

## C.I. REACTIVE BLACK 5 BOYARMADDESİNİN FOTOKALİTİK RENK GİDERİMİ

*Semiha EREN\**

Alınma: 08.01.2018; düzeltme: 08.02.2018; kabul: 02.03.2018

**Öz:** Bu çalışma kapsamında endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan ileri oksidasyon proseslerinden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (hidrojen peroksit) / UV (Ultraviyole) kullanımının C.I. Reactive Black 5 boyarmaddesinin fotokatalitik olarak renk giderimine etkisi araştırılmıştır. Numuneler hidrojen peroksit başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, pH, renk ve KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı) değerleri açısından incelenmiştir. Belirlenen koşullar altında renk giderim verimleri 0,5 ml/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda nötr ortamda %99,71, asidik ortamda %99,76, bazik ortamda %94,81 ve KOİ giderim verimi ise sırasıyla %38,91 %41,44 ve %20,73 olmuştur. 0,5 ml/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> başlangıç konsantrasyonunda renk gideriminin en hızlı (55. dk'da %99 renk giderim oranı) asidik ortamda gerçekleştiği gözlenmiştir. En hızlı renk giderimi sonuçlarına ulaşılan asidik ortamda hidrojen peroksit başlangıç konsantrasyonu değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Yapılan bu denemelerdeki 0,5 ve 2,5 ml/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları karşılaştırıldığında konsantrasyon artışının renk giderim hızını artırdığı gözlenmiştir (%99 renk verimine ulaşılan süre: 30 dk) ancak 2,5 ml/l ve 5 ml/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları arasında hidrojen peroksit miktarındaki artışa değecek bir fark gözlenmemiştir. Sonuç olarak yapılan denemelerde C.I. Reactive Black 5 için elde edilen fotokatalitik renk giderim verimi; endüstriyel atıksuların arıtımında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV uygulamasının başarıyla kullanılabilir olduğunu göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Tekstil atıksuları, renk giderimi, pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV

### Photocatalytic Color Removal of C.I. Reactive Black 5

**Abstract:** In this study, the use of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (hydrogen peroxide)/UV (Ultraviolet) process, from the advanced oxidation processes used for industrial wastewater treatment, has been investigated on photocatalytic color removal of C.I. Reactive Black 5 dye. The samples were examined for hydrogen peroxide initial concentration, temperature, pH, color and COD (chemical oxygen demand) values. The color removal rates reached were 99.71% in neutral medium, 99.86% in acidic medium and 94.81% in basic medium. Furthermore, the corresponding COD removal rates were 38.91% and 41.44% and 20,73, respectively. It was observed that the fastest color removal at the initial concentration of 0.5 ml/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> occurred in acidic medium (99% color removal rate at 55 min). Experiments were carried out by changing the initial concentration of hydrogen peroxide in the acidic medium, which reached the fastest color removal results. It was observed that the concentration increase increased the rate of decolorization (99% color yield time: 30 min) compared to the concentrations of 0.5 and 2.5 ml/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in these experiments. However, between hydrogen concentrations of 2.5 ml / l and 5 ml / l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> there was no difference in the increase in the amount of peroxide. As a result, photocatalytic removal of color obtained for C.I. Reactive Black 5; showed that H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV application can be used successfully in the treatment of industrial wastewater.

**Keywords:** Textile effluent, color removal, pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV

## 1. GİRİŞ

\* Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Görükle Kampüsü, 16059, Bursa  
İletişim Yazarı: Semiha EREN (semiharen@uludag.edu.tr)

Tekstil terbiye sektöründe üzerinde durulan sorunlardan biri işlemler sonrası ortaya çıkan atıksulardır. Bu atıksular; birçok değişik kirleticileri içermektedir. Farklı yapıda boyarmaddeler, yüzey aktif maddeler ve tekstil yardımcı maddeleri gibi maddeler sıklıkla rastlanan atıksu kirleticileri arasındadır (Gönder, 2005, Gülümser, 2009). Atıksu arıtımında, tekstil boyama atıksularının ana özelliği olan rengin giderilmesi amacıyla klasik yöntemlerin yanında ilave tedbirler gerekmektedir, çünkü klasik arıtma yöntemleri atıksuyun rengini uzaklaştırmada ancak kısmi başarı sağlayabilmektedir. (Aniş ve Eren, 1998, Vandevivere ve diğ. 1998)

Tekstil atıksularının arıtımında fiziksel, kimyasal ve biyolojik birçok farklı metot kullanılmaktadır. Renkli atıksuların klasik arıtma yöntemleri biyolojik oksidasyon, kimyasal koagülasyon ve adsorpsiyondur. Biyolojik yöntemlerin uygulanması ucuz ve basit olmasına rağmen boyalı atıksularda renk giderimi yetersiz kalmaktadır. Kimyasal koagülasyon ve adsorpsiyon yöntemlerinde ise kirleticilerin sadece bir fazdan diğer bir faza transferi söz konusu olup, büyük miktarda çamur ve atık oluşmakta ve bu atıkların giderilmesi için daha ileri arıtım tekniklerinin kullanımı zorunlu hale gelmektedir. Mevcut bu proseslerle boyarmaddelerin çoğunun kompleks bir yapıya sahip olmalarından dolayı biyolojik olarak parçalanmaları arzu edilen seviyelere ulaşamayabilmektedir. Bu nedenle atıksudaki rengin giderilmesine dönük olarak boyarmadde moleküllerinin tamamen parçalanmasını sağlayan yeni arıtma teknolojileri ön plana çıkmıştır. İleri oksidasyon prosesleri boyama atıksularının arıtılmasında öne çıkan güçlü bir alternatif yöntemdir ve atıksu arıtımında uygulanan yeşil teknolojiler arasında önemli bir yer tutar. Bu yöntem geniş bir yelpazedeki organik kirleticileri H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> ve diğer inorganik iyonlara parçalayabilen, yüksek oksidatif hidroksil radikalinin (•OH) oluşumuna dayanır. En çok kullanılan ileri oksidasyon prosesleri; fotokatalitik oksidasyon, hidrojen peroksitle ile ozon (O<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ultraviyole ile ozon (UV/O<sub>3</sub>), ultraviyole ile hidrojen peroksit (UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Fenton (Fe<sup>2+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ve foto-fenton (Fe<sup>2+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)'dur. (Gogate ve Pandit, 2004, Gül ve Yıldırım, 2009, Gürtekin ve Şekerdağ, 2008, Kılıç ve Kestioglu, 2008, Palas ve diğ. 2017, Solmaz ve diğ. 2006, Sun ve diğ. 2009)

Hidrojen peroksit UV ile etkileşime girdiğinde oldukça aktif bir tür olan hidroksil radikalleri (OH•) oluşturmaktadır. Sudaki birçok kirletici ile reaksiyona girdiği bilinen hidroksil radikallerinin sahip olduğu çok yüksek oksidasyon potansiyeli organik bozunmada önemli rol oynar. Hidroksil radikali oluşumu ve kirleticiler ile hızlı reaksiyonlar sayesinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (hidrojen peroksit) / UV (Ultraviyole) kullanımı ileri oksidasyon yöntemleri (AOPs: advanced oxidation processes) içerisinde faydalı bir seçenek olarak yer almaktadır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in UV ışığıyla fotolizi neticesinde OH• oluşumu aşağıdaki Denklem (1)'de gösterilmiştir.(Costa ve diğ. 2004, Karaboyacı ve Uğur, 2010, Daneshvar ve diğ. 2003, He ve diğ. 2008, Radovic ve diğ. 2014, Zollinger, 2003 Alebouyeh ve diğ, 2003 ve diğ. Bahrama 2017)



Bu çalışmada endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan ileri oksidasyon proseslerinden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (hidrojen peroksit) / UV (Ultraviyole) yöntemi, özel tasarlanmış UV kabini (Şekil 2) ile gerçekleştirilmiştir. Reaktif boyarmadde grupları çevresel açıdan sorun oluşturmakta ve atıksuda reaktif boyarmadde karışımları siyah renk oluşturdukları için çalışmada CI. Reactive Black 5 boyarmaddesinin fotokatalitik olarak renk giderimi araştırılmıştır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

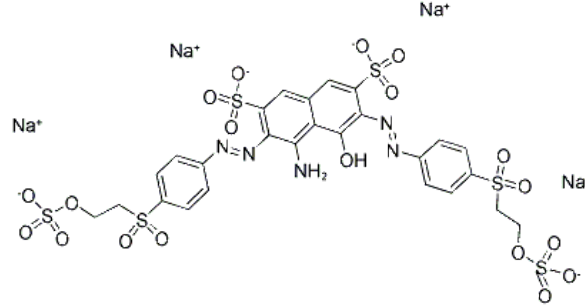
### 2.1. Materyal

Çalışmada reaktif boya atıksu numuneleri hazırlamak için boyarmadde olarak C.I. Reactive Black 5 kullanılmıştır. Şekil 1'de deneysel çalışmalarda kullanılan Reactive Black 5 'in kimyasal formülü verilmiştir.

Sentetik reaktif boya atıksuyun rengini gidermek için %35'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Merck) banyonun pH'ını asidik yapmak için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck), bazik ortam için NaOH (Merck) kullanılmıştır.

UV etkileşim işlemi sonrası banyoda kalan peroksidi tüketmek için 0,5 ml/l katalaz enzimi (Rudolf Duraner Rucolox HTK) kullanılmıştır.

KOİ ölçümleri için KOİ ölçüm kitleri (Merck) kullanılmıştır.



**Şekil 1:**

*Reactive Black 5 (C.I. Reactive Black 5) 'in kimyasal yapısı (www.sigmaaldrich.com )*

## 2.2. Yöntem

### 2.2.1. Sentetik Reaktif Boya Atıksuyu

Çalışmada stok reaktif boyarmadde çözeltisi 0,1 g/l olarak hazırlanmıştır. Daha sonra stok çözelti içine 0,5 ml/l, 2,5 ml/l ve 5 ml/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilmiştir.

### 2.2.2. Fotokatalitik Proses Deneyleri

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in UV ile etkileşmesi için çalışma kapsamında Şekil 2'de görülen özel olarak tasarlanan UV kabini kullanılmıştır. Cihazda 10 adet 36 watt, 2 adet 30 watt, 2 adet 15 watt, 2 adet 6 watt, 2 adet 4 watt olmak üzere 18 adet toplamda 470 watt, 254 nm UV lamba bulunmaktadır.



**Şekil 2:**

*Özel olarak tasarlanan UV düzeniği*

Deneyler, 260 mm çaplı yuvarlak cam hazne içerisine sentetik boya numuneleri alınarak gerçekleştirilmiştir. Uygulanan fotokatalitik proses prosedürü aşağıda verilmiştir:

- Çalışmada stok reaktif boyarmadde çözeltisi 0,1 g/l olarak hazırlanmıştır.
- Fotokatalitik proses deneyleri için pH ayarlamasında asidik ortam için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilmiş ve pH 2'ye ayarlanmıştır. Bazık ortam için ise NaOH kullanılmış ve pH 12'ye ayarlanmıştır.

- pH'sı ayarlanan numuneye hidrojen peroksitin belirlenen dozları (0,5 ml/l, 2,5 ml/l ve 5 ml/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ilave edilmiştir.
- Peroksitli çözeltiler belirli süre boyunca UV ile etkileştirilmiştir. İşlem öncesi ve sonrası sıcaklık ve pH ve iletkenlik değerleri ölçülmüştür.
- Fotokatalitik proses sonunda banyoda kalan peroksiti deaktivate etmek için katalaz enzimi kullanılmıştır. Banyoda kalan peroksiti katalazın deaktivate ettiğini kontrol etmek için 24 saat sonra numuneler tekrar absorpsiyon ölçümü yapılarak doğrulanmıştır.

### 2.2.3. Analitik ölçümler

Renk ölçümleri Spectroquant Pharo 300 model spektrofotometrede, sıcaklık ve pH ölçümleri WTW PH 3210 model pH-metrede yapılmıştır. İletkenlik ölçümü ise WTW Cond 3210 model iletkenlik ölçerle yapılmıştır. Atık banyoların KOİ yükleri ölçümü Spectroquant Pharo 300 model UV-visible spektrofotometre ve WTW CR 2200 model termoreaktörde Merck KOİ ölçüm kitleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. KOİ ölçümleri standart titrimetrik yöntem (Standard Methods 5220 C: Closed Reflux, Titrimetric Method, APHA, 19th edn, American Public Health Association, 1995) göre yapılmıştır.

