



Makale / Research Paper

Ti-Bazlı Metal Oksit Kaplanmış Elektrot ile Reaktif Boyar Maddenin Anodik Oksidasyonu: Proses Şartlarının Optimizasyonu

Nevim GENÇ^{1a*}, Elif DURNA^{1b}

¹Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 41380, Kocaeli/TÜRKİYE

*ngenc@kocaeli.edu.tr

Received/Geliş: 21.03.2021

Accepted/Kabul: 26.04.2021

Öz: Bu çalışmada model bileşik olarak kullanılan Sunfix Red-S3B (SR-S3B) reaktif boyar maddenin metal oksit kaplanmış titanyum elektrotlar ile anodik oksidasyonu incelenmiştir. Anot olarak RuO₂-IrO₂/Ti, katot olarak titanyum elektrotlar kullanılmıştır. Anodik oksidasyon prosesi işletme koşulları en yüksek boya giderimini sağlayacak biçimde optimize edilmiştir. Taguchi deney Tasarım Modeli ile yükseltgenme süresi, pH, elektrolit tipi ve akım yoğunluğu parametrelerinin optimum koşulları sırası ile 20 dk, pH 3, NaCl elektrolit tipi ve 0,32 A/dm² olarak belirlenmiştir. Modelin öngördüğü ile deneysel olarak elde edilen boya giderimi arasında yüksek derece doğrusal bir ilişki olduğu gözlenmiştir. Belirlenen optimum işletme şartlarında %99 boya giderimi elde edilmiş ve giderim veriminde en etkili parametrenin elektrolit tipi olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Anodik oksidasyon; Sunfix Red-S3B; Taguchi Deney Tasarım Modeli

Anodic Oxidation of Reactive Dye with Ti-Based Metal Oxide Coated Electrode: Optimization of Process Conditions

Abstract: In this study, the anodic oxidation of the Sunfix Red-3SB (SR-S3B) reactive dye used as a model compound with metal oxide coated titanium electrodes was investigated. RuO₂- IrO₂/Ti electrodes were used as anode, titanium electrodes as cathode. The anodic oxidation process has been optimized for operating conditions to ensure the highest dye removal. Optimum conditions of oxidation time, pH, electrolyte type and current intensity parameters were determined as 20 min., pH 3, NaCl electrolyte type and 0.32 A/dm² with Taguchi Experimental Design Model. A highly linear relationship was observed between the predicted and experimentally obtained dye removal of the model. 99% dye removal was observed in optimum conditions in the process, and it was determined that the most effective parameter in removal efficiency was the electrolyte type.

Keywords: Anodic oxidation; Sunfix Red-S3B; Taguchi Experiment Design Model

1. Giriş

Konvansiyonel arıtım ünitelerinde giderilemeyen kalıcı, toksik ve iz miktarda bulunan organik kirleticiler alıcı ortamın ekosistemine zarar vermektedir. Bu tür kirleticilerin pek çoğunun deşarj limiti ile ilgili yasal düzenlemeler bulunmamaktadır. Limit değeri bulunan kirleticiler için ise konvansiyonel arıtım üniteleri yeterli gelmemektedir. Alıcı ortamda bu kirleticilerin mevcudiyeti, pek çok ülkenin deşarj limitlerinde daha sıkı düzenlemelere gitmesine sebep olmuştur. Bu açıdan değerlendirildiğinde bu tür deşarjların kontrol altına alınmasında daha verimli, daha düşük alan gereksinimi olan kompakt proseslere olan ihtiyacı

Bu makaleye atıf yapmak için

Genç, N., Durna E., " Conditions Ti-Bazlı Metal Oksit Kaplanmış Elektrot ile Reaktif Boyar Maddenin Anodik Oksidasyonu: Proses Şartlarının Optimizasyonu " El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi 2021, 8 (2); 951-961.

How to cite this article

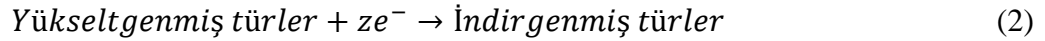
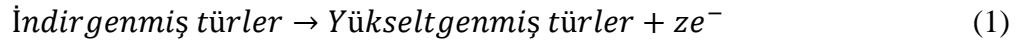
Genç, N., Durna E., " Anodic Oxidation of Reactive Dye with Ti-Based Metal Oxide Coated Electrode: Optimization of Process " El-Cezeri Journal of Science and Engineering, 2021, 8 (2); 951-961

ORCID ID: ^a0000-0002-6185-1090, ^b0000-0003-4478-2967

artırmıştır. Biyolojik olarak parçalanmaya dirençli, biyolojik sisteme inhibitör/toksik etki gösteren organik kirleticilerin giderimi için konvansiyonel arıtım üniteleri yetersiz kalması sonucu olarak yeni arıtım alternatifleri geliştirilmiştir. Bu tür organik kirleticilerin arıtımında ileri oksidasyon prosesleri ümit verici teknolojiler olarak görülmektedir. Bu prosesler, organik kirleticinin kimyasal parçalanmasına neden olacak kimyasal, fotokimyasal veya elektrokimyasal teknikleri içermektedir. Bunların arasında elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri, yüksek mineralizasyon verimliliği ve düşük işletim maliyeti gibi birçok konuda avantaj sağlamaktadırlar.

