

Endokrin bozucu dimetil fitalatın elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon/Fenton prosesleri ile arıtımı

Burçin COŞKUN*, Tuğba ÖLMEZ HANCI, Işık KABDAŞLI, Olcay TÜNEY

İTÜ İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Fitalik asit esterleri (fitalatlar) endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan ve Dünya genelinde yıllık üretim miktarları 2.7 milyon ton gibi yüksek değerlere ulaşan, toksik özellik gösteren, kanserojen, endokrin bozucu ve birikim potansiyeline sahip maddelerdir. Bu çalışmada konvansiyonel yöntemlerle istenilen düzeyde arıtılmayan fitalat benzeri kirleticilerin gideriminde elektrokoagülasyon (EK) ve elektrokoagülasyon/Fenton (EK/Fenton) proseslerinin kullanımı araştırılmış ve bu iki prosesin verimleri ana madde ve toplam organik madde (TOK) giderimleri dikkate alınarak karşılaştırılmıştır. Her iki proses için en uygun işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla optimizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Her iki proses için en uygun işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla optimizasyon çalışmaları yürütülmüştür. EK prosesinin optimizasyonu "Cevap Yüzey Yöntemi" metodolojisi kullanılarak, EK/Fenton prosesinin optimizasyonu ise geleneksel optimizasyon çalışmaları ile gerçekleştirilmiştir. EK/Fenton prosesi ile yürütülen çalışmalarda, 100 mg/L DMF sulu çözeltisi için optimum koşullar 22.5 mA/cm² akım yoğunluğu, 1500 mg/L NaCl elektrolit konsantrasyonu, başlangıç pH'sı 2 ve H₂O₂ dozajı 40 mM olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda %100 DMF ve %90 TOK giderimi elde edilmiştir. EK prosesi için ise farklı giriş DMF konsantrasyonları (20-100 mg/L) için optimum işletme koşulları cevap yüzey yöntemi ile belirlenmiştir. 100 mg/L DMF sulu çözeltisi için optimum koşullar 13.5 mA/cm² akım yoğunluğu, 1250 mg/L NaCl elektrolit konsantrasyonu ve başlangıç pH'sı 6 olarak belirlenmiş ve bu koşullarda 120 dakika sonunda %95 DMF ve %7 TOK giderimleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dimetil fitalat, endokrin bozucu maddeler, elektrokoagülasyon prosesi, elektrokoagülasyon/Fenton prosesi, cevap yüzey yöntemi.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Burçin COŞKUN. coskunbur@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 67 87.

Bu makale, 17-20 Kasım 2011 tarihleri arasında Tekirdağ'da düzenlenen Kıyı Bölgelerinde Çevre Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu'nda sunulan bildiriler arasından, İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü dergisinde basılmak üzere seçilmiştir. Makale metni 21.11.2011 tarihinde dergiye ulaşmış, 28.11.2011 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2012 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Coşkun, B., Ölmez Hancı, T., Kabdaşlı, I., Tüney, O., (2011) 'Endokrin bozucu dimetil fitalatın elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon/Fenton prosesleri ile arıtımı', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 21: 2, 3-12" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

Treatment of endocrine disrupter dimethyl phthalate by electrocoagulation/Fenton processes

Extended abstract

Phthalic acid esters (phthalates) are frequently used as plasticizers for cellulosic and vinyl ester resins, but also in ceramic, paper, cosmetic, ink and paint industries. Phthalates are readily adsorbed through the skin and have negative impacts on human health and fertility. They have been detected in surface and groundwater in the ng/L-mg/L concentration range and associated with birth defects, organ damage, infertility, as well as testicular cancer, and are also known to be among the major endocrine disrupting compounds. The short-chained esters such as dimethyl phthalate (DMP), which mainly originate from industrial wastewater discharge and leaching and volatilization from plastic products during their usage and after disposal, are among the most frequently, identified phthalates in diverse environmental samples. Studies of DMP's biodegradation in fresh water, marine water, sediment, wastewater and sludge, have revealed a low degradation rate in the range of several days to a few months. Thus the destruction of these bio-recalcitrant organic pollutants requires the application of advanced treatment technologies such as electrocoagulation (EC) and electrocoagulation/Fenton (EC/Fenton) processes. EC offers high removal efficiencies in compact reactors with simple equipments for control and operation of the process. In an EC reactor, the coagulant is generated in the reaction solution from a sacrificial electrode (e.g. iron, aluminum) leading to the in-situ formation of the respective metal hydroxides. A complex and yet not deeply understood reaction mechanism is thought to be involved in the EC process featuring a complex scheme of coagulation, particle entrapment, adsorption, absorption, flotation and redox reactions. In EC/Fenton process, strong oxidizing hydroxyl radicals (HO^\bullet) are generated in the solution by the well-known Fenton's reaction between H_2O_2 and electrochemically generated Fe^{2+} ions from sacrificial iron anodes. HO^\bullet is one of the most reactive free radical (oxidation potential: + 2.8 eV) and can indiscriminately degrade organic compounds. The number of parameter involved in the design and operation of the EC and EC/Fenton processes is relatively high and thus an efficient design and operation of the processes call for a detailed and careful evaluation and optimization.