Sentetik Reactive Black 5'in karakteristik görünür dalga boyu ölçümleri Spectroquant Pharo 300 model spektrofotometrede yapılmış ve  $\lambda_{max}$  değeri 597 nm olarak belirlenmiştir. Bu dalga boyunda spektrofotometrede ölçülen absorpsiyon değerleri, sentetik boya atıksuyunun arıtma öncesinde ve sonrasında görünen rengindeki değişimi göstermektedir.

DeneySEL verilerin ifade edilmesinde kullanılan yüzde giderim verimleri aşağıdaki bağıntı (Denklem 2) yardımı ile hesaplanmıştır;

$$\% \text{ Giderim Verimi} = \frac{A_g - A_{\text{ç}}}{A_g} * 100 \quad (2)$$

$A_g$ : Sentetik boya numunesinin arıtma işlemi öncesi maksimum dalga boyunda ölçülen absorpsiyon değeri (nm)

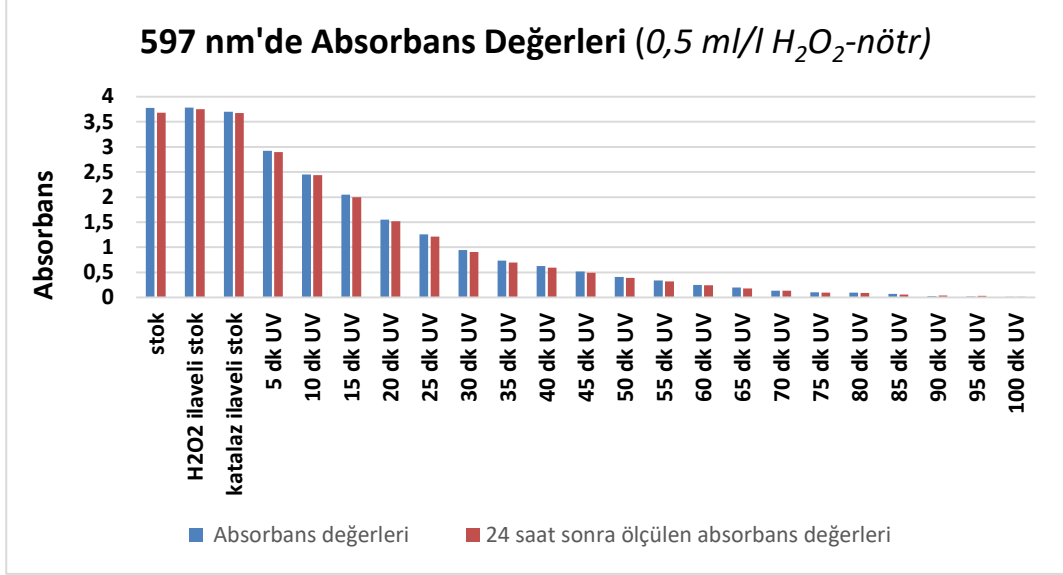
$A_{\text{ç}}$ : Sentetik boya numunesinin arıtma işlemi sonrasında maksimum dalga boyunda ölçülen absorpsiyon değeri (nm)

## 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 3.1. Renk Giderimi

Fotokatalitik yöntem ile ulaşılan absorpsiyon değerleri Şekil 3,5,7'de verilmiştir. Şekil 3'de nötr ortamda, Şekil 5'de asidik ortamda (pH 2) ve Şekil 7'de de alkali ortamda (pH 12) 0,5 ml/l hidrojen peroksit kullanılarak elde edilen absorpsiyon değerleri sunulmuştur. Şekil 4, Şekil 6 ve Şekil 8'de de her üç ortamda belli süreler sonundaki renk giderimleri görülmektedir. Hem Şekil 4,6,8 hem de Şekil 3,5,7'den her üç ortamda da (nötr, asidik ve alkali) fotokatalitik yöntem ile etkin renk giderimi sağlandığı görülmüştür. Ancak daha detaylı incelendiğinde alkali ortamda nihai renk giderim oranının asidik ya da nötr ortamda ulaşılan kadar yüksek olmadığı görülmektedir.(Şekil 7,8) En yüksek renk giderim oranları hesaplandığında 0,5 ml/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda nötr ortamda %99,71, asidik ortamda %99,76, bazik ortamda %94,81 olduğu görülmüştür. Şekil 3,5,7'de gözlenen diğer bir sonuç ise en hızlı renk gideriminin asidik ortamda (pH 2) sağlandığı ve %99 seviyesindeki renk giderimine 55. dakikada ulaşıldığı görülmektedir. Nötr ortamda %99 seviyesindeki renk giderimine ancak 100. dakikada ulaşılabilmektedir. Bu sonuç literatür ile uyumludur. (Gökkuş ve Ciner, 2010, Palas ve diğ. 2017) Literatür çalışmalarında asidik ortamda hidrojen peroksit ile daha hızlı renk giderimi rapor edilmiştir. Asidik ortamda daha hızlı reaksiyonun sebebinin düşük (pH 4 ve altı) pH değerlerinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin H<sub>2</sub>O ve O<sub>2</sub>'ye bozunması, •OH üretiminde azalma meydana

gelmemesidir. (Palas ve diğ. 2017, Sun ve diğ. 2007) Bunun yanısıra, hidrojen peroksit bazik çözelti içerisinde stabil değıldir ve buna bağılı olarak oksidasyon yeteneğı azalmaktadır. (Argun ve Karataş, 2011, Kuo, 1992, Skodiç ve diğ. 2017)



