ..... no'lu proje kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Elif TEKMAN

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki makale, kitap, tebliğ, lisans, patent gibi çalışmalarda kullanımı, danışmanımın isim hakkı saklı kalmak koşuluyla ve her iki tarafın bilgisi dâhilinde bana ait olacaktır.

Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan ***"Lisanüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge"*** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.

☐ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.

■ Tezim/projem ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

Elif TEKMAN

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tekstil endüstrisinde kullanılan sentetik boyalar büyük miktarda su kirliliği oluşturmaktadır. Çok sayıda tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık suların ön arıtma yapılmadan deşarj edilmesi çevre ve insan sağlığı üzerinde önemli olumsuz sonuçlar doğurmaktadır. Bu nedenle boya içeren atık suların çevre dostu teknolojiler kullanılarak etkin bir şekilde arıtılması gerekmektedir. Bu çalışmada; kimyasal ve biyolojik yöntemlerle iyi arıtılamayan atıksulara alternatif olarak ileri oksidasyon proseslerinden biri olan ultrasonik arıtım uygulamaları tercih edilmiştir. Oksidant ve katalizörler de eklenerek proses iyileştirme çalışmaları yapılmıştır. Taguchi deneysel yöntemi ile en iyi parametre ve şartlar seçilmiştir.

Telon Red MGWN tekstil boyasının sonokimyasal arıtımının incelenmesi konusunda bana çalışma fırsatı veren, tezimin hazırlık aşamasında desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Ayla ARSLAN ve Araş Gör. Eylem TOPKAYA'ya teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarıma destek sağlayan Mustafa Alperen KURT'a teşekkür ederim.

Ayrıca hayatım boyunca maddi ve manevi beni destekleyen aileme de sonsuz minnet duygularımı sunarım.

Mayıs – 2023 Elif TEKMAN

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
TABOLAR DİZİNİ vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ viii
ÖZET ix
ABSTRACT x
1. GİRİŞ 1
1.1. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı 2
2. GENEL BİLGİLER 4
2.1. Tekstil Endüstrisi 4
2.2. Boyar Maddeler 4
2.2.1. Boya ve Boyarmadde Tanımı 4
2.2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması 6
2.2.2.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması 6
2.2.2.2. Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması 6
2.2.2.3. Boyarmaddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması 8
2.2.2.3.1. Azo Boyarmaddeleri 8
2.3. Boyaların Çevreye Etkileri 10
2.4. Boya İçeren Atıksuların Özellikleri ve Arıtımı 11
2.4.1. Biyolojik Arıtım 12
2.4.1.1. Anaerobik Yöntem 12
2.4.1.2. Aerobik Yöntem 13
2.4.1.3. Biyosorpsiyon 13
2.4.2. Kimyasal Arıtım 13
2.4.3. İleri Oksidasyon Prosesi (İOP) 14
2.4.3.1. Sonokimyasal (Ultrases) Arıtım 15
2.5. Konuyla İlgili Önceden Yapılmış Çalışmalar 20
2.6. Sülfat Radikalleri 21
3. DENEYSEL ÇALIŞMA 23
3.1. Materyal ve Metot 23
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar 23
3.1.2. Kullanılan Ekipmanlar 23
3.1.3. Boya Çözeltisi 24
3.1.3.1. Boya Çözeltisi Kalibrasyon Grafiğinin Belirlenmesi 25
3.1.3.2. Analiz Yöntemleri 26
3.1.3.3. US Sistemi 26
3.1.3.4. Deneysel Çalışma Yöntemi 27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 29
4.1. Us Prob Genlik Etkisinin İncelenmesi 29
4.2. pH Etkisinin İncelenmesi 29
4.3. Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi 30

4.4. Başlangıç Konsantrasyonu Etkisinin İncelenmesi 31
4.5. Sürenin Etkisinin İncelenmesi 32
4.6. Oksidant Türünün İncelenmesi 32
4.7. Optimum Potasyum Persülfat Miktarının İncelenmesi 33
4.9. Optimum Çinko Oksit (ZnO) Katalizör Miktarının İncelenmesi 34
4.10. Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi 35
4.11. Taguchi Deney Tasarımı 36
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 43
KAYNAKLAR 44
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 50
ÖZGEÇMİŞ 51

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Tekstil Boyarmaddeleri 6
Şekil 2.2. (a) diazo boya Acid Red 151, (b) monoazo boya Acid Orange 7, (c) poliazo boya Sirius Red F3B, ve (d) triazo boya Direct Blue 71'in kimyasal yapısı 9
Şekil 2.3. Boyanın Su Yaşamı ve Insan Sağlığı Üzerindeki Etkileri 11
Şekil 2.4. İleri Oksidasyon Prosesi Mekanizması 15
Şekil 2.5. Kararlı kavitasyon kabarcıklarının gösterimi ve geçici kavitasyon kabarcıklarının salınan bir ses dalgasına (solda) göre ömrü ve sonikasyon altında kavitasyon kabarcıklarının tipik davranışı 17
Şekil 3.1. Telon Red M-GWN Toz Boyası 23
Şekil 3.2. Telon Red Boyasının Yapısı 24
Şekil 3.3. Telon Red MGWN Dalga Boyu Taraması 25
Şekil 3.4. Telon Red MGWN Kalibrasyon Eğrisi 25
Şekil 3.5. Kontrol Deneyi 26
Şekil 3.6. Sonikatör 27
Şekil 3.7. Telon Red MGWN Çözeltisi 27
Şekil 3.8. Çıkış Numunesinin Santrifüjden Önce ve Sonraki Hali 28
Şekil 4.1. Genliğin Absorbans Giderim Verimleri Üzerine Etkisi. 29
Şekil 4.2. pH'ın Absorbans Giderim Verimleri Üzerine Etkisi. 30
Şekil 4.3. Sıcaklığın Absorbans Giderim Verimleri Üzerine Etkisi. 31
Şekil 4.4. Başlangıç Konsantrasyonunun Absorbans Giderim Verimleri Üzerine Etkisi.. ..... .31
Şekil 4.5. Sürenin Absorbans Giderim Verimleri Üzerine Etkisi 32
Şekil 4.6. Oksidant Türünün Absorbans Giderim Verimleri Üzerine Etkisi 33
Şekil 4.7. Potasyum Persülfatın Absorbans Giderim Verimleri Üzerine Etkisi 33
Şekil 4.8. Katalizör Türünün Absorbans Giderim Verimleri Üzerine Etkisi 34
Şekil 4.9. ZnO Katalizörünün Absorbans Giderim Verimleri Üzerine Etkisi 34
Şekil 4.10. Kinetik deneylerine ait dalgaboyu tarama sonuçları 36
Şekil 4.11. Ortalamalar Için Ana Etki Grafiği 40
Şekil 4.12. SN Oranları için Ana Etki Grafiği 40

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Boya Çeşitleri, Özellikleri ve Çeşitli Uygulamaları 7
Tablo 2.2. Literatürde Ultrasonik Arıtım ile Boya Giderimi Çalışmaları..... 20
Tablo 4.1. US Bazlı Sonokimyasal Proseslerin 1. Dereceden Kinetikleri. 35
Tablo 4.2. Taguchi Ortogonal Dizi Seçim Tablosu 37
Tablo 4.3. Parametre ve Seviyeler 38
Tablo 4.4. L9 Ortogonal Dizisine Göre Deneysel Tasarım Sonuçları 38
Tablo 4.5. SN Oranlarına Göre ANOVA Analizi 41
Tablo 4.6. Ortalamalara Göre ANOVA Varyans Analizi 41

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

•OH	: Hidroksil Radikali
-N=N-	: Azo Bağı
O_3	: Ozon
H_2O_2	: Hidrojen Peroksit
$K_2S_2O_8$	: Potasyum Persülfat
TiO_2	: Titanyum Dioksit
ZnO	: Çinko Oksit
H_2SO_4	: Sülfirik Asit
NaOH	: Sodyum Hidroksit
E	: Boya Giderim Verimi (%)
kHz	: Kilohertz
C_0	: Başlangıç Konsantrasyon (mg/L)
C_t	: Proses Sonucundaki Konsantrasyon (mg/L)
ATM	: Atmosfer
Nm	: Nanometre

Kısaltmalar

AKM	: Askıda Katı Madde
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
C.I.	: Colour Index (Uluslararası Boya Dizini)
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
KO	: Kareler Ortalaması
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KT	: Kareler Toplamı
PS	: Persülfat
Sd	: Serbestlik Derecesi
US	: Ultrases
UV	: Ultraviyole

ULTRASES DESTEKLİ İLERİ OKSİDASYON PROSESİ İLE AZO BOYA GİDERİMİ

ÖZET

Tekstil kimyasalları arasında özellikle asit boyarmaddeleri ve yardımcı kimyasal maddeleri yüksek çözünürlükleri, arıtmaya dirençli ve bazen toksik özellik gösterebilen yapıları nedeni ile birçok çevresel probleme neden olmaktadır. Atıksularda boyar madde ve renk giderim verimleri boyar madde türüne göre farklı olabilmektedir. Bu nedenle alternatif arıtım teknikleri geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında ultrasonik arıtım, son yıllarda dikkat çekmektedir. Son yıllarda ultrasonik prosesler ile boya giderimi çalışmaları tek başına uygulanabildiği gibi, yardımcı kimyasal maddeler ekleyerek yapılan çalışmalar da dikkat çekmektedir. Bu çalışmada tekstil endüstrilerinde yaygın kullanıma sahip ve azo boya sınıfında yer alan Telon Red MGWN boyar maddesi içeren sulu çözeltilerin arıtılabilirliği araştırılmıştır. Prob tipi sonikatör kullanılarak yürütülen deneysel çalışmalar ile sonikasyon prosesi optimum deney şartları belirlenmiştir. Bunun için; sonikasyon cihazı %40, %60 ve %80 olmak üzere üç farklı genlik değerinde çalıştırılarak en yüksek giderim veriminin elde edildiği genlik değeri tespit edilmiştir. Çalışmalara %60 genlik ile devam edilmiştir. Proses değişkenleri olarak pH, sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin giderim üzerine etkileri değerlendirilmiştir. Optimum pH değeri 2, sıcaklık 21 ^{0}C, başlangıç konsantrasyonu 30 mg/L ve süre 60 dakika olarak belirlenmiştir. Sonikasyon prosesinin etkinliğini arttırmak için oksidant ve katalizör ilavesi yapılmıştır. Oksidant olarak Potasyum Persülfat ($K_2S_2O_8$) ve katalizör olarak ise nano Çinko Oksit (ZnO) kullanılmıştır.Optimum oksidant dozu 30 mM ve katalizör dozu ise 0.75 g/L olarak belirlenmiştir. Kinetik çalışmaları sonuçlarına göre en yüksek reaksiyon hız sabiti k değerine 0,0188 $(dak)^{-1}$ ile US/PS/ZnO/Hava prosesinde ulaşılmıştır. Sulu çözeltilerden azo boya gideriminde, belli seviyeye kadar giderim sağlayabilecek bir ön arıtım basamağı olarak ultrasonik arıtım uygulanabilir.

Anahtar Kelimeler: $K_2S_2O_8$ Oksidantı, Sonokimyasal Proses, Tekstil Boyası, Telon Red MGWN, ZnO Katalizörü.

AZO DYE REMOVAL BY ULTRASES SUPPORTED ADVANCED OXIDATION PROCESS

ABSTRACT

Among textile chemicals, especially acid dyestuffs and auxiliary chemicals cause many environmental problems due to their high solubility, resistance to treatment and sometimes toxic properties. Dyestuff and color removal efficiencies in wastewater can be different depending on the type of dyestuff. Therefore, alternative treatment techniques had been developed. Among these methods, ultrasonic treatment has attracted attention in recent years. Dye removal studies with ultrasonic processes can be applied alone in recent years, as well as studies done by adding auxiliary chemicals. In this study, the treatability of aqueous solutions containing Telon Red MGWN dyestuff, which is widely used in textile industries and is in the azo dye class, was investigated. Optimum experimental conditions for the sonication process were determined with the studies carried out using a probe type sonicator. For this, the sonicator was operated at three different amplitude values as 40%, 60% and 80%, and the amplitude value at which obtained the highest removal efficiency was determined. Studies were continued with 60% amplitude. The effects of pH, temperature, initial concentration and reaction time on removal were evaluated as process variables. The optimum pH value as 2, the temperature as 21^{o}C, the initial concentration as 30 mg/L and the time as 60 minutes were determined. In order to increase the efficiency of the sonication process, oxidant and catalyst were added. Potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) was used as an oxidant and nano powder Zinc Oxide (ZnO) was used as a catalyst. The optimum oxidant dose was determined as 30 mM and the catalyst dose was 0.75 g/L. According to the results of the kinetic studies, the highest reaction rate constant k value was obtained with 0.0188 $(min)^{-1}$ in the US/PS/ZnO/Air process. In the removal of azo dye from aqueous solutions, ultrasonic treatment can be applied as a pre-treatment step that can provide removal up to a certain level.

Keywords: $K_2S_2O_8$ Oxidant, Sonochemical Process, Textile Dye, Telon Red MGWN**,** ZnO Catalyst.

1. GİRİŞ

Nüfus artışı, şehirleşme ve teknolojik gelişmelerden dolayı hızla artan çevre kirliliği içerisinde su kirliliği önemli bir yere sahiptir. Özellikle alıcı ortam olarak kullanılan su kaynaklarının korunması için atıksuların arıtıldıktan sonra deşarj edilmeleri gerekmektedir. Renkli atıksular, estetik olarak tercih edilmemesinin yanı sıra sucul ortamdaki ışık geçirgenliğini azaltıp fotosentez aktivitesini de olumsuz olarak etkilemektedir (Koç, 2019).

Ticari boyaların 100.000'den fazla çeşidinin olduğu ve üretiminin tahminen yıllık 80.000 tonu aştığı belirtilmektedir (Toprak ve Şener, 2021). Boyalar, kromofor ve oksokrom olarak iki ana gruptan oluşan organik moleküllerdir. Boyalar kromofor yapılarına göre 20-30 sınıfa ayrılmaktadır (Apine ve diğ, 2023). Bu boya sınıfları arasında azo, antrakinon ve trifenilmetan boyalar en yaygın kullanılanlardır (Moyo ve diğ., 2022). Azo grubu, üretim kolaylığı, maliyet etkinliği, stabilite, doğallık ve diğer boya sınıflarına kıyasla üretilen çeşitli renkler nedeniyle en çok kullanılan boya türüdür (Apine ve diğ, 2023).

Tekstil endüstrisi atıksularının içermiş olduğu sentetik boyalar, karmaşık yapılı organik kirleticiler, yüzey aktif maddeler ve diğer toksik kimyasal maddeler nedeniyle, bilinen geleneksel atıksu arıtım yöntemleriyle arıtılması oldukça zordur. Yüksek Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve renk içeren bu atıksular çevre ve insan sağlığı üzerinde ciddi sorunlara sebep olduğundan ileri arıtım yöntemleriyle arıtılması gerekmektedir. İleri arıtım yöntemleri incelendiğinde, adsorpsiyon, elektrokimyasal arıtım, ozonlama, UV ışıma, ultrases (US), Fenton, Sono-Fenton, Foto-Fenton ile bu yöntemlerin ardışık ve hibrit uygulamaları öne çıkmaktadır (Koparal, 2018).

Sonokimya, ileri oksidasyon işlemlerinin bir örneğidir. Organik bileşiklerin bu işlemlerle yok edilmesi veya mineralizasyonu, serbest radikallerin hücum etmesiyle, özellikle yaygın olarak bilinen tüm oksidanlardan çok daha güçlü bir oksitleyici ajan olan hidroksil radikali tarafından oksidatif bozunmaya dayanır (Vajnhandl ve Marechal,2005).

Ultrases, daha az ekstrem koşullarda (az kimyasal kullanımı gibi) daha iyi verim elde edilmesinden dolayı tercih edilmektedir. Su arıtımında 20 kHz veya daha yüksek ses kullanılması, ultrases, diğer bir değişle "sonikasyon" olarak adlandırılmaktadır.

Bu dalgalardaki enerji kavitasyon prensibine göre dağılmaktadır. Kavitasyonda kısa süre aralıklarında oluşan baloncuklar büyür, boşluklar oluşur ya da çökelir (Yakut, 2019).

Bunun sonucunda büyük bir enerji açığa çıkar. Bu açığa çıkan enerji ise sonokimyanın temelinde yatan ve çok geniş bir aralıkta kimyasal reaksiyonlara etki eden kimyasal enerjidir. Kavitasyon kabarcığının içe çökmesi ile açığa çıkan temel reaktif tür hidroksil radikali (•OH) olmakla birlikte, diğer İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)'nden farklı olarak, ultrasonik oksidasyonda hedef kirleticiler kabarcığın içindeki şiddetli koşullar nedeniyle termal bozunmaya da uğrarlar (Eren ve O'Shea, 2020).

Sonikasyon, kütle aktarımını ve kimyasal reaksiyonu iyileştirir ve kimyasal kullanımını azaltması veya ortadan kaldırması, minimum çamur ve bertaraf sorunları ile sonuçlanması beklenir. Kombinatif bir İOP yaklaşımı kullanmanın, hızlı mineralizasyona (CO_2) ulaşmak için kesinlikle olumlu bir adım olduğu ve gelecekte bu tür daha fazla çalışmanın dikkate alınması gerektiği öngörülmektedir. Sonokimya, daha kısa reaksiyon döngüleri, daha ucuz reaktifler ve daha az fiziksel koşullar içerdiğinden potansiyel tercih sebebi olabilir (Vajnhandl ve Marechal,2005).