Son yıllarda atık arıtımında elektrokimyasal metotlar kurulum ve işletimleri nispeten kolay ve ekonomik oldukları için dikkat çeken arıtım metotları olmuşlardır. Bu sistemlerde elektrotlar, organiklerin yükseltgenmesi için immobilize olmuş aktif yüzey olarak iş görmektedir. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri elektrolit dışında kimyasal madde ilavesi gerektirmeden, arıtımda güçlü bir araç olarak kullanılmaktadır. Elektrolitik sistemde anot, yükseltgenmenin gerçekleştiği alandır. İz organik kirleticilerin parçalanması, konvansiyonel elektrotlar ile güçtür, çünkü heterojen reaksiyon sistemlerinin kütle transfer hızı, parçalanma verimliliğini sınırlamaktadır. Hidroksil radikali, yüksek reaksiyon hızına sahip (10^{10} L/mol.saniye) ve çok kısa ömürlüdür, organik bileşikler ile reaksiyonu anot yüzeyine çok yakın, elektrolitin yaklaşık $1\mu\text{m}$ 'lık bir tabakasında gerçekleşir. Organik kütle transferini ve hidroksil radikalının kullanımını artırmak için karıştırma, anot ve katot arasındaki mesafenin kısaltılması veya akış modunda prosesin işletilmesi sağlanabilir [1].

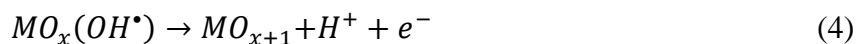
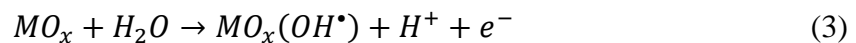
Elektrokimyasal sistemlerde anotta yükseltgenme reaksiyonları, katotta ise indirgenme reaksiyonları gerçekleşir (denklem 1 ve 2) [2].



Burada z değişen elektron sayısını ifade etmektedir. Elektrokimyasal oksidasyonun mekanizması iki şekilde meydana gelir [3]; (i) anot ile direkt elektron değişimi yolu ile (direkt oksidasyon) ve (ii) elektroliz süresince aktif türler yolu ile (indirekt oksidasyon).

Elektrot solüsyon ara yüzeyinde anot materyali ile organik molekül arasında elektronların direkt değişimi direkt oksidasyon olarak tanımlanır.

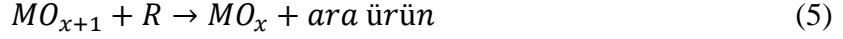
Metal oksit anotlar üzerinde organiklerin yükseltgenme mekanizması için önerilen modellerde elektroliz sırasında, hidroksil radikali anot yüzeyinde meydana gelir. Bu radikaller fiziksel olarak (denklem 3) veya kimyasal olarak (denklem 4) metal oksit anodu üzerine (MO_x) adsorplanır [3]. Hidroksil radikali yüksek indirgeme potansiyeline sahiptir ($E^0=2.8$ V) ve çok kısa ömürlüdür (10^{-9} saniye), organikler ile tepkimeye girerek inorganik iyonlara ve CO_2 'ye tamamen dönüşümü sağlayabilir. Bu reaksiyonlar sonucu, sucül ortamda zararsız bir takım ara ürünler de oluşabilmektedir. Anodik oksidasyonda metal oksit (MO) anot için, reaksiyon 1 ile suyun yükseltgenmesi meydana gelir ve fiziksel olarak sorplanmış $\text{MO}_x(\text{OH}^\bullet)$ oluşur, daha sonra denklem 2 ile kimyasal olarak adsorplanmış "superoksit" MO_{x+1} 'e oksitlenir [4].



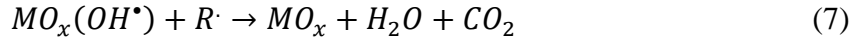
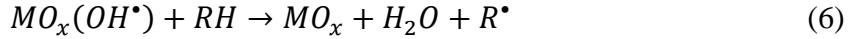
Anot yüzeyinde reaksiyon 4 veya reaksiyon 3'ün üstünlüğüne bağlı olarak anotlar sırası ile aktif veya aktif olmayan olarak sınıflandırılırlar. Aktif metal oksit anotlarda, MO_{x+1} , $\text{MO}_x(\text{OH}^\bullet)$ den daha fazla oluşur. Bunlar düşük mineralizasyon yeteneğine sahiptirler. Aktif

olmayan MO anotlarında, belirgin biçimde $MO_x(OH^\bullet)$ oluşur, fiziksel olarak sorplanmış radikaller toplam mineralizasyon veya yanma reaksiyonlarını etkili olarak gerçekleştirir.

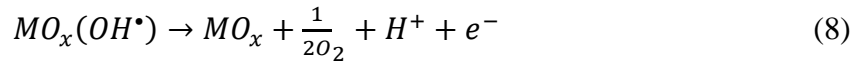
Hidroksil radikali ile anot metali arasında kuvvetli bir etkileşimin sonucu olarak MO_{x+1} oluşur. MO_{x+1} / MO_x 'de kimyasal olarak sorplanmış oksijen, organiklerin seçici yükseltgenmesi için aktif yer olarak iş görmektedir.



