



SIFIR DEĞERLİKLİ DEMİR KULLANILARAK FENTON BENZERİ OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE AZO BOYAR MADDE GİDERİMİ

(AZODYESTUFFREMOVAL USING ZERO-VALENT IRON WITH FENTON-LIKE OXIDATION METHOD)

Neşe ERTUGAY¹, Filiz Nuran ACAR²

ÖZET/ABSTRACT

Bu çalışmada Methylene Blue (MB) boyar maddesinin Fenton-benzeri oksidasyon işlemi ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Arıtma verimi renk ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) parametreleri ile değerlendirilmiştir. Bu işlem için optimum şartların belirlenmesinde Fe^0 ve H_2O_2 konsantrasyonu, pH ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu dikkate alınmıştır. Buna göre 20 dakikalık bir reaksiyon sonunda optimum değerler ; $Fe^0=0.1 \text{ gL}^{-1}$, $H_2O_2=75 \text{ mgL}^{-1}$ ve $pH=3.0$ olarak bulunmuştur. Bu değerler için 100 mgL^{-1} MB konsantrasyonunda % 99.0 renk ve % 84.6 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Boyar madde konsantrasyonunun artması hem renk hem de KOİ giderme verimi düşürmüştür.

In this study, the removable of Methylene Blue (MB) was investigated by Fenton-like oxidation process. The removal yield was evaluated associated with color and chemical oxygen demand (COD). Fe^0 , H_2O_2 and initial dyestuff concentrations and pH were considered in determination of optimum conditions for the process. At the end of reaction for 20 minutes the optimum values were found as $Fe^0=0.1 \text{ gL}^{-1}$, $H_2O_2 =75 \text{ mgL}^{-1}$ and $pH=3.0$. The color of 99.0% and COD of 84.6% removal were obtained at the MB concentration of 100 mg L^{-1} for these values. Increasing of dyestuff concentration reduced both color and COD removal.

ANAHTAR KELİMELER/KEYWORDS

Fenton-benzeri oksidasyon; Boya; KOİ giderimi
Fenton-like oxidation, Dye, COD removal

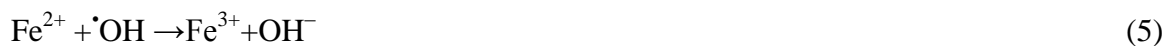
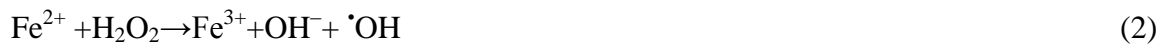
¹ Atatürk Ün., Çevre Sorunları Araştırma Merkezi, ERZURUM, e-posta: nertugay@atauni.edu.tr
² Atatürk Ün., Mühendislik Fak., Çevre Müh. Böl., ERZURUM, e-posta: facar@atauni.edu.tr

1. GİRİŞ

Renkli atıksular başlıca tekstil, deri ve gıda endüstrilerinden kaynaklanmaktadır. Tekstil endüstrisi renkli atıksu oluşturan sektörlerin başında gelmektedir. Özellikle boya ve terbiye adımlarında yüksek miktarlarda su tüketilmekte ve buna bağlı olarak fazla miktarlarda atıksu oluşturulmaktadır (Gönder ve Barlas, 2005). Dünyada üretilen sentetik tekstil boyalarının yaklaşık yarısı yapılarında chromophore (-N=N-) bulunduran azo bileşikleridir. Azo boyaları toksik ve biyolojik olarak geri dönüştürülemez ayrıca yüksek KOI ve kuvvetli renk veren özelliklerinden dolayı çevreye zararlıdır. Renkli atıksular alıcı su ortamlarında estetik kirliliğin ötesinde ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentezi engellemektedir. Bunların yanısıra boyar maddelerin parçalanmaya karşı dirençli olmalarından dolayı alıcı ortamların ekolojik dengesi bozulmaktadır. Renkli atıksuların arıtımında, geleneksel arıtım metodlarına alternatif olarak son yıllarda seçici olmayan ve çabuk bir şekilde su ortamındaki organik kirliliği okside eden hidroksil radikalleri ($\cdot\text{OH}$) gibi reaktif türlerin üretimi üzerine dayanmakta olan 'İleri Arıtım İşlemleri' geliştirilmiştir (Gül ve Yıldırım, 2009).