The main targets of the present study were: to assess the performance of EC and EC/Fenton processes in the treatment of aqueous solution of DMP selected as a model phthalate and to determine the most appropriate operating conditions for maximizing the processes performances. In this study, classical optimization method (a single-factor-at-a-time approach) and Central Composite Design (CCD) Response Surface Methodology (RSM) were used to optimize the treatment of aqueous DMP by EC and EC/Fenton with stainless steel electrodes, respectively. The effects of the key process variables such as initial DMP concentration (DMP_o), current density (J_c), electrolyte concentration (NaCl) and treatment time (t_r) and H_2O_2 dosage on DMP and total organic carbon (TOC) removals were evaluated.

According to the second-order polynomial regression models, established for EC process by CCD-RSM, DMP and TOC removal efficiencies were affected by the process variables in the following decreasing order; $J_c > t_r > DMP_o > NaCl$ (negative impact), $t_r > DMP_o$ (negative impact) $> J_c > NaCl$ (negative impact). Analysis of variance indicated that the experimental design models obtained for the EC treatment of aqueous DMP solutions in terms of the model pollutant and mineralization were statistically significant. For aqueous DMF concentration of 100 mg/L, current density of 13.5 mA/cm², electrolyte concentration of 1250 mg/L NaCl and treatment time of 120 min were found to be as optimum conditions. At these conditions at the end of 120 minutes, 95% DMP and 7% TOC removals were obtained. The results of the present study also clearly indicated that the EC/Fenton process run with stainless steel electrodes is an effective treatment application for DMP destruction as well as mineralization. The optimum operational conditions for the EC/Fenton process were determined as follows: initial pH of 2.0, current density of 22 mA/cm², an electrolyte concentration of 1500 mg/L NaCl, and H_2O_2 dosage of 40 mM for the treatment of aqueous DMP (100 mg/L). Under these conditions at the treatment time of 120 minutes 94% DMP and 71% TOC removal were obtained.

Keywords: Dimethyl phthalate, endocrine disruptive substances, electrocoagulation process, electrocoagulation/Fenton process, response surface methodology.

Giriş

Dünyada yaygın bir şekilde kağıt ve karton, kozmetik, deterjan, şampuan, sabun ve boya üretimi gibi çok çeşitli endüstriyel sektörlerde hammadde veya yardımcı kimyasal madde olarak kullanılan fitalatlar kanserojen ve endokrin bozucu kimyasallar listesinde yer almaktadırlar. Endüstride kullanılma amacı esneklik özelliğini arttırmak olan fitalatların kullanımda olan 60'dan fazla tipi bulunmaktadır. Yüksek moleküllü fitalat esterleri endüstrilerde %80 oranında yaygın olarak kullanılmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı fitalatlardan ise selülozikler, akrilikler ve üre-tanlar gibi vinil olmayan reçinelerde plastikleştirici olarak yararlanılmaktadır (Matsumoto vd., 2007). Düşük moleküllü fitalatlar kağıt, karton, kozmetik, deterjan, şampuan, sabun, otomotiv, inşaat ve yapı malzemeleri, tıbbi torba, tüpler ve boya üretiminde hammadde veya yardımcı kimyasal olarak kullanılmaktadır. Fitalatların toksik özellik, kanserojen etki, endokrin bozucu etki ve birikme özellikleri bulunmaktadır. Fitalatlar insan ve çevre sağlığına verdikleri olumsuz etkiler nedeniyle öncelikli kirleticiler listesi kapsamında ele alınıp değerlendirilmektedirler. Canlı metabolizmalarında değişimlere sebep olan fitalatlar enzim sistemlerinden bazılarını bastırıcı etki yaparken bazı durumlarda enzim sistemlerinin daha fazla çalışmasına sebep olmaktadır (Venter, 2006). Fitalatlar aynı zamanda kanserojen etkiler göstermektedir (Venter, 2006). Toksik bakım-dan incelendiğinde düşük molekül ağırlıklı fitalat esterlerinin akut toksisite etkisi gösterdiği görülmektedir. Fitalik asit esterlerine çevrede bozunmaları nedeniyle hava, su ve toprakta oldukça sık rastlanabilmektedirler. Üretimleri ve kullanımları yaygın olan fitalatlar çevresel açıdan önem taşımaktadır. Fitalat içeren bileşikler üretilmeleri, taşınımları, ticari ve evsel her türlü kullanımları aşamalarında çevreye yayılmaktadır (Gomez-Henz ve Aguilar-Caballo, 2003). İnsan sağlığına ve çevreye olumsuz etkileri nedeniyle dünya genelinde fitalatlar ile ilgili düzenlemeler yapılmıştır. Amerika Toksik Maddeleri Kontrol Kanunu'nda (The US Toxic Substance Control Act), Temiz Su Kanunu'nda (Clean Water Act), Güvenli İçme suyu Kanunu'nda (Safe Drinking

Water Act) fitalatların kullanımları, kısıtlamalar ve yasaklarla sınırlandırılmıştır. Ayrıca Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Alman Federal Enstitüsü, Japon hükümeti, Zehirlilik Bilimsel Komitesi (The Scientific Committee on Toxicity), Ekotoksikite & Çevre (Ecotoxicity and the Environment), Avrupa Parlamentosu (European Parliament) ve Avrupa Birliği bünyesinde Avrupa Kimyasal Bürosu (The European Chemicals Bureau) gibi kurum ve kuruluşlar da fitalatların kullanım alanları ve kullanımları ile ilgili düzenlemeler yapmıştır.