Fiziksel olarak sorplanmış hidroksil radikalleri denklem 6 ve 7'de gösterildiği üzere organikleri CO_2 ve H_2O 'ya dönüştürür.



Aşağıdaki oksijen gelişim reaksiyonları organiklerin yükseltgenme reaksiyonları ile rekabet eder.



Anodik oksidasyon, çok genel bir elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesidir ve son yıllarda özellikle kalıcı kirleticilerin giderilmesinde ve pek çok atık yönetim uygulamalarında dikkat çeken bir proses olmuştur. Bu proseste kirleticiler, organik kirleticiden elektrot yüzeyine direkt elektron transferi ile oksitlenebilir veya anot yüzeyi üzerinde oluşan yüksek oksitleyici radikal türlerinin etkisi ile oksitlenebilir [5–11]. Anodik oksidasyonun mineralizasyon performansı, elektrotların tabiatına ve elektroliz şartlarına kuvvetle bağlıdır [12]. Bu açıdan elektrot materyali son derece önemlidir. Elektrot materyalinin yüksek derecede kararlı ve etkin olması istenir [13]. Ti-bazlı metal oksit elektrotlar özellikle kalıcı kirleticilerin arıtımında etkili elektrot materyali olarak kanıtlanmıştır [9]. Organik bileşiklerin indirekt elektro-oksidasyonu iki farklı yolla meydana gelebilir. İlki anodun yakınlarında suyun dekompozisyonu ile oluşan hidroksil radikali ile meydana gelir. İkincisi ise çözeltinin elektro-oksidasyonu ile üretilen yükseltgen türler ile gerçekleşir. Bu türler kullanılan elektrolite bağlıdır. Elektrolit çözeltisinde Na_2SO_4 bulunması durumunda reaksiyon (Denklem 10-12) de görüldüğü üzere sülfat radikali oluşur ve ardından organik bileşiklerin yükseltgenme reaksiyonu gerçekleşir. Sülfat radikalleri, kararlı bir yükseltgen olarak iş gören peroksosülfatlara dönüşebilir [14].

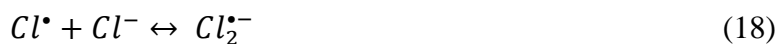
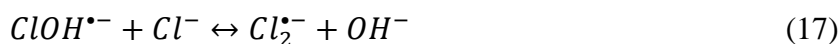


Anodik oksidasyonda ya asidik/nötral ortamdaki suyun ya da $pH \geq 10$ 'daki hidroksit iyonunun oksidasyonundan, anot yüzeyinde oluşan adsorplanmış OH^\bullet ile kirleticinin direkt reaksiyonu ile dekontaminasyonu söz konusudur (Denklem 13-14) [15].



Elektro-oksidasyon prosesinin, kalıcı kirleticilerin daha basit bileşiklere mineralizasyonu kanıtlanmıştır. Elektroliz sırasında toksik organik maddelerin elektrot yüzeyinde meydana gelen güçlü, seçici olmayan hidroksil radikali ile inorganik iyonlara ve bio-kompakt özelliğe sahip bileşiklere dönüştüğü belirlenmiştir [10].

Reaktif boyalar çok sık kullanılmakta olup yaklaşık %70'i bir veya daha çok kromoforik azo bağı içeren ksenobiyotik bileşikler olarak kategorize edilirler. Reaktif boya ile boyama işlemlerinde yüksek konsantrasyonlarda Cl^- içeren, yüksek sıcaklıklı kromatik atık sular oluşur. Bu atık suların biyolojik yöntemler ile giderilmeleri çok güçtür ve yüksek oranda Cl^- içerdiklerinden, ileri oksidasyon proseslerinin uygulanması sınırlıdır. Cl^- hidroksil radikali sönmüleyicisidir ve reaksiyon (15-18)'de görüldüğü üzere daha az reaktif klor radikalleri (Cl_2^{\bullet} , Cl^{\bullet} ve $ClOH^{\bullet}$) oluşur, bu radikaller organik kirleticilerin parçalanma hızını ve mekanizmasını etkiler [16].



Boya ile yapılan çalışmalarda, klor ve sülfat bulunan ortamlar kıyaslandığında hızlı dekolorizasyonun klorun bulunduğu ortamda gerçekleştiği belirlenmiştir. Bunun sebebi klorun aktif klor türlerine ($Cl_2/HClO/ClO^-$) yükseltgenmesi olarak ifade edilmiştir, ki bu türler organiklere $MO_x(OH^{\bullet})$ 'dan çok daha hızlı etki eder. Aktif klor türleri, aktif anotta yüksek miktarda üretilir, fakat bu tür yükseltgenlerin kullanılmasının en önemli dezavantajı toksik ve kalıcı olan klorlu türevlerin oluşumudur ve giderimleri çok yavaştır [4].

Bu çalışmada Sunfix Red-S3B (SR-S3B) reaktif boyar maddenin anodik oksidasyon prosesi ile giderimi incelenmiştir. Kullanılan boyar maddenin yapısında azo bağı içermesi sebebi ile sucül flora ve faunaya önemli olumsuz etkileri olduğu belirtilmiştir. Anodik oksidasyon prosesi, en yüksek boya giderim verimi için L9 Taguchi Deney Tasarım Modeli ile optimize edilmiştir. Proseste etkili parametrelerin önem dereceleri varyans analizi (ANOVA) ile belirlenmiştir.