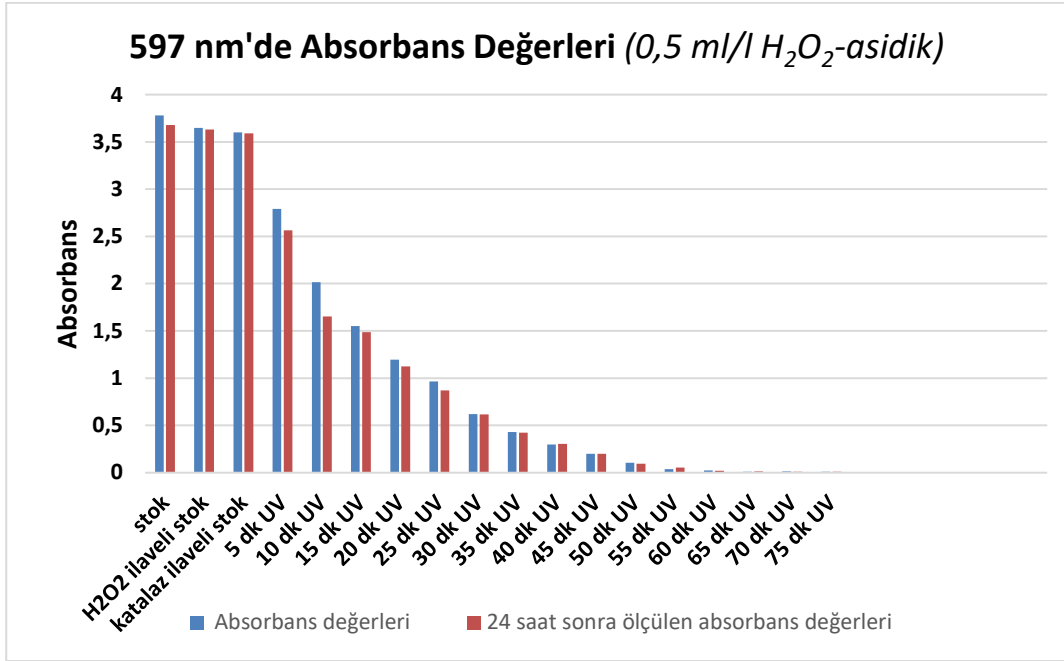
**Şekil 3:**

*Nötr ortamda 0,5 ml/l hidrojen peroksit kullanılarak elde edilen absorbans değerleri*



**Şekil 4:**

*Nötr ortamda 0,5 ml/l hidrojen peroksit kullanılarak elde edilen numunelerdeki renk giderimi (a.stok çözelti,b.5 dk UV,c.10 dk UV,d.15 dk UV e.20 dk UV f.25 dk UV g.30 dk UV h.35 dk UV i.40 dk UV j.45 dk UV k.50 dk UV l.55 dk UV m.60 dk UV n.65 dk UV o.70 dk UV p.75 dk UV r.80 dk UV s.85 dk UV t.90 dk UV v.95 dk UV y.100 dk UV*



**Şekil 5:**

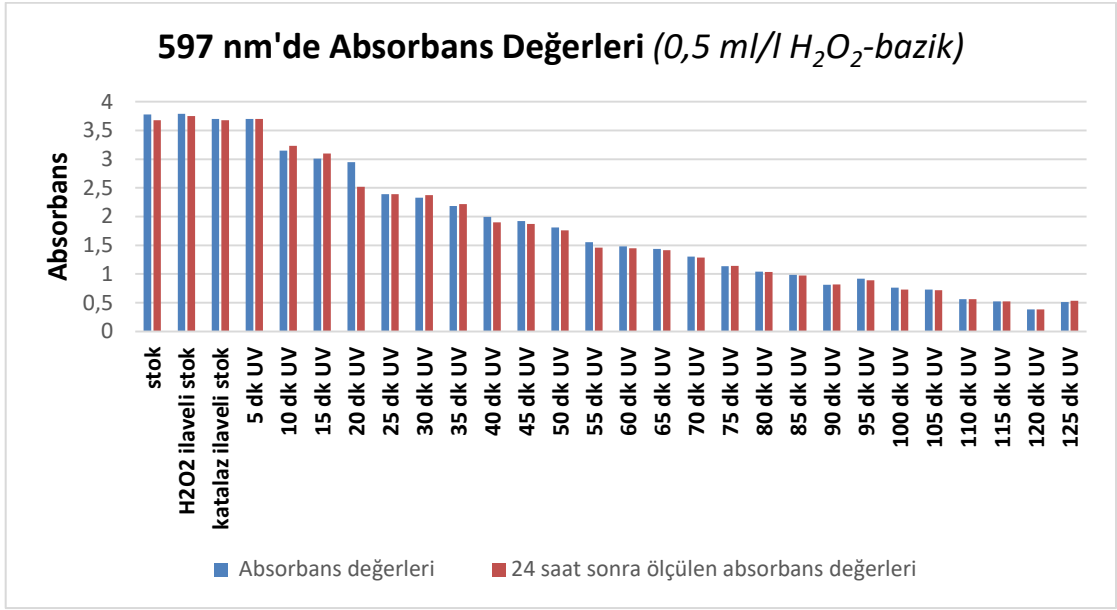
*Asidik ortamda (pH 2) 0,5 ml/l hidrojen peroksit kullanılarak elde edilen absorbans değerleri*



**Şekil :6**

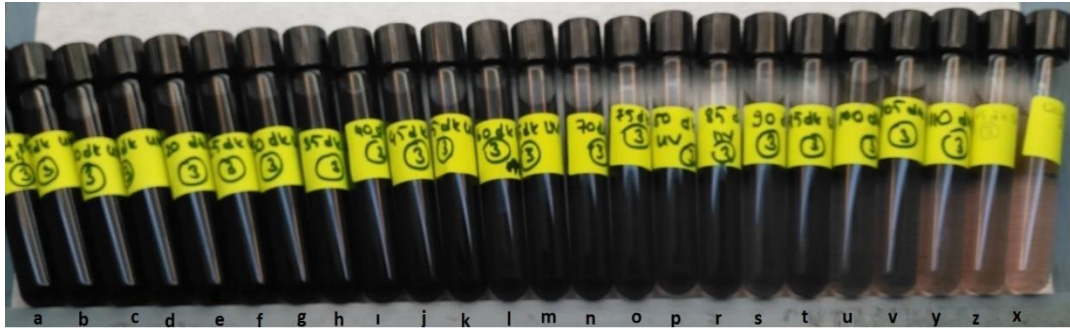
*Asidik ortamda 0,5 ml/l hidrojen peroksit kullanılarak elde edilen numunelerdeki renk giderimi (a.stok çözelti b.stok katalazlı c.5 dk UV,d.10 dk UV e.15 dk UV f.20 dk UV g.25 dk UV h.30 dk UV i.35 dk UV j.40 dk UV k. 45 dk UV l.50 dk UV m.55 dk UV n.60 dk UV o.65 dk UV p.70 dk UV r.75 dk UV)*





