

Atf İçin: Türkyılmaz, M. (2024). Co⁺²/Klor İleri Oksidasyon Prosesi Vasıtasıyla Bemacid Blue Giderimi, Reaktif Radikallerin Tespiti ve Kinetik Çalışmalar. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 156-167.

To Cite: Türkyılmaz, M. (2024). Bemacid Blue Removal by Co⁺²/Chlorine Advanced Oxidation Process, Detection of Reactive Radicals and Kinetic Studies. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 156-167.

Co⁺²/Klor İleri Oksidasyon Prosesi Vasıtasıyla Bemacid Blue Giderimi, Reaktif Radikallerin Tespiti ve Kinetik Çalışmalar

Mehmet TÜRKİYILMAZ^{1*}

Öne Çıkanlar:

- Co⁺²/Klor prosesinde ilk defa reaktif radikal türlerin oluşumu ve katkıları incelenmiştir.
- Co⁺² ile klorun etkinliği yaklaşık %35 artırılmıştır.

Anahtar Kelimeler:

- Bemacid Blue
- BMG kinetik
- Co⁺² iyon aktivasyonu
- Reaktif klor radikalleri

ÖZET:

Çalışmada Bemacid Blue (BB) sentetik tekstil boyasının gideriminde oksidant olarak kullanılan klorun Co⁺², Ultraviyole-C (UV-C) ve görünür ışık ile kombinasyonları oluşturularak en etkili proses seçilmiş ve optimizasyonu yapılmıştır. Deneyler sonucunda boya giderim verimi ve işletme maliyeti göz önüne alındığında Co⁺²/Klor prosesi seçilmiş ve C₀: 50 mg/L BB (0.84mM), pH:3, klor: 0.8mM ve Co⁺²: 50µM 20 dk reaksiyon süresi optimum şartlarında %97.78 giderim verimine ulaşılmıştır. Proseste %46.1 katkı ile •OH en etkin ve baskın radikaldir, ancak reaktif klor radikallerinin (•Cl₂⁻, •Cl ve •ClO (RCS – Reactive Chlorine Species)) %51.68 toplam katkı ile BB gideriminde etkin bir rol oynadığı belirlenmiştir. Optimum şartlarda gerçek tekstil atık suyu ile yapılan çalışmalar sonucunda, dalga boyu taramasında oluşan 1 ve 2 nolu ana piklerde sırasıyla %83.2 ve %88.6 oranında azalma gerçekleşerek etkin bir boya giderimi sağlanmıştır. Bununla birlikte, Behnajady–Modirshahla–Ghanbery (BMG) modeli için korelasyon katsayısı değeri (R²=0.9999), birinci ve ikinci derece modellerden daha yüksek olduğundan BB'nun Co⁺²/Klor prosesi ile giderimini açıklayan en iyi modeldir.

Bemacid Blue Removal by Co⁺²/Chlorine Advanced Oxidation Process, Detection of Reactive Radicals and Kinetic Studies

Highlights:

- The formation and contributions of reactive radical species in the Co⁺²/Chlorine were investigated for the first time.
- The efficiency of chlorine has been increased by approximately 35% with Co⁺²

ABSTRACT:

In the study, the most effective process was selected and optimized by creating combinations of chlorine, which is used as an oxidant in the removal of BB synthetic textile dye, with Co⁺², UV-C and visible light. Considering the dye removal efficiency and operating cost as a result of the experiments, the Co⁺²/Chlorine process was chosen. Under optimum operating conditions (C₀: 50 mg/L BB (0.84mM), pH:3, chlorine: 0.8mM and Co⁺²: 50 µM 20 min reaction time), 97.78% removal efficiency was achieved. In the process, •OH is the most active and dominant radical with 46.1% contribution. However, it was determined that reactive chlorine radicals (•Cl₂⁻, •Cl and •ClO) played an active role in BB removal with a total contribution of 51.68%. As a result of the studies carried out with real textile wastewater under optimum conditions, an effective dye removal was achieved by reducing the main peaks 1 and 2 in wavelength scanning, respectively, by 83.2% and 88.6%. However, since the correlation coefficient value (R²=0.9999) for the Behnajady–Modirshahla–Ghanbery (BMG) model is higher than the first and second order models, it is the best model to explain the removal of BB by the Co⁺²/Chlorine process.

Keywords:

- Bemacid Blue
- BMG kinetic
- Co⁺² ion activation
- Reactive chlorine radicals

¹Mehmet TÜRKİYILMAZ ([Orcid ID: 0000-0001-5484-571X](https://orcid.org/0000-0001-5484-571X)), Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Mehmet TÜRKİYILMAZ, e-mail: mturkyilmaz@ktun.edu.tr

GİRİŞ

Atık sularda bulunan birçok organik bileşik arasında boyarmaddelerin neden olduğu kirlilik yıllardır ciddi bir çevre sorunu oluşturmaktadır. Sentetik boyalar, doğal boyalara göre renk çeşitliliği ve haslıkları nedeniyle tekstil, kozmetik, kağıt, gıda, deri, plastik ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Tkaczyk ve ark., 2020; Lacene ve ark., 2022). Boyama işlemlerinde kullanılan boyaların yaklaşık %1-2'si üretim sırasında, %1-10'u ise kullanım sırasında doğrudan çevreye salındığı tahmin edilmektedir (Forgacs ve ark., 2004). Atık sulardaki boyalar, suya giren güneş ışığını emer ve yansıtır, bu nedenle su bitkilerinde fotosentezi engeller (Yaseen ve Scholz, 2019), suyun renklenmesine ve estetik problemlere yol açar. Ayrıca boyalar sudaki yaşam için toksik ve insanlar için kanserojen ve mutajeniktirler (Dutta ve ark., 2021). Bu nedenle, bu tür boyar maddeleri içeren atık suların arıtımı, genel olarak suların ve çevrenin korunması için önemlidir.

Sentetik boyaların sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasındaki temel mekanizma ayırıcı yöntemler (fiziksel ve fizikokimyasal) ve parçalayıcı yöntemler (kimyasal ve biyolojik) olarak iki geniş sınıfa ayrılabilir. Boya giderimi için kullanılan yöntemlerin çoğu ayırma işlemidir ve bu işlemlerin en büyük dezavantajı, koagülasyon işleminde olduğu gibi boya içeren çamurun, membran işlemlerinde olduğu gibi konsantre boya çözeltilisinin ve boya emici adsorbanların bertaraf edilmesidir. Bunun aksine kompleks boyarmadde bileşikleri, kimyasal bozundurma yöntemlerinde bir dizi bozunmaya uğrarlar. İleri oksidasyon işlemlerinin kullanılması durumunda, bozunma prosedürü, nihai oksidasyon derecesine, yani organik kirleticilerin mineralleşmesine kadar ilerler. Bu yöntemler, nihai ürünler olarak karbondioksit, su ve çeşitli inorganik iyonlar üretirler (Nidheesh ve ark., 2018).