İleri Oksidasyon İşlemleri (İÖİ), toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri hiçbir ayırım yapmadan zararsız son ürünlere dönüştürebilmektedir. Seçici olmayan ve hızlı bir şekilde su ortamındaki organik kirliliği okside eden $\cdot\text{OH}$ gibi reaktif türlerinin oluşumuna dayanan İÖİ; UV; UV/ H_2O_2 ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton işlemi), Fenton-benzeri ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$), UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Foto-Fenton işlemi) gibi değişik modifikasyonlarda uygulanabilmektedir (Gül ve Yıldırım, 2009).

Son zamanlarda, metalik demir olan Fe^0 sıfır değerlikli demir (SDD) ile de azo boyalarının parçalanması üzerine olan ilgi gittikçe artmaktadır. Boya giderimi için SDD'nin faydaları: düşük toksisite, düşük maliyet, işlem kolaylığı ve atık suda düşük demir konsantrasyonudur. Asidik şartlarda, SDD nin yüzeyi aşınır ve Fe^{2+} iyonları üretir (Eşitlik 1). Daha sonra $\cdot\text{OH}$ radikali üretmek için H_2O_2 ile reaksiyona girer (Eşitlik 2). Bu da Fenton reaksiyonlarını oluşturur. SDD yüzeyi daha sonra Fe^{3+} iyonlarını Fe^{2+} iyonlarına indirgeyebilir. Bu işlem ileri Fenton işlemi (İFİ) olarak tanımlanır. İFİ, geleneksel Fenton işlemine göre birkaç avantaja sahiptir. Birincisi, demir tuzlarının yerine SDD'nin uygulanması zıt anyonlu sulu sistemlerin gereksiz yüklenmesini önlemektedir. İkincisi, İFİ ile muamele edilmiş atık sulardaki ferrous ve ferric iyonlarının konsantrasyonu, demir tuzlarından yararlanan klasik Fenton işlemiyle karşılaştırıldığında önemli derecede düşüktür. Üçüncüsü, 2 nolu eşitlik sayesinde Fe^{3+} 'ün daha hızlı geri dönüşümü söz konusudur (Fu vd., 2010). Bundan başka, SDD aynı zamanda asidik şartlarda oda sıcaklığında ve basıncında hemen hemen tam olarak amonyağa dönüşen nitrat gibi maddeleri indirgeyebilmektedir (Shu vd., 2009). Bu yüzden, demir metalinin potansiyel olarak 3 elektronla reaksiyona katılmasından dolayı Fenton işleminde Fe^{2+} yerine Fe^0 in kullanıldığı birçok araştırma vardır (Costa vd., 2008).

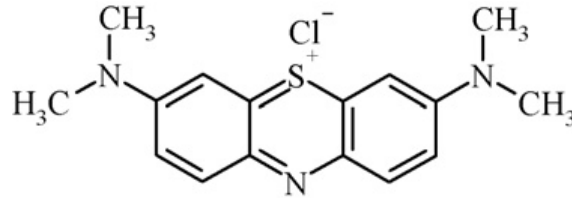


Bu çalışma azo grubu bir boyar madde olan Methylene Blue'nun Fenton-benzeri Oksidasyon yöntemi ile sulu ortamdan giderilebilirliği araştırılmıştır. SDD kullanılan ve kesikli olarak yürütülen çalışmada arıtma verimi renk ve KOİ parametrelerinin takibiyle değerlendirilmiştir.

2.MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Materyal ve Kimyasal Maddeler

E.Merck, Darmstadt markalı, biyolojik parçalanmaya dirençli MB ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 2H_2O$) azo boyar maddesi ticari olarak temin edilmiştir. MB, sentetik bazik boya grubundan katyonik bir azo boyasıdır. Pamuk, ipek gibi ürünlerin baskı ve boyama işlerinde, antiseptik özelliğinden dolayı da tıbbi boyamada yaygın olarak kullanılır (Dutta vd., 2001). Boyar maddenin kimyasal yapısı Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. MB boyar maddesinin moleküler yapısı (Panizza vd., 2001)

H_2O_2 (Hidrojen peroksit) stok çözeltisi, yoğunluğu 1.11 gcm^{-3} , % 30'luk Riedel-de Haën markasından 0.2 M (6800 mgL^{-1}) olarak saf su ile hazırlanmıştır. $10 \text{ }\mu\text{m}$ partikül boyutundaki Fe^0 (Merck) ve istenilen pH aralığını elde etmek için % 10'luk H_2SO_4 ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

