



TEKSTİL ATIKSUYUNDAN ASTRAZON BLACK BOYASININ GİDERİMİ: TAGUCHİ METODU İLE MODELLEME

Elanur ADAR^{1*}, Filiz Nuran ACAR²

¹ Artvin Çoruh Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Artvin, Türkiye

² Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

Anahtar Kelimeler

Adsorpsiyon,
Fenton,
Toprak,
Tekstil Atıksuyu,
Taguchi Metodu.

Öz

Bu çalışmada, adsorbent olarak kullanılan bahçe toprağı ile sentetik olarak hazırlanan Astrazon Black MBL (AB) boyası giderimi araştırılmıştır. Araştırmada sentetik boya çözeltilisinde hem renk hem de organik madde içeriğinin giderimi, adsorpsiyon ve Fenton prosesleri ile farklı işletme şartları altında çalışılmıştır. Arıtma sonrası numunelerde oksidasyon-redüksiyon potansiyeli (ORP) ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Fenton prosesinde oluşan çamur miktarı ölçülmüş, her iki sistem için renk giderimi, KOİ giderimi ve ORP değişimi istatistiksel analiz edilerek modeller önerilmiştir. Adsorpsiyon çalışmasında renk ve KOİ giderimi için işletme parametrelerinin farklı etkisi ve elde edilen optimum değerler farklı olmuştur. Fenton çalışmasında ise Fe⁺² ve H₂O₂ miktarı hem renk hem de KOİ giderimine aynı etkiye sahip olmuştur. Aynı optimum değerler elde edilmiş ve her iki sistem ile optimum şartlarda rengin tamamı giderilebilmiştir. Her iki sistemde de KOİ giderimi %86'nın üzerinde gerçekleşmiştir. Kullanılan toprak ile yüksek oranlarda renk giderilebileceği ve organik maddelerin yüzeyde tutunabileceği sonucuna varılmıştır.

REMOVAL OF ASTRAZON BLACK DYE FROM TEXTILE WASTEWATER: MODELLING BY TAGUCHI METHOD

Keywords

Adsorption,
Fenton,
Soil,
Textile Wastewater,
Taguchi Method.

Abstract

In this study, both color and organic matter removal in Astrazon Black MBL (AB) dye wastewater were studied under different operation conditions by adsorption and Fenton processes. Moreover, oxidation-reduction potential (ORP) and FTIR analysis were performed on the samples after treatment. The amount of sludge generated in the Fenton process was measured. Color removal, chemical oxygen demand (COD) removal and ORP change for both systems were statistically analyzed and models were proposed using Taguchi method. As a result of the study, effects of operation parameters and optimum values obtained for color and COD removals in the adsorption study were different. In the Fenton study, the amount of Fe⁺² and H₂O₂ had the same effect on both color and COD removals, and the same optimum values were obtained. With both systems, the color could completely be removed under optimum conditions. COD removal determined also over 86% for both systems. If the removal of both parameters is to be considered, the operation conditions of the process should be determined according to COD removal, since color removal is much easier than mineralization. The soil used as an adsorbent has shown that high levels of color and organic matters may be adsorbed.

Alıntı / Cite

Adar, E., Acar, F.N., (2021). Tekstil Atıksuyundan Astrazon Black Boyasının Giderimi: Taguchi Metodu İle Modelleme, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 9(3), 768-784.

* İlgili yazar / Corresponding author: aelanur@artvin.edu.tr, +90-466-215-1000

Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)	Makale Süreci / Article Process	
E. Adar, 0000-0002-9609-0439	Başvuru Tarihi / Submission Date	09.10.2020
F.N. Acar, 0000-0002-8743-4666	Revizyon Tarihi / Revision Date	02.05.2021
	Kabul Tarihi / Accepted Date	03.05.2021
	Yayın Tarihi / Published Date	21.09.2021

1. Giriş (Introduction)

Artan nüfus ve gelişen teknoloji ile tüm sektörlerde hızlı bir üretim-tüketim süreci söz konusudur. Hızlı üretim-tüketime maruz kalan önemli sanayi dallarından biri de tekstil sanayiidir. Tekstil sanayisinde renkli ürünler elde etmek için çeşitli boyalar kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra ağartma, boyama ve yıkama işlemlerinde yüzey aktif maddeler, zehirli ve organik bileşikler, ağır metaller, sabun, deterjan, tuz gibi maddeler de kullanılmaktadır. Bu maddelerin kullanımı sonucunda çevre kirliliğine yol açan zor arıtılabilir atıksular oluşmaktadır. Dünya çapında, tekstil sanayisinde kullanılmak için yılda yaklaşık $7-10 \times 10^5$ ton üzerinde boyarmadde üretilmiştir. Üretim kapasitesi 8 ton olan bir tekstil sanayisinde 1,6 milyon m^3 su kullanıldığı, yılda $2,8 \times 10^5$ ton atıksu oluştuğu (Türkeş, 2019) ve kullanılan boyanın %15-20'sinin ise atıksuya karıştığı tahmin edilmiştir (Babaei vd., 2017). Tekstil sanayisi, değişken pH değeri, farklı boyarmadde kullanımı, yüksek sıcaklık ($50-70^\circ C$) ve çeşitli kirleticileri (organik, inorganik) içeren bir atıksuya sahiptir. Boyarmaddelerin tehlikeli özellikte olup olmadığı önemlidir. Tehlike özelliği gösteren bir boyarmaddenin kullanımı sonucu yeterli önlemler alınmadan alıcı ortamlara (özellikle su ve toprak) deşarj edilmesi çevre sağlığı için büyük bir riske neden olmaktadır. Boyaların çok küçük miktarları suyun renklenmesine neden olmakta, renk kirliliğinden de öte, boyalar sucul ortamda fotosentez ve solunum aktivitelerini olumsuz etkileyerek su ekosisteminin dengesinin bozulmasına yol açmaktadır. Ortam şartlarına bağlı olarak azo bağının indirgeyici bölünmesi ile toksik ürünler de (aromatik aminler) oluşabilmektedir (Khan vd., 2019). Dahası, boyalar su ortamında ışık geçirgenliğinin azalmasına ve gaz çözünürlüğünün azalmasına, sudaki çözünmüş oksijenin tükenmesi ve canlıların ölmesine neden olmaktadır (Çakmak vd., 2017). Boyaların çevreye etkisi yanısıra insanlara da mutajenik ve kanserojenik etkisi vardır (Khan vd., 2019).

Sentetik boyalar katyonik, anyonik ve noniyonik olarak üç grupta incelenir. Katyonik boyalar en büyük grubu ve en kararlı/kalıcı grubu oluşturur. Katyonik boyalar azot atomlarının etrafındaki kromoforik sistem boyunca katyonik yapılar içerir. Çoğunlukla da katyonik boyalar bazik boyalardır (Marungrueng ve Pavasant, 2006). Bunlar ipek, yün, naylon ve akrilik boyamada yaygın şekilde kullanılırlar (Tezcan vd., 2019). Düşük enerji tüketimi, kolay kullanımı ve üretimi, yıkama sırasındaki yüksek stabilitesi (sıcaklığa, güneş ışığına vb.) ve renk çeşitliliğinden dolayı da yaygın şekilde kullanılırlar. Ağır metalleri içeren boyalar (sülfo ve azo gruplarına sahip sentetik boyalar) biyolojik ayrışmaya karşı dirençlidirler (Sennaoui vd., 2018). Boyaların yapısal özellikleri ekosistem üzerine bir risk olup çevreye salınmadan önce kontrolleri sağlanmalıdır (Khan vd., 2019).

Tekstil atıksuyundaki boyaların kontrolü için konvansiyonel arıtım prosesleri boyanın toksik ve kararlı yapısından dolayı yeterli değildir (Eren vd., 2010; Sennaoui vd., 2018). İleri oksidasyon prosesleri (İOP) kirleticinin toksik ve kararlılığından dolayı konvansiyonel proseslere kıyasla çok daha az etkilenmektedir. En yaygın kullanılan ve/veya çalışılan adsorpsiyon ve Fenton yöntemleri birer İOP'tur. Özellikle de renkli atıksular için renk giderimi açısından adsorpsiyon tercih edilebilecek bir yöntemdir (Lee, 2016).

Adsorpsiyon, fiziksel/fizikokimyasal bir yöntemdir. Mekanizması, kirletici ve adsorbent yüzeyinin etkileşimi ile adsorbent ve kirletici fonksiyonel gruplarının birbirine başlıca tutunmasına ve kısmen de oksidasyonuna bağlıdır. Yaygın bir şekilde adsorbent olarak aktif karbon (granüler özellikle de) kullanılır. Adsorpsiyon prosesinin kullanımı ve işletimi basit olup en büyük dezavantajı kullanılan adsorbentin ekonomik olmamasıdır. Ticari olarak üretilen aktif karbon çok verimli olup birçok kirliliğin gideriminde yüksek verim sağlayabilmektedir. Yüksek aktiviteye sahip ticari aktif karbon yerine sistem maliyetini azaltmak için farklı özellikler de adsorbentler üretilip ve üretilen adsorbentlerin performansları belirlenmektedir (Gao vd., 2010; Acevedo vd., 2015; Aktaş vd., 2017; Ertugay, 2018; Dinçer vd., 2019; Öztürk vd., 2020; Türkyılmaz ve Işınkaralar, 2020). Arıtılmamış tekstil atıksuları alıcı ortama verildiğinde su ya da toprak ortamına kolayca difüze olarak geniş alanlarda kirliliğe neden olabilmektedir. Toprağın tekstil boyalarını adsorbe etmesi dikkate alınarak son yıllarda bu konuda bazı çalışmalar yapılmıştır. (Son vd., 2016; Çakmak vd., 2017; Li vd., 2019). Çakmak vd. (2017) modifiye edilmiş kil ile Astrazon Golden Yellow 7 GL'nin adsorpsiyonunun 105 dakika temas süresi, pH 6, 100 mg/L boya konsantrasyonu, 0,25 gr/L adsorbent miktarı ve $50^\circ C$ 'de en yüksek renk giderimi olduğunu gözlemlemiştir ve modifiye edilmiş kilin ekonomik bir şekilde adsorbent olarak kullanılabilmesi belirtilmiştir. Son vd. (2016) diatomit ile Astrazon Black AFDL boyasının giderimi için gerçekleştirdikleri çalışmada pH'nın önemli bir işletme parametresi olduğunu ve yüksek pH'lar da adsorpsiyon kapasitesinin arttığını ifade etmiştir. Özellikle kil, bentonit ve diatomit gibi topraklar bilinen özelliklerinden dolayı farklı alanlarda kullanılmaktadır. Örneğin kil, düzenli depolama sahalarında yeraltı suyuna kirletici geçişinin engellenmesi için taban örtüsü olarak kullanılmaktadır (Adar ve Bilgili, 2015). Çevredeki

bir toprağın kirleticiyi tutma özelliğini gözlemek ve adsorbent olarak kullanılabilirliğini belirlemek için bu çalışmada adsorpsiyon prosesinde toprak kullanımı tercih edilmiştir.

Boyar maddelerin oluşturduğu bağları kırmak ve boyaları arıtmak için son on beş yıldır İOP proseslerinden Fenton da yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Literatürde boyaların etkin gideriminin sağlandığı ifade edilmiştir. Fenton prosesi, kimyasal olarak hidroksil radikali (OH•) üreten metottur. OH• nin oksidasyon redüksiyon potansiyeli (ORP) 2,8 V'tur ve florürden sonra en güçlü oksidan olup seçici olmaksızın organik bileşikler ile reaksiyona girerek mineralizasyonu sağlar (Sennaoui vd., 2018). Fenton prosesinde katalizör olarak genellikle demir bileşikleri (Fe²⁺/Fe³⁺) kullanılmaktadır. Demir bileşikleri, toksik olmayıp ve çözüldükten kolayca çöktürülerek uzaklaştırılmaktadır. Oksidan olarak kullanılan H₂O₂ ise toksik olmayan H₂O ve O₂ gibi maddelere ayrışır. Her iki maddenin bulunması da ortam şartlarına göre hidroksil radikallerinin oluşmasına ve kirleticilerin verimli bir şekilde mineralizasyonunu sağlar (Eren vd., 2010; Erat, 2018).