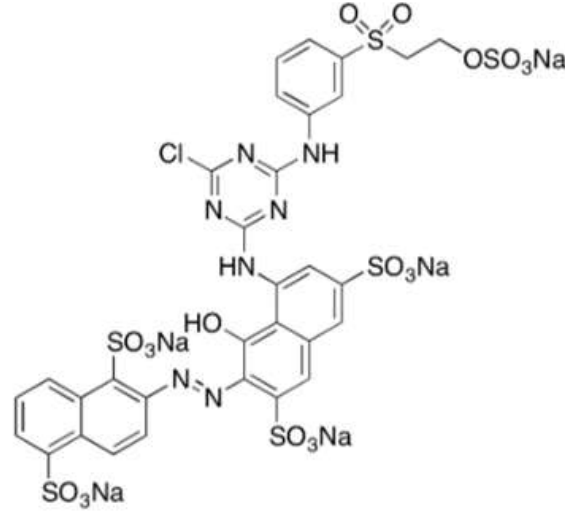
2. Materyal ve Metot

2.1 Materyal

Bu çalışmada Şekil 1'de moleküler yapısı verilen Sunfix Red-S3B (SR-S3B) reaktif boyar maddesi kullanılmıştır. Boyar madde, boyama işlemi yapan tekstil fabrikasından temin edilmiştir. Kapalı formülü $C_{31}H_{19}ClN_7Na_5O_{19}S_6$ olan ve molekül ağırlığı 1136,31 g/mol olan bu boyanın moleküler yapısı, yan zincir olarak beş sülfonik asit fonksiyonel grubu ve boyaya toksik özellikler veren bir azo grubu içermektedir.

Anodik oksidasyon prosesinde 50mmx50mmx2mm boyutlarına sahip RuO_2-IrO_2/Ti elektrodu anot, kaplanmamış titanyum elektrot ise katot olarak kullanılmıştır. Anot materyali, metal tuzlarının asit içinde çözündürülmesi ile hazırlanan solüsyonların fırça ile Ti üzerine kaplanması ve ardından fırında kalsine edilmesi sureti ile hazırlanmıştır. Anot ve katot elektrotları Proton Kimya Ar-Ge (Kocaeli) firmasından temin edilmiştir. Elektrolit olarak

kullanılan NaCl, Na₂SO₄ ve Na₂CO₃ ve pH ayarlamak için kullanılan HCl, H₂SO₄ ve NaOH kimyasal maddeleri Merck'den temin edilmiştir.



Şekil 1. SR-S3B reaktif boyanın moleküler yapısı [17]

2.2. Deneysel Çalışma

Elektrokimyasal oksidasyon deneyleri, sabit DC güç kaynağına (Merveşan, 5 A, 0-30 V) bağlı olan elektrotların daldırıldığı, manyetik karıştırıcı üzerinde sabit hızda sürekli karıştırılan boya çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Boya çözeltisi ile temasta olan aktif elektrot yüzey alanı 0.25 dm²'dir, iki elektrot arasındaki mesafe ise yaklaşık 2 cm olarak sabitlenmiştir. Anot ve katot elektrotları ile, 32 mg/L boya madde içeren çözelti L9 Taguchi Deneysel Tasarım deseninde verilen şartlar uygulanarak yükseltgenmeye maruz bırakılmıştır. Yükseltgenme ortamının iletkenliği, elektrolit olarak kullanılan NaCl, Na₂SO₄ ve Na₂CO₃ ile yaklaşık 13 ms/cm² olarak ayarlandıktan sonra deney deseninde belirtilen pH değerlerine ayarlanarak yükseltgenme başlatılmıştır. Deney tasarımında asidik pH ayarlamalarında kullanılan asit tipi, kullanılan elektrolit tipine göre belirlenmiştir. pH ayarlamaları NaCl elektroliti kullanılan deneylerde HCl ile, Na₂SO₄ ve Na₂CO₃ elektrolitleri içeren deneylerde ise H₂SO₄ ile gerçekleştirilmiştir. Yükseltgenme sonunda kalıntı SR-S3B boya maddesinin analizi Hach-Lange DR-6000 UV-VIS spektrofotometre kullanılarak spektrofotometrik olarak yapılmıştır. Boya çözeltisinin maksimum absorbans veren dalga boyu (539 nm), çözeltilerin absorbansının belirlenmesinde kullanılmıştır. 2,5 mg /L ile 32 mg/L arasında değişen standart SR-S3B çözeltileri ile elde edilen konsantrasyona karşı absorbans değişimini veren kalibrasyon eğrisi (korelasyon katsayısı R² 0,9997) yardımı ile boya maddenin konsantrasyonu belirlenmiştir.

2.3. Taguchi Deneysel Tasarım Metodu

Taguchi Deney Tasarımı ortogonal deney düzeni kullanan bir optimizasyon tekniğidir. Taguchi Deney Tasarımının en büyük avantajı yanıtı etki eden pek çok faktör eş zamanlı olarak daha az sayıda deney optimize edebilmesidir [18]. Deneysel sonuçlardan elde edilen veriler Sinyal/Gürültü (S/N) oranına dönüştürülür. S / N oranı (istenen kısım / istenmeyen kısım)'ı temsil eder [19-20].

