

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİR OKTİLFENOL POLİETOKSİLATIN PERSÜLFAT İLE AKTİVE EDİLMİŞ
SIFIR DEĞERLİKLİ DEMİR NANOPARTİKÜLLERİ İLE İLERİ
OKSİDASYONU VE TOKSİK ETKİSİNDEKİ DEĞİŞİM**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kübra TEMİZ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İdil ARSLAN-ALATON

Ocak 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİR OKTİLFENOL POLİETOKSİLATIN PERSÜLFAT İLE AKTİVE EDİLMİŞ
SIFIR DEĞERLİKLİ DEMİR NANOPARTİKÜLLERİ İLE İLERİ
OKSİDASYONU VE TOKSİK ETKİSİNDEKİ DEĞİŞİM**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Kübra TEMİZ
(501121722)**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İdil ARSLAN-ALATON

Ocak 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501121722 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Kübra TEMİZ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“BİR OKTİLFENOL POLİETOKSİLATIN PERSÜLFAT İLE AKTİVE EDİLMİŞ SIFIR DEĞERLİKLİ DEMİR NANOPARTİKÜLLERİ İLE İLERİ OKSİDASYONU VE TOKSİK ETKİSİNDEKİ DEĞİŞİM”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. İdil Arslan-Alaton**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Fatoş Germirli Babuna**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Yalçın Güneş
Namık Kemal Üniversitesi

Teslim Tarihi : **12 Aralık 2014**

Savunma Tarihi : **21 Ocak 2015**

Beni bugüne kadar destekleyen aileme ve hocalarıma,

ÖNSÖZ

Artan dünya nüfusu, hızla gelişen endüstri ve küresel ısınma gibi etmenler dolayısıyla her geçen gün azalan su kaynakları, içme ve kullanma suyuna olan ihtiyacın artması su arıtım teknolojilerinin gelişmesine neden olmuştur. İleri oksidasyon prosesleri de organik maddelerin derişimi su içerisinde ne olursa olsun, organik bileşiklerin büyük çoğunluğu için etkili olan çok kuvvetli bir oksidant olan hidroksil radikallerinin üretilip kullanılması esasına dayanmaktadır. Diğer oksidant maddelerin aksine HO• radikali bir çok organik bileşigi oksitleyerek daha az kompleks ve daha az zararlı ara ürüne dönüştürebilmektedir. Uygun temas üresi ve işletme şartlarında, ileri oksidasyon prosesleri tüm organik maddeleri oksidasyon işlemlerinin en kararlı son ürünü olan CO₂' ye mineralize edebilmekte, kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır.

Bu çalışmada, noniyonik bir yüzey aktif madde olan OPEO'nun, sıfır değerlikli demir (SDD)- persülfat ileri oksidasyon prosesi ile arıtılabilirliği laboratuvar ölçekli olarak denenmiş ve bu arıtma sisteminin ekotoksikolojik riskleri üzerine çalışılmıştır. Tez çalışmam kapsamındaengin bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşarak yol gösteren tez danışmanım Sayın Prof. Dr. İdil ARSLAN ALATON' a ve değerli hocam Sayın Tuğba ÖLMEZ HANCI' ya çok teşekkür ederim. Laboratuvar ölçekli çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarıyla yanımda olan sevgili arkadaşlarım Binhan GİRİT ve Çiğdem Bihter YAZICI' ya teşekkür ederim.

Son olarak beni bugünlere getiren aileme, Yüksek Lisans eğitimi almam için beni destekleyen ve her konuda yardımcı olan YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ Çevre Mühendisliği Bölümü'ndeki tüm hocalarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2014

Kübra TEMİZ
(Çevre Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xv
1. GİRİŞ, AMAÇ VE KAPSAM	1
1.1 Çalışmanın Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amacı Ve Kapsamı	2
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1 Yüzey Aktif Maddeler	3
2.2 Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması	5
2.3 Noniyonik Yüzey Aktif Maddeler	6
2.4 Yüzey Aktif Maddelere Uygulamaları	8
2.5 Atıksuda Yüzey Aktif Maddeler	11
2.6 İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)	12
2.7 İOP'nin Avantajları ve Dezavantajları	12
2.8 İleri Oksidasyon Proseslerinin Temel Prensipleri, Türleri	13
2.8.1 Ozonlama (O_3)	15
2.8.2 Ozon ve UV prosesi (O_3/UV)	16
2.8.3 Ozon ve hidrojen peroksit (peroxone) prosesi (O_3/H_2O_2)	17
2.8.4 UV ve hidrojen peroksit prosesi (UV/H_2O_2)	17
2.8.5 $O_3/H_2O_2/UV$ oksidasyonu	19
2.8.6 Heterojen fotokatalitik prosesleri ($TiO_2/UV-A$) TiO_2 prosesi	19
2.8.7 Fenton prosesi	20
2.8.8 Foto-Fenton prosesi	23
2.9 Sıfır Değerlikli Demir ile Arıtma	24
2.10 Toksisite Ölçümleri	26
3. MATERYAL VE METOT	29
3.1 Kimyasallar	29
3.2 Deneylerin Yürütülmesi	31
3.3 Analitik Prosedürler	32
3.3.1 OPEO tayini	32
3.3.2 TOK tayini	33
3.3.3 Oksidan (persülfat) tayini	34
3.3.4 pH ölçümleri	34
3.3.5 Akut toksisite ölçümleri	34
3.3.5.1 <i>V. fischeri</i>	35
3.3.5.2 <i>P. subcapitata</i>	36
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	39
4.1 SDD Konsantrasyonu Etkisi	39
4.2 pH Etkisi	40
4.3 Persülfat Konsantrasyonu Etkisi	42
4.4 Persülfat ile Oksidasyon Deneyi	44
4.5 SDD/PS Arıtma Sistemi ile OPEO Oksidasyonu	45
4.6 Toksisite Deneyleri	49

4.6.1 <i>Vibrio fischeri</i> Toksisitesi.....	51
4.6.2 <i>P. subcapitata</i> Toksisitesi	52
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER	54
KAYNAKLAR.....	57
EKLER	63
ÖZGEÇMİŞ	68

KISALTMALAR

APEO	: Alkilfenol Etoksilat
BPA	: Bisfenol A
DAD	: Diodide Array Detektör
EC_x	: Organizmaların %x kadarını öldüren etkin konsantrasyon
eV	: Elektron volt
HO•	: Hidroksil Radikali
HO₂•	: Hidroperoksil Radikali
hPa	: Hektopaskal
IC_x	: Şahidin x dk. maruz kalma süresi sonunda ışımaya şiddeti
IT_x	: Numunelerin x dk. maruz kalma süresi sonunda ışımaya şiddeti
I_{pi}	: İnhibisyon değeri (%)
İK	: İnorganik Karbon
İSO	: International Organization of Standardization
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
KF	: <i>Vibrio fischeri</i> için Düzeltme Faktörü
K₂S₂O₈	: Potasyum Persülfat
KOI	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
L	: Litre
LCMS	: Sıvı Kromatografisi – Kütle Spektrofotometrisi
mM	: Mili molar
NPE	: Nonilfenol Etoksilat
NP-10	: Nonilfenol Etoksilat 10 EO
n-SDD	: Nano boyutlarda SDD
O₂•⁻	: Oksijen Radikali
OPEO	: Oktıl Fenol Poli Etoksilat
PS	: Persülfat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SDD	: Sıfır Değerlikli Demir
SO₄•⁻	: Sülfat Radikali
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TK	: Toplam Karbon
TNT	: Trinitrotoluen patlayıcılar
TOK	: Toplam Organik Karbon
UV	: Ultraviyole
VOC	: Volatile Organic Compounds (Uçucu Organik Bileşikler)
µc	: Kontrol Büyüme Hızı (sa ⁻¹)
µi	: Numune Büyüme Hızı (sa ⁻¹)

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Deterjan/ıslatıcı olarak kullanılan tipik bileşikler (Euratex, 2000).	9
Çizelge 2.2: Bazı önemli oksidanların oksidasyon potansiyelleri (Zhou ve Smith 2002; Metcalf Eddy, 2003, Al-Kdasi ve diğ., 2004).....	14
Çizelge 2.3: İleri Oksidasyon Proseslerinin Sınıflandırılması.....	15
Çizelge 3.1: Seçilen yüzey aktif maddenin fizikokimyasal özellikleri.....	30
Çizelge 3.2: OPEO ölçümlerinde kullanılacak likit kromatografik yöntemin ayrıntıları.....	33
Çizelge 4.1: Reaksiyonun 30. ve 60. dakikalarında alınan farklı SDD konsantrasyonlarına sahip numunelere ait OPEO, TOK ve çıkış pH değerleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; pH = 5).....	39
Çizelge 4.2: Reaksiyonun 30. ve 60. dakikalarında alınan farklı SDD konsantrasyonlarına sahip numunelere ait OPEO ve TOK giderim verimleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; pH = 5).....	39
Çizelge 4.3: Reaksiyonun 30. ve 60. dakikalarında alınan farklı pH değerlerine sahip numunelere ait OPEO, TOK ve çıkış pH değerleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 13 mg/L; SDD = 1g/L; PS = 2,5 mM= 480 mg/L).....	41
Çizelge 4.4: Reaksiyonun 30, ve 60, dakikalarında alınan farklı pH değerlerine sahip numunelere ait % bağıl OPEO ve TOK giderim verimleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 13 mg/L; SDD = 1g/L; PS = 2,5 mM=480 mg/L).....	41
Çizelge 4.5: Reaksiyonun 30, ve 60, dakikalarında alınan farklı PS konsantrasyonlarına sahip numunelere ait OPEO, TOK ve çıkış pH değerleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1g/L; pH = 5).....	43
Çizelge 4.6: Reaksiyonun 30, ve 60, dakikalarında alınan farklı PS konsantrasyonlarına sahip numunelere ait % bağıl OPEO ve TOK giderim verimleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1g/L; pH = 5).....	43
Çizelge 4.7: Farklı reaksiyon sürelerinde alınmış numunelerin TOK, OPEO ve çıkış pH değerleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 13 mg/L; PS = 2,5 mM=480 mg/L; pH = 5)	44
Çizelge 4.8: Farklı reaksiyon sürelerinde alınmış numunelerin TOK, OPEO ve çıkış pH değerleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 15 mg/L; SDD = 1g/L; PS = 2,5 mM=480 mg/L; pH = 5)	45

Çizelge 4.9: Farklı reaksiyon sürelerinde alınmış numunelerin OPEO, TOK giderimleri ve toksisite inhibisyon yüzdeleri (Deneysel koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1 mg/L; PS = 2,5 mM=595 mg/L; pH = 5)52

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Sabun Miseli	5
Şekil 2.2: Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması	6
Şekil 3.1: Çalışmada kirletici olarak kullanılan yüzey aktif madde OPEO	29
Şekil 3.2: Nanofer 25S SDD nanopartiküllerinin SEM ve TEM görüntüleri (URL-1)	31
Şekil 3.3: Shimadzu marka VCPN model otomatik örnekleyicili TOK analizörü	33
Şekil 3.4: Microtox® toksisite deneylerinde kullanılmış olan inkübatör ve lümİnesans okuyucusu	36
Şekil 4.1: Reaksiyon süresi boyunca numunelerin TOK (a), pH (b), OPEO (c) ve PS konsantrasyonları (d) değişimleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 15 mg/L; SDD = 1g/L; PS = 2,5 mM=480 mg/L; pH = 5)	46
Şekil 4.1 (devam): Reaksiyon süresi boyunca numunelerin TOK (a), pH (b), OPEO (c) ve PS konsantrasyonları (d) değişimleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 15 mg/L; SDD = 1g/L; PS = 2,5 mM=480 mg/L; pH = 5)	47
Şekil 4.2: Reaksiyon süresi boyunca numunelerin TOK (a), OPEO (b) % bağıl giderim verimleri ve PS (c) % tüketimi (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1g/L; PS = 2,5 mM=480 mg/L; pH = 5)	48
Şekil 4.3: <i>V. fischeri</i> ve <i>P. subcapitata</i> toksisitesinin zamana bağıl % inhibisyon değerleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1 mg/L; PS = 3,1 mM=595 mg/L; pH = 5)	50
Şekil 4.4: Farklı reaksiyon sürelerinde alınmış numunelerin % OPEO giderim verimleri ve % inhibisyon değerleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1 mg/L; PS = 3,1 mM=595 mg/L; pH = 5)	51
Şekil 4.5: Farklı reaksiyon sürelerinde alınmış numunelerin % TOK giderim verimleri ve % toksisite inhibisyon değerleri (DeneySEL koşullar <i>V. fischeri</i> : OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1 mg/L; PS = 3,1 mM=595 mg/L; pH = 5, DeneySEL koşullar <i>P. subcapitata</i> : OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1 mg/L; PS = 2,5 mM=595 mg/L; pH = 5)	51
Şekil 4.6: Farklı reaksiyon sürelerinde alınmış numunelerin % toksisite inhibisyon değerleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1 mg/L; PS = 2,5 mM=595 mg/L; pH = 5)	53
Şekil A.1: Farklı SDD konsantrasyonu içeren numunelerin TOK giderim verimleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; pH = 5; Süre = 60 dk)	63
Şekil A.2: Farklı SDD konsantrasyonu içeren numunelerin OPEO giderim verimleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; pH = 5; Süre = 60 dk)	63
Şekil A.3: Farklı SDD konsantrasyonu içeren numunelerin reaksiyon süresince pH değişimleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; pH = 5)	64

Şekil A.4: Farklı pH değerlerine sahip numunelerin TOK giderim verimleri (Deneyisel koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 13 mg/L; SDD = 1g/L; PS = 2,5 mM=480 mg/L; Süre = 60 dk)	64
Şekil A.5: Farklı pH değerlerine sahip numunelerin OPEO giderim verimleri (Deneyisel koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 13 mg/L; SDD = 1g/L; PS = 2,5 mM=480 mg/L; Süre = 60 dk).....	65
Şekil A.6: Farklı pH değerlerine sahip numunelerin reaksiyon süresince pH değişimleri (Deneyisel koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 13 mg/L; SDD = 1g/L; PS = 2,5 mM=480 mg/L)	65
Şekil A.7: Farklı PS konsantrasyonlarına sahip numunelerin TOK giderim verimleri (Deneyisel koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1g/L; pH = 5; Süre = 60 dk)	66
Şekil A.8: Farklı PS konsantrasyonlarına sahip numunelerin OPEO giderim verimleri (Deneyisel koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1g/L; pH = 5; Süre = 60 dk).....	66
Şekil A.9: Farklı PS konsantrasyonlarına sahip numunelerin reaksiyon süresince pH değişimleri (Deneyisel koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1g/L; pH = 5).....	67

BİR OKTİLFENOL POLİETOKSİLATIN PERSÜLFAT İLE AKTİVE EDİLMİŞ SIFIR DEĞERLİKLİ DEMİR NANOPARTİKÜLLERİ İLE İLERİ OKSİDASYONU VE TOKSİK ETKİSİNDEKİ DEĞİŞİM

ÖZET

Biyokimyasal olarak zor ayrışan, arıtmaya karşı dirençli, toksik ve/veya mutajenik etkileri olan bazı endüstriyel kirleticilerin su kaynaklarımızdaki varlığı ekosistemleri tehdit etmektedir. Endokrin bozucu özellikleri olduğu bilinen ve noniyonik yüzey aktif maddelerin bileşiminde bulunan alkil fenol polietoksilat metabolitlerinin konvansiyonel fiziksel, biyolojik ve kimyasal arıtma yöntemleri ile giderimleri yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle alkil fenol polietoksilatların ve alkil fenollerin ileri oksidasyon prosesleri gibi ileri arıtma yöntemleri ile giderim çalışmaları ve uygulamaları son yıllarda önem kazanmıştır. İleri oksidasyon prosesleri arasında hızları ve yüksek giderim verimleri nedeniyle Fenton, Fenton-benzeri ve Foto-Fenton proseslerinin atıksu ve su arıtımında sorunlu kirleticilerin oksidasyonu için tercih edilmektedir. Son yıllarda ekonomik, kolay uygulanabilir ve etkin olması nedeniyle hidrojen peroksit ve persülfat gibi oksidanlarla aktive edilebilen sıfır değerlikli demir ile arıtma prosesleri dikkat çekmektedir.

Yukarıdaki bilgiler ışığında bu tez kapsamında, bir oktil fenol polietoksilat bileşiği olan noniyonik bir yüzey aktif maddenin (ticari ismi: Triton X-45), persülfat ($S_2O_8^{2-}$) iyonları ile aktive edilmiş sıfır değerlikli demir kullanılarak arıtımı incelenmiştir. Yüzey aktif maddenin Persülfat/Sıfır değerlikli demir ileri oksidasyon sistemi ile arıtılabilirliği üç aşamada çalışılmıştır. Birinci aşamada, prosesi etkileyen parametrelerin (katalizör konsantrasyonu, oksidan konsantrasyonu, pH, arıtma süresi) oksidasyon verimi üzerindeki etkileri araştırılmış, yüzey aktif madde (20 mg/L sulu çözelti) ve TOK giderimi bazında optimize edilmiştir. En uygun pH değeri 5, optimum persülfat konsantrasyonu 2.5 mM, optimum katalizör konsantrasyonu 1 g/L, optimum arıtma süresi 60 dk. olarak belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında arıtma sisteminin ekotoksikolojik etkilerini incelemek üzere seçilen deneysel koşullarda arıtılmış numunelerde akut toksisite testleri gerçekleştirilmiştir. Toksisite biyodeneaylerinde test organizmaları olarak *Vibrio fischeri* fotobakterileri ve bir tatlısu mikroalgi olan *Pseudokirchneriella subcapitata* kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde, belirlenen en uygun arıtma koşullarında OPEO' nun % 95 TOK'un ise %40 oranında giderimi sağlanmıştır. *Vibrio fischeri* ve *Pseudokirchneriella subcapitata* ile yürütülen akut toksisite deneyleri ile 120 dakikalık reaksiyon süresi sonucunda % bağıl toksisite değerleri *Vibrio fischeri* için %66'dan %20'ye düşürülmüş, *Pseudokirchneriella subcapitata* için ise %16 olan bağıl toksisite tamamen giderilmiştir.

ADVANCED OXIDATION OF AN OCTYLPHENOL POLYETHOXYLATE WITH PERSULFATE ACTIVATED ZERO VALENT IRON NANOPARTICLES AND CHANGES IN ITS TOXIC EFFECT

SUMMARY

Surfactants are organic chemicals that reduce surface tension in water and other liquids. The most familiar use for surfactants are soaps, laundry detergents, dishwashing liquids and shampoos. They are a diverse group of chemicals with unique cleaning and/or solubilisation properties. They usually consist of a polar (hydrophilic) and a nonpolar (hydrophobic) group. Due to their amphiphilic nature they are widely used in household cleaning agents (detergents), personal care products, textiles, paints, inks, polymers, pesticide formulations, pharmaceuticals, mining, oil recovery as well as pulp and paper industries. Surfactants enter the environment mainly through the discharge of sewage effluents into natural water and the application sewage sludge on land for soil fertilizing purposes. Most of the commercial surfactants used today by different industries are only partially and slowly biodegradable; they tend to sorb and accumulate on sludge and soil sediments, causing a potential ecotoxicological and pollution risk in the environment. Moreover, the metabolites of some alkyl phenol ethoxylates have recently been declared as hormone mimicking/endocrine disrupting compounds. Therefore, the efficient management and treatment of surfactants remains a serious challenge. In this respect, more effective and at the same time economically feasible abatement processes have to be developed to alleviate the problem of surfactants/surfactant metabolites in the environment.

Alkylphenol polyethoxylates are industrial compounds belonging to the class of nonionic surfactants that are designed to have both hydrophilic and hydrophobic properties. Among them, octylphenol polyethoxylates have been widely used in cleaning products, paints, ink dispersants, textile preparation and leather processing, manufacture of pulp and paper, metalworking, cosmetics and personal care products. However, many of these applications are now restricted by the European Commission due to the raising concerns regarding the environmental safety of alkylphenol (poly)ethoxylates and its metabolites. It has been reported that their aerobic / anaerobic transformation products (alkylphenols such as nonylphenol and octylphenol) are much more inhibitory and estrogenic than the original surfactants. Despite the above-mentioned concerns regarding the use of alkylphenol (poly)ethoxylates, these products still appear in several industrial applications where they cannot not be replaced by alternative chemicals due to technical and economic reasons. Consequently, the presence of these nonionic surfactants and their degradation products have been reported in water bodies, sediments and sludge associated with the continuing discharges from industrial and sewage treatment plants.

The scientific literature on the biodegradability and fate of alkylphenol polyethoxylates in the aquatic as well as terrestrial environment reinforces the idea that more efficient, alternative treatment processes are needed for their effective elimination. Besides conventional biochemical, chemical and physical treatment

methods, chemical oxidation (ozonation, advanced oxidation) has been extensively studied as an alternative for the treatment of nonionic surfactants and their metabolites. Among the existing hydroxyl radicals ($\text{HO}^\bullet$)-induced advanced oxidation processes, TiO_2/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton and Photo-Fenton processes have attracted considerable interest since these exhibit relatively high treatment efficiencies and kinetics. More recently, sulfate radicals ($\text{SO}_4^{\bullet-}$)-driven advanced oxidation processes have been investigated to treat pollutants found in water and wastewater. The reduction potential of $\text{SO}_4^{\bullet-}$ is lower than that of $\text{HO}^\bullet$ (2.6 versus 2.9 eV); however, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ are also capable of non-selectively and rapidly reacting with pollutants in a series of free radical chain reactions being similar to those established for $\text{HO}^\bullet$ -based advanced oxidation processes. $\text{SO}_4^{\bullet-}$ can be produced from persulfate ions via chemical, radiolytic, thermal or photochemical activation; or alternatively by redox reactions with transition metals as in the case of the Fenton's reagent. An alternative to iron-based (Fenton-like) advanced oxidation processes are zero valent iron (ZVI; Fe^0) catalyzed treatment systems. They have received global interest and promising results have been reported so far for the removal of chlorinated organics, nitroaromatic compounds, arsenic, heavy metals, nitrate, industrial dyes and phenols by micro-and nanoscale ZVI. ZVI is reactive (redox potential = - 0.44 eV), non-toxic, abundant, cheap, relatively easy to produce and its treatment applications require little maintenance. ZVI is capable of oxidizing organic as well as inorganic pollutants by an electron transfer mechanism. However, for harsher conditions, ZVI treatment has to be enhanced chemically or thermally by the involvement of oxidants (for example, hydrogen peroxide or persulfate).

Besides, the extensive follow-up of toxicity is critical to ensure economically and ecologically safe applications of advanced oxidation processes. The ecotoxicological characterization of sulfate radical-based treatment systems during their application to treat industrial pollutants is an untouched area in this research field. For this purpose, bioassays employing the marine photobacterium *Vibrio fischeri* remain the most popular test protocols since these enable easy and rapid measurement of cytotoxicity in water and wastewater samples being subjected to advanced oxidation. Although *V. fischeri* is very sensitive and hence useful for obtaining a preliminary idea about the inhibitory effect of pollutants and their degradation products, it is more appropriate to support toxicity results with other types of test organisms preferably from different trophic levels. For example, *Pseudokirchneriella subcapitata* are important freshwater microalgae being routinely used as primary producers to assess the acute and chronic toxicity of surfactants.

Considering the above facts, the motivation of the present work was to study the treatability and acute toxicity of the commercially important nonionic surfactant octylphenol polyethoxylate (known as "Triton X-45") in aqueous solution with the $\text{ZVI}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ advanced oxidation system. To our knowledge, this was the first study investigating the treatability of a nonionic surfactant with persulfate activated ZVI nanoparticles. Within the scope of this experimental study, firstly, preliminary optimization tests were performed under varying reaction conditions (ZVI and persulfate concentrations, pH's and treatment time) together with control runs (ZVI only and persulfate only experiments). Thereafter, time dependent changes in the surfactant, TOC, persulfate concentrations and pH were followed for the optimized treatment system. Then, the acute toxicity of the nonionic surfactant and its degradation products was also followed by employing two different bioassays with *V. fischeri* and *P. subcapitata*. It can be said that, OPEO has corrosive and toxic effects on people and other organisms. Results indicated that the nonionic surfactant solution (20 mg/L original concentration) could be degraded in less than 1 hour (40-60) by 95% accompanied with up to 40% TOC removal by 1 g/L ZVI

nanoparticles activated with 2.5 mM (480 mg/L) persulfate at an initial reaction pH of 5.0. The acute toxicities (percent relative inhibition rates) decreased significantly from originally 66% to 21% and originally 16% to non-toxic for *V.fischeri* and *P. subcapitata*, respectively. The photobacterium *V.fischeri* appeared to be more sensitive to octylphenol polyethoxylate and its degradation products than the microalgae *P. subcapitata*.

1. GİRİŞ, AMAÇ VE KAPSAM

Yüzey aktif maddeler, sentetik deterjanlar başta olmak üzere, evsel temizlik maddesi ve endüstriyel faaliyetlerde çeşitli amaçlarla yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Alıcı ortamda biriken yüzey aktif maddeler ise, özellikle alkil fenol etoksilatlar anaerobik ayrışma ürünlerinin sucul ekosistemlerde endokrin bozucu ve biyotoksik etkilere neden olmaktadır. Son yıllarda, zor ayrışan, hatta inert ve/veya toksik nitelikteki bu kirleticilerin başta hidroksil radikali (HO^*) olmak üzere oksidasyon potansiyeli çok yüksek olan serbest radikallerle reaksiyonuna dayanan ileri oksidasyon prosesleriyle (İOP) arıtılabilirliği ile ilgili araştırmalar öne çıkmaktadır. Bu tür atık suların özellikle sıfır değerlikli demir (SDD)-persülfat (PS) ileri oksidasyon prosesi ile arıtılabilirliği konusunda oldukça verimli sonuçlar alınabilmektedir.

1.1 Çalışmanın Önemi

Günümüzde su kaynaklarının bilinçsizce kirletilmesi, yanlış ve aşırı miktarda kullanılması, gereksiz sarfiyatlar, mevcut kullanılabilir su miktarının hızla azalmasına neden olmaktadır. hali hazırda az olan bu oranın daha da azalmasına yol açmaktadır. İçme suyu sıkıntısının son yıllarda artış göstermesiyle beraber, su ve atıksu arıtımına verilen önem de aynı ölçüde artmaktadır. Geçmişten günümüze kullanılmakta olan konvansiyonel arıtma yöntemleri bazı zor ayrışabilen ve toksik karkteristikte bileşikler içeren atıksuların arıtımında zaman zaman yetersiz kalabilmekte ve/veya istenilen çıkış su kalitesine ulaşamamaktadır. Bu da istenilen karakteristikte çıkış suyu elde etmeyi mümkün kılacak yeni arıtma teknolojilerin keşfini ve kullanılmasını gerekli kılmaktadır.

Yüzey aktif maddeler suda yüksek derecede toksik etki göstermesi ve bu durumun suda yaşayan canlıların endokrin sistemlerini bozması gibi olumsuz etkilerinden dolayı sucul ortama deşarjdan önce etkili bir biçimde arıtılması gereken kimyasallardır. Endokrin bozucu yapıda olan bu kimyasalların atıksudan uzaklaştırılmasında filtrason, oksidasyon ve ileri oksidasyon prosesleri gibi fiziksel ve kimyasal prosesler en çok kullanılmakta olan proseslerdir (Soares ve diğ., 2008). Yüzey aktif maddelerin filtrasyon, membran biyoreaktörler, ozon, hidrojen peroksit, elektrokimyasal prosesler ve ileri oksidasyon teknikleri ile arıtılabilirliği üzerine de

alışmalar mevcuttur (Ikehata ve El-Din, 2004; Hyunook ve diğ., 2007; Pagano ve diğ., 2008; Soares ve diğ., 2008; De la Fuente ve diğ., 2010). Ancak mevcut arıtma yöntemlerinin yüzey aktif maddelerin arıtımı konusundaki verimi sınırlı kalmaktadır. Son yıllarda uygulamaları artan İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) yüzey aktif maddelerin arıtımı amacıyla kullanılmaktadır. İOP arasından en fazla tercih edilmekte olan yöntemler Fenton ve Fenton bezneri arıtma prosesleridir. Bunların pH ayarı gerekliliği, demir(III) hidroksit çamuru oluşumu gibi olumsuz yönlerinin gidermek amacıyla son yıllarda sıfır değerlikli demir, nano-sıfır değerlikli demir hidrojen peroksit ve persülfat (PS) gibi oksidanlarla aktive edilebilmekte, yüzey aktif maddelerin arıtımında başarıyla kullanılmaktadır. PS termal, fotokimyasal ve kimyasal yollarla ($SO_4^{\bullet-}$) sülfat radikaline dönüşmekte, demir iyonları ile hidroksil ($HO^{\bullet}$) radikali üreterek bozunan hidrojen peroksit göre daha yüksek redoks potansiyeline sahiptir.

1.2 Çalışmanın Amacı Ve Kapsamı

Bu çalışmada noniyonik bir yüzey aktif madde olan OPEO'nun, sıfır değerlikli demir (SDD)-persülfat (PS) ileri oksidasyon prosesi ile arıtılabilirliği ve söz konusu arıtma sisteminin ekotoksikolojik riskleri üzerine çalışılmıştır.

Bu amaçla öncelikle farklı sıfır değerlikli demir konsantrasyonu, farklı PS konsantrasyonu ve farklı pH koşullarında arıtılabilirlik ve optimizasyon deneyleri yapılmıştır. Bunun için uygun konsantrasyonda yüzey aktif madde içeren çözelti hazırlanmış, söz konusu farklı koşullar oluşturularak manyetik karıştırıcı yardımıyla laboratuvar lğinde deneyler yürütülmüştür. En uygun arıtma koşulları tespit edildikten (belirlendikten) sonra seçilen deneysel koşullarda performans deneyi yürütülmüş, arıtma sisteminin yüzey aktif maddenin sulu çözeltiden giderimi, mineralizasyon (nihai oksidasyon) verimi ve oksidan tüketimi incelenmiştir. Seçilen deneysel koşullar için ayrıca iki tür biyodeney de yürütülmüştür. Toksikite deneyleri için besin zincirinin iki farklı trofik seviyesinden (fotobakteri, alg) organizma (sırası ile *Vibrio fischeri*, *Pseudokirchneriella subcapitata*) seçilmiştir ve arıtma süresine karşı değişen % bağılı inhbisyon değerleri ölçülmüştür.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Yüzey Aktif Maddeler

Yüzey aktif maddeler, endüstriyel ve evsel uygulamalar için sentetik deterjanlar olarak dünya çapında kullanılan en büyük ve önemli bileşiklerdir. Hidrofilik ve hidrofobik gruplar içermektedirler (Sanz ve diğ., 2003). Değişik uzunlukta alkil zincirleri mevcuttur. Yüzey aktif maddeler, yardımcı maddelerin bir sınıfından ziyade, organik bileşiklerin bir sınıfını temsil ettikleri için, bu bölümdeki tanımlanmaları alışılmış olandan farklı olmaktadır. Bu bileşiklere ayrı bir bölüm ayrılmasının nedeni, bunların tekstil sanayinde birçok değişik amaç (örneğin, lubrikantlar, antistatikler, ıslatıcılar, vs.) için kullanılmalarıdır. Yüzey aktif maddeler, bir tekstil yardımcı maddesinin temel aktif maddesini oluşturmaları gibi, yardımcı maddeler, boyarmaddeler, baskı patlan ve kaplama pastalarının formülasyonlarında katkı maddeleri (örneğin, boyarmaddeler içindeki dispersantlar, preparasyon maddelerindeki emülgatörler, vs.) olarak da kullanılabilirler.

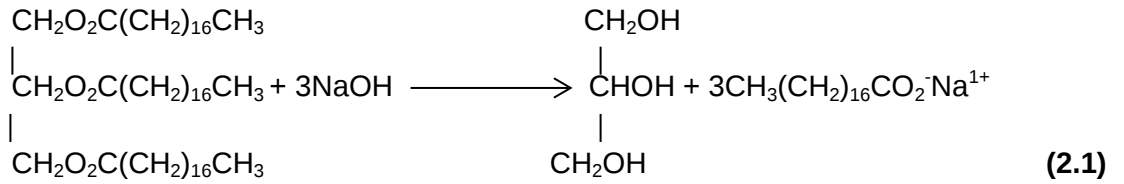
Yüzey aktif maddeler belli bir yüzey aktivitesine sahip olduklarından suda çözüldüklerinde düşük konsantrasyonlarda bile olsalar içerisinde çözüldükleri çözücülerin yüzey enerjisini ani olarak ve büyük ölçüde değiştirirler (çoğunlukla düşürürler). Çözücü sıvının yüzey veya ara yüzey özelliğini belirgin bir şekilde değiştirirler.

Yüzey aktif maddelerinin yüzey aktiviteleri, çeşitli yüzey özelliklerinin (yüzey gerilimi vb.) ölçülmesiyle belirgin hale getirilebilir. Yüzey aktif maddelerle diğer çözünmüş maddeler arasındaki fark, yüzey aktif maddelerin farklı bir kolloidal çözelti tipi oluşturmalarıdır. Seyreltik çözeltileri normal elektrolitler gibi davranırken, belli konsantrasyon değerinin üzerinde fiziksel özelliklerinde (osmotik basınç, bulanıklık, yüzey gerilimi) ani değişim ve sapmalar gösterirler. Bu farklı davranışlar yüzey aktif madde moleküllerinin ve iyonlarının çözeltide yumaklaşma veya misel oluşturmalarıyla açıklanabilir.

Yüzey aktif madde molekülleri, belli konsantrasyonlarda yumaklaşarak misel adı verilen yapılar oluştururlar. Bu konsantrasyonlara kritik misel konsantrasyonu denir ve her yüzey aktif maddenin kendine has bir kmk'sı vardır.

Yüzey aktif madde moleküllerinin başlıca fiziksel özellikleri yüzey gerilimi, yüzey viskozitesi ve fazlar arasındaki elektriksel potansiyel farklarında ölçülebilen değişikliklerdir. Endüstriyel açıdan da önem taşıyan diğer özellikleri ise ısılatma, deterjan etkisi, yayılma ve dağılma, hidrotropi (çözündürme), emülsiyon oluşturma (sıvı-sıvı karışımı) ve köpüklenme olarak sıralanabilir.

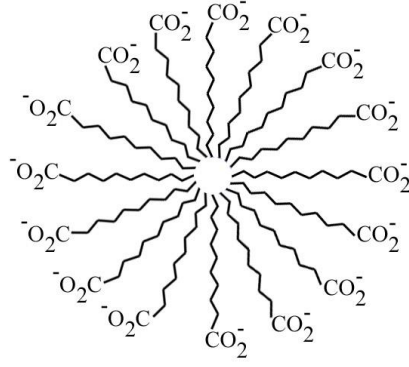
Sabunlar bilinen en eski yüzey aktif maddelerdir ve yağ asitlerinin alkali metal (özellikle sodyum) tuzlarıdır. Yüzey aktif maddeler bünyelerinde daha çok 16 ve 18 karbonlu (C₁₆ ve C₁₈) tuzları ve az miktarda da daha küçük molekül ağırlıklı karboksilatları barındırırlar. Sabunun birkaç bin yıl önce Eski Mısırlılar tarafından bulunduğu sanılmaktadır. Sabun 18. yüzyıla kadar tüm dünyada her alanda yaygın olarak kullanıla gelmiştir. Sabun, genelde yüzyıllar öncesinden beri kullanılmakta olan eritilmiş iç yağı yada diğer yağların sodyum hidroksit ile ısıtılması yöntemiyle elde edilmektedir. Reaksiyon sonunda sabun olarak adlandırılan gliserin ve yağ asitlerinin sodyum tuzu oluşur. Sabunlaştırma reaksiyonu 2.1 nolu reaksiyon eşitliğinde gösterildiği gibidir.



Yukarıda verilen sabunlaşma reaksiyonu tamamlandıktan sonra oluşan sabunu çöktürmek amacıyla ortama tuz eklenir. Gliserin içeren sulu faz ortamdan ayrılır ve damıtılarak gliserin elde edilir. Gliserin, tütünün ve kozmetiklerin nemlendirilmesinde kullanılır (nemlendirici özelliği hidroksil gruplarının su molekülleri ile hidrojen bağları yaparak suyun buharlaşmasını önlemesinden ileri gelir).

Sabun, kalıntı (fazla) olan sodyum karbonat, tuz ve gliserini ortamdan uzaklaştırmak için sabun solüsyonu temiz su ile kaynatılarak saflaştırılır. Sıvılaştırılan sabun katı halde hal alması için kalıplara dökülür.

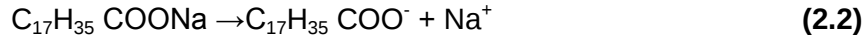
Bir sabun molekülü, uzun bir hidrokarbon kuyruk (zincir) ve iyonik bir kutuba sahiptir. Molekülün hidrokarbon kısmı hidrofobik (suyu sevmeyen) olup, apolar maddelerde çözünür. İyonik uç ise hidrofiliktir (suyu seven) ve suda çözünür (Ece, 2005).



Şekil 2.1: Sabun Miseli

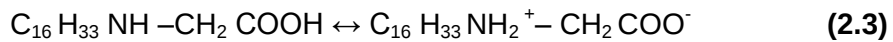
2.2 Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

Yüzey aktif maddeler kimyasal yapılarına göre nonyönik, anyonik, katyonik ve amfoterik olarak sınıflandırılmaktadırlar. Yüzey aktif madde molekülü hidrofilik bir öncü ve hidrofobik bir kuyruktan ibarettir. Kuyruk genellikle bir hidrokarbon zincirinden oluşur. Eğer suyu seven öncü grup bir net elektrik yükü taşıyorsa, yüzey aktif madde iyonik yüzey aktif madde olarak tanımlanır. Genellikle iyonik lider gruplar sülfat veya amonyumdan oluşurlar. Örneğin sodyum stearat tipik bir anyonik yüzey aktif maddedir. Çözeltide Na^+ ve uzun stearat zincir anyonu ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-$) sodyum stearatı oluşturur ve burada anyonik kısım yüzey aktivitesinden sorumludur (Ece, 2005).



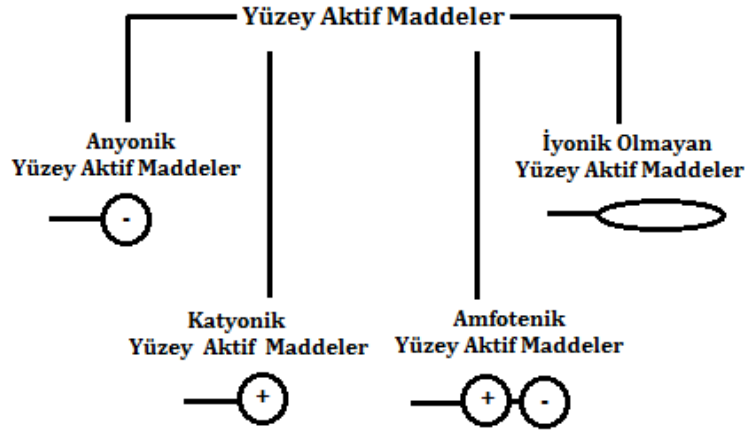
Eğer iyonik lider grubun yükü pozitif ise katyonik yüzey aktif madde olarak tanımlanır. Katyonik yüzey aktif maddelerde ise moleküllerin uzun zincirli olan kuyruk kısmı (ilgisi az olan kısmı) katyon bir öncü gruba bağlanmıştır. Katyonik gruba örnek olarak sulu çözeltilerinde iyonlaşan setil piridinyum klorür verilebilir.

Aynı molekülde hem asidik hem de bazik grupları içeren bileşiklere amfoterik bileşikler denir ve bu maddeler ortamın pH'ına göre durum değiştirirler. Bu sınıfa örnek olarak setilaminoaset asidi verilebilir. Bu çözelti denge durumunda 2.3 nolu reaksiyon eşitliğinde gösterildiği şekilde çözünür.



Amfoterik maddeler, çözüldükleri zaman bir tarafında pozitif, diğer tarafında negatif yük bulunan ve elektrik yükü bakımından nötr halde bulunan moleküllerdir. Bu tip iyonlar barındıran moleküllere dipol iyonlar denilmektedir. Çoğunlukla ayrı bir grup

sayılmamalarına rağmen bu tanıma giren birçok madde vardır. Molekölün bir bütün olarak yükü ortamın pH değeri ile değiştiğinden amfoterik maddeler önemlidirler. Ortamın pH değerine bağlı olarak iyonik olmayan, anyonik ve katyonik biçimde davranabilirler. Öncü grup net bir yük taşıyorsa yüzey aktif madde iyonik değildir. Genel olarak iyonik olmayan öncü gruplar etoksilet (-CH₂) birimlerinden oluşur. Yüzey aktif maddelerin hidrofilik kısımları suyu ararken (polar maddeleri), hidrofobik kuyrukları yağı arar (apolar maddeleri): bu zıt kuvvetler kirleticilerin (ve yağın) su içerisinde çözünmesini sağlarlar. Yüzey aktif maddeler kuyruk ve öncü grup modeline göre açıklanırlar: kuyruk hidrofobik grupları sembol etmekteyken, öncü grup hidrofilik grubu temsil eder. Çünkü deterjan grubuna giren yüzey aktif maddeler genellikle sulu ortamlarda kullanılırlar ve hidrofilik grubun kimyasal yapısı dikkate alınarak gruplandırılırlar.



Şekil 2.2: Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

Ancak hidrofobik kuyruğun yapısı yüzey aktif maddenin özelliğine etki etmektedir.

Alkali zincirdeki küçük dallanmalar iyi temizleme etkisi gösterirken ıslanma özelliklerini düşürürler; yüksek dallanma gösteren yüzey aktif maddeler ise iyi şekilde ıslanma özelliği gösterirken temizleme etkileri azalmaktadır. Anyonik yüzey aktif maddeler için ıslanma veya performans özelliklerindeki değişim, iyonik olmayan yüzey aktif maddelere kıyasla daha önemlidir.

2.3 Noniyonik Yüzey Aktif Maddeler

Nonyonik yüzey aktif maddeler, tekstil sanayinde çeşitli amaçlar için (örneğin, yıkama/ dispergir maddeleri olarak, egalize maddeleri olarak, vs.) yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Hidrofobik zincire yüksüz bir hidrofilik zincir ya da grup başlanmıştır. Düşük konsantrasyonlarda bile çok iyi etki gösterirler. Sentetik liflerde kirin tekrar çökmesini önleyici özellikleri vardır. R grubu, yağ alkoller, alkil fenoller ve

oxo alkoller olmak üzere genel formülleri $R-O-(CH_2-CH_2-O)_nH$ 'dır. Noniyonik deterjanların kolloidal elektrolitler ve sulu çözeltilerinde iyonizasyonu oluşmaz. Kısmen hidrofobik ve kısmen hidrofilik kısımları diğer deterjanlara benzer. Hidrofilik kısımlar için hammaddeler başlıca hidroksietiloksijeni veya eter oksijeni bakımından zengindir. Noniyonik deterjanların sulu çözeltilerinin derecesi, bu maddelerin tüm çözünürlüğünün bu hidrofilik zincirin hidrasyonunun genişlemesine bağlı olmasından dolayı etkilidir. Su molekülleri hidrojen bağı ile eter oksijenini bağlar. Etilen oksit, propilen oksit, polialkilen glikoller, dietanolamin, gliserol, sorbitol ve süktroz hidrofilik kısım için kullanılan hammaddelerdir. Başlıca yağlardan elde edilen hidrofobik kaynaklar uzun zincirli asitler, alkoller, amitler ve aminlerdir. Noniyonik deterjanların, anyonik deterjanlar için kimyasal ara ürünler, emülsiyon oluşturucular, köpük arttırıcılar ve çok sayıda ilaç uygulamaları da vardır. Özellikle modern sentetik kumaşlar ve düşük sıcaklıktaki etkisinden dolayı ağır amaçlı çamaşır makinelerinde iyonik deterjanların kullanımı daha önemlidir. Noniyonik deterjanlar sahip olduğu düşük kritik misel konsantrasyonlarında da epeyce düşük konsantrasyon kullanılmasına izin verir ve renk açma özelliklerinden dolayı tekstil sanayinde kullanılır (Salar ve ark, 2004).

Nonyonik yüzey aktif maddeler, tekstil sanayinde çeşitli amaçlar için (örneğin, yıkama/ dispergir maddeleri olarak, egalize maddeleri olarak, vs.) yaygın olarak kullanılmaktadırlar, Genellikle kullanılan nonyonik yüzey aktif maddelere bazı örnekler:

- Yağ alkol etoksilatlar
- Yağ aminleri etoksilatlar
- Yağ asitleri etoksilatlar
- Trigliserit etoksilatlar
- Alkilfenol etoksilatlar
- Etilenoksit/propilenoksit katılım ürünleridir.

Etoksillenmiş yağ alkoller, asitler ve trigliseritler, genellikle biyolojik olarak parçalanabilmektedirler. Diğer taraftan, etilenoksit/propilenoksit katılım aminleri ve alkilfenol etoksilatlar (APEO) biyolojik olarak zor bozulan yüzey aktif maddelerdir ve sudaki çözünürlüklerinden dolayı bunların elimine olmaktadır. Alkilfenol etoksilatlar grubundaki en çok kullanılan ve bilinen yüzey aktif maddeler olan nonilfenol etoksilatlar (NPE), ciddi çevresel sorunlar ortaya çıkarmaktadırlar. APEO, etoksi gruplarının adım adım uzaklaşması şeklinde parçalanmaktadır. Bu yolla sonuçta,

lipofil karakterleri ve zor parçalanabildikleri nedeniyle biyolojik birikim gösteren alkilfenoller olusmaktadır. Alkilfenoller (özellikle oktil- ve nonilfenoller) suda yüksek derecede toksik etki göstermekte olup, bunların suda yasayan canlıların endokrin sistemlerini bozarak üremelerini etkiledikleri bildirilmektedir. Yalnızca önemsiz miktarda APEO'ın veya bunların metabolitlerinin su ortamına girmesine izin veren yüksek etkili atık su arıtma sistemlerinde ise, çamur oluşumu nedeniyle sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Bu çamur, organik materyalleri tamamen bozuşturabilen yakma veya piroliz gibi işlemlere maruz bırakılmadıkça, işlem görmüş veya görmemiş çamurların zirai alanlara yayılmasından veya çürütme ve toprağa gömerek depolama ünitelerinden gelen sızıntılar nedeniyle, APEO veya bunların metabolitleri yüzey veya yeraltı sularına karışabilmektedirler.

Birçok ülkede NPE kullanımına sınırlamalar getirilmiştir. Ayrıca bu yüzey aktif maddeler, Su Çerçeve Direktifi kapsamında öncelikli olarak düzenlenmeleri hedeflenen "Öncelikli Tehlikeli Maddeler" listesinde yer almaktadırlar.

2.4 Yüzey Aktif Maddelere Uygulamaları

Deterjanlar/İslatıcılar, ağırlıklı olarak ön terbiye işlemlerinde (hidrofillestirme, merserizasyon, agartma):

- Tekstil materyalinin tam olarak ıslatılmasını
- Lipofilik safsızlıkların emülsifikasyonunu
- Çözünmeyen maddelerin ve parçalanma ürünlerinin dispersiyonunu

saglamak amacıyla kullanılmakta olan yardımcı maddelerdir.

Bu amaçla daha sıkça kullanılan bileşikler, nonyonik ve anyonik yüzey aktif maddelerdir. Piyasada mevcut bazı ürünler için örnekler Çizelge 2.1' de listelenmektedirler.

Çizelge 2.1: Deterjan/ıslatıcı olarak kullanılan tipik bileşikler (Euratex, 2000).

Sınıf	Piyasada Mevcut Ürünlere Örnekler	Biyolojik Olarak Parçalanabilirlik	Biyolojik Olarak Elimine Edilebilirlik
Noniyonik	Alkol Ve Yağ Alkolleri	>%90	%80-85
	Etoksilatlar		
	Yağ Asitleri Etoksilatlar	>%90	%80-85
	Alkilfenol Etoksilatlar	%~60	%54-58
	Yağ Aminleri Etoksilatlar	%60-80	%72-73
Anyonik	Alkilsülfonatlar	> %98	
	Alkilarilsülfonatlar	>%98	
	Alkilsülfatlar	>%98	
	Dialkilsülfosüksinatlar	>%98	
	Alkilkarboksilatlar (Örneğin Sodyum Palmitat,-Stearat)	>%98	
	Anyonik Sülfatlanmış Alkanolamidler	Saptanmadı	

Nonyonik bir yüzey aktif madde olan Nonil Fenol Etoksilat 10 EO'un (NP-10) H₂O₂/UV prosesi ile ön arıtımının biyolojik arıtılabilirliğe herhangi bir iyileştirici bir etkisinin olmadığı belirtilse de ozonlama ve H₂O₂/UV ile atık suyun ön arıtımının biyolojik arıtım üzerinde iyileştirici etkisi olduğu bulunmuştur. (Alaton ve Balcioglu, 2002b).

Aktif çamur arıtma sistemlerinde ve deşarj edildikleri alıcı ortam sularında biyolojik olarak kısmen ve/veya yavaş olarak ayrışan yüzey aktif maddeler, amfifilik yapıları nedeniyle biyolojik arıtma çamurlarında ve/veya alıcı ortam sedimentlerinde birikmektedirler (Ahel ve Giger, 1993). Alıcı ortamda biriken yüzey aktif maddeler, özellikle alkil fenol etoksilatların anaerobik ayrışma ürünlerinin sucul ekosistemlerde endokrin bozucu ve biyotoksik etkilere neden oldukları gözlenmiştir (Pei-Jen ve diğ., 2007). Örneğin tekstil endüstrisi ön hazırlama (ağartma, pişirme, kasarılama, yıkama) işlemlerinde anyonik, katyonik ve noniyonik özellikteki yüzey aktif maddeler, çeşitli dispergatör, ıslatıcı, iyon tutucu ve biyosit formülasyonlarında kullanılmakta ve

tekstil endüstrisi atksularına önemli derecede organik kirlilik yükü getirmektedirler (Liwerska-Bizukojc ve diğ., 2005). Yüzey aktif maddeler arasında özellikle katyonik yapıda olanlarının, ayrıca noniyonik yüzey aktif maddelerin (örneğin oktil ve nonil etoksilatlar) ve bunların anoksik ayrışma ürünleri (örneğin oktil ve nonil fenol-ler) daha inert ve toksik özellik gösterebildikleri bilinmektedir (Lara-Martin ve diğ., 2007).

Son yıllarda, zor ayrışan, 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 ile ilgili araştırmalar öne çıkmaktadır (Glaze ve diğ., 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. Yüzey aktif maddelerin 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. $H_2O_2/UV-C$ prose-sinde H_2O_2 ile 280 nm'den daha düşük dalga boyuna sahip (kısa) UV ışığında doğrudan fotoliz ile $HO^{\bullet}$ radikali oluşturulmaktadır (Andre-ozzi, 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 ve diğ., 1998; Safarzadeh-Amiri ve diğ., 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 ayrışan oksidasyon ara ürünlerinin oluşma ihtimalidir (Rivas ve diğ., 2008). Son yıllarda yüzey aktif maddeler ile yapılan biyolojik arıtılabilirlik çalışmalarında, İOP uygulamaları sırasında oluşan oksidasyon ara ürünlerinin toksisiteleri azalırken genellikle biyolojik ayrışabilirliklerinin de artış gösterdiği tespit edilmiştir (Poole ve diğ., 2004).

APEO olarak bilinen yüzey aktif maddelerin Ticari formülasyonları genellikle yüksek oranda APEO içerirler fakat bunun yanında nonil ve oktil alkil gruplarından da yüksek oranlarda ihtiva ederler. APEO'ların 1984 yılında sucul organizmalar için toksik olduğunun keşfedilmesiyle birlikte kullanımıyla ilgili kısıtlamalar da ortaya çıkmıştır. APEO'ların biyodegradasyonu ile etoksilat zincirleri düşük çözünürlüklü olan ve aksıda katı maddeler ve sedimentlerde adsorplanan alkil fenollere parçalanırlar. Nonil fenoller (NP), öncü etoksilatlarla göre yaklaşık 10 kat daha fazla

toksikdirler (Renner, 1997). Östrojen hormonuna benzedikleri bilinmektedir. Susuzaştırılmış kanalizasyon çamurunun ihtiva ettiği nonil fenoller nehir sularına karışabilmektedirler. Bu endokrin bozucu bileşiklerin nehir sularına karışıp insan bünyesine geçmesi sonucunda erkeklerde sperm sayısını azalttığı, testis ve meme kanserlerine neden olabileceği hipotezleri mevcuttur (Sonnenschein, 1998). Tüm bu sorunlar, Avrupa'da APEO'ların ev ve endüstriyel temizlik uygulamalarında kullanılması ile ilgili yasaklar ve kısıtlamalara neden olmuştur.

Ortamda oksijenin var olması durumunda APEO'lar primer olarak parçalanmaktadır (Balson ve diğ., 1995). Jones ve Westmoorland (Jones ve diğ., 1998) yün yıkama prosesinden elde edilen kompost çamuru üzerinde nonil fenol etoksilat (NPE) bozulmasını gözlemlemişlerdir ve 100 gün içinde % 98 net primer bozulma saptamışlardır. Aerobik ortamda çürümüş çamurdaki APEO konsantrasyonunun, anaeroik olarak çürütülmüş çamura göre daha yüksek oranlarda olduğu bilinmektedir (aerobik olarak çürütülmüş çamurda 900–1100 mg kg⁻¹ civarında iken anaerobikte 0.3 mg kg⁻¹ mertebelerindedir (Marcomini ve diğ., 1989).

2.5 Atıksuda Yüzey Aktif Maddeler

Yüzey aktif maddeler, atık su arıtma prosesleri neticesinde nehir ve nehir kıyılarına deşarj ile veya direkt olarak direkt olarak kanalizasyondan deşarj ile alıcı ortamlara bulaşmaktadırlar. Çoğu sanayileşmiş ülkelerde kanalizasyon deşarjı nadir görülmekle beraber hala az miktarda kirleticinin bu yollar ile çevreye karışması söz konusudur. Organik kirleticilerin tümü bir şekilde farklı arıtma prosesleri ile farklı miktarlarda arıtılabilmektedirler. Etkili atık su arıtma prosesler, çok az konsantrasyonlar içeren arıtılmış suların deşarjına imkan sağlamaktadır (Alder ve diğ., 1997). Yüzey aktif madde içeren atık sular genel olarak kimyasal ön arıtma ardından biyolojik arıtma uygulanarak arıtılmaktadır. Fakat bu sistemlerde istenilen sürelerde istenilen oranda arıtma sonuçları elde edilememektedir.

Yoon ve diğ. (2012), çalışmalarında UV/S₂O₈²⁻ ve UV/H₂O₂ prosesleri ile BPA model kirleticisinin oksidasyonunu araştırmışlar ve sabit başlangıç BPA 40 µM konsantrasyonunda artan S₂O₈²⁻ konsantrasyonuyla BPA'yı gidermek için gereken sürenin kısaldığını belirlemişlerdir. Artan S₂O₈²⁻/BPA oranı ile daha çok sülfat radikalinin üretildiğini ve aynı miktar BPA'nın giderilmesi için daha kısa sürenin gerekli olduğunu söylemişlerdir.

LAS, SAS, ve katyonik bir yüzey aktif madde olan DTDMAC için kanalizasyon çamurunda biyolojik bozunma, sırasıyla 73, 43 ve 36-43,% oranlarındadır. Suyun tuzluluk değerleri deniz ortamında LAS konsantrasyonunu kontrol eden önemli bir

faktördür. Tuzluluğun artması ile LAS nehir ağızlarında daha fazla adsorbe edilmektedir ve sedimentleşmesi artmaktadır (Schröder, 1995).

2.6 İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

İleri oksidasyon teknikleri biyolojik arıtılabilirliğin artması, yüzey aktifliğin azaltılması (köpük oluşumu, hidrofobisite gibi), KOİ ve çözünmüş organik karbon azalması ile sonuçlanan bir çok yüzey aktif ve benzerlerinin moleküler yapısını değiştirip düzenlemektedir (Sanz ve diğ., 2003). Araştırmacılar çevresel kirlenmelerle ilgili olarak ekolojik risklere ve insan sağlığına artan duyarlılıktan dolayı çevresel düzenlemelerde son 20 yılın üzerinde daha katı kurallar bularak alınmasını sağlamışlardır. Bu yüzden bu ihtiyaçları daha az bir maliyetle gerçekleştirmek için daha ileri arıtma prosesleri geliştirilmiştir. Bu arıtma yöntemleri grubu İleri Oksidasyon Prosesleri olarak tanımlanır.

2.7 İOP'nin Avantajları ve Dezavantajları

İleri oksidasyon prosesleri organik maddelerin derişimi su içerisinde ne olursa olsun, organik bileşiklerin büyük çoğunluğu için etkili olan çok kuvvetli bir oksidant olan hidroksil radikallerinin üretilip kullanılması esasına dayanmaktadır. Diğer oksidant maddelerin aksine radikali bir çok organik bileşiği oksitleyerek daha az kompleks ve daha az zararlı ara ürüne dönüştürebilmektedir. Uygun temas üresi ve işletme şartlarında, ileri oksidasyon prosesleri tüm organik maddeleri oksidasyon işlemlerinin en kararlı son ürünü olan CO₂ ' ye mineralize edebilir.

Kimyasal/biyolojik proseslere göre ileri oksidasyon proseslerinin en önemli avantajı, kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, uçurma gibi işlemlerle ile kirleticiyi başka bir faza aktararak ya da biyokimyasal proseslerde olduğu gibi tehlikeli çamur oluşturarak giderim olmadığı için çevresel dost veya yeşil teknoloji uygulamaları olmalarıdır (İnce ve Apikyan, 2000).

İleri oksidasyon proseslerinin avantajları/dezavantajları;

- Hızlı arıtım süresi (dakikalar mertebesinde, en fazla birkaç saat),
- Atıksu -KOİ< 1000 mg/L olduğunda çok etkili,
- Birçok farklı moleküler yapıdaki organik ve inorganik kirleticiler için etkili olarak kullanılır.
- Dezavantajları;
- Oksidanın seçici olması,

- pH, sıcaklık, reaksiyon süresi kontrolü gerekliliği (hepsi için değil),
- Yüksek işletme maliyeti (elektrik enerjisi),

olarak sayılabilir (Erdinç, 2006).

Biyolojik arıtım işlemlerinden önce veya sonra ileri oksidasyon yöntemlerinin uygulanması mineralizasyon ve biyolojik parçalanabilirliğin geliştirilmesi ile sularda ilaç kalıntılarının önemli oranda azalmasını sağlayabilir. İleri oksidasyon prosesleri düşük derişimlerde ilaç kalıntılarını içeren atıksularda bulunabilen ve ilaçlara karşı direnç kazanmış bakterilerin gideriminde de etkili olabilir. Günümüzde ileri oksidasyon proseslerinin diğer çeşitleri de yaygınlaşmaya başlamıştır. Örneğin; UV ışınları ile fotolitik oksidasyon prosesinin Avrupa ve Amerika başta olmak üzere 3000’den fazla uygulamasının olduğu bilinmektedir (Parsons ve diğ., 2004). Fenton, UV/H₂O₂, O₃ ve UV uygulamaları gerçek tesislerde mevcuttur. İleri oksidasyon proseslerinden fotokatalitik ve ultra ses dalgaları ile arıtımın ise sadece laboratuvar ölçekli uygulamaları mevcuttur (Ziylan ve diğ., 2011).

2.8 İleri Oksidasyon Proseslerinin Temel Prensipleri, Türleri

İleri oksidasyon prosesleri, serbest radikallerin üretimine dayanan kimyasal, fotokimyasal ve hidrotermal arıtma prosesleridir.

İleri Oksidasyon Teknolojilerinde yüksek oksidasyon potansiyeline sahip serbest radikaller, birincil derecede hava ve sudaki organik kirleticileri oksitlerler. İleri oksidasyon proseslerinde kullanılan oksidanlar Çizelge 2.2’ de verilmiştir. Bu proseslerin adlandırılmasında kullanılan “ileri” nitelendirmesi ise, doğal olarak çok yavaş bir şekilde gerçekleşen oksidasyon proseslerine nazaran daha hızlı bir şekilde oksidasyonun gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Ticari olarak uygulanan İleri Oksidasyon Prosesleri büyük çoğunluğunda ultra viyole (UV) veya görünür ışık kullanılarak hidroksil radikalının üretimini yapmaktadırlar (Yonar, 2005). Konvensiyonel metotların etkililiğinin, kullanılacak olan oksidasyon teknolojisine ve giderilen toksisiteye bağlı olduğunu da belirtmek gerekir. Bu yüzden, doğru ön arıtma prosesini seçmek tüm atıksu arıtma ünitesinin etkinliğini arttırmak açısından çok önemlidir (Gogate ve Pandit, 2004a).

Çizelge 2.2: Bazı önemli oksidanların oksidasyon potansiyelleri (Zhou ve Smith 2002; Metcalf Eddy, 2003, Al-Kdasi ve diğ., 2004).

Oksidan	Oksidasyon Potansiyeli (eV)
Flor	2.85
HO [•]	2.80
SO ₄ ^{•-}	2.6
O ₂ ^{•-}	2.42
O ₃	2.08
HO ₂ [•]	1.90
H ₂ O ₂	1.78
MnO ₄ ⁻	1.70
CrO ₇ ²⁻	1.60
Cl ₂	1.36

İOP'nde kullanılan UV ısıtı türleri; yakın-UV (UV-A) ve kısa UV (UV-C)'dir (EPA, 1998). Bunların başlıca uygulama alanları, ilaç ve tekstil endüstrisi atıksuyu arıtımı, biyolojik olarak ayrışamayan bileşiklerin ileri oksidasyonu, içmesuyu arıtımı, toksik kirleticilerin mineralizasyonu, toksik patlayıcıların ayrışımı, atıksuyun yeniden kullanımı, proses suyu arıtımı, kimya ve biyokimya laboratuvarları, ultra saflıkta su üretimi ve tekrar oldu.

İOP'lerin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örn. ışınlama dozu) bağlıdır. Yöntemin başlıca avantajları ise, kirleticilerin yüksek hızlarda arıtımı ve su kalite değişkenlerine (pH, çözünmüş oksijen, renk, iyon konsantrasyonları) karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise, yüksek işletme ve ilk yatırım maliyetleri, reaktif kimyasal maddelerin (H₂O₂, O₃) kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi ve yüksek elektrik sarfiyatıdır (Kochany ve diğ., 1992).

Günümüzde kullanılmakta olan ileri oksidasyon teknolojileri arasında; hidrojen peroksit ve ozon gibi oksitleyici maddelerin, titanyum dioksit gibi yarı iletkenlerin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı UV/Oksidasyon teknolojileri ve demir tuzları ile hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı Fenton prosesi yer almaktadır.

Çizelge 2.3: İleri Oksidasyon Proseslerinin Sınıflandırılması

KİMYASAL	FOTOKİMYASAL
O_3/OH^- (yüksek pH)	Vakum ultraviyole (VUV)
O_3/H_2O_2	UV-C/oksidasyon prosesleri ($O_3/UV-C$; $H_2O_2/UV-C$, $S_2O_8^{2-}/UV-C$ ve kombinasyonları)
$O_3/Fe(II)$ (katalitik ozonlama)	
$O_3/Mn(II)$	Foto-Fenton prosesleri
Fenton, Fenton-benzeri prosesler $H_2O_2/Fe(II)$, $H_2O_2/Fe(III)$	Yarı iletkenlerin kullanıldığı heterojen fotokataliz ($CdS/UV-A$, $ZnO/UV-A$, $TiO_2/UV-A$)
Elektro-Fenton	Foto-sonoliz, Fotokatalitik sonoliz ($US/UV-C$, $US/UV-A/TiO_2$, $US/UV-C/Fe$)
Sonoliz (US)/ H_2O_2 , US/O_3	

2.8.1 Ozonlama (O_3)

Ozon s.u ve atıksu için çok kuvvetli bir oksidandır ($E^\circ = + 2.07$ V). Suda çözüldüğü zaman kirleticilerle iki yolla reaksiyona girer; moleküler ozon olarak direk oksidasyon ya da hidroksil radikali oluşturup dolaylı olarak (Baig ve Liechti, 2001). Klasik ince kabarcık üreten ozon jeneratörü %90 verim ve yüksek performansı sebebiyle ozonlama için en çok seçilen iletkenidir (Zhou ve Smith, 2002). Ozonlama ile, renk ve kokunun giderildiği çok güçlü bir oksidan ve etkili dezenfeksiyon sağlanır, iz miktardaki toksik sentetik organik maddeleri yok edilir ve koagülasyon desteklenmiş olur (Langlais ve diğ., 1991).

Mehmet ve Hasan (2002)'a göre ozonlama (300 mg/dm^3) tekstil endüstrisi atıksuyunun biyolojik parçalanabilirliğini 1.6 kat arttırmıştır. Jianging ve Tingwei (2001) azo boyar madde içeren atıksuyun biyolojik parçalanabilirliğinde 11- 66 kat, simule reaktif boyar madde ve reaktif yellow 84 içeren atıksu için 80 kat artış kaydedilmiştir (Koch ve diğ., 2002). Bu bulgulara göre, biyolojik parçalanabilirlikteki artış boyar madde tipine ve konsantrasyonuna bağlıdır. Yapılan araştırmalara göre ozon, boyar maddeler arasında daha az suda çözünen ve bu nedenle daha zor okside olan vat ve dispers boyar maddeler hariç tüm boyaların renk gideriminde etkilidir (Namboodri ve diğ., 1994; Marmagne ve Coste, 1996; Rajeswari, 2000).

Birçok araştırmacı boyar maddenin oksidasyon oranının pH'ya göre değiştiğini; pH arttıkça oksidasyonun da biraz arttığını belgelemişlerdir (Mehmet ve Hasan, 2002;

Konsowa, 2003; Azbar ve diğ., 2004). Koch ve diğ.. (2002) hidrolize edilmiş Reactive Yellow 84'ün 18.5 mg/L ozonla oksidasyonunda pH değeri 6.1'den 3.2'ye düşürüldüğünde, oksidasyon hızının da azaldığı sonucuna varmışlardır. Konsowa (2003), pH'sını 2'den 12'ye arttırıldığı suda çözünmüş boyar maddenin renk giderim süresinde %32 oranında azalma kaydetmiştir. Alkali ortamda renk giderimindeki artışın sebebi, pH arttıkça hidroksil radikalleri tarafından ozonun parçalanmasındaki artış olabilir. Ozonun ayrışma oranı, yüksek pH'da oluşan hidroksil radikalleri ile artmaktadır. Ozonun ayrışması ve renk giderimi için, reaksiyon pH'sı en az 7 olmalıdır; burada reaksiyon etkili olmaya başlar ve karbonat iyonlarının inhibe edici etkisinden de söz edilemez. Böylece yüksek Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve Toplam Organik Karbon (TOK) giderim verimleri elde edilir.

Ozonun diğer oksidasyon teknikleriyle; ses dalgalarıyla (Weavers ve diğ.,1998; Kang ve diğ.,1999a), UV radyasyonu (Beltran, 1997; Rice, 1997; Hautaniemi ve diğ.,1998; Balcioglu ve Getoff, 1998), g-radyasyonu (Balcioglu ve diğ., 2000), Hidrojen peroksitle (Beltran ve diğ.,1998; Arslan ve diğ.,1999a; Balcioglu ve Arslan., 2001), Fenton oksidasyonu (Bauer ve Fallmann, 1997) hatta aerobik parçalama (Benitez ve diğ.,1999a,b) ile kombinasyonu etkili olarak uygulanabilir.

Arslan ve Balcıoğlu (2000), Reactive Black B ve Procion Yellow HE4R boyar maddelerini içeren boya banyosu çıkış suyuna, O_3/O_2 karışımını saatte 2340 mg/L dozda 1.5 litre kapasiteli reaktöre uygulamışlar. Birkaç dakika içinde boyar maddenin giderildiği gözlenmiş fakat, KOİ ve TOK değerlerine göre ancak bir saat sonunda giderimin sağlandığı görülmüştür. Radikal tutucuların ilavesinin reaksiyon hızını etkilemediği, ozonun direk parçalama mekanizmasının üstün geldiğini göstermiştir. Uygulanacak optimum dozun atıksudaki boyar madde konsantrasyonuna bağlı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca soda ilavesinin, ozon ömrünü uzattığı da çalışma sonuçlarında belirtilmiştir. Ancak, bu sonuçların çalışılan çıkış suyuna has olduğu da göz önünde bulundurulmalıdır.

2.8.2 Ozon ve UV prosesi (O_3/UV)

Konvansiyonel ozonlama işlemi ile organik maddeler CO_2 ve H_2O 'e bütünüyle okside olmamaktadır. Oksidasyonda oluşan ara ürünler, başlangıçtaki kimyasal madde kadar hatta daha fazla toksik olabilir, UV radyasyonu reaksiyonun tamamlanmasını sağlayabilir. Etkili bir ozon fotolizi için UV lambasının maksimum radyasyon çıkışı 254 nm olmalıdır. Kimyasal maddeler hem hidroksil radikalleriyle reaksiyona girerek, hem de UV ışınları absorpsiyonuyla parçalandıkları için, O_3/UV prosesi daha etkilidir (Rein, 2001; Metcalf ve Eddy, 2003). O_3/UV prosesinde UV

fotonları ozon moleküllerini aktive eder, böylece hidroksil radikallerinin oluşması kolaylaştırılmış olur.

Hung-Yee ve Ching-Rong (1995), O₃/UV prosesinin ozonlama veya UV oksidasyonuna göre daha etkili olduğu sonucuna varmışlardır.

O₃/UV prosesinin optimum işletme şartları aşağıdaki şekilde oluşturulabilir;

1. Ozonun yüksek kısmi basıncı ve sürekli akımı,
2. Kirleticinin düşük başlangıç konsantrasyonu (gerekirse seyreltme yapılabilir);
3. İşletme sıcaklığının ayrışma hızını arttırarak ve ozonun çözünürlüğünün yüksek sıcaklıkta azaldığı düşünülerek optimizasyonu,
4. İşletme pH'sı nötr ya da az alkali; 7-8 arasında olmalı,

2.8.3 Ozon ve hidrojen peroksit (peroxone) prosesi (O₃/H₂O₂)

Glaze ve diğ., (1987) çalışmalarında, hidrojen peroksitin ozonla başlayan ve OH[•] radikalinin oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonu tetiklediğini belirtmektedirler. Reaksiyonda temel olarak kullanılan H₂O₂ aynı zamanda yüksek dozlarda reaksiyonu bozucu etki de göstermektedir.

Bu prosesin kısaltılmış tam reaksiyonu (2.5)'de görülmektedir (Yonar, 2005).



Hidrojen peroksit ve ozonun atıksuya birlikte ilavesi, ozonun ayrışmasını hızlandırır ve hidroksil radikali oluşumunu arttırır. Asidik pH'da, H₂O₂ 'in ozonla reaksiyonu yavaş olurken, pH değeri 5'in üstüne çıktığında H₂O₂ tarafından ozonun ayrışması şiddetli bir şekilde hızlanır. Yüksek pH'larda, H₂O₂'nin çok düşük konsantrasyonları bile HO₂⁻ iyonlarına disosiyasyon olur. Bu iyonlar, ozonun ayrışmasında OH⁻ iyonlarından daha etkilidir (Staehlin ve Hoigne, 1982). Arslan ve diğ., (1999)'e göre, H₂O₂ /O₃ prosesi ile sentetik boyahane atıksuyunun arıtımı çıkış suyunun pH'sına bağlıdır. Hidrojen peroksit konsantrasyonu 10 mM olduğunda, pH değeri 11.5 iken %74 olan ozon absorpsiyonu, pH değeri 2.5 iken sadece %11'dir. Bu olay, pH arttıkça HO₂⁻ iyonlarına disosiyasyon olan H₂O₂ miktarının da arttığını göstermektedir. Sonuç olarak, ozonun ayrışma hızı pH arttıkça artacaktır.

2.8.4 UV ve hidrojen peroksit prosesi (UV/ H₂O₂)

UV fotolizi ve hidrojen peroksit kombinasyon tekniği kullanılacağı zaman aşağıdaki önemli noktalar dikkate alınmalıdır;

1. UV fotolizi ve hidrojen peroksitin birlikte kullanımı, oldukça yüksek seviyede oksidasyon gerektiren (yüksek aktivasyon enerjisi) kirleticiler için uygundur. Bu teknik 4- klorofenol gibi kirleticiler için uygulanırsa, substrat giderim hızı UV fotolizine göre oldukça az olur. Bu tekniğin verimliliği KOİ/ TOK giderim verimleri saptanarak daha iyi anlaşılabilir.
2. Parçalanma prosesinin kinetik hız sabiti, kirleticinin başlangıç konsantrasyonu ile ters orantılı olduğundan, atıksu numunesinin seyreltilmesi gereklidir. Zaman zaman TOK değerinde hiçbir azalma olmadığı gözlenebilir. Böyle durumlarda, 10–15 seyreltme faktörü ile kayda değer mineralizasyon derecesi sağlanabilir; bu metot önarıtma olarak kullanılarak, biyolojik arıtma ile tam mineralizasyon sağlanabilir.
3. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun doğru seçilmesi gerekmektedir. Genellikle, daha fazlasının parçalanma reaksiyonuna zararlı olduğu bir optimum doz vardır. Optimum dozun büyüklüğü atıksuda bulunan kirletici tipine ve konsantrasyonuna bağlıdır. Kirletici hakkında, literatürden bilgi elde edilemiyorsa, optimum doz için laboratuvar çalışmaları yapılması gerekmektedir.
4. Genellikle düşük pH tercih ediliyor olsa da, tam değer kirletici tipine bağlıdır. UV/H₂O₂ prosesini gerçek anlamda etkilemese de, karbonat ve bikarbonat iyonlarının radikal tutucu özelliğini geçersiz kılmak adına işletme pH'sı asidik olmalıdır.
5. Radikal tutucuların varlığı tüm proses verimini etkileyen çok önemli bir faktördür. Genellikle daha azı parçalanma hızına etki etmeyen bir optimum değer vardır. Ku ve diğ., (1998), hümik asidin 8 mg/L üzerindeki konsantrasyonunun ayrışma reaksiyonunu inhibe ettiğini ama, karbonat ve bikarbonat iyonlarının 1- 2 mg/L'de bile reaksiyonu inhibe ettiğini belirlemiştir. Yani, dozun optimum değerinin kirletici-radikal tutucu sistemine bağlı olduğu söylenebilir. Özellikle, kirletici- serbest radikal ve radikal tutucu- serbest radikal arasında geçen reaksiyonların hız sabitlerine bağlı olduğu söylenebilir. Radikal tutucunun optimum konsantrasyonunun belirlenmesi, sistem için son derece önemlidir. Gerekiyorsa ön arıtma yapılarak bu maddenin istenen optimum seviyeye gelmesi sağlanabilir.
6. UV ışığını absorbe eden kimyasal maddelerin (Hümik asit vb.) ortamda bulunması, hidrojen peroksit dozunu belirlerken göz önünde bulundurulması gereken önemli bir diğer faktördür. Böyle bir durumda H₂O₂ dozunu arttırmak gerekebilir.

7. Reaktör tasarımı, parçalanma prosesinin kinetik modellemesini yapmak çok önemlidir. En gerçekçi reaksiyon modeli, gerçekleşen tüm kimyasal ve fotokimyasal reaksiyonları (sayısı 50–100 üzerinde olabilir); göz önünde bulundurmalıdır.

Sonuç olarak, prosesin doğru uygulanması için, gerçekçi kinetik modeller, hidrojen peroksidin optimum dozunu veren şartların belirlenmesi, optimum radikal tutucu konsantrasyonunun belirlenmesi, kirletici için optimum pH'nın ayarlanması tavsiye edilebilir. Eğer istenen bilgiye literatürden ulaşılamıyorsa, gerçek işletme şartlarının sağlandığı laboratuvar ölçekli çalışmalar yapılmalıdır (Gogate ve Pandit, 2004b).

2.8.5 O₃/H₂O₂/UV oksidasyonu

Hidrojen peroksidin O₃/UV prosesine ilave edilmesi ozonun ayrışmasını hızlandırır, bu da OH[•] oluşum oranını artırır (Teccommentary, 1996). Arslan ve Balcıoğlu (2001; 2002), ham tekstil atıksuyu için ozonlama sonrasında uygulanan H₂O₂/UV prosesinin, KOİ giderim verimini %18'den %27'ye çıkardığını belgelemişlerdir. Biyolojik arıtılmış tekstil atıksuyu için uygulanan ön-ozonlama işlemi, UV-C/H₂O₂ arıtma sisteminin KOİ giderimini %15'ten %62'ye çıkarmıştır. Azbar ve diğ., (2004), O₃/H₂O₂/UV prosesini (90 dakika) asetat ve polyester fiber boyama prosesi çıkış suyu için uygulamışlar ve %99 KOİ giderimi elde etmişlerdir. Arslan ve Balcıoğlu (2001; 2002), ardışık ozonlama ve UV/H₂O₂ ile, %14 (UV-C/H₂O₂) ve %17 (O₃) olan TOK giderim oranını, %50'ye çıkarmışlardır. Biyolojik arıtılmış tekstil suyu için ön-ozonlama uygulanması durumunda, TOK giderimi %0'dan %34'e çıkmıştır ancak, sadece ozonlamanın uygulandığı durumdaki TOK giderme veriminden daha etkili olduğu söylenemez. Tekstil endüstrisi atıksuyu için O₃/UV/H₂O₂ (1cm³/dm³ H₂O₂ ve 60-150 mg/dm³ ozon) prosesi, biyolojik arıtma ile beraber uygulandığında mikrobiyal büyüme üzerindeki inhibisyon etkisi %10'dur; bu durum arıtılmamış atıksu için %47'dir (Stanislaw ve Monika, 1999). Ozonun ön arıtma olarak uygulanması çıkış suyu biyolojik arıtılabilirliğinin de önemli miktarda arttırdığı gözlenmiştir. Ardışık uygulama dışında ozonun UV/H₂O₂ prosesi ile eşzamanlı uygulaması da yararlı olabilir. Ozon, UV ışınları tarafından disosiyeye edileceğinden, serbest radikallerin oluşum ve ayrışma prosesi için ozon tüketim hızları daha yüksek olacaktır.

2.8.6 Heterojen fotokatalitik prosesleri (TiO₂/UV-A)TiO₂ prosesi

Bu proste kullanılan radikal kaynakları yarı-iletkenlerdir. Çevresel uygulamalarda kullanılan yarı-iletkenler, TiO₂, CdS ve ZnO'dur. TiO₂, fotokimyasal oksidasyon teknolojilerinin genellikle yüksek fotokondüktivitesi, kolay ulaşılabilirliği, düşük toksisitesi ve düşük fiyatı nedeniyle tercih edilmektedir. TiO₂ üç kristalin formda

bulunur; rutil, anataz ve brukit. Çalışmalarda görüldüğü üzere anataz form en yüksek OH⁻ üretme kapasitesine sahiptir (Tanaka ve diğ., 1993).

UV/ TiO₂ oksidasyonunun bazı avantajlarını verecek olursak;

- Oda sıcaklığı ve basıncında oksidasyon,
- Doğal kaynakların kullanımı (örneğin güneş ışığı kullanımı prosesin ekonomik olmasını sağlamaktadır),
- TiO₂'nin sulu ortamda ve geniş pH aralığındaki (0≤pH≤14).
- Titanyumun ucuz oluşu,
- Sistemin düşük konsantrasyonlarda uygulanabilir oluşu ve katkı maddesi gerektirmemesi,
- Ağır metallerin giderilmesinde büyük çöktürme kapasitesi,
- Pek çok kimyasalın tam mineralizasyonu için başarıyla uygulanması, gibi avantajları yanında bir çok dezavantajı da sayılabilir;
- Reaktörlerin büyük ölçekli işletme için uygulanmasında mühendislik ve işletme stratejilerinde eksiklikler bulunmaktadır. En büyük sorun ise katalizörün tüm yüzeyine aynı yoğunlukta uniform radyasyonun sağlanması,
- Konvansiyonel kimyasal reaksiyon hızlarına kıyasla, fotokatalitik reaksiyon hızı oldukça düşüktür. Bu sebeple uygulanması gereken katalizör miktarı çok fazladır.
- Askıda formda katalizör kullanılan reaktörler için, çok ince ayırma sistemleri gerekmektedir.
- Sürekli kullanımı fotokatalizörün bozulmasına ve sistem veriminin düşmesine sebep olabilir (Gogate ve Pandit, 2004a).

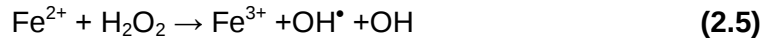
2.8.7 Fenton prosesi

Fenton reaksiyonunun esas avantajı, fotokimyasal oksidasyon proseslerinden daha eski ve popüler olması ve ultraviyole ışığının penetrasyonuna bağımlı olmaksızın reaktör konfigürasyonlarının yapılabilmesidir. Bunlara karşın prosesin düşük pH değerlerinde gerçekleştirilmesinden dolayı nötralizasyon ve ortama ilave edilen demir iyonlarının çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılma zorunluluğu Fenton prosesinin en önemli dezavantajıdır (Le-Marechal ve ark., 1997, Arslan, 2000, Yonar, 2005).

Fenton prosesi, koku veren bileşiklerin gideriminde ve/ veya renk gideriminde etkili olarak kullanılabilir. Ayrıca, sistem toksik atıklar ve biyolojik olarak ayrışmayan

maddelerin parçalanması ve biyolojik arıtmaya hazır hale gelmesi için de etkili olarak kullanılır (Chen ve Pignatello, 1997). Sistem pH'sı kirleticilerin ayrışmasını önemli ölçüde etkilemektedir (Kang ve Hwang, 2000). Genellikle optimum pH değeri 3 olarak belirlenmiştir. Nötral ve alkali şartlarda hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyellerinin azaldığı bilinmektedir. Genellikle demir iyonlarının artması ayrışmayı arttırmaktadır, ancak belli bir konsantrasyonun üzerinde artış durmaktadır. Bu nedenle, laboratuvar çalışmaları ile uygulanacak optimum demir iyonu konsantrasyonunun belirlenmesi gerekmektedir. Hidrojen peroksit konsantrasyonu da kirleticinin parçalanması prosesinde önemli bir rol oynamaktadır. Genellikle parçalanma %'si hidrojen peroksit konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak artar. Yine de, optimum dozun belirlenmesinde dikkatli olmak gerekmektedir. Kalıntı hidrojen peroksit, KOİ'nin artmasına neden olmakta ve giderilmesi gerekmektedir (Papadopoulos ve diğ., 2007; Tantak ve Chaudhari, 2006).

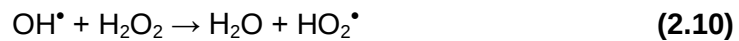
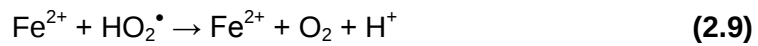
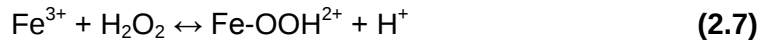
Fenton prosesi yaklaşık 100 yıl önce keşfedilmiştir. Ancak, bir oksidasyon prosesi olarak kullanımı 1960'lardan sonrasına rastlamaktadır. Fenton proses, asidik şartlar altında Fe^{2+} iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır.



Demir iyonu, H_2O_2 'in ayrışmasını başlatır; kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri seklindedir.



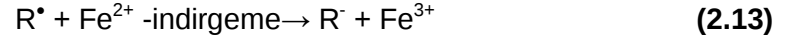
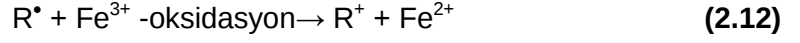
Oluşan ferrik iyonlar da hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır. Demir iyonları ve radikaller de reaksiyonlarda oluşur. Fe^{+3} iyonunun H_2O_2 ile reaksiyonu Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır.



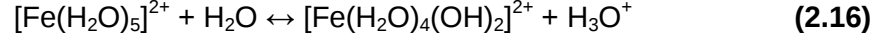
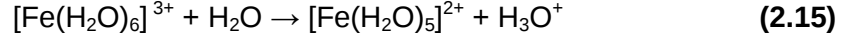
Hidroksil radikalleri protonları çıkararak organikleri okside etmektedir ve çok iyi reaktif olan organik radikaller üretilmektedir;



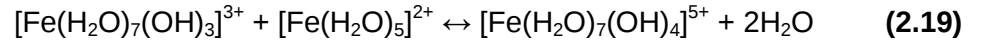
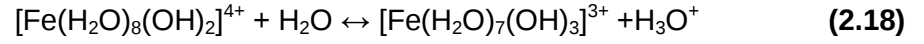
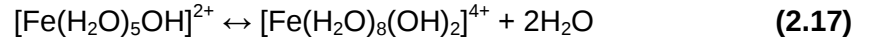
Organik serbest radikaller Fe^{+3} ile okside edilebilir, Fe^{+2} ile indirgenebilir veya dimerize edilebilir.



Demir iyonları, hidrojen peroksitle ferrik hidroksi kompleksler oluşturmak üzere reaksiyona girerler.

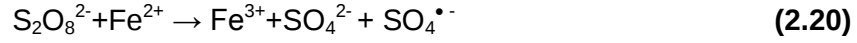


pH değeri 3 ve 7 arasında iken yukarıdaki kompleksler aşağıdaki komplekslere dönüşmektedir.



Bu kompleksler, Fenton prosesin koagülasyon kabiliyetini meydana getirmektedir (Neyens and Baeyens, 2003). Fenton proses, genel olarak dört aşamada gerçekleşmektedir: pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon-koagülasyon ve çöktürmedir (Bidga, 1995). Fenton proses H_2O_2/Fe^{2+} oranına bağlı olarak farklı arıtma fonksiyonlarına sahiptir. Fe^{2+} miktarının H_2O_2 'den fazla olması halinde arıtmada oksidasyon yerine kimyasal koagülasyon etkili olmaktadır.

Çeşitli heterojen ve homojen İOP'de üretilen hidroksil radikalleri ($HO^{\bullet}$), birçok organik ve inorganik kirleticiyi yüksek hızda ve miktarda oksitleyebilmekte, ancak bazen organik asitler (oksalik asit, formik asit vb.) gibi refrakter karakterdeki kirleticilerin giderimi minde (oksidasyonunda) yetersiz kalabilmektedir. Bununla birlikte $HO^{\bullet}$ 'nin az seçici olma özelliği hedef kirleticinin giderim veriminin azalmasına sebep olmaktadır. $HO^{\bullet}$ 'ne göre uygulamada bazı üstünlükleri (yüksek çözünürlük, yüksek stabilite, düşük maliyet) olan $SO_4^{\bullet-}$ 'nin oksidasyon uygulamalarında kullanılabilirliğinin araştırılması son yıllarda giderek artmaktadır (Madhavan vd., 2009; Criquet vd., 2010; Rickman ve Mezyk, 2010; Mendez-Diaz vd., 2010; Lin vd., 2011). $SO_4^{\bullet-}$ 'nin, $HO^{\bullet}$ 'ne göre bir başka avantajı ise $HO^{\bullet}$ 'yle aynı mertebelerde reaksiyon hız sabitleri ile inorganik/organik maddeler ile reaksiyona girebilmekle birlikte ($k = 10^7-10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ mertebeleri), serbest radikal tüketimine sebep olan ve radikal tutucu olarak adlandırılan bazı inorganik/organik maddelerle daha düşük hız sabitleri ile reaksiyon vermesidir (Liang ve Su, 2009). $SO_4^{\bullet-}$ 'nin demir ile meydana getirdiği Fenton benzeri prosese ait tepkimeler aşağıdaki gibidir.



2.8.8 Foto-Fenton prosesi

Fe(II) iyonları H_2O_2 ile reaksiyona girdiğinde $\text{OH}^{\bullet}$ radikalini meydana getirir. Bu iyonlar da daha sonra sudaki organik bileşenleri oksitlerler. Buna karşın Fe(III) / H_2O_2 sistemi de aynı işi yapmasına karşın Fe(II) / H_2O_2 sisteminin reaksiyon hızı daha yüksektir. Bu proses de düşük pH düzeylerinde etkilidir. Bu işlemler yakın UV radyasyonu ve görünür ışık ortamında gerçekleşmektedir. Fe^{3+} iyonlarının UV/ H_2O_2 prosesine ilave edilmesi ile gerçekleşen proses, genellikle Foto-Fenton tipi oksidasyon olarak adlandırılır.

Reaksiyonlar üç kademede gerçekleşir; (i) Fe(III)'nin Fe(II)'ye indirgenmesi, (ii)

Ferrik karboksilat komplekslerinin fotodekarboksilasyonu (iii) H_2O_2 'nin fotolizi.

i. Fe(III)'ün Fe(II)'ye foto-indirgenmesi (Faust ve Hoigne, 1990).

Bu prosesle ilgili aşağıdaki noktalar dikkate alınmalıdır;

1. Foto-Fenton prosesi, Fotoliz veya Fenton prosesinden daha etkilidir. UV yerine güneş ışığı kullanmak daha ucuz ve foto- Fentonda $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ olduğu için daha uygun olabilir. Bu yüzden kompleks kimyasalların arıtımında hidrojen peroksit ve Fe(III) dozlarının ayarlanması gerekmektedir. Dozların ayarlanmasından önceki aşamada tam ayrışma sağlayacak oksidan konsantrasyonlarının araştırılması için detaylı bir çalışma gerekmektedir.
2. Konsantre atıksular için, oksidasyon öncesi uygun seyreltme faktörleri belirlenmelidir.
3. Havalandırma işlemi ile parçalanma hızının artması sağlanabilir.
4. Fe(III) iyonunu sağlayacak tuzun seçimi çok önemlidir. İşletme pH'sı, sıcaklık, radyasyon tipi ve yoğunluğuna göre uygun demir tuzu seçilir. Tuzun disosiasyonu hızını etkileyen şartlar belirlenmelidir.
5. Radikal tutucuların(t-butanol gibi) varlığı, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ilave oksidanının varlığından dolayı foto-Fenton mekanizmasını çok etkilememektedir. Hümik asit ve fulvik asitin düşük konsantrasyonlarının radikal reaksiyonlarını hızlandırdığı belirlenmiştir. Diğer

yandan 2- propanol gibi bazı güçlü radikal tutucular prosesi olumsuz yönde etkilemektedir. Uygun ön artıma teknikleri ile bu maddelerin giderilmesi sağlanabilir.

6. İşletme pH'sı foto- Fenton prosesini etkileyen en önemli parametredir. Asidik şartlar bu proses için (pH = 2.8) uygundur. Bikarbonat ve karbonat gibi radikal tutucuların etkisi asidik şartlarda hissedilmez.

7. Yapılan çalışmaların çoğunda, Fe(III) iyonlarının konsantrasyonu arttıkça parçalanma reaksiyonları sürekli olarak artmaktadır ve optimum bir değerde sabit kalmamakta ve azalmamaktadır. Ancak yine de, böyle bir genelleme yapılmamalıdır, demir iyonlarının da çok yüksek konsantrasyonlarında radikal tutucu olduğu unutulmamalıdır. Bu sebeple, incelenen kirletici için optimum dozun olup olmadığını bulmak için düşük dozlardan çok yüksek dozlara kadar denemeler yapılması önerilmektedir.

8. Foto–Fenton prosesinde, H_2O_2 direk Fenton etkimesi, Fe(III)'ün Fe(II)'ye foto-indirgenmesinde ve H_2O_2 fotolizinde hızla tüketilir. H_2O_2 için saptanmış optimum doz bulunmamaktadır (Arslan ve diğ., 2000b).

9. UV yoğunluğu hidroksil radikallerin oluşumunu, dolayısıyla kirleticilerin parçalanma hızını etkileyen bir diğer faktördür. Herrera ve diğ., (1999) 0.1- 1 W/m² arasında artan UV yoğunluğunun parçalanma miktarını artırdığını belirlemiştir. (Gogate ve Pandit, 2004b).

2.9 Sıfır Değerlikli Demir ile Arıtma

Son zamanlarda, metalik demir olan Fe^0 sıfır değerlikli demir ile yüzey aktif maddelerin parçalanması üzerine olan ilgi gittikçe artmaktadır. Söz konusu giderimlerde SDD'nin faydaları: düşük toksisite, düşük maliyet, işlem kolaylığı ve atık suda düşük demir konsantrasyonudur. Asidik şartlarda, SDD'nin yüzeyi aşınır ve Fe^{3+} iyonları üretir. Daha sonra $HO^•$ üretmek için H_2O_2 ile reaksiyona girer. Bu da Fenton reaksiyonlarını oluşturur. SDD yüzeyi daha sonra Fe^{3+} iyonlarını Fe^{2+} iyonlarına indirgeyebilir. Bu proses İleri Fenton İşlemi olarak tanımlanır. İleri Fenton İşlemi, geleneksel Fenton işlemine göre birkaç avantaja sahiptir. Birincisi, demir tuzlarının yerine SDD'nin uygulanması zıt anyonlu sulu sistemlerin gereksiz yüklenmesini önlemektedir. İkincisi, İleri Fenton İşlemi ile muamele edilmiş atıksudaki ferrous ve ferric iyonlarının konsantrasyonu, demir tuzlarından yararlanılan klasik Fenton işlemiyle karşılaştırıldığında önemli derecede düşüktür. Üçüncüsü, Fe^{3+} 'ün daha hızlı geri dönüşümü söz konusudur. (Fu ve diğ., 2010). Bundan başka, SDD aynı zamanda asidik şartlarda oda sıcaklığında ve basıncında

hemen hemen tam olarak amonyağa dönüşen nitrat gibi maddeleri indirgeyebilmektedir. (Shu ve diğ., 2009). Bu yüzden, demir metalinin potansiyel olarak 3 elektronla reaksiyona katılmasından dolayı Fenton prosesi Fe^{3+} yerine Fe^{0+} ın kullanıldığı birçok araştırma vardır (Costa ve diğ., 2008)

Nanoteknoloji, 21. Yüzyılın teknoloji devrimi olarak nitelendirilmekte olup su ve atıksu arıtımında karşılaşılan sorunların çözümü için önemli bir rol oynayacağı düşünülmektedir. Maddelerin nano ölçekte çok farklı ve üstün özellikler göstermesi prensibine dayanan bu yaklaşım sayesinde yeni arıtma alternatiflerinin ortaya konması veya mevcut arıtma proseslerinin çok daha verimli ve ekonomik hale getirilmesi söz konusudur. Son yıllarda, SDD'nin yüzey alanını ve aktivitesine arttırmaya yönelik nano-boyutlarda SDD (n-SDD) üretim teknolojileri ivme kazanmıştır. N-SDD, çevre kirliliğini azaltmak amacıyla kullanılan ilk nesil nano malzemeler arasında yer almaktadır. N-SDD üretiminde en yaygın olarak kullanılan yöntem demir(II) iyonlarını sodium borohidrit ile vakum altında (10-6 mbar) indirgeme prosesidir (500 °C; 24 sa). Gözenek çapları 10-100 nm arasında n-magnetit (Sigma-Aldrich, Almanya) ve NANO FER STAR (NANO IRON Company, Çek Cumhuriyeti) demir nanopartikülleri, en fazla bilinen ve kullanılan katalizör malzemelerdir. Planlanan deneysel çalışmada SDD katalizörü olarak NANO FER STAR S25 kullanılacaktır.

N-SDD'nin kirlenmiş yeraltı sularının ve endüstriyel atıksuların arıtımında kısıtlı olarak kullanılmasının başlıca nedenleri, n-SDD'nin fazla stabil olmaması, arıtma ortamında uzaklaştırma zorluğu ve kolay topaklanmasıdır. Bu sorunların giderilmesi ve uygulamaların yaygınlaştırılması amacıyla n-SDD, aktif karbon, reçine, bentonit, kaolinit ve zeolit gibi gözenekli katı malzemelere sabitlenmiştir (Fu ve diğ., 2014). Destekli n-SDD yardımıyla, 1,4-diklorobenzen, nitrobenzen, TNT (trinitrotoluen-patlayıcılar), 2,4-dinitrotoluen, 2,6-dinitrotoluen, tekstil boyaları, fenoller, nitrat, kurşun, çinko, arsenik, krom, kalay gibi öncelikli kirleticilerin yeraltı sularından ve atıksulardan %90-99 oranında giderimi sağlanmıştır (Crane ve Scott, 2012).

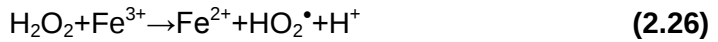
BPA ile bugüne kadar yapılmış çeşitli arıtılabilirlik çalışmalarından, BPA'nın sulardan ve atıksulardan daha etkin ve emniyetli bir şekilde giderilebilmesi için oksidatif parçalanma mekanizmasına dayanan İOP'nin önemli bir potansiyel oluşturduğu anlaşılmaktadır. Bunların arasından, demir bazlı İOP (Fenton, Foto-Fenton ve özellikle son yıllarda dikkat çeken n-SDD, SDD/oksidan arıtma sistemleri) yüksek performanslarından dolayı bu deneysel çalışmada tercih edilmiştir.

SDD, pek çok açıdan avantaj sağlamaktadır:

- SDD, üretmek ve kullanmak açısından kolay olan, toksik olmayan, ucuz ve bol bulunabilecek bir maddedir.
- Reaktif bir metaldir (indirgenme potansiyeli = -0,44 V).
- SDD, ortamda çözülmüş oksijen olması durumunda H₂O₂ üretimi için O₂'e iki elektron transfer ederek organik bileşikleri indirgeyip okside edebilir.
- SDD' den iki farklı oksijen transferi ile H₂O₂ suya indirgenebilir.
- H₂O₂ ve Fe²⁺, HO• üretirler.

Ayrıca SDD, Yeraltı sularının iyileştirilmesinde (klorlu VOC, pestisitler, antibiyotikler, nitroaromatikler, arsenik, nitrat ve ağır metallerin uzaklaştırılması) ve endüstriyel atık su arıtımında (PCBP, PBDPE, boyalar, fenoller, klorlu fenoller, ağır metaller ve metaloidler) da verimli sonuçlar vermektedir.

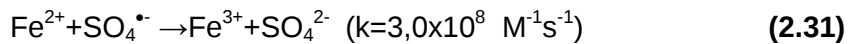
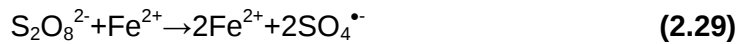
Proses süresince meydana gelen tepkimeler aşağıdaki gibidir (Yoon ve diğ., 2001).



SSD'nin PS ile kimyasal aktivasyonu;

Persülfat (PS, S₂O₈²⁻) 2,01 V redoks potansiyeline sahip güçlü bir çift elektron oksitleyicidir. Ayrıca, yüksek çözünürlüğü olan bir oksidandır (20 °C' de 2.5 M).

PS, SO₄^{•-} oluşturmak için 2,5-3,1 V redoks potansiyeli ile aktive edilmelidir.



2.10 Toksisite Ölçümleri

Günümüzde kullanımda olan ikinci en büyük noniyonik yüzey aktif madde sınıfı "alkilfenol etoksilatlar"ın üyelerinden nonilfenol etoksilatlar (NPE), evsel, tarımsal ve sınai amaçlarla pek çok sahada uygulanmaktadır (Chiu ve diğ., 2010). Toplam

alkilfenol etoksilat üretiminin yaklaşık %80'ini NPE oluşturmaktadır (David ve diğ., 2009) ve neticede bu maddeler, yüksek konsantrasyonlarda atıksu arıtım tesislerine deşarj edilmekte veya doğrudan alıcı su ortamlarına bırakılmaktadır. Bilimsel literatürde NPE'nin genelde düşük akut toksisite potansiyeline sahip olduğu bildirilmiş olmakla birlikte, nonilfenoller ile nonilfenol mono ve dietoksilatlar başta olmak üzere NPE metabolitlerinin, ana kirleticiye kıyasla daha toksik, lipofilik ve biyolojik ayrışmaya dirençli nitelikte oldukları bilinmektedir (Brand ve diğ., 1998). Ayrıca, NPE'nin anaerobik metabolitleri olan nonilfenoller "endokrin bozucu bileşikler" olarak kabul edilmektedir (Karahan ve diğ., 2010). Dolayısıyla, insan ve çevre sağlığını tehlikeye düşürmeyecek, konvansiyonel biyolojik arıtma proseslerine alternatif NPE giderim yöntemlerinin araştırılması gerekli görülmektedir.

Çeşitli YAM ve farklı tatlı su mikroorganizmaları ile yapılan toksisite deneyleri neticesinde YAM toksisite değerleri; Katyonik > Anyonik > Noniyonik şeklinde bulunmuştur (Singh ve diğ., 2002; Ying, 2006).

İleri oksidasyon teknolojilerinin çoğu, özellikle gerçek atıksudaki kompleks bileşiklerin tam olarak parçalanmasında yetersiz kalmakta ve dahası, bu teknolojiler için kullanılmakta olan reaktörler büyük hacimli atıksular için uygulanamamaktadır. Bu yüzden, toksisitenin belli bir seviyeye getirilmesi için oksidasyon prosesi uygulanıp, daha sonrasında konvansiyonel yöntemler kullanılarak daha fazla arıtma sağlanabilir (Beltran ve diğ., 1999a,b; Engwall ve diğ., 1999; Kitis ve diğ., 1999; Mastin ve diğ., 2001).

Literatürdeki çalışmalara bakıldığında, doğal organik maddelerin oksidasyonu ile yapılan bir çalışmada arıtma sonunda ortamda yüksek miktarda serbest bakır iyonunun bulunmasından dolayı suda serbest bakır iyonlarının artışına dayanarak toksisiteye neden olduğu bulunmuştur (Parkinson ve diğ., 2001).

UV ışığın sentetik tekstil atıksuyuna 1 saat süre ile ve 2 ml/L H₂O₂ ilavesi ile sonraki tekstil atıksuyunun biyolojik ayrışması sırasında mikrobiyal büyüme inhibisyonu % 47'den % 26'ya düşmüştür (Stanislaw ve Monika, 1999; Stanislaw ve diğ., 2001).

Bir noniyonik yüzey aktif madde olan NP10'un H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtılması çalışmasının ana madde ve TOK bazında proses performans verileri ile akut toksisite sonuçları birarada değerlendirilecek olursa, foto-Fenton prosesinin başlıbaşına NP-10 giderimi için en uygun İOP olduğu sonucuna varılabilir. H₂O₂/UV-C arıtımının ardından akut toksisiteye en fazla katkısı olan ayrışma ürünlerinin karboksilik asitler olduğu, diğer yandan karboksilik asitlerin kolay biyoayrışabilir yapıda oldukları dikkate alınarak, H₂O₂/UV-C prosesi bitiminde bir klasik biyolojik

arıtma ünitesi eklenmesi de bir öneri olarak sunulabilir. NP-10 oksidasyon ürünlerinin tanımlanması konusunda ileride gerçekleştirilecek araştırmalarda, bu çalışmada uygulanan analitik yöntemlere ek olarak sıvı kromatografisi-kütle spektrometrisi (LCMS) tekniğinin de kullanılması kuvvetle tavsiye edilmektedir (Alaton ve Balcioglu, 2002b).

Toksisite düzeyinin belirlenmesinde günümüze dek birçok farklı bakteri türü ile arıtılabilirlik çalışmaları yürütülmüştür. Mikrobiyat betabolik aktivitenin etkileri üzerindeki çalışmalar kimyasal stresin tayini için doğrudan, hızlı, hassas ve düşük maliyetli bir yaklaşım oluşturmaktadır. Bu yüzden bu teknikler toksisite sonuçlarının elde edilebilmesi için oldukça uygundur. Son dönemlerde işletim kolaylığı ve kısa sürede sonuçlanması nedeniyle en çok tercih edilmekte olan biyodeney *V. fischeri* ile yürütülen biyodeneylerdir. EC₅₀ parametresine göre sonuçlar elde edilir. Bu deneyin avantajları hızlı, duyarlı ve tekrardan üreyebilen mikroorganizmalar ile yapılabilir olmasıdır. Fakat toksisite deneylerinde kullanılan bir deniz bakterisi olan bu bakteri türü ile sadece tuzlu sularda çalışılabilmektedir, bunun sonucunda oluşan tuzluluk nedeni ile bazı çözünme göstermeyen organik maddeler ortamda gelişebilmektedir. Tüm bunlar bulanıklığa neden olmaktadır (Tothill ve diğ., 1996)

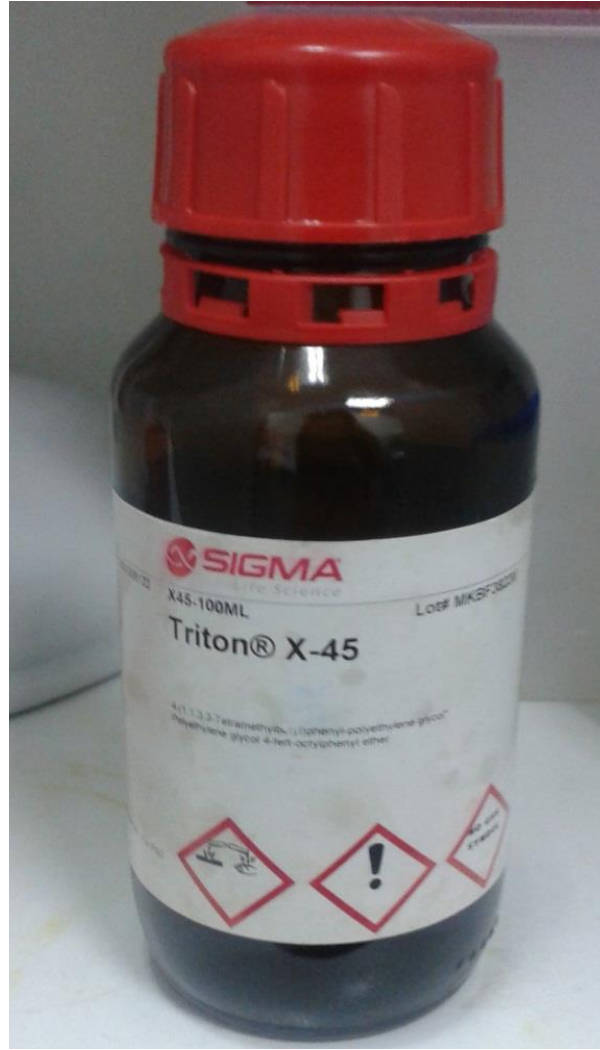
Atık su zehirlilik testleri pek çok amaç için yararlıdır:

- Su yaşamı için uygun çevre şartlarının belirlenmesi,
- Çözünmüş oksijen, pH, sıcaklık, tuzluluk, bulanıklık gibi parametrelerin uygun seviyelerinin belirlenmesi,
- Atık zehirliliğine etkili çevresel faktörlerin ortaya konması,
- Atıkların test canlılarına zehirlilik şeklinin ortaya konması,
- Bir deşarja veya zehirli maddeye su canlılarının duyarlılıklarının test edilmesi,
- Su kirlenmesi kontrolü ihtiyaçlarını karşılamak için atık arıtma miktarının belirlenmesi,
- Arıtma metotlarının etkinliğinin belirlenmesi (Meriç, 2002).

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Kimyasallar

Çalışmada kullanılmak üzere seçilen bileşik, ortalama olarak 4.5 etoksilat grubuna sahip, ticari ismi Triton X-45 olarak bilinen bir oktil fenol poli etoksilat (OPEO)'tır.



Şekil 3.1: Çalışmada kirlenici olarak kullanılan yüzey aktif madde OPEO

Model kirlenici olarak seçilen söz konusu oktil fenol polietoksilat, özellikle tekstil endüstrisinde, ayrıca temizlik endüstrisinde, boya üretiminde, kaplamalarda i ve kağıt endüstrisi kimyasallarının yapılarında bulunmaktadır. OPEO, bazı ilaçlara katkı

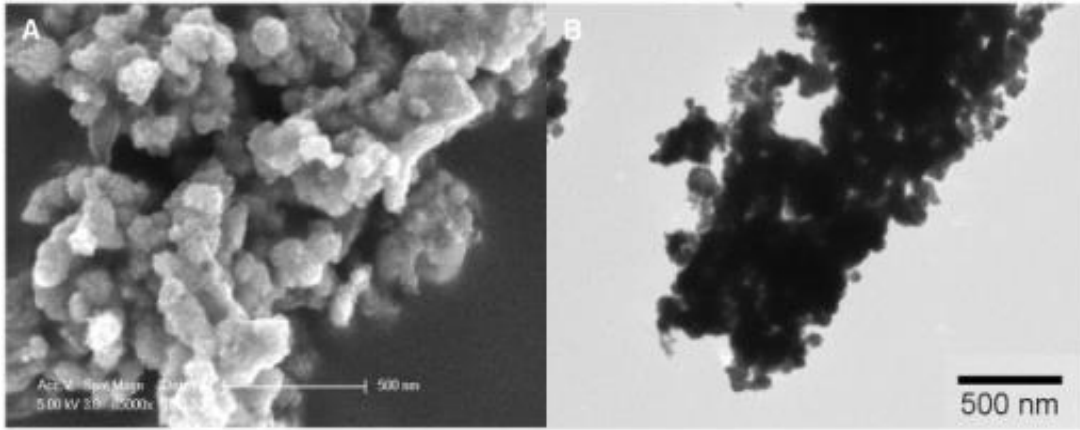
maddesi olarak da ilave edilerek ilaçların bağırsaktaki emilim hızlarını arttırıcı özellik göstermektedirler. Bu nedenle tıbbi kullanım alanları da mevcuttur. OPEO'ya ait özellikler Çizelge 3.1' de sunulmuştur.

Çizelge 3.1: Seçilen yüzey aktif maddenin fizikokimyasal özellikleri

Parametre	Değer veya Özellik
Saf suda pH'sı	9.7
Donma/Erime Noktası	6 °C
Kaynama Noktası	> 200 °C
Parlama Noktası	251 °C
Buhar Basıncı (20 °C)	< 1.33 hPa
Yoğunluk	1.07 g/cm ³
Suda Çözünürlük	Yüksek
Teorik Toplam Organik Karbon Eşdeğeri	0.68 g TOK/g OPEO
Deneysel Toplam Organik Karbon Eşdeğeri	0.67 g TOK/g OPEO

Özellikle tekstil yıkama ve ön hazırlama (haşıl sökme, apreleme) proseslerinden, ayrıca OPEP üretiminden atıksu kaynaklanmaktadır. Bunların deşarj edildikten sonra alıcı su ortamlarında en yüksek konsantrasyonu 20 mg/L olabildiğinden bu deneysel çalışmalarda 20 mg/L OPEO saf (distile) suda çözeltisi hazırlanmıştır.

SDD kaynağı olarak havayla oksidasyona dayanıklı Fe(0) nano partiküllerinden meydana gelen (ortalama partikül boyutu: 50 nm) toz formunda Nanofer Star (Nanofer 25S; Nano Iron Corp., Çek Cumhuriyeti) marka bir katalizör kullanılmıştır. Nanofer Star marka Nanofer 25S SDD partiküllerinin SEM ve TEM görüntüleri Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Nanofer 25S SDD nanopartiküllerinin SEM ve TEM görüntüleri (URL-1)

Çözeltilerin hazırlanmasında ve kromatografik ölçümlerde kullanılacak ultrasaf su laboratuvarımızdaki mevcut Arium 611 UV marka su saflaştırma sisteminden (Sartorius AG, Almanya) sağlanacaktır.

Oksidan olarak Sigma-Aldrich (ABD) marka %99 saflıkta potasyum persülfat (PS; $K_2S_2O_8$) kullanılmıştır.

Numunelerin pH ayarlamaları Merck marka H_2SO_4 ve NaOH çözeltileri ile yapılmıştır. Persülfatın titrimetrik tayini için Merck marka %99,5 saflıkta potasyum iyodür (KI), *Vibrio fischleri* ile yürütülmüş olan toksisite deneyinde Merck marka %99 saflıkta NaCl kullanılmıştır. *Puseudokirchneriella subcapitata* ile yürütülen toksisite deneyinde kullanılan kimyasallar MicroBioTests markalı deney kiti ile birlikte temin edilmişlerdir.

3.2 Deneylerin Yürütülmesi

Deneyisel çalışma, üç ayrı bölümden oluşmaktadır.

Öncelikle en uygun arıtma koşullarının tespit edilebilmesi için farklı SDD konsantrasyonu, farklı PS konsantrasyonu ve farklı pH koşullarında arıtılabilirlik ve optimizasyon deneyleri yapılmıştır. Ardından seçilen deneySEL koşullarda performans deneyi yürütülmüş, arıtma sisteminin yüzey aktif maddenin sulu çözeltiden giderimi, TOK giderim verimi ve oksidan tüketimi incelenmiştir. Son olarak da seçilen deneySEL koşullarda iki tür biyodeney yürütülmüştür.

DeneySEL çalışmalar için ilk olarak distile su ile 20 mg/L OPEO çözeltisi hazırlanmıştır. Saf su ile oluşturulan bu çözeltinin farklı demir konsantrasyonlarında,

farklı pH değerlerinde ve farklı oksidan konsantrasyonlarında oksidasyon oranları gözlemlenmiştir.

SDD konsantrasyonunun etkisini gözlemlemek için hazırlanan çözeltilere SDD eklenerek 0,5, 1,0, 2,5 ve 5,0 g/L olmak üzere dört farklı konsantrasyonda çözelti hazırlanmıştır. Nötr pH değerine yakın çalışmak amacıyla pH değeri 5 olarak seçilmiştir. Çözeltinin pH değeri magnetik karıştırıcıda karışım altında konsantre NaOH veya H₂SO₄ (1 ve 6 N) çözeltilerle istenen değere getirilmiştir. Çözeltiden 0., 30., ve 60., dakikalarda numuneler alınarak gözenek çapı 0,22 µm olan filtre ile süzülerek ön işlem den geçmiştir.

pH etkisini incelemek amacıyla yine aynı solüsyona önceki deneysel çalışmada belirlenen optimum SDD miktarı eklenerek 3, 5, 7 ve 9 olmak üzere farklı pH koşullarında deney yürütülmüştür. Çalışmada oksidan olarak 2,5 mM (molekül ağırlığı = 192 g/mol; 480 mg/L) PS kullanılmıştır. Çözeltiden 0., 30., ve 60., dakikalarda numuneler alınarak gözenek çapı 0,22 µm olan filtre ile süzülerek analitik ölçümler gerçekleştirilmiştir. PS konsantrasyonunun oksidasyon verimine etkisini incelemek amacıyla 0,5, 1,0, 2,5, 5,0 mM olmak üzere farklı PS konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanmıştır. SDD konsantrasyonu ve optimum pH olarak önceki deney setlerinde belirlenen değerler kullanılmıştır. Hassas terazide çözeltilere eklenecek potasyum persülfat miktarı tartılmıştır. Çözeltilerden 0., 30., ve 60., dakikalarda numuneler alınarak gözenek çapı 0,22 µm olan filtre ile süzülerek analitik ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Optimum arıtmanın gerçekleştiği süreyi belirlemek amacıyla daha önce yürütülen deneylerde belirlenen optimum arıtma 120 dakikalık ileri oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

İleri oksidasyon kontrol deneyi olarak, 20 mg/L OPEO ile hazırlanmış çözeltilere SDD ilave edilmeden 2,5 mM PS ile oksidasyonunu gözlemlemek amacıyla 0., 30. ve 60. dakikalarda numuneler alınarak gerekli analitik ölçümler gerçekleştirilmiştir.

3.3 Analitik Prosedürler

3.3.1 OPEO tayini

Deneysel çalışmalarda OPEO tayini için HPLC yöntemi kullanılmıştır.

OPEO tayini için hazırlanan numuneler ön işlem olarak homojen hale gelmeleri için filtrasyon işleminden geçirilmiştir. Filtrasyon işleminde 0,22 µm çaplı hidrofilik filtreler kullanılmıştır.

Çizelge 3.2: OPEO ölçümlerinde kullanılacak likit kromatografik yöntemin ayrıntıları

PARAMETRE	ÖZELLİK
Mobil faz	CH ₃ CN/H ₂ O; 50/50 (v/v)
Kolon tipi	C18 Symmetry (Waters, ABD)
Akış hızı (mL/dk)	1.0
Kolon sıcaklığı (°C)	25
Enjeksiyon hacmi (µL)	50
Dedektör	Diode Array Detektör (DAD)
Ölçüm dalga boyu (nm)	214
Ölçüm alt limiti (µg/L)	70

3.3.2 TOK tayini

Reaksiyon çözeltilerinin TOK içerikleri, “Oksidasyon veya Yakma Takiben Dispersif olmayan Enfranj ile CO₂ tayini” prensibine göre çalışan Shimadzu marka VCPN model otomatik örnekleyicili TOK analizörü ile tayin edilmiştir. Cihazın üst ölçüm limiti 30,000 mg/L’dir.



Şekil 3.3: Shimadzu marka VCPN model otomatik örnekleyicili TOK analizörü

Cihazın kalibrasyonu 0-20 mg/L, 20-100 mg/L ve 100-300 mg/L değerleri için toplam karbon (TK) ve inorganik karbon (İK) parametreleri için ayrı ayrı yapılmıştır. TK kalibrasyonu için potasyum hidrojen ftalat, İK kalibrasyonu için ise sodyum bikarbonat ve sodyum karbonat kimyasalları kullanılmıştır. Numuneler öncelikle 0,22

µm çaplı hidrofilik filtreler ile süzme işleminden geçirilmiş, ardından 25 mL hacimli viallere alınarak TOK tayinleri yapılmıştır.

3.3.3 Oksidan (persülfat) tayini

Deneyisel çalışmalarda oksidan olarak kullanılan PS konsantrasyonundaki azalma, iyodometrik yöntem ile tayin edilmiştir (Wahba ve diğ., 1959).

3.3.4 pH ölçümleri

Tüm pH ölçümleri Thermo Orion 720A+ marka pH metre ve Thermo Orion 9165BNWP model pH elektrodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyisel çalışmalar esnasında kullanmadan önce pH metre tampon çözeltiler yardımı ile standardize edilmiştir.

3.3.5 Akut toksisite ölçümleri

Toksosite ölçümlerinde biyodeneyleler Farklı canlı türlerinin farklı kimyasallara verdikleri tepki çok çeşitlidir. Bu nedenle kimyasalların canlılar üzerinde göstereceği toksik etkilerin incelenebilmesi açısından biyodeneyleler iyi bir ölçüt olmaktadır. Biyodeneylelerde kullanılacak canlı türlerinin farklı trofik seviyelerden seçilmesi, sucul ortamlarda meydana gelecek olan çevresel tehditlerin tespitini daha da kolaylaştırmaktadır.

Akut toksisite deneyleri öncesi bütün numuneler 0.22 mikronluk filtreden süzölmüş, pH'ları ayarlanmıştır. Persülfatın toksisite deneyine girişiminin önlenmesi için numunede kalan (bakiye) persülfat askorbik asit ile bozundurulmuştur. Bunun için 2.5 mM askorbik asit (440 mg/L) numuneye ilave edilmiş, (başlangıçtaki persülfat konsantrasyonu ile aynı konsantrasyonda; 1:1 molar oranda reaksiyona girmesi için). 30 dakika beklendikten sonra numunelerin içinde persülfat kalmaması sağlanmıştır (sülfata dönüşmüştür). Askorbik asit ilavesi yapıldığından numunelerin pH ayarı kontrol edilmiştir. Akut toksisite deneylerinde işletim kolaylığı ve kısa sürede sonuçlanması nedeniyle bir deniz fotobakterisi olan *V. fischeri* ve besin zincirinin “üretici” seviyesinin en yaygın ve önemli temsilcilerinden olan algler grubunun bir üyesi *P. Subcapitata* tercih edilmiştir.

3.3.5.1 V. fischeri

Toksisite düzeyinin belirlenmesinde günümüze dek birçok farklı bakteri türü ile arıtılabilirlik çalışmaları yürütülmüştür. Mikrobiyat metabolik aktivitenin etkileri üzerindeki çalışmalar kimyasal stresin tayini için doğrudan, hızlı, hassas ve düşük maliyetli bir yaklaşım oluşturmaktadır. Bu yüzden bu teknikler toksisite sonuçlarının elde edilebilmesi için oldukça uygundur. Son dönemlerde işletim kolaylığı ve kısa sürede sonuçlanması nedeniyle en çok tercih edilmekte olan biyodeney *V. fischeri* ile yürütülen biyodeneylerdir. EC₅₀ parametresine göre sonuçlar elde edilir. Bu deneyin avantajları hızlı, duyarlı ve tekrardan üreyebilen mikroorganizmalar ile yapılabilir olmasıdır.

Toksisite (inhibisyon) ölçümleri, bir deniz fotobakterisi olan *V. fischeri*'nin kullanıldığı ISO 11348-2 lüminesans inhibisyon test protokolü (Biotox®; Microtox®) izlenerek gerçekleştirilmiştir (ISO, 2008). Deney ön hazırlık aşamasında PS'in reaksiyona girmeden kalan kısmının numuneler içindeki tuzluluk oranını %2'nin üzerine çıkartıp çıkartmadığı 10, 20 ve 40 mg/L tuzlulukta hazırlanan çözeltilerin iletkenlik ölçümleri yapılarak oluşturulan kalibrasyon eğrisi ($y = 0,68x - 2,19$; $R^2 = 0,99$) ile numunelerin iletkenlikleri ölçülerek belirlenmiş ve tuzluluklarının uygun değerlerde kaldığı tespit edilmiştir. Numunelerin pH'ları, *V. fischeri* fotobakterilerinin yaşayabilecekleri uygun pH değeri olan 7,0 değerine gelecek şekilde H₂SO₄ ve NaOH ile ayarlanmıştır. Numuneler bir gece süresince karıştırılarak havalandırılmışlardır.

Deneyisel çalışma kapsamında, arıtılmamış ve arıtmaya tabi tutulmuş farklı seyreltilerde (%2'lik NaCl; pH=7) hazırlanmış OPEO numunelerinde % bağlı inhibisyon değerleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmış, orjinal OPEO çözeltisi için EC₃₀ ve/veya EC₅₀ değerleri (mg/L olarak), reaksiyon çözeltileri için ise İOP ile arıtma süresine karşı % bağlı inhibisyon değerleri ölçülmüştür;

$$KF = \frac{IC_{15}}{IC_0} \quad (3.1)$$

$$\% \text{ İnh} = 100 - \frac{IT_{15}}{KF \cdot IT_0} * 100 \quad (3.2)$$

Yukarıdaki eşitliklerde;

KF = Düzeltme faktörü

IC₁₅ = Şahidin t = 15 dk. maruz kalma süresi sonundaki ışımaya şiddeti

IC₀ = Şahidin ilk (t= 0 dk.) ışımaya şiddeti

IT₁₅ = Numune seyreltilerinin bulunduğu tüpte t=15 dk. sonraki ışımaya şiddeti

IT_0 = Numune seyreltilerinin konulacağı tüplerde ilk ($t=0$ dk.) ışık şiddetini

göstermektedir. Microtox® toksisite deneylerinde Teopal marka bir inkübatör (Finlandya) ve Kikkoman marka bir lüminesans okuyucusu (Finlandya) kullanılmıştır.