Toksik azo boya olan Astrazon boyaların Fenton ile giderimi ile ilgili bazı çalışmalar yürütülmüştür (Rahman vd., 2010; Esteves vd., 2016; Rodrigues vd., 2016; Erat, 2018). Esteves vd. (2016) Astrazon Blue FGGL 300% boyasının heterojen Fenton ile arıtımını farklı H₂O₂ ve Fe²⁺ konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresinde gerçekleştirmiştir. Optimum şartlarda %62,7 renk ve %39,9 toplam organik karbon (TOK) giderimi elde edildiği gözlenmiştir. Erat (2018) ise Astrazon Yellow 5GL boyar maddesini giderimini farklı pH, H₂O₂, Fe²⁺, boyar madde konsantrasyonu kullanarak çalışmıştır ve en yüksek renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderim yüzdeleri sırasıyla %98,7 ve %80,4 olarak belirlenmiştir.

Bir sistemin verimi, temel işletme parametreleri olan pH, sıcaklık, kirleticinin bileşimi ve kirleticinin konsantrasyonundan etkilenmektedir. Adsorpsiyon sistemi için farklı parametreler (örneğin adsorbent miktarı, türü, aktivitesi vb.) ve Fenton sistemi için farklı parametrelerin (Fe²⁺, H₂O₂ miktarı vb.) etkisi söz konusudur. Bu parametreler optimize edilmediğinde düşük giderim ve fazla kullanılan malzemeden dolayı işletme maliyetleri artmaktadır. Örneğin, optimize edilmeyen bir Fenton sisteminde Fe²⁺ ve H₂O₂ miktarları optimize edilmezse hidroksil radikalleri tutulabilmekte ve reaksiyona girme eğilimleri azalabilmektedir. Fe²⁺ iyonlarının H₂O₂ iyonlarına kıyasla fazla olmasında arıtımın mekanizması oksidasyon değil kimyasal koagülasyon olabilmektedir.

Bu çalışmanın amacı Astrazon Black MBL boyasının toprak üzerine farklı işletme şartları altında adsorplanabilirliğini ve Fenton yöntemi ile giderilebilirliğini araştırmak ve elde edilen sonuçlara göre her iki sistemi de karşılaştırmaktır. Bu amaç için de birçok çalışmada ele alınan işletme parametrelerinden adsorpsiyon için farklı pH, adsorbent miktarı, boya konsantrasyonu ve temas süresi değerleri; ve Fenton prosesi için farklı pH, boya konsantrasyonu, H₂O₂ ve Fe²⁺ konsantrasyonları kullanılarak hem renk hem de KOİ giderimlerini belirlemektir. Ayrıca, sistemlerde çıkış suyunda ORP'nin gözlenmesi ile sınırlı çalışma (Wu ve Wang, 2012; Yu vd., 2014) vardır. Bu sebeple de, oksidasyon mekanizmasına dayanan her iki sistem için ORP ve fonksiyonel gruplardaki değişimi gözlemek ve adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için de Fourier Transform Infrared Spectrometer-Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Deneysel verileri analiz etmek için, araştırılması planlanan işletme parametreleri için Taguchi yöntemi ile deneysel bir tasarım düzeni hazırlanmıştır. Her iki proses farklı kriterler açısından değerlendirilmiş ve her iki sistem için renk giderimi, KOİ giderimi ve ORP değişimleri için istatistiksel analizler yapılarak modeller önerilmiştir.

2. Materyal ve Yöntem (Material and Method)

2.1. Malzemeler (Materials)

Astrazon Black MBL 300 % (AB) tekstil boyar maddesi DyStar A.Ş.'den temin edilmiştir. AB boyasına herhangi bir ön işlem uygulanmamış, çalışma için 1 gr/L stok çözelti distile su ile hazırlanmıştır. Renk analizlerini gerçekleştirmek için farklı konsantrasyonlarda (1-50 mg/L) AB boyası kullanılarak spektrum taraması yapılmıştır. Boyanın organik içeriğini belirlemek için de KOİ analizi gerçekleştirilmiştir. AB boyasının dalga boyu ve KOİ değeri sırasıyla 613 nm ve 3340 mg/L olarak belirlenmiştir. 500 mg/L'lik (renk) AB boyasının pH, ORP ve iyon sayısı sırasıyla 4,18, 174,6 mV ve 1,08e⁻³ mol/L ölçülmüştür.

Her iki proseste de, pH ayarı için 0,1 N NaOH ve 0,1 N H₂SO₄ (Carlo Erba, %99) kullanılmıştır. Fenton prosesi için Riedel-de Haën'ten satın alınan Fe₂SO₄7H₂O (>99,5 saflık) ve %30'luk H₂O₂ kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar laboratuvar kalitesinde (>%99 saflık) olup gerekli çözeltilerin hazırlanmasında distile su kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan toprak, Erzurum İli sınırlarındaki müstakil bir evin bahçesinden temin edilmiştir ve toprak yüzeyinin 0-15 cm derinliğinden alınmıştır. Toprağa ön işlem olarak oda sıcaklığında hava teması ile kurutma ve

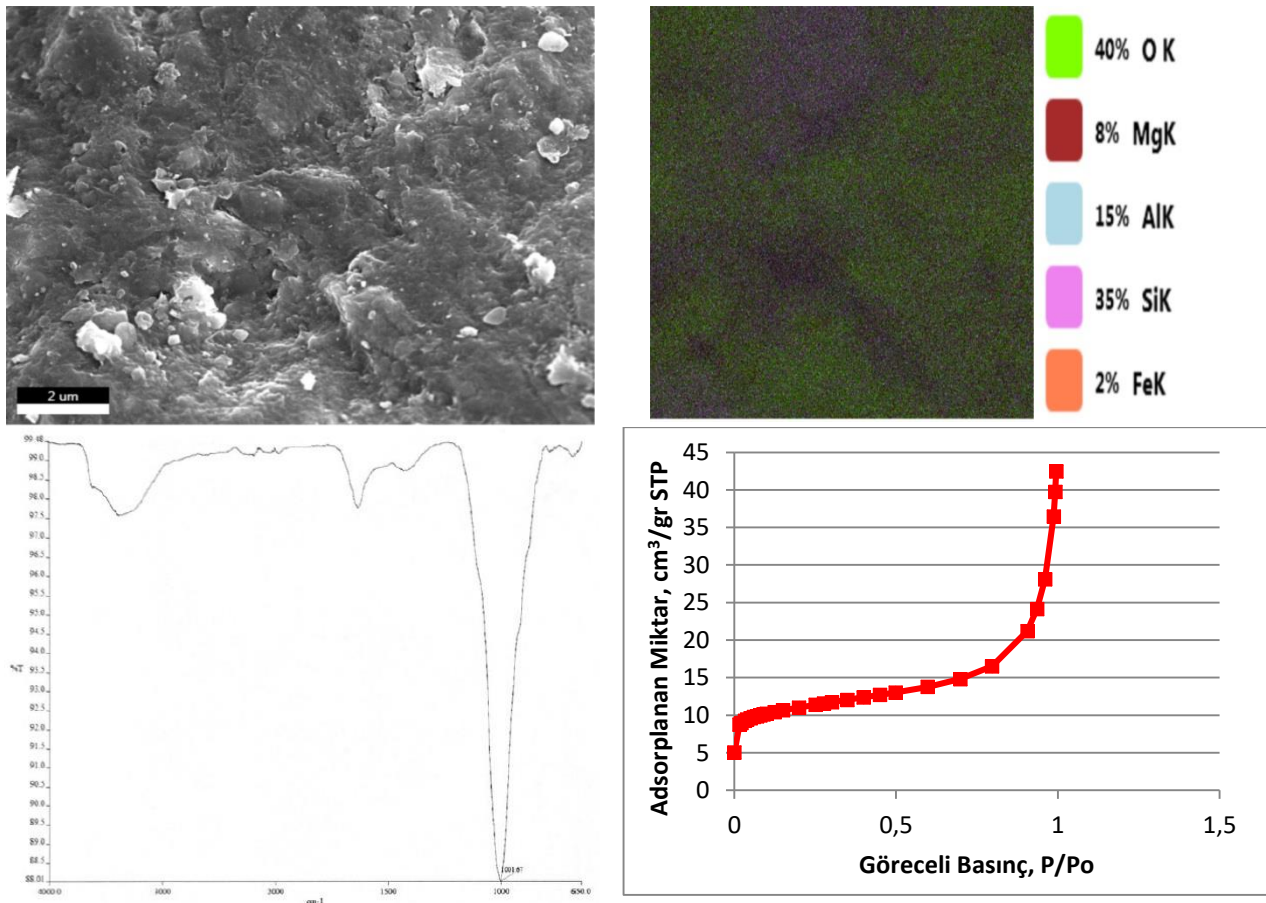
1 mm'lik elek ile elenme işlemleri uygulanmıştır. Çalışmada 1 mm'lik elek altında kalan toprak kullanılmıştır. Toprağın pH, ORP ve iyon sayısı, 1/10 oranında hazırlanan toprak ve distile suyu karışımında belirlenmiştir. Bu değerler sırasıyla 8,56; -77,7 mV ve $2,10 \times 10^{-1}$ mol/L olarak ölçülmüştür.

2.2. Metotlar (Methods)

Spektrofotometrik analizlerde (spektrum taraması, KOİ ve renk analizleri) Spectroquant Prove 300 Spectrophotometer (Merck) cihazı; pH, ORP ve iyon sayısı ölçümlerinde Mettler Toledo Seven Compact marka pH metre cihazı kullanılmıştır. Hem AB stok çözeltisinden hem de çıkış sularında KOİ analizleri APHA 5220-D metoduna göre gerçekleştirilmiş (APHA, 2012), düşük KOİ konsantrasyonlarında (<100 mg/L) 420 nm ve yüksek KOİ (>100 mg/L) konsantrasyonlarında 600 nm dalga boyları kullanılmıştır.

Toprağın fonksiyonel gruplarını, gözenek boyutu, yüzey alanı gibi fiziksel özelliklerini belirlemek için FTIR-ATR analizi $4000-650 \text{ cm}^{-1}$ aralığında Perkin Elmer Spectrum 100 cihazı, elemental analizler için de (SEM-EDAX) Zeiss EVO LS10 Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray Analysis cihazına bağlı EDS dedektörü (EDAX Element EDS dedektörü) kullanılmıştır. Gözenek çapı ve por özelliklerinin tayini için Brunauer, Emmett and Teller (BET) analizleri Micromeritics ASAP 2020 cihazı kullanılmıştır. Adsorpsiyonda görev alan fonksiyonel grupların belirlenmesi için adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyondan sonra FTIR-ATR analizleri yapılmıştır.

Toprakta gerçekleştirilen SEM-EDAX analizi sonucunda toprağın homojen yapıda olduğu ve %40 oksijen, % 8 magnezyum, %15 alüminyum, %35 silisyum ve %2 demir içerdiği belirlenmiştir (Şekil 1). FTIR-ATR analiz sonuçları Şekil 1'de verilmiştir. Toprağın FTIR-ATR analizinde parmak izi ve fonksiyonel grup bölgesinde üç pik oluşmuştur. Bu pikler 1001.67 cm^{-1} 'de (parmak izi bölgesi) ve $1550-1600 \text{ cm}^{-1}$ ve $3200-3400 \text{ cm}^{-1}$ 'de (fonksiyonel grup bölgesi) oluşmuştur. 1001.67 cm^{-1} 'deki pik alken grubundaki =C-H grubuna, alkil halid grubundaki C-F bağına ve/veya Si-O gerilmesine; $1550-1600 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik aromatik gruptaki C=C bağına ve/veya amid grubundaki N-H bağına; ve $3200-3400 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ise hidroksil grubundaki O-H bağına atfedilebilir (Çakmak vd., 2017; Ertugay, 2018; Oyekanmi vd., 2019).



Şekil 1. Toprakta SEM-EDAX, FTIR-ATR ve BET İzoterm Analizi (SEM-EDAX, FTIR-ATR ve BET Isotherm Analysis at the soil)

Toprağın yüzey alanı $45,2006 \pm 0,1215 \text{ m}^2/\text{gr}$, gözenek hacmi $0,0558 \text{ cm}^3/\text{gr}$, mikro gözenek hacmi $0,0935 \text{ cm}^3/\text{gr}$, ve ortalama gözenek genişliği $5,5603 \text{ nm}$ ($0,56 \text{ Å}$) olarak ölçülmüştür. Mikropor ve mezopordan oluşan toprak BET sınıflandırmasına göre, Tip II izotermine uygunluğu Şekil 1'deki grafikten görülmektedir. Tip II fiziksel

adsorpsiyon durumunda çok yaygındır. Kirletici ve adsorbent arasında etkileşimin güçlü olmasını ve çok tabakalı adsorpsiyonu temsil eder (Teli ve Nadathur, 2018). Eğri üzerindeki düz kısım tek tabakanın tamamına karşılık gelir. Ayrıca, Tip II izotermi, Langmuir adsorpsiyon modelinden büyük sapma gösterir.

