

Yüzey aktif maddelerin ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı: Proses optimizasyonu ve toksisite analizi

İdil ARSLAN-ALATON^{*1}, Tuğba ÖLMEZ-HANCI¹, Özlem KARAHAN¹, İlke PALA¹, Derin ORHON²

¹ İTÜ İnşaat Fakültesi, ÇevreMühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

² Türkiye Bilimler Akademisi, Piyade Sokak No. 27, 06550 Çankaya, Ankara

Özet

Bu çalışma kapsamında, ülkemizde ve dünyada ticari olarak önem taşıyan tekstil ve kimya başta olmak üzere pek çok endüstride yoğun olarak kullanılan ve çevrede yarattıkları olumsuz etkilerden dolayı önem taşıyan noniyonik (nonil fenol etoksilat), anyonik (dioktil sülfosüksinat) ve katyonik (kuaterner amonyum etoksilat) türü yüzey aktif maddelerin (YAM) Foto-Fenton ve H₂O₂/UV-C ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirlikleri incelenmiştir. Yapılan ön arıtılabilirlik deneyleri sonucunda, incelenen fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinin yüzey aktif maddelerin arıtımı için uygun ve etkin olduğu saptanmıştır. Yüzey aktif maddelerin fotokimyasal arıtımı için seçilen H₂O₂/UV-C ileri oksidasyon prosesi Cevap Yüzey Yöntemi kullanılarak ana madde, KOİ ve TOK giderimleri açısından modellenip, optimize edilmiştir. H₂O₂/UV-C prosesi ile yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında giriş KOİ değerinin, reaksiyon süresinin ve H₂O₂ konsantrasyonunun (proses bağımsız değişkenleri) ana madde, KOİ ve TOK giderim verimleri (proses çıktıları/bağımlı değişkenleri) üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yapılan deneysel tasarım çalışmaları sonucunda proses çıktılarını bağımsız değişkenler cinsinden tanımlayan ikinci dereceden eşitlikler türetilip geçerlilikleri istatistiksel araçlar kullanılarak sorgulanmıştır. Yüzey aktif maddelerin H₂O₂/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunun Cevap Yüzey Yöntemi ile yeterli hassasiyetle modellenilebildiği sonucuna varılmıştır. Farklı giriş KOİ değerleri için optimize edilen reaksiyon koşullarında yürütülen fotokimyasal oksidasyon deney sonuçlarının model çıktıları ile uyum gösterdiği gözlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise yüzey aktif maddelerin ve fotokimyasal oksidasyon ürünlerinin toksisiteleri aktif çamur inhibisyon testi ile belirlenmiştir. Deneysel çalışma sonuçları ışığında YAM içeren çözeltilerin heterotrofik biyokütle üzerindeki inhibisyon etkilerinin fotokimyasal arıtma ile çok yüksek oranda azaltıldığı ve oksidasyon süresi boyunca oluşan oksidasyon ara ve son ürünlerin toksik etkisinin olmadığı söylenebilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Anyonik, katyonik ve noniyonik yüzey aktif maddeler, H₂O₂/UV-C arıtımı, cevap yüzey yöntemi, optimizasyon, aktif çamur inhibisyonu.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: İdil ARSLAN-ALATON. arslanid@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 37 86.

Bu makale İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenen “Tekstil endüstrisinde kullanılan anyonik, katyonik ve noniyonik yüzey aktif maddelerin ileri oksidasyon ve biyolojik aktif çamur prosesleri ile entegre arıtımı” başlıklı araştırma projesinden hazırlanmıştır. Makale metni 17.02.2011 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 17.03.2011 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.08.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye “Arslan-Alaton, İ., Ölmez-Hancı, T., Karahan, Ö., Pala, İ., Orhon, D., (2011) ‘Yüzey aktif maddelerin ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı: Proses optimizasyonu ve toksisite analizi’, İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 21: 1, 69-80” şeklinde atıf yapabilirsiniz.

Treatment of surfactants by advanced oxidation processes: Process optimization and toxicity analysis

Extended abstract

Surfactants are widely used in household detergents, personal care products, paints, inks, polymers, pesticide formulations, pharmaceuticals, mining, oil recovery, pulp and paper, tannery and textile industries. Due to their amphiphilic characteristics, surfactants tend to sorb and hence accumulate onto sludge and soil sediments thus imparting serious ecotoxicological risks in the environment. As a consequence, more effective and at the same time economically feasible treatment processes have to be applied to alleviate the chronic problem of surfactant accumulation in the aquatic ecosystems.

Among different alternative treatment options, in particular chemical and photochemical advanced oxidation processes (AOPs) have proven to be good candidates for the destructive treatment of surfactants. Response surface methodology (RSM) is a collection of statistical and mathematical techniques that are employed for the development, improvement and optimization of certain processes in which a response of interest is affected by several process variables and the objective is to optimize this response. RSM offers several advantages over classical experimental optimization methods in which a "one process variable at a time" approach. RSM provides more information from a relatively little number of experiments as compared with conventional optimization procedures, which is less expensive and time consuming. In particular, in more complex treatment systems such as photochemical advanced oxidation processes, interactive and synergistic effects are quite common making these applications ideal candidates for RSM.

Considering the above mentioned facts, the present experimental study aimed at investigating the photochemical oxidation of commercially important anionic (a dioctyl sulfosuccinate), cationic (a quaternary ammonium ethoxylate) and nonionic (a nonyl phenol ethoxylate derivative) surfactant types. RSM-Central composite design (CCD) was used to analyze, model and optimize surfactant (parent compound, PC) and organic carbon (COD, TOC) removals during photochemical treatment. Two different experimental and statistical design matrices were developed for the assessment of both surfactants (parent compound) and their organic carbon

content removals on the basis of treatment time. Process optimization was based on two photochemical treatment targets; (i) partial oxidation (for COD, TOC removals) to achieve complete parent pollutant abatement and (ii) full treatment for complete oxidation (mineralization) of aqueous surfactant solutions. The established polynomial regression models were validated by running separate experiments under photochemical oxidation conditions being previously optimized for different initial CODs. In the last stage of the study, separate experiments were run at the same local optima to examine the inhibitory effect of photochemical treatment of aqueous surfactant solutions on the oxygen uptake rate of activated sludge microorganisms.

In the preliminary baseline experiments, rapid degradation of all studied textile surfactant solutions accompanied with high COD and TOC removals was observed. Surfactant abatements were complete within 15-20 min photochemical treatment, whereas over 90% COD and TOC removals could be achieved after prolonged oxidation periods for an initial surfactant COD of 450 mg/L and an initial pH of 10.5. The efficiency of the H₂O₂/UV-C process was appreciably influenced by all selected process outputs in the following decreasing order; photochemical treatment time (positive effect) > initial COD content of the surfactant formulation (negative effect) > initially added H₂O₂ concentration (positive effect, except for parent compound removals, that required low concentrations compared to organic carbon abatements). Analysis of variance revealed that the established factorial design models were statistically significant and described parent compound, COD and TOC removals at satisfactory levels. The highest correlation coefficients were obtained for TOC removals (surfactant mineralization rates). The established response surface models could be used to precisely optimize specific photochemical treatment targets for full and partial (pre-) treatment of different types of surfactants. The experimental design models were also capable of predicting advanced oxidation efficiencies at different photochemical treatment durations and varying initial CODs of the aqueous surfactant solutions. Activated sludge inhibition experiments conducted with heterotrophic biomass indicated that during the application of H₂O₂/UV-C treatment under optimized reaction conditions, no toxic oxidation products were formed.