Dünya genelinde geçerli olan bu yasal düzenlemeler ve kısıtlamalar çerçevesinde fitalatların alıcı ortamlara verilmeden önce arıtma uygulamasına tabi tutulma ihtiyacı önem kazanmaktadır. Konvansiyonel yöntemlerle istenilen düzeyde arıtılamayan fitalat benzeri kirleticilerin gideriminde elektrokoagülasyon (EK) ve elektrokoagülasyon/Fenton (EK/Fenton) proseslerinin kullanımı son yıllarda giderek daha fazla ilgi çekmektedir. EK prosesi, elektrotların kullanıldığı kimyasal bir pilin oluşumu esasına dayanan fiziksel ve kimyasal proseslerin bir arada yer aldığı arıtma yöntemidir. Elektrolitik pili oluşturan elektrotlardan biri anot diğeri katot olup; anotta oksidasyon meydana gelirken katotta redüksiyon gerçekleşmektedir. EK prosesinin içerdiği adımlar sıralanacak olursa ilk aşama elektrolitik oksidasyon sonucu elektrot koagülanlarının oluşumundan meydana gelmektedir. Bu adımı takip eden prosesler kirletici maddelerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların parçalanması olarak sıralanabilmektedir. Son olarak stabilize olmuş floklar bir araya gelerek proses tamamlanmaktadır (Mollah vd., 2004). EK prosesinin başlıca avantajları, düşük ilk yatırım ve işletme maliyetlerine sahip olması, koagülasyona nazaran az miktarda ve kolay stabil hale gelen metal hidroksit çamuru oluşturması, demir veya çelik elektrot kullanıldığında giderimin redoks reaksiyonları ile de meydana gelebilmesi, yerinde üretildiği için koagülan ilavesine ihtiyaç duyulmaması, oluşan flokların çok az miktarda bağıl su içermeleri ve kolay filtre edilebilmeleri, koloidal ve supra maddelerin gideriminde etkili olması ola-

rak sıralanabilmektedir. EK/Fenton prosesinde ortama ilave edilen hidrojen peroksit (H_2O_2) ile EK prosesi sırasında oluşan Fe(II) iyonları asidik koşullarda (pH 3 ± 0.2) reaksiyona girerek katalitik bozunma ile hidroksil radikalleri (HO^\bullet) oluşturmaktadır. EK/Fenton prosesinde, EK için sıralanan avantajların yanında Fenton prosesi ile ek olarak oluşturulan ve oksitleme potansiyeli oldukça yüksek olan hidroksil radikallerinin, kirleticilerin gideriminde kullanılması söz konusudur (Birgül ve Solmaz, 2007; Kabdaşlı vd., 2010). EK ve EK/Fenton proseslerinin organik kirleticilerin gideriminde kullanılması sırasında, proses performansının maksimize edilmesi için reaksiyon koşullarının iyi belirlenmesi ve optimize edilmesi gerekmektedir.

Geleneksel optimizasyon çalışmaları prosese etki eden bir faktörün değişiminin, diğer faktörler sabit tutularak belirlenmesi yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmalar faktörler arasındaki etkileşimi tam anlamıyla ifade edememekle birlikte çok sayıda deneysel çalışma yapılmasını gerektirmektedir. “Cevap Yüzey Yöntemi” (CYY; Response Surface Methodology) kompleks sistemlerin optimizasyonunda son yıllarda kullanılmaya başlanmış bir yöntemdir (Körbahtı, 2007). Bu yöntemde proses değişkenlerinin giderim verimi üzerine etkisi ve aynı zamanda birbirleri ile etkileşimleri dikkate alınarak, oluşturulan deneysel planlama sonucu proses optimizasyonunu sağlanmaktadır. CYY kontrol edilebilir deneysel faktörler ile elde edilen sonuçlar arasındaki ilişkinin değerlendirilmesi için bir ampirik modelin oluşturulması esasına dayanmakta ve proses performansı bağımlı çıktılar (cevap), prosese etki eden faktörler ise bağımsız değişkenler olarak tanımlanmaktadır (Myers ve Montgomery, 2002). Deneysel çalışmaların değerlendirilmesinde elde edilen çıktılar, aşağıda verilen ikinci derece polinomal denkleme uyarlanmaktadır. Bu denklemde Y elde edilen çıktıyı, X_i ve X_j prosese etki eden bağımsız faktörleri, b_0 sabit katsayıyı, b_i ve b_{ii} birinci derece lineer katsayıyı ve b_{ij} , ikinci derece etkileşim katsayısını göstermektedir. Daha sonra proses değişkenleri ve elde edilen cevaplar arasındaki ilişkinin doğruluğu, var-

yans analizi (ANOVA) yardımıyla istatistiksel olarak program tarafından incelenmektedir.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i^2 + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_i \sum_{j}^{i < j} b_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

CYY kullanılarak proses optimizasyonu ise proses için tanımlanan bağımsız değişkenler ile oluşturulan deneysel planlama sonucu elde edilen bağımlı çıktılarının değerlendirilmesi ile gerçekleştirilmektedir.

Gerçekleştirilen bu çalışmanın amacı fitalatlara örnek teşkil etmesi açısından seçilen dimetil fitalat (DMF) model kirleticinin gideriminde EK ve EK/Fenton proseslerinin kullanım potansiyelleri araştırılmasıdır. Gerçekleştirilen çalışmalarda EK ve EK/Fenton proseslerinin performansları ana madde ve toplam organik madde (TOK) giderimleri dikkate alınarak karşılaştırılmıştır. Her iki proses için en uygun işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla optimizasyon çalışmaları yürütülmüştür. EK prosesinin optimizasyonu CYY metodolojisi kullanılarak, EK/Fenton prosesinin optimizasyonu ise geleneksel optimizasyon çalışmaları ile gerçekleştirilmiştir.