2.3. Kesik Ölçekli Sistemler (Batch Scale Systems)

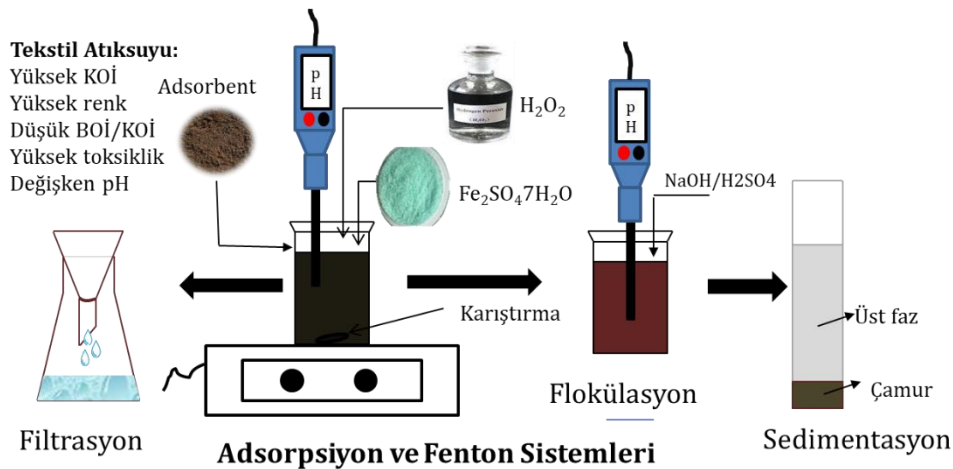
İşletme şartları ve deney tasarımı Taguchi yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Deney düzeneği Şekil 2, işletme şartları Tablo 1'de verilmiştir. Çalışmada tekstil atıksuyunun doğal ortamlarda arıtımına eşdeğer ortamlar elde etmek amaçlanarak oda sıcaklığı (25°C) tercih edilmiştir. Tuz içeriği de toprak zaten yeterince inorganik ürünlere sahip bir madde olduğu için bu çalışmada dikkate alınmamıştır.

Adsorpsiyon çalışmaları için; 1 L'lik stok AB boya çözeltisi, araştırılması planlanan konsantrasyonlara göre gerekli seyreltmeler yapılarak kullanılmıştır. Seyreltilen boya çözeltisinden 50 mL, 250 mL'lik erlene alınmış, pH ayarı asit/baz ilavesi ile yapılmıştır. Ardından uygun miktarda adsorbent (toprak) eklenmiştir. Uygun sürede numuneler 120 rpm'de karıştırılmıştır. Süre biter bitmez numune 0,45 µm'lik filtreden süzülür ve süzüntüde ilgili deneyler yürütülmüştür. Bu işlem tüm numuneler için gerçekleştirilmiştir.

Temel mekanizması kimyasal oksidasyon ve kimyasal koagülasyona dayanan Fenton çalışmaları için belli oranlarda seyreltilen boya çözeltileri 50 mL, 100 mL'lik behere alınmış, pH ayarı yapıldıktan ve uygun oranda Fe⁺² ve H₂O₂ eklendikten sonra araştırmalar başlanmıştır. Çalışmalarda, 5 dakika hızlı karıştırma (200 rpm), 25 dakika yavaş karıştırma (50 rpm) uygulanmıştır. Hızlı ve yavaş karıştırma işlemleri bittikten sonra numunelerin pH'ı 7-8 olacak şekilde ayarlanmıştır ve numuneler 60 dakika çökelmeye bırakılmıştır. Çökeltme sonrası numunelerde çamur miktarı ölçülmüştür. Üst fazda ilgili deneyler gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan adsorpsiyon ve Fenton sistemleri Şekil 2'de verilmiştir.

Tablo 1. Adsorpsiyon ve Fenton çalışmaları için deneysel tasarım (Experimental design for Adsorption and Fenton studies)

Numune	Adsorpsiyon için İşletme Şartları				Fenton için İşletme Şartları			
	Adsorbent Miktarı gr	Boya Konsantrasyonu mg/L	pH	Temas Süresi Dakika	Boya Konsantrasyonu mg/L	Fe ⁺² mM	H ₂ O ₂ mM	pH
1	1	125	3	45	125	4	40	2,5
2	1	250	7	90	125	8	80	3
3	1	500	10	180	125	16	160	3,5
4	2	125	7	180	250	4	80	3,5
5	2	250	10	45	250	8	160	2,5
6	2	500	3	90	250	16	40	3
7	3	125	10	90	500	4	160	3
8	3	250	3	180	500	8	40	3,5
9	3	500	7	45	500	16	80	2,5



Şekil 2. Çalışmada kullanılan Adsorpsiyon ve Fenton sistemleri (Adsorption and Fenton systems used in the study)

Japon Bilim adamı Genichi Taguchi tarafından geliştirilen ve deney sayısı, kimyasal madde ve zamandan tasarruf sağlama prensibine dayanan Taguchi yöntemi kullanılarak deneysel çalışma şartları belirlenmiştir (Erat, 2018). Taguchi metodunda çıkış verisi/verileri, sinyal/gürültü oranına (S/N) dönüştürülür. S ve N sırasıyla sinyal faktörü ve gürültü faktörüdür. Sinyal faktörü, sistemdeki gerçek değerler iken gürültü faktörü deney tasarımına katılmayıp sonucu etkileyen faktörlerdir. Gürültü kaynakları, performansın azalmasına neden olan değişkenlerdir. Bu sebeple gürültü faktörü ne kadar çok olursa istenen hedeften o kadar uzaklaşmış olunur. Taguchi yöntemi S/N oranını en üst ya da en alt düzeye çıkarır. Bu çalışmada “en iyi/üst” (1) kriteri kullanılmıştır (Serençam ve Uçurum, 2019).

$$S/N = -10 * \log \left[\frac{1}{n} \sum_{f=1}^n \frac{1}{y_f^2} \right] \quad (1)$$

Burada y_i , performans karakteristik değeri (Nusselt sayısı), n ise y değerlerinin sayısıdır.

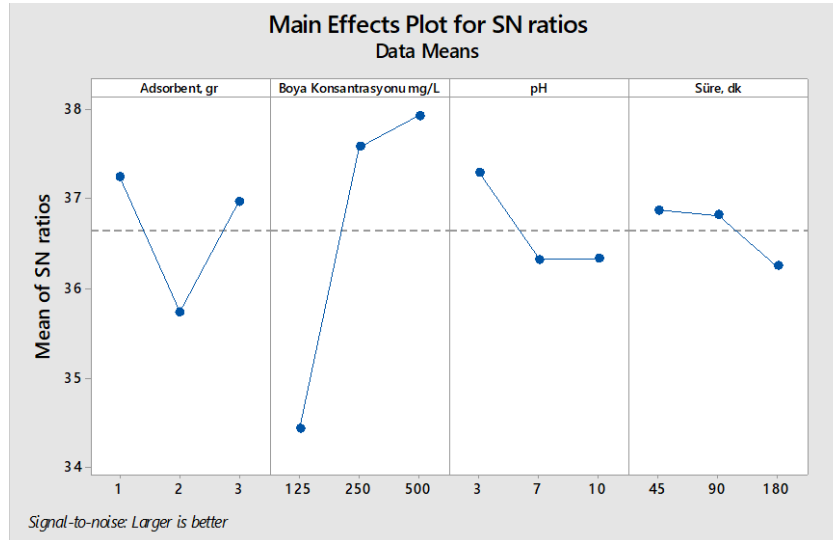
Taguchi metodu için Minitab 18 programında “Taguchi metodu ortogonal dizileri” kullanılarak çıkış verilerine regresyon analizi uygulanmıştır. Bu çalışmada her iki sistem içinde dört işletme parametresi ele alınmış ve bu parametrelerin hepsi üç seviyeden oluşturulmuştur. Bu çalışmada L9 ortogonal dizisi (3^4) ve “en büyük en iyidir” yaklaşımı kullanılmıştır.

3. Deneysel Sonuçlar (Experimental Results)

3.1. Adsorpsiyon Prosesi ile AB Giderimi (AB Removal By Adsorption Process)

KOİ Giderimine İşletme Parametrelerin Etkisi (Effect of Operation Parameters on COD Removal)

Model kirletici olarak kullanılan AB boyasının toprak üzerine adsorpsiyonu farklı işletme şartları açısından araştırılmıştır. Adsorpsiyon prosesinde KOİ giderim üzerine parametrelerin etkisi için belirlenen S/N oranları Şekil 3’te verilmiştir. KOİ gideriminin yüksek olması istendiği için “en büyük en iyi yaklaşımı” söz konusudur. Şekil 3’teki en yüksek değerler KOİ giderimi için optimum değerlerdir.



Şekil 3. Adsorpsiyonda KOİ giderimi için elde edilen S/N oranları (S/N ratios obtained for COD removal in adsorption)

KOİ giderim verimi % 44-% 81 aralığında gerçekleşmiştir. KOİ giderim verimi üzerine adsorbent miktarı hariç diğer parametrelerin lineer bir etkisi olmuştur. Boya konsantrasyonu artışı ile KOİ verimi artarken pH ve reaksiyon süresinin artışı ile KOİ giderim verimi azalmıştır. En yüksek KOİ giderimi için işletme şartları 1 gr adsorbent, 500 mg/L boya konsantrasyonu, pH 3 ve 45 dakika reaksiyon süresidir. Optimum şartlarda ise % 86,2 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Toprağa sadece partikül boyutunu küçültmek için ön işlem olarak kurutma-eleme yapılmasına rağmen AB boyasının yüksek konsantrasyonlarının gideriminde iyi verim sağlamıştır. Toprağın bir toz aktif karbon (TAK) gibi olmasa da iyi adsorplama özelliği olduğu söylenebilir. Toprak miktarı artışı ile boya giderimi arasına liner değişim gözlenmemiştir. 1 gr toprak kullanımı daha iyi giderim verimi sağlamıştır. Organik maddenin azalması için oksidasyon daha fazla gerçekleşmelidir. Adsorbent miktarı artışının olumlu etkisinin olmaması toprak partiküllerinin topaklaşmasından (agregasyon) dolayı olabilir. Bunun olma ihtimali yüksektir. Çünkü toprak bahçeden alındığı gibi kullanılmıştır ve herhangi bir aktifleştirme (sıcaklık, asit veya baz ile muamele vb.) işlemi

uygulanmamıştır. Agregasyonun gerçekleşmesi toprağın topaklaşmasına neden olur, böylece hem yüzey alanı azalır hem de difüzyon yolu uzar (Tony vd., 2019). Topaklaşma olmamış olsa bile adsorbentın fazla kullanımı tüm yüzeylerin aktif kullanımını engellemektedir. Yani, kümelenme, üst üste binme sonucu partiküller arasındaki etkileşimler yüksek adsorbent miktarlarında meydana gelebilir ve toplam yüzey alanında azalmaya yol açabilir (Farah ve El-Gendy, 2007).

AB boyasının konsantrasyonu arttıkça KOİ giderimi de artış göstermiştir. Boya konsantrasyonunun 125 mg/L'den 250 mg/L'ye artışı verimin hızla artmasına neden olmuştur. 250 mg/L'den 500 mg/L'ye artışında verimin artış hızı azalmıştır. Boya konsantrasyonunun artışı ile verimin artması kütle transferinin itici bir güç olduğunu gösterir (Gao vd., 2010). 250 mg/L'den 500 mg/L'ye arttığında az da olsa verim artış hızında bir azalma gözlenmiştir. Bunun sebebi de hem adsorbentın aktifliği ile ilgili hem de boya moleküllerinin artan rekabeti olduğu söylenebilir. pH, iyonlaştırılmış boya molekülleri tarafından verilen elektrostatik yüklerin büyüklüğünü kontrol eden ve adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen bir parametre olup adsorbentın yüzey yükü ve fonksiyonel grupların iyonlaşma derecesini değiştirir. Bazık şartlara kıyasla asidik şartlarda daha yüksek KOİ giderimi sağlanmıştır. Bunun sebebi toprağın pH'ının 8,56 olması ve kullanılan boyanın katyonik olmasıdır. pH artışı ile adsorbentın aktif bölgeleri pozitif yüklenmiş olabilir. Katyonik boyada pozitif yüklü olduğundan organik moleküller ile adsorbent arasında itme kuvveti oluşarak adsorpsiyon olayının (kimyasal reaksiyonun) etkisi azaltılmış olabilir.