**Şekil 7:**

*Bazık ortamda (pH 12) 0,5 ml/l hidrojen peroksit kullanılarak elde edilen absorbans değerleri*

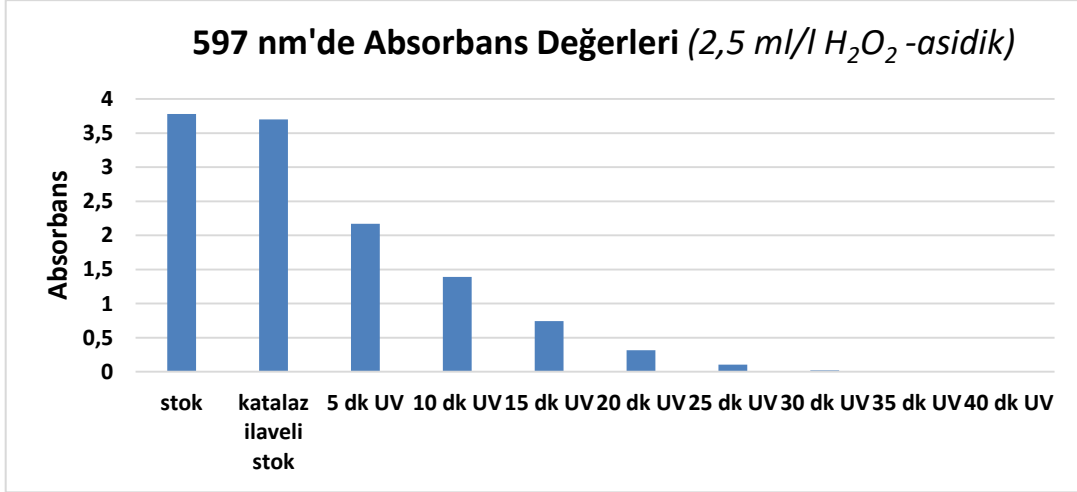


**Şekil 8:**

*Bazık ortamda 0,5 ml/l hidrojen peroksit kullanılarak elde edilen numunelerdeki renk giderimi (a.stok çözelti b.5 dk UV c.10 dk UV,d.15 dk UV e.20 dk UV f.25 dk UV g.30 dk UV h.35 dk UV i.40 dk UV j.45 dk UV k.55 dk UV l.60 dk UV m.65 dk UV n.70 dk UV o.75 dk UV p.80 dk UV r.85 dk UV s.90 dk UV t.95 dk UV u.100 dk UV v.105 dk UV y.110 dk UV z.115 x.110 dk UV*

Şekil 3,5,7'de ayrıca irdelenen bir husus da banyoda kalan peroksitin etkisi olmuştur. Banyoda peroksit kalması durumunda işlem sonrası peroksit renk giderimini sürdürmekte ve numunelerin beklemeleri durumunda ölçülen renk ve KOİ giderimi miktarları arasında fark çıkabilmektedir, bu durum da uygulanan işlem şartlarının efektif ölçümünde bir hata payı oluşturabilmektedir. Bu nedenle fotokatalitik işlem sonrası UV kabininden çıkartılan numunelere katalaz ilavesi yapılmıştır. Katalaz enzimi tekstil proseslerinde ağartmalar sonrasında sıklıkla kullanılan bir enzimdir ve asıl kullanım amacı kalan peroksiti gidererek bunu takip eden boyama prosesine zarar vermesini önlemektir. Katalaz enzimi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'yi indirgeyen veya parçalayan, oksidaz enzimlerinden biridir. Katalaz gibi antioksidan enzimlerle H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, su ve oksijen gibi ürünlere dönüştürülerek etkisizleştirirler. (Koç, 2008, Minibaeva ve Gordon, 2003, Nicholls ve diğ. 2000, Yıldırım, 2010, Vural ve Çelen, 2005, www.mikrobiyoloji.thsk.saglik.gov.tr) Şekil 3,5,7'de numunelerin hem UV kabininden çıkar

çıkamaz hem de 24 saat bekletildikten sonraki absorbands değerleri verilmiştir. Değerler karşılaştırıldığında 24 saat bekleme sonunda absorbandslarda ciddi bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Bu da katalaz kullanımının güvenli şekilde peroksit giderimi sağladığını ve reaksiyonları sonlandırdığını göstermektedir ki bu husus özellikle kontrollü deneysel çalışmalarda önemlidir.



**Şekil 9:**

*Asidik ortamda (pH 2) 2,5 ml/l hidrojen peroksit kullanılarak elde edilen absorbands değerleri*



**Şekil 10:**

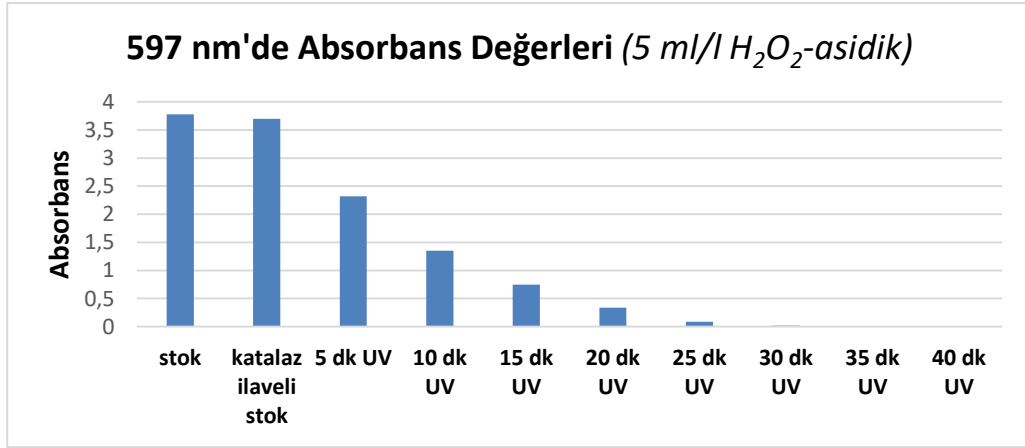
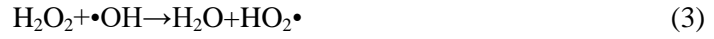
*Asidik ortamda 2,5 ml/l hidrojen peroksit kullanılarak elde edilen numunelerdeki renk giderimi (a.stok çözelti,b.5 dk UV,c.10 dk UV d.15 UV e.20 dk UV f.25 dk UV g.30 dk UV h.35 dk UV i.40 dk UV*

0,5 ml/l peroksit ile yapılan çalışmalarda asidik ortamda (pH 2) en hızlı sonuçlar alındığı görüldükten sonra, bu şartlarda peroksit miktarının değiştirilmesinin etkisi araştırılmış ve sonuçlar Şekil 9 ve Şekil 11'de verilmiştir. Şekil 9'da 2,5 ml/l peroksit, Şekil 11'de ise 5 ml/l peroksit kullanımındaki absorbands değerleri verilmiştir. Şekil 10 ve Şekil 12 de ise her iki çözeltinin renk değişimleri verilmiştir.