Keywords: Anionic, cationic and nonionic surfactants, H₂O₂/UV-C treatment, response surface methodology, optimization, activated sludge inhibition.

Giriş

Yüzey aktif maddeler (YAM), sentetik deterjanlar başta olmak üzere, gerek evsel temizlik maddesi formunda gerekse endüstriyel faaliyetlerde çeşitli amaçlarla yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Aktif çamur arıtma sistemlerinde ve deşarj edildikleri alıcı ortam sularında biyolojik olarak kısmen ve/veya yavaş olarak ayrılan YAM, amfifilik yapıları nedeniyle biyolojik arıtma çamurlarında ve/veya alıcı ortam sedimentlerinde birikmektedirler (Ahel ve Giger, 1993). Alıcı ortamda biriken YAM, özellikle alkil fenol etoksilatların anaerobik ayrışma ürünlerinin sucul ekosistemlerde endokrin bozucu ve biyotoksik etkilere neden oldukları gözlenmiştir (Pei-Jen vd., 2007). Örneğin tekstil endüstrisi ön hazırlama (ağartma, pişirme, karsarlama, yıkama) işlemlerinde anyonik, katyonik ve noniyonik özellikteki YAM, çeşitli dispergator, ıslatıcı, iyon tutucu ve biyosit formülasyonlarında kullanılmakta ve tekstil endüstrisi atksularına önemli derecede organik kirlilik yükü getirmektedirler (Liwarska-Bizukoje vd., 2005). YAM arasında özellikle katyonik yapıda olanlarının, ayrıca noniyonik YAM'in (örneğin oktil ve nonil etoksilatlar) ve bunların anoksik ayrışma ürünleri (örneğin oktil ve nonil fenoller) daha inert ve toksik özellik gösterebildikleri bilinmektedir (Lara-Martin vd., 2007). Son yıllarda, zor ayrılan, hatta inert ve/veya toksik kirleticilerin genellikle oda sıcaklığında başta hidroksil radikali (HO^\bullet) olmak üzere oksidasyon potansiyeli çok yüksek olan (≈ 3 eV) serbest radikallerle reaksiyonuna dayanan İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) ile ilgili araştırmalar öne çıkmaktadır (Glaze vd., 1987; EPA, 1998). İOP uygulamalarında, hedef kirleticinin kısmi oksidasyonla toksisitesi giderilmekte ve/veya kirletici biyolojik olarak daha kolay ayrıştırılabilen oksidasyon ara ürünlerine dönüştürülmekte, bazı durumlarda ise oksidasyon son ürünlerine (CO_2 ve H_2O) kadar okside (mineralize) edilebilmektedir. YAM'in fizikokimyasal yapıları ve kirletici olarak özellikleri dikkate alındığında, fotokimyasal (örneğin $H_2O_2/UV-C$) ve fotokatalitik (örneğin Foto-Fenton) İOP'i, bu tür kirleticilerin gideriminde potansiyel arıtma alternatifleri olarak karşımıza çıkmaktadır. $H_2O_2/UV-C$ prosesinde H_2O_2 ile 280 nm'den daha düşük dalga

boyuna sahip (kısa) UV ışığında doğrudan fotoliz ile HO^\bullet radikali oluşturulmaktadır (Andreozzi, 1999). Foto-Fenton prosesi, ışıklı ortamda gerçekleşen Fenton reaksiyonlarından ibarettir. Gerek UV ışınması gerekse görünür ışık (450 nm'ye kadar) veya ikisinin kombinasyonunun kullanılması durumunda Fenton reaksiyonunun hızı ve verimi oldukça artmaktadır (Sarasa vd., 1998; Safarzadeh-Amiri vd., 1997; EPA, 1998). İOP'nin çok hızlı, seçici olmayan zincir reaksiyonlarıyla gerçekleşmesi nedeniyle, endüstriyel kirleticilerin gideriminde uygulanması konusunda önemli bir risk ise, arıtılması hedeflenen kirleticilerden daha toksik ve/veya zor ayrılan oksidasyon ara ürünlerinin oluşma ihtimalidir (Rivas vd., 2008). Son yıllarda YAM ile yapılan biyolojik arıtılabilirlik çalışmalarında, İOP uygulamaları sırasında oluşan oksidasyon ara ürünlerinin toksisiteyi azalırken genellikle biyolojik ayrışabilirliklerinin de artış gösterdiği tespit edilmiştir (Poole vd., 2004).

Kirleticilerin gideriminde kullanılan arıtma proseslerinin modellenmesi ve optimizasyonu, söz konusu proseslerin ekonomik ve teknik olarak verimli şekilde çalıştırılması açısından büyük önem taşımaktadır. Geleneksel optimizasyon çalışmaları, prosese etki eden değişkenler arasındaki etkileşimi tam anlamıyla ifade edememekle birlikte optimum işletim koşullarının belirlenmesi için çok sayıda deneyin yapılmasını gerektirmektedir. Cevap Yüzey Yöntemi (CYY), son yıllarda endüstriyel atksuların ve spesifik kirleticilerin arıtımının optimizasyonunda kullanılan ve proses parametrelerinin tekil ve ikili/çoklu etkilerinin değerlendirilmesinde yararlanan istatistiksel bir araçtır (Körbahtı, 2007; Montgomery, 2009). CYY ile deneysel olarak elde edilen çıktılar, en uygun koşullarla en yüksek sistem veriminin elde edileceği sistem koşullarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. CYY'nin en yaygın olarak uygulanan bir formu olan Merkezi Kompozit Dizayn (MKD) ile ikinci dereceden eşitlikler oluşturulmaktadır. MKD, esnekliği, geniş bir fonksiyon ve form aralığına sahip olması nedeniyle gerçekçi bir cevap yüzeyi tahmininde başarılı sonuçlar vermekte ve bu sebeple yaygın olarak kullanılmaktadır (Montgomery, 2009).

Yukarıda sözü edilen bilgiler ve hususlar dikkate alınarak bu çalışmanın amacı, tekstil endüstrisinde tekstil ön hazırlama (ağartma, pişirme, yıkama, merserizasyon, vb.) işlemlerinde oldukça fazla tüketilen üç adet (anyonik, katyonik ve noniyonik) YAM'ın İOP ile arıtılabilirliklerinin CYY-MKD aracıyla ile modellenmesi ve optimizasyonu, seçilen endüstriyel kirleticilerin ve oluşan ileri oksidasyon ayrışma ürünlerinin respirometrik yöntemlerle heterotrofik biyoküt-leyi inhibe edici (toksik) etkilerinin araştırılması ve değerlendirilmesidir.

Materyal ve yöntem

Materyaller

Tekstil endüstrisinde ön hazırlama işlemlerinde, sırası ile ıslatıcı, iyon tutucu ve biyosit olarak kullanılan noniyonik YAM için nonil fenol etoksilat (NFEÖ); anyonik YAM için dioktil sülfosüksinat (DOS); katyonik YAM için kuaterner amonyum etoksilat (KAE), model kirleticiler olarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda Fluka marka konsantre H₂O₂ çözeltisi (ağırlıkça %35) kullanılmıştır. Foto-Fenton reaktantını oluşturmak amacıyla H₂O₂'e ek olarak saatlik olarak hazırlanan sulu demir sülfat (Fe-SO₄.6H₂O) çözeltisi (ağırlıkça %10'luk) kullanılmış, numunelerin pH'sı ise farklı molaritelere sahip sülfürik asit (H₂SO₄) ve sodyum hidrokoksit (NaOH) çözeltileri ile ayarlanmıştır. Reaksiyona girmeyerek ortamda kalan ve KOİ parametresi ölçümüne pozitif girişim yapan H₂O₂'nin parçalanması amacıyla katalaz enzimi (kaynağı: *Micrococcus lysedicticus*, 200181 AU/mL) kullanılmıştır.

=+

Deneylerin yürütülüşü

Fotokimyasal ileri oksidasyon deneyleri 1900 mL hacimde silindirik, paslanmaz çelik materyalden üretilmiş fotoreaktörde (uzunluk: 95 cm, çap: 6 cm) gerçekleştirilmiştir. UV-C ışık kaynağı fotoreaktörün merkezine, kuarz cam kılıfın içerisine yerleştirilmiştir. UV-C ışık kaynağı 40 W gücünde, düşük basınç civa buharlı ve %85 oranında 254 nm dalga boyunda ışık emisyonu olan bir sterilizasyon lambasıdır. Hidrojen peroksit aktinometrisine göre ışık akısı I₀ = 1.6025×10⁻⁵ einstein L⁻¹s⁻¹ ve etkin uzaklığı d = 4.31 cm olarak tayin edilmiştir (Nicole vd.,

1990). H₂O₂/UV-C deneylerinde hazırlanan sentetik YAM numunelerinin pH'sı NaOH kullanılarak pH=10.5'a ayarlanmıştır. Daha sonra çalışılacak konsantrasyonlarda H₂O₂ eklenen sentetik YAM numuneleri, fotoreaktöre sirküle ettirilerek lamba açılmış, H₂O₂/UV-C reaksiyonu başlatılmıştır. Foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV-C) ileri oksidasyon deneylerinde ise öncelikle pH'sı 2.9-3.0 değerine ayarlanan YAM numunelerine 0.25 ve 0.5 mM konsantrasyonlarında olacak şekilde sulu Fe(II) çözeltisi eklenmiş ve daha sonra H₂O₂ (30 mM) ilave edilmesi ile birlikte lamba açılarak reaksiyon başlatılmıştır. Proses verimlerinin izlenmesi amacıyla, belirli zaman aralıkları ile alınan numunelerde H₂O₂, pH, KOİ, TOK ve ana madde ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Deneysel tasarım

YAM'ların modellenmesi ve optimizasyonunda CYY uygulamalarından MKD kullanılmıştır. MKD ile modellemeler, ikinci dereceden eşitlik ile ifade edilmektedir. Deneysel verilerin değerlendirilmesi için kullanılan ikinci dereceden eşitlik (ikinci dereceden regresyon modeli), aşağıdaki gibi gösterilebilir (Montgomery, 2009);

$$Y=b_0+\sum b_i X_i+\sum b_{ii} X_i^2+\sum b_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

Bu denklemde "Y", elde edilen çıktıyı (cevabı), "X_i" ve "X_j" ise prosese etki eden bağımsız faktörleri, b₀ sabit katsayıyı, b_i ve b_{ii} birinci derece lineer katsayıları ve b_{ij}, ikinci derece etkileşim katsayılarını göstermektedir. Proses bağımsız değişkenleri ve elde edilen çıktılar arasındaki ilişkinin doğruluğu ise varyans analizi (ANOVA, Analysis of Variance) yardımıyla istatistiksel olarak Design Expert® 7.1.6 programı tarafından incelenmektedir. Fotokimyasal ön arıtılabilirlik deneyleriyle YAM arıtımı için en uygun oksidasyon prosesinin belirlenmesi ve deneysel tasarımda çalışılacak bağımsız değişkenlerin aralıklarının ve değerlerinin seçimi yapılmıştır. Tablo 1'de ön arıtılabilirlik deneyleriyle belirlenen ve H₂O₂/UV-C prosesi için önemli olan giriş KOİ değerleri, reaksiyon süresi ve başlangıç H₂O₂ konsantrasyonu (proses bağımsız değişkenleri) aralıkları sunulmuştur. Giriş KOİ değeri bağımsız değişkeninin çalışma

Tablo 1. Farklı YAM için seçilen proses bağımsız değişken aralıkları

YAM türü	Reaksiyon süreleri (dk.)		Diğer reaksiyon koşulları	
	KOİ-TOK giderimi için belirlenen aralık*	Ana madde giderimi için belirlenen aralık*	Giriş KOİ değerleri (mg/L)	Başlangıç H ₂ O ₂ konsantrasyonları (mM)
NFEO	20-100	2-18	300-900	15-75
DOS	20-100	2-18	300-900	15-75
KAE	20-100	10-30**	300-900	15-75

* Ana madde giderim hızı, KOİ-TOK giderim hızından daha yüksek olduğundan ana madde giderimi için belirlenen en fazla 30 dakika yeterli görülmüştür.

** KAE, diğer seçilen YAM'lara oranla daha yavaş giderim hızı olduğundan daha uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyulmuştur.

aralıklarının belirlenmesinde, tekstil ön hazırlama (ağartma, pişirme, yıkama, merserizasyon, vb.) işlemlerinde tüketilen YAM miktarları ve bunların organik yüke katkısı da göz önünde bulundurulmuştur. Proses çıktıları olarak % ana madde (YAM), KOİ ve TOK giderim verimleri seçilmiştir.

Aktif çamur inhibisyonu deneyleri

Aktif çamur inhibisyon deneyleri için, laboratuvar ölçekli 2000 mL'lik doldur-boşalt tipi reaktörler kullanılmıştır. Aşı çamuru Paşaköy İleri Atıksu Arıtma Tesisinden temin edilmiştir. Tüm reaktörler 480 mg/L KOİ içerecek şekilde ISO 8192 (2007) test protokolüne göre hazırlanmış sentetik evsel atıksu çözeltisi ile beslenmiştir. UAKM ve tek organik karbon kaynağı olarak kabul edilen evsel atıksu KOİ'si tüm deneylerde sırası ile 1500 mg/L ve 480 mg/L'ye ayarlanmıştır. CYY ile oluşturulan regresyon modellerinin belirlediği optimum koşullarda yapılan fotokimyasal deneylere maruz kalmış numunelerin (arıtılmış YAM çözeltisi + sentetik evsel atıksu karışımı), aklime edilmiş heterotrof biyokütlenin farklı inkübasyon süreleri (15-180 dk) boyunca oksijen tüketim hızları (OTH; mg L⁻¹ sa⁻¹) bulunmuştur. OTH değerlerindeki inhibisyon değerleri (I_{OTH}; %) tüm numuneler için aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır:

$$I_{OTH}(\%) = \left[\frac{(R_A - R_S)}{R_S} \right] \times 100 \quad (2)$$

Formülde R_A farklı zamanlarda fotokimyasal olarak arıtılmış numunenin 15 dakikalık inkü-

basyon süresindeki OTH değeri ve R_S şahit numunesinin (sadece sentetik evsel atıksu içeren) OTH değeridir.

Analitik prosedürler

Anyonik ve noniyonik YAM ölçümleri, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC; Agilent 1100 series, USA) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. DOS ölçümlerinde, C8 kolonu ve florasan dedektör (FLD; λ_{ex} = 225 nm, λ_{em} = 295 nm) kullanılmıştır. Kromatografik koşullar: mobil faz 3 mM NaCl/asetonitril (80/20, v/v), kolon sıcaklığı 25° C'de akış hızı 1.5 mL/dk ve enjeksiyon hacmi 50 µL olarak belirlenmiştir. NFEO ölçümleri ise yine HPLC cihazında ters fazlı C-18 kolonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler için Diode-Array dedektörü (DAD), maksimum absorbansın sağlandığı 280 nm dalga boyuna ayarlanmıştır. Mobil faz karışımı olarak ise 80/20 (v/v) metanol/su kullanılmış, akış hızı 1.1 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Kolon sıcaklığı 25°C, enjeksiyon hacmi 50 µL olarak seçilmiştir. YAM HPLC'de ölçüm limitleri DOS ve NFEO için sırasıyla 1.5 ve 5.0 mg/L'dir. KAE ise DBAS (Disulphine Blue Active Substances) Kolori-metrik Metodu ile ölçülmüştür (HMSO, 1981). DBAS yöntemi ile katyonik YAM ölçüm limiti 0.1 mg/L olarak verilmektedir (HMSO, 1981). KOİ kapalı reflaks titrimetrik yöntemine göre tayin edilmiştir (ISO 6060, 1986). TOK ölçümleri Shimadzu marka V_{PCN} model organik karbon cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bakiye H₂O₂ ölçümleri, mobilat katalizörlü iyodimetrik yöntemi ile yapılmıştır (Official Methods of Analysis, 1980).

Deneyler esnasında pH Thermo Orion 520 model pH metre ile takip edilmiştir.

Sonuçlar ve tartışma

Ön arıtılabilirlik deneyleri

Çalışmanın bu aşamasında gerek YAM için en uygun fotokimyasal arıtma prosesinin seçimi gerekse CYY-MKD aracıyla seçilen fotokimyasal arıtım prosesinin modellenmesi için en uygun bağımsız değişken aralıklarının belirlenmesi amacıyla bir seri ön arıtılabilirlik deneyleri yürütülmüştür. Bu amaç çerçevesinde H₂O₂/UV-C prosesi için en uygun reaksiyon pH'sının ve başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla pH 3.0 ve 10.5 değerlerinde ve 0-80 mM başlangıç H₂O₂ konsantrasyonlarında deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Foto-Fenton prosesinin YAM arıtımındaki performansı ise, pH 3.0'te 30 mM H₂O₂ ve iki farklı Fe²⁺ konsantrasyonunda (0.25 ve 0.5 mM) ve gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile belirlenmiştir. H₂O₂/UV-C oksidasyon deneylerinde, çalışılan tüm deneysel koşullarda, ana madde reaksiyonun en başında, KOİ ve TOK parametrelerinin tamamen (%100 oranında) giderimi de makul süreler ve H₂O₂ konsantrasyonları dahilinde gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar, seçilen YAM'ların UV (200-350 nm) dalga boylarındaki absorbanlarının H₂O₂'in UV-C ışığını etkin bir şekilde absorplamasını engellememesine bağlanmaktadır. Foto-Fenton prosesi ile, başka bir deyişle mevcut fotokimyasal arıtım prosesine Fe²⁺ iyonları ilavesi ile, tüm parametreler bazında giderim verimlerinde ve kinetiklerinde çok önemli derecede bir iyileşme görülmemiştir. Ön arıtılabilirlik deneysel çalışması ışığında, YAM içeren tekstil elyaf hazırlama işlemlerinden kaynaklanan atıksularının doğal pH'larını (10-11 aralığında) da dikkate alarak YAM'ların ileri oksidasyonu için H₂O₂/UV-C prosesi yeterli ve uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

H₂O₂/UV-C ileri oksidasyon prosesinin modellenmesi ve istatistiksel analizi

Tablo 1'de verilen H₂O₂/UV-C oksidasyon prosesi bağımsız değişkenleri ve aralıkları için CYY tarafından belirlenen deney setlerine uygun olarak yürütülen modelleme çalışmalarından elde edilen ikinci dereceden regresyon mo-

delleri Tablo 2'de kodlanmış değerler olarak verilmektedir. Kodlanmış değişkenler cinsinden verilen denklemlerde bağımsız değişkenlerin önlerindeki katsayılar bu değişkenlerin proses üzerine etkileri hakkında fikir vermektedir. Katsayıların mutlak değerlerinin büyüklüğü, gösterdikleri etkinin kuvvetini belirtirken, katsayı önündeki "+ ve -" işaretleri ise etkinin pozitif ya da negatif olduğunu ifade etmektedir. Tablo 2 incelendiğinde, ana madde ve organik karbon içeriğinin (KOİ, TOK) giderimini en fazla etkileyen bağımsız değişkenin *reaksiyon süresi* olduğu, bunu artan *giriş KOİ* değerinin takip ettiğini, fakat ilişkinin söz konusu parametre için negatif olduğu görülmektedir. Arıtım performansının *başlangıç H₂O₂ konsantrasyonundan* ise diğer parametrelere nazaran daha az etkilendiği elde edilen katsayılar ışığında söylenebilmektedir. Genel olarak, çalışılan tüm YAM için proses bağımsız değişkenlerinin, ana madde (YAM) den ziyade organik karbon (özellikle TOK) giderimi üzerinde etkili olduğu bulunmuştur.

Önerilen modellerin hassasiyetini, uygunluğunu ve yeterliliğini belirlemek amacıyla varyans analizinden (ANOVA) faydalanılmıştır (Tablo 3). 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). Elde edilen sonuçlar ışığında tüm YAM için model tahminlerinin ana madde ve organik karbon giderimlerini modellemede son derece anlamlı olduğu söylenebilmektedir. Yeterli hassasiyet değeri modelin ikinci dereceden eşitliklerle deneysel sonuçlar arasındaki ilişkiyi tarif edebilmesi için kullanılmakta ve dörtten büyük olması istenmektedir (Körbahtı, 2007). Çalışma kapsamında elde edilen yeterli hassasiyet değerleri tüm YAM için model denklemlerinin deneysel sonuçların tahmininde oldukça hassas olduğuna işaret etmektedir. Regresyon katsayısı (R²), bağımlı değişkenlerin değerlerinin değişimlerinin, deneysel faktörlerle ve etkileşimleriyle ne derecede açıklanabileceğini gösteren ve bir değerine yakınlığı ile tahminlerin doğruluğunu sınanan bir ölçümdür (Jianfeng vd., 2007; Aleboyeh vd., 2008). Elde edilen R² değerleri tüm YAM için elde edilen modellerin % ana madde, KOİ ve TOK giderimlerini yansıtmada başarılı olduğunu göstermektedir.