2.2. Deneysel Çalışma ve Analiz Yöntemi

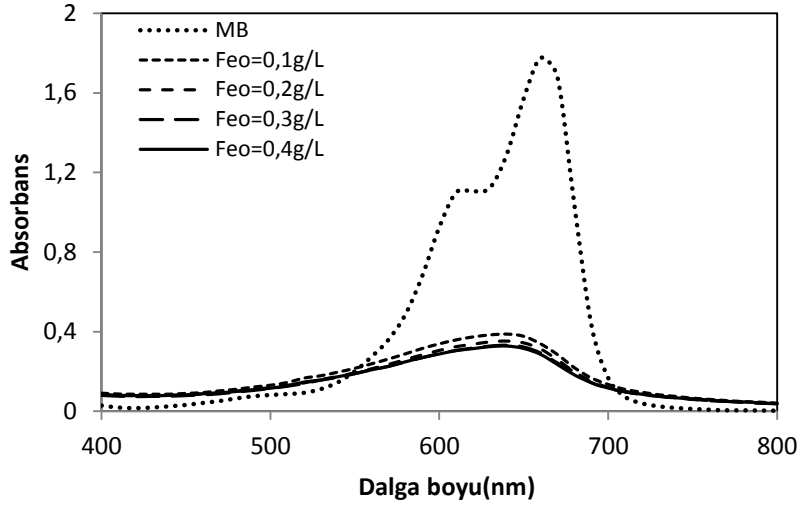
İFİ işleminde, istenilen konsantrasyonda hazırlanan boyar maddenin ilk önce pH değeri ayarlanmıştır. Daha sonra sırasıyla Fe^0 ve H_2O_2 ilave edilerek 3 dakika 150 rpm, 17 dakika 30 rpm çalkalama hızı ve süresinde tutulduktan sonra 2 saat bekletme işleminin ardından $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ membran filtreden geçirerek renk ve KOİ ölçümleri yapılmıştır. Renk ölçümleri MB boyar maddesi için yapılan spektrum analizi sonucunda belirlenen 664 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak okunmuştur (Dutta vd., 2001; Ferreira-Leitao vd., 2007). KOİ analizleri $148 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de Merck Spectroquant TR320'de Standart Metotlara göre 600 nm 'de spektrofotometrik olarak yapılmıştır. Ayrıca numunelerde H_2O_2 analizi I_3^- metodu ile yapılarak KOİ'ye girişim yapan miktar belirlenerek, bulunan KOİ değerinden çıkarılmıştır (Kang vd., 2009).

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Fenton Oksidasyonu ile MB'nun Giderimine Fe^0 Konsantrasyonun Etkisi

Demir, $\cdot OH$ üretmek için H_2O_2 'yi katalitik olarak parçalayan Fenton-benzeri reaksiyonlardaki ana parametrelerden biridir. Optimum SDD konsantrasyon değerini belirlemek için 250 mL çalışma hacminde, sabit H_2O_2 miktarı ile $0,1-0,2-0,3-0,4 \text{ gL}^{-1}$ gibi farklı SDD dozları eklenmiştir. Şekil 2'deki absorbans azalmasından da görüldüğü gibi, $0,1 \text{ mgL}^{-1}$ lik demir seviyesinde renk giderimi dikkate değer bir şekilde artmıştır. Bu değer

üstündeki dozlarda ise neredeyse bir artış gözlenmemiştir. Bundan dolayı optimum demir dozu $0,1 \text{ gL}^{-1}$ seçilmiştir. Bunun sebebi, belli miktarlardaki SDD, H_2O_2 üretimini artırmasına rağmen, fazlası H_2O_2 'nin ayrışmasını ve Fenton-benzeri reaksiyonlardan üretilen oksidantların tüketilmesini hızlandırabilir (Zhou vd., 2009).



