

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

DOKTORA TEZİ

**İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİYLE BOYAR MADDE
İÇEREN SULU ÇÖZELTİLERİN YENİ FOTOKATALİTİK
ELEKTROTLAR İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

ÇİSİL GÜLÜMSER

KOCAELİ 2021

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİYLE BOYAR MADDE
İÇEREN SULU ÇÖZELTİLERİN YENİ FOTOKATALİTİK
ELEKTROTLAR İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

ÇİSİL GÜLÜMSER

Prof. Dr. Sevil VELİ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi

Prof. Dr. Ayla ARSLAN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet KOBYA
Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Anatoli DİMOGLO
Jüri Üyesi, Düzce Üniversitesi

Doç. Dr. Erhan GENGEÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih: 15.12.2021

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

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

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

beyan ederim.

- Bu tez çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.
- Bu tez çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler Kocaeli Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi tarafından 2018/028 no'lu proje kapsamında maddi destek alınarak gerçekleştirilmiştir.

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

Çisil Gülümser

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma iznini Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımını bana ait olacaktır.

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

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

- Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.
- Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

Çisil Gülümser

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmada, farklı türde iki tekstil boyasının, tekil elektrooksidasyon, elektro-Fenton, fotokimyasal oksidasyon prosesleri ve bu proseslerin birlikte yürütüldüğü hibrit proses ile sulu çözeltiden giderimi renk ve toplam organik karbon parametreleri üzerinden Yanıt Yüzeyi Yöntemi uygulanarak incelenmiştir. Fotokimyasal oksidasyon prosesi için Bulanık Aksiyomatik Tasarım metodu ile fotokatalizör seçimi gerçekleştirilmiş ve seçilen malzeme sentezlenerek toz olarak kullanılmıştır. Sentezlenen fotokatalizör ayrıca elektroforetik biriktirme ile paslanmaz çeliğe kaplanarak elektrooksidasyonda anot olarak kullanılmıştır. Gereken tüm proseslerde katot olarak ise karbon keçe elektrotlar grafit ve polianilin ile modifiye edilerek kullanılmıştır. Tez kapsamında yapılan tüm çalışmalar, 2018/028 no'lu proje ile Kocaeli Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi tarafından maddi olarak desteklenmiştir.

Doktora tez çalışmalarında desteğini hiç esirgemeyen, çalışmalarım için her türlü imkânı sağlayan, akademik anlamda gelişmem adına bana yol gösteren ve kendime güvenimi kaybettiğim zamanlarda bile bana olan güvenini yitirmeyen danışmanım Prof. Dr. Sevil VELİ'ye saygı ve minnetle teşekkürlerimi sunarım. Doktora öğrenim sürecim boyunca değerli görüşleri ile her rapor döneminde bana yol gösteren ve farklı açılardan da bakmayı öğreten kıymetli hocalarım Prof. Dr. Mehmet KOBYA, Prof. Dr. Ayla ARSLAN ve Prof. Dr. Anatoli DİMOGLO'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sürecinde gösterdiği yardımlar ve sağladığı imkanlar için sayın hocam Doç. Dr. Erhan GENGEÇ'e ve Sağlık Bilimleri Üniversitesi'nde öğretim üyesi sayın Dr. Öğr. Üyesi Özge DİNÇ'e teşekkürü bir borç bilirim.

Elektrot kaplama çalışmalarında çıkmaz yola girdiğimde, bana yeni bir yolun varlığını gösteren ve laboratuvar imkanlarını sunan Kocaeli Üniversitesi Malzeme ve Metalürji Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi sayın Doç. Dr. Enbiya TÜREDİ'ye ve Arş. Gör. Merve YILMAZ'a teşekkür ederim. Sayın Doç. Dr. Rıdvan YAMANOĞLU'na gerektiği anlarda değerli fikirlerini ve zamanını paylaştığı için teşekkürlerimi sunarım.

Malzeme analizleri ve diğer değerlendirmelerde desteklerini esirgemeyen Kocaeli Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyeleri sayın Prof. Dr. Sibel DEMİREL'e, Doç. Dr. Olcay MERT'e, Doç. Dr. Hatice ÖZKAZANÇ ve Doç. Dr. Ersel ÖZKAZANÇ'a, Rovira i Virgili Üniversitesi Heterojen Kataliz Grubu öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Francesc Medina'ya, TÜBİTAK-MAM Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü'nde baş uzman olarak görev yapan sayın kimyager Dr. Oltan CANLI'ya ve yine birçok konuda yardımlarını esirgemeyen Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi sayın Dr. Öğr. Üyesi Recep Kaya GÖKTAŞ'a ayrı ayrı çok teşekkür ederim.

İhtiyaç duyduğum her zaman yardımlarını esirgemeyen Çevre Mühendisliği Bölümü'nün tüm öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine ve tüm çalışma arkadaşlarıma gönülden teşekkür ederim. Ayrıca belirtmeliyim ki Arş. Gör. Mesut SEZER'e ve Arş. Gör. Fatma Ece SAYIN'a deneysel çalışmalardaki yardımlarından dolayı hep minnettar kalacağım.

Hayatım boyunca yanımda olan ve adını buraya sığdıramadığım sevgili dostlarıma, tüm yaşantım boyunca, inişlerde çıkışlarda yanımda olup desteğini esirgemeyen sevgili

anneme, cennetten izleyen babama ve kardeşime de varlıkları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

Aralık - 2021

Çisil GÜLÜMSER



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ.....	i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
ÖZET	xvi
ABSTRACT	xvii
1. GİRİŞ	1
2. TEKSTİL BOYALARI VE ÇEVRESEL ETKİLERİ	2
2.1. Tekstil Sektöründe Kullanılan Boyalar.....	3
2.1.1. Kimyasal Yapılarına Göre Tekstil Boyaları	5
2.1.2. Endüstriyel Uygulama Kategorisine Göre Tekstil Boyaları	7
2.2. Tekstil Boyalarının Çevresel Etkileri	9
2.2.1. İnsan ve Diğer Canlılar Üzerindeki Etkileri	10
2.2.2. Ekosistem Üzerindeki Etkileri	12
2.3. Tekstil Boyalarının Gideriminde Uygulanan Arıtma Yöntemleri	14
3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE TEKSTİL BOYALARININ GİDERİMİ	16
3.1. İleri Oksidasyon Prosesleri Hakkında Temel Bilgiler	16
3.2. Elektrokoksidasyon Prosesi ve Tekstil Boyası Gideriminde Uygulanması.....	18
3.2.1. Elektrokoksidasyon Prosesi	20
3.2.1.1. Doğrudan Elektrokoksidasyon	20
3.2.1.2. Dolaylı Elektrokoksidasyon	23
3.2.2. Tekstil Boyalarının Elektrokoksidasyon ile Giderimi	25
3.3. Elektro-Fenton Prosesi ve Tekstil Boyası Gideriminde Uygulanması	27
3.3.1. Elektro-Fenton Prosesi.....	28
3.3.2. Tekstil Boyalarının Elektro-Fenton ile Giderimi.....	28
3.4. Fotokatalitik Oksidasyon ve Tekstil Boyası Giderimine Uygulanması.....	29
3.4.1. Fotokatalitik Oksidasyon Hakkında Temel Bilgiler	30
3.4.2. Tekstil Boyalarının Fotokatalitik Oksidasyon ile Giderimi.....	32
4. KARAR VERMEDE ÇOK KRİTERLİ YAKLAŞIMLAR	34
4.1. Çok Kriterli Karar Verme Yöntemleri Hakkında Genel Bilgiler.....	34
4.2. Bulanık Aksiyomatik Tasarım Yöntemi	35
4.3. Bulanık Aksiyomatik Tasarım ile Malzeme Seçimi Uygulamaları	36
5. DENEYSSEL TASARIM.....	38
5.1. Yanıt Yüzey Yöntemi Hakkında Genel Bilgiler	42
5.2. Boya Giderimi ile İlgili Deneysel Tasarım Uygulamaları	44
6. MALZEME VE YÖNTEM	46
6.1. Malzemeler.....	46
6.1.1. Tekstil Boyaları	46
6.1.2. Kullanılan Kimyasallar ve Diğer Malzemeler	47
6.1.3. Kullanılan Cihazlar	48
6.2. Yöntemler.....	52
6.2.1. Bulanık Aksiyomatik Tasarım ile Fotokatalizör Seçimi	52

6.2.2. Fotokatalizör Sentezi	54
6.2.3. Sentezlenen Fotokatalizörün Karakterizasyonu	55
6.2.4. Anodun Elektroforetik Biriktirme ile Hazırlanması	56
6.2.5. Karbon Keçenin Modifikasyonu.....	57
6.2.6. Boyaların Dalgaboyu Taraması ve Kalibrasyon Eğrilerinin Oluşturulması	58
6.2.7. Deneysel Tasarım ve Prosedürler	60
6.2.7.1. Elektrooksidasyon Prosesi.....	60
6.2.7.2. Elektro-Fenton Prosesi	62
6.2.7.3. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi	63
6.2.7.4. Hibrit Proses	65
6.2.8. Boya, Toplam Organik Karbon ve Yan Ürün Analizleri.....	66
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	68
7.1. Bulanık Aksiyomatik Tasarım ile İlgili Sonuçlar	68
7.2. Bizmut Tungstatın Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu.....	70
7.3. Hazırlanan Elektrotların Karakterizasyonu.....	73
7.4. Elektrooksidasyon Prosesi ile Boya Giderimi	75
7.4.1. Reaktif Azo Boya ile İlgili Çalışmalar	75
7.4.1.1. Renk Giderimi için MKT ile Deneysel Tasarım	75
7.4.1.2. TOK Giderimi için MKT ile Deneysel Tasarım	83
7.4.1.3. Renk ve TOK Giderimleri için Optimizasyon	90
7.4.2. Direkt Oksazin Boya ile İlgili Çalışmalar	93
7.4.2.1. Renk Giderimi için MKT ile Deneysel Tasarım	93
7.4.2.2. TOK Giderimi için MKT ile Deneysel Tasarım	94
7.4.2.3. TOK Giderimi için Optimizasyon.....	101
7.5. Elektro-Fenton Prosesi ile Boya Giderimi	102
7.5.1. Reaktif Azo Boya ile İlgili Çalışmalar	102
7.5.1.1. Renk Giderimi için BBT ile Deneysel Tasarım	103
7.5.1.2. TOK Giderimi için BBT ile Deneysel Tasarım	110
7.5.1.3. Renk ve TOK Giderimleri için Optimizasyon	118
7.5.2. Direkt Oksazin Boya ile İlgili Çalışmalar	120
7.5.2.1. Renk Giderimi için BBT ile Deneysel Tasarım	120
7.5.2.2. TOK Giderimi için BBT ile Deneysel Tasarım	127
7.5.2.3. Renk ve TOK Giderimleri için Optimizasyon	133
7.6. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi ile Boya Giderimi.....	136
7.7. Hibrit Proses ile Boya Giderimi.....	136
7.7.1. Reaktif Azo Boya ile İlgili Çalışmalar	137
7.7.1.1. Renk Giderimi için BBT ile Deneysel Tasarım	137
7.7.1.2. TOK Giderimi için BBT ile Deneysel Tasarım	142
7.7.1.3. Renk ve TOK Giderimleri için Optimizasyon	147
7.7.2. Direkt Oksazin Boya ile İlgili Çalışmalar	149
7.7.2.1. Renk Giderimi için BBT ile Deneysel Tasarım	149
7.7.2.2. TOK Giderimi için BBT ile Deneysel Tasarım	150
7.7.2.3. TOK Giderimi için Optimizasyon.....	155
7.8. Doğrulama Deneyleri	155
7.9. Hibrit Proses ile Kinetik Çalışmalar	156
7.10. Azo ve Oksazin Boyaların Gideriminde Yan Ürün Analizleri	159
7.10.1. Azo Boya ile İlgili Sonuçlar	159

7.10.2. Oksazin Boya ile İlgili Sonuçlar.....	162
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	166
KAYNAKLAR.....	170
EKLER.....	181
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	186
ÖZGEÇMİŞ.....	188



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Islak terbiye işlemleri ile tekstil üretimi akış diyagramı	2
Şekil 2.2. Sucul ortamda boyaların olası akıbeti	13
Şekil 2.3. Boya gideriminde uygulanan arıtma yöntemleri	14
Şekil 3.1. (a) Hidroksit iyonu ve (b) hidroksil radikali Lewis yapıları	18
Şekil 3.2. Fotokatalizde oksidatif türlerin oluşum mekanizması	30
Şekil 5.1. Deneysel tasarım için basit sistem şeması.....	38
Şekil 5.2. $k=2$ ve $k=3$ için MKT'nin geometrik gösterimleri	43
Şekil 5.3. Üç faktörlü BBT için geometrik gösterim.....	44
Şekil 6.1. Cibacron Navy P-2R-01 boyasının kimyasal yapısı.....	46
Şekil 6.2. Everdirect Blue FFRL boyasının kimyasal yapısı.....	47
Şekil 6.3. Dilsel karşılıkları ile bulanık sayıların tanımlandığı üçgensel üyelik fonksiyonu.....	53
Şekil 6.4. Bulanık üçgensel fonksiyonel ihtiyaç/olasılık yoğunluğu grafiği.....	53
Şekil 6.5. Etüv sonrası kurutulmuş Bi_2WO_6 numuneleri	54
Şekil 6.6. Kül fırını sonrası Bi_2WO_6 numunesi.....	55
Şekil 6.7. Farklı pH değerlerinde hazırlanan Bi_2WO_6 -saf su karışımları.....	56
Şekil 6.8. Elektroforetik biriktirme düzeneği	57
Şekil 6.9. Elektroforetik biriktirme sonrası elektrot numuneleri.....	57
Şekil 6.10. Çalkalamalı su banyosunda muamele edilen karbon keçe numuneleri.....	58
Şekil 6.11. Cibaron Navy P-2R-01 boyasına ait dalgaboyu taraması	58
Şekil 6.12. Everdirect Blue FFRL boyasına ait dalgaboyu taraması.....	59
Şekil 6.13. Kalibrasyon eğrileri (a) 1-10 mg/L (azo) (b) 10-100 mg/L (azo) (c) 1-10 mg/L (oksazin) (d) 10-100 mg/L (oksazin).....	59
Şekil 6.14. Elektrooksidasyon prosesi için a) deney düzeneği b) şematik görünüm.....	61
Şekil 6.15. Fotokatalitik oksidasyon düzeneği şematik görünümü	64
Şekil 6.16. Hibrit proses için a) deney düzeneği b) reaktör yakın görünüm (c) şematik görünüm	65
Şekil 7.1. Fotokatalizör seçimi için BAT metodolojisi	68
Şekil 7.2. Bi_2WO_6 numunelerine ait XRD grafiği (a) kalsine edilmemiş, (b) 400°C, (c) 600°C, (d) 800°C.....	71
Şekil 7.3. Bi_2WO_6 numunelerine ait SEM görüntüleri (a) kalsine edilmemiş, (b) 400°C, (c) 600°C, (d) 800°C.....	71
Şekil 7.4. Termal analiz grafiği (TGA/DSC)	72
Şekil 7.5. Zeta potansiyeli grafiği.....	73
Şekil 7.6. Bi_2WO_6 kaplı çelik için döngüsel voltametri ölçümleri (a) azo boya çözeltisi (b) oksazin boya çözeltisi	74
Şekil 7.7. Elektrooksidasyonla renk giderimi için istatistiksel değerlendirme (a) artık/normal % olasılık (b) deney sırası/artık (azo boya)	79
Şekil 7.8. Elektrooksidasyonla renk giderimi için gerçek değerlere karşı hesaplanan değerler (azo boya).....	81
Şekil 7.9. İkili etkileşim grafikleri (elektrooksidasyon / renk giderimi / azo boya) (a) pH-akım 3D yüzey, (b) pH-akım 2D kontur, (c) pH-[NaCl] 3D yüzey, (d) pH-[NaCl] 2D kontur, (e) pH- süre 3D yüzey, (f) pH-süre 2D kontur (g) akım-[NaCl] 3D yüzey, (h) akım-[NaCl] 2D kontur, (i) akım-süre 3D yüzey, (j) akım-süre 2D kontur, (k) [NaCl]-süre 3D yüzey, (l) [NaCl]-süre 2D kontur.....	82

Şekil 7.10. Elektrooksidasyonla renk giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği (azo boya)	83
Şekil 7.11. Elektrooksidasyonla TOK giderimi için istatistiksel değerlendirme (a) artık/normal % olasılık (b) deney sırası/artık (azo boya)	86
Şekil 7.12. Elektrooksidasyonla TOK giderimi için gerçek değerlere karşı hesaplanan değerler (azo boya)	88
Şekil 7.13. İkili etkileşim grafikleri (elektrooksidasyon / TOK giderimi / azo boya) (a) pH-akım 3D yüzey, (b) pH-akım 2D kontur, (c) pH-süre 3D yüzey, (d) pH-süre 2D kontur (e) akım-[NaCl] 3D yüzey, (f) akım-[NaCl] 2D kontur.....	89
Şekil 7.14. Elektrooksidasyonla TOK giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği (azo boya).....	90
Şekil 7.15. Elektrooksidasyonla TOK giderimi için istatistiksel değerlendirme (a) artık/normal % olasılık (b) deney sırası/artık (oksazin boya)	97
Şekil 7.16. Elektrooksidasyonla TOK giderimi için gerçek değerlere karşı hesaplanan değerler (oksazin boya).....	98
Şekil 7.17. İkili etkileşim grafikleri (elektrooksidasyon / TOK giderimi / oksazin boya) (a) pH-[NaCl] 2D kontur, (b) pH-[NaCl] 3D yüzey, (c) pH-süre 2D kontur, (d) pH-süre 3D yüzey (e) akım-[NaCl] 2D kontur, (f) akım-[NaCl] 3D yüzey	100
Şekil 7.18. Elektrooksidasyonla TOK giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği (oksazin boya).....	101
Şekil 7.19. Elektro-Fenton prosesiyle renk giderimi için istatistiksel değerlendirme (a) artık/normal % olasılık (b) deney sırası/artık (azo boya)	106
Şekil 7.20. Elektro-Fenton prosesiyle renk giderimi için gerçek değerlere karşı hesaplanan değerler (azo boya)	107
Şekil 7.21. İkili etkileşim grafikleri (elektro-Fenton / renk giderimi / azo boya) (a) pH-akım 3D yüzey, (b) pH-akım 2D kontur, (c) pH-H ₂ O ₂ hacmi 3D yüzey, (d) pH-H ₂ O ₂ hacmi 2D kontur, (e) akım-H ₂ O ₂ 3D yüzey, (f) akım-H ₂ O ₂ 2D kontur	108
Şekil 7.22. Elektro-Fenton prosesiyle renk giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği (azo boya).....	109
Şekil 7.23. Renk giderimi üzerine faktör etkilerinin küp grafiği ile gösterimi (elektro-Fenton / azo boya).....	110
Şekil 7.24. Elektro-Fenton prosesiyle TOK giderimi için istatistiksel değerlendirme (a) artık/normal % olasılık (b) deney sırası/artık (azo boya)	113
Şekil 7.25. Elektro-Fenton prosesiyle TOK giderimi için gerçek değerlere karşı hesaplanan değerler (azo boya)	114
Şekil 7.26. İkili etkileşim grafikleri (elektro-Fenton / TOK giderimi / azo boya) a) pH-H ₂ O ₂ hacmi 3D yüzey, b) pH-H ₂ O ₂ hacmi 2D kontur, c) akım-H ₂ O ₂ 3D yüzey, d) akım-H ₂ O ₂ 2D kontur.....	115
Şekil 7.27. Elektro-Fenton prosesiyle TOK giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği (azo boya).....	116
Şekil 7.28. TOK giderimi üzerine faktör etkilerinin küp grafiği ile gösterimi (elektro-Fenton / azo boya).....	117
Şekil 7.29. Elektro-Fenton prosesiyle renk giderimi için istatistiksel değerlendirme (a) artık/normal % olasılık (b) deney sırası/artık (oksazin boya)	123

Şekil 7.30. Elektro-Fenton prosesiyle renk giderimi için gerçek değerlere karşı hesaplanan değerler (oksazin boya).....	124
Şekil 7.31. İkili etkileşim grafikleri (elektro-Fenton / renk giderimi / oksazin boya) (a) pH-akım 3D yüzey, (b) pH-akım 2D kontur, (c) pH-H ₂ O ₂ hacmi 3D yüzey, (d) pH-H ₂ O ₂ hacmi 2D kontur, (e) akım-H ₂ O ₂ 3D yüzey, (f) akım-H ₂ O ₂ 2D kontur.....	125
Şekil 7.32. Elektro-Fenton prosesiyle renk giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği (oksazin boya).....	126
Şekil 7.33. Renk giderimi üzerine faktör etkilerinin küp grafiği ile gösterimi (elektro-Fenton / oksazin boya).....	126
Şekil 7.34. Elektro-Fenton prosesiyle TOK giderimi için istatistiksel değerlendirme (a) artık/normal % olasılık (b) deney sırası/artık (oksazin boya).....	129
Şekil 7.35. Elektro-Fenton prosesiyle TOK giderimi için gerçek değerlere karşı hesaplanan değerler (oksazin boya).....	130
Şekil 7.36. İkili etkileşim grafikleri (elektro-Fenton / TOK giderimi / oksazin boya) (a) pH-akım3D yüzey, (b) pH-akım 2D kontur, (c) akım-H ₂ O ₂ 3D yüzey, (d) akım-H ₂ O ₂ 2D kontur.....	131
Şekil 7.37. Elektro-Fenton prosesiyle TOK giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği (oksazin boya).....	132
Şekil 7.38. TOK giderimi üzerine faktör etkilerinin küp grafiği ile gösterimi (elektro-Fenton / oksazin boya).....	133
Şekil 7.39. Hibrit prosesle renk giderimi için istatistiksel değerlendirme a) artık/normal % olasılık b) deney sırası/artık (azo boya).....	139
Şekil 7.40. Hibrit prosesle renk giderimi için gerçek değerlere karşı hesaplanan değerler (azo boya).....	140
Şekil 7.41. İkili etkileşim grafikleri (hibrit proses / renk giderimi / azo boya) (a) pH-akım 3D yüzey, (b) pH-akım 2D kontur, (c) pH-süre 3D yüzey, (d) pH-süre 2D kontur (e) akım-süre 3D yüzey, (f) akım-süre 2D kontur.....	141
Şekil 7.42. Hibrit prosesle renk giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği (azo boya).....	142
Şekil 7.43. Hibrit prosesle TOK giderimi için istatistiksel değerlendirme (a) artık/normal % olasılık (b) deney sırası/artık (azo boya).....	144
Şekil 7.44. Hibrit prosesle TOK giderimi için gerçek değerlere karşı hesaplanan değerler (azo boya).....	146
Şekil 7.45. İkili etkileşim grafikleri (hibrit proses / TOK giderimi / azo boya) (a) pH-akım 3D yüzey, (b) pH-akım 2D kontur, (c) pH-süre 3D yüzey, (d) pH-süre 2D kontur.....	146
Şekil 7.46. Hibrit prosesle TOK giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği (azo boya).....	147
Şekil 7.47. Hibrit prosesle TOK giderimi için istatistiksel değerlendirme (a) artık/normal % olasılık (b) deney sırası/artık (oksazin boya).....	152
Şekil 7.48. Hibrit prosesle TOK giderimi için gerçek değerlere karşı hesaplanan değerler (oksazin boya).....	154
Şekil 7.49. Hibrit prosesle TOK giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği (oksazin boya).....	154

Şekil 7.50. Elektrooksidasyon ile TOK giderimi için kinetik eğrileri (a) azo boya 0. dereceden (b) azo boya 1. dereceden (c) oksazın boya 0. dereceden (d) oksazın boya 1. dereceden	158
Şekil 7.51. Azo boyanın elektrooksidasyonla gideriminde muhtemel parçalanma basamakları	161
Şekil 7.52. Elektrooksidasyon ile azo boya arıtımında başlangıç ve çıkış numuneleri için UV-görünür bölge dalgaboyu taraması	162
Şekil 7.53. Oksazın boyanın elektrooksidasyonla gideriminde muhtemel parçalanma basamakları.....	164
Şekil 7.54. Elektrooksidasyon ile oksazın boya arıtımında başlangıç ve çıkış numuneleri için UV-görünür bölge dalgaboyu taraması	165
Şekil A.1. Azo boya için GC/MS taraması sonucu oluşturulan kromatogramlar.....	182
Şekil A.2. Azo boya için GC/MS taraması sonucu önerilen muhtemel yan ürünler	183
Şekil B.1. Oksazın boya için GC/MS taraması sonucu oluşturulan kromatogramlar	184
Şekil B.2. Oksazın boya için GC/MS taraması sonucu önerilen muhtemel yan ürünler	185

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Islak terbiye işlemleri sonucu oluşan atıksularda gözlenen maddeler	3
Tablo 2.2. Kimyasal yapılarına göre boyaların genel sınıfları	6
Tablo 2.3. Endüstriyel uygulamalarına göre boya grupları	8
Tablo 2.4. Pamuklu kumaşlarda boyama sonrası gruplara göre bağlanmamış boya yüzdeleri	9
Tablo 3.1. Sudaki farklı oksidantların redoks potansiyelleri.....	17
Tablo 3.2. Bazı malzemelerin asidik ortamdaki oksidasyon potansiyelleri	23
Tablo 6.1. Kullanılan cihazlar ile ilgili bilgiler	48
Tablo 6.2. Kriterler için istenen tasarım ve fotokatalizörlere ait sistem aralıkları	52
Tablo 6.3. Elektrooksidasyon için bağımsız değişken seviyeleri ve MKT deseni	61
Tablo 6.4. Elektro-Fenton için bağımsız değişken seviyeleri ve BBT deseni.....	63
Tablo 6.5. Fotokatalitik oksidasyon için bağımsız değişken seviyeleri ve MKT deseni	64
Tablo 6.6. Hibrit proses için bağımsız değişken seviyeleri ve BBT deseni	66
Tablo 7.1. Alternatif fotokatalizörler için sistem ve ortak aralıkların hesaplanmış alanları (br ²)	69
Tablo 7.2. Kriterler için çiftli karşılaştırma matrisi.....	69
Tablo 7.3. Alternatif fotokatalizörler için bilgi içerikleri.....	70
Tablo 7.4. MKT ile elektrooksidasyon prosesi azo renk giderimi deney sonuçları	76
Tablo 7.5. Elektrooksidasyon renk giderimi için ANOVA tablosu (azo boya)	77
Tablo 7.6. Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu (azo boya / elektrooksidasyon / renk giderimi)	78
Tablo 7.7. Elektrooksidasyon prosesi ile TOK giderimi deney sonuçları (azo boya)	83
Tablo 7.8. Elektrooksidasyon TOK giderimi için ANOVA tablosu (azo boya)	84
Tablo 7.9. Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu (azo boya / elektrooksidasyon / TOK giderimi)	86
Tablo 7.10. Durum 1 için optimizasyon çözümleri (azo boya / elektrooksidasyon).....	91
Tablo 7.11. Durum 2 için optimizasyon önerileri (azo boya / elektrooksidasyon).....	92
Tablo 7.12. Durum 3 için optimizasyon önerileri (azo boya / elektrooksidasyon).....	92
Tablo 7.13. MKT ile elektrooksidasyon prosesi oksazın renk giderimi deney sonuçları.....	93
Tablo 7.14. Elektrooksidasyon prosesi ile TOK giderimi deney sonuçları (oksazın boya).....	94
Tablo 7.15. Elektrooksidasyon TOK giderimi için ANOVA tablosu (oksazın boya)	95
Tablo 7.16. Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu (oksazın boya / elektrooksidasyon / TOK giderimi)	96
Tablo 7.17. Durum 1 için optimizasyon çözümleri (oksazın boya / elektrooksidasyon).....	101
Tablo 7.18. BBT ile Elektro-Fenton prosesi azo renk giderimi deney sonuçları.....	103
Tablo 7.19. Elektro-Fenton renk giderimi için ANOVA tablosu (azo boya)	104

Tablo 7.20. Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu (azo boya / elektro-Fenton / renk giderimi).....	105
Tablo 7.21. Elektro-Fenton prosesi ile TOK giderimi deney sonuçları (azo boya)	111
Tablo 7.22. Elektro-Fenton TOK giderimi için ANOVA tablosu (azo boya).....	111
Tablo 7.23. Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu (azo boya / elektro-Fenton / renk giderimi).....	112
Tablo 7.24. Durum 1 için optimizasyon çözümleri (azo boya / elektro-Fenton)	118
Tablo 7.25. Durum 2 için optimizasyon önerileri (azo boya / elektro-Fenton).....	119
Tablo 7.26. Durum 3 için optimizasyon önerileri (azo boya / elektro-Fenton).....	119
Tablo 7.27. BBT ile Elektro-Fenton prosesi oksazın renk giderimi deney sonuçları.....	120
Tablo 7.28. Elektro-Fenton renk giderimi için ANOVA tablosu (oksazın boya)	121
Tablo 7.29. Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu (oksazın boya / elektro-Fenton / renk giderimi).....	122
Tablo 7.30. Elektro-Fenton prosesi ile TOK giderimi deney sonuçları (oksazın boya)	127
Tablo 7.31. Elektro-Fenton TOK giderimi için ANOVA tablosu (oksazın boya)	127
Tablo 7.32. Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu (oksazın boya / elektro-Fenton / renk giderimi)	128
Tablo 7.33. Durum 1 için optimizasyon çözümleri (oksazın boya / elektro-Fenton).....	134
Tablo 7.34. Durum 2 için optimizasyon önerileri (oksazın boya / elektro-Fenton).....	134
Tablo 7.35. Durum 3 için optimizasyon önerileri (oksazın boya / elektro-Fenton).....	135
Tablo 7.36. BBT ile hibrit proses azo renk giderimi deney sonuçları.....	137
Tablo 7.37. Hibrit prosesle renk giderimi için ANOVA tablosu (azo boya).....	138
Tablo 7.38. Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu (azo boya / hibrit proses / renk giderimi)	138
Tablo 7.39. Hibrit proses ile TOK giderimi deney sonuçları (azo boya)	142
Tablo 7.40. Hibrit proses TOK giderimi için ANOVA tablosu (azo boya)	143
Tablo 7.41. Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu (azo boya / hibrit / TOK giderimi)	144
Tablo 7.42. Durum 1 için optimizasyon çözümleri (azo boya / hibrit proses).....	148
Tablo 7.43. Durum 2 için optimizasyon önerileri (azo boya / hibrit proses)	148
Tablo 7.44. Durum 3 için optimizasyon önerileri (azo boya / hibrit proses)	149
Tablo 7.45. BBT ile hibrit prosesi oksazın renk giderimi deney sonuçları	150
Tablo 7.46. Hibrit proses ile TOK giderimi deney sonuçları (oksazın boya)	150
Tablo 7.47. Hibrit proses ile TOK giderimi için ANOVA tablosu (oksazın boya)	151
Tablo 7.48. Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu (oksazın boya / hibrit proses / renk giderimi)	152
Tablo 7.49. Optimizasyon çözümleri (oksazın boya / hibrit proses).....	155
Tablo 7.50. Doğrulama deneyleri	156
Tablo 7.51. Reaksiyon hız denklemleri	157
Tablo 7.52. Kinetik modellere ait hesaplamalar	158

Tablo 7.53. Azo boya için GC/MS analizi sonucu tespit edilen muhtemel yan ürünler.....	159
Tablo 7.54. Oksazin boya için GC/MS analizi sonucu tespit edilen muhtemel yan ürünler.....	163



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

-N=N-	: Azo bağı
Bi ₂ WO ₆	: Bizmut tungstat
S ⁺	: Fotokatalizör yüzeyinde aktif merkez
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
•OH	: Hidroksil radikali
•HO ₂	: Hidroperoksil
h _v	: Işık (foton enerjisi)
e _{ib}	: İletim bandında elektron
λ _{max}	: Maksimum dalgaboyu
•O ₂ ⁻	: Süperoksit
h _{vb}	: Valans bandında boşluk

Kısaltmalar

AKT	: Aktif Klor Türleri
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
AT	: Aksiyomatik Tasarım
BAT	: Bulanık Aksiyomatik Tasarım
BBT	: Box-Behnken Tasarımı
C.I.	: Color Index (Renk İndeksi)
ÇKKA	: Çoklu Kriter Karar Analizi
ÇKKV	: Çok Kriterli Karar Verme
DSA	: Dimensionally Stable Anode (Boyutsal Olarak Stabil Anot)
DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
EF	: Elektro-Fenton
EOTR	: Elektrokimyasal Oksijen Transfer Reaksiyonu
ETD	: Everhart-Thornley Detektörü
BAT	: Bulanık Aksiyomatik Tasarım
IR	: Infrared (Kızılötesi)
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MKT	: Merkezi Kompozit Tasarım
O.A.	: Ortak Aralık
PAni	: Polianilin
S.A.	: Sistem Aralığı
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskopisi)
TGA	: Thermal Gravimetric Analysis (Termal Gravimetrik Analiz)
TKD	: Tekstil Kontakt Dermatit
TOK	: Toplam Organik Karbon
UVA	: Ultraviyole A
UVB	: Ultraviyole B
UVC	: Ultraviyole C
VIF	: Variance Inflation Factor (Varyans Enflasyon Faktörü)
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)
YYY	: Yüzey Yanıt Yöntemi

İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİYLE BOYAR MADDE İÇEREN SULU ÇÖZELTİLERİN YENİ FOTOKATALİTİK ELEKTROTLAR İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, üç tekil ileri oksidasyon prosesi ve bunların hibrit uygulaması ile reaktif azo ve direkt oksazin tekstil boyalarının sulu çözeltiden giderimi renk ve toplam organik karbon (TOK) üzerinden incelenmiştir. Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) ile deneysel tasarım uygulanarak, her bir proses için belirlenmiş bağımsız değişkenlerin giderim verimleri üzerindeki etkileri araştırılmış ve optimum şartlar belirlenmiştir. Elektrokoksidasyon ve fotokatalitik oksidasyon için Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) tercih edilirken, elektro-Fenton ve hibrit proses için Box-Behnken Tasarımı (BBT) uygun bulunmuştur.

Fotokimyasal oksidasyonda kullanılacak ve paslanmaz çelik üzerine kaplanacak fotokatalizörün belirlenmesi için Bulanık Aksiyomatik Tasarım (BAT) metodu uygulanmış ve beş farklı metal oksit arasından bizmut tungstat (Bi_2WO_6) uygun malzeme olarak seçilmiştir. Basit termal metotla sentezlenen Bi_2WO_6 'nın en yüksek zeta potansiyeli pH 9'da ölçülmüş ve bu pH'ta paslanmaz çelik yüzeyine elektroforetik biriktirme ile kaplanmıştır.

Belirlenen parametre seviyelerinde, elektrokoksidasyon, elektro-Fenton ve hibrit proseslerde her iki boya için renk giderim verimleri %90'nın üzerinde gerçekleşmiştir. Ayrıca TOK giderimleri görece kısa sürelerde bu prosesler için %50'ye ulaşmıştır. Fotokimyasal oksidasyonda, UVC ile yüksek pH'ta çalışılan deneyler hariç renk giderimi düşük olmuş, TOK giderimi ise gözlenmemiştir. Elde edilen en yüksek TOK giderimleri sırasıyla elektrokoksidasyon için %50 (azo) ve %61 (oksazin), elektro-Fenton için %47,5 (azo) ve %47 (oksazin), hibrit proses içinse %49 (azo) ve %67 (oksazin) olmuştur. Her iki boya için elektrokoksidasyonda en etkin parametrenin süre iken, elektro-Fenton ve hibrit proseste pH olduğu gözlenmiştir.

Hibrit proseste her iki boya için kinetik çalışmalar yapılmış olup, sistemin sözde birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, elektrokoksidasyon ile boyaların parçalanma yan ürünleri GC/MS ile analiz edilmiştir. Buna göre, muhtemel yan ürünler ve her iki boya için parçalanma basamakları önerilmiştir.

Özellikle oksazin boyanın kısa sürede giderimi için hibrit prosesin oldukça etkili bir alternatif olduğu, kaplanan paslanmaz çelik elektrot ile iyi verimler elde edildiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Bizmut Tungstat Sentezi, Bulanık Aksiyomatik Tasarım, Elektroforetik Biriktirme, İleri Oksidasyon Prosesleri, Yanıt Yüzey Yöntemi.

INVESTIGATION OF THE TREATABILITY OF DYE CONTAINING AQUEOUS SOLUTIONS BY ADVANCED OXIDATION PROCESSES WITH NOVEL PHOTOCATALYTIC ELECTRODES

ABSTRACT

In this study, the removal of reactive azo and the direct oxazine textile dyes from aqueous solutions by three singular advanced oxidation processes (AOPs) and their hybrid application were examined in terms of color removal and total organic carbon (TOC). Applying the experimental design with Response Surface Method (RSM), the effects on the removal efficiencies of the designated independent variables for each process were investigated and optimum conditions were determined. While Central Composite Design (CCD) was preferred in electrooxidation and photocatalytic oxidation processes, Box-Behnken Design (BBD) was approved for electro-Fenton and hybrid processes.

In order to determine the photocatalyst used in photochemical oxidation and coated on stainless steel, Fuzzy Axiomatic Design (FAD) method was applied, and bismuth tungstate (Bi_2WO_6) was selected as the suitable material among five different metal oxides. The highest zeta potential of Bi_2WO_6 synthesized by simple thermal method was measured at pH 9 and it was coated on the stainless steel surface by electrophoretic deposition at this pH.

At the selected levels of the parameters, the color removal efficiencies were over 90% for both dyes in electrooxidation, electro-Fenton and hybrid processes. In addition, TOC removals reached 50% for these processes relatively in a short span of time. In photochemical oxidation, color removal was low, except for the experiments performed with UVC at high pH levels, and TOC removal was not observed. The highest TOC removals obtained were 50% (azo) and 61% (oxazine) for electrooxidation, 47.5% (azo) and 47% (oxazine) for electro-Fenton, 49% (azo) and 67% for hybrid process, respectively. While time was the most effective parameter in electrooxidation for both dyes, pH was the one observed in electro-Fenton and hybrid processes.

Kinetic studies have been carried out for both dyes in the hybrid process and it has been observed that the system complies with the pseudo-first-order reaction kinetics. Furthermore, the degradation by-products of the dyes in the electrooxidation were analyzed with GC/MS. Accordingly, possible by-products and degradation steps for both dyes were suggested.

The hybrid process was revealed as a prominent alternative, especially for the removal of oxazine dye in a short time, and convincing efficiencies were obtained with the coated stainless steel electrode.

Keywords: Advanced Oxidation Processes, Bismuth Tungstate Synthesis, Electrophoretic Deposition, Fuzzy Axiomatic Design, Response Surface Method.

1. GİRİŞ

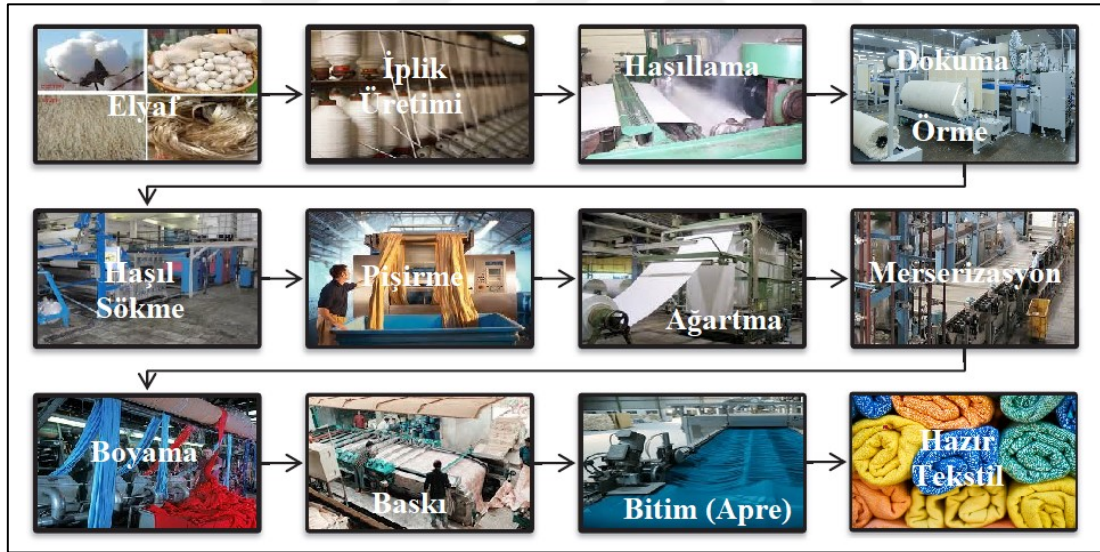
Günümüzde, çeşitli kimyasalların birbirinden farklı amaçlarla günlük yaşamın parçası olduğu bir dünyada yaşanmaktadır. Bu kimyasallar tekstil, ilaç, gıda gibi pek çok farklı endüstriyel sektörün üretim süreçlerinde yer almakta ve yaşamın her alanında bu sektörlerle ait ürünler kullanılmaktadır. Yoğun kimyasal kullanılan sektörlerden biri olan tekstil endüstrisinde de farklı kumaş türlerinin boyanması amacıyla çeşitli boyalar kullanılmakta ve boyama işlemi sonrası büyük hacimlerde su ile yapılan yıkama sonucu ciddi miktarlarda tekstil atıksuyu oluşmaktadır. Bunların çoğu benzen halkası içeren organik yapıdaki bileşiklerdir. Dolayısıyla, kullanılan boya ve üretilen atıksu miktarları göz önünde bulundurulduğunda dikkate alınması gereken bir problemle karşılaşmaktadır. Alıcı ortamlar üzerinde ciddi etkileri olan boyalar, özellikle sebep oldukları estetik kirlilik açısından değerlendirilseler de biyolojik olarak parçalanması zor maddelerdir. Konvansiyonel proseslerle arıtım sağlanan çoğu durumda bu maddeler giderilemeden alıcı ortamlara deşarj edilmekte ve çevresel döngüye dahil olup ekosistem üzerinde olumsuz etkiler göstermektedir. Bu yüzden ileri oksidasyon prosesleri gibi güçlü oksidantların kullanıldığı ve biyolojik olarak zor parçalanan kirleticilerin gideriminde oldukça verimli olan sistemler araştırılmaktadır. Özellikle bu proseslerin verimini arttırmak ve tam mineralizasyon yeteneklerini arttırabilmek için de hibrit sistem çalışmaları yapılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, iki farklı tür tekstil boyasının, tekil fotokatalitik oksidasyon, elektrokatalitik oksidasyon ve elektro-Fenton ve bunların hibrit kullanılacağı proseslerle arıtımı gerçekleştirilecektir. Bulanık Aksiyomatik tasarımla Fotokatalitik oksidasyon prosesi için fotokatalizör seçimi yapılacak ve sentezlenecektir. Elektrokatalitik proses için paslanmaz çelik anot sentezlenen katalizörle Elektroforetik kaplanacaktır. Katot olarak karbon keçe grafit ve polianilin ile modifiye edilecektir. Arıtım yöntemlerinin verimi Yüzey Yanıt yöntemi kullanılarak boya konsantrasyonu ve Toplam Organik Karbon (TOK) üzerinden değerlendirilecektir.

2. TEKSTİL BOYALARI VE ÇEVRESEL ETKİLERİ

Tekstil endüstrisi, özellikle modern çağlarda, küresel ekonominin gelişimine büyük katkısı olan sanayi kollarından biridir. Bununla birlikte, bu sektörde üretim faaliyetleri gösteren fabrikaların çevre açısından istenmeyen çıktılara sebep olduğu da bir gerçektir. Bu hususta, su tüketiminin boyutu ve işlemler sonrası çıkan atıksuların karakteri ile miktarı açısından, ıslak terbiye işlemleri kullanılan tesisler özellikle dikkat çekmektedir.

Tekstil üretimi genel hatları ile incelendiğinde, doğal ya da sentetik elyafların toplanması/hazırlanması, bu elyaflardan iplikler üretilmesi ve üretilen ipliklerden de çeşitli terbiye işlemleriyle kullanıma hazır kumaş elde edilmesi aşamalarını içermektedir. Sektördeki terbiye işlemleri genel olarak ıslak ya da kuru proses uygulamaları olarak ikiye ayrılmaktadır. Islak terbiye işlemleriyle tekstil üretimi yaygındır fakat oldukça yüksek miktarda su ve kimyasal kullanımı gerektirir (Madhav ve diğ., 2018). Temel olarak ıslak terbiye işlemleriyle tekstil üretim basamakları Şekil 2.1’de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Islak terbiye işlemleri ile tekstil üretimi akış diyagramı

Islak terbiye işlemlerinin haşıl sökme, yıkama ve ağartma adımları ön terbiye işlemleri olarak adlandırılmaktadır. Bu adımlarda örme/dokuma adımı sonrası elde edilen malzemenin önceki işlemlerde uygulanan kimyasallardan arındırılması ve renginin ağartılması hedeflenir. Haşıl sökmede, haşıllamadan kalan maddelerin malzeme üzerinden giderilmesi amaçlanır. Yıkama işleminde, yüksek sıcaklık ve alkali ortamda malzeme üzerindeki mum ve selülozik olmayan bileşenlerin (pamuk gibi elyaflarda)

giderilmesi istenir (Sarayu ve Sandhya, 2012). Ağartmadaysa malzemenin doğal grimsi renginin beyazlatılması ve renge sebep olan diğer safsızlıkların uzaklaştırılması için genelde oksitleyici ya da indirgeyici işlemler uygulanır (Holkar ve diğ., 2016). İyi kalite kumaş elde edilmek istendiğinde, bu işlemlerin dışında merserizasyon uygulanır ve bu adımda yüksek konsantrasyonda NaOH kullanılır. Bu terbiye adımlarından çıkan atıksularda genelde karşılaşılan maddeler Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Islak terbiye işlemleri sonucu oluşan atıksularda gözlenen maddeler

İşlem	Olası Atıksu İçeriği
<i>Haşıl Sökme</i>	Haşıklar, Enzimler, Nişasta, Mum, Hafif Asidik pH
<i>Yıkama</i>	NaOH, Yüzey Aktifler, Sabunlar, Katı ve Sıvı Yağlar, Pektin, Haşıklar, Mum, Yüksek Alkali pH
<i>Ağartma</i>	H ₂ O ₂ , Sodyum Silikat, Organik Stabilizör, Alkali pH
<i>Merserizasyon</i>	NaOH, Yüksek Alkali pH
<i>Boyama</i>	Boya Fazlası, Metaller, Tuzlar, Yüzey Aktif, Renk, Alkali / Asidik pH
<i>Baskı</i>	Boya ve Pigment Fazlası, Metaller, Üre, Formaldehit, Solventler, Renk
<i>Bitim (Apré)</i>	Yumuşatıcılar, Solventler, Reçineler, Mum

Ön terbiye işlemleri sonrası kumaş boyamaya hazır hale gelir. Boyama adımı bu çalışmanın da odağında olan tekstil boyalarının kullanıldığı basamaktır. Bu adımda ciddi miktarda su, boya ve kimyasal kullanımı olmaktadır. Öyle ki farklı boyama proseslerinde boya kaybı %5 ila %50 arasında değişebilmektedir ve kullanılan elyafın ya da boyanın türlerine göre yılda yaklaşık 200 milyar litre boyalı atıksu üretilmektedir (Tkaczyk ve diğ., 2020).

2.1. Tekstil Sektöründe Kullanılan Boyalar

Tekstil boyaları, farklı türlerde tekstil ürünlerini boyamakta kullanılan, ışığı absorplayan ve görünür bölgede renk veren kompleks yapılı doymamış organik maddelerdir. Özellikle kumaş boyama ve yıkama işlemleri sonrası oluşan atıksuların içerdiği boyar maddeler ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Bu maddeler, sularda kirliliğe sebep olan ve özellikle

biyolojik bozunmaya oldukça dayanıklı kimyasalların önemli bir grubunu oluşturur. Ayrıca bu boyalardan toksik özellikte olanların kanserojen ve alerjik etkilere sahip olduğuyla ilgili çalışmalar da mevcuttur. Bir çevre problemi olarak tekstil boyaları değerlendirilirken, bu maddelerle ilgili genel hususlar da dikkate alınmalıdır. Dolayısıyla, tekstil boyalarının sınıflandırılması ve halk ile çevre sağlığı açısından etkileri doğru bir şekilde değerlendirilmelidir.

Tekstil boyalarının tarihsel gelişimine bakıldığında, tipik bir vat boya olan indigo mavisinin, tarihin en eski doğal boyası olduğu düşünülmektedir. Eski çağlarda bu boya *Indigofera tinctoria* adlı bitkiden çeşitli işlemler uygulanarak elde edilmiştir ve Hindistan'da yaklaşık 4000 yıldır bilinmektedir (Samanta ve Agarwal, 2009). Boyar maddelerin kullanıldığı ilk dönemlerden 19. yüzyılın ortalarına kadar; mineraller, bitkiler ve çeşitli böceklerden elde edilen doğal boyalar kullanılırken, günümüzde daha çok sentetik olarak üretilen boyalar tekstil endüstrisinde hâkimdir (Clark, 2011). Sentetik boyaların belli belirsiz ilk keşfi, 1771 yılında Peter Woulfe, indigonun nitrik asit ile muamele edilmesiyle sarı bir boya elde etmesiyle olmuştur. Bu madde ilerleyen yıllarda başkaları tarafından da keşfedilmiş ve pikrik asit olarak adlandırılmıştır. 1771 yılındaki Peter Woulfe'un buluşu sentetik boyaların geliştirilmesi açısından pek ilgi çekmese de; bu alanda asıl farkındalık, 1856 yılında, William Henry Perkin'in, sıtma tedavisinde kullanılan kinin maddesini sentezlemeye çalışırken, sonradan Mauveine adı verilen boyayı şans eseri keşfetmesiyle olmuştur ve sentetik boya üretiminin yolu açılmıştır (Benkhaya ve diğ., 2020). Sentetik boya üretiminin yolunun açılmasıyla da günümüze kadar on binlerce boya geliştirilmiş ve halen geliştirilmeye devam etmektedir. Bu çeşitlilikteki fazlalık tekstil boyalarının sınıflandırılması gerekliliğini doğurmuş ve boyaların sınıflandırılmasıyla ilgili farklı yaklaşımlarda bulunulmuştur. Pigmentler inorganik ve organik olarak ayrılırken, doğal ya da sentetik boyalar organik yapıdadır (Gürses ve diğ., 2016).

Boyalar için genel olarak iki ana sınıflandırma vardır. Bu gruplandırmalardan ilkinde boyanın kromojenleri (akridin, antrakinon, azo, azin, difenilmetan, indigo, vb.) ve ikincisinde ise endüstriyel uygulama kategorileri (asit, bazik, direkt, dispers, reaktif, vb.) dikkate alınır (Tkaczyk, 2020). Boyaların sınıflandırılması için kullanılan başka bir uygulama da Renk İndeksi isimlendirmesidir. Bu isimlendirme Renk İndeksi Jenerik İsim

(kullanım sınıfı, renk ve boyaya özel sayı ile tanımlanır) ve Renk İndeksi Numarası (her boyaya özel olacak şekilde C.I.'dan sonra 5 rakam ile gösterilir) bileşenlerinden oluşur (Kiernan, 2001). Çevre mühendisliği disiplininde boyalar kirletici olarak değerlendirildiğinde, ilk iki sınıflandırma (kimyasal yapılarına ve uygulama şekline göre) giderim metotlarının ve alınacak önlemlerin belirlenmesi adına önemlidir.

2.1.1. Kimyasal Yapılarına Göre Tekstil Boyaları

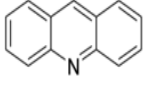
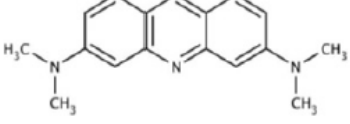
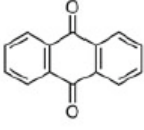
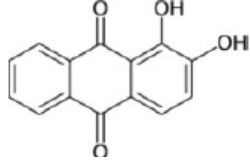
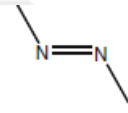
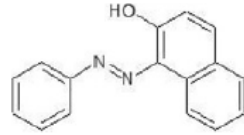
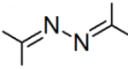
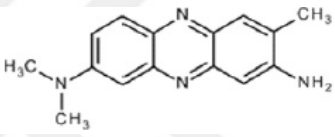
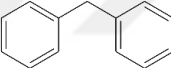
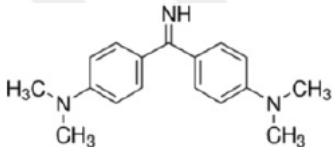
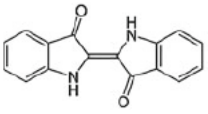
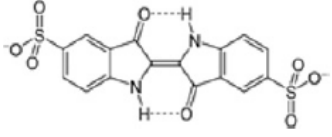
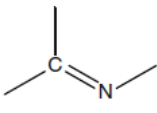
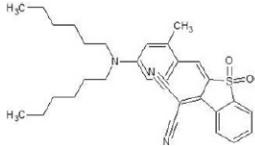
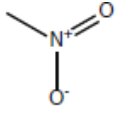
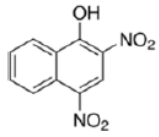

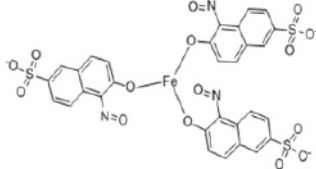
Organik boyaların kromojen, kromofor ve oksokrom olmak üzere üç ana bileşeni olduğu kabul edilmektedir. Bunlardan, tekstil boyalarının karakteristik özelliklerini belirleyen iki önemli kısım ise kromofor (renk veren) ve oksokrom (renği güçlendiren) adı verilen yapısal bileşenlerdir. Bu kısımlardan kromoforlar, titreşimdeki elektronlarla yaygın bir birleşmedeyken; onlara bağlı ögeler olan oksokromlar, kromoforların ışık absorplama kapasitelerini güçlendirme potansiyeline sahiptir (Rehman ve diğ., 2020). Buna göre (Carmen ve Daniel, 2012):

- i. Kromojen, kendisi renkli ya da uygun öge eklenmesi ile renkli hale gelebilen kimyasal bir bileşiktir. Kromofor ve oksokrom(lar) da bu bileşiğin parçalarıdır.
- ii. Kromofor, bileşiklerde (kromojende) mevcut olduğu konumda renkli görünümünden sorumlu olan kimyasal gruptur. Bazı durumlarda boyar madde, azo boya ($-N=N-$) örneğinde olduğu gibi ana kromoforuna göre isimlendirilebilmektedir.
- iii. Oksokrom, kromojen içinde bulunan ve onun renk özelliğini etkileyen öge grubudur. Kromofor ya da kromoforik grup bir kromojenin renkli olmasını sağlasa bile tek başına spesifik bir rengi ya da renk tonunu belirleyemez, bu işi oksokrom(lar) üstlenir.

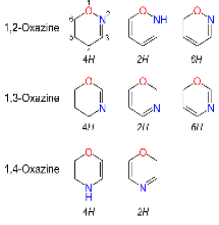
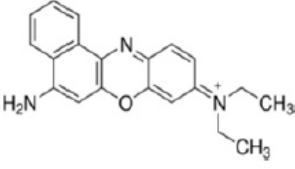
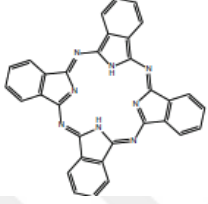
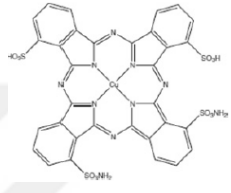
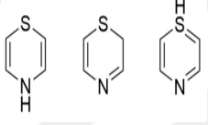
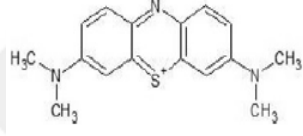
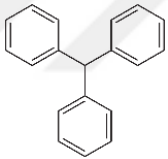
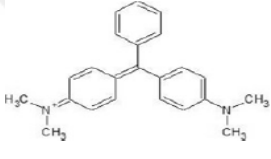
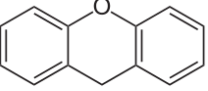
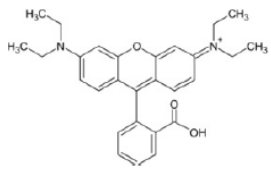
Boyaların kimyasal yapıları bilindiğinde, bu yapıların çevre mühendisliği uygulamalarından hangi metotlar ile giderilebileceği hakkında daha sağlıklı fikirler öne sürülebilmektedir. Bu maddelerin sudan tamamen giderilmesinde konvansiyonel yöntemlerin yeterli olmadığı durumlarda hangi ileri arıtma metodunun uygulanabileceği ve bu uygulamanın sonucunda yapılan analizlerde karşılaşılabilecek yan ürünlerin değerlendirilmesinde kimyasal yapıların bilinmesi oldukça önemlidir.

Tablo 2.2'de kromojenlerine göre başka bir deyişle kimyasal yapılarına göre sınıflandırılan boyalar ve bu boya gruplarına örnekler verilmiştir.

Tablo 2.2. Kimyasal yapılarına göre boyaların genel sınıfları

Kromojen	Kromoforik Grup	Renk İndeksi	Yaygın Adı	Yapısal Formülü	λ_{max} (nm)
Akridin		C.I. Basic Orange 14 C.I. 46005	Akridin Turuncusu		500
Antrakinon		C.I. Mordant Red 3 C.I. 58005	Alizarin Kırmızısı S		609
Azo		C.I. Solvent Yellow 14 C.I. 12055	Sudan I		476
Azin		C.I. Basic Red 5 C.I. 50040	Doğal Kırmızı		530
Difenilmetan		C.I. Basic Yellow 2 C.I. 41000	Auramin O		432
İndigo		C.I. Acid Blue 74 C.I. 73015	İndigo Karmin		612
Methin		C.I. Disperse Blue 354 C.I. 48480			610
Nitro		C.I. Acid Yellow 24 C.I. 10315	Martius Sarısı		432
Nitrozo		C.I. Acid Green 1 C.I. 10020	Naftol Yeşili B		714

Tablo 2.2. (Devam) Kimyasal yapılarına göre boyaların genel sınıfları

Kromojen	Kromoforik Grup	Renk İndeksi	Yaygın Adı	Yapısal Formülü	λ_{max} (nm)
Oksazin		C.I. Basic Blue 12 C.I. 51180	Nil Mavisi A		638
Fitalosiyenin		C.I. Direct Blue 199 C.I. 74190			610
Tiyazin		C.I. Basic Blue 9 C.I. 52015	Metilen Mavisi		660
Trifenilmetan		C.I. Basic Green 4 C.I. 42000	Malakit Yeşili		615
Ksantan		C.I. Acid Red 52 C.I. 45100	Rodamin B		550

2.1.2. Endüstriyel Uygulama Kategorisine Göre Tekstil Boyaları

Endüstriyel uygulama kategorisine göre sınıflandırma tekstil sanayiinde en çok tercih edilen gruptur. Bu sınıflandırmada boyanın ne şekilde uygulanacağı ve hangi elyaf türlerine uygulanabileceği hakkında bilgi edinilebilmektedir. Farklı kimyasal yapıya sahip boyalar aynı uygulama grubunda yer alabilmektedir. Tablo 2.3'te endüstriyel uygulama kategorilerine göre boyalar ve bu boyalar hakkında genel bilgiler verilmiştir. Tabloyu oluşturmak için, Muhd Julkaplı ve arkadaşları (2014) ile Benkhaya ve arkadaşlarının (2020) yayınladığı derlemeler kullanılmıştır.

Tablo 2.3. Endüstriyel uygulamalarına göre boya grupları

Boya Grubu	Genel Özellikler	Uygulandığı Elyaf Türü
Dispers	<ul style="list-style-type: none"> - Suda çözünmeyen ya da çok az çözünen - Nonyonik karakterli - Sulu dispersiyondan hidrofobik elyafa uygulama 	Polyester, naylon, selüloz asetat, akrilik elyaflar
Direkt	<ul style="list-style-type: none"> - Selüloz elyaflara karşı güçlü tutunma - Tek yönlü, yardımcı kimyasal gerektirmeyen, basit ve ucuz uygulama - Suda çözünür anyonik boyalar - Çektirme yöntemi 	Pamuk, selülozik elyaflar, rejenere selüloz, kağıt, deri, naylon
Reaktif	<ul style="list-style-type: none"> - Islak haslık değerleri yüksek - Parlaklıkları ve renk tonu aralıkları fazla - Reaktif gruplarının elyafa bağlanma yeteneği iyi - Stabilitesi yüksek - Çalışma şartları esnek 	Selülozik elyaflar, ipek, yün
Vat	<ul style="list-style-type: none"> - İyi renk haslığı - Mükemmel ışık ve ıslak haslık özellikleri - Genel olarak sıcak suda çözünme - Bazılarının az miktarda Na₂CO₃ ile çözünürlüğünün artması 	Selülozik elyaflar
Bazik	<ul style="list-style-type: none"> - Kaynatmada zayıf dağılım özellikleri dolayısıyla boya geciktirici ile uygulama - Suda iyi çözünme - Çözeltide renk veren katyonlar üretme (negatif yüklü substrata elektrostatik bağlanma) 	Akrilik elyaflar, kağıt, naylon, modifiye polyester
Asit	<ul style="list-style-type: none"> - Bir ya da daha fazla asit fonksiyonel grubu içeren moleküller - Baz fonksiyonel grubu içeren elyaflara kolay bağlanma - Asidik pH değerlerinde uygulama 	Poliamidler, naylon, pamuk, yün
Sülfür	<ul style="list-style-type: none"> - Vat boyaların özel bir grubu - Yüksek molekül ağırlığına sahip boyalar - Organik bileşiklerden sülfürleme ile üretim - Dört sınıf: Sülfür, leuko sülfür, çözünür sülfür, kondanse sülfür 	Selülozik elyaflar
Azo	<ul style="list-style-type: none"> - Tekstilde en çok kullanılan boya grubu - Kumaş üzerinde reaksiyon ile renk oluşumu - Mavi-mor renk aralığı hariç parlak ve derin tonlar (heterosiklik halka yapısı dolayısıyla) - Aromatik amin oluşumu riski 	Pamuk

Tablo 2.3'te görüldüğü üzere, farklı boya gruplarının uygulama şekillerine ve uygulandıkları elyaf türlerine göre farklı avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Örneğin vat ve sülfür gibi boya grupları özellikle selülozik elyafların boyanmasında için oldukça etkiliyken, reaktif ve dispers boyalar aynı elyaf grubunun yanında farklı elyaf türleri için de kullanılabilir. Bazılarının uygulanmasında ek kimyasallar, pH ayarı ve yüksek sıcaklık gibi işlemlere ihtiyaç duyulurken, direkt boya gibi boyaların uygulanması daha basit ve az maliyetlidir. Her farklı boya grubunun, kimyasal özellikleri doğrultusunda verimli olarak bağlandığı elyaf türleri değişiklik göstermektedir. Boyaların elyafa bağlanamamış kısmı boyama teknesinde kalır (De Aragão Umbuzeiro ve diğ.,

2005). Örnek olarak, farklı gruptan boyalarla pamukluların boyanması sonrası bağlanmamış boya yüzdeleri Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.4. Pamuklu kumaşlarda boyama sonrası gruplara göre bağlanmamış boya yüzdeleri

Boya Türü	Bağlanmamış Boya (%)
Azoik	5-10
Reaktif	20-50
Direkt	5-20
Pigment	1
Vat	5-20
Sülfür	30-40

Buna göre, pigmentler pamuklu kumaşlara oldukça iyi bağlanırken, organik boyalarda bu durumun daha değişken olduğu gözlenmektedir. Pamuklu kumaşlara azo, direkt ve vat boyalar görece daha iyi bağlanırken, özellikle reaktif ve sülfür boyalarda neredeyse yarı yarıya bir kayıp olmaktadır. Bu durum, kullanılacak elyaf için en uygun bağlanma kapasitesine sahip boyanın seçilmesinin çevresel açıdan da önemini göstermektedir.

2.2. Tekstil Boyalarının Çevresel Etkileri

Bu kısımda, tekstil boyalarının insan sağlığı ve diğer canlılar ile ekosistem üzerindeki etkileri hakkında genel bilgiler verilerek, kirleticilerin çevresel boyutu belirlenmeye çalışılmıştır.

Akarsular, göller, denizler gibi alıcı ortamlara deşarj edilen atıksular içersinde tekstil boyalarının bulunması; bu maddelerin biyolojik bozunmaya dirençli olmaları ve sebep oldukları kirliliğin sualtı yaşamı için önemli olan ışığın aşağılara ulaşmasını engellemesi gibi nedenlerle istenmeyen bir durumdur. Son yıllarda yapılan akıbet çalışmaları, sentetik organik boyalara sularda, sedimentte ve balıklarda rastlanıldığını ortaya koymuştur (Belpaire ve diğ., 2015). Farklı ortamlardaki bu yayılım, sucul yaşam başta olmak üzere besin zinciri yoluyla da insan sağlığı için ciddi tehdit oluşturmaktadır. Sucul ortamların doğal yapısı bozulurken, örneğin fotosentez gerçekleştiren su bitkilerinin yaşam alanı yok olabilmektedir (Berradi ve diğ., 2019).

Bu kirleticiler suyun kalitesini bozarken, insanlar için hem doğrudan alerjik durumlara hem de besin zinciri ile daha uzun süre maruziyette gözlenen kanserojen etkiler gibi problemlere yol açabilirler. Akut etkiler daha çok doğrudan temas yoluyla boyaya maruz kalındığında gözlenirler. Tekstil boyalarının akut etkileri hususunda en ciddi problemler deri irritasyonu ve hassasiyetidir (Khanna ve Sasseville, 2001; Lisi ve diğ., 2014). Bu durumlara en fazla, pamuk ve viskoz için kullanılan reaktif boyalar ve polyester, poliamid ve asetat ipeği için kullanılan dispers boyalarda rastlanılmaktadır (Gregory, 2007). Toksikolojik etkiler ise boyalara ve bunların yan ürünlerine düşük konsantrasyonlarda fakat sürekli maruziyetler sonucu hücre bazda gözlenebilmektedir.f

2.2.1. İnsan ve Diğer Canlılar Üzerindeki Etkileri

Tekstil boyalarının insan sağlığı üzerindeki doğrudan etkileri ile ilgili çeşitli çalışmalar bulunmaktadır ve bunlar çoğunlukla cilt teması yoluyla ortaya çıkan problemleri irdellemektedir. Tekstil boyalarına temas yoluyla gerçekleşen alerji sıklığı %1 ila % 15,9 arasında değişebilmektedir (Khanna, 2001). Tekstil kontakt dermatitin (TKD) bazı tekstil boyaları ile temas sonucu yaşanan tipik bir durum olduğu bilinmektedir. Bu temasların kaynağı mesleki ya da mesleki olmayan durumlar olabilmektedir. İtalya'da TKD üzerine yapılan bir araştırmada (Lisi, 2014); mesleki durumlarda formaldehit ve reçine kullanımının rol oynadığı gözlenmişken, mesleki olmayan durumlarda ise %79,8 sıklığında dispers boyalar kaynaklı TKD yaşandığı görülmüştür.

Reaktif boyalar daha çok bu boyaların üretiminde çalışan ya da boyama prosesinde bu boyalarla birebir temas eden işçiler için problemlere sebep olmaktadır. Bazı reaktif boyaların kontakt dermatit, alerjik konjonktivit, rinit, mesleki astım ya da diğer alerjik reaksiyonlara sebep olduğuna dair bulgulardan literatürde bahsedilmiştir (Lellis ve diğ., 2019).

Kronik toksisite kapsamında tekstil boyalarının genotoksisitesi değerlendirilmektedir. Sarıkaya ve arkadaşlarının (2012) yaptığı bir çalışmada, 50 mg/mL *Amaranth* boyası maruziyetinin, incelenen tüm mutasyon türleri için olasılığı arttırdığı gözlenmiştir. Bunun yanında, boyalar kompleks moleküler yapıları nedeniyle konvansiyonel arıtma yöntemleriyle giderime dirençli bileşiklerdir. Bazı durumlarda, kısmi parçalanma sonucu oluşan yan ürünler boyanın kendisinden daha toksik etkili olabilmektedir. Örneğin, nihai

amin formasyonu sebebiyle, azo boyaların kısmi parçalanması oldukça istenmeyen bir durumdur (Chequer ve diğ., 2015; Jonstrup ve diğ., 2011). Boyaların arıtımı ile ilgili bir başka husus, arıtmada kullanılan kimyasallarla etkileşimleri sonucu oluşabilecek toksik etkilerdir. Oliveira ve arkadaşları (2006), Brezilya’da bulunan Cristais Nehri İçmesuyu Arıtma Tesisi’nde standart klorlama işlemlerinden kaynaklanan yan ürün etkileriyle açıklanamayan mutajenik toksisite üzerine bir araştırma yapmıştır. Buna göre, klorlanmış dispers azo boya karışımlarının *Salmonella* üzerindeki toksik etkileri araştırılmış ve Cristais Nehri’nden çekilen içmesuyunda rastlanan mutajenik etkilerin bu indirgenmiş/klorlanmış boyaların veya bunların diğer klorlu yan ürünlerinin kaynaklanabileceğini öne sürmüştür.

Yabanturpu peroksidaz enziminin *Remazol Turquoise Blue G* ve *Lanaset Blue 2R* boyalarının giderimindeki verimi incelenirken, arıtılmış suyun *Daphnia magna* ve *Artemia salina* üzerindeki toksik etkileri araştırılmıştır (Ulson de Souza ve diğ., 2007). Ayrıca tekstil endüstrisine ait gerçek atıksu için ilgili enzimin verimi ve toksik etkileri de irdelenmiştir. Buna göre, sırasıyla, *Remazol Turquoise Blue G* boyası için %59, *Lanaset Blue 2R* için %94 ve tekstil atıksuyu içinse %52 dekoloryasyon sağlanmıştır. *Daphnia magna* için arıtım sonrası toksisitenin azaldığı gözlenirken, *Artemia salina* için toksisitede bir değişiklik olmamıştır.

Ferraz ve arkadaşları (2011) tarafından yapılmış bir çalışmada, *Disperse Orange 1* boyasının insan hepatom hücre hattında (HepG2) herhangi bir zarara sebep olup olmadığı araştırılmıştır. Buna göre, 0,2, 0,4, 1,0, 2,0 ve 4,0 µg/mL konsantrasyonlarında boyanın HepG2 hücreleri üzerinde genotoksik etkisi olduğu gözlenmiştir. Aynı çalışmada, ilgili boyanın *Daphnia similis* ve *Vibrio fischeri* üzerinde herhangi bir ekotoksik etkisine rastlanmamıştır.

Chequer ve arkadaşları (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, *Disperse Red 1* boyasının oksidasyon/redüksiyon (redoks) işlemiyle hepatik biyo-dönüşümü simüle edilmiş, oluşan ürünler tanımlanmış ve nihai çözeltinin mutajenik etkilere sahip olduğu bildirilmiştir. Redoks işleminden sonra da *Salmonella*/mikrosom deneyinde mutajenik aktivite gözlenmiştir. Yine *Disperse Red 1* boyasıyla yapılan başka bir çalışmada (Fernandes ve diğ., 2015), yetişkin erkek *Mus musculus* (ev faresi)’a oral yolla 20, 100 ve 500 mg/kg (vücut ağırlığı bazında) olmak üzere farklı tek dozlarda boya verilmiş ve belirli sürelerde

üreme organları ile sperm hücreleri incelenmiştir. Doz artımıyla ilerleyen sürede sperm hücrelerinde anormal morfoloji ve düşük fertiliteye rastlanmış ve DNA hasarında artış gözlenmiştir.

Golka ve arkadaşlarının (2012) yürüttüğü bir çalışmada, azo boya spreyleyerek çatlak kontrolü yapan işçilerde, bu uygulama ve mesane kanseri arasındaki ilişki araştırılmıştır. Bu amaçla, metal sektöründen dokuz adet vaka incelenmiş ve eğer uygunsuz N-acetyltransferase 2 (NAT2) durumu araştırılmıştır. Altı adet genotip vakasının dördünde NAT2 asetilleyicilerinin yavaş olduğu görülmüştür. Çalışma sonucunda metal sektörüyle ilgili işlerde çalışan mesane kanseri hastalarının çatlak kontrol spreyleme geçmişlerinin soruşturulması gerektiği önerilmiştir.