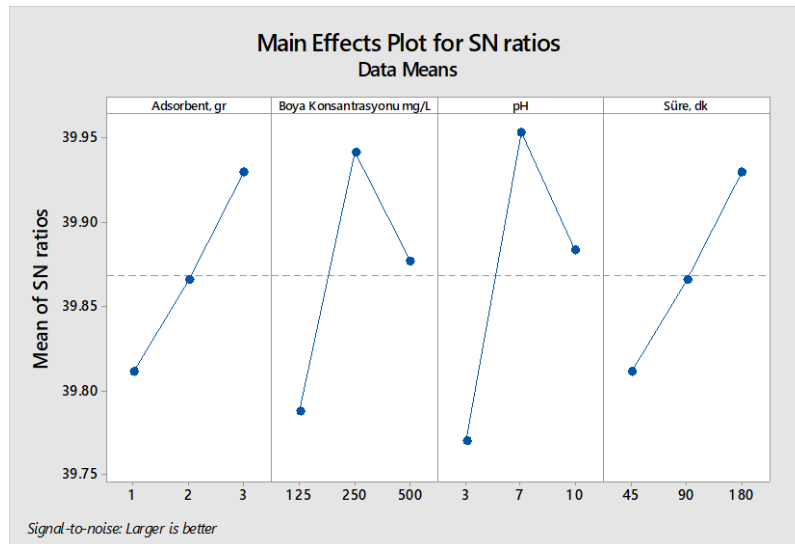
Üç farklı reaksiyon süresinde KOİ giderimi 45 dakikada en yüksek ölçülmüştür. Sürenin uzunluğu-kısalığı adsorbentın aktifliğini gösterir. Toprağın TAK kadar aktif olmadığı aşikârdır fakat herhangi bir aktifleştirme işlemi yapılmamasına rağmen de iyi verim sağlamıştır. 90 dakikada verimde önemli bir artış olmadı ve 180 dakikada ise verimde azalma gerçekleşmiştir. 45 dakikada toprağın doyunluğa ulaştığı söylenebilir.

Regresyon analizi sonucu, KOİ giderimi için elde edilmiş denklem (2) aşağıda verilmiştir. R^2 değeri 60,92 olan denklemdeki katsayılar bakıldığında KOİ giderim verimine en önemli parametrelerin sırasıyla pH ve adsorbentın olduğu görülmektedir. En az etkisi olan parametre ise reaksiyon süresidir.

$$KOİ\ Giderimi\ (\%) = 62,7 - 0,71 * Adsorbent\ Mikt. + 0,0603 * Boya\ Kons. - 1,08 * pH - 0,0227 * Süre\ (R^2 = 60,92) \quad (2)$$

Renk Giderimine İşletme Parametrelerin Etkisi (Effect of Operation Parameters on Colour Removal)

AB boyası içeren atıksuda renk giderimi için adsorbent miktarı, pH, reaksiyon süresi ve literatüre kıyasla yüksek boya konsantrasyonları kullanılarak adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Taguchi metodu ile analiz edilmiş, Taguchi analizi sonucu elde edilen S/N oranları Şekil 4'te verilmiştir. Renk gideriminde de "en büyük en iyi yaklaşımı" kullanıldığı için en yüksek değerler optimum değerlerdir.



Şekil 4. Adsorpsiyonda renk giderimi için elde edilen S/N oranları (S/N ratios obtained for color removal in adsorption)

Adsorpsiyon prosesi ile renk giderim verimi %95,2-99,6 aralığında elde edilmiştir. Renk giderimine artan adsorbent miktarı ve reaksiyon süresinin olumlu etkileri olurken boya konsantrasyonu ve pH değerleri liner bir değişim göstermemiştir. Adsorbent olarak toprak kullanımı ile renk giderimi için optimum işletme şartları 3 gr adsorbent, 250 mg/L boya konsantrasyonu, pH 7 ve 180 dakika reaksiyon süresidir. Optimum şartlarda ise % 100 renk giderim verimi elde edilmiştir.

Renk giderimine, KOİ gideriminin tersine artan adsorbent miktarı verimi artırmıştır. Artan adsorbent miktarı sonucu aktif bölgeler yani yüzey alanı ve fonksiyonel grupların bağlanma alanı artmaktadır (Khamparia ve Jaspal, 2016). Renk ve KOİ gideriminde aynı etki olmamasının en büyük sebebi renk giderimi için yüzeye tutunma mekanizmasının yeterli olması iken KOİ giderimi için renk veren vermeyen tüm organiklerin mineralizasyonu gereklidir. Adsorpsiyon prosesinin temel mekanizması fonksiyonel grupların yüzeye tutunması olduğu için diğer deyişle oksidasyonun kısmen gerçekleşmesidir. 400 mg/L AB boyasının giderimi için granüler aktif karbon (GAK), toprak ve TAK'nun verimlilikleri 120 rpm, 25°C, orijinal pH, 50 ml boya numunesi, 0,5 gr adsorbent ve 3 saat reaksiyon süresinde çalışılarak karşılaştırma yapılmıştır. TAK'nun çok aktif olduğu ve rengin tamamı giderildiği, toprağın ise GAK kadar iyi bir verim sağladığı görülmüştür. Toprak ve GAK kullanımında sırasıyla yaklaşık %93 ve %97 renk giderimi elde edilmiştir.

Boya konsantrasyonu arttıkça renk giderimi belli bir yere kadar artmış daha sonra azalmıştır. Artan boya konsantrasyonu tutunması gereken fonksiyonel grupların da artması demektir. Bazı çalışmalarda konsantrasyon arttıkça verimde de artış gözlenmiştir. Bunun sebeplerinden biri kirletici özellikleri, adsorbent özellikleri ve diğer işletme şartlarıdır. Diğerleri ise çalışmalarda genellikle 100 mg/L'den küçük konsantrasyonların kullanılmasıdır (Gao vd., 2010). Konsantrasyon gradyanı belli bir noktaya kadar itici bir güçtür. Fakat yüksek konsantrasyonlarda, konsantrasyon gradyanının itici gücünün etkisi belli bir noktadan sonra daha az olabilir.

Üç farklı pH değerinde yürütülen adsorpsiyon çalışmasında pH'ın verim üzerinde önemli bir etkisi olduğu gözlenmiştir. En yüksek verim nötr değerinde elde edilmiştir. Bazı çalışmalarda de asidik şartlara kıyasla nötre yakın değerlerde iyi verim elde edildiği gözlenmiştir (Ertugay, 2018). Optimum pH üzerine etki eden en önemli faktör adsorbent pH'ıdır. Bu çalışmada kullanılan toprağın pH'ı 8,56 yani alkalidir. pH'ı 4,18 olan AB boyasının yüzeye tutunması için optimum pH 7 iken sistemde oksidasyonun gerçekleşmesi için optimum pH 3 (KOİ giderimi açısından) tür. Bu ise renk ya da KOİ giderimi için işletme parametrelerinin farklı etkisi olduğunu ve dikkate alınması gereken bir parametrenin olduğunu gösterir. Dinçer vd. (2019) asidik ya da nötre yakın pH değerlerinde elektrostatik çekim kuvvetlerinin artması sonucunda adsorplanmanın arttığını ifade etmiştir. Alkali şartlarda adsorplanmanın az olmasının sebebi olarakta hidroksil iyonların varlığı olduğu belirtilmiştir (Dinçer vd., 2019). Ayrıca boyaların çözünürlüğü de önemli etki etmektedir.

KOİ gideriminin (45 dakika reaksiyon süresi) aksine renk giderimi daha uzun reaksiyon süresinde gerçekleşmiştir. Bu adsorbent çok aktif olmadığını ve büyük bir yüzey alanına sahip olmadığını gösterir aynı zamanda oksidasyona kıyasla yüzeye tutunma olayının gerçekleşmesinin daha uzun reaksiyon süresi gerektirdiğini gösterir. Elde edilen sonuçlara regresyon analizi uygulandığında elde edilen model (3) aşağıda verilmiştir. Modelin R² değeri 54,79'dur. Adsorpsiyon prosesi ile AB boyası renginin giderilmesine etki eden faktörlerin önem derecesi sırasıyla adsorbent miktarı, pH, reaksiyon süresi ve boya konsantrasyonudur.

$$\text{Renk Giderimi (\%)} = 94,29 + 0,667 * \text{Adsorbent Mikt.} + 0,00187 * \text{Boya Kons.} + 0,199 * \text{pH} + 0,00963 * \text{Süre} \quad (R^2 = 54,79) \quad (3)$$

Çıkış Sularındaki pH, ORP ve FTIR Değişimleri (Changes of the pH, ORP and FTIR in Effluents)

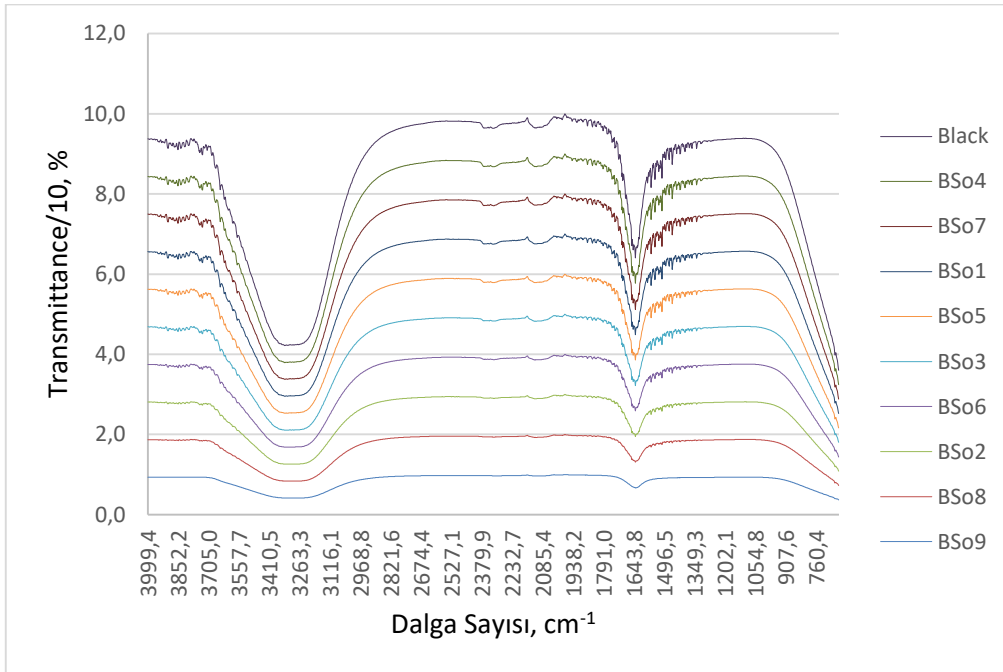
AB boyasının giderimi için gerçekleştirilen çalışmada, giriş ve çıkış sularında aynı zamanda pH, ORP, iyon sayısı ölçülmüştür (Tablo 2). Analiz öncesi ve sonrası fonksiyonel grupların değişimini incelemek için FTIR analizi yapılmıştır ve sonuçları Şekil 5'te verilmiştir. Adsorpsiyon sonrası numunelerin pH'ı 6,74-7,86 aralığında değişmiştir. Bu pH aralığı, alıcı ortama deşarj edilmeden önce pH ayarı yapma gereksinimini ortadan kaldırdığı için adsorpsiyon prosesine avantaj sağlar. ORP, oksidasyona dayalı sistemlerde reaksiyon hakkında bilgi veren analizi kolay bir parametredir. Çıkış numunelerinde ORP -37,8 mV ve 26,8 mV aralığında ölçülmüştür. ORP'yi ortamın işletme şartları etkilemektedir. Taguchi analizi sonucunda ORP için elde edilen model (4) aşağıda verilmiştir.

$$\text{ORP} = 54,4 - 2,15 * \text{Adsorbent Mikt.} - 4,31 * \text{pH} + 0,0007 * \text{Boya Kons.} - 0,2731 * \text{Süre} \quad (R^2 = 85,68) \quad (4)$$

Bu modelden, ORP'ye etki eden faktörlerin önem derecesine göre sırası pH>adsorbent miktarı>reaksiyon süresi>boya konsantrasyonudur. Wu ve Wang (2012) pH değeri ile ORP arasındaki ters bir ilişki olduğunu söylemiştir. Bu çalışmada da pH ile ORP arasında ters ilişki olduğu modelden görülmektedir. Yüksek R² değeri, işletme parametreleri ve ORP arasındaki güçlü ilişkiyi göstermektedir. İyon konsantrasyonu da farklı aralıkta ölçülmüştür (Tablo 2).

