

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİSFENOL A’NIN KATALİTİK, FOTOKATALİTİK VE
OZONLAMA YÖNTEMLERİ İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Halil AKSU

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

OCAK 2023

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİSFENOL A’NIN KATALİTİK, FOTOKATALİTİK VE
OZONLAMA YÖNTEMLERİ İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Halil AKSU

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail Ayhan ŞENGİL

OCAK 2023

Halil AKSU tarafından hazırlanan “Bisfenol A’nın Katalitik, Fotokatalitik ve Ozonlama Yöntemleri ile Arıtılabilirliğinin incelenmesi” adlı tez çalışması 16.06.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **Yüksek Lisans tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Unvan Adı SOYADI Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Unvan Adı SOYADI (Danışman) Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Unvan Adı SOYADI Sakarya Üniversitesi	



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “Bisfenol A’nın Katalitik, Fotokatalitik ve Ozonlama Yöntemleri ile Arıtılabilirliğinin incelenmesi” