

TiO₂-ZrO₂ katalizörüyle boya gideriminde fotokatalitik arıtım parametrelerinin yüzey yanıt yöntemiyle optimizasyonu

Optimization of photocatalytic treatment parameters by response surface method in dye removal with TiO₂-ZrO₂ catalyst

Sefa Furkan SELÇUK^{1*} , Berk KÖKER¹ , Meltem SARIOĞLU CEBEÇİ¹ 

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, Türkiye.
sefafurkan.selcuk@gmail.com, berkkoeker@cumhuriyet.edu.tr, sarioğlu@cumhuriyet.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 04.07.2022

Düzeltilme Tarihi/Revision: 13.12.2022

doi: 10.5505/pajes.2023.03757

Kabul Tarihi/Accepted: 02.01.2023

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Kimyasal süreçlerin optimizasyonu için, tek parametrenin değişken kabul edilip diğer parametrelerin sabit tutulması yoluyla gerçekleştirilen geleneksel yöntemler yetersiz kalmaktadır. Yüzey yanıt yöntemi gibi süreci modelleyerek parametrelerin etkileşimine de olanak tanıyan yöntemler hem finansal hem de zamansal açıdan avantaj sağlamaktadır. Bu çalışmada, Maksilon Mavi GRL boyasının fotokatalitik yöntemle giderim parametrelerinin modellenerek optimize edilmesi için yüzey yanıt yöntemi ve merkezi kompozit tasarımı kullanılmıştır. Giderim parametresi olarak katalizör konsantrasyonu, katalizörü üretirken kullanılan ZrO₂ miktarı ve reaksiyon süresi seçilmiştir. Yanıt parametresi olarak ise renk giderim verimi incelenmiştir. Tek faktörlü analizde optimum koşullar 0.775g/L katalizör, 0.4 g ZrO₂ miktarı ve 45dk. reaksiyon süresi olarak tespit edilmiştir. 3D yüzey ve kontur grafiklerinin analiziyle, katalizör konsantrasyonu ile ZrO₂ miktarı parametreleri arasındaki etkileşimin az olduğu, reaksiyon süresi parametresi ile ZrO₂ miktarı ve katalizör konsantrasyonu parametreleri arasındaki etkileşimin ise yüksek olduğu değerlendirilmiştir. ANOVA analizi ve doğrulama deneyi sonuçları doğrultusunda modelin tahmin değerlerinin analiz değerlerini temsil edebileceği kanıtlanmıştır. Doğrulama deneyi için seçilen optimum seçenekte modelin tahmin ettiği değer %90.154 iken analiz sonucunda %91 giderim verimine ulaşılmıştır.

Anahtar kelimeler: TiO₂-ZrO₂, Fotokatalitik arıtma, Yüzey yanıt yöntemi, Merkezi kompozit tasarım.

Abstract

For the optimization of chemical processes, traditional methods by accepting one parameter as variable and keeping other parameters constant are insufficient. Methods that allow the interaction of parameters by modeling the process, such as the response surface method, provide both financial and temporal advantages. In this study, response surface method and central composite design were used to model and optimize the removal parameters of Maxilon Blue GRL dye by photocatalytic method. The catalyst concentration, the amount of ZrO₂ used in the production of the catalyst and the reaction time were selected as removal parameters. As a response parameter, the color removal efficiency was investigated. In the single factor analysis, optimum conditions were determined as 0.775g/L catalyst, 0.4g ZrO₂ amount and 45min reaction time. With the analysis of 3D surface and contour graphics, it was evaluated that the interaction between catalyst concentration and ZrO₂ amount parameters was low, while the interaction of the reaction time parameter with the ZrO₂ amount and catalyst concentration parameters was found to be high. In line with the results of the ANOVA analysis and validation experiment, it has been proven that the predicted values of the model can represent the analysis values. In the optimum option chosen for the validation experiment, the estimated value of the model was 90.154%, while 91% removal efficiency was achieved as a result of the analysis.

Keywords: TiO₂-ZrO₂, Photocatalytic treatment, Surface response method, Central composite design.

1 Giriş

İklim değişikliğinin su kaynakları üzerindeki olumsuz etkisinin katlanarak artması, su kirliliği sorununu her geçen gün daha ön plana çıkarmaktadır. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular, içerdikleri boya nedeniyle su kirliliği sorununa neden olan en önemli kaynaklardan biridir. Boya içeren atıksuların, konsantrasyonlarına ve maruz kalma sürelerine göre toksik, mutajenik, kanserojenik ve alerjik reaksiyonlara yol açabileceği tespit edilmiştir [1]. Boyalar karmaşık kimyasal yapıları nedeniyle biyolojik olarak zor parçalanan kirleticilerdir. Bu nedenle boya içeren atıksuların arıtımı üzerine yapılan çalışmalarda, yüksek kimyasal kararlılığa sahip kirleticileri çok küçük konsantrasyonlarında ayrıştırma kabiliyetine sahip fotokatalitik arıtım ön plana çıkmaktadır [2]. Fotokatalitik arıtım, ultraviyole ışık altında yarı iletken bir katalizörde elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesiyle gerçekleşir. İşlemin etkili olması için foton enerjisinin katalizörün bant enerji boşluğu seviyesinden büyük veya ona

eşit olması gerekir. Sonuç olarak, uyarılmış yarı iletken elektron-elektron boşluğu çiftleri ve ortamda hidroksil radikalleri oluşur. Elektron ile ortaya çıkan elektron boşluğu geri birleşirse arıtma verimliliği düşer [3],[4].