İleri oksidasyon süreçleri (İOP'ler), su ve atık sudaki kirleticilerin bozunması için fotokimyasal (UV/O₃, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃), fotokatalitik (TiO₂/UV, Foto-Fenton) veya kimyasal oksidasyon (O₃, O₃/H₂O₂, H₂O₂/Fe²⁺) proseslerinin kullanıldığı etkili teknolojilerdir (Pueyo ve ark., 2016; Rodriguez-Peña ve ark., 2020). Bu prosesler, kirleticilerin oksidasyonu için yüksek reaktiviteye sahip, esas olarak hidroksil radikali (•OH) olmak üzere sülfat radikalinin (•SO₄⁻), klor radikali (•Cl) ve benzeri güçlü oksidanların üretilmesine dayanmaktadır. Son on yılda, kirlenmiş suların dezenfeksiyonu ve iyileştirilmesinde diklorür radikali (•Cl₂⁻), klor radikali (•Cl), klor oksit radikali (•ClO) vb. dahil olmak üzere çoklu RCS kullanımı önemli ölçüde artmıştır (Ghanbari ve ark., 2021; Ma ve ark., 2021). Klorun (hipokloröz asit, HOCl ve hipoklorit iyonu, OCl⁻) metal (+2) iyonları (M⁺² iyonları) ve UV ışınması ile aktive edilmesi vasıtasıyla hem •HO hem de RCS üretilir (Meghlaoui ve ark., 2019; Türkyılmaz, 2022). Ayrıca aktive edilen klor tarafından üretilen oksidanlar (HOCl ve OCl), hidrojen peroksitten yaklaşık üç kat daha yüksek kuantum verimlerine ve molar absorpsiyon katsayılarına sahiptir (Xiang ve ark., 2016). Böylece aynı koşullar altında daha uygun maliyetli bir proses ile daha fazla reaktif radikal üretilerek reaksiyon süresi kısaltılmış olacaktır için daha az enerji harcanacaktır.

Bu çalışmada sentetik olarak hazırlanmış Bemacid Blue F2G boyasının klor oksidantının UV-C, görünür ışık ışınlama ve Co⁺² iyonlarının aktivasyonu ile oluşturulan reaktif radikaller vasıtasıyla giderimi amaçlanmıştır. Bu amaçla öncelikli olarak proseslerin tekli ve kombinasyonlarının boya giderimi verimlerinin belirlenmesi, proses seçimi ve optimizasyonun yapılması, sonrasında ise optimize edilen proseste oluşturulan radikal reaktif türlerin boyanın bozunmasına katkılarının belirlenmesi ve kinetik çalışmalarının yapılması hedeflenmiştir. Belirlenen optimum şartlarda, tekstil boya atölyesinde lastikli kumaş renklendirilmesi sonucunda oluşan tekstil atık suyun arıtımı da incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Boya ve Malzemeler

Tekstil atık suyu, Türkiye'nin Gaziantep ilinde dar dokuma sentetik poliamid tekstil ürünlerini boyayan yerel bir boyama tesisinden elde edildi. Boya reçetesi, Bemacid Red (CAS EINECS: 276-115-7, M=583.0 g/mol), Bemacid Blue (CAS EINECS: 267-224-0, M=593.63 g/mol) ve Acid Black 220 (CAS EINECS: 152287-07-5, M=1705.8 g/mol) boya ile sitrik asit ve Tanalev AFP kimyasallarının belirli oranlarda karıştırılmasıyla oluşturulmuştur. Bu boyalar farklı oranlarda karıştırılarak iyi dayanım ve yüksek parlaklık ile çok çeşitli renk tonları elde edilebilir. Bu firmadan sentetik boya solüsyonunun hazırlanması için BB temin edilmiştir. Katalizör olarak kobalt klorür (CoCl₂·6H₂O) ve oksitleyici NaOCl çözeltisi (~%5 mevcut klor) Sigma-Aldrich (Steinheim, Almanya) tarafından sağlandı. pH'ı ayarlamak için sodyum hidroksit (NaOH, %98, Merck, Darmstadt, Almanya) ve sülfürik asit (H₂SO₄, %98, Merck, Darmstadt, Almanya) kullanıldı. Artık kloru söndürmek için sodyum tiyosülfat (Na₂S₂O₃, >%99) ChemLab Company'den (Zedelgem, Belçika), izopropil alkol (IPA)>%98, tertbutylalkol (TBA) > %98, nitrobenzen (NB) > %98, radikalleri temizlemek için Dr. Ehrenstorfer'den (Augsburg, Almanya) satın alınmıştır. Tüm kimyasallar analitik saflıktaydı ve saflaştırılmadan kullanıldı. Yukarıda belirtilen tüm çözeltiler ultra saf su ile hazırlandı ve +4°C'de saklandı.

Deneysel prosedür

Boya reçetesinde yer alan BB boyası 1 g/L konsantrasyonunda sentetik olarak hazırlanmış ve klor ile muamelede UV-C, görünür ışık ve Co²⁺ iyonlarının aktivasyon etkilerinin araştırılması ve proses optimizasyonu için kullanılmıştır. Boya giderimi için sadece klor, sadece UV-C, UV-C/klor, görünür ışık/klor, Co²⁺/klor, UV-C/ Co²⁺/klor ve görünür ışık/Co²⁺/klor prosesleri çalışılmış ve en yüksek giderimin elde edildiği proses için ortam şartları optimize edilmiştir. Proses seçiminde oksidatif denemeler; 0.6 mM klor konsantrasyonu, pH 3, 15 W UV-C ve görünür ışık gücü, 50 µM Co²⁺ iyonu ve 30 mg/L boya konsantrasyonu 100 mL çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 60 dakikalık reaksiyon süresi boyunca belirli aralıklarla numuneler alınmış ve kalıntı serbest klor hemen taze hazırlanmış sodyum tiyosülfat (NaOCl'nin klora molar oranı = 50:1) ile söndürülmüştür. Tekli boya konsantrasyonları, bir UV-VIS spektrofotometre (Shimadzu UV 1700 PharmaSpec, Kyoto) ile görünür bölgedeki maksimum absorpsiyon dalga boylarının (λ_{max}: BB = 652 nm) ölçülmesiyle değerlendirilmiştir. Boya konsantrasyonu, 1 ile 100 mg/L arasındaki başlangıç boya konsantrasyonuna denk gelen absorbans okumalarından elde edilen kalibrasyon eğrisinden (10 nokta) hesaplandı. λ_{max}'daki absorpsiyon ölçümlerinin, BB boyası için boya konsantrasyonları ve absorbans değerleri arasında doğrusal ilişki olduğu bulundu. Boya bozunması, Denklem (1) aracılığıyla hesaplandı.

$$R (\%) = [(C_0 - C)/C_0] \times 100 \quad (1)$$

burada C₀ ve C sırasıyla başlangıç ve oksidasyondan sonraki boya konsantrasyonlarıdır (Dehghani, Kamali, Jamshidi, Shiri, & Nozari, 2018).

Proses seçiminden sonra, zamana karşı başlangıç klor konsantrasyonu (0.2–1.0 mM), pH (3–11), başlangıç boya konsantrasyonu (20–100 mg/L) ve Co²⁺ (0–100 µM) konsantrasyonları ile proses optimize edildi. Akabinde IPA (25 mM), TBA (100 mM) ve NB (100 mM) ile radikal tuzaklama deneyleri yapılarak, proste oluşun •ClO, •HO ve •Cl₂ reaktif türlerinin her birinin boya giderimine katkı oranları belirlenmiştir. BB boya için belirlenen ve optimize edilen prosesin performansının gerçek bir matris üzerinde değerlendirilmesi için tekstil atık suları üzerindeki etkinliği incelenmiştir. Gerçek tekstil atık su örneklerinde renk giderimi, UV-vis spektrum taraması sonucunda λ_{max}'ta

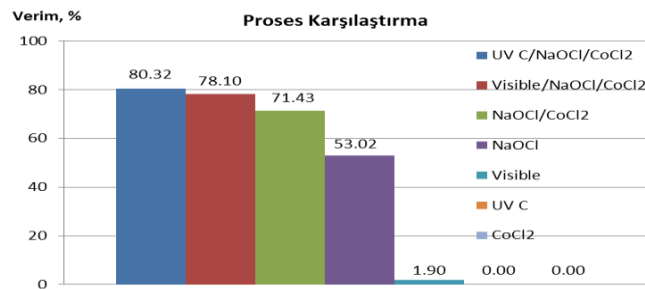
absorbansdaki azalma ile belirlendi. Deneylede çözelti, sabit bir hızda (400 rpm) manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çözelti pH'sı, bir Hach HQ40d (Düsseldorf, Almanya) pH-metre kullanılarak 1 M NaOH veya 1 M H₂SO₄ ile ayarlandı. Tüm deneyler en az üç kez tekrarlandı ve ortalama değerler rapor edildi. Fotoliz deneyleri, bir kapağa simetrik olarak yerleştirilmiş 10 adet UV-C ve görünür led ışık lambaları (3 W, 220–240 V, Philips Co., Eindhoven, Hollanda) ile donatılmış 1 L aktif hacme sahip bir cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Işık gücü kontrol panelinden ayarlanarak 0–30 W aralığında değiştirilebilir. Deney ortamındaki ışık kaynaklarının sıcaklığı etkilememesi için kapaklara soğutma fanları eklenmiştir. Işık yoğunluğunu stabilize etmek için arıtmadan 15 dakika önce lambalar açıldı.

BULGULAR VE TARTIŞMA

BB Gideriminde Proseslerin Karşılaştırması

BB giderimi için sentetik numuneler ile klorlama prosesine UV-C, görünür ışık ve Co²⁺ iyonlarının aktivasyon etkileri incelenmiştir. Bu amaçla karanlık klorlama, sadece UV-C, sadece görünür ışık, Co²⁺/klor, UV-C/Co²⁺/klor ve görünür ışık/Co²⁺/klor prosesleri çalışılmış ve renk giderimine ait sonuçlar şekil 1'de gösterilmiştir. Reaksiyon koşulları her prosese uygun olacak şekilde 50 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu, 0.8 mM klor konsantrasyonu, 15 W gücünde UV-C ve görünür ışık ışması, orijinal numune pH'sında (6.53), 50 µM Co²⁺ iyon konsantrasyonu ile 20 dakikalık reaksiyon süresi sonunda numuneler alınmış ve spektrofotometrede okumaları yapılarak giderim verimleri belirlenmiştir. Proses seçiminde en yüksek BB gideriminin elde edildiği proses seçilmiştir. Bu kapsamla şekilde görüleceği üzere Co²⁺ iyonları, sadece UV-C ve görünür ışık ışması boya gideriminde etkisizdir, bu da çözeltide hiçbir serbest radikal üretilmediğini gösterir. BB giderimde karanlık klorlama ise %53.02 oranında giderim sağlamıştır. Co²⁺/klor, UV-C/Co²⁺/klor ve görünür ışık/Co²⁺/klor prosesleri etkili boya giderimi yaparak sırasıyla %71.43, %80.32 ve %78.1 değerlerine ulaşılmıştır. Bu proseslerde elde edilen verim değerlerinin birbirine yakın olması ve ışık kaynağı kullanımına ait enerji sarfiyatları göz önüne alındığında, klorun Co²⁺ iyonları ile aktivasyonunun boyaların ve tekstil atık suyunun gideriminde kullanılmasının ve optimizasyonun yapılmasının maliyet açısından etkin bir çözüm oluşturacağı düşünülmüştür.

Meghlaoui ve ark., (2019) refrakter tekstil boyaalarının bozunması çalışmalarında tek başına klorlama ile eliminasyonların oldukça az olduğu, serbest klorun bir geçiş metali ile katalizi sonucunda, muhtemelen serbest radikallerin bozunma sürecine dahil edilmesinden dolayı, boya gideriminin %60'tan fazla arttığını bildirerek sinerjik etkiyi desteklemiştir. Rafiei ve ark., (2021) DR83:1 boya bozunum çalışmalarında UV fotolizin kendi başına her koşulda giderimde önemli bir değişiklik oluşturmadığını bildirmiştir. Bu sonuçlar Co²⁺ iyonu ile UV-C ve görünür ışık kaynaklarının serbest kloru aktive ederek serbest radikallerin oluşumuyla sinerjik etkinin varlığını doğrulamış olmaktadır.