Tablo 2. % Ana madde, KOİ ve TOK giderimleri için kodlanmış değerler elde edilen ikinci dereceden regresyon modelleri
($-2 \leq X_i \leq 2$)

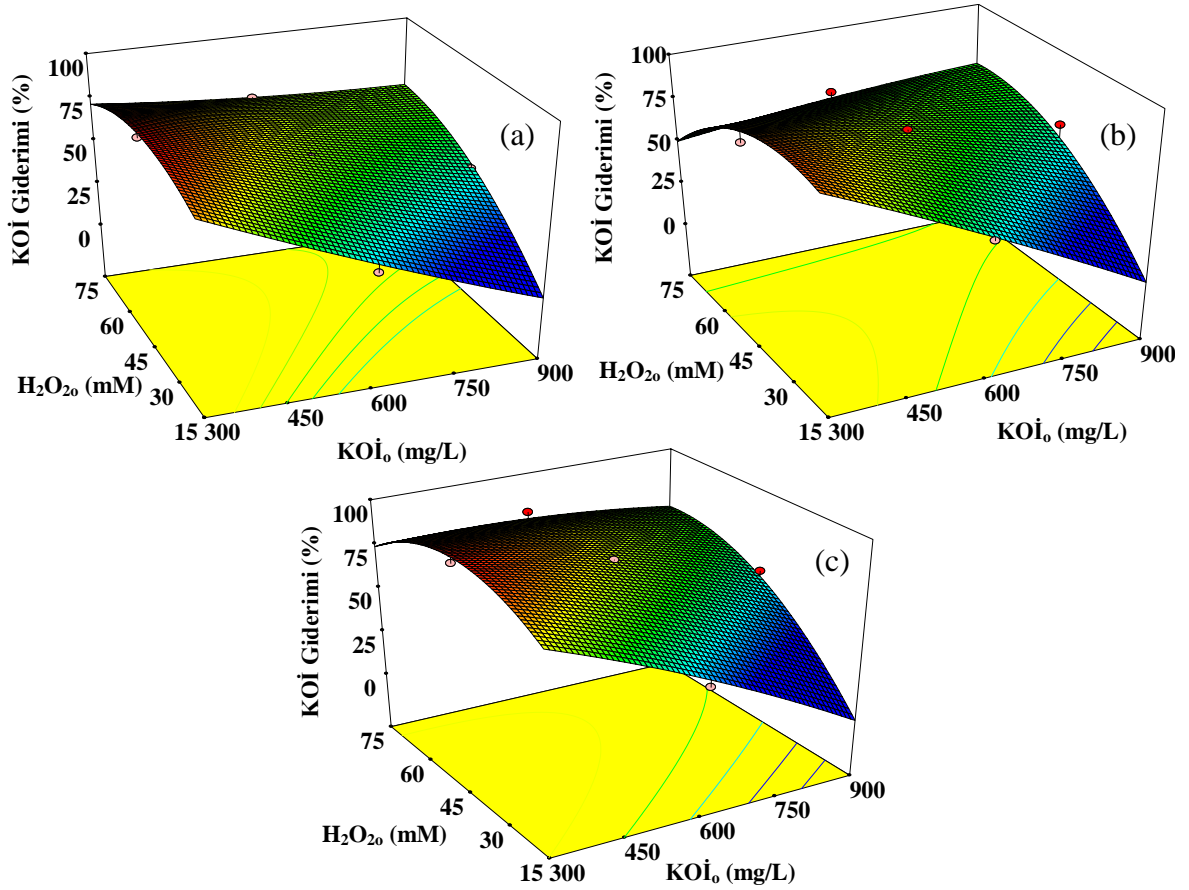
YAM Türü	İkinci Dereceden Regresyon Modelleri
NFEO	Ana madde (%) = $81.19 + 21.37 \times X_1 - 11.88 \times X_2 - 1.75 \times X_3 + 2.0 \times X_1 \times X_2 - 0.5 \times X_1 \times X_3 + 10^2 \times X_2 \times X_3 - 7.50 \times (X_1)^2 - 1.25 \times (X_2)^2 - 0.63 \times (X_3)^2$ COD (%) = $63.50 + 12.44 \times X_1 - 10.44 \times X_2 + 6.69 \times X_3 - 4.37 \times X_1 \times X_2 + 0.12 \times X_1 \times X_3 + 3.38 \times X_2 \times X_3 - 1.50 \times (X_1)^2 + 0.50 \times (X_2)^2 - 3.12 \times (X_3)^2$ TOC (%) = $42.50 + 16.56 \times X_1 - 10.69 \times X_2 + 4.69 \times X_3 - 9.99 \times X_1 \times X_2 + 1.12 \times X_1 \times X_3 + 5.13 \times X_2 \times X_3 + 1.50 \times (X_1)^2 + 1.75 \times (X_2)^2 - 4.12 \times (X_3)^2$
DOS	Ana madde (%) = $79.25 + 16.81 \times X_1 + 0.94 \times X_2 - 7.56 \times X_3 - 0.62 \times X_1 \times X_2 - 1.37 \times X_1 \times X_3 + 7.63 \times X_2 \times X_3 - 7.50 \times (X_1)^2 - 1.87 \times (X_2)^2 - 1.25 \times (X_3)^2$ COD (%) = $72.31 + 14.25 \times X_1 - 9.38 \times X_2 + 2.75 \times X_3 - 1.75 \times X_1 \times X_2 + 6.50 \times X_2 \times X_3 - 1.00 \times X_1 \times X_3 - 3.37 \times (X_1)^2 - 0.50 \times (X_2)^2 - 4.50 \times (X_3)^2$ TOC (%) = $64.56 + 23.12 \times X_1 - 10.50 \times X_2 + 4.13 \times X_3 + 10^3 \times X_1 \times X_2 - 0.75 \times X_1 \times X_3 + 3.75 \times X_2 \times X_3 - 2.12 \times (X_1)^2 - 0.87 \times (X_2)^2 - 7.12 \times (X_3)^2$
KAE	Ana madde (%) = $90.81 + 5.51 \times X_1 - 2.91 \times X_2 - 3.86 \times X_3 + 1.41 \times X_1 \times X_2 - 0.14 \times X_2 \times X_3 + 1.64 \times X_1 \times X_3 - 1.36 \times (X_1)^2 - 0.96 \times (X_2)^2 - 1.25 \times (X_3)^2$ COD (%) = $77.90 + 14.11 \times X_1 - 10.88 \times X_2 + 7.67 \times X_3 - 1.04 \times X_1 \times X_2 + 4.59 \times X_2 \times X_3 + 2.74 \times X_1 \times X_3 - 3.22 \times (X_1)^2 - 0.86 \times (X_2)^2 - 4.70 \times (X_3)^2$ TOC (%) = $69.53 + 19.30 \times X_1 - 12.26 \times X_2 + 7.89 \times X_3 - 2.85 \times X_1 \times X_2 + 4.93 \times X_2 \times X_3 + 4.52 \times X_1 \times X_3 - 2.55 \times (X_1)^2 - 0.59 \times (X_2)^2 - 6.47 \times (X_3)^2$