Bu çalışmada amaç, SR-S3B reaktif boyasının RuO₂-IrO₂/Ti elektrotları ile anodik oksidasyon ile arıtımını maksimize etmektir. Taguchi Deneysel Tasarım Metodunda “en

büyük en iyi” durumu ifade eden S/N dikkate alınmıştır. Bu durum için S/N değeri denklem 19’deki eşitlik ile gösterilir [18], [21].

$$\frac{S}{N} = -\log_{10}\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2}\right) \quad (19)$$

y_i , kontrol faktörü seviyelerinin belirli bir kombinasyonu için i ’nci deneyde gözlemlenen performans karakteristiği ve n , tekrar sayısıdır.

Taguchi L9 deney seti için anodik oksidasyonda etkili 3 seviyeli 4 faktör belirlenmiştir. Bu aşamada ön denemeler ve literatür verileri dikkate alınmıştır. Proseste etkili faktör olarak elektrolit tipi, akım yoğunluğu, çözeltinin pH ve reaksiyon süresi seçilmiştir. Her bir faktörün seviyesi Tablo 1 de verilmiştir. Cevap parametresi olarak boyar madde giderim verimi (%) belirlenmiştir. Parametre seviyeleri, deney deseninde düşük, orta ve yüksek giderim verimi verecek biçimde belirlenmiştir. Taguchi Deneysel Tasarım deseni Design Expert 11 yazılımı ile çözümlenmiştir.

Tablo 1. Deneysel tasarım için belirlenen faktörler ve seviyeleri

Faktör/Seviye	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
Süre (dakika)	5	10	15
Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	0,08	0,20	0,32
pH	3	Orijinal (5,2)	10
Elektrolit tipi	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl

Çalışmada ayrıca varyans analizi (ANOVA) gerçekleştirilmiştir. ANOVA analizinde deneysel set içerisindeki tüm faktörlerin toplam varyansı ile her faktörün varyansı karşılaştırılarak faktörlerin birbirlerine göre etkisinin belirlenir [22]. Burada Fisher testi (F değeri) ve olasılık (p değeri) faktörlerin istatistiksel önemini ifade etmek için kullanılır. 0,05’ten küçük P değeri ve büyük F değeri o parametrenin performans karakteristiği üzerinde daha büyük etkisi olduğunu ifade eder [23].

3. Bulgular ve Tartışma

Maksimum SR-S3B boya giderim verimi elde edilecek anodik oksidasyon şartlarını belirlemek için proses optimize edilmiştir. Taguchi L9 ortogonal deney dizaynı ve deneyler sonucu elde edilen yanıt parametresi (giderim verimi (%)) Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Deney tasarımı ve cevap parametresi değerleri

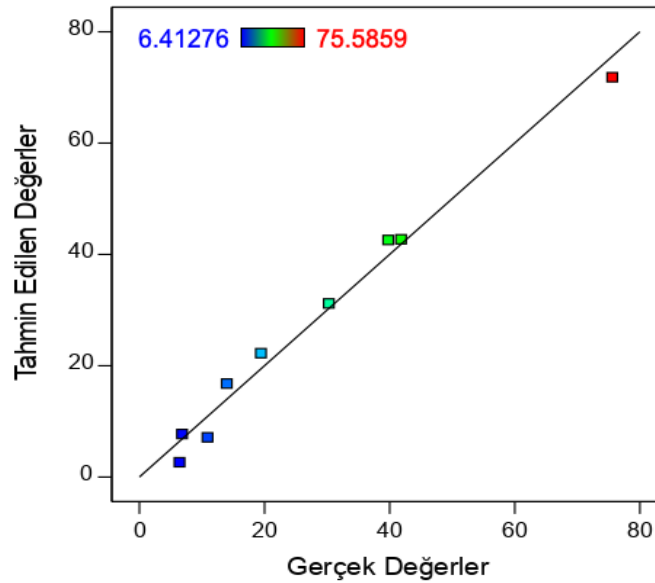
Deney No	Süre (dakika)	Amper (A/dm ²)	pH	Elektrolit tipi	Kalıntı SR-S3B (mg/L)	SR-S3B Giderimi (%)
1	20	0,08	10	Na ₂ SO ₄	25,78	19,43
2	20	0,20	3	Na ₂ CO ₃	22,31	30,28
3	5	0,08	3	NaCl	19,27	39,78
4	10	0,08	orj.	Na ₂ CO ₃	27,53	13,96
5	5	0,08	orj.	Na ₂ SO ₄	29,82	6,81
6	20	0,32	orj.	NaCl	7,81	75,59
7	10	0,20	10	NaCl	18,62	41,81
8	10	0,32	3	Na ₂ SO ₄	28,52	10,88
9	5	0,32	10	Na ₂ CO ₃	29,95	6,41