Boyarmadde moleküllerinin parçalanmasını sağlayan hidroksil radikalleri H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin bozunması ile oluşur. (Bahrama ve diğ. 2017, Radovic ve diğ., 2014) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin fotoliziyle OH radikallerinin üretimi için UV ışığının ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin bir kombinasyonu gereklidir. Tepkime ortamında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bulunmadığı durumda literatürde de belirtildiği gibi ortamda yeterli miktarda OH üretimi olmadığı için renk giderimi oluşmamaktadır. (Palas ve diğ. 2017, Yang ve diğ. 2015) Şekil 4 ve 5, Şekil 2'de sunulmuş olan 0,5 ml/l peroksit kullanımını gösteren veriler ile

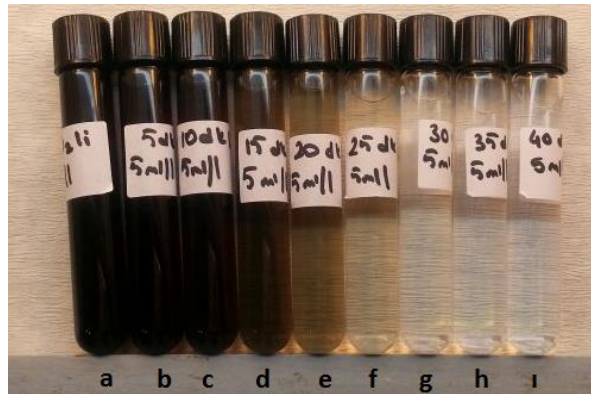


birlikte incelendiğinde peroksit miktarındaki artışın renk giderimini hızlandırdığı görülmektedir. Şekil 4'te sunulan değerlere göre 2,5 ml/l peroksit kullanımında 25 dk'da renk giderimi tama yaklaşmakta %99 renk giderimine 30 dakikada ulaşılmaktadır. Bu süre 0,5 ml/l peroksit kullanımında 75 dakika olarak hesaplanmıştı. Ancak Şekil 5 ve Şekil 4 karşılaştırıldığında peroksit miktarını 2,5 ml/l'den 5 ml/l'ye çıkarmanın renk giderim hızını çok etkilemediği görülmektedir. % 99 renk giderimi için gereken süre 2,5 ml/l peroksit kullanımında da, 5 ml/l peroksit kullanımında da 30 dakika olmuştur. Dolayısıyla peroksit miktarının fazla artışının hem reaksiyonu efektif hızlandırmayacağı hem de peroksit tüketiminin gereksiz artışına neden olacağı sonucuna varılmıştır. Renk giderimindeki artış  $H_2O_2$ 'in ilavesi ile hidroksil radikallerinin artması sayesinde gerçekleşmektedir. Ancak  $H_2O_2$ 'nin yüksek dozlarında renk gideriminde bir azalma meydana gelmektedir. Bunun nedeni ise  $H_2O_2$ 'in hidroksil radikallerine etkisi yani  $H_2O_2$  moleküllerinin  $\bullet OH$  ile tepkimeye girerek su ve daha düşük aktiviteye sahip hidroperoksil radikallerini ( $HO_2\bullet$ ) oluşturmasıyla (Denklemler 3) boya giderimi yüzdelerinde düşüş meydana gelmesidir. (Bahrama ve diğ. 2017, Muruganandham ve Swaminathan, 2004, Panda ve diğ. 2011)



Şekil 11:

Asidik ortamda (pH 2) 5 ml/l hidrojen peroksit kullanılarak elde edilen absorbans değerleri



Şekil 12:

Asidik ortamda 5 ml/l hidrojen peroksit kullanılarak elde edilen numunelerdeki renk giderimi (a.stok çözelti, b.5 dk UV, c.10 dk UV d.15 dk UV e.20 dk UV f.25 dk UV g.30 dk UV h.35 dk UV i.40 dk UV)

Renk gideriminde oluşan parçalanma ürünlerinin genellikle asidik özellik gösterdiği literatürde yer almaktadır (Eren ve diğ. 2007, Mitrovic ve diğ. 2012). Bu hususu incelemek için işlem başı ve sonundaki pH değerleri ölçülmüştür. Ayrıca iletkenlik ve sıcaklık değişimleri de ölçülerek Tablo 1’de sunulmuştur.

**Tablo1.** UV ile etkileşim sonunda pH, Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ ) ve İletkenlik ( $\mu\text{S/cm}$ ) Değişimi

		pH	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	İletkenlik ( $\mu\text{S/cm}$ )
Nötr banyo	Başlangıç	7,6	15,9	631
	Bitiş	7,01	25,1	652
Asidik banyo	Başlangıç	2	16,2	7360
	Bitiş	1,95	25,2	7030
Bazik banyo	Başlangıç	12	16,2	4530
	Bitiş	10,6	26,8	2470

Tablo 1’de de görüldüğü gibi numune çözeltilerin UV ile etkileşiminin sonunda güçlü bazik (pH 12) ortamda 125 dk sonra ve güçlü asidik ortamda (pH 2) 100 dakika sonra bile, pH, sıcaklık ve iletkenlik değerlerinde anlamlı bir değişiklik gözlenmemiştir. Boyarmaddelerin UV etkileşimi sırasında oksalik, asetik, formik, maleik, malonik, fumarik, süksinik, metanoik asit gibi düşük molekül ağırlıklı organik asitler oluşur. ( Mitroviç ve diğ. 2012, Stylidi ve diğ. 2004, He ve diğ. 2008) Fakat güçlü asidik ya da bazik ortamda, zayıf organik asitler, pH’ı çok fazla etkileyecek miktarda oluşmazlar. pH’daki bu durum literatürle de uyumludur. (Khataee ve diğ. 2016, Stylidi ve diğ. 2004) Sıcaklık artışı UV lambalardan kaynaklanmıştır.