Şekil 3.4: Microtox® toksisite deneylerinde kullanılmış olan inkübatör ve lüminesans okuyucusu

3.3.5.2 *P. subcapitata*

Farklı arıtma sistemlerinde toksisite değişimlerinin incelenmesi amacıyla besin zincirinin üretici seviyesinin en yaygın ve önemli temsilcilerinden olan algler grubunun bir üyesi olan *P. subcapitata* tatlısu alg türü seçilmiştir. Toksisite (inhibisyon) deneyleri için MikroBioTests marka Algaltokit F. alg test kiti (Belçika) kullanılmıştır. Deneysel protokol olarak ISO 8692 izlenmiştir (ISO, 2012). *P. subcapitata* ile gerçekleştirilecek toksisite deneylerinde pH'sı 8.1'e ayarlanmış reaksiyon numuneleri ile 10000 lux görünür ışık şiddeti altında 72 saat temas ettirilen 106 hücre/mL yoğunluğundaki *P. subcapitata* alg hücreleri, test süresince sabit sıcaklıkta (23°C) tutulmuştur. İnkübasyon esnasında 24., 48. ve 72. temas saatlerinde okuma gerçekleştirilmiş ve alglerin farklı numunelerdeki (arıtılmamış ve arıtılmış OPEO; ayrıca kontrol numuneleri) büyüme hızları aşağıdaki denklem kullanılarak bulunmuştur;

$$\mu = \frac{\ln n_L - \ln n_0}{t_L - t_0} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte;

n_L = Başlangıç *P. subcapitata* konsantrasyonu (hücre/mL)

n_0 = t_L zamanındaki *P. subcapitata* konsantrasyonu (hücre/mL)

t_0 = Başlangıç süresi (sa.)

t_L = İnkübasyon süresini (sa.)

göstermektedir. 3.4 No.lu eşitlik ile hesaplanan (distile su + besi ortamı içeriğine sahip) kontrol numunesinin ve diğer numunelerin spesifik büyüme hızları ve 3.5 No.lu denklem kullanılarak, numunelerin büyüme hızındaki % bağıl inhibisyon değerleri hesaplanmıştır;

$$I_{\mu i} = \frac{\mu_c - \mu_i}{\mu_c} \times 100 \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte;

$I_{\mu i}$ = İnhibisyon değeri (%)

μ_c = Kontrol büyüme hızı (sa^{-1})

μ_i = Numune büyüme hızını(sa^{-1})

göstermektedir. *P. subcapitata* hücrelerinin yoğunlukları Jenway marka (İngiltere) bir spektrofotometre ile 670 nm dalga boyunda ve 10 cm ışık yoluna sahip cam hücrelerinde okunmuştur. Okunan absorbans değerlerinden, *P. subcapitata* hücrelerinin yoğunlukları ve büyüme hızları bulunacak, büyüme hızlarındaki azalmadan ise büyümede meydana gelen % bağıl inhibisyon değerleri hesaplanmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 SDD Konsantrasyonu Etkisi

SDD konsantrasyonunun OPEO arıtımı üzerine etkisinin incelenmesi için 2000 ml hacminde 20 mg/L konsantrasyonunda OPEO içeren solüsyon hazırlanmıştır. Reaksiyon süresince alınan numunelere ait OPEO, TOK ve çıkış pH değerleri Çizelge 4.1’de, numunelere ait % OPEO ve TOK giderim verimleri ise Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.1: Reaksiyonun 30. ve 60. dakikalarında alınan farklı SDD konsantrasyonlarına sahip numunelere ait OPEO, TOK ve çıkış pH değerleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; pH = 5)

SDD (g/L)	OPEO (mg/L)		TOK (mg/L)		pH (-)	
Süre (dk)	30	60	30	60	30	60
0,5	18	18	14	13	6,1	6,0
1,0	18	18	13	13	6,1	6,1
2,5	18	17	13	12	6,4	6,4
5,0	17	17	13	12	6,1	6,4

Çizelge 4.2: Reaksiyonun 30. ve 60. dakikalarında alınan farklı SDD konsantrasyonlarına sahip numunelere ait OPEO ve TOK giderim verimleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; pH = 5)

SDD (g/L)	OPEO (%)		TOK (%)	
Süre (dk)	30	60	30	60
0,5	2	3	1	4
1, 0	5	6	2	4
2,5	7	11	1	8
5,0	8	12	2	10

Literatür verilerine göre, SDD ile yapılan çalışmalarda SDD konsantrasyonunun artışının kirletici parçalanma reaksiyon kinetiklerinin değerlerini arttırdığı

görülmektedir (Zhao ve diğ., 2009). Başka bir çalışmada Moon ve arkadaşları 5 ila 100 mg/L arasında farklı konsantrasyonlarda SDD kullanılmış ve TOK giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışma neticesinde artan SDD konsantrasyonunun belli bir noktaya kadar (60 mg/L) TOK giderim verimini arttırdığı, sonrasında ise etkin bir artış olmadığı saptanmıştır (Moon ve diğ., 2010). Başka bir çalışmada Rong Xu ve arkadaşları Fe^{2+} /PS sisteminin bir azo boyar madde (Orange G) giderimi üzerindeki etkisini incelemiş, 0,5 ila 4 mM arasında farklı konsantrasyonlarda Fe^{2+} eklenerek, Fe^{2+} artışına paralel olarak %54 ila %99 arasında artan giderim verimi elde etmişlerdir.

Çizelge 4.2'ye bakıldığında Numunelerin OPEO giderim verimlerinin %3 ila %12 arasında olduğu ve en fazla 5 g/L SDD varlığında yürütülen reaksiyonda meydana geldiği görülmektedir. SDD konsantrasyonunun artışı ile OPEO ve TOK giderim veriminin artması, literatür verileri doğrultusunda beklenen bir etkidir.

Çizelge 4.2'de TOK değerlerinin reaksiyon süresi boyunca değişimine bakıldığında, %4 ila %10 arasında değiştiği ve en verimli giderimin 5 g/L SDD ile çalışılan numunede meydana geldiği, fakat ciddi miktarda artan SDD konsantrasyonunun literatür verilerine benzer olarak TOK giderim veriminde etkin bir artışa sebep olmadığı görülmektedir. Bu nedenle artıma ekonomik açıdan ele alınarak sonraki deneylerin yürütüleceği optimum SDD miktarı 1g/L olarak belirlenmiştir. Ortamda PS bulunmayışına bağlı olarak yüksek miktarlarda giderim elde edilememiştir.

4.2 pH Etkisi

pH etkisinin seçilen model kirleticinin giderilmesi üzerinde etkisinin incelenmesi amacıyla ilk deney setinde olduğu gibi 20 mg/L konsantrasyonunda OPEO içeren solüsyon ile deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

Deneysel çalışmalar sırasında farklı pH değerlerine ait numunelerin TOK değerleri, çıkış sularının pH değerleri ve OPEO değerleri Çizelge 4.3'de verilmiştir. Numunelerin % OPEO ve TOK giderim verimleri ise Çizelge 4.4'deki gibidir.

Çizelge 4.3: Reaksiyonun 30. ve 60. dakikalarında alınan farklı pH değerlerine sahip numunelere ait OPEO, TOK ve çıkış pH değerleri (Deneyisel koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 13 mg/L; SDD = 1g/L; PS = 2,5 mM=480 mg/L)

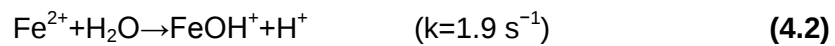
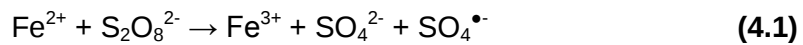
pH	OPEO (mg/L)		TOK (mg/L)		pH (-)	
Süre (dk)	30	60	30	60	30	60
3	1	2	11	10	4,8	4,0
5	2	2	11	10	5,8	6,0
7	2	2	11	11	3,4	6,1
9	19	15	13	12	6,6	6,0

Çizelge 4.4: Reaksiyonun 30, ve 60, dakikalarında alınan farklı pH değerlerine sahip numunelere ait % bağıl OPEO ve TOK giderim verimleri (Deneyisel koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 13 mg/L; SDD = 1g/L; PS = 2,5 mM=480 mg/L)

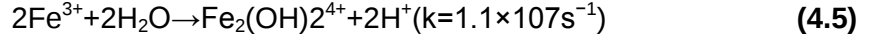
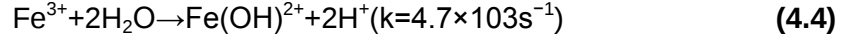
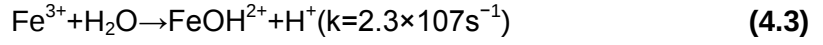
pH	OPEO (%)		TOK (%)	
Süre (dk)	30	60	30	60
3	89	88	15	19
5	88	87	11	12
7	85	88	12	13
9	3	23	<1	2

Çizelge 4.4' e bakılacak olursa, numunelerdeki OPEO giderimleri pH (3) ve pH (5) değerlerinde reaksiyonun 30. dakikasına kadar çok hızlı bir şekilde gerçekleşmiş, sonrasında yavaşlamıştır. pH'nın artmasıyla giderim veriminin düşmesi SDD'nin çözünmemesinden kaynaklı olarak beklenen bir durumdur. Manoj ve arkadaşları (2002), çalışmalarında pH 3-8 aralığında Fe(II) iyonlarının PS ile daha fazla sülfat radikali oluşturduğu sonucuna varmışlardır.

Denklem 4.1'de görüldüğü gibi, Fe^{3+} çökmesi kirlenici giderimini azaltmaktadır. Ayrıca denklem 4.2'de görüldüğü gibi pH değeri 4'ün üzerine çıktıkça Fe^{2+} 'nin PS ile reaksiyonu neticesinde meydana gelen Fe^{2+} komplekslerinin oluşmasıyla neticesinde çözünabilir Fe^{2+} miktarı azalmaktadır. Bu sebeplerden ötürü giderim verimleri düşük pH değerlerinde daha yüksek olmaktadır (Rong Xu, 2010).



Diğer taraftan, Fe^{3+} oksihidroksitleri, $(\text{FeOH})^{2+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, PS'ı aktive ederek sülfat radikallerine dönüştürme konusunda düşük verime sahiptirler. Fe^{3+} hidroksillerinin oluşum denklemleri aşağıda verilmiştir.



Yukarıdaki tüm denklemler yüksek pH değerleri içindir. pH değeri yükseldikçe sülfat radikali oluşumu azalmaktadır (Rong Xu, 2010).

Literatür çalışmalarında görülen sonuçlara benzer şekilde, yürütülen çalışmada pH değeri 7'nin üzerine çıktıkça giderim verimleri düşmüştür.

Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'de yine görülmektedir ki numunelerdeki OPEO giderimleri TOK giderimlerine göre daha fazladır, bu Fenton oksidasyonunun sonucudur. OPEO gideriminin TOK giderimine göre daha erken başlaması ise OPEO'nun parçalanmasından kaynaklıdır. TOK giderim verimleri %2 ila %19 arasında değişmektedir. Reaksiyon süresince en fazla TOK giderimi pH (3) değerinde meydana gelmiştir.

Deneysel çalışmalardan kirleticinin Fenton benzeri proses ile giderilmesi için bir optimum pH değerinin olduğu, bunun da 3-5 arasında olduğu sonucuna varılmaktadır. Nötr pH değerine yakın bir aralıkta çalışmak endüstriyel anlamda maddi açıdan daha kârlı olacağından optimum pH olarak 5 değeri seçilmiştir.

4.3 Persülfat Konsantrasyonu Etkisi

PS konsantrasyonunun arıtma üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla 20 mg/L OPEO içeren çözelti ile deneyler yürütülmüş, deney sonunda numunelerin TOK ve OPEO okumaları yapılmıştır, çıkış pH değerleri ölçülmüştür. Farklı PS konsantrasyonlarına sahip numunelerin TOK değerleri, çıkış sularının pH değerleri ve OPEO değerleri Çizelge 4.5' de, OPEO ve TOK % giderim verimleri ise Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5:Reaksiyonun 30, ve 60, dakikalarında alınan farklı PS konsantrasyonlarına sahip numunelere ait OPEO, TOK ve çıkış pH değerleri (Deneyel koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1g/L; pH = 5)

PS (mM)	OPEO (mg/L)		TOK (mg/L)		pH (-)	
Süre (dk)	30	60	30	60	30	60
0,0*	18	18	14	13	6,1	6,0
0,5	8	8	13	12	4,4	5,4
1,0	7	7	13	11	4,6	4,0
2,5	2	2	10	8	3,9	6,3
5,0	1	1	12	11	6,2	6,5

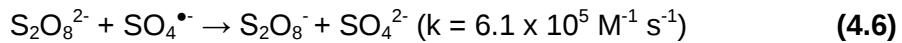
*PS'siz, sadece 1 g/L SDD'li kontrol deneyi

Çizelge 4.6:Reaksiyonun 30, ve 60, dakikalarında alınan farklı PS konsantrasyonlarına sahip numunelere ait % bağıl OPEO ve TOK giderim verimleri (Deneyel koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1g/L; pH = 5)

PS (mM)	OPEO (%)		TOK (%)	
Süre (dk)	30	60	30	60
0,0*	5	6	2	4
0,5	50	49	<1	9
1,0	65	66	4	14
2,5	88	89	22	33
5,0	91	93	9	14

*PS'siz, sadece 1 g/L SDD'li kontrol deneyi

PS konsantrasyonu Fenton benzeri prosesler için çok kritik bir parametredir. Ortamda fazla bulunduğunda Denklem 4.6'den de görülebileceği gibi, sülfat radikallerini harcayarak reaksiyonu inhibe etmektedir.



Rodriguez ve arkadaşları (2013), yapmış oldukları bir çalışmada bir tür azo boyar maddenin PS ve SDD ile oksidayonunu incelemiş, artan PS konsantrasyonunun kirlenici giderim verimini arttırdığını fakat TOK üzerinde belirgin bir etki göstermediğini tespit etmişlerdir. Başka bir çalışmada Rong Xu ve arkadaşları (2010), ortamda 1 mM Fe^{2+} var iken farklı konsantrasyonlarda (1-10 mM) PS eklemiş ve sonuç olarak artan PS konsantrasyonuna paralel olarak yüzey aktif madde gideriminin %53 ila %81 arasında arttığını tespit etmişlerdir. 1-4 mM

arasında giderim verimi hızlı bir artış gösterirken 4-10 mM arasında verim %81 ile %82 arasında ufak bir artış göstermiştir.

Çizelge 4.6'da verilen OPEO giderim verimlerine bakıldığında en iyi giderimin 2,5 ve 5 mM PS içeren çözeltilerde olduğu, TOK giderim verimlerinin ise %9 ile %33 arasında değişmekte olduğu ve en yüksek giderim veriminin 2,5 mM PS ile hazırlanan çözeltide meydana geldiği gözlemlenmiştir. Literatürdeki verilere benzer olarak özellikle OPEO giderim verimi artan PS konsantrasyonu ile artış göstermiştir, fakat 2,5 mM'dan sonra reaksiyon yavaşlamakta, giderimde daha fazla iyileşme görülmemiştir. TOK giderim verimleri ise 2.5 mM'dan sonra düşmeye başlamıştır. Bu nedenle optimum PS konsantrasyonu olarak 2,5 mM seçilmiştir.

4.4 Persülfat ile Oksidasyon Deneyi

Persülfatın OPEO giderimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla kontrol deneyi yürütülmüştür. Reaksiyon sonunda numunelerin çıkış pH değerleri, TOK ve OPEO konsantrasyonları ölçülmüş olup Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7: Farklı reaksiyon sürelerinde alınmış numunelerin TOK, OPEO ve çıkış pH değerleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 13 mg/L; PS = 2,5 mM=480 mg/L; pH = 5)

Süre (dk)	OPEO (mg/L)	TOK (mg/L)	pH (-)
0	22	13	4,3
30	20	13	4,8
60	19	11	4,9

Çizelge 4.7' de görülen konsantrasyonlar üzerinden gidilecek olursa, SDD olmadan yürütülen deney neticesinde %16 TOK giderimi, %16 OPEO giderimi sağlanmıştır. PS, SDD ile birlikte Fenton benzeri bir proses meydana getirerek sülfat radikallerini oluşturmakta ve daha etkin bir OPEO giderimini sağlamaktadır. Persülfat anyonunun oksidasyon potansiyeli 2,01 eV iken sülfat radikalının oksidasyon potansiyelinin 2,6 eV olması da ortamda SDD olmadan, sadece PS'in OPEO gideriminde çok daha az etkili olmasının bir açıklamasıdır.

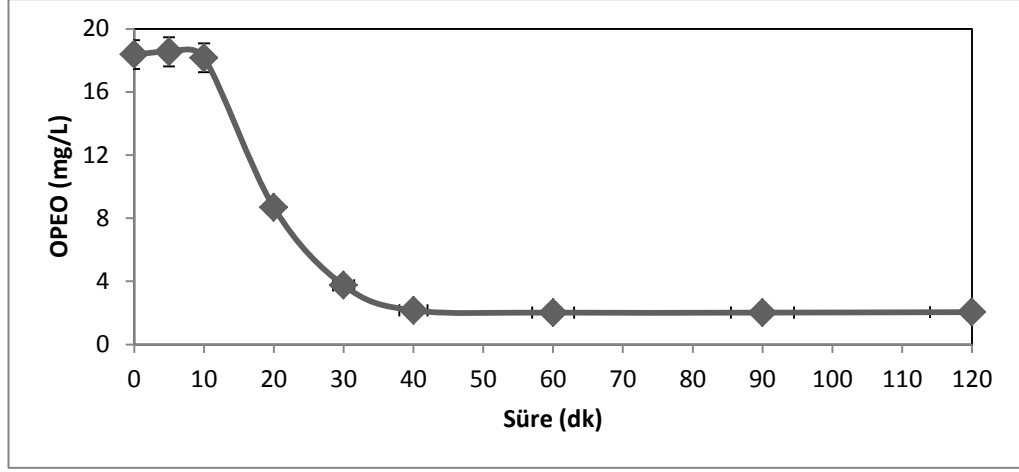
4.5 SDD/PS Arıtma Sistemi ile OPEO Oksidasyonu

Optimum arıtma süresinin belirlenmesi amacıyla SDD ve PS ile OPEO oksidasyonu deneyi yürütülmüştür. Numunelere ait TOK değerleri, OPEO değerleri ve çıkış pH değerleri ölçülerek Çizelge 4.8’ de verilmiştir.

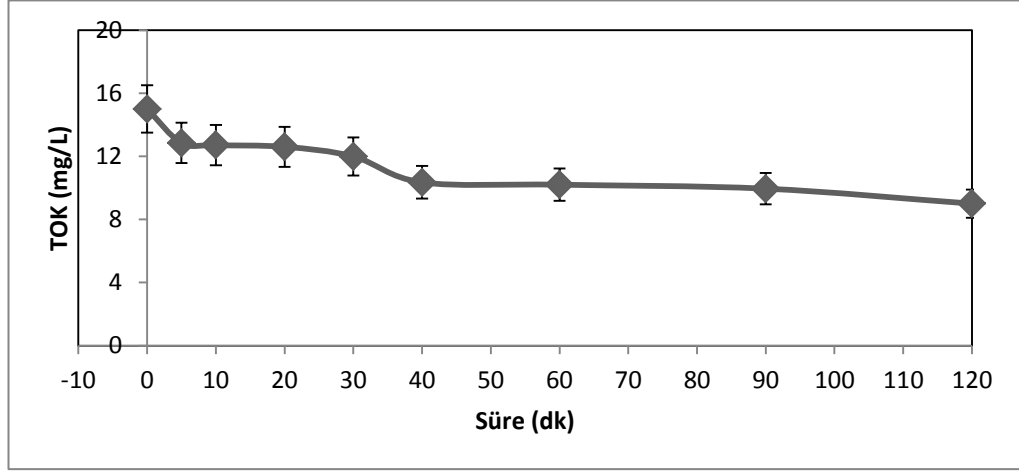
Çizelge 4.8: Farklı reaksiyon sürelerinde alınmış numunelerin TOK, OPEO ve çıkış pH değerleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 15 mg/L; SDD = 1g/L; PS = 2,5 mM=480 mg/L; pH = 5)

Süre (dk)	OPEO (mg/L)	TOK (mg/L)	pH (-)
0	19,5	15	4,8
5	19	13	4,0
10	18	13	3,6
20	9	13	3,2
30	4	12	5,8
40	2	9	6,3
60	2	9	6,5
90	2	9	6,2
120	1	9	6,3

Numunelerin OPEO, TOK, PS ve pH değerlerinin zamana göre değişimleri Şekil 4.1’ de, giderim verimleri ise Şekil 4.2’de gösterilmiştir.

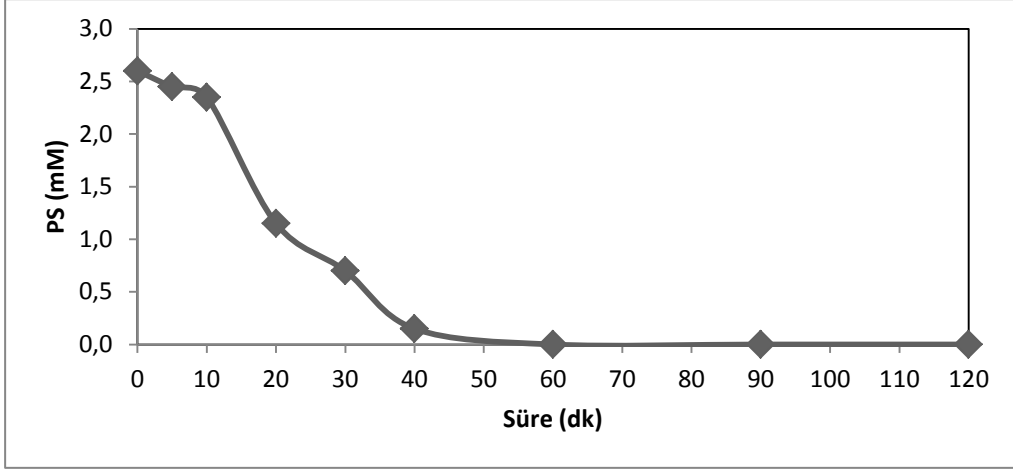


(a)

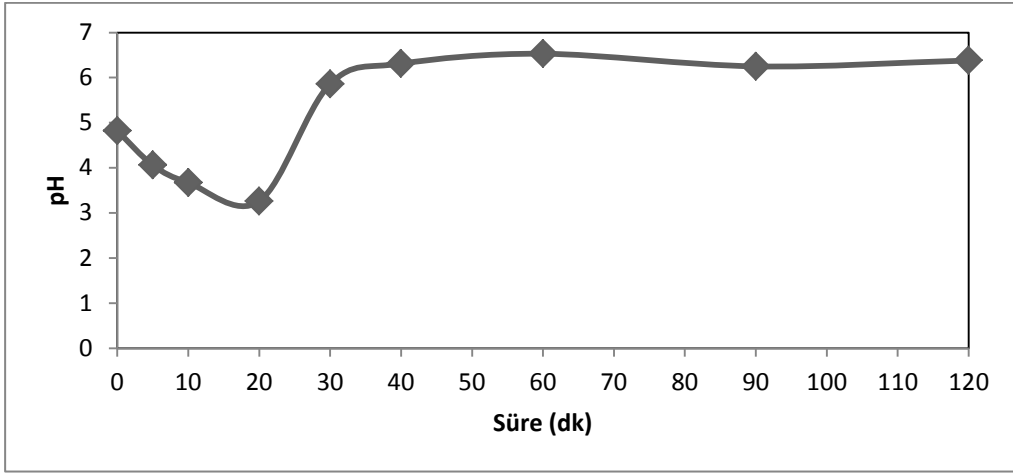


(b)

Şekil 4.1: Reaksiyon süresi boyunca numunelerin TOK (a), pH (b), OPEO (c) ve PS konsantrasyonları (d) değişimleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 15 mg/L; SDD = 1g/L; PS = 2,5 mM=480 mg/L; pH = 5)



(c)

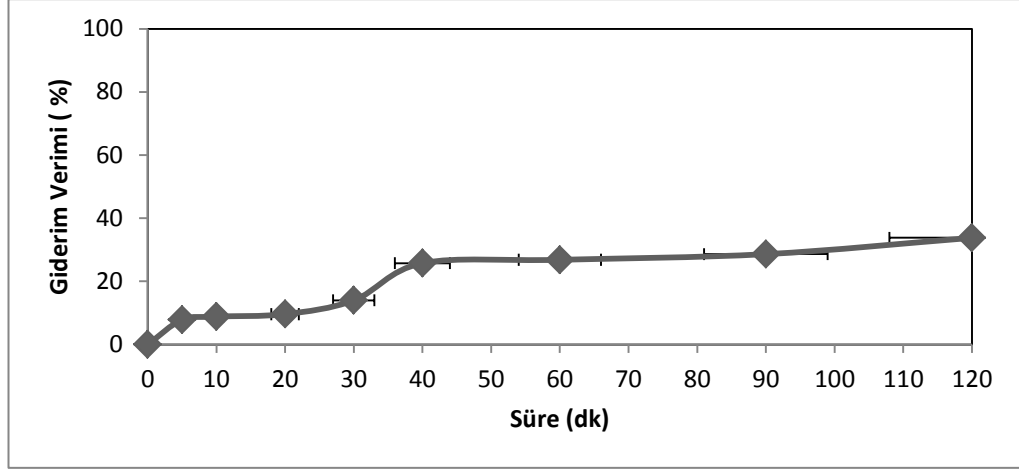


(d)

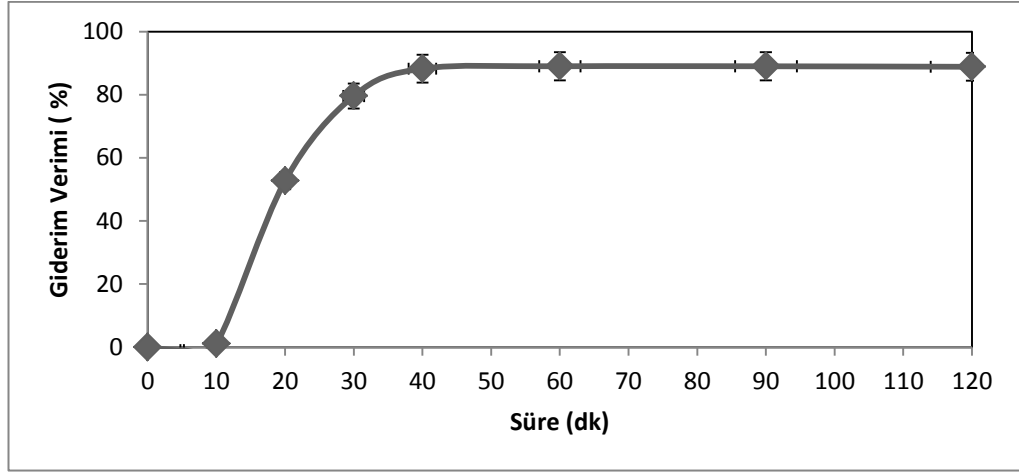
Şekil 4.2 (devam): Reaksiyon süresi boyunca numunelerin TOK (a), pH (b), OPEO (c) ve PS konsantrasyonları (d) değişimleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 15 mg/L; SDD = 1g/L; PS = 2,5 mM=480 mg/L; pH = 5)

Şekil 4.1' e bakıldığında, reaksiyonun 20.-30. dakikaları arasında OPEO konsantrasyonunu hızlı bir şekilde düşüşe geçtiği, aynı aralıkta TOK konsantrasyonundaki düşüşün de hızlandığı, çözeltinin pH değerinin ise arttığı görülmektedir. 40. dakikadan sonra reaksiyon hızı yavaşlamış, 120. Dakikaya kadar azalarak devam etmiştir.