Tablo 2’de verilen deneysel sonuçlar ANOVA ile değerlendirilmiştir. Tablo 3’de %95 güven aralığında ANOVA sonuçları verilmiştir. Yüzdelik katkının %10’un altına düştüğü parametre istatistiksel olarak önemsiz kabul edilmektedir [24]. Bu çalışmada akım yoğunluğu parametresi etkisinin çok düşük olması nedeniyle hataya dahil edilmiştir. Modelin P değeri 0,0496 olarak belirlenmiş olup, 0,05’den düşük olduğu için modelin anlamlı olduğu belirlenmiştir. F değerinin yüksek olması, modelin önemli olduğunu göstermektedir. Modelin F değeri 19,48 olarak belirlenmiştir. Parametrelerin P değeri dikkate alındığında, Elektrolit tipinin boya oksidasyonunda oldukça önemli olduğu belirlenmiştir. Modelde S/N oranının bir göstergesi olarak hassasiyet oranı (adeq precision) kullanılmaktadır. Bu oranın 4’den büyük olması arzu edilmektedir. Bu çalışmada bu değer 13.163 olarak belirlenmiştir. Bu da modelin tasarım amaçlı kullanılabileceğini göstermektedir.

Tablo 3. ANOVA Tablosu

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler Toplamı	F Değeri	P Değeri
Model	4002,83	6	667,14	19,48	0.0496
Süre	983,27	2	491,64	14,36	0.0651
pH	137,69	2	68,85	2,01	0.3322
Elektrolit tipi	2881,87	2	1440,94	42,08	0.0232
Hata	68,49	2	34,25		
Toplam	4071,33	8			

ANOVA Tablosu incelendiği zaman yükseltgenmede en önemli parametrenin elektrolit tipi, en etkisiz ve hataya dahil edilen parametrenin ise akım yoğunluğu olduğu görülmektedir. Elektrolit tipinin P değeri 0,0232 olması, bu parametrenin anodik oksidasyon prosesine etkisinin oldukça önemli olduğunu göstermektedir. Optimum yükseltgenme koşullarında elektrolit tipi olarak NaCl belirlenmiştir. NaCl’in en etkili elektrolit tipi olması, reaksiyon süresince oluşması olası klor radikal türlerinin yükseltgenmede rol alması olarak açıklanabilir.



Şekil 2. Deneysel olarak elde edilen gerçek renk giderim verimine karşı modelin öngördüğü renk giderim verimi arasındaki ilişki

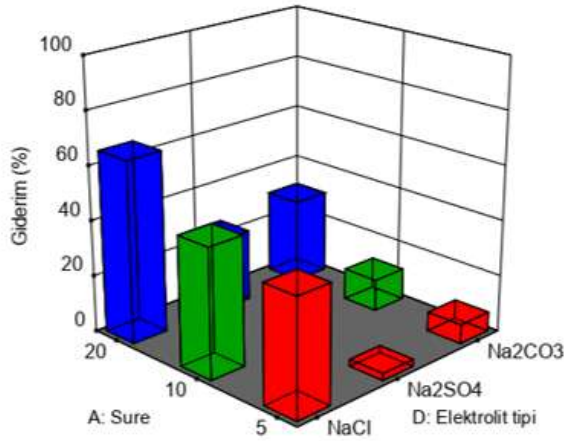
Deneyel çalışmada elde edilen boya giderim verimleri ile Taguchi Deneysel Tasarım modelinin öngördüğü giderim verimleri arasındaki ilişkinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Gerçek değerler ile modelin öngörülen değerleri arasındaki ilişkinin korelasyon katsayısı değeri 98,32 olarak belirlenmiş olup Şekil 2’de verilmiştir.

Tablo 4. Optimum şartlarda öngörülen ve gerçek renk giderimi

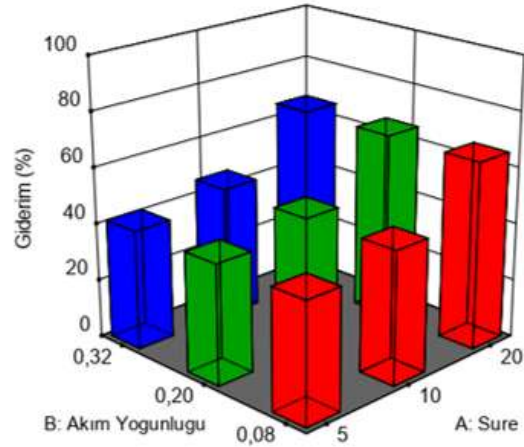
Optimum şartlar	Öngörülen Renk Giderimi (%)	Gerçek Renk Giderimi (%)
Yükseltgenme süresi: 20 dakika	Minimum: %44,49	Renk giderimi: %99
Akım Yoğunluğu: 0.32 A/dm ²	Maksimum: %88,90	
pH: 3		
Elektrolit tipi:NaCl		

Tablo 4’de deneysel tasarımda elde edilen optimum şartlar ve bu şartlarda elde edilebilecek renk giderim verimi %95 güven aralığı için verilmiştir. Tablo 4’te belirtilen optimum şartlarda (20 dakika reaksiyon süresi, 0,32 A/dm² akım yoğunluğu, pH 3 ve NaCl elektrolit tipi) yapılan doğrulama deneyinde elde edilen gerçek renk giderim verimi, öngörülen giderim veriminden daha yüksek elde edilmiştir. Model ile öngörülen maksimum renk giderim verimi %88,90 iken, doğrulama deneyi ile %99’a ulaşmıştır.