Şekil 2. MB'nin Fenton-benzeri oksidasyonunda Fe^0 konsantrasyonunun absorbands azalmasına etkisi ($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=3$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$)

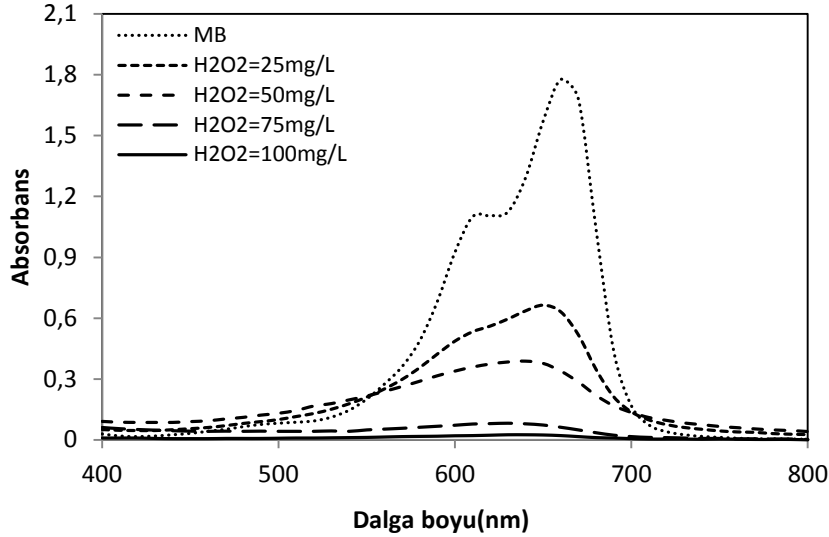
Fenton-benzeri reaksiyonlardaki bir diğer önemli parametre ise $\cdot\text{OH}$ kaynağı olarak kullanılan H_2O_2 'dir ve yüksek H_2O_2 konsantrasyonlarında daha fazla $\cdot\text{OH}$ oluşmaktadır. Bu aslında tam da böyle değildir. Fenton oksidasyon işleminde H_2O_2 'nin kritik bir konsantrasyonu vardır. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ optimum molar oranını belirlemek önemlidir. Literatüre göre, Fenton oksidasyon işlemiyle çeşitli atık suların muamele edilmesinde bu oran ile ilgili olarak herhangi bir görüş birliği yoktur. Farklı optimum $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ molar oranı 1:1'den 400:1 aralığını kapsayan sulu çözeltide farklı kirliliklerin giderilmesi için önerilmektedir (Sun vd., 2009). Bu çalışmada, MB'nin renginin giderilmesi için uygun $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ molar oranı yaklaşık olarak 75:1 olarak belirlenmiştir (Çizelge 1).

Çizelge 1. MB'nin farklı şartlardaki giderim verimleri

No	SDD(gL^{-1})	H_2O_2 (mgL^{-1})	pH	% Verim
1	0,1	50	3	85,0
2	0,2	50	3	86,2
3	0,3	50	3	87,3
4	0,4	50	3	87,3
5	0,1	25	3	70,2
6	0,1	75	3	99,0
7	0,1	100	3	100
8	0,1	75	2	99,3
9	0,1	75	4	36,4
10	0,1	75	5	25,2
11	0,1	75	6	15,2

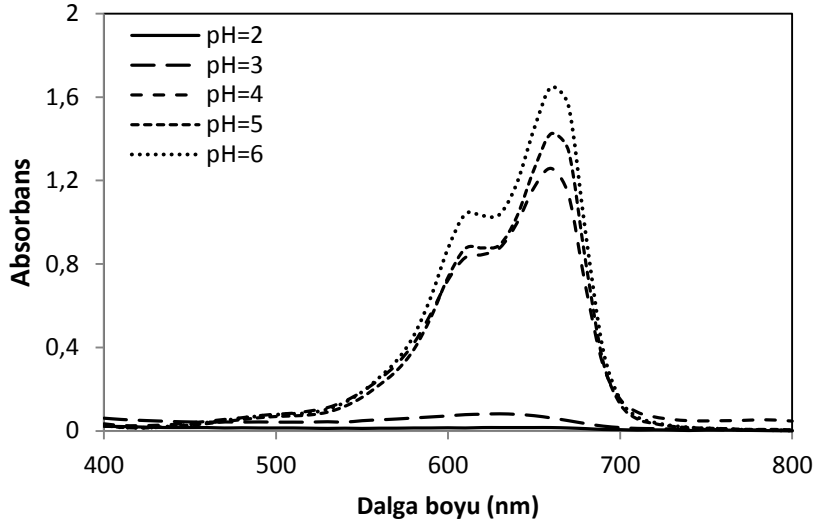
Çizelge 1'de görüldüğü gibi 100 mg L^{-1} MB konsantrasyonunda H_2O_2 miktarı arttıkça renk giderim verimi artmıştır. 75 mgL^{-1} H_2O_2 miktarında % 99 gibi yeterli bir verim elde