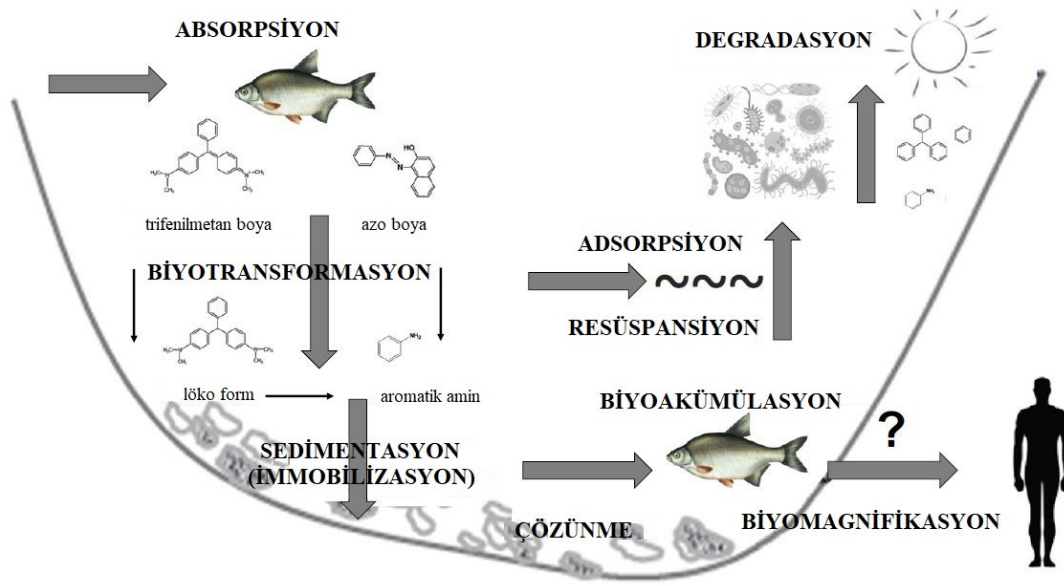
Ticari siyah boyanın biyogiderimle arıtılması üzerine yapılan bir çalışmada (Ventura-Camargo ve diğ., 2016), boyanın farklı konsantrasyonları için arıtım öncesi ve sonrası *Allium cepa* (soğan) hücrelerinde sitotoksik, genotoksik ve mutajenik etkiler olup olmadığı araştırılmıştır. Buna göre, bakteriler tarafından biyolojik parçalanma sonucu oluşan boya metabolitlerinin, boyanın kendisinden daha toksik olduğu gözlenmiştir ve bunun azo bağlarının kopması sonucu oluşan aromatik aminlerden kaynaklandığı düşünülmüştür.

Oliveira ve arkadaşları (2018) tarafından *Direct Black 38* ve *Reactive Blue 15* boya için ekotoksikite deneyleri gerçekleştirilmiştir. İlgili boyaların *Eisenia foetida* (toprak solucanı) üzerinde herhangi bir etkisi gözlenmemiş, bunun yanında her iki boyanın da *Daphnia magna* DNA'sı üzerinde belirgin etkileri olduğu görülmüştür. Özellikle, *Direct Black 38*'in RTG-2 hücresi üzerinde doğrudan ve oksidatif etkiye sahip olduğu gözlenmiştir.

2.2.2. Ekosistem Üzerindeki Etkileri

Sentetik organik boyaların su ekosistemlerinde bulunması dikkatle ele alınması gereken çevresel bir sorundur fakat halen bu boyaların sucul yaşam üzerine etkileri hakkında yeterli veri bulunmamaktadır. Organik boyaların binlerce çeşidine rağmen, kullanılan boyaların çok azıyla ilgili ekotoksikolojik çalışmalar yapılmıştır (Tkaczyk, 2020). Belpaire ve çalışma arkadaşlarının (2015) Belçika'nın nehirleri, kanalları ve göllerine ait

91 farklı noktastndan 2000-2009 yılları arasında topladığı *Anguilla anguilla* (Avrupa yılan balığı) kas hücrelerinde 16 adet boya ve bunlarının metabolitleri yüksek performanslı sıvı kromatografisi-kütle spectrometresi ile analiz edilmiştir. Buna göre balıkların %77'sinin kontamine olduğu gözlenmiş ve bunların %25-28'inde Malchite Green, Crystal Violet ve Brilliant Green boylarına rastlanmıştır. Oldukça geniş kapsamlı olan bu çalışmada sentetik boyların yaban hayatında rastlandığını ve oldukça toksik boyların kontamine ettiği yılan balıklarının tüketilmemesi gerektiği gösterilmiştir.



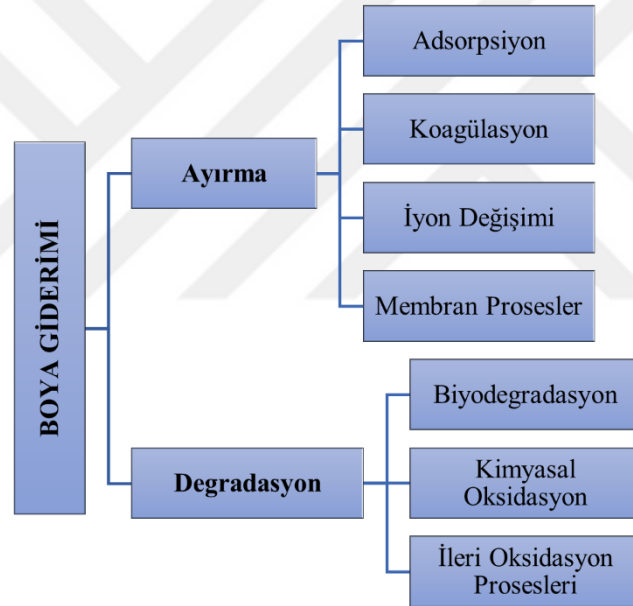
Şekil 2.2. Sucul ortamda boyların olası akıbeti (Tkaczyk, 2020)

Şekil 2.2'de görüldüğü üzere su ortamındaki organik boyların akıbeti ile ilgili bir şema verilmiştir. Buna göre, sudaki boylar balıkların solungaçları ve derileri yoluyla absorbe edilebilmekte, absorbe olan boylar balığın vücunda biyotransformasyona uğramaktadır. Örneğin azo boylar, düşük maliyeti, geniş renk aralığı ve diğer avantajlı uygulama özellikleri dolayısıyla tekstil sektöründe özellikle yaygın olarak tercih edilen sentetik boylardandır (Bafana ve diğer., 2011) ve azoredüktaz enzimi ile azo bağlarının yıkımı sonucu kanserojenik özelliğe sahip aromatik aminlere dönüşebilmektedir (Golka, 2012; Golka ve diğer., 2004). Aynı şekilde, trifenilmetan boyları da enzimatik biyotransformasyona uğrayabilmekte, boyanın ana formu lökoforma indirgenebilmektedir. Bu lökoform lipofilik özellikli olduğundan sucul canlıların yağ dokularında kolayca birikebilmektedir (Tkaczyk, 2020). Sonuç olarak, besin zincirinin

farklı trofik seviyeleri boyunca sentetik organik boyalar ilerleyebilmektedir ve bu durum biyomagnifikasyona yol açabilmektedir.

2.3. Tekstil Boyalarının Gideriminde Uygulanan Arıtma Yöntemleri

Tekstil boyası içeren atıksuların alıcı ortamlara verilmeden önce giderilmesi, önceki bölümlerde üzerinde durulduğu gibi hem insan sağlığı hem de çevre açısından oldukça önemlidir ve mevzuatlarla da zorunlu kılınmaktadır. Dolayısıyla, istenilen standartların sağlanabilmesi için boyalı atıksuların arıtımında farklı yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler dayandığı mekanizmalara göre temel olarak ayırma ve parçalanma (degradasyon) yöntemleri olarak ikiye ayrılmaktadır (Nidheesh ve diğ., 2018). Şekil 2.3'te boya gideriminde kullanılan yöntemler şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Boya gideriminde uygulanan arıtma yöntemleri

Boyanın fiziksel ya da fizikokimyasal olarak bulunduğu fazdan başka bir faza geçirilmesi işlemine dayanan ayırma yöntemleri arasında; adsorpsiyon, koagülasyon, iyon değişimi ve membran prosesler gösterilmektedir. En çok uygulanan yöntemler olmalarına rağmen; koagülasyonda oluşan boyalı çamurun, adsorpsiyon proseslerinde boya tutunmuş adsorbentlerin, membran proseslerde ise oluşan konsantre boyalı çözeltinin bertarafı gibi problemlerden dolayı bu metotlar dezavantajlı olabilmektedir. Diğer yandan parçalama yöntemlerinde; boyanın, kimyasal olarak parçalanması sağlanabilmektedir. Özellikle ileri oksidasyon proseslerinde, boyaların kompleks organik yapıları son oksidasyon

basamaklarına kadar götürülerek tam parçalanma ile zararsız basit yapılı inorganik bileşiklere (su, karbon dioksit, nitrat, sülfat, vb.) dönüştürülebilmektedir. İleri oksidasyon proseslerinde, azo boya bileşiklerinin parçalanması sürecinde ilk adım, aromatik moleküllerin oluşmasına öncülük eden -N=N- bağının •OH radikali oksidasyonu ile koparılmasıdır. Sonraki adım ise, •OH radikalinin elektrofilik şekilde aromatik halkaya eklenmesi sonucu fenol hidroksil türevlerinin oluşmasıyla, aromatik halkaların açılarak bu alifatik ara ürünlere dönüşmesidir (Elaissaoui ve diğ., 2019; Steter ve diğ., 2014).

Malik (2004) tarafından talaş bazlı aktif karbon kullanılarak direkt boyaların giderimi için yapılmış kesikli adsorpsiyon çalışmasında en yüksek giderim verimleri pH 2-3 aralığında elde edilmiş ve %70 giderim verimi elde edilmiştir. Thinakaran ve arkadaşları (2008) tarafından gerçekleştirilmiş bir diğer çalışmada, *Acid Violet 17* boyasının ayçekirdeği bazlı aktif karbon ile giderimi araştırılmış ve yine pH 2-3 aralığında %95'in üzerinde verim elde edilmiştir. Katyonik bir boya olan *metilen mavisinin* sudan gideriminin araştırıldığı bir çalışmada ise (Lin ve diğ., 2013) pirinç bazlı aktif karbon kullanılmış ve pH 12'de 390 mg/g değerinde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır.

Distilasyon-çöktürme polimerizasyon yoluyla sentezlenen sülfonlanmış halloysit nanotüpler kullanılarak hibrit nanofiltrasyon membranı hazırlanmış ve *Reactive Black 5* ile *Reactive Red 49* boyalarını sudan ayırma yeteneği araştırılmıştır (Y. Wang ve diğ., 2015). Hazırlanan bu membranın %90 gibi yüksek bir boya reddi ile sudan boyaları ayırdığı gözlenmiştir.

Sentezlenmiş organik-inorganik yapılı hibrit iyon değiştirici ile *Rhodamine B* boyasının giderimi araştırılmış ve 5 g/L örnekle %98 oranında renk giderimi gözlenmiştir (Saruchi ve diğ., 2016). Bunun yanında, malzemenin pH değişimlerinden etkilendiği, pH 10'nun üzerinde renk gideriminin %18'e indiği görülmüştür. Aynı yıl yayınlan iki farklı çalışmada azo boyaların biyolojik olarak parçalanması araştırılmıştır. İlk çalışmada (Tan ve diğ., 2016), izole edilmiş, tuza toleranslı bir maya türü olan *Scheffersomuces spartinae* ile aerobik ortamda 16 saatte, 80 mg/L konsantrasyona sahip *Acid Scarlet 3R* boya çözeltisinde %90'dan fazla renk giderimi sağlanmıştır. İkinci çalışmada ise (El Bouraie ve El Din, 2016), pH 7 ve 35°C sıcaklıkta, izole edilmiş bakteri kültürü *Aeromonas hydrophila* ile 100 mg/L konsantrasyona sahip *Reactive Black 5* çözeltisinde %76'ya kadar renk giderimi 24 saat içinde sağlanmıştır.

3. İLERİ OKSİDASYON PROSELERİ İLE TEKSTİL BOYALARININ GİDERİMİ

3.1. İleri Oksidasyon Prosesleri Hakkında Temel Bilgiler

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), endüstriyel atıksuların ön- ya da post-arıtımı için oldukça etkili ve son yıllarda tercih edilen alternatif arıtma yöntemlerindedir. Doğal sulara ve diğer alıcı ortamlara salınan organik kirleticiler üzerine yapılan toksisite çalışmaları ile bu maddelerin olumsuz çevresel etkileri açığa çıktıkça, su ve atıksularla ilgili yasal düzenlemeler katılaşmaktadır. İnsan ve diğer canlıların sağlığını tehdit eden bu kirleticilerin giderilmesi, etkisiz hale getirilmesi ya da zararı tolere edilebilir yan ürünlere dönüştürülmesi gerekmektedir. İOP, tam olarak bu gerekliliğe çözüm öneren proseslerden oluşmaktadır. Bu prosesler esnasında, geleneksel arıtma yöntemleri ile parçalanamayan ya da zor parçalanan organik bileşikler, güçlü oksidantlar ile genelde ya tam olarak parçalanırlar ya da biyolojik olarak parçalanması daha kolay formlara dönüşürler. Bu şekilde, çevreye salınacak ikincil kirletici yükünü önlediği için, ilgili prosesler *yeşil teknoloji* olarak kabul edilmektedir (Levchuk ve Sillanpää, 2020).

İOP'un sınıflandırılmasıyla ilgili çeşitli yaklaşımlar olsa da en yaygın olan iki tanesi reaktif fazına ve hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) üretim kaynağına dayalı olanlardır. Reaktif fazına göre İOP, homojen ve heterojen prosesler olarak ayrılmaktadır. Homojen İOP arasında, Fenton-bazlı (Klasik Fenton, Fenton-benzeri, Sono-Fenton, Foto-Fenton, Elektro-Fenton, Sono-elektro-Fenton, Foto-elektro-Fenton, Sono-foto-Fenton), ozon-bazlı (O_3 , O_3/UV), hidrojen peroksit-bazlı ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) ve bunların kombinasyonlarından oluşan prosesler yer almaktadır. Heterojen prosesler arasında ise fotokataliz, katalitik ıslak peroksit oksidasyonu, katalitik ozonlama gibi uygulamalar yer almaktadır.

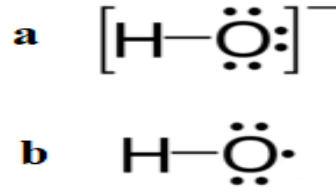
Genel olarak İOP, parçalanmaya direnen organik kirleticilerin oksidatif olarak parçalanması amacıyla, başta $\bullet\text{OH}$ olmak üzere yüksek oksitleyici karaktere sahip serbest radikallerin yerinde üretilmesi ve parçalama sürecinde rol alması esasına dayanan fizikokimyasal proseslerdir (Miklos ve diğ., 2018; Oturan ve Aaron, 2014). Bazı proseslerde, $\bullet\text{OH}$ dışında süperoksit ve konjuge asidi hidroperoksil ($\bullet\text{O}_2^-/\bullet\text{HO}_2$) radikalleri gibi reaktif oksijen türleri oluşmakta ve redoks reaksiyonlarına dahil olmaktadır (Litter ve Quici, 2010).

Tablo 3.1. Sudaki farklı oksidantların redoks potansiyelleri

Oksidant	Asidik	E° (V/SHE)	Bazik	E° (V/SHE)
Hidroksil Radikali	•OH/H ₂ O	2,80	•OH/OH ⁻	1,89
Sülfat Radikali	•SO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻	2,60	*	*
Atomik Oksijen	O/H ₂ O	2,42	*	*
Ferrat (VI)	Fe ^{VI} O ₄ ²⁻ /Fe ³⁺	2,20	Fe ^{VI} O ₄ ²⁻ /Fe(OH) ₃	0,70
Persülfat	S ₂ O ₈ ²⁻ /SO ₄ ²⁻	2,10	*	*
Ozon	O ₃ /O ₂	2,08	O ₃ /O ₂	1,24
Hidrojen Peroksit	H ₂ O ₂ /H ₂ O	1,78	H ₂ O ₂ /OH ⁻	0,88
Permanganat	MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,68	MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	0,59
	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	1,51		
Klor Dioksit	ClO ₂ ⁻ /Cl ⁻	1,57	*	*
Hipokloröz Asit Hipoklorit	/ HClO ⁻ /Cl ⁻	1,48	ClO ⁻ /Cl ⁻	0,84
Klor	Cl ₂ /Cl ⁻	1,36	*	*
Çözünmüş Oksijen	O ₂ /H ₂ O	1,23	O ₂ /OH ⁻	0,40

* Veriye ulaşılamadı.

Tablo 3.1’de görüldüğü gibi, sudaki oksidantlar arasında •OH asidik ve bazik şartlarda en yüksek elektrot potansiyeline sahiptir (Sharma, 2011). Dolayısıyla, en reaktif oksidanttır ve oksijen, ozon, klor gibi konvansiyonel oksidantlarla parçalanamayan organik kirleticileri parçalayabilmektedir. Bu radikalın yüksek reaktifliğinin sebebi, oksijen atomuna bağlı hidrojen atomu yapısı ve bu yapının bir elektron kaybederek eşlenmemiş elektrona sahip olması sonucu ortamdaki hidrojen atomlarına saldırarak su molekülleri oluşturmaya yönelmesidir (Gligorovski ve diğ., 2015).



Şekil 3.1. (a) Hidroksit iyonu ve (b) hidroksil radikali Lewis yapıları

Şekil 3.1’de hidroksit iyonu ve hidroksil radikali için Lewis yapıları verilmiştir. Görüldüğü gibi, iyondan farklı olarak radikal yapısında eşlenmemiş bir elektron bulunmaktadır ve bu durumun radikali fazlasıyla kararsız, dolayısıyla reaktif yaptığı kabul edilmektedir. Oldukça kısa ömürlü olmasına rağmen, ortamda temas ettiği tüm organik bileşikleri hızlı şekilde parçalayabilmektedir. Haag ve David Yao (1992), su ve hava ortamındaki organik bileşiklerin $\bullet\text{OH}$ ile en hızlı reaksiyonlara difüzyon-kontrollü limite yakın bölgelerde girdiğini gözlemlemiştir. Buna göre, difüzyon-kontrollü uygulamalarda $\bullet\text{OH}$ ile temas eden kirletici miktarı artabilmektedir.

3.2. Elektrokimyasal Oksidasyon Prosesi ve Tekstil Boyası Gideriminde Uygulanması

Çevre mühendisliği alanında elektrokimyasal uygulamalar, konvansiyonel olarak kullanılan su ve atıksu arıtma prosesleri ve teknolojilerine alternatif ya da destekleyici olarak son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Kimyasal madde kullanımının çok az olması, reaksiyonların hızlı gerçekleşmesi, yeterli iletkenliğe sahip atıksulardan parçalanmaya dirençli organiklerin gideriminde oldukça yüksek verim sağlanması, hâlihazırdaki arıtma proseslerine göre işletme kolaylığı gibi avantajları dolayısıyla bu alandaki araştırmalar her geçen gün artmaktadır (Li ve diğ., 2019). Ticari ölçekli uygulamaları henüz yaygın olmasa da laboratuvar ve pilot ölçekli çalışmalar hızla devam etmektedir.

Biyolojik olarak parçalanmaya dirençli organiklerin gideriminde, bu proseslerden elektrokimyasal oksidasyon ya da bir başka adlandırmayla elektrokimyasal oksidasyon oldukça öne çıkan ve üzerine en fazla araştırma yapılan uygulamalardandır. İlk olarak 19. yüzyılda, siyanürün atıksudan gideriminde elektrokimyasal oksidasyon denenmiştir (Martínez-Huitle ve Ferro, 2006). Takip eden dönemde ilgi gösterilmese de 1970’lerden itibaren bu teknolojinin çevresel uygulamaları tekrar ilgi çekmeye başlamıştır (Nilsson ve diğ., 1973). Son otuz yılda, bu proses üzerine yapılan çalışmalar genelde; farklı

elektrotların çeşitli kirleticiler için oksidasyon verimlerinin araştırılması, elektrot malzemelerinin elektrokatalitik aktivitelerinin ve elektrokimyasal dayanıklılıklarının geliştirilmesi, proses performansını etkileyen faktörlerin irdelenmesi, kirletici parçalanma mekanizmalarının ve kinetiklerinin keşfedilmesi gibi konular üzerine yoğunlaşmıştır (Shestakova ve Sillanpää, 2017; L. K. Wang ve diğ., 2007). Yapılan çalışmalar çoğunlukla boyalar, pestisitler, farmasötikler, fenoller, ftalatlar gibi zorlu kirleticiler üzerinedir ve alternatif yöntemlere oranla bu proseste doğru elektrot kullanımıyla iyi sonuçlar elde edilebilmektedir.

Yukarıda da belirtildiği gibi elektrokimyasal oksidasyon çalışmalarında en önemli konulardan biri sistemde kullanılan elektrotlardır. Organik kirleticilerin giderimi için günümüze kadar birçok farklı elektrot denenmiştir ve halen bu alandaki araştırmalar devam etmektedir. Elektrokatalitik aktivite ve hedef kirletici için uygunluk çevresel uygulamalarda üzerinde en çok durulan hususlardandır. Kullanılan elektrot türlerinin başında soy metal, metal alaşım, karışık metal oksit (ticari adı DSA), karbon ve grafit, bor katkılı elmas (BDD) gibi elektrotlar gelmektedir. Bu elektrot gruplarından da en yaygın ve etkili olanları BDD ve karışık metal oksit elektrotlardır. Karışık metal oksit elektrotlara örnek olarak $Ti/Ta_2O_5-IrO_2$, Ti/SnO_2-IrO_2 , Ti/RuO_2-IrO_2 , $Ti/Sb-SnO_2$, $Ti/SnO_2-Sb_2O_5-RuO_2$ ve Ti/TiO_2-IrO_2 verilebilmektedir. Bu elektrotlar, uzun ömürlü olmaları, korozyona dayanıklılıkları ve oksijen oluşumu reaksiyonlarına karşı yüksek aşırı gerilim özellikleri ile tercih edilmektedirler. Bu olumlu özelliklerine rağmen, Ir ve Ru gibi platin grubu pahalı ya da Sb ve Pb gibi toksik maddeler içerdiklerinden alternatifleri üzerine çalışmalar devam etmektedir.

Elektrooksidasyon prosesinin en büyük avantajlarının başında; sırasıyla, adsorpsiyon, nanofiltrasyon, biyolojik arıtma ve Fenton proseslerinde oluşan kullanılmış adsorbent, atık konsantre, atık aktif çamur ya da demir hidroksit çamuru gibi ikincil kirliliğe sebep olmaması gelmektedir (Shestakova, 2017). Bunun yanında, elektrooksidasyon prosesleri biyolojik arıtma gibi sistemlerle karşılaştırıldığında oldukça küçük çalışma alanlarına ihtiyaç duymaktadır ve bu sistemlerdeki mikroorganizmaların parçalayamadığı hatta toksik etkileriyle bu mikroorganizmaları olumsuz etkileyen toksik kirleticileri kolaylıkla giderebilmektedir. Bunun yanında otomasyon sistemleriyle kolayca kontrol edilebilir olması ve iletkenlik ayarlanması haricinde sisteme dışarıdan kimyasal ilavesine ihtiyaç

duyulmaması gibi özellikleri de elektrooksidasyon prosesinin diğer avantajlarından. Özellikle, iletkenliği 10 mS/cm üzerinde olan endüstriyel atıksuların arıtımında dışarıdan kimyasal eklenmesine gerek duyulmamaktadır (Shestakova, 2017). Elektrooksidasyonda sistemi yürüten kuvvet elektrik enerjisi olduğu için bulanık ya da renkli sularda fotolitik ya da fotokatalitik proseslere göre oldukça etkilidir. Her ne kadar bu süreçte elektrik enerjisi harcarsa da ortam sıcaklığında oksidasyon işlemleri gerçekleştirilebildiğinden yani yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmadığından; yakma ya da ıslak oksidasyon prosesleri gibi teknolojilere göre daha ekonomik bir süreçtir. Tüm bu avantajlarının yanında, elektrooksidasyon sürecindeki en önemli problemler elektrotların polarizasyonu, pasivizasyonu ve korozyonudur. Bu problemler sistemde yeterli karıştırma ve doğru elektrot malzemesi seçimiyle büyük ölçüde engellenebilmektedir.

3.2.1. Elektrooksidasyon Prosesi

Elektrooksidasyonla arıtma; sistemde kullanılan uygun özellikteki anot yardımıyla, parçalanması zor organik kirleticilerin ya doğrudan ya da dolaylı olarak yükseltgenip daha zararsız yan ürünlere dönüşmeleri veya tamamen mineralizasyona uğramaları esasına dayanır (Martínez-Huitle, 2006). Özellikle seyreltik atıksuların ($KOİ < 5 \text{ g/L}$) arıtımında dikkate değer bir teknolojidir (Søgaard, 2014).

Organik kirleticilerin elektrokimyasal oksidasyon ile gideriminde temel olarak iki farklı durum olduğu düşünülmektedir. Bunlardan ilki anot yüzeyinde gerçekleşen çeşitli reaksiyonlarla olan oksidasyon, diğeri ise ortamda bulunan çeşitli maddelerin oksidant haline gelerek kirleticileri parçalamasıyla gerçekleşen dolaylı oksidasyondur. Her iki durumda da çeşitli mekanizmalar söz konusudur. Bu mekanizmalar üzerinde elektrot malzemesi, deneysel şartlar ve elektrolit bileşenlerinin belirgin etkisi bulunmaktadır (Comninellis ve Chen, 2010).

3.2.1.1. Doğrudan Elektrooksidasyon

Anot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar doğrudan elektrooksidasyon ya da anodik oksidasyon olarak isimlendirilmektedir. Bu elektrooksidasyon mekanizmalarına ait farklı yaklaşımlar bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesi doğrudan elektroliz yoluyla kirleticilerin

oksidasyonudur. Buna göre, anot yüzeyinde adsorplanan kirleticiler elektron kaybederek oksidasyona uğramaktadır. Bu olaya elektron dışında herhangi bir madde dahil olmaz.



Denklem (3.1)'de görüldüğü üzere anot yüzeyine adsorplanan kirletici (R_{ads}) elektron kaybederek yine anot yüzeyinde adsorplanmış halde bulunan organik radikale ($\bullet P_{ads}$) dönüşmüştür. Bununla birlikte, organik kirleticilerin tamamen karbon dioksit, su ve inorganik minerallere dönüştürüldüğü durum mineralizasyondur ve elektrokimyasal oksidasyonda uygulanan elektrik enerjisi ile su moleküllerinden organik kirleticilere oksijen transfer edilmesiyle gerçekleşebilmektedir. Bu mekanizma literatürde elektrokimyasal oksijen transfer reaksiyonu (EOTR) olarak adlandırılmaktadır. Termodinamik olarak, suyun moleküler oksijene okside olduğu potansiyelin ($E^0 = 1,23 \text{ V}$) altında, suda çözünen herhangi bir organik bileşik için elektrokimyasal mineralizasyon doğrudan elektroliz yoluyla uygulanabilir kabul edilmektedir.



Denklem (3.2)'de gösterilen oksijen oluşumu, organiklerin elektrooksidasyonunda enerji tüketen yan reaksiyon olduğu için hedef bu oluşumdan kaçınmaktır. Ancak, oksijen oluşumunun altında sabit bir potansiyel uygulayarak organiklerin anotta doğrudan elektrolizi ile ilgili en büyük problem, anot yüzeyinde katalitik aktiviteyi düşüren bir polimer tabakasının oluşumudur. Bu durum “zehirlenme etkisi” olarak adlandırılmaktadır. Bu deaktivasyon durumunun boyutu, anot yüzeyinin adsorpsiyon özelliklerine, organik bileşiklerin konsantrasyonuna, doğasına ve yine bu bileşiklerden oluşan oksidatif yan ürünlere bağlıdır. Daha spesifik olarak, zayıf adsorpsiyon özelliklerine bağlı anotlarda bu duruma daha az rastlanmaktadır. Aynı zamanda ortamda yüksek konsantrasyonda organik madde, özellikle de fenoller, anilin gibi aromatik bileşikler bulunuyorsa anot üzerinde polimer tabakası oluşma riskinin arttığı gözlenmiştir (Søgaard, 2014). Anot üzerinde organik film tabakası oluşumunun önüne, su deşarji bölgesinde oksidasyon gerçekleştirerek geçilebilmektedir. Bu şartlar altında çalışılarak oksijen oluşumuna paralel olarak, EOTR yoluyla anot yüzeyinde organikler elektrokimyasal olarak ya da bir sonraki bölümde bahsedilecek olan dolaylı elektrolizle çözüldü elektrokimyasal redoks reaktifleri üretilerek kimyasal olarak oksitlenebilir.

EOTR’de ilk adım su moleküllerinin anot yüzeyinde adsorplanan hidroksil radikalleri oluşturmak üzere deşarjıdır ve Denklem (3.3)’te gösterilmiştir:



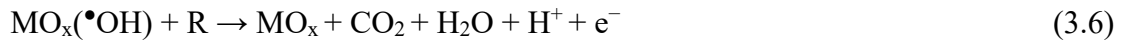
Bu adımdan sonra gelen adımlar kullanılan elektrotun özelliklerine bağlıdır. “Aktif” ya da “Aktif Olmayan” anotlar kullanılmasına göre adsorplanan hidroksil radikallerinin yüzeyle etkileşimleri değişmektedir (Cotillas ve diğ., 2018). Aktif anotlar elektrot yüzeyinde daha yüksek oksidasyon seviyelerine sahiptir ve bu sebeple yüzeyinde tutunan hidroksil radikali ile daha kuvvetli bir etkileşim içindedir. Denklem (3.4)’te bu etkileşim gösterilmiştir:



Denklem (3.5)’te gösterilen yüzey redoks çifti $\text{MO}_{x+1}/\text{MO}_x$ durumunda, hidroksil radikali çoğunlukla kimyasal tutunmuş (chemisorb) aktif oksijen olarak isimlendirilir ve aktif anotlarda organiklerin kısmi olarak oksidasyonunda diğ er bir deyiş le elektrokimyasal dönüşümünde aracı olarak görev alır.



Aktif olmayan anotlarda ise elektrot yüzeyi ile hidroksil radikali arasında zayıf bir etkileşim vardır. Denklem (3.6)’ta gösterilen bu hidroksil radikali fiziksel tutunmuş (physisorbed) aktif oksijen şeklinde adlandırılır ve organiklerin tam mineralizasyonundan sorumludur:





Denklem (3.7) ve (3.8)’de gösterilen her iki durumda da anodik proses verimini düşüren ve enerji kaybına yol açan rekabetçi oksijen oluşumu yan reaksiyonu gerçekleşir:



Bu mekanizmalara göre, amorf karbon, grafit, iridyum dioksit (IrO_2), rutenyum dioksit (RuO_2) ya da platin (Pt) gibi düşük oksijen oluşumu aşırı potansiyeline sahip anotlar aktif karakterdedir ve kısmi oksidasyon sağlarlar. Buna karşılık, antimon (Sb) katkılı kalay oksit (SnO), kurşun dioksit (PbO_2) ve bor katkılı elmas (BDD) gibi oksijen oluşumu aşırı

gerilimi yüksek olan elektrotlar aktif olmayan özelliklidir ve bunlar organiklerin tam oksidasyonunda etkilidir. Tablo 3.2’de asidik ortamda oksidasyon potansiyelleri ölçülmüş bazı anot malzemelerine örnek verilmiştir.

Tablo 3.2. Bazı malzemelerin asidik ortamdaki oksidasyon potansiyelleri

Anot	Oksidasyon Potansiyeli (V)	Oksijen Oluşumu Aşırı Gerilimi (V)	MO _x (*OH) Adsorpsiyon Entalpisi	Anotun Oksidasyon Potansiyeli
RuO ₂ -TiO ₂	1,4-1,7	0,18		
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	1,5-1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7-1,9	0,3		
Ti/PbO ₂	1,8-2,0	0,5		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1,9-2,2	0,7		
p-Si/BDD	2,2-2,6	1,3		

EOTR olayının gerçekleşmesi için kirleticilerin anot yüzeyine doğrudan veya yüzeyin çok yakınına taşınması gerekmektedir. Bununla birlikte, anot malzemesi tercihinde bir başka husus dolaylı oksidasyona ait elektrokimyasal parçalanma basamaklarıdır.

3.2.1.2. Dolaylı Elektrooksidasyon

Elektroliz ile dolaylı oksidasyonda, su ortamında bulunan iyonların veya diğer bileşenlerin tersinir ya da tersinmez oksidasyonu sonucu, organikleri toplu halde yükseltgeme yeteneğine sahip güçlü oksidantlar oluşmaktadır. Bu mekanizmada organiklerin oksidasyonu anot üzerinde değil de çözelti ortamında gerçekleştiğinden elektrot üzerinde organik tabakası birikmesinin önüne geçilebilmektedir. Bu dolaylı proseste oksidasyona aracılık eden maddeler olarak Ag(II/I), Ce(IV/III), Co(III/II), Fe(III/II) ve Mn(III/II) gibi metalik redoks çiftleri veya aktif klor türleri, ozon, hidrojen peroksit, persülfat, perkarbonat ve perfosfat gibi güçlü oksitleyici kimyasallar kullanılabilir.

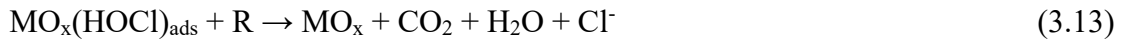
Sistemde metalik redoks çiftleri kullanıldığında proses tipik olarak “aracılı elektrokimyasal oksidasyon” olarak tanımlanmaktadır. Denklem (3.9)’da verilen metal

iyonları, asidik çözeltiler içinde kararlı oksidasyon durumlarından (M^{z+}) anodik oksidasyonla oldukça reaktif oksidasyon türlerine ($M^{(z+1)+}$) yükseltgenir ve Denklem (3.10)'da gösterildiği gibi organik kirleticileri karbon dioksit, su ve diğer inorganik tuzlara kadar parçalarlar:



Denklem (3.10)'da görüldüğü gibi organik kirleticileri oksitledikten sonra metal önceki kararlı oksidasyon seviyesine dönmektedir ve bu şekilde sonraki reaksiyonlarda yer almak üzere sürekli olarak yenilenmektedir. Bu uygulama genelde anot ve katot bölümleri gözenekli bir ayraç ya da iyon değiştirici membran ile ayrılmış hücrelerde yapılmaktadır. Böylece üretilen oksidantın katotta indirgenmesinin önüne geçilebilmektedir.

Denklem (3.11)'de gösterildiği gibi yerinde üretilen güçlü oksidantlara dayanan dolaylı elektrooksidasyon proseslerinden biri elektro-klorlamadır. Denklem (3.12) ve (3.13)'te gösterilen bu mekanizmada hem anot yüzeyinde adsorplanmış oksikloro türleri ile hem de çözeltide oluşan klor, pH'a bağlı olarak hipokloröz asit ya da hipoklorit ile organik moleküllere dolaylı oksijen transferi sağlanabilir. Anot yüzeyinde aktif klor oluşumu:



Gerçekleştiği düşünülen yan reaksiyonlar Denklem (3.14) ve (3.15)'te verilmiştir:



Literatürde yerinde aktif klor üretimi için en çok tercih edilen elektrotlar Pt veya RuO_2 , TiO_2 , IrO_2 gibi bileşiklerle hazırlanmış karışık metal oksit elektrotlardır. Bu elektrotlar daha önce belirtildiği gibi aktif elektrotlardır ve klor oluşumu bakımından iyi elektrokatalitik aktiviteye sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı klor-alkali endüstrisinde de yaygın şekilde kullanılırlar. Elektro-klorlama prosesinde üretilen aktif klor türlerinin

hedef kirleticiyi oksitleme yeteneğine göre kısmi ya da tam parçalanma gözlenebilmektedir. Bu prostedeki en büyük dezavantaj, konvansiyonel klor dezenfeksiyonu sistemlerinde de olduğu gibi klorlu organik bileşik oluşumu riskidir.

Ozon, anodik oksidasyon ile üretilebilen ve dolaylı elektrooksidasyonda rol oynayan bir başka güçlü oksidanttır. Denklem (3.16) ve (3.17)'de ozonun anodik üretimi verilmiştir:



Ozon etkili bir yükseltgeyici olmasına rağmen, bromür iyonları içeren sularda bromat (BrO_3^-) gibi yan ürünler oluşturabildiğinden dikkatli uygulanmalıdır.

Dolaylı elektrooksidasyon prosesinde aracı olarak görev yapan ve anodik olarak yerinde üretilen diğer güçlü oksidantlar persülfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), perkarbonat ($\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$) ve perfosfat ($\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$) gibi maddelerdir. Persülfat, perkarbonat ve perfosfat için, Denklem (3.18), (3.19) ve (3.20)'de sırasıyla iyonlardan dönüşümler gösterilmiştir:



Bu maddeler, klorun aksine, oluşma potansiyeline ulaşabilmek için yüksek oksijen aşırı gerilimine ihtiyaç duyduğundan, PbO_2 ve BDD gibi aktif olmayan elektrotlarla verimli olarak üretilebilmektedir.

3.2.2. Tekstil Boyalarının Elektrooksidasyon ile Giderimi

Tekstil boyalarının elektrooksidasyon ile giderimi üzerine son yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde, daha ekonomik, kolay ulaşılabilir malzemelerle üretilen anotların geliştirilmesi, farklı türden anotların karşılaştırılması, azo başta olmak üzere belli boya gruplarının giderimi ve prosesler üzerine deneysel parametrelerin etkileri üzerine yoğunlaşıldığı gözlenmiştir (José M. Aquino ve diğ., 2013; José Mario Aquino ve diğ., 2012; Chou ve diğ., 2011).

Chou ve arkadaşları (2011) gerçekleştirdiği bir çalışmada *Acid Orange 7* boyasının elektrooksidasyon prosesi ile giderimi beş farklı anot karşılaştırılarak gerçekleştirilmiştir. Denenmiş olan anotlar içinden aktif karbon elyaf (ACF) (3 cm x 5 cm), 20 dk içerisinde %92,3 renk giderimi sağlayarak en verimli sonuca ulaştırmıştır. İlgili çalışmada bu verimin sağlandığı diğer deneysel şartlar olarak; hacim 500 mL, pH 7,7, akım yoğunluğu 6,7 mA/cm², boya konsantrasyonu 0,5 mM ve elektrolit olarak kullanılan Na₂SO₄ konsantrasyonu ise 0,01 M seçilmiştir.

Aquino ve arkadaşları (2012) tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada; biri antrakinin (*Acid Blue 62*) ve diğerleri azo (*Reactive Red 141*, *Direct Blue 22*, *Direct Orange 29*) gruplarından olmak üzere, dört farklı boyanın, disk şeklinde bor katkılı elmas (BDD) anot (çap: 100 mm, alan: 78 cm²) kullanılan sistemle gideriminde elektrolit türünün etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, ortamda klorür iyonları bulunduğu ana mekanizmanın çözültide belirgin miktarda ara ürünlerin oluştuğu aracılı elektrooksidasyon olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte sülfat iyonlarının ortamda bulunduğu durumda ise boyaların doğrudan hidroksil radikalleri ile mineralize olduğu fark edilmiştir. Her iki durumda da sentetik boyalar çözültülerden tamamen giderilmiştir.

Degaki ve grubu (2014), antrakinin sınıfından *Reactive Blue 19* boyasının galvanostatik elektroliz ile gideriminde, belirli aktif klor türlerinin (Cl₂, HClO, ClO⁻) ve sıcaklığın etkisini iki farklı anot tipi üzerinden araştırmıştır. Ortamda klor iyonları bulunmadığında (pH 6, 25°C), Nb/BDD ile diğer anoda göre daha yüksek renk giderimi elde edilmiştir. Öte yandan, çözültide klor bulunduğu (2 g/L NaCl), her iki anodun da performanslarının iyileştiği, özellikle pH 1 ve 10°C'de DSA (Ti/TiO₂RuO₂) anot ile renk giderim verimlerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç, pH 1'de etkin aktif klor türü olan Cl₂'nin boyadaki antrakinin kromofor merkezini kolayca okside etmesine bağlanmıştır.

Methyl Orange boyasının elektrooksidasyonunda farklı elektrotların (TiRuSnO₂, PbO₂, BDD, camsi karbon, altın) verimlerinin araştırıldığı çalışmada, döngüsel voltametri ve çözülti elektrolizi yürütülmüştür. Voltametik ölçümlerde, tüm elektrotlar için, oksijen oluşum potansiyeli öncesi bölgede boyanın oksidasyonunun basit elektron transferini içerdiği anlaşılmıştır. Bununla birlikte, elektrot kirlenmesine sebep olan polimerik film

tabakası da bu potansiyel bölgesinde oluşmuştur. Diğer taraftan, su deşarjı potansiyel bölgesinde anodik polarizasyon ile BDD ve PbO₂'nin başlangıç aktiviteleri iyileşmiştir, çünkü bu yüksek oksijen aşırı gerilimine sahip elektrotlarla su deşarjında oluşan hidroksil radikalleri yüzeydeki polimerik film tabakasını okside edip parçalayabilmiştir. Diğer üç anot, oksijen oluşumu için düşük aşırı gerilime sahip olduğundan, anodik polarizasyonla yeterli ölçüde reaktive olamamıştır. Çözeltide boya elektroliz sonuçları da voltametrik ölçümlerle uyum içinde bulunmuştur. Buna göre, en hızlı renk giderimi ve mineralizasyon BDD ile elde edilmiştir. TiRuSnO₂ ile kısmi parçalanma sağlanmıştır. Labiadh ve arkadaşlarının (2015) gerçekleştirdiği benzer bir çalışmada, PbO₂ ve TiRuSnO₂ anotlarının *Indigo Carmine* boyasının doğrudan ve dolaylı elektrokimyasal oksidasyonu bakımından elektrokatalitik özellikleri karşılaştırılmıştır. Doğrudan elektrolizde, ortamda klor iyonları bulunmuyorken, PbO₂ daha yüksek oksidasyon hızına, akım verimine ve daha düşük enerji tüketimine sahipken, ortamda 825 ppm NaCl bulunduğu TiRuSnO₂'nin klor oluşumu için daha yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir. Buna göre, ortamda klor yokken PbO₂ ile 38,6 kWh/m³ güç tüketimi ile %75 KOİ giderimi elde edilebilirken, ortamda klor varken, TiRuSnO₂ ile 27,8 kWh/m³ %96'dan daha yüksek KOİ giderimi gözlenmiştir.

Zayed ve arkadaşlarının (2021) yaptığı bir çalışmada, çevre dostu elektrot malzemesi olarak grafit kullanılmış ve *Direct Orange 26* boyasının gideriminde denenmiştir. Çalışma sonucunda, pH 2, akım yoğunluğu 40 mA, 6 g/L NaCl, 200 mg/L boya konsantrasyonu, 12 dk şartlarında sentetik atıksu için neredeyse tam renk giderimi (%98) ve %75 KOİ giderimi, gerçek atıksu içinse %83 renk giderimi ve %68 KOİ giderimi gözlenmiştir.

3.3. Elektro-Fenton Prosesi ve Tekstil Boyası Gideriminde Uygulanması

Fenton oksidasyon prosesleri, özellikle çevre mühendisliği alanında biyolojik parçalanmaya dayanıklı kirleticilerin giderimi için uygulanan İOP'lerin bir çeşididir. Konvansiyonel, elektrokimyasal ya da UV ile uygulanan fotokimyasal gibi çeşitleri bulunmaktadır (Qiang ve diğ., 2003).



Uygulanan hangi tipi olursa olsun, prosesin esası, Denklem (3.21)'de verilen, Fe^{2+} ve H_2O_2 arasında gerçekleşen Fenton reaksiyonu sonucu hidroksil radikali oluşmasına dayanmaktadır (Wang ve diğ., 2008). Bu reaksiyon asidik şartlarda verimli şekilde gerçekleştiğinden Denklem (3.22)' deki gibi de gösterilebilir (Brillas ve diğ., 2009).

3.3.1. Elektro-Fenton Prosesi

Elektro-Fenton (EF) prosesi, elektrokimyasal yolla yerinde Fenton reaktiflerinin (H_2O_2 ya da Fe^{+2}) tek veya her ikisinin de aynı anda üretimine dayanan dolaylı oksidasyon uygulamasıdır. Oksijenin indirgenmesiyle Denklem (3.23)'te verilen H_2O_2 üretimi (L. Zhou ve diğ., 2013), tükenir elektrottan ise Denklem (3.24)'te verilen ferrik iyonların üretimi (Kourdali ve diğ., 2014) sırasıyla katot ve anotta gerçekleşir:



EF prosesinin hem avantajları hem de dezavantajları bulunmaktadır. Herhangi bir zararlı reaktif kullanımına ihtiyaç duymadığından çevreyle dost bir prostedir ve bu sebeple atıksuların arıtımı için ilgi çekicidir (Nidheesh ve Gandhimathi, 2012). Ayrıca, bu prosesin işletimi görece kolay, az maliyetlidir (Rosales ve diğ., 2009) ve çoğunlukla karbon veya demir bazlı elektrotlar gibi elde edilmesi kolay olan malzemelere ihtiyaç duyar (Xia ve diğ., 2015) Bununla birlikte, H_2O_2 reaktifinin yerinde üretilmesi transfer ve depolama gibi fazladan ve maliyetli işlemlerin önüne geçmektedir (Qiang ve diğ., 2002). Proses esnasında ferröz ve ferrik iyonlara bağlı olarak oluşan koagülasyon olayı kirleticilerin atıksudan giderilmesine ayrıca destek olmaktadır. Diğer taraftan, proses esnasında oluşan demir içeren çamurun bertarafı bir problem yaratabilmektedir. Dahası, suda düşük oksijen çözünürlüğüne bağlı olarak H_2O_2 reaktifinin yavaş üretimi (Plakas ve diğ., 2013) ve yüksek pH'larda düşük akım verimine bağlı olarak dar bir pH aralığında çalışılabilmesi (Zhang ve diğ., 2015) gibi sistem verimini düşüren faktörlerden ötürü halen bu sistemin geliştirilmesi için alternatif çözüm arayışları devam etmektedir.

3.3.2. Tekstil Boyalarının Elektro-Fenton ile Giderimi

Diğer Fenton oksidasyon prosesleri ile karşılaştırıldığında, EF prosesi sentetik boyaların gideriminde verimli şekilde uygulanabilmektedir. Almomani ve Baranova (2012)

tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, mavi ve kırmızı reaktif azo boya ların BDD anot kullanılarak oksidasyonu araştırılmıştır. Buna göre, doğrudan elektroliz (30 mA/cm², 300 dk) ile %70 renk giderimi ve %20 KOİ giderimi gözlenmişken, ortama 0,05 mmol/L demir sülfat (FeSO₄) eklenmesiyle verimin renk giderimi için %98 ve KOİ giderimi için %96'ya yükseldiği görülmüştür.

Kourдали ve arkadaşlarının (2014) yürüttüğü bir çalışmada, *Direct Yellow 9* boyasının elektro-Fenton prosesiyle giderimi araştırılmıştır. Sistemde anot olarak demir ve katot olarak paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmış ve H₂O₂ dışarıdan eklenerek Fenton reaksiyonları desteklenmiştir.

Ayrıca, yukarıda belirtilen boya ların dışında *Indigo* (Diagne ve diğ., 2014), *Acid Red 14* ve *Acid Blue 92* (Pajootan ve diğ., 2014), *Methyl Orange* (Xia, 2015), *Acid Orange 7* (Hailan Huang ve diğ., 2018; Le ve diğ., 2015) ve *Reactive Red 120* (Rostamizadeh ve diğ., 2018) gibi boya larla da EF gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılan boya larla ise daha önce EF uygulanmamıştır. Dolayısıyla bu çalışmada, sistemin verimini etkileyen pH, uygulanan akım ve H₂O₂ konsantrasyonu parametreleri renk ve TOK giderimleri açısından değerlendirilmiştir.

3.4. Fotokatalitik Oksidasyon ve Tekstil Boyası Giderimine Uygulanması

Fotonların enerjisinden faydalanılarak yürütülen fotokimyasal prosesler, kirleticilerin gideriminde oldukça başarılı şekilde uygulanabilmektedir. Elektromanyetik radyasyonun bir foton akışı olduğu ve her bir fotonun münferit radyan enerji paketi taşıdığı kabul edilmektedir (Oppenländer, 2003). Bu kabule göre, fotonların bir reaktif gibi davranıp, moleküllerle ya da atomlarla çarpışarak ve reaksiyona girerek onları temel enerji düzeylerinden uyarılmış düzeye çıkardığı düşünülmektedir. Fotonlar ve kimyasal yapılar arasındaki bu etkileşim fotokimyasal süreçlerin ilk adımıdır ve foton absorpsiyonu olarak adlandırılmaktadır. Bu doğada gözlenen en hızlı prosestir. Uyarılmış molekül ya da atomlar bu enerjiyi fotofiziksel deaktivasyon prosesleri veya fotokimyasal/fotobiyolojik yollarla uzaklaştırabilmektedir. Fotokatalitik oksidasyon proseslerinde, UVC, UVB, UVA, görünür ve IR bölgelerinde uyarılma özelliğine sahip uygun maddeler fotokatalizör olarak kullanılarak, uyarılmış elektronların dahil olduğu reaksiyonlarla ortamda bulunan

kirleticilerin oksidasyonu sağlanmaktadır. Bu süreç hakkında genel bilgiler takip eden bölümde verilmiştir.

3.4.1. Fotokatalitik Oksidasyon Hakkında Temel Bilgiler

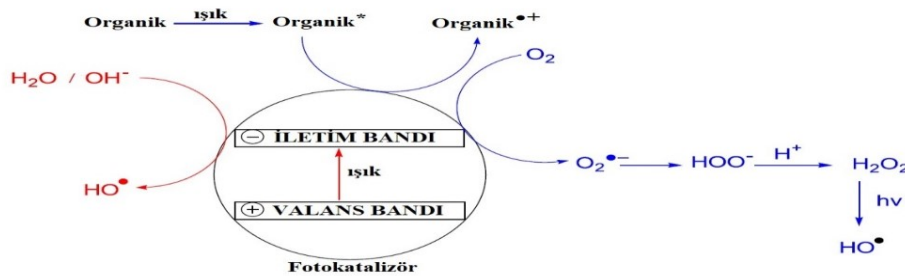
Farklı organik bileşiklerin fotokatalitik parçalanması ile ilgili literatürde kabul görmüş mekanizmaya göre katalizör ışığa maruz kaldığında, valans bandındaki elektronlar iletim bandına atlarlar (Rauf ve diğ., 2011). Bunun sonucu olarak, Denklem (3.25)'te verilen elektron-boşluk çifti oluşur:



Burada; e_{ib}^- ve h_{vb}^+ sırasıyla iletim bandındaki elektronları ve valans bandında oluşan elektronun bıraktığı boşluğu ifade etmektedir. Her iki oluşum da fotokatalizör yüzeyine ulaşarak, yüzeyde bulunan diğer türlerle redoks reaksiyonuna girebilmektedir. Çoğu durumda, Denklem (3.26)'da gösterildiği gibi, h_{vb}^+ yüzeyde tutunmuş H_2O ile kolayca etkileşime girerek $\bullet OH$ radikallerini üretir. e_{ib}^- ise, Denklem (3.27)'deki şekilde, O_2 ile reaksiyon vererek oksijenin anyonu süperoksit radikalini üretmektedir.

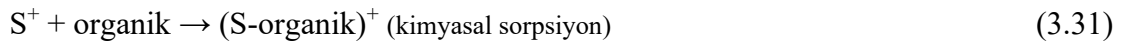
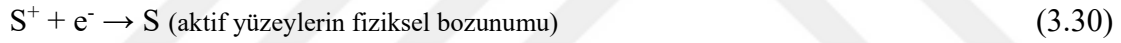
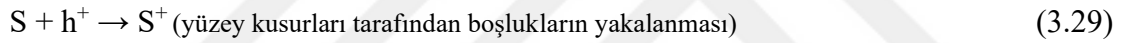


Bu reaksiyonlar ilk adımda oluşan elektron-boşluk çiftlerinin kombinasyonunu önlemektedir. Fotokatalizdeki bu reaksiyonlar ortamda hem çözünmüş oksijenin hem de su moleküllerinin bulunması sonucu gerçekleşebilmektedir. Ortamda su molekülleri olmadığında, yüksek reaktiviteye sahip hidroksil radikalleri oluşamaz ve bu durum sıvı fazdaki organik moleküllerin fotolitik parçalanmasını olumsuz yönde etkileyebilir. Şekil 3.2'de oksidatif türlerin oluşum mekanizması gösterilmiştir.



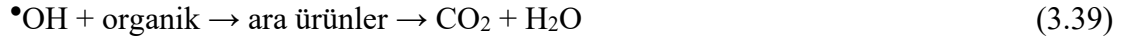
Şekil 3.2. Fotokatalizde oksidatif türlerin oluşum mekanizması

Fotokatalitik reaksiyonlar da elektrooksidasyonda olduğu gibi doğrudan ve dolaylı gerçekleşebilmektedir. Doğrudan fotokataliz için iki farklı yaklaşım bulunmaktadır. İlki Langmuir-Hinshelwood prosesi temelli açıklanan heterojen fotokatalizdir. Bu yaklaşımda, Denklem (3.28)'de verilen, fotokatalizörün ışıkla uyarılması sonucu oluşan elektron ve boşluklar dikkate alınır. Oluşan boşluk fotokatalizör yüzeyinde tutunmuş olan adsorplanmış organik molekül tarafından yakalanır ve reaktif radikal durumu oluşur. Sonrasında tekrar elektronla birleşerek bozunur ve böylece katalizör tekrar rejenere olur. Bu olay genellikle birinci derece kinetik modelle uyum göstermektedir. İkinci doğrudan proses, Eley-Rideal prosesidir. Burada serbest yüklü taşıyıcılar, müteakip boşlukların yüzey kusurları tarafından yakalanmasından önce ışık ile parçalarına ayrılır. Yüzeydeki aktif merkezler (S), daha sonradan parçalanma ürünlerine ayrışacak ya da tekrar elektronlarla birleşecek türler oluşturan organik moleküllerle reaksiyona girer. İlgili basamaklar Denklem (3.28), (3.29), (3.30), (3.31) ve (3.32)'de sırasıyla verilmiştir:



Denklem (3.33)'te görüldüğü üzere, dolaylı fotokatalitik mekanizmada elektron-boşluk çiftleri, fotokatalizörün yüzeyinde fotonlar aracılığıyla üretilir. Denklem (3.34)'te verildiği gibi, boşluğun su molekülleri tarafından yakalanmasıyla $\bullet\text{OH}$ radikalleri ve H^+ oluşur. Bu $\bullet\text{OH}$ radikalleri birleşerek Denklem (3.38)'deki gibi H_2O_2 oluşturur veya Denklem (3.39)'daki gibi organiklere saldırarak parçalanma ürünleri oluşmasını sağlar. Bunun yanında, Denklem (3.35)'te verildiği gibi moleküler oksijen tarafından yakalanan elektronlar süper oksit radikallerinin oluşmasını sağlar ve bu radikaller Denklem (3.36) ve (3.37)'deki şekilde $\bullet\text{HO}_2$ ve H_2O_2 üreten bir zincirleme reaksiyona girer.

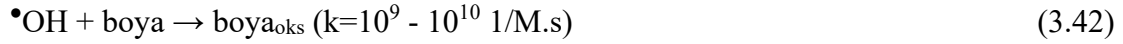




Gerçekleşen reaksiyonlara bakıldığında, mekanizma sürecinde oluşan radikallerin nihai olarak ara ve son ürünleri üreten organiklerin parçalanmasından sorumlu olduğu görülmektedir (Rauf, 2011).

3.4.2. Tekstil Boyalarının Fotokatalitik Oksidasyon ile Giderimi

Fotonların uyarması sonucu katalizörde oluşan elektron-boşluk çiftlerinin ürettiği $\bullet\text{OH}$ ve $\bullet\text{O}_2^-$ radikalleri ile suda çözülmüş boyaların diğer ürünlere parçalanması ve dolayısıyla renk giderimi sağlanabilmektedir (Rauf, 2011). Bu sürecin basamakları, Denklem (3.40), (3.41), (3.42) ve (3.43)'te gösterilmiştir:



Boyaların fotokatalitik oksidasyonunu etkileyen en önemli işletme parametrelerinin başında boya konsantrasyonu, fotokatalizör miktarı, pH, ışık yoğunluğu ile ışınlama süresi ve çözülmüş oksijen gelmektedir. Bunun yanında, kullanılan katalizörlerin ve hangi dopantlarla modifiye edildiğinin de fotokatalitik oksidasyon veriminde etkili olduğunu araştıran çalışmalar literatürde çoğunluktadır.

Cheng ve arkadaşları (2013) tarafından yürütülmüş fotokatalitik oksidasyon çalışmasında, üretilen PANi ve PANi/TiO₂ komposit nanotüpleri ile *Methyl Orange* ve *Orange II* boyalarının UV ışığı altında parçalanmasını araştırmıştır. Katalizör katılmadan sistemde 120 dakika aydınlatma ile %3'ten daha düşük giderim elde edilebilmiştir. Katalizör sisteme eklendiğinde, aydınlatma olmadan 60 dk boyunca adsorpsiyon mekanizması incelenmiş ve TiO₂ nanopartikülleri eklenmiş PANi nanotüplerin

adsorpsiyon yeteneğinin iyileştiği görülmüştür. 2 saat boyunca süren fotokatalitik proseste ise her iki katalizörün de %95'in üzerinde renk giderimini sağladığı gözlenmiştir. Yalnız, *Orange II* çözeltisinde PAni nanotüp katalizör %77 renk giderimi sağlayabilmiştir.

Gün ışığı altında gerçekleştirilen bir çalışmada (Yousef ve diğ., 2015), Cu nanopartikülleri ile bezenmiş karbon katkılı rutil TiO₂ nanofiberler, azo grubundan *Reactive Black 5* ve *Methyl Red* boyalarının fotokatalitik gideriminde uygulanmıştır. 2 saat çalışma sonunda, boyalar için sırasıyla %83 ve %65 giderim verimi elde edilmiştir. Gün ışığı altında, modifiye edilmiş TiO₂ nanofiberlerin işlem görmemiş haline göre fotokatalitik aktivitesinin görünür ölçüde arttığı gözlenmiştir.

Kitosan-SnO₂ nanokompozitin kullanıldığı bir çalışmada (Gupta ve diğ., 2017), *Methyl Orange* ve *Rhodamine B* boyalarının UV ışığının farklı dalgaboylarında giderimi araştırılmıştır. Yürütülen deneylerde, nanokompozit kitosan-SnO₂ (50:50) katalizörünün saf SnO₂ oksidinden çok daha verimli sonuçlar sağladığı ve 365 nm dalgaboyundaki ışık altında daha etkin olduğu görülmüştür.

Rhodamine B ile yapılan bir çalışmada (Shang ve diğ., 2019), hiyerarşik yapılu Bi₂WO₆ fotokatalizörünün morfolojisi asetik asit miktarını arttırarak değiştirilmiş ve farklı morfolojilerin boyanın fotokatalitik parçalanmasındaki etkisi araştırılmıştır. Buna göre, yumak şeklinde kristal yapılu Bi₂WO₆, daha yüksek yüzey alanına ve por çapına sahip olduğundan, boyanın gideriminde fotokatalitik aktivitesi diğerlerinden yüksek olmuştur.

4. KARAR VERMEDE ÇOK KRİTERLİ YAKLAŞIMLAR

4.1. Çok Kriterli Karar Verme Yöntemleri Hakkında Genel Bilgiler

Hayatın her alanında ama özellikle mühendislik problemi olarak karar verme, birçok farklı hususun değerlendirildiği oldukça karmaşık bir süreçtir. Çevre mühendisliği alanında da karar vericilerin karşı karşıya olduğu birbiriyle çatışan öncelikler bu süreci daha da zorlu hale getirmektedir. Bu alandaki problemler genelde sosyal, çevresel, politik ve ekonomik öncelikleri kapsadığından disiplinlerarası çözümler gerektirmektedir. Çoğunlukla henüz öngörülemeyen ya da son yıllarda dünyanın içinde bulunduğu salgın gibi yeterli veriye sahip olunmayan durumlarda eldeki imkanlarla karar vermek gerektiğinde her uzman kendi alanına yönelik tek taraflı çözümler üretebilirken aynı problemin başka bir tarafı olan durumla çelişebilir. Aynı zamanda karar verme sürecine etki eden her bir kriter ya da hedeflenen amaçlar birbiriyle karşılaştırılmalarını ve analiz edilmelerini engelleyen farklı ölçülere sahip olabilirler. Dolayısıyla, karar vericilerin çevre mühendisliği gibi bir alanda bir karar verme problemini her boyutuyla ve tüm gereklilikleriyle dikkate alan bir metodoloji uygulaması en doğru yaklaşım olacaktır.

Çok kriterli karar verme (ÇKKV), başka bir adıyla çoklu kriter karar analizi (ÇKKA), karmaşık karar verme problemlerini çözmek için birden fazla kriter ve hedefi aynı anda değerlendirmeye alan metotlar bütünüdür. Çok kriterli karar verme sürecinin beş temel adımı bulunmaktadır. Bunlar:

- i. Problemin tüm hatlarıyla tanımlanması ve hedeflerin belirlenmesi,
- ii. Karar vermeyi etkileyen kriterlerin tanımlanması,
- iii. Karşılaştırılacak alternatiflerin seçilmesi,
- iv. Agregasyon yoluyla analiz etme,
- v. Alternatiflerin tanımlanan kriterler kullanılarak uygulanan ÇKKV metodu ile sıralanması ve uygun seçeneğin belirlenmesidir.

ÇKKV yaklaşımı mevcut verileri ve uzman görüşlerini kullanarak, ihtiyaç duyulan verilerin kesin bir protokol ile toplandığı, algoritmalar ile analiz edildiği ve yorumlandığı, en nihayetinde de alternatiflerin uygunlukları bakımından sıralandığı bir prosedür sağlar.

Bu prosedürün en büyük avantajı hem kalitatif hem de kantitatif bilgileri kullanma becerisidir.

Çevre mühendisliğinde kullanılan ÇKKV metotları çok çeşitlidir. Literatürde en çok uygulananlar arasında AHP, ANP, PROMETHEE, TOPSIS, ELECTRE, DEMATEL ve VIKOR yer almaktadır. Örneğin atık yönetimi, su kalitesi ve kontrolü, hava kalitesi ve emisyonlar, enerji yönetimi, yeşil tedarikçi seçimi, çevre dostu malzeme seçimi, çevre etki değerlendirmesi, sürdürülebilir üretim gibi çevresel konularda uygun alternatiflerin seçilmesi için ilgili ÇKKV metotları ile ilgili birçok örnek bulunmaktadır.

4.2. Bulanık Aksiyomatik Tasarım Yöntemi

Aksiyomatik Tasarım (AT) Metodolojisi 90'lı yılların başında MIT, Makine Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Dr. Suh Nam Pyo tarafından geliştirilmiştir. AT; ürünler, sistemler ve süreçler için tasarım alanını daha bilimsel hale getirmek amacıyla geliştirilmiştir (Suh, 1998). Yöntem, tasarımda istenilmeyen özelliklerin mümkün olduğunca erken yok etmeyi, hedeflenen amaca odaklanılmasını ve en önemlisi tasarım kararları verilirken faydalanılan kriterlerin belirlenmesini sağlar (Celik ve Er, 2009). Bir başka açıdan, tasarım için “neyi elde etmek/neye ulaşmak istiyoruz” ve “bunu nasıl sağlarız” sorularının güdümünde bir metottur ve bu sorulara çözüm olmak üzere ortaya konmuştur (Demirci, 2020).

AT metodolojisinin belli başlı amaçları arasında tasarımlara daha bilimsel bir altyapı kurmak, tasarımcıyı akla yatkın, sistematik süreçler ve araçlar ile destekleyerek tasarım faaliyetlerini geliştirmek, arama süreçlerinde rastgeleliği azaltmak, tekrar edilen denemeleri ve süreçte yaşanabilecek hataları en aza indirmek ve önerilen seçenekler arasında en ideal tasarıma karar vermek yer almaktadır (Çebi, 2010).

Aksiyomatik tasarımın diğer tasarım yöntemlerine göre en önemli üstünlüğü tasarım problemlerini basite indirgemesi ve böylece çözümü kolaylaştırmasıdır. Literatürdeki çok ölçütlü karar verme teknikleri genellikle veriler belli olduğunda çözüme ulaştırırken, bulanık çok ölçütlü AT yaklaşımı verilerin kesin olmadığı durumlarda da kullanılabilir bir yöntemdir.

Yöntemin kullanılmasındaki en büyük zorluklar, karmaşık sistemlerde uygulanabilirliğindeki sıkıntılar ve çözümlerin örneklemelerini sağlama konusundaki yetersizliğidir. Ayrıca teorik bir teknik olduğundan, bazı tasarımcılar için tam olarak algılanması zor ve tam anlamıyla anlaşılması/öğrenilmesi vakit alıcı bir yöntemdir.

Aksiyomlarla tasarım sürecindeki en önemli kavram tasarım aksiyomlarıdır (Özel ve Özyörük, 2007). İki tasarım aksiyomu, ürün tasarımlarını oluşturmak ve kurulan çözüm alternatiflerinden en iyisini seçmek için oransal bir temel sağlar. Bu aksiyomlar:

Aksiyom 1 (Bağımsızlık Aksiyomu): Fonksiyonel ihtiyaçların bağımsızlığı devam ettirilmelidir. Yani bir tasarımın kabul edilebilir olması için, bir tasarım parametresi diğer fonksiyonel ihtiyaçları etkileyip girişim yapmadan ilgili fonksiyonel ihtiyacı sağlamak için düzenlenebilmelidir.

Aksiyom 2 (Bilgi Aksiyomu): En iyi tasarım ya da tasarımların bilgi içeriği mümkün olan en az değeri ya da en iyi sonuç olan sıfırı sağlamalıdır. Alternatif tasarımlardan bu aksiyomu sağlayan en ideal tasarım asgari bilgi içeriğine sahip olmalıdır.

Literatürde bu aksiyonların tek tek kullanıldığı ya da her ikisinin de dikkate alınıp uygulandığı çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bazı durumlarda elde edilen verilerle ve araçlarla gerçekteki fiziksel durumları tanımlamaya çalışmak mümkün olmayabilmektedir. Bunun sebebi gerçek durumlardaki belirsizliklerin sayısının çok fazla olmasıdır. Karar verme sürecinde bu belirsizliklerin de dikkate alınması ile aksiyomatik tasarımda bulanık mantık uygulanmasıyla Bulanık Aksiyomatik Tasarım (BAT) metodu oluşturulmuştur. İlk kez 2005 yılında İTÜ'den Osman Kulak ve Cengiz Kahraman bu metodolojiye ait prosedürü öne sürmüş; ileri üretim sistemlerinin karşılaştırılmasında ve nakliye firması seçiminde uygulamıştır (Kulak ve Kahraman, 2005a, 2005b). Yine aynı grubun 2005 yılında ekipman seçiminde BAT metodunun kullanılmasıyla ilgili çalışmaları bulunmaktadır (Kulak, 2005; Kulak, Durmuşoğlu, ve diğ., 2005).

4.3. Bulanık Aksiyomatik Tasarım ile Malzeme Seçimi Uygulamaları

BAT ile malzeme seçimine dair çeşitli uygulamalar literatürde bulunmaktadır. Bunlardan birinde, denizcilik sistemleri tasarımında kullanıma uygun porlu malzeme seçimi problemine çözüm aranmıştır (Cicek ve Celik, 2009). Çalışmada malzeme seçimi

kriterleri belirlenirken jenerik malzeme seçim kriterleri ve spesifik malzeme seçim kriterleri olmak üzere iki farklı grup oluşturulmuştur. Jenerik malzeme seçim kriterleri arasında ulaşılabilirlik, bakım kolaylığı, mekanik dayanıklılık, termal iletkenlik, korozyona direnç, kirlenmeye direnç ve maliyet verimliliği yer almıştır. Spesifik malzeme seçim kriterleri grubundaysa hücre geometrisi, porozite, geçirgenlik, por çapı dağılımı ve yüzey alanı değerlendirilmiştir. Yapılan değerlendirmede önerilen porlu malzemeler arasından sert lehimli plaka tüm kriterler bakımından en uygun alternatif olarak belirlenmiştir.

Bir başka çalışmada ise malzeme seçiminde uygulanacak en uygun ÇKKV metodu tercihi için modifiye edilmiş Bulanık Aksiyomatik Tasarım-Model Seçim Arayüzü (BAT-MSA) önerilmiştir (Cicek ve Celik, 2010).

2017 yılında yayınlanan bir makalede endüstriyel gaz türbin kanatları için malzeme seçimi problemi BAT, ağırlıklı BAT ve risk bazlı BAT yaklaşımları ile karşılaştırmalı değerlendirilmiştir (Hafezalkotob ve Hafezalkotob, 2017). Karşılaştırmaya göre problem kapsamındaki risk faktörlerinin dikkate alınmasının karar süreci sonunda sıralamayı etkilediği gözlenmiştir. Ayrıca önerilen metotların doğrulaması ağırlıklandırılmamış ve ağırlıklı bulanık MULTIMOORA yaklaşımları ile yapılmıştır.

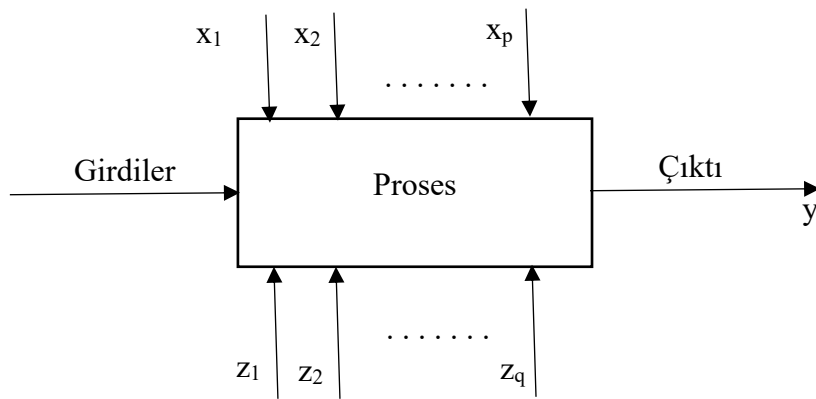
Diş sağlığı alanında yapılan başka bir çalışmada; diş dolgu malzemesi seçiminde 15 adet kriter belirlenerek bulanık DEMATEL metodu ile kriter ağırlıkları hesaplanmış, sonrasında belirlenen alternatifler arasından uygun malzeme BAT ile seçilmiştir (Candan ve diğ., 2017).

2019 yılında tekstil iplik endüstrisi için uygun pamuk elyafının seçimi için BAT yaklaşımının uygulandığı bir çalışma sunulmuş; ayrıca bulanık bilgiye dayalı her türlü karar probleminde kullanılmak üzere bir yazılım prototipi de geliştirilmiştir (Khandekar ve Chakraborty, 2018).

5. DENEYSSEL TASARIM

Bir sistemi ya da prosesi çalışma esnasında gözlemlemek ve nasıl çalıştığı hakkında bilgi toplayıp, anlamaya çalışmak bilimsel yaklaşımın gerekliliklerindedir. İncelenen sistemler ya da prosesler içinde gerçekleşen olayların arasındaki sebep-sonuç ilişkilerini her şeyiyle açığa çıkarıp, doğru tanımlamak bilim insanlarının hedefi olmuştur ve bu uğraşta en etkili araç ise deneylerdir. Bir deney, esasen, çıktı yanıtında gözlemlenebilecek değişikliklerin sebeplerini gözlemlemek ve tanımlayabilmek için bir sistemin ya da prosesin giriş parametrelerinde amaca yönelik değişikliklerin yapıldığı bir dizi test çalışması olarak tanımlanabilir (Montgomery, 2013). Yapılan deneylerde hangi parametrelerin çıktıda gözlenen değişimlerden sorumlu olduğuna karar verilmesi, belirlenen önemli parametreler kullanılarak çıktı yanıtıyla ilgili bir model geliştirilmesi ve sistemin iyileştirilmesi ya da diğer karar verme süreçleri için oluşturulan modelin kullanılması amaçlanabilir. Bu ihtiyaçlara yönelik olarak deneylerin planlanması, yürütülmesi ve çıktıların analiz edilebilmesi amacıyla istatistik ile desteklenen geçerli ve objektif çözümler sunan deneysel tasarım metotları geliştirilmiştir. Bu metotlar deneysel planlama için yol gösterici olduğu kadar, girdi ve çıktılar üzerinden ampirik modellerin oluşturulmasına da yardımcı olmaktadır.