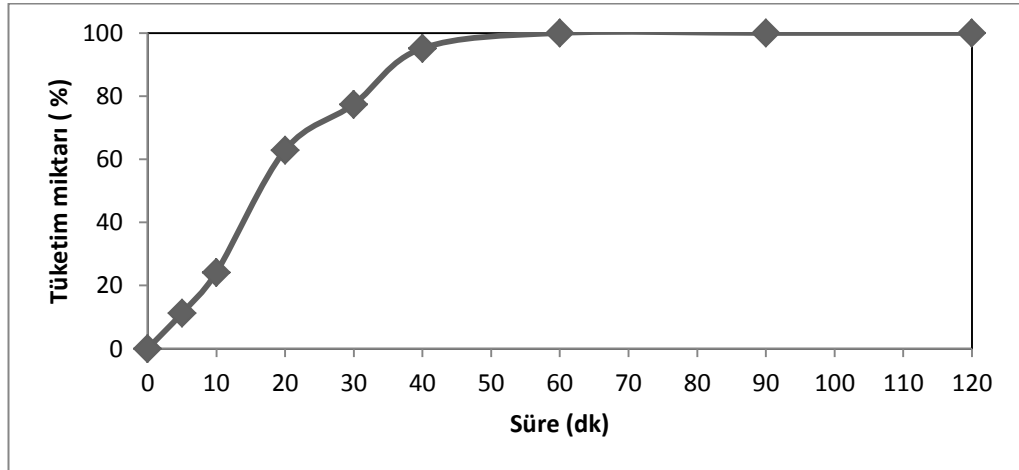
Optimum koşullar altında yürütülen deneyde OPEO konsantrasyonunun %95, TOK konsantrasyonunun ise %40 mertebelerinde azaldığı görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.3: Reaksiyon süresi boyunca numunelerin TOK (a), OPEO (b) % bağlı giderim verimleri ve PS (c) % tüketimi (Deneyisel koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1g/L; PS = 2,5 mM=480 mg/L; pH = 5)

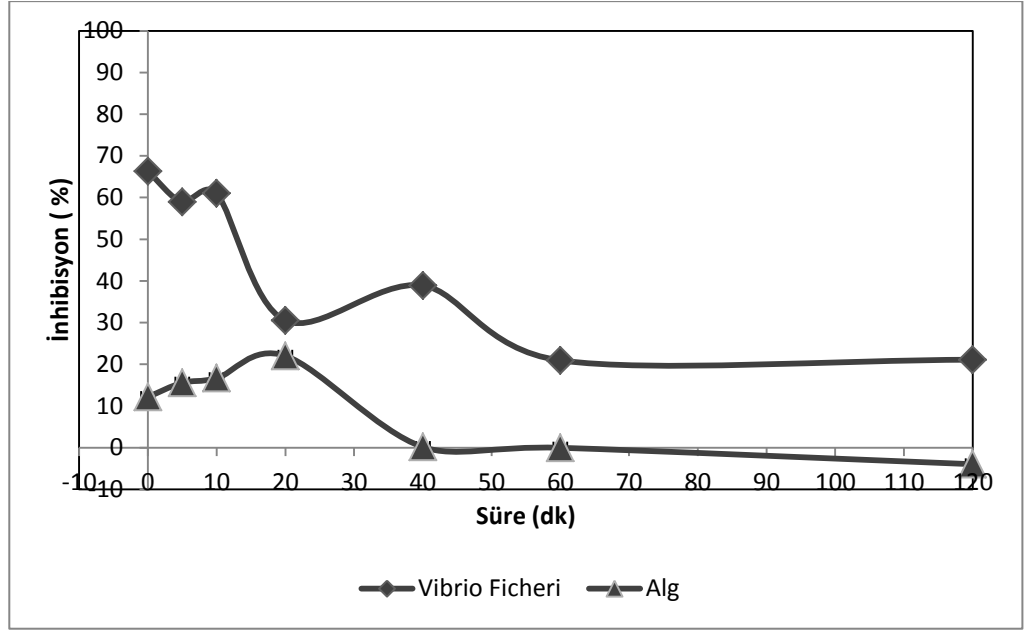
Şekil 4.2’de görülmekte olan OPEO, TOK, PS ve pH profilleri birbirine bağlı olarak değişiklik göstermektedirler. Reaksiyon hızına bakıldığında, ortamdaki PS tüketilmesine bağlı olarak 40. Dakikadan sonra reaksiyonun yavaşladığı/neredeyse durduğu, ilk 10 dakikada ise önce demir iyonlarının ortamda oluşması, birikmesi ve PS ile reaksiyona girip sülfat radikali oluşmasına bağlı olarak giderim olmadığı görülmektedir. Demir salınımından dolayı ortamın pH’sının düşmekte, sonrasında CO₂ çıkışından dolayı pH tekrar artmaktadır. OPEO’nun ayrışması ile meydana gelen ara bileşikler bir miktar TOK meydana getirmektedir. Numunenin TOK değerlerinde reaksiyonun ilk dakikalarında görülen artışın nedeni de bundan kaynaklanmaktadır (A. Karcı ve diğ., 2013).

Literatürdeki çalışmalar OPEO gibi APEO’ların ileri oksidasyon prosesleri ile etkin ve hızlı bir şekilde ayrıştığı, fakat ara ürünlerinin oksidasyona direnç gösterdiği, dolayısıyla TOK ve/veya KOİ giderimlerinin düşük kaldığını göstermiştir (Alaton ve diğ., 2013). OPEO’nun oksidasyon yolu ile ayrışması sonunda polietoksilat halkası seri olarak kısalmakta ve hidrofilik karakter de buna paralel olarak azalma göstermektedir (Alaton ve diğ., 2013). Ara ürünlerinin yapısal özellikleri, OPEO için TOK gideriminin yavaş olarak gerçekleşmesi ve düşük mertebelerde kalmasına neden olarak gösterilebilir.

Oksidan tüketimlerine bakıldığında, persülfatın 40 dakika içinde tamamen tükendiği görülmektedir. Bu durum oksidasyonun yavaşlayarak 40. dakikada durmasının sebebidir.

4.6 Toksisite Deneyleri

Reaksiyonun toksik ve ekotoksik etkilerini incelemek amacıyla toksisite deneyleri yürütülmüştür. *Vibrio fischeri* ve *P. subcapitata* ile yürütülen deneyler sonucunda elde edilen % inhibisyon değerleri Şekil 4.3’de verilmiştir.

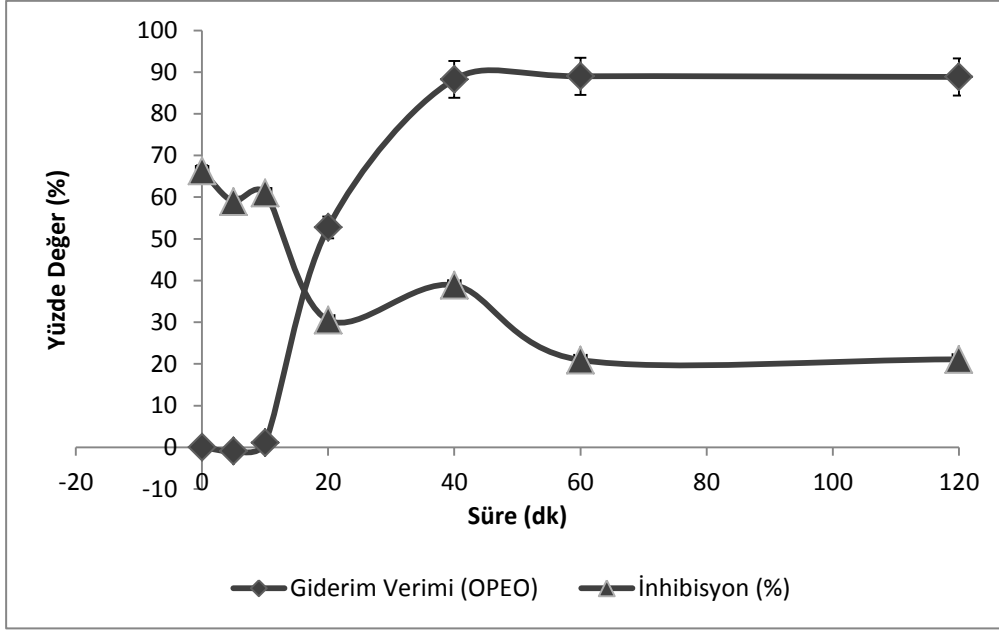


Şekil 4.4: *V. fischeri* ve *P. subcapitata* toksisitesinin zamana bağlı % inhibisyon değerleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1 mg/L; PS = 3,1 mM=595 mg/L; pH = 5)

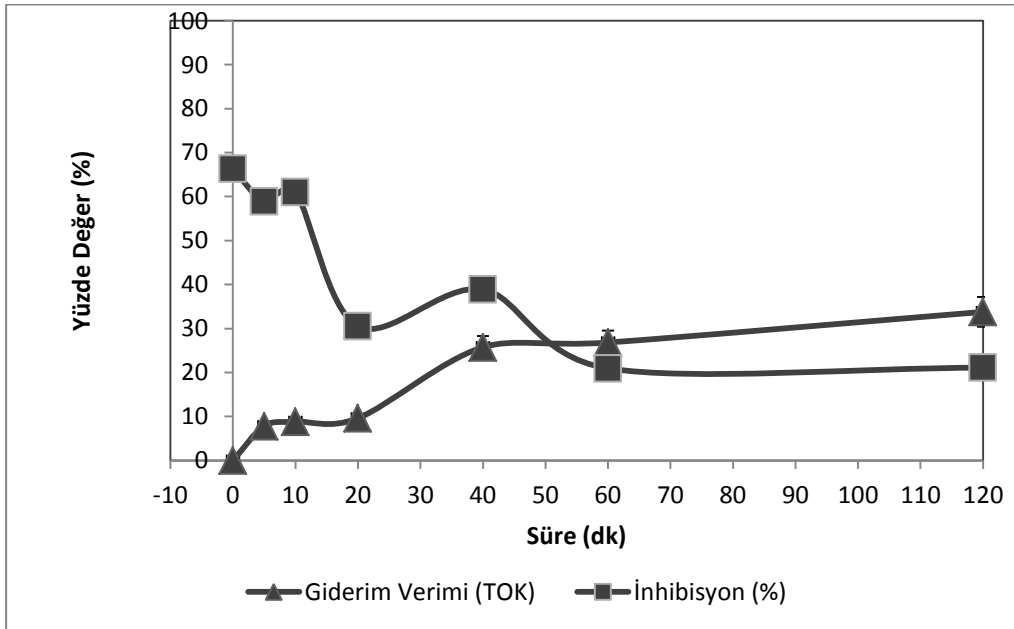
Şekil 4.3'e bakıldığında reaksiyonun 20. Dakikasında OPEO gideriminin başlaması ile birlikte zehirliliğin de buna paralel olarak azalmaya başladığı görülmektedir. OPEO'nun parçalanması nedeniyle oluşan ara ürünlerden kaynaklı olarak da reaksiyon süresi boyunca bazı noktalarda toksisitede dalgalanma söz konusu olmaktadır.

OPEO ve TOK giderimi için yeterli olacak minimum reaksiyon süresi, önceki deneysel çalışmaların sonuçlarına bakıldığında 40 dakika olarak görülmektedir fakat ekotoksikolojik olarak da verim elde edilmek isteniyor ise reaksiyon 40 dakika yerine 60 dakika devam ettirilerek % 20 yerine %40 mertebelerinde inhibisyon verimi elde edilebilir.

4.6.1 *Vibrio fischeri* Toksisitesi



Şekil 4.5: Farklı reaksiyon sürelerinde alınmış numunelerin % OPEO giderim verimleri ve % inhibisyon değerleri (Deneysel koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1 mg/L; PS = 3,1 mM=595 mg/L; pH = 5)



Şekil 4.6: Farklı reaksiyon sürelerinde alınmış numunelerin % TOK giderim verimleri ve % toksisite inhibisyon değerleri (Deneysel koşullar *V. fischeri* : OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1 mg/L; PS = 3,1 mM=595 mg/L; pH = 5, Deneysel koşullar *P. subcapitata* : OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1 mg/L; PS = 2,5 mM=595 mg/L; pH = 5)

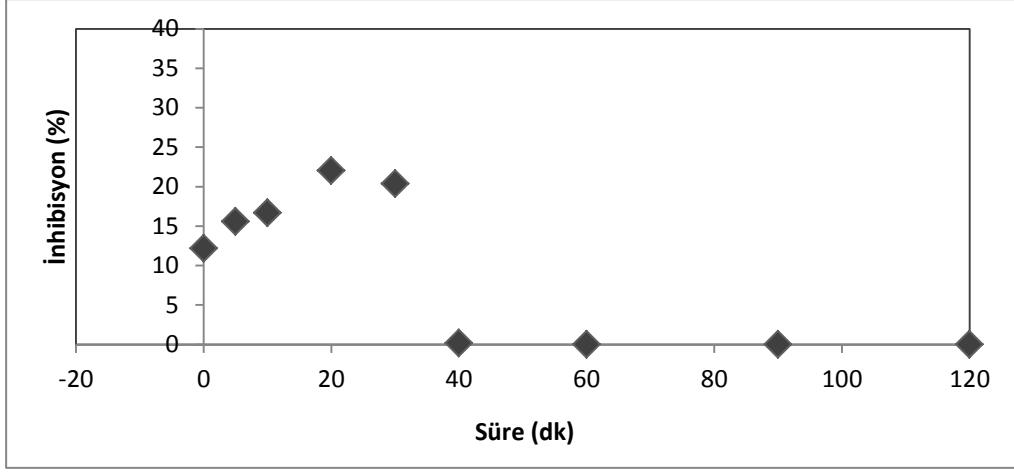
Fotobakteri toksisitesi ise deney başlangıcında Alg toksisitesine göre çok daha yüksek değerlerdedir (%66). Reaksiyon 20. dakikaya ulaştığında ortamdaki Fotobakteri toksisitesi yaklaşık olarak yarıya inmiş (%30 değerine) , daha sonra tekrar artmıştır (%39'a yükseliyor). Reaksiyonunu 40-60. dakikaları arasında % 39'dan %21'e düşmüş ve bu noktada tepkime durmuştur.

4.6.2 *P. subcapitata* Toksisitesi

Çizelge 4.9: Farklı reaksiyon sürelerinde alınmış numunelerin OPEO, TOK giderimleri ve toksisite inhibisyon yüzdeleri (Deneysel koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1 mg/L; PS = 2,5 mM=595 mg/L; pH = 5)

Süre (dk)	Kirletici Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	İnhibisyon (%)
0 (SDD'SİZ)	0	0	16
0	0	0	12
5	0	8	15
10	0	9	16
20	53	10	22
30	80	14	20
40	88	26	0
60	89	27	0
90	89	29	0
120	89	34	0

Ortamdaki *P. subcapitata* toksisitesine bakıldığında, deneysel çalışmanın başında düşük sayılacak bir mertebede (%16) olduğu görülmektedir. Reaksiyonun 20-30. dakikalarında toksisitede hafif artış gözlemlenmiş (%22), sonra tekrar azalmıştır. OPEO'nun giderimine paralel olarak % bağlı inhibisyon azalmış, 40. dakikadan sonra tamamen giderilmiştir.



Şekil 4.7: Farklı reaksiyon sürelerinde alınmış numunelerin % toksisite inhibisyon değerleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1 mg/L; PS = 2,5 mM=595 mg/L; pH = 5)

P. subcapitata toksisite testleri sonucunca fenol oksidasyonu ile oluşan ara ürünlerin toksisitelerinin fenol'den kaynaklanan toksik etkiden daha yüksek olduğu ve fakat ilerleyen arıtma sürelerinde toksisitenin önemli derecede azaldığı görülmüştür.

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada noniyonik bir yüzey aktif madde olan OPEO'nun, SDD-PS ileri oksidasyon prosesi ile arıtılabilirliği ve söz konusu arıtma sisteminin ekotoksikolojik riskleri üzerine çalışılmıştır. Öncelikle en uygun arıtma koşullarının tespit edilebilmesi için farklı sıfır değerlikli demir konsantrasyonu, farklı PS konsantrasyonu ve farklı pH koşullarında arıtılabilirlik ve optimizasyon deneyleri ve PS olmadan kontrol deneyleri yapılmıştır. Ardından seçilen deneysel koşullarda performans deneyi yürütülmüş, arıtma sisteminin yüzey aktif maddenin sulu çözeltiden giderimi, mineralizasyon verimi ve oksidan tüketimi incelenmiştir. Son olarak da seçilen deneysel koşullarda akut toksisite deneyleri yürütülmüştür.

Deneysel çalışmanın değerlendirilmesi aşağıda sunulmuştur;

- PS/SDD arıtma sistemi seçilen en uygun arıtma koşullarında % 95 OPEO, % 40 TOK giderimi sağlamıştır. PS tükendiğinde oksidasyon reaksiyonu durmuştur.
- *V.fischeri* akut toksisite test sonuçlarına göre, seçilen bakteri türünün model kirleticinin toksisite değişimine oldukça hassas bir tür olduğu görülmüş ve inhibisyon değerinin %66'dan %20 mertebelerine indiği gözlemlenmiştir.
- *P. subcapitata* bağıl inhibisyon değerlerinin incelenmesi sonucunda bu bakteri türünün *V.fischeri*'ye göre daha az hassas olduğu görülmüştür. giderilmiştir. Reaksiyon başında inhibisyon değeri %16 iken reaksiyon sonunda tamamen giderilmiştir. Test organizmaların kirleticiye ve ileri oksidasyon ürünlerine tepkisi ve hassasiyeti farklı olabilmektedir. Bu sebeple iki farklı organizma üzerinde deney yapılması önerilmektedir.
- Tüm bu veriler neticesinde potansiyel, SDD/HP ve Fenton, Foto-Fenton proseslerine alternatif, etkin bir arıtma sistemi olduğu sonucuna varılmıştır. Ekotoksikolojik olarak emniyetli, fakat dezavantajları: heterojen bir sistem olması, TOK gideriminin kısıtlı olması gibi dezavantajları olması nedeniyle katalizörün immobilize edilmesi tavsiye edilmektedir.

Deneysel çalışmalar ve elde edilen neticeler doğrultusunda literatüre bakıldığında eksik kalan, geliştirilebilecek olan hususlar mevcut olup aşağıda sunulmuştur;

- Katalizörün yeniden kullanılabilirliği araştırılabilir.
- Katalizör inert bir yüzey üzerine desteklenirse, yeniden kullanımı için reaksiyon ortamından ayırma işlemi ortadan kalkmış olur. Bu da gerçek uygulamalar için önem taşımaktadır. Bu nedenle katalizör destek malzemeleri üzerine kapsamlı araştırmalar yapılabilir.
- Çoğu çalışma, saf su ile laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla elde edilen sonuçlar, gerçek su veya atık sudaki gerçek performansını yansıtmıyor olabilir. gerçek arıtma performansının belirlenebilmesi için söz konusu arıtma sisteminin gerçek su ve atıksularda, organik ve inorganik su/atıksu bileşenlerinin varlığında denenmesi gerekir.
- Ekotoksikolojik risk değerlendirmesi için biyodeneyler önem taşımaktadır. Fakat tek bir biyodeneye, test organizmasına bağlı kalınmamalıdır. Organizmaların kirleticilere ve kimyasal oksidasyona tepkileri farklı olabilmektedir.

KAYNAKLAR

- Alder, A.A., Siegrist, H., Fent, K., Egli, T., Molnar, E., Poiger, T., Schaffner C., Giger W.** (1997). The fate of organic pollutants in wastewater and sludge treatment: Significant processes and impact of compound properties *Chimia*, 51 pp. 922–928.
- Ahel, M. ve Giger, W.** (1993). Partitioning of al-kyphenols and akylphenol polyexothylates be-tween water and organic solvents, *Chemosphere*, 26, 1471-1478.
- Azbar, N., Yonar, T., ve Kestioglu, K.** (2004). Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and colour removal from a polyester and acetate fiber dying effluent, *Chemosphere*, 55, 35-43.
- Baig, S., ve Liechti, P.A.** (2001). Ozone treatment for biorefractory COD removal, *Water Science and Technology*, 43, 197-204.
- Balcioğlu, A.I. ve Getoff, N.** (1998). Advanced oxidation of 4- chlorobenzaldehyde in water by UV-light, ozonation and combination of both methods. *Chemospher e* 36 (9), 1993.
- Balcioğlu, A.I., Getoff, N. ve Bekbolet, M.A.** (2000). Comparative study for the synergistic effect of ozone on the gammairradiated and photOKatalytic reaction of 4- chlorobenzaldehyde. *J.PhotoKhem. Photobiol.A: Chem.* 135, 229.
- Balson, T., ve Felix, M.S.B.,** (1995). The biodegradability of non-ionic surfactants, in: D.R. Karsa, M.R. Porter (Eds.), *Biodegradability of Surfactants*, Blackie Academic and Professional, , pp. 204-230.
- Beltran, F.J.** (1997). Theoretical aspects of the kinetics of competitive first reactions of ozone in the O₃/H₂O₂ and O₃/UV oxidation processes. *Ozone Sci. Eng.* 19 (1), 13.
- Bidga, R.J.** (1995). Consider Fenton's Chemistry For Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Progress*. 91 (12), 62-66.
- Brand, N., Mailhot, G., Bolte, M.** (1998). "Degradation photoinduced by Fe(III): Method of alkylphenol ethoxylates removal in water", *Environmental Science and Technology*, 32, 18, 2715-2720.
- Carroll, D.O., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., Kocur, C.,** (2013). Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation, *Adv. Water Resour.* 51. 104–122.
- Chen, R., ve Pignatello, J.J.** (1997). Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photo-assisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Envir on.Sci. Technol.* 31, 2399.
- Chiu, T.Y., Paterakis, N., Cartmell, E., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N.** (2010). "A critical review of the formation of mono- and dicarboxylated metabolic intermediates of alkylphenol polyethoxylates during wastewater

treatment and their environmental significance”, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 40, 3, 199-238.

- Costa, R.C.C., Moura, F.C.C., Ardisson, J.D., Fabris, J.D., Lago, R. M. (2008):**” Highly Active Heterogenius Fenton-Like Systems Based On Fe0/Fe3o4 Comosites Prepared By Controlled Reduction Of Iron Oxides”, Applied Catalysis B: Environmental, No. 83, Sf.131-139.
- Crane R.A., ve Scott T.B., (2012).** Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology, J. Hazard. Mater. 211–212 .112–125.
- David, A., Fenet, H., Gomez, E. (2009).** “Alkylphenols in marine environments: Distribution monitoring strategies and detection considerations”, Marine Pollution Bulletin, 58, 7, 953-960.
- Engwall, M.A., Pignatello, J.J., Grasso, D. (1999).** Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo–Fenton reaction. Water Res.33, 1151.
- Epa, (1997).** Profile Of The Textile Industry, U:S: Government Printing Office Superintendent Of Documents, Washington.
- Erdinç, E. (2006).** Tekstil endüstrisinde kullanılan noniyonik yüzeyaktif maddelerin H2O2/ UV-C oksidasyonu ve biyolojik arıtılabilirliği, yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Euratex, E.D. (2000).** Textile Industry BREF Document, Chapter 2-3-4-5-6. Beltran, F.J., Ovejera, G. and Rivas, J., (1996). Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 3.UV radiation combined with hydrogen peroxide, Ind. Eng. Chem. Res., 35, 883-890.
- Fatta, D. ve Loizidou, M. (2007).** Development and optimization of dark Fenton oxidation for the treatment of textile wastewaters with high organic load. Journal of Hazardous Materials 146, 558-563.
- Fu, F., Wang, Q., Tang, B. (2010).** ”Effective Degradation Of C.I. Acid Red 73 By Advanced Fenton Process”, Journal Of Hazardous Materials, No.174, Sf. 17-22.
- Glaze, D.G., Frost, J.D. Jr., Zoghbi, H.Y. ve Percy, A.K. (1987).** Rett’s syndrome: Characterization of respiratory patterns and sleep, Annals of Neurology, 21, 377-382.
- Glaze, W.H., Kang, J.W., ve Chapin, D.H. (1987).** The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation” Ozone Science & Engineering, 9, 335-352.
- Gogate, P.R. ve Pandit, A.B. (2004)a.** A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. Advances in Environmental Research 8, 501–551.
- Gogate, P.R., ve Pandit, A.B. (2004)b.** A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. Advances in Environmental Research 8, 553– 597.
- Greenlee, L.F., Torrey, J.D., Amaro, R.L., Shaw, J.M., (2012).** Kinetics of zero valent iron nanoparticle oxidation in oxygenated water, Environ. Sci. Technol. 46 .12913–12920.
- Grieger, K.D., Fjordbøge, A., Hartmann, N.B., Eriksson, E., Bjerg, P.L., Baun, A., (2010).** Environmental benefits and risks of zero-valent iron

nanoparticles (n-ZVI) for in-situ remediation: risk mitigation or trade-off? J. Contam. Hydrol. 118 165–183.