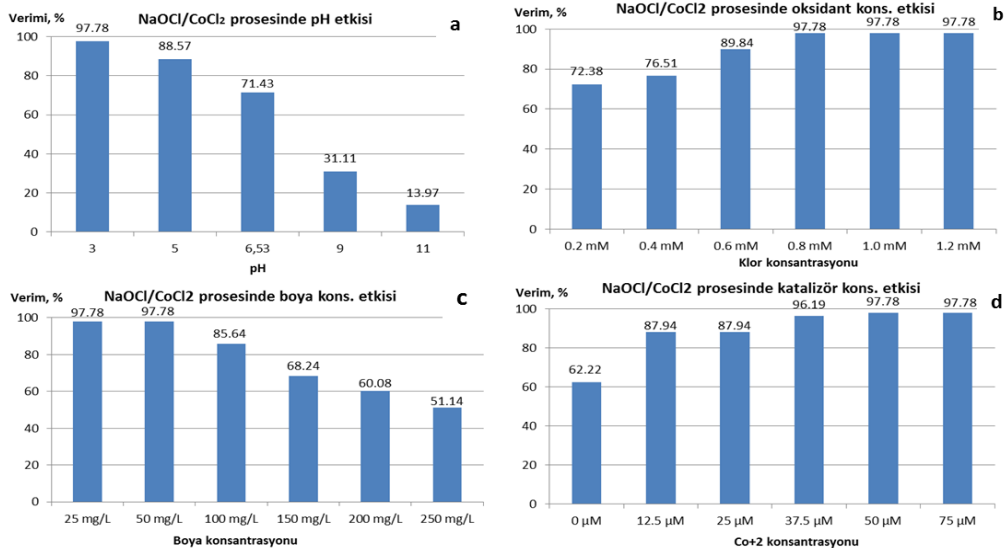
Şekil 1. Proseslerde Elde Edilen BB Giderim Verimleri (C_{o-boya}=50 mg/L, C_{o-klor}=0.8 mM, 15 W UV-C ve Görünür Işık Gücü, pH: 6.53, C_{o-iyon}=50 µM Co²⁺)

Co²⁺/klor prosesinin optimizasyonu

pH'nın etkisi

Co²⁺/klor prosesi vasıtasıyla BB'nin bozunması üzerine çözelti pH'sının etkisi, 3-11 pH aralığında, 50 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu, 50 µM Co²⁺ ve 800 µM klor konsantrasyonları için 20 dk reaksiyon süresinde değerlendirildi. Sulu çözeltilerde, ana serbest klor türleri pH'ya bağlı olarak değişir. pH<3'te sadece Cl₂ mevcut iken, 4<pH<6.5'te baskın serbest klor türü hipokloröz asit (HClO) ve pH≥8'de hipoklorit iyonudur (ClO⁻). 6.5<pH<8 aralığında klor ağırlıklı olarak HClO olmak üzere ve ClO⁻ ile karışım halinde bulunur (Behin, Akbari, Mahmoudi, & Khajeh, 2017). Cl₂(aq), pH 3'te en olası reaktif klor türüdür ve HClO'dan daha reaktiftir (White, 2010). Bu durum belirtilen şartlarda en yüksek boya giderimleri için Co²⁺'nin klorla birleştirilmesinin en faydalı etkisinin Şekil 2a'da belirtildiği gibi açık bir şekilde pH değeri 3'te elde edilmesi açıklamaktadır.

Diğer bir husus ise, HOCl ile karşılaştırıldığında, OCl⁻, HO• ve Cl• radikallerinin daha yüksek bir süpürücü potansiyeline sahip olduğundan boya giderim verimliliğinin asidik şartlar altında daha yüksek olması beklenir (Lee ve ark., 2019). Ayrıca Rafiei ve ark., (2021) DR83:1 gideriminde çözelti pH'sının bazik şartlara gelmesiyle UV/klor prosesleri için k_{obs} hız sabiti değerlerinin aşırı düştüğünü bildirmiştir.



Şekil 2. Co²⁺/Klor Prosesinin Optimizasyonu (a: pH'nın, b: Klor Konsantrasyonunun, c: Boya Konsantrasyonunun, d: Co²⁺ Konsantrasyonunun Giderim Verimine Etkisi)

Klor konsantrasyonunun etkisi

Şekil 2b, 50 µM'lik bir Co²⁺ başlangıç konsantrasyonu ve pH 3'te Co²⁺/klor sistemi ile BB'nin (C₀=50 mg/L) giderim verimi üzerindeki klor konsantrasyonunun etkisini gösterir. BB giderimleri, 0.2–1.0 mM aralığında klor konsantrasyonu uygulanarak incelenmiş, artan klor konsantrasyonu ile birlikte 0.8 mM konsantrasyona kadar verimde artış olmuş, sonrasında klor konsantrasyonundaki artış ile verimde değişim gerçekleşmemiştir. En düşük klor konsantrasyonunda (0.2 mM) bile %70'in üstünde giderim meydana gelmiştir. Klor konsantrasyonundaki artış ile 0.8 mM konsantrasyonda %35.1'lik verimde artış gerçekleşerek maksimum giderim verimine ulaşılmıştır. Ancak 0.8 mM konsantrasyonundan sonra çalışılan 1.0 ve 1.2 mM klor konsantrasyonunda verimde bir değişiklik oluşmamıştır.

Başlangıçtaki klor konsantrasyonundaki artış sistemdeki serbest radikal öncülleri olarak HOCl ve OCl⁻'nin artmasına yol açar, bu da daha fazla RCS ve •HO oluşumuna neden olur. Bu durum

başlangıçtaki BB giderimindeki artıştan sorumlu olabilir. Bununla birlikte, pH 3'te boyaların bozunmasından sorumlu olan $\bullet\text{Cl}_2^-$, bakiye klor tarafından yüksek hızla (ClO^- ile $\bullet\text{Cl}_2^-$ arasındaki hız sabiti $k=5.4 \times 10^8$ 1/M.s) ve konsantrasyonda tüketilebilir (Behin ve ark., 2017), bu da boyaların oksidasyonunu inhibe etmesine neden olur. Ayrıca, oluşturulan radikallerin kendi aralarında yüksek oranda rekombinasyon reaksiyonlarının meydana geldiği bilinmektedir (Rafiei ve ark., 2021; Zhao ve ark., 2013). Bu da, yüksek klor konsantrasyonunda, radikallerin hedef moleküllerle reaksiyon vermek yerine birbirleri ile rekombinasyonu giderim verimini negatif etkileyecektir. Bu durum artan klor konsantrasyonu ile boyaların giderim verimindeki azalmayı açıklar. Benzer sonuçlar Gao ve ark., (2020), Kim ve ark., (2020) yaptıkları çalışmalarda gözlenmiş ve bu durum, $\bullet\text{Cl}$ ve $\bullet\text{HO}$ radikallerinin fazla klor varlığında daha az reaktif OCl^- üretmesine atfedilmiştir.

Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi

0.8 mM klor konsantrasyonunda, pH değeri 3'te ve 50 μM Co^{+2} konsantrasyonunda Co^{+2} /klor prosesinin performansı üzerindeki başlangıç boya konsantrasyonlarının etkisi Şekil 2c'de gösterilmiştir. Boya giderim etkinliği artan konsantrasyona karşı verimde azalma göstermiştir. BB esnek bağlara sahip olmasından dolayı oluşturulan radikallerle verdiği reaksiyonlar sonucunda çalışılan 25, 50 ve 100 mg/L kadar olan boya konsantrasyonlarında yüksek verimler elde edilmiştir. Ancak en yüksek verime 50 mg/L'de ulaşıldığından optimum seçilmiştir. Bu noktadan sonraki boya konsantrasyonundaki artışlar giderim verimini ciddi oranda (>%30) düşürmüştür. Bu durum üretilen reaktif radikallerin kirletici konsantrasyonu karşısında yetersiz kaldığının bir göstergesidir. Xiong ve ark., (2020) ve Rafiei ve ark., (2021) aşırı DR 83:1 konsantrasyonlarının (100 mg/L) k_{obs} değerlerini önemli ölçüde azalttığı ve UV/klor prosesi üzerinde giderim verimliliğine olumsuz bir etkisi olduğunu belirtmiştir. Bununla birlikte boya konsantrasyonunun artmasıyla elimine edilen miktar önemli ölçüde artmıştır. Bu, C_0 ne kadar yüksek olursa Co^{+2} /klor işleminin faydalı etkisinin o kadar yüksek olduğunu açıkça göstermektedir.

Co^{+2} konsantrasyonunun etkisi

Co^{+2} /Klor prosesinde kobalt iyonlarının aktivasyon görevi gördüğü ve oksitleyici türlerin oluşumunda faydalı bir etkiye sahip olduğu düşünülmektedir. Bu amaçla boyaların bozunması, optimum boya ve klor konsantrasyonlarında, pH 3'te ve farklı başlangıç Co^{+2} konsantrasyonlarında da (0– μM) araştırılmıştır (Şekil 2d). Boyaların giderim verimliliği, genel olarak Co^{+2} konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır. Katalizör yokluğunda %62.22 giderim olurken 25 μM kobalt konsantrasyonunda %41 verim artışı ile %87.94'e ulaşılmıştır. Kobalt konsantrasyonu 37.5 μM 'a yükseltildiğinde verimdeki artış %9.35 ile %96.19'a ulaşmıştır. En yüksek giderim ise 50 μM konsantrasyonda %97.78 olarak elde edilmiştir. Bu noktadan sonra katalizör miktarında yapılan artış verimi etkilememiştir. Kobalt iyonunun varlığının BB giderimine yaklaşık katkısı %57.2 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç çok düşük konsantrasyonlarda bile kobalt iyonlarının BB boyasının bozunmasında reaktif radikal türlerin oluşumunu tetikleyerek oldukça önemli bir aktivasyon oluşturduğunu göstermektedir.

Klor konsantrasyonunun etkisine benzer şekilde, Co^{+2} konsantrasyonu arttıkça oksitleyici radikallerin üretimi de artar. Bununla birlikte, daha yüksek Co^{+2} konsantrasyonlarında, kobalt ve boya molekülleri arasında $\bullet\text{Cl}_2^-$ ve $\bullet\text{OH}$ ile reaksiyona girmek için rekabet olabilir, bu da boyanın bozunma hızını olumsuz yönde etkiler (Tosik ve ark., 2004; Meghlaoui ve ark., 2019). Sonuç olarak, giderim verimi, daha yüksek Co^{+2} konsantrasyonlarında önemli ölçüde değişmedi.

Geleneksel Fenton prosesinde, çok düşük Fe^{2+} dozajı veya çok yüksek H_2O_2 dozajı, $\bullet\text{OH}$ üretmek için katalitik etkinin olmamasına neden olmuştur. Ancak, çok yüksek Fe^{2+} yüklemesi $\bullet\text{OH}$

tüketir ve Fenton verimi böylece azalır. Başka bir deyişle, iyi bir arıtma etkisi isteniyorsa Fe²⁺/H₂O₂ optimize edilmelidir (He ve ark., 2022). Benzer mekanizma Co⁺²/klor prosesinde de mevcut olabilir. Ayrıca, MengQiao ve ark., (2018) çöp sızıntı suyu membran konsantrasyonunun ileri oksidasyon prosesleri ile birleştirilmiş geçiş metali (Fe²⁺/NaClO) ile arıtılmasında artan demir konsantrasyonu ile KOİ giderim veriminin arttığı, sonrasında 80-100 mmol konsantrasyona kadar değişim göstermediği bildirilmiştir.

Reaktif radikal türlerin belirlenmesi

Co⁺²/klor prosesinde BB boya moleküllerinin bozunmasına •OH ve RCS (•Cl, •ClO ve •Cl₂⁻) farklı reaktif radikal türlerin üretimi neden olur. Her oksidatif radikalın katkısını belirlemek için nitrobenzen (NB), t-butanol (TBA) ve izopropanol (IPA) içeren radikal süpürücüler kullanıldı. NB, sadece •OH ile reaksiyona girer. NB'nin •Cl ve •Cl₂⁻ ile reaktivitesi ihmal edilebilir olduğundan •OH rolünü ayırt etmek için seçici radikal prob olarak kullanıldı (Yang ve ark., 2020). TBA hem •HO hem de •Cl ve •ClO yüksek reaktivite ile söndürebilirken, TBA'nın •Cl₂⁻ ile reaksiyon hızı ihmal edilebilir düzeydedir (Gao ve ark., 2020). IPA ise •HO, •Cl ve •Cl₂⁻ türleri için güçlü reaktivite gösterirken, •ClO ile reaktivitesi önemsizdir (Kläning ve Wolff, 1985).

IPA, BB boya numunesi üzerinde yüksek inhibitör etki göstermiş, •ClO BB boya giderimine katkısı %6.69 olmuştur. Bu, ClO•'nin bu arıtma prosesinde verimli bir oksitleyici radikal olarak kabul edilemeyeceğini gösterir. Optimum değerlerde gerçekleştirilen Co⁺²/klor prosesinde NB varlığında, boyaların giderim verimliliğinde maksimum giderim verimine göre %46.1 değer azalması meydana gelmiştir. Bu değer NB'nin •HO radikalini tuzaklamasından ötürü bu radikalın BB boya giderimine katkısı olarak değerlendirilir. NB varlığında elde edilen %51.68 verim değeri ise RCS türlerinin BB giderimine katkısı olarak değerlendirilir. TBA varlığında ise giderimden •Cl₂⁻ sorumludur ve giderime %25.32 ile kabul edilebilir bir katkı yüzdesi göstermiştir. IPA, TBA ve NB varlığında elde edilen sonuçlar arasındaki fark değerlendirildiğinde •Cl'nin etkinliğinin %19.74 olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar Co⁺²/Klor sisteminde •HO'nin reaktif radikal türler arasında en baskın tür olduğunu, •Cl₂⁻ ve •Cl'nin •HO'ne kıyasla bireysel olarak daha az etkin olduğu söylenebilir. Ancak BB boya giderimine RCS türlerinin toplam etkisi göz önüne alındığında bu radikal türlerin giderime toplam katkısı •HO'nden fazladır. Bu da RCS reaktif türlerin BB gideriminde etkin bir rol oynadığının göstergesi olarak değerlendirilebilir. Ghanbari ve ark., (2021) UV/Klor ile acetaminofen bozunumu çalışmalarında pH 3'te baskın türlerin sırasıyla •HO ve •Cl₂⁻ olduğunu, •ClO oksidasyonunun ihmal edilebilir olduğunu bildirmiştir. Nikravesht ve ark., (2020) asidik pH'da kHO•'nin kCl•'den daha yüksek olduğunu ve •HO'nun gözlemlenen yüksek katkısı muhtemelen asidik pH'de HOCl'nin yüksek ayrışmasından kaynaklandığını, boyanın mineralizasyonu ve klorlu organik bileşiklerin oluşma olasılığının düşük olması açısından avantajlı olduğunu ifade etmişlerdir.

[Boya]/[Oksidant] ve [Oksidant]/[Katalizör] molar oranları ile doğrulama deneylerinin yapılması

[Boya]/[oksidant] molar oranı mevcut kirletici ile reaksiyona girecek optimum radikal miktarını belirttiğinden giderim verimi üzerinde önemli bir parametredir. Bir diğer oran ise radikal oluşumunu hızlandırarak katalizör görevi yapan Co⁺²'in klorla olan oranıdır. Bu oranlar radikal türlerin oluşum miktarları ve hızları, oluşturulan radikallerin kirletici molekülleri, artık oksidant ve birbirileri ile olan reaksiyonlarında önemli rol oynar. Boya konsantrasyonunun, oksidant ve Co⁺² konsantrasyonunun Co⁺²/Klor prosesi üzerine etkileri teker teker incelenmiş ve optimum değerler BB için belirlenmiştir.

Bu bölümde hesaplanan molar oranlar kirletici konsantrasyonu bilinen bir numunede maksimum giderim veriminin elde edilmesinde kullanılmıştır.

BB; Co: 50 mg/L (0.84mM), pH:3, klor: 0.8mM ve Co²⁺: 50µM 20 dk reaksiyon süresi optimum şartlarında %97.78 giderim verimine ulaşılmıştır. Bu veriler kullanılarak molar oranlar hesaplanmış ve 200 mg/L BB konsantrasyonu için yeni klor ve Co²⁺ konsantrasyonları hesaplanarak doğrulama deneyi gerçekleştirilmiştir. BB'nun mol ağırlığı 593.63 g/mol'dür.

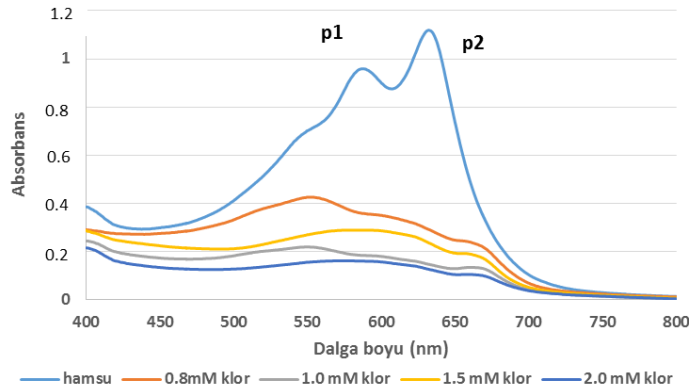
$$[BB]/[klor] = 0.84/0.8 \approx 1 \text{ kat}$$

$$[klor]/[Co^{2+}] = 0.8/0.05 = 16 \text{ kat}$$

Co: 200 mg/L (3.36 mM) için [klor]:3.36 mM ve [Co²⁺]=0.21 mM konsantrasyonlarında pH:3'te ve 20 dk reaksiyon süresinde doğrulama deneyi gerçekleştirilmiş ve %90.3 giderim verimi elde edilmiştir. Boya konsantrasyonunun optimizasyonu için yapılan deneylerde 200 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu için pH:3, klor:0.8mM ve Co²⁺:50 µM 5dk reaksiyon süresinde ulaşılan verim değeri %60.08'dir ve molar oranlar ile erişilen değer bu değerden yaklaşık %50 fazladır. Doğrulama deneylerinde elde edilen bu sonuç, optimizasyonda ulaşılan verim değerleri ile oldukça yakındır ve bu da molar oranların uygulanabilirliğini göstermektedir.

Gerçek tekstil atık su numunesine Co²⁺/klor prosesinin uygulanması

AB220, BB ve BR asit boyları ile sitric asit ve Tanalev AFP kimyasallarının karışımı ile oluşturulan boya reçetesi ile gerçekleştirilen polyamit tekstil ürünlerinin boyanması sonucunda oluşan gerçek atık suyun Co²⁺/klor prosesi ile arıtımı incelenmiştir. pH:3'te klor konsantrasyonu (0.8, 1.0, 1.5 ve 2.0 mM) ve Co²⁺ konsantrasyonu (50, 60, 100 ve 125 µM) optimum reaksiyon süresinde çalışılmış, sonuçlar şekil 3'de verilmiştir. Çalışılan Co²⁺ konsantrasyonları seçilen klor konsantrasyonundan yola çıkarak [klor]/[Co²⁺]= 16 molar oranından hesaplanmıştır. Çalışmalar orijinal atık su pH'sinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. Optimum [klor]/[Co²⁺] Oranında Değişen Klor Konsantrasyonlarında Gerçek Tekstil Atık Suyunun Co²⁺/Klor Prosesi ile Arıtımı (Orijinal Atık Su pH= 4.62)

Klor konsantrasyonunun 0.8'den 1.5 mM'a artması atık sudan renk gideriminden sorumlu olan •HO ve RCS radikallerinin daha fazla üretilmesine neden olduğundan giderim artırmış, ancak sonraki konsantrasyon artışları ile giderimde bir miktar azalma meydana gelmiştir. Ham suyun vermiş olduğunu pik 1 (588 nm) ve pik 2 (632 nm) ana noktalarındaki absorbans değerlerinde 20 dk reaksiyon süresinde 1.5 mM klor 0.09 mM Co²⁺ konsantrasyonlarında sırasıyla %83.2 ve %88.6 azalma meydana gelmiştir. Bu sonuçlar klor ile tekstil atık suyunun arıtımında Co²⁺ iyonlarının aktivasyon etkisinin oldukça yüksek olduğunu göstermiştir.