1.1. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmada anyonik bir azo boya madde olan asit boyar maddelerin US ve US yardımlı proseslerle kısmen veya tamamen bozunması ile bu prosesler arası etkileşimlerin araştırılması amaçlanmıştır. Telon Red MGWN boyar maddesi ile hazırlanan sentetik çözeltilerin, prob tipi sonikatör kullanılarak kesikli deneyler ile arıtabilirlik çalışmaları yürütülmüştür. Bu amaç doğrultusunda çalışmanın kapsamı;

- Sentetik boya çözeltisinin maksimum pik verdiği dalga boyunun belirlenmesi,
- Farklı konsantrasyonlar için düşük (1-10 mg/L) ve yüksek (10-50 mg/L) aralıklara ait kalibrasyon eğrilerinin çizilmesi,
- Taguchi deneysel tasarım yöntemi uygulanarak deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesi,
- US, US/oksidant ve US/katalizör prosesleri ile arıtılabilirlik çalışmalarının etken madde üzerinden takip edilmesi,

- pH, reaksiyon süresi ve sıcaklık parametrelerinin optimum değerlerinin belirlenmesi,
- Farklı genliklerde çalışılarak etkin ultrasonik gücün ortaya konulması,
- Optimum işletme şartlarında US prosesinin etkinliğinin oksidant ve katalizör ilavesi ile değişiminin incelenmesi,
- Deney sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılarak değerlendirilmesi ve yorumlanması ile genel değerlendirme aşamalarından oluşmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Tekstil Endüstrisi

Ülkemizin ekonomisi açısından önemli bir sektör olup, üretim sanayisinin Türkiye'deki değeri toplamının %8,8'ini ve bu üretim sanayisinde oluşmakta olan katma değerin %9,9'unu oluşturmaktadır (Özmez, 2020).

Tekstillerin endüstriyel üretimi, doğal veya suni liflerin ipliğe ve kumaşlara dönüştürüldüğü uzun ve karmaşık bir süreçtir (Azanaw ve diğ., 2022). Tekstil üretimi haşıllama, ağartma, boyama, baskı, yıkama ve terbiye gibi birçok aşamadan oluşmaktadır (Kishor ve diğ., 2021).

Tekstil atık sularının en büyük sorunlarından biri rengidir. Tekstil endüstrilerinde, özellikle boyama veya baskı işlemlerinden renkli atıksular meydana gelmektedir. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) olarak ölçülen renk ve kirletici bileşiklerin karmaşık bir ilişkisi vardır. Renk bozunması aynı zamanda atık suyun KOİ içeriğini de azaltır, çünkü renklendirici madde birçok organik madde içerir (Ismail ve Sakai, 2022).

Tekstil endüstrisi atıksularının genel karakteristiği; pH (6-12), BOİ (80-6000 mg/L), KOİ (150-12000 mg/L), toplam askıda katı madde (15-8000 mg/L), toplam çözünmüş katılar (2900-3100 mg/L), klorür (1000-1600 mg/L) ve renk (50-3500 Pt-Co) şeklinde belirtilebilir (Süzen, 2015).

2.2. Boyar Maddeler

2.2.1. Boya ve Boyarmadde Tanımı

Cisimlerin yüzeylerinde güzel bir görünüm sağlayarak renklendirilmesinde kullanılan kimyasal maddelere "boya" denilmektedir. Bağlayıcı maddelerle karışsalar dahi çözünemezler. Çoğunlukla inorganik formda bulunurlar. İşlem yapılan yüzey üzerinde değişikliğe neden olmazlar, yüzeyden kazınarak çıkarılabilirler.

Cisimlerin renklendirilmesinde kullanılan maddelere ise "boyarmadde" denir. Organik formda bulunurlar. Boyarmadde ile boyanmış olan cisim arasında kimyasal değişim gerçekleşir. Cismin yüzeyinde değişiklik meydana gelir.

Etki ettiği yüzeyden fiziksel yöntemlerle uzaklaştırılamazlar (Koç, 2019). Boyar maddeler, deri, kağıt, saç, tekstil materyali, gibi farklı substratlara tamamen veya kısmen çözündüğü bir sıvı içinde uygulanmaktadır. Bir maddenin tekstil endüstrisinde boyarmadde olarak kullanılabilmesi için 4 özelliğe sahip olması gerekir:

- Boyama işlemi sonrasında elyaf üzerinde renkli bir madde olarak kalmaya devam etmeli,
- Boyama işleminin meydana gelebilmesi için suda çözünür özellikte olmalı,
- Boyarmadde ve elyaf arasında çekim gücü bulunmalı,
- Boyama işlemi sonunda elyaf ile boyarmadde molekülleri birbirlerine bağlanmalı,
- Boyanmış materyal üzerindeki boyarmadde her etkiye karsı dirençli olabilmeli ve iyi bir renk özelliğine sahip olmalıdır (Kaçar, 2013).

Boyaların yapısı üç bölüme ayrılabilir: kromofor , oksokrom ve matris. Kromofor, görünür spektrumdan ışığın emilmesinde yer alan atomları konumlandıran boyanın aktif bölgesidir, oksokrom ise boyayı sabitler ve boyanın renk özelliğinin modifikasyonunda yer alır.

Boyanın kromofor grubu, yalnızca oksokrom moleküllerinin varlığında boyama yapabilir. Boyanın üçüncü kısmı matristir.

Endüstriyel amaçlar için kullanılan boyalar asit, bazik, reaktif, direkt, dispers, tekne, kükürt, metal kompleks, mordan ve azoik boyalar olarak sınıflandırılabilir.

Karboksilik asit , amin ve azo grubu gibi bazı fonksiyonel grupların varlığından dolayı tekstil boyaları, geleneksel arıtma sistemleriyle kolayca işlenemez. Sentetik boyalar, ucuz olmaları ve güçlü sabitleme özelliklerine sahip olmaları nedeniyle endüstri tarafından kullanılmaktadır (Patil ve diğ., 2022).



Şekil 2.1. Tekstil Boyarmaddeleri (tekstilsayfasi.blogspot.com)

2.2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

2.2.2.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

Suda çözünen boyarmaddeler:

a) Anyonik boyarmaddeler
b) Katyonik boyarmaddeler
c) İyon karakterli boyarmaddeler (Zwitter)

Suda çözünmeyen boyarmaddeler:

a) Substratta çözünen boyarmaddeler
b) Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler
c) Geçici çözünürlügü olan boyarmaddeler
d) Polikondenzasyon boyarmaddeleri
e) Elyaf içinde olusturulan boyarmaddeler
f) Pigmentler

2.2.2.2. Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Boyama teknolojisinde boyarmaddenin kimyasal yapısından çok elyafı boyadığı yönteme bakılır ve Tablo 2.1‘de görüldüğü gibi sınıflandırılırlar (Pekel, 2009).

Tablo 2.1. Boya Çeşitleri, Özellikleri ve Çeşitli Uygulamaları (Patil ve diğ., 2022; Toprak, 2015; Özmez, 2020)

Sıra No	Boya Kategorisi	Özellikler	Uygulama
1.	Asit	**1.**Liflerin temel moleküllerine karşı yüksek afiniteye sahiptir. **2.**Suda çözünürlüğü yüksektir.	Tekstil, ilaç, matbaa, deri, boya kağıdı sektörlerinde kullanılır. Çoğunlukla naylon, pamuk ve yün üzerine uygulanır.
2.	Reaktif	**1.**Yüksek yaş haslık ve çeşitli tiplerde mevcuttur. **2**.Reaktif gruplar liflere bağlanır. **3.**Tekstil liflerinde bulunan sülfhidril veya amin grubu ile kovalent bağ oluşturur. **4.**İyi ışık haslığına sahiptir. **5.**Daha iyi boyama işleme sonuçları vermektedir.	Selülozik lifler ve bazen ipek ve yün liflerinin boyanmasında yaygın olarak uygulanır.
4.	Mordan	**1.**TiO_2 yüzeyi ile kompleks oluşturur. **2.**Bazı tekstil lifleri için düşük afiniteye sahiptir.	İpek, yün ve derinin boyanmasında kullanılır.
5.	Direkt	**1.**Selüloz lifleri için güçlü afiniteye sahiptir.	Yaygın olarak kağıtla ilgili malzemeleri renklendirmek için kullanılır.
6.	Bazik	**1.**Ya pozitif yüklü olur ya da boya katyonu üzerinde delokalize bir yüke sahip olabilir. **2.**Zayıf geçiş özelliklerine sahiptir. **3.**Suda çözünür ve solüsyonda renkli katyon üretir.	Genellikle akrilik kağıt ve naylon ve polyester yüzeyler için kullanılır.
7.	Vat (Küpe)	**1.**Daha iyi renk haslığına sahiptir. **2.**Mükemmel ışık ve yaş haslık özelliği mevcuttur. **3.**Sıcak suda çözünür.	Selülozik elyaflar için kullanılır.
8.	Metal Kompleks	**1.**Bunlar, metal atomları ile birleşebilmek için kenetleme bölgelerine sahip asit boyalardır. **2.**Seçici tekstil yüzeylerinde daha hızlı gölgeler üretilir.	Tekstil endüstrisinde yün, ipek ve naylon üzerine uygulanır.

Tablo 2.1. (Devam) Boya Çeşitleri, Özellikleri ve Çeşitli Uygulamaları (Patil ve diğ., 2022; Toprak, 2015; Özmez, 2020)

Sıra No	Boya Kategorisi	Özellikler	Uygulama
9.	Kükürt	**1.**Yüksek moleküler ağırlığa sahiptir. **2.**İyi ışık haslığına sahiptir. **3.**Klora dayanıklı değildir.	Selüloz liflerini boyamak için yaygın olarak kullanılır
10.	Dispers	**1.**Bunlar çoğunlukla azo yapılara dayanmaktadır. **2.**Suda çözünmez veya az çözünür. **3.**İyonik olmayan ve biyolojik olarak parçalanmayan özelliktedir. **4.**Yüksek sıcaklıkta boyama işlemlerinde iyi sabitlik ile dikkat çekici tesviye özelliklerine sahiptir.	Çoğunlukla polyester üzerinde kullanılır, ancak aynı zamanda naylon, selüloz asetat ve akrilik elyaflar için de kullanılır.
11.	Pigment	**1**.Su içerisinde ve organik solventlerde çözünmezler. **2.**Tekstil liflerine afiniteleri bulunmamaktadır. **3**.Mükemmel ışık haslığına sahiptirler. Genellikle bütün renkler iyi haslıklar verir.	Baskı işlemlerinde gittikçe önem kazanmaktadır. Kumaşlar için kullanılmakta olsa da, tüm elyaf çeşitlerine aplikasyonları mümkündür.
12.	Geliştirilmiş	**1.**Işığa dirençleri azdır. **2.**Boyanmış elyafın çabuk yıkanması için tercih edilirler	Pamuk ve poliamid elyafların boyamasında kullanılır.

2.2.2.3. Boyarmaddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Bu sınıflandırmada molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün pigment ve renk verici özellikteki kısımları da esas alınabilir. Aşağıda çalışılan boya türünün özellikleri detaylı olarak ele alınmıştır.

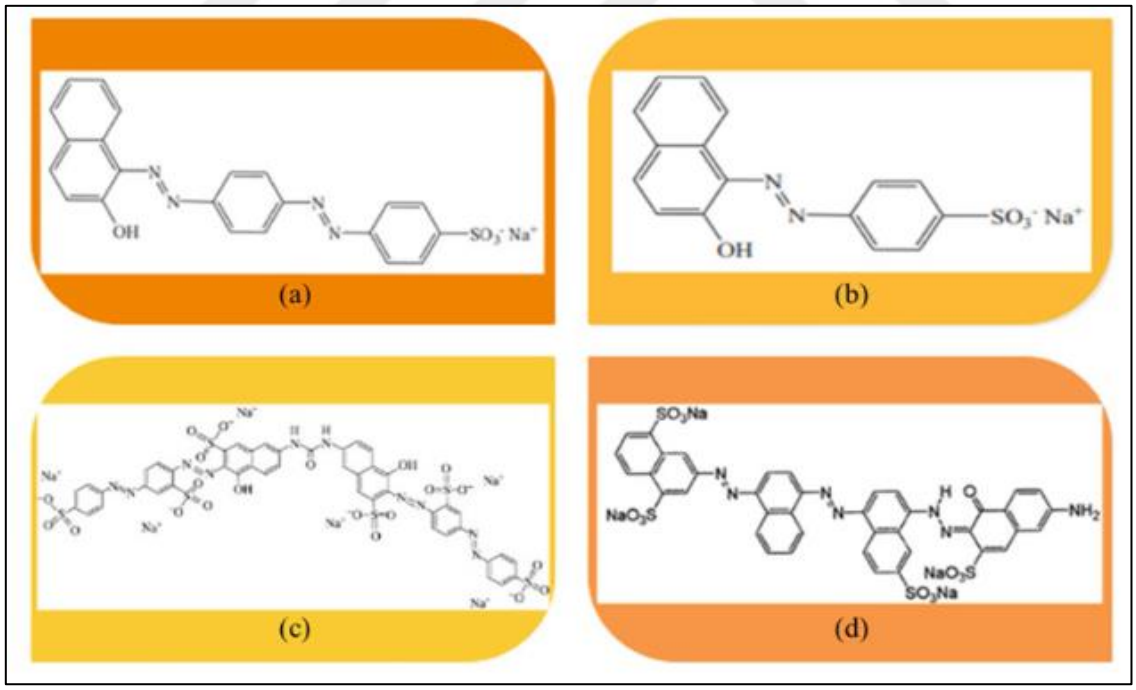
2.2.2.3.1. Azo Boyarmaddeleri

Azo boyalar (3000'den fazla farklı çeşit) en çok kullanılan boyalardır ve dünya çapında kullanılan toplam boya miktarının %60'ından fazlasını oluşturmaktadır. Bunun nedeni, doğal olarak oluşan boyalara kıyasla kolay sentez süreçleri, suda çözünürlükleri, kimyasal kararlılıkları ve geniş renk yelpazesine sahip olmalarıdır.

Bu boyalar, maliyet etkinliği, iyi renk haslığı, kolay bulunabilirliği ve geniş görünür spektrumdaki ışığı absorbe etme yetenekleri ile ünlüdür (Majumdar ve diğ., 2022).

Bir azo boyanın bozunması genellikle kromoforun parçalanmasına ve renginin kaybolmasına yol açar. Azo boyalar, boya içeren atık sulardan rengi gidermek için fizikokimyasal ve biyolojik tekniklerle bozunduğunda büyük miktarda aromatik amin bileşikleri üretilmektedir. Aromatik amin bileşikleri (özellikle anilin) genellikle azo boyaların bozunma süreçleri sırasında atık sularda üretilir ve ortaya çıkar. Bu toksik ara maddeler, farklı canlı organizmaları (suda yaşayan ve karada yaşayan) ve insanları tehdit edebilir ve farklı ekosistemler için uzun vadeli riskler oluşturabilir (Zhang ve diğ., 2021).

Sentetik aromatik boyaların çoğunluğu, benzen ve naftalin halkalarına bağlı bir, iki, üç veya daha fazla N=N grubundan oluşan ve bazı fonksiyonel gruplarla (triazin amin, kloro, hidroksil, metil ve nitro ile sülfonat gibi) yer değiştiren azo boyalardır (monoazo, diazo, triazo ve poliazo). Bazı azo boyaların kimyasal yapıları Şekil 2.2.'de gösterilmiştir (Samsami, 2020).



Şekil 2.2. (a) diazo boya Acid Red 151, (b) monoazo boya Acid Orange 7, (c) poliazo boya Sirius Red F3B, ve (d) triazo boya Direct Blue 71'in kimyasal yapısı (Samsami, 2020)

Vat (küpe) ve kükürt boyarmaddeleri haricinde, diğer boyama türlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanmaktadır. Azo boyarmaddeleri genel olarak şu şekilde formüllendirilir:

Ar-N=N-R.

R: Aril, hetoroaril veya anolleşebilen alkildir (Toprak, 2015).

Genel olarak, azo boyaların renginin giderilmesi genellikle kolaydır. Ancak mineralizasyon boyaların yan zincirine bağlıdırlar. Yan zincir daha karmaşıksa veya daha az reaktif bölge içeriyorsa mineralleşme gerçekleşmeyebilir. Hidroksil radikalinin daha güçlü etki göstermesi, sistemin mineralizasyon performansını da etkileyebilir (Ismail ve Sakai, 2022).

2.3. Boyaların Çevreye Etkileri

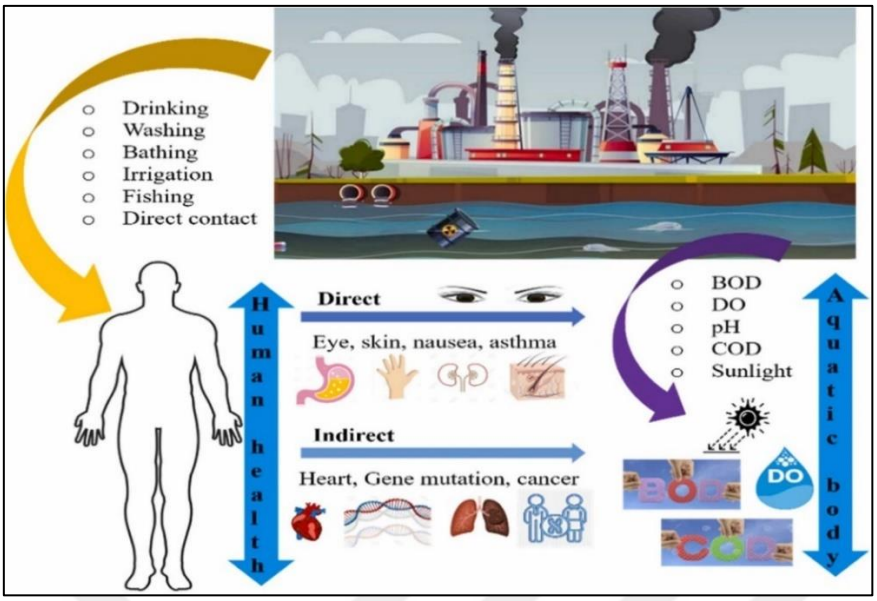
Boyama yapılması sonucunda meydana gelen renkli atıksular çevre açısından ciddi boyutta problem oluşturmaktadır. Boyalı maddenin türü, boyanın miktarı, yapılan işlemin türüne göre atıksu arıtımı da zorlaşmaktadır (Toprak, 2015).