Materyal ve yöntem

Materyaller

Deneysel Sigma-Aldrich marka dimetil fitalat (DMF; CAS: 131-11-3; $C_{10}H_{10}O_4$; 194.19 g/mol; Safiyet: $>99\%$) ve Merck marka hidrojen peroksit (H_2O_2 , ağırlıkça % 35'lik) kullanılmıştır. Deneysel kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ölçümlerinde kullanılan asetonitril (Merck) HPLC saflığındadır. pH ayarlamaları için kullanılan NaOH (Fluka) ve H_2SO_4 (Fluka) çözeltileri ve kullanılan diğer kimyasal maddeler analitik saflıktadır.

Elektrokoagülasyon, elektrokoagülasyon/Fenton deneylerinin yürütülüşü

Deneysel çalışmalarda akım ve voltaj kontrolü dijital, Maksimel Professional Systems UPS 023 marka, 0-20 V gerilim ve 0-60 A akım ayarlı,

doğru akım güç kaynağı ile sağlanmıştır. EK ve EK/Fenton deneyleri 34.3 cm uzunluğunda, 12.5 cm genişliğinde, 28.3 cm yüksekliğinde aside dayanıklı cam ve polietilen malzemeden yapılmış dikdörtgen kesitli bir elektrokoagülatörde yürütülmüştür. Bu reaktörde 6 adet monopolar paralel bağlı paslanmaz çelik (316) elektrotlar kullanılmıştır. Elektrotlar reaktör tabanına yatay olarak 2 mm aralıklarla yerleştirilmiş olup tamamen çözeltiye batmış durumdadır. Her bir elektrodun aktif yüzey alanı 38.5 cm² olan her bir elektrot 11.9 cm uzunluğunda ve 1.02 cm çapındadır. EK ve EK/Fenton deneylerinde DMF çalışma çözeltileri istenilen başlangıç pH'sı ayarlandıktan ve çalışılacak elektrolit numunelere ilave edildikten sonra reaktöre konulmuştur. EK/Fenton prosesi deneysel çalışmalarında ise pH ayarlamasını ve elektrolit ilavesini takiben, H₂O₂ istenilen başlangıç konsantrasyonlarında çalışma çözeltilerine ilave edildiği anda güç kaynağı üzerinde istenen akım ve voltaj ayarlaması yapıldıktan sonra deney başlatılmıştır. EK ve EK/Fenton prosesi denemeleri sonunda deney süresince elektrot yüzeyinde biriken kir ve pasları gidermek için, elektrotlar, önceden hazırlanan temizleme çözeltisinde (%5'lik nitrik asit) 2 ile 5 dakika bekletilmiştir. Reaktörden belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin hemen pH'ları ölçülmüş ve numuneler DMF ve TOK analizleri öncesinde Sartorius AG marka 0.45 µm'lik selüloz asetat filtreden süzülümüştür. DMF ölçümleri için süzülen numunelerin pH'ları 6.0 değerine ayarlanmıştır.

Deneysel çalışmanın planlanması

EK/Fenton deneysel çalışmalarında 100 mg/L DMF içeren sentetik çözeltiler kullanılmıştır. EK/Fenton prosesinin uygulama esaslarının ve optimum işletme koşullarının (H₂O₂ dozajı) belirlenmesi amacıyla geleneksel optimizasyon çalışmaları yürütülmüştür. EK/Fenton deneysel çalışmaları daha önceki araştırmalarda optimum akım yoğunluğu olarak belirlenen 22 mA/cm² de (Kabdaşlı vd., 2009), 1500 mg/L NaCl elektrolit konsantrasyonunda ve pH 2'de yürütülmüştür (Kabdaşlı vd., 2009). Optimum H₂O₂ dozajının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda 0-40 mM H₂O₂ konsantrasyon aralığı kullanılmıştır.

DMF'nin EK prosesi ile arıtılabilirliğinin CYY kullanılarak optimizasyonunda, EK prosesinin verimini etkileyen başlıca faktörler dikkate alınarak, prosesin bağımsız değişkenleri olarak akım yoğunluğu (X₁, J_c), başlangıç DMF konsantrasyonu (X₂, DMF₀), reaksiyon süresi (X₃, t_r), elektrolit konsantrasyonu (X₄, NaCl), seçilmiştir. Proses bağımlı değişkenleri (çıktıları) olarak ise ana madde (DMF) ve organik karbon (TOK) giderim verimleri esas alınmıştır. Bağımsız değişkenlerin değer aralıkları yapılan ön arıtılabilirlik deneylerinden elde edilen sonuçlar dikkate alınarak belirlenmiştir. Modelleme ve optimizasyon çalışmalarında kullanılan bağımsız değişkenler ve değer aralıkları Tablo 1'de verilmektedir. DMF'nin EK prosesi ile arıtımının optimize edilmesi için Design Expert 7.1.5 programı tarafından oluşturulan modele hedeflenen giderim verimleri (çıktılar) belirtilmiş ve hedeflenen çıktılar doğrultusunda optimum proses koşulları farklı giriş DMF konsantrasyonları için belirlenmiştir.