TiO₂, yüksek fotokatalitik aktivitesi, sulu çözeltideki yüksek kimyasal ve fiziksel kararlılığı, toksik olmayışı, yeniden kullanıma uygun olması gibi özellikleri fotokatalizör olarak kullanımı oldukça yaygınlaşmış yarı iletken malzemedir [5]-[7]. Ancak düşük yüzey alanı, elektron - elektron boşluğu çiftlerinin hızla geri birleşmesi ve aktif hale gelebilmesi için yeryüzüne ulaşan güneş ışığının çok az bir kısmını oluşturan UV-C ışığına ihtiyaç duyması gibi kısıtları da bulunmaktadır. Bu kısıtlar, TiO₂'nin farklı geçiş metal iyonlarıyla katılanması veya farklı metal oksitlerle bağlanması ile aşılabilmektedir [8]-[11]. ZrO₂, geniş bant aralığı, yüzey asiditesi ve optik ve elektriksel özellikleri ile ön plana çıkmış n-tipi bir yarı iletken maddedir. TiO₂-ZrO₂ kompozitinin organik boya giderimi için fotokatalitik özelliklerinin araştırıldığı bazı çalışmalar bulunmaktadır. Bu

*Yazışılan yazar/Corresponding author

çalışmalara göre; ZrO₂'nin TiO₂'ye ilavesi, uyarılmış elektron-delik çiftinin geri birleşmesini engelleyen bir yapı oluşturmakta, spesifik yüzey alanını artırmakta ve daha geniş bant aralığına sahip bir katalizör oluşturmaktadır [8],[10],[12],[13]. Ancak bu çalışmalarda parametrelerin optimizasyonu, bir parametrenin değişken kabul edilip diğer parametrelerin sabit tutulduğu geleneksel yöntemle yapılmıştır.

Yüzey yanıt yöntemi (YYY), özellikle kimyasal süreçlerde başarıyla kullanılan, deney parametrelerinin optimize edildiği istatistiksel bir modelleme yöntemidir. Bağımsız parametreler arasındaki etkileşimi de hesap ederek optimum koşulların belirleneceği bir deney seti tasarlanmaktadır [14],[15]. YYY ile arıtım için daha doğru koşulların tespit edilmesinin yanı sıra yapılması gereken deney sayısı geleneksel yöntemle göre azaldığı için çalışma süresi ve maliyet azalmaktadır. Fotokatalitik yöntem ile boya giderimi konusunda YYY'nin kullanıldığı birçok çalışma rapor edilmiştir [11],[12],[16],[17]. Ancak TiO₂-ZrO₂ kompoziti ile boya giderimi için YYY'nin uygulandığı bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, TiO₂'ye farklı oranlarda ZrO₂ ekleyerek sol-jel metoduyla TiO₂-ZrO₂ kompoziti oluşturulmuştur. Kompozitin fotokatalitik aktivitesi UV-C ışığı altında Maksilon Mavi GRL boyasının sulu çözeltiden gideriminde değerlendirilmiştir. Katalizör konsantrasyonu, UV ışığa maruz kalma süresi ve kompozit oluşturulurken kullanılan ZrO₂ oranı parametrelerinin sisteme etkileri YYY metodu kullanılarak araştırılmış ve optimum değerler belirlenmiştir. Daha önce TiO₂-ZrO₂ katalizörü kullanılarak fotokatalitik yöntemle boya gideriminde istatistiksel model temelli bir optimizasyon çalışması rapor edilmemiş olması çalışmayı özgün kılmaktadır. Çalışma sonucunda; seçilen parametrelerin sinerjistik etkilerinin de hesaba katıldığı, parametrelerin önemini belirlediği, belirlenen maksimum bozunma için ideal optimum koşulların daha hassas ve istatistiksel temel ile belirlendiği bir çalışmanın literatüre kazandırılacağı düşünülmektedir.

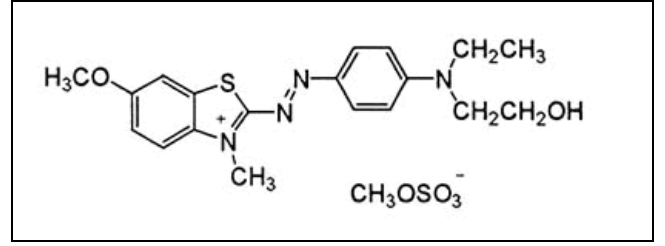
2 Materyal ve metod

2.1 TiO₂-ZrO₂ kompozitinin hazırlanışı

TiO₂-ZrO₂ kompozit katalizörün hazırlanışında kullanılan tüm kimyasallar, ticari kaynaklardan elde edilmiştir, analitik saflıktadır ve daha fazla saflaştırılmadan kullanılmıştır. 1 g TiO₂ 50 ml etanol-su karışımına ilave edilerek karıştırılmıştır. Farklı bir kapta 50 ml etanol içerisine 1 g ZrO₂ eklenerek karıştırılmıştır. Daha sonra bu iki karışım bir kapta birleştirilerek 3 sa. boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen karışım 80 °C'lik bir fırında 12 sa. kurutulduktan sonra 600 °C'de 3 sa. kalsine edilmiş ve öğütülerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. Benzer işlemler farklı ZrO₂ miktarları (0.75 g, 0.5g, 0.25 g) kullanılarak tekrarlanmıştır. Kullanılacak ZrO₂ miktarları YYY kullanılarak belirlenmiştir.

2.2 Kullanılan boyanın kimyasal özellikleri

Çalışmada, renk indeksi Basic Blue 41 olan Maksilon Mavi GRL adlı boya kullanılmıştır. Maksilon Mavi GRL, tekstil ve deri sanayisinde kullanılan, azo boya grubuna dâhil bazik bir boyadır. Boyanın kimyasal yapısı Şekil 1'de gösterilmektedir. Boyanın molekül ağırlığı 482.6 g/mol, kimyasal formülü C₂₀H₂₆N₄O₆S₂'dir [18]. Boya saf suda çözdürülerek 1000mg/L stok çözelti hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılacak olan çözeltiler, hazırlanan stok çözeltinin saf su ile seyreltilmesiyle oluşturulmuştur.



Şekil 1. Maksilon Mavi GRL boyasının kimyasal yapısı [18].

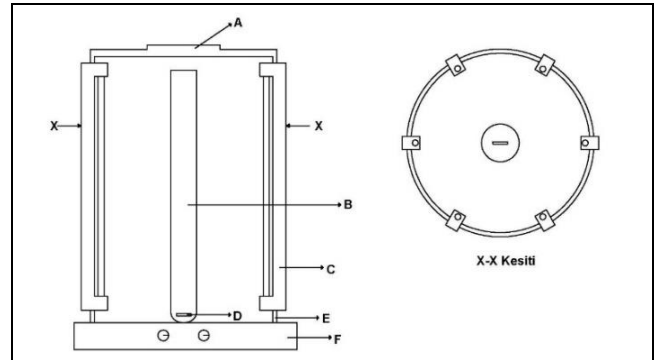
Figure 1. Chemical structure of Maxilon Blue GRL dyestuff.