Kinetik deneyler

Bu çalışmada, Co⁺²/klor oksidasyon prosesi ile BB'nun giderilme kinetiğini incelemek için birinci dereceden, ikinci dereceden ve Behnajady–Modirshahla–Ghanbery (BMG) reaksiyon kinetiği kullanılmıştır.

Birinci dereceden reaksiyon kinetiği (Sun ve ark., 2009):

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_1 C_t \quad (2)$$

İkinci dereceden reaksiyon kinetiği:

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_2 (C_t)^2 \quad (3)$$

burada C_t herhangi bir zamanda BB'nun konsantrasyonudur, k₁ ve k₂ sırasıyla birinci ve ikinci dereceden reaksiyon kinetiklerinin görünen kinetik hız sabitlerini temsil eder; t reaksiyon süresidir. (2) ve (3) denklemleri integrali alınarak (4) ve (5) nolu denklemler elde edilebilir.

$$C_t = C_0 e^{-k_1 t} \quad (4)$$

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (5)$$

Behnajady ve ark., (2007), Denklem 6'da gösterildiği gibi reaksiyon kinetiğini simüle etmek için bir matematiksel model türetmiştir.

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{t}{m+b} \quad (6)$$

$$\frac{t}{1-(C_t/C_0)} = m + bt \quad (7)$$

burada C_t, t zamanındaki boya konsantrasyonudur, C₀, başlangıçtaki ilk boya konsantrasyonudur, b ve m, sırasıyla, oksidasyon kapasitesi ve bozunma hızı ile ilgili iki karakteristik sabittir. t/(1-(C_t/C₀))'ye karşı t'yi çizerek, m'yi kesişim noktasından ve b ise eğimden elde edilir.

Korelasyon katsayısı değerleri 1'e yaklaştıkça, deneysel kinetik veriler ile kinetik model arasında daha iyi bir uyumun sağlandığı ifade edilir. Çizelge 1'den de görülebileceği gibi, birinci derece ve ikinci derece modellerin deneysel verilere uyumu düşük korelasyon katsayıları nedeniyle iyi değildir. Bununla birlikte, Behnajady–Modirshahla–Ghanbery modeli için korelasyon katsayısı değeri, birinci ve ikinci derece modellerden daha yüksektir. Bu nedenle BMG kinetik modeli, BB'nun Co⁺²/Klor prosesi ile giderimini açıklayan en iyi modeldir. Ayrıca BMG kinetik modeli, daha önceki çalışmalarda Acid Yellow 23'ün (Behnajady ve ark., 2007), Acid Red 66 ve Direct Blue 71'in (Tunç ve ark., 2012) renk giderme kinetiğini açıklamak için başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Çizelge 1. BB'nun Giderimi İçin Kinetik Modellerin Parametreleri ve Korelasyon Katsayıları (R²)

Birinci derece kinetik model		İkinci derece kinetik model		BMG kinetik model		
k ₁	R ²	k ₂	R ²	1/m	1/b	R ²
1.6549	0.7627	0.1315	0.8279	9.27	1.288	0.9999

BMG kinetik modelde 1/m'in fiziksel anlamı, prosesdeki ilk BB giderme hızıdır, bu nedenle, daha yüksek 1/m değeri, BB'nun ilk bozunma hızının daha hızlı olduğunu gösterir. Bu çalışmada elde edilen 1/m değeri, Ertugay ve Acar (2017)'in Direct Blue 71 boyasının Fenton oksidasyonu ile giderimi çalışmalarında elde ettikleri değerden yaklaşık 7.5 kat fazladır. Bu sonuç Co⁺²/Klor prosesinde ilk boya bozunma hızının fenton prosesinden daha hızlı olduğunu gösterir. t uzun ve sonsuza yaklaştığında, 1/b değeri, Co⁺²/Klor prosesi sonunda maksimum oksidasyon kapasitesine eşit olan teorik maksimum BB giderme fraksiyonunu gösterir. 1/b değeri yine Ertugay ve Acar (2017)'in çalışmalarında elde ettiği değerden (1.0096) yüksek olduğu için uygulanan Co⁺²/Klor prosesinin oksidasyon kapasitesinin de fenton prosesinden daha fazla olduğu söylenebilir.

SONUÇ

Bu çalışma, Co²⁺ ve klor arasındaki sinerjistik etkinin BB sentetik boya numunesinde ve gerçek tekstil atık suyunda renk giderimini ve bozunma hızını önemli ölçüde artırabileceğini ortaya koymuştur. Prosesin verimliliği esas olarak çözelti pH'si, Co²⁺/klor ve başlangıç boya konsantrasyonları ile kontrol edildi. Asidik koşullarda (pH değeri 3) iken en iyi verim elde edilirken bazik koşullarda bozunmanın inhibisyonu ile proses performansı solüsyon pH'sinden etkilenmiştir. Klor ve kobalt konsantrasyonlarının artışı optimum doz sonrasında prosesin verimindeki azalmadan sorumluydu. Klorun Co²⁺ tarafından aktivasyonu ile •HO ve diğer RCS'leri (•Cl, •ClO ve •Cl₂⁻) üretilir. Hidroksil radikalleri, bireysel RCS türlerine kıyasla boyaların Co²⁺/klor sistemi tarafından bozunmasından esas olarak sorumluydu. Ancak RCS'nin toplam katkısı •OH'den fazlaydı. Süreç, gerçek tekstil atık su numunesi gibi çok karmaşık bir matriste bile çok iyi çalıştı. Co²⁺/klor prosesinin çalışılan sentetik boya numunesi ve gerçek tekstil atık suyu üzerindeki işlevi, bu prosesin çalışılan dalga boylarındaki aromatik halkaları yok ederek renk giderme için verimli bir işlem olabileceğini göstermiştir. Optimizasyonu yapılan çalışma koşulları göz önüne alındığında, Co²⁺/klor prosesi, gelişmiş atık su arıtımında endüstriyel uygulamalar için umut verici olabilir. Ancak, bozunma mekanizmalarının aydınlatılması ve yüksek klor konsantrasyonları, Cl⁻ dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumundan kaynaklanan biyolojik riskler sonraki çalışmaların endişe konusu olmalıdır.