Genelde deneyler proseslerin ya da sistemlerin performansını anlamak için yürütülür. Şekil 5.1’de bu tip sistemleri modelleyen bir şema gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Deneysel tasarım için basit sistem şeması

Görüldüğü üzere prosese girdiler dahil olurken çeşitli parametreler sürece etki ederek çıktıyı şekillendirmektedir. Bu proses parametrelerinden bazıları kontrol edilebilir

değişkenlerken (x_1, x_2, \dots, x_p), bazıları ise kontrol edilebilir değildir (z_1, z_2, \dots, z_q). Bir deneyin hedefleri arasında; çıktı üzerinde hangi değişkenlerin en etkili olduğuna, çıktının her zaman istenen nominal değere yakın olabilmesi için etkili olan x değişkenlerinin hangi seviyede olacağına, çıktı değerlerindeki dalgalanmanın az olması için etkili olan x değişkenlerinin hangi seviyede olacağına ve kontrol edilemeyen değişkenlerin (z_1, z_2, \dots, z_q) etkilerinin en aza indirgenmesi için etkili olan x değişkenlerinin hangi seviyede olacağına karar vermek yer almaktadır. Görüldüğü gibi, deney yürütücülerinin ilgilendikleri alanda çalışmalarını sonucu hedeflerine doğru şekilde ulaşabilmeleri için dikkat etmeleri gereken hususlar, dolayısıyla takip etmeleri gereken farklı stratejiler olabilir. Bu açıdan, deneysel tasarım metodları, farklı disiplinlerden pek çok araştırmacıya yürüttükleri deneyleri planlama, deneysel verilerini istatistiksel açıdan değerlendirme ve matematiksel modellerle tahmin kabiliyeti sunmaktadır. Proses geliştirmenin ilk aşamalarında deneysel tasarım metodlarının kullanılması, proses veriminin iyileştirilmesi, çıktı değerlerinde değişkenliğin azaltılarak nominal ya da hedef gerekliliklere uygunluğa yaklaşılması, harcanacak süreden ve tüm maliyetlerden tasarruf edilebilmesi gibi faydalar sağlamaktadır.

Bir deneyin tasarımı ve analizi için istatistiksel yaklaşım kullanılacaksa; deneyde görev alan herkesin, tam olarak neyin çalışılacağı, verilerin nasıl toplanacağı ve toplanan bu verilerin en azından kalitatif olarak nasıl analiz edileceği ile ilgili önceden açık ve net bir fikre sahip olması gerekmektedir. Bu amaçla deney tasarımında izlenebilecek bir şema bulunmaktadır.

İlk adım olarak problem net olarak anlaşılmalı ve açıklanmalıdır. Bu adım bilimsel yaklaşımın gerekliliklerinden biri olsa da gerçek uygulamalarda ne deneysel çalışmayı gerektiren bir problem olduğunun farkına varılması basittir ne de probleme açık ve genel olarak kabul edilen bir açıklama getirmek kolaydır. Dolayısıyla, deneysel çalışmanın yapılacağı alanda tüm ilgililerin her hususu dikkate aldığı bir takım çalışmasının yapılması deneysel tasarım için elzemdir. Bu aşamada, ekip üyeleri tarafından deneylerle ilgili spesifik problemler veya sorularla ilgili bir liste oluşturulup, çalışılan konuyla ilgili anlayışı geliştirecek bakış açıları elde edilebilir. Çalışılan konu hakkında neden ve ne amaçla deney yapıldığına dair farklı durumlar olabilmektedir. Örneğin deneysel parametrelerin elenmesi veya karakterizasyonu, sistem optimizasyonu, doğrulama, keşif

ya da dayanıklılık gibi amaçlarla testler yapılabilir. Deney kapsamında belirtilen tüm spesifik problemler bütüncül hedeflerle doğrudan bağlantılı olabilmektedir. Problem formülasyonunun en önemli yanı, kilit problemleri doyurucu şekilde açıklayabilecek kapsamlı açıklayıcı bir deney olamayacağı teşhisidir. Tek bir açıklayıcı deney, soruların hepsi için deney yürütücülerinin yanıt olmasını gerektirir ve eğer bu cevaplar yanlış ise sonuçlar da yanlış sevk eder. Bu durum beraberinde zaman, malzeme ve diğer kaynakların kaybını getirir ve aynı zamanda esas araştırma sorularının tatmin edici bir şekilde asla cevaplanmamasına sebep olur. Dolayısıyla, her biri spesifik hedeflere sahip küçük deney setlerinden oluşan sıralı yaklaşım daha iyi bir stratejidir.

Deney tasarımında ikinci adım yanıt değişkeninin seçilmesidir. Burada deney yürütücüsü çalıştığı prosesle ilgili faydalı veri sağlayacak değişkeni belirlemelidir. Bu amaçla birden fazla yanıt değişkeni de belirlenebilir. Bu değişkenlerin bir diğer adı bağımlı değişkendir. Deney yürütücülerini her bir yanıtın nasıl ölçüleceğine karar vermelidir.

Yanıt değişkeni seçildikten sonra üçüncü adım deneysel parametrelerin yani bağımsız değişkenlerin, bu değişkenlere ait seviyelerin ve aralıkların seçilmesidir. Genelde araştırmacılar bu faktörlerin potansiyel tasarım faktörleri ya da etkiyen faktörler olarak sınıflandırıldığını keşfetmektedir. Potansiyel tasarım faktörleri deney yürütücülerinin deneyde bir aralık içinde değişmesini istediği faktörlerdir. Tasarım faktörleri, sabit tutulan faktörler ve değişmesine izin verilen faktörler gibi türleri olabilir. Tasarım faktörleri, deneyde gerçekten çalışılmak üzere seçilen faktörlerken, sabit tutulan faktörlerin yanıt üzerindeki etkileri deneyin amaçları doğrultusunda göz ardı edilebilir ve bu faktörlerde sabit değerle çalışılır. Diğer taraftan, mevcut deneylerin konteksi bağlamında ilgilenilmese de etkiyen faktörlerin potansiyel tasarım faktörlerine oranla sonuçlar üzerinde daha ciddi etkileri olabilmektedir. Bu faktörler çoğunlukla kontrol edilebilir, kontrol edilemeyen veya gürültü faktörleri olarak sınıflandırılabilir.

Dördüncü adımda deneysel tasarımının seçilmesi gelmektedir. Bu adımdan önceki ön deneysel planlama faaliyetleri şayet doğru gerçekleştirilmişse, görece kolay bir adımdır. Numune boyutuna (tekrarların sayısı) karar verme, deney yürütme için uygun sıranın seçimi ve bloklama yapılıp yapılmayacağı ya da diğer rastgeleleştirme kısıtlamalarının olup olmayacağı bu tasarım seçimine dahildir. Bu adımda dikkat edilmesi gereken ilgilenen problemin anlaşılması için yapılacak deneysel çalışmanın değerlendirilebilmesi

için en uygun tasarımın seçilmesidir. Günümüzde Minitab, Design Expert ya da JMP gibi çeşitli yazılım programları mevcuttur ve deney yürütücülerinin ihtiyaçlarına yönelik çözümlere daha kolay ulaşabilmesini sağlamaktadırlar.

Beşinci adım deneylerin yürütülmesidir. Bu aşamada, çalışmanın plana uygun ilerlediğinin takibini yapılması oldukça önemlidir. Deneysel prosedürdeki olası hatalar genellikle deneysel doğruluğu yok etmektedir. Araştırmacıların bu kısımda yaptığı en büyük yanlışların başında değişkenlere ait seviyelerin bazı deneyler esnasında doğru ayarlanamaması gelmektedir. Bu sebeple her deneyden önce tüm değişkenlerin seviyeleri kontrol edilmeli ve deneye başlamadan bir hata varsa düzeltilmelidir.

Altıncı adımda deneysel çalışma sonucu elde edilen verilerin istatistiksel olarak analiz edilmesi gelmektedir. Deneysel verilerin değerlendirilmesi ile oluşturulan sonuç ve tartışmaların nesnel olabilmesi için istatistiksel metotların kullanılması elzemdir. Bu aşamada da araştırmacılar Minitab ve Design Expert gibi uygulamaların sunduğu özelliklerden faydalanabilmektedir. Bu programlar kullanıcılar için görsel araçlar da sunmaktadır. Bu aşamada unutulmaması gereken, istatistiksel metotların faktörlerin belirli etkileri hakkında bir kanıt sunmadığı, daha ziyade sonuçların güvenilirliği ve doğrulanması için kılavuzluk ettiğidir.

Son aşama çıkarımların ve önerilerin oluşturulmasıdır. Veriler analiz edildiğinde, deney yürütücüleri elde edilen sonuçlardan ana hatlarıyla işe yarar çıkarımlar yapmalı ve bu çıkarımlar doğrultusunda yapılabilecekler hakkında önerilerde bulunmalıdır. Ayrıca doğrulama testleri ve tekrar testleri de deneysel sonuçlardan yapılan çıkarımları desteklemek için yürütülmelidir.

Görüldüğü gibi deneysel süreç yinelemelidir (iteratif) ve genelde çalışmanın en başında tekil, büyük ve tanımlayıcı bir deney yapmak hatalı bir yaklaşımdır. Başarılı bir deney; önemli faktörler hakkında bilgiyi, bu faktörlerin hangi seviye aralıklarında çalışılacağını, kullanılacak uygun seviye sayısını ve bu değişkenler için kullanılması gereken uygun ölçüm birimlerini gerektirir. Genelde bu soruların tüm cevapları başlangıçta tam olarak bilinemez, ilerleyen süreçte deneme yanılma ile öğrenilir. Tam bu noktada doğru tasarlanmış/planlanmış bir deneysel süreç, araştırmacılara zamandan ve diğer maliyetlerden tasarruf sağlayacaktır.

Deneysel tasarım metotları arasında en çok kullanılanları; tam faktöriyel, kısmi faktöriyel (eleme tasarımları), yanıt yüzey, karışık, Taguchi düzeni, iç içe etkenli ve bölünmüş parsel tasarımlarıdır. Bu çalışmanın da araçlarından biri olan yanıt yüzey metodu hakkında daha detaylı bilgiler Bölüm 5.1’de verilmiştir.

5.1. Yanıt Yüzey Yöntemi Hakkında Genel Bilgiler

Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY), bir yanıtın birkaç değişkenden etkilendiği ve hedefin bu yanıtı optimize etmek olduğu problemlerin modellenmesi ve analizi için faydalı olabilecek matematiksel ve istatistiksel metotların bir derlemesidir (Khuri ve Mukhopadhyay, 2010; Montgomery, 2013). Bu tasarımdaki en önemli hedef faktörler ve yanıt arasında öngörücü bir model geliştirerek prosesleri optimize etmektir. Yanıt yüzey deneyleri tipik olarak önemli faktörlerin belirlendiği durumlarda uygulanır. Bu tasarımlarda genelde iki ila sekiz arası sürekli faktör aktif olarak tanımlanmaktadır. Bağımsız faktörler ve bağımlı değişken olan yanıt arasındaki ilişkiyi gösteren eğri modellenmektedir. Faktörlerin, yanıtı minimize veya maksimize edecek ya da belirli bir değerde olacak şekilde düzenlenmesini sağlamaktadır. Eğrinin oluşturulması için tasarımdaki faktörlerin en az üç seviyesi olmalıdır.

Çoğu YYY probleminde yanıt ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin formu bilinmez. Bu sebeple, bu YYY’de ilk adım yanıt ve bağımsız değişkenler arasındaki gerçek ilişkiyi temsil eden uygun yaklaşımı bulmaktır. Eğer yanıt, bağımsız değişkenlerin lineer bir fonksiyonuyla uyum içindeyse, ilişkileri Denklem (5.1)’deki gibi birinci dereceden model ile ifade edilir:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \epsilon \quad (5.1)$$

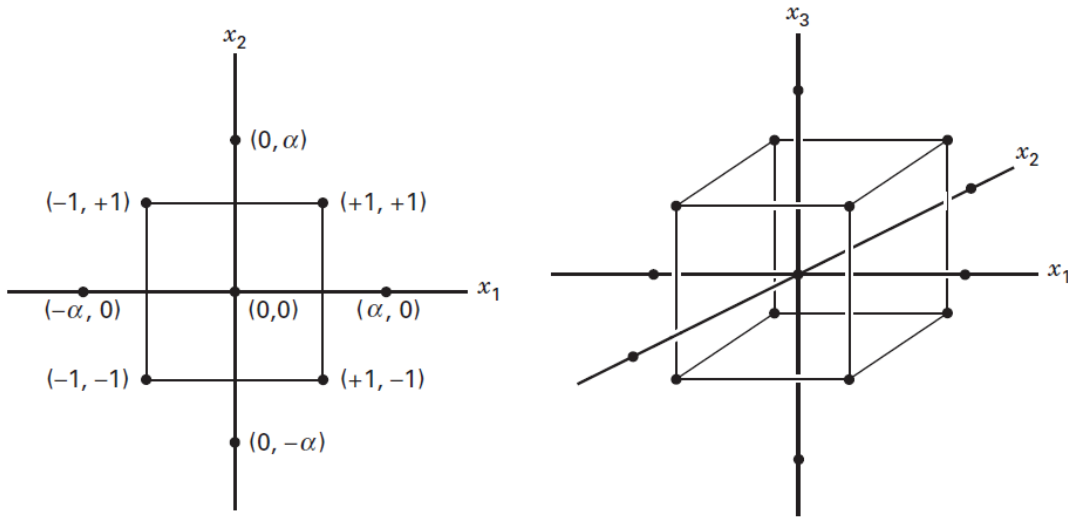
Burada; β_0 sabit katsayıyı, β değeri ilgili parametre katsayısını, x değeri ilgili parametreyi ve ϵ ise hatayı temsil etmektedir.

Eğer sistemde bir eğri varsa, ilişkiyi temsil için, Denklem (5.2)’deki gibi ikinci derece bir model ya da daha yüksek dereceden polinom kullanılmalıdır:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i<j} \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (5.2)$$

Çoğu YYY problemi bu modellerden birini kullanır. En küçük kareler metodu yakınsayan polinomları tahmin etmekte kullanılmaktadır. Bu metot uygulandıktan sonra fit edilen yüzey kullanılarak yanıt yüzey analizi yapılır. Eğer fit edilen yüzey gerçek yanıt fonksiyonu ile yeterli ölçüde yakınsıyorsa, fit edilen yüzeyin analizi de gerçek sistemin analizine neredeyse denk olacaktır. Eğer verilerin toplanması için uygun deneysel tasarımlar kullanılırsa, model parametreleri de oldukça verimli şekilde tahmin edilebilir. Fit edilen yanıt yüzeyleri için tasarımlar yanıt yüzey tasarımları olarak isimlendirilmektedir.

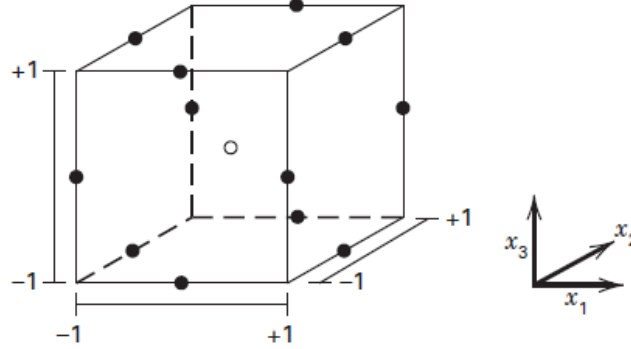
YYY yaklaşımları içinde literatürde en çok karşılaşılan iki tasarım merkezi kompozit (MKT) ve Box-Behnken (BBT) tasarımlarıdır. MKT ikinci dereceden modele uyar ve genellikle n_F faktöriyel, $2k$ aksiyal ve n_C merkez nokta deneylerine sahip 2^k faktöriyel yapıdan oluşur. Şekil 5.2'de $k=2$ ve $k=3$ faktörleri için MKT gösterilmektedir.



Şekil 5.2. $k=2$ ve $k=3$ için MKT'nin geometrik gösterimleri

Bu tasarımda, biri aksiyal noktaların tasarım merkezinden uzaklığı olan α değeri ve diğeri merkez noktası sayısı (n_C) olmak üzere, tanımlanması gereken iki parametre bulunmaktadır. MKT ile yürütülen çalışmalarda α değeri $(n_F)^{1/4}$ olarak seçildiğinde tasarımın döndürülebilir olması sağlanır.

BBT'ler, 2^k faktöriyeler ile tamamlanmamış blok tasarımlar birleştirilerek oluşturulmaktadır. Bu tasarımlar ihtiyaç duyduğu deney sayısı bakımından oldukça verimlidir. Şekil 5.3'te üç faktörlü bir tasarımın geometrik gösterimi verilmiştir.



Şekil 5.3. Üç faktörlü BBT için geometrik gösterim

Görüldüğü gibi BBT'de MKT'de olduğu gibi aksiyel noktalar bulunmamaktadır. Bu BBT'yi maliyet ya da fiziki kısıtlar dolayısıyla bu uç seviyelerde çalışılmayacak durumlar için öne çıkarmakta, daha cazip bir tasarım haline getirmektedir.

5.2. Boya Giderimi ile İlgili Deneysel Tasarım Uygulamaları

Zaviska ve arkadaşları (2011), elektrokimyasal oksidasyon ile atrazin giderimini incelerken, önce 2^4 faktöriyel tasarım ile atrazinin yüzde giderimi üzerine faktörlerin ana ve etkileşimli etkilerini araştırmış, daha sonra MKT ile sistemin optimizasyonunu gerçekleştirmiştir. Faktöriyel çalışmada etkileri araştırılan parametreler akım yoğunluğu, elektroliz süresi, elektrolit konsantrasyonu ve anot tipi olmuş; Pareto analizi ile en etkili faktörler olarak sırasıyla akım yoğunluğu ve süre belirlenmiştir. 2^4 faktöriyel tasarımda Ti/IrO₂ anodunun seçildiği, 2 A akım uygulandığı, 1 g/L NaCl kullanıldığı ve 40 dk çalışıldığı durumda %95 atrazin giderimi maksimum değer olarak elde edilmiştir. MKT ile ekonomik açıdan uygulanabilir optimum şartlar olarak 1,4 A, 1 g/L NaCl ve 22 dk çalışma süresi belirlenmiş ve bu şartlarda TiIrO₂ ile %73 atrazin gideriminin 0,057 \$/m³ maliyetle sağlanabileceği öngörülmüştür.

Disperse Orange 29 azo boyasının, Ti-Pt/ β -PbO₂ anot kullanılarak elektrokimyasal gideriminin yapıldığı çalışmada (José M. Aquino, 2013); akım yoğunluğu, pH, NaCl konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerinin %90 renk giderimi ve 120 dk elektroliz

sonrası KOİ giderimi üzerindeki etkileri MKT ile araştırılmıştır. Sonuçlara göre; %90 renk giderimi için en yüksek verimler nötr ve az alkali çözeltilerde ve düşük NaCl konsantrasyonlarında (<1 g/L) elde edilirken, KOİ giderimi için en yüksek verimler az asidik ve nötr pH değerlerinde, yüksek NaCl konsantrasyonlarında (1,2-1,7 g/L) gözlenmiştir.

Yapılan bir çalışmada (Ellouze ve diğ., 2017), *Bismarck Brown Y* boyasının elektro-Fenton prosesi ile giderimi incelenirken, deneysel parametrelerin boya giderimi üzerindeki etkileri Doehlert Tasarımı ile araştırılmıştır. 3 değişkenli Doehlert matrisinde, demir konsantrasyonu, uygulanan akım ve boyanın başlangıç konsantrasyonu deneysel parametreler olarak dikkate alınmıştır. Polinomal katsayının ve yüzey yanıtın analizleri ile uygulanan akımın yanıt üzerinde pozitif etkisi olduğu anlaşılmıştır. Doehlert matrisinden çıkarılan sonuçlara göre, boya giderimi için en iyi şartlar, 157 mA akım, 0,25 mM Fe²⁺ ve 118,4 mg/L boya konsantrasyonu olarak belirlenmiştir.

Berkani ve diğerleri (2020) sulu çözeltide *Basic Red 46* boyasının hem renk giderimine hem de fotokatalitik parçalanmasına ait optimizasyon çalışmalarını YYY'nin BBT tekniği ile gerçekleştirmiştir. TOK giderimi sonuçlarına göre en etkin parametrenin ışık yoğunluğu olduğu anlaşılmıştır. En yüksek TOK giderimi (%57,63) için optimum şartlar; başlangıç boya konsantrasyonu 25 mg/L, UV ışığı yoğunluğu 38,1 W/m² ve akış debisi ise 0,3 L/dk olarak belirlenmiştir. Genel olarak, BBT tekniğine dayalı YYY'nin, ilgili proseste en yüksek boya giderimi için optimum şartların belirlenmesinde iyi bir araç olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Shahi ve arkadaşları (2021) tarafından, *Acinetobacter pittii* içeren mikrobiyal yakıt hücresinde *Reactive Orange 16* boyasının giderimi ve enerji geri kazanımı araştırılmıştır. Renk giderimi ve akım yoğunluğu yanıt olarak seçilerek, yüzey merkezli MKT tekniği sürecin matematiksel modellenmesinde kullanılmış ve optimum şartlar belirlenmiştir. Renk giderimi için modelin önerdiği denklemin, Box-Cox analizi sonucu karekök transformasyonu ile dönüştürülmesi uygun görülmüştür. Akım yoğunluğu için önerilen model ise istatistiksel olarak anlamsız bileşenlerin çıkarılması ile sadeleştirilmiştir.

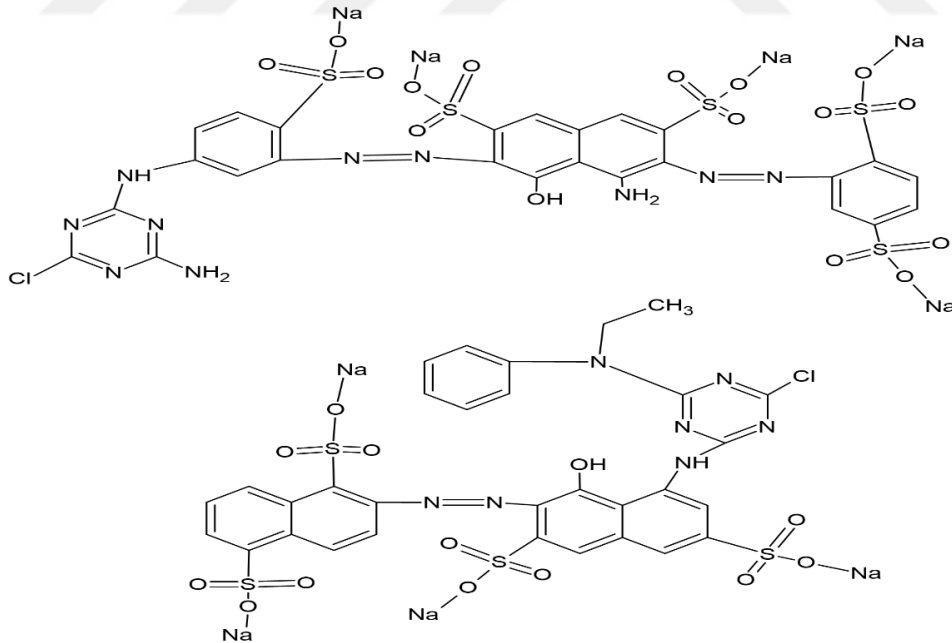
6. MALZEME VE YÖNTEM

6.1. Malzemeler

6.1.1. Tekstil Boyaları

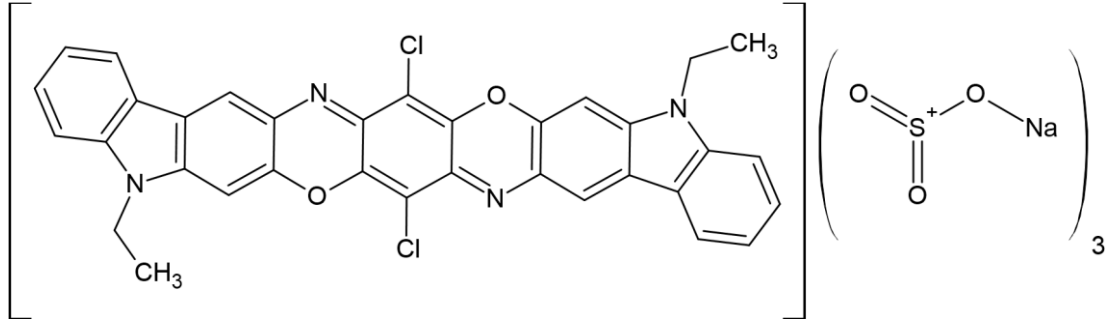
Oksidasyon çalışmalarında kullanılmak üzere biri reaktif azo diğeri ise direkt oksazin yapıları olmak üzere iki adet mavi renkli tekstil boyası hedef kirletici olarak seçilmiştir. Bu boyalar, CIBACRON NAVY P-2R-01 (reaktif azo) ve EVERDIRECT BLUE FFRL (C.I. Direct Blue 108) (direkt oksazin)'dir.

Reaktif azo boyası %70-80 oranında saflığa sahiptir. Bu boya %10-20 oranında iki azo grubu (sodyum 4-amino-6-[[5-[(4-amino-6-kloro-1,3,5-triazinil)amino]-2-sülfenil]azo]-3-[(2,5-disülfenil)azo]-5-hidroksil-2,7-naftalindisülfonat) içeren sülfonlanmış boya ve %1-5 oranında tek azo grubu (sodyum 2-[[8-[[4-klor-6-(etilfenilamino)-1,3,5-triazin-2-il]amino]-1-hidroksil-3,6-disülfo-2-naftil]azo]-1,5-naftalindisülfonat) içeren sülfonlanmış boya karışımından oluşmaktadır. Reaktif azo boya maddesinin kimyasal yapısı Şekil 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.1. Cibacron Navy P-2R-01 boyasının kimyasal yapısı

Oksazin sınıfından olan direkt boyanın moleküler formülü $C_{34}H_{19}Cl_2N_4Na_3O_{11}S_3$ 'tür ve kimyasal yapısı ise Şekil 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.2. Everdirect Blue FFRL boyasının kimyasal yapısı

Her iki boyanın da suda çözünürlüğü yüksektir. Dolayısıyla, sulu çözeltileri hazırlanırken çözünürlüğü arttıracak ek işlemler uygulanmamıştır.

6.1.2. Kullanılan Kimyasallar ve Diğer Malzemeler

Çalışmalar boyunca, her işlemin gereklilikleri doğrultusunda farklı kimyasallar kullanılmıştır. Tekil ve hibrit proseslerde, boya çözeltilerinin başlangıç pH değerleri ayarlanırken farklı normalitelerde hazırlanan sodyum hidroksit (NaOH, pellet, Merck) ve sülfürik asit (H₂SO₄, %95-97, Merck) çözeltileri kullanılmıştır. Elektrokimyasal deneylerde, ortam iletkenliğinin sağlanabilmesi amacıyla uygun miktarlarda sodyum klorür (NaCl, Merck) çalışma çözeltilerine eklenmiştir. Fotokatalizör sentezinde ultra saf su, diğer çalışmalarda ise saf su kullanılmıştır.

Bizmut tungstat (Bi₂WO₆) sentezinde, bizmut kaynağı olarak bizmut nitrat pentahidrat (Bi(NO₃)₃.5H₂O, %98 saflık, Sigma Aldrich) ve tungsten kaynağı olarak sodyum tungstat dihidrat (Na₂WO₄.2H₂O, >%99 saflık, Acros Organics) kullanılmıştır. Bizmut tuzunun suda çözünmesi için çözeltilisine nitrik asit (HNO₃, %65, Merck) ilave edilmiştir. Öncül çözeltilerle hazırlanan karışımın pH değerini yükseltmek için amonyak çözeltisi (NH₃, 25%, Merck) kullanılmıştır.

Elektrooksidasyonda anot olarak kullanılmak üzere, paslanmaz çelik elektrotlar (2,5 cm x 2,5 cm) elektroforetik biriktirme metoduyla kaplanmıştır. Kaplama işlemleri aseton (CH₃COCH₃, ≥%99,5, Merck) ve Bi₂WO₆ ile hazırlanan süspansiyonda gerçekleştirilmiştir. Elektrooksidasyon ve EF proseslerinde katot olarak karbon keçe (3 cm x 3 cm), polianilin (PAni) ve grafit ile muamele edilerek kullanılmıştır. Muamele işlemlerinde anilin (C₆H₅NH₂, Merck), amonyum peroksidisülfat ((NH₄)₂S₂O₈, ekstra saf, Merck), HCl ve grafit uygulanmıştır. EF deneylerinde sisteme harici olarak hidrojen

peroksit (H_2O_2 , %30, Merck) ilave edilmiştir. Deneyle sırasında anot için etkin kesit alanı $2,5 \text{ cm}^2$, katot içinse 6 cm^2 olarak hesaplanmıştır.



Paslanmaz çelik elektrotların temizlenmesi için %7'lik hidroklorik asit (HCl, %37, Merck) çözeltisi kullanılmıştır. Ayrıca kaplama işlemleri öncesi bu elektrotlar, su zımparası (SIA Siawat P220 ve P600) ile zımparalanarak daha sonra ultrasonik banyoda aseton ve etanol (C_2H_5OH , Merck) içerisinde bekletilmiştir. Cam malzemelerin temizliğinde kullanılan yıkama çözeltisi hazırlanırken H_2SO_4 ve potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$, Merck) kullanılmıştır.

Deneyle sonrası numuneler kaba filtre kağıdından süzülerek toplanmıştır. TOK analizleri öncesi, $0,45 \mu\text{m}$ hidrofilik şırınga filtre (ISOLAB PTFE/L) ile numuneler süzölmüştür.


6.1.3. Kullanılan Cihazlar

Çalışmada kullanılan cihazlar, modelleri ve kullanıldıkları işlem Tablo 6.1'de verilmektedir.

Tablo 6.1. Kullanılan cihazlar ile ilgili bilgiler

Cihaz	Model	Kullanım Amacı
Saf su cihazı		
	MILLIPORE Direct Q-UV	Çözelti hazırlanması için saf ve ultra saf su temini
Hassas terazi		
	KERN Abs (Tip: 220-4)	Kimyasalların tartımı

Tablo 6.1. (Devam) Kullanılan cihazlar ile ilgili bilgiler

Cihaz	Model	Kullanım Amacı
Isıtmalı manyetik karıştırıcı 	MTOPS MS300 HS	Çözeltilerde homojen karışımın sağlanması
pH ölçer 	Thermo Fisher Scientific ORION STAR A111	Çözeltilerin pH değerlerinin ölçülmesi
İletkenlik ölçer 	Thermo Fisher Scientific ORION STAR A112	Elektrokimyasal deneylerde iletkenlik değerlerinin ölçülmesi
Etüv 	NÜVE FN 500	Fotokatalizör sentezinde numunelerin kurutulması

Tablo 6.1. (Devam) Kullanılan cihazlar ile ilgili bilgiler

Cihaz	Model	Kullanım Amacı
Kül fırını 	BLULAB	Fotokatalizör sentezinde kurutulmuş numunelerin kalsinasyonu
Çalkalamalı su banyosu 	NÜVE ST 30	Karbon keçe elektrotların hazırlanması
Ultrasonik banyo 	BANDELIN SONOREX	Kaplama öncesi elektrotların temizlenmesi

Tablo 6.1. (Devam) Kullanılan cihazlar ile ilgili bilgiler

Cihaz	Model	Kullanım Amacı
Güç kaynağı 	TT TECHNIC RXN 305D-II	Elektrokimyasal deneylerde ve elektroforetik biriktirmede elektrik enerjisinin sisteme sağlanması
Işık Kabini 	TERMAL	Fotokimyasal deneylerin yürütülmesi
Spektrofotometre 	HACH DR 6000	Boyar madde ile ilgili analizlerin yapılması
Zeta Potansiyeli Ölçer 	MALVERN Zetasizer Nano-ZS ZEN 3600	Farklı pH'larda Zeta potansiyelinin ölçülmesi

6.2. Yöntemler

6.2.1. Bulanık Aksiyomatik Tasarım ile Fotokatalizör Seçimi

Çalışma kapsamında fotokatalizör seçimine, tekrarlanan denemelerden ve zaman kaybından kaçınmak adına BAT metodu uygulanmıştır. Metal oksit grubundan TiO_2 , ZnO , $\alpha-Fe_2O_3$, WO_3 ve Bi_2WO_6 olmak üzere beş farklı fotokatalitik özellikli malzeme değerlendirmeye alınmıştır. Başlangıç olarak, fotokatalizör seçimi için fonksiyonel ihtiyaçlar doğrultusunda önemli kriterler belirlenmiştir ve literatür araştırması ile seçilen malzemelere ait sistem aralıkları oluşturulmuştur. Aynı şekilde seçim kriterleri için istenen tasarım aralıkları oluşturulmuştur. Belirlenen kriterlere ait tasarım ve sistem aralıkları Tablo 6.2’de verilmiştir.

Tablo 6.2. Kriterler için istenen tasarım ve fotokatalizörlere ait sistem aralıkları

Kriter	Tasarım Aralığı	Sistem Aralığı				
		TiO_2	ZnO	$\alpha-Fe_2O_3$	WO_3	Bi_2WO_6
K1	(0,35, 1,00, 1,00)	Yüksek (0,60, 0,75, 0,90)	Yüksek (0,60, 0,75, 0,90)	Orta (0,35, 0,50, 0,65)	Orta (0,35, 0,50, 0,65)	Yüksek (0,60, 0,75, 0,90)
K2	(0,55, 1,00, 1,00)	Orta (0,35, 0,50, 0,65)	Orta (0,35, 0,50, 0,65)	Yüksek (0,60, 0,75, 0,90)	Yüksek (0,60, 0,75, 0,90)	Çok Yüksek (0,80, 1,00, 1,00)
K3	(0,40, 1,00, 1,00)	Orta (0,35, 0,50, 0,65)	Düşük (0,15, 0,30, 0,45)	Düşük (0,15, 0,30, 0,45)	Çok Düşük (0,00, 0,00, 0,25)	Orta (0,35, 0,50, 0,65)
K4	(0,60, 1,00, 1,00)	Çok İyi (0,60, 0,75, 0,90)	Yeterli (0,20, 0,35, 0,50)	İyi (0,40, 0,55, 0,70)	Çok İyi (0,60, 0,75, 0,90)	Çok İyi (0,60, 0,75, 0,90)
K5	(0,60, 1,00, 1,00)	Mükemmel (0,80, 1,00, 1,00)	Yeterli (0,20, 0,35, 0,50)	İyi (0,40, 0,55, 0,70)	Çok İyi (0,60, 0,75, 0,90)	Çok İyi (0,60, 0,75, 0,90)
K6	(0,00, 0,00, 0,40)	Çok Düşük (0,00, 0,00, 0,20)	Yüksek (0,60, 0,75, 0,90)	Düşük (0,15, 0,30, 0,45)	Çok Düşük (0,00, 0,00, 0,20)	Çok Düşük (0,00, 0,00, 0,20)
K7	(0,00, 0,00, 0,50)	Orta (0,35, 0,50, 0,65)	Yüksek (0,60, 0,75, 0,90)	Düşük (0,15, 0,30, 0,45)	Orta (0,35, 0,50, 0,65)	Düşük (0,15, 0,30, 0,45)

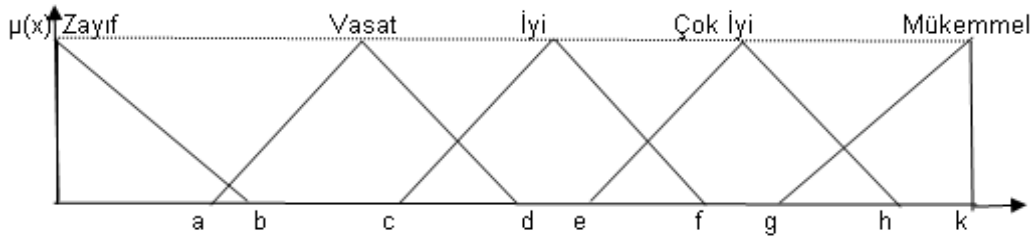
Buna göre kriter simgelerinden K1 dekolizasyon için ultraviyole ışık bölgesindeki aktiviteyi, K2 dekolizasyon için görünür ışık bölgesindeki aktiviteyi, K3 boyanın

mineralizasyonu için verimi, K4 kimyasal inertliği, K5 fotostabiliteyi, K6 toksisiteyi ve son olarak K7 ise iyi bir verim elde edilebilmesi için gereken katalizör miktarını ifade etmektedir.

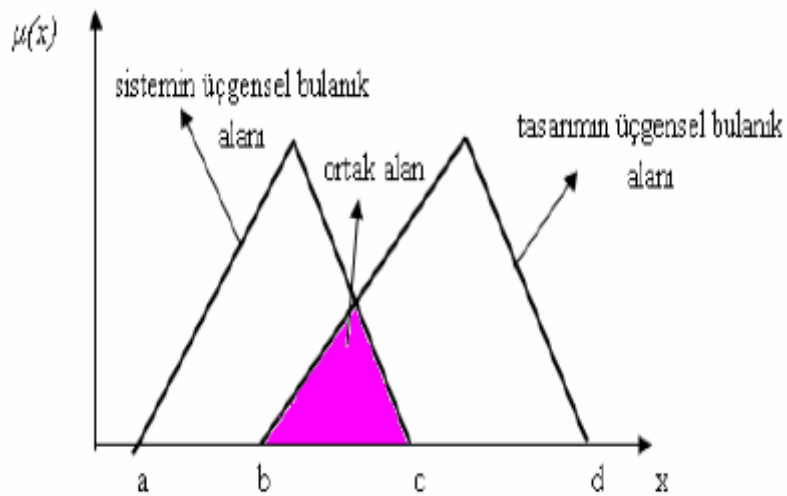
Kriterlerin belirlenmesinden sonra, bu kriterlere göre bilgi içerikleri aşağıda verilen formüllere göre hesaplanmıştır. Bilgi içeriği, olasılık terimleriyle tanımlandığından, ikinci aksiyoma göre gerçekleşme olasılığı en yüksek olan tasarım en iyi tasarım olarak seçilmiştir. Sistem olasılık dağılım fonksiyonu üniform olduğundan, bilgi içeriği Denklem (6.1) ile hesaplanmıştır:

$$I_i = \log_2 \left(\frac{\text{sistem aralığı}}{\text{ortak aralık}} \right) \quad (6.1)$$

Şekil 6.3'te sayısal olmayan faktörlerin sayısallaştırılması için literatürde sıklıkla kullanılan dilsel değişkenlere ait üyelik fonksiyonlarının şematik yapısı gösterilmiştir (Kulak ve diğ., 2005).



Şekil 6.3. Dilsel karşılıkları ile bulanık sayıların tanımlandığı üçgensel üyelik fonksiyonu



Şekil 6.4. Bulanık üçgensel fonksiyonel ihtiyaç/olasılık yoğunluğu grafiği

Tablo 6.2’de görüldüğü üzere, aralık değerleri dilsel olarak verildiğinden her seçeneğin kriter değerlendirmelerinde üçgensel bulanık üyelik fonksiyonları kullanılmıştır. Dolayısıyla bu yaklaşımda ortak alan, Şekil 6.4’teki gibi, sistem aralığının bulanık üçgensel alanı ile tasarım aralığının bulanık üçgensel alanının arasındaki kesişim bölgesi olarak kabul edilmiştir (Aksakal, 2009) ve tüm işlemler buna uygun olarak yapılmıştır.

6.2.2. Fotokatalizör Sentezi

Çalışmalarda kullanılmak üzere BAT metodu ile en uygun fotokatalizör olarak belirlenen Bi_2WO_6 bileşiği sentezlenmiştir. Bu amaçla, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzları ile belirli şartlarda hazırlanan çözeltiler karıştırılarak beyaz bir süspansiyon elde edilmiş ve sonrasında bu süspansiyona çeşitli basit işlemler uygulanarak hedef bileşik elde edilmiştir.

Başlangıçta; 1000 mL’lik bir beher içerisinde, 11,64 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tuzu, HNO_3 (%65) yardımıyla 300 mL saf suda çözülerek bizmut nitrat çözeltisi (0,08 M) (A çözeltisi) hazırlanmıştır. 25 dk süren çözme işlemi esnasında ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılırken, sıcaklık 55°C ’de tutulmuş ve 700 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. 500 mL’lik bir beherde, 3,96 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu, 300 mL saf suda çözülerek sodyum tungstat çözeltisi (0,04 M) (B çözeltisi) hazırlanmıştır. 10 dk süren çözme işleminde ısıtma uygulanmamış ve 500 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır.



Şekil 6.5. Etüv sonrası kurutulmuş Bi_2WO_6 numuneleri

Hazırlanan B çözeltisi, manyetik karıştırıcı üzerinde karışmakta ve tamamen çözülmüş olan A çözeltisine damla damla eklenerek beyaz bir süspansiyon elde edilmiştir. Çözelti ekleme işlemi bittikten ve beyaz süspansiyon elde edildikten sonra, karışımın oldukça düşük olan pH değeri (yaklaşık -0,22) amonyak çözeltisi ile yükseltip 7-8 aralığına getirilmiştir. pH değerinin ayarlanmasından sonra, karışım kaba filtre kağıtlarından süzülüş, kağıt üstünde kalan süzüntüler saf su ile birkaç defa yıkanmış ve sonrasında bir gece boyunca 105°C’de etüvde kurutulmuştur. Şekil 6.5’te etüv sonrası numuneler gösterilmiştir.

Desikatör içerisinde oda sıcaklığına soğuyan kurutulmuş numuneler, kaba filtre üzerinden seramik kapsül içerisinde toplanarak, kül fırınında 600°C’de 3 saat boyunca kalsine edilmiştir.



Şekil 6.6. Kül fırını sonrası Bi_2WO_6 numunesi

Daha sonra, fırın içerisinde oda sıcaklığına kadar soğumuş numuneler (Şekil 6.6), agat havanda dövülerek toz olarak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

6.2.3. Sentezlenen Fotokatalizörün Karakterizasyonu

Sentezlenen fotokatalizörlerin özellikleri XRD ve SEM analizleri ile incelenmiştir. XRD analizlerinde elde edilen toz halindeki fotokatalizörün kristal yapısı araştırılmıştır. Bu analiz, difraktometrede 2-teta için 5-70° açı aralığında yürütülmüştür ve sistemde Cu $K\alpha$ radyasyonu ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) kullanılmıştır. 0,05° açısal adım ve adım başına 3 saniye

numune dönüşü ile veriler toplanmıştır. SEM analizinde elde edilen malzemelerin kristal morfolojileri incelenmiştir. 20 kV yüksek vakumla çalışılmıştır. Numuneler cihazda incelenirken, daha iyi akım geçmesi için deney öncesi altın tozuyla kaplanarak iletkenlik artırılmıştır. Ekipmanda detektör olarak Everhart-Thornley detektörü (ETD) kullanılmıştır.

Sentezlenen malzemenin termal kararlılığı TGA ve DSC analizleri ile araştırılmıştır. Deneyler, Kocaeli Üniversitesi, Kimya Bölümü Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

6.2.4. Anodun Elektroforetik Biriktirme ile Hazırlanması

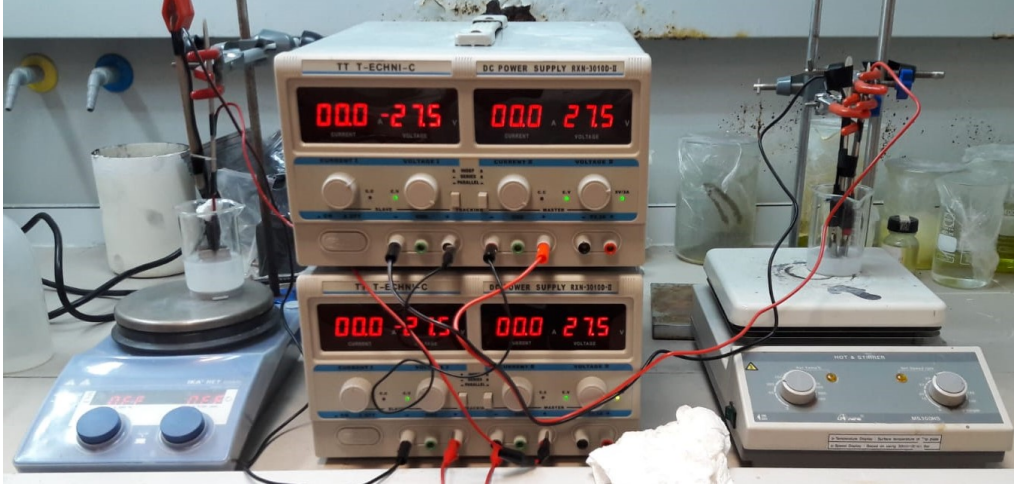
Anot olarak kullanılacak Bi_2WO_6 kaplı paslanmaz çelik elektrotun hazırlanması için elektroforetik biriktirme yöntemi uygulanmıştır. Yöntem uygulanmadan önce, pH değerinin belirlenmesi amacıyla malzemenin zeta potansiyeli araştırılmıştır. Buna göre, farklı pH değerlerinde (3-12 aralığı) 50 mL saf su ve 0,01 g Bi_2WO_6 karışımları hazırlanmıştır (Şekil 6.7).



Şekil 6.7. Farklı pH değerlerinde hazırlanan Bi_2WO_6 -saf su karışımları

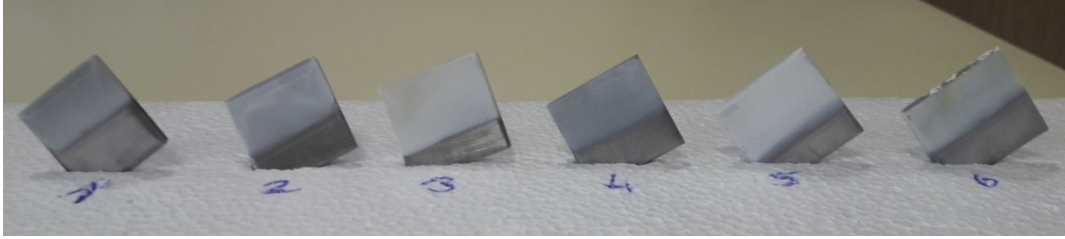
Daha sonra bu karışımlardan ayrı ayrı 1 mL olacak şekilde tek gözlü pcr tüplerine alınmıştır. Alınan numuneler zeta potansiyeli ölçere analiz için verilmeden önce vorteks ile homojenize edilmiş, daha sonra ölçüm gerçekleştirilmiştir.

Uygun pH değeri olarak belirlenen pH 9'da kaplama çalışmaları yürütülmüştür. Şekil 6.8'de görülen sistem ile kaplama işlemi aseton ve Bi_2WO_6 karışımı ile paslanmaz çelik plakalar (2,5 cm x 2,5 cm) üzerine yapılmıştır. Uygulanan yöntem genel olarak, elektrik akımını iletmeyen ortamda, sisteme belli bir gerilim uygulanarak kaplanması istenen parçacıkların yüzey yüklerine ters elektrot üzerine yönelerek birikmesi esasına dayanmaktadır.



Şekil 6.8. Elektroforetik biriktirme düzeneği

Çalışmada sisteme 55 V gerilim uygulanmıştır. Sistemin akımı elektrot uçlarına iletilip ilemediği multimedre ile kontrol edilmiştir. Anot ve katot olarak paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmış ve negatif yüklü Bi_2WO_6 parçacıklarının anot yüzeyinde birikmesi sağlanmıştır.



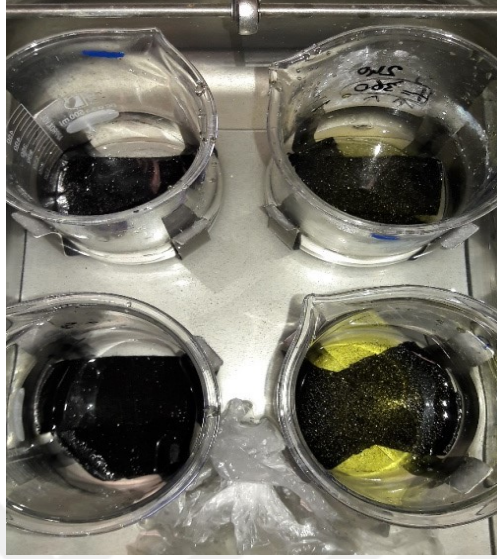
Şekil 6.9. Elektroforetik biriktirme sonrası elektrot numuneleri

Şekil 6.9’da görüldüğü gibi 3 ve 5 no’lu elektrot numuneleri homojen bir şekilde istenilen kalınlıkta kaplandığından başarılı olmuştur ve bu elektrotlar daha sonra 600°C ’de kül fırınında 3 saat boyunca kalsine edilmiştir.

6.2.5. Karbon Keçenin Modifikasyonu

Katot olarak kullanılacak karbon keçenin, PANi ve grafit ile muamele edilerek modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. 0,50 mL anilin monomeri 1M HCl (50 mL) çözeltisinde çözülmüştür (A çözeltisi). Karbon keçeden uygun boyutlarda kesilerek (3 cm x 2,5 cm) A çözeltisine daldırılmış ve 0°C ’de 3 saat çalkalamalı su banyosunda karıştırılmıştır. 1,55 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 1M HCl (50 mL) çözeltisinde çözülmüştür (B çözeltisi). B çözeltisi damla damla olacak şekilde kumaşın daldırıldığı A çözeltisine ilave

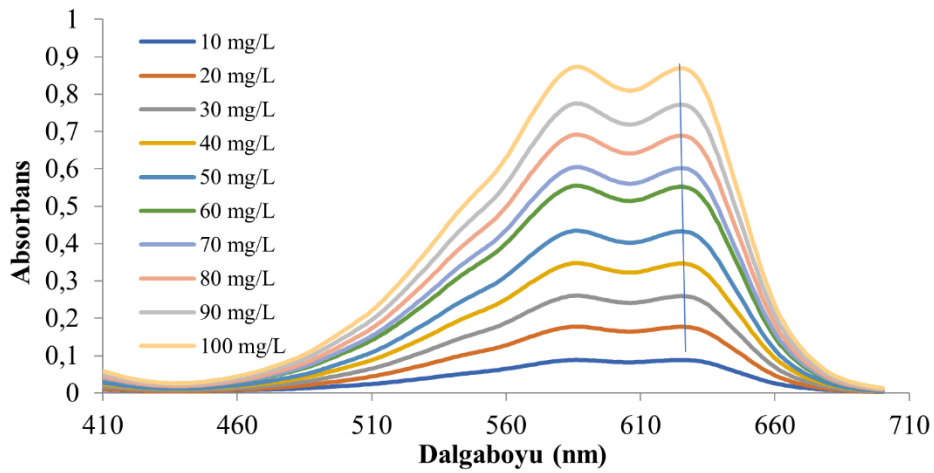
edilmiş, üzerlerine 1 g grafit ilave edilmiş ve tekrar 0°C’de 1 saat karıştırılmıştır (Şekil 6.10).



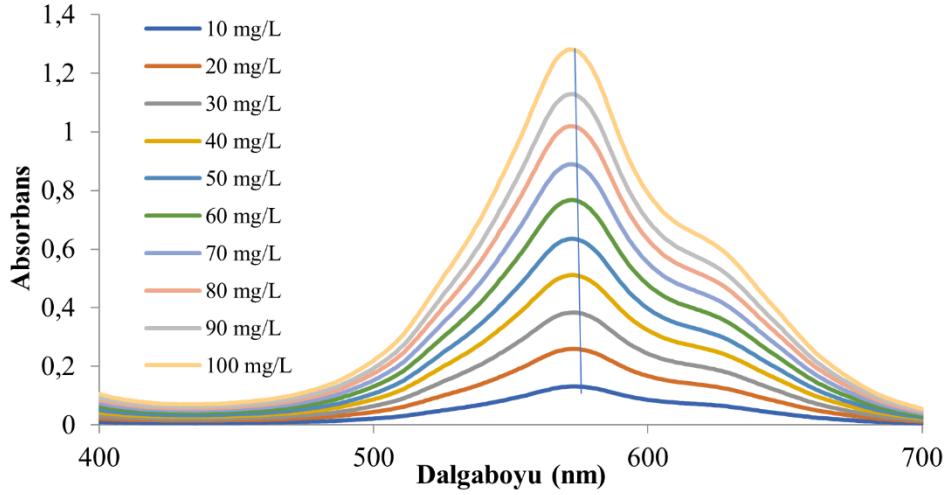
Şekil 6.10. Çalkalamalı su banyosunda muamele edilen karbon keçe numuneleri Ardından kumaş çıkarılmış ve 1M HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Daha sonra saf su ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

6.2.6. Boyaların Dalgaboyu Taraması ve Kalibrasyon Eğrilerinin Oluşturulması

Her iki boyanın farklı konsantrasyonlarda sulu çözeltileri hazırlanarak dalga boyu taramaları yapılmıştır. Maksimum dalga boyları, reaktif azo mavisi için 626 nm olup Şekil 6.11’de, direkt mavi boya için 574 nm olup Şekil 6.12’de verilmiştir.

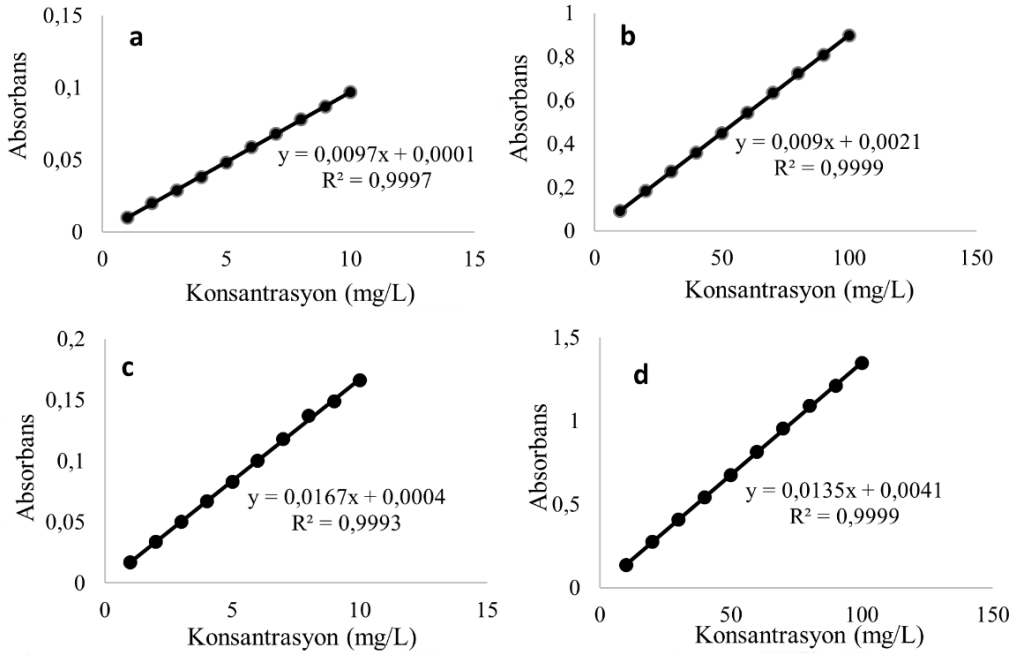


Şekil 6.11. Cibaron Navy P-2R-01 boyasına ait dalgaboyu taraması



Şekil 6.12. Everdirect Blue FFRL boyasına ait dalgaboyu taraması

Belirlenen maksimum dalga boylarına bağlı olarak proses sonrası renk giderim verimlerinin hesaplanabilmesi için 1-10 mg/L ve 10-100 mg/L aralıkları için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Bu aralıkların stok çözeltileri olarak, 1 L'lik balon jodelerde sırasıyla, 0,01 g ve 0,1 g toz boya ile sulu çözeltiler hazırlanmıştır. Stok çözeltilerden uygun hacimler alınarak istenilen konsantrasyonlarda yeni çözeltiler hazırlanarak spektrofotometrede absorbans değerleri ölçülmüştür.



Şekil 6.13. Kalibrasyon eğrileri (a) 1-10 mg/L (azo) (b) 10-100 mg/L (azo) (c) 1-10 mg/L (oksazin) (d) 10-100 mg/L (oksazin)

Azo boya için 626 nm’de, oksazin boya için ise 574 nm’de çalışılarak kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Şekil 6.13’te görüldüğü üzere her kalibrasyon eğrisi için R^2 değerleri oldukça yüksektir.

6.2.7. Deneysel Tasarım ve Prosedürler

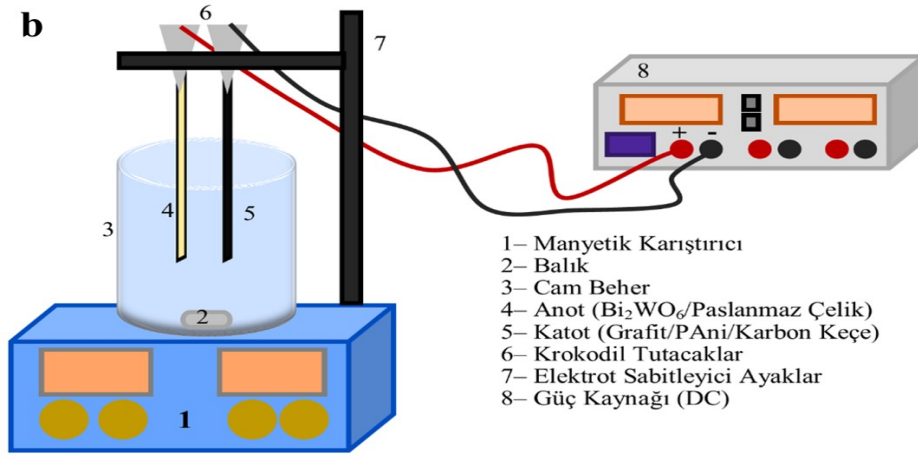
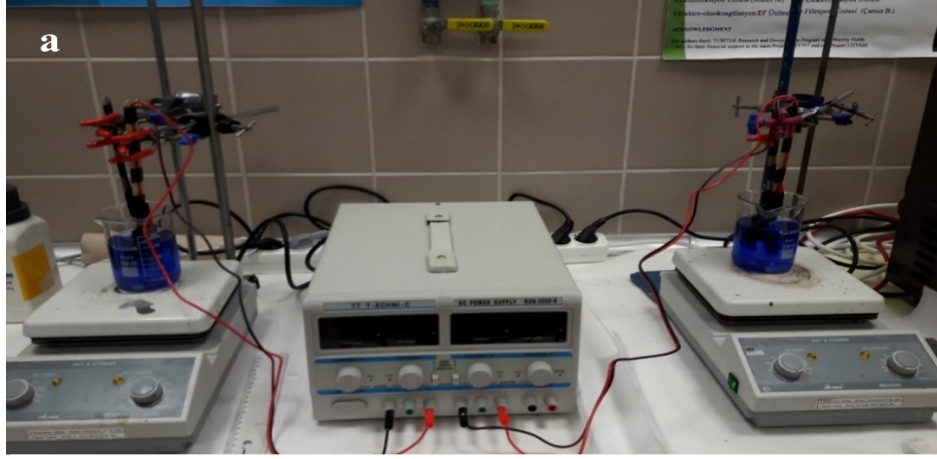
Bu çalışmada deneysel tasarım için yanıt yüzeyi yöntemi kapsamında Merkezi Kompozit (MKT) ve Box-Behnken (BBT) tasarımları kullanılmıştır. Bu çalışmalar, Design Expert® programı ile yürütülmüştür. Bu iki tasarımın prosesler için uygulanabilirliği, ilgili prosesin çalışılmak istenen parametre aralıklarına göre belirlenmiştir. Bu husus göz önünde bulundurularak elektrooksidasyon ve fotokatalitik oksidasyon için MKT, elektro-Fenton içinse BBT kullanılmıştır. Yani MKT uygulanan proseslerde parametreler için 5 seviye seçilerek daha geniş aralık incelenmiştir. Buna keza, BBT uygulanan e-Fenton prosesinde ise 3 seviye seçilmiş ve daha dar bir aralıkta çalışılmıştır. Buna göre tüm prosesler için seçilen parametreler ve bunların seçilen çalışma aralıkları ilgili prosesin başlığı altında verilmiştir. Tüm deneyler iki tekrarlı ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. İstatiksel olarak sonuçlar değerlendirilmiştir ve uygun olmayan model bileşenleri denklemden çıkarılarak model indirgenmiştir.

6.2.7.1. Elektrooksidasyon Prosesi

Elektrooksidasyon prosesinde anot olarak Bi_2WO_6 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot ve katot olarak modifiye edilmiş karbon keçe kullanılmıştır.

Deneyler kesikli olarak, 200 mL hacminde ve 25 mg/L başlangıç konsantrasyonunda boya çözeltileri ile yürütülmüştür. Deneyler esnasında, 250 mL’lik cam beherler reaktör olarak kullanılmış ve 200 rpm hızda manyetik karıştırıcı vasıtasıyla devamlı karıştırma sağlanmıştır.

MKT ile deneysel set oluşturulmuş ve her iki boya için bu set çalışılmıştır. Deneysel parametreler olarak pH, akım (mA), elektrolit konsantrasyonu (M) ve sürenin (dk) boya ve TOK giderimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır.



Şekil 6.14. Elektrooksidasyon prosesi için a) deney düzeneği b) şematik görünüm

Deney düzeneği ve şematik görünümü Şekil 6.14'te görülmektedir. Belirlenen parametreler, çalışma aralıkları ve deney seti Tablo 6.3'te verilmiştir.

Tablo 6.3. Elektrooksidasyon için bağımsız değişken seviyeleri ve MKT deseni

Parametre	Sembol	Seviyeler				
		- α	-1	0	+1	+ α
pH	A	3	5	7	9	11
Akım (mA)*	B	60	80	100	120	140
Elektrolit Konsantrasyonu (M)	C	0,100	0,125	0,150	0,175	0,200
Süre (dk)	D	6	12	18	24	30
	Deney	pH	Akım (mA)	Elektrolit konsantrasyonu (M)	Süre (dk)	
	1	-1	-1	-1	-1	
	2	1	-1	-1	-1	
	3	-1	1	-1	-1	
	4	1	1	-1	-1	

Tablo 6.3. (Devam) Elektrooksidasyon için bağımsız değişken seviyeleri ve MKT deseni

Deney	pH	Akım (mA)	Elektrolit konsantrasyonu (M)	Süre (dk)
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1
17	- α	0	0	0
18	+ α	0	0	0
19	0	- α	0	0
20	0	+ α	0	0
21	0	0	- α	0
22	0	0	+ α	0
23	0	0	0	- α
24	0	0	0	+ α
25-31	0	0	0	0

*Anodik akım yoğunlukları sırasıyla, 60 mA için 24 mA/cm², 80 mA için 32 mA/cm², 100 mA için 40 mA/cm², 120 mA için 48 mA/cm², 140 mA için 56 mA/cm² dir.

6.2.7.2. Elektro-Fenton Prosesi

EF prosesinde Şekil 6.14'te görülen sistem uygulanmıştır. Sistemde elektrooksidasyon prosesinden farklı olarak anotta paslanmaz çelik elektrot seçilmiştir. Katot olarak modifiye edilmiş karbon keçe kullanılmıştır.

Deneyler kesikli olarak, 250 mL'lik cam beherlerde 200 mL çalışma hacmi ve 25 mg/L başlangıç konsantrasyonunda boya çözeltileri ile yürütülmüştür. Her deney için süre 20 dk olarak belirlenmiştir. Manyetik karıştırıcı ile 200 rpm hızla devamlı karıştırma sağlanmış, ortam iletkenliği için deney öncesi sisteme 0,175 M olacak şekilde NaCl eklenmiştir. Sisteme dışarıdan eklenen H₂O₂, 500 mg/L stok çözeltilerden alınmıştır. BBT ile oluşturulan deneysel set, her iki boya için uygulanmıştır. Deneysel parametreler olarak pH, akım (mA) ve elektrolit konsantrasyonu (M) ve sürenin (dk) boya ve TOK giderimi

üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Belirlenen parametreler, çalışma aralıkları ve deney seti Tablo 6.4’te verilmiştir.

Tablo 6.4. Elektro-Fenton için bağımsız değişken seviyeleri ve BBT deseni

Parametre	Sembol	Seviyeler		
		-1	0	+1
pH	A	2	3	4
Akım (mA)*	B	60	90	120
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (g/L)	C	0	2	4

Deney	pH	Akım (mA)	H ₂ O ₂ konsantrasyonu (g/L)
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13-15	0	0	0

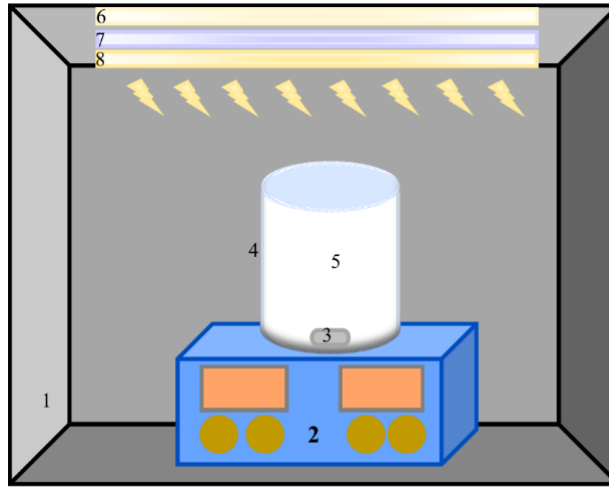
*Anodik akım yoğunlukları sırasıyla, 60 mA için 24 mA/cm², 90 mA için 36 mA/cm², 120 mA için 48 mA/cm²’dir.

6.2.7.3. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi

Fotokatalitik oksidasyon deneyleri, 250 mL’lik kuvars camdan mamul edilmiş beherlerde ve ışık kabini içerisinde yürütülmüştür. Her deney setinde, çalışma hacmi 200 mL ve başlangıç boya konsantrasyonu 25 mg/L ile 1 saat boyunca çalışılmıştır.

Sistem için harici aydınlatma ışık kabini tavanında monte edilmiş olan lambalar ile yukarıdan sağlanmıştır. Lambalar ile çözelti arasında 10 cm mesafe olacak şekilde yükseklikler ayarlanmıştır. Şekil 6.15’te uygulanmış olan sistem gösterilmiştir.

Fotokatalitik oksidasyon için MKT ile deneysel set oluşturulmuştur. Deneysel parametreler olarak pH, katalizör miktarı (g/L) ve ışık türü seçilmiştir. Bu parametrelerden pH ve katalizör miktarı sürekli, ışık türü ise kategorik değişkendir.



- 1- Işık Kabini
- 2- Manyetik Karıştırıcı
- 3- Balık
- 4- Cam Beher (Kuars)
- 5- Fotokatalizör (Bi_2WO_6)
- 6- Görünür Işık Lambası
- 7- UVC Lambası
- 8- UVA Lambası

Şekil 6.15. Fotokatalitik oksidasyon düzeneği şematik görünümü

Fotokatalitik oksidasyon çalışmaları için belirlenen deneysel parametreler, çalışma aralıkları ve deney seti Tablo 6.5'te verilmiştir.

Tablo 6.5. Fotokatalitik oksidasyon için bağımsız değişken seviyeleri ve MKT deseni

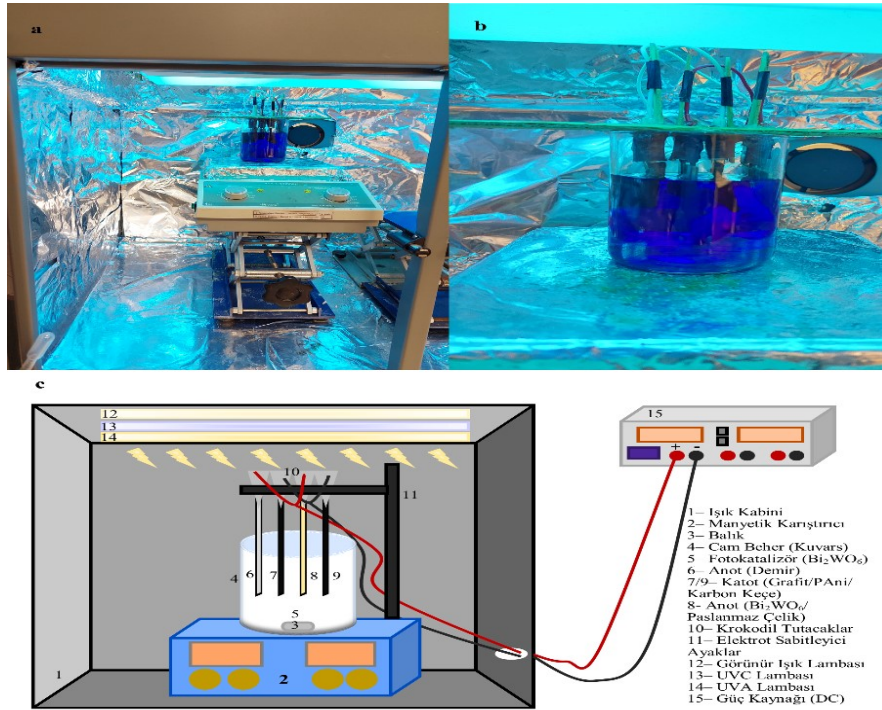
Parametre	Sembol	Seviyeler				
		$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
pH	A	6,2	7	9	11	11,8
Katalizör miktarı (g)	B	0,8	1	1,5	2	2,2
Kategorik Değişken		Kategori 1		Kategori 2	Kategori 3	
Işık türü	C	Görünür		UVA	UVB	
	Deney	pH	Katalizör miktarı (g/L)	Işık türü		
	1	-1	-1	Görünür		
	2	+1	-1	Görünür		
	3	-1	+1	Görünür		
	4	+1	+1	Görünür		
	5	$-\alpha$	0	Görünür		
	6	$+\alpha$	0	Görünür		
	7	0	$-\alpha$	Görünür		
	8	0	$+\alpha$	Görünür		
	9-13	0	0	Görünür		
	14	-1	-1	UVA		
	15	+1	-1	UVA		
	16	-1	+1	UVA		
	17	+1	+1	UVA		
	18	$-\alpha$	0	UVA		
	19	$+\alpha$	0	UVA		
	20	0	$-\alpha$	UVA		

Tablo 6.5. (Devam) Fotokatalitik oksidasyon için bağımsız değişken seviyeleri ve MKT deseni

Deney	pH	Katalizör miktarı (g/L)	Işık türü
21	0	+ α	UVA
22-26	0	0	UVA
27	-1	-1	UVC
28	+1	-1	UVC
29	-1	+1	UVC
30	+1	+1	UVC
31	- α	0	UVC
32	+ α	0	UVC
33	0	- α	UVC
34	0	+ α	UVC
35-39	0	0	UVC

6.2.7.4. Hibrit Proses

Hibrit proses deneyleri, 250 mL'lik kuvars camdan mamul edilmiş beherlerde ve ışık kabini içerisinde yürütülmüştür. Şekil 6.16'da hibrit sistemin düzeneği ve şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 6.16. Hibrit proses için a) deney düzeneği b) reaktör yakın görünüm c) şematik görünüm

Her deney setinde, çalışma hacmi 200 mL, başlangıç boya konsantrasyonu 25 mg/L, karıştırma hızı 400 rpm, katalizör miktarı 0,3 g, elektrolit (NaCl) konsantrasyonu 0,175 M ve H₂O₂ hacmi 2 mL (stok çözelti konsantrasyonu 500 mg/L) olacak şekilde çalışılmıştır. Sistem için harici aydınlatma ışık kabini tavanında monte edilmiş olan UVC ışığı veren lambalar ile yukarıdan sağlanmıştır. Lambalar ile çözelti arasında 10 cm mesafe olacak şekilde yükseklikler ayarlanmıştır. Belirlenen parametreler, çalışma aralıkları ve deney seti Tablo 6.6’da verilmiştir.

Tablo 6.6. Hibrit proses için bağımsız değişken seviyeleri ve BBT deseni

Parametre	Sembol	Seviyeler		
		-1	0	+1
pH	A	3	5,5	8
Akım (mA)*	B	100	250	400
Süre (dk)	C	5	15	25

Deney	pH	Akım (mA)	H ₂ O ₂
			konsantrasyonu (g/L)
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13-15	0	0	0

*Anodik akım yoğunlukları sırasıyla, 100 mA için 13 mA/cm², 250 mA için 33 mA/cm², 400 mA için 53 mA/cm² dir.