Cevap yüzey modellerinin yorumlanması

Çalışma kapsamında incelenen YAM'in H₂O₂/UV-C prosesi ile gideriminin yorumlanması amacıyla, ikinci dereceden regresyon modellerine dayanan üç boyutlu cevap yüzeyleri oluşturulabilmektedir. Prosesi etkileyen bağımsız değişkenler (reaksiyon süresi (X₁-t_r), giriş KOİ değeri (X₂-KOİ₀), H₂O₂ konsantrasyonu (X₃-H₂O₂) ve proses çıktıları (Y₁-% NFEO, Y₂-% KOİ, Y₃-% TOK Giderimleri) arasındaki ilişki, bir bağımsız değişkenin sabit tutulması ve diğer bağımsız değişkenlerin deneysel aralıklar içerisinde değişim göstermeleriyle incelenmektedir. Sabit reaksiyon süresinde, giriş KOİ değeri ile H₂O₂ konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerindeki etkisini gösteren üç boyutlu cevap yüzey grafikleri NFEO (a), DOS (b) ve KAE (c) için Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1'den görüldüğü üzere, artan giriş KOİ değeri ile % KOİ giderim verimleri düşmektedir. 300 mg/L giriş KOİ değerinde NFEO, DOS ve KAE için sırası ile %86, %89 ve %96 olarak elde edilen KOİ giderimleri giriş KOİ'nin 900 mg/L'ye yükseltilmesi ile %45, %51 ve %52 değerlerine gerilemiştir (t_r = 60 dk, H₂O₂₀ = 45 mM). Giriş KOİ değerine benzer şekilde bağımsız değişkenlerden H₂O₂ konsantrasyonunun da % KOİ giderimi üzerine etkisi oldukça fazladır. Sabit bir reaksiyon süresinde (t_r=60 dk), yüksek kirletici konsantrasyonlarına (yüksek giriş KOİ değerleri) yaklaşıldıkça, kirleticinin ileri oksidasyonu için daha fazla oksidan (HO[•]) gerekeceğinden, H₂O₂ konsantrasyonunun artışı prosenin % KOİ giderimini pozitif yönde etkilemektedir. Bununla birlikte, düşük giriş KOİ değerlerinde, H₂O₂'in % KOİ giderimine pozitif etkisinin sınırlandığı görülmektedir. Bu aşamada, H₂O₂ konsantrasyonunun bir değere kadar artırılması % KOİ giderimini olumlu etkilerken, bu değerden (optimum H₂O₂₀ konsantrasyonu) daha fazla artırılması söz konusu giderim verimini düşürmektedir. Bu verim kaybının nedeni, ortamdaki aşırı H₂O₂'nin HO[•] radikali ile reaksiyona girerek HO₂[•] radikali oluşturması (Denklem 6) başka bir deyiş ile aşırı H₂O₂'nin HO[•] radikali tutma ve YAM ile HO[•] radikali için rekabet etme özelliği göstermesi ve giderim verimini düşürmesi olarak açıklanabilir (Buxton ve Greenstock, 1988);

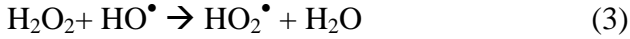
Tablo 3. YAM'ların H₂O₂/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % ana madde, KOİ ve TOK giderimleri için elde edilen ikinci derece regresyon modellerine ait varyans analizi sonuçları

Ana madde giderimi (%)	YAM türü		
	NFEO	DOS	KAE
R ²	0.9838	0.8612	0.8883
F-değeri	40.58	4.14	5.30
Yeterli Hassasiyet	22.53	7.94	7.04
P > F	0.0001	0.0490	0.0276
KOİ giderimi (%)			
R ²	0.9486	0.9488	0.9751
F-değeri	12.29	12.34	26.08
Yeterli Hassasiyet	10.64	11.35	15.46
P > F	0.0032	0.0031	0.0004
TOK giderimi (%)			
R ²	0.9695	0.9631	0.9844
F-değeri	21.16	17.42	42.16
Yeterli Hassasiyet	12.71	13.56	19.40
P > F	0.0007	0.0012	< 0.0001



Şekil 1. NFEO (a), DOS (b) ve KAE (c) model kirleticilerinin H₂O₂/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda giriş KOİ değeri ve H₂O₂ konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerindeki etkilerini gösteren cevap yüzey grafikleri

(DeneySEL koşullar: $t_r = 60$ dk; $pH_0 = 10.5$)



DOS model kirleticisi için, 450 mg/L giriş KOİ değerinde en yüksek KOİ giderimi, 45 mM H₂O₂ konsantrasyonunda yaklaşık % 80 olarak elde edilirken, 75 mM H₂O₂ konsantrasyonunda KOİ giderimi %60'tan az olmaktadır. Benzer şekilde NFE0 ve KAE model kirleticileri için 450 mg/L ve aşağısındaki KOİ değerleri için optimum H₂O₂ konsantrasyonu 50 mM olarak bulunmaktadır (t_r=60 dk).

H₂O₂/UV-C ileri oksidasyon prosesinin optimizasyonu ve validasyon çalışmaları

Optimizasyon çalışmalarında, YAM'in ve KOİ ve TOK olarak ölçülen organik içeriklerinin i) kısmen ve ii) tamamen oksidasyonu (proses ekonomisi gözetmeksizin, en yüksek oranda oksidasyonu) hedeflenmiştir. Kısmen oksidasyon (KO) seçeneğinde, öncelikli hedef olarak yönetmelikte öngörülen alıcı ortam atıksu deşarj standartlarının (KOİ esas alındığı için 200 mg/L'nin) altına inilmesi seçilirken (SKKY, 2004), tamamen oksidasyon (TO) seçeneğinde ise KOİ ve TOK olarak ölçülen organik madde-nin tamamen oksidasyonu (mineralizasyonu) hedeflenmiştir. KO hedefi dikkate alındığında, hedefin sağlandığından emin olmak ve en kötü koşulları (arıtım sisteminin yeterli performansta çalışmaması durumu) da hesaba katmak adına, kısmen/oksidatif arıtma sonrası KOİ değerini 180 mg/L civarına (<200 mg/L) karşı gelen bir giderim verimi hedeflenmiştir. KO ve TO hedefli lokal optimizasyonlar KOİ₀ (X₂) parametresi esas alınarak yapılmıştır. Bu kapsamda, çalışılan tüm YAM model kirleticileri için TO hedefi için, KOİ₀ = 300 ve 450 mg/L, KO hedefi için ise KOİ₀ = 450, 600, 750 ve 900 mg/L değerleri için optimize edilmiştir.

H₂O₂/UV-C ileri oksidasyon prosesi ile YAM arıtımında ana madde ve organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin optimizasyonu için seçilen hedefler doğrultusunda program tarafından belirlenen optimum koşullar ve bu optimum koşullarda gerçekleştirilen doğrulama deneylerinden elde edilen deneysel sonuçlar ile modelin öngördüğü tahminler Tablo 4'te sunulmuştur. Optimum reaksiyon süresi için hesaplanan

model tahminleri ve deneysel olarak elde edilen giderim verimleri birbirine oldukça yakın olup, bu durum çalışılan tüm YAM model kirleticileri için oluşturulan model denklemlerinin ana madde ve organik karbon giderimlerini modellemede başarılı olduğunu göstermektedir.