2.3 Deneysel düzeneği

TiO₂-ZrO₂ katalizörü ile yapılan deneyler Şekil 2'de gösterilen kesikli tip silindirik reaktörde gerçekleştirilmiştir. Işığın saçılmasının engellemek için reaktör siyah folyo ile kaplanmıştır. Reaktörde kullanılan lambalar 254 nm dalga boyunda ışık yayan 8w floresan lambalardır. Deney boyunca, karşılıklı gelecek şekilde 2 adet UV-C lamba ışık kaynağı olarak kullanılmıştır. Maksilon Mavi GRL boyasının sulu çözeltisi, 400 ml hacimli bir kuvars tüp ile reaktörün ortasına yerleştirilmiş ve çözeltinin homojenliğini sağlamak için manyetik bir karıştırıcı kullanılmıştır. Sulu çözelti stok olarak hazırlanmış ve her deney için 50 mg/L başlangıç konsantrasyonuna seyreltilerek kullanılmıştır. Çözeltinin pH değeri HCl ve NaOH kullanılarak pH 3'e getirilmiş ve tüm deneyler bu pH değerinde gerçekleştirilmiştir. Katalizör hazırlanırken kullanılacak olan ZrO₂ miktarı, katalizör konsantrasyonu ve deney süresi değişken parametreler olarak seçilmiş ve değerleri YYY kullanılarak belirlenmiştir. Çözeltiye katalizör eklendikten sonra adsorpsiyon dengesi oluşması amacıyla 3 dk. boyunca karıştırılmış daha sonra ışık kaynakları çalıştırılmıştır. Numunelerin absorbans ölçümü UV-VIS spektrometre ile λ=610 nm'de yapılmıştır. Giderim verimleri Denklem 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Verim (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \quad (1)$$

Denklem 1'de verim renk giderim verimini, C₀ başlangıç boya konsantrasyonunu, C numunenin boya konsantrasyonunu ifade etmektedir.

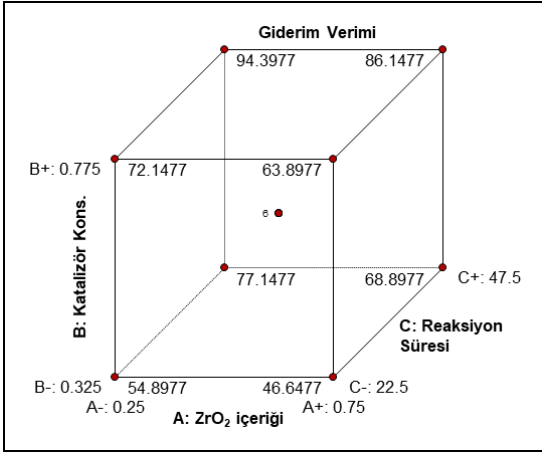


Şekil 2. Fotokatalitik reaktörün şematik gösterimi (A): Kapak. (B): Quartz tüp. (C): UV-C lamba ve duyu. (D): Manyetik balık. (E): Silindirik reaktör. (F): Manyetik karıştırıcı.

Figure 2. Schematic representation of the photocatalytic reactor (A): Cover. (B): Quartz tube. (C): UV-C lamp and lamp holder. (D): Magnetic fish. (E): Cylinder reactor. (F): Magnetic stirrer.

2.4 YYY dizaynı

Bu çalışmada, deneyleri tasarlamak ve sürecin ikinci dereceden bir modelini oluşturmak için YYY'nin merkezi kompozit tasarımı (MKT) kullanılmıştır. (A) ZrO₂ içeriği (g), (B) katalizör konsantrasyonu (g/L) ve (C) reaksiyon süresi (dk.) parametrelerinin etkisi değerlendirilerek optimize edilmiştir. Her değişken; -1~+1 aralığında, iki eksen noktasında ($\alpha=+2$ ve -2) ve tüm faktörlerin ortası olan bir merkez noktasında (0) incelenmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. MKT'nin şematik diyagramı.

Figure 3. Schematic diagram of CCD.

Yanıt değişkeni (R1) renk giderme verimidir (%). Tablo 1'de bağımsız değişkenler ve bunlara karşılık gelen gerçek değerler

Tablo 1. Bağımsız değişkenler için belirlenen değer aralıkları ve seviyeleri

Table 1. Value ranges and levels determined for independent variables.

Faktör	Parametre	Birim	-a	-1	0	1	+a
A	ZrO ₂ İçeriği	g	0	0.25	0.50	0.75	1
B	Katalizör Konsantrasyonu	g/L	0.1	0.325	0.55	0.775	1
C	Reaksiyon Süresi	dk.	10	22.5	35	47.5	60

Tablo 2. MKT'nin deneysel tasarımı ve elde edilen sonuçlar.

Table 2. Experimental design of CCD and obtained results.

Std.	Deney No	Faktör 1 A: ZrO ₂ İçeriği (g)	Faktör 2 B: Katalizör Kons. (g/L)	Faktör 3 C: Reaksiyon Süresi (dk.)	Yanıt 1 Renk Giderme Verimi (%)
13	1	0.5	0.55	10	48
19	2	0.5	0.55	35	78
17	3	0.5	0.55	35	82
11	4	0.5	0.1	35	49
4	5	0.75	0.775	22.5	66
8	6	0.75	0.775	47.5	87
14	7	0.5	0.55	60	95
6	8	0.75	0.325	47.5	71
15	9	0.5	0.55	35	81
1	10	0.25	0.325	22.5	57
9	11	0	0.55	35	69
18	12	0.5	0.55	35	79
20	13	0.5	0.55	35	80
3	14	0.25	0.775	22.5	75
10	15	1	0.55	35	52
2	16	0.75	0.325	22.5	47
7	17	0.25	0.775	47.5	93
16	18	0.5	0.55	35	77
5	19	0.25	0.325	47.5	78
12	20	0.5	1	35	84

verilmiştir. 20 deneyden oluşan tasarım matrisi ve elde edilen sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir.