6.2.8.Boya, Toplam Organik Karbon ve Yan Ürün Analizleri

Deneyler boyunca, azo ve oksazin boyaların bozunma takibi spektrofotometrik yöntemle sırasıyla 626 nm ve 574 nm’de yapılmıştır. Analizler esnasında kuvars küvet kullanılmıştır. Proseslerin boya parçalama kapasitelerinin karşılaştırılması için TOK analizleri yapılmıştır. Bu analizler, İzmit Meslek Yüksekokulu Çevre Koruma Bölümü Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Her iki parametrenin giderim verimleri Denklem (6.2) yardımıyla hesaplanmıştır:

$$Giderim Verimi (\%) = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100 \quad (6.2)$$

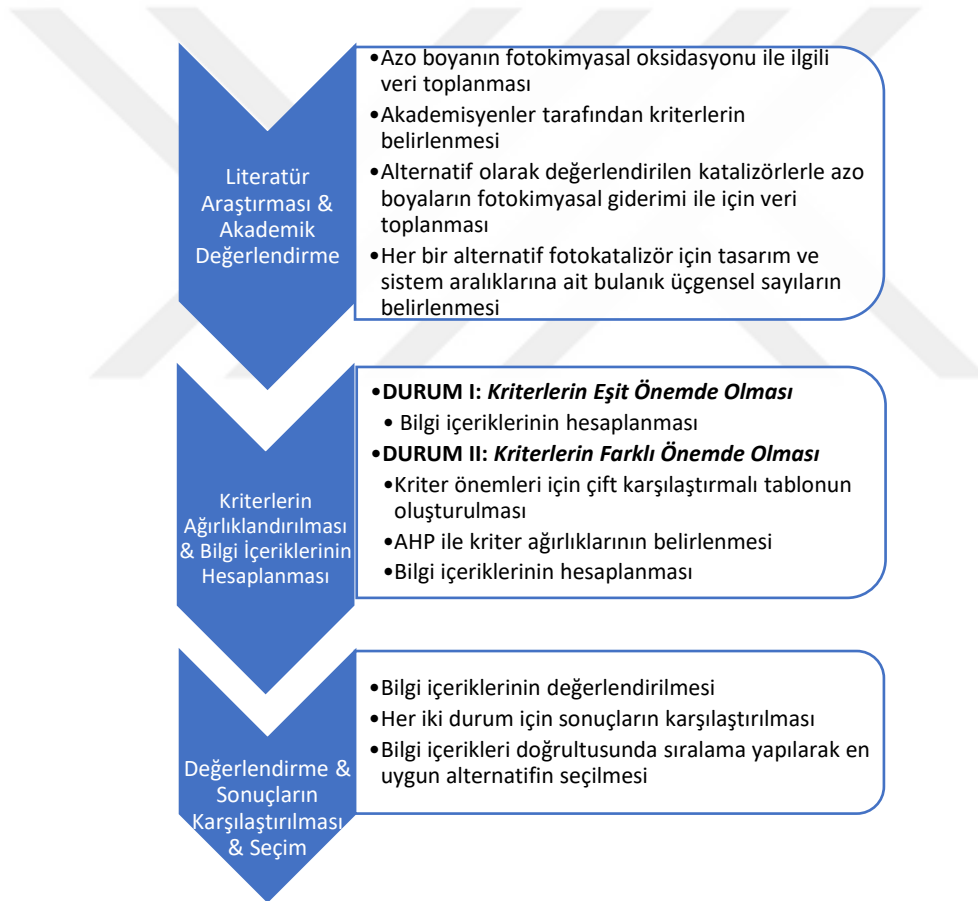
Burada; C_o , başlangıç konsantrasyonu, C_t ise, numunenin alındığı t anındaki konsantrasyon değeridir.

Elektrooksidasyon prosesinde optimum şartlarda oluşan muhtemel yan ürünler, TÜBİTAK-MAM Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü laboratuvarlarında 5975C INERT MSD ve 7693 otomatik örnekleyiciyle birlikte kullanılan AGILENT 6890N gaz kromatografi cihazı ile ölçülmüştür. Cihazda (DB-5MS) 60 mm x 0,25 mm x 0,25 µm boyutlarında kolon kullanılmıştır.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. Bulanık Aksiyomatik Tasarım ile İlgili Sonuçlar

Fotokatalitik oksidasyon için en uygun katalizörün seçimi metodolojik olarak ele alınması gereken bir seçim problemidir ve çok kriterli karar verme mekanizmaları bağlamında ele alınması uygundur. Fakat literatürde herhangi bir amaçla fotokatalizör seçimi ile ilgili bir çalışma bulunmamaktadır ve literatürdeki bu boşluk doldurulmalıdır. Bu tez çalışmasında, model kirletici olarak azo boya dikkate alınarak uygun fotokatalizör seçim sürecini iyileştirmek adına bilimsel ve sistematik bir temel oluşturmak için BAT yaklaşımı uygulanmıştır. Bu amaçla, Şekil 7.1’de görülen metodoloji hazırlanmıştır.



Şekil 7.1. Fotokatalizör seçimi için BAT metodolojisi (Gülümser ve diğ., 2021)

Ortaya konulan metodolojiye göre önce fotokimyasal oksidasyon prosesi ile azo renk gideriminde önem arz eden kriterler literatür araştırması sonrası akademik değerlendirme ile belirlenmiştir. Daha sonra, karşılaştırılmak üzere seçilen TiO_2 , ZnO , $\alpha-Fe_2O_3$, WO_3 ve

Bi₂WO₆ olmak üzere beş adet fotokatalizör için belirlenen kriterler doğrultusunda literatür araştırması yapılmış ve bu malzemeler için sistem aralıkları belirlenmiştir.

Tablo 7.1. Alternatif fotokatalizörler için sistem ve ortak aralıkların hesaplanmış alanları (br²)

Kriter	TiO ₂		ZnO		α -Fe ₂ O ₃		WO ₃		Bi ₂ WO ₆	
	S.A. Alan	O.A. Alan	S.A. Alan	O.A. Alan	S.A. Alan	O.A. Alan	S.A. Alan	O.A. Alan	S.A. Alan	O.A. Alan
C1	1,5	1,265625	1,5	1,265625	1,5	0,5625	1,5	0,5625	1,5	1,265625
C2	1,5	0,08333	1,5	0,08333	1,5	0,9791667	1,5	0,9791667	1	1
C3	1,5	0,416667	1,5	0,016667	1,5	0,016667	1,5	0,0000001*	1,5	0,416667
C4	1,5	0,818181	1,5	0,0000001*	1,5	0,090909	1,5	0,818181	1,5	0,818181
C5	1	1	1,5	0,0000001*	1,5	0,090909	1,5	0,818181	1,5	0,818181
C6	1	1	1,5	0,0000001*	1,5	0,568181	1	1	1	1
C7	1,5	0,173077	1,5	0,0000001*	1,5	0,906593	1,5	0,173077	1,5	0,906593

Tablo 7.1’de belirlenen sistem aralıkları ve bu aralıkların ilgili kriterin gerektirdiği tasarım aralığı ile oluşturduğu ortak aralıklara ait alanların hesaplanmış verileri görülmektedir. Bu veriler ile ağırlıklandırılmamış kriter durumunda doğrudan bilgi içerikleri hesaplanmıştır. İkinci durumda ise bilgi içeriklerinin hesaplanması için AHP yöntemi uygulanmıştır ve öncelikle Tablo 7.2 hazırlanmıştır.

Tablo 7.2. Kriterler için çiftli karşılaştırma matrisi

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	Ağırlıklar (w _{ij})
C1	1.00	0.20	0.33	3.00	3.00	2.00	4.00	0.113
C2	5.00	1.00	4.00	8.00	8.00	5.00	9.00	0.429
C3	3.00	0.25	1.00	7.00	7.00	5.00	8.00	0.259
C4	0.33	0.13	0.14	1.00	1.00	0.33	2.00	0.043
C5	0.33	0.13	0.14	1.00	1.00	0.33	2.00	0.043
C6	0.50	0.20	0.20	3.00	3.00	1.00	2.00	0.083
C7	0.25	0.11	0.13	0.50	0.50	0.50	1.00	0.031

Hesaplanan ağırlıklar doğrultusunda ikinci durum için de bilgi içerikleri hesaplanarak birinci durumla karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma Tablo 7.3’te verilmiştir.

Tablo 7.3. Alternatif fotokatalizörler için bilgi içerikleri

Bilgi İçerikleri	TiO ₂		ZnO		α -Fe ₂ O ₃		WO ₃		Bi ₂ WO ₆	
	E.A.	F.A.	E.A.	F.A.	E.A.	F.A.	E.A.	F.A.	E.A.	F.A.
I _{C1}	0.25	0.00	0.25	0.00	1.42	1.04	1.42	1.04	0.25	0.00
I _{C2}	4.17	1.85	4.17	1.85	0.62	0.32	0.62	0.32	0.00	0.00
I _{C3}	1.85	1.17	6.49	1.62	6.49	1.62	23.58	2.27	1.85	1.17
I _{C4}	0.87	0.04	23.84	1.15	4.04	1.06	0.87	0.04	0.87	0.04
I _{C5}	0.00	0.00	23.84	1.15	4.04	1.06	0.87	0.04	0.87	0.04
I _{C6}	0.00	0.00	23.84	1.30	1.40	1.03	0.00	0.00	0.00	0.00
I _{C7}	3.12	1.04	23.84	1.10	0.73	0.00	3.12	1.02	0.73	0.00
$\sum I$	10.25	4.10	106.26	8.16	18.74	6.14	30.47	4.75	4.57	1.26

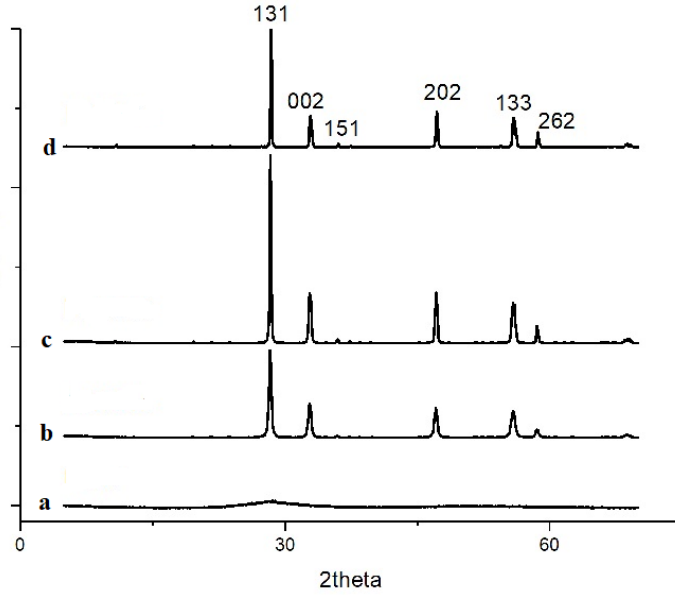
Her iki durum incelendiğinde, azo boyaların fotokatalitik oksidasyon ile gideriminde en uygun alternatif olarak Bi₂WO₆ bulunmuştur. Eşit ağırlık durumunda alternatiflerin iyiden kötüye sıralaması Bi₂WO₆ > TiO₂ > α -Fe₂O₃ > WO₃ > ZnO şeklindeyken, ağırlıklandırılmış durumda ise sıralama Bi₂WO₆ > TiO₂ > WO₃ > α -Fe₂O₃ > ZnO şeklinde olmuştur.

7.2. Bizmut Tungstatın Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu

Tez kapsamında, BAT yöntemi ile belirlenen katalizör olan Bi₂WO₆'nın sentezlenmesi uygulaması kolay bir yöntemle gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, Bi(NO₃)₃.5H₂O ve Na₂WO₄.2H₂O ile belirli şartlarda hazırlanan çözeltiler karıştırılarak beyaz bir süspansiyon elde edilmiş ve sonrasında bu süspansiyon ile farklı işlemler uygulanarak elde edilen malzeme özellikleri SEM ve XRD analizleri ile incelenmiştir. Yapılan analizlerle, istenilen Bi₂WO₆ bileşiğinin üretilip üretilmediği, kristal yapılı olup olmadığı ve morfolojisi araştırılmıştır. Şekil 7.2'de kalsine edilmemiş ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş numunelerin XRD grafiği verilmiştir.

Şekil 7.2a'da görüldüğü gibi, kalsinasyon işlemi uygulanmamış numunenin amorf yapıda olduğu ve kristal oluşturmadığı anlaşılmıştır. Diğer durumlarda (Şekil 7.2b, c, d), elde edilen tüm pik değerleri Bi₂WO₆ Aurivillius faz yapısına (Russelite) uygun indekslenmiştir. Bu sonuçların, daha önceden raporlanmış olan JCPDS no. 79-2381 (ortorombik kristal yapısı, a=5,4373, b=16,4302, c=5,4584) verisi ile eşleştiği

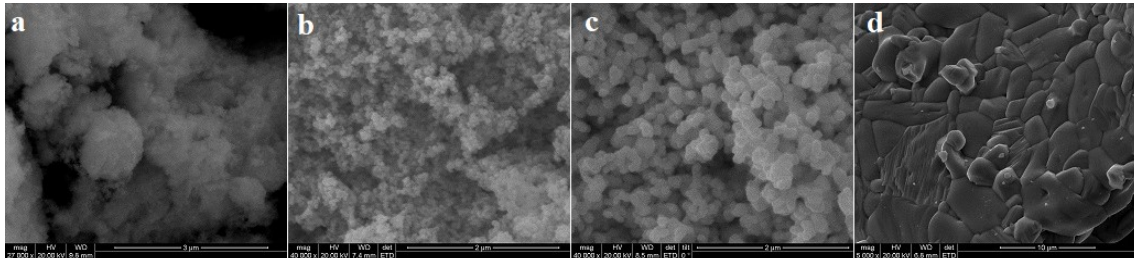
görülmüştür. Numunelerin tipik pik değerleri sırasıyla (131), (002), (151), (202), (133) ve (262) kristal yüzeylerine denk gelen $28,3^\circ$, $32,8^\circ$, $35,9^\circ$, $47,1^\circ$, $56,0^\circ$ ve $58,5^\circ$ 'de konumlanmıştır. Herhangi bir safsızlık etkisine rastlanmamıştır. Bu sonuçlar daha önce yapılan çalışmalarda elde edilen verilerle uyumludur (Hui Huang ve diğ., 2012; Taoufyq ve diğ., 2013; Wu ve diğ., 2008; Xu ve diğ., 2016).



Şekil 7.2. Bi₂WO₆ numunelerine ait XRD grafiği (a) kalsine edilmemiş, (b) 400°C, (c) 600°C, (d) 800°C

Şekil 7.2c'de, 600°C'de kalsine edilen numunelerin diğer iki sıcaklık durumuna göre daha keskin ve güçlü pikler yaptığı gözlenmiştir. Bu durum, 600°C'de numunelerin en yüksek kristallenmeye sahip olduğunu, 800°C'de numunelerin kristal yapılarının bozulma eğiliminde olduğunu göstermektedir.

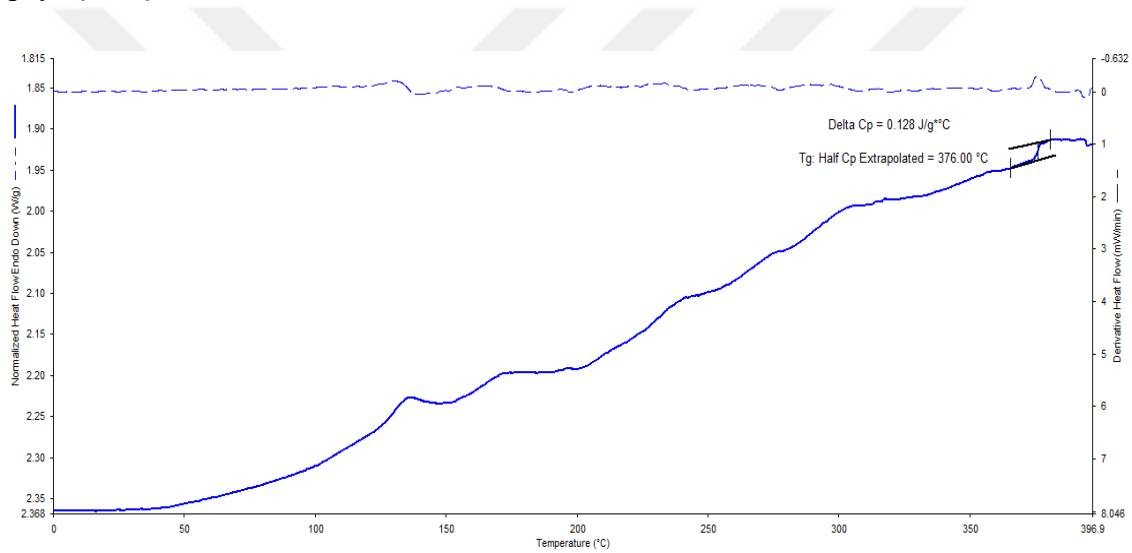
Numunelerin SEM taraması sonucu elde edilen görüntüleri Şekil 7.3'te verilmiştir.



Şekil 7.3. Bi₂WO₆ numunelerine ait SEM görüntüleri (a) kalsine edilmemiş, (b) 400°C, (c) 600°C, (d) 800°C

SEM görüntüleri incelendiğinde, XRD analizi ile uyumlu sonuçlar elde edildiği gözlenmiştir. Şekil 7.3a'da kalsine edilmemiş numunede herhangi bir kristal yapılaşma olmadığı görülmüştür. 400°C'de (Şekil 7.3b) ve 600°C'de (Şekil 7.3c) boncuk benzeri kristalleşme olduğu, 600°C'te bu yapıların daha belirginleştiği, büyüdüğü ve düzenli olduğu anlaşılmıştır. 800°C'te (Şekil 7.3d) ise deformasyona uğramış, donmuş eriyik görüntüsüne sahip, düzensizleşmiş bir yapı oluşmuştur (Gülümser ve diğ., 2018). Her iki analiz sonucuna bakıldığında en iyi kristal yapıya 600°C'de ulaşıldığı görülmüş ve sonraki deneylerde kullanılmak üzere bu sıcaklık seçilmiştir.

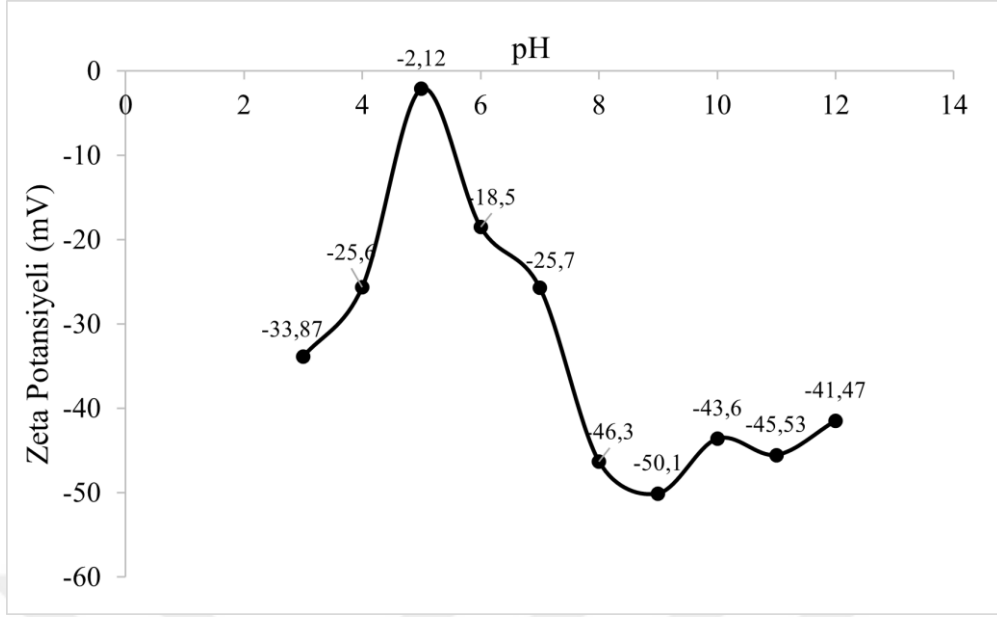
Şekil 7.4'te 600°C'te hazırlanan numune ile yapılmış termal analiz sonuçları paylaşılmıştır.



Şekil 7.4. Termal analiz grafiği (TGA/DSC)

Elde edilen bulgulara göre ısıyla malzeme kütlelerinde değişim olmadığı, dolayısıyla inorganik yapıya ve herhangi bir organik safsızlık içermediği anlaşılmıştır.

Bi_2WO_6 katalizörünün elektroforetik yöntemle paslanmaz çelik üzerine kaplanmasında çalışmaya en uygun pH değerinin anlaşılması için zeta potansiyeli analizi gerçekleştirilmiştir. Belirlenen pH değeri toz halindeki kolloidal fotokatalizörlerin aseton-katalizör karışımı içinde en iyi şekilde askıda kaldığı pH olmuştur. Şekil 7.5'te Bi_2WO_6 numunesine ait zeta potansiyeli grafiği paylaşılmıştır.



Şekil 7.5. Zeta potansiyeli grafiği

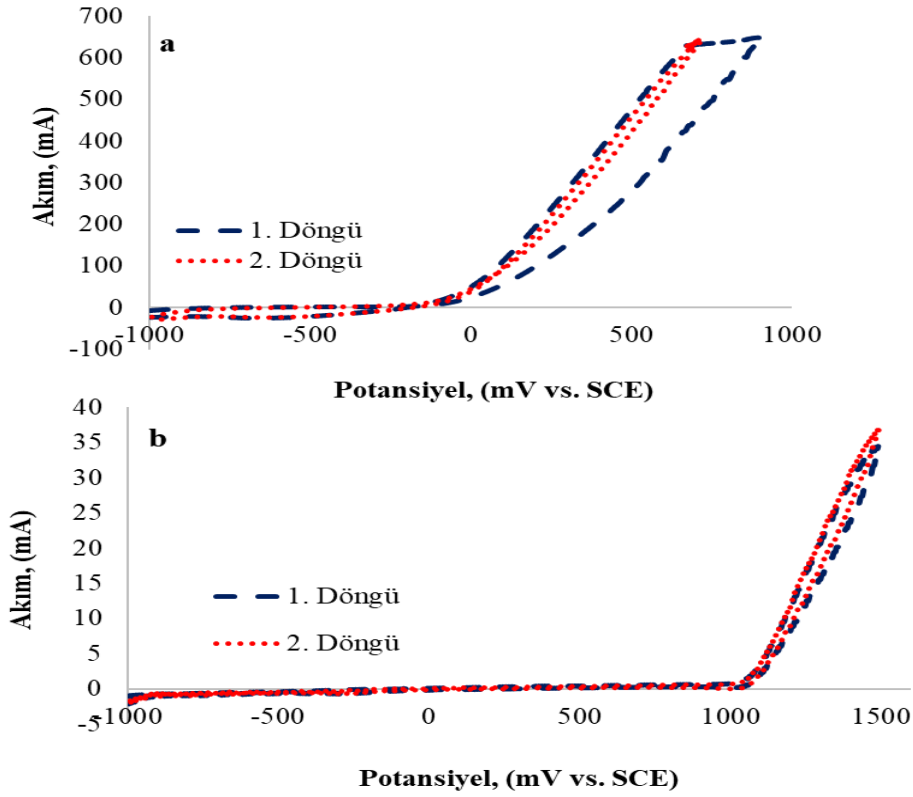
Zeta potansiyeli analizinde, malzemenin saf su içinde en yüksek potansiyele ulaştığı değer pH 9 olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla, kaplama çalışmalarında Bi_2WO_6 tozlarının karışım içinde askıda kalması istendiğinden, pH 9 değeri elektroforetik biriktirme uygulaması için seçilmiştir.

7.3. Hazırlanan Elektrotların Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılmak üzere, elektroforez ile yüzeyinde Bi_2WO_6 katalizörü biriktirilen paslanmaz çelik anotun oksidasyon potansiyeli döngüsel voltametri ile karakterize edilmiştir. Katot olarak kullanılan, PANi ve grafit ile modifiye edilen karbon keçenin direnci ise multimetre cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Döngüsel voltametri çalışması bilgisayar kontrollü üç elektrot sistemine dayanan potansiyostat (Gamry Instrument Potansiyostat/Galvanostat/Referans 600) ile gerçekleştirilmiştir. 200 mL boya çözeltisi (25 mg/L boya konsantrasyonu, 0,5 M NaCl) içinde çalışma elektrotu olarak Bi_2WO_6 ile kaplı paslanmaz çelik elektrot (etkin yüzey alanı 1 cm^2), karşı elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır. Doymuş kalomel elektrot, ohmik potansiyel düşmelerini yok etmek ya da minimuma indirmek için Lugin kapiler tüp içine yerleştirilerek kullanılmıştır (Kayadibi ve diğ., 2016). Döngüsel voltametri azo boya için -1000 mV ve +1000 mV aralığında iken, oksazin boya için ise -1000 mV ve +1500 mV aralığında çalışılmıştır. Bu

aralıklarda tarama hızı ise 5 mV/s seçilmiştir. Her iki boya için ayrı ayrı iki döngü gerçekleştirilmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 7.6'da verilmiştir.



Şekil 7.6. Bi_2WO_6 kaplı çelik için döngüsel voltametri ölçümleri (a) azo boya çözeltisi (b) oksazin boya çözeltisi

Şekil 7.6a'da azo boya içeren çözeltide elektrodun etkinliği görülmektedir. Buna göre, gerçekleştirilen 1. döngüde 650 mV civarı pik görülmüş, bu pik 900 mV'a kadar hafif artan bir plato izlemiştir. Bu pik, elektrot yüzeyinde biriktirilmiş Bi_2WO_6 'nın azo boyanın oksidasyonunda etkili olmasıyla açıklanmıştır. 2. döngüde ise boyar maddenin elektrot yüzeyine adsorplanması nedeniyle akım yoğunluğunu azalttığı düşünülmüştür. Şekil 7.6b'de oksazin boyaya ait grafik verilmiştir ve azo boyaya göre daha yüksek potansiyelde (yaklaşık 1450 mV) pik gözlenmiştir. Bu boyaya ait her iki döngü de aynı olup, bir değişim olmamıştır. Bu durum, elektrot yüzeyindeki kaplamanın boya oksidasyonunda az etkili olduğu görülmüştür.

Hazırlanan elektrotun döngüsel voltametri analizlerinde oksidasyon potansiyelleri azo ve oksazin boyalar için farklı pikler vermiştir. Buna göre, elektrotun azo boya çözeltisinde piki 0,7-0,9 V aralığında, oksazin boya içinse 1,5 V civarında gözlenmiştir. Bu değerler

göz önüne alındığında elektrotun aktif özellikli olduğu; dolayısıyla, aktif klor türleri oluşturmasının aktif oksijen türleri oluşturmasına göre öncelikli olduğu düşünülmüştür (Sandoval ve diğ., 2019).

Katot olarak kullanılacak karbon keçenin PANi ve grafit ile modifikasyonu sonrası direncin 200 ohm seviyelerinden 20 ohm seviyelerine düştüğü görülmüştür. Böylelikle elektrotun iletkenliğinde artış (~%90) gözlenmiş ve proseslerde kullanıma uygun hale gelmiştir.

7.4. Elektrooksidasyon Prosesi ile Boya Giderimi

Bu tez kapsamında, hedef kirletici olarak belirlenen azo ve oksazin grubundan iki boyanın arıtımında elektrooksidasyon prosesi ile çalışılmıştır. Bu süreçte anot olarak sisteme üzerine elektroforetik biriktirme ile Bi_2WO_6 katalizörü film tabakası şeklinde kaplanan paslanmaz çelik, katot olarak grafit ve PANi ile modifiye edilmiş karbon keçe kullanılmıştır. MKT deneysel yaklaşımı uygulanarak, bu prosesin seçilen boya için giderimindeki verimi araştırılmıştır. pH, akım, elektrolit konsantrasyonu ve süre sistemi etkileyen bağımsız değişkenler olarak belirlenerek, bu faktörlerin yanıt olarak seçilen boya ve TOK giderimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca MKT ile oluşturulan matematiksel modellerle optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

7.4.1. Reaktif Azo Boya ile İlgili Çalışmalar

Reaktif azo boyanın elektrooksidasyon prosesi ile giderimi MKT yüzey yanıt yöntemi ile planlanmıştır. Azo boyanın arıtımı hem renk giderimi hem de TOK giderimi üzerinden incelenmiştir. Elde edilen sonuçların istatistiksel değerlendirmeye uygunluğu ANOVA tablosu, normal % olasılık dağılımı ve artık grafikleri ile incelenmiştir. Belirlenen bağımsız proses değişkenlerinin bu bağımlı değişkenler üzerine etkileri araştırılmış ve belirlenen durumlarda optimizasyon çözümleri önerilmiştir.

7.4.1.1. Renk Giderimi için MKT ile Deneysel Tasarım

Reaktif azo boyanın elektrooksidasyon ile gideriminde elde edilen verilerin istatistiksel uygunluğunun değerlendirilmesi, seçilen proses parametrelerinin renk giderimi üzerindeki etkilerinin araştırılması ve sonuçların uygunluğu doğrultusunda optimizasyon

çalışması yapılabilmesi amacıyla yüzey yanıt yöntemi tasarımlarından biri olan MKT kullanılmıştır. Buna göre, bloklama uygulanmadan iki tekrarlı 31 deney gerçekleştirilmiş, toplamda 62 deney yapılmıştır. Tasarımda, tekrarlı deneyler için 14 adet merkezi ve 16 adet aksiyal nokta kullanılmıştır. İncelenen parametreler için düşük ve yüksek seviyeler; pH, akım, elektrolit konsantrasyonu ve süre için sırasıyla 5-7-9, 80-100-120 mA, 0,125-0,150-0,175 M ve 12-18-24 dk'dır. Ayrıca en düşük ve en yüksek aksiyal nokta değerleri ($\alpha=\pm 2$); pH, akım, elektrolit konsantrasyonu ve süre için sırasıyla 3-11, 60-140 mA, 0,1-0,2 M ve 6-30 dk olmuştur. Çalışma esnasında, reaktör içinde homojen kütle transferinin sağlanabilmesi için manyetik karıştırıcı ile 300 rpm hızında karıştırma yapılmıştır. Başlangıç boya hacmi olarak 25 mg/L, çalışma hacmi olarak 200 mL seçilmiştir. MKT kullanılarak oluşturulan deney desenine göre yapılan elektrooksidasyon deneylerinin sonuçları Tablo 7.4'te verilmiştir.

Tablo 7.4. Elektrooksidasyonla renk giderimine ait deney sonuçları (azo boya)

Deney Sırası	pH	Akım (mA)	[NaCl] (M)	Süre (dk)	Renk Giderimi (%)
1	5	80	0,125	12	95
2	9	80	0,125	12	99
3	5	120	0,125	12	98
4	9	120	0,125	12	100
5	5	80	0,175	12	92
6	9	80	0,175	12	97
7	5	120	0,175	12	96
8	9	120	0,175	12	99
9	5	80	0,125	24	99
10	9	80	0,125	24	100
11	5	120	0,125	24	99
12	9	120	0,125	24	97
13	5	80	0,175	24	99
14	9	80	0,175	24	100
15	5	120	0,175	24	100
16	9	120	0,175	24	100
17	3	100	0,15	18	95
18	11	100	0,15	18	99
19	7	60	0,15	18	98
20	7	140	0,15	18	99
21	7	100	0,1	18	100
22	7	100	0,2	18	99
23	7	100	0,15	6	94
24	7	100	0,15	30	99
25	7	100	0,15	18	99

Tablo 7.4. (Devam) Elektrokoksiasyonla renk giderimine ait deney sonuçları (azo boya)

D deney Sırası	pH	Akım (mA)	[NaCl] (M)	Süre (dk)	Renk Giderimi (%)
26	7	100	0,15	18	100
27	7	100	0,15	18	99
28	7	100	0,15	18	100
29	7	100	0,15	18	100
30	7	100	0,15	18	100
31	7	100	0,15	18	100

Elektrokoksiasyon prosesi ile azo renk giderimi sonuçları istatiks el olarak değerlendirilmiş ve verilerin bu yöndeki uygunluğu araştırılmıştır. Buna göre renk giderimi için hazırlanan ANOVA tablosu Tablo 7.5'te verilmiştir.

Tablo 7.5. Elektrokoksiasyonla renk giderimi için ANOVA tablosu (azo boya)

Kaynak	K.T.	S.D.	O.K.	F-değeri	p-değeri	İstatiks el Anlamlılık
Model	242,50	13	18,65	86,32	< 0,0001	anlamlı
A-pH	43,13	1	43,13	199,59	< 0,0001	
B-Akım	6,38	1	6,38	29,53	< 0,0001	
C-[NaCl]	6,38	1	6,38	29,53	< 0,0001	
D-Süre	57,42	1	57,42	265,73	< 0,0001	
AB	7,51	1	7,51	34,74	< 0,0001	
AC	1,32	1	1,32	6,11	0,0170	
AD	25,38	1	25,38	117,46	< 0,0001	
BC	5,70	1	5,70	26,36	< 0,0001	
BD	14,45	1	14,45	66,85	< 0,0001	
CD	18,76	1	18,76	86,80	< 0,0001	
A ²	31,82	1	31,82	147,26	< 0,0001	
B ²	2,56	1	2,56	11,85	0,0012	
D ²	29,20	1	29,20	135,11	< 0,0001	
Artık	10,37	48	0,2161			
Uyumsuzluk	2,41	11	0,2189	1,02	0,4511	anlamsız
Saf Hata	7,96	37	0,2153			
Toplam	252,87	61				

Hesaplama da program tarafından Tip III-kısmi kareler toplamı kullanılmıştır. Modelin F-değeri olan 86,32 istatiks el olarak anlamlıdır. Bu büyüklükte bir F-değerinin gürültüye bağlı oluşmasının sadece %0,01 ihtimali bulunmaktadır. P-değerinin 0,05'ten küçük olması model terimlerinin anlamlı olduğu göstermektedir. Bu durumda pH, akım, [NaCl], süre, faktörlerin ikili etkileşimleri, karesel pH, karesel akım ve karesel süre terimleri

istatistiksel olarak anlamlıdır. 0,1'den büyük olan değerler, ilgili model terimlerinin anlamsız olduğunu göstermektedir. Burada karesel [NaCl] terimi modelden çıkarılarak model indirgenmiştir. Uyumsuzluk için F-değeri incelendiğinde 1,02 olarak hesaplanan değer ile bu terimin saf hataya göre istatistiksel açıdan anlamlı olmadığı gözlenmiştir. Uyumsuzluk F-değerinin gürültü sebebiyle bu büyüklükte olabilmesi için %45,11 oranında ihtimal bulunmaktadır. Modelin uygunluğu için istatistiksel açıdan anlamsız bir uyumsuzluk terimi istenen durumdur.

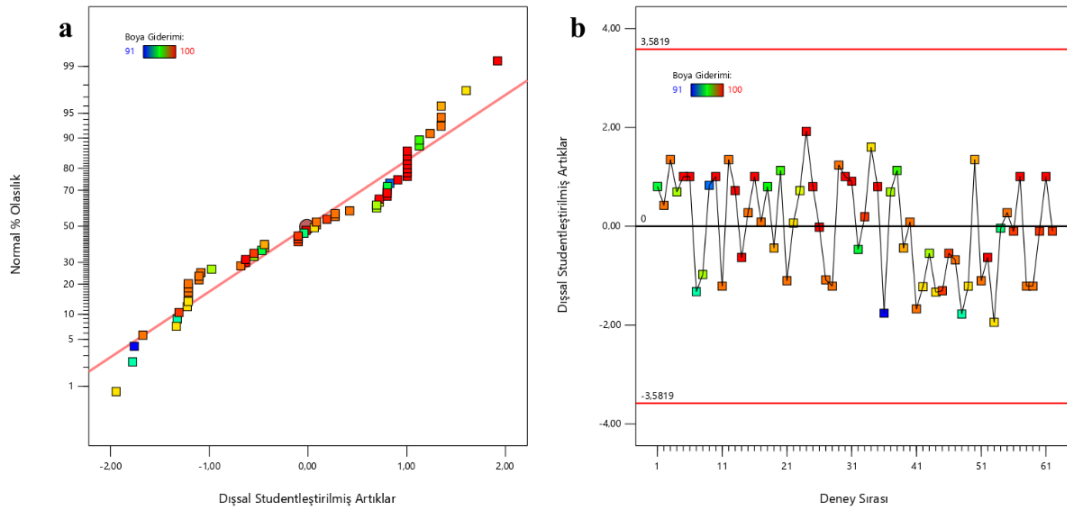
Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu Tablo 7.6'da verilmiştir. Bu tablonun altında, tüm terimlerin denklemden tutulduğu durumdaki yani indirgenmemiş modele ait istatistiksel veriler ile karesel [NaCl] teriminin modelde kullanılmadığı durum olan indirgenmiş modele ait istatistiksel veriler sunulmuştur. İndirgeme işlemi sonrası R² değerlerinde ciddi bir değişiklik olmamış sadece, Adeq Pre terimi ise 36,89'dan 38,93 değerine yükselerek iyileşmiştir. Bu terim ile sinyalin gürültüye oranı ölçülmektedir. Buna göre 4'ten büyük oranlar modelin uygunluğu açısından istenmektedir. Burada elde edilen 38,93 değeri yeterli sinyalin olduğunu belirtmektedir. Yani oluşturulan model tasarım aralığında hareket etmek açısından kullanılabilir.

Tablo 7.6. Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu (elektrooksidasyon / renk giderimi / azo boya)

Faktör	Katsayı	S.D.	Standart Hata	95% CI Düşük	95% CI Yüksek	VIF
Kesişim	99,55	1	0,1072	99,33	99,76	
A-pH	0,9479	1	0,0671	0,8130	1,08	1,0000
B-Akım	0,3646	1	0,0671	0,2297	0,4995	1,0000
C-[NaCl]	-0,3646	1	0,0671	-0,4995	-0,2297	1,0000
D-Süre	1,09	1	0,0671	0,9588	1,23	1,0000
AB	-0,4844	1	0,0822	-0,6496	-0,3191	1,0000
AC	0,2031	1	0,0822	0,0379	0,3684	1,0000
AD	-0,8906	1	0,0822	-1,06	-0,7254	1,0000
BC	0,4219	1	0,0822	0,2566	0,5871	1,0000
BD	-0,6719	1	0,0822	-0,8371	-0,5066	1,0000
CD	0,7656	1	0,0822	0,6004	0,9309	1,0000
A ²	-0,7417	1	0,0611	-0,8646	-0,6188	1,02
B ²	-0,2104	1	0,0611	-0,3333	-0,0875	1,02
D ²	-0,7104	1	0,0611	-0,8333	-0,5875	1,02
İndirgenmemiş Model İstatistikleri						
S.S.: 0,47 Ort: 98,26 %C.V.: 0,47 R ² : 0,960 adj-R ² : 0,948 pre-R ² : 0,928 Adeq Pre: 36,89						
İndirgenmiş Model İstatistikleri						
S.S.: 0,47 Ort: 98,26 %C.V.: 0,47 R ² : 0,959 adj-R ² : 0,948 pre-R ² : 0,930 Adeq Pre: 38,93						

Bir katsayı, tüm diğer faktörler sabit tutulurken, bir faktördeki birim değişim başına yanıtta beklenen değişimi ifade etmektedir. Ortogonal bir tasarımdaki kesişim tüm deneylerin ortalama yanıtıdır. Katsayılar faktör atamaları doğrultusunda bu ortalama etrafındaki ayarlamalardır. Faktörler ortogonal olduğunda VIF değeri 1' e eşit olurken, 1'den büyük olan VIF değerleri çoklu-eşdoğrusallığa işaret etmektedir. Eğer VIF değerleri çok büyük ise faktörler arasında daha ciddi bir korelasyon olduğu anlaşılmaktadır. Genellikle, 10'dan küçük olan VIF değerlerine tolerans gösterilebilmektedir. Görüldüğü gibi, buradaki tüm VIF değerleri faktörlerin ortogonal olduğunu göstermektedir.

Şekil 7.7'de elde edilen verilerin artıkların normal % olasılık değerlerine ve deney sırasına göre karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 7.7. Elektrokodasyonla renk giderimi için istatistiksel değerlendirme (a) artık/normal % olasılık (b) deney sırası/artık (azo boya)

Buna göre, Şekil 7.7a'da görüldüğü gibi, artıkların dağılımı çizgi etrafında ve normal dağılıma uymaktadır. Şekil 7.7b'de görüldüğü üzereyse, 0 hattının etrafında tüm artıklar rastgele dağılmış, bir trend izlememiştir. Dolayısıyla, bu grafik verilerin istatistiksel açıdan rastgeleliğini destekleyen bir durumdur. Ayrıca, artıklar, dış limitlerin ($-3,5819 < \text{artık} < 3,5819$) dışına çıkmadığı için modelin uygunluğunun desteklendiği, modelde herhangi bir transformasyona ihtiyaç duyulmadığı ya da herhangi bir deneyin iptal edilmesine gerek olmadığı söylenebilmektedir.

İndirgenmiş model istatistikleri incelendiğinde pred-R² değerinin adj-R² değeri ile mantıklı bir uyumda olduğu, farkın 0,2'den az olduğu görülmüştür. Modelin indirgenmesi R² değerlerinde ciddi bir fark yaratmasa da Adeq Pre teriminin değerini yaklaşık 2 br yükseltmiştir. Model tarafından önerilmiş olan kodlanmış ve gerçek faktörler için formüller sırasıyla Denklem (7.1) ve (7.2)'de verilmiştir.

Renk Giderimi (%)

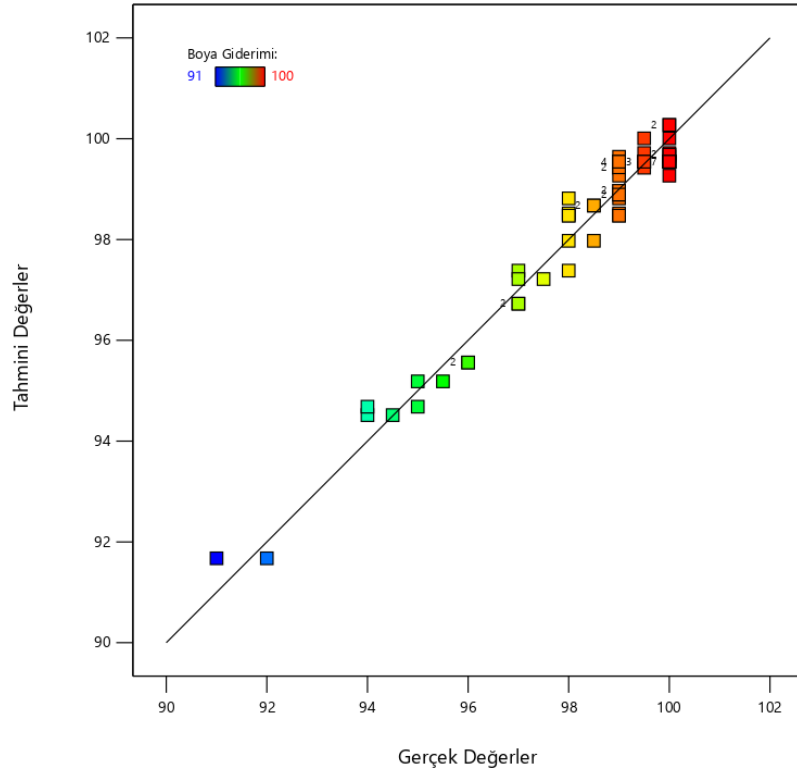
$$\begin{aligned}
 &= +99,55 + 0,95 \times A + 0,37 \times B - 0,37 \times C + 1,09 \times D \\
 &- 0,74 \times A^2 - 0,21 \times B^2 - 0,71 \times D^2 - 0,49 \times A \times B \\
 &+ 0,20 \times A \times C - 0,89 \times A \times D + 0,42 \times B \times C \\
 &- 0,67 \times B \times D + 0,77 \times C \times D
 \end{aligned} \tag{7.1}$$

Renk Giderimi (%)

$$\begin{aligned}
 &= +75,367 + 5,007 \times pH + 0,182 \times Akım \\
 &- 219,271 \times [NaCl] + 1,207 \times Süre - 0,185 \times pH^2 \\
 &- 0,001 \times Akım^2 - 0,020Süre^2 - 0,012 \times pH \times Akım \\
 &+ 4,063 \times pH \times [NaCl] - 0,074 \times pH \times Süre \\
 &+ 0,844 \times Akım \times [NaCl] - 0,006 \times Akım \times Süre \\
 &+ 5,104 \times [NaCl] \times Süre
 \end{aligned} \tag{7.2}$$

Bu denklemlerden kodlanmış faktörler için olandaki katsayılar her bir faktörün bağıl etkisinin hesaplanmasında kullanılırken gerçek faktörler için sunulan denklem, verilen faktör seviyeleri için yanıtla ilgili tahmin yapılabilmesine olanak sağlamaktadır. Faktörlerin bağıl etkilerinin hesaplanmasında kodlanmış terim katsayılarının kullanılmasının sebebi, gerçek faktör denkleminde ilgili terimin birimlerine göre katsayılar ölçeklenmesi ve kesişimin tasarım alanının merkezinde bulunmamasıdır. Dolayısıyla faktör etkileri araştırılırken kodlanmış katsayılar, tahmin yapılırken gerçek katsayılar kullanılmıştır. Kodlanmış denkleme göre, üç faktörün (pH, akım, süre) renk giderimi üzerinde sinerjistik bir etkisi olduğu görülmüşken, elektrolit konsantrasyonu olan [NaCl]'nin yanıt üzerinde negatif etkisi olduğu gözlenmiştir. Ayrıca katsayı büyüklüklerinden en etkili faktörlerin sırasıyla süre ve pH olduğu anlaşılmaktadır. Diğer iki parametrenin etkileri daha düşüktür.

Şekil 7.8'de deneyler sonucu elde edilmiş giderim verimlerinin, program tarafından önerilen modelle tahmin edilen değerlerle karşılaştırılması verilmiştir. R² değerlerinden de anlaşılacağı gibi tutarlılık oldukça yüksektir.

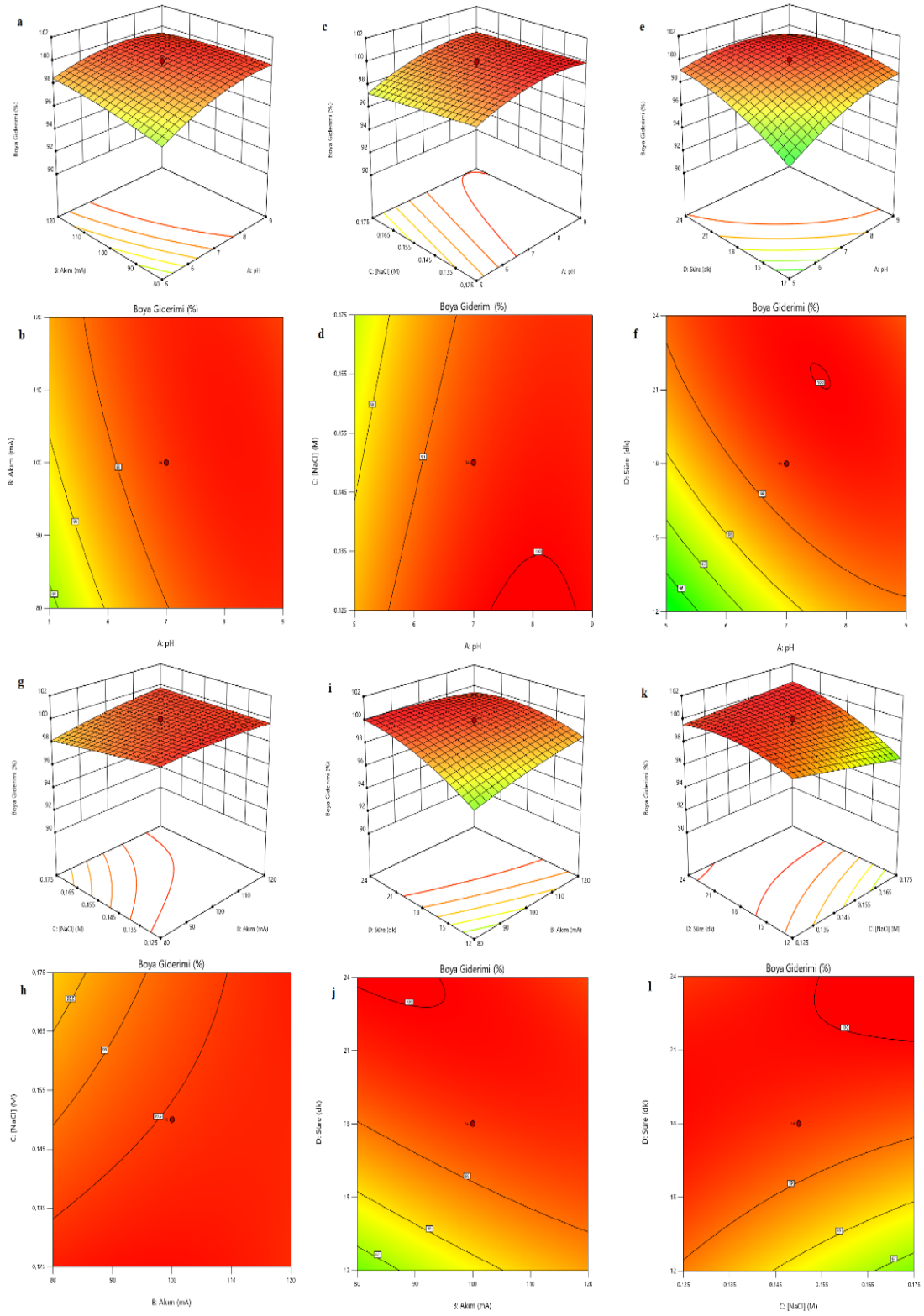


Şekil 7.8. Elektrooksidasyonla renk giderimi için gerçek değerlere karşı hesaplanan değerler (azo boya)

Renk giderim verimleri %92-100 aralığında dağılım göstermiştir. Veriler, 45-derece çizgisinin etrafında rastgele dağıldığından tahminlerin yüksek doğrulukta olduğu düşünülmüştür.

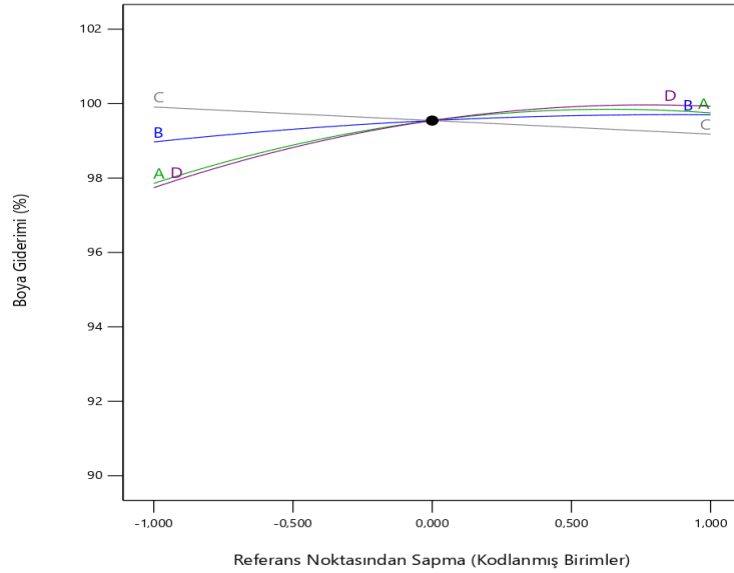
Tablo 7.4'te gösterildiği gibi elektrooksidasyon prosesiyle en iyi azo renk giderimi %100 olarak elde edilmiştir (deney no:4, 21,26 ve 30). Tüm deneylerde %90'nın üzerinde, oldukça yüksek giderim verimlerine ulaşılmıştır.

Şekil 7.9'da pH, akım, elektrolit konsantrasyonu ve sürenin renk giderimi üzerindeki ikili etkileşimlerini gösteren 3D yüzey ve 2D kontür grafikleri verilmiştir. Görüldüğü gibi, elektrooksidasyon prosesiyle azo renk gideriminde, dekolorizasyon için faktörler arası etkileşimlerin yanıt üzerinde etkilerinin belirgin olmadığı anlaşılmıştır. Yanıt üzerindeki en belirgin etkiye sahip etkileşimin pH-süre arasında olduğu Şekil 7.9e'de gösterilmiştir. Şekil 7.9f'de, sürenin 20 dk'nın üzerinde olduğu durumlar için pH'ın hemen hemen tüm seviyeleri için %100 dekolorizasyon verimi elde edilebileceği verilmiştir.



Şekil 7.9. İkili etkileşim grafikleri (elektrooksidasyon / renk giderimi / azo boya) (a) pH-akım 3D yüzey, (b) pH-akım 2D kontur, (c) pH-[NaCl] 3D yüzey, (d) pH-[NaCl] 2D kontur, (e) pH- süre 3D yüzey, (f) pH-süre 2D kontur (g) akım-[NaCl] 3D yüzey, (h) akım-[NaCl] 2D kontur, (i) akım-süre 3D yüzey, (j) akım-süre 2D kontur, (k) [NaCl]-süre 3D yüzey, (l) [NaCl]-süre 2D kontur

Şekil 7.10’da üç faktörün renk giderimi üzerindeki etkilerinin karşılaştırıldığı pertürbasyon grafiği verilmiştir.



Şekil 7.10. Elektrooksidasyonla renk giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği (azo boya)

Pertürbasyon grafiğinden de kolaylıkla görülebileceği gibi tasarımdaki merkezi noktalardan sapmada en yüksek renk giderimi değişimine sebep olan iki parametrenin pH ve süre olduğu ortaya konulmuştur. Her iki parametre benzer trend izlemiştir. Diğer iki parametrenin etki büyüklüğü hemen hemen aynıyken, [NaCl]’nin etkisi negatif yöndedir.

7.4.1.2. TOK Giderimi için MKT ile Deneysel Tasarım

Reaktif azo boyanın elektrooksidasyon ile gideriminde elde edilen TOK giderimi verilerin değerlendirilmesi amacıyla bir önceki bölümde MKT ile hazırlanan deney deseni uygulanmıştır. Bu deney desenine göre yapılan elektrooksidasyon deneylerinin sonuçları Tablo 7.7’de verilmiştir.

Tablo 7.7. Elektrooksidasyonla TOK giderimi deney sonuçları (azo boya)

Deney Sırası	pH	Akım (mA)	[NaCl] (M)	Süre (dk)	TOK Giderimi (%)
1	5	80	0,125	12	10
2	9	80	0,125	12	21
3	5	120	0,125	12	19
4	9	120	0,125	12	22
5	5	80	0,175	12	12

Tablo 7.7. (Devam) Elektrokoksiasyonla TOK giderimi deney sonuçları (azo boya)

D deney Sırası	pH	Akım (mA)	[NaCl] (M)	Süre (dk)	TOK Giderimi (%)
6	9	80	0,175	12	21
7	5	120	0,175	12	18
8	9	120	0,175	12	23
9	5	80	0,125	24	32
10	9	80	0,125	24	42
11	5	120	0,125	24	43
12	9	120	0,125	24	50
13	5	80	0,175	24	32
14	9	80	0,175	24	48
15	5	120	0,175	24	39
16	9	120	0,175	24	48
17	3	100	0,15	18	18
18	11	100	0,15	18	38
19	7	60	0,15	18	18
20	7	140	0,15	18	43
21	7	100	0,1	18	29
22	7	100	0,2	18	35
23	7	100	0,15	6	2
24	7	100	0,15	30	50
25	7	100	0,15	18	43
26	7	100	0,15	18	40
27	7	100	0,15	18	30
28	7	100	0,15	18	40
29	7	100	0,15	18	30
30	7	100	0,15	18	41
31	7	100	0,15	18	36

Elektrokoksiasyon prosesi ile TOK giderimi sonuçlarının istatiks el olarak değerlendirildiği ANOVA tablosu Tablo 7.8’de verilmiştir. Hesaplamada Tip III-kısmi kareler toplamı kullanılmış ve faktörler kodlanmış olarak değerlendirilmiştir.

Tablo 7.8. Elektrokoksiasyonla TOK giderimi için ANOVA tablosu (azo boya)

Kaynak	K.T.	S.D.	O.K.	F-değeri	p-değeri	İstatiks el Anlamlılık
Model	9252,98	11	841,18	68,36	< 0,0001	anlamlı
A-pH	1050,01	1	1050,01	85,33	< 0,0001	
B-Akım	740,26	1	740,26	60,15	< 0,0001	
C-[NaCl]	13,55	1	13,55	1,10	0,2991	
D-Süre	6662,30	1	6662,30	541,39	< 0,0001	
AB	64,70	1	64,70	5,26	0,0261	
AD	27,20	1	27,20	2,21	0,1434	

Tablo 7.8. (Devam) Elektrokoksiasasyonla TOK giderimi için ANOVA tablosu (azo boya)

Kaynak	K.T.	S.D.	O.K.	F-değeri	p-değeri	İstatistiksel Anlamlılık
BC	23,63	1	23,63	1,92	0,1720	
A ²	268,57	1	268,57	21,82	< 0,0001	
B ²	130,54	1	130,54	10,61	0,0020	
C ²	73,78	1	73,78	6,00	0,0179	
D ²	378,71	1	378,71	30,77	< 0,0001	
Artık	615,30	50	12,31			
Uyumsuzluk	214,37	13	16,49	1,52	0,1556	anlamsız
Saf Hata	400,93	37	10,84			
Toplam	9868,27	61				

Modele ait F-değeri 68,36 istatistiksel olarak anlamlıdır. Bu F-değerinin gürültüye bağlı oluşmasının sadece %0,01 ihtimali olduğu sonucuna varılmıştır. P-değeri 0,05'ten küçük olan model terimlerinin anlamlı olduğu kabul edilmiştir. Bu durumda pH, akım, süre, ikili etkileşimlerden pH-akım, karesel pH, karesel akım, karesel [NaCl] ve karesel süre terimleri istatistiksel olarak anlamlıdır. Burada, pH-[NaCl], akım-süre ve [NaCl]-süre etkileşimleri modelden çıkarılarak model indirgenmiştir. Kalan terimler arasından, [NaCl] ana faktörü istatistiksel olarak anlamsız olsa da model hiyerarşisini bozmamak adına modelde tutulmuştur. Ayrıca, pH-süre ve akım-[NaCl] terimleri her ne kadar anlamsız olsa da denklemden çıkarıldıklarında uyumsuzluk teriminin gürültüye bağlılığını azalttıklarından ve R² değerlerini değiştirmediklerinden modelde tutulmuştur. Uyumsuzluk için F-değeri incelendiğinde 1,52 olarak hesaplanan değer ile bu terimin saf hataya göre istatistiksel açıdan anlamlı olmadığı gözlenmiştir. Uyumsuzluk F-değerinin gürültü sebebiyle bu büyüklükte olabilmesi için %15,56 oranında ihtimal bulunmaktadır. Bu değer %10'dan büyük olduğu için kabul edilebilir bir değerdir.

Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu Tablo 7.9'da verilmiştir. Bu tablonun altında, indirgenmemiş modele ait istatistiksel veriler ile pH-akım etkileşiminin modelde kullanılmayarak indirgenen modele ait istatistiksel veriler sunulmuştur. Modelin indirgenmesiyle standart sapma ve Adeq Pre terimlerinde oldukça ufak iyileşmeler olmuştur. Bu iyileşmeler, standart sapmanın 2,83'ten 2,79'a düşmesi, Adeq Pre değerinin ise 27,68'den 29,20 değerine yükselmesiyle gerçekleşmiştir. Elde edilen 29,20 değeri 4'ten büyük olduğu için yeterli sinyalin olduğu kabul edilmiştir.

Tablo 7.9. Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu (elektrooksidasyon / TOK giderimi / azo boya)

Faktör	Katsayı	S.D.	Standart Hata	95% CI Düşük	95% CI Yüksek	VIF
Kesişim	36,93	1	0,9375	35,05	38,81	
A-pH	4,68	1	0,5063	3,66	5,69	1,0000
B-Akım	3,93	1	0,5063	2,91	4,94	1,0000
C-[NaCl]	0,5313	1	0,5063	-0,4858	1,55	1,0000
D-Süre	11,78	1	0,5063	10,76	12,80	1,0000
AB	-1,42	1	0,6201	-2,67	-0,1763	1,0000
AD	0,9219	1	0,6201	-0,3237	2,17	1,0000
BC	-0,8594	1	0,6201	-2,10	0,3862	1,0000
A ²	-2,17	1	0,4639	-3,10	-1,24	1,03
B ²	-1,51	1	0,4639	-2,44	-0,5791	1,03
C ²	-1,14	1	0,4639	-2,07	-0,2041	1,03
D ²	-2,57	1	0,4639	-3,50	-1,64	1,03

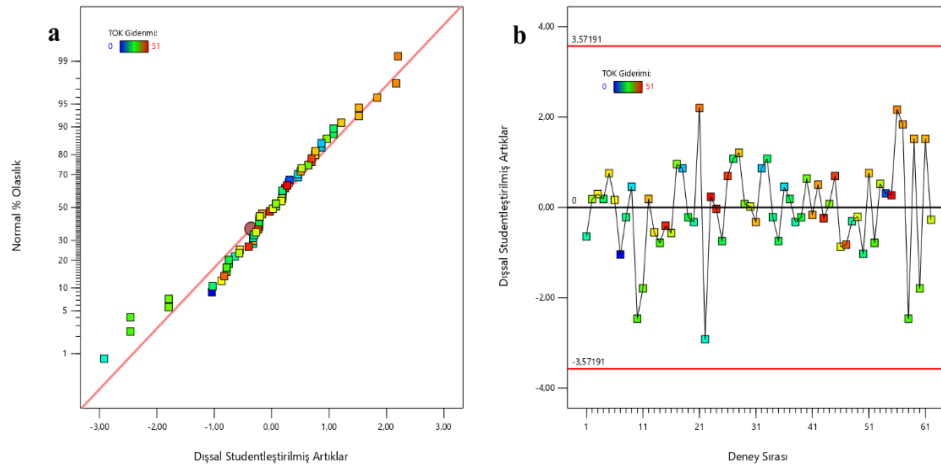
İndirgenmemiş Model İstatistikleri

S.S.: 3,58 Ort: 31,21 %C.V.: 11,47 R²: 0,939 adj-R²: 0,921 pre-R²: 0,909 Adeq Pre: 26,76

İndirgenmiş Model İstatistikleri

S.S.: 3,51 Ort: 31,21 %C.V.: 11,24 R²: 0,938 adj-R²: 0,924 pre-R²: 0,911 Adeq Pre: 30,54

Elde edilen tüm VIF değerleri faktörlerin ortogonal olduğunu, yani korelasyona uğramadıklarını göstermektedir. Şekil 7.11’de elde edilen verilerin artıklarının normal % olasılık değerlerine ve deney sırasına göre karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 7.11. Elektrooksidasyonla TOK giderimi için istatistiksel değerlendirme (a) artık/normal % olasılık (b) deney sırası/artık (azo boya)

Buna göre, Şekil 7.11a’da görüldüğü gibi, artıkların büyük kısmı çizgi etrafında lineere yakın dağılmıştır, ihmal edilebilir birkaç set hariç hepsi normal dağılıma uymaktadır. Şekil 7.11b’de görüldüğü üzereyse, 0 hattının etrafında tüm artıklar rastgele dağılmış, bir

trend izlememiştir. Dolayısıyla, verilerin istatistiksel açıdan rastgeleliği sağladığı söylenebilmiştir. Artık değerleri, dış limitlerin ($-3,57191 < \text{artık} < 3,57191$) ardına geçmediğinden modelin uygunluğu desteklenmiştir ve modelde herhangi bir transformasyona ihtiyaç duyulmamıştır. Normal olasılık grafiğinde çizgiden uzak olduğu gözlenen deneyler, burada limitler dahilinde kaldığından iptal edilmeye gerek görülmemiştir.

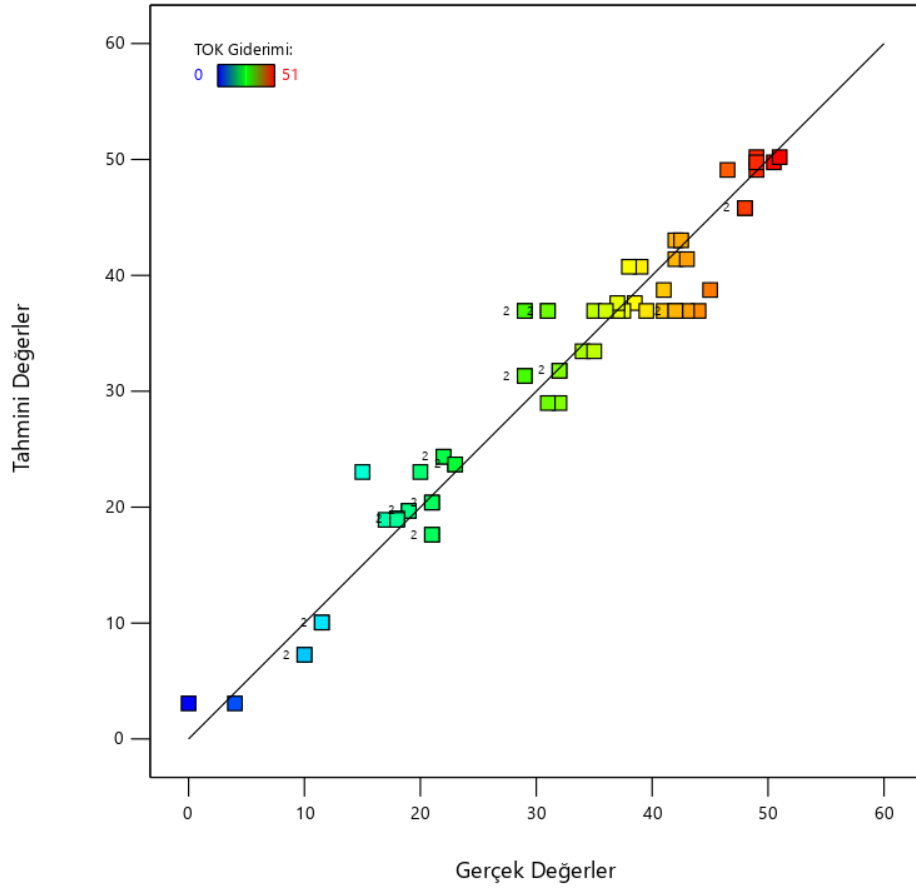
İndirgenmiş model istatistikleri incelendiğinde pred-R^2 değerinin adj-R^2 değeri ile mantıklı bir uyumda olduğu, farkın 0,2'den az olduğu görülmüştür. Modelin indirgenmesi R^2 değerlerinde ciddi bir fark yaratmasa da istatistiksel olarak anlamlı bir model kurulmuştur. Model tarafından önerilmiş olan kodlanmış ve gerçek faktörler için Denklem (7.3) ve Denklem (7.4) aşağıda sırasıyla verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{TOK Giderimi (\%)} & \quad (7.3) \\ & = +36,93 + 4,68 \times A + 3,93 \times B + 0,53 \times C + 11,78 \times D \\ & \quad - 2,17 \times A^2 - 1,51 \times B^2 - 1,14 \times C^2 - 2,57 \times D^2 \\ & \quad - 1,42 \times A \times B + 0,92 \times A \times D - 0,86 \times B \times C \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{TOK Giderimi (\%)} & \quad (7.4) \\ & = -206,956 + 12,095 \times \text{pH} + 1,458 \times \text{Akım} \\ & \quad + 738,304 \times [\text{NaCl}] + 3,999 \times \text{Süre} - 0,542 \times \text{pH}^2 \\ & \quad - 0,004 \times \text{Akım}^2 - 1817,262 \times [\text{NaCl}]^2 - 0,072 \times \text{Süre}^2 \\ & \quad - 0,036 \times \text{pH} \times \text{Akım} + 0,077 \times \text{pH} \times \text{Süre} \\ & \quad - 1,719 \times \text{Akım} \times [\text{NaCl}] \end{aligned}$$

Kodlanmış denkleme göre, dört faktörün de TOK giderimi üzerinde sinerjik bir etkisi olduğu görülmüştür. Katsayı büyüklükleri dikkate alındığında TOK giderimi üzerinde etkili faktörün süre olduğu anlaşılmaktadır. $[\text{NaCl}]$ 'nin etkisi oldukça azken, pH ve akımın benzer etkiler gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Bunun yanında, tüm karesel terimlerin, pH-akım ve akım- $[\text{NaCl}]$ etkileşimlerinin yanıt üzerinde negatif yönde etkisi bulunmaktadır. Modele göre bu terimlerdeki artışa bağlı olarak yanıt değerinde azalma olacağı belirlenmiştir. Diğer yandan ana faktörlerin ve pH-süre etkileşimi değerlerindeki artışa paralel olarak yanıt değerinde de artış gözleneceği öngörülmüştür.

Şekil 7.12'de deneysel TOK giderim verimlerinin, program tarafından önerilen modelle tahmin edilen değerlerle karşılaştırılması verilmiştir. R^2 değerlerine göre tutarlılık %94 seviyesinde olmuştur.

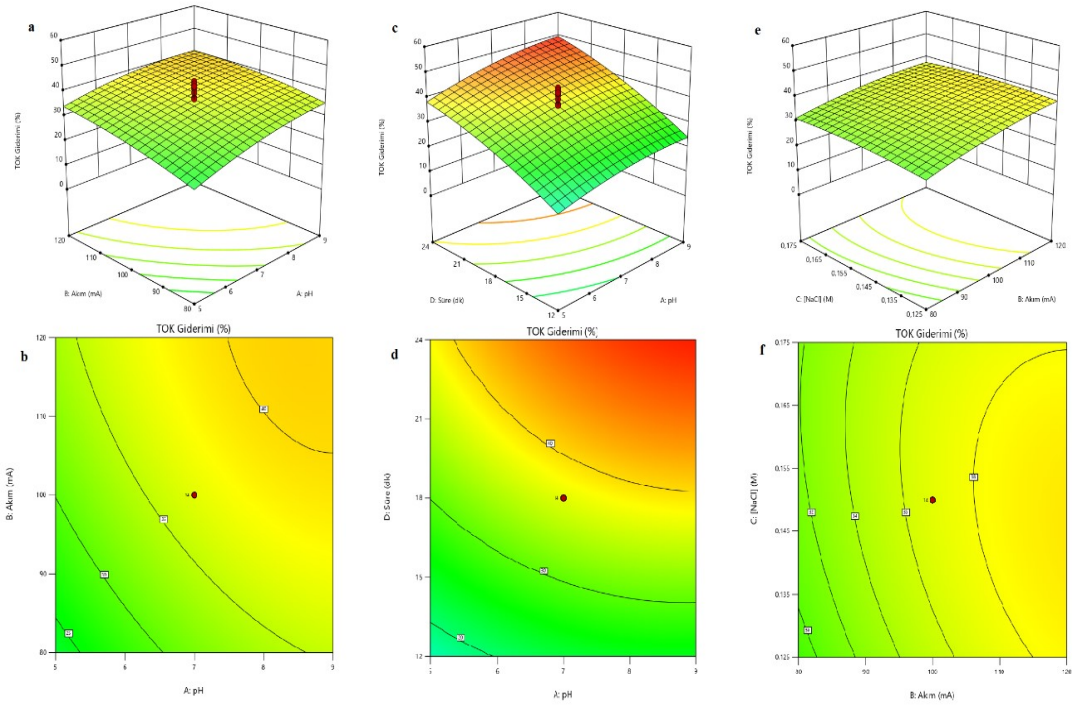


Şekil 7.12. Elektrooksidasyonla TOK giderimi için gerçek değerlere karşı hesaplanan değerler (azo boya)

TOK giderim verimleri yaklaşık olarak %0-55 aralığında dağılım göstermiştir. Veriler, 45-derece çizgisinin etrafında rastgele dağıldığından ve çoğunlukla çizgiye yakın olduğundan tahminlerin yüksek doğrulukta olduğu düşünülmüştür.

Tablo 7.7’de gösterildiği gibi azo boyanın elektrooksidasyon prosesiyle parçalanmasında, en iyi TOK giderimi %50 olarak elde edilmiştir (pH 7, akım 100 mA, [NaCl] 0,150 M, süre 30 dk). Renk giderimi ile karşılaştırıldığında TOK gideriminin daha düşük verimlere sahip olduğu gözlenmiştir.

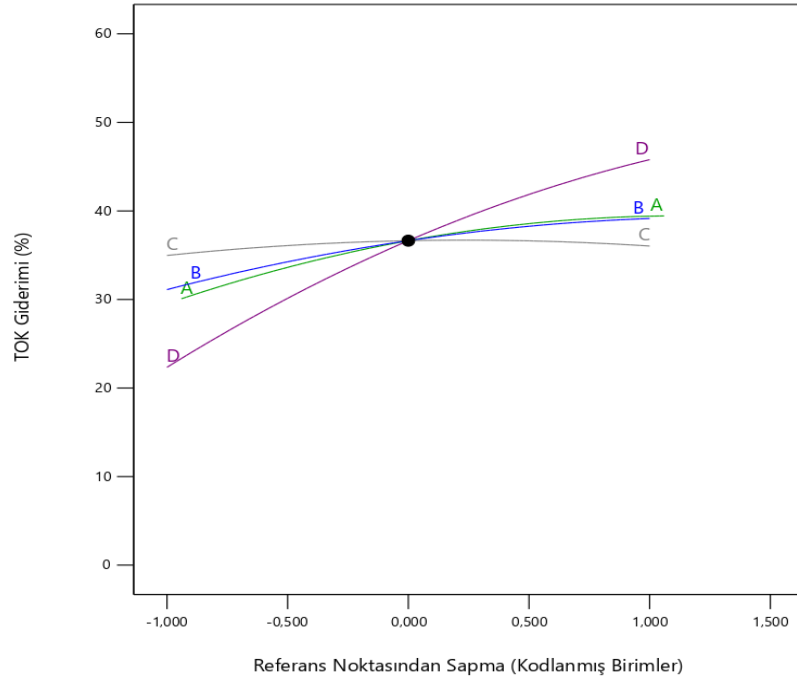
Şekil 7.13’te pH-akım, pH-süre ve akım-[NaCl] hacmi etkileşimlerinin TOK giderimi üzerindeki etkilerini gösteren 3D yüzey ve 2D kontür grafikleri verilmiştir. Diğer etkileşimler modelden çıkarıldığından ayrıca grafik oluşturulmamıştır. İkili etkileşimler incelenirken, grafikte yer almayan üçüncü faktör orta seviyede (0) tutulmuştur.