Tablo 1. EK prosesinin deneysel tasarımında kullanılan bağımsız değişkenler ve aralıkları

Bağımsız değişken	Birim	Bağımsız değişkenlerin gerçek ve kodlanmış aralıkları				
		-2	-1	0	1	2
J _c (X ₁)	mA/cm ²	4.5	9.0	13.5	18.0	22.5
DMF ₀ (X ₂)	mg/L	20	40	60	80	100
t _r (X ₃)	dk.	60	90	120	150	180
NaCl (X ₄)	mg/L	750	1000	1250	1500	1750

Analitik prosedürler

Deneysel çalışmalarda pH ölçümleri için 0.001 duyarlıklı Orion marka ve 720A+ model pHmetre kullanılmıştır. TOK ölçümleri Shimadzu marka VCPN model karbon analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. DMF ölçümlerinde yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC, Agilent 1100 Serisi, ABD) kullanılmıştır. Ölçümler Diode-Array Detektörü (DAD, G1315A, Agilent Serisi) ve Nova-pack C18 (3.9×150 mm, 5 µm, Waters) kullanılarak yapılmıştır. HPLC ölçümlerinde 1 mL/dk. akış hızında, asetonitril-distile su (40:60, v/v) çözeltisi mobil faz olarak kullanılmıştır. DMF'nin kantitatif analizi 220 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

Sonuçlar ve tartışma

Elektrokoagülasyon prosesi

DMF'in EK prosesi ile gideriminin modellenmesi ve optimizasyonunda modelin ana madde (DMF) ve organik karbon bazında oluşturduğu deney setleri tamamlanmış ve deneylerden elde edilen sonuçlar (DMF ve TOK giderimi, %) modele girilmiştir. Daha sonra modelce, bağımsız ve bağımlı değişkenler arasında ampirik bir ilişki kurulmuş ve bu ilişki ikinci derece polinom eşitlikleri ile ifade edilmiştir. 2. dereceden bu eşitlikler, hem kodlanmış hem de gerçek değişkenler cinsinden model tarafından verilmiştir (Denklem 2 ve 3). Bu eşitliklerden DMF ve TOK giderimini olumlu ve olumsuz yönde etkileyen bağımsız değişkenlerin neler olduğu anlaşılabilir. Denklem 2 ve 3 incelendiğinde, EK prosesi ile DMF arıtımında ana madde (DMF) ve TOK giderim verimlerini etkileyen proses değişkenleri sırası ile $J_c > t_r > DMF_o > NaCl$ (negatif etki) ve $t_r > DMF_o$ (negatif etki) $> J_c > NaCl$ (negatif etki) olarak bulunmuştur.

$$DMF \text{ Giderimi (\%)} = 77 + 14.04 \times X_1 + 7.54 \times X_2 + 11.96 \times X_3 - 2.29 \times X_4 - 5.56 \times X_1 \times X_2 + 0.31 \times X_1 \times X_3 + 3.19 \times X_1 \times X_4 - 3.44 \times X_2 \times X_3 - 0.062 \times X_2 \times X_4 + 1.31 \times X_3 \times X_4 - 5.26 \times X_1^2 + 0.74 \times X_2^2 - 0.26 \times X_3^2 - 0.26 \times X_4^2 \quad (2)$$

$$TOK \text{ Giderimi (\%)} = +5.00 + 1.61 \times X_1 - 2.93 \times X_2 + 3.35 \times X_3 - 0.18 \times X_4 + 4.52 \times X_1 \times X_2 + 3.11 \times X_1 \times X_3 - 0.86 \times X_1 \times X_4 + 1.02 \times X_2 \times X_3 - 3.27 \times X_2 \times X_4 + 0.14 \times X_3 \times X_4 + 1.14 \times X_1^2 + 2.54 \times X_2^2 + 1.54 \times X_3^2 + 0.79 \times X_4^2 \quad (3)$$

Oluşturulan modellerin kapsamlı olarak anlamlılığı varyans analizi (ANOVA) kullanılarak araştırılabilmektedir (Myers ve Montgomery, 2002). Varyans analizinde, bir ya da daha fazla bağımsız değişkene ait grupların, bir veya daha fazla bağımlı değişkene ilişkin ortalamaları karşılaştırılır ve ortalamalar arasındaki farkın belirli bir güven düzeyinde (%95, %99 gibi) anlamlı (önemli) olup olmadığı test edilmektedir (Myers ve Montgomery, 2002). Varyans analizi için, kareler toplamlarına ek olarak, serbestlik derecesine ihtiyaç vardır. F (Fisher) değeri ise, istatistiksel olarak, faktörlerin (değişkenlerin) de-

ğişimleri ne kadar iyi tanımladığını göstermektedir. F değeri ne kadar büyükse, değişkenler (faktörler) değişimleri o kadar iyi açıklayabiliyorlar demektir (Liu ve Chiou, 2005). DMF ve TOK giderimi (%) için oluşturulan modellerin yeterliliğini test etmek amacıyla yapılan varyans analizine ait sonuçlar Tablo 2'de sunulmaktadır.

Tablo 2. DMF'in EK Prosesi ile gideriminde DMF ve TOK giderimleri (%) için oluşturulan modellerin varyans analizi sonuçları

	F-değeri	P>F	Yeterli hassasiyet	R ²
DMF giderimi (%)	8.99	0.0004	10.986	0.9196
TOK giderimi (%)	5.12	0.0049	8.490	0.8669

P>F değerleri modelin anlamlılığını belirten değerlerdir. P>F değerleri 0.05'ten küçük ise, modelin anlamlı olduğunu, 0.1 değerinden büyük olması ise anlamsız olduğunu belirtmektedir (Körbahtı, 2007). Tablo 2 incelendiğinde, model tahminlerinin DMF ve TOK giderimini modellemede son derece anlamlı olduğu söylenebilmektedir. Yeterli hassasiyet değeri, modelin ikinci dereceden polinom denklemlerle deneysel sonuçlar arasındaki ilişkiyi tarif edebilmesi için uygundur (Körbahtı, 2007). DMF giderimine ait yeterli hassasiyet değeri 10.986 ve TOK giderimi için 8.490 olarak hesaplanmış olup, 4'den büyük olan bu değerler model denklemlerinin deneysel sonuçların tahmininde oldukça hassas olduğuna işaret etmektedir. İkinci dereceden polinom denklemlere uygunluk ise, regresyon katsayısı (R²) ile ifade edilmektedir. R² değerleri, bağımlı (cevap) değişkenlerin değerlerinin değişimlerinin, deneysel faktörlerle ve etkileşimleriyle ne derecede açıklanabileceğini gösteren bir ölçümdür. R² değeri her zaman 0 ile 1 arasındadır ve ne kadar 1'e yaklaşırsa, modelin kestirimi o kadar iyidir (Aleboye vd., 2008). R² değeri sırası ile DMF ve TOK giderimi için 0.9196 ve 0.8669 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar, oluşturulan modellerin DMF giderimini (%) ve TOK giderimini (%) yansıtmada başarılı olduğunu göstermektedir.

İstenilen yanıtlar için, optimum deneysel koşulların belirlenmesi CYY'nin en önemli amaçlarından biridir. Modelin sunduğu optimum deneysel koşullar, yanıtların tümünü en yüksek verim için istenilen aralıkta veya en azından birini istenilen değerde tutabilmektedir (Myers ve Montgomery, 2002). DMF model kirleticisinin EK prosesi ile gideriminin optimizasyonu farklı giriş DMF değerlerindeki (20-100 mg/L) çözeltiler için yürütülmüştür. EK prosesi ile DMF arıtımında ana madde ve TOK giderimlerinin optimizasyonu için program tarafından belirlenen optimum koşullar, bu koşullarda yürütülen validasyon deneylerine ait model tahminleri ve deneysel sonuçlar Tablo 3'te sunulmuştur. Optimum reaksiyon süresi için hesaplanan model tahminleri ve deneysel olarak elde edilen giderim verimleri birbirine yakın olup, bu durum DMF için oluşturulan model denklemlerinin ana madde ve TOK giderimlerini modellemede başarılı olduğunu göstermektedir.

EK/Fenton prosesi

EK/Fenton prosesi deneysel çalışmaları başlangıç pH'sı 2'de 22.5 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 1500 mg/L NaCl ilavesi ile yürütülen deneylerde elektrokoagülatöre H₂O₂ ilavesi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel çalışmalarda 0-40 mM aralığında H₂O₂ dozajlarında çalışılmıştır. Deneysel çalışmalardan elde edilen DMF (a) ve TOK (b) giderim verimleri Şekil 1'de verilmektedir. Şekil 1(a) ve (b) incelendiğinde, ortama H₂O₂ ilavesi ile gerçekleştirilen EK/Fenton uygulamalarında gerek DMF gerekse TOK giderim verimlerinde iyileşmenin olduğu görülmektedir. H₂O₂ ilavesiz EK uygulamasında 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen %74'lük DMF giderimi ortama 20 mM H₂O₂ ilave edilmesi durumunda 20 dakikada elde edilmiş, reaksiyon süresinin 40 dakikaya uzatılması ile DMF giderimi %90 mertebelerine ulaşmıştır. Bununla birlikte H₂O₂ dozajının 30 ve 40 mM değerlerine yükseltilmesi ile DMF'nin tamamen giderimi için 15 dakikalık reaksiyon süresinin yeterli olduğu Şekil 1a'dan da görülmektedir. Benzer şekilde ortama H₂O₂ ilavesi, TOK giderim verimlerini artırıcı yönde etki etmektedir. H₂O₂ ilavesiz EK uygulamasında 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda %33 mertebelerinde TOK giderimi elde edilirken, 20 mM H₂O₂ dozajında yürütülen EK/Fenton de-

neyinde 60 dakika sonunda TOK giderimi %70 olarak bulunmaktadır (Şekil 1b). H₂O₂ dozajının 30, 40 mM değerine artırılması ile %90 mertebelerine varan mineralizasyon (TOK giderim) verimleri 30-40 dakika gibi kısa reaksiyon sürelerinde elde edilebilmektedir.

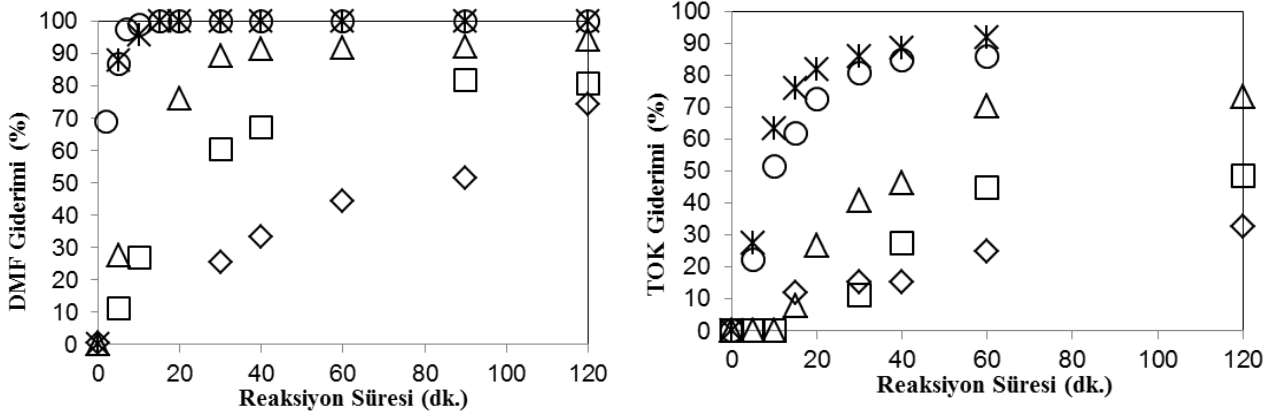
DMF'nin EK/Fenton prosesi ile arıtımında DMF gideriminin; görünür birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyum sağladığı tespit edilmiştir:

$$-\frac{d[DMF]}{dt} = k_{DMF}[DMF] \quad (4)$$

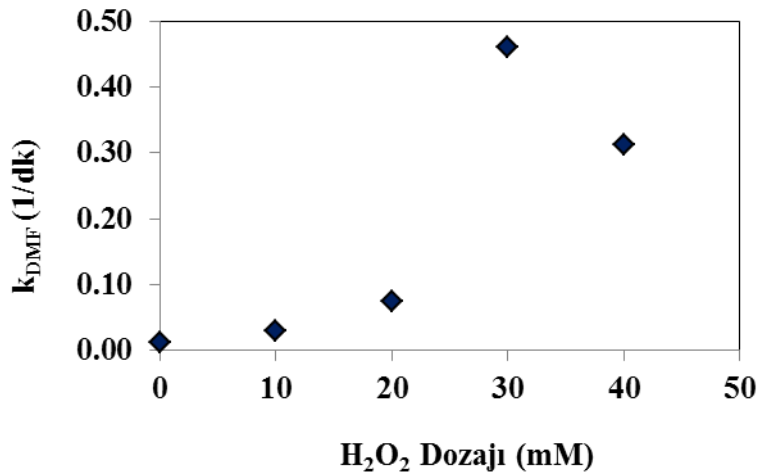
Burada k_{DMF} görünür birinci derece hız sabitini, [DMF] ise DMF molar konsantrasyonunu göstermektedir. H₂O₂ dozajının DMF giderimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla farklı yürütülen EK/Fenton deneyleri sonucunda elde edilen k_{DMF} değerleri Şekil 2'de verilmektedir. Şekil 2'de verilen reaksiyon hız sabitleri incelendiğinde artan H₂O₂ dozajı birlikte reaksiyon hız sabitlerinin belli bir noktaya kadar (H₂O₂ = 30 mM) arttığı görülmektedir. DMF giderimi için elde edilen en yüksek hız sabiti 30 mM H₂O₂ konsantrasyonu için 0.4604 L/dk. olarak bulunmuş ve bu H₂O₂ dozajında yürütülen deneyde 10 dakikada DMF %99 oranında giderilmiştir. H₂O₂ dozajı 40 mM'a çıkarıldığında ise giderim hızlarında azalma meydana gelmiştir. H₂O₂/UV-C ileri oksidasyon prosesinde giriş H₂O₂ konsantrasyonu arttıkça, organik madde arıtım verimi yükselmekte, kritik bir H₂O₂ konsantrasyonundan sonra ise düşmekte veya sabit kalmaktadır. Bu durum, ortamdaki aşırı H₂O₂'in, hidroksil radikali tutma ve ortamdaki organik maddelerle hidroksil radikali için rekabet etme özelliği göstermesi ile açıklanabilmektedir (Buxton vd., 1988). EK/Fenton prosesi ile DMF gideriminin incelendiği bu çalışmada da ortamda aşırı bulunan H₂O₂'nin DMF giderimine inhibe edici etki gösterdiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte Şekil 1b'den de görüleceği üzere artan H₂O₂ dozajı, TOK gideriminde herhangi bir inhibisyona sebep olmamaktadır. Elde edilen sonuçlar ışığında EK/Fenton prosesi ile DMF arıtımında 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda DMF'nin tamamen giderildiği ve %90 mertebelerinde TOK gideriminin sağlandığı 40 mM H₂O₂ dozajının optimum olduğu söylenebilmektedir.

Tablo 3. DMF'in EK prosesi ile arıtımında program tarafından belirlenen optimum koşullar (bağımsız değişken değerleri) ve bu koşullarda gerçekleştirilen deneylerde modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen DMF ve TOK giderimleri (%)

DMF ₀ (mg/L)	J _c (mA/cm ²)	NaCl (mg/L)	t _r (dk.)	DMF giderimi (%)		TOK giderimi (%)	
				Deneysel	Model	Deneysel	Model
20	13.5	1250	180	99±1	100	26±3	30
40	18.00	1500	150	99±1	100	18±2	19
60	13.50	1250	180	96±4	100	14±1	18
80	18.00	1000	150	98±2	95	30±3	26
80	18.00	1500	150	96±4	99	19±2	18
100	13.50	1250	120	87±4	95	7±1	9



Şekil 1. H₂O₂ dozajının EK/Fenton prosesi ile DMF (a) ve TOK (b) giderim verimleri üzerine etkisi (DMF₀ = 100 mg/L; TOK₀ = 60 mg/L; pH₀ = 2)
(H₂O₂ ilavesi: ◇ilavesiz, □10 mM, △ 20 mM, ○ 30 mM, * 40 mM)