Hataları en aza indirmek için deneyler tamamen rastgele bir sırada yapılmıştır. Verileri modellemek için Design-Expert 13.0 (deneme sürümü) (Stat Ease Inc.) kullanılmıştır. Model terimlerinin önemi, varyans analizi (ANOVA) ile belirlenmiştir. Değişkenlerin etkileşimini daha iyi anlamak için 3 boyutlu ve kontur grafikler çizilmiştir.

Bağımsız değişkenler ile yanıt arasındaki ilişki ikinci dereceden bir polinom oluşturularak incelenmiştir. Modelin davranışı denklem 2'de verilen ikinci dereceden denklemle açıklanabilir:

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \sum \beta_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

Burada; Y tahmin edilen yanıt, β_0 offset terimi, β_i lineer etki, β_{ii} kare etkisi ve β_{ij} etkileşim etkisidir [19].

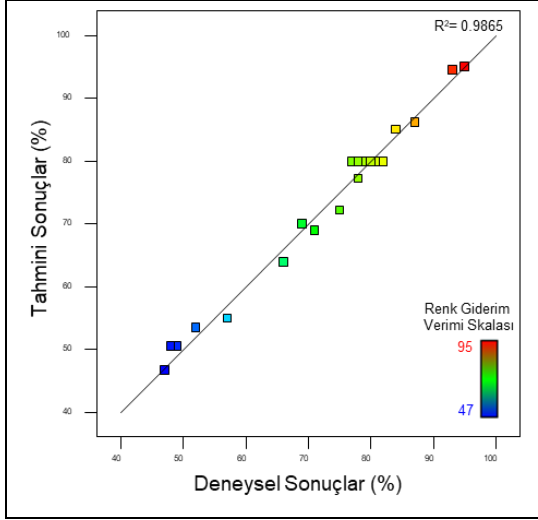
3 Bulgular

3.1 Model oluşturma ve istatistiksel analiz

MKT yöntemiyle tasarlanan 20 deney gerçekleştirilmiş ve renk giderim verimleri ölçülmüştür. Deney düzeneği üzerinde çok az etkisi olan parametreler, model indirgeme ile modellenmiş çıkarılmıştır. Düzeltilmiş ikinci dereceden regresyon modeli Denklem 3'te verilmiştir. Burada; Y, renk giderme verimini, A, B ve C sırasıyla ZrO₂ içeriği, katalizör konsantrasyonu ve reaksiyon süresini temsil etmektedir.

$$Y = 79.91 - 4.13A + 8.63B + 11.13C - 4.55A^2 - 3.05B^2 - 1.80C^2 \quad (3)$$

ZrO₂ içeriği, katalizör konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin renk giderme verimi üzerindeki etkilerini belirlemek için varyans analizi (ANOVA) yapılmış ve ikinci dereceden model için ANOVA Tablo 3'te özetlenmiştir. R² değeri 0.9865'tir (Şekil 4).



Şekil 4. Modelin tahmin değerlerine karşı gözlemlenen değerler.

Figure 4. Observed values versus predicted values of the model.

R² değerinin 0.8'den büyük olması modelin deneysel verilerle uyumlu olduğunu göstermektedir. [20]. Düzeltilmiş R² ve tahmin edilen R² değerleri sırasıyla 0.9803 ve 0.9535'dir. Bu değerler de modelin deneysel verilerle uyumu olduğunu göstermektedir. Modelin F değeri 158.34 olup, bu değer modelin önemini göstermektedir. Uygunsuzluk p-değeri 0.3795'tir ve anlamlı değildir, bu da deneysel değerlerin modele iyi uyduğunu ve istatistiksel olarak geçerli olduğunu gösterir. Yeterli hassasiyet değeri istendiği gibi 39.416'dır [21]. Oluşturulan modelin, tasarım alanını temsil etmek için kullanılabileceği kanıtlanmıştır. A, B, C ve A², B², C² anlamlı model terimleridir ve 0.100'den büyük p değerleri terimin anlamlı olmadığı anlamına gelir. Regresyon modeli, anlamlı olmayan terimlerin geriye doğru elenmesiyle küçülmüştür.

3.2 Tek faktörlü etki analizi

Hazırlanan TiO₂-ZrO₂ katalizörünün içeriğindeki ZrO₂ miktarının arıtım verimine etkisini analiz etmek için YYY ile

oluşturulan tek faktörlü grafik Şekil 5(a)'da verilmiştir. Grafiğin oluşturulması için katalizör konsantrasyonu 0.75 g/L'de, reaksiyon süresi ise 45 dk. olarak ayarlanmıştır. Tek faktör analizi için oluşturulan grafiklerde gösterilen kesikli çizgiler %95 güven aralığını temsil etmektedir. Grafikten de görüleceği üzere ZrO₂ katmadan sadece TiO₂ katalizörüyle yaklaşık %82 verim alınmaktadır. Ancak 1 g TiO₂-ZrO₂ katalizörü oluşturulurken eklenen ZrO₂ miktarı 0.4 g'a kadar artırıldıkça arıtım veriminin artarak %94'e kadar çıktığı görülmektedir. 0.4 g'dan fazla ZrO₂ katılması ise sistemde inhibisyona neden olarak verimi düşürmektedir. TiO₂ ve ZrO₂ birleştirildiğinde, farklı enerji bandı boşlukları nedeniyle elektron-elektron boşluğu çiftlerinin geri birleşmesini engelleyen bir yapının oluşması ve spesifik yüzey alanının artması beklenen bir etkidir [8],[10],[12],[22]. Wang ve diğ. 2020 [22]; TiO₂-ZrO₂ kompozitiyle organik boya gideriminde ZrO₂ oranının etkilerini geleneksel yöntemle araştırmıştır. Çalışmada sadece %10 oranında ZrO₂ içeren kompozitle, saf TiO₂'ye kıyasla yüksek verim elde edilmiş ve bu değer optimum olarak kabul edilmiştir. Bu değerle çalışmamızda bulunan optimum değer farklı olmasının, giderimi yapılan boyanın farklı olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte; ZrO₂ ilavesi için optimum değer, doğru aralıkta oranlar seçilerek bir matematiksel model yardımıyla bulunmasının önemi vurgulanmaktadır.