Şekil 7.13. İkili etkileşim grafikleri (elektrooksidasyon / TOK giderimi / azo boya) (a) pH-akım 3D yüzey, (b) pH-akım 2D kontur, (c) pH-süre 3D yüzey, (d) pH-süre 2D kontur (e) akım-[NaCl] 3D yüzey, (f) akım-[NaCl] 2D kontur

Şekil 7.13a'da pH-akım etkileşiminin aynı yönde ve yanıt üzerinde birbirine yakın etkiler gösterdiği anlaşılmıştır. Şekil 7.13c'de görüldüğü gibi elektrooksidasyon prosesiyle azo boyanın parçalanmasında, süredeki değişimin TOK giderimi üzerinde pH'a oranla daha fazla fark yarattığı anlaşılmıştır. Şekil 7.13e'de gösterildiği üzere, akım-[NaCl] etkileşiminin yanıt üzerinde ihmal edilebilecek etkiye sahip oldukları görülmüştür. Şekil 7.13b'de gösterilen 2D kontur grafikten, pH için 7 ve akım için 100 mA değerlerinin üzerinde kalan bölgede %35 üzerinde verim elde edilebileceği anlaşılmıştır. Şekil 7.13d'den anlaşıldığı üzere; 18 dk deney süresinden sonra yanıt üzerindeki pH etkisinin azaldığı gözlenmiştir.

Şekil 7.14'te üç faktörün TOK giderimi üzerindeki etkilerinin karşılaştırıldığı pertürbasyon grafiği verilmiştir. Pertürbasyon grafiğinden de kolaylıkla görülebileceği gibi tasarımdaki merkezi noktalardan sapmada en büyük TOK giderimi değişimine sebep olan parametrenin süre olduğu ortaya konulmuştur. [NaCl] değişimleri ordinat düzleminde ciddi bir yer değiştirmeye sebep olmazken, pH ve akım yanıtta daha fazla değişime sebep olmuştur.



Şekil 7.14. Elektrooksidasyonla TOK giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği (azo boya)

Tüm faktörlerdeki artışın yanıtı pozitif yönde arttırdığı gözlenmiştir. Faktörlerin en yüksek olduğu seviyede %50'ye yakın verim elde edilebileceği, en düşük seviyelerinde ise verimin %5 civarında olduğu model tarafından belirlenmiştir.

7.4.1.3. Renk ve TOK Giderimleri için Optimizasyon

Oluşturulan model ile üç farklı durum için farklı optimizasyon çözümleri üretilmiştir. Buna göre ilk durumda tüm faktörler aralık içinde herhangi bir değer alabilirken, boyanın %100 verimde giderilmesi, TOK gideriminin ise maksimize edilmesi seçilmiştir. İkinci durumda pH ve süre aralıkta değer alabiliyorken, akım ve [NaCl]'nin minimize edilmesi, boyanın %100 verimde giderilmesi, TOK gideriminin ise maksimize edilmesi araştırılmıştır. Son durumda ise pH aralıkta değer alabilirken, akım, [NaCl] ve sürenin minimize edilmesi, boyanın %100 verimde giderilmesi, TOK gideriminin ise maksimize edilmesi seçilmiştir.

Tüm durumlarda renk giderimi için önem seviyesi 2, TOK giderimi içinse 4 seçilmiştir. İlk durum için program 48 adet çözüm önermiştir ve bu optimizasyon çözümlerinden istenirlik düzeyi %95'in üzerinde olan 30 öneri Tablo 7.10'da verilmiştir.

Tablo 7.10. Durum 1 için optimizasyon çözümleri (elektrooksidasyon / azo boya)

Sıra	pH	Akım (mA)	[NaCl] (M)	Süre (dk)	Renk giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	İstenirlik
1	8,260	108,072	0,172	24,000	100,000	49,075	0,975
2	8,158	110,226	0,172	24,000	100,000	49,055	0,974
3	8,346	105,434	0,171	24,000	99,987	49,079	0,974
4	8,392	108,822	0,175	24,000	100,000	49,038	0,974
5	8,150	110,656	0,169	24,000	99,906	49,273	0,974
6	8,202	106,388	0,167	24,000	99,920	49,214	0,974
7	8,583	103,471	0,172	24,000	99,939	49,116	0,973
8	7,922	112,454	0,169	24,000	99,958	49,057	0,973
9	8,298	106,884	0,163	24,000	99,768	49,527	0,972
10	8,021	115,060	0,173	24,000	100,000	48,874	0,972
11	8,715	105,500	0,172	24,000	99,813	49,386	0,972
12	8,637	101,182	0,174	24,000	100,000	48,854	0,972
13	8,178	109,763	0,160	24,000	99,657	49,693	0,970
14	7,951	113,238	0,162	24,000	99,712	49,521	0,970
15	7,903	117,284	0,170	24,000	99,892	49,002	0,970
16	7,973	109,049	0,159	24,000	99,737	49,410	0,969
17	8,516	106,611	0,160	24,000	99,590	49,817	0,969
18	8,303	101,274	0,160	24,000	99,837	49,056	0,969
19	7,940	117,729	0,166	24,000	99,710	49,376	0,968
20	8,678	113,375	0,175	24,000	99,736	49,282	0,968
21	8,812	97,011	0,175	24,000	100,000	48,528	0,967
22	8,960	98,487	0,171	24,000	99,815	49,023	0,967
23	7,605	119,145	0,169	24,000	99,907	48,722	0,967
24	9,000	98,909	0,168	24,000	99,711	49,244	0,966
25	7,951	104,302	0,156	24,000	99,808	48,955	0,966
26	8,473	96,073	0,167	24,000	100,000	48,427	0,966
27	7,612	119,978	0,166	24,000	99,767	48,975	0,965
28	7,736	108,151	0,153	24,000	99,706	49,042	0,964
29	8,802	91,357	0,166	24,000	99,925	48,098	0,959
30	8,026	100,203	0,148	24,000	99,717	48,422	0,956

Tablo 7.10'a göre istenirlik değeri en yüksek olan 1. sıradaki deneyde, yani sürenin en yüksek, pH 8,26, akımın 108 mA ve [NaCl]'nin ise 0,172 M seviyelerinde, renk gideriminin %100, TOK gideriminin ise %49 olacağı öngörülmüştür.

İkinci durumda program tarafından 52 çözüm sunulmuş ve istenirlik değerleri %90'nın üzerinde olan 9 öneri Tablo 7.11'de istenirlik sıralarına göre verilmiştir. Tabloya göre, 1. sıradaki deneyde, yani pH 8,97, akım 80 mA, [NaCl] 0,125 M ve süre 24 dk olduğunda, renk gideriminin %99,7, TOK gideriminin ise %43 olacağı tahmin edilmiştir.

Tablo 7.11. Durum 2 için optimizasyon önerileri (elektrooksidasyon / azo boya)

Sıra	pH	Akım (mA)	[NaCl] (M)	Süre (dk)	Renk giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	İstenirlik
1	8,972	80,000	0,125	24,000	99,659	42,988	0,939
2	8,936	80,000	0,125	24,000	99,679	42,938	0,939
3	8,445	80,000	0,125	24,000	99,904	42,114	0,936
4	8,217	80,004	0,125	23,996	99,978	41,638	0,934
5	8,707	80,000	0,125	22,816	100,000	41,023	0,930
6	9,000	82,653	0,125	23,953	99,545	43,788	0,926
7	7,970	81,469	0,125	23,975	99,999	41,553	0,925
8	8,999	80,000	0,125	22,079	99,990	40,343	0,925
9	6,790	80,164	0,125	24,000	100,000	37,484	0,901

Son durumda program tarafından 31 adet uygun çözüm bulunmuş ve Tablo 7.12’de bu çözümlerden istenirlik değerleri %78’in üzerinde olanlar sırayla verilmiştir.

Tablo 7.12. Durum 3 için optimizasyon önerileri (elektrooksidasyon / azo boya)

Sıra	pH	Akım (mA)	[NaCl] (M)	Süre (dk)	Renk giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	İstenirlik
1	9,000	80,000	0,125	14,917	100,000	25,689	0,788
2	8,770	80,000	0,125	15,071	99,991	25,904	0,787
3	8,509	80,004	0,125	15,489	100,000	26,661	0,785
4	8,394	80,000	0,125	15,677	100,000	26,968	0,784
5	9,000	80,102	0,127	15,524	100,000	27,562	0,784
6	9,000	82,189	0,125	14,750	100,000	25,941	0,784
7	8,728	80,000	0,128	15,931	100,000	28,381	0,781
8	8,782	84,159	0,125	14,785	100,000	26,482	0,779
9	8,059	80,000	0,125	16,343	99,999	28,002	0,779
10	8,284	83,198	0,125	15,593	100,000	27,673	0,778
11	7,856	80,000	0,125	16,301	99,915	27,524	0,775
12	7,852	80,000	0,125	15,945	99,850	26,697	0,775
13	9,000	80,001	0,131	15,521	99,879	27,962	0,775

Tablo 7.12’ye göre, akımın ve [NaCl]’nin düşük, pH’ın ve sürenin ise sırasıyla 9 ve 15 dk seviyelerinde olması durumunda 0,788 istenirlik değeriyle renk gideriminin %100, TOK gideriminin ise %25,7 olacağı tahmin edilmiştir. İlk iki durumla kıyaslandığında son durumda, her üç faktörün minimize edilmesi önerilen optimizasyon çözümlerinde istenirlik değerlerini düşürmüş, aynı zamanda TOK gideriminde de neredeyse yarı yarıya azalmasına sebep olmuştur.

7.4.2. Direkt Oksazin Boya ile İlgili Çalışmalar

Direkt oksazin boyanın elektrooksidasyon prosesi ile giderimi MKT yüzey yanıt yöntemi ile planlanmış ve hem renk giderimi hem de TOK giderimi üzerinden incelenmiştir. Elde edilen sonuçların istatistiksel değerlendirmeye uygunluğu azo boyada olduğu şekilde ANOVA tablosu, normal % olasılık dağılımı ve artık grafikleri ile incelenmiştir. Bağımsız proses değişkenlerinin bağımlı değişkenler üzerine etkileri araştırılmış, elde edilen verilere doğrultusunda optimizasyon çözümleri sunulmuştur.

7.4.2.1. Renk Giderimi için MKT ile Deneysel Tasarım

Direkt oksazin boyanın elektrooksidasyon ile gideriminde sonuçların istatistiksel uygunluğunun değerlendirilmesi, seçilen proses parametrelerinin renk giderimi üzerindeki etkilerinin araştırılması ve sonuçların uygunluğu doğrultusunda optimizasyon çalışması yapılabilmesi amacıyla azo boya çalışmasında uygulanan yaklaşım ve parametre değerleri kullanılmıştır. MKT kullanılarak oluşturulan deney desenine göre yapılan elektrooksidasyon deneylerinin sonuçları Tablo 7.13'te verilmiştir.

Tablo 7.13. Elektrooksidasyonla renk giderimi deney sonuçları (oksazin boya)

Deney Sırası	pH	Akım (mA)	[NaCl] (M)	Süre (dk)	Renk Giderimi (%)
1	5	80	0,125	12	99
2	9	80	0,125	12	100
3	5	120	0,125	12	99
4	9	120	0,125	12	100
5	5	80	0,175	12	99
6	9	80	0,175	12	97
7	5	120	0,175	12	99
8	9	120	0,175	12	100
9	5	80	0,125	24	99
10	9	80	0,125	24	99
11	5	120	0,125	24	100
12	9	120	0,125	24	100
13	5	80	0,175	24	100
14	9	80	0,175	24	100
15	5	120	0,175	24	99
16	9	120	0,175	24	100
17	3	100	0,15	18	98
18	11	100	0,15	18	100
19	7	60	0,15	18	100
20	7	140	0,15	18	100

Tablo 7.13. (Devam) Elektrokoksidasyonla renk giderimi deney sonuçları (oksazin boya)

Deney Sırası	pH	Akım (mA)	[NaCl] (M)	Süre (dk)	Renk Giderimi (%)
21	7	100	0,1	18	99
22	7	100	0,2	18	100
23	7	100	0,15	6	100
24	7	100	0,15	30	100
25	7	100	0,15	18	98
26	7	100	0,15	18	100
27	7	100	0,15	18	100
28	7	100	0,15	18	99
29	7	100	0,15	18	99
30	7	100	0,15	18	98
31	7	100	0,15	18	100

Elektrokoksidasyon prosesi ile oksazin boyanın artırımında renk giderimi sonuçlarına göre hemen hemen tüm deneylerde renk tamamen giderilmiştir. Bu sebeple, elde edilen verilerin istatistiki değerlendirmesi mümkün olmamıştır. Ayrıca, parametre seviye değişimlerinin renk giderimi üzerindeki etkileri de ayırt edilememiştir. Bu sebeple deneysel tasarım uygulanamamıştır.

7.4.2.2. TOK Giderimi için MKT ile Deneysel Tasarım

Direkt oksazin boyanın elektrokoksidasyon ile gideriminde elde edilen TOK giderimi verilerin değerlendirilmesi amacıyla bir önceki bölümdeki deney deseni uygulanmıştır. Deneysel sonuçlar Tablo 7.14'te verilmiştir.

Tablo 7.14. Elektrokoksidasyonla TOK giderimi deney sonuçları (oksazin boya)

Deney Sırası	pH	Akım (mA)	[NaCl] (M)	Süre (dk)	TOK Giderimi (%)
1	5	80	0,125	12	39
2	9	80	0,125	12	40
3	5	120	0,125	12	45
4	9	120	0,125	12	47
5	5	80	0,175	12	42
6	9	80	0,175	12	42
7	5	120	0,175	12	47
8	9	120	0,175	12	46
9	5	80	0,125	24	45
10	9	80	0,125	24	46
11	5	120	0,125	24	50
12	9	120	0,125	24	55

Tablo 7.14. (Devam) Elektrokoksiasyonla TOK giderimi deney sonuçları (oksazin boya)

Deney Sırası	pH	Akım (mA)	[NaCl] (M)	Süre (dk)	TOK Giderimi (%)
13	5	80	0,175	24	48
14	9	80	0,175	24	49
15	5	120	0,175	24	52
16	9	120	0,175	24	54
17	3	100	0,15	18	40
18	11	100	0,15	18	42
19	7	60	0,15	18	44
20	7	140	0,15	18	61
21	7	100	0,1	18	50
22	7	100	0,2	18	54
23	7	100	0,15	6	30
24	7	100	0,15	30	48
25	7	100	0,15	18	53
26	7	100	0,15	18	53
27	7	100	0,15	18	53
28	7	100	0,15	18	55
29	7	100	0,15	18	55
30	7	100	0,15	18	52
31	7	100	0,15	18	54

Elektrokoksiasyon prosesi ile TOK giderimi sonuçlarının istatiksels olarak değerlendirildiği ANOVA tablosu Tablo 7.15'te verilmiştir.

Tablo 7.15. Elektrokoksiasyonla TOK giderimi için ANOVA tablosu (oksazin boya)

Kaynak	K.T.	S.D.	O.K.	F-değeri	p-değeri	İstatiksels Anlamlılık
Model	1158,24	10	115,82	66,30	<0,0001	anlamlı
A-pH	8,17	1	8,17	4,67	0,0429	
B-Akım	247,04	1	247,04	141,41	<0,0001	
C-[NaCl]	20,17	1	20,17	11,54	0,0029	
D-Süre	315,38	1	315,38	180,52	<0,0001	
AC	4,00	1	4,00	2,29	0,1459	
AD	4,00	1	4,00	2,29	0,1459	
BC	4,00	1	4,00	2,29	0,1459	
A ²	256,17	1	256,17	146,63	<0,0001	
C ²	2,41	1	2,41	1,38	0,2541	
D ²	349,48	1	349,48	200,04	<0,0001	
Artık	34,94	20	1,75			
Uyumsuzluk	28,08	14	2,01	1,76	0,2520	anlamsız
Saf Hata	6,86	6	1,14			
Toplam	1193,18	30				

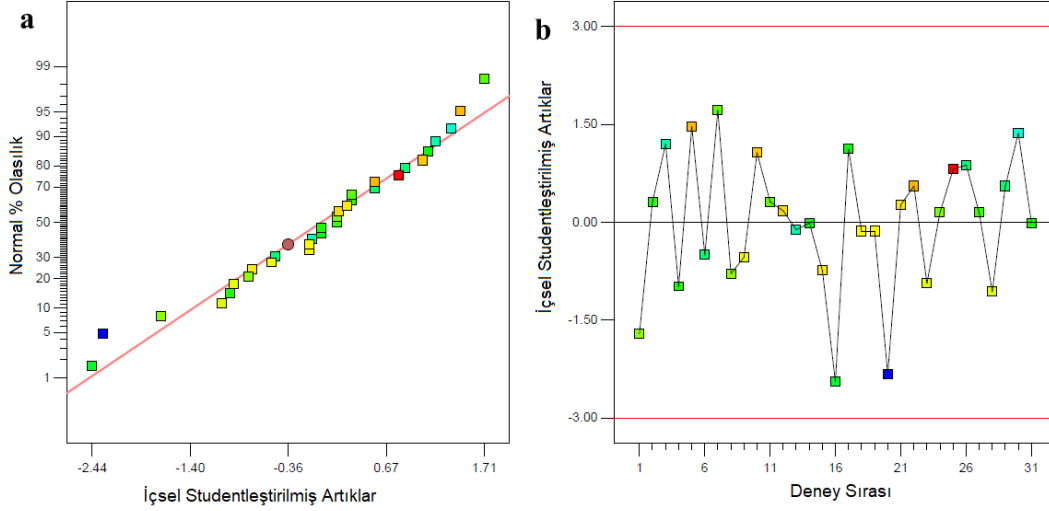
Modele ait F-değeri 66,30 istatistiksel olarak anlamlıdır. Bu değer gürültüye bağlı oluşmasının %0,01'dan düşük ihtimali bulunmaktadır. P-değeri 0,05'ten küçük olan model terimleri anlamlıdır. Bu durumda pH, akım, [NaCl], süre, karesel pH ve karesel süre terimleri istatistiksel olarak uygundur. Burada, pH-akım, akım-süre ile [NaCl]-süre ikili etkileşimleri ve karesel akım modelden çıkarılarak model indirgenmiştir. Kalan terimler istatistiksel olarak anlamsız olsa da denklemden çıkarıldıklarında uyumsuzluğun p-değerini azalttıklarından ve R² değerlerini değiştirmediklerinden modelde tutulmuştur. Uyumsuzluk için F-değeri 1,76 olduğundan, bu terim saf hataya göre istatistiksel açıdan anlamlı değildir ve gürültü sebebiyle bu büyüklükte olabilmesi için %25,20 oranında ihtimal bulunmaktadır. Bu değer %10'dan büyük olduğu için kabul edilebilir bir değerdir.

Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu Tablo 7.16'da verilmiştir. Bu tablonun altında, indirgenmemiş ve indirgenen modellere ait istatistiksel veriler sunulmuştur. Modelin indirgenmesiyle standart sapma ve Adeq Pre terimlerinde iyileşmeler olmuştur. Bu iyileşmeler, standart sapmanın 1,42'den 1,32'ye inmesi, Adeq Pre değerinin ise 27,21'den 35,02 değerine yükselmesi şeklinde olmuştur. Elde edilen 35,02 değeri 4'ten büyük olduğunda tasarım alanında çalışabilmek için yeterli sinyalin olduğu kabul edilmiştir.

Tablo 7.16. Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu (elektrooksidasyon / TOK giderimi / oksazin boya)

Faktör	Katsayı	S.D.	Standart Hata	95% CI Düşük	95% CI Yüksek	VIF
Kesişim	53,17	1	0,43	52,27	54,07	
A-pH	0,58	1	0,27	0,021	1,15	1,00
B-Akım	3,21	1	0,27	2,65	3,77	1,00
C-[NaCl]	0,92	1	0,27	0,35	1,48	1,00
D-Süre	3,63	1	0,27	3,06	4,19	1,00
AC	-0,50	1	0,33	-1,19	0,19	1,00
AD	0,50	1	0,33	-0,19	1,19	1,00
BC	-0,50	1	0,33	-1,19	0,19	1,00
A ²	-2,98	1	0,25	-3,49	-2,46	1,02
C ²	-0,29	1	0,25	-0,80	0,22	1,02
D ²	-3,48	1	0,25	-3,99	-2,96	1,02
İndirgenmemiş Model İstatistikleri						
S.S.: 1,42 Ort: 47,95 %C.V.: 2,97 R ² : 0,973 adj-R ² : 0,949 pre-R ² : 0,869 Adeq Pre: 27,21						
İndirgenmiş Model İstatistikleri						
S.S.: 1,32 Ort: 47,95 %C.V.: 2,76 R ² : 0,971 adj-R ² : 0,956 pre-R ² : 0,919 Adeq Pre: 35,02						

Elde edilen tüm VIF değerleri faktörlerin ortogonal olduklarını, dolayısıyla korelasyona uğramadıklarını göstermektedir. Şekil 7.15'te elde edilen verilerin artıkların normal % olasılık değerlerine ve deney sırasına göre karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 7.15. Elektrooksidasyonla TOK giderimi için istatistiksel değerlendirme (a) artık/normal % olasılık (b) deney sırası/artık (oksazin boya)

Buna göre, Şekil 7.15a'da görüldüğü gibi, artıkların büyük kısmı çizgi etrafında lineere yakın dağılmıştır, bu sebeple normal dağılıma uymaktadır. Şekil 7.15b'de görüldüğü üzereyse, 0 hattının etrafında tüm artıklar rastgele dağılıp, bir trend izlemediğinden, verilerin istatistiksel açıdan rastgeleliği sağladığı söylenebilmiştir. Artık değerleri, dış limitlerin ($-3,00 < \text{artık} < 3,00$) ardına geçmediğinden modelin uygunluğu desteklenmiştir. Normal olasılık grafiğinde çizgiden uzak olduğu gözlenen deneyler, burada limitler dahilinde kaldığından iptal edilmeye gerek görülmemiştir.

İndirgenmiş model istatistikleri incelendiğinde pred-R^2 değerinin adj-R^2 değeri arasındaki ilişkinin uyumlu olduğu, farkın 0,05'ten az olduğu görülmüştür. Modelin indirgenmesi R^2 değerlerinde ciddi bir fark yaratmasa da istatistiksel olarak anlamlı bir model kurulmuştur. Model tarafından önerilmiş olan kodlanmış ve gerçek faktörler için formüller Denklem (7.5) ve (7.6)'da sırasıyla verilmiştir.

TOK Giderimi (%)

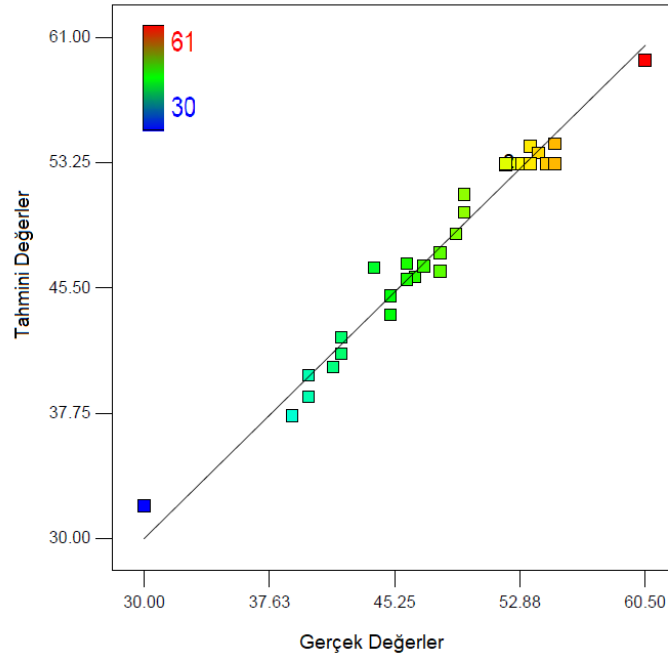
$$\begin{aligned}
 &= +53,17 + 0,58 \times A + 3,21 \times B + 0,92 \times C + 3,63 \times D \\
 &- 2,98 \times A^2 - 0,29 \times C^2 - 3,48 \times D^2 - 0,50 \times A \times C \\
 &+ 0,50 \times A \times D - 0,50 \times B \times C
 \end{aligned} \quad (7.5)$$

TOK Giderimi (%)

$$\begin{aligned} &= -79,668 + 11,458 \times pH + 0,310 \times Akım \\ &+ 345,177 \times [NaCl] + 3,789 \times Süre - 0,744 \times pH^2 \\ &- 461,702 \times [NaCl]^2 - 0,097 \times Süre^2 \\ &- 10,000 \times pH \times [NaCl] + 0,042 \times pH \times Süre \\ &- 1,000 \times Akım \times [NaCl] \end{aligned} \quad (7.6)$$

Denklem (7.5)'e göre, dört faktörün de TOK giderimi üzerinde sinerjik bir etkisi olduğu görülmüş ve TOK giderimi üzerinde en etkili faktörün süre olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca akımın etkisi de benzerdir. Bunun yanında, [NaCl] ve pH'nın etkileri diğer iki faktöründen düşükken, birbirine yakındır. Tüm karesel terimlerin, pH-[NaCl] ve akım-[NaCl] etkileşimlerinin yanıt üzerinde negatif yönde etkisi bulunmaktadır ve bu terimlerdeki artışa bağlı olarak yanıt değerinde azalma olacağı belirlenmiştir. Diğer yandan ana faktörlerin ve pH-süre etkileşimi değerlerindeki artışa paralel olarak yanıt değerinde de artış gözleneceği öngörülmüştür.

Şekil 7.16'da deneysel TOK giderim verimlerinin, program tarafından önerilen modelle tahmin edilen değerlerle karşılaştırılması verilmiş, R^2 değerlerine göre tutarlılık %97 seviyesinde olmuştur.



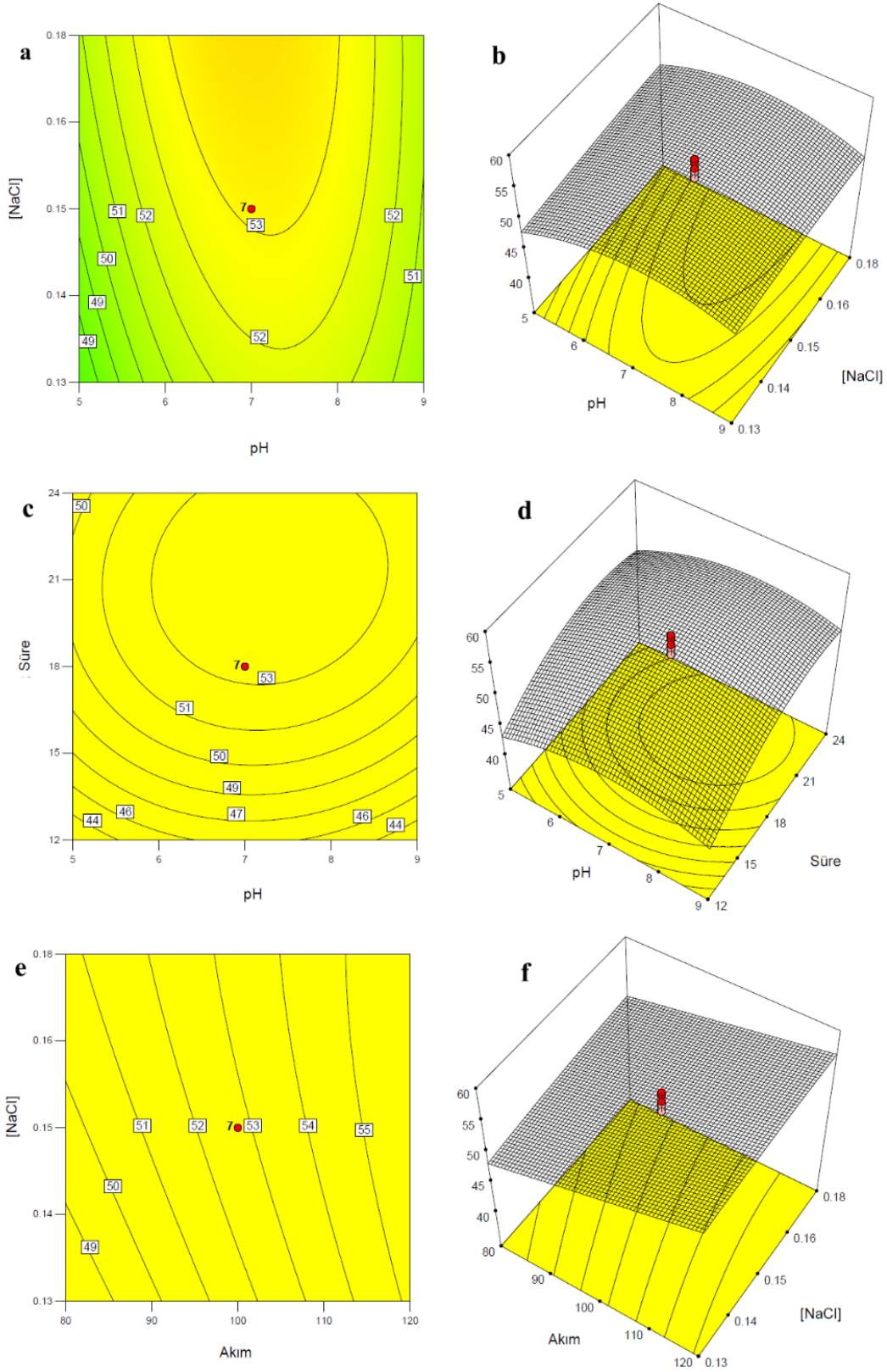
Şekil 7.16. Elektrooksidasyonla TOK giderimi için gerçek değerlere karşı hesaplanan değerler (oksazin boya)

TOK giderim verimleri yaklaşık olarak %30-60 aralığında dağılım göstermiştir. Veriler, 45-derece çizgisinin etrafında rastgele dağıldığından ve çoğunlukla çizgiye yakın olduğundan tahminlerin yüksek doğrulukta olduğu düşünülmüştür.

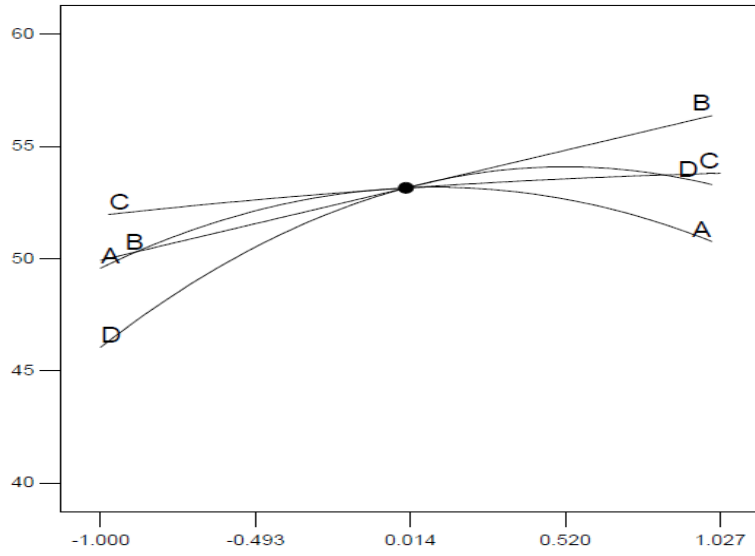
Tablo 7.14'te gösterildiği gibi oksazin boyanın elektrooksidasyon prosesiyle parçalanmasında, en iyi TOK giderimi %61 olarak elde edilmiştir (pH 7, akım 140 mA, [NaCl] 0,150 M, süre 18 dk). Renk giderimleri ile karşılaştırıldığında TOK giderimlerinin daha düşük verimlere sahip olduğu, fakat azo boyanın TOK giderimlerine kıyasla daha iyi olduğu gözlenmiştir. Şekil 7.17'de pH-süre, pH-[NaCl] ve akım-[NaCl] etkileşimlerinin TOK giderimi üzerindeki etkilerini gösteren 3D yüzey ve 2D kontur grafikleri verilmiştir. Diğer etkileşimler modelden çıkarıldığından bunlar için ayrıca grafik oluşturulmamış ve grafikte yer almayan diğer faktörler orta seviyede (0) tutulmuştur.

Şekil 7.17a ve b'de pH-[NaCl] etkileşiminin 2D kontur ve 3D yüzey grafikleri verilmiştir. Buna göre pH-[NaCl] etkileşiminin yanıt üzerinde birbirine yakın etkiler gösterdiği anlaşılmıştır. pH 5,5-9 aralığı için, [NaCl]'nin 0,145 M değerinden yüksek olduğu durumlarda, %50-53 arası verim elde edilebileceği anlaşılmıştır. Şekil 7.17c ve d'de görüldüğü gibi süredeki değişimin TOK giderimi üzerinde pH'a oranla daha fazla fark yarattığı anlaşılmıştır. pH'ın 6-8 ve sürenin 18-24 dk aralığında olduğu durumlarda %53-54 arası verim sağlanabileceği öngörülmüştür. Şekil 7.17e ve f'de gösterildiği üzere, akımın [NaCl] değişimlerinden daha etkili olduğu gözlenmiştir. Akım arttıkça [NaCl] değerlerinden bağımsız olarak TOK giderimi de artmıştır.

Şekil 7.18'de dört faktörün TOK giderimi üzerindeki etkilerinin karşılaştırıldığı pertürbasyon grafiği verilmiştir. Pertürbasyon grafiğinden de kolaylıkla görülebileceği gibi tasarımdaki merkezi noktalardan sapmada en büyük TOK giderimi değişimine sebep olan parametrenin süre olduğu ortaya konulmuştur. [NaCl] değişimleri ordinat düzleminde ciddi bir yer değiştirmeye sebep olmazken, pH ve akım yanıtta daha fazla değişime sebep olmuştur.



Şekil 7.17. İkili etkileşim grafikleri (elektrooksidasyon / TOK giderimi / oksazin boya) (a) pH-[NaCl] 2D kontur, (b) pH-[NaCl] 3D yüzey, (c) pH-süre 2D kontur, (d) pH-süre 3D yüzey (e) akım-[NaCl] 2D kontur, (f) akım-[NaCl] 3D yüzey



Referans Noktasından Sapma (Kodlanmış Birimler)

Şekil 7.18. Elektrooksidasyonla TOK giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği (oksazin boya)

Tüm faktörlerdeki artışın yanıtı pozitif yönde arttırdığı gözlenmiştir. Faktörlerin en yüksek olduğu seviyede %55'e yakın verim elde edilebileceği, en düşük seviyelerinde ise verimin %45 civarında olduğu model tarafından belirlenmiştir.

7.4.2.3. TOK Giderimi için Optimizasyon

Oluşturulan model ile optimizasyon çözümleri üretilmiştir. Buna göre pH aralıkta değer alabilirken, akım, [NaCl] ve sürenin minimize edilmesi, TOK gideriminin ise maksimize edilmesi seçilmiştir. TOK giderimi önem seviyesi 4 seçilmiştir. Bu durum için program 22 adet çözüm önermiştir ve bu optimizasyon çözüm önerileri Tablo 7.17'de verilmiştir.

Tablo 7.17. Durum 1 için optimizasyon çözümleri (elektrooksidasyon / oksazin boya)

Sıra	pH	Akım (mA)	[NaCl] (M)	Süre (dk)	TOK Giderimi (%)	İstenirlik
1	7,26	80	0,13	15	45	0,762
2	7,29	80	0,13	15	45	0,762
3	7,30	80	0,13	15	45	0,762
4	7,32	80	0,13	15	45	0,762
5	7,34	80	0,13	15	46	0,762
6	7,14	80	0,13	15	45	0,762
7	7,09	80	0,13	15	46	0,762
8	7,04	80	0,13	14,5	45	0,761

Tablo 7.17. (Devam) Durum 1 için optimizasyon çözümleri (elektrooksidasyon / oksazin boya)

Sıra	pH	Akım (mA)	[NaCl] (M)	Süre (dk)	TOK Giderimi (%)	İstenirlik
9	7,24	80	0,13	14	45	0,761
10	7,19	80	0,13	15	46	0,761
11	7,51	80	0,13	15	46	0,761
12	7,16	80	0,13	14	45	0,761
13	7,21	80	0,13	15	45	0,760
14	7,50	80	0,13	15,5	46	0,760
15	7,71	80	0,13	16	46	0,758
16	7,85	80	0,13	15	46	0,757
17	6,58	80	0,13	14	44	0,756
18	8,08	86	0,13	15	46	0,742
19	8,56	80	0,13	13,5	42	0,734
20	8,64	80	0,13	17	46	0,730
21	8,75	80	0,13	17	46	0,724
22	5,49	80	0,13	16	45	0,718

Tablo 7.17'ye göre istenirlik değeri en yüksek olan 5. ve 7. sıradaki deneylerde, belirlenen şartlarda TOK gideriminin %46 olacağı öngörülmüştür.

7.5. Elektro-Fenton Prosesi ile Boya Giderimi

Bu tez kapsamında, elektro-Fenton'un (EF) bir çeşit uygulaması olan peroksi-koagülasyon prosesi ile çalışılmıştır. Daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi, bu proseste anot olarak sisteme Fe^{2+} kaynağı olan paslanmaz çelik, katot olarak grafit ve PANi ile modifiye edilmiş karbon keçe kullanılmıştır. BBT deneysel yaklaşımı uygulanarak, bu prosesin reaktif azo ve direkt oksazin boyaların giderimindeki verimi araştırılmıştır. pH, akım ve H_2O_2 miktarı sistemi etkileyen bağımsız değişkenler olarak belirlenerek, bu faktörlerin yanıt olarak seçilen boya ve TOK giderimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca BBT ile oluşturulan matematiksel modellerle optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

7.5.1. Reaktif Azo Boya ile İlgili Çalışmalar

Bu bölümde, reaktif azo boyanın EF prosesi ile giderimi BBT yüzey yanıt yöntemi ile planlanmıştır. Azo boyanın arıtımı hem renk giderimi hem de TOK giderimi üzerinden incelenmiştir. Elde edilen sonuçların istatistiksel değerlendirmeye uygunluğu ANOVA

tablosu, normal % olasılık dağılımı ve artık grafikleri ile incelenmiştir. Belirlenen bağımsız proses değişkenlerinin bu bağımlı değişkenler üzerine etkileri araştırılmış ve uygun olan durumlarda optimizasyon çözümleri önerilmiştir.

7.5.1.1. Renk Giderimi için BBT ile Deneysel Tasarım

Reaktif azo boyanın elektro-Fenton ile gideriminde elde edilen verilerin istatistiksel uygunluğunun değerlendirilmesi, seçilen proses parametrelerinin renk giderimi üzerindeki etkilerinin araştırılması ve sonuçların uygunluğu doğrultusunda optimizasyon çalışması yapılabilmesi amacıyla yüzey yanıt yöntemi tasarımlarından biri olan BBT kullanılmıştır. Bu tasarım genellikle ilgilenilen tasarım bölgesi ile çalışılabilecek bölgenin birbirine çok benzediği durumlarda tercih edilmektedir ve her faktörün üç seviyesi bulunmaktadır. Tasarım köşeleri için tahmin yeteneği daha zayıftır. Fakat, iyi tasarım özelliklerine sahip, az eşdoğrusallık bulunan, döndürülebilir veya döndürülebilire yakın özellikte, bazı blokları ortogonal, tasarım alanının dışındaki noktalardan ya da kayıp veriden etkilenmeyen bir tasarımdır. Buna göre, bloklama uygulanmadan iki tekrarlı 15 deney gerçekleştirilmiş, toplamda 30 deney yapılmıştır. Tasarımda, tekrarlı deneyler için 6 adet merkezi nokta kullanılmıştır. İncelenen parametre seviyeleri pH, akım ve H₂O₂ hacmi için sırasıyla 2-3-4, 60-90-120 mA ve 0-2-4 mL'dir. Çalışma esnasında, reaktör içinde homojen kütle transferinin sağlanabilmesi için manyetik karıştırıcı ile 200 rpm hızında karıştırma yapılmıştır. Başlangıç boya hacmi olarak 25 mg/L, çalışma hacmi olarak 200 mL seçilmiştir. Sisteme deney öncesi difüzörle hava verilerek suyun oksijeni arttırılmaya çalışılmıştır. Her deneyde iletkenliğin sağlanabilmesi için 0,175 M konsantrasyonunda NaCl kullanılmıştır. Deneyler 20 dk sürmüştür. BBT kullanılarak oluşturulan deney desenine göre yapılan elektro-Fenton deneylerinin sonuçları Tablo 7.18'de verilmiştir.

Tablo 7.18. Elektro-Fenton prosesiyle renk giderimi deney sonuçları (azo boya)

Deney Sırası	pH	Akım (mA)	H ₂ O ₂ hacmi (mL)	Renk Giderimi (%)
1	2	60	2	49
2	4	60	2	96
3	2	120	2	58,5
4	4	120	2	98,5
5	2	90	0	51
6	4	90	0	99
7	2	90	4	59

Tablo 7.18. (Devam) Elektro-Fenton prosesiyle renk giderimi deney sonuçları (azo boya)

Deney Sırası	pH	Akım (mA)	H ₂ O ₂ hacmi (mL)	Renk Giderimi (%)
8	4	90	4	96
9	3	60	0	88
10	3	120	0	95,5
11	3	60	4	92,5
12	3	120	4	95
13	3	90	2	91,5
14	3	90	2	96,5
15	3	90	2	94

Elektro-Fenton prosesi ile azo renk giderimi sonuçları istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve verilerin bu yöndeki uygunluğu araştırılmıştır. Buna göre renk giderimi için hazırlanan ANOVA tablosu Tablo 7.19’da verilmiştir.

Tablo 7.19. Elektro-Fenton prosesiyle renk giderimi için ANOVA tablosu (azo boya)

Kaynak	K.T.	S.D.	O.K.	F-değeri	p-değeri	İstatistiksel Anlamlılık
Model	9905,75	8	1238,16	428,28	< 0.0001	anlamlı
A-pH	7396,00	1	7396,00	2558,26	< 0.0001	
B-Akım	121,00	1	121,00	41,85	< 0.0001	
C-H ₂ O ₂ hacmi	20,25	1	20,25	7,00	0,0151	
AB	24,50	1	24,50	8,47	0,0084	
AC	60,50	1	60,50	20,93	0,0002	
BC	12,50	1	12,50	4,32	0,0500	
A ²	2270,00	1	2270,00	785,19	< 0.0001	
B ²	7,15	1	7,15	2,47	0,1309	
Artık	60,71	21	2,89			
Uyumsuzluk	2,71	4	0,6779	0,1987	0,9356	anlamsız
Saf Hata	58,00	17	3,41			
Toplam	9966,00	29				

Hesaplama program tarafından Tip III-kısmi kareler toplamı kullanılmıştır. Modelin F-değeri olan 428,28 istatistiksel olarak anlamlıdır. Bu büyüklükte bir F-değerinin gürültüye bağlı oluşmasının sadece %0,01 ihtimali bulunmaktadır. P-değerinin 0,05’ten küçük olması model terimlerinin anlamlı olduğu göstermektedir. Bu durumda pH, akım, H₂O₂ hacmi, faktörlerin ikili etkileşimleri ve karesel pH terimi istatistiksel olarak anlamlıdır. 0,1’den büyük olan değerler, ilgili model terimlerinin anlamsız olduğunu göstermektedir. Burada karesel H₂O₂ hacmi terimi modelden çıkarılarak model

indirgenmiştir. Karesel akım terimi ise denklemden çıkarıldığında akım-H₂O₂ hacmi etkileşimini daha anlamsız hale getirdiğinden modelde tutulmuştur. Uyumsuzluk için F-değeri incelendiğinde 0,20 olarak hesaplanan değer ile bu terimin saf hataya göre istatistiksel açıdan anlamlı olmadığı gözlenmiştir. Uyumsuzluk F-değerinin gürültü sebebiyle bu büyüklükte olabilmesi için %93,56 oranında ihtimal bulunmaktadır. Modelin uygunluğu için istatistiksel açıdan anlamsız bir uyumsuzluk terimi istenen durumdur.

Tablo 7.20. Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu (elektro-Fenton / renk giderimi / azo boya)

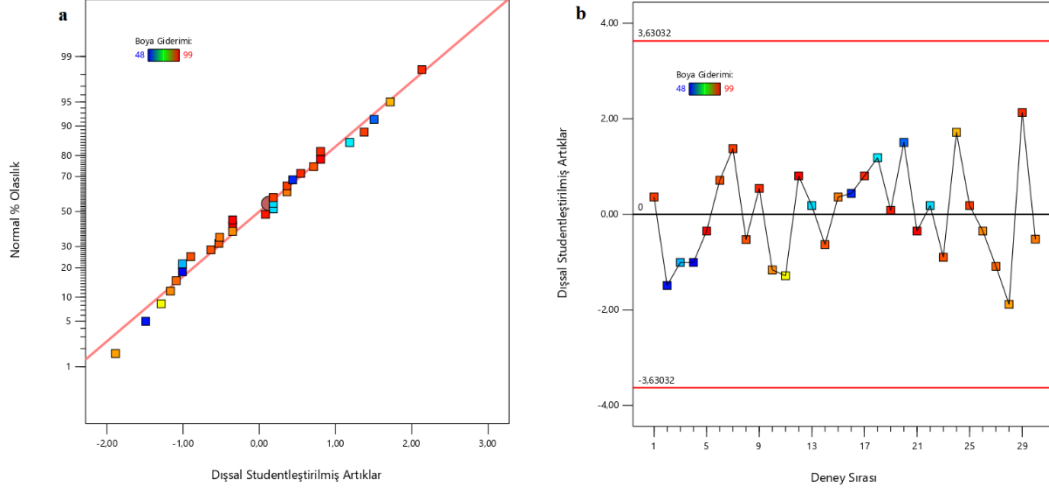
Faktör	Katsayı	S.D.	Standart Hata	95% Düşük	CI 95% Yüksek	CI	VIF
Kesişim	93,85	1	0,5776	92,65	95,05		
A-pH	21,50	1	0,4251	20,62	22,38		1,00
B-Akım	2,75	1	0,4251	1,87	3,63		1,00
C-H ₂ O ₂ hacmi	1,13	1	0,4251	0,2410	2,01		1,00
AB	-1,75	1	0,6011	-3,00	-0,4998		1,00
AC	-2,75	1	0,6011	-4,00	-1,50		1,00
BC	-1,25	1	0,6011	-2,50	0,0002		1,00
A ²	-17,48	1	0,6238	-18,78	-16,18		1,01
B ²	-0,9808	1	0,6238	-2,28	0,3166		1,01

İndirgenmemiş Model İstatistikleri
S.S.: 1,74 Ort: 84,00 %C.V.: 2,07 R²: 0,994 adj-R²: 0,991 pre-R²: 0,988 Adeq Pre: 49,77

İndirgenmiş Model İstatistikleri
S.S.: 1,70 Ort: 84,00 %C.V.: 2,02 R²: 0,994 adj-R²: 0,992 pre-R²: 0,989 Adeq Pre: 53,80

Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu Tablo 7.20’de verilmiştir. Bu tablonun altında, tüm terimlerin denklemden tutulduğu durumdaki yani indirgenmemiş modele ait istatistiksel veriler ile karesel H₂O₂ hacmi teriminin modelde kullanılmadığı durum olan indirgenmiş modele ait istatistiksel veriler sunulmuştur. Modelin standart sapması oldukça ufak bir iyileşme ile 1,74’ten 1,70’e inerken, Adeq Pre terimi ise 49,77’den 53,80 değerine yükselerek iyileşmiştir. Bu terim ile sinyalin gürültüye oranı ölçülmektedir. Buna göre 4’ten büyük oranlar modelin uygunluğu açısından istenmektedir. Burada elde edilen 53,80 değeri yeterli sinyalin olduğunu belirtmektedir. Yani oluşturulan model tasarım aralığında hareket etmek açısından kullanılabilir. Tüm VIF değerleri 1’e eşit olduğundan faktörlerin ortogonal olduğunu göstermektedir.

Şekil 7.19’da elde edilen verilerin artıklarının normal % olasılık değerlerine ve deney sırasına göre karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 7.19. Elektro-Fenton prosesiyle renk giderimi için istatistiksel değerlendirme (a) artık/normal % olasılık (b) deney sırası/artık (azo boya)

Buna göre, Şekil 7.19a’da görüldüğü gibi, artıkların dağılımı çizgi etrafında lineere yakındır ve normal dağılıma uymaktadır. Şekil 7.19b’de görüldüğü üzereyse, 0 hattının etrafında tüm artıklar rastgele dağılmış, bir trend izlememiştir. Dolayısıyla, bu grafik verilerin istatistiksel açıdan rastgeleliğini destekleyen bir durumdur. Ayrıca, artıklar, dış limitlerin ($-3,63032 < \text{artık} < 3,63032$) dışına çıkmadığı için modelin uygunluğunun desteklendiği, modelde herhangi bir transformasyona ihtiyaç duyulmadığı ya da herhangi bir deneyin iptal edilmesine gerek olmadığı söylenebilmektedir.

İndirgenmiş model istatistikleri incelendiğinde pred-R^2 değerinin adj-R^2 değeri ile mantıklı bir uyumda olduğu, farkın 0,2’den az olduğu görülmüştür. Modelin indirgenmesi R^2 değerlerinde ciddi bir fark yaratmasa da Adeq Pre teriminin değerini yükseltmiştir.

Model tarafından önerilmiş olan kodlanmış ve gerçek faktörler için Denklem (7.7) ve (7.8) aşağıda sırasıyla verilmiştir.

Renk Giderimi (%)

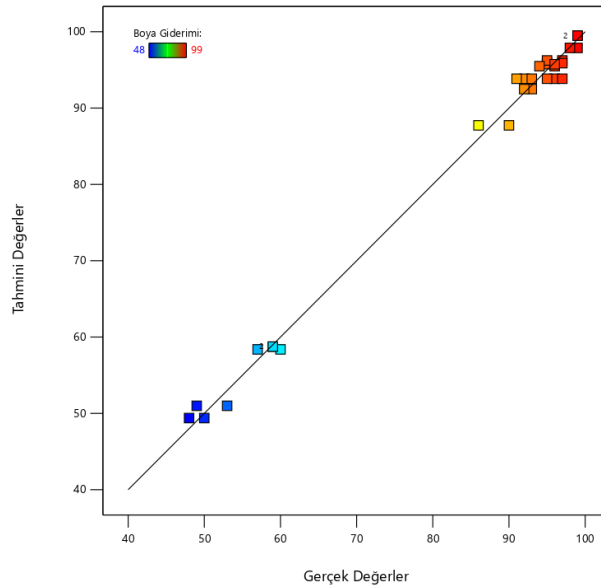
$$= +93,85 + 21,50 \times A + 2,75 \times B + 1,13 \times C - 17,48 \times A^2 - 0,98 \times B^2 - 1,75 \times A \times B - 2,75 \times A \times C - 1,25 \times B \times C \quad (7.7)$$

Renk Giderimi (%)

$$\begin{aligned} &= -173,933 + 134,385 \times pH + 0,505 \times Akım \\ &+ 6,563 \times H_2O_2 \text{ hacmi} - 17,481 \times pH^2 - 0,001 \times Akım^2 \quad (7.8) \\ &- 0,058 \times pH \times Akım - 1,375 \times pH \times H_2O_2 \text{ hacmi} \\ &- 0,021 \times Akım \times H_2O_2 \text{ hacmi} \end{aligned}$$

Denklem (7.7)'deki katsayılar her bir faktörün bağıl etkisinin hesaplanmasında kullanılırken gerçek faktörler için sunulan Denklem (7.8), verilen faktör seviyeleri için yanıtla ilgili tahmin yapılabilmesine olanak sağlamaktadır. Faktörlerin bağıl etkilerinin hesaplanmasında kodlanmış terim katsayılarının kullanılmasının sebebi, gerçek faktör denkleminde ilgili terimin birimlerine göre katsayılar ölçeklenmesi ve kesişimin tasarım alanının merkezinde bulunmamasıdır. Dolayısıyla faktör etkileri araştırılırken kodlanmış katsayılar, tahmin yapılırken gerçek katsayılar kullanılmıştır. Kodlanmış denkleme göre, üç faktörün hepsinin renk giderimi üzerinde sinerjik bir etkisi olduğu görülmüştür. Ayrıca katsayı büyüklüklerinden en etkili faktörün pH olduğu anlaşılmaktadır. Akım, H₂O₂ hacmine göre daha büyük etkiye sahipken, pH etkisiyle karşılaştırıldıklarında ikisinin görece yakın etkilerde olduğu anlaşılmaktadır.

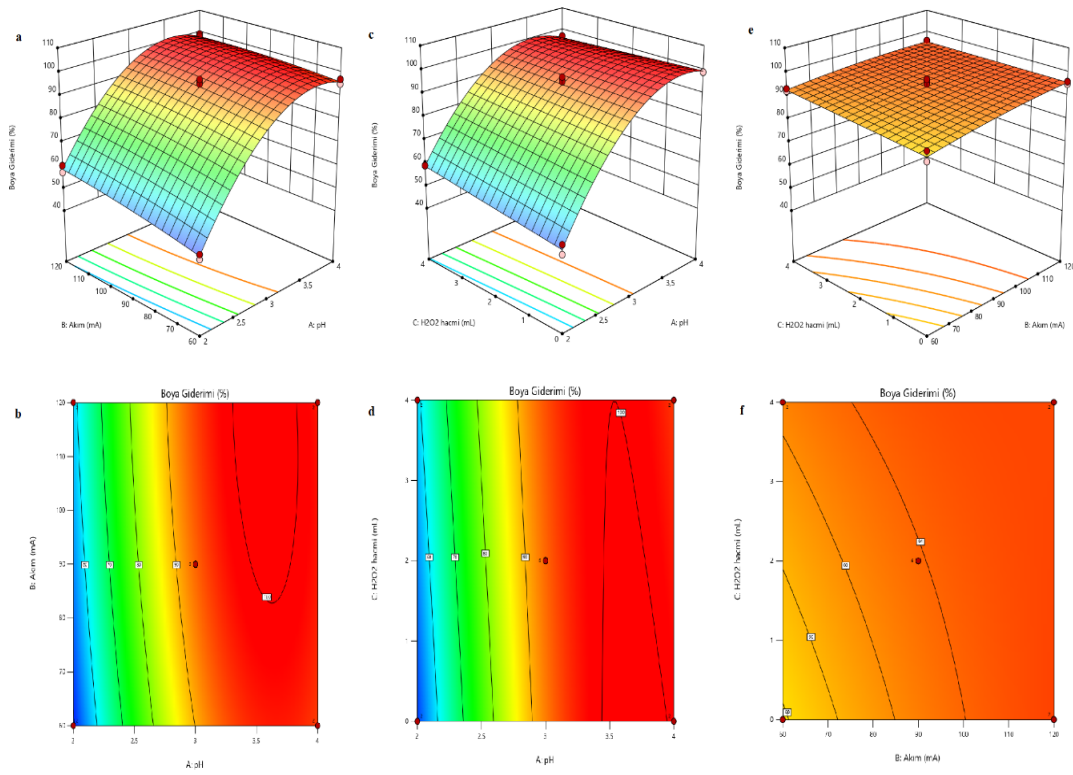
Şekil 7.20'de deneyler sonucu elde edilmiş giderim verimlerinin, program tarafından önerilen modelle tahmin edilen değerlerle karşılaştırılması verilmiştir. R² değerlerinden de anlaşılacağı gibi tutarlılık oldukça yüksektir.



Şekil 7.20. Elektro-Fenton prosesiyle renk giderimi için gerçek değerlere karşı hesaplanan değerler (azo boya)

Renk giderim verimleri %45-60 aralığında ve %85-100 aralığında dağılım göstermiştir. Veriler, 45-derece çizgisinin etrafında rastgele dağıldığından tahminlerin yüksek doğrulukta olduğu düşünülmüştür.

Tablo 7.18’de daha önce gösterildiği gibi elektro-Fenton prosesiyle en iyi azo renk giderimi %99 olarak elde edilmiştir (pH 3, akım 90 mA, H₂O₂ hacmi 0 mL). pH 2 ile çalışılanlar dışındaki tüm deneylerde oldukça yüksek giderim verimlerine ulaşılmıştır. Şekil 7.21’de pH, akım ve H₂O₂ hacminin renk giderimi üzerindeki ikili etkileşimlerini gösteren 3D yüzey ve 2D kontür grafikleri verilmiştir.

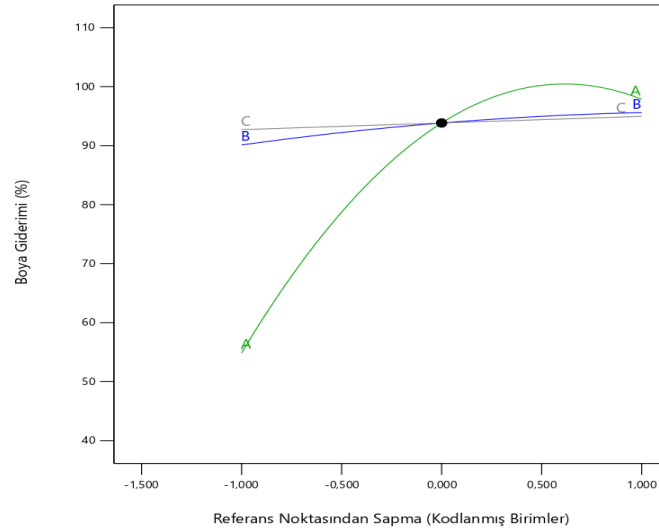


Şekil 7.21. İkili etkileşim grafikleri (elektro-Fenton / renk giderimi / azo boya) (a) pH-akım 3D yüzey, (b) pH-akım 2D kontür, (c) pH-H₂O₂ hacmi 3D yüzey, (d) pH-H₂O₂ hacmi 2D kontür, (e) akım-H₂O₂ 3D yüzey, (f) akım-H₂O₂ 2D kontür

Şekil 7.21a, c ve e’de görüldüğü gibi elektro-Fenton prosesiyle azo renk gideriminde dekolorizasyon için en etkili faktörün pH olduğu anlaşılmıştır. Diğer iki parametre hemen hemen benzer etkiye sahip olmuştur. Şekil 7.21a ve c’de pH değerindeki artışın diğer parametrelerdeki artıştan bağımsız olarak giderim verimini yükselttiği görülmüştür. Şekil 7.21b ve d’de gösterilen 2D kontür grafikten, %90 üzerinde verim elde edilebilen pH 3,5 ve civarının en verimli bölge olduğu anlaşılmıştır. Azo boya grubundan *Direct Yellow 9*

boyasının elektro-Fenton prosesi ile giderimi çalışmasında, 5 farklı pH seviyesinde yapılan deneylerde, 60 dk elektroliz süresince en yüksek renk giderimi %80 ile pH 3'te elde edilmiştir. pH 2,5 ve 4'te sırasıyla %60 ve %32 verim elde edilirken, pH 7 ve 8'de ise %15'in üzerine çıkılamamıştır (Kourdali, 2014). Şekil 7.21e'den anlaşıldığı üzere; pH, 3 değerinde sabit tutulduğunda, akım ve H₂O₂'deki değişimlerin renk giderimi üzerinde ciddi bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. 2D kontur gösterimin verildiği Şekil 7.21f'te her iki parametrenin ikili etkileşiminde renk gideriminin %90'nın üzerinde gerçekleştiği gösterilmiştir.

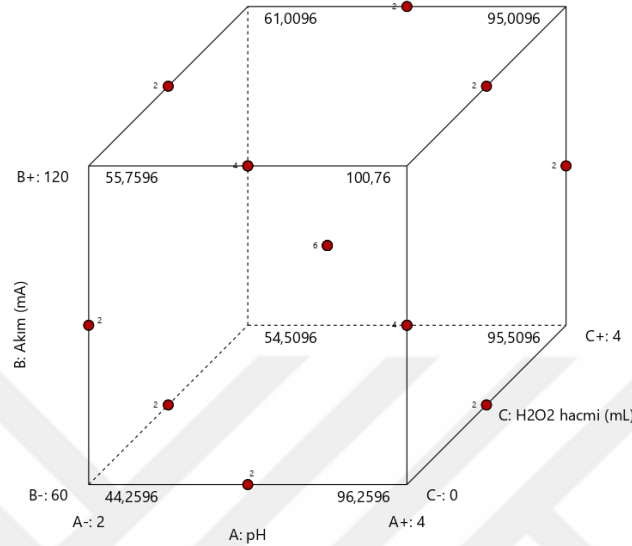
Şekil 7.22'de üç faktörün renk giderimi üzerindeki etkilerinin karşılaştırıldığı pertürbasyon grafiği verilmiştir.



Şekil 7.22. Elektro-Fenton prosesiyle renk giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği (azo boya)

Pertürbasyon grafiğinden de kolaylıkla görülebileceği gibi tasarımdaki merkezi noktalardan sapmada en büyük renk giderimi değişimine sebep olan parametrenin pH olduğu ortaya konulmuştur. Zarei, Niaei, Salari ve Khataee (2010) tarafından yapılan ve peroksi-koagülasyon (PK) ile *Basic Yellow 2* boyasının gideriminin araştırıldığı bir çalışmada, incelenen deneysel parametreler arasından büyük farkla en etkili faktörün pH olduğu görülmüştür. İlgili çalışmada bu çalışmadakine benzer şekilde pH-akım etkileşiminde akımın neredeyse hiçbir etkisi olmadığı gözlenmiştir.

Şekil 7.23'te üç faktörün birlikte etkilerinin yanıtı nasıl etkilediği küp grafiği ile gösterilmiştir. Küpün köşe noktalarında belirtilen tüm yanıt değerleri modelin tahmin ettiği değerlerdir.



Şekil 7.23. Renk giderimi üzerine faktör etkilerinin küp grafiği ile gösterimi (elektro-Fenton / azo boya)

Görüldüğü gibi en yüksek renk gideriminin (%100,76), pH ve akımın yüksek, H₂O₂ hacminin ise düşük seviyelerinde gerçekleşeceği tahmin edilmiştir. pH değerlerindeki artışın, diğer parametrelerin yanıt üzerinde yarattığı değişimlerden daha fazla değişime sebep olduğu ve bunun pozitif yönde gerçekleşeceği yine grafikten anlaşılmıştır. Buna göre; pH'ta 2 seviyesinden 4'e doğru ilerlendiğinde yanıtta olacak değişimlerin, akım ve H₂O₂ hacmi düşük seviyelerindeyken 52 br, akım 120 mA ve H₂O₂ hacmi 0 mL seviyelerindeyken 45 br, akım 60 mA ve H₂O₂ hacmi 4 mL seviyelerindeyken 41 br, akım ve H₂O₂ hacmin 4 mL seviyelerindeyken 34 br olduğu küp grafiğinden hesaplanmıştır.

7.5.1.2. TOK Giderimi için BBT ile Deneysel Tasarım

Reaktif azo boyanın elektro-Fenton ile gideriminde elde edilen TOK giderimi verilerin değerlendirilmesi amacıyla bir önceki bölümde BBT ile hazırlanan deney deseni uygulanmıştır. Bu deney desenine göre yapılan elektro-Fenton deneylerinin sonuçları Tablo 7.21'de verilmiştir.

Tablo 7.21. Elektro-Fenton prosesiyle TOK giderimi deney sonuçları (azo boya)

Deney Sırası	pH	Akım (mA)	H ₂ O ₂ hacmi (mL)	TOK Giderimi* (%)
1	2	60	2	6
2	4	60	2	36,5
3	2	120	2	14,5
4	4	120	2	47,5
5	2	90	0	3,5
6	4	90	0	24
7	2	90	4	5,5
8	4	90	4	37
9	3	60	0	19
10	3	120	0	35,5
11	3	60	4	31
12	3	120	4	41
13	3	90	2	25,5
14	3	90	2	26,5
15	3	90	2	26

Elektro-Fenton prosesi ile TOK giderimi sonuçlarının istatistiksel olarak değerlendirildiği ANOVA tablosu Tablo 7.22’de verilmiştir.

Tablo 7.22. Elektro-Fenton prosesiyle TOK giderimi için ANOVA tablosu (azo boya)

Kaynak	K.T.	S.D.	O.K.	F-değeri	p-değeri	İstatistiksel Anlamlılık
Model	5024,87	8	628,11	80,92	< 0.0001	anlamlı
A-pH	3335,06	1	3335,06	429,67	< 0.0001	
B-Akım	529,00	1	529,00	68,15	< 0.0001	
C-H ₂ O ₂ hacmi	264,06	1	264,06	34,02	< 0.0001	
AC	60,50	1	60,50	7,79	0.0109	
BC	21,13	1	21,13	2,72	0.1139	
A ²	361,85	1	361,85	46,62	< 0.0001	
B ²	374,88	1	374,88	48,30	< 0.0001	
C ²	16,62	1	16,62	2,14	0.1583	
Artık	163,00	21	7,76			
Uyumsuzluk	50,00	4	12,50	1,88	0,1602	anlamsız
Saf Hata	113,00	17	6,65			
Toplam	5187,87	29				

Hesaplama Tip III-kısmi kareler toplamı kullanılmış ve faktörler kodlanmış olarak değerlendirilmiştir. Modele ait F-değeri 80,92 istatistiksel olarak anlamlıdır. Bu F-değerinin gürültüye bağlı oluşmasının sadece %0,01 ihtimali olduğu sonucuna varılmıştır. P-değeri 0,05’ten küçük olan model terimlerinin anlamlı olduğu kabul

edilmiştir. Bu durumda pH, akım, H₂O₂ hacmi, ikili etkileşimlerden pH-H₂O₂ hacmi, karesel pH ve karesel akım terimleri istatistiksel olarak anlamlıdır. Burada, pH-akım etkileşimi modelden çıkarılarak model indirgenmiştir. Kalan terimler arasında, akım-H₂O₂ hacmi ve karesel H₂O₂ hacmi terimleri her ne kadar anlamsız olsa da denklemden çıkarıldığında uyumsuzluk terimini anlamlı hale getirdiğinden modelde tutulmuştur. Bunun sebebi, modelin uygun kabul edilebilmesi için uyumsuzluk teriminin istatistiksel açıdan anlamsız olması gerekliliğidir. Uyumsuzluk için F-değeri incelendiğinde 1,88 olarak hesaplanan değer ile bu terimin saf hataya göre istatistiksel açıdan anlamlı olmadığı gözlenmiştir. Uyumsuzluk F-değerinin gürültü sebebiyle bu büyüklükte olabilmesi için %16,02 oranında ihtimal bulunmaktadır. Bu değer %10'dan büyük olduğu için kabul edilebilir bir değerdir.

Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu Tablo 7.23'te verilmiştir. Bu tablonun altında, indirgenmemiş modele ait istatistiksel veriler ile pH-akım etkileşiminin modelde kullanılmayarak indirgenen modele ait istatistiksel veriler sunulmuştur. Modelin indirgenmesiyle standart sapma ve Adeq Pre terimlerinde oldukça ufak iyileşmeler olmuştur. Bu iyileşmeler, standart sapmanın 2,83'ten 2,79'a düşmesi, Adeq Pre değerinin ise 27,68'den 29,20 değerine yükselmesiyle gerçekleşmiştir. Elde edilen 29,20 değeri 4'ten büyük olduğu için yeterli sinyalin olduğu kabul edilmiştir.

Tablo 7.23. Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu (elektro-Fenton / renk giderimi / azo boya)

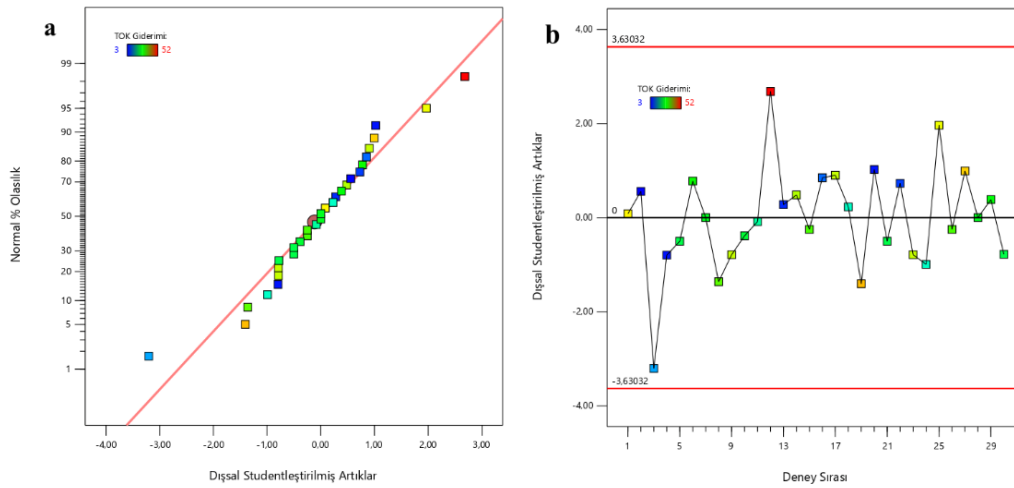
Faktör	Katsayı	S.D.	Standart Hata	95% CI Düşük	95% CI Yüksek	VIF
Kesişim	26,00	1	1,14	23,63	28,37	
A-pH	14,44	1	0,6965	12,99	15,89	1,00
B-Akım	5,75	1	0,6965	4,30	7,20	1,00
C-H ₂ O ₂ hacmi	4,06	1	0,6965	2,61	5,51	1,00
AC	2,75	1	0,9850	0,7016	4,80	1,00
BC	-1,63	1	0,9850	-3,67	0,4234	1,00
A ²	-7,00	1	1,03	-9,13	-4,87	1,01
B ²	7,13	1	1,03	4,99	9,26	1,01
C ²	-1,50	1	1,03	-3,63	0,6321	1,01

İndirgenmemiş Model İstatistikleri
S.S.: 2,83 Ort: 25,27 %C.V.: 11,19 R²: 0,969 adj-R²: 0,955 pre-R²: 0,923 Adeq Pre: 27,68

İndirgenmiş Model İstatistikleri
S.S.: 2,79 Ort: 25,27 %C.V.: 11,03 R²: 0,969 adj-R²: 0,957 pre-R²: 0,937 Adeq Pre: 29,20

Elde edilen tüm VIF değerleri faktörlerin ortogonal olduğunu, yani korelasyona uğramadıklarını göstermektedir.

Şekil 7.24'te elde edilen verilerin artıkların normal % olasılık değerlerine ve deney sırasına göre karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 7.24. Elektro-Fenton prosesiyle TOK giderimi için istatistiksel değerlendirme (a) artık/normal % olasılık (b) deney sırası/artık (azo boyu)

Şekil 7.24a'da görüldüğü gibi, artıkların büyük kısmı çizgi etrafında lineere yakın dağılmıştır, ihmal edilebilir birkaç set hariç hepsi normal dağılıma uymaktadır. Şekil 7.24b'de görüldüğü üzereyse, 0 hattının etrafında tüm artıklar rastgele dağılmış, bir trend izlememiştir. Dolayısıyla, verilerin istatistiksel açıdan rastgeleliği sağladığı söylenebilmiştir. Artık değerleri, dış limitlerin ($-3,63032 < \text{artık} < 3,63032$) ardına geçmediğinden modelin uygunluğunun desteklenmiştir ve modelde herhangi bir transformasyona ihtiyaç duyulmamıştır. Normal olasılık grafiğinde çizgiden uzak olduğu gözlenen deneyler, burada limitler dahilinde kaldığından iptal edilmeye gerek görülmemiştir.

İndirgenmiş model istatistikleri incelendiğinde pred-R^2 değerinin adj-R^2 değeri ile mantıklı bir uyumda olduğu, farkın 0,2'den az olduğu görülmüştür. Modelin indirgenmesi R^2 değerlerinde ciddi bir fark yaratmasa da istatistiksel olarak anlamlı bir model kurulmuştur. Model tarafından önerilmiş olan kodlanmış ve gerçek faktörler için Denklem (7.9) ve (7.10) aşağıda sırasıyla verilmiştir.