Tablo 2. Çıkış Sularındaki pH, ORP ve İyon ürünleri (pH, ORP and Ion products in effluents)

Numune	Renk Giderimi %	KOİ Giderimi %	pH	ORP mV	İyon Sayısı mol/L
1	95,2	62,3	6,74	26,8	3,52e ⁻¹
2	99,6	79,6	7,22	-0,6	1,03e ⁺⁰
3	98,8	77,7	7,86	-37,8	4,35e ⁺⁰
4	99,2	43,6	7,82	-35,5	3,99e ⁺⁰
5	98,8	67,5	7,48	-15,6	1,84e ⁺⁰
6	97,4	78,0	6,81	23,2	4,04e ⁻¹
7	98,4	53,7	7,28	-4,0	1,17e ⁺⁰
8	99,6	80,8	7,53	-18,7	2,07e ⁺⁰
9	99,6	80,8	7,24	-1,8	1,07e ⁺⁰

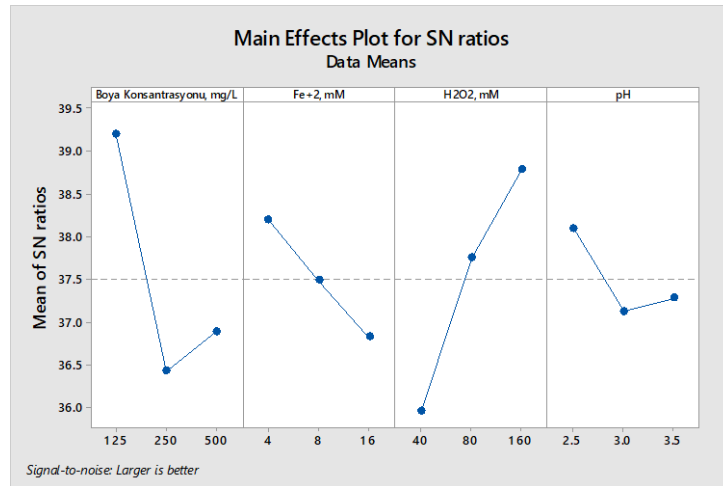
**Şekil 5.** Çıkış sularındaki FTIR sonuçları (FTIR results in the effluents)

Şekil 5'teki sonuçlara bakıldığında, giderim verimindeki artış fonksiyonel gruplardaki yoğunluğun azalmasını sağlamıştır. Başlıca hem AB boyasında (black) hem de çıkış numunelerinde fonksiyonel bölgede iki pik oluşmuştur. Bu pikler 2924-3677 cm⁻¹ (3302 cm⁻¹) ve 1560-1750 cm⁻¹ (1638 cm⁻¹) dalga sayılarında görülmüştür. Tüm numunelerde aynı piklerin varlığı bu fonksiyonel grupların kararlılığını gösterir. 3302 cm⁻¹'deki pik amin ve amidlerdeki N-H veya fenollerdeki O-H uzama titreşimine ve 1638 cm⁻¹'deki pik alken grubundaki C=C veya karboksilik grup olan C=O uzama titreşimlerine atfedilebilir (Tezcan vd., 2019; Dinçer vd., 2019).

3.2. Fenton Prosesi ile AB Giderimi (AB Removal By Fenton Process)

KOİ Giderimine İşletme Parametrelerinin Etkisi (Effect of Operation Parameters on COD Removal)

Tekstil sanayinde kullanılan boyalardaki kimyasal bağlar çok güçlü olduğundan bu bağları kırabilmek için araştırmamızda kuvvetli bir oksidasyon prosesi olan Fenton prosesi kullanılmıştır. Gerçek atıksuyu temsil etmesi için yüksek AB içeriğine sahip sentetik boya çözeltisi hazırlanarak deneyler yapılmış ve KOİ giderimi Fenton prosesi ile farklı işletme parametreleri (boya konsantrasyonu, pH, Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonu) açısından optimize edilmiştir. Taguchi analizi sonucu elde edilen S/N oranları Şekil 6'da verilmiştir.



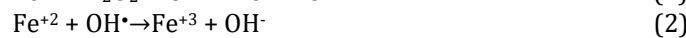
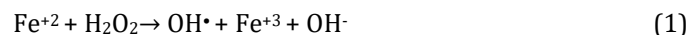
Şekil 6. Fenton'da KOİ giderimi için elde edilen S/N oranları (S/N ratios obtained for COD removal in Fenton)

KOİ giderimi için “en büyük en iyi yaklaşımı” kullanıldığı için en büyük S/N oranlarındaki değerler optimum işletme şartlarını verir. Boya konsantrasyonu ve pH liner değişim göstermezken Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonu liner bir değişim göstermiştir. AB boyasının Fenton ile gideriminde KOİ açısından optimum işletme şartları 125 mg/L boya, 4 mM Fe⁺², 160 mM H₂O₂ ve 2,5 pH olarak elde edilmiştir. Dikkate alınan işletme şartlarında KOİ giderim verimi %57-95,2 aralığında belirlenirken optimum şartlarda KOİ giderim verimi % 98,4 elde edilmiştir.

Düşük boya konsantrasyonu genellikle düşük KOİ demektir. Bu çalışmada yüksek boya konsantrasyonu kullanılmasının bir sebebi de KOİ giderimini de dikkate almak içindir. Çalışılan üç farklı konsantrasyon için en iyi verim en düşük boya konsantrasyonunda (125 mg/L) elde edildi. 250 mg/L ve 500 mg/L boya konsantrasyonlarında S/N oranlarında büyük bir fark yoktur. Daha yüksek boya konsantrasyonlarında verimi artırmak için farklı Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonları denenebilir.

KOİ giderimine, Fe⁺² ve H₂O₂'in etkisi aynı olmamıştır. Fe⁺² düşük molarda ve H₂O₂ yüksek molarda daha yüksek etkiye sahip olmuştur. Yüksek H₂O₂'in varlığı ortamda oksitleyici türleri arttırdığı için olumlu etki sergiler. Fakat H₂O₂'in fazla kullanımı da fazla kimyasal tüketiminden dolayı işletme maliyetinin artmasına ve analizlerde KOİ'ye girişim yaparak yüksek KOİ ölçülmesine neden olur. Ayrıca, yüksek H₂O₂ konsantrasyonu, serbest radikal temizleyicisi olarak davranabilir (Canbolat, 2019).

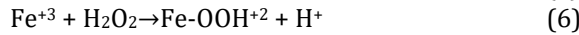
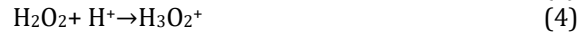
Fe⁺², Fenton prosesinde katalizör görevi görmekte olup H₂O₂ ile reaksiyona girerek oksijene yüksek oksitleme potansiyeline sahip hidroksil radikallerinin (OH•) oluşumunu sağlar (Reaksiyon 1) (Eren vd., 2010). Fe⁺²'nin optimum değerden fazla kullanılması, fazla çamur oluşumuna, fazla kimyasal tüketimine, işletme maliyetinin artmasına ve oluşan OH•'nin tekrar Fe⁺² tarafından tükenmesine (Reaksiyon 2) neden olur (Ertugay ve Acar, 2017; Adar, 2020).



H₂O₂/Fe⁺² stokiyometrik oranının 10-40 aralığında olması tavsiye edilir (Güneş ve Cihan, 2015). Bu çalışmada 2,5-40 aralığındaki oranlar tercih edilmiştir. KOİ giderimi için optimum H₂O₂/Fe⁺² oranı 40 olarak elde edilmiştir. Yüksek oran elde edilmesinin sebebi hem yüksek boya konsantrasyonunun kullanılması ve hem de kullanılan boyanın yapısı olabilir.

pH, Fenton prosesi ile ilgili tüm çalışmalarda çalışılan bir parametre olup asidik şartlarında yüksek verim (>2,5 ve <4 pH aralığı) sağladığı ifade edilmiştir. Bu bilgiye dayanarak, bu çalışmada da sadece asidik şartlarda çalışmalar yürütülmüştür. En yüksek KOİ giderim verimi 2,5'ta elde edilmiştir. pH 3 ve 3,5'ta yakın S/N oranları hesaplanmıştır. Literatürdeki yürütülen çalışmaların çoğunluğunda pH 3 optimum değer olarak belirlenmiştir (Kavitha ve Palanivelu, 2005; Eren vd., 2010; Ertugay ve Acar, 2017). Bunun sebebi bu çalışmaların çoğunlukla renk giderimini optimize etmeleridir. Literatür bilgisi ile bu çalışmada elde edilen farklı sonuç, diğer işletme şartlarına göre (özellikle de kirletici türüne) değişebileceğinin bir diğer göstergesidir. Ortamın asitliği/bazlığı, gerçekleşecek reaksiyonları önemli bir şekilde etkiler (Reaksiyon 3-7). Asidik şartlarda Fe⁺² çözünür formlarda iken bazik şartlarda Fe⁺³ e dönüşerek çökme eğilimindedir. Fe⁺³ çökelme bile, Fe⁺² kadar hidroksil radikali üretememektedir ve verimin azalmasına neden olmaktadır. Fe⁺³, Fe⁺²'ye kıyasla düşük katalitik aktiviteye sahiptir. Asidik ortamda Fe⁺² daha yoğun olmaktadır ve oluşan OH• iyonu proton (H⁺) ile birleşerek H₂O oluşturur (Erat, 2018). pH<2,5 altında düşük verim elde edilmesinin sebebi de oluşan farklı iyonların ([Fe (II) (H₂O)₆]⁺² kompleksi

ve $H_3O_2^+$) hidroksil radikallerini tüketmesidir (Khan vd., 2019; Türkes, 2019).

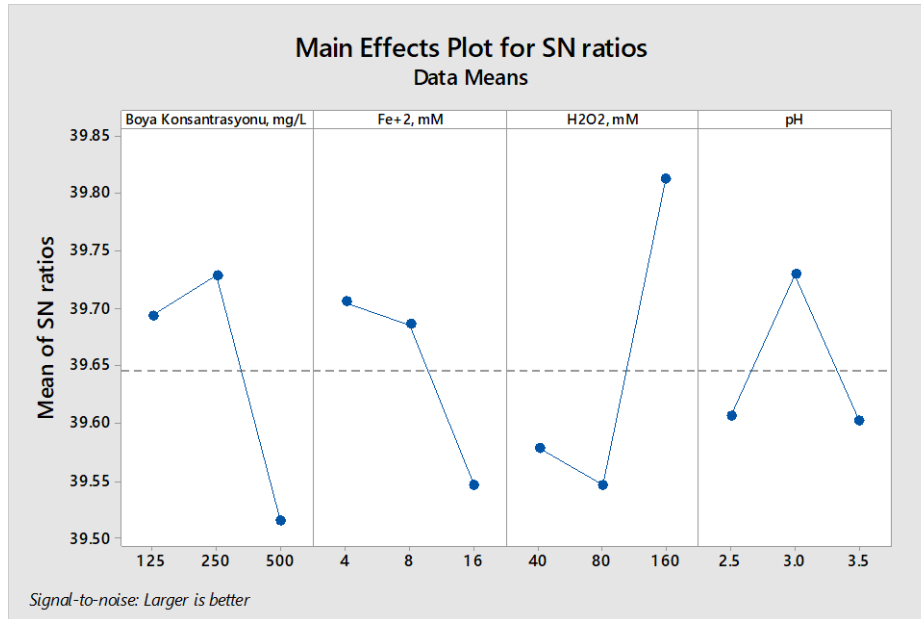


Elde edilen sonuçlara regresyon analizi uygulandığında elde edilen model (5) aşağıda verilmiştir. Modelin R^2 değeri 68,15'tir. Fenton prosesi ile AB boyası çözeltilisinde KOİ giderimine etki eden faktörlerin önem derecesi sırasıyla pH, Fe^{+2} , H_2O_2 ve boya konsantrasyonudur.

$$KOİ \text{ Giderimi (\%)} = 97,9 - 0,0447 * \text{Boya Kons.} - 0,771 * Fe^{+2} + 0,1760 * H_2O_2 - 5,9 * pH \quad (R^2 = 68,15) \quad (5)$$

Renk Giderimine İşletme Parametrelerin Etkisi (Effect of Operation Parameters on Color Removal)

Gerçek bir atıksuyu temsil etmesi için yüksek konsantrasyondaki AB boyası içeren sentetik atıksularda renk giderimi Fenton prosesi ile araştırılmıştır. Araştırma sonucu elde edilen verilere Taguchi analizi yapılarak S/N oranları elde edilmiştir (Şekil 7). Renk giderimi için en yüksek S/N değerleri optimum değerleri vermektedir. Fe^{+2} konsantrasyonu hariç diğer parametreler liner bir değişim göstermemiştir. Optimum işletme şartları 250 mg/L boya, 4 mM Fe^{+2} , 160 mM H_2O_2 ve pH 3 olarak elde edilmiştir (Şekil 7). Tüm işletme şartlarında renk giderim verimi %92-98,8 aralığında elde edilirken belirlenen optimum şartlarda rengin tamamı giderilmiştir.