edildiğinden dolayı optimum H_2O_2 değeri 75 mgL^{-1} olarak seçilmiştir. H_2O_2 'nin renk giderimi üzerindeki etkisi incelenmiş ve $25\text{-}100 \text{ mg L}^{-1}$ arasında değişen miktarlarda H_2O_2 dozları kullanılmıştır. Sonuç olarak dikkate değer bir absorbans azalması gözlenmiştir (Şekil 3). SDD asidik şartlarda kolay bir şekilde çözünmez ve bu yüzden Fe^{2+} iyonları üretir ve üretilen Fe^{2+} iyonları $\cdot OH$ oluşturmak üzere H_2O_2 ile reaksiyona girer ve üretilen $\cdot OH$ radikalleri H_2O_2 konsantrasyonuna bağlıdır. Sonuç olarak absorbans değerleri H_2O_2 konsantrasyonunun artmasıyla azalmıştır.



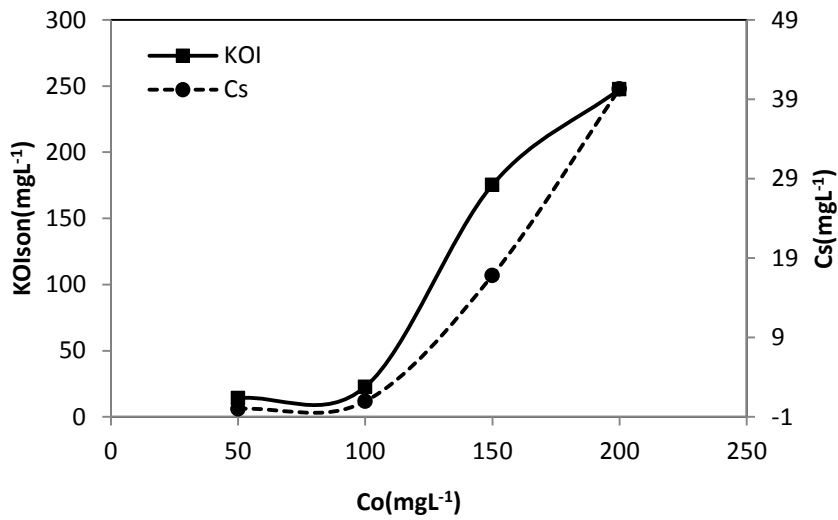
Şekil 3. MB'nin Fenton-benzeri oksidasyonunda H_2O_2 konsantrasyonunun absorbans azalmasına etkisi ($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $Fe^0=0,1 \text{ gL}^{-1}$, $pH=3$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$)

pH, İFİ'de renk giderimini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. MB'nin renk giderimi üzerine pH değerinin etkisini araştırmak için pH 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 ve 6.0 olmak üzere beş farklı başlangıç pH değeri araştırılmıştır. Şekil 4'den de görüldüğü gibi renk giderimi pH değişimi ile dikkate değer bir şekilde etkilenmiştir. Düşük pH'larda daha fazla absorbans azalması gözlenmiş, $pH>3.0$ değerlerinde absorbans değerleri artmıştır. Çizelge 1'e bakıldığında ise pH 2.0 ve 3.0, pH 4.0, 5.0 ve 6.0 ile karşılaştırıldığında renk giderim verimi çok yüksektir. pH 3.0 ve 4.0'te verim %99 iken pH 6.0'da %15.2'dir. Bunun sebebi SDD asidik şartlarda kolay bir şekilde çözünmez ve bu yüzden Fe^{2+} iyonları üretir ve üretilen Fe^{2+} iyonları $\cdot OH$ oluşturmak üzere H_2O_2 ile reaksiyona girer. pH değerinin artması ile ise OH iyonlarının varlığında SDD'den kaynaklanan Fe^{2+} iyonları SDD'nin yüzeyinde FeOH çökeltileri oluşturabilir. Böylece reaktif bölgeler işgal edilmekte ve bu yüzden reaksiyon engellenmektedir (Fu vd., 2010). Optimum pH değeri ise pH 2.0 daha asidik olduğundan dolayı pH 3.0 olarak seçilmiştir.