Şekil 2. Farklı H₂O₂ dozajlarında DMF'nin EK/Fenton prosesi ile arıtımında elde edilen görünür birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri (DMF₀ = 100 mg/L; TOK₀ = 60 mg/L; pH₀ = 2)

Değerlendirme ve öneriler

Gerçekleştirilen bu çalışmada fitalatlara örnek teşkil etmesi açısından seçilen dimetil fitalat (DMF) model kirleticinin gideriminde elektrokoagülasyon (EK) ve elektrokoagülasyon/Fenton (EK/Fenton) proseslerinin kullanım potansiyelleri araştırılmış ve bu iki prosesin verimleri ana madde (DMF) ve toplam organik madde (TOK) giderimleri dikkate alınarak karşılaştırılmıştır. Her iki proses için en uygun işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla optimizasyon çalışmaları yürütülmüştür.

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıdaki gibidir:

- Fitalatlara örnek teşkil etmesi açısından seçilen DMF model kirleticisinin EK prosesi arıtımında başarılı olduğu ve Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) kullanılarak istatistiksel olarak anlamlı modeller ile prosesin modellenilebileceği elde edilen sonuçlar ışığında söylenebilmektedir Doğrulama deneyleri göz önünde bulundurularak, CYY ile oluşturulan model denklemlerin, DMF'nin EK prosesi ile arıtımında gerek ana madde (DMF), gerekse TOK giderimlerinin tahmininde oldukça başarılı ve tutarlı sonuçlar verdiği söylenebilmektedir.
- Bununla birlikte; DMF'nin EK prosesi ile arıtımının CYY ile modellenip optimize edildiği dikkate alınarak, CYY'nin bu tür toksik ve kanserojen kirleticileri içeren su ve atıksuların EK prosesi ile arıtımının modellenmesinde ve optimize edilmesinde oldukça başarılı olduğu söylenebilmektedir.
- DMF model kirleticisinin EK/Fenton prosesi ile arıtımında DMF gideriminin; görünür birinci dereceden kinetiğe uyum sağladığı belirlenmiştir. EK/Fenton prosesi için optimum başlangıç H_2O_2 dozajında reaksiyon hız sabiti 0.4604 L/dk. (30 mM) olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte gerek DMF giderimi gerekse TOK giderimi beraber değerlendirildiğinde EK/Fenton prosesi ile DMF arıtımında 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda DMF'nin tamamen giderildiği ve %90 mertebelerinde TOK gideriminin sağlandığı 40 mM H_2O_2 dozajının optimum

olarak seçilmesi gerektiği elde edilen sonuçlar ışığında söylenebilmektedir.

- Bu çalışmada elde edilen deneysel sonuçlar, EK/Fenton prosesiyle DMF'nin etkin bir şekilde giderilebileceğini, ayrıca bu proses ile tam mineralizasyonun gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. İncelenen EK/Fenton prosesinin, konvansiyonel yöntemlere kıyasla, işletme kolaylığı, yüksek oksidasyon hızı ve verimi açısından avantajlı bir arıtma alternatifi olduğu ortaya çıkmaktadır.

Kaynaklar

- Aleboye, A., Daneshvar, N., Kasiri, M.B., (2008). Optimization of C.I. Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology, *Chemical Engineering and Processing*, **47**, 827-832.
- Birgül, A. ve Akal Solmaz, S.K., (2007). Tekstil endüstrisi atıksuları üzerinde elektrokoagülasyon ile ileri arıtma, *Separation and Purification Technology*, **19**, 65-76.
- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman W.P., Ross, A.B., (1988). Critical view of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms, hydroxyl radicals in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **17**, 513-886.
- Gomez-Henz, A., Aguilar-Caballos, M.P., (2003). Social and economic interest in the control of phthalic acid esters, *Trends in Analytical Chemistry*, **22**, 847-857.
- Körbahti, B.K., (2007). Response surface optimization of electrochemical treatment of textile dye wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, **145**, 277-286.
- Liu, H.L., Chiou, Y.R., (2005). Optimal decolorization efficiency of Reactive Red 239 by UV/TiO₂ photocatalytic process coupled with response surface methodology, *Chemical Engineering Journal*, **112**, 173-179.
- Kabdaşlı, I., Coşkun, B., Ölmez-Hancı, T., Tünay, O., Arslan-Alaton, I., (2010). Treatment of aqueous dimethyl phthalate by the combined electrocoagulation/fenton process, *Fresenius Environmental Bulletin*, **19**, 8b, 1677-1681.
- Kabdaşlı, I., Keleş, A., Ölmez-Hancı, T., Tünay, O., Arslan-Alaton, I. (2009). Treatment of phthalic acid esters by electrocoagulation with stainless steel electrodes using dimethyl phthalate as a model compound, *Journal of Hazardous Materials*, **171**, 932-940.

- Matsumoto, M., Hirata-Koizui, M., Ema, M., (2007). Adsorptive removal of phthalate ester(Diethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: A kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, **146**, 278-282.
- Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, D.L., (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, **B114**, 199-210.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., (2002). Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments, 2nd ed., *John Wiley & Sons*, USA.
- Venter, K.S., (2006). Analysis of phthalate esters in household dust and significance of particle size fraction, *Master Thesis*, Central Missouri State University, Warrensburg.