### 3.2. KOİ giderimi

KOİ giderimi sonuçları Tablo 2’de verilmiştir. Literatüre göre aynı sürelerde KOİ giderimi genellikle renk gideriminden daha düşük olmaktadır (Eren ve diğ. 2007). Tablo 2 incelendiğinde Aynı süreler için renk giderimi oranları %99 olarak ölçülmesine karşın KOİ giderimi oranlarının nötr ve asidik ortamlarda %38-40’lar seviyesinde olduğu görülmektedir. Sonuçlar fotokatalitik proses ile renk giderimi yanında KOİ yükünde de azalma sağlandığını göstermiştir. En iyi KOİ azalması literatürle de uyumlu olarak asidik ortamda görülmüştür.(Palas ve diğ. 2017) Bazik ortamda ise KOİ değeri % 20,7 ile asidik ve nötr ortamdaki işlemlere göre düşüktür.

**Tablo 2.** KOİ (mg/l) değerleri ve %KOİ giderimleri

Numune	KOİ (mg/l)	%KOİ giderimleri
Stok	465	Referans
Asidik stok	485	Referans
Bazik stok	487	Referans

0,5 ml/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100 dk nötr	282	38,91
0,5 ml/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 75 dk asitli	284	41,44
0,5 ml/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 125 dk bazik	386	20,73

#### 4. SONUÇ

Bu çalışmada CI Reactive Black 5 boyarmaddesi içeren atıksuyun UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile fotokatalitik olarak renksizleştirilmesi incelenmiştir. Renk giderimi oranının ortamın pH'ından etkilendiği asidik ortamda renk gideriminin nötr ve bazik ortama göre çok daha hızlı olduğu görülmüştür. Ayrıca başlangıç peroksit miktarının renk giderim oranını etkilediği ancak 2,5 ml/l ve 5 ml/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları arasında renk giderim hızında hidrojen peroksit miktarındaki artışa degecek bir fark gözlenmemiştir Dolayısıyla fotokatalitik etkileşimde peroksit miktarını çok fazla arttırmanın renk giderim hızına olumlu etki yapmadığı sonucuna varılmıştır.

Uygulanan deneysel koşullar altında asidik çözeltilerde %41,44 nötrde ise % 38,91 KOİ giderim oranına ulaşılmıştır.

Sonuç olarak, UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotokatalitik prosesinin, CI Reactive Black 5 boyarmaddesini suda renksizleştirmek için verimli bir şekilde kullanılabilir olduğu görülmüştür.

#### Teşekkür

Bu çalışma KUAP (OGMYO)-2015/52 numaralı proje ile Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Birimi tarafından desteklenmiştir.

#### KAYNAKLAR

1. Alebouyeh, A., Alebouyeh, H. and Moussa, Y. (2003) Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolourisation of dyes: Acid Orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange , *Dyes and Pigments*, 57, 67-75.doi:10.1016/S0143-7208(03)00010-X
2. Anış, P. ve Eren, H.A. (1998) Boyahane Atıksularından Rengin Uzaklaştırılmasında Uygun Teknolojilerin Gözden Geçirilmesi, *Tekstil Terbiye & Teknik*, 3(31), 74-79.
3. Argun, M.E. ve Karatas, M. (2011) Application of Fenton process for decolorization of reactive black 5 from synthetic wastewater: *Kinetics and thermodynamics*. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30(4), 540-548.doi:10.1002/ep
4. Babuponnusami, A. and Muthukumar, K. (2014) A Review on Fenton and Improvements to the Fenton Process for Wastewater Treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572.doi:10.1016/j.jece.2013.10.011
5. Bahrama, M., Salamia, S., Moghtadera, M., Moghadama, P.N., Fareghia, A.R., Rasoulib, M. and Salimpourb S. (2017) Photocatalytic Degradation of Anionic Azo Dyes Acid Orange 7 and Acid Red 88 in Aqueous Solutions Using TiO<sub>2</sub>-containing Hydrogel, *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 4(1), 53-63.doi:10.22036/abcr.2017.41098
6. Costa, F.A., Reis, E.M., D, Azevedo, J.C. and Nozaki, J. (2004) Bleaching and photodegradation of textile dyes by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and solar or ultraviolet radiation, *Solar Energy*, 77, 29-35.
7. Daneshvar, N., Rabbani, M., Modirshahla, N. And Behnajady, M.A. (2005) Photooxidative degradation of Acid Red 27 in tubular continuous-flow photoreactor: influence of operational parameters and mineralization products, *Journal of Hazardous Material B* 118, 155-160.