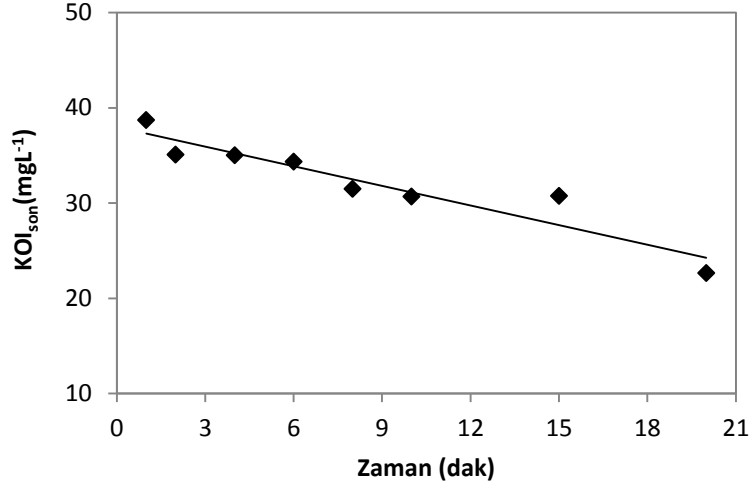
Şekil 4. MB'nin Fenton-benzeri oksidasyonunda pH'nın absorbans azalmasına etkisi ($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{Fe}^0=0,1 \text{ gL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=75 \text{ mgL}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$)

Boyaların başlangıç konsantrasyonları pratik uygulamalarda önemli bir parametredir. MB'nun başlangıç konsantrasyonunun İFİ ile renk ve KOI giderimine etkisi Şekil 5'te verilmiştir. Başlangıç konsantrasyonları 50, 100, 150 ve 200 mgL^{-1} olarak alınmıştır. Konsantrasyon arttıkça hem renk hem de KOI giderim yüzdesi azalmıştır. Renk giderimi ne kadar çoksa KOI giderimi de ona paralel olarak artmıştır. 100 ve 200 mgL^{-1} MB için sırası ile % 99.0 ve % 79.8 renk, % 84.6 ve % 16.2 KOI giderim verimleri elde edilmiştir. Bunun sebebi yeterli sayıda $\cdot\text{OH}$ olmayışındandır. Yani MB'nun başlangıç konsantrasyonu arttığı zaman buna paralel olarak $\cdot\text{OH}$ konsantrasyonu artmaz. 200 mgL^{-1} 'de üretilen $\cdot\text{OH}$ tükenmiş, 100 mgL^{-1} 'de üretilen $\cdot\text{OH}$ ise tükenmemiştir. Bununla birlikte konsantrasyon ne kadar yüksekse o kadar çok renk giderimi elde edilmiştir. 100 mgL^{-1} 'de giderilen boya miktarı 99 mgL^{-1} iken 200 mgL^{-1} 'de 159,6 mgL^{-1} 'dir. Bu $\cdot\text{OH}$ ve boya arasındaki etkileşimin artmasından kaynaklanmaktadır (Fu vd., 2010).



Şekil 5. MB'nin Fenton-benzeri oksidasyonunda boya konsantrasyonunun renk ve KOI giderimine etkisi ($\text{Fe}^0=0,1 \text{ gL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=75 \text{ mgL}^{-1}$ pH=3.0, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$)

MB'nin İFİ ile zamana bağlı olarak optimum şartlarda KOI giderim etkisi Şekil 6'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi ilk dakikada giderimin büyük bir kısmı tamamlanmış ve zamana bağlı olarak KOI değeri azalmıştır. İlk dakikada % 73,8 giderim verimi elde edilirken 20. dakikanın sonunda bu değer % 84,6 olmuştur.



Şekil 6. MB'nin Fenton-benzeri oksidasyonunda farklı zamanlarda KOI giderimi ($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, $KOI_0=147,8 \text{ mg L}^{-1}$, $Fe^0=0,1 \text{ g L}^{-1}$, $H_2O_2=75 \text{ mg L}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20\text{dak.}$)

Fenton-benzeri işlemde kullanılan SSD membran filtrasyonu, manyetik kuvvetler, sedimentasyon vb. işlemlerle su ortamından kolaylıkla geri kazanılabilir. Geri kazanılan SSD aynı işlemde tekrar kullanılabilir. Weng ve diğerleri, SSD kullanarak sulu ortamdan Direct Blue 15 boyar maddesini Fenton/ultrasonik işlemle giderdikleri çalışmalarında SSD'yi geri kazanarak sistemlerinde iki kez daha kullanmışlardır. İkinci ve üçüncü kullanımda reaksiyon hızlarında sırasıyla bir öncekine göre azalma gözlemlemişlerdir. Demirin tekrar kullanımında, 30 dakikalık reaksiyon süresi sonucunda ilk çalışmadaki renk giderme verimine ulaşılmamış olsa da kayda değer sonuçlar elde edilmiştir (Weng vd., 2013).