Aktif çamur inhibisyonu testi

Daha önce belirtildiği gibi, arıtılması hedeflenen kirleticilerden daha toksik ve/veya zor ayrışan oksidasyon ara ürünlerinin oluşma riski İOP uygulamalarında dikkat edilmesi gereken önemli bir noktadır (Rivas vd., 2008). H₂O₂/UV-C fotokimyasal oksidasyon prosesi ile arıtılmış YAM çözeltilerinde reaksiyon boyunca oluşan oksidasyon ara ve son ürünlerinin heterotrof biyokütle toksik etkilerinin belirlenmesi amacı ile aktif çamur inhibisyon deneyleri yürütülmüştür. Bu amaç doğrultusunda farklı giriş KOİ değerlerine sahip sulu NFE0, DOS ve KAE çözeltileri, TO ve KO hedefleri için belirlenen optimum reaksiyon koşullarında H₂O₂/UV-C deneylerine tabi tutulmuş ve arıtılan numunelerde aktif çamur inhibisyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 2'de örnek olması için 450 mg/L giriş KOİ değerlerine sahip NFE0 (a), DOS (b) ve KAE (c) sulu çözeltilerinde KO hedefi için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen deneysel çalışmalar sonucu elde edilen, ana madde, KOİ, TOK (mg/L) ve İ_{OTH} (%) değerlerindeki değişimler verilmektedir. Aktif çamur inhibisyon deneylerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde YAM içeren çözeltilerin heterotrofik biyokütle üzerindeki inhibisyon etkilerinin fotokimyasal arıtma ile azaltıldığı hatta yok edildiği ve oksidasyon süresi boyunca oluşan ara ürünlerin de toksik etkisinin olmadığı söylenebilmektedir.

Değerlendirme ve öneriler

Çalışma kapsamında incelenen tüm YAM'lar için %100 ana madde giderimi 15-30 dakika sonunda, %90'ı aşan KOİ ve TOK giderimleri ise 100 dakikadan sonra elde edilmiştir. CYY kullanılarak yapılan modelleme ve optimizasyon çalışmalarında, ana madde, KOİ ve TOK giderim verimlerini tanımlamak üzere oluşturulan ikinci derece eşitliklerden, arıtma prosesini en fazla etkileyen bağımsız değişkenin reaksiyon

Tablo 4. YAM'ların H₂O₂/UV-C prosesi optimum koşullarında arıtımında modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen ana madde, KOİ ve TOK giderimleri (%)

YAM türü			KOİ giderimi (%)		TOK giderimi (%)		Ana madde giderimi (%)	
NFEO	t _r (dk)	H ₂ O ₂₀ (mM)	Model	Deneysel	Model	Deneysel	Model	Deneysel
300- TO	66	40.4	92	90 ± 9	82	80 ± 8.0	100	95 ± 5.0
450 - TO	92	41.0	95	90 ± 9	99	96 ± 4.0	100	95 ± 5.0
450 - KO	50	30.0	60	56 ± 5.6	40	44 ± 4.4	100	95 ± 5.0
600 - KO	71	45.0	70	68 ± 6.8	54	53 ± 5.3	100	95 ± 5.0
750 - KO	80	60.0	66	67 ± 6.7	50	56 ± 5.6	100	95 ± 5.0
900 - KO	80	60.0	56	61 ± 6.1	39	41 ± 4.1	100	95 ± 5.0

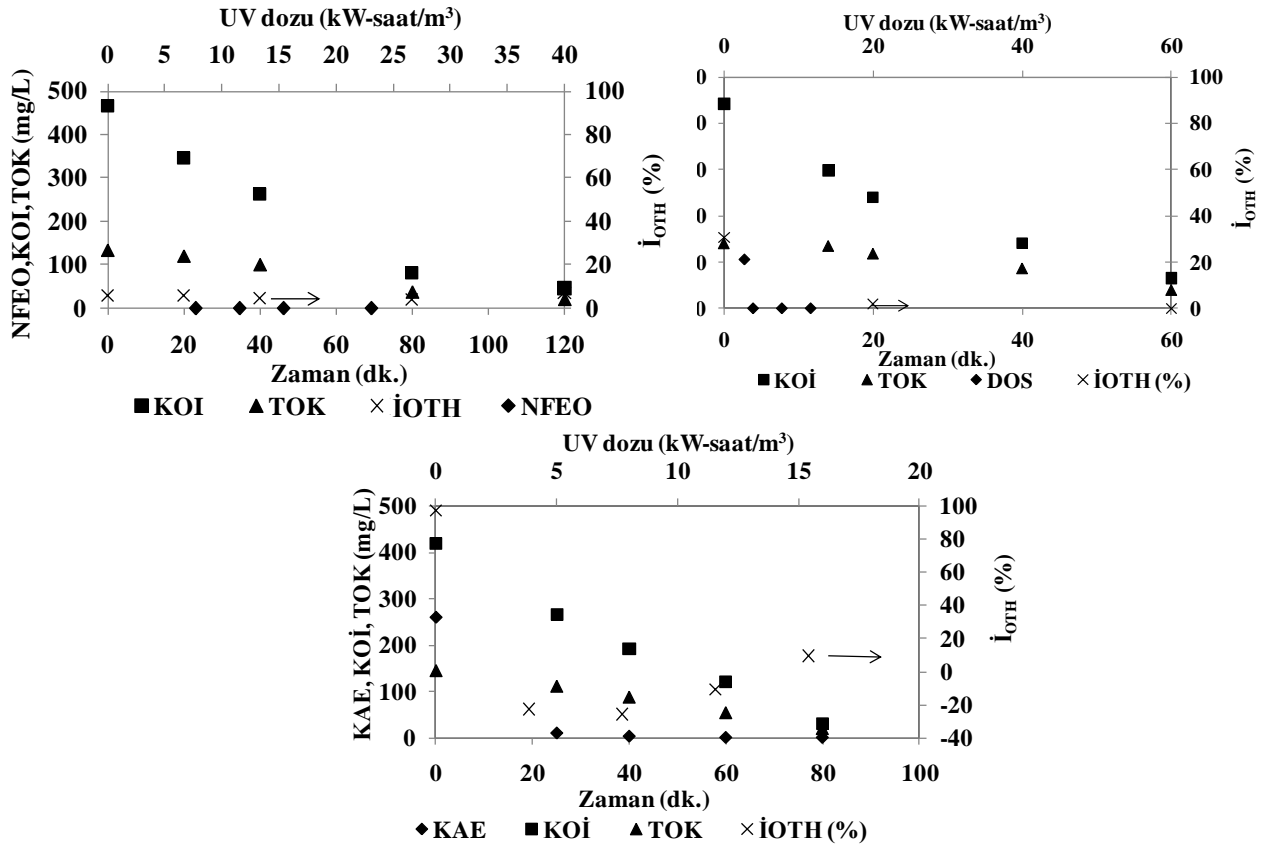
YAM türü			KOİ giderimi (%)		TOK giderimi (%)		Ana madde giderimi (%)	
DOS	t _r (dk)	H ₂ O ₂₀ (mM)	Model	Deneysel	Model	Deneysel	Model	Deneysel
300- TO	74	35.3	100	95 ± 5.0	98	99 ± 1.0	100	95 ± 5.0
450 - TO	80	41.7	61	68 ± 6.8	43	39 ± 3.9	100	95 ± 5.0
450 - KO	40	32.8	95	90 ± 9.0	96	95 ± 5.0	100	95 ± 5.0
600 - KO	62	34.9	70	70 ± 7.0	61	63 ± 6.3	100	95 ± 5.0
750 - KO	80	58.8	75	86 ± 8.6	75	82 ± 8.2	100	95 ± 5.0
900 - KO	80	60.0	69	80 ± 8.0	64	73 ± 7.3	100	95 ± 5.0