8. Eren, H.A, Kurcan, P., Anış, P., (2007) Boyamada Kullanılan Yardımcı Kimyasal Maddelerin Reaktif Boyama Atıksularının Ozonlanmasına Etkileri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 12 (2), 53-60.
9. Gogate, P. R. and Pandit, A. B., (2004) A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research*, 8, 501-551.doi:10.1016/S1093-0191(03)00032-7
10. Gökkuş, Ö.ve Çiner, F, (2010) Dispers Sarı 119 Ve Dispers Kırmızı 167 İçeren Atıksuların Fenton Oksidasyon Prosesi İle Renk Ve Koi Giderimlerinin İncelenmesi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 25(1), 49-55.
11. Gönder, Z.B. ve Barlas, H, (2005) *Fenton Prosesi İle Renkli Atıksulardan Renk ve KOİ Giderimi*, II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, İstanbul, 562-567.
12. Gül, Ş., ve Yıldırım, Ö. (2009) Degradation of Reactive Red 194 and Reactive Yellow 145 Azo Dyes by O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C Processes, *Chemical Engineering Journal*, 155(3), 684-690. doi:10.1016/j.cej.2009.08.029
13. Gürtekin, E. ve Şekerdağ, N. (2008) Color removal from textile wastewater with fenton process, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 26(3), 216-226.
14. Gülümser, T., Akça, C. ve Bahtiyari, M.İ., (2009) Yün Terbiyesinde Ozonla İşlemin Beyazlık Derecesine Etkisinin Araştırılması, *Tekstil Ve Konfeksiyon*, 1, 52-55.
15. He, Z., Lin, L., Song, S, Xia, M., Xu, L., Ying, H. and Chen J. (2008) Mineralization of C.I. Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: performance optimization and degradation mechanism, *Sep. Purif. Technol.*, 62(2), 376–381.doi:10.1016/j.seppur.2008.02.005
16. Jeric, T., Bisselink, R.J.M., Van, T.W. and Le Marechal, A. M. (2013) Decolorization and Mineralization of Reactive Dyes by the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV Process with Electrochemically Produced H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Acta Chimica Slovenica*, 60 (3), 666–72.
17. Karaboyacı, M. ve Uğur, Ş.S. (2010) Akrilik Liflerinin Ağartılması için Alternatif Yöntem Araştırması, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4(3), 1-8.
18. Katalaz Testi, (2018). Ulusal Mikrobiyoloji Standartları (UMS), TC Sağlık Bakanlığı, Hazırlayan Birim Klinik Bakteriyoloji Tanı Standartları Çalışma Grubu. Erişim Adresi:<http://www.mikrobiyoloji.thsk.saglik.gov.tr/Dosya/tani-rehberi/test-prosedurleri/UMS-B-TP-10> (Erişim Tarihi: 02.01.2018)
19. Khataee, A., Aleboyeh, H., Sheydaei, M. and Alebouyeh A. (2016) Comprehensive monitoring of the performance of homogenous and heterogeneous UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>2+</sup> processes in mineralization of Acid Red 73, *Research Chemistry Intermed*, 42, 571-580.doi: 10.1007/s11164-015-2042-1
20. Kılıç, M. Y. ve Kestioğlu, K. (2008) Endüstriyel Atıksuların Arıtımında İleri Oksidasyon Prosesleri, *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 13(1), 67-80.
21. Koç, E. ve Üstün, A. S., (2008) Patojenlere Karşı Bitkilerde Savunma Ve Antioksidanlar, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 24 (1-2) 82-100.
22. Kuo, W.G. (1992) Decolorizing dye Wastewater with Fenton Reagent, *Water Research*, 26(7), 881-886.doi:10.1016/0043-1354(92)90192-7
23. Minibaeva, F.V. and Gordon L.Kh., (2003) Superoxide Production and the Activity of Extracellular Peroxidase in Plant Tissues under Stress Conditions *Russian Journal of Plant Physiology*, 50(3), 459-464.doi: 10.1023/A:1023842808624

24. Mitrovic, M., Radovic, D.B., Tatjanaandelkovic, M.P., and Aleksandar, B. (2012) Decolorization of textile azo dye Reactive Orange 16 with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, *Serbian Chemical Society*, 77(4), 465-481. doi:10.2298/JSC110216187M
25. Muruganandham, M. and Swaminathan, M. (2004) Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and Photo-Fenton Oxidation Technology, *Dyes and Pigments*, 63(3), 315-321. doi:10.1016/j.dyepig.2004.03.004
26. Nicholls, P., Fita, I. and Loewen, P.C. (2000) Enzymology and Structure of Catalases, *Advances in Inorganic Chemistry*, 51, 51-106. doi: 10.1016/S0898-8838(00)51001-0
27. Palas, B., Ersöz, G. ve Atalay, S. (2017) Çevre dostu atıksu arıtımı yöntemleri ile mikrokirletici giderimi kinetiğinin incelenmesi: LaFeO<sub>3</sub> perovskit tipi katalizör varlığında metilen mavisinin Fenton benzeri oksidasyon, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 32(4), 1181-1191. doi:10.17341/gazimmfd.369536
28. Panda, N., Sahoo, H. and Mohapatra, S. (2011) Decolourization of Methyl Orange using Fenton-like mesoporous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> composite, *Journal of Hazardous. Material*, 185, 359-365. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.09.042
29. Radovic, M.D., Mitrovic J.Z., Bojic, D.V., Antonijevic, M.D., Kostic, M.M., Baosic, R.M. and Bojic, A.L., (2014) Effects of system parameters and inorganic salts on the photodecolourisation of textile dye Reactive Blue 19 by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, *Water South African*, 40(3), 571-578. doi:10.4314/wsa.v40i3.21
30. Reactive Black 5 kimyasal formülü, (2018). Erişim Adresi: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product> (Erişim Tarihi: 29.12.2017)
31. Skodic, L., Vajnhadl, S., Volmajer, J., Zeljko, J., Vončina, B. and Lobnik, A. (2017) Comparative Study of Reactive Dyes Oxidation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/Fe and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/Fe Processes, *Ozone: Science & Engineering*, 39(1), 14-23. doi:10.1080/01919512.2016.1229173
32. Solmaz, S.K.A., Birgül, A., Üstün, G.E., and Yonar, T. (2006) Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes, *Coloration Technology*, 122, 102-109. doi: 10.1111/j.1478-4408.2006.00016.x
33. Styliidi, M., Kondarides, D.I. and. Verykios, X.E. (2004) Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 47(3), 189-201. doi:10.1016/j.apcatb.2003.09.014
34. 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, 647-652. doi:10.1016/j.dyepig.2006.04.006
35. 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. Material*, 161(2-3), 1052-1057. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.080
36. Vandevivere, P.C., Bianchi, R., Verstrete, W. (1998) Treatment and reuse of wastewater from the textile wet processing industry: Review of emerging technologies, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 289-302. doi: 10.1002/(SICI)1097-4660(199808)72
37. Vural, T. ve Çelen, E. (2005) *Sıvı Dezenfektan Olarak Hidrojen Peroksit, Perasetik Asit ve Türevi Alet Dezenfektanlarının Kullanım İlkeleri. Kombinasyonlarının Kıyaslanması*, Ulusal Sterilizasyon Dezenfeksiyon Kongresi, Antalya, 200-206.

38. Yang, B., Tian, Z., Zhang, L., Guo, Y. and Yan S. (2015) Enhanced heterogeneous Fenton degradation of Methylene Blue by nanoscale zero valent iron (nZVI) assembled on magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide, *Journal. Water. Process. Eng.*, 5, 101-111. doi:/10.1016/j.apcatb.2017.01.075
39. Yıldırım, E. (2010). Tuzlu Topraklarda Katalaz Enziminin Aktivitesi ve Kinetiği, *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
40. Zollinger, H (2003) *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Wiley, Germany.