TEŞEKKÜR

Makale kapsamında incelenen boyaların ve tekstil atıksularının teminindeki desteğinden dolayı Kimya Yüksek Mühendisi Metin MUTLU'ya ve Dr. Öğretim Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR'a laboratuvar çalışmalarında teknik desteği ve makalenin yazımında katkılarından dolayı teşekkür ederim. Editörlere ve eleştirmenlere, makalenin kalitesini önemli ölçüde artırmaya yönelik düşünceli yorumları ve önerileri için minnettarım.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Behin, J., Akbari, A., Mahmoudi, M., & Khajeh, M. (2017). Sodium hypochlorite as an alternative to hydrogen peroxide in Fenton process for industrial scale. *Water research*, 121, 120-128.
- Behnajady, M., Modirshahla, N., & Ghanbary, F. (2007). A kinetic model for the decolorization of CI Acid Yellow 23 by Fenton process. *Journal of hazardous materials*, 148(1-2), 98-102.
- Dehghani, M., Kamali, Y., Jamshidi, F., Shiri, M. A., & Nozari, M. (2018). Contribution of H₂O₂ in ultrasonic systems for degradation of DR-81 dye from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, 107, 332-339.
- Dutta, S., Gupta, B., Srivastava, S. K., & Gupta, A. K. (2021). Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review. *Materials Advances*, 2(14), 4497-4531.
- Ertugay, N., & Acar, F. N. (2017). Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1158-S1163.

- Forgacs, E., Cserhádi, T., & Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment international*, 30(7), 953-971.
- Gao, Y.-q., Chen, J.-x., Zhang, J., & Yin, D.-q. (2020). Oxidation of β -blocker atenolol by a combination of UV light and chlorine: kinetics, degradation pathways and toxicity assessment. *Separation and Purification Technology*, 231, 115927.
- Ghanbari, F., Yaghoot-Nezhad, A., Waclawek, S., Lin, K.-Y. A., Rodríguez-Chueca, J., & Mehdipour, F. (2021). Comparative investigation of acetaminophen degradation in aqueous solution by UV/Chlorine and UV/H₂O₂ processes: kinetics and toxicity assessment, process feasibility and products identification. *Chemosphere*, 285, 131455.
- He, T., Deng, L., Lai, B., Xu, S., Wang, L., Zhang, Y., Hu, C. (2022). The performance of Fe²⁺/ClO⁻ system in advanced removal of fulvic acid under mild conditions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107515.
- Kim, T.-K., Kim, T., Cha, Y., & Zoh, K.-D. (2020). Energy-efficient erythromycin degradation using UV-LED (275 nm)/chlorine process: radical contribution, transformation products, and toxicity evaluation. *Water research*, 185, 116159.
- Kläning, U. K., & Wolff, T. (1985). Laser flash photolysis of HClO, ClO⁻, HBrO, and BrO⁻ in aqueous solution. Reactions of Cl- and Br-atoms. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 89(3), 243-245.
- Lacene Necer, I., Oukebdane, K., & Didi, M. A. (2022). Central composite design optimization study of the sorption of Bemacid blue Anthraquinone dye by Fe₃O₄-bentonite from a cupric medium. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-20.
- Ma, D., Yi, H., Lai, C., Liu, X., Huo, X., An, Z., Zhang, M. (2021). Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. *Chemosphere*, 275, 130104.
- Meghlaoui, F. Z., Merouani, S., Hamdaoui, O., Bouhelassa, M., & Ashokkumar, M. (2019). Rapid catalytic degradation of refractory textile dyes in Fe (II)/chlorine system at near neutral pH: radical mechanism involving chlorine radical anion (Cl₂⁻)-mediated transformation pathways and impact of environmental matrices. *Separation and Purification Technology*, 227, 115685.
- Nidheesh, P., 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.
- Nikraves, B., Shomalnasab, A., Nayyer, A., Aghababaei, N., Zarebi, R., & Ghanbari, F. (2020). UV/Chlorine process for dye degradation in aqueous solution: Mechanism, affecting factors and toxicity evaluation for textile wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104244.
- Pueyo, N., Miguel, N., Ovelleiro, J., & Ormad, M. (2016). Limitations of the removal of cyanide from coking wastewater by ozonation and by the hydrogen peroxide-ozone process. *Water science and technology*, 74(2), 482-490.
- Qiao, M., Zhao, X., & Wei, X. (2018). Characterization and treatment of landfill leachate membrane concentrate by Fe²⁺/NaClO combined with advanced oxidation processes. *Scientific reports*, 8(1), 1-9.
- Rafiei, N., Fatehizadeh, A., Amin, M. M., Pourzamani, H. R., Ebrahimi, A., Taheri, E., & Aminabhavi, T. M. (2021). Application of UV/chlorine processes for the DR83: 1 degradation from wastewater: Effect of coexisting anions. *Journal of environmental management*, 297, 113349.

- Rodriguez-Peña, M., Barrios, J., Becerril-Bravo, E., Rodrigo, M., & Barrera-Díaz, C. (2020). Degradation of endosulfan by a coupled treatments in a batch reactor with three electrodes. *Fuel*, 281, 118741.
- Sun, S.-P., Li, C.-J., Sun, J.-H., Shi, S.-H., Fan, M.-H., & Zhou, Q. (2009). Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. *Journal of hazardous materials*, 161(2-3), 1052-1057.
- 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.
- Tosik, R., Józwiak, A., & Mitros, M. (2004). Application of oxidation process with the use of H₂O₂ and NaClO to dyes aqueous solutions. *Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodowska Lublin-Polonia*, 6, 58-66.
- Tunç, S., Gürkan, T., & Duman, O. (2012). On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process. *Chemical Engineering Journal*, 181, 431-442.
- Türkyılmaz, M. (2022). A comparative study of free chlorine activated by Fe²⁺ and UV C light catalysts in the treatment of real and simulated textile wastewater: Optimization, reactive species and phytotoxicity assessment. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 103161.
- White, G. C. (2010). *White's handbook of chlorination and alternative disinfectants*: Wiley.
- Xiang, Y., Fang, J., & Shang, C. (2016). Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process. *Water research*, 90, 301-308.
- Xiong, R., Lu, Z., Tang, Q., Huang, X., Ruan, H., Jiang, W., Liu, D. (2020). UV-LED/chlorine degradation of propranolol in water: degradation pathway and product toxicity. *Chemosphere*, 248, 125957.
- Yang, W., Tang, Y., Liu, L., Peng, X., Zhong, Y., Chen, Y., & Huang, Y. (2020). Chemical behaviors and toxic effects of ametryn during the UV/chlorine process. *Chemosphere*, 240, 124941.
- Yaseen, D., & Scholz, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International journal of environmental science and technology*, 16, 1193-1226.
- Zhao, X., Wei, X., Xia, P., Liu, H., & Qu, J. (2013). Removal and transformation characterization of refractory components from biologically treated landfill leachate by Fe²⁺/NaClO and Fenton oxidation. *Separation and Purification Technology*, 116, 107-113.