Atıksuların yönetmeliklerde belirlenmiş alıcı ortama deşarj standartlarına uyularak deşarj edilmesine dikkat edilmelidir.

Boyarmaddeler su yüzeyinde estetik açıdan kötü bir görüntü oluşturmakla beraber, ışık geçirgenliğini, fotosentetik aktiviteleri ve mikrobiyal popülasyonları azaltmaktadır (Yakut, 2017; Kaçar, 2013).

Boyama işleminde kullanılan boyaların yaklaşık %10-15'inin tekstil liflerinden ayrılarak çoğunlukla su kütlelerinde doğaya salındığı saptanmıştır (Majumdar ve diğ., 2022).

Boyarmaddeler renk problemi dışında toksik etkilerle de çevre ve insan sağlığına zarar verebilmekedir (örn; toplu balık ölümleri, kanserojenik etkiler vb.) (Koç, 2019; Becenen,2017).



Şekil 2.3. Boyanın Su Yaşamı ve Insan Sağlığı Üzerindeki Etkileri (Solayman, 2023)

2.4. Boya İçeren Atıksuların Özellikleri ve Arıtımı

Tekstil endüstrisinde ortaya çıkan atık suların büyük bir kısmı boyama işlemlerinden kaynaklanmaktadır. Tekstil atık sularında, kumaşa sabitlenememiş boyalarla, pek çoğu yüzey aktif madde sınıfında yer alan yardımcı kimyasallar bulunmaktadır (Gümüşdere, 2007). Tekstil endüstrisinde temel kirleticiler; BOİ, KOİ, AKM, yağ ve gres, toplam krom, fenol ve sülfürdür (Toprak, 2010).

Boya içeren atıksuların arıtımında çoğunlukla kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır (Dokuzoğlu, 2008). Fakat bu yöntemler renk sorununun çözümünde fazla etkili olamamıştır. Bu sebeple boyalı atıksulardan organik ve inorganik maddeleri giderirken aynı zamanda rengi de gideren İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)'nin kullanımı gündeme gelmiştir (Birgül, 2006).

Boyama atıksularının düşük konsantrasyonları dahi su ekosistemindeki canlı yaşamı ve insan sağlığını olumsuz etkilemektedir (Tanyıldızı, 2016).

Çeşitli boya türlerini içeren atıksuların giderim şekli ile ekonomik uygulanabilirliği farklı faktörlere bağlıdır; boyanın tipi, atıksu içeriği, kimyasal madde dozu, çamur oluşumu, işletme ve bakım maliyeti, işletmedeki beceri seviyesi, atığın uzaklaştırılma maliyeti ve çevresel etkisi (Toprak, 2015; Bahadır, 2012).

2.4.1. Biyolojik Arıtım

Biyolojik arıtım; aerobik, anaerobik ve biyosorpsiyon olmak üzere üç farklı yöntemden oluşmaktadır (Toprak, 2015). Biyolojik arıtma, daha az çamur üreten, düşük maliyetli ve çevre dostu bir yöntemdir. Daha az miktarda kimyasal reaktif gerektirir, enerji tasarrufu özelliklerine sahiptir. Bu arıtma yöntemi ekonomik olarak gelişmekte olan ülkelerde uygulanabilir ve boyaların tam mineralizasyonunu sağlar. Bu arıtmada esas olan biyolojik olarak parçalanabilen atıkların daha basit ve zararsız ürünlere dönüştürülmesidir. Mantarlar, algler ve bakteriler gibi farklı mikroorganizmalar, tekstil atık suyunda bulunan çeşitli boyaları parçalama yeteneğine sahiptir (Samsami, 2020).

Biyolojik süreç, tekstil atıksularında sadece çözünmüş maddeyi gidermektedir. Giderim verimliliği, organik yük/boya oranından ve mikroorganizma yükünden, sıcaklığından ve sistemdeki oksijen konsantrasyonundan etkilenir (Holkar ve diğ., 2016). Azo boyaların büyük bir kısmı anaerobik koşullarda aromatik aminlere dönüşürler, bunlar ise biyolojik olarak kolay ayrışabilen bileşiklerdir. Anaerobik prosesler birçok boya çeşidi için (azo boya vb.) renk gideriminde başarılıdır (Bahadır, 2012).

2.4.1.1. Anaerobik Yöntem

Tek başına anaerobik arıtmanın KOİ'yi tekstil atıklarından uzaklaştırdığı gösterilmiştir ve aerobik arıtmaya kıyasla daha düşük çamur üretimi ve daha düşük enerji talebi avantajına sahiptir.Anaerobik arıtma, %97 renk giderme ve %60 KOİ giderimi sağlayabilir (O'Neill ve diğ., 2000).

Azo boya, mikrobiyal elektron zincirinin indirgenmiş flavin nükleotitleri için oksitleyici bir madde görevi görür ve indirgenmiş flavin nükleotidlerinin yeniden oksidasyonu ile aynı anda indirgenir ve renk giderilir. Bunun gerçekleşmesi için, renk gideriminin uygulanabilir bir hızda ilerlemesi için ilave karbon gereklidir. Bu ilave karbon, elektronları serbest bırakarak metan ve karbondioksite dönüştürülür. Elektronlar boya ile reaksiyona girerek azo bağlarını azaltır ve sonuçta renksizleşmeye neden olur (Robinson ve diğ., 2001).

2.4.1.2. Aerobik Yöntem

Tekstil endüstrisinde kullanılan birtakım boya bileşikleri biyolojik olarak zor indirgenmekte veya inert kalmaktadır (Özmez, 2020). Reaktif boyaların (örneğin azo boyalar) ortalama %10'u ve maksimum %30'u aerobik biyokütle üzerine adsorbe edilir, geri kalanı aktif çamur tesislerinden geçer. Bu nedenle aerobik arıtma, azo boya içeren tekstil atıklarından renk gidermede etkili değildir (O'Neill ve diğ, 2000).

2.4.1.3. Biyosorpsiyon

Bu yöntem genelde atıksulardan ağır metal gideriminde kullanılmaktadır. Kimyasalların mikrobiyal kütle tarafından alınması veya birikmesi biyosorpsiyon olarak adlandırılmıştır. Cansız bakteri, maya ve mantarların tümü, boya içeren atık suların rengini gidermek amacıyla kullanılmıştır. Azo boya içeren atıksularda renk giderimi için bir adsorban olarak kullanılmıştır (Robinson ve diğ., 2001).

2.4.2. Kimyasal Arıtım

Tekstil atıksularının arıtımında en çok kullanılan yöntemlerden biridir (Toprak, 2015). Koagülasyon-flokülasyon, elektrokimyasal, fotoliz ve oksidasyon gibi geleneksel kimyasal yaklaşımlar, boya atıksularının arıtılmasında başlıca yöntemlerdir. Koagülasyon-flokülasyon yöntemi, kükürt ve dispersif boyalar gibi sınırlı boyaların rengini gidermede etkili olup, asit, direkt, reaktif ve küpe boyaları için etkili bulunmamaktadır. Elektrokimyasal teknoloji son zamanlarda boya atık su arıtımı için yeni bir oksidasyon tekniği olarak geliştirilmiştir. Anodik oksidasyon, organik kirleticileri atık sudan doğrudan veya dolaylı işlemler yoluyla uzaklaştırmak için kullanılan başka bir elektrokimyasal teknoloji işleminden biridir (Solayman ve diğ., 2023).

Kimyasal boya giderme teknikleri, enstrümantasyon ihtiyacı, reaktörler için yüksek elektrik enerjisi gereksinimleri ve yoğun kimyasal reaktif kullanımı dahil olmak üzere ticari kullanım için uygun olmayan çeşitli dezavantajlara sahiptir. Bu yöntem konsantre çamur birikmesi nedeniyle arıtma sorunları yaratmaktadır. Kimyasal arıtmalar, atık su kirleticilerinin arıtılmasında başarılı olsa da, kimyasalların aşırı kullanımından kaynaklanan ikincil kirlenmeye neden olma potansiyeline sahiptir.

İleri oksidasyon teknikleri olarak anılan ve yakın zamanda geliştirilen diğer yöntemler, kirleticilerin etkili bir şekilde parçalanması için hidroksil radikalleri gibi son derece güçlü oksidanların üretimini kullanır (Nachiyar ve diğ., 2023).

2.4.3. İleri Oksidasyon Prosesi (İOP)

Boya içeren atık suların arıtımı için çeşitli teknolojiler araştırılmıştır. Bu yaklaşımlardan biri olan ileri oksidasyon hipotezi, boya içeren atık suların arıtılmasında kullanılan güçlü oksitleyici ajanlar olan hidroksil radikallerinin (•OH) yerinde üretilmesine dayanmaktadır (Al-Tohamy ve diğ, 2022). Bu hidroksil radikalleri ayrıca tekstil atık suyunda bulunan karmaşık organik ve inorganik kimyasalların çoğunu oksitleyebilir (Holkar ve diğ, 2016).

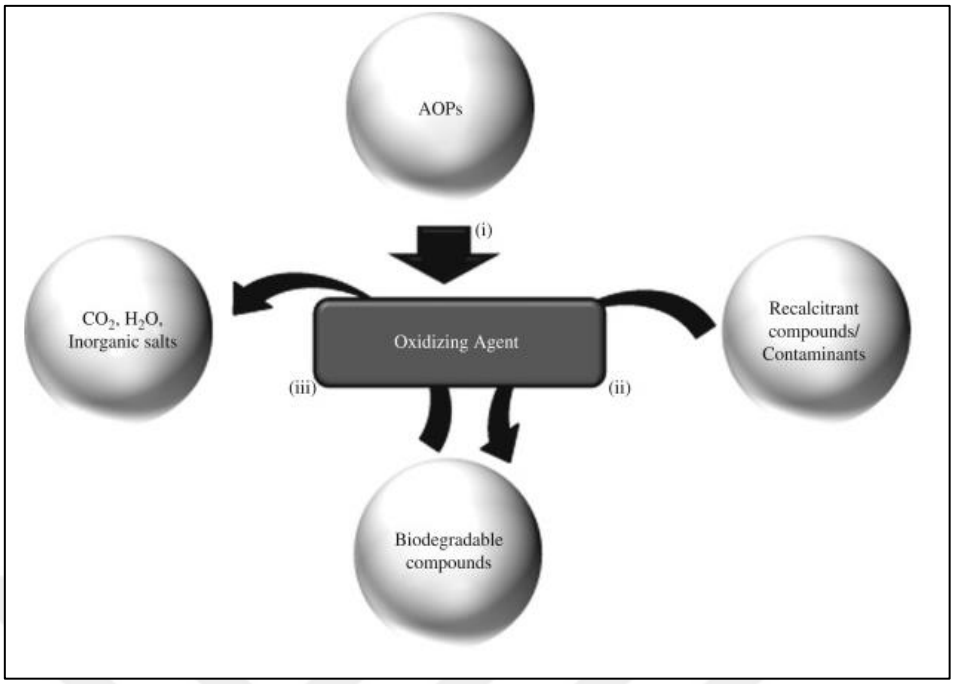
Fotokataliz, Fenton, Foto-Fenton, ozonlama ve elektrokimyasal oksidasyon, sonoliz prosesleri ileri oksidasyon yöntemlerine örnektir. Bu yöntemler, zorlu koşullar altında hızlı ve çamur oluşturmadan boyayı uzaklaştırma yeteneğine sahiptir **(**Al-Tohamy ve diğ, 2022; Ameta, 2018).

İOP'lerin kurulum maliyeti düşüktür, ancak gerekli kimyasalların ve enerjinin girdisi nedeniyle yüksek işletme maliyetleri vardır. Maliyetleri sınırlamak için, İOP'ler genellikle biyolojik bir arıtma ile birleştirilmiş bir ön arıtma olarak kullanılır. Çeşitli İOP'lerin kombinasyonu, maliyetleri düşürmenin yanı sıra kirleticilerin uzaklaştırılmasını artırmanın oldukça etkili bir yoludur (Ameta, 2018).

Bununla birlikte, pH'a bağlı olmaları ve toksik yan ürünler üretmeleri gibi dezavantajları vardır (Al-Tohamy ve diğ, 2022).

İleri oksidasyon, bu temel adımları içerir;

1. •OH, HO_2•, O_2•$^-$, vb. gibi güçlü oksidanların oluşumunu içerir.
2. Bu oksidanlar atık suda bulunan organik kirleticilerle reaksiyona girerek onları biyolojik olarak parçalanabilir bileşiklere dönüştürür.
3. Su, karbondioksit ve inorganik tuzlarda, tam mineralizasyona yol açan bu biyolojik olarak parçalanabilen ara ürünlerin oksidasyonudur (Ameta, 2018).



Şekil 2.4. İleri Oksidasyon Prosesi Mekanizması (Ameta, 2018)

İOP'lerin atık su arıtımı için diğer geleneksel yöntemlere göre birçok avantajı vardır:

- Yüksek reaksiyon oranlarına sahiptirler.
- Toksisiteyi azaltma ve organik kirleticileri tamamen mineralize etme potansiyeline sahiptirler.
- Membran veya aktif karbon absorpsiyonu kullanan yöntemler gibi atıkları daha ileri arıtma için konsantre etmezler.
- Fiziksel, kimyasal veya biyolojik yöntemlerde olduğu gibi çamur oluşturmazlar.
- Oda sıcaklığında çalışırlar.
- Kimyaları belirli bir uygulamaya göre uyarlanabildiğinden maliyetleri nispeten düşüktür (Ameta, 2018).

2.4.3.1. Sonokimyasal (Ultrases) Arıtım

Ultrases destekli prosesler tekstil endüstrisi için büyük ilgi görmektedir (Vajnhandl ve Marechal,2005). Ultrases, insan kulağının işitme aralığından daha yüksek frekanslara sahip akustik ve uzunlamasına dalgadır. Bu aralık kişiden kişiye değişmekle birlikte yaklaşık olarak 20 kHz'in üzerindedir (Islam ve Pollet, 2022).

Yüksek yoğunluklu, düşük frekanslı ultrases, ortamın durumunu değiştirir ve tipik olarak sonokimyasal uygulamalar için kullanılan ultrases türüdür (Thompson ve Doraiswamy, 1999).

20 kHz ile 2000 kHz arasında bir frekansa sahip olan düşük frekanslı ultrases, "güç ultrasesi" olarak tanımlanır. Yayıldığı ortamı değiştirebilen yüksek güç seviyesinde aktarılır. Kavitasyon veya akustik akış oluşturmak için bir sıvıyı bozabilir. Malzemedeki güç ultrasesinin iletimi açısından, doğrudan iletim ve dolaylı iletim olarak ayrılabilir. Doğrudan iletimde, ultrases dönüştürücüden gelen titreşim bir katı üzerinde meydana gelir. Dolaylı iletim, akustik titreşimlerin iletimi ile bir sıvıya kavitasyon yoluyla gerçekleşir (Islam ve Pollet, 2022).

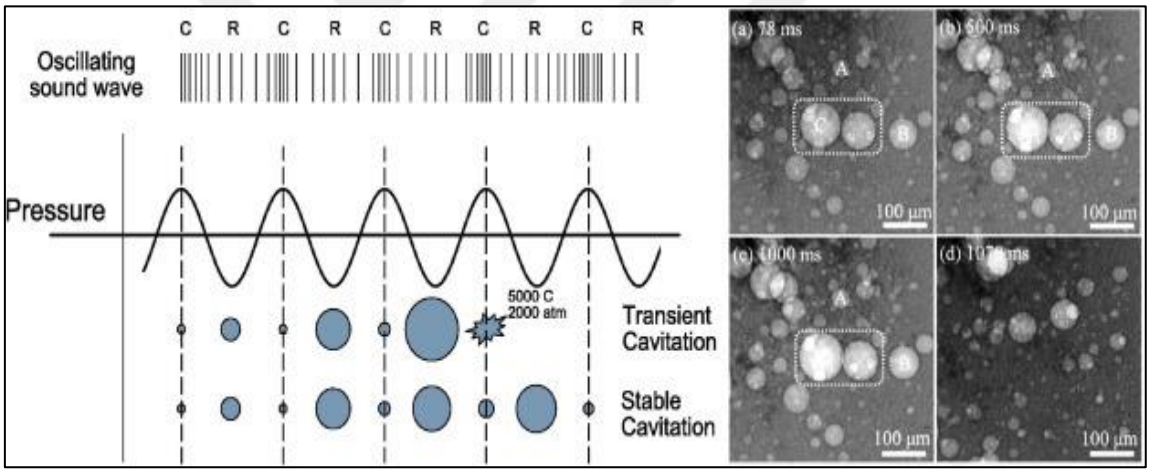
Kavitasyon, bir sıvıda gaz dolu mikro kabarcıkların veya boşlukların oluşması, bunların büyümesi ve uygun koşullar altında içe doğru çökmesidir. Kavite büyümesi ve çökme dinamikleri yerel ortama bağlıdır (Vajnhandl ve Marechal,2005).

Bir sıvı ortama ultrases yayılımının neden olduğu çeşitli etkiler arasında, iki ana etki vardır; bunlar akustik kavitasyon ve akustik akıştır. Akustik akış, akustik enerjinin dağılmasından kaynaklanır. Ultrasonik dalgalar su gibi sıvı bir ortamda yayıldığında birçok küçük gaz kabarcığı oluşur. Akustik basınç atmosferik basınçtan daha yüksek olduğunda, ultrasonik dalganın seyrelme fazı sırasında anlık yerel basınç negatif olur. Böylece sıvı içinde çözünmüş gazlar, negatif basınç altında çözünmüş olarak hakim olamazlar ve sıvıdan gaz kabarcıkları olarak kaçarlar. Minik gaz kabarcıkları, sıvı basıncından ziyade kabarcık duvarındaki daha yüksek basınç nedeniyle seyrelme aşamasında genişler. Bu baloncuklardan bazıları sıkıştırma aşamasında şiddetli bir şekilde çökerek şok dalgalarına neden olur. Ultrasonikasyon ile baloncukların oluşumu ve ardından şiddetli bir şekilde çökmesi, akustik kavitasyon olarak bilinir.