Şekil 7. Fenton'da renk giderimi için elde edilen S/N oranları (S/N ratios obtained for color removal in Fenton)

Boya konsantrasyonun belli bir değere kadar artışı verimi olumsuz etkilemezken 250 mg/L üzerinde verimin düşmesine neden olmuştur. En yüksek S/N değeri 250 mg/L'de elde edilmiştir. Bu sonuçlar, 250 mg/L'de organik maddenin mineralizasyonu için yeterli hidroksil radikalının olmadığını ve bu sebeple de en yüksek verimin 125 mg/L'de sağlandığını; renk gideriminin, KOİ'ye oranla daha yüksek boya içeriklerinde elde edilmesi ise boyanın KOİ'ye göre daha kolay giderildiğini gösterir. Yani ortamda yeterince hidroksil radikali olmazsa bile hidroksil iyonu gibi farklı türler tarafından da giderilebileceğini gösterir. Boya konsantrasyonu artışının hidroksil radikali ile etkileşimi artırdığı için olumlu etkisi olduğu çalışmalar vardır (Wu vd., 2010; Ertugay ve Acar, 2017). Böyle bir etkinin olması düşük boya konsantrasyonlar da çalışıldığı için olabilir. Fakat yüksek boya konsantrasyonu yüksek organik madde içeriğine de sahip olduğu için liner bir etki görülmemesi de doğaldır. Çünkü yüksek organik madde içeriği yüksek hidroksil radikali varlığını gerektirir. Elbette çalışılan işletme şartları da göz önünde bulundurulmalıdır.

Fenton prosesinde, renk giderimine Fe^{+2} 'nin liner değişimi olmuş ve H_2O_2 'in liner değişimi olmamıştır. Fakat yine KOİ giderimindeki gibi en yüksek renk giderimi en düşük Fe^{+2} (4mM) ve en yüksek H_2O_2 (160 mM) konsantrasyonlarında elde edilmiştir. H_2O_2/Fe^{+2} oranı 40'ta iyi verim sağlanmıştır. Bu oran hidroksil radikali oluşumu için yüksek miktarda H_2O_2 gerektirdiğini ve 4 mM Fe^{+2} 'nin de 160 mM H_2O_2 'i aktifleştirmek için yeterli

olduğunu gösterir. Fe^{+2} katalizör ve H_2O_2 oksidant görevi görmektedir. Oksitleyicinin fazlalığı ortama oksijen sağladığından (Eren vd., 2010) renk giderimi açısından da olumlu etki göstermiştir. Çalışma için seçilen en yüksek H_2O_2 içeriğinde hem renk hem de KOİ giderimi elde edilmesi H_2O_2 'in aşırı kullanmadığını gösterir. Daha yüksek miktarda H_2O_2 kullanımında hidroksil radikali yerine HO_2^* (farklı bir radikal tür) oluşacaktır. HO_2^* 'in aktifliğinin az olmasından dolayı da verimde düşme olacaktır (Schrank vd., 2007). Fe^{+2} konsantrasyonunun optimum değerden yüksek olması farklı demir kompleks bileşikler oluşarak suyun renkli olmasına böylece de renk giderimini olumsuz etkilemesine neden olur (Matavos-Aramyan ve Moussavi, 2017; Türkeş, 2019). Bu sebeple farklı renk oluşumunu azaltmak, fazla kimyasal tüketimini azaltmak ve en yüksek oranda hidroksil radikali üretmek için H_2O_2 ve Fe^{+2} dozlarının optimize edilmesi gereklidir.

AB boyası çözeltisinde Fenton renk giderimi pH 2,5-3,5 aralığında çalışıldı. Literatür bilgisine uyumlu olan pH 3'te en yüksek renk giderimi elde edilmiştir. H_2O_2 , asidik şartlarda daha aktif olması sonucu daha yüksek hidroksil radikalının oluşumunu sağlar (Illes vd., 2019).

Elde edilen sonuçlara regresyon analizi uygulandığında elde edilen model (6) aşağıda verilmiştir. Modelin R^2 değeri 73,81'dir. Fenton prosesi ile AB boyası çözeltisinde rengin giderilmesine etki eden faktörlerin önem derecesi sırasıyla Fe^{+2} , pH, H_2O_2 , ve boya konsantrasyonudur.

$$\text{Renk Giderimi (\%)} = 97,09 - 0,00575 * \text{Boya Kons.} - 0,1512 * Fe^{+2} + 0,02381 * H_2O_2 - 0,07 * pH \quad (R^2 = 73,81) \quad (6)$$

Çıkış Sularındaki pH, ORP ve FTIR Değişimleri (Changes of the pH, ORP and FTIR in Effluents)

AB boyası ile gerçekleştirilen bu çalışmada Fenton oksidasyonu sonrasında çıkış numunelerinde renk ve KOİ analizleri yanısıra pH ve ORP analizleri yapılmıştır ve oluşan çamur miktarı ölçülmüştür (Tablo 3).

Tablo 3. Çamur hacimleri ve çıkış sularındaki pH, ORP ve İyon ürünleri
(Sludge volumes and pH, ORP and Ion products in effluents)

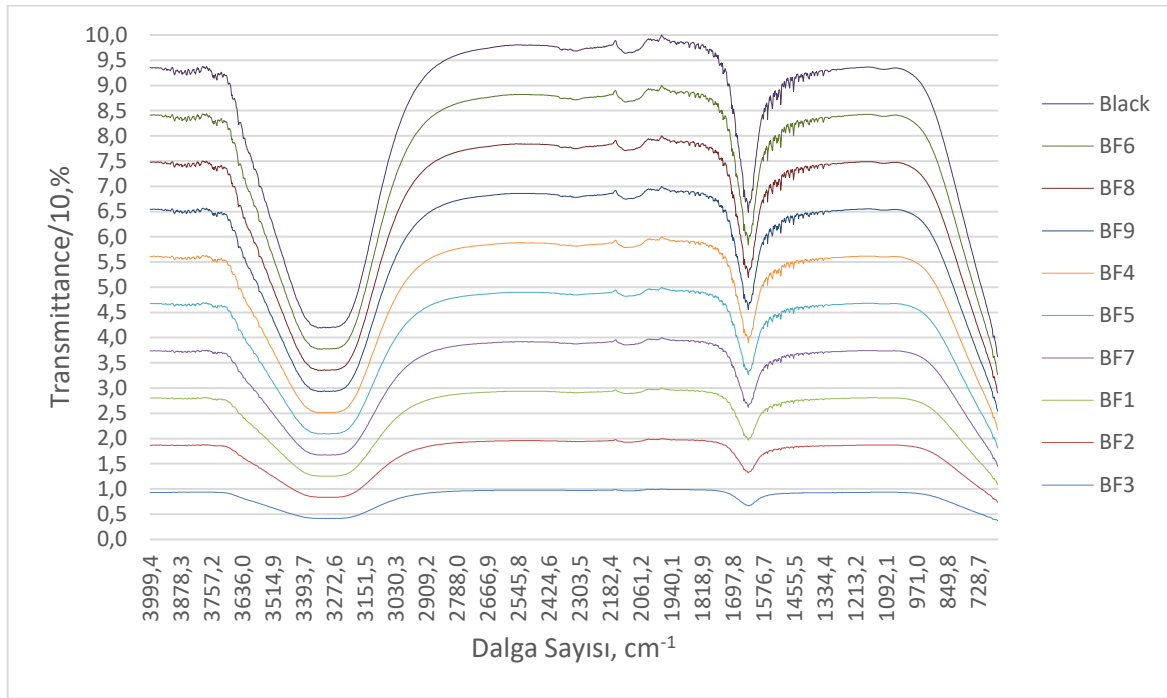
Numune	Renk Giderimi %	KOİ Giderimi %	pH	ORP mV	İyon Ürünü mol/L	Çamur Hacmi mL
1	96,0	88,5	4,89	133,7	$5,39e^{-3}$	3,0
2	96,8	89,6	4,58	151,7	$2,68e^{-3}$	5,5
3	96,8	95,2	4,67	146,4	$3,31e^{-3}$	10,0
4	96,0	72,0	5,78	82,5	$4,00e^{-2}$	5,0
5	98,8	82,1	5,47	100,6	$1,98e^{-2}$	4,0
6	96,0	49,1	4,65	147,9	$3,12e^{-3}$	4,0
7	98,0	84,1	5,9	75,4	$5,27e^{-2}$	7,0
8	93,8	57,0	5,96	72,0	$6,03e^{-2}$	2,0
9	92,0	71,2	7,33	-7,2	$1,32e^{+0}$	6,0

Fenton sisteminde oksidasyon sonrası numunelerin pH'ı 7-8 aralığına ayarlanarak ortamdaki demir türlerin çökmesi sağlanmıştır. Çökme sonrası numunelerin (üst fazda) pH'ı 4,58-7,33 aralığında, ORP'leri -7,2 ve 151,7 mV aralığında, çamur hacimleri 2-10 mL aralığında ölçülmüştür. Çamur hacminin fazlalığı ortamda fazla demir türlerin varlığına işaret eder. 7-8'e ayarlanan numunelerin bekletme sonrası pH'ındaki düşüş, bu sürede reaksiyon gerçekleştiğini yani koagülasyon, çökme vb. mekanizmaların gerçekleştiğini gösterir. Çıkış numunelerin pH'ı 6-9 aralığına uygun asit/baz ile ayarlanmadan deşarj edilmemelidir. İyon konsantrasyonu da farklı aralıkta ölçülmüştür. Taguchi analizi sonucunda ORP için elde edilen model (7) aşağıda verilmiştir.

$$ORP = 107 - 0,2585 * \text{Boya Kons.} - 0,33 * Fe^{+2} - 0,017 * H_2O_2 + 24,6 * pH \quad (R^2 = 72,56) \quad (7)$$

Bu modelden, ORP'ye etki eden faktörlerin önem derecesine göre sırası, $pH > Fe^{+2} > \text{boya konsantrasyonu} > H_2O_2$ miktarıdır. Fenton prosesinde ORP'yi etkileyen en önemli parametre pH'ın olduğu görülmektedir. ORP değişiminde, katalizörün oksidanta göre daha büyük katkısı olduğu söylenebilir. Aslında, H_2O_2 yükseltgeyici bir madde olduğu için ORP'nin yüksek olmasını, Fe^{+2} 'de indirgeyici madde olduğu için ORP'nin azalmasına neden olmalıdır (Yu vd., 2014). Wu ve Wang (2012) gerçek baskı ve boyama atıksuyunun arıtımını Fenton prosesi araştırdıkları çalışmada, başlangıç ORP değerinin pH, H_2O_2 ve Fe^{+2} konsantrasyonundan büyük ölçüde etkilendiğini açıklamışlardır (Wu ve Wang, 2012).