SDD kullanılan Fenton-benzeri işlemde demir partiküllerinin yüzeyi reaksiyonun asidik şartlarda yürütülmesi ile aşınmaktadır. Eşitlik 1-5'e göre Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları üretildiği için SDD miktarında azalmalar meydana gelebilmektedir. Bu durum da sonuçlar üzerinde az da olsa negatif bir etki oluşturabilir. Bu nedenle tekrar kullanımda daha etkin sonuçlar alabilmek SDD dozajının tekrar değerlendirilmesi gerekebilir. Oysa iki değerlikli demir kullanılan Fenton işleminde oluşan çamurun geri kazanımı SDD kadar kolay değildir. İki ve üç değerlikli demirin işleme girdiği reaksiyonlarda oluşan çamurdan demirin geri kazanımı teorik olarak mümkün olmakla birlikte ekonomik kabul edilmemektedir (Filibeli, 2005). Bu nedenle SDD kullanılan Fenton-benzeri işlem, klasik Fenton işlemine göre ekonomik açıdan daha üstün kabul edilebilir.

3.2. Maliyet Analizi

Boyar madde, pestisit gibi alıcı ortamlarda önemli problemlere neden olan organik kimyasalların SDD-Fenton-benzeri işlemlerde giderilmesi üzerine yapılan önceki araştırmalarda, SDD'nın ekonomik bir materyal olduğu belirtilmektedir (Grcic vd., 2012; Cao vd., 2013; Martins vd., 2013). Bu çalışmada ekonomik değerlendirme 20 dakikalık reaksiyon süresi ve $pH=3.0$ için optimum SDD ve H_2O_2 konsantrasyonları dikkate alınarak yapılmıştır.

Optimum dozlarda 100 mgL^{-1} MB boyar madde konsantrasyonunda yürütülen çalışma sonucunda % 99 renk ve % 84,6 KOİ giderimi elde edilmiştir. Fenton-benzeri reaksiyonun iki bileşeni SDD ve H_2O_2 maliyeti ile birlikte manyetik karıştırıcının tükettiği enerjiye (630 Watt) göre maliyet hesabı yapılmıştır. SDD ve H_2O_2 'nin birim fiyatları literatürdeki verilere göre belirlenmiştir (Weng vd., 2013). Elektrik birim fiyatlarında ülkemizdeki en son sanayi endeksi dikkate alınmıştır. Enerji birim fiyatları literatürdeki değerlerle örtüşmektedir. Maliyet analizi sonuçları her bir parametre için ayrı ayrı ve toplam maliyet şeklinde USD/m^3 olarak Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Maliyet analizi sonuçları

SDD Maliyeti USD/m^3	H_2O_2 Maliyeti USD/m^3	Elektrik Enerjisi Maliyeti USD/m^3	Toplam Maliyet USD/m^3
0,50	0,68	18,90	20,08

Elektrik birim fiyatı: 0,09 USD/Kwh
SDD birim fiyatı : 500 USD/ton
 H_2O_2 : 1 USD/kg

Maliyet manyetik karıştırıcının yüksek güce (630 Watt) sahip olması nedeniyle bir miktar artmıştır. Kullanılan SDD ve H_2O_2 maliyeti son derece düşüktür. Uygulamada elektrik enerjisi maliyeti, işlemin karıştırılması için seçilebilecek uygun cihazlarla düşürülebilir.

4. SONUÇ

Fenton-benzeri oksidasyon işlemi ile renk giderim verimini artırmak amacıyla yapılan bu çalışmada; Fe^0 ve H_2O_2 konsantrasyonu, pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve KOİ gibi bazı parametrelerin optimum değerleri araştırılmıştır. Optimum şartların araştırılmasıyla elde edilen % 99 renk ve % 84,6 KOİ giderim verimleri dikkate alındığında, Fenton-benzeri oksidasyon işleminin yüksek miktarda kalıcı organik ve yüksek renk içeriğine sahip atıksuların biyolojik arıtma öncesi arıtımında ve özellikle bu atıksu tipi için çok uygun bir arıtma teknolojisi olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda SDD'nin geri kazanılabilir, tekrar kullanılabilir ve düşük maliyetli bir materyal olması sistemin üstünlükleri arasındadır.