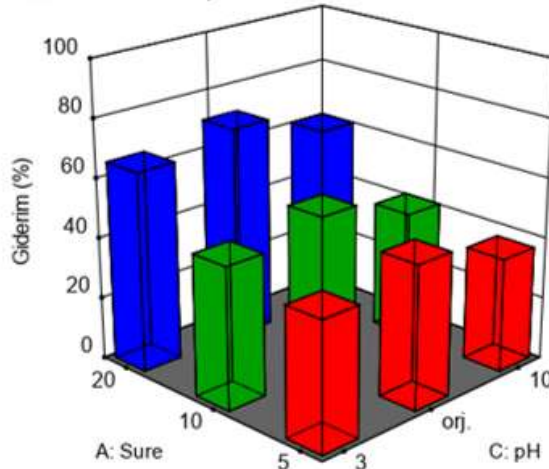
(a) B: Akım Yoğunluğu = 0,08
C: pH = 3



(b) C: pH = 3
D: Elektrolit tipi = NaCl



(c) B: Akım Yoğunluğu = 0,08
D: Elektrolit tipi = NaCl



Şekil 3. Anodik oksidasyona prosesine etki eden parametrelerin ikili etkileşim grafikleri (Elektrolit tipi/Süre (a), Süre/Akım yoğunluğu (b), pH/Süre (c))

Şekil 3'te SR-S3B'nin yükseltgenme verimine etki eden parametrelerin ikili etkileşimlerinin grafikleri verilmiştir. Her grafiğin üzerinde, sabit tutulan diğer parametrelerin değerleri gösterilmektedir. Şekil 3 (a)'da elektrolit tipi ve yükseltgenme süresinin oksidasyon verimine etkisi gösterilmektedir. ANOVA sonuçlarını doğrular biçimde elektrolit tipinin proses veriminde büyük etkisi olduğu görülmektedir. Aynı şekilde artan yükseltgenme süreleri de SR-S3B giderimini arttırmaktadır. En iyi SR-S3B giderim verimi NaCl elektroliti ile en yüksek yükseltgenme süresi (20 dakika) ile %60'ın üzerinde elde edilmektedir. Şekil 3 (b)'de ise süre ve akım yoğunluğu parametrelerinin etkileşiminin SR-S3B giderimine etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğunun SR-S3B giderimine önemli derece bir etkisi bulunmazken artan yükseltgenme süreleri SR-S3B giderimini arttırmaktadır. Şekil 3 (c)'de görüldüğü üzere yükseltgenme süresi boya gideriminde en önemli ikinci parametreyi oluşturmaktadır. 20 dakikalık yükseltgenme süresinde boya giderim verimi %60'ın üzerinde gözlenmiştir. İkili etkileşimlere bakıldığında yükseltgenme prosesine etki eden en önemli parametrenin elektrolit tipi sonra yükseltgenme süresi olduğu görülmektedir. Akım yoğunluğunun ise prosese önemli derecede etki etmediği görülmektedir.

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, Sunfix Red-S3B boyar maddenin Ti bazlı metal kaplı elektrot ile anodik oksidasyonu yapılmıştır. Anodik oksidasyon prosesi, optimum boya giderimini sağlayacak yükseltgenme şartlarını belirlemek için optimize edilmiştir. Optimizasyonda Taguchi deney Tasarım Modeli kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur:

- Anodik oksidasyonun optimum işletme koşulları 20 dakika yükseltgenme süresi, pH 3, NaCl elektrot tipi ve $0,32 \text{ A/dm}^2$ akım yoğunluğu olarak belirlenmiştir.
- Taguchi Deney Tasarım Modelinin öngördüğü boya giderim verimi ile deneysel olarak elde edilen boya giderim verimi arasında yüksek dereceden doğrusal ilişki gözlenmiştir.
- Optimum koşullarda modelin öngördüğü boya giderim verimi maksimum %88,90 iken, deneysel olarak elde edilen giderim %99 olarak elde edilmiştir.
- Anodik oksidasyonda boya gideriminde en etkili parametre elektrolit tipi olduğu, deneysel çalışmada kullanılan elektrolitlerden ise NaCl'ün oldukça etkili olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmadan elde edilen bulgular dikkate alındığında, boyar madde ve özellikle tuz içeriği yüksek olan tekstil endüstrisi boyama işlemlerinden oluşan atık sularının arıtımında anodik oksidasyon prosesinin uygun bir arıtım alternatifi olabileceği sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi, Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi tarafından proje kodu FHD-2020-2260 olan Hızlı Destek proje ile desteklenmiştir. Teşekkür ederiz.

Yazarların Katkıları

NG çalışmanın orjinal ilk fikirini ortaya koyan kişi olup çalışmanın genel yürütücüsüdür. ED deneyleri ve istatistiksel çözümlenmeleri gerçekleştirmiştir. Makalenin yazımı ED ve NG tarafından ortak olarak gerçekleştirilmiştir. Her iki yazar da makalenin son halini okudu ve onayladı.