Her bir kavitasyon kabarcığı, sulu ortamda sıcaklıkları üreten yerel bir "sıcak nokta" görevi görür (5000 ^{0}C ve 2000 ATM). Baloncukların çökmesi, sulu ortama hem kimyasal hem de mekanik etkiler sağlar. Kimyasal etki, yüksek basınçlı ve yüksek sıcaklıkta bir mikro reaktör olarak kabul edilebilecek balonun içinde gerçekleşir. (Islam ve Pollet, 2022).

Sıvılar yüksek yoğunluklarda sonikasyona tabi tutuldukça, ses dalgaları, değişen yüksek basınçlı sıkıştırma ve düşük basınçlı genleşme döngülerinde sıvı ortama yayılır. Düşük basınç döngüsünde, yüksek yoğunluklu ultrasonik dalgalar birçok mikroskobik vakum kabarcığı üretir, bu kabarcıklar yüksek basınç döngüsünde lokalize yüksek sıcaklık ve yüksek basınçlı şok dalgalarına ve topaklanmış parçacıkları parçalayabilen ve şiddetli kesme kuvvetine neden olarak patlar (Hassan ve Saifullah, 2023).

Kavitasyonun doğası, kararlı ve geçici kavitasyon olmak üzere iki kategoriye ayrılabilir. Geçici kavitasyon kabarcıkları birkaç akustik döngü boyunca yaşar ve daha fazla kavitasyonun meydana gelmesi için kabarcığın parçalanmasına yol açan şiddetli bir şekilde çöker. Kararlı kavitasyon balonu, hızlı sıralı büyümeye ve ardından neredeyse çökmeye neden olan yüzlerce salınım döngüsü boyunca yaşar. Bu çökme, "Tek Kabarcıklı Sonolüminesans" ile sonuçlanan yüksek enerji üretir (Islam ve Pollet, 2022).



Şekil 2.5. Kararlı kavitasyon kabarcıklarının gösterimi ve geçici kavitasyon kabarcıklarının salınan bir ses dalgasına (solda) göre ömrü ve sonikasyon altında kavitasyon kabarcıklarının tipik davranışı (Hassan ve Saifullah, 2023)

Baloncuğun çökmesiyle oluşan uç durumda, solvent buharı ve gaz molekülleri çeşitli yüksek oranda reaktif radikaller ve OH radikalleri, O_3, H_2O_2 ve O atomları gibi diğer türleri üretir. Bu radikal türleri, sulu çözeltide bulunan çözünenlerle reaksiyona girer. Hidroksil radikali (•OH), akustik kavitasyon sırasında üretilen en baskın türdür. Genel olarak, O atomları H_2O ile reaksiyona girerek H_2O_2 üretir. •OH'nin oksidasyon-redüksiyon potansiyeli (+2,80 V), H_2O_2'ninkinden (+1,776 V) çok daha yüksektir. Bu nedenle OH• sonokimyada H_2O_2'den daha önemli bir rol oynar (Bacardit ve diğ., 2007; Islam ve Pollet, 2022).

Ultrasonik kavitasyon sırasında hem kalıcı hem de geçici kabarcıklar oluşur. Bu kabarcıkların her ikisi de ultrasonik kavitasyonun kimyasal etkilerine katkıda bulunur. Atıksulardaki boyarmaddeler, kavitasyonun neden olduğu kabarcıkların oluşumu ve yok edilmesi sırasında açığa çıkan enerji ve radikaller ile oksitlenebilmektedir.

Akustik kavitasyon sırasında meydana gelen reaksiyonlar kabarcık içinde, kabarcık ve çözelti arayüzünde ve sulu çözeltide gerçekleşir. Yüksek sıcaklıklarda ve sulu çözeltide çözünen oksijen yardımıyla boya molekülleri bozunabilir (Kıraşan, 2021).

Kavitasyon kullanılarak organik kirleticinin bozunması sırasında meydana gelen tipik reaksiyonlar aşağıdaki denklemlerle temsil edilebilir:

(1) $H_2O+))) \rightarrow HO\bullet + H +$

(2) $HO\bullet + HO\bullet \rightarrow H_2O_2$

(3) $R + HO\bullet \rightarrow$ Ara ürünler

(4) Ara maddeler + $H_2O\bullet \rightarrow CO_2 + H_2O$ (Gujar ve Gogate, 2021)

“)))” ile US dalgaları gösterilmektir (Koç, 2019).

Kavitasyonu Etkileyen Faktörler: Reaksiyon sisteminin ortam koşulları, reaksiyon hızını veya verimi doğrudan etkileyen kavitasyon yoğunluğunu büyük ölçüde etkileyebilmektedir. Bu koşullar arasında reaksiyon sıcaklığı, hidrostatik basınç, ışınlama frekansı, akustik güç ve ultrasonik yoğunluk yer alır.

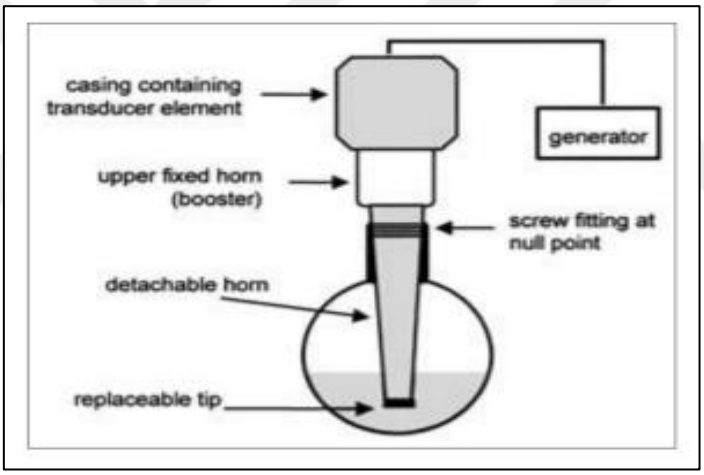
Kavitasyon yoğunluğunu önemli ölçüde etkileyen diğer faktörler, çözünmüş gazların varlığı ve doğası, çözücü seçimi, numune hazırlama ve tampon seçimidir (Thompson ve Doraiswamy, 1999).

Boya atıklarının sonokimyasal reaksiyon mekanizması temel olarak kavitasyon baloncuğunda termal ayrışma ve çözeltide serbest radikal reaksiyonun oluşması ile gerçekleşmektedir. Sonolitik oksidasyon prosesine farklı katalizörler eklenerek giderim ve bozunma veriminin arttırılabileceği bilinmektedir.

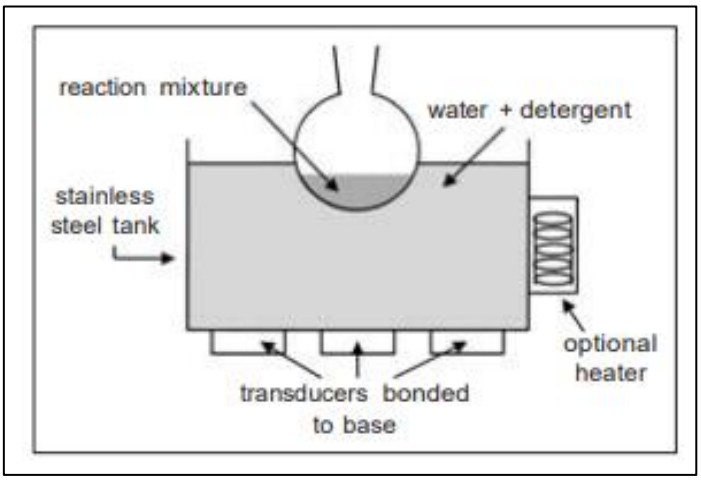
Uygun miktarda katalizör (heterojen katalizör veya hibrit katalizör) ilavesi, sulu çözeltide, özellikle kavitasyon kabarcıklarının çekirdeklenmesi için sıvı-katı arayüzünde zayıf bölgelerin oluşmasını sağlar. Bu bölgeler kabarcık oluşum hızını artırarak oluşan radikal miktarını artırır.

Bu bölgeler kabarcık oluşum hızını artırarak çözeltide oluşan radikal miktarını ve boya atıklarının giderim ve bozunma etkinliğini artırır (Kıraşan, 2021).

Sonikatör cihazları kullanım yerlerine göre genelde ultrasonik prob (Şekil 2.6.) ve ultrasonik banyo (Şekil 2.7.) olarak 2'ye ayrılırlar. Ultrasonik banyolarda ses dalgaları daha homojenik şekilde yayılabilmektedir. Bu sistemin dezavantajı, yalnızca sabit frekanslarda çalışabilir olması, prob tipine nazaran daha az oranda akustik şiddet uygulanabilmekte olması ve sıcaklık kontrolünün zayıf olmasıdır (Özmez, 2020).



Şekil 2.6. Ultrasonik Prob (Mason ve Cintas,2002)



Şekil 2.7. Ultrasonik Banyo (Mason ve Cintas,2002)

Doğrudan sonikasyon, prob veya korna gibi ses dalgaları üreten bir cihaz doğrudan bir sıvı sistemine yerleştirildiğinde gerçekleşir. Dolaylı sonikasyon, ses dalgaları, genellikle bir ultrasonik temizleme banyosu kullanıldığında görülen, reaksiyon karışımını içeren kapla temas etmeden önce başka bir ortamda yayıldığında meydana gelir. Sonikasyonun doğasından da anlaşılacağı gibi, prob sistemleri, ultrasonik temizleme banyolarına kıyasla reaksiyon karışımlarında daha yüksek yoğunluklar üretir (Thompson ve Doraiswamy, 1999).

Prob tip kullanımında enerji kaybı olmadan enerjinin direkt olarak ortama aktarımı, kontrol edilebilir enerji aktarımına bağlı olarak ultrases uygulamasının gücünden daha verimli şekilde faydalanılması bu sistemin avantajlı olmasını sağlamaktadır (Özmez, 2020).

2.5. Konuyla İlgili Önceden Yapılmış Çalışmalar

Literatürde farklı boya türleri ile yürütülen ultrasonic arıtım çalışmaları incelenmiş olup, elde edilen giderim verimleri Tablo 2.2'de topluca özetlenmiştir.

Tablo 2.2. Literatürde Ultrasonik Arıtım ile Boya Giderimi Çalışmaları

Boya Cinsi	**Proses**	**Giderim (%)**		**Kaynak**
		Absorbans	**Renk**	
Reaktif Blue 19 Basic Red 29 Basic Red 29	US/H_2O_2 US/H_2O_2/Fe^{+2} US	5 - -	- 90 3.95	(Koparal, A. S., 2018)
Direct Blue 71	US/AC	78.1	-	(Ertugay ve Acar, 2013)
Acid Violet 7 (pH=3, T=20 ˚C)	US US/H_2O_2	- -	65 74	(Kodavatiganti ve diğ., 2021)
Reaktif mavi 19 (RB 19) (pH=8, boya konsantrasyonu=50 mg, T=25 °C)	US	-	13	(Siddique ve diğ., 2011)

Tablo 2.2. (Devam) Literatürde Ultrasonik Arıtım ile Boya Giderimi Çalışmaları

Boya Cinsi	**Proses**	**Giderim (%)**		**Kaynak**
		Absorbans	**Renk**	
Reaktif Turuncu 107 (pH=5 H_2O_2 konsantrasyonu: 10 mM, RO107 konsantrasyonu:50 mg/L)	US/H_2O_2	-	12	(Jaafarzadeh ve diğ., 2018)
Anilin (pH=3)	US/H_2O_2	-	95.91	(Rahdar ve diğ, 2019)
Eosin B (C_0 = 5.08 mg/L, V=100 mL)	US/ZnO	-	93.46	(Swapnil ve Gogate, 2021)
C.I. Reactive; Yellow 15, Red 22, Blue 28, Remazol Dark Black N, Blue 220, Black V=50 mL, C_0 = 10 mg/L, T=25 ^{0}C	US	-	70–96	(Vončina and Majcen-Le-Marechal, 2003)

2.6. Sülfat Radikalleri

Persülfat veya peroksidisülfat (PS) ve peroksimonosülfat (PMS), su ortamında sülfat radikallerinin oluşumu için ana öncüllerdir. Her iki öncü de organik kirleticileri parçalayabilen güçlü oksidanlardır.

Okson olarak da bilinen potasyum peroksimonosülfat ($2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$) PMS'nin ana kaynağıdır, sodyum veya potasyum peroksidisülfat ise su veya atık su arıtımında PS kaynağı olarak kullanılır. Bu öncüler arasında PS, aktivasyonun kolaylığı nedeniyle en yaygın olarak sülfat radikali üretimi için kullanılır (Nidheesh ve diğ., 2022). •OH (1,8–2,7 V) radikaliyle karşılaştırıldığında, sülfat radikalleri ($SO_4^{\bullet -}$) daha yüksek oksidasyon potansiyeline (2,5–3,1 V) sahiptir.

Ek olarak, $SO_4^{\bullet-}$'ın (30–40 μs) yarı ömrü, •OH (20 ns)'den çok daha uzundur; bu, $SO_4^{\bullet-}$'ın organik kirletici maddelerle tamamen reaksiyona girebileceğini ve kütle transfer verimliliğini artırabileceğini gösterir.

Ayrıca, radikal •OH ile gelişmiş oksidasyon teknolojisi asit koşullar altında çalışma eğilimindeyken, sülfat radikal bazlı İOP'ler (SR-İOP'ler) uygulamalarını nötr ve hatta bazik koşullara genişletir. Bu nedenle, SR-İOP'lerin organik kirleticilerin bozunmasında ve mineralizasyonunda daha yüksek katalitik performans göstermesi beklenmektedir (Wang ve diğ., 2021).

Ultrases, persülfatı aktive ederek sülfat radikalinin üretimini katalize eder ve daha hızlı kinetiğe sahiptir. Denklemler, ultrasonikasyon ile sülfat radikali ve hidroksil radikalinin oluşumunu gösterir. Hidroksil ve sülfat radikallerinin yoğun üretimi, boyayı ve ara ürünlerini daha hızlı bozar (Gayathri ve diğ, 2010).

$$S_2O_8^{-2} +))) \rightarrow SO_4^{-2} + SO_4^{\bullet-}$$

$$SO_4^{\bullet-} + H_2O \rightarrow SO_4^{-2} + OH^{\bullet} + H^{\bullet}$$

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Materyal ve Metot

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Bir tekstil firmasından temin edilen Telon Red MGWN tekstil boyası, sentetik çözelti hazırlanarak kullanılmıştır (Şekil 3.1.). Oksidant olarak Merck marka hidrojen peroksit (H_2O_2) ve potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$), katalizör olarak ise nano çinko oksit (ZnO) ve titanyum dioksit (TiO_2) yarı iletken metal oksitleri kullanılmıştır. Kimyasallar Sigma Aldrich ve Acros Organics'ten temin edilmiştir. Merck marka sodyum hidroksit (NaOH) ve sülfirik asit (H_2SO_4) çözelti pH'nın ayarlanması için kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Telon Red M-GWN Toz Boyası

3.1.2. Kullanılan Ekipmanlar

Deneysel çalışmalarda;

- BANDELIN Marka, SONOPULS HD 3400 Model, prob Tipi Ultrasonik Cihaz,
- Labo SM 3 Marka ısı ayarlı su sirkülatörü,
- Precisa XB220A Marka Hassas Terazi,
- Thermo Scientific Marka Orion Star A111 Model Masaüstü pH Metre,
- Nüve FN 400 Marka Etüv,
- Hach Lange DR 6000 Marka Spektrofotometre,

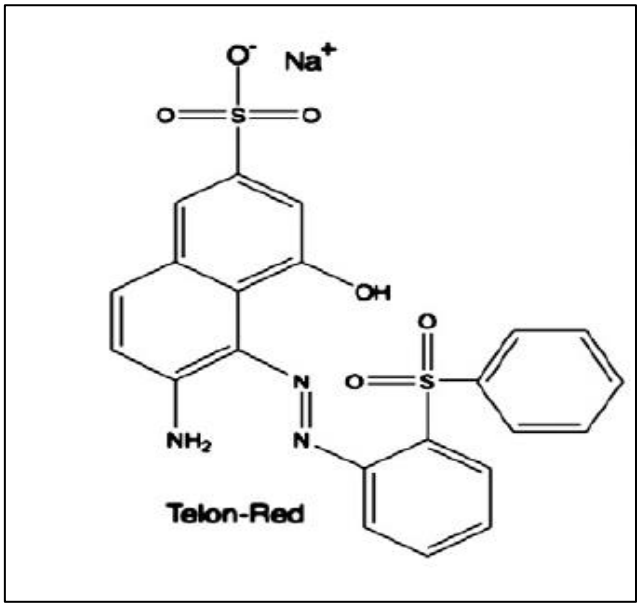
- Direct-Q 3 UV Ultrapure Water (Type 1) Marka Saf Su Cihazı,
- BluPUMP Marka Vakum Pompası,
- MTOPS Marka Ms 300 Hs Model Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı,
- Wisd Marka, WiseStir MSH-20D Model Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı
- Nüve Marka NF-615 Model Santrijüf cihazları kullanılmıştır.

3.1.3. Boya Çözeltisi

Boya sulu çözeltileri, kırmızı ($C_{22}H_{16}N_3NaO_6S_2$) olarak adlandırılan poliamid elyaflar için endüstriyel olarak kullanılan Telon serisi organik boyalardan olan, Telon Red MGWN tekstil boyası ile hazırlanmıştır.

Telon Red MGWN boyar maddesi azo boya sınıfında yer almaktadır **(**Koçak, 2011). Telon kırmızı organik boyasının yapısal formülü Şekil 3.2'deki gibidir (Makhoukhi ve diğ., 2010). Boya sulu çözeltileri deneylerden önce günlük olarak hazırlanmıştır. Spektrofotometre ile yapılan dalga boyu taraması sonucu Telon Red MGWN bileşiklerinin 516 nm dalga boyunda absorbe edildiği belirlenmiştir.