TOK Giderimi (%)

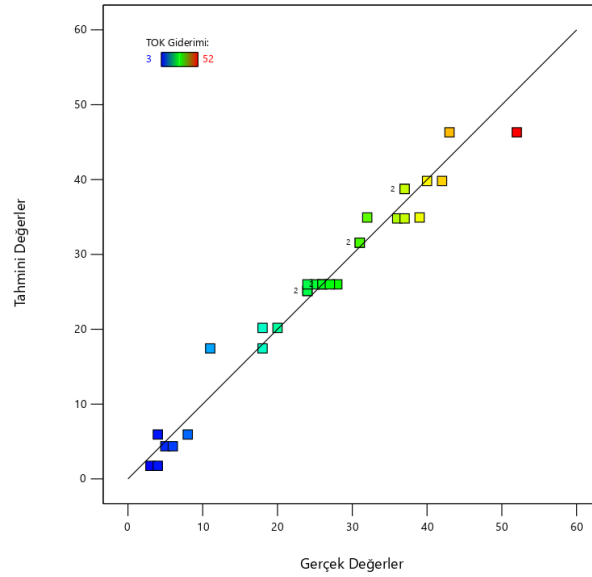
$$= +26,00 + 14,44 \times A + 5,75 \times B + 4,06 \times C - 7,00 \times A^2 + 7,13 \times B^2 - 1,50 \times C^2 + 2,75 \times A \times C - 1,63 \times B \times C \quad (7.9)$$

TOK Giderimi (%)

$$= -35,625 + 53,688 \times pH - 1,179 \times Akım + 1,844 \times H_2O_2 \text{ hacmi} - 7,000 \times pH^2 + 0,008 \times Akım^2 - 0,375 \times H_2O_2 \text{ hacmi}^2 + 1,375 \times pH \times H_2O_2 \text{ hacmi} - 0,027 \times Akım \times H_2O_2 \text{ hacmi} \quad (7.10)$$

Denklem (7.9)'a göre, üç faktörün de TOK giderimi üzerinde sinerjik bir etkisi olduğu görülmüştür. Ayrıca, renk giderimindeki duruma benzer olarak, katsayı büyüklüklerinden en etkili faktörün pH olduğu anlaşılmaktadır. Akım, H₂O₂ hacmine göre daha büyük etkiye sahipken, pH etkisiyle karşılaştırıldıklarında ikisinin görece yakın etkilerde olduğu anlaşılmaktadır. Bunun yanında, karesel pH, karesel H₂O₂ hacmi ve akım-H₂O₂ hacmi etkileşiminin yanıt üzerinde negatif yönde etkisi bulunmaktadır. Modele göre bu terimlerdeki artışa bağlı olarak yanıt değerinde azalma olacağı belirlenmiştir. Diğer yandan pH, akım, H₂O₂ hacmi, karesel akım ve pH-H₂O₂ hacmi etkileşimi değerlerindeki artışa paralel olarak yanıt değerinde de artış gözleneceği öngörülmüştür.

Şekil 7.25'te deneysel TOK giderim verimlerinin, program tarafından önerilen modelle tahmin edilen değerlerle karşılaştırılması verilmiştir. R² değerlerine göre tutarlılık oldukça yüksektir.

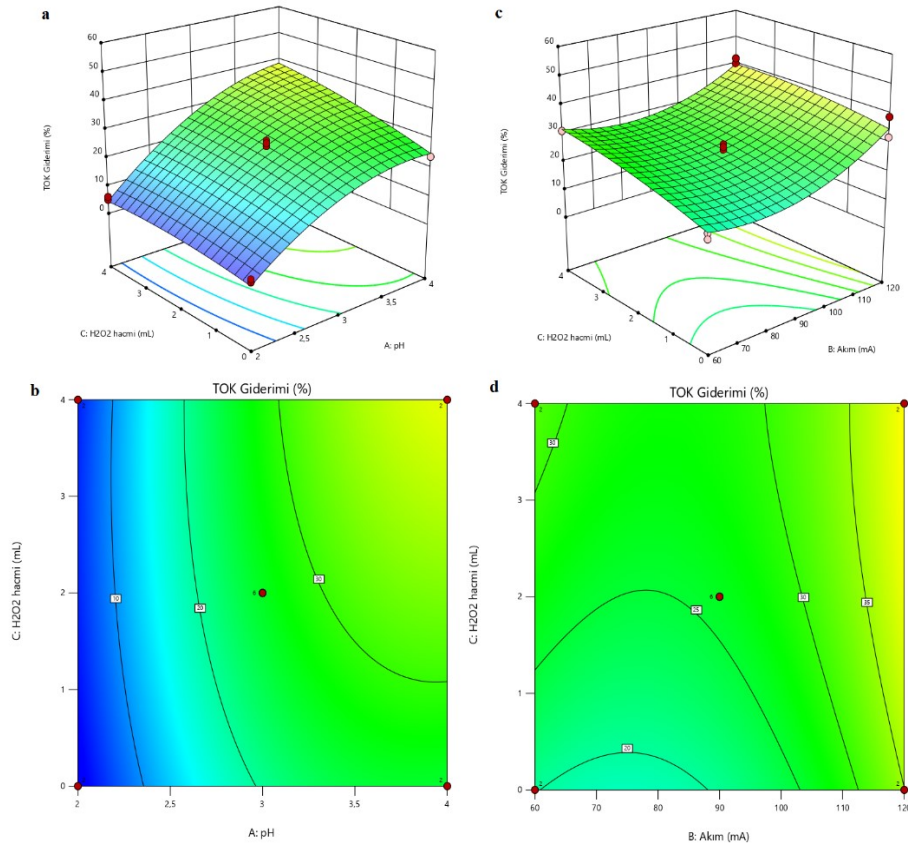


Şekil 7.25. Elektro-Fenton prosesiyle TOK giderimi için gerçek değerlere karşı hesaplanan değerler (azo boy)

TOK giderim verimleri yaklaşık olarak %5-48 aralığında dağılım göstermiştir. Veriler, 45-derece çizgisinin etrafında rastgele dağıldığından ve çoğunlukla çizgiye yakın olduğundan tahminlerin yüksek doğrulukta olduğu düşünülmüştür.

Tablo 7.21’de gösterildiği gibi azo boyanın elektro-Fenton prosesiyle parçalanmasında, en iyi TOK giderimi %47,5 olarak elde edilmiştir (pH 4, akım 120 mA, H₂O₂ hacmi 2 mL). Renk giderimi ile karşılaştırıldığında TOK gideriminin daha düşük verimlere sahip olduğu gözlenmiştir.

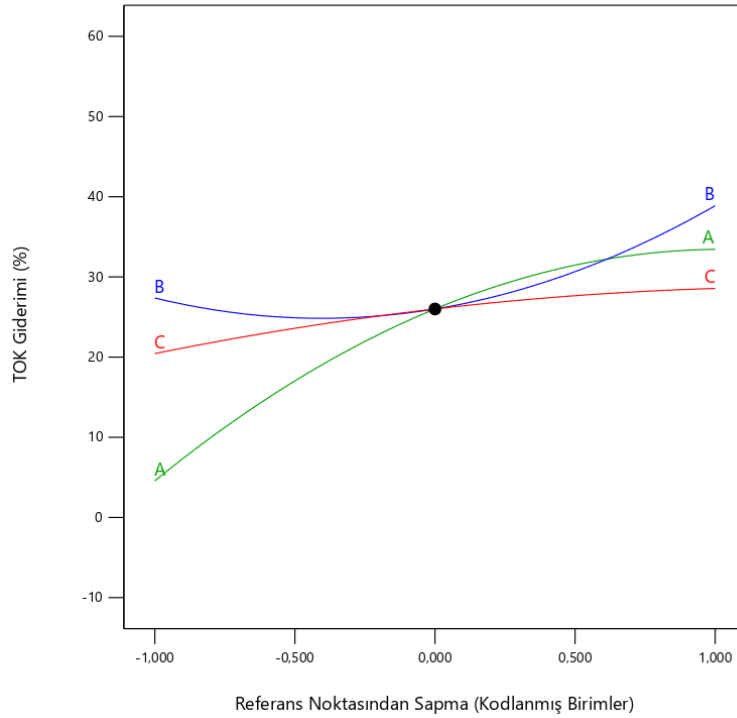
Şekil 7.26’da pH-H₂O₂ hacmi ve akım-H₂O₂ hacmi etkileşimlerinin TOK giderimi üzerindeki etkilerini gösteren 3D yüzey ve 2D kontür grafikleri verilmiştir. pH-akım etkileşimi modelden çıkarıldığından, bu etkileşime ait grafik oluşturulmamıştır. İkili etkileşimler incelenirken, grafikte yer almayan üçüncü faktör orta seviyede (0) tutulmuştur.



Şekil 7.26. İkili etkileşim grafikleri (elektro-Fenton / TOK giderimi / azo boya) a) pH-H₂O₂ hacmi 3D yüzey, b) pH-H₂O₂ hacmi 2D kontür, c) akım-H₂O₂ hacmi 3D yüzey, d) akım-H₂O₂ hacmi 2D kontür

Şekil 7.26a'da görüldüğü gibi elektro-Fenton prosesiyle azo renk gideriminde, pH seviyelerindeki değişimin TOK giderimi üzerinde H₂O₂ hacmine oranla daha fazla fark yarattığı anlaşılmıştır. Diğer iki parametre hemen hemen benzer etkiye sahip olmuştur. Şekil 7.26c'de gösterildiği üzere, akım-H₂O₂ hacmi etkileşiminde akımın en yüksek değeri için H₂O₂ hacminin geniş bir aralığında %40'a yakın TOK giderimi elde edilebileceği model tarafından tahmin edilmiştir. Şekil 7.26b'de gösterilen 2D kontur grafikten, pH için 3,5 ve H₂O₂ hacmi için 1 mL değerlerinin üzerinde kalan bölgede, 20 dk gibi bir deney süresince %30 üzerinde verim elde edilebileceği anlaşılmıştır. Şekil 7.26d'den anlaşıldığı üzere; pH, 3 değerinde sabit tutulduğunda, akımın yaklaşık 100 mA ve H₂O₂ hacminin 2,5 mL değerlerinin üzerinde olması yine %30'un üzerinde verimi desteklemiştir.

Şekil 7.27'de üç faktörün TOK giderimi üzerindeki etkilerinin karşılaştırıldığı pertürbasyon grafiği verilmiştir.

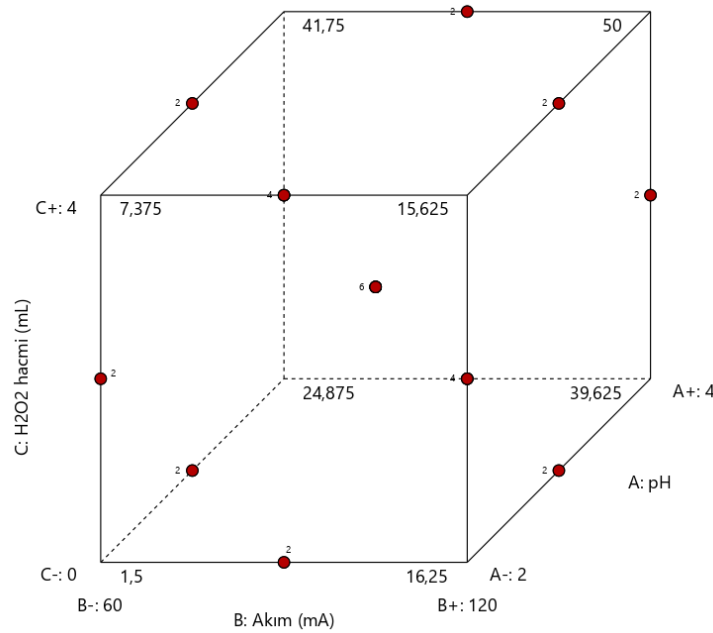


Şekil 7.27. Elektro-Fenton prosesiyle TOK giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği (azo boya)

Pertürbasyon grafiğinden de kolaylıkla görülebileceği gibi tasarımdaki merkezi noktalardan sapmada en büyük TOK giderimi değişimine sebep olan parametrenin pH

olduğu ortaya konulmuştur. Bu sonuç renk giderimindeki bulgu ile paralellik göstermiştir. H₂O₂ hacmindeki değişimler ordinat düzleminde ciddi bir yer değiştirmeye sebep olmazken, diğer iki parametre yanıtta daha fazla değişime sebep olmuştur. Faktörlerin en yüksek olduğu seviyede %50'ye yakın verim elde edilebileceği, en düşük seviyelerinde ise verimin neredeyse sıfıra yaklaştığı model tarafından belirlenmiştir.

Şekil 7.28'de üç faktörün birlikte etkilerinin TOK giderimini nasıl etkilediği küp grafiği ile gösterilmiştir. Küpün köşe noktalarında belirtilen tüm yanıt değerleri modelin tahmin ettiği değerlerdir.



Şekil 7.28. TOK giderimi üzerine faktör etkilerinin küp grafiği ile gösterimi (elektro-Fenton / azo boya)

Görüldüğü gibi en yüksek TOK gideriminin (%50), üç faktörün en yüksek seviyelerinde olduğu durumda gerçekleşeceği tahmin edilmiştir. pH değerlerindeki artışın, diğer parametrelerin yanıt üzerinde yarattığı değişimlerden daha fazla değişime sebep olduğu ve bunun pozitif yönde gerçekleşeceği yine grafikten anlaşılmıştır. Buna göre; pH'ta 2 seviyesinden 4'e doğru ilerlendiğinde yanıtta olacak değişimlerin, akım ve H₂O₂ hacmi en düşük seviyelerindeyken 23,38 br, akım 120 mA ve H₂O₂ hacmi 4 mL seviyelerindeyken 23,38 br, akım 60 mA ve H₂O₂ hacmi 4 mL seviyelerindeyken 34,38 br, akım ve H₂O₂ hacmin en düşük seviyelerinde ise 34,375 br olduğu küp grafiğinden hesaplanmıştır.

7.5.1.3. Renk ve TOK Giderimleri için Optimizasyon

Oluşturulan model ile üç farklı durum için farklı optimizasyon çözümleri üretilmiştir. Buna göre ilk durumda tüm faktörler aralık içinde herhangi bir değer alabilirken, boyanın %99 verimde giderilmesi, TOK gideriminin ise maksimize edilmesi seçilmiştir. İkinci durumda pH ve H₂O₂ hacmi aralıkta değer alabiliyorken, akımın minimize edilmesi, boyanın %99 verimde giderilmesi, TOK gideriminin ise maksimize edilmesi araştırılmıştır. Son durumda ise pH aralıkta değer alabilirken, akım ve H₂O₂ hacminin minimize edilmesi, boyanın %99 verimde giderilmesi, TOK gideriminin ise maksimize edilmesi seçilmiştir. İlk durum için program 26 çözüm önermiştir ve bu optimizasyon çözümleri Tablo 7.24'te verilmiştir.

Tablo 7.24. Durum 1 için optimizasyon çözümleri (elektro-Fenton / azo boya)

Sıra	pH	Akım (mA)	H ₂ O ₂ hacmi (mL)	Renk giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	İstenirlik
1	3,717	120,000	3,706	99,000	48,299	0,971
2	3,675	120,000	3,999	99,000	48,226	0,970
3	3,786	120,000	3,171	99,000	48,077	0,969
4	3,827	120,000	3,886	97,732	49,136	0,962
5	3,297	120,000	4,000	99,000	44,305	0,938
6	3,275	120,000	3,641	99,000	43,924	0,935
7	3,259	120,000	3,333	99,000	43,578	0,932
8	3,241	120,000	3,102	98,929	43,206	0,928
9	3,239	120,000	2,851	99,000	42,966	0,926
10	3,229	120,000	2,595	99,000	42,597	0,923
11	3,216	120,000	2,172	99,000	41,913	0,917
12	3,146	119,987	4,000	97,604	42,170	0,904
13	3,188	120,000	1,085	99,000	39,672	0,897
14	3,742	60,000	4,000	98,079	40,459	0,894
15	3,100	120,000	2,688	97,286	41,012	0,890
16	3,877	60,000	4,000	97,020	41,254	0,889
17	3,723	63,368	4,000	98,408	39,284	0,887
18	3,267	110,096	3,920	99,000	38,581	0,887
19	3,575	60,000	4,000	98,498	39,130	0,887
20	3,747	60,002	3,336	97,942	38,756	0,877
21	3,774	88,787	4,000	99,000	37,520	0,877
22	3,737	71,416	4,000	98,785	37,610	0,875
23	3,170	120,000	0,178	99,000	37,231	0,874
24	3,269	101,574	4,000	99,000	35,330	0,856
25	3,360	78,873	4,000	99,000	33,297	0,835
26	3,299	89,542	4,000	99,000	33,016	0,832

Tablo 7.24'e göre istenirlik değeri en yüksek olan 1. sıradaki deneyde, yani akımın en yüksek, pH 3,72 ve H₂O₂ hacminin ise 3,71 mL seviyelerinde olduğunda renk gideriminin %99, TOK gideriminin ise %48,3 olacağı öngörülmüştür. İlk dört sıradaki deneylerin

istenilen şartlar için optimum oldukları ve 0,95'in üzerinde istenirlik değerine sahip oldukları gözlenmiştir. İkinci durumda program tarafından 14 çözüm sunulmuş ve Tablo 7.25'te bu çözümler istenirlik sıralarına göre verilmiştir.

Tablo 7.25. Durum 2 için optimizasyon önerileri (elektro-Fenton / azo boya)

Sıra	pH	Akım (mA)	H ₂ O ₂ hacmi (mL)	Renk giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	İstenirlik
1	3,743	60,000	4,000	98,073	40,467	0,922
2	3,624	60,000	4,000	98,476	39,562	0,919
3	3,758	60,000	3,787	97,957	40,042	0,918
4	3,667	60,000	3,487	98,248	38,653	0,911
5	3,505	60,000	4,000	98,385	38,457	0,911
6	3,996	60,000	4,000	95,568	41,737	0,909
7	3,869	61,695	4,000	97,206	40,665	0,909
8	3,503	60,000	3,063	97,913	36,196	0,890
9	3,817	60,000	2,575	97,480	36,655	0,890
10	3,983	65,601	4,000	96,046	40,051	0,878
11	3,220	60,000	4,000	96,160	35,012	0,867
12	3,380	60,000	1,581	96,152	30,377	0,831
13	3,999	60,000	0,889	96,106	29,666	0,825
14	3,694	60,000	0,336	97,444	26,666	0,808

Tablo 7.25'e göre, 1. sıradaki deneyde, yani akımın en düşük, pH 3,74 ve H₂O₂ hacminin ise 4 mL seviyelerinde olduğunda, renk gideriminin %98, TOK gideriminin ise %40,5 olacağı tahmin edilmiştir. İlk yedi deneyin istenilen şartlar için optimum oldukları ve 0,90'ın üzerinde istenirlik değerine sahip oldukları gözlenmiştir. Son durumda program tarafından 12 adet uygun çözüm bulunmuş ve Tablo 7.26'da bu çözümler istenirlik sıralarına göre verilmiştir.

Tablo 7.26. Durum 3 için optimizasyon önerileri (elektro-Fenton / azo boya)

Sıra	pH	Akım (mA)	H ₂ O ₂ hacmi (mL)	Renk giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	İstenirlik
1	3,775	60,000	0,000	97,391	25,044	0,833
2	3,786	60,000	0,201	97,399	26,126	0,832
3	3,818	60,000	0,227	97,325	26,285	0,832
4	3,646	60,000	0,034	97,253	24,994	0,830
5	3,736	60,000	0,466	97,489	27,414	0,830
6	3,835	60,000	0,570	97,286	28,075	0,828
7	3,997	60,000	0,125	96,261	25,591	0,825
8	3,500	60,348	0,000	96,431	24,203	0,819
9	3,913	60,000	0,902	96,845	29,769	0,819
10	3,484	60,000	0,940	96,719	28,582	0,808
11	3,556	64,673	0,000	97,545	23,624	0,808
12	3,346	60,000	0,437	94,958	25,428	0,801

Tablo 7.26'ya göre, akımın ve H₂O₂ hacminin en düşük, pH'ın ise 3,78 seviyelerinde olması durumunda 0,833 istenirlik değeriyle renk gideriminin %97,4, TOK gideriminin ise %25 olacağı tahmin edilmiştir. İlk iki durumla kıyaslandığında son durumda her iki faktöründe minimize edilmesi önerilen optimizasyon çözümlerinde istenirlik değerlerini düşürmüş, aynı zamanda TOK gideriminde de neredeyse yarı yarıya azalmasına sebep olmuştur.

7.5.2. Direkt Oksazin Boya ile İlgili Çalışmalar

Bu bölümde, direkt oksazin boyanın EF prosesi ile giderimi BBT yüzey yanıt yöntemi ile planlanmıştır. Oksazin boyanın arıtımı hem renk giderimi hem de TOK giderimi üzerinden incelenmiştir. Elde edilen sonuçların istatistiksel değerlendirmeye uygunluğu ANOVA tablosu, normal % olasılık dağılımı ve artık grafikleri ile incelenmiştir. Belirlenen bağımsız proses değişkenlerinin bu bağımlı değişkenler üzerine etkileri araştırılmış ve uygun olan durumlarda optimizasyon çözümleri önerilmiştir.

7.5.2.1. Renk Giderimi için BBT ile Deneysel Tasarım

Direkt oksazin boyanın elektro-Fenton ile gideriminde elde edilen verilerin istatistiksel uygunluğunun değerlendirilmesi, seçilen proses parametrelerinin renk giderimi üzerindeki etkilerinin araştırılması ve sonuçların uygunluğu doğrultusunda optimizasyon çalışması yapılabilmesi amacıyla yüzey yanıt yöntemi tasarımlarından biri olan BBT kullanılmıştır. Buna göre, bloklama uygulanmadan iki tekrarlı 15 deney gerçekleştirilmiş, toplamda 30 deney yapılmıştır. Tasarımda, tekrarlı deneyler için 6 adet merkezi nokta kullanılmıştır. İncelenen parametre seviyeleri ve diğer tüm proses şartları reaktif azo boya çalışmasındaki ile aynı seviyelerde seçilmiştir. BBT kullanılarak oluşturulan deney desenine göre yapılan elektro-Fenton deneylerinin sonuçları Tablo 7.27'de verilmiştir.

Tablo 7.27. Elektro-Fenton prosesiyle renk giderimi deney sonuçları (oksazin boya)

Deney Sırası	pH	Akım (mA)	H ₂ O ₂ hacmi (mL)	Renk giderimi* (%)
1	2	60	2	95
2	4	60	2	99,5
3	2	120	2	93
4	4	120	2	100
5	2	90	0	94
6	4	90	0	100

Tablo 7.27. (Devam) Elektro-Fenton prosesiyle renk giderimi deney sonuçları (oksazin boya)

Deney Sırası	pH	Akım (mA)	H ₂ O ₂ hacmi (mL)	Renk giderimi* (%)
7	2	90	4	95
8	4	90	4	98
9	3	60	0	99
10	3	120	0	98
11	3	60	4	98
12	3	120	4	100
13	3	90	2	98
14	3	90	2	99
15	3	90	2	99,5

Elektro-Fenton prosesi ile oksazin renk giderimi sonuçları istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve verilerin bu yöndeki uygunluğu araştırılmıştır. Buna göre renk giderimi için hazırlanan ANOVA tablosu Tablo 7.28’de verilmiştir.

Tablo 7.28. Elektro-Fenton prosesiyle renk giderimi için ANOVA tablosu (oksazin boya)

Kaynak	K.T.	S.D.	O.K.	F-değeri	p-değeri	İstatistiksel Anlamlılık
Model	146,32	7	20,90	13,71	< 0,0001	anlamlı
A-pH	105,06	1	105,06	68,90	< 0,0001	
B-Akım	0,0625	1	0,0625	0,0410	0,8414	
C-H ₂ O ₂ hacmi	0,0000	1	0,0000	0,0000	1,0000	
AB	3,13	1	3,13	2,05	1,1663	
AC	4,50	1	4,50	2,95	0,0999	
BC	4,50	1	4,50	2,95	0,0999	
A ²	29,07	1	29,07	19,07	0,0002	
Artık	33,54	22	1,52			
Uyumsuzluk	4,21	5	0,8423	0,4881	0,7805	anlamsız
Saf Hata	29,33	17	1,73			
Toplam	179,87	29				

Hesaplama program tarafından Tip III-kısmi kareler toplamı kullanılmıştır. Modelin F-değeri olan 13,71 istatistiksel olarak anlamlıdır. Bu büyüklükte bir F-değerinin gürültüye bağlı oluşmasının sadece %0,01 ihtimali bulunmaktadır. P-değerinin 0,05’ten küçük olması model terimlerinin anlamlı olduğu göstermektedir. Bu durumda, pH ve karesel pH terimi istatistiksel olarak anlamlıdır. 0,1’den büyük olan değerler, ilgili model terimlerinin anlamsız olduğunu göstermektedir. Burada karesel akım ve karesel H₂O₂ hacmi terimleri modelden çıkarılarak model indirgenmiştir. Diğer anlamsız terimlerin

çıkartılmasının R^2 değerleri üzerinde negatif etkisi olduğundan bu terimler modelde tutulmuştur. Uyumsuzluk için F-değeri incelendiğinde 0,49 olarak hesaplanan değer ile bu terimin saf hataya göre istatistiksel açıdan anlamlı olmadığı gözlenmiştir. Uyumsuzluk F-değerinin gürültü sebebiyle bu büyüklükte olabilmesi için %78,05 oranında ihtimal bulunmaktadır. Modelin istatistiksel uygunluğu açısından bu istenen bir durumdur.

Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu Tablo 7.29’da verilmiştir. Bu tablonun altında, indirgenmemiş ve indirgenmiş modellere ait istatistiksel veriler sunulmuştur. Modelin standart sapması oldukça ufak bir iyileşme ile 1,29’dan 1,23’e inerken, Adeq Pre terimi ise 8,87’den 10,39 değerine yükselerek iyileşmiştir. Bu terimin değeri 4’ten büyük olduğundan, model için yeterli sinyalin olduğu kabul edilmiştir. Bir başka deyişle, oluşturulan model, tasarım aralığında hareket etmek açısından kullanılabilir.

Tablo 7.29. Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu (elektro-Fenton / renk giderimi / oksazin boya)

Faktör	Katsayı	S.D.	Standart Hata	95% Düşük	CI 95% Yüksek	CI	VIF
Kesişim	98,79	1	0,3300	98,10	99,47		
A-pH	2,56	1	0,3087	1,92	3,20	1,00	
B-Akım	-0,0625	1	0,3087	-0,7027	0,5777	1,00	
C-H ₂ O ₂ hacmi	0,0000	1	0,3087	-0,6402	0,6402	1,00	
AB	0,6250	1	0,4366	-0,2804	1,53	1,00	
AC	-0,7500	1	0,4366	-1,66	0,1554	1,00	
BC	0,7500	1	0,4366	-0,1554	1,66	1,00	
A ²	-1,97	1	0,4519	-2,91	-1,04	1,00	

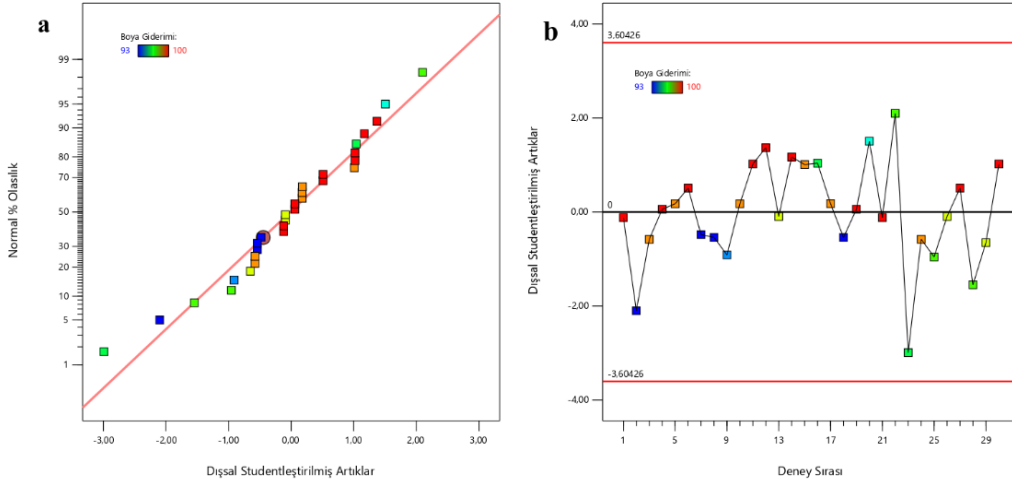
İndirgenmemiş Model İstatistikleri
S.S.: 1,29 Ort: 97,73 %C.V.: 1,32 R²: 0,814 adj-R²: 0,730 pre-R²: 0,566 Adeq Pre: 8,87

İndirgenmiş Model İstatistikleri
S.S.: 1,23 Ort: 97,73 %C.V.: 1,26 R²: 0,814 adj-R²: 0,754 pre-R²: 0,641 Adeq Pre: 10,39

Modelde tutulan tüm terimlere ait VIF değerleri 1’e eşit olduğundan her faktörün ortogonal olduğu kabulü yapılmıştır. Yani faktörler çoklu-eşdoğrusallığa sahip değildir.

Şekil 7.29’da elde edilen verilerin artıkların normal % olasılık değerlerine ve deney sırasına göre karşılaştırılması verilmiştir. Buna göre, Şekil 7.29a’da görüldüğü gibi, artıkların dağılımı çizgi etrafındadır ve normal dağılıma uymaktadır. Şekil 7.29b’de görüldüğü üzereyse, 0 hattının etrafında tüm artıklar rastgele dağılmıştır. Ayrıca, artıklar,

dış limitlerin ($-3,60426 < \text{artık} < 3,60426$) dışına çıkmadığından, model uygunluğunun desteklendiği ya da herhangi bir deneyin iptal edilmesine gerek olmadığı söylenebilmektedir.



Şekil 7.29. Elektro-Fenton prosesiyle renk giderimi için istatistiksel değerlendirme (a) artık/normal % olasılık (b) deney sırası/artık (oksazin boya)

İndirgenmiş model istatistikleri incelendiğinde, indirgeme sonrası modelin %81,4 olan R^2 değerinde değişiklik olmamıştır. $\text{adj-}R^2$ değeri %73'ten %75,4'e yükselirken, $\text{pred-}R^2$ değeri ise %56,6'dan %64,1'e yükselmiş ve modelin tahmin yeteneği bir miktar iyileşmiştir. $\text{pred-}R^2$ değerinin $\text{adj-}R^2$ değeri ile mantıklı bir uyumda olduğu, farkın 0,2'den az olduğu görülmüştür. Modelin indirgenmesi R^2 değerlerinde ciddi bir fark yaratmasa da Adeq Pre teriminin değeri 8,87'den 10,39'a yükseltmiştir.

Model tarafından önerilmiş olan kodlanmış ve gerçek faktörler için Denklem (7.11) ve (7.12) aşağıda sırasıyla verilmiştir.

Renk Giderimi (%)

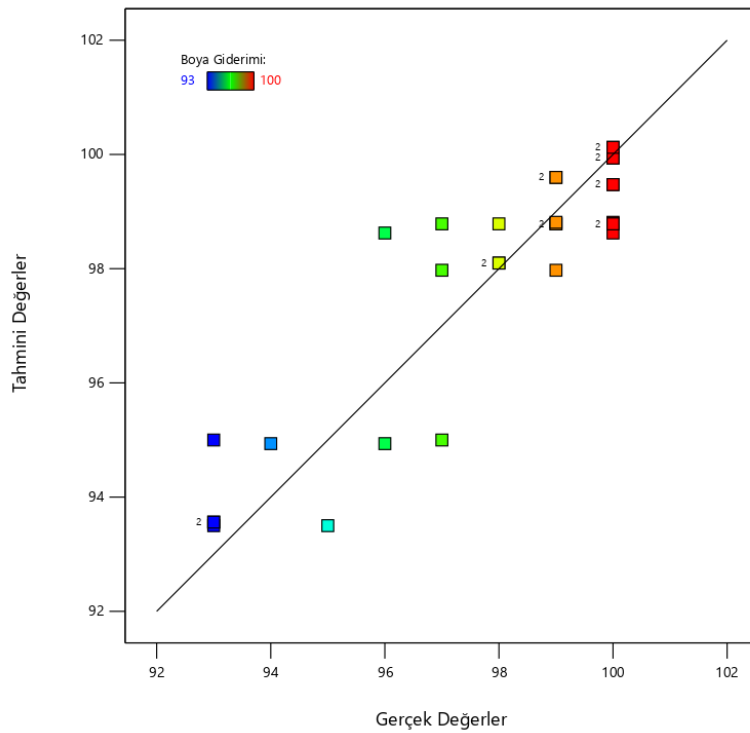
$$= +98,79 + 2,56 \times A - 0,06 \times B + 0,00 \times C - 1,97 \times A^2 + 0,63 \times A \times B - 0,75 \times A \times C + 0,75 \times B \times C \quad (7.11)$$

Renk Giderimi (%)

$$= +79,152 + 13,277 \times \text{pH} - 0,090 \times \text{Akım} + 0,000 \times \text{H}_2\text{O}_2 \text{ hacmi} - 1,973 \times \text{pH}^2 + 0,021 \times \text{pH} \times \text{Akım} - 0,375 \times \text{pH} \times \text{H}_2\text{O}_2 \text{ hacmi} + 0,013 \times \text{Akım} \times \text{H}_2\text{O}_2 \text{ hacmi} \quad (7.12)$$

Denklem (7.11)'e göre, pH ve H₂O₂ hacminin renk giderimi üzerinde sinerjik etkisi olduğu görülürken, akımın negatif yönde etkisi olduğu görülmüştür. Ayrıca katsayı büyüklüklerinden en etkili faktörün pH olduğu anlaşılmaktadır. Akım, H₂O₂ hacmine göre daha büyük etkiye sahipken, pH etkisiyle karşılaştırıldıklarında ve diğer terimler de incelendiğinde etkilerinin oldukça düşük olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 7.30'da deneyler sonucu elde edilmiş giderim verimlerinin, program tarafından önerilen modelle tahmin edilen değerlerle karşılaştırılması verilmiştir. R² değeri olan %81,4 düşük bir değer olmasa da %95'in üzerinde olmadığından tahmin edilen değerlerle gerçek değerlerin arasında azo renk giderimine kıyasla daha az tutarlılık bulunmaktadır.



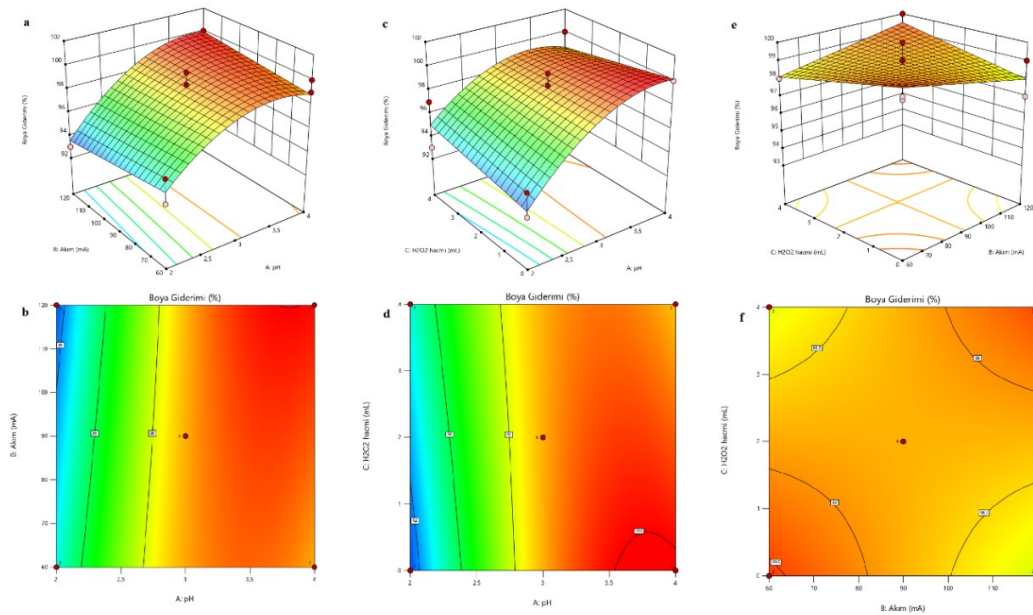
Şekil 7.30. Elektro-Fenton prosesiyle renk giderimi için gerçek değerlere karşı hesaplanan değerler (oksazin boya)

Renk giderim verimleri %93-100 aralığında dağılım göstermiştir. Veriler, 45-derece çizgisinin etrafında rastgele dağılmıştır fakat bazı sonuçların çizgiden uzakta yer aldığı gözlenmiştir.

Elektro-Fenton prosesiyle en iyi oksazin renk giderimi %100 olarak elde edilmiştir (pH 3, akım 90 mA, H₂O₂ hacmi 0 mL). Tüm deneylerde oldukça yüksek giderim verimlerine

ulaşmıştır. Şekil 7.31’de pH, akım ve H₂O₂ hacminin renk giderimi üzerindeki ikili etkileşimlerini gösteren 3D yüzey ve 2D kontür grafikleri verilmiştir.

Şekil 7.31a, c ve e’de görüldüğü gibi, oksazin renk gideriminde dekolorizasyon için en etkili faktörün pH olduğu anlaşılmıştır. Diğer iki parametre benzer etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Şekil 7.31a ve c’de pH değerindeki artışın diğer parametrelerdeki artıştan bağımsız olarak giderim verimini yükselttiği görülmüştür. Bu durum azo renk giderimine benzer olmuştur.

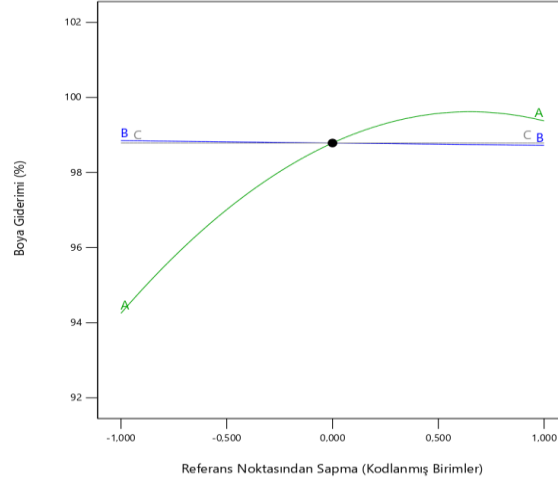


Şekil 7.31. İkili etkileşim grafikleri (elektro-Fenton / renk giderimi / oksazin boya) (a) pH-akım 3D yüzey, (b) pH-akım 2D kontür, (c) pH-H₂O₂ hacmi 3D yüzey, (d) pH-H₂O₂ hacmi 2D kontür, (e) akım-H₂O₂ 3D yüzey, (f) akım-H₂O₂ 2D kontür

Şekil 7.31b ve d’de gösterilen 2D kontür grafikten, pH’ın her seviyesinde diğer parametre seviyelerinden bağımsız olarak %94’ün üzerinde verim elde edilebileceği öngörülmüştür. Şekil 7.31e’den anlaşıldığı üzere; pH, 3 değerinde sabit tutulduğunda, akım ve H₂O₂’deki değişimlerin renk giderimi üzerinde ciddi bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. 2D kontür gösterimin verildiği Şekil 7.31f’te her iki parametrenin ikili etkileşiminde renk gideriminin %98’in üzerinde gerçekleşeceği gösterilmiştir.

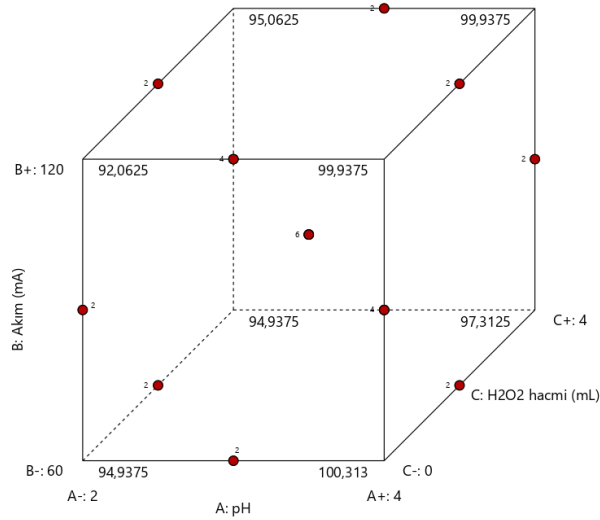
Şekil 7.32’de üç faktörün renk giderimi üzerindeki etkilerinin karşılaştırıldığı pertürbasyon grafiği verilmiştir. Pertürbasyon grafiğinden görülebileceği gibi, azo renk

giderimindeki duruma benzer olarak, tasarımıdaki merkezi noktalardan sapmada en yüksek değişimine sebep olan parametrenin pH olduğu ortaya konulmuştur.



Şekil 7.32. Elektro-Fenton prosesiyle renk giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği (oksazin boya)

Şekil 7.33'te üç faktörün birlikte etkilerinin yanıtı nasıl etkilediği küp grafiği ile gösterilmiştir.



Şekil 7.33. Renk giderimi üzerine faktör etkilerinin küp grafiği ile gösterimi (elektro-Fenton / oksazin boya)

Görüldüğü gibi en yüksek renk gideriminin, pH'ın en yüksek, akımın ve H₂O₂ hacminin ise en düşük seviyelerinde gerçekleşeceği tahmin edilmiştir. pH değerlerindeki artışın, diğer parametrelerin yanıt üzerinde yarattığı değişimlerden daha fazla değişime sebep olduğu ve bunun pozitif yönde gerçekleşeceği yine grafikten anlaşılmıştır.

7.5.2.2. TOK Giderimi için BBT ile Deneysel Tasarım

Direkt oksazin boyanın elektro-Fenton ile gideriminde elde edilen TOK giderimi verilerin değerlendirilmesi amacıyla bir önceki bölümdeki BBT deney deseni uygulanmıştır. Bu deney desenine göre yapılan elektro-Fenton deneylerinin sonuçları Tablo 7.30'da verilmiştir.

Tablo 7.30. Elektro-Fenton prosesiyle TOK giderimi deney sonuçları (oksazin boya)

Deney Sırası	pH	Akım (mA)	H ₂ O ₂ hacmi (mL)	TOK Giderimi* (%)
1	2	60	2	39,5
2	4	60	2	47
3	2	120	2	41,5
4	4	120	2	47
5	2	90	0	35,5
6	4	90	0	41,5
7	2	90	4	39
8	4	90	4	44,5
9	3	60	0	40,5
10	3	120	0	40,5
11	3	60	4	39,5
12	3	120	4	45
13	3	90	2	42
14	3	90	2	41
15	3	90	2	41

Elektro-Fenton prosesi ile TOK giderimi sonuçlarının istatistiksel olarak değerlendirildiği ANOVA tablosu Tablo 7.31'de verilmiştir.

Tablo 7.31. Elektro-Fenton prosesiyle TOK giderimi için ANOVA tablosu (oksazin boya)

Kaynak	K.T.	S.D.	O.K.	F-değeri	p-değeri	İstatistiksel Anlamlılık
Model	261,33	8	32,67	32,16	< 0,0001	anlamlı
A-pH	150,06	1	150,06	147,72	< 0,0001	
B-Akım	14,06	1	14,06	13,84	0,0013	
C-H ₂ O ₂ hacmi	25,00	1	25,00	24,61	< 0,0001	
AB	2,00	1	2,00	1,97	0,1752	
BC	15,13	1	15,13	14,89	0,0009	
A ²	2,51	1	2,51	2,47	0,1307	
B ²	24,82	1	24,82	24,43	< 0,0001	
C ²	23,71	1	23,71	23,33	< 0,0001	
Artık	21,33	21	1,02			
Uyumsuzluk	6,00	4	1,50	1,66	0,2047	anlamsız
Saf Hata	15,33	17	0,9020			
Toplam	282,67	29				

Hesaplama Tip III-kısmi kareler toplamı kullanılmış ve faktörler kodlanmış olarak değerlendirilmiştir. Modele ait F-değeri 32,16 istatistiksel olarak anlamlıdır. Bu F-değerinin gürültüye bağlı oluşmasının sadece %0,01 ihtimali olduğu sonucuna varılmıştır. P-değeri 0,05'ten küçük olan model terimlerinin anlamlı olduğu kabul edilmiştir. Bu durumda pH, akım, H₂O₂ hacmi, ikili etkileşimlerden akım-H₂O₂ hacmi, karesel akım ve karesel H₂O₂ hacmi terimleri istatistiksel olarak anlamlıdır. Burada, pH-H₂O₂ hacmi etkileşimi modelden çıkarılarak model indirgenmiştir. pH-akım ve karesel pH terimleri her ne kadar anlamsız olsa da denklemden çıkarılmaları R² değerinin azalmasına sebep olduğundan, bu terimler modelde tutulmuştur. Uyumsuzluk için F-değeri incelendiğinde 1,66 olarak hesaplanan değer ile bu terimin saf hataya göre istatistiksel açıdan anlamlı olmadığı gözlenmiştir. Uyumsuzluk F-değerinin gürültü sebebiyle bu büyüklükte olabilmesi için %20,47 oranında ihtimal bulunmaktadır.

Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu Tablo 7.32'de verilmiştir. Bu tablonun altında, indirgenmemiş ve indirgenmiş modellere ait istatistiksel veriler sunulmuştur. Modelin indirgenmesiyle Adeq Pre değeri 19,45'ten 20,72'ye yükselmiştir. Elde edilen 20,72 değeri 4'ten büyük olduğu için tasarım alanında hareket etmek için yeterli sinyalin olduğu kabul edilmiştir.

Tablo 7.32. Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu (elektro-Fenton / renk giderimi / oksazin boya)

Faktör	Katsayı	S.D.	Standart Hata	95% CI Düşük	95% CI Yüksek	VIF
Kesişim	41,33	1	0,4115	40,48	42,19	
A-pH	3,06	1	0,2520	2,54	3,59	1,00
B-Akım	0,9375	1	0,2520	0,4135	1,46	1,00
C-H ₂ O ₂ hacmi	1,25	1	0,2520	0,7260	1,77	1,00
AB	-0,5000	1	0,3563	-1,24	0,2411	1,00
BC	1,38	1	0,3563	0,6339	2,12	1,00
A ²	0,5833	1	0,3709	-0,1880	1,35	1,01
B ²	1,83	1	0,3709	1,06	2,60	1,01
C ²	-1,79	1	0,3709	-2,56	-1,02	1,01

İndirgenmemiş Model İstatistikleri

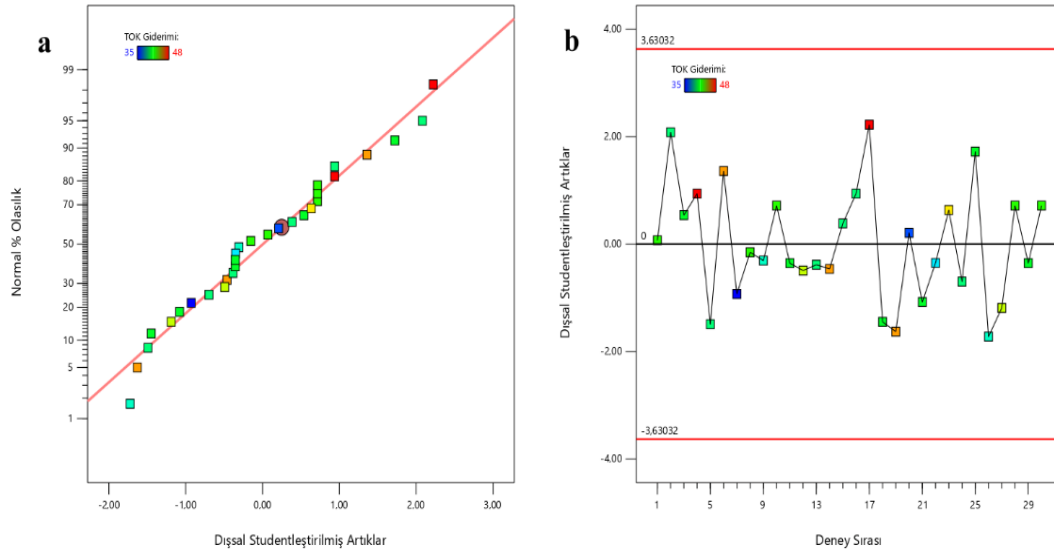
S.S.: 1,03 Ort: 41,67 %C.V.: 2,47 R²: 0,925 adj-R²: 0,891 pre-R²: 0,821 Adeq Pre: 19,45

İndirgenmiş Model İstatistikleri

S.S.: 1,01 Ort: 41,67 %C.V.: 2,42 R²: 0,925 adj-R²: 0,896 pre-R²: 0,834 Adeq Pre: 20,72

Elde edilen tüm VIF değerleri faktörlerin ortogonal olduğunu, yani korelasyona uğramadığını göstermektedir.

Şekil 7.34'te elde edilen verilerin artıkların normal % olasılık değerlerine ve deney sırasına göre karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 7.34. Elektro-Fenton prosesiyle TOK giderimi için istatistiksel değerlendirme (a) artık/normal % olasılık (b) deney sırası/artık (oksazin boya)

Buna göre, Şekil 6.34a'da görüldüğü gibi, artıkların büyük kısmı çizgi etrafında lineere yakın dağılmıştır ve normal dağılıma uymaktadırlar. Şekil 6.34b'de görüldüğü üzereyse, 0 hattının etrafında tüm artıklar rastgele dağılmış, bir artış ya da azalış trendi izlememiştir. Artık değerleri, dış limitlerin ($-3,63032 < \text{artık} < 3,63032$) ardına geçmediğinden modelin uygunluğunun desteklenmiştir. Normal olasılık grafiğinde çizgiden uzak olduğu gözlenen deneyler, burada limitler dahilinde kaldığından iptal edilmeye gerek görülmemiştir.

İndirgenmiş model istatistikleri incelendiğinde pred-R^2 değerinin adj-R^2 değeri ile mantıklı bir uyumda olduğu, farkın 0,2'den az olduğu görülmüştür. Modelin indirgenmesi R^2 değerlerinde ciddi bir fark yaratmasa da istatistiksel olarak anlamlı bir model kurulmuştur. Model tarafından önerilmiş olan kodlanmış ve gerçek faktörler için Denklem (7.13) ve (7.14) aşağıda sırasıyla verilmiştir.

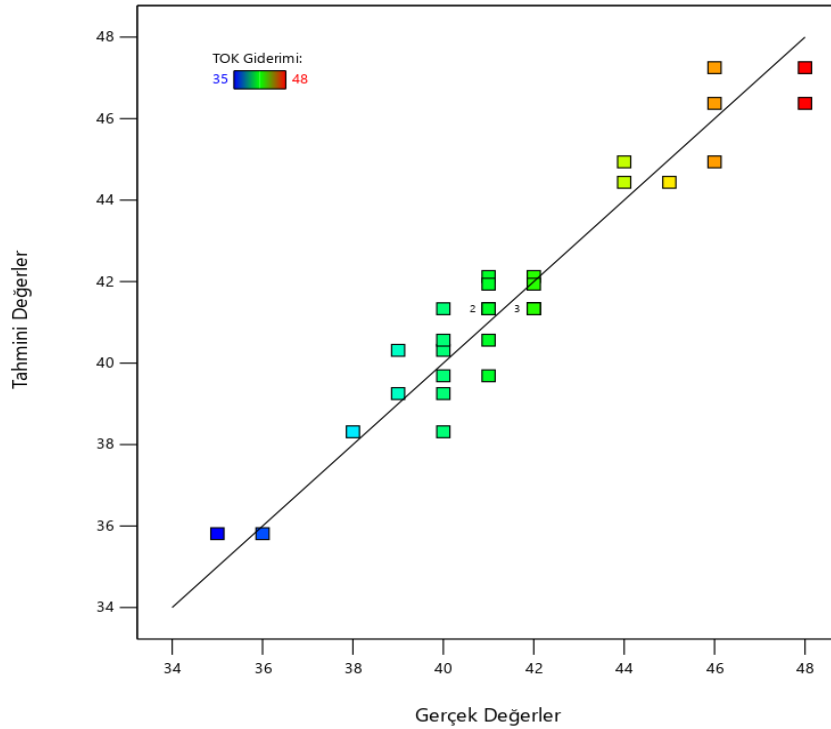
$$\begin{aligned} \text{TOK Giderimi (\%)} \\ = +41,33 + 3,06 \times A + 0,94 \times B + 1,25 \times C + 0,58 \times A^2 + 1,83 \times B^2 - 1,79 \times C^2 - 0,50 \times A \times B + 1,38 \times B \times C \end{aligned} \quad (7.13)$$

TOK Giderimi (%)

$$\begin{aligned} &= +47,667 + 1,063 \times pH - 0,331 \times Akım \\ &+ 0,354 \times H_2O_2 \text{ hacmi} + 0,583 \times pH^2 + 0,002 \times Akım^2 \quad (7.14) \\ &- 0,448 \times H_2O_2 \text{ hacmi}^2 - 0,017 \times pH \times Akım \\ &+ 0,023 \times Akım \times H_2O_2 \text{ hacmi} \end{aligned}$$

Denklem (7.13)'e göre, üç faktörün de TOK giderimi üzerinde sinerjik bir etkisi olduğu görülmüştür. Ayrıca, azo renk giderimindeki duruma benzer olarak, katsayı büyüklüklerinden en etkili faktörün pH olduğu anlaşılmaktadır. Model doğrultusunda, H₂O₂ hacminin akıma göre daha büyük etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun yanında, karesel H₂O₂ hacmi ve akım-pH etkileşiminin yanıt üzerinde negatif yönde etkisi bulunmaktadır. Diğer yandan pH, akım, H₂O₂ hacmi, karesel pH, karesel akım ve akım-H₂O₂ hacmi etkileşimi değerlerindeki artışa paralel olarak yanıt değerinde de artış gözleneceği öngörülmüştür.

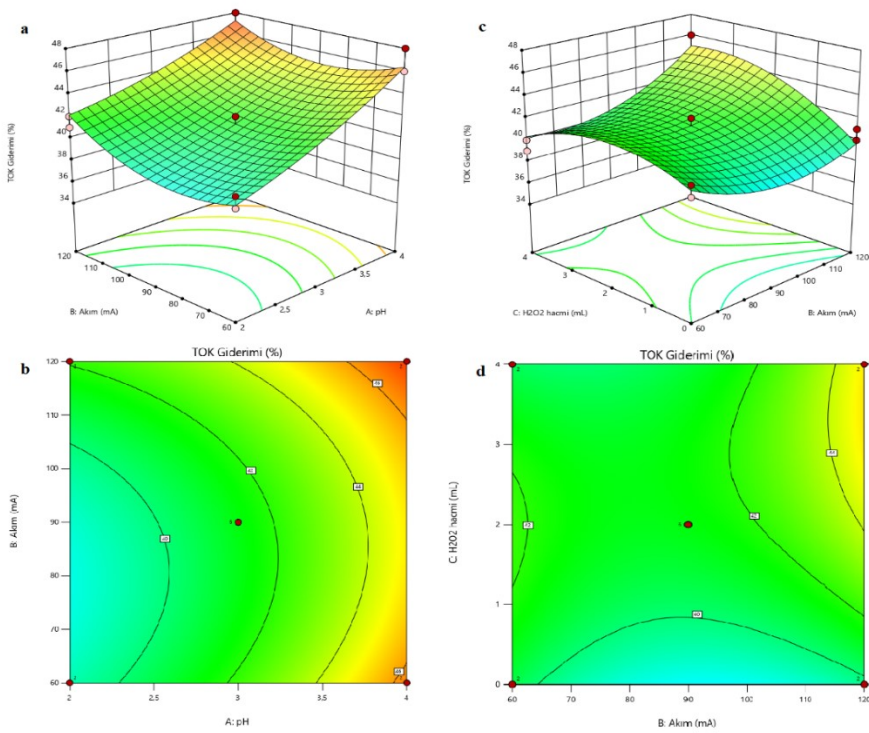
Şekil 7.35'te deneysel TOK giderim verimlerinin, program tarafından önerilen modelle tahmin edilen değerlerle karşılaştırılması verilmiştir. R² değeri olan %92,5 göz önünde bulundurulduğunda, gerçek ve tahmini değerler arasındaki eşleşmelerin yüksek olduğu gözlenmiştir.



Şekil 7.35. Elektro-Fenton prosesiyle TOK giderimi için gerçek değerlere karşı hesaplanan değerler (oksazin boya)

TOK giderim verimleri yaklaşık olarak %35-48 aralığında dağılım göstermiştir. Veriler, 45-derece çizgisinin etrafında rastgele dağıldığından ve çoğunlukla çizgiye yakın olduğundan tahminlerin yüksek doğrulukta olduğu düşünülmüştür.

Oksazin boyanın elektro-Fenton prosesiyle parçalanmasında, en iyi TOK giderimi %48 olarak elde edilmiştir (pH 4, akım 120 mA, H₂O₂ hacmi 2 mL). Renk giderimi ile karşılaştırıldığında TOK gideriminin daha düşük verimlere sahip olduğu gözlenmiştir. Şekil 7.36'da pH-akım hacmi ve akım-H₂O₂ hacmi etkileşimlerinin TOK giderimi üzerindeki etkilerini gösteren 3D yüzey ve 2D kontür grafikleri verilmiştir. pH-H₂O₂ hacmi etkileşimi modelden çıkarıldığından, bu etkileşime ait grafik oluşturulmamıştır. İkili etkileşimler incelenirken, grafikte yer almayan üçüncü faktör orta seviyede (0) tutulmuştur.

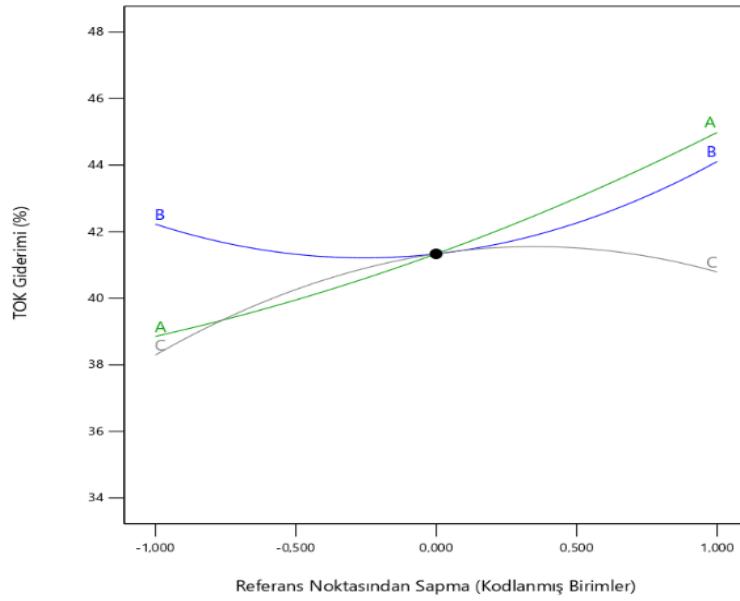


Şekil 7.36. İkili etkileşim grafikleri (elektro-Fenton / TOK giderimi / oksazin boya) (a) pH-akım3D yüzey, (b) pH-akım 2D kontür, (c) akım-H₂O₂ 3D yüzey, (d) akım-H₂O₂ 2D kontür

Şekil 7.36a'da görüldüğü gibi elektro-Fenton prosesiyle oksazin renk gideriminde, pH seviyelerindeki değişimin TOK giderimi üzerinde akıma oranla daha fazla fark yarattığı anlaşılmıştır. Şekil 7.36c'de gösterildiği üzere, akım-H₂O₂ hacmi etkileşiminde akımın en yüksek değeri için H₂O₂ hacminin geniş bir aralığında %40'a yakın TOK giderimi elde

edilebileceği model tarafından tahmin edilmiştir. Şekil 7.36b’de gösterilen 3D kontur grafikten, H₂O₂ hacminin akım parametresine oranla yanıt üzerinde daha etkili olduğu anlaşılmıştır. Şekil 7.36d’den anlaşıldığı üzere; pH, 3 değerinde sabit tutulduğunda, H₂O₂ hacminin 1 mL değerinin üzerinde olması akımın her seviyesi için yine %40’ın üzerinde verimi desteklemiştir.

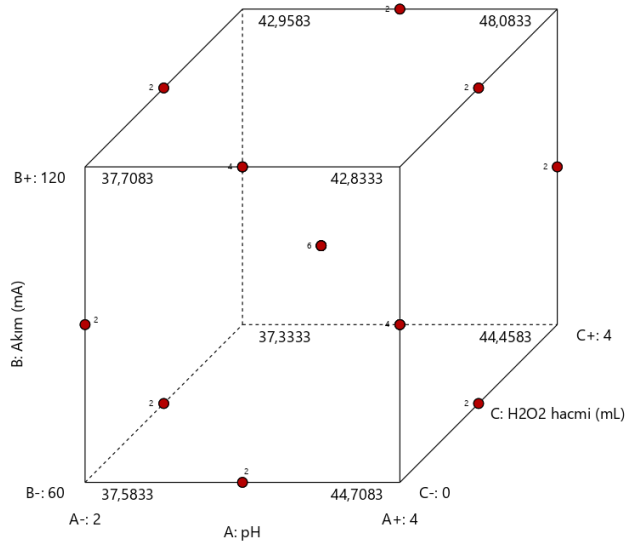
Şekil 7.37’de üç faktörün TOK giderimi üzerindeki etkilerinin karşılaştırıldığı pertürbasyon grafiği verilmiştir.



Şekil 7.37. Elektro-Fenton prosesiyle TOK giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği (oksazin boya)

Pertürbasyon grafiğinden de kolaylıkla görülebileceği gibi tasarımdaki merkezi noktalardan sapmada en büyük TOK giderimi değişimine sebep olan parametrenin pH olduğu ortaya konulmuştur. Bu sonuç azo boya renk giderimindeki bulgu ile paralellik göstermiştir. Akımdaki değişimler ordinat düzleminde ciddi bir yer değiştirmeye sebep olmazken, diğer iki parametre yanıtta daha fazla değişime sebep olmuştur. Faktörlerin en yüksek olduğu seviyede %50’ye yakın verim elde edilebileceği, en düşük seviyelerinde ise verimin azalarak %35 bandına yaklaştığı model tarafından belirlenmiştir.

Şekil 7.38’de üç faktörün birlikte etkilerinin TOK giderimini nasıl etkilediği küp grafiği ile gösterilmiştir. Küpün köşe noktalarında belirtilen tüm yanıt değerleri modelin tahmin ettiği değerlerdir.



Şekil 7.38. TOK giderimi üzerine faktör etkilerinin küp grafiği ile gösterimi (elektro-Fenton / oksazin boyası)

Görüldüğü gibi en yüksek TOK gideriminin (%48), üç faktörün en yüksek seviyesinde olduğu durumda gerçekleşeceği tahmin edilmiştir. pH değerlerindeki artışın, diğer parametrelerin yanıt üzerinde yarattığı değişimlerden daha fazla değişime sebep olduğu ve bunun pozitif yönde gerçekleşeceği yine grafikten anlaşılmıştır.

7.5.2.3. Renk ve TOK Giderimleri için Optimizasyon

Oluşturulan model ile üç farklı durum için farklı optimizasyon çözümleri üretilmiştir. Buna göre ilk durumda tüm faktörler aralık içinde herhangi bir değer alabilirken, boyanın %100 verimde giderilmesi, TOK gideriminin ise maksimize edilmesi seçilmiştir. İkinci durumda pH ve H₂O₂ hacmi aralıkta değer alabiliyorken, akımın minimize edilmesi, boyanın %100 verimde giderilmesi, TOK gideriminin ise maksimize edilmesi araştırılmıştır. Son durumda ise pH aralıkta değer alabilirken, akım ve H₂O₂ hacminin minimize edilmesi, boyanın %100 verimde giderilmesi, TOK gideriminin ise maksimize edilmesi seçilmiştir. Tüm durumlar için renk giderimine 2 seviyesinde, TOK giderimine ise 4 seviyesinde önem atfedilmiştir.

İlk durum için program 21 çözüm önermiştir ve bu optimizasyon çözümleri Tablo 7.33'te verilmiştir. Buna göre, istenirlik değeri en yüksek olan 1. ve 2. sıradaki deneylerde, yani akımın en yüksek, pH 3,95 ve H₂O₂ hacminin ise yaklaşık 3,5 mL seviyelerinde olduğunda renk gideriminin %100, TOK gideriminin ise %48 olacağı öngörülmüştür. İlk

dokuz deneyin istenilen şartlar için optimum oldukları ve 0,95'in üzerinde istenirlik değerine sahip oldukları gözlenmiştir.

Tablo 7.33. Durum 1 için optimizasyon çözümleri (elektro-Fenton / oksazin boya)

Sıra	pH	Akım (mA)	H ₂ O ₂ Hacmi (mL)	Renk Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	İstenirlik
1	3,946	119,981	3,369	100,000	48,004	1,000
2	3,949	119,959	3,595	100,000	48,009	1,000
3	3,964	120,000	3,880	99,988	48,000	0,999
4	3,969	119,998	3,004	99,971	48,000	0,999
5	3,998	120,000	2,758	99,939	47,981	0,996
6	4,000	120,000	2,373	99,938	47,678	0,980
7	4,000	120,000	2,077	99,938	47,348	0,963
8	4,000	115,627	4,000	99,746	47,324	0,953
9	3,838	116,967	3,672	100,000	47,083	0,952
10	4,000	120,000	1,587	99,938	46,632	0,926
11	3,566	120,000	2,644	100,000	46,402	0,916
12	3,437	120,000	3,236	100,000	46,273	0,909
13	3,388	120,000	3,470	100,000	46,148	0,903
14	3,338	120,000	3,712	100,000	45,971	0,893
15	4,000	60,000	1,205	99,409	46,142	0,876
16	4,000	60,000	1,201	99,412	46,139	0,876
17	4,000	60,817	1,453	99,233	46,178	0,870
18	4,000	61,304	0,786	99,728	45,617	0,862
19	4,000	65,564	1,453	99,289	45,669	0,846
20	4,000	60,000	2,573	98,383	46,192	0,829
21	4,000	80,565	1,959	99,218	45,005	0,807

İkinci durumda program tarafından 18 çözüm sunulmuş ve Tablo 7.34'te bu çözümler istenirlik sıralarına göre verilmiştir.

Tablo 7.34. Durum 2 için optimizasyon önerileri (elektro-Fenton / oksazin boya)

Sıra	pH	Akım (mA)	H ₂ O ₂ Hacmi (mL)	Renk Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	İstenirlik
1	4,000	60,000	1,200	99,413	46,138	0,916
2	4,000	60,000	1,414	99,252	46,258	0,915
3	4,000	60,000	0,817	99,700	45,822	0,913
4	4,000	60,000	0,783	99,725	45,788	0,912
5	4,000	60,000	1,708	99,031	46,355	0,911
6	4,000	60,086	0,423	99,995	45,347	0,903
7	4,000	60,000	2,052	98,774	46,370	0,903
8	3,913	60,000	1,669	99,210	45,939	0,902
9	4,000	60,000	2,372	98,534	46,290	0,891
10	4,000	63,379	1,914	98,936	46,030	0,879
11	4,000	60,000	2,695	98,291	46,115	0,877
12	4,000	66,742	1,367	99,360	45,504	0,856

Tablo 7.34. (Devam) Durum 2 için optimizasyon önerileri (elektro-Fenton / oksazin boya)

Sıra	pH	Akım (mA)	H ₂ O ₂ Hacmi (mL)	Renk Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	İstenirlik
13	3,724	60,000	3,116	98,495	44,488	0,824
14	3,809	68,386	1,796	99,365	44,715	0,818
15	4,000	67,439	2,897	98,363	45,424	0,818
16	3,766	60,000	3,500	98,182	44,197	0,802
17	3,353	60,000	0,593	100,000	42,760	0,795
18	4,000	60,825	4,000	97,349	44,409	0,776

Tablo 7.34'e göre, 1. sıradaki deneyde, yani akımın en düşük, pH 4 ve H₂O₂ hacminin ise 1,2 mL seviyelerinde olduğunda, renk gideriminin %99, TOK gideriminin ise %46 olacağı tahmin edilmiştir. İlk sekiz deneyin istenilen şartlar için optimum oldukları ve 0,90'ın üzerinde istenirlik değerine sahip oldukları gözlenmiştir.

Son durumda program tarafından 15 adet uygun çözüm bulunmuş ve Tablo 7.35'te bu çözümler istenirlik sıralarına göre verilmiştir.

Tablo 7.35. Durum 3 için optimizasyon önerileri (elektro-Fenton / oksazin boya)

Sıra	pH	Akım (mA)	H ₂ O ₂ Hacmi (mL)	Renk Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	İstenirlik
1	4,000	60,000	0,416	100,000	45,351	0,902
2	3,994	60,000	0,631	99,848	45,593	0,892
3	3,896	60,000	0,594	100,000	45,090	0,883
4	4,000	60,000	0,836	99,685	45,841	0,881
5	4,000	63,249	0,412	100,000	44,898	0,876
6	3,840	60,000	0,672	100,000	44,925	0,873
7	4,000	60,000	1,006	99,558	45,995	0,870
8	4,000	60,000	1,496	99,191	46,292	0,832
9	3,492	60,000	0,791	100,000	43,543	0,823
10	3,537	60,000	1,022	99,883	43,944	0,818
11	3,357	60,000	0,762	99,919	42,968	0,804
12	3,201	60,000	0,130	100,000	41,520	0,788
13	3,245	60,000	0,888	99,724	42,654	0,782
14	3,180	60,000	0,552	99,773	42,040	0,781
15	3,000	60,000	0,335	99,473	41,091	0,750

Tablo 7.35'e göre, pH'nın 4, akımın 60 mA ve H₂O₂ hacminin 0,42 mL seviyelerinde olması durumunda 0,902 istenirlik değeriyle renk gideriminin %100, TOK gideriminin ise %45 olacağı tahmin edilmiştir. İlk iki durumla kıyaslandığında son durumda her iki faktöründe minimize edilmesi önerilen optimizasyon çözümlerinde istenirlik değerlerini görece düşürmüş olsa da her iki yanıt için verimli öneriler elde edilmiştir.

7.6. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi ile Boya Giderimi

Fotokimyasal oksidasyonla yapılan çalışmada üç farklı ışık türü denenmiştir. Bunlar görünür, UVA ve UVB bölgesindedir. Her deney 1 saat çalışılmıştır. Aydınlatma, reaktör yüzeyine tepeden dik gelecek şekilde sağlanmıştır. Her deneyde pH ve katalizör miktarının etkisi araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar deneysel tasarıma uygun özellikte olmadığından yüzey yanıt metodu uygulanmamıştır. Özellikle UV bölgesi ışığının geçirimi için kuvars cam reaktör tercih edilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında ve homojen kütle transferinin sağlanabilmesi için manyetik karıştırıcı üzerinde balık yardımıyla karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre TOK giderimi elde edilememiştir, yani boyanın parçalanması fotokimyasal oksidasyonla gerçekleştirilememiştir. Renk giderimi hususunda en etkili ışık türü özellikle azo boya için UVC olmuştur ve pH 11 seviyesinde 1 g/L katalizör ile %90 verim elde edilmiştir. Oksazin boya için en yüksek renk giderim verimi ise yine UVC altında pH 11,8 seviyesinde ve 1,5 g/L katalizör ile elde edilmiştir. Metilen mavisi ile yapılan bir çalışmada (Shivani ve diğ., 2019), benzer sonuçlar elde edilmiş ve bu durum malzemenin sıfır yük noktası pH değerinin yaklaşık 4,5 olması ile açıklanmıştır.

7.7. Hibrit Proses ile Boya Giderimi

Tez kapsamında çalışılmış olan tekil elektrooksidasyon, elektro-Fenton ve fotokatalitik oksidasyon prosesleri birlikte yürütülerek hibrit proses oluşturulmuş ve tekstil boyalarının giderimindeki verimi araştırılmıştır. Sistemde Bi₂WO₆ kaplı ve kaplanmamış paslanmaz çelik elektrotlar olmak üzere iki adet anot ve PANi/grafit ile modifiye edilmiş karbon keçelerden iki adet katot olmak üzere toplam dört adet elektrot kullanılmıştır. Her iki boya için uygulanan ortak proses parametreleri; 200 mL çalışma hacmi, 1 cm elektrot aralıkları, 25 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu, 400 rpm karıştırma hızı, 0,3 g katalizör miktarı, UVC ışığı, 0,175 M [NaCl], 2 mL H₂O₂ (500 mg/L) şeklinde seçilmiştir. Proses etkinliği pH, akım ve sürenin renk ve TOK giderimleri üzerindeki etkileri araştırılarak belirlenmiştir. BBT ile oluşturulan matematiksel modellerle optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

7.7.1. Reaktif Azo Boya ile İlgili Çalışmalar

Bu bölümde, reaktif azo boyanın hibrit proses ile giderimi BBT yüzey yanıt yöntemi ile planlanmıştır. Azo boyanın arıtımı hem renk giderimi hem de TOK giderimi üzerinden incelenmiştir. Elde edilen sonuçların istatistiksel değerlendirmeye uygunluğu ANOVA tablosu, normal % olasılık dağılımı ve artık grafikleri ile incelenmiştir. Belirlenen bağımsız proses değişkenlerinin bu bağımlı değişkenler üzerine etkileri araştırılmış ve uygun olan durumlarda optimizasyon çözümleri önerilmiştir.

7.7.1.1. Renk Giderimi için BBT ile Deneysel Tasarım

Reaktif azo boyanın hibrit proses ile gideriminin incelenmesi için BBT uygulanmıştır. Buna göre, iki tekrarlı 15 deney gerçekleştirilmiş, toplamda 30 deney yapılmıştır. Tasarımda, tekrarlı deneyler için 6 adet merkezi nokta kullanılmıştır. İncelenen parametre seviyeleri pH, akım ve süre için sırasıyla 3-5,5-8, 100-250-400 mA ve 5-15-25 dk'dır. BBT kullanılarak oluşturulan deney desenine göre yapılan hibrit proses deneylerinin sonuçları Tablo 7.36'da verilmiştir.