Fenton prosesinde, oksidasyon öncesi (AB boyası) ve sonrası fonksiyonel grupların değişimini incelemek için FTIR analizi yürütülmüştür ve sonuçları Şekil 8’de verilmiştir.



Şekil 8. Çıkış sularındaki FTIR sonuçları (FTIR results in the effluents)

FTIR analizi sonucunda, piklerin giriş ve çıkış suyunda sadece yoğunluğu değiştiği gözlenmiştir. Hem AB boyasında (black) hem de çıkış numunelerinde iki pik oluşmuştur. Bu pikler 2924-3787 cm^{-1} (3334 cm^{-1}) ve 1474-1830 cm^{-1} (1636 cm^{-1})’de görülmüştür. FTIR analizinde, adsorpsiyon sonrası da hem yoğunlukta azalma hem de neredeyse aynı dalga sayılarında pikler gözlemlendi. Bu piklerin yüzeye tutunma ve oksidasyon mekanizmalarına karşı oldukça dirençli oldukları söylenebilir. 3334 cm^{-1} ’deki pik amin ve amidlerdeki N-H veya fenollerdeki O-H uzama titreşimine ve 1636 cm^{-1} ’deki pik alken grubundaki C=C veya karboksilik grup olan C=O uzama titreşimlerine atfedilebilir (Tezcan vd., 2019; Dinçer vd., 2019).

AB boyası çözeltilisinde hem renk hem de KOİ giderimi adsorpsiyon ve Fenton prosesleri gerçekleştirilmiştir. Dikkate alınan şartlardan bazıları her iki proseste de aynı etkiye sahip iken bazıları farklı etkiye sahip olmuştur. Adsorpsiyon çalışmasında renk ve KOİ giderimi için işletme parametrelerinin farklı etkisi olmuştur ve elde edilen optimum değerler farklıdır. Fenton çalışmasında ise Fe^{+2} ve H_2O_2 miktarı hem renk hem de KOİ giderimine aynı etkiye sahip olmuştur. Optimum değerler aynı olmuştur. Her iki sistemle optimum şartlarda rengin tamamı giderilebilmiştir. KOİ giderimi de yine her iki sistem için %86’nın üzerinde gerçekleşmiştir. Bu çalışma, bir renkli atıksuyun arıtımı gerçekleştirilecekse sadece renk ya da KOİ giderimi için sistemin işletme şartlarını belirlemek istenilen verimin elde edilmesini sağlamayabileceğini göstermektedir. Her iki parametrenin giderimi dikkate alınacaksa, renk gideriminin mineralizasyona kıyasla çok daha kolay olduğu için (Papic vd., 2009) prosesin şartları KOİ giderimine göre belirlenmelidir. Fakat ortam şartlarına göre farklı bileşikler de renge sebep olabileceği, KOİ giderimi yüksek elde edilse bile renksizleştirme tamamen sağlanılmamış olabileceği de unutulmamalıdır.

4. Adsorpsiyon ve Fenton Proseslerinin Karşılaştırılması (Comparison of Adsorption and Fenton Processes)

Bu çalışmadan elde edilen bilgiler ve literatür bilgileri ışığında adsorpsiyon ve Fenton Proseslerinin avantajları ve dezavantajları aşağıdaki tabloda verilmiştir (Tablo 4).

Tablo 4. Adsorpsiyon ve Fenton prosesleri (Adsorption and Fenton processes) (Marungrueng ve Pavasant, 2006; Son vd., 2016; Çakmak vd., 2017; Rosales vd., 2018; GilPavas vd., 2019; Khan vd., 2019)

Adsorpsiyon	
Avantajları	Dezavantajları
İşletimi kolaydır. Toksik kirleticiler arıtılabilir. pH ayarı hariç kimyasal kullanımı yoktur.	Ticari adsorbentler pahalıdır. Kullanılmış adsorbent bertaraf edilmelidir. Kullanılan adsorbente bağlı olarak bulanıklık oluşabilir.
Çeşitli kirleticiler (renk, tat, koku, inorganikler ve organikler vb.) giderilebilir. Farklı renk oluşmaz. Yok denecek kadar riske sahiptir. Çok insan gücü gerektirmez.	İşletme maliyetini kullanılan adsorbentin fiyatı belirler.
Fenton	
Avantajları	Dezavantajları
İşletimi kolaydır. Toksik kirleticiler arıtılabilir. Kullanılan kimyasallar toksik değildir. Organikler giderilir.	Kimyasallar kullanılır. Aynı ya da farklı renk oluşumuna neden olabilir. Oluşan çamurun bertarafı gereklidir. Düşük pH'da işletilir. Köpük oluşabilir. Asidik şartlar risk etkisi oluşturur. İnorganikler genellikle giderilmezler.

Tablo 4'ten de görüldüğü gibi adsorpsiyon ve Fenton prosesleri farklı avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Her iki processe de işletme sonrası yönetilmesi gereken atık oluşmaktadır (kullanılmış adsorbent ve çamur). Adsorpsiyonda kimyasal kullanımı olmaması farklı renk oluşumuna engel olur (Çakmak vd., 2017). Adsorpsiyon, kirleticilerin katı üzerine tutunması esasına dayanan fiziksel/fizikokimyasal bir yöntemdir. Ön arıtım olarak (toksikliği azaltmak) ya da son arıtım olarak (yüksek oranda giderim sağlamak) kullanılan yöntemdir. Yüksek oranda kirleticiden arındırması suyun geri kazanımını sağlayabilir. Biyolojik arıtma yöntemlerine kıyasla toksik kirleticileri giderebilir, kimyasal arıtma yöntemlerine kıyasla kimyasal kullanımı gerektirmez (pH ayarı tüm yöntemlerde vardır) ve termal arıtma/bertaraf yöntemlerine kıyasla ekonomiktir. Biyolojik ve termal yöntemlere kıyasla işletimi kolaydır ve düşük riske sahiptir (Marungrueng ve Pavasant, 2006; GilPavas, vd., 2019). Kullanılan adsorbent tek kullanımlık olması ya da tekrar kullanımı için rejenerasyon gerektirmesi sistemin maliyetini artırmaktadır. Adsorbentin kullanım miktarı azaltılarak bertaraf edilmesi gereken atık miktarı azaltılabilir. Bu, adsorbentin çok aktif olması ile (büyük yüzey alanına, küçük partikül boyutuna, geniş kullanılabilirliğe, yapısal stabiliteye sahip, vb.) (Rosales vd., 2018) veya manyetik adsorbentler kullanılarak sağlanabilir. Adsorpsiyon prosesinde kullanılan reaktörün maliyeti, ömrü, yıllık faiz oranı, yıllık debisi ve reaksiyon süresi sırasıyla 10000 \$/m³ (Alalm ve Nasr, 2018), 10 yıl, %4, 30000 m³ (günde 8 saat, yılda 300 gün çalıştırma) ve 45 dakika alındığında (KOİ giderimindeki optimum değer alınmıştır) sistemin yatırım maliyeti yaklaşık 0,39 \$/m³ 'tır. İşletme maliyetini adsorbent maliyeti hariç, enerji tüketimi ve bakım maliyeti oluşturur. Adsorbent ticari olarak satın alınırsa maliyetin büyük çoğunluğunu oluşturur. Fakat satın alınmadığında adsorbent maliyeti ihmal edilebilir. İşletme maliyeti yatırım maliyetinin %2'si olarak ele alınırsa bakım maliyeti 0,008 \$/m³ ve elektrik tüketim maliyeti yaklaşık 0,14 \$/m³ olduğu ifade edilmiştir. Böylece toplam işletim maliyeti 0,15 \$/m³ olarak elde edilir (Alalm ve Nasr, 2018).

Fenton, prosesi güçlü radikallerin varlığında oksidasyon gerçekleştirilen bir yöntemdir. Kimyasallar kullanılarak hidroksil radikalleri üretilir. Fakat kullanılan kimyasallar toksik ve bolca buldukları için pahalı değildir. İşletimi kolay olan bu prosesle kısa sürede yüksek verimler elde edilebilmektedir (Rosales vd., 2018; Türkeş, 2019; Khan vd., 2019). Ortamın homojen katalitik yapısı kütle transfer sınırını ortadan kaldırır (Tunç, vd., 2012). Fenton prosesi, tekstil atıksuları gibi biyolojik oksijen ihtiyacı ve KOİ oranı düşük olan atık/atıksularda organik madde giderimi için etkili yöntemdir (İlhan vd., 2017). Asidik şartlarda işletilmesi (genellikle pH 3) sistemin az da olsa riskli olmasını sağlar. Katalizör Fe⁺²'nin çıkış suyunun renkli olmasına neden olabileceği için sarı gibi açık renkli boyalarda renk giderim verimi düşüktür. Canbolat (2019) 50 m³ Fenton reaktörüne sahip 250 m³/gün debisinde (12,5 m³/saat, 20 saat/1 gün) çalıştırılan sistemin yatırım ve işletme maliyetlerini sırasıyla yaklaşık 66000 \$ ve yaklaşık 435 \$/gün olarak hesaplamıştır. Bu sistemin, m³ başına işletme maliyeti 1,74 \$'dır. Debinin 50 m³/saat'ten küçük ve toplam organik karbon içeriğinin 1000 mg/L civarında olması halinde Fenton prosesinin seçilebileceği ifade edilmiştir (Dindar, 2019). Elbette, daha yüksek konsantrasyonlarda da Fenton prosesi ile arıtım gerçekleştirilebilir. Fakat fazla kimyasal kullanımına, reaksiyon süresinin uzamasına ve reaktör hacminin artmasına neden olacaktır.

Adsorpsiyon ve Fenton prosesinde de kirletici türüne bağlı olarak yüksek verimler elde edilemeyebilir. Örneğin

reaktif boyalarda Fenton prosesi ile düşük verim elde edilebilmektedir (Türkeş, 2019; Dindar, 2019). Bu çalışmada hem adsorpsiyon hem de Fenton prosesi ile etkin bir şekilde AB boyası çözeltisinde hem renk hem de KOİ giderimi gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma, AB boyası gibi renkli atıksulardaki hem rengin hem de organik maddelerin toprak tarafından yüksek oranda tutunabileceğini göstermektedir. Kontrolsüz bir şekilde çevreye salınan kirleticilerin toprak için nasıl bir risk oluşturduğu sonucuna da ulaşılabilir. Bu sebeple dünyamızı korumak için atıksular kontrollü bir şekilde yönetilmelidir.

Gelecek çalışmalarda, farklı toprak türleri, sıcaklık, inorganiklerin etkisi adsorpsiyon prosesi ile çalışılabilir. Fenton prosesi ile de reaksiyon süresi, sıcaklık, inorganiklerin varlığının etkisi çalışılabilir.

5. Sonuç ve Tartışma (Result and Discussion)

Bu çalışmada yüksek boya konsantrasyonları kullanılarak (farklı boya konsantrasyonu, pH, adsorbent, reaksiyon süresi, Fe²⁺, H₂O₂) Astrazon Black boya çözeltisinin, adsorpsiyon ve Fenton ile arıtımı araştırılmıştır. Taguchi analizi ile renk giderimi, KOİ giderimi ve ORP değişimi modellenmiştir. Arıtım sonrası sıvı ürünlerde FTIR analizi gerçekleştirilmiştir.

Çalışma sonucunda her iki yöntem ile renk gideriminin KOİ giderimine kıyasla daha kolay olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Belirlenen optimum şartlarda rengin tamamı ve yaklaşık %86 KOİ giderimi elde edilmiştir. Fenton prosesi ile daha yüksek KOİ (%98,4) giderilmiştir. FTIR analizi sonucunda da her iki sistemde aynı piklerin olduğu görülmüştür ve bu pikler boyanın oldukça kararlı olduğunu göstermektedir. Taguchi analizi sonucu KOİ için 60,92-68,15; renk için 54,79-73,81 ve ORP için 72,56-85,62 R² değerleri elde edilmiştir.

Fenton ve adsorpsiyon prosesleri çeşitli avantajlara ve dezavantajlara sahiptir. Her iki sistemin de işletiminin kolay olduğu, riskinin az olduğu, maliyet açısından hemen hemen aynı olduğu ve atık yönetimi gerektiği söylenebilir. Hem adsorpsiyon hem de Fenton ile tehlikeli, toksik özellikteki boyalar yüksek verimde giderilebilmektedir. Ayrıca, bu çalışma toprağın kirleticileri yüksek oranda yüzeyinde tutabileceğini göstermiştir.