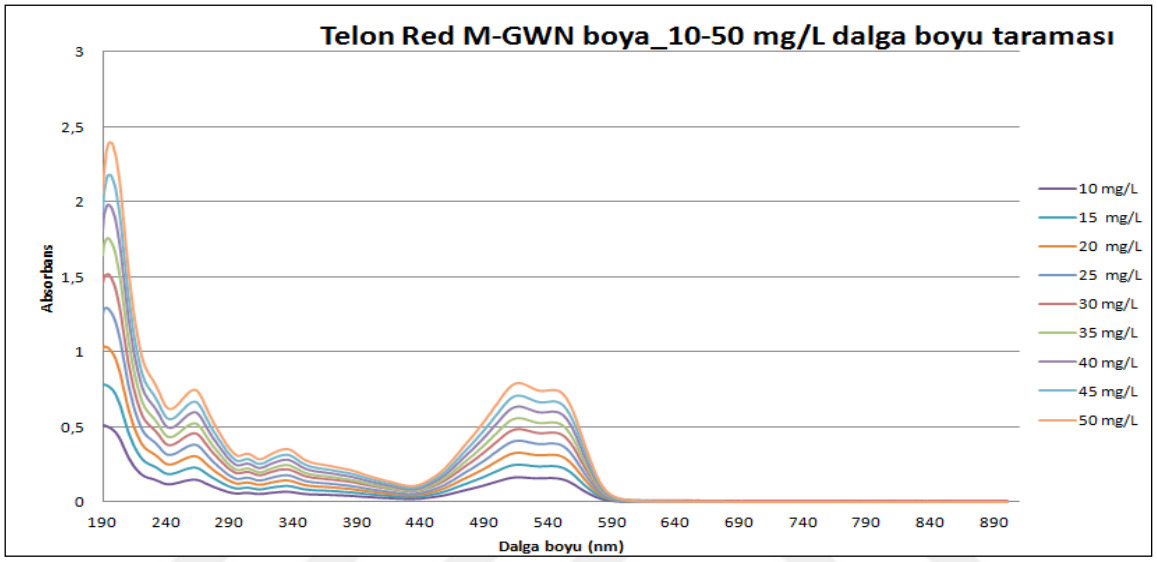
Literatüre göre ise Telon Red bileşikleri 500,4 nm dalga boyunda (λmax) absorbe edilmiştir (Makhoukhi ve diğ., 2010; Makhoukhi ve diğ., 2015).



Şekil 3.2**.** Telon Red Boyasının Yapısı (Makhoukhi ve diğ., 2010)

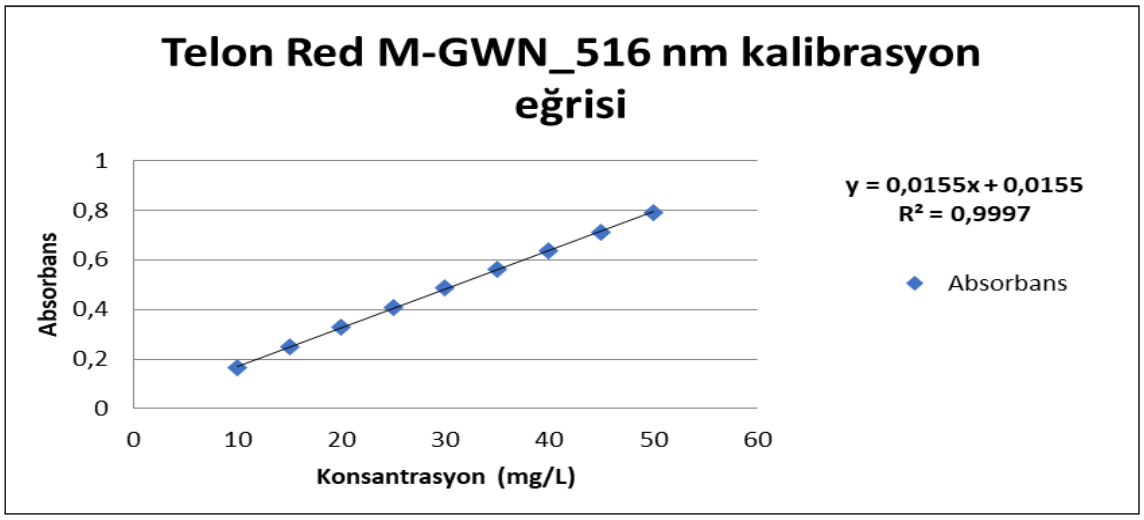
3.1.3.1. Boya Çözeltisi Kalibrasyon Grafiğinin Belirlenmesi

Deneysel çalışmalara başlamadan önce kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Kalibrasyon grafikleri belirli bir derişim aralığındaki bir seri boyalı sentetik atıksu çözeltisinin 516 nm dalga boyunda spektrofotometrede ölçülen absorbans değerlerinin derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilmiştir.



Şekil 3.3. Telon Red MGWN Dalga Boyu Taraması

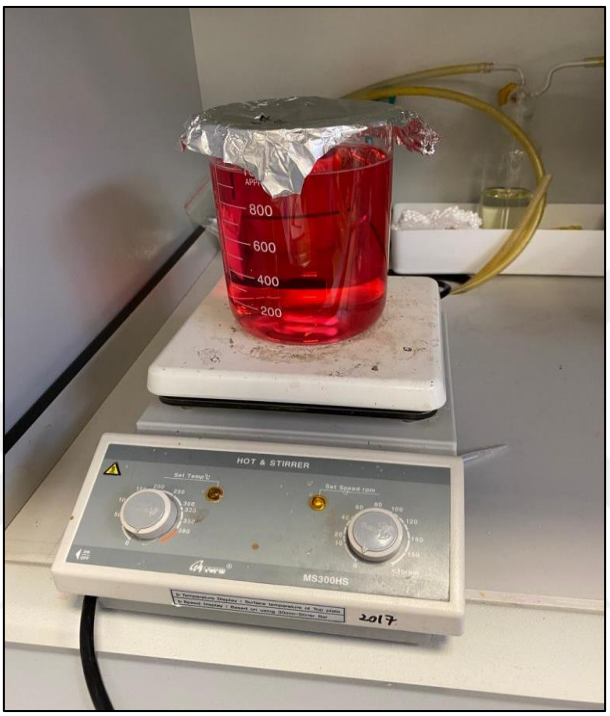
Farklı konsantrasyon değerlerine (10-50 mg/L) karşılık gelen absorbans değerlerinin sonuçlarına göre maksimum pik veren dalga boyunun belirlendiği grafik Şekil 3.3.'te, 516 nm de belirlenen kalibrasyon grafiği Şekil 3.4.'te verilmektedir.



Şekil 3.4. Telon Red MGWN Kalibrasyon Eğrisi

3.1.3.2. Analiz Yöntemleri

Görünür bölgede belirlenen maksimum pike göre absorbans ölçümleri yapılmıştır. Katalizör kullanılan deneylerde analiz öncesi numuneler cam vakum filtrasyon ünitesinde Millipore AP40 filtre kağıdından süzülmüştür. Kontrol deneyleri manyetik karıştırıcı ile yürütülmüş olup, yavaş karıştırma işlemi uygulanmıştır.



Şekil 3.5. Kontrol Deneyi

3.1.3.3. US Sistemi

Sonokimyasal arıtma işlemleri prob tipi ultrasonik cihaz ile yürütülmüştür. US cihaz probu; 25 mm çapında, 130 mm uzunluğunda, 82 μm genlikte, 20 kHz frekansta ve 400 W maksimum güçte olan bir titanyum probdur. Cihazın kapasitesi 100-2500 mL'dir. Ultrasonik cihazın probu reaktörün tam ortasında ve reaktör tabanından 3 cm yukarıda olacak şekilde suya daldırılmıştır. Çözelti sıcaklığını (23±2)^{o}C'de tutmak için reaktör soğutucu ceket içerisinde tutulmuştur. Kısmen gürültüyü önleyebilmek için sistem ses yalıtımlı kabin içerisine kurulmuştur (Arslan ve diğ., 2018). Sistemin görseli Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Sonikatör

3.1.3.4. Deneysel Çalışma Yöntemi

Deneyler, 1000 mL sentetik boya çözeltileri ile yürütülmüştür (Şekil 3.7.). Belirlenen süreler için ultrasonik arıtım uygulanarak, çıkış sularında yapılan absorbans ölçümleri ile giderim verimleri % olarak aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

% Giderim = [(C_0 - C_t) / C_0] x 100

C_0: Başlangıç konsantrasyon (mg/L)

C_t: Proses sonucundaki konsantrasyon (mg/L)



Şekil 3.7. Telon Red MGWN Çözeltisi

Ultrasonik arıtım prosesinin verimini arttırmak için oksidant ve katalizör ilaveleri yapılmıştır. Hidrojen peroksit (H_2O_2) ve potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) oksidant olarak titanyum dioksit (TiO_2) ve çinko oksit (ZnO) nano toz kimyasalları ise katalizör olarak kullanılmıştır. Arıtım sonunda, TiO_2 katalizörü numunede bulanıklığa neden olduğundan 10 dk süre ile santrifüjlenerek çözeltiden ayrılmıştır (Şekil 3.8.). Çıkış numunelerinin süzüntü formunda absorbans değerleri ölçülmüştür.



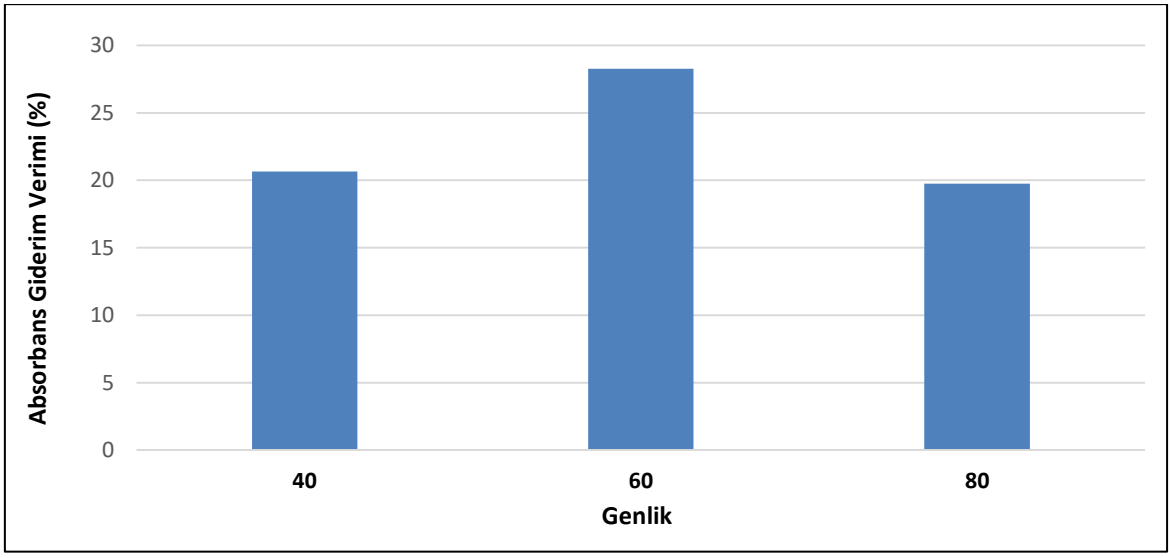
Şekil 3.8. Çıkış Numunesinin Santrifüjden Önce ve Sonraki Hali

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Us Prob Genlik Etkisinin İncelenmesi

30 mg/L başlangıç konsantrasyonunda Telon Red MGWN boyar madde çözeltisinin, 21 ºC sabit sıcaklıkta, orijinal pH (5,34) değerinde, 60 dakika deney süresinde üç farklı US prob genlik değerlerinde deneyler yapılmıştır.

Deney sonrasında absorbans sonuçlarına göre giderim verimleri hesaplanmış ve en iyi giderim verimi %28,26 ile % 60 genlik değerinde elde edilmiştir. US prob genliği %60 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.1.).



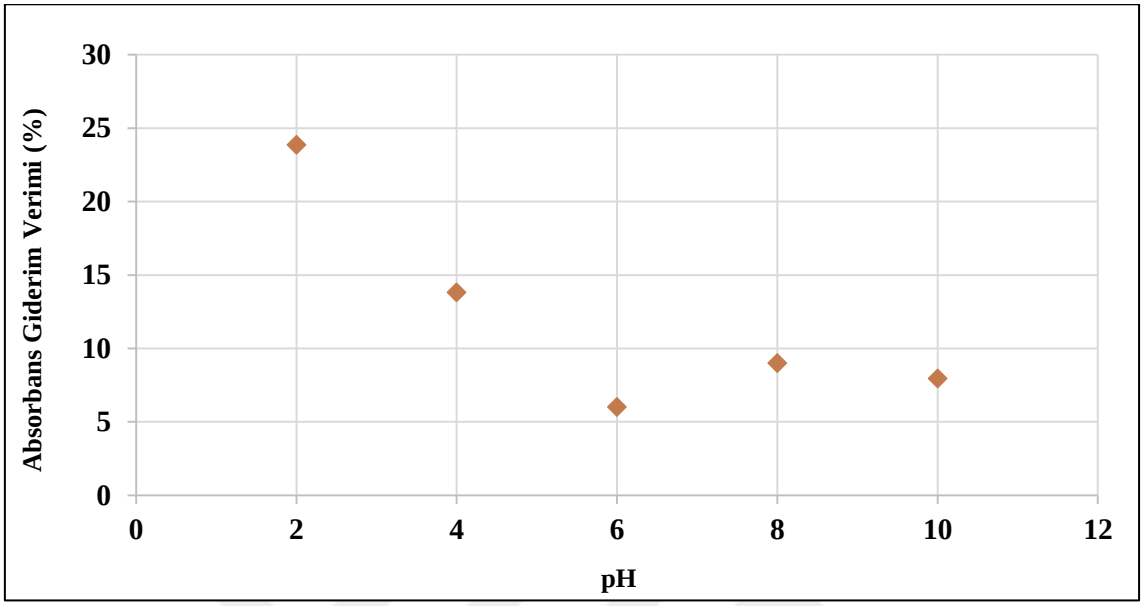
Şekil 4.1. Genliğin Absorbans Giderim Verimleri Üzerine Etkisi (C_0=30 mg/L, pH=5.34, T= 21 ºC, t= 60 dak).

4.2. pH Etkisinin İncelenmesi

Proses verimi üzerinde önemli bir parametre olan pH parametresinin optimum değerini belirlemek için pH 2, 4, 6, 8 ve 10 değerlerinde çalışılmıştır. En iyi giderim verimi %24 ile pH=2'de belirlenmiştir (Şekil 4.2.). Kodavatiganti ve diğ, Acid Violet 7 boyası ile yürüttükleri çalışmada optimum pH değerini 3 olarak belirlemişlerdir (Kodavatigandi ve diğ,2021). Bundan sonraki çalışmalara pH= 2 ile devam edilmiştir.

Asidik koşullarda daha iyi etkinlik, düşük pH'ta hidroksil radikal oluşumunun tercih edilmesi ve OH radikallerinin oksidasyon potansiyelinin daha yüksek olması gerçeğiyle ilişkilidir.

Ayrıca, asidik pH altında, azo bağlarının indirgeme yoluyla bölünmesinden dolayı boya bozunmasında önemli bir rol oynar (Mahendran ve Gogate, 2021).

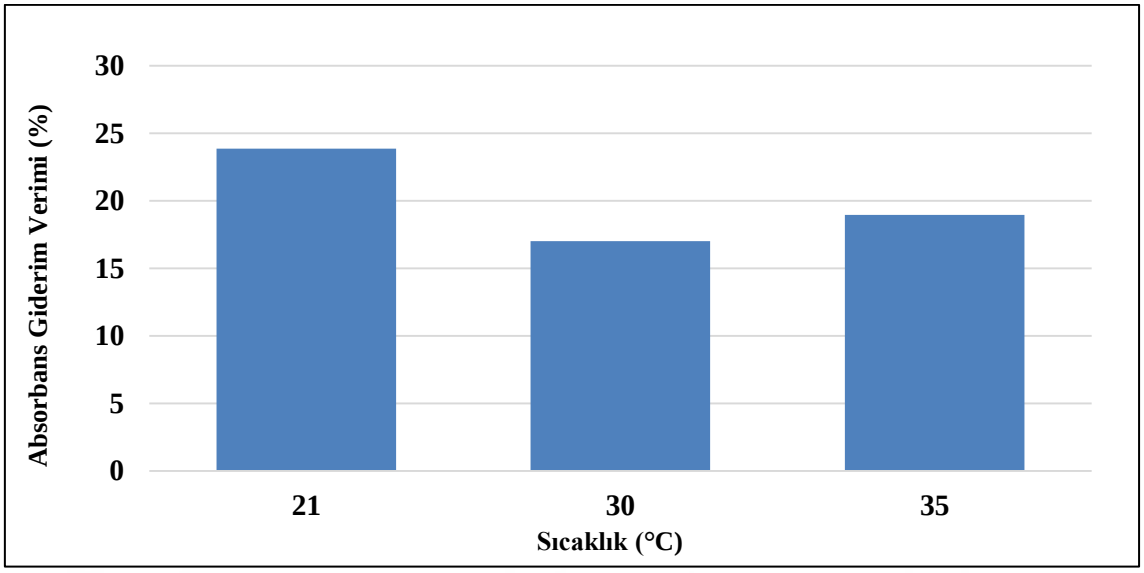


Şekil 4.2. pH'ın Absorbans Giderim Verimleri Üzerine Etkisi (C_0=30 mg/L, T= 21 ºC, t= 60 dak).

4.3. Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi

21ºC, 30 ºC ve 35 ºC sıcaklıklarda ultrasonik arıtım uygulanarak, en iyi giderim verimi %24 ile 21ºC de belirlenmiştir. Sıcaklık artışının giderim verimlerini olumsuz yönde etkilediği tespit edilerek, çalışmalara oda sıcaklığında devam edilmiştir (Şekil 4.3.).