YAM türü			KOİ giderimi (%)		TOK giderimi (%)		Ana madde giderimi (%)	
KAE	t _r (dk)	H ₂ O ₂₀ (mM)	Model	Deneysel	Model	Deneysel	Model	Deneysel
300- TO	67	37.4	96	95 ± 5.0	99	95 ± 5.0	100	95 ± 5.0
450 - TO	75	45.2	98	96 ± 4.0	97	93 ± 7.0	100	95 ± 5.0
450 - KO	40	30.0	64	57 ± 5.7	52	39 ± 3.9	100	95 ± 5.0
600 - KO	60	34.3	70	71 ± 7.1	61	58 ± 5.8	100	95 ± 5.0
750 - KO	70	50.0	76	84 ± 8.4	69	73 ± 7.3	100	95 ± 5.0
900 - KO	90	60.0	80	92 ± 8.0	75	88 ± 8.8	100	95 ± 5.0

süresi olduğu anlaşılmıştır. Bunun dışında, bağımsız değişkenlerden giriş KOİ değerinin proses verimini olumsuz yönde etkilediği, başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun ise proses verimi üzerine olumlu etkisinin olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte bağımsız değişkenlerin verim üzerine etkilerinin kuvvetinin YAM türüne bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. Varyans analiz sonuçları, CYY-MKD ile YAM'ın fotokimyasal ileri oksidasyonu için oluşturulan modellerin ana madde, KOİ ve TOK giderimlerini yansıtmada özellikle NFEO için oldukça başarılı olduğunu göstermiştir. Arıtılmış YAM numuneleri üzerinde yürütülen aktif çamur inhibisyon deneyleri sonucundan YAM'ın heterotrofik biyokütle üzerindeki inhibisyon etkilerinin fotokim-

yasal arıtma sırasında ana madde giderimine paralel olarak azaldığı hatta tamamen giderildiği, ileri oksidasyon ara ve/veya son ürünlerinde herhangi bir toksik etki oluşturmadığı bulunmuştur.

İncelenen YAM'ın H₂O₂/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesiyle arıtımı sonuçlarına bakılarak tek başına fotokimyasal arıtmayla, tam mineralizasyonun yanı sıra, sadece alıcı ortam deşarj standartlarını sağlayacak ölçüde arıtma yapılmasının da mümkün sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte ekonomik koşullar göz önüne alındığında kısmen oksidasyon optimizasyon hedefinin uygulama açısından daha uygun olabileceği söylenebilmektedir.



Şekil 2. 450 mg/L giriş KOİ ve 10.5 başlangıç pH değerinde $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile arıtılmış NFEO (a), DOS (b) ve KAE (c) için fotokimyasal arıtım sürelerine karşı mg/L ana madde (YAM), KOİ, TOK giderim verimleri ve % I_{OTH} değerleri (Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonları : NFEO = 30.8 mM; DOS = 32.8 mM; KAE = 30 mM)

Teşekkür

Yazarlar, deneysel çalışmalarda yer alan bursiyerler Gökçe Türel, Betül Hande Gürsoy, Aslı Akın, Zeynep Kartal, Gülcan Başar ve ERASMUS öğrencisi Andrej Melihen'e teşekkür ederler. Bu proje İTÜ Araştırma Fonu Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (İTÜ BAP, Proje No: 33435) ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TUBİTAK, Proje No: 108Y051) tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

Ahel, M. and Giger, W., (1993). Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyoxethylates between water and organic solvents, *Chemosphere*, **26**, 1471-1478.
Aleboye, A., Daneshvar, N. and 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.

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. and Marotta, R., (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, **53**, 51-59.

Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P. and 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.

EPA, (1998). *Handbook on advanced photochemical oxidation processes*, Office of Research and Development, Washington D.C.

Glaze, D.G., Frost, J.D. Jr., Zoghbi, H.Y. and Percy, A.K., (1987). Rett's syndrome: Characterization of respiratory patterns and sleep, *Annals of Neurology*, **21**, 377-382.

HMSO, (1981). Analysis of surfactants in waters, wastewaters and sludges, *Methods for the exami-*

- nation of waters and associated materials, Her Majesty's Stationery Office, London.
- ISO 6060, (1986). Water quality-determination of the chemical oxygen demand, International Standardization Organization (ISO), Geneva.
- ISO 8192, (2007). Water quality-test for inhibition of oxygen consumption by activated sludge, International Standardization Organization (ISO), Geneva.
- Jianfeng, F., Yaqian, Z. and Quili, W., (2007). Optimising photoelectrocatalytic oxidation of fulvic acid using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, **144**, 499-505.
- Körbahtı, B.K., (2007). Response surface optimization of electrochemical treatment of textile dye wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, **145**, 277-286.
- Lara-Martin, P.A., Gomez-Parra, A., Köchling, T., Sanz, J.L., Amils, R. and Gonzales-Mazo, E., (2007). Anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonates in coastal marine sediments, *Environmental Science and Technology*, **41**, 3573-3579.
- Liwarska-Bizukojc, E. and Bizukojc, M., (2005). Digital image analysis to estimate the influence of sodium dodecyl sulphate on activated sludge flocs, *Process Biochemistry*, **40**, 2067-2072.
- Montgomery, D.C., (2009). *Design and analysis of experiments*, 7th ed., John Wiley&Sons, New York.
- Nicole, I., De Laat, J., Dore, M., Duguet, J.P. and Bonnel, C., (1990). Utilisation du rayonnement ultraviolet dans le traitement de eaux : Mesure du flux photonique par actinometrie chimique au peroxide d'hydrogene, *Water Research*, **24**, 157-168.
- Official Methods of Analysis, (1980). Association of Official Analytical Chemistry, Washington D.C.
- Pei-Jen, C., Erik, J.R., Seth, W.K., David, E.H. and Karl, G.L., (2007). Biological assessments of a mixture of endocrine disruptors at environmentally relevant concentrations in water following UV/H₂O₂ oxidation, *Science of the Total Environment*, **376**, 18-26.
- Poole, A.J., (2004). Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation, *Water Research*, **38**, 3461-3463.
- Rivas, F.J., Carbajo, M., Beltran, F., Gimeno, O. and Frades, J., (2008). Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites, *Journal of Hazardous Materials*, **155**, 407-414.
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R. ve Cater, S.R., (1997). Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Water Research*, **31**, 787-798.
- Sarasa, J., Roche, M.P., Ormad, M.P., Gimeno, E., Puig, A. and Ovelleiro, J.L., (1998). Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation, *Water Research*, **32**, 2721-2727.