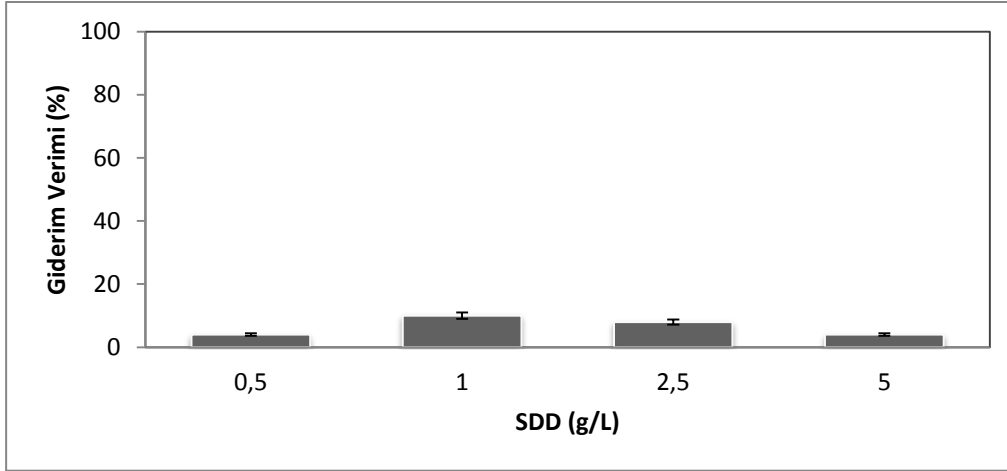
- Hautaniemi, M., Kallas, J., Munter, R., Trapido, M.** (1998). Modelling of chlorophenol treatment in aqueous solutions 1.Ozonation and ozonation combined with uv radiation under acidic conditions. Ozone Sci. Eng.20 (4), 259.
- Herrera, F., Kiwi, J., Lopez, A., Nadtokhenko, V.** (1999). PhoTOKhemical decoloration of remazol brilliant blue and uniblue a in the presence of Fe +3 and H2O2 . Environ. Sci.Technol. 33, 3145.
- Hung-Yee, S., ve Ching-Rong, H.** (1995). Degradation of commercial azo dyes in water using ozonation and UV enhanced ozonation process, Chemosphere, 31, 3813- 3825. IŞIK, M.
- İnce, N.H. ve Gönenç, D.T.** (1997). Treatability of a Textile Azo Dye by UV/H2O2. Environ. Tech. 18, 179-185.
- Jiangning, W.U. ve Tingwei, W.** (2001). Ozonation of aqueous azo dye in a semibatch reactor, Water Research, 35, 1093-1099.
- Jones, D.J.** (1998). Westmoreland Degradation of nonylphenolethoxylates during the composting of sludges from wool scour effluents Environ. Sci. Technol., 32. pp. 2623-2627.
- Kang, J.W., Hung, H.M., Lin, A., Hoffmann, M.R.** (1999). The sonolytic destruction of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) by ultrasonic irradiation: effects of ozone and frequency. Environ. Sci.Technol. 33, 3199.
- Kang, Y.W., Hwang, K.Y.** (2000). Effects Of Reaction Conditions On the oxidation efficiency in the Fenton process.Water Res. 34, 2786. PAPADOPOULOS, A.E.
- Karçı, A., Arslan-Alaton, İ., Bekbölet, M.** (2013). Advanced Oxidation Of A Nonionic Surfactant: Examination Of The Degradation Products – Acute Toxicity Relationship.
- Karahan, Ö., Olmez-Hanci, T., Arslan-Alaton, I., Orhon, D.** (2010). “Modelling biodegradation of nonylphenol ethoxylate in acclimated and non-acclimated microbial cultures”, Bioresource Technology, 101, 21, 8058-8066.
- Keenan, C.R. ve Sedlak, D.L.** (2008). Environmental Science and Technology, 42, 18, 6936-6941.
- Kharisov, B.I., Dias, H.V.R., Kharissova, O.V., Jiménez-Pérez, V.M., Pérez, B.O., Flores, B.M.,** (2012). Iron-containing nanomaterials: synthesis, properties, and environmental applications, RSC Adv. 2 . 9325–9358.
- Kitis, M., Adams, C.D., Daigger, G.T.** (1999). The effects of Fenton’s reagent pretreatment on the biodegradability of non-ionic surfactants.Water Res. 33, 2561.
- Koch, M., Yediler, A., Lienert D., Insel, G., ve Kettrup, A.** (2002). Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CI), Chemosphere, 46, 109-113.
- Kochany, J., ve Bolton, J. R.** (1992)."Mechanism of Photodegradation of Aqueous Organic Pollutants. 2. Measurement of Primary Rate Constants for Reaction of OH• Radicals with Benzene and Some Halobenzenes Using an EPR Spin-Trapping Method following the Photolysis of H2O2" , Environ. Sci. Technol., 26, 2, 262-265.

- Konsowa, A.H.** (2003). Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor, *Desalination*, 158, 233-240.
- Kümmerer, K.**, 2001. Drugs in the environment: emissions of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources: A review. *Chemosphere*, 45, 957-969.
- Langlais, B., Reckhow, D.A. ve Brink, D.R.** (1991). *Ozone in water treatment: application and engineering*, Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Mich.
- 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.
- Liwerska-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.
- Manoj, P., Varghese, R., Manoj, V.M., Aravindakumar, C.T.** (2002). *Chem. Lett.* 31 74–75.
- Marcomini, A., Capel, P.D., Lichtensteiger, T.H., Brunner, P.H., Giger, W.** (1989). Behaviour of aromatic surfactants and PCBs in sludge-treated soil and landfills *J. Environ. Qual.*, 18 pp. 523-528.
- Mastin, B.J., Sherrard, R.M., Rodgers Jr, J.H., Shah, Y.T.** (2001). Hybrid cavitation constructed wetland reactors for treatment of chlorinated and non-chlorinated organics. *Chem. Eng. Technol.* 24, 97.
- Mehmet, F.S., ve Hasan, Z.S.** (2002). Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 77, 842-850.
- Metcalf, Eddy, Inc.** (2003). *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, 4th Edition, McGraw-Hill, New York.
- Moon, B., Park, Y., Park, K.** (2010). Fenton oxidation of Orange II by pre-reduction using nanoscale zero-valent iron.
- Mueller, N.C., Braun, J., Bruns, J., Cernik, M., Rissing, P., Rickerby Nowack, B.** (2012). Application of nano-scale zero valent iron (nZVI) for groundwater remediation in Europe, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19 . 550–558
- Namboodri, C.G., Perkins, W.S., Walsh, W.K.** (1994). Decolorizing dyes with chlorine and ozone: part II, *Am. Dyestuff Report*, 83, 17-26.
- Neyens, E. ve Baeyens, J.** (2003). A Review Of Classic Fenton's Peroxidation As An Advanced Oxidation Technique. *Journal Of Hazardous Materials*. B98 33-50.
- Parsons, S.A. ve Williams, M.** (2004). in: S. Parsons (Ed.), *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London. pp. 1–6.
- Pei-Jen, C., Erik, J.R., Seth, W.K., David, E.H. ve 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.

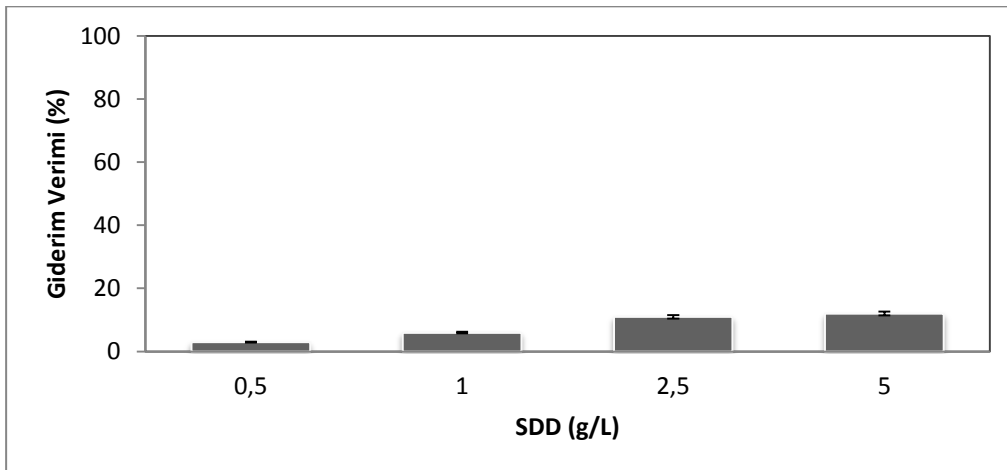
- Poole, A.J.** (2004). Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation, *Water Research*, 38, 3461-3463.
- Rice, R.G.** (1997). Applications of ozone for industrial wastewater treatment – a review. *Ozone Sci.Eng.*18 (6), 477.
- Rein, M.** (2001). Advanced Oxidation Processes – Current Status And prospects, *proc. estonian acad, Science Chemistry*, 50, 59–80.
- Rivas, F.J., Carbajo, M., Beltran, F., Gimeno, O. ve Frades, J.** (2008). Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites, *Journal of Hazardous Materials*, 155, 407-414.
- Renner, R.** (1997). European bans on surfactant trigger transatlantic debate *Environ. Sci. Technol.*, 31, pp. A316-A320.
- Salar, A., Kızmaz, A., Arda, A.** (2004). Deterjanlar, deterjan analizleri, deterjanların çevreye ve insan sağlığına etkileri. Lisans tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Muradiye – Manisa.
- Sanz, J., Lombraña, J. I., De Luis, A. M., Varona, F.** (2003). UV/H₂O₂ Chemical Oxidation for High Loaded Effluents: A degradation Kinetic Study of LAS Surfactant Wastewater, *Environmental Technology*, 24., 903-911.
- Sarasa, J., Roche, M.P., Ormad, M.P., Gimeno, E., Puig, A. ve Ovelheiro, J.L.** (1998). Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation, *Water Research*, 32, 2721-2727.
- Schröder, F.R.** (1995). Concentrations of anionic surfactants in receiving riverine water *Tenside Surfactant Deterg.*, 32, pp. 492–497 View Record in Scopus Citing articles (24).
- Schwartz, T. Kohnen, W. Jansen, B. ve Obst, U.** (2003). Detection of antibiotic-resistant bacteria and their resistance genes in wastewater, surface water, and drinking water biofilms, *FEMS Microbiol. Ecol.* 43, 325–335.
- Shu, H.Y., Chang, M.C., Chang, C.C.** (2009). "Intefration Of Nano Sized Zero-Valent Iron Particles Addition With UV/H₂O₂ Process For Purification Of Azo Dye Acid Black 24 Solution", *Journal Of Hazardous Materials*, No. 167, Sf. 1178-1184.
- Soares, A., Guieysse, B., Jefferson, B., Cartmell, E., Lester, J.N.** (2008). Nonylphenol in the environment: a critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environ. Int.* 34, 1033–1049.
- Sonnenschein, C., Soto, A.M.** (1998). An update review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.*, 65 .pp. 143-150.
- Staehlin, J. ve Hoigne, J.** (1982). Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environmental Science and Technology*, 16, 676-681.
- Stanislaw, L., ve Monika, G.** (1999). Optimization of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater, *Water Research*, 33, 2511-2516.

- Stanislaw, L., Monika, S., ve Renata Z.** (2001). Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes, *Journal of Biotechnology*, 89, 175-184
- Tanaka, K., Padermpole, K., Hisanaga, T.** (2000). Photo catalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Res.* 34 (1), 327.
- Tantak, N.P., ve Chaudhari, S.** (2006). Degradation Of Azo Dyes By sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment. *Journal of Hazardous Materials B136* 698–705. FAUST, B.C., HOIGNE, J., 1990. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of hydroxyl radicals in clouds, fog and rain. *24:11*, 79-89.
- Techcommentary,** (1996). Advanced oxidation processes for treatment of industrial wastewater. An EPRI community environmental centre publ. No. 1.
- Wahba, N., El Asmar, M.F., El Sadr, M.M.** (1959). Iodometric Method for Determination of Persulfates, *Analytical Chemistry*, 31, 1870-1871.
- Weavers, L.K., Ling, F.H., Hoffmann, M.R.** (1998). Aromatic compound degradation in water using a combination of sonolysis and ozonolysis. *Environ.Sci.Technol.* 32, 2727.
- Yonar, T.** (2005). Fotokimyasal Oksidasyon Yöntemi ile Organik Kirliliklerin Giderilmesi ve Bu Yöntemin Küçük Yerleşim Bölgelerinden Kaynaklanan Atıksulara Uygulanması, Doktora Tezi, UÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa.
- Zhou, H. ve Smith, D.W.** (2002). Advanced Technologies In Water and Wastewater Treatment, *J. Environm. Eng. Sc.* 1, 247-264.
- Ziylan, A. ve İnce, N.H.** (2011). The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 187, 24–36.

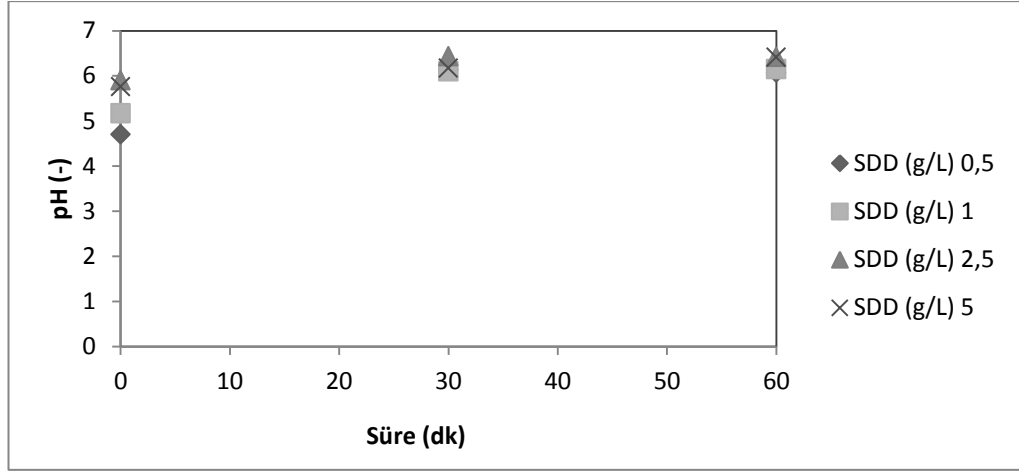
EKLER



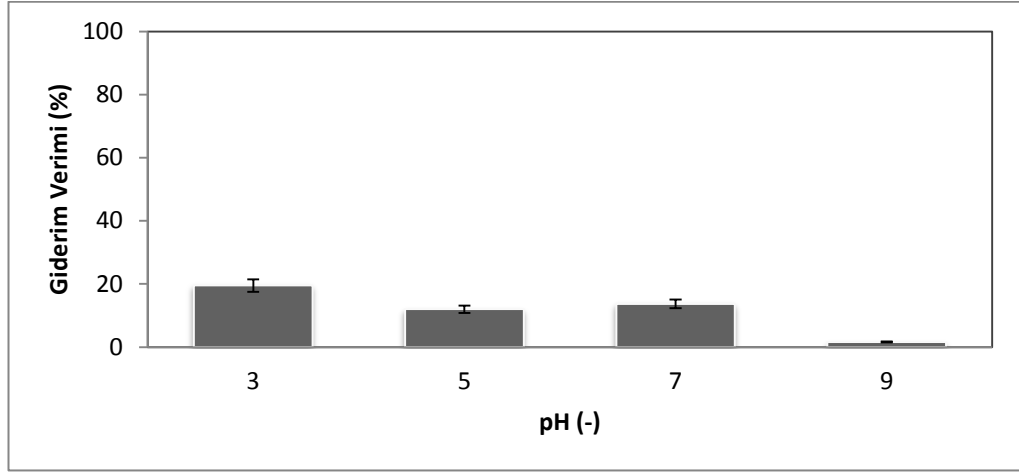
Şekil A.1: Farklı SDD konsantrasyonu içeren numunelerin TOK giderim verimleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; pH = 5; Süre = 60 dk)



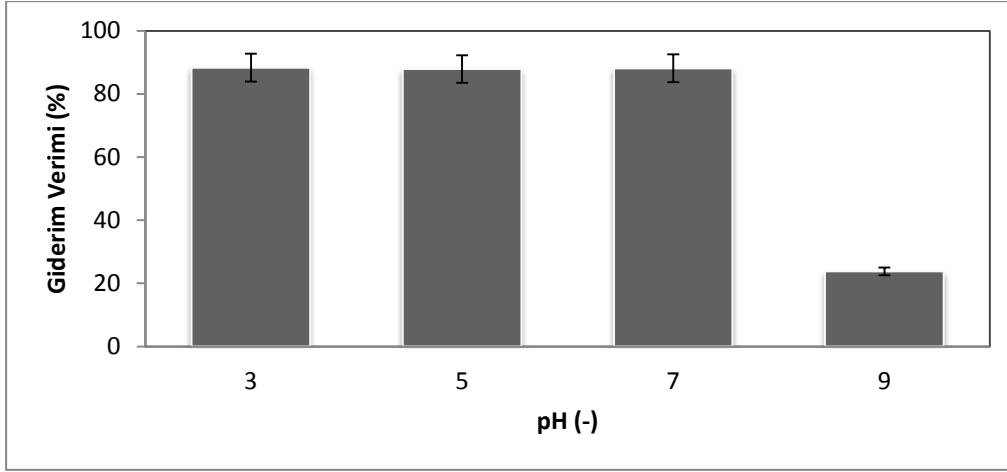
Şekil A.2: Farklı SDD konsantrasyonu içeren numunelerin OPEO giderim verimleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; pH = 5; Süre = 60 dk)



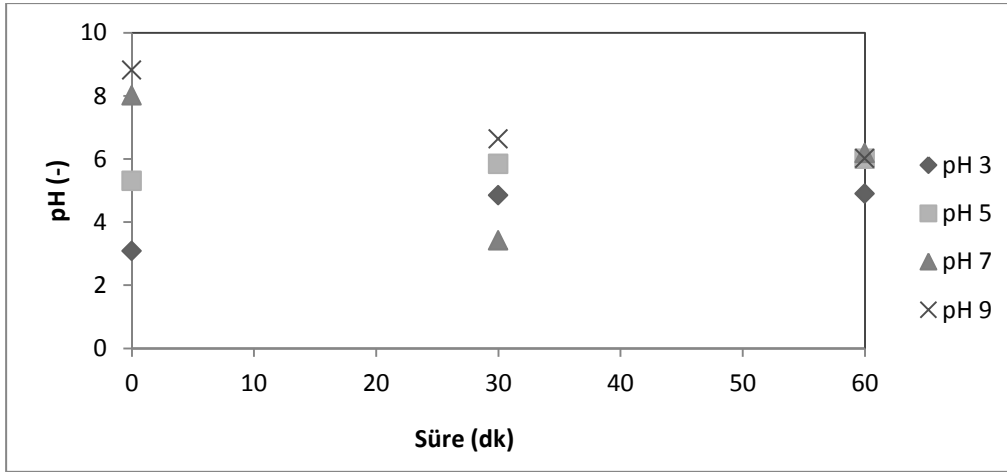
Şekil A.3: Farklı SDD konsantrasyonu içeren numunelerin reaksiyon süresince pH değişimleri (Deneysel koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; pH = 5)



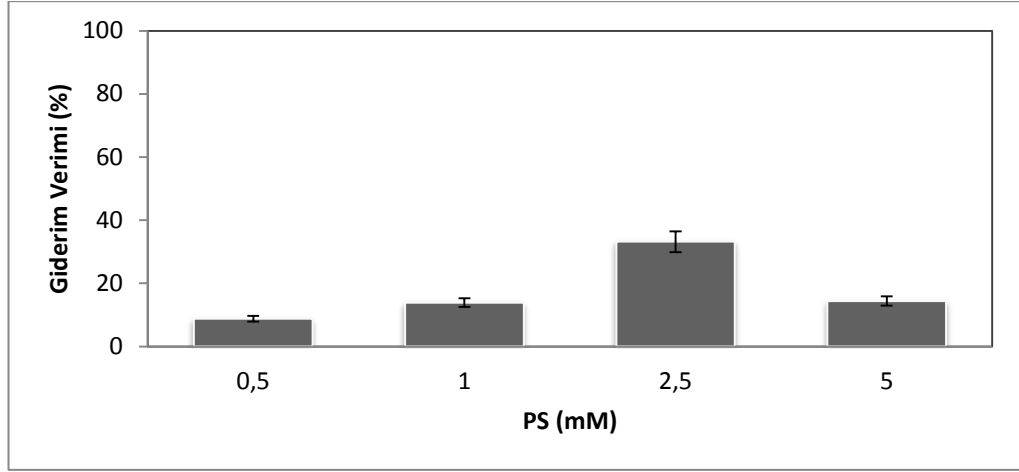
Şekil A.4: Farklı pH değerlerine sahip numunelerin TOK giderim verimleri (Deneysel koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 13 mg/L; SDD = 1g/L; PS = 2,5 mM=480 mg/L; Süre = 60 dk)



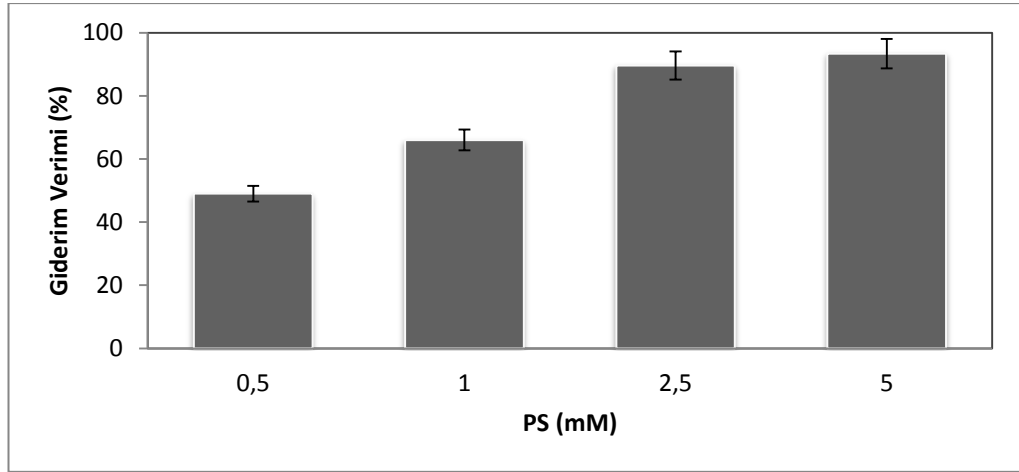
Şekil A.5: Farklı pH değerlerine sahip numunelerin OPEO giderim verimleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 13 mg/L; SDD = 1g/L; PS = 2,5 mM=480 mg/L; Süre = 60 dk)



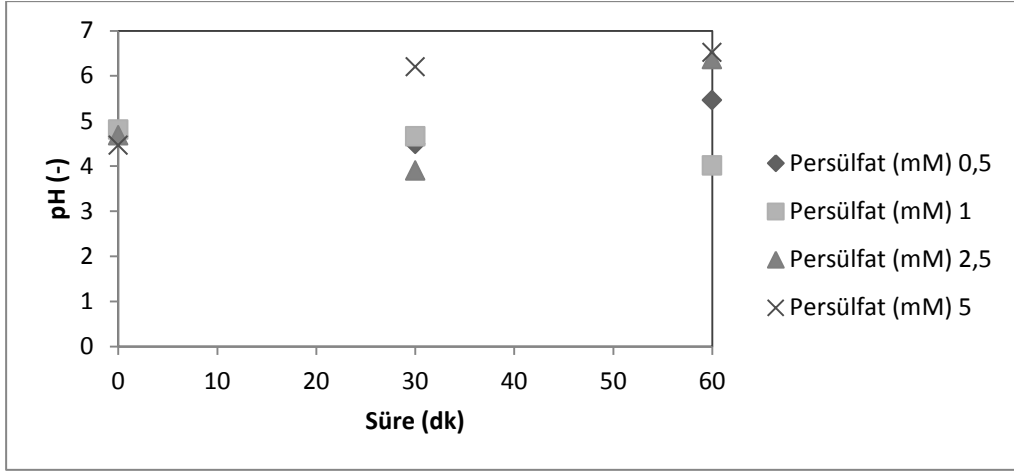
Şekil A.6: Farklı pH değerlerine sahip numunelerin reaksiyon süresince pH değişimleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 13 mg/L; SDD = 1g/L; PS = 2,5 mM=480 mg/L)



Şekil A.7: Farklı PS konsantrasyonlarına sahip numunelerin TOK giderim verimleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1g/L; pH = 5; Süre = 60 dk)



Şekil A.8: Farklı PS konsantrasyonlarına sahip numunelerin OPEO giderim verimleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1g/L; pH = 5; Süre = 60 dk)



Şekil A.9: Farklı PS konsantrasyonlarına sahip numunelerin reaksiyon süresince pH değişimleri (DeneySEL koşullar: OPEO = 20 mg/L; TOK = 14 mg/L; SDD = 1g/L; pH = 5)

ÖZGEÇMİŞ

VESİKALIK
FOTO

Ad Soyad: Kübra TEMİZ

Doğum Yeri ve Tarihi: Üsküdar – 20.11.1989

Adres: Yamanevler Mah. Rüzgarlı Sok. No:15/8 Ümraniye-İSTANBUL

E-Posta: kubra_temiz@hotmail.com

Lisans: Yıldız Teknik Üniversitesi

Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Arslan-Alaton İ., Ölmez-Hancı T., Temiz K., Yazıcı Ç.B., 2014: "Zero Valent Iron-Based Advanced Oxidation Processes as Potential Alternatives to the Classical Homogenous Fenton Treatment of Industrial Micropollutants: A Case Study with Dimethyl Phythalate and OctylphenolPolyethoxylate", *European Chemistry Congress - 5th EuCheMS*, August 31 - September 4, 2014 , Istanbul, Turkey.