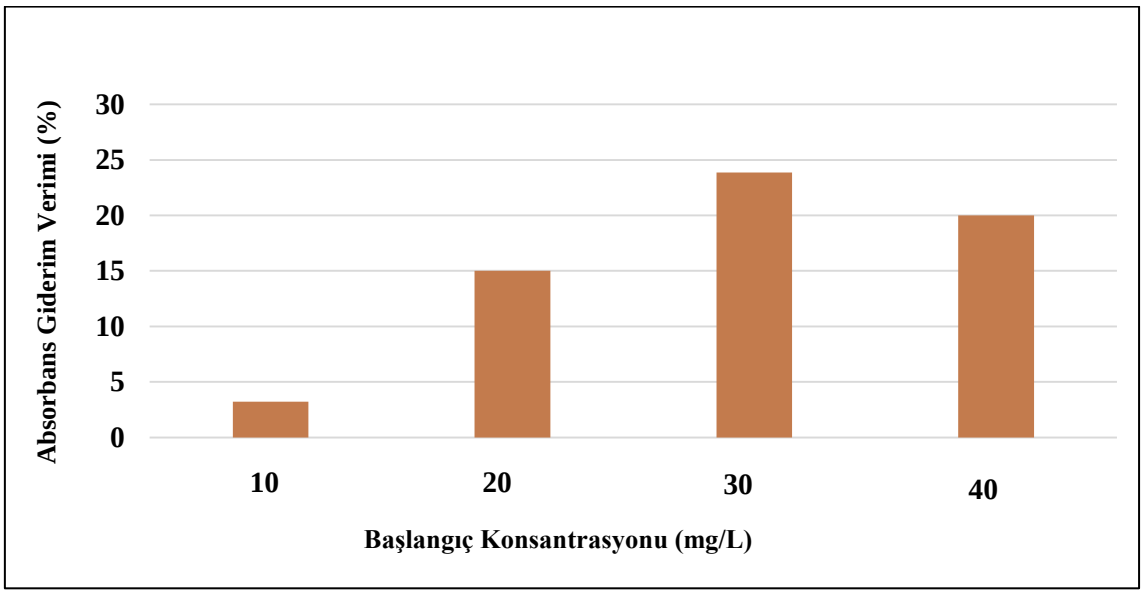
Çözeltinin sıcaklığı gazların çözünürlüğünü, viskoziteyi, yüzey gerilimini ve sıvının buhar basıncını etkiler. Sıcaklık arttığında sıvının buhar basıncı artar ve çözünen gaz miktarı azalır. Sonuç olarak, kabarcıktaki buhar oranının artması, çökme sırasındaki kabarcık sıcaklığının düşmesine yol açar, bu da su buharı ve oksijenin termal ayrışmasından ve bunların kabarcıktaki ilişkili reaksiyonlarından kaynaklanan serbest radikallerin üretimini azaltır. Bu şekilde, tek kabarcık verimi, yani •OH radikali üretimi, daha yüksek sıcaklıklarda daha az olacaktır (Ferkus ve diğ, 2016).



Şekil 4.3. Sıcaklığın Absorbans Giderim Verimleri Üzerine Etkisi (C_0=30 mg/L, pH= 2, t= 60 dak).

4.4. Başlangıç Konsantrasyonu Etkisinin İncelenmesi

Başlangıç boya konsantrasyonunun arıtım verimi üzerindeki etkisini belirlemek için 10, 20, 30 ve 40 mg/L konsantrasyonlarındaki çözeltiler ile deneyler yürütülmüştür. En yüksek giderim verimine %24 ile 30 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ulaşılmıştır (Şekil 4.4.).

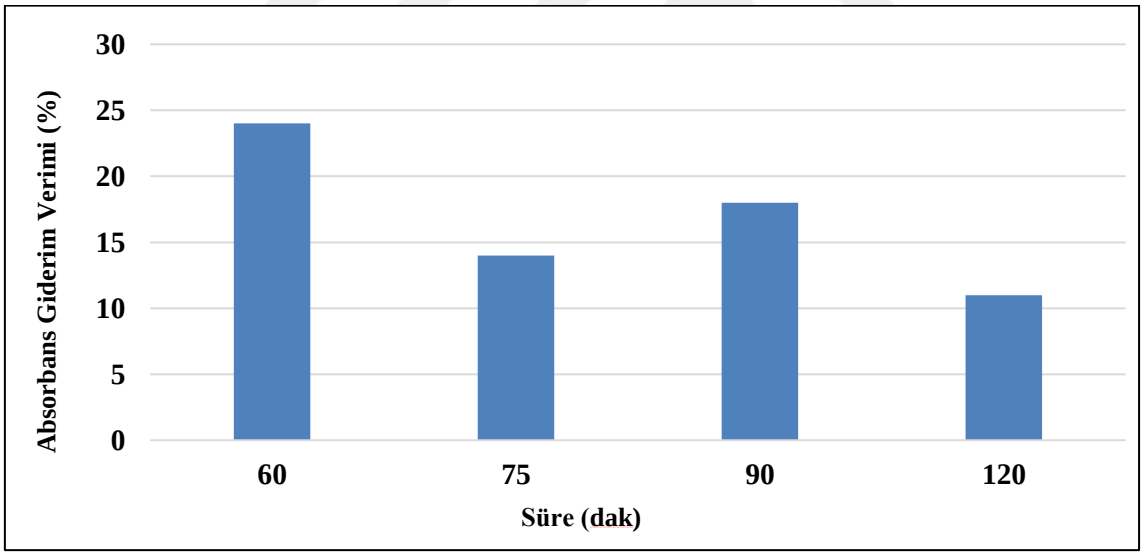


Şekil 4.4. Başlangıç Konsantrasyonunun Absorbans Giderim Verimleri Üzerine Etkisi (pH= 2, %60 genlik, T= 21°C, t= 60 dak).

Asidik pH'ta, hidrofobik kısım boşluğun yüzeyine yakın olabilir ve bu nedenle reaktif radikallere daha yüksek erişime sahip olabilir. Konsantrasyon arttıkça, yığındaki daha fazla kirletici molekül, kendi kendine sönmeden önce boşluğun yüzeyindeki hidroksil radikallerine erişemeyebilir, bu da •OH radikalleri ile daha düşük reaksiyon oranlarına ve dolayısıyla daha düşük renk gidermeye yol açar. Hidrojen peroksitin ayrışması ve ilave hidroksil radikalleri oluşumu nedeniyle renk giderimi artmıştır (Kodavatiganti ve diğ, 2021).

4.5. Sürenin Etkisinin İncelenmesi

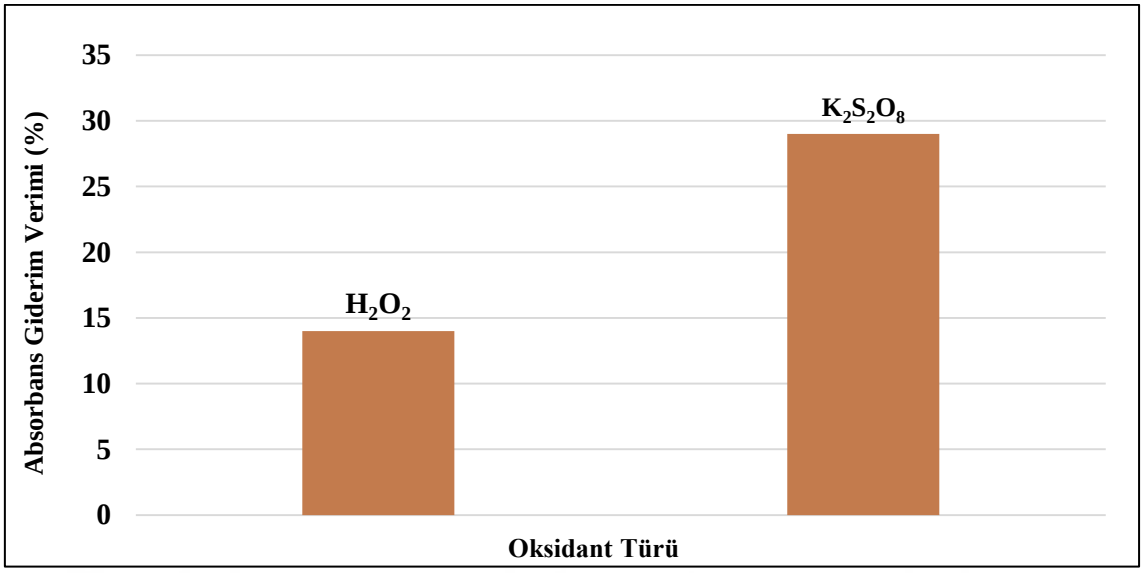
Reaksiyon süresinin gderim verimi üzerine etkisini belirlemek için 60, 75, 90 ve 120 dakika ultrasonik arıtım uygulanmıştır. Optimum reaksiyon süresi, %24'lük giderim verimi ile 60 dakika olarak belirlenmiştir (Şekil 4.5.). Süredeki artışın giderim verimlerine olumlu bir etkisinin olmadığı gözlenmiş ve deneysel çalışmalara 60 dakika ile devam edilmiştir.



Şekil 4.5. Sürenin Absorbans Giderim Verimleri Üzerine Etkisi (C_0= 30 mg/L, pH= 2, T= 21°C).

4.6. Oksidant Türünün İncelenmesi

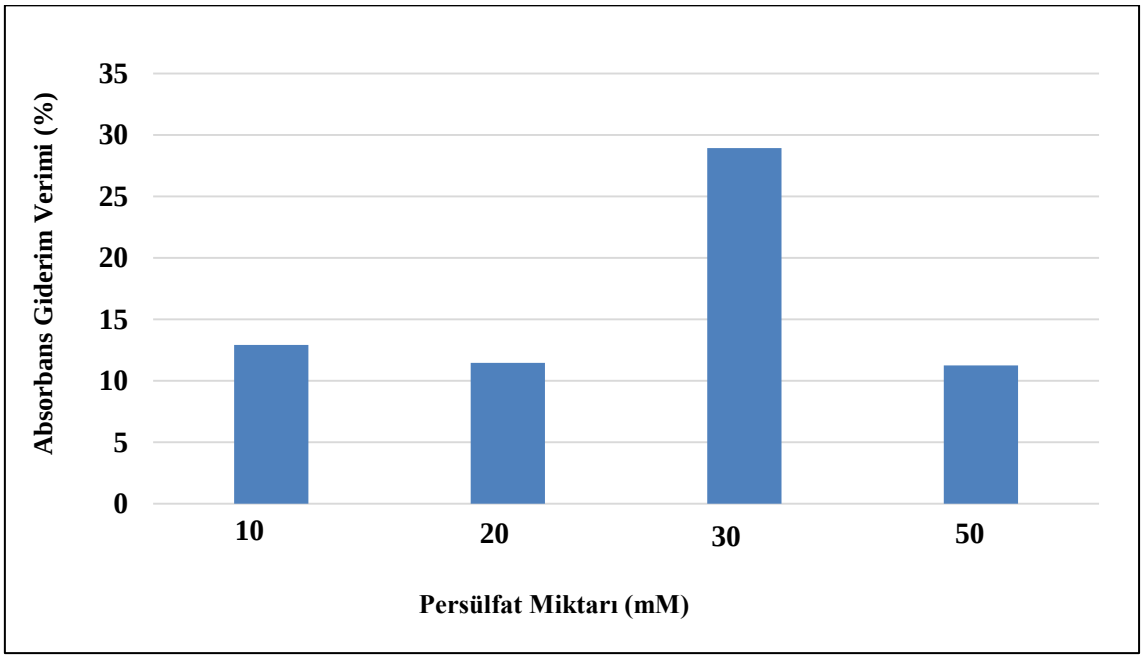
Sonikasyon prosesinin etkinliği oksidant ilavesi ile iyileştirilebilir. Daha yüksek giderim verimlerine ulaşmak için 10 mM H_2O_2 ve $K_2S_2O_8$ oksidant olarak kullanılmıştır. Çalışma sonucunda; $K_2S_2O_8$ oksidant ilavesi ile giderim veriminin (%29) iyileştiği belirlenmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Oksidant Türünün Absorbans Giderim Verimleri Üzerine Etkisi (C_0= 30 mg/L, pH= 2, T= 21°C, t= 60 dak, oksidant 10 mM).

4.7. Optimum Potasyum Persülfat Miktarının İncelenmesi

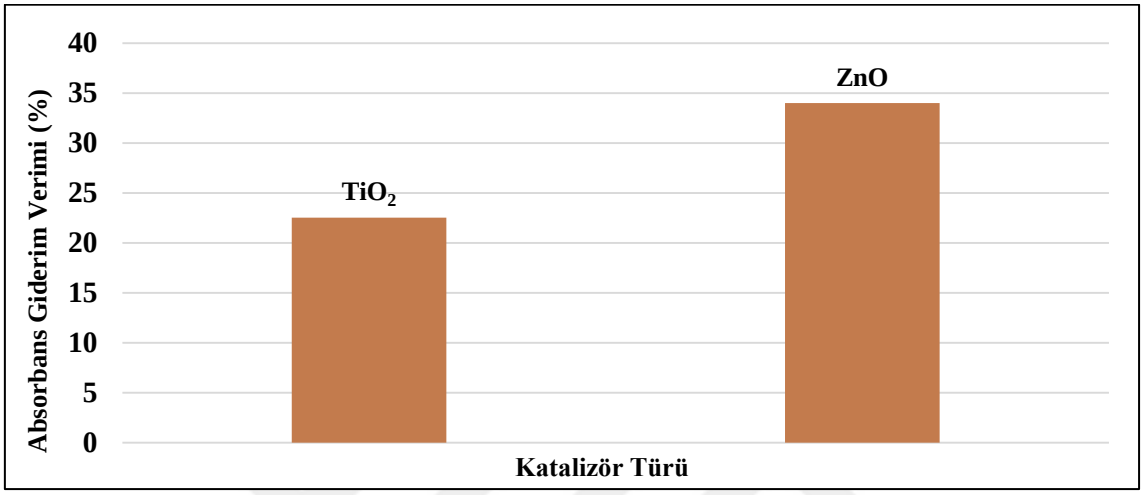
Farklı $K_2S_2O_8$ miktarlarında çalışmalar yapılmış ve en yüksek giderim verimine (%29) 30 mM $K_2S_2O_8$ dozunda ulaşılmıştır (Şekil 4.7). Potasyum persülfatın tek başına etkisini belirlemek için kontrol deneyi de yapılmış ve % 5 absorbans giderimi gözlenmiştir.



Şekil 4.7. Potasyum Persülfatın Absorbans Giderim Verimleri Üzerine Etkisi (C_0= 30 mg/L, pH= 2, T= 21°C, t= 60 dak).

4.8. Katalizör Türünün İncelenmesi

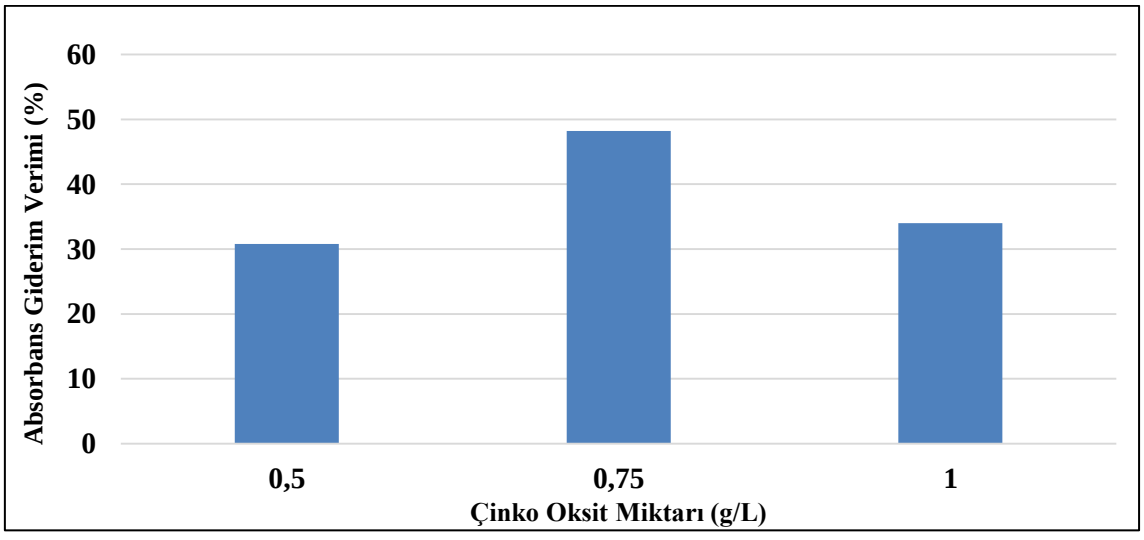
Oksidant eklemenin verimlerde yeterli artışı sağlamaması üzerine, 0,5 g/L TiO_2 ve ZnO yarı metal nano toz katalizörler eklenerek çalışma geliştirilmiştir. ZnO katalizör ilavesi ile giderim verimlerinin % 34 'e çıktığı görülmüştür (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Katalizör Türünün Absorbans Giderim Verimleri Üzerine Etkisi (C_0= 30 mg/L, pH= 2, T= 21°C, t= 60 dak).

4.9. Optimum Çinko Oksit (ZnO) Katalizör Miktarının İncelenmesi

Farklı ZnO miktarlarında yapılan çalışmalar sonucunda, en yüksek giderim verimine (%48) 0,75 g/L ZnO katalizör ilavesinde ulaşılmıştır (Şekil 4.9.).



Şekil 4.9. ZnO Katalizörünün Absorbans Giderim Verimleri Üzerine Etkisi (C_0= 30 mg/L, pH= 2, T= 21°C, t= 60 dak).

4.10. Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

Deneysel olarak belirlenen optimum şartlara göre kinetik çalışmaları yürütülmüştür. Belirli periyotlarda proseslerden alınan numunelerde absorbans ölçümleri yapılarak, zamana karşı boya konsantrasyonlarındaki değişimler takip edilmiştir. 60 dakika reaksiyon süresinde 5, 15, 30, 45 ve 60. dakikalarda ölçümler yapılmıştır.