Tablo 7.36. Hibrit prosesle renk giderimi deney sonuçları (azo boya)

Deney Sırası	pH	Akım (mA)	Süre (dk)	Renk Giderimi (%)
1	3	100	15	86
2	8	100	15	99
3	3	400	15	99
4	8	400	15	97,5
5	3	250	5	78
6	8	250	5	96
7	3	250	25	100
8	8	250	25	98
9	5,5	100	5	79
10	5,5	400	5	98
11	5,5	100	25	99
12	5,5	400	25	98
13	5,5	250	15	98
14	5,5	250	15	99
15	5,5	250	15	98

Hibrit proses ile renk giderimi sonuçları istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve verilerin bu yöndeki uygunluğu araştırılmıştır. Buna göre renk giderimi için hazırlanan ANOVA tablosu Tablo 7.37’de verilmiştir.

Tablo 7.37. Hibrit prosesle renk giderimi için ANOVA tablosu (azo boya)

Kaynak	K.T.	S.D.	O.K.	F-değeri	p-değeri	İstatistiksel Anlamlılık
Model	756,35	9	84,04	40,10	0,0004	anlamlı
A-pH	94,53	1	94,53	45,10	0,0011	
B-Akım	108,78	1	108,78	51,90	0,0008	
C-Süre	242,00	1	242,00	115,47	0,0001	
AB	52,56	1	52,56	25,08	0,0041	
AC	100,00	1	100,00	47,71	0,0010	
BC	100,00	1	100,00	47,71	0,0010	
A ²	11,04	1	11,04	5,27	0,0702	
B ²	5,58	1	5,58	2,66	0,1637	
C ²	47,96	1	47,96	22,88	0,0050	
Artık	10,48	5	2,10			
Uyumsuzluk	9,81	3	3,27	9,81	0,0939	anlamsız
Saf Hata	0,67	2	0,33			
Toplam	766,83	14				

Modelin F-değeri olan 40,10 istatistiksel olarak anlamlıdır. Bu büyüklükte bir F-değerinin gürültüye bağlı oluşmasının sadece %0,04 ihtimali bulunmaktadır. P-değerinin 0,05’ten küçük olması model terimlerinin anlamlı olduğu göstermektedir. Bu durumda, karesel pH ve karesel akım terimleri haricindekiler istatistiksel olarak anlamlıdır. Burada karesel pH ve karesel süre terimlerini modelden çıkarmak modelde iyileştirme sağlamadığından model indirgenmemiştir. Uyumsuzluk F-değerinin istatistiksel açıdan anlamsız olması modelin uygunluğu açısından istenen durumdur. Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu Tablo 7.38’de verilmiştir.

Tablo 7.38. Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu (hibrit proses / renk giderimi / azo boya)

Faktör	Katsayı	S.D.	Standart Hata	95% CI Düşük	95% CI Yüksek	VIF
Kesişim	98,33	1	0,84	96,18	100,48	
A-pH	3,44	1	0,51	2,12	4,75	1,00
B-Akım	3,69	1	0,51	2,37	5,00	1,00
C-Süre	5,50	1	0,51	4,18	6,82	1,00
AB	-3,62	1	0,72	-5,49	-1,76	1,00

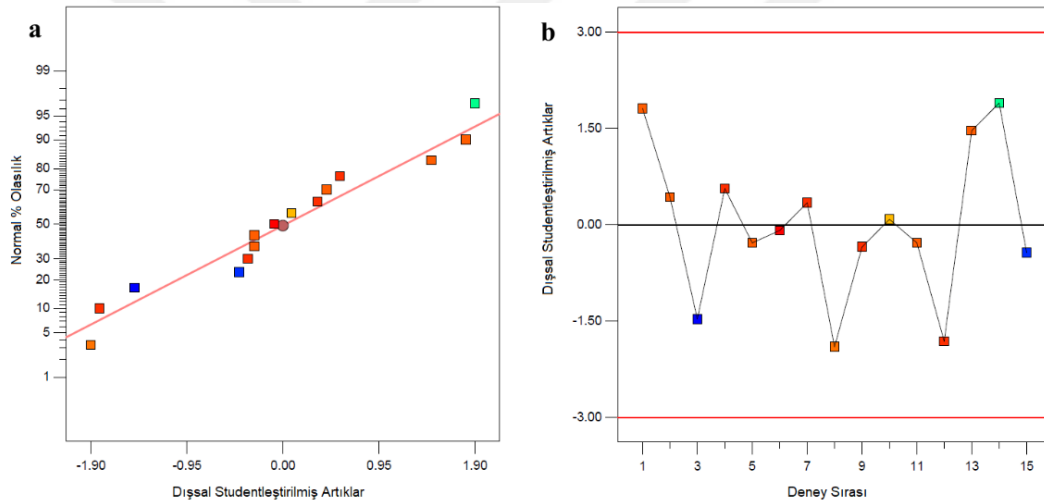
Tablo 7.38. (Devam) Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu (hibrit proses / renk giderimi / azo boya)

Faktör	Katsayı	S.D.	Standart Hata	95% CI Düşük	95% CI Yüksek	VIF
AC	-5,00	1	0,72	-6,86	-3,14	1,00
BC	-5,00	1	0,72	-6,86	-3,14	1,00
A ²	-1,73	1	0,75	-3,67	0,21	1,01
B ²	-1,23	1	0,75	-3,17	0,71	1,01
C ²	-3,60	1	0,75	-5,54	-1,67	1,01

Model İstatistikleri

S.S.: 1,45 Ort: 94,83 %C.V.: 1,53 R²: 0,986 adj-R²: 0,962 pre-R²: 0,793 Adeq Pre: 17,98

Tüm VIF değerleri 1'e eşit olduğundan faktörlerin ortogonal olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 7.39'da elde edilen verilerin artıkların normal % olasılık değerlerine ve deney sırasına göre karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 7.39. Hibrit prosesle renk giderimi için istatistiksel değerlendirme a) artık/normal % olasılık b) deney sırası/artık (azo boya)

Şekil 7.39a'da görüldüğü gibi, artıklar normal dağılıma uymaktadır. Şekil 7.39b'de görüldüğü üzereyse, 0 hattının etrafında tüm artıklar rastgele dağılmış, bir trend izlememiştir. Dolayısıyla, verilerin istatistiksel açıdan rastgeleliğinin desteklendiği söylenebilmektedir. Ayrıca, artıklar, dış limitlerin ($-3,00 < \text{artık} < 3,00$) dışına çıkmadığı için modelde herhangi bir transformasyona ihtiyaç duyulmadığı kabul edilebilmektedir.

Model istatistikleri incelendiğinde pred-R² değerinin adj-R² değeri ile mantıklı bir uyumda olduğu, farkın 0,2'den az olduğu görülmüştür. Model tarafından önerilmiş olan kodlanmış ve gerçek faktörler için denklemler aşağıda sırasıyla verilmiştir.

Renk Giderimi (%)

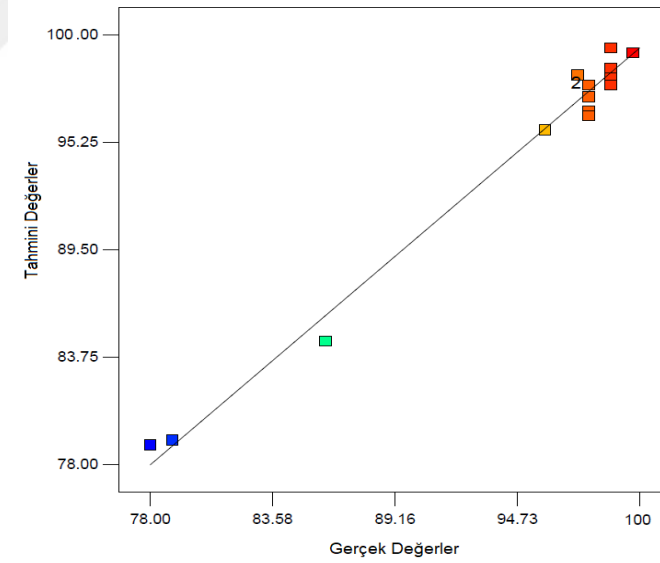
$$\begin{aligned} &= +98,33 + 3,44 \times A + 3,69 \times B + 5,50 \times C - 1,73 \times A^2 \\ &- 1,23 \times B^2 - 3,60 \times C^2 - 3,62 \times A \times B - 5,00 \times A \times C \\ &- 5,00 \times B \times C \end{aligned} \quad (7.15)$$

Renk Giderimi (%)

$$\begin{aligned} &= +14,190 + 9,835 \times pH + 0,155 \times Akım + 3,565 \times Süre \\ &- 0,277 \times pH^2 - 0,000 \times Akım^2 - 0,036 \times Süre^2 \\ &- 0,010 \times pH \times Akım - 0,200 \times pH \times Süre \\ &- 0,003 \times Akım \times Süre \end{aligned} \quad (7.16)$$

Kodlanmış denkleme göre, üç faktörün hepsinin renk giderimi üzerinde sinerjik bir etkisi olduğu görülmüştür. Ayrıca katsayı büyüklüklerinden en etkili faktörün pH olduğu anlaşılmaktadır. Süre ise akıma göre daha büyük etkiye sahiptir. pH etkisiyle karşılaştırıldığında akımın etkisi oldukça azdır.

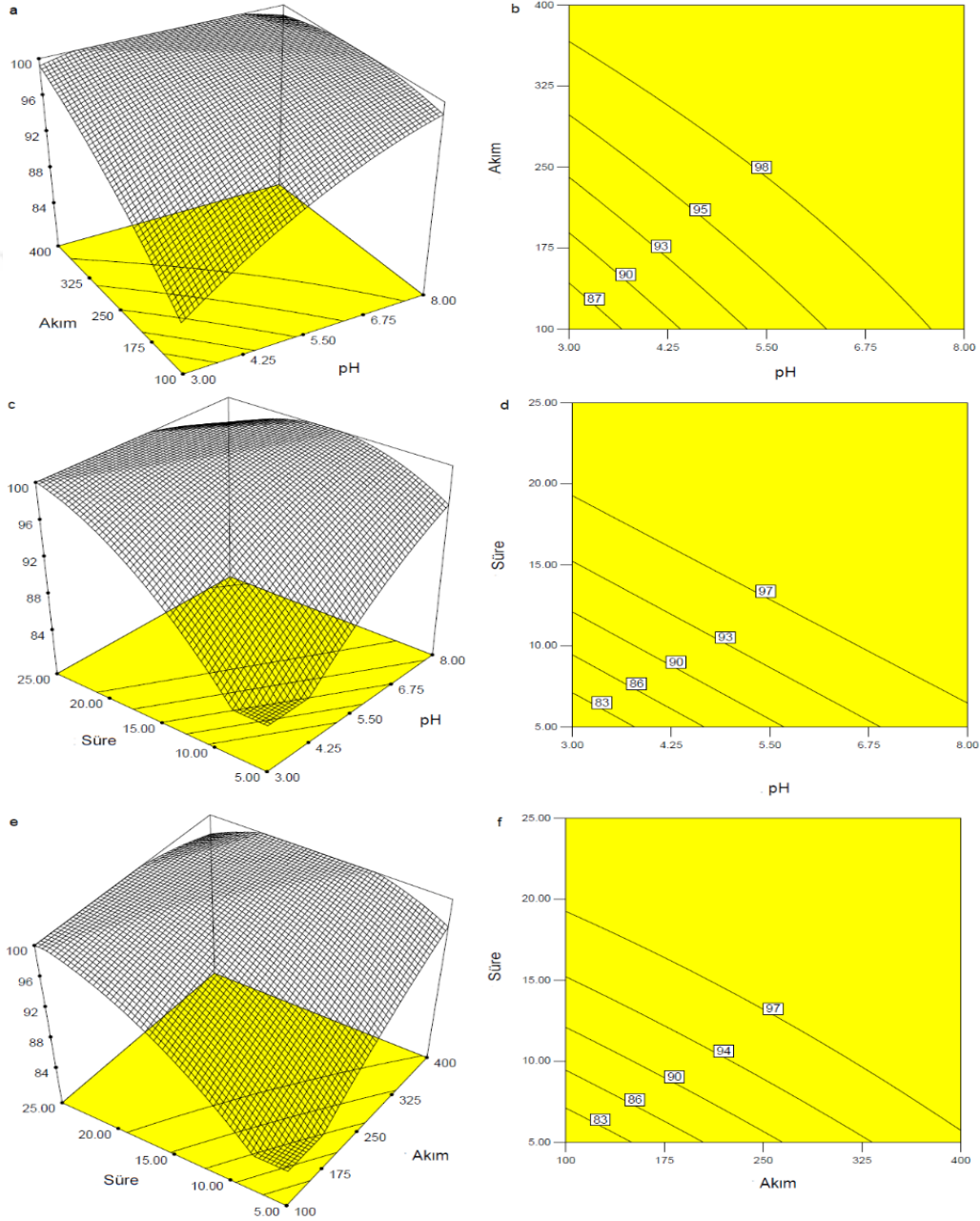
Şekil 7.40'ta deneyler sonucu elde edilmiş giderim verimlerinin, program tarafından önerilen modelle tahmin edilen değerlerle karşılaştırılması verilmiştir.



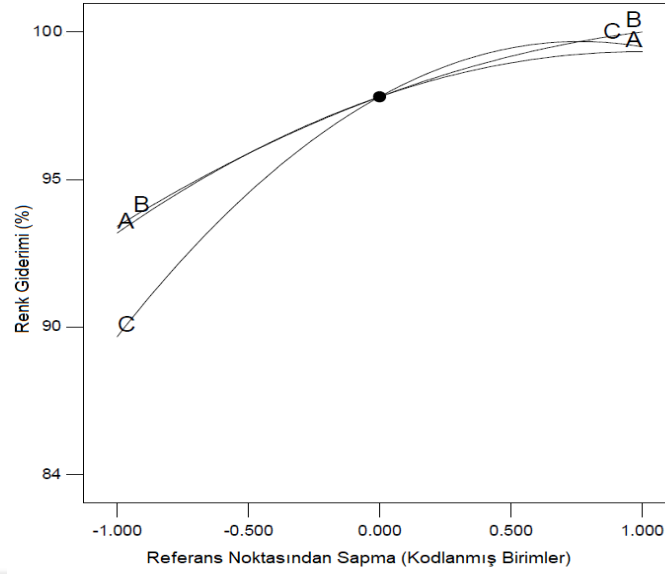
Şekil 7.40. Hibrit prosesle renk giderimi için gerçek değerlere karşı hesaplanan değerler (azo boya)

Renk giderim verimleri daha çok %95-100 aralığında dağılım göstermiştir. Veriler, 45-derece çizgisinin etrafında rastgele dağıldığından tahminlerin yüksek doğrulukta olduğu düşünülmüştür. Tablo 7.36'da daha önce gösterildiği gibi hibrit prosesle tam renk giderimi (%100) elde edilmiştir (pH 3, akım 250 mA, süre 25 dk).

Şekil 7.41’de pH, akım ve sürenin renk giderimi üzerindeki ikili etkileşimlerini gösteren 3D yüzey ve 2D kontur grafikleri verilmiştir. Tüm 3D grafiklerden anlaşıldığı üzere, ikili etkileşimlerde parametrelerin birlikte artan değerleri için renk giderim verimi de artmaktadır. 2D grafikleri incelendiğinde, 20 dk’nın üzerinde çalışıldığında pH ve akımın her değeri için %97’nin üzerinde verime ulaşılacağı gözlenmiştir.



Şekil 7.41. İkili etkileşim grafikleri (hibrit proses / renk giderimi / azo boya) (a) pH-akım 3D yüzey, (b) pH-akım 2D kontur, (c) pH-süre 3D yüzey, (d) pH-süre 2D kontur (e) akım-süre 3D yüzey, (f) akım-süre 2D kontur



Şekil 7.42. Hibrit prosesle renk giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği (azo boya)

Şekil 7.42’de verilen pertürbasyon grafiği incelendiğinde, pH ve sürenin birlikte azalış ve artışlarının renk giderimi verimini aynı doğrultuda etkilediği gözlenmiştir. Bu durum, oluşturulan kodlanmış denklem ile de desteklenmiştir.

7.7.1.2. TOK Giderimi için BBT ile Deneysel Tasarım

Reaktif azo boyanın hibrit proses ile gideriminde elde edilen TOK giderimi verilerin değerlendirilmesi amacıyla BBT ile hazırlanan deney deseni uygulanmıştır. Bu deney desenine göre yapılan hibrit proses sonuçları Tablo 7.39’da verilmiştir.

Tablo 7.39. Hibrit prosesle TOK giderimi deney sonuçları (azo boya)

Deney Sırası	pH	Akım (mA)	Süre (dk)	TOK Giderimi (%)
1	3	100	15	19
2	8	100	15	48,5
3	3	400	15	26
4	8	400	15	32
5	3	250	5	1,5
6	8	250	5	39
7	3	250	25	14
8	8	250	25	24
9	5,5	100	5	33,5
10	5,5	400	5	40
11	5,5	100	25	34
12	5,5	400	25	31

Tablo 7.39. (Devam) Hibrit prosesle TOK giderimi deney sonuçları (azo boya)

Deney Sırası	pH	Akım (mA)	Süre (dk)	TOK Giderimi (%)
13	5,5	250	15	49
14	5,5	250	15	44
15	5,5	250	15	43

Hibrit proses ile TOK giderimi sonuçlarının istatistiksel olarak değerlendirildiği ANOVA tablosu Tablo 7.40'ta verilmiştir.

Tablo 7.40. Hibrit prosesle TOK giderimi için ANOVA tablosu (azo boya)

Kaynak	K.T.	S.D.	O.K.	F-değeri	p-değeri	İstatistiksel Anlamlılık
Model	2404,31	8	300,54	27,62	0,0003	anlamlı
A-pH	861,12	1	861,12	79,13	0,0001	
B-Akım	4,50	1	4,50	0,41	0,5440	
C-Süre	15,13	1	15,13	1,39	0,2831	
AB	138,06	1	138,06	12,69	0,0119	
AC	189,06	1	189,06	17,37	0,0059	
BC	22,56	1	22,56	2,07	0,2000	
A ²	783,00	1	783,00	71,95	0,0001	
C ²	471,70	1	471,70	43,35	0,0006	
Artık	65,29	6	10,88			
Uyumsuzluk	44,63	4	11,16	1,08	0,5329	anlamsız
Saf Hata	20,67	2	10,33			
Toplam	2469,60	14				

Modele ait F-değeri 27,62 istatistiksel olarak anlamlıdır. Bu F-değerinin gürültüye bağlı oluşmasının sadece %0,03 ihtimali bulunmaktadır. P-değeri 0,05'ten küçük olan model terimlerinin anlamlı olduğu kabul edilmiştir. Bu durumda pH, pH-akım ve pH-süre, karesel pH ve karesel süre terimleri istatistiksel olarak anlamlıdır. Burada, karesel akım terimi modelden çıkarılarak model indirgenmiştir. Model hiyerarşisini bozmamak adına anlamsız olan akım ve süre ana parametreleri de modelde tutulmuştur. Ayrıca, kalan terimler arasında, akım-süre terimi her ne kadar anlamsız olsa da denklemden çıkarıldığında uyumsuzluk F-değerini düşürdüğünden modelde tutulmuştur. Uyumsuzluk için F-değeri incelendiğinde 1,08 olarak hesaplanan değer ile bu terimin saf hataya göre istatistiksel açıdan anlamlı olmadığı gözlenmiştir. Uyumsuzluk F-değerinin gürültü sebebiyle bu büyüklükte olabilmesi için %53,29 oranında ihtimal bulunmaktadır. Bu değer %10'dan büyük olduğu için kabul edilebilir bir değerdir.

Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu Tablo 7.41’de verilmiştir. Bu tablonun altında, indirgenmemiş ve indirgenmiş modele ait istatistiksel veriler sunulmuştur. Modelin indirgenmesiyle standart sapma ve Adeq Pre terimlerinde olan iyileşmeler, standart sapmanın 3,59’dan 3,30’a düşmesi, Adeq Pre değerinin ise 15,24’ten 17,28 değerine yükselmesiyle gerçekleşmiştir. Elde edilen 17,28 değeri 4’ten büyük olduğu için tasarım alanında çalışmak için yeterli sinyalin olduğu varsayılmıştır.

Tablo 7.41. Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu (hibrit proses / TOK giderimi / azo boya)

Faktör	Katsayı	S.D.	Standart Hata	95% CI Düşük	95% CI Yüksek	VIF
Kesişim	45,65	1	1,58	41,78	49,53	
A-pH	10,38	1	1,17	7,52	13,23	1,00
B-Akım	-0,75	1	1,17	-3,60	2,10	1,00
C-Süre	-1,37	1	1,17	-4,23	1,48	1,00
AB	-5,88	1	1,65	-9,91	-1,84	1,00
AC	-6,87	1	1,65	-10,91	-2,84	1,00
BC	-2,37	1	1,65	-6,41	1,66	1,00
A ²	-14,52	1	1,71	-18,71	-10,33	1,01
C ²	-11,27	1	1,71	-15,46	-7,08	1,01

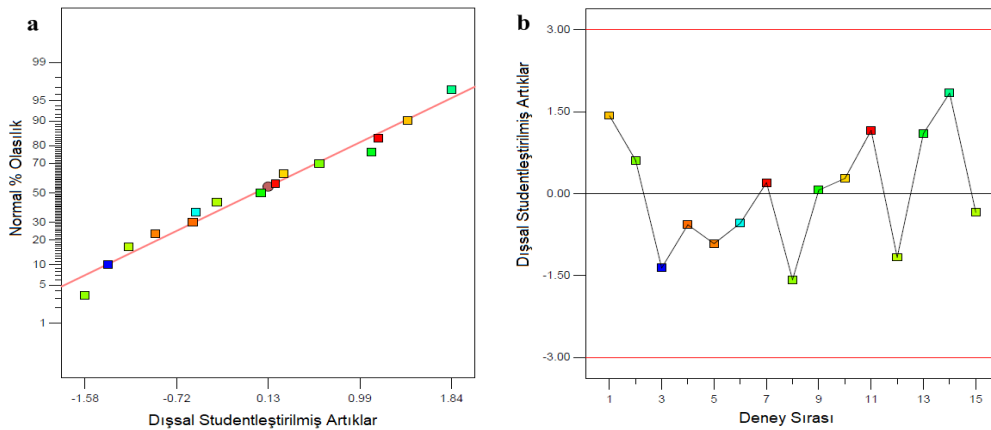
İndirgenmemiş Model İstatistikleri

S.S.: 3,59 Ort: 31,90 %C.V.: 11,24 R²: 0,974 adj-R²: 0,927 pre-R²: 0,699 Adeq Pre: 15,42

İndirgenmiş Model İstatistikleri

S.S.: 3,30 Ort: 31,90 %C.V.: 10,34 R²: 0,974 adj-R²: 0,938 pre-R²: 0,796 Adeq Pre: 17,28

Elde edilen tüm VIF değerleri faktörlerin ortogonal olduğunu, yani korelasyona uğramadıklarını göstermektedir. Şekil 7.43’te elde edilen verilerin artıkların normal % olasılık değerlerine ve deney sırasına göre karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 7.43. Hibrit prosesle TOK giderimi için istatistiksel değerlendirme (a) artık/normal % olasılık (b) deney sırası/artık (azo boya)

Buna göre, artıklar çizgi etrafına yakın olduğundan normal dağılıma uymaktadır. Ayrıca, artık-deney sırası grafiğinde 0 hattının etrafında tüm artıklar rastgele dağılmış, bir trend izlememiştir. Dolayısıyla, verilerin istatistiksel açıdan rastgeleliği sağladığı söylenebilmiştir.

Pred-R² değerinin adj-R² değeri ile mantıklı bir uyumda olduğu, farkın 0,15'ten az olduğu görülmüştür. Model tarafından önerilmiş olan kodlanmış ve gerçek faktörler için eşitlikler Denklem (7.17) ve (7.18)'de sırasıyla verilmiştir.

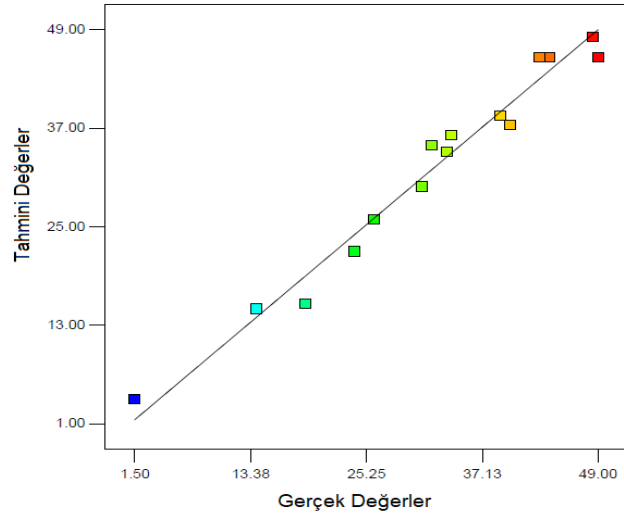
$$\begin{aligned}
 \text{TOK Giderimi (\%)} & \\
 &= +45,65 + 10,38 \times A - 0,75 \times B - 1,37 \times C \\
 &- 14,52 \times A^2 - 11,27 \times C^2 - 5,88 \times A \times C - 6,87 \times A \times C \\
 &- 2,37 \times B \times C \quad (7.17)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{TOK Giderimi (\%)} & \\
 &= -119,654 + 37,746 \times pH + 0,105 \times Akım \\
 &+ 5,152 \times Süre - 2,323 \times pH^2 - 0,113 \times Süre^2 \\
 &- 0,016 \times pH \times Akım - 0,275 \times pH \times Süre \\
 &- 0,002 \times Akım \times Süre \quad (7.18)
 \end{aligned}$$

Denklem (7.17)'ye göre, pH'ın TOK giderimi üzerinde aynı yönde, akım ve sürenin ise ters yönde etkisi olduğu görülmüştür. Ayrıca, renk giderimindeki duruma benzer olarak, katsayı büyüklüklerinden en etkili faktörün pH olduğu anlaşılmaktadır. Önerilen modelde akım ve süre terimleri istatistiksel olarak anlamlı olmadığından katsayıları hakkında yorum getirmek anlamlı olmamaktadır. Bunun dışında, diğer tüm terimlerin yanıt üzerinde negatif yönde etkisi bulunmaktadır.

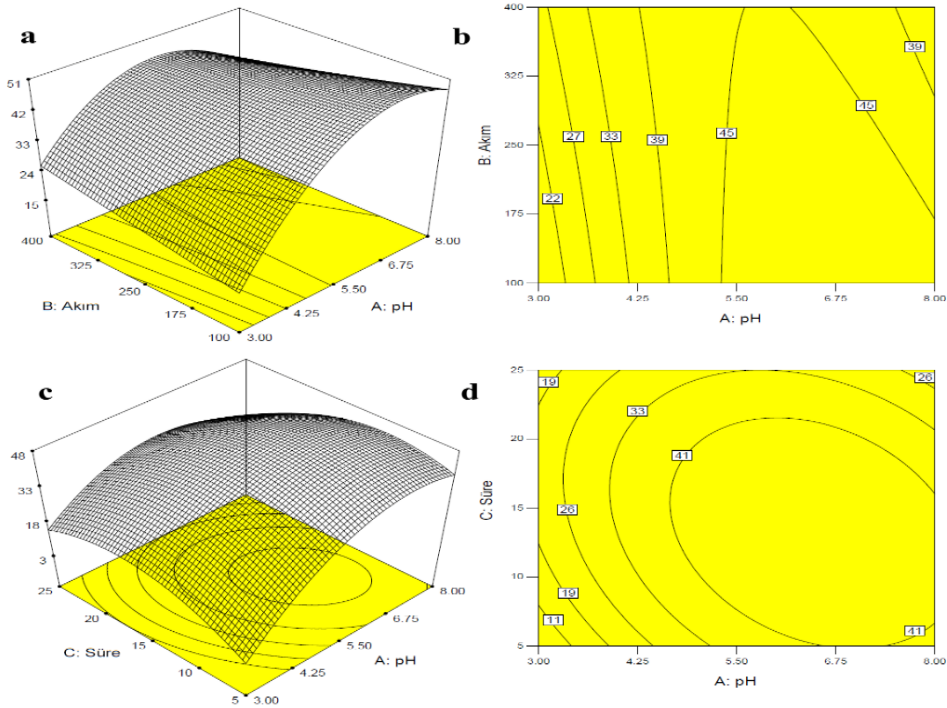
Şekil 7.44'te deneysel TOK giderim verimlerinin, program tarafından önerilen modelle tahmin edilen değerlerle karşılaştırılması verilmiştir. R² değerlerine göre tutarlılık oldukça yüksektir. TOK giderim verimleri yaklaşık olarak %1-50 aralığında dağılım göstermiştir. Veriler, 45-derece çizgisinin etrafında rastgele dağıldığından ve çoğunlukla çizgiye yakın olduğundan tahminlerin yüksek doğrulukta olduğu düşünülmüştür.

Tablo 7.39'da gösterildiği gibi azo boyanın hibrit proses ile parçalanmasında, en iyi TOK giderimi %49 olarak elde edilmiştir (pH 5,5, akım 250 mA, süre 15 dk).



Şekil 7.44. Hibrit prosesle TOK giderimi için gerçek değerlere karşı hesaplanan değerler (azo boya)

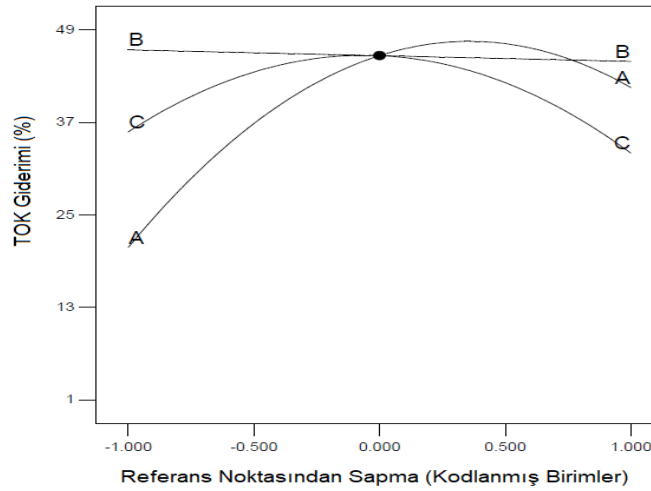
Şekil 7.45'te pH-akım ve pH-süre etkileşimlerinin TOK giderimi üzerindeki etkilerini gösteren 3D yüzey ve 2D kontür grafikleri verilmiştir. Akım-süre etkileşimi istatistiksel olarak anlamlı olmadığından, bu etkileşime ait grafik oluşturulmamıştır. İkili etkileşimler incelenirken, grafikte yer almayan üçüncü faktör orta seviyede tutulmuştur.



Şekil 7.45. İkili etkileşim grafikleri (hibrit proses / TOK giderimi / azo boya) (a) pH-akım 3D yüzey, (b) pH-akım 2D kontür, (c) pH-süre 3D yüzey, (d) pH-süre 2D kontür

Şekil 7.45'te görüldüğü gibi hibrit proses ile azo renk gideriminde, pH seviyelerindeki değişimin TOK giderimi üzerinde akım ve süreye oranla çok daha etkin olduğu anlaşılmıştır. Diğer iki parametreden süre akıma göre daha etkin olmuştur. Her iki etkileşimde de pH'ın 5,5-8 aralığında %40-50 aralığında TOK giderim verimi elde edilebileceği gözlenmiştir.

Şekil 7.46'da üç faktörün TOK giderimi üzerindeki etkilerinin karşılaştırıldığı pertürbasyon grafiği verilmiştir.



Şekil 7.46. Hibrit prosesle TOK giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği (azo boya)

Pertürbasyon grafiğinden de kolaylıkla görülebileceği gibi tasarımdaki merkezi noktalardan sapmada en büyük TOK giderimi değişimine sebep olan parametrenin pH olduğu ortaya konulmuştur. Akım seviyelerindeki değişimin belirgin bir etkisi görülmezken, sürenin orta seviyelerinde daha yüksek TOK giderimi elde edilebileceği anlaşılmıştır. Faktörlerin orta seviyelerinde çalışıldığında %50'ye yakın verim elde edilebileceği, en düşük ve yüksek seviyelerinde ise verimin azaldığı model tarafından belirlenmiştir.

7.7.1.3. Renk ve TOK Giderimleri için Optimizasyon

Oluşturulan model ile üç farklı durum için farklı optimizasyon çözümleri üretilmiştir. Buna göre ilk durumda tüm faktörler aralık içinde herhangi bir değer alabilirken, rengin %100 verimde giderilmesi, TOK gideriminin ise maksimize edilmesi seçilmiştir. İkinci durumda pH ve süre aralıkta değer alabiliyorken, akımın minimize edilmesi, rengin %100

verimde giderilmesi, TOK gideriminin ise maksimize edilmesi araştırılmıştır. Son durumda ise pH aralıkta değer alabilirken, akım ve sürenin minimize edilmesi, rengin %100 verimde giderilmesi, TOK gideriminin ise maksimize edilmesi seçilmiştir. TOK giderimi için önem seviyesi 4, renk giderimi içinse 2 seçilmiştir. İlk durum için program 3 çözüm önermiştir ve bu optimizasyon çözümleri Tablo 7.42’de verilmiştir.

Tablo 7.42. Durum 1 için optimizasyon çözümleri (hibrit proses / azo boya)

Sıra	pH	Akım (mA)	Süre (dk)	Renk Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	İstenirlik
1	7,28	100	17	99	49	0,985
2	7,43	100	17	99	49	0,985
3	7,05	326	17	100	42	0,902

Tablo 7.42’ye göre istenirlik değeri en yüksek olan 1. sıradaki deneyde, yani pH 7,28, akımın 100 mA ve sürenin ise 17 dk seviyelerinde olduğunda renk gideriminin %99, TOK gideriminin ise %49 olacağı öngörülmüştür. İlk iki sıradaki deneylerin istenilen şartlar için optimum oldukları ve 0,95’in üzerinde istenirlik değerine sahip oldukları gözlenmiştir.

İkinci durumda program tarafından 11 çözüm sunulmuş ve Tablo 7.43’te bu çözümler istenirlik sıralarına göre verilmiştir.

Tablo 7.43. Durum 2 için optimizasyon önerileri (hibrit proses / azo boya)

Sıra	pH	Akım (mA)	Süre (dk)	Renk Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	İstenirlik
1	7,28	100	17	99	49	0,989
2	7,31	100	17	99	49	0,989
3	7,25	100	17,5	99	49	0,989
4	7,34	100	17	99	49	0,989
5	7,05	100	18	99	49	0,988
6	7,46	100	17	99	49	0,988
7	7,54	100	16,5	99	49	0,988
8	6,82	100	18	99	49	0,986
9	6,79	100	19	99	48	0,981
10	7,73	203	21	100	37	0,776
11	7,76	202	21	100	37	0,776

Tablo 7.43’e göre, ilk sekiz öneride, renk gideriminin %99, TOK gideriminin ise %49 olacağı tahmin edilmiştir. Bunlardan ilk dördü en yüksek istenirlik değerine sahiptir.

Bunun yanında, ilk dokuz deneyin 0,95'in üzerinde istenirlik değerine sahip oldukları gözlenmiştir.

Son durumda program tarafından 8 adet uygun çözüm bulunmuş ve Tablo 7.44'te bu çözümler istenirlik sıralarına göre verilmiştir.

Tablo 7.44. Durum 3 için optimizasyon önerileri (hibrit proses / azo boya)

Sıra	pH	Akım (mA)	Süre (dk)	Renk Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	İstenirlik
1	7,87	100	11	95	49	0,893
2	7,91	100	10,5	95	49	0,893
3	7,87	100	10	95	49	0,893
4	8,00	100	10	95	48	0,892
5	8,00	100	10	95	48	0,892
6	7,94	100	11	96	49	0,892
7	8,00	100	12,5	97	49	0,884
8	8,00	269	16	100	40	0,668

Tablo 7.44'e göre, ilk üç öneride 0,893 istenirlik değeriyle renk gideriminin %95, TOK gideriminin ise %49 olacağı tahmin edilmiştir. İlk iki durumla kıyaslandığında son durumda her iki faktöründe minimize edilmesi önerilen optimizasyon çözümlerinde istenirlik değerlerini düşürmüştür.

7.7.2. Direkt Oksazin Boya ile İlgili Çalışmalar

Bu bölümde, direkt oksazin boyanın hibrit proses ile giderimi BBT yüzey yanıt yöntemi ile planlanmıştır. Oksazin boyanın arıtımı hem renk giderimi hem de TOK giderimi üzerinden incelenmiştir.

7.7.2.1. Renk Giderimi için BBT ile Deneysel Tasarım

Direkt oksazin boyanın hibrit proses ile gideriminde elde edilen verilerin istatistiksel uygunluğunun değerlendirilmesi, seçilen proses parametrelerinin renk giderimi üzerindeki etkilerinin araştırılması ve sonuçların uygunluğu doğrultusunda optimizasyon çalışması yapılabilmesi amacıyla BBT kullanılmıştır. İncelenen parametre seviyeleri ve diğer tüm proses şartları reaktif azo boya çalışmasındaki ile aynı seviyelerde seçilmiştir. BBT kullanılarak oluşturulan deney desenine göre yapılan hibrit proses deneylerinin sonuçları Tablo 7.45'te verilmiştir.

Tablo 7.45. Hibrit prosesle renk giderimi deney sonuçları (oksazin boya)

Deney Sırası	pH	Akım (mA)	Süre (dk)	Renk Giderimi (%)
1	3	100	15	98
2	8	100	15	99
3	3	400	15	98
4	8	400	15	98
5	3	250	5	97
6	8	250	5	99
7	3	250	25	98
8	8	250	25	98
9	5,5	100	5	99
10	5,5	400	5	100
11	5,5	100	25	99
12	5,5	400	25	98
13	5,5	250	15	98
14	5,5	250	15	98
15	5,5	250	15	99

Hibrit proses ile oksazin renk gideriminde elde edilen renk giderimi verimleri %97'nin üzerinde olduğundan, verilerin istatistiksel olarak incelenmesi anlamlı olmamış ve bu sebeple deneysel tasarım kapsamında değerlendirilememiştir.

7.7.2.2. TOK Giderimi için BBT ile Deneysel Tasarım

Direkt oksazin boya ile gerçekleştirilen hibrit proses deneylerinin sonuçları BBT düzenine uygun olarak Tablo 7.46'da verilmiştir.

Tablo 7.46. Hibrit prosesle TOK giderimi deney sonuçları (oksazin boya)

Deney Sırası	pH	Akım (mA)	Süre (dk)	TOK Giderimi (%)
1	3	100	15	41
2	8	100	15	60
3	3	400	15	46
4	8	400	15	67
5	3	250	5	33
6	8	250	5	49
7	3	250	25	41
8	8	250	25	57
9	5,5	100	5	45
10	5,5	400	5	54

Tablo 7.46. (Devam) Hibrit prosesle TOK giderimi deney sonuçları (oksazin boya)

Deney Sırası	pH	Akım (mA)	Süre (dk)	TOK Giderimi (%)
11	5,5	100	25	53
12	5,5	400	25	64
13	5,5	250	15	60
14	5,5	250	15	60
15	5,5	250	15	59

Hibrit proses ile TOK giderimi sonuçlarının istatistiksel olarak değerlendirildiği ANOVA tablosu Tablo 7.47’de verilmiştir.

Tablo 7.47. Hibrit prosesle TOK giderimi için ANOVA tablosu (oksazin boya)

Kaynak	K.T.	S.D.	O.K.	F-değeri	p-değeri	İstatistiksel Anlamlılık
Model	1312,43	6	218,74	91,30	<0,0001	anlamlı
A-pH	648,00	1	648,00	270,47	<0,0001	
B-Akım	128,00	1	128,00	53,43	<0,0001	
C-Süre	144,50	1	144,50	60,31	<0,0001	
A ²	212,33	1	212,33	88,63	<0,0001	
B ²	7,41	1	7,41	3,09	0,1167	
C ²	185,26	1	185,26	77,32	<0,0001	
Artık	19,17	8	2,40			
Uyumsuzluk	18,50	6	3,08	9,25	0,1008	anlamsız
Saf Hata	0,67	2	0,33			
Toplam	1331,60	14				

Modele ait F-değeri 91,30 istatistiksel olarak anlamlıdır. Bu F-değerinin gürültüye bağlı oluşmasının sadece %0,01 ihtimali olduğu sonucuna varılmıştır. pH, akım, süre, karesel pH ve karesel süre terimleri istatistiksel olarak anlamlıdır. Burada, ikili etkileşimlerin tümü modelden çıkarılarak model indirgenmiştir. Karesel akım terimi her ne kadar anlamsız olsa da modelden çıkarıldığında uyumsuzluğun p-değerini düşürdüğünden modelde tutulmuştur. Uyumsuzluk için F-değeri incelendiğinde 9,25 olarak hesaplanan değer ile bu terimin saf hataya göre istatistiksel açıdan anlamlı olmadığı gözlenmiştir. Uyumsuzluk F-değerinin gürültü sebebiyle bu büyüklükte olabilmesi için %10,08 oranında ihtimal bulunmaktadır.

Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu Tablo 7.48’de verilmiştir. Bu tablonun altında, indirgenmemiş ve indirgenmiş modellere ait istatistiksel veriler sunulmuştur.

Modelin indirgenmesiyle Adeq Pre değeri 23,30'dan 32,86'ya yükselmiştir. Elde edilen değer 4'ten büyük olduğu için tasarım alanında hareket etmek için yeterli sinyalin olduğu kabul edilmiştir. Ayrıca, ayarlanan ve tahmin R^2 değerleri arasında anlamlı bir uyum vardır ve aralarındaki fark 0,2'den azdır.

Tablo 7.48. Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu (hibrit proses / renk giderimi / oksazin boya)

Faktör	Katsayı	S.D.	Standart Hata	95% CI Düşük	95% CI Yüksek	VIF
Kesişim	59,67	1	0,89	57,61	61,73	
A-pH	9,00	1	0,55	7,74	10,26	1,00
B-Akım	4,00	1	0,55	2,74	5,26	1,00
C-Süre	4,25	1	0,55	2,99	5,51	1,00
A ²	-7,58	1	0,81	-9,44	-5,73	1,01
B ²	1,42	1	0,81	-0,44	3,27	1,01
C ²	-7,08	1	0,81	-8,94	-5,23	1,01

İndirgenmemiş Model İstatistikleri

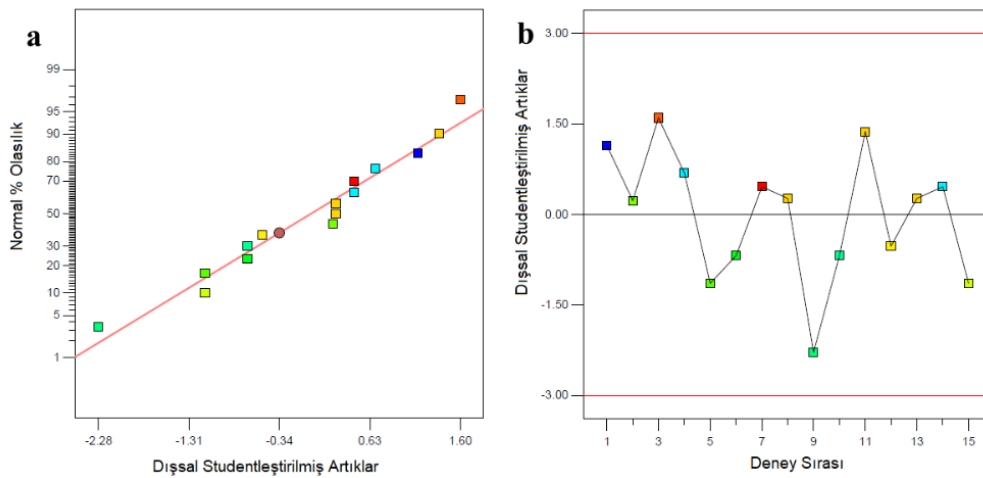
S.S.: 1,85 Ort: 52,60 %C.V.: 3,52 R^2 : 0,987 adj- R^2 : 0,964 pre- R^2 : 0,801 Adeq Pre: 23,30

İndirgenmiş Model İstatistikleri

S.S.: 1,55 Ort: 52,60 %C.V.: 2,94 R^2 : 0,986 adj- R^2 : 0,975 pre- R^2 : 0,943 Adeq Pre: 32,86

Elde edilen tüm VIF değerleri faktörlerin ortogonal olduğunu, yani korelasyona uğramadıklarını göstermektedir.

Şekil 7.47'de elde edilen verilerin artıkların normal % olasılık değerlerine ve deney sırasına göre karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 7.47. Hibrit prosesle TOK giderimi için istatistiksel değerlendirme (a) artık/normal % olasılık (b) deney sırası/artık (oksazin boya)

Görüldüğü gibi, artıklar normal dağılıma ve rastgele uymaktadır. Normal olasılık grafiğinde çizgiden uzak olduğu gözlenen deneyler, limitler dahilinde kaldığından iptal edilmeye gerek görülmemiştir.

Model tarafından önerilmiş olan kodlanmış ve gerçek faktörler için Denklem (7.19) ve (7.20) sırasıyla aşağıda verilmiştir.

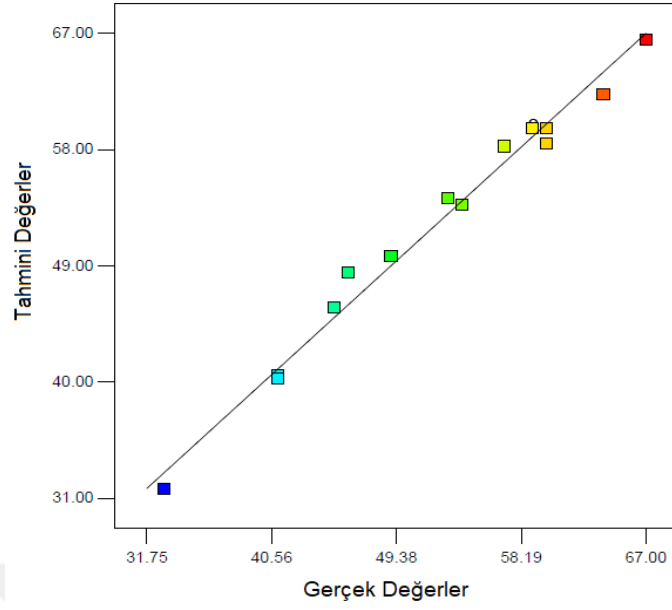
$$\begin{aligned} \text{TOK Giderimi (\%)} \\ = +59,67 + 9,00 \times A + 4,00 \times B + 4,25 \times C - 7,58 \times A^2 \\ + 1,42 \times B^2 - 7,08 \times C^2 \end{aligned} \quad (7.19)$$

$$\begin{aligned} \text{TOK Giderimi (\%)} \\ = -21,881 + 16,947 \times pH - 0,005 \times Akım \\ + 2,550 \times Süre - 1,213 \times pH^2 + 0,000 \times Akım^2 \\ - 0,071 \times Süre^2 \end{aligned} \quad (7.20)$$

Denklem (7.19)'a göre, üç faktörün de TOK giderimi üzerinde sinerjik bir etkisi olduğu görülmüştür. Ayrıca, katsayı büyüklüklerinden en etkili faktörün pH olduğu anlaşılmaktadır. Model doğrultusunda, akım ve sürenin benzer etkiye sahip oldukları sonucuna varılmıştır. Bunun yanında, karesel pH ve karesel süre terimlerinin yanıt üzerinde azalma yönünde etkisi bulunmaktadır. Diğer yandan pH, akım, süre ve karesel akım değerlerindeki artışa paralel olarak yanıt değerinde de artış gözleneceği öngörülmüştür.

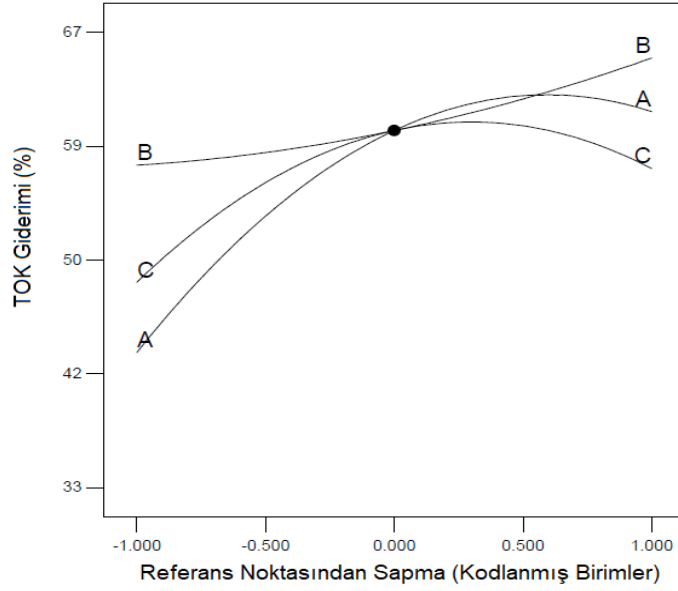
Şekil 7.48'de deneysel ve tahmin edilen TOK giderim verimlerinin karşılaştırılması verilmiştir. R^2 değeri olan %98,6 göz önünde bulundurulduğunda, gerçek ve tahmini değerler arasındaki eşleşmelerin yüksek olduğu gözlenmiştir. TOK giderim verimleri yaklaşık olarak %30-70 aralığında dağılım göstermiştir. Veriler, 45-derece çizgisinin etrafında rastgele dağıldığından ve çoğunlukla çizgiye yakın olduğundan tahminlerin yüksek doğrulukta olduğu düşünülmüştür.

Oksazin boyanın hibrit prosesle parçalanmasında, en iyi TOK giderimi %67 olarak elde edilmiştir (pH 8, akım 400 mA, süre 15 dk). İkili etkileşimler istatistiksel olarak anlamsız olduğundan modelden çıkarılmıştır ve bu sebeple ikili etkileşim grafikleri oluşturulmamıştır.



Şekil 7.48. Hibrit prosesle TOK giderimi için gerçek değerlere karşı hesaplanan değerler (oksazin boya)

Şekil 7.49'da verilen pertürbasyon grafiğinden görülebileceği gibi TOK giderimi değişiminde en etkili parametreler pH ve süredir. pH, süreye göre bir miktar daha etkindir.



Şekil 7.49. Hibrit prosesle TOK giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği (oksazin boya)

Akımdaki değişimler bu parametreler ile karşılaştırıldığında ordinat düzleminde ciddi bir yer değiştirmeye sebep olmamaktadır. pH, akım ve sürenin en yüksek olduğu seviyede

%70 bandına yakın verim elde edilebileceği, en düşük seviyelerinde ise verimin azalarak %30 bandına yaklaştığı model tarafından belirlenmiştir.

7.7.2.3. TOK Giderimi için Optimizasyon

Oluşturulan model ile optimizasyon çözümleri üretilmiştir. Buna göre pH aralıkta değer alabilirken, akım ve sürenin minimize edilmesi, TOK gideriminin ise maksimize edilmesi seçilmiştir. TOK giderimi önem seviyesi 4 seçilmiştir. Bu durum için program 8 adet çözüm önermiştir ve bu optimizasyon çözüm önerileri Tablo 7.49'da verilmiştir.

Tablo 7.49. Optimizasyon çözümleri (hibrit proses / oksazin boya)

Sıra	pH	Akım (mA)	Süre (dk)	TOK Giderimi (%)	İstenirlik
1	6,98	100	10	56	0,783
2	6,96	100	10	56	0,783
3	6,97	100	10	56	0,783
4	7,06	100	10	56	0,782
5	6,86	100	10	56	0,782
6	7,20	100	10	56	0,782
7	7,12	100	9	55	0,781
8	6,63	100	10	56	0,781

Tablo 7.49'a göre önerilerin istenirlik değerleri birbirine yakındır. Hemen tüm önerilerde %56 TOK gideriminin pH 6,5-7 civarında, akım 100 mA ve süre 10 dk'da sağlanabileceği öngörülmüştür.

7.8. Doğrulama Deneyleri

Deneysel tasarım uygulanan ve matematiksel model elde edilen tüm prosesler için belirlenen şartlarda doğrulama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elektrooksidasyon prosesinde seçilen parametre değerlerinden akım için 110 mA ve [NaCl] için 0,16 M seviyeleri sabit tutulurken, sırasıyla pH için 4 ve 10 ile süre için 20 ve 10 dk seviyeleri uygulanmıştır. Elektro-Fenton prosesinde seçilen parametre değerlerinden akım için 80 mA ve H₂O₂ miktarı için 3 mL seviyeleri sabit tutulurken, pH için 2,5 ve 3,5 seviyeleri uygulanmıştır. Hibrit proseste ise akım için 150 mA sabit tutulurken, sırasıyla pH için 7,5 ve 4,5 ile süre için 10 ve 20 dk seviyeleri uygulanmıştır. Tüm deneylere ait sonuçlar Tablo 7.50'de verilmiştir.

Tablo 7.50. Doğrulama deneyleri

Proses	Boya Türü	DeneySEL Şartlar	Renk Giderimi (%)		Sapma (%)	TOK Giderimi (%)		Sapma (%)
			DeneySEL	Tahmin		DeneySEL	Tahmin	
Elektrooksidasyon	Azo	pH:4 akım:110 mA [NaCl]:0,16 M süre:20 dk	100	99	+1	39	28	+39
		pH:10 akım:110 mA [NaCl]:0,16 M süre:10 dk	96	94	+2	5	14	-64
	Oksazin*	pH:4 akım:110 mA [NaCl]:0,16 M süre:20 dk	-	-	-	28	48	-42
		pH:10 akım:110 mA [NaCl]:0,16 M süre:10 dk	-	-	-	27	37	-27
Elektro-Fenton	Azo	pH:2,5 akım:80 mA H ₂ O ₂ : 3 mL	88	80	+10	14	18	-22
		pH:3,5 akım:80 mA H ₂ O ₂ : 3 mL	97	100	-3	41	34	+21
	Oksazin	pH:2,5 akım:80 mA H ₂ O ₂ : 3 mL	99	97	+2	23	39	-41
		pH:3,5 akım:80 mA H ₂ O ₂ : 3 mL	94	99	-5	42	43	-2
Hibrit	Azo	pH:7,5 akım:150 mA süre:10 dk	100	97	+3	40	47	-15
		pH:4,5 akım:150 mA süre:20 dk	100	99	+1	25	35	-29
	Oksazin*	pH:7,5 akım:150 mA süre:10 dk	-	-	-	56	55	+2
		pH:4,5 akım:150 mA süre:20 dk	-	-	-	46	52	-12

* Oksazin boya için elektrooksidasyon ve hibrit proseslerinde elde edilen renk giderimi verimleri deneysel tasarım uygulamaya uygun olmadığından doğrulama deneyleri yapılmamıştır.

Tablo 7.50’da görüldüğü gibi, renk giderimi için önerilen modeller daha tutarlıyken TOK giderimi için tahminlerde alt ya da üst değerlere doğru daha fazla sapma gözlenmiştir. Bunda elde edilen sonuçların sayısal büyüklükleri de etkili olmuştur. Renk giderimi için önerilen modellerden en tutarlısı elektrooksidasyon için önerilen olurken, TOK giderimi içinse en tutarlı model oksazin boyanın hibrit sistem ile giderimi için önerilen olmuştur.

7.9. Hibrit Proses ile Kinetik Çalışmalar

Kinetik çalışmalar, bir proseste gerçekleşen olası reaksiyon mekanizmalarının anlaşılabilmesi için reaksiyon hızlarının incelenmesi esasına dayanmaktadır (Petrucci ve diğ., 2011). Proseslerde reaksiyon hızları (R) ve hız sabitleri arasındaki ilişkinin anlaşılabilmesi için farklı denklemler kullanılmaktadır. Reaksiyon derecelerine göre şekillenen bu denklemler, sıfırıncı ve birinci dereceden reaksiyonlar için Tablo 7.51’de verilmiştir.

Tablo 7.51. Reaksiyon hız denklemleri

Reaksiyon Derecesi	Denklem	Hız Sabiti Birimi
0	$R = k * [A]^0 = k$ $[A]_t = -k * t + [A]_0$	mol/L s, M/s, mol/L dk, M/dk
1	$R = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k * [A]$ $\ln[A]_t = -k * t + \ln[A]_0$ $\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k * t$	1/s, 1/dk

Elektrolit olarak NaCl kullanılan elektrolitik sistemlerde, kirleticiler çoğunlukla dolaylı oksidasyon ile oluşan aktif klor türleri (AKT) yardımıyla giderilmektedir (Labiadh ve diğ., 2017). Bu çalışmada elektrolit olarak NaCl kullanıldığından, boyaların parçalanmasında AKT'nin rol oynadığı kabul edilmiştir. Bu durumda TOK giderimine ait kinetik Denklem (7.21)'deki gibi ifade edilir:

$$-d \frac{[TOK]}{dt} = k[TOK][Cl_2] \quad (7.21)$$

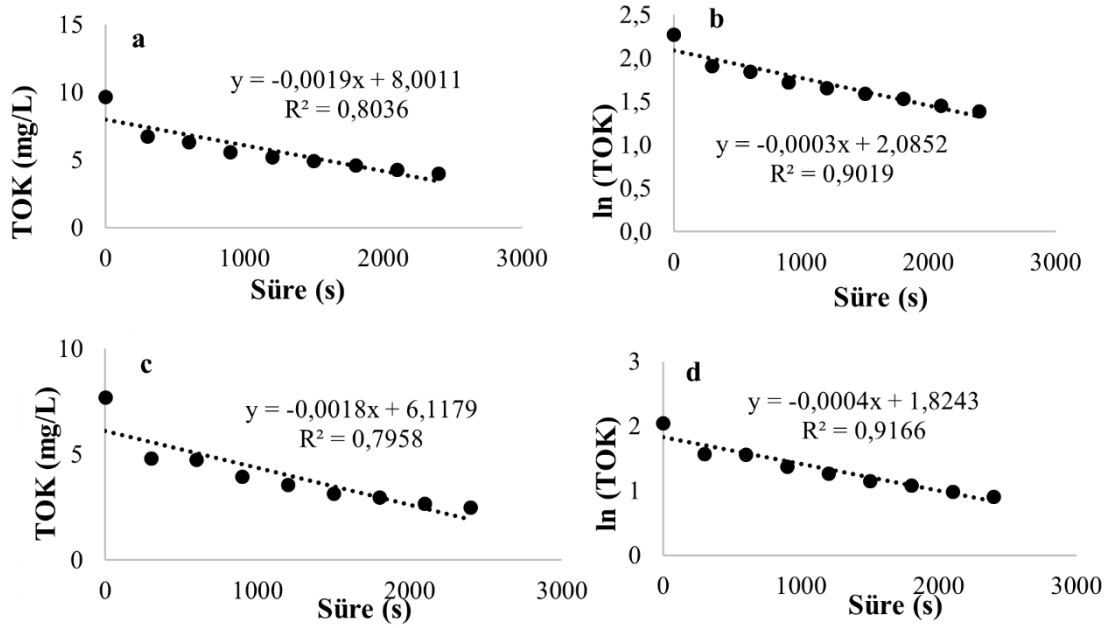
Elektroliz esnasında, klorürler anodik oksidasyon ile klor/hipoklorürlere dönüşür ve bu bileşiklerin ortamdaki kirleticileri oksitlemesiyle tekrar klorürler oluşur. Proses süresince bu reaksiyonlar tekrar etmektedir ve dolayısıyla aktif klor türleri sabit kabul edilerek kinetik katsayı k ve $[Cl_2]$ sözde birinci dereceden kinetik katsayısına ($k_{göz}$) dahil edilerek aşağıdaki Denklem (7.22) elde edilir (Parsa ve diğ., 2009):

$$-d \frac{[TOK]}{dt} = k_{göz}[TOK] \quad (7.22)$$

Bu tez çalışmasında da elektrolit olarak NaCl kullanıldığından, birinci dereceden kinetik hesaplamalarında Denklem (7.22) dikkate alınmıştır.

Kinetik çalışmaları her iki boya çözeltisinde hibrit proses kullanılarak TOK giderimi üzerinden yapılmıştır. Hibrit proseslerde azo ve oksazin boyalar için pH 7 ve 100 mA

akımda çalışılmıştır. Diğer deneysel şartlar ise 200 mL çalışma hacmi, 25 mg/L boya konsantrasyonu, 400 rpm karıştırma hızı, 0,3 g katalizör miktarı, NaCl konsantrasyonu 0,175 M, H₂O₂ hacmi 2 mL (stok çözelti konsantrasyonu 500 mg/L) ve UVC ışığı şeklinde seçilmiştir. Çalışma süresince 0-40 dk aralığında 5 dk'da bir numuneler alınmış ve kinetik formüller kullanılarak oluşturulan eğriler Şekil 7.50'de verilmiştir.



Şekil 7.50. Elektrooksidasyon ile TOK giderimi için kinetik eğrileri (a) azo boya 0. dereceden (b) azo boya 1. dereceden (c) oksazin boya 0. dereceden (d) oksazin boya 1. dereceden

Şekil 7.50'ye göre her iki boya için de reaksiyon kinetiğinin 1. dereceye uygun olduğu görülmektedir. Bu sonuç R² değerlerinden anlaşılmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalar, elektrolitik temelli ileri oksidasyon proseslerinde, reaksiyon hızlarının sözde birinci dereceden reaksiyon kinetik modeline uygun olduğunu söylemektedir (Labiadh, 2017; Maamar ve diğ., 2015; Parsa, 2009). Tablo 7.52'de azo ve oksazin boyalar için hesaplanan R² ve kinetik katsayıları (k) verilmiştir.

Tablo 7.52. Kinetik modellere ait hesaplamalar

Boya	Reaksiyon Derecesi	R ²	k	Birim
Azo	0	0,8036	0,0019	mg / L.s
	1	0,9019	0,0003	1 / s
Oksazin	0	0,7958	0,0018	mg / L.s
	1	0,9166	0,0004	1 / s

Hibrit sistemde her iki boyanın gideriminde oksidasyon mekanizmaları etkin olduğundan, ortamdaki organik bileşenler arıtma işlemi boyunca parçalanmaktadır. Dolayısıyla, her iki boyanın da benzer reaksiyon kinetiğine sahip olduğu düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlardan da bu görülmektedir. Bir sonraki bölümde yan ürün analizleri ile bu parçalanma süreçlerine açıklık getirilmiştir.

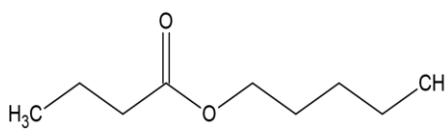
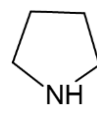
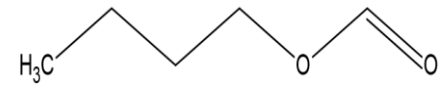
7.10. Azo ve Oksazin Boyaların Gideriminde Yan Ürün Analizleri

Çalışma süresince, hibrit proseste tekil proseslerden en etkin olanının elektrooksidasyon olduğu düşünüldüğünden, yan ürün analizleri her iki boya için bu prosesin optimum şartlarında GC/MS cihazı ile yapılmıştır. Ayrıca yapılan her iki deneyin başlangıcında ve sonunda alınan numunelerde dalgaboyu taramaları yapılarak renk giderimleri kontrol edilmiştir.

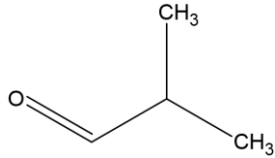
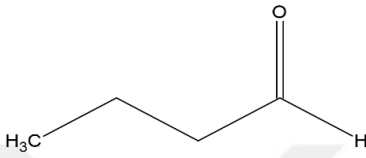

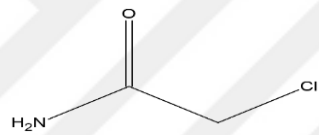
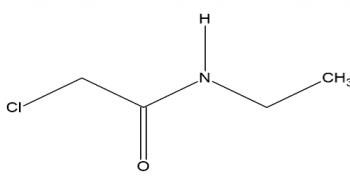
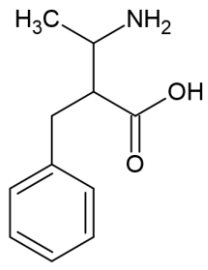
7.10.1. Azo Boya ile İlgili Sonuçlar

Elektrooksidasyon prosesi ile optimum şartlarda (pH: 7, akım: 100 mA, elektrolit konsantrasyonu [NaCl]: 0,15 M, süre: 30 dk) çalışılarak, deney sonunda alınan numuneler gaz kromatografi cihazı ile analiz edilmiş ve azo boya sonuçlarına ait kromatogramlar ve kütüphane önerileri EK-A'da verilmiştir. Numuneye ait muhtemel yan ürünler Tablo 7.53'te verilmektedir.

Tablo 7.53. Azo boya için GC/MS analizi sonucu tespit edilen muhtemel yan ürünler

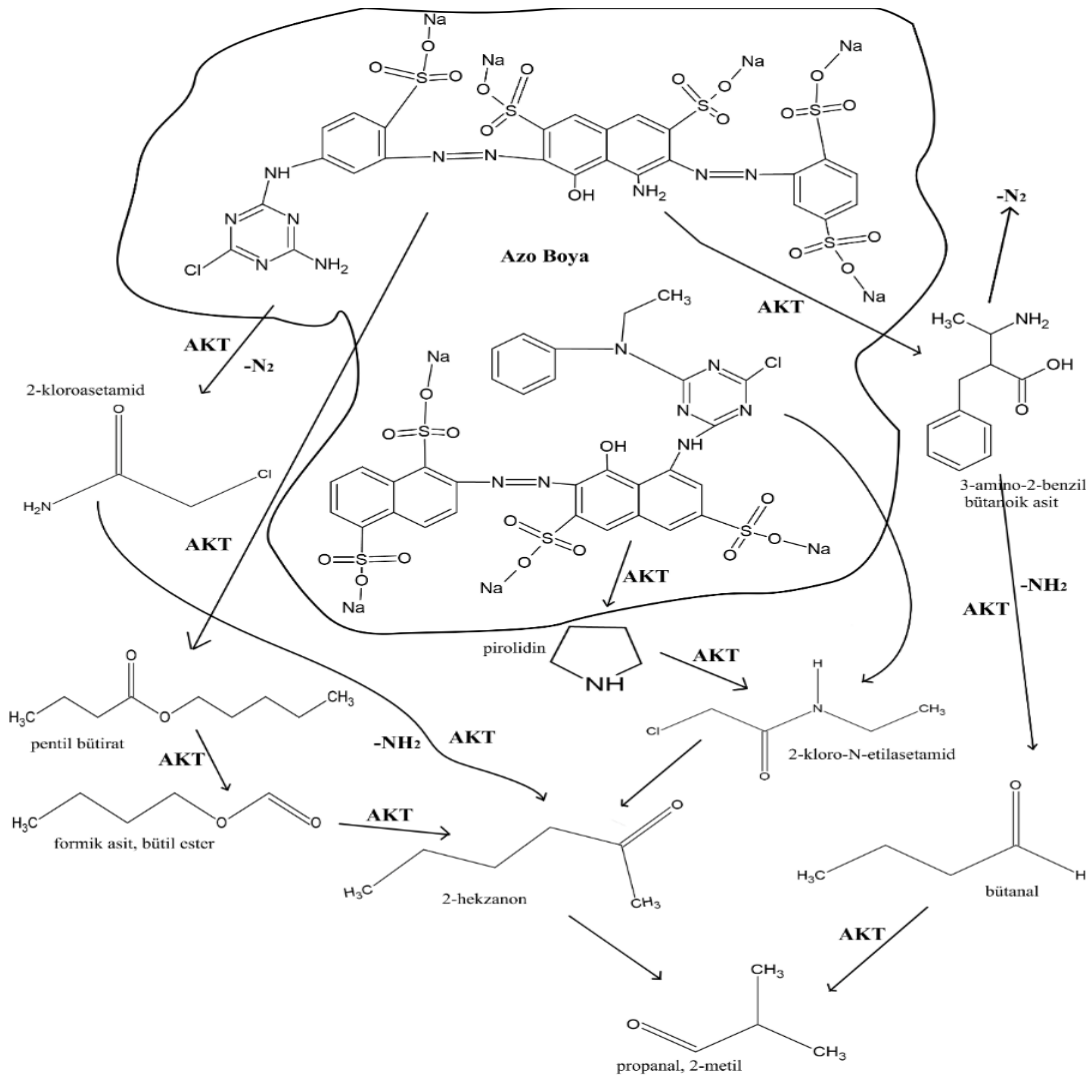
Bileşik No	Kimyasal Yapı	Bileşik Adı	t (dk)	m/z
6		pentil bütirat	8,699	158,131
7		pirolidin	8,845	71,073
11		formik asit, bütül ester	9,534	102,068

Tablo 7.53. (Devam) Azo boya için GC/MS analizi sonucu tespit edilen muhtemel yan ürünler

Bileşik No	Kimyasal Yapı	Bileşik Adı	t (dk)	m/z
14		propanal, 2-metil-	10,01	72,058
16		bütanal	10,592	72,058
18		2-hekzanon	10,835	100,089
19		2-kloroasetamid	22,02	92,998
19		2-kloro-N-etilasetamid	22,02	121,029
28		3-amino-2-benzilbütanoik asit	29,166	193,11

Tablo 7.53'te muhtemel yan ürünlere ait bileşik numaraları kullanılan cihazın veri tabanından alınmıştır. Genel olarak, parçalanma sonucu ana maddenin benzen halkalı ve düz zincirli daha küçük moleküllere dönüştüğü anlaşılmıştır. Tabloda verilen yan ürünler değerlendirilerek Şekil 7.51'deki olası parçalanma basamaklarını gösteren şema oluşturulmuştur. Buna göre etkin parçalanmanın aktif klor türlerine bağlı gerçekleştiği

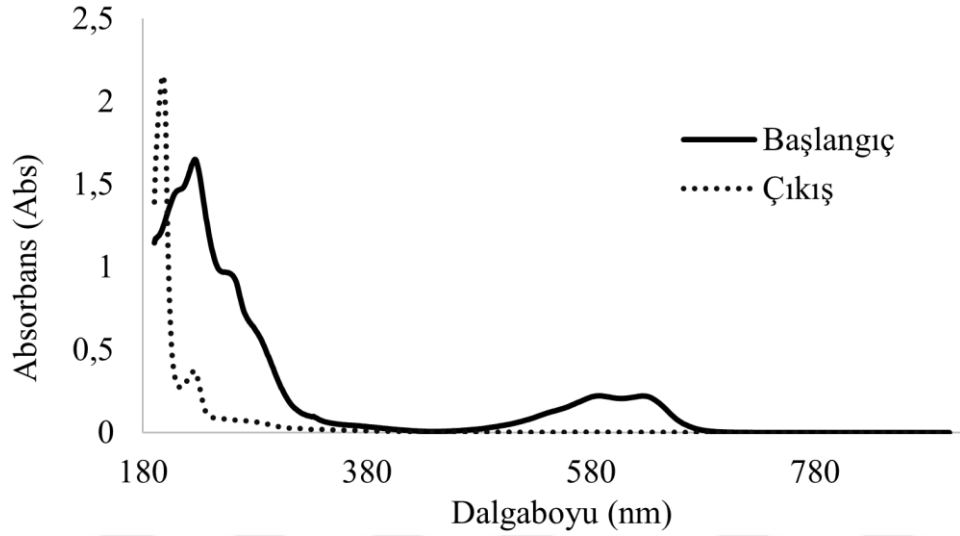
düşünülmüştür. Bu durum, döngüsel voltametri analiz sonuçlarından da görüldüğü üzere, hazırlanan elektrotun aktif klor türleri oluşturmaya daha uygun olmasıyla açıklanabilir. Azo boya için hem anodik oksidasyon hem de dolaylı oksidasyon gerçekleştiğinden, ana madde parçalanırken önce büyük molekül ağırlıklı ve amid türevli, daha sonra bu yan ürünler ise düşük molekül ağırlıklı keton, alkol ve aldehit gibi bileşenlere dönüşmektedir (Thiam ve diğ., 2015; Zayed, 2021). Çalışma süresi sonunda, ana madde ve onun amin gibi toksik yan ürünlerinin daha zararsız ürünlere dönüşmüş olduğu görülmüştür.



Şekil 7.51. Azo boyanın elektrooksidasyonla gideriminde muhtemel parçalanma basamakları

Yan ürün analizi için alınan numunelerde ayrıca dalga boyu taramaları yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 7.52’de gösterilmiştir. Çalışılan boyada, azo bağları ve benzen halkaları, farklı yapısal grupların, kendilerine has absorbands pikleri bulunmuştur (M. Zhou ve diğ.,

2007). Ana bağlar (-N=N-) görünür bölgede 586 nm ve 626 nm’de pikler verirken, diğer bağlar UV bölgesinde 226 nm’de pik vermiştir. Başlangıç ve çıkış numuneleri için oluşan eğriler incelendiğinde, boyanın kromoforlarını gösteren karakteristik pikler çıkış numunesinde gözlenmemiştir. Bunun sebebinin, azo boyada bulunan ve görünür bölgede belirgin kromofor olan -N=N- bağlarının kopması olduğu düşünülmektedir (Xie ve Li, 2006).