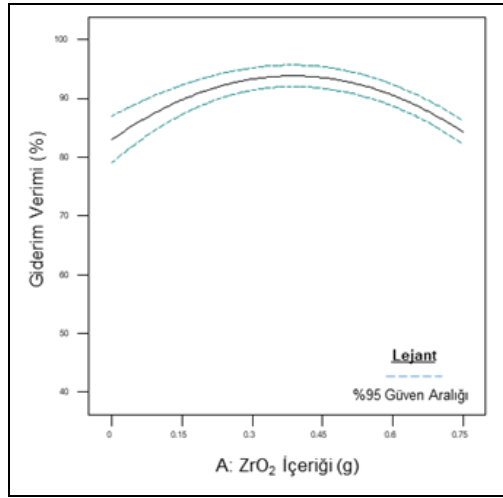
Katalizör konsantrasyonunun etkisinin analiz edilmesi için YYY ile grafik oluştururken, ZrO₂ miktarı parametresi 0.4 g ve reaksiyon süresi ise 45 dk. olarak ayarlanmıştır. Katalizör konsantrasyonu tek faktör olarak değerlendirildiğinde yaklaşık 0.775g/L'nin optimum değer olarak çıktığı görülmektedir Şekil 5(b). Katalizör konsantrasyonunun artması süspansiyonun türbiditesini artırdığı ve ışığın saçılmasına neden olduğu için optimum seviyeden daha fazla katalizör kullanılması arıtım verimini düşürmektedir [7],[22].

Reaksiyon süresi için grafik oluşturulurken ZrO₂ miktarı parametresi 0.4 g, katalizör konsantrasyonu ise 0.775 g/L olarak seçilmiştir. İlgili grafik Şekil 5(c)'de verilmiştir. Grafiğe göre arıtım verimi 45 dk. sonunda %94'e ulaşırken %100 verime yaklaşık 55 dk. sonunda ulaşılmıştır. 45. dk.'dan sonra giderim hızının çok fazla düşmesi nedeniyle bu süre optimum süre olarak kabul edilmiştir. Reaksiyon süresi grafiğinin eğiminin fazla olmaması sistemin optimum şartlarda yada optimum şartlara çok yakın çalıştığını göstermektedir.

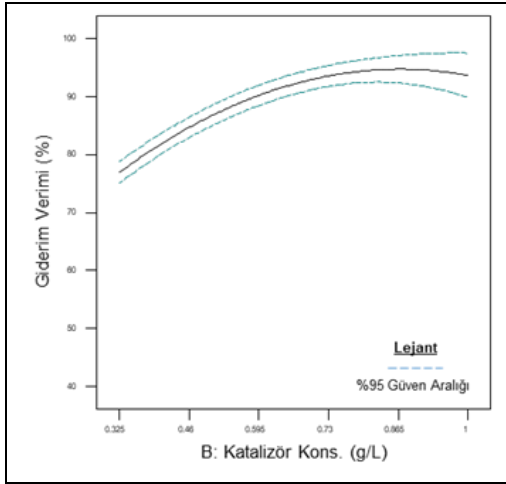
Tablo 3. Modelin istatistiksel analiz sonuçları.

Table 3. Statistical analysis results of the model.

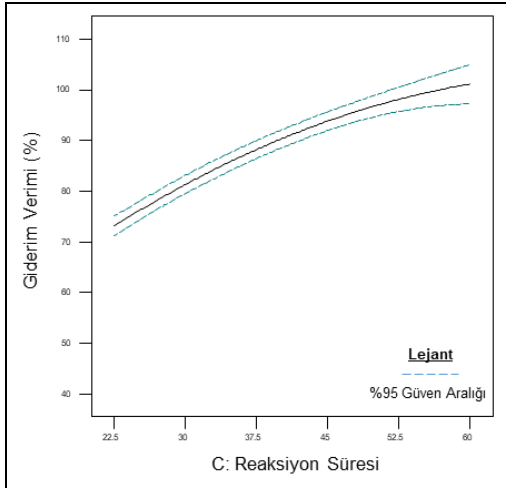
	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F Değeri	P-Değeri	
Model	4080.96	6	680.16	158.34	< 0.0001	anlamlı
A-ZrO ₂ İçeriği	272.25	1	272.25	63.38	< 0.0001	
B-Katalizör Kons. (g/L)	1190.25	1	1190.25	277.10	< 0.0001	
C-Reaksiyon Süresi (dk.)	1980.25	1	1980.25	461.01	< 0.0001	
A ²	519.48	1	519.48	120.94	< 0.0001	
B ²	233.19	1	233.19	54.29	< 0.0001	
C ²	81.05	1	81.05	18.87	0.0008	
Artık	55.84	13	4.30			
Uygunsuzluk	38.34	8	4.79	1.37	0.3795	anlamsız
Standart Sapma	2.07	R-kare		0.9865		
Varyasyon Katsayısı%	2.86	Düzeltilmiş R-Kare		0.9803		
Yeterli Hassasiyet	39.416	Tahmini R-Kare		0.9535		



(a)



(b)



(c)

Şekil 5. Tek faktör analizleri. (a): ZrO₂ içeriği grafiği.
(b): Katalizör konsantrasyonu grafiği ve (c): Reaksiyon süresi grafiği.

Figure 5. Single factor analysis. (a): ZrO₂ amount graph.
(b): Catalyst concentration graph and (c): Reaction time graph.