Çıkar Çatışması (Conflict of Interest)

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir. No conflict of interest was declared by the authors.

Kaynaklar (References)

- Acevedo, B., Rocha, R.P., Pereira, M.F.R., Figueiredo, J.L., Barriocanal, C., 2015. Adsorption of Dyes by ACs Prepared from Waste Tyre Reinforcing Fibre. Effect of Texture, Surface Chemistry and pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, 459, 189-198.
- Adar, E., 2020. Optimization of Triple Dye Mixture Removal by Oxidation with Fenton. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 17, 4431-4440. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02782-1>.
- Adar, E., Bilgili, M.S., 2015. The Performance of Four Different Mineral Liners on The Transportation of Chlorinated Phenolic Compounds to Groundwater in Landfills. *The Scientific World Journal*, 2015.
- Aktas, D., Dizge, N., Yatmaz, H.C., Caliskan, Y., Ozay, Y., Caputcu, A. 2017. The Adsorption and Fenton Behavior of Iron Rich Terra Rosa Soil for Removal of Aqueous Anthraquinone Dye Solutions: Kinetic and Thermodynamic Studies. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 76, 3114-3125.
- Alalm-Gar, M., Nasr, M., 2018. Artificial Intelligence, Regression Model, and Cost Estimation for Removal of Chlorothalonil Pesticide by Activated Carbon Prepared from Casuarina Charcoal. *Sustainable Environment Research*, 28, 101-110.
- APHA, 2012. American Public Health Association, Standart Methods for The Examination of Water and Wastewater, 21 Edt. Washington DC.
- Babaei, A.A., Kakavandi, B., Rafiee, M., Kalantarhormizi, F., Purkaram, I., Ahmadi, E., Esmaeili, S., 2017. Comparative Treatment of Textile Wastewater by Adsorption, Fenton, UV-Fenton and US-Fenton Using Magnetic Nanoparticles-Functionalized Carbon (MNPs@C). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 56, 163-174.
- Canbolat, Ç.B., 2019. Treatment of Membran Concentrates Using a New Technology Based on Hydrodynamic Cavitation and Advanced Oxidation Processes For Water and Salt Reuse From Textile Wastewater. PhD Thesis. Gebze Technical University, Kocaeli.
- Çakmak, M., Taşar, Ş., Selen, V., Özer, D., Özer, A., 2017. Removal of Astrazon Golden Yellow 7GL from Colored Wastewater Using Chemically Modified Clay. *Journal of Central South University*, 24, 743-753.
- Diñçer, A., Sevilidik, M., Aydemir, T., 2019. Optimization, Isotherm and Kinetics Studies of Azo Dye Adsorption on Eggshell Membrane. *International Journal of Chemistry and Technology*, 3, 52-60.
- Dindar, N., 2019. Implementation of Advanced Treatment Processes in Textile Industry Wastewaters for Organic Substance Removal. Master Thesis. Pamukkale University, Turkey. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- Erat, N., 2018. Optimization of Removal of Astrazon Yellow 5GL Dye Material from Aqueous Media by Fenton and UV/H₂O₂ Processes Using Taguchi Method. Master Thesis. Ataturk University, Turkey. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- Eren, Z., Acar, F.N., Ince, N.H., 2010. Fenton and Fenton-Like Oxidation of CI Basic Yellow 51: A Comparative Study. *Coloration Technology*, 126, 337-341.

- Ertugay, N., Acar, F.N., 2017. Removal of COD and Color from Direct Blue 71 Azo Dye Wastewater by Fenton's Oxidation: Kinetic Study. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1158-S1163
- Ertugay, N., 2018. The Removal of Crystal Violet (CV) Dyestuff by Wheat Bran: Kinetic Studies. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 11, 435-450.
- Esteves, B.M., Rodrigues, C.S., Boaventura, R.A., Maldonado-Hodar, F.J., Madeira, L.M., 2016. Coupling of Acrylic Dyeing Wastewater Treatment by Heterogeneous Fenton Oxidation in a Continuous Stirred Tank Reactor with Biological Degradation in a Sequential Batch Reactor. *Journal of Environmental Management*, 166, 193-203.
- Farah, J.Y., El-Gendy, N.S., 2007. Performance and Kinetic Studies on Biosorption of Astrazon Blue Dye by Dried Biomass of Baker's Yeast as a Low Cost Biosorbent. *Bioscience Biotechnology Research Asia*, 4, 359-370.
- Gao, J., Zhang, Q., Su, K., Chen, R., Peng, Y., 2010. Biosorption of Acid Yellow 17 from Aqueous Solution by Non-Living Aerobic Granular Sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 215-225.
- GilPavas, E., Dobrosz-Gomez, I., Gomez-Garcia, M.A., 2019. Optimization and Toxicity Assessment of a Combined Electrocoagulation, $H_2O_2/Fe^{(2+)}/UV$ and Activated Carbon Adsorption for Textile Wastewater Treatment. *The Science of the Total Environment*, 651, 551-560.
- Güneş, E., Cihan, M.T., 2015. COD and Color Removal from Wastewaters: Optimization of Fenton Process. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 21, 239-247.
- Ilhan, F., Yetilmezsoy, K., Kabuk, A., Ulucan, K., Coskun, T., Akoglu, B., 2017. Evaluation of Operational Parameters and Its Relation on The Stoichiometry of Fenton's Oxidation to Textile Wastewater. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 23, 11-19
- Illes, E., Mizrahi, A., Marks, V., Meyerstein, D., 2019. Carbonate-Radical-Anions, and not Hydroxyl Radicals, are The Products of the Fenton Reaction in Neutral Solutions Containing Bicarbonate. *Free Radical Biology & Medicine*, 131, 1-6.
- Kavitha, V., Palanivelu, K., 2005. Destruction of Cresols by Fenton Oxidation Process. *Water Research*, 39, 3062-3072
- Khamparia, S., Jaspal, D., 2016. Adsorptive Removal of Direct Red 81 Dye from Aqueous Solution onto Argemone Mexicana. *Sustainable Environment Research*, 26, 117-123.
- Khan, J., Tariq, M., Muhammad, M., H. Mehmood, M., Ullah, I., Raziq, A., Akbar, F., Saqib, M., Rahim, A., Niaz, A., 2019. Kinetic and Thermodynamic Study of Oxidative Degradation of Acid Yellow 17 Dye by Fenton-Like Process: Effect of HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- and SO_4^{2-} on Dye Degradation. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 33, 243.
- Lee, J.J., 2016. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameter Studies on Adsorption of Acid Yellow 14 Using Activated Carbon. *Korean Chemical Engineering Research*, 54, 255-261.
- Li, F., Fang, X., Zhou, Z., Liao, X., Zou, J., Yuan, B., Sun, W., 2019. Adsorption of Perfluorinated Acids onto Soils: Kinetics, Isotherms, and Influences of Soil Properties. *The Science of the Total Environment*, 649, 504-514.
- Marungrueng, K., Pavasant, P., 2006. Removal of Basic Dye (Astrazon Blue FGRL) Using Macroalga *Caulerpa Lentillifera*. *Journal of Environmental Management*, 78, 268-274.
- Matavos-Aramyan, S., Moussavi, M., 2017. Advances in Fenton and Fenton Based Oxidation Processes for Industrial Effluent Contaminants Control—A Review. *Int. J. Environ. Sci. Nat. Resour*, 2, 1-18
- Oyekanmi, A.A., Ahmad, A., Hossain, K., Rafatullah, M., 2019. Statistical Optimization for Adsorption of Rhodamine B Dye from Aqueous Solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 281, 48-58.
- Öztürk, M., Yildiz, S., Aslan, Ş., 2020. Nikel (II) İyonlarının Atık Çay'a Biyosorpsiyonu: Denge, Kinetik ve Termodinamik Çalışmaları. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 8(4), 985-998.
- Papić, S., Vujević, D., Koprivanac, N., Šinko, D., 2009. Decolourization and Mineralization of Commercial Reactive Dyes by Using Homogeneous and Heterogeneous Fenton and UV/Fenton Processes. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1137-1145.
- Rahman, M.M., Yusuf, M.A., Uddin, M.A., Islam, M.A., Saha, R., Rahman, M.M., Haque, M.A., Hasnat, M.A., 2010. Influence of Irradiation on Fenton Degradation of Brilliant Red X-3B. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8.
- Rodrigues, C.S., Boaventura, R.A., Madeira, L.M., 2012. Application of Fenton's Reagent for Acrylic Dyeing Wastewater Decolorization, Organic Matter Reduction and Biodegradability Improvement. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 15, 78-88.
- Rosales, E., Anasie, D., Pazos, M., Lazar, I., Sanroman, M.A., 2018. Kaolinite Adsorption-Regeneration System for Dyestuff Treatment by Fenton Based Processes. *The Science of the Total Environment*, 622-623, 556-562.
- Schrank, S.G., dos Santos, J.N.R., Souza, D.S., Souza, E.E.S., 2007. Decolourisation Effects of Vat Green 01 Textile Dye and Textile Wastewater Using H_2O_2/UV Process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186, 125-129.
- Sennaoui, A., Alahiane, S., Sakr, F., Assabbane, A., Addi, E.H.A., Hamdani, M., 2018. Advanced Oxidation of Reactive Yellow 17 Dye: A Comparison between Fenton, Photo-Fenton, Electro-Fenton, Anodic Oxidation and Heterogeneous Photocatalysis Processes. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 36,163-178.
- Serencam, H., Ucurum, M., 2019. Performance Evaluation of Adsorption Properties for Ni(II) Removal with Flying Ash Using Taguchi Experimental Design. *Omer Halisdemir University Journal of Engineering Sciences*, 8(1), 336-344.
- Son-Dang, B.H., Quang-Mai, V., Xuan-Du, D., Hai-Phong, N., Quang-Khieu, D., 2016. A Study on Astrazon Black AFDL Dye Adsorption onto Vietnamese Diatomite. *Journal of Chemistry*, 2016, 1-11.
- Teli, M.D., Nadathur, G.T., 2018. Adsorptive Removal of Acid Yellow 17 (An Anionic Dye) from Water by Novel Ionene Chloride Modified Electrospun Silica Nanofibers. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 7257-7272.
- Tezcan-Bayrak, E., Ceylan, Z., Acar, F.N., 2019. Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Studies of the Adsorption Behavior of Basic Yellow 51 onto Rice Husk and Burned Rice Husk. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 9(4), 1977-1988.
- Tony, M.A., Parker, H.L., Clark, J.H., 2019. Evaluating Algobion Adsorbent and Adsorption Kinetics for Launderette Water Treatment: Towards Sustainable Water Management. *Water and Environment Journal*, 33, 401-408.
- Tunc, S., Gürkan, T., Duman, O., 2012. On-line Spectrophotometric Method for The Determination of Optimum Operation Parameters on The Decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 From Aqueous Solution by Fenton Process. *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 431-442.
- Türkeş, S., 2019. Investigation of the Treatability of Textile Industry Wastewaters with Fenton and Photo-Fenton Processes. Master Thesis. Çukurova University, Adana, Turkey.

- Türkyılmaz, A., Işınkaralar, K., 2020. Sulu Çözeltilerden Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyon ile Antibiyotiklerin (Tetrasiklin ve Penisilin G) Giderimi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 8(3), 943-951.
- Wu, H., Wang, S., 2012. Impacts of Operating Parameters on Oxidation-Reduction Potential and Pretreatment Efficacy in The Pretreatment of Printing and Dyeing Wastewater by Fenton Process. *Journal of Hazardous Materials*, 243, 86-94.
- Wu, Y., Zhou, S., Qin, F., Ye, X., Zheng, K., 2010. Modeling Physical and Oxidative Removal Properties of Fenton Process for Treatment of Landfill Leachate Using Response Surface Methodology (RSM). *Journal of Hazardous Materials*, 180, 456-465.
- Yu, R.F., Chen, H.W., Cheng, W.P., Lin, Y.J., Huang, C.L., 2014. Monitoring of ORP, pH and DO in Heterogeneous Fenton Oxidation Using NZVI as a Catalyst for The Treatment of Azo-Dye Textile Wastewater. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(3), 947-954.