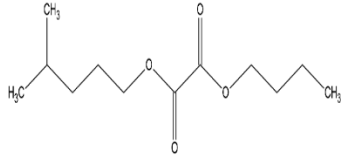
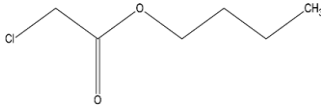

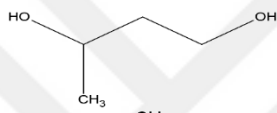
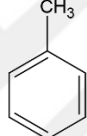
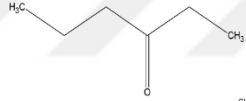
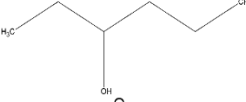
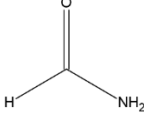
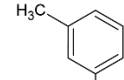
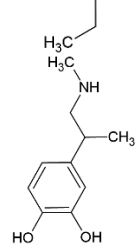
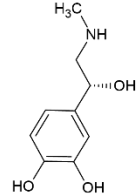
Şekil 7.52. Elektrooksidasyon ile azo boya arıtımında başlangıç ve çıkış numuneleri için UV-görünür bölge dalgaboyu taraması

Şekil 7.52’de, UV bölgesi incelendiğinde, aromatik yapılara ait olduğu düşünülen pikler kaybolmaktadır ve bunun nedeni aromatik halkaların aktif klor türleri ile parçalanmasına bağlanmıştır. Bu durum yan ürün analizleri ile örtüşmektedir. Ayrıca, 200 nm civarında başlangıçta gözlenmeyip çıkışta gözlenen pikin ortamdaki yan ürünlerin demirle oluşturduğu kompleks yapılardan kaynaklandığı sanılmaktadır (Bueno ve diğ., 2018). Analiz kitleri ile yapılan testlerde çıkış suyunda toplam demir miktarının 2 mg/L’den fazla olduğu gözlenmiştir.

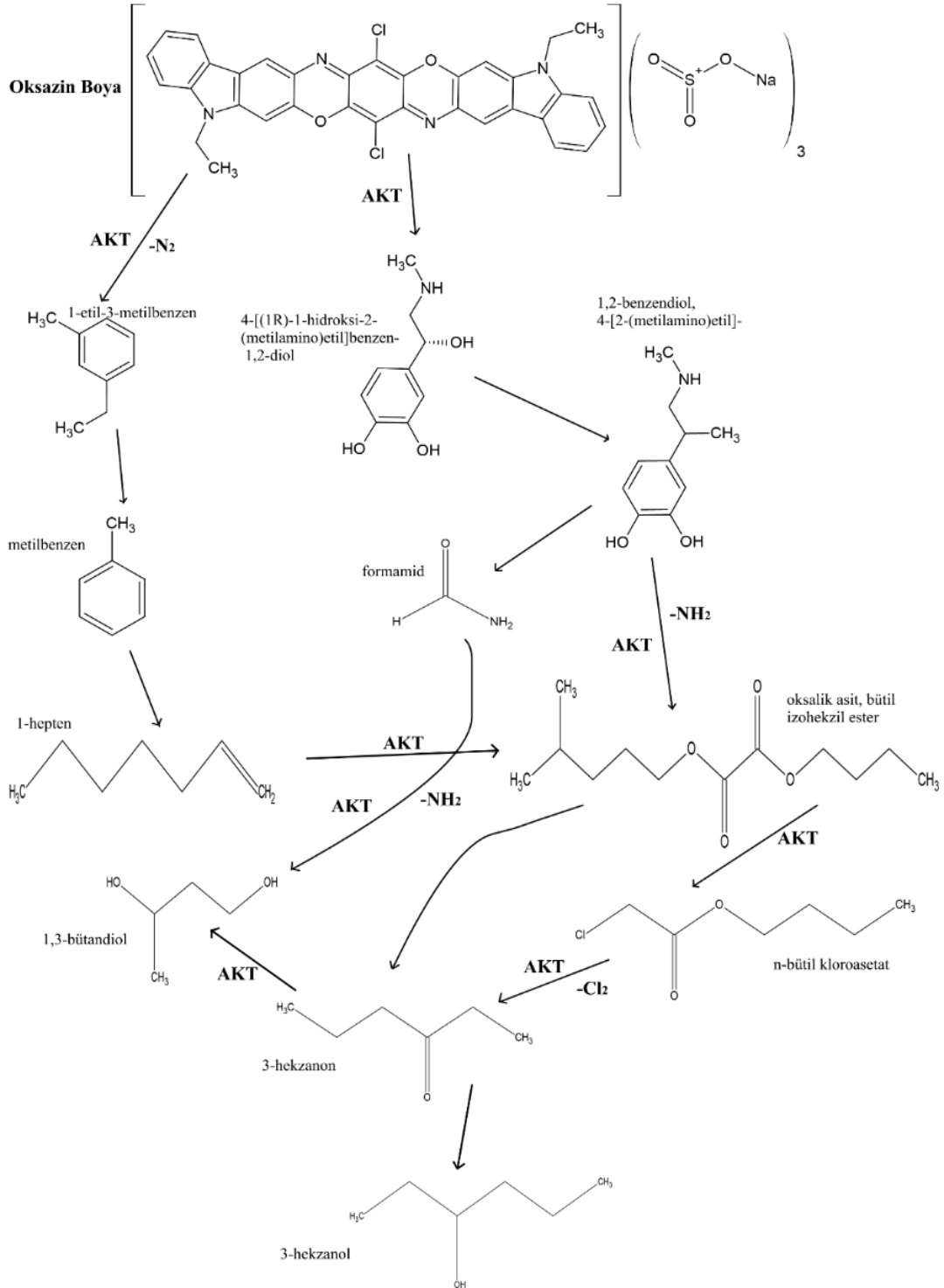
7.10.2. Oksazin Boya ile İlgili Sonuçlar

Oksazin boyanın elektrooksidasyon prosesi ile optimum şartlar olan pH 7 ve 18 dk’da, 0,15 M elektrolit konsantrasyonu [NaCl] ile 140 mA akım uygulanarak yapılan deneyler sonunda alınan numuneler gaz kromatografi cihazı ile analiz edilmiştir. Bu analizlerin sonuçlarına ait kromatogramlar ve kütüphane önerileri EK-B’de verilmiştir. Elde edilen muhtemel yan ürünler Tablo 7.54’te verilmektedir.

Tablo 7.54. Oksazin boya için GC/MS analizi sonucu tespit edilen muhtemel yan ürünler

Bileşik No	Kimyasal Yapı	Bileşik Adı	t (dk)	m/z
4		oksalik asit, bütül izohekzil ester	8,602	230,152
5		n-bütül kloroasetat	8,651	150,045
12		1-hepten	9,612	98,11
14		1,3-bütandiol	10,02	90,068
15		metilbenzen	10,447	92,063
17		3-hekzanon	10,748	100,089
19		3-hekzanol	11,039	102,104
20		formamit	11,126	45,021
25		1-etil-3-metilbenzen	15,059	120,092
45		1,2-Benzendiol, 4-[2-(metilamino)etil]-	34,496	167,095
48		4-[(1R)-1-hidroksi-2-(metilamino)etil]benzen-1,2-diol	34,943	183,09

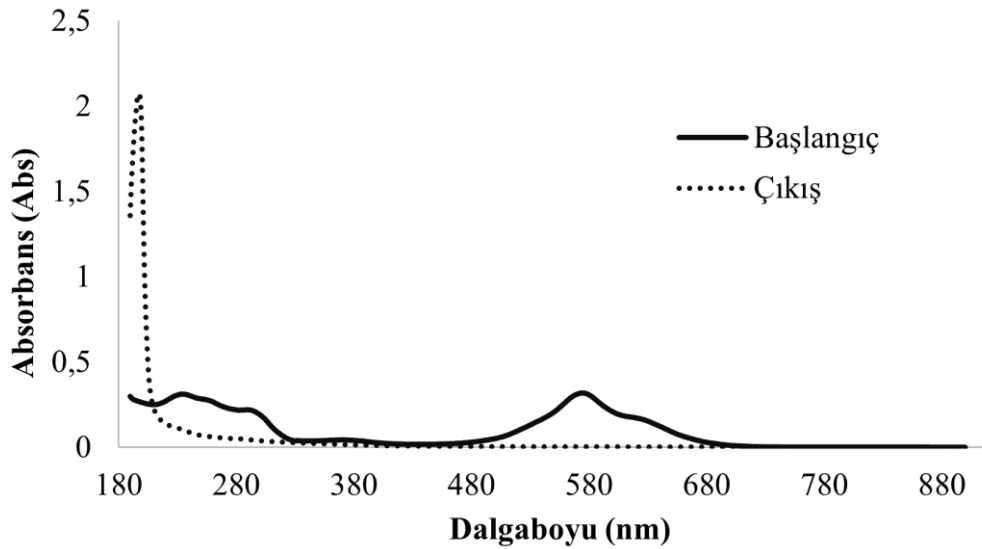
Tablo 7.54’te gösterilen yan ürünlerden yararlanılarak Şekil 7.53’teki olası parçalanma adımlarını gösteren şema hazırlanmıştır.



Şekil 7.53. Oksazin boyanın elektrooksidasyonla gideriminde muhtemel parçalanma basamakları

Şekil 7.53'te görüldüğü gibi, oksazin boyanın parçalanmasında da aktif klor türlerinin etkin olduğu görülmüştür. Önce benzen halkası içeren yüksek molekül ağırlıklı 1,2-benzendiol, benzilalkol ve 1-etil-3-metilbenzen gibi bileşenlere, daha sonra bu bileşenler de düşük molekül ağırlıklı formamid ve metilbenzen türevlerine dönüşmektedir. Ortamda oluşan formamid türevli bileşenler parçalanarak $-NH_2$ 'lerin ortamdan ayrılmasına ve az toksik olan 3-hekzanol, 1,3-bütandiol gibi yan ürünlere dönüşmektedirler.

Şekil 7.54'te oksazin boya için başlangıç ve çıkış numunelerinde dalgaboyu taramaları verilmiştir.



Şekil 7.54. Elektrooksidasyon ile oksazin boya arıtımında başlangıç ve çıkış numuneleri için UV-görünür bölge dalgaboyu taraması

Şekil 7.54'teki UV ve görünür ışık bölgeleri incelendiğinde, boyanın kromofor yapılarının ve diğer aromatik yapıli bileşiklerin giderildiği düşünölmüştür. Bu durum yan ürün analizleri ile örtüşmektedir. Ayrıca, azo boyada da olduğu gibi 200 nm civarında başlangıçta gözlenmeyip, çıkışta gözlenen pikin ortamdaki demirin organik yapıli bileşiklerle oluşturduğu kompleks yapılardan kaynaklandığı düşünölmüştür.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, ileri oksidasyon proseslerinden elektrooksidasyon, elektro-Fenton ve fotokimyasal oksidasyon ile bunların hibrit uygulamasının iki farklı boyanın giderimindeki verimleri araştırılmıştır. Ayrıca katalitik özelliğe sahip Bi_2WO_6 üretilerek paslanmaz çelik üzerine kaplanmış ve elektrooksidasyon çalışmalarında anot olarak kullanılmıştır. Yine katot olarak grafit ve polianilin ile modifiye edilmiş karbon keçe tüm elektrokimyasal proseslerde kullanılmıştır. Çalışma sonuçları aşağıdaki şekilde verilmiştir:

- Tekil proseslerden fotokatalitik oksidasyon için en uygun katalizörün seçimi BAT yaklaşımı uygulanarak yapılmıştır. Seçilen beş adet TiO_2 , ZnO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, WO_3 ve Bi_2WO_6 fotokatalizör için belirlenen kriterler kapsamında, sistem aralıkları ile ortak aralıkları doğrultusunda ve bilgi içerikleri hesaplanarak, AHP yöntemi uygulanmıştır. Eşit ağırlık durumunda alternatiflerin iyiden kötüye sıralaması $\text{Bi}_2\text{WO}_6 > \text{TiO}_2 > \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \text{WO}_3 > \text{ZnO}$ şeklindeyken, ağırlıklandırılmış durumda ise sıralama $\text{Bi}_2\text{WO}_6 > \text{TiO}_2 > \text{WO}_3 > \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO}$ şeklinde olmuştur. Her iki durum incelendiğinde, azo boyaların fotokatalitik oksidasyon ile gideriminde en uygun alternatif fotokatalizör olarak Bi_2WO_6 belirlenmiştir.

- BAT ile seçim sonrası sentezlenen Bi_2WO_6 'ın kalsine edilmemiş ve farklı sıcaklıklarda (400°C , 600°C ve 800°C) kalsine edilmiş numunelerin özellikleri SEM ve XRD analizleri ile incelenmiştir. SEM görüntüleri XRD analizi ile uyumlu sonuçlar elde edildiği gözlenmiş olup, en iyi kristal yapısına 600°C 'de ulaşıldığı görülmüştür.

- 600°C 'da Bi_2WO_6 'ın TGA/DSC analizi yapılmış olup, sonuca göre ısıyla malzeme kütlelerinde değişim olmadığı ve herhangi bir safsızlık içermediği görülmüştür.

- Tekil elektrooksidasyon prosesinde anot olarak kullanılan paslanmaz çelik elektrotlar elektroforetik biriktirme metoduyla Bi_2WO_6 ile kaplanmıştır. Biriktirme için en uygun pH değerinin belirlenmesi adına zeta potansiyeli analizi yapılmıştır. En yüksek potansiyele ulaştığı değerin pH 9 olduğu görülmüştür.

- Her iki boya için kaplanmış elektrotun oksidasyon özellikleri döngüsel voltametri ile incelenmiştir. Referans olarak seçilen standart kalomel elektrota karşı elektrot

potansiyelleri azo ve oksazin boyalar için sırasıyla 600-700 mV ve 1350-1450 mV aralığında ölçülmüştür. Bu sonuçlar doğrultusunda, yüzeyinde Bi₂WO₆ kaplanmış paslanmaz çelik elektrotun aktif klor türleri oluşturmaya daha uygun olduğu görülmüştür.

- Proseslerde katot olarak kullanılan karbon keçe, PANi ve grafit ile modifiye edilerek iletkenliği arttırılmıştır. Elektrot hazırlandıktan sonra direnci multimetre ile ölçülmüş ve direncinin %90 oranında azaldığı, dolayısıyla iletkenliğinin arttığı gözlenmiştir.

- Her iki boyanın gideriminde uygulanan tekil elektrooksidasyon prosesi deneyleri MKT ile tasarlanmıştır. Buna göre, renk ve TOK giderimleri üzerine pH, akım, elektrolit konsantrasyonu [NaCl] ve sürenin etkileri araştırılmıştır. Seçilen seviyelerde elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak anlamlılığı kullanılan program yardımıyla incelenmiştir. Azo boya için hem renk hem de TOK giderimleri deneysel tasarım yaklaşımları ile değerlendirilebilirken, oksazin boya için sadece TOK giderimi değerlendirilebilmiştir. Değerlendirme sonucu her iki boyanın gideriminde de en etkin parametrenin süre olduğu anlaşılmıştır. Elektrolit konsantrasyonu çalışılan seviyelerde dikkate değer bir etki göstermezken, pH ve akım özellikle azo boya için benzer etkiyi göstermiştir. Oksazin boya içinse süre ve akım etkinliği daha yakın olmuştur. Her iki boya için renk kısa sürelerde %100 giderilirken, en yüksek TOK giderimleri azo ve oksazin boyalar için sırasıyla %50 (pH:7, akım: 100 mA, [NaCl]: 0,15 M, süre: 30 dk) ve %61 (pH:7, akım: 140 mA, [NaCl]: 0,15 M, süre: 18 dk) olarak elde edilmiştir.

- Tekil elektro-Fenton prosesinde deneysel setler BBT ile oluşturulmuştur. Anot olarak Fe²⁺ kaynağı olan paslanmaz çelik, katot olarak ise grafit ve PANi ile modifiye edilmiş karbon keçe kullanılmıştır. Renk ve TOK giderim verimleri üzerine pH, akım ve H₂O₂ miktarının etkileri araştırılmıştır. Deney süresi olarak 20 dk seçilmiştir. Buna göre her iki boyanın gideriminde en etkin parametre pH olmuştur. Akım ve H₂O₂ miktarlarının ise benzer etkinliği gözlenmiştir. Her iki boya için renk neredeyse tamamen giderilmiştir. Deneysel çalışmada, azo ve oksazin boyalar için elde edilen en yüksek TOK giderimleri sırasıyla %47,5 (pH:4, akım: 120 mA, H₂O₂ miktarı: 2 mL) ve %47 (pH:4, akım: 60 ve 120 mA, H₂O₂ miktarı: 2 mL) olmuştur.

- Tekil fotokimyasal oksidasyonla yapılan çalışmada, görünür, UVA ve UVB olmak üzere üç farklı ışık türü denenmiştir. Deneyler 1 saat süresince yürütülmüş ve her deneyde

pH ve katalizör miktarının etkisi araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar deneysel tasarıma uygun özellikte olmadığından yüzey yanıt metodu uygulanamamıştır. Bunun yanında, fotokimyasal oksidasyonda sadece UVC ışığı altında ve yüksek pH'ta renk giderimi yapılabilmiş, fakat TOK giderimi her iki boya için de sağlanamamıştır. Renk giderimi hususunda, azo boya için UVC ışığı altında, pH 11 seviyesinde, 1 g/L katalizör ile %90 verim elde edilmiştir. Oksazin boya için en yüksek renk giderim verimi yine UVC altında, pH 11,8 seviyesinde ve 1,5 g/L katalizör ile %69 olarak elde edilmiştir.

- Hibrit proses ile yürütülen deney setleri BBT ile tasarlanmıştır. Her iki boyanın bu prosesle arıtımında, renk ve TOK giderimi üzerine pH, akım ve sürenin etkileri araştırılmıştır. Buna göre her iki boyanın gideriminde en etkili parametre pH olmuştur. Ayrıca azo boya için TOK gideriminde akım ve sürenin negatif yönde etkisi gözlenmiştir. Oksazin boya içinse TOK gideriminde her parametrenin sinerjik etkisi olmuş, parametre artışları TOK gideriminde de artış gözlenmesini sağlamıştır. Bunun yanında, oksazin boya için akım ve sürenin etkinliği benzer olmuştur. Deneysel çalışmada, elektrokimyasal olarak gerçekleştirilen diğer proseslerde olduğu gibi renk kısa sürelerde giderilmiştir. Bununla birlikte, azo ve oksazin boyalar için TOK gideriminin en yüksek değerleri sırasıyla %49 (pH: 5,5, akım: 250 mA, süre: 15 dk) ve %67 (pH: 8, akım: 400 mA, süre: 15 dk) şeklinde olmuştur.

- Tüm proseslerin deneysel sonuçları karşılaştırıldığında, oksazin boyanın gideriminin pH değişimlerinden azo renk giderimi kadar etkilenmediği gözlenmiştir. Kaplanarak hazırlanan elektrotların, özellikle hibrit proseste oksazin boyanın gideriminde kısa sürelerde oldukça verimli sonuçlar elde edilmesini sağladığı anlaşılmıştır.

- Elektrooksidasyon, elektro-Fenton ve hibrit prosesler için gerçekleştirilen doğrulama deneyleriyle, YYY ile önerilen matematiksel modellerin tutarlılığı araştırılmıştır ve hem azo hem de oksazin boyalar için hibrit proses modellerinin deneysel verilerle daha tutarlı olduğu görülmüştür. Azo boya için gerçek değer ile hesaplanan değerler arası ortalama %22 sapma, oksazin boya içinse %7 sapma gözlenmiştir.

- Hibrit proseste yapılan kinetik çalışmalarda, sistemin sözde birinci dereceden kinetik katsayıları azo ve oksazin boyalar için sırasıyla 0,0003 1/s (R^2 : 0,9019) ve 0,0004 1/s (R^2 : 0,9166) olarak hesaplanmıştır.

- Azo ve oksazin boyalar için gerçekleştirilen yan ürün analizlerinde büyük benzen halkalı moleküllerin birkaç basamakta küçük molekül ağırlıklı bileşenlere dönüştüğü görülmüştür. Azo boya 30 dk sonunda 2-hekzanon, bütanal ve 2-metil propanal gibi daha basit organik yapılara dönüşmüştür. Oksazin boya ise 18 dk gibi bir sürede, 1,3-bütandiol ve 3-hekzanol gibi organik bileşiklere parçalanmıştır.

Bu alışma ile paslanmaz elik gibi kolay bulunan ve görece maliyeti düşük bir elektrot malzemesinin Bi_2WO_6 ile basit bir şekilde kaplanması ile elektrokimyasal oksidasyon çalışmaları için verimli bir anot üretilmiştir. İlerideki çalışmalarda bu malzemenin diğer özellikleri de iyileştirilerek arıtma verimlerinin arttırılabileceği düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- Almomani, F., Baranova, E. A. (2012). Electro-oxidation of Two Reactive Azo Dyes on Boron-doped Diamond Electrode. *Water Science and Technology*, 66(3), 465–471.
- Aquino, José M., Rocha-Filho, R. C., Bocchi, N., Biaggio, S. R. (2013). Electrochemical Degradation of the Disperse Orange 29 dye on a β -PbO₂ Anode Assessed by the Response Surface Methodology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 954–961.
- Aquino, José Mario, Rodrigo, M. A., Rocha-Filho, R. C., Sáez, C., Cañizares, P. (2012). Influence of the Supporting Electrolyte on the Electrolyses of Dyes with Conductive-diamond Anodes. *Chemical Engineering Journal*, 184, 221–227.
- Bafana, A., Devi, S. S., Chakrabarti, T. (2011). Azo Dyes: Past, Present and the Future. *Environmental Reviews*, 19(1), 350–371.
- Belpaire, C., Reyns, T., Geeraerts, C., Van Loco, J. (2015). Toxic Textile Dyes Accumulate in Wild European Eel *Anguilla anguilla*. *Chemosphere*, 138, 784–791.
- Benkhaya, S., M'rabet, S., El Harfi, A. (2020). A Review on Classifications, Recent Synthesis and Applications of Textile Dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107891.
- Berkani, M., Kadmi, Y., Bouchareb, M. K., Bouhelassa, M., Bouzaza, A. (2020). Combination of a Box-Behnken Design Technique with Response Surface Methodology for Optimization of the Photocatalytic Mineralization of C.I. Basic Red 46 Dye from Aqueous Solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(11), 8338–8346.
- Berradi, M., Hsissou, R., Khudhair, M., Assouag, M., Cherkaoui, O., El Bachiri, A., El Harfi, A. (2019). Textile Finishing Dyes and Their Impact on Aquatic Environs. *Heliyon*, 5(11).
- Brillas, E., Sirés, I., Oturan, M. A. (2009). Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews*, 109(12), 6570–6631.
- Bueno, F., Borba, F. H., Pellenz, L., Schmitz, M., Godoi, B., Espinoza-Quiñones, F. R., De Pauli, A. R., Módenes, A. N. (2018). Degradation of Ciprofloxacin by the Electrochemical Peroxidation Process Using Stainless Steel Electrodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2855–2864.
- Candan, G., Kir, S., Yazgan, H. R. (2017). Solution of Material Selection Problem Using Fuzzy Axiomatic Design and DEMATEL Methods. *Acta Physica Polonica A*, 131(1), 24–27.
- Carmen, Z., Daniel, S. (2012). Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects

and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview. T. Puzyn (Ed.), *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update* (55–86). London: InTechOpen.

- Celik, M., Er, I. D. (2009). Fuzzy Axiomatic Design Extension for Managing Model Selection Paradigm in Decision Science. *Expert Systems with Applications*, 36(3), 6477–6484.
- Cheng, Y., An, L., Gao, F., Wang, G., Li, X., Chen, X. (2013). Simplified Synthesis of Polyaniline-TiO₂ Composite Nanotubes for Removal of Azo Dyes in Aqueous Solution. *Research on Chemical Intermediates*, 39(9), 3969–3979.
- Chequer, F. M. D., Lizier, T. M., de Felício, R., Zanoni, M. V. B., Debonasi, H. M., Lopes, N. P., Marcos, R., de Oliveira, D. P. (2011). Analyses of the Genotoxic and Mutagenic Potential of the Products Formed after the Biotransformation of the Azo Dye Disperse Red 1. *Toxicology in Vitro*, 25(8), 2054–2063.
- Chequer, F. M. D., Lizier, T. M., de Felício, R., Zanoni, M. V. B., Debonasi, H. M., Lopes, N. P., de Oliveira, D. P. (2015). The Azo Dye Disperse Red 13 and Its Oxidation and Reduction Products Showed Mutagenic Potential. *Toxicology in Vitro*, 29(7), 1906–1915.
- Chou, W. L., Wang, C. T., Chang, C. P. (2011). Comparison of Removal of Acid Orange 7 by Electrooxidation Using Various Anode Materials. *Desalination*, 266(1–3), 201–207.
- Cicek, K., Celik, M. (2009). Selection of Porous Materials in Marine System Design: The Case of Heat Exchanger Aboard Ships. *Materials and Design*, 30(10), 4260–4266.
- Cicek, K., Celik, M. (2010). Multiple Attribute Decision-making Solution to Material Selection Problem Based on Modified Fuzzy Axiomatic Design-model Selection Interface Algorithm. *Materials and Design*, 31(4), 2129–2133.
- Clark, M. (2011). Fundamental Principles of Dyeing. *Handbook of Textile and Industrial Dyeing, Volume 1: Principles, Processes and Types of Dyes* (3–27). Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Comninellis, C., Chen, G. (2010). *Electrochemistry for the Environment*. New York: Springer.
- Cotillas, S., Llanos, J., Cañizares, P., Clematis, D., Cerisola, G., Rodrigo, M. A., Panizza, M. (2018). Removal of Procion Red MX-5B Dye from Wastewater by Conductive-diamond Electrochemical Oxidation. *Electrochimica Acta*, 263, 1–7.
- De Aragão Umbuzeiro, G., Freeman, H. S., Warren, S. H., De Oliveira, D. P., Terao, Y., Watanabe, T., Claxton, L. D. (2005). The Contribution of Azo Dyes to the Mutagenic Activity of the Cristais River. *Chemosphere*, 60(1), 55–64.

- Degaki, A. H., Pereira, G. F., Rocha-Filho, R. C., Bocchi, N., Biaggio, S. R. (2014). Effect of Specific Active Chlorine Species and Temperature on the Electrochemical Degradation of the Reactive Blue 19 dye Using a Boron-Doped Diamond or DSA Anode in a Flow Reactor. *Electrocatalysis*, 5(1), 8–15.
- Diagne, M., Sharma, V. K., Oturan, N., Oturan, M. A. (2014). Depollution of Indigo Dye by Anodic Oxidation and Electro-Fenton Using B-doped Diamond Anode. *Environmental Chemistry Letters*, 12(1), 219–224.
- El Bouraie, M., El Din, W. S. (2016). Biodegradation of Reactive Black 5 by *Aeromonas hydrophila* Strain Isolated from Dye-contaminated Textile Wastewater. *Sustainable Environment Research*, 26(5), 209–216.
- Elaissaoui, I., Akrouf, H., Grassini, S., Fulginiti, D., Bousselmi, L. (2019). Effect of Coating Method on the Structure and Properties of a Novel PbO₂ Anode for Electrochemical Oxidation of Amaranth Dye. *Chemosphere*, 217, 26–34.
- Ellouze, S., Kessentini, S., Clematis, D., Cerisola, G., Panizza, M., Elaoud, S. C. (2017). Application of Doehlert Design to the Electro-Fenton Treatment of Bismarck Brown Y. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 799, 34–39.
- Fernandes, F. H., Bustos-Obregon, E., Salvadori, D. M. F. (2015). Disperse Red 1 (Textile Dye) Induces Cytotoxic and Genotoxic Effects in Mouse Germ Cells. *Reproductive Toxicology*, 53, 75–81.
- Ferraz, E. R. A., Grando, M. D., Oliveira, D. P. (2011). The Azo Dye Disperse Orange 1 Induces DNA Damage and Cytotoxic Effects but Does Not Cause Ecotoxic Effects in *Daphnia similis* and *Vibrio fischeri*. *Journal of Hazardous Materials*, 192(2), 628–633.
- Gligorovski, S., Strekowski, R., Barbati, S., Vione, D. (2015). Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ($\bullet\text{OH}$). *Chemical Reviews*, 115(24), 13051–13092.
- Golka, K., Kopps, S., Myslak, Z. W. (2004). Carcinogenicity of Azo Colorants: Influence of Solubility and Bioavailability. *Toxicology Letters*, 151(1), 203–210.
- Golka, K., Kopps, S., Prager, H. M., Mende, S. V., Thiel, R., Jungmann, O., Zumbé, J., Bolt, H. M., Blaszkewicz, M., Hengstler, J. G., Selinski, S. (2012). Bladder Cancer in Crack Testers Applying Azo Dye-based Sprays to Metal Bodies. *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues*, 75(8–10), 566–571.
- Gregory, P. (2007). Toxicology of Textile Dyes. Christie R. (Ed.), *Environmental Aspects of Textile Dyeing* (44-73). Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Gülümser, Ç., Alkan, A., Veli, S. (2021). Photocatalyst Selection with Fuzzy Axiomatic Design for the Photodegradation of Bio-refractory Compounds: the Case of Azo

- Dyes. *Process Integration and Optimization for Sustainability*, 5(3), 663–673.
- Gülümser, Ç., Medina, F., Veli, S. (2018). Investigation for the Effects of Simple Heating Procedures on the Crystallization of Bi_2WO_6 . *International Congress on Engineering and Architecture (ENAR)*, Antalya, Türkiye, 14-16 Kasım 2018.
- Gupta, V. K., Saravanan, R., Agarwal, S., Gracia, F., Khan, M. M., Qin, J., Mangalaraja, R. V. (2017). Degradation of Azo Dyes under Different Wavelengths of UV Light with Chitosan- SnO_2 Nanocomposites. *Journal of Molecular Liquids*, 232, 423–430.
- Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., Gürses, M. S. (2016). Dyes and Pigments: Their Structure and Properties. *Dyes and Pigments* (13–29).
- Haag, W. R., David Yao, C. C. (1992). Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants. *Environmental Science and Technology*, 26(5), 1005–1013.
- Hafezalkotob, A., Hafezalkotob, A. (2017). Risk-based Material Selection Process Supported on Information Theory: A Case Study on Industrial Gas Turbine. *Applied Soft Computing Journal*, 52, 1116–1129.
- Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., Pandit, A. B. (2016). A Critical Review on Textile Wastewater Treatments: Possible Approaches. *Journal of Environmental Management*, 182, 351–366.
- Huang, Hailan, Han, C., Wang, G., Feng, C. (2018). Lignin Combined with Polypyrrole as a Renewable Cathode Material for H_2O_2 Generation and Its Application in the Electro-Fenton Process for Azo Dye Removal. *Electrochimica Acta*, 259, 637–646.
- Huang, Hui, Chen, H., Xia, Y., Tao, X., Gan, Y., Weng, X., Zhang, W. (2012). Controllable Synthesis and Visible-light-responsive Photocatalytic Activity of Bi_2WO_6 Fluffy Microsphere with Hierarchical Architecture. *Journal of Colloid and Interface Science*, 370(1), 132–138.
- Jonstrup, M., Kumar, N., Murto, M., Mattiasson, B. (2011). Sequential Anaerobic-aerobic Treatment of Azo Dyes: Decolourisation and Amine Degradability. *Desalination*, 280(1–3), 339–346.
- Kayadibi, F., Zor, S., Sagdinc, S. G. (2016). Experimental and Theoretical Evaluation of the Inhibition Properties of Ketoprofen for the Corrosion of a Copper Surface in Hydrochloric Acid. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 52(2), 356–371.
- Khandekar, A. V., Chakraborty, S. (2018). Application of Fuzzy Axiomatic Design Principles for Cotton Fibre Selection. *Journal of the Textile Institute*, 109(6), 730–739.
- Khanna, M., Sasseville, D. (2001). Occupational Contact Dermatitis to Textile Dyes in Airline Personnel. *American Journal of Contact Dermatitis*, 12(4), 208–210.

- Khuri, A. I., Mukhopadhyay, S. (2010). Response Surface Methodology. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 2(2), 128–149.
- Kiernan, J. (2001). Classification and Naming of Dyes, Stains and Fluorochromes. *Biotechnic & Histochemistry*, 76(5–6), 261–278.
- Kourdali, S., Badis, A., Boucherit, A. (2014). Degradation of Direct Yellow 9 by Electro-Fenton: Process Study and Optimization and, Monitoring of Treated Water Toxicity Using Catalase. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 110, 110–120.
- Kulak, O. (2005). A Decision Support System for Fuzzy Multi-attribute Selection of Material Handling Equipments. *Expert Systems with Applications*, 29(2), 310–319.
- Kulak, O., Durmuşoğlu, M. B., Kahraman, C. (2005). Fuzzy Multi-attribute Equipment Selection Based on Information Axiom. *Journal of Materials Processing Technology*, 169(3), 337–345.
- Kulak, O., Kahraman, C. (2005a). Multi-attribute Comparison of Advanced Manufacturing Systems Using Fuzzy vs. Crisp Axiomatic Design Approach. *International Journal of Production Economics*, 95(3), 415–424.
- Kulak, O., Kahraman, C. (2005b). Fuzzy Multi-attribute Selection among Transportation Companies Using Axiomatic Design and Analytic Hierarchy Process. *Information Sciences*, 170(2–4), 191–210.
- Labiadh, L., Barbucci, A., Carpanese, M. P., Gadri, A., Ammar, S., Panizza, M. (2017). Direct and Indirect Electrochemical Oxidation of Indigo Carmine Using PbO₂ and TiRuSnO₂. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21(8), 2167–2175.
- Labiadh, L., Barbucci, A., Cerisola, G., Gadri, A., Ammar, S., Panizza, M. (2015). Role of Anode Material on the Electrochemical Oxidation of Methyl Orange. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19(10), 3177–3183.
- Le, T. X. H., Bechelany, M., Lacour, S., Oturan, N., Oturan, M. A., Cretin, M. (2015). High Removal Efficiency of Dye Pollutants by Electron-Fenton Process Using a Graphene Based Cathode. *Carbon*, 94, 1003–1011.
- Lellis, B., Fávaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., Polonio, J. C. (2019). Effects of Textile Dyes on Health and the Environment and Bioremediation Potential of Living Organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3(2), 275–290.
- Levchuk, I., Sillanpää, M. (2020). Titanium Dioxide-based Nanomaterials for Photocatalytic Water Treatment. *Advanced Water Treatment: Advanced Oxidation Processes* (1–56). Oxford: Elsevier.
- Li, J., Li, Y., Xiong, Z., Yao, G., Lai, B. (2019). The Electrochemical Advanced Oxidation Processes Coupling of Oxidants for Organic Pollutants Degradation: A Mini-review. *Chinese Chemical Letters*, 30(12), 2139–2146.

- Lin, L., Zhai, S. R., Xiao, Z. Y., Song, Y., An, Q. Da, Song, X. W. (2013). Dye Adsorption of Mesoporous Activated Carbons Produced from NaOH-pretreated Rice Husks. *Bioresource Technology*, 136, 437–443.
- Lisi, P., Stingeni, L., Cristaudo, A., Foti, C., Pigatto, P., Gola, M., Schena, D., Corazza, M., Bianchi, L. (2014). Clinical and Epidemiological Features of Textile Contact Dermatitis: An Italian Multicentre Study. *Contact Dermatitis*, 70(6), 344–350.
- Litter, M. I., Quici, N. (2010). Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. *Recent Patents on Engineering*, 4, 217–241.
- Maamar, M., Naimi, I., Mkaem, Y., Souissi, N., Bellakhal, N. (2015). Electrochemical Oxidation of Bromothymol Blue: Application to Textile Industrial Wastewater Treatment. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 18(1), 105–113.
- Madhav, S., Ahamad, A., Singh, P., Mishra, P. K. (2018). A Review of Textile Industry: Wet Processing, Environmental Impacts, and Effluent Treatment Methods. *Environmental Quality Management*, 27(3), 31–41.
- Malik, P. K. (2004). Dye Removal from Wastewater Using Activated Carbon Developed from Sawdust: Adsorption Equilibrium and Kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 113(1–3), 81–88.
- Martínez-Huitle, C. A., Ferro, S. (2006). Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants for the Wastewater Treatment: Direct and Indirect Processes. *Chemical Society Reviews*, 35(12), 1324–1340.
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., Hübner, U. (2018). Evaluation of Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment – A Critical Review. *Water Research*, 139, 118–131.
- Montgomery, D. C. (2013). *Design and Analysis of Experiments* (8th ed.). Hoboken, New Jersey: Wiley.
- Muhd Julkapli, N., Bagheri, S., Bee Abd Hamid, S. (2014). Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic Decolorization of Synthetic Dyes. *Scientific World*, 2014, 1-25.
- Nidheesh, P. V., Gandhimathi, R. (2012). Trends in Electro-Fenton Process for Water and Wastewater Treatment: An overview. *Desalination*, 299, 1-15.
- Nidheesh, P. V., Zhou, M., Oturan, M. A. (2018). An Overview on the Removal of Synthetic Dyes from Water by Electrochemical Advanced Oxidation Processes. *Chemosphere*, 197, 210–227.
- Nilsson, A., Ronlán, A., Parker, V. D. (1973). Anodic Oxidation of Phenolic Compounds. Part III. Anodic Hydroxylation of Phenols. A Simple General Synthesis of 4-alkyl-4-hydroxycyclohexa-2,5-dienones from 4-alkylphenols. *Journal of the Chemical*

Society, Perkin Transactions, 1, 2337–2345.

- Oliveira, D. P., Carneiro, P. A., Rech, C. M., Zanoni, M. V. B., Claxton, L. D., Umbuzeiro, G. A. (2006). Mutagenic Compounds Generated from the Chlorination of Disperse Azo-dyes and Their Presence in Drinking Water. *Environmental Science and Technology*, 40(21), 6682–6689.
- Oliveira, G. A. R. de, Leme, D. M., de Lapuente, J., Brito, L. B., Porredón, C., Rodrigues, L. de B., Brull, N., Serret, J. T., Borràs, M., Disner, G. R., Cestari, M. M., Oliveira, D. P. de. (2018). A Test Battery for Assessing the Ecotoxic Effects of Textile Dyes. *Chemico-Biological Interactions*, 291, 171–179.
- Oppenländer, T. (2003). *Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs) - Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. Darmstadt: Wiley.
- Oturan, M. A., Aaron, J. J. (2014). Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577–2641.
- Pajootan, E., Arami, M., Rahimdokht, M. (2014). Discoloration of Wastewater in a Continuous Electro-Fenton Process Using Modified Graphite Electrode with Multi-walled Carbon Nanotubes/Surfactant. *Separation and Purification Technology*, 130, 34–44.
- Parsa, J. B., Rezaei, M., Soleymani, A. R. (2009). Electrochemical Oxidation of an Azo Dye in Aqueous Media Investigation of Operational Parameters and Kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2–3), 997–1003.
- Petrucci, R. H., Herring, F. G., Madura, J. D., Bissonnette, C. (2011). Chemical Kinetics. Sullivan, C. Esses M., Campbell L., Hunter D. (Ed.), *General Chemistry: Principles and Modern Applications* (10th ed.) (602-664). Toronto: Pearson Canada Inc.
- Plakas, K. V., Karabelas, A. J., Sklari, S. D., Zaspalis, V. T. (2013). Toward the Development of a Novel Electro-Fenton System for Eliminating Toxic Organic Substances from Water. Part 1. In Situ Generation of Hydrogen Peroxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(39), 13948–13956.
- Qiang, Z., Chang, J.-H., Huang, C.-P. (2002). Electrochemical Generation of Hydrogen Peroxide from Dissolved Oxygen in Acidic Solutions. *Water Research*, 36(1), 85–94.
- Qiang, Z., Chang, J.-H., Huang, C.-P. (2003). Electrochemical Regeneration of Fe²⁺ in Fenton Oxidation Processes. *Water Research*, 37(6), 1308–1319.
- Rauf, M. A., Meetani, M. A., Hisaindee, S. (2011). An Overview on the Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in the Presence of TiO₂ Doped with Selective Transition Metals. *Desalination*, 276(1–3), 13–27.

- Rehman, A., Usman, M., Bokhari, T. H., Haq, A. ul, Saeed, M., Rahman, H. M. A. U., Siddiq, M., Rasheed, A., Nisa, M. U. (2020). The Application of Cationic-nonionic Mixed Micellar Media for Enhanced Solubilization of Direct Brown 2 Dye. *Journal of Molecular Liquids*, 301, 112408.
- Rosales, E., Pazos, M., Longo, M. A., Sanromán, M. A. (2009). Electro-Fenton Decoloration of Dyes in a Continuous Reactor: A Promising Technology in Colored Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Journal*, 155(1–2), 62–67.
- Rostamizadeh, M., Jafarizad, A., Gharibian, S. (2018). High Efficient Decolorization of Reactive Red 120 Azo Dye over Reusable Fe-ZSM-5 Nanocatalyst in Electro-Fenton Reaction. *Separation and Purification Technology*, 192, 340–347.
- Samanta, A. K., Agarwal, P. (2009). Application of Natural Dyes on Textiles. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 34, 384–399.
- Sandoval, M. A., Zúñiga-Mallea, N., Espinoza, L. C., Vidal, J., Jara-Ulloa, P., Salazar, R. (2019). Decolorization and Degradation of a Mixture of Industrial Azo Dyes by Anodic Oxidation Using a Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ (DSA-Cl₂) Electrode. *ChemistrySelect*, 4(47), 13856–13866.
- Sarayu, K., Sandhya, S. (2012). Current Technologies for Biological Treatment of Textile Wastewater-A Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 167, 645–661.
- Sarıkaya, R., Selvi, M., Erkoç, F. (2012). Evaluation of Potential Genotoxicity of Five Food Dyes Using the Somatic Mutation and Recombination Test. *Chemosphere*, 88(8), 974–979.
- Saruchi, Kumar, V., Kaith, B. S., Jindal, R. (2016). Synthesis of Hybrid Ion Exchanger for Rhodamine B Dye Removal: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(39), 10492–10499.
- Shahi, A., Velayudhaperumal Chellam, P., Verma, A., Singh, R. S. (2021). A Comparative Study on the Performance of Microbial Fuel Cell for the Treatment of Reactive Orange 16 Dye Using Mixed and Pure Bacterial Species and Its Optimization Using Response Surface Methodology. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 48, 101667.
- Shang, Y., Cui, Y., Shi, R., Yang, P. (2019). Effect of Acetic Acid on Morphology of Bi₂WO₆ with Enhanced Photocatalytic Activity. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 89, 240–249.
- Sharma, V. K. (2011). Oxidation of Inorganic Contaminants by Ferrates (VI, V, and IV)-Kinetics and Mechanisms: A Review. *Journal of Environmental Management*, 92(4), 1051–1073.
- Shestakova, M., Sillanpää, M. (2017). Electrode Materials Used for Electrochemical

- Oxidation of Organic Compounds in Wastewater. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 16(2), 223–238.
- Shivani, V., Harish, S., Archana, J., Navaneethan, M., Ponnusamy, S., Hayakawa, Y. (2019). Highly Efficient 3-D Hierarchical Bi₂WO₆ Catalyst for Environmental Remediation. *Applied Surface Science*, 488, 696–706.
- Søgaard, E. G. (2014). *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water: Fundamentals and Applications*. Oxford: Elsevier B.V.
- Steter, J. R., Barros, W. R. P., Lanza, M. R. V., Motheo, A. J. (2014). Electrochemical and Sonochemical Processes Applied to Amaranth Dye Degradation. *Chemosphere*, 117(1), 200–207.
- Suh, N. P. (1998). Engineering Design Axiomatic Design Theory for Systems. *Research in Engineering Design*, 10(4), 189–209.
- Tan, L., He, M., Song, L., Fu, X., Shi, S. (2016). Aerobic Decolorization, Degradation and Detoxification of Azo Dyes by a Newly Isolated Salt-tolerant Yeast *Scheffersomyces spartinae* TLHS-SF1. *Bioresource Technology*, 203, 287–294.
- Taoufyq, A., Ait Ahsaine, H., Patout, L., Benlhachemi, A., Ezahri, M., Guinneton, F., Lyoussi, A., Nolibe, G., Gavarri, J. R. (2013). Electron Microscopy Analyses and Electrical Properties of the Layered Bi₂WO₆ Phase. *Journal of Solid State Chemistry*, 203, 8–18.
- Thiam, A., Sirés, I., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Brillas, E. (2015). Decolorization and Mineralization of Allura Red AC Aqueous Solutions by Electrochemical Advanced Oxidation Processes. *Journal of Hazardous Materials*, 290, 34–42.
- Thinakaran, N., Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Panneerselvam, P., Sivanesan, S. (2008). Removal of Acid Violet 17 from Aqueous Solutions by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Sunflower Seed Hull. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2–3), 316–322.
- Tkaczyk, A., Mitrowska, K., Posyniak, A. (2020). Synthetic Organic Dyes as Contaminants of the Aquatic Environment and Their Implications for Ecosystems: A Review. *Science of the Total Environment*, 717, 137222.
- Ulson de Souza, S. M. A. G., Forgiarini, E., Ulson de Souza, A. A. (2007). Toxicity of Textile Dyes and Their Degradation by the Enzyme Horseradish Peroxidase (HRP). *Journal of Hazardous Materials*, 147(3), 1073–1078.
- Ventura-Camargo, B. de C., de Angelis, D. de F., Marin-Morales, M. A. (2016). Assessment of the Cytotoxic, Genotoxic and Mutagenic Effects of the Commercial Black Dye in *Allium cepa* Cells Before and After Bacterial Biodegradation Treatment. *Chemosphere*, 161, 325–332.
- Wang, C. T., Hu, J. L., Chou, W. L., Kuo, Y. M. (2008). Removal of Color from Real

Dyeing Wastewater by Electro-Fenton Technology Using a Three-Dimensional Graphite Cathode. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2), 601–606.

Wang, L. K., Hung, Y.-T., Shammass, N. K. (2007). *Advanced Physicochemical Treatment Technologies*. Totowa, New Jersey: Humana Press.

Wang, Y., Zhu, J., Dong, G., Zhang, Y., Guo, N., Liu, J. (2015). Sulfonated Halloysite Nanotubes/Polyethersulfone Nanocomposite Membrane for Efficient Dye Purification. *Separation and Purification Technology*, 150, 243–251.

Wu, L., Bi, J., Li, Z., Wang, X., Fu, X. (2008). Rapid Preparation of Bi₂WO₆ Photocatalyst with Nanosheet Morphology via Microwave-assisted Solvothermal Synthesis. *Catalysis Today*, 131(1–4), 15–20.

Xia, G., Lu, Y., Xu, H. (2015). An Energy-saving Production of Hydrogen Peroxide via Oxygen Reduction for Electro-Fenton Using Electrochemically Modified Polyacrylonitrile-based Carbon Fiber Brush Cathode. *Separation and Purification Technology*, 156, 553–560.

Xie, Y. B., Li, X. Z. (2006). Interactive Oxidation of Photoelectrocatalysis and Electro-Fenton for Azo Dye Degradation Using TiO₂-Ti Mesh and Reticulated Vitreous Carbon Electrodes. *Materials Chemistry and Physics*, 95(1), 39–50.

Xu, X., Ge, Y., Wang, H., Li, B., Yu, L., Liang, Y., Chen, K., Wang, F. (2016). Sol-gel Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity of Doped Bismuth Tungsten Oxide Composite. *Materials Research Bulletin*, 73, 385–393.

Yousef, A., Brooks, R. M., El-Halwany, M. M., Barakat, N. A. M., EL-Newehy, M. H., Kim, H. Y. (2015). Cu₀-decorated, Carbon-doped Rutile TiO₂ Nanofibers via One Step Electrospinning: Effective Photocatalyst for Azo Dyes Degradation Under Solar Light. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 95, 202–207.

Zarei, M., Niaei, A., Salari, D., Khataee, A. (2010). Application of Response Surface Methodology for Optimization of Peroxi-coagulation of Textile Dye Solution Using Carbon Nanotube-PTFE Cathode. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1–3), 544–551.

Zaviska, F., Drogui, P., Blais, J. F., Mercier, G., Lafrance, P. (2011). Experimental Design Methodology Applied to Electrochemical Oxidation of the Herbicide Atrazine Using Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂ Circular Anode Electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2–3), 1499–1507.

Zayed, M. A., Abo-Ayad, Z. A., Medany, S. S. (2021). Catalytic Efficient Electro-oxidation Degradation of DO26 Textile Dye via UV/VIS, COD, and GC/MS Evaluation of By-products. *Electrocatalysis*, 12(6), 731–746.

Zhang, C., Zhou, M., Ren, G., Yu, X., Ma, L., Yang, J., Yu, F. (2015). Heterogeneous

Electro-Fenton Using Modified Iron-Carbon as Catalyst for 2,4-dichlorophenol Degradation: Influence Factors, Mechanism and Degradation Pathway. *Water Research*, 70, 414–424.

Zhou, L., Hu, Z., Zhang, C., Bi, Z., Jin, T., Zhou, M. (2013). Electrogeneration of Hydrogen Peroxide for Electro-Fenton System by Oxygen Reduction Using Chemically Modified Graphite Felt Cathode. *Separation and Purification Technology*, 111, 131–136.

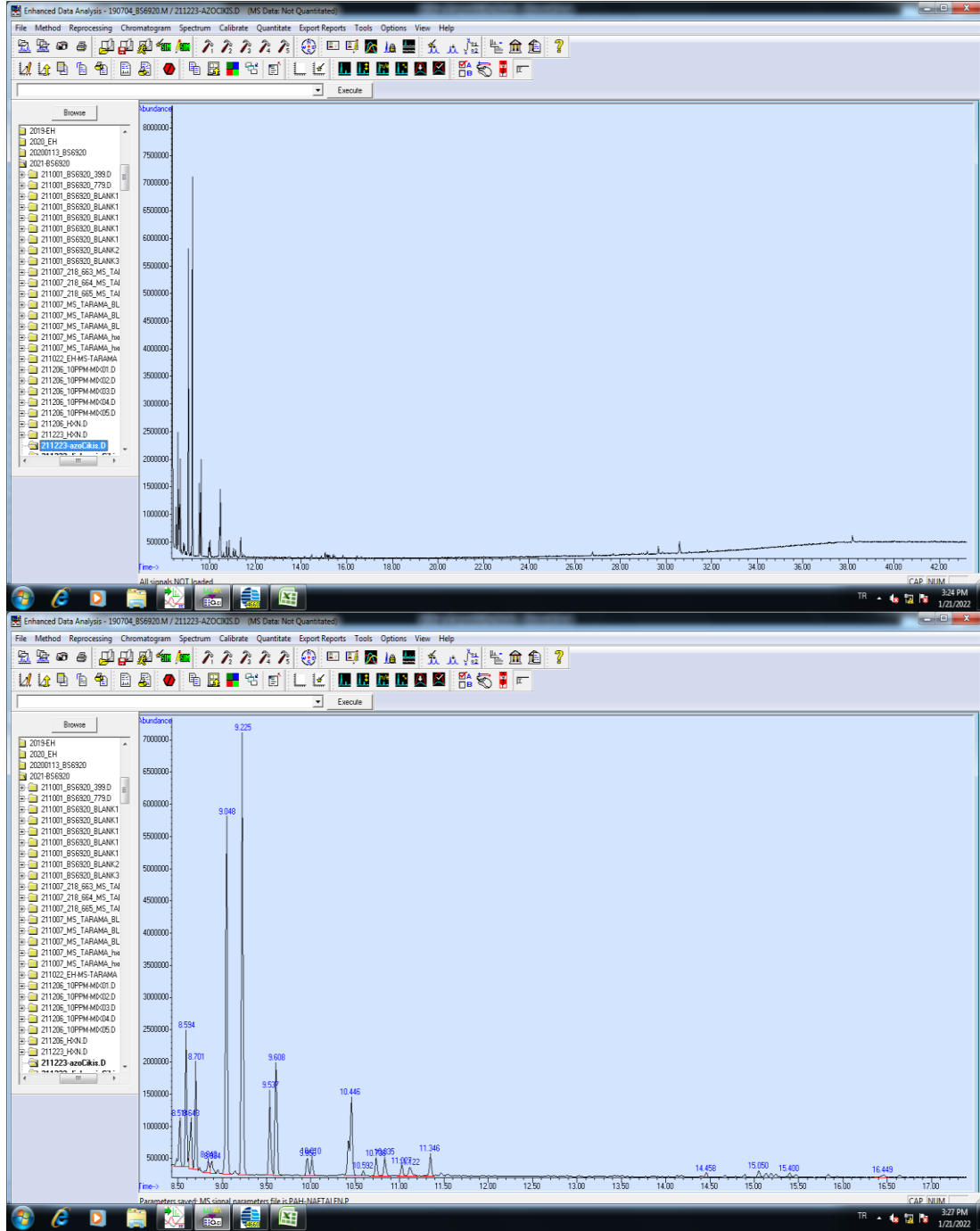
Zhou, M., Yu, Q., Lei, L., Barton, G. (2007). Electro-Fenton Method for the Removal of Methyl Red in an Efficient Electrochemical System. *Separation and Purification Technology*, 57(2), 380–387.





EKLER

Ek-A

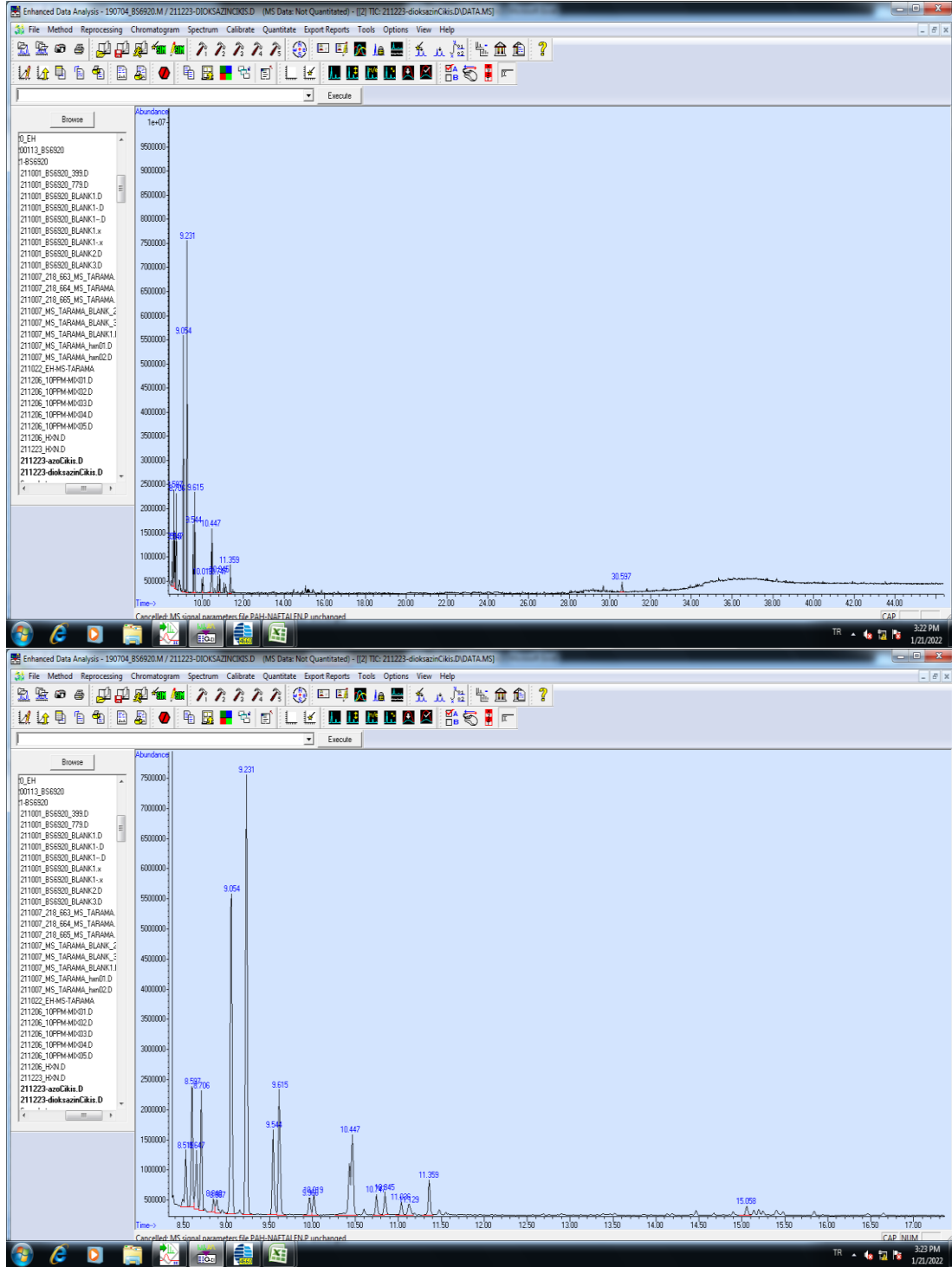


Şekil A.1. Azo boya için GC/MS taraması sonucu oluşturulan kromatogramlar

Compound	RT (min)	Scan num	Area (Ab)	Baseline	Absolute	Peak Width	Hit Number	Hit Name	Quality	Mol Weigh	CAS Num	Library	Entry Number	Library
Data file Name : C:\msdchem\1\data\2021-BS6920\211223-azoCikis.D														
Acquired date : 23 Dec 2021 16:06														
Method Name : C:\msdchem\1\methods\190704_BS6920.M														
Sample Name :														
Library #1 : C:\msdchem\1\Library\Wiley7Nist05.L														
Library #2 : C:\msdchem\1\Library\Wiley7Nist05.L														
Library #3 : C:\msdchem\1\Library\W9N08.L														
4	8,592	52	2377144	2115037	2492348	0,058	1	Hexane, 2-methyl-, 2-Methylhexane; Isohepta	91	100,125	000591-7	C:\msdche	342689	
							2	Oxalic acid, diisohexyl ester	64	258,183	000000-0	C:\msdche	137154	
5	8,641	57	1161808	784948	1129117	0,049	1	Oxalic acid, 2-ethylhexyl hexyl ester	22	286,214	000000-0	C:\msdche	172648	
6	8,699	63	1960658	1676404	2009208	0,068	1	Butanoic acid, pentyl ester (CAS); Amyl butyl	53	158,131	000540-1	C:\msdche	374675	
7	8,845	78	338157	204846	487809	0,078	1	Pyrridine	53	71,073	000123-7	C:\msdche	336411	
11	9,534	149	1898346	1318889	1563593	0,078	1	Formic acid, butyl ester	38	102,068	000592-8	C:\msdche	343243	
12	9,612	157	2685585	1752174	1992858	0,107	1	1-Pentene, 4-methyl-, 4-Methyl-1-pentene; (C	50	84,094	000691-3	C:\msdche	338175	
							20	oxazoline	11	71,037	000000-0	C:\msdche	176	
14	10,01	198	454149	304357	536308	0,078	1	Propanal, 2-methyl-	30	72,058	000078-8	C:\msdche	336476	
15	10,447	243	2857276	1227936	1457985	0,175	1	Propanoic acid, 2-methyl-, anhydride	59	158,094	000097-7	C:\msdche	374426	
							2	Butanoic acid, 2-butoxy-1-methyl-2-oxoethyl	59	216,136	007492-7	C:\msdche	407060	
16	10,592	258	133414	82664	312713	0,078	1	Butanal	30	72,058	000123-7	C:\msdche	336462	
18	10,835	283	506536	301922	528703	0,117	1	2-Hexanone	91	100,089	000591-7	C:\msdche	342309	
19	11,029	303	300169	165700	391969	0,097	1	3-Hexanol	78	102,104	000623-3	C:\msdche	343466	
24	15,399	753	119725	61871	273942	0,087	1	Benzenamine (CAS); Aniline; C.I. 76000; Any	93	93,058	000062-5	C:\msdche	340248	
25	16,447	861	148926	43189	246319	0,155	1	Acetic acid, cyano-, 2-ethylhexyl ester; Cyan	37	197,142	013361-3	C:\msdche	397639	
26	26,768	1924	278535	81160	328598	0,194	1	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diethyl ester (I	74	222,089	000084-6	C:\msdche	409774	
27	28,001	2051	115785	21074	281421	0,184	1	Acetamide, 2-cyano-	53	84,032	000107-9	C:\msdche	337887	
28	29,166	2171	207412	68163	341900	0,165	1	Benzenepropanoic acid, alpha-(1-aminoethyl)	35	193,11	139344-6	C:\msdche	55925	
29	29,661	2222	339236	144243	429652	0,146	1	2-Propanol, 1-chloro-, phosphate (3:1); Phos	93	326,001	013674-8	C:\msdche	218214	
							10	MONOMETHYL ESTER OF MALEIC ACID	10	130,027	002756-8	C:\msdche	355496	
30	30,593	2318	648843	215535	508819	0,175	1	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl cyclohex	38	304,167	000084-6	C:\msdche	436690	
31	31,807	2443	120992	47778	365402	0,17	1	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpr	38	278,152	000084-6	C:\msdche	429642	

Şekil A.2. Azo boya için GC/MS taraması sonucu önerilen muhtemel yan ürünler

Ek-B



Şekil B.1. Oksazin boyası için GC/MS taraması sonucu oluşturulan kromatogramlar

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	eml\data\2021-B58920\211223-dioxazinCikis.D								
2	date :23 Dec 2021 17:18								
3	msdchem\1\method\190704_B58920.M								
4	Sample Name :								
5	msdchem\1\Database\Wiley7Nist05.L								
6	msdchem\1\Database\Wiley7Nist05.L								
7	msdchem\1\Database\W9N08.L								
8									
9	Compound no	RT (min)	Area (Ab's)	Hit Name	Quality	Mol Weight (amu)	CAS Number	Library	
10	4	8,802	2774891	2-Pyrrolidinone	53	85,053	000816-45-5	Wiley7Nist05	
11				Oxalic acid, butyl isoheptyl ester	47	230,152	000000-00-0	Wiley7Nist06	
12				Valeric anhydride; n-Valeric anhydride; Pentanoic an	47	188,128	002082-59-9	Wiley7Nist07	
13	5	8,851	1408993	Acetic acid, chloro-, butyl ester (CAS); n-Butyl chlor	50	150,045	000590-02-3	Wiley7Nist08	
14	6	8,709	2376384	Butanoic acid, pentyl ester (CAS); Amyl butyrate; n	53	158,131	000540-18-1	Wiley7Nist09	
15	7	8,845	350476	Pyrrolidine (CAS); Prolamine; Azolidine; Butylenimin	59	71,073	001123-75-1	Wiley7Nist10	
16				Pyrrolidine (CAS); Prolamine; Azolidine; Butylenimin	59	71,073	001123-75-1	Wiley7Nist11	
17	12	9,612	2998215	1-Heptene (CAS); 1-n-Heptene; n-Hept-1-ene; hepte	50	98,11	000592-78-7	Wiley7Nist12	
18				1-Pentanol, 4-methyl- (CAS); 4-Methyl-1-pentanol; Is	50	102,104	000826-89-1	Wiley7Nist13	
19	13	9,961	497192	Oxirane, 2,3-diethyl-	72	100,089	004488-88-0	Wiley7Nist14	
20	14	10,02	517154	1,3-Butanediol (CAS); 1,3-Butylene glycol; 1,3-Dihy	22	90,088	001107-88-0	Wiley7Nist15	
21	15	10,447	3718681	Benzene, methyl- (CAS); Toluene; CP 25; Methylber	55	92,063	001108-88-3	Wiley7Nist16	
22	17	10,748	552281	3-Hexanone (CAS); Hexan-3-one; Ethyl propyl ketor	91	100,089	000589-38-8	Wiley7Nist17	
23	18	10,845	592146	Hexanal (CAS); n-Hexanal; Hexaldehyde; Caproalde	90	100,089	000086-25-1	Wiley7Nist18	
24	19	11,039	385148	3-Hexanol (CAS); Hexan-3-ol; C2H5CH(OH)C3H7; E	86	102,104	000823-37-0	Wiley7Nist19	
25	20	11,128	413308	2-Hexanol	59	102,104	000826-89-7	Wiley7Nist20	
26				Formamide; Carbamaldehide; Methanamide; HCON	53	45,021	000075-12-7	Wiley7Nist21	
27				Methoxyacetic acid, butyl ester; Butyl methoxyacet	53	146,094	017840-22-1	Wiley7Nist22	
28	24	14,903	139354	Benzene, propyl-	55	120,094	001103-85-1	Wiley7Nist23	
29				Benzeneacetalddehyde (CAS); Hyacinthin; Phenyleth	35	120,068	001122-78-1	Wiley7Nist24	
30	25	15,059	308181	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-, Toluene, m-ethyl-, m-Et	94	120,094	000820-14-4	Wiley7Nist25	
31	26	15,138	187456	Benzene, (1-methylethyl)- (CAS); Isopropylbenzene;	43	120,094	000098-82-8	Wiley7Nist26	
32	28	15,253	127440	Benzene, 1,2,4-trimethyl- (CAS); 1,2,4-Trimethylber	91	120,094	000095-83-6	Wiley7Nist27	
33	29	15,398	194914	Aniline; Benzenamine; Aminobenzene; Aminophen; A	95	93,058	000082-53-3	Wiley7Nist28	
34	30	15,478	108850	Benzene, 1-ethyl-2-methyl- (CAS); o-Ethyltoluene; 1	83	120,094	000811-14-3	Wiley7Nist29	
35	31	15,845	127961	Benzene, 1,3,5-trimethyl- (CAS); 1,3,5-Trimethylber	93	120,094	001108-87-8	Wiley7Nist30	
36	33	24,311	115794	Benzeneethanamine, 2-fluoro-, beta-, 5-dihydroxy-N-n	33	185,085	103439-07-2	Wiley7Nist31	
37	34	24,515	199812	Benzeneethanamine, N-methyl-, Phenethylamine, N	47	135,105	000589-08-2	Wiley7Nist32	
38	42	30,593	844108	2-Acetyl-N-methylaniline	53	149,084	000000-00-0	Wiley7Nist33	
39				1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) es	49	278,152	000084-89-5	Wiley7Nist34	
40	43	33,875	134233	Benzyl alcohol, alpha-(1-aminoethyl)-m-hydroxy-, (38	187,095	000054-49-9	Wiley7Nist35	
41	45	34,498	118432	1,2-Benzenediol, 4-[2-(methylamino)ethyl]-	22	187,095	000501-15-5	Wiley7Nist36	
42	48	34,943	184814	Epinephrine; 1,2-Benzenediol, 4-[1-hydroxy-2-(methy	22	183,09	000051-43-4	Wiley7Nist37	
43	49	35,351	185784	Epinephrine; 1,2-Benzenediol, 4-[1-hydroxy-2-(methy	22	183,09	000051-43-4	Wiley7Nist38	
44	53	38,293	118798	Metanephrine	25	197,105	005001-33-2	Wiley7Nist39	
45	54	37,188	174408	Racepinephrine; 1,2-Benzenediol, 4-[1-hydroxy-2-(m	35	183,09	000329-85-7	Wiley7Nist40	
46									
47									

Şekil B.2. Oksazin boya için GC/MS taraması sonucu önerilen muhtemel yan ürünler

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- Gülümser Ç.** (2012). Tavuk Atıklarının Farklı Aşı Çamuru İçeren Yukarı Akışlı Havasız Çamur Yataklı Reaktörlerde Arıtılabilirliğinin Karşılaştırmalı Olarak Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 352437.
- Gülümser Ç.**, Alkan A., Veli S. (2018). Assessment of the Most Feasible Anode for Electrooxidation Process by Fuzzy Axiomatic Design – A Theoretical Approach. *International Congress on Engineering and Architecture (ENAR)*, Antalya, Türkiye, 14-16 Kasım 2018.
- Gülümser Ç.**, Alkan A., Veli S. (2021). Photocatalyst Selection with Fuzzy Axiomatic Design for the Photodegradation of Bio-refractory Compounds: The Case of Azo Dyes. *Process Integration and Optimization for Sustainability*, 5, 663-673.
- Gülümser Ç.**, Dinç Ö., Veli S. (2018). Electro-Fenton Process with Carbon-PTFE and Iron Electrodes for the Decolorization of Reactive Azo Dye from Aqueous Solution. *International Congress on Engineering and Architecture (ENAR)*, Antalya, Türkiye, 14-16 Kasım 2018.
- Gülümser Ç.**, Medina F., Veli S. (2018). Investigation for the Effects of Simple Heating Procedures on the Crystallization of Bi_2WO_6 . *International Congress on Engineering and Architecture (ENAR)*, Antalya, Türkiye, 14-16 Kasım 2018.
- Veli S., Arslan A., **Gülümser Ç.**, Topkaya E., Kurtkulak H., Zeybek Ş., Dimoglo A., İşgören M. (2019). Advanced Treatment of Pre-treated Commercial Laundry Wastewater by Adsorption Process: Experimental Design and Cost Evaluation. *Journal of Ecological Engineering*, 20(10), 165-171.
- Veli S., Arslan A., İşgören M., Topkaya E., **Gülümser Ç.**, Kurtkulak H., Zeybek Ş., Zor S., Dimoglo A. (2018). Evaluation of Reaction Variables in the Adsorption Process of Industrial Laundry Wastewaters with the Rice Husk Shell-PAn+($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) Composite by Response Surface Methodology. *International Congress on Engineering and Architecture (ENAR)*, Antalya, Türkiye, 14-16 Kasım 2018.
- Veli S., Arslan A., İşgören M., Topkaya E., **Gülümser Ç.**, Kurtkulak H., Zeybek Ş., Zor S., Dimoglo A. (2018). Synthesis of Waste Shells/Pyrrole- FeCl_3 Composites and Application in Treatment of Industrial Laundry Wastewater. *International Congress on Engineering and Architecture (ENAR)*, Antalya, Türkiye, 14-16 Kasım 2018.
- Veli S., Arslan A., Topkaya E., **Gülümser Ç.**, Kurtkulak H., Belat B., Zeybek Ş., Zor S., Dimoglo A. (2021). Deep Purification of Pretreated Laundry Wastewater through the Adsorption by Polymeric Composites and Optimisation of the Process. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, DOI: 10.1080/03067319.2021.1889530.

- Veli S., Arslan A., Topkaya E., **Gülümser Ç.**, Kurtkulak H., Zeybek Ş., Dimoglo A. (2018). Investigation of the Use of Adsorbents Derived from Waste Shells with Addition of PAn/K₂S₂O₈ in Laundry Wastewater Treatment by Adsorption Methods. *4th International Conference on Environmental Science and Technology (ICOEST)*, Kiev, Ukrayna, 19-23 Eylül 2018.
- Veli S., Arslan A., Topkaya E., Kurtkulak H., Zeybek Ş., **Gülümser Ç.**, Dimoglo A. (2018). Investigation of Greywater Treatment by Adsorption Process Using Polymeric Composites Supported with Activated Carbon. *Eurasian Journal of Environmental Research*, **2**(2), 14-20.
- Veli S., Arslan A., Zeybek Ş., Kurtkulak H., Topkaya E., **Gülümser Ç.**, Dimoglo A. (2018). Activated Carbon Production from Walnut Shell by Application of Different Activating Agents. *3. International Conference on Civil and Environmental Engineering (ICOCEE)*, İzmir, Türkiye, 24-27 Nisan 2018.
- Veli S., İşgören M., Arslan A., Topkaya E., **Gülümser Ç.**, Kurtkulak H., Belat B., Zeybek Ş., Zor S., Dimoglo A. (2019). Modeling of the Adsorption Process of Industrial Laundry Wastewaters with the Sunflower Seeds-Pyrrole-FeCl₃ Composite. *International Conferences on Science and Technology Engineering Science and Technology (ICONST EST)*, Prizren, Kosova, 26-30 Ağustos 2019.
- Yangın-Gömeç Ç., Yılmaz F., **Gülümser Ç.** (2013). Effect of Different Seed Sources on UASB Reactor Performance Treating Chicken Manure at Ambient Temperature. *13th World Congress on Anaerobic Digestion*, Santiago de Compostela, İspanya, 25-28 Haziran 2013.

ÖZGEÇMİŞ

Ortaokul ve liseyi 1994-2001 yılları arasında Kocaeli Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2001 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nü kazandı ve 2008 yılında bu bölümden Çevre Mühendisi ünvanını elde ederek mezun oldu. 2008-2014 yılları arasında özel bir firmada çevre kimyasalları alanında teknik satış mühendisi olarak çalıştı. Aynı dönemlerde (2010-2013) İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı kapsamında yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2015 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Programı'nda eğitim görmeye başladı. İyi seviyede İngilizce, başlangıç seviyesinde ise Almanca ve Latince bilmektedir.