3.3 Yüzey yanıt analizi

Yüzey yanıt analizi; faktörlerin sinerjistik etkilerini göstermesi ve istenen arıtım verimine ulaşabilmek için daha uygun parametre değeri seçimi için opsiyon sunması nedeniyle geleneksel yöntemlerin önüne geçmektedir. Katalizör konsantrasyonu ve ZrO₂ miktarı parametrelerinin etkileşiminin verim üzerindeki etkisini gösteren 3D yüzey ve kontur grafiği Şekil 6(a)'da verilmiştir. Grafikler incelendiğinde, %90 verimin üzerine çıkılabilmesi için ZrO₂ miktarı parametresi için 0.25g'dan 0.60 g'a kadar değişen bir seçenek skalası bulunurken, katalizör konsantrasyonu için 0.6-0.775 g/L skalasında bir değer seçilmesi gerektiği görülmektedir. Ayrıca tek faktör değerlendirilmesinde ZrO₂ miktarı parametresi için optimum değer olarak bulunan 0.4 g'ın altında veya üstünde bir değer belirlenmesi durumunda verimin değişmemesi için katalizör konsantrasyonunun artırılması gerektiği görülmektedir. Şekil 6(b)'de Katalizör konsantrasyonu ve Şekil 6(c)'de ZrO₂ miktarı parametrelerinin reaksiyon süresi ile etkileşiminin gösterildiği grafikler verilmiştir. Bu grafiklere göre reaksiyon süresinin verim üzerindeki etkisinin diğer iki parametreye göre daha fazla olduğu görülmektedir. Grafiklerde oluşan dairesel konturlar iki parametre arasındaki etkileşimin az olduğunu, parabolik konturlar ise etkileşimin önemli olduğunu göstermektedir [24]. Buna göre grafikler, katalizör konsantrasyonu ile ZrO₂ miktarı parametreleri arasındaki etkileşimin az olduğunu göstermektedir. Buna karşın reaksiyon süresi parametresi ile ZrO₂ miktarı ve katalizör konsantrasyonu parametreleri arasındaki etkileşimin önemli düzeyde olduğu görülmektedir.

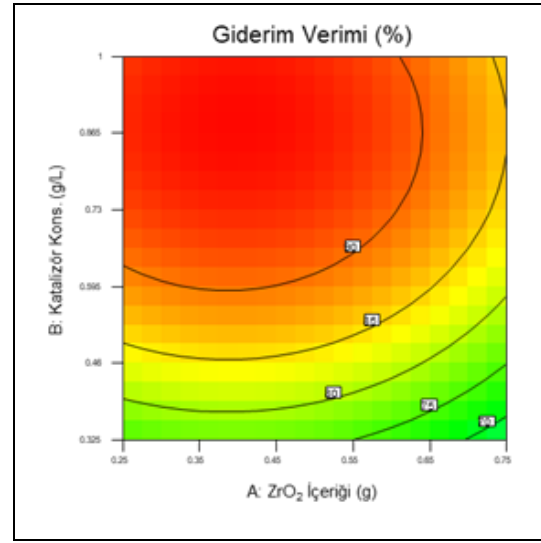
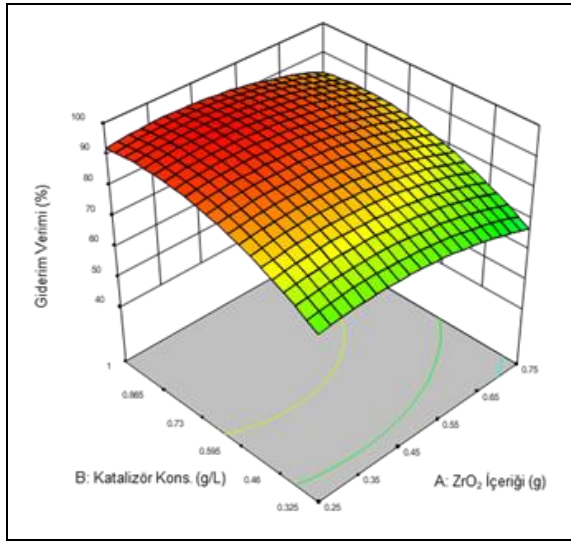
3.4 Doğrulama

Tablo 4'te kullanılan yazılımın önerdiği optimum seçenekler sunulmuştur. Optimum seçenekler belirlenirken giderim verimi en az %90 olacak ve maksimize edilecek şekilde ayarlanmıştır. Maliyet koşulları göz önünde bulundurularak, katalizör konsantrasyonu parametresi minimize edilecek şekilde ayarlanmıştır. ZrO₂ miktarı ve reaksiyon süresi parametreleri ise model aralığı içerisinde herhangi bir değer alabilecek şekilde ayarlanmıştır. Seçenekler arasında katalizör konsantrasyonu için 0.549 g/L değerinin önerildiği seçenek seçilmiştir. Modelin önerdiği parametreler kullanılarak laboratuvarında doğrulama deneyi yapılmış ve %91 verim elde edilmiştir. Elde edilen sonuç, %95 güven aralığında (85.32-95.01) çıkmış ve modelin tahmin değerlerinin gerçek değerlere makul düzeyde yakın olduğunu göstermiştir (Tablo 5).

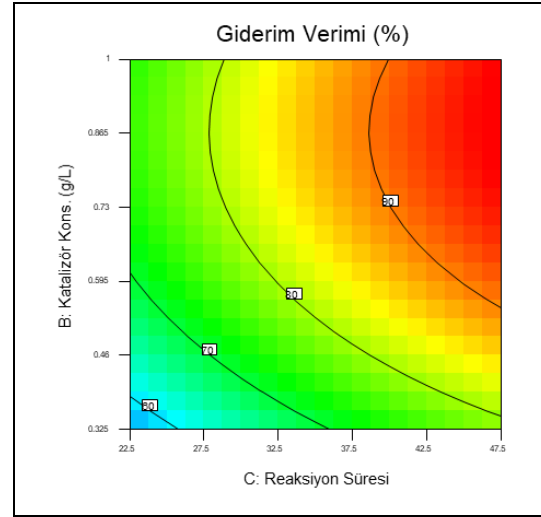
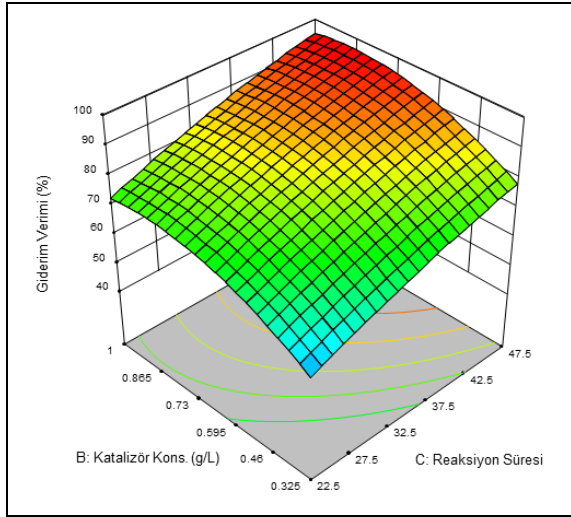
Tablo 4. Yazılımın önerdiği optimum seçenekler.