KAYNAKLAR

- Cao M., Wang L., Wang L., Chen J., Lu X. (2013): "Remediation of DDTs Contaminated Soil In A Novel Fenton Like System with Zero Valent Iron", *Chemosphere*, No. 90, sf. 2303-2308.
- Costa R. C. C., Moura F. C. C., Ardisson J. D., Fabris J. D., Lago R. M.(2008): "Highly Active Heterogeneous Fenton-like Systems Based on $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Composites Prepared by Controlled Reduction of Iron Oxides", *Applied Catalysis B: Environmental*, No. 83, sf. 131-139.
- Dutta K., Mukhopadhyay S., Bhattacharjee S., Chaudhuri B. (2001): "Chemical Oxidation of Methylene Blue Using a Fenton-Like Reaction", *Journal of Hazardous Materials*, B84, sf. 57-71.
- Ferreira-Leitao V. S., Andrade de Carvalho M. E., Bon E. P. S. (2007): "Lignin Peroxide as Efficiency for Methylene Blue Decolouration: Comparison to Reported Methods", *Dyes and Pigments*, No. 74, sf. 230-236.

- Filibeli A. (2005): “Arıtma Çamurlarının İşlenmesi”, Dokuz Eylül Üniversitesi Yayınları, No:255.
- Fu F., Wang Q., Tang B. (2010): “Effective Degradation of C.I. Acid Red 73 by Advanced Fenton Process”, *Journal of Hazardous Materials*, No. 174, sf. 17–22.
- Gönder Z. B., Barlas H. (2005): “Fenton Prosesi İle Renkli Atıksulardan Renk ve KOİ Giderimi”, *II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi*, MBGAK İstanbul, sf. 562-567.
- Grcic I., Papic S., Zizek K., Koprivanac N. (2012): “Zero Valent Iron Fenton Oxidation of Reactive Dye Wastewater Under UCC and Solar Irradition”, *Chemical Engineering Journal*, sf. 195-196.
- Gül Ş., Yıldırım Ö. (2009): “Degradation of Reactive Red 194 and Reactive Yellow 145 Azo Dyes by O₃ and H₂O₂/UV-C Processes”, *Chemical Engineering Journal*, No. 155, sf. 684-690.
- Kang Y. W., Cho M. J., Hwang K. Y. (1999): “Correction of Hydrogen Peroxide Interference on Standart Chemical Oxygen Demand Test”, *Water Research*, Cilt 33, No. 5, sf. 1247-1251.
- Martins R. C., Henriques L. R., Ferreira R. M. Q. (2013): “Catalytic Activity of Low Cost Materials Pollutants Abatement by Fenton’s Process”, *Chemical Engineering Science*, No. 100, sf. 225-233.
- Panizza M., Barbucci A., Ricotti R., Cerisola G. (2007): “Electrochemical Degradation of Methylene Blue”, *Separation and Purification Technology*, No. 54, sf. 382–387.
- Shu H. Y., Chang M. C., Chang C. C. (2009): “Integration of Nano Sized Zero-Valent Iron Particles Addition with UV/H₂O₂ Process for Purification of Azo Dye Acid Black 24 Solution”, *Journal of Hazardous Materials*, No. 167, sf. 1178–1184.
- Sun S. P., Li C. J., Sun J. H., Shi S. H., Fan M. H., Zhou Q. (2009): “Decolorization of An Azo Dye Orange G in Aqueous Solution by Fenton Oxidation Process: Effect Of System Parameters and Kinetic Study”, *Journal of Hazardous Materials*, No. 161, sf. 1052–1057.
- Weng C. H., Lin Y. T., Chang C. K., Lin N. (2013): “Decolorization of Direct Blue 15 by Fenton/Ultrasonic Process Using a Zero Valent Iron Aggregate Catalyst”, *Ultrasonics Sonochemistry*, No. 20, sf. 970-977.
- Zhou T., Lu X., Wang J., Wong F. S., Li Y. (2009): “Rapid Decolorization and Mineralization of Simulated Textile Wastewater in a heterogeneous Fenton Like System With/Without External Energy”, *Journal of Hazardous Materials*, No. 165, sf. 193-199.