Boyanın parçalanması birinci dereceden reaksiyon kinetik hız modeline göre aşağıdaki formül kullanılarak değerlendirilmiştir.

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt \qquad (4.1)$$

Burada; C_0 ve C_t (mg/L) sırasıyla başlangıç ve t anındaki boya konsantrasyonlarını, t süreyi (dak.) ve k ise reaksiyon kinetik katsayısını (dak^{-1}) ifade etmektedir.

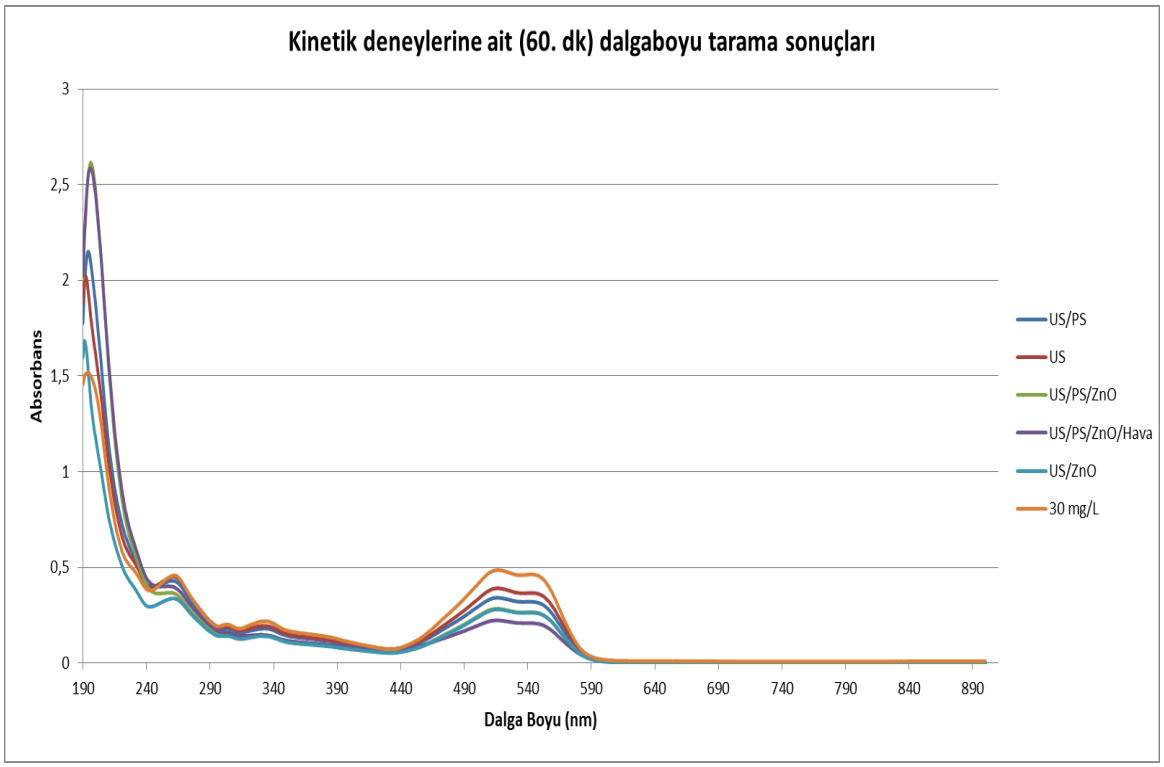
US bazlı sonokimyasal proseslerin zamana karşı çizilen $\ln(C_0/C_t)$ grafikleri sonucunda reaksiyon kinetik katsayıları k (dak^{-1}) ve korelasyon katsayıları (R^2) bulunmuştur (Tablo 4.1).

Tablo 4.1. US Bazlı Sonokimyasal Proseslerin 1. Dereceden Kinetikleri (C_0= 30 mg/L, pH= 2, T= 21°C, t= 60 dak).

Prosesler	**Deney Şartları**		**1. Dereceden Kinetik**	
	Katalizör Miktarı (g/L)	**Oksidant Miktarı (mM)**	**k $(dak)^{-1}$**	**R^2**
US	-	-	**0,0044**	**0,9851**
US/PS/ZnO	0,75	30	0,0069	0,5028
US/PS/ZnO/Hava	0,75	30	**0,0188**	**0,9934**
US/ZnO	0,75	-	0,0082	0,7787
US/PS	-	30	0,0044	0,6385

Tablo 4.1'e göre, %90 'nın üzerindeki R^2 değerleri baz alındığında tek başına US ve US/PS/ZnO/Hava prosesleri birinci derece kinetik modeli ile uyumludur. Maksimum k değeri 0,0188 $(dak)^{-1}$ olarak US/PS/ZnO/Hava prosesinde bulunmuştur.

Arıtım sonrası, görünür ve UV bölgede absorbans azalmasını belirlemek için beş farklı prosesin (US, US/PS, US/ZnO, US/PS/ZnO, US/PS/ZnO/Hava) 60. dakika sonunda numunelerde dalga boyu taramaları yapılmıştır (Şekil 4.10.). Ham atıksu numunesi (30 mg/L) ile prosesler karşılaştılaştırıldığında absorbans değerlerinin giderek azaldığı ve en iyi arıtım veriminin US/PS/ZnO/Hava prosesinde gerçekleştiği görülmüştür.



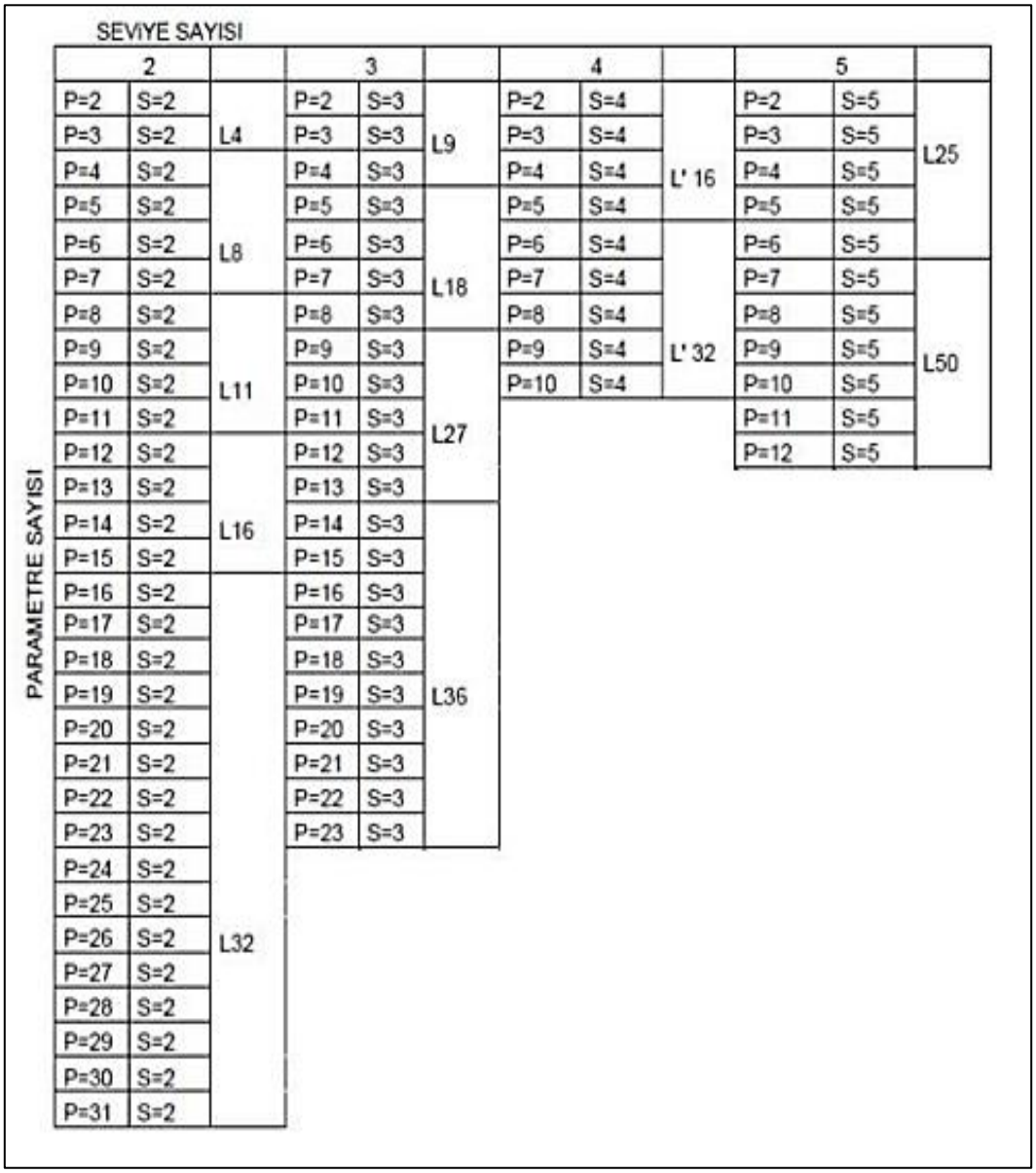
Şekil 4.10. Kinetik deneylerine ait dalgaboyu tarama sonuçları

4.11. Taguchi Deney Tasarımı

Taguchi deney tasarımında, önce sisteme etki eden faktörler ve bu faktörlerin seviyeleri belirlenir. Bu değerlere göre Taguchi ortogonal dizi seçim tablosundan hangi dizinin kullanılacağı belirlenmelidir. Tablo 4.2'de Taguchi ortogonal dizi tablosu gösterilmektedir.

Yapılan deneyler sonucunda S/N (sinyal / gürültü) oranı ve ortalama değerlere göre sisteme etki eden etkin parametreler belirlenmelidir. Faktörlerin sistemi hangi derece etkilediği bu yöntemle belirlenebilir (Sabırlı ve Fığlalı, 2020).

Tablo 4.2. Taguchi Ortogonal Dizi Seçim Tablosu (Sabırlı ve Fığlalı, 2020)



Taguchi ortogonal deney tasarımı az sayıda deney yaparak, istatiksel sonuçlar üreten bir yöntemdir. Oluşturulan Taguchi deney planına göre belirlenen parametrelere göre 9 deneysel çalışma yapılmıştır. Toplanan veriler, Minitab 17 programının Taguchi analiz bölümünde çözümlenmiştir. Dizayn aralıkları 2 parametre, 3 seviye olarak belirlenmiş, ortogonal dizi seçim tablosuna göre L9 olarak seçilmiştir.

Tablo 4.3. Parametre ve Seviyeler

Parametre	**Seviyeler**
pH	2 - 4 - 6
Süre (dak)	60 - 75 - 90

Tablo 4.4. L9 Ortogonal Dizisine Göre Deneysel Tasarım Sonuçları

Run	**pH**	**Süre (dak)**	**Giderim Verimi (%)**
1	2	60	**24**
2	2	75	**14**
3	2	90	**18**
4	4	60	**14**
5	4	75	**14**
6	4	90	**10**
7	6	60	**6**
8	6	75	**1**
9	6	90	**9**

Varyans Analizi (ANOVA): S/N oranı, her faktörün optimum seviyesini belirlemek için kullanılabilir. Ancak, deneyin en etkili faktörü hakkında bilgi verememektedir. Bu bağlamda, belirli bir ortogonal deney tasarımından optimize edilmiş bir modelde her bir faktörün katkısı ve önemi ANOVA testleri kullanılarak elde edilebilir. ANOVA analizinin ardından her bir parametrenin önemini belirlemek için Fischer değeri (F-değeri) ve toplam kareler (SS) kullanılır. Ek olarak, 0.05'in altındaki veya %95 güven düzeyi içindeki P değerleri anlamlı kabul edilir (Cai ve diğ, 2020).

S/N, bir veri kümesinin hem ortalama değerini (“sinyal” olarak adlandırılan, istenen etkiyi temsil eder) hem de standart sapmayı (“gürültü” olarak adlandırılan, istenmeyen etkiyi temsil eder) ölçmek için kullanıldı. Boya gideriminde daha yüksek S/N oranları arzu edilir (Sohrabi ve diğ.,2017).

Deneyin amaç ve hedeflerine göre; en büyük en iyi, en küçük en iyi ve hedef değer en iyi olacak şekilde üç ayrı S/N değişim fonksiyonu bulunmaktadır. Burada amaç varyasyonu minumuma indirmektir. Aşağıdaki denklemlerde bu fonksiyonların hesaplamaları belirtilmiştir.

En küçük en iyi fonksiyonu için;

$$S/_N = -10 \log\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i^2\right) \quad (4.2)$$

En büyük en iyi fonksiyonu için;

$$S/_N = -10 \log\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{y_i^2}\right) \quad (4.3)$$

Hedef değer en iyi fonksiyonu için;

$$S/_N = -10 \log\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} \frac{\overline{y^2}}{s^2}\right) \quad (4.4)$$

$$\overline{y} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i \quad (4.5)$$

$$S^2 = \frac{1}{n-1} - 10 \log\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} (y_i - \overline{y})^2\right) \quad (4.6)$$

formülleri kullanılarak hesaplama yapılır. Burada;
y_i: Performans karakteristiğini,

i: Gözlem değerini,

n: Deney sayısını,

$\overline{y}$: Gözlem değerlerinin ortalamasını,

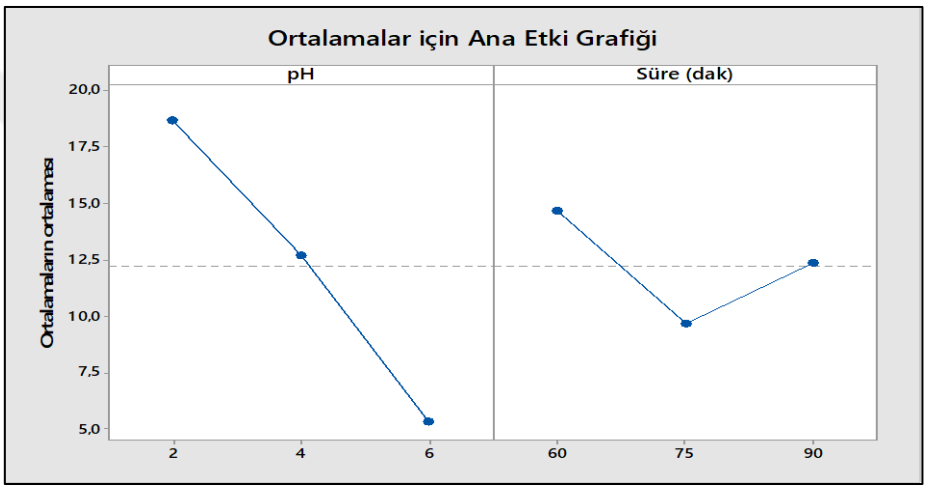
S^2: Gözlem değerlerinin varyansını ifade etmektedir (Sabırlı ve Fığlalı, 2020).

Taguchi metodunda varyasyonlar ölçülerek, sinyal/gürültü (S/N) oranına dönüştürülür ve optimum seviyeler bulunur. Parametrelerin etkilerini belirlemek için ANOVA analizi yapılır. Tablo 4.4'te belirtilen giderim verimleri değerleri kullanılarak Taguchi üzerinden S/N oranı analizi ile hesaplama yapılmıştır.

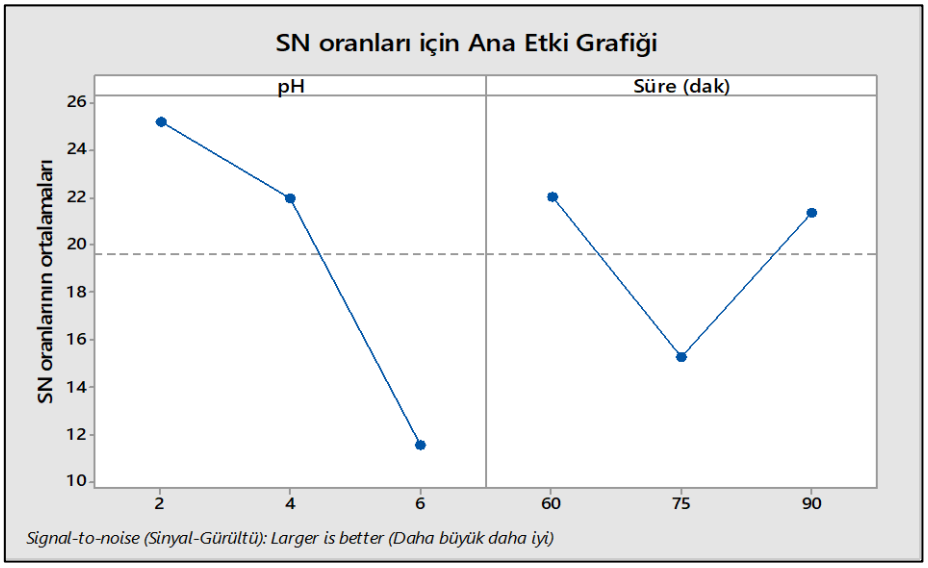
Hesaplamada ‘‘en yüksek en iyi“ durumuna göre denklem (4.7) kullanılarak S/N oranı hesaplanmıştır. Hesaplama sonucu Şekil 4.11. ve Şekil 4.12.’de gösterilmiştir.

$$S/_N = -10 \log\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{y_i^2}\right) \quad (4.7)$$

Eşitliklerde y_i: performans yanıtının i. gözlem değeri, n: bir denemedeki test sayısını ifade etmektedir (Kavcı, 2021).



Şekil 4.11. Ortalamalar Için Ana Etki Grafiği



Şekil 4.12. SN Oranları için Ana Etki Grafiği

Ortalamalara ve S/N oranlarına göre en iyi şart; pH=2 ve reaksiyon süresi 60 dk olarak belirlenmiştir. Boya giderim verimine etki eden pH ve süre faktörlerinin performansları arasındaki farklılığı ortaya koyabilmek için varyans analizleri (ANOVA) yapılmıştır. ANOVA analizi ile bağımsız değişkenlerin bağımlı değişken üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

ANOVA analizinde bir parametrenin tepki üzerindeki etkisi önem/olasılık (P) değerine göre belirlenmektedir. P < 0,05 ve %95 güven aralığında parametrenin tepki üzerinde etkili olduğunu belirtmektedir.