Table 4. Optimal options suggested by the software.

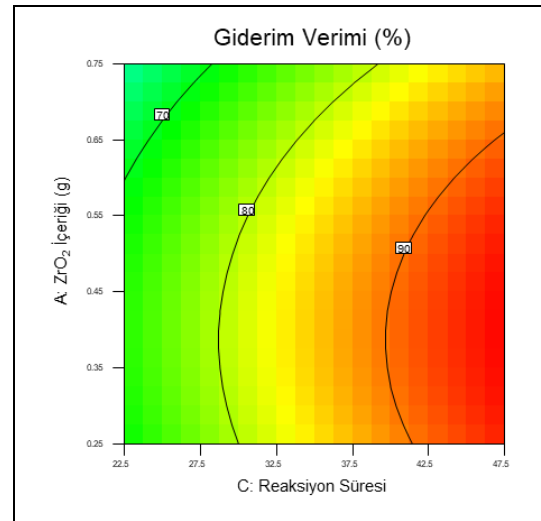
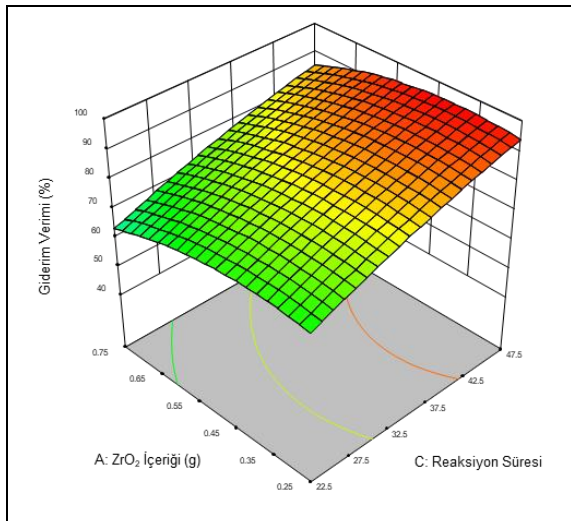
ZrO ₂ İçeriği (g)	Katalizör Kons. (g/L)	Reaksiyon Süresi (min.)	Renk Giderimi (%)	
0.366	0.757	46.789	95.064	
0.401	0.774	46.425	95.066	
0.310	0.765	47.434	95.175	
0.469	0.765	47.407	95.085	
0.250	0.775	47.500	94.398	
0.275	0.755	47.500	94.586	
0.250	0.697	47.500	93.154	
0.250	0.684	47.500	92.874	
0.250	0.775	42.768	91.289	
0.384	0.549	47.500	90.154	Seçilen



(a)



(b)



(c)

Şekil 6. 3D yüzey ve kontur grafikleri.
Figure 6. 3D surface and contour graphics.

Tablo 5. Doğrulama deneyi sonucu.

Table 5. Confirmation test result.

Deney sayısı	Modelin Önerdiği Değer	95% Tahmin Aralığı (düşük)	Deney Sonucu Elde Edilen Değer	95% Tahmin Aralığı (Yüksek)
1	90.154	85.32	91.00	95.01

4 Sonuçlar

Bu çalışmada, Maksilon Mavi GRL boyasının fotokatalitik yöntemle giderimi yüzey yanıt metodu ile modellenerek optimize edilmiştir. Katalizör olarak TiO₂-ZrO₂ kompoziti kullanılmıştır. Deneysel tasarım merkezi kompozit tasarım yöntemiyle yapılmıştır. Oluşturulan modelin R² değeri 0.9865 çıkmış ve modelin tahmin ettiği değerlerin deneysel değerleri makul düzeyde temsil ettiği kanıtlanmıştır. Tek faktörlü etki analizi ile katalizör konsantrasyonu, ZrO₂ içeriği ve reaksiyon süresi faktörleri için optimum değerler sırasıyla; 0.775g/L, 0.4g ve 45dk olarak tespit edilmiştir. Reaksiyon süresinin verim üzerindeki etkisinin diğer iki parametreye kıyasla daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, katalizör konsantrasyonu ile ZrO₂ miktarı parametreleri arasındaki etkileşimin az olduğu, reaksiyon süresi parametresi ile ZrO₂ miktarı ve katalizör konsantrasyonu parametreleri arasındaki etkileşimin ise yüksek olduğu değerlendirilmiştir. Son olarak, parametrelere verilen öneme göre modelin önerdiği optimum seçeneklerden biri seçilerek doğrulama deneyi yapılmış ve modelin tahmin ettiği değerle (%90.154) analiz değerinin (%91) tatmin edici bir düzeyde yakın olduğu kanıtlanmıştır.

5 Conclusions

In this study, the photocatalytic removal of Maxilon Blue GRL dye was optimized by modeling with the surface response method. TiO₂-ZrO₂ composite was used as catalyst. The experimental design center was made using the composite design method. The R² value of the created model is 0.9865 and it has been proven that the values predicted by the model represent the experimental values at a reasonable level. As a result of the one-factor effect analysis, the optimum values for the catalyst concentration, ZrO₂ content and reaction time factors are respectively; It was determined as 0.775g/L, 0.4g and 45min. It was determined that the effect of the reaction time on the yield was higher than the other two parameters. In addition, it was evaluated that the interaction between catalyst concentration and ZrO₂ amount parameters was low, while the interaction of the reaction time parameter with the ZrO₂ amount and catalyst concentration parameters was found to be high. Finally, a validation experiment was conducted by choosing one of the optimum options suggested by the model according to the importance given to the parameters, and it was proved that the value predicted by the model (90.154%) and the analysis value (91%) were satisfactorily close.

6 Yazar katkı beyanı

Gerçekleştirilen çalışmada Sefa Furkan SELÇUK fikrin oluşması, tasarımın yapılması ve literatür taraması, bulguların yazılması ve sonuçların değerlendirilmesinde; Berk KÖKER design expert yazılımının kullanımı ve istatistiksel analizlerin yapılmasında; Meltem SARIOĞLU CEBECİ sonuçların değerlendirilmesi, kaynak ve malzemelerin temini, yazım denetimi ve içerik açısından makalenin kontrol edilmesinde katkı sunmuştur.

7 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur.

Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

8 Kaynaklar

- [1] Natarajan S, Bajaj HC, Tayade RJ. "Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process". *Journal of Environmental Sciences*, 65, 201-222, 2018.
- [2] Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis". *Chemical Reviews*, 95, 69-96, 1995.
- [3] Kaneko M, Okura I. *Photocatalysis: Science and Technology*. 1st ed. Tokio, Japan, Kodansha, 2002.
- [4] Salaeh S, Kovacic M, Kosir D, Kusic H, Lavrencic Stangar U, Dionysiou D D, Loncaric Bozic A. "Reuse of TiO₂-based catalyst for solar driven water treatment; thermal and chemical reactivation". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 333, 117-129, 2017.
- [5] Kang H, Cheng Z, Lai H, Ma H, Liu Y, Mai X, Wang Y, Shao Q, Xiang L, Guo X, Guo Z. "Superlyophobic anti-corrosive and self-cleaning titania robust mesh membrane with enhanced oil/water separation". *Separation and Purification Technology*, 201, 193-204, 2018.
- [6] Lopez A, Acosta D, Martinez AI, Santiago J. "Nano structured low crystallized titanium dioxide thin films with good photo catalytic activity". *Powder Technology*, 202, 111-117, 2010.
- [7] Sarioğlu Cebeci M, Selçuk SF. "Atıksudan fotokatalitik yöntemle boya giderimi ve mineralizasyonu". *Academic Platform-Journal of Engineering and Science*, 8(3), 533-539, 2020.
- [8] Ramamoorthy S, Das S, Bala R, Lekshmi IC. "TiO₂-ZrO₂ nanocomposite with tetragonal zirconia phase and photocatalytic degradation of Alizarin Yellow GG azo dye under natural sunlight". *Materials Today: Proceedings*, 47, 4641-4646, 2021.
- [9] Zhang L, Qin M, Yu W, Zhang Q, Xie H, Sun Z, Shao Q, Guo X, Hao L, Zheng Y, Guo Z. "Heterostructured TiO₂/WO₃ nanocomposites for photocatalytic degradation of toluene under visible light". *Journal of the Electrochemical Society*, 164, 1086-1090, 2017.
- [10] Zhao J, Ge S, Pan D, Shao Q, Lin J, Wang Z, Guo Z. "Solvothermal synthesis, characterization and photocatalytic property of zirconium dioxide doped titanium dioxide spinous hollow microspheres with sunflower pollen as bio-templates". *Journal of Colloid and Interface Science*, 529, 111-121, 2018.
- [11] Olya M E, Vafae M, Jahangiri M. "Modeling of acid dye decolorization by TiO₂-Ag₂O nano-photocatalytic process using response surface methodology". *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(6), 633-642, 2017.

- [12] Vaizoğullar Aİ, Balci A, Uğurlu M, Karaoğlu MH. "Synthesis of TiO₂ and ZrO₂/TiO₂ composite microspheres and their photo-catalytic degradation of methylene blue". *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(1), 54-60, 2016.
- [13] Vishwanathan V, Roh HS, Kim JW, Jun KW. "Surface properties and catalytic activity of TiO₂-ZrO₂ mixed oxides in dehydration of methanol to dimethyl ether". *Catalysis Letters*, 96(1), 23-28, 2004.
- [14] Büyükkada M. "Ozonlama ile çeşitli model tekstil boyalarından KOİ ve TOK giderimi: Box-Behnken yaklaşımı". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 25(7), 871-877, 2019.
- [15] Gokcek OB, Uzal N. "Arsenic removal by the micellar-enhanced ultrafiltration using response surface methodology". *Water Supply*, 20(2), 574-585, 2020.
- [16] Souza IP, Crespo LH, Spessato L, Melo SA, Martins AF, Cazetta AL, Almeida VC. "Optimization of thermal conditions of sol-gel method for synthesis of TiO₂ using RSM and its influence on photodegradation of tartrazine yellow dye". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 1-9, 2021.
- [17] Chaker H, Ameer N, Saidi-Bendahou K, Djennas M, Fourmentin S. "Modeling and Box-Behnken design optimization of photocatalytic parameters for efficient removal of dye by lanthanum-doped mesoporous TiO₂". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 1-11, 2021.
- [18] Volkan N, Özmetin E. "Maxilon Blue GRL boyar maddesinin illit kil minerali ile gideriminin optimizasyonu". *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 10(1), 216-232, 2022.
- [19] Liu JZ, Weng LP, Zhang QL, Xu H, Ji LN. "Optimization of glucose oxidase production by *Aspergillus niger* in a benchtop bioreactor using response surface methodology". *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 19(3), 317-323, 2003.
- [20] Huang J, Zhu Y, Liu T, Sun S, Ren J, Wu A, Li H. "A novel wet-mechanochemical pretreatment for the efficient enzymatic saccharification of lignocelluloses: small dosage dilute alkali assisted ball milling". *Energy Conversion and Management*, 194, 46-54, 2019.
- [21] Kazemalilou S, Alizadeh A. "Optimization of sugar replacement with date syrup in prebiotic chocolate milk using response surface methodology". *Korean journal for food science of animal resources*, 37(3), 449-455, 2017.
- [22] Wang F, Pan K, Wei S, Ren Y, Zhu H, Wu HH, Zhang Q. "Solvothermal preparation and characterization of ordered-mesoporous ZrO₂/TiO₂ composites for photocatalytic degradation of organic dyes". *Ceramics International*, 47(6), 7632-7641, 2021.
- [23] Juang R, Chioua H, Wua C. "Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process". *Chemical Engineering Journal*, 139, 322-329, 2008.
- [24] Liu HL, Chiou YR. "Optimal decolorization efficiency of Reactive Red 239 by UV/TiO₂ photocatalytic process coupled with response surface methodology". *Chemical Engineering Journal*, 112(1-3), 173-179, 2005.