Çıkar Çatışması

Yazarlar, çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynaklar

- [1]. Xu L., Ma X., Niu J., Chen J., Zhou C., "Removal of trace naproxen from aqueous solution using a laboratory-scale reactive flow-through membrane electrode", *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 379:120692.
- [2]. Muddemann T., Haupt D., Sievers M., Kunz U., "Electrochemical Reactors for Wastewater Treatment", *ChemBioEng Reviews*, 2019, 6(5):142–156.
- [3]. Subba Rao A. N., Venkatarangaiah V. T., "Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment", *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(5):3197–3217.
- [4]. Isarain-Chávez E., Baró M. D., Rossinyol E., Morales-Ortiz U., Sort J., Brillas E., Pellicer E., "Comparative electrochemical oxidation of methyl orange azo dye using Ti/Ir-Pb, Ti/Ir-Sn, Ti/Ru-Pb, Ti/Pt-Pd and Ti/RuO₂ anodes", *Electrochimica Acta*, 2017, 244:199–208.
- [5]. Wang L., Balasubramanian N., "Electrochemical regeneration of granular activated carbon saturated with organic compounds", *Chemical Engineering Journal*, 2009, 155(3):763–768.
- [6]. Sharif F., Roberts E. P. L., "Anodic electrochemical regeneration of a graphene/titanium dioxide composite adsorbent loaded with an organic dye", *Chemosphere*, 2020, 241: 125020.
- [7]. Barışçı S., Turkay O., Ulusoy E., Soydemir G., Seker M. G., Dimoglo A., "Electrochemical treatment of anti-cancer drug carboplatin on mixed-metal oxides and boron doped diamond electrodes: Density functional theory modelling and toxicity evaluation", *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344:316–321.
- [8]. Zhou Y., Liang Z., Wang Y., "Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulfate", *Desalination*, 2008, 225(1–3):301–311.
- [9]. Wang C., Yu Y., Yin L., Niu J., Hou L. A. "Insights of ibuprofen electro-oxidation on metal-oxide-coated Ti anodes: Kinetics, energy consumption and reaction mechanisms", *Chemosphere*, 2016, 163:584–591.
- [10.] Singla J., Verma A., Sangal V. K., "Applications of doped mixed metal oxide anode for the electro-oxidation treatment and mineralization of urine metabolite, uric acid", *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 32:100944.
- [11]. McQuillan R. V., Stevens G. W., Mumford K. A. "The electrochemical regeneration of granular activated carbons: A review", *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 355:34–49.
- [12]. Ambuludi S. L., Panizza M., Oturan N., Özcan A., Oturan M. A., "Kinetic behavior of anti-inflammatory drug ibuprofen in aqueous medium during its degradation by electrochemical advanced oxidation", *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(4):2381–2389.
- [13]. Özcan A., Şahin Y., Kopalal A. S., Oturan M. A., "Propham mineralization in aqueous medium by anodic oxidation using boron-doped diamond anode: Influence of experimental parameters on degradation kinetics and mineralization efficiency", *Water Research*, 2008, 42(12):2889–2898.
- [14]. Alvarez-Pugliese C. E., Acuña-Bedoya J., Vivas-Galarza S., Prado-Arce L. A., Marriaga-Cabrales, N., "Electrolytic regeneration of granular activated carbon saturated with diclofenac using BDD anodes", *Diamond and Related Materials*, 2019, 93:193–199.

- [15]. Brillas E., Sirés I., Arias C., Cabot P. L., Centellas F., Rodríguez R. M., Garrido J. A., "Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode", *Chemosphere*, 2005, 58(4):399–406.
- [16]. Bakht Shokouhi S., Dehghanzadeh R., Aslani H., Shahmahdi N. Activated carbon catalyzed ozonation (ACCO) of Reactive Blue 194 azo dye in aqueous saline solution: Experimental parameters, kinetic and analysis of activated carbon properties", *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 35:101188.
- [17]. Bapat S., Jaspal D., Malviya A., "Efficacy of parthenium hysterophorus waste biomass compared with activated charcoal for the removal of CI Reactive Red 239 textile dye from wastewater" *Coloration Technology*, 2021 cote.12526.
- [18]. Kavcı E., "Direct Red BWS tekstil boyası adsorpsiyonunun Taguchi L9 (34) ortogonal deney tasarımı ile araştırılması", *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2021, 10(1):358-363.
- [19]. Kaya A., Aslan M., Yılmaz, N.F., Kurt H.İ., "Al-Mg-SiC kompozitlerin görünür yoğunluklarının Taguchi analizi", *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 2010, 7(2):773-780.
- [20]. Ross P.J., "Taguchi Techniques for Quality Engineering", Singapore, McGraw Hill Professional Editions, New York, (1996)
- [21]. Başar G., Kahraman F., Kuş H., "Bronz esaslı kompozit sürtünme malzemelerin üç nokta eğme mukavemetinin Taguchi metodu ile optimizasyonu", *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 2018, 5(2):626-634.
- [22]. Sohrabi M. R., Khavaran A., Shariati S., Shariati S., "Removal of Carmoisine edible dye by Fenton and photo Fenton processes using Taguchi orthogonal array design", *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10:S3523–S3531.
- [23]. Dhawane S. H., Kumar T., Halder G., "Biodiesel synthesis from Hevea brasiliensis oil employing carbon supported heterogeneous catalyst: Optimization by Taguchi method", *Renewable Energy*, 2016, 89:506–514.
- [24]. Ramakrishnan R., Karunamoorthy L., "Multi response optimization of wire EDM operations using robust design of experiments", *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2006, 29(1–2):105–112.