Tablo 4.5. SN Oranlarına Göre ANOVA Analizi

Faktör	**Serbestlik derecesi (Sd)**	**Kareler Toplamı (KT)**	**Kareler Ortalaması (KO)**	**F değeri**	**P değeri**
pH	2	305,419	152,710	4,11	0,075
Süre (dak)	2	83,333	41,667	0,56	0,598
Hata (SS_E)	4	139,617	34,904		
Toplam (SS_T)	8	528,370			

Tablo 4.5'e göre P değerleri 0,05'ten büyük bulunmuştur. P değerlerine göre pH ve süre parametrelerin boya giderimi üzerinde tek başına etkili olmadığı belirlenmiştir. Boya gideriminde parametreler arasındaki ikili etkileşimleri daha etkilidir.

Tablo 4.6. Ortalamalara Göre ANOVA Varyans Analizi

Faktör	**Serbestlik derecesi (Sd)**	**Kareler Toplamı (KT)**	**Kareler Ortalaması (KO)**	**F değeri**	**P değeri**
pH	2	267,556	133,778	8,54	0,018
Süre (dak)	2	37,556	18,778	0,35	0,720
Hata (SS_E)	4	56,444	14,111		
Toplam (SS_T)	8	361,556			

Tablo 4.6‘ya göre pH verilerine ait P değerleri 0,05’ten küçük bulunmuştur. Süre verilerine göre ise P değeri 0,05’ten büyüktür.

P değerlerine göre süre parametresinin boya giderimi üzerinde tek başına etkili olmadığı belirlenmiştir. ANOVA sonuçlarına göre ise pH parametresinin giderim verimleri üzerinde etkili olmaktadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sucul ortamda yaşayan canlı organizmalar için toksik etki yaratan ve besin zincirini tehlikeye sokan boyar maddelerin gideriminde, birincil ve ikincil arıtmaların yetersiz olduğu durumlarda ileri oksidasyon prosesleri uygulanmaktadır. Bu çalışmada Telon Red MGWN boyar maddesi sulu çözeltilerinin sonokimyasal arıtılabilirlikleri değerlendirilmiştir.

Taguchi deneysel tasarım yöntemi uygulanarak kesikli deneyler yürütülmüştür. En yüksek giderim veriminin elde edildiği sonokimyasal arıtım prosesinin optimum şartları; başlangıç boya çözeltisi konsantrasyonu 30 mg/L, başlangıç pH değeri 2, US prob genliği %60, sıcaklık 21ºC, reaksiyon süresi 60 dakika, oksidant türü $K_2S_2O_8$ ve miktarı 30 mM, katalizör türü ZnO ve miktarı 0,75 g/L olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda tek başına US prosesinde %24 absorbans giderimi sağlanırken, US/PS/ZnO/Hava prosesinde %55 absorbans giderim verimine ulaşılmıştır. Optimum oksidant ve katalizör miktarları birlikte ultrasonik prosese uygulanarak, sistemin sinerjik etkisi ortaya konmuştur. Birinci dereceden kinetik modeli ile uyumlu bulunan US ve US/PS/ZnO/Hava proseslerinde k değerleri sırasıyla 0,0044 $(dak)^{-1}$ve 0,0188$(dak)^{-1}$olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın sonuçları toplu olarak değerlendirildiğinde, azo boya sınıfında yer alan Telon Red MGWN boyar maddesi içeren sulu çözeltilerin sonokimyasal olarak arıtılabileceği, daha yüksek giderim verimleri için proses şartlarının iyileştirilebileceği kanaatine varılmıştır. Optimum proses şartlarının doğru belirlenmesi hedef giderim verimlerine ulaşmak için çok önemlidir. Ayrıca, farklı oksidant ve katalizör türleri ile çalışma geliştirilebilir.

KAYNAKLAR

Al-Tohamy, R., Ali, S. S., Li, F., Okasha, K. M., Mahmoud, Y. A. G., Elsamahy, T., Jiao H., Fu, Y., Sun, J. (2022). A Critical Review on the Treatment of Dye-Containing Wastewater: Ecotoxicological and Health Concerns of Textile Dyes and Possible Remediation Approaches for Environmental Safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *231*, 113160.

Ameta, S. C. (2018). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology. *Academic Press*,1-12.

Apine, O., Patil, S., Patil, D., Jadhav, J. P. (2023). Role of Analytical Techniques in the Treatment of Synthetic Dyes and Textile Effluent. *In Current Developments in Bioengineering and Biotechnology*, 303-338.

Arslan, A., Topkaya, E., Veli, S., Bingöl D. (2018). Optimization of Ultrasonication Process for the Degradation of Linear Alkyl Benzene Sulfonic Acid by Response Surface Methodology, *Clean – Soil, Air, Water 46*, 1700508.

Azanaw, A., Birlie, B., Teshome, B., Jemberie, M. (2022). Textile Effluent Treatment Methods and Eco-Friendly Resolution of Textile Wastewater. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 100230.

Bacardit, J., Oller, I., Maldonado, M. I., Chamarro, E., Malato, S., Esplugas, S. (2007). Simple Models for the Control of Photo-Fenton by Monitoring H_2O_2. *Journal of Advanced Oxidation Technologies, 10*(2), 219-228.

Bahadır, E. B. (2012). Tekstil Endüstrisi Arıtılmış Atıksularında Renk ve Öncelikli Kirleticilerin Ozon Teknolojileri ile Gideriminin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, 0040172.

Becenen, N. (2017). Azo Boyarmaddelerinin Yasaklanması: Bebek ve Çocuk Giysilerinde Uygulanabilirliğinin Araştırılması. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, 6*(10), 1-6.

Birgül, A. (2006).Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 202227.

Cai, Y., Liang, Y., Navik, R., Zhu, W., Zhang, C., Pervez, M. N., Wang, Q. (2020). Improved Reactive Dye Fixation on Ramie Fiber in Liquid Ammonia and Optimization of Fixation Parameters Using the Taguchi Approach. *Dyes and Pigments, 183*, 108734.

Dokuzoğlu, Z. (2008). Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının İleri Oksidasyon İşlemiyle Biyolojik Arıtılabilirliğinin Artırılması. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 246481.

Eren, Z., O'shea, K. (2020). Kristal Viyolet Boyar Maddesinin Renk Giderimi ile Çift Frekans (20 Khz+640 Khz) Ultrasonik Sisteminin Optimum Koşullarının Belirlenmesi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 35*(3), 1257-1268.

Ertugay, N., Acar, F. N. (2013). Sonokatalitik Oksidasyon ile Direct Blue 71 Azo Boyasının Renk Giderimi. *Journal of the Institute of Science and Technology, 3*(1), 55-60.

Ferkous, H., Merouani, S., Hamdaoui, O. (2016). Sonolytic Degradation of Naphthol Blue Black at 1700 Khz: Effects of Salts, Complex Matrices and Persulfate. *Journal of Water Process Engineering, 9*, 67-77.

Gayathri, P., Dorathi, R. P. J.,Palanivelu, K. (2010). Sonochemical Degradation of Textile Dyes in Aqueous Solution Using Sulphate Radicals Activated by Immobilized Cobalt Ions. *Ultrasonics Sonochemistry, 17*(3), 566-571.

Gujar, S. K., Gogate, P. R. (2021). Application of Hybrid Oxidative Processes Based on Cavitation for the Treatment of Commercial Dye Industry Effluents. *Ultrasonics Sonochemistry, 75*, 105586.

Gümüşdere, H. T. (2007). Zararlı Organik Bileşiklerin Bozundurulmasına Ses Ötesi Dalgaların (Ultrasound) Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3759.

Hassan, M. M., Saifullah, K. (2023). Ultrasound-Assisted Sustainable and Energy Efficient Pre-Treatments, Dyeing, and Finishing of Textiles–A Comprehensive Review. *Sustainable Chemistry and Pharmacy, 33*, 101109.

Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., Pandit, A. B. (2016). A Critical Review on Textile Wastewater Treatments: Possible Approaches. *Journal of Environmental Management, 182*, 351-366.

Islam, M. H., Pollet, B. G. (2022). Acoustic Cavitation and Sonochemistry in Industry: State of the Art. *Energy Aspects of Acoustic Cavitation and Sonochemistry*, 265-279.

Ismail, G. A., Sakai, H. (2022). Review on Effect of Different Type of Dyes on Advanced Oxidation Processes (Aops) for Textile Color Removal. *Chemosphere, 291*, 132906.

Jaafarzadeh, N., Takdastan, A., Jorfi, S., Ghanbari, F., Ahmadi, M., Barzegar, G. (2018). The Performance Study on Ultrasonic/Fe_3O_4/H_2O_2 for Degradation of Azo Dye and Real Textile Wastewater Treatment. *Journal of Molecular Liquids, 256*, 462-470.

Kaçar, E. (2013). Sulu Çözeltilerden Ultrasonik Sistem ile Renk Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1036808.

Kavcı, E. (2021). Malahit Yeşili Boyar Maddesinin Çam Kozalağı ile Adsorpsiyonunun Taguchi Metodu ile İncelenmesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 23*(67), 129-135.

Kıranşan, M. (2021). Sono-Fotokatalitik Oksidasyon Prosesleri Kullanılarak Atıksularda Anyonik ve Katyonik Boyaların Giderimi Üzerine Bir İnceleme. *Euroasia Journal of Mathematics, Engineering, Natural and Medical Sciences, 8*(19), 43-54.

Kishor, R., Purchase, D., Saratale, G. D., Ferreira, L. F. R., Bilal, M., Iqbal, H. M., Bharagava, R. N. (2021). Environment Friendly Degradation and Detoxification of Congo Red Dye and Textile Industry Wastewater by A Newly Isolated Bacillus Cohnni (RKS9). *Environmental Technology and Innovation, 22,* 101425.

Koç, E. (2019). Ultrasonik ve Fenton Yöntemleri Kullanılarak Sulardan Renk Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 584117.

Koçak, G. (2011). Bacillus Subtilis ile Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Renk Giderim Kinetiğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 8439.

Kodavatiganti S., Bhat, A. P., Gogate, P. R. (2021). Intensified Degradation of Acid Violet 7 Dye Using Ultrasound Combined with Hydrogen Peroxide, Fenton, and Persulfate. *Separation and Purification Technology*, *279,* 119673.

Koparal, A. S. (2018). Sulardan Ultrasound, Fenton ve Sono-Fenton Prosesleri ile Renk Giderimi. *Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi B-Teorik Bilimler, 6*(2), 164-176.

Mahendran, V., Gogate, P. R. (2021). Degradation of Acid Scarlet 3R Dye Using Oxidation Strategies Involving Photocatalysis Based on Fe Doped TiO_2 Photocatalyst, Ultrasound and Hydrogen Peroxide. *Separation and Purification Technology, 274,* 119011.

Majumdar, R., Shaikh, W. A., Chakraborty, S., Chowdhury, S. (2022). A Review on Microbial Potential of Toxic Azo Dyes Bioremediation in Aquatic System. *Microbial Biodegradation and Bioremediation,* 241-261.

Makhoukhi, B., Didi, M.A., Moulessehoul, H., Azzouz, A., Villemin, D. (2010). Diphosphonium Ion-Exchanged Montmorillonite for Telon Dye Removal from Aqueous Media. *Applied Clay Science 50,* 354–361.

Makhoukhi, B., Djab, M., Didi, M. A. (2015). Adsorption of Telon Dyes Onto Bis-Imidazolium Modified Bentonite in Aqueous Solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 3(2*), 1384-1392.

Mason, T. J., Cintas, P., (2002). Sonochemistry. In Handbook of Green Chemistry and Technology, Blackwell Oxford, 372-396.

Moyo, S., Makhanya, B. P., Zwane, P. E. (2022). Use of Bacterial Isolates in the Treatment of Textile Dye Wastewater: A Review. *Heliyon,* E09632.

Nachiyar, C. V., Rakshi, A. D., Sandhya, S., Jebasta, N. B. D., Nellore, J., (2023). Developments in Treatment Technologies of Dye-Containing Effluent: A Review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering,* 100339.

Nidheesh, P. V., Divyapriya, G., Titchou, F. E., Hamdani, M. (2022). Treatment of Textile Wastewater by Sulfate Radical Based Advanced Oxidation Processes. *Separation and Purification Technology,* 121115.

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

Özmez, C. (2020). Reaktif Blue 222 Boyarmaddesinin Sulu Çözeltilerden Elektrokoagülasyon ve Ultraseselektrokoagülasyon Yöntemlerini Kullanarak Gideriminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

Patil R., Zahid M., Govindwar S., Khandare R.,Vyavahare G., Gurav G., Desai N., Pandit S., Jadhav J. (2022). Constructed Wetland: A Promising Technology for the Treatment of Hazardous Textile Dyes and Effluent, Development in Wastewater Treatment Research and Processes, 173-198.

Pekel, L. C. (2009). Çöktürme Yönteminin Kullanıldığı Boya Atıksu Arıtma Sisteminin Genelleştirilmiş Tahmin Edici Kontrol (GPC) ile pH Kontrolü. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Rahdar, S., Igwegbe, C. A., Ghasemi, M., Ahmadi, S., (2019). Degradation of Aniline by the Combined Process of Ultrasound and Hydrogen Peroxide (US/H_2O_2). *Methodsx, 6,* 492-499.

Robinson, T., Mcmullan, G., Marchant, R., 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.

Sabırlı, A., Fığlalı, A. (2020). Optimum Çekirdek Çapını Elde Etmek İçin Elektrik Direnç Kaynak Parametrelerinin Taguchi Metoduyla Optimizasyonu. *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 3*(2), 223-229.

Samsami, S., Mohamadizaniani, M., Sarrafzadeh, M. H., Rene, E. R., Firoozbahr, M. (2020). Recent Advances In the Treatment of Dye-Containing Wastewater from Textile Industries: Overview and Perspectives. *Process Safety and Environmental Protection, 143,* 138-163.

Siddique, M., Farooq, R., Khan, Z. M., Khan, Z., Shaukat, S. F. (2011). Enhanced Decomposition of Reactive Blue 19 Dye in Ultrasound Assisted Electrochemical Reactor. *Ultrasonics Sonochemistry, 18*(1), 190-196.

Süzen, Y. (2015). Tekstil Endüstrisi Boyar Maddelerinin Fenton Oksidasyonuyla Sulu Ortamlardan Giderimi ve Yanıt Yüzey Yöntemiyle (YYY) Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

Sohrabi, M. R., Khavaran, A., Shariati, S., Shariati, S. (2017). Removal of Carmoisine Edible Dye by Fenton and Photo Fenton Processes Using Taguchi Orthogonal Array Design. *Arabian Journal of Chemistry, 10,* 3523-3531.

Thompson, L. H., Doraiswamy, L. K. (1999). Sonochemistry: Science and Engineering. *Industrial and Engineering Chemistry Research, 38,*(4)1215-1249.

Toprak, D. (2015). Ultrases-Fenton Oksidasyon Yöntemi ile Acid Blue 264 Boyar Maddesinin Oksitlenerek Renk Gideriminin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 427745.

Toprak, D., Şener, S. (2021). Acid Blue 264 Azo Boyasının Fenton ve Ultrases-Fenton Oksidasyon Yöntemleri ile Renk ve KOİ Gideriminin Araştırılması, *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 10*(2), 487-494.

Toprak, F. (2010). Reaktif Red 198'in Fıstık Kabuğu ile Adsorpsiyonunda Optimum Deneysel Şartların Taguchi Metoduyla Belirlenmesi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, T10147.

URL-1:http://tekstilsayfasi.blogspot.com/2020/12/Boyar-Madde-Nedir-Uygulama%20 Sekillerine.Html , (Ziyaret Tarihi : 10 Mayıs 2023).

Vajnhandl, S., Le Marechal, A. M. (2005). Ultrasound in Textile Dyeing and the Decolouration/Mineralization of Textile Dyes. *Dyes and Pigments, 65*(2), 89-101.

Vončina D.B., Majcen-Le-Marechal A. (2003). Reactive Dye Decolorization Using Combined Ultrasound/H_2O_2. *Dyes Pigments 59*, 173–179.

Wang, W., Chen, M., Wang, D., Yan, M., Liu, Z. (2021). Different Activation Methods in Sulfate Radical-Based Oxidation for Organic Pollutants Degradation: Catalytic Mechanism and Toxicity Assessment of Degradation Intermediates. *Science of the Total Environment, 772,* 145522.

Yakut, Ş. M. (2017). Tekstil Atıksularının İleri Oksidasyon Metotları ile Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir, 483679.

Yakut, Ş. M. (2019). Çevre Mühendisliğinde Su Arıtımında Ultrases Uygulamaları, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, 8*(1), 73-81.

Zhang, C., Chen, H., Xue, G., Liu, Y., Chen, S., Jia, C. (2021). A Critical Review of the Aniline Transformation Fate in Azo Dye Wastewater Treatment. *Journal of Cleaner Production, 321,* 128971.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Tekman, E., Topkaya E., Kurt M. A., Arslan A., (2023). Telon Red MGWN Tekstil Boyasının Sonokimyasal Arıtımının İncelenmesi, *4. Uluslararası Kapadokya Bilimsel Araştırmalar Kongresi*, Kocaeli, 16-17 Nisan 2023.

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2013 yılında Kocaeli Üniversitesi Yabancı Diller Yüksekokulu'nda İngilizce Hazırlık okudu. 2014 yılında eğitim görmeye başladığı Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümün'den 2018 yılında Çevre Mühendisi olarak mezun oldu. 2020 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı'nda eğitim görmeye başladı. 2019-2022 yılları arasında çevre danışmanlık firmalarında Çevre Mühendisi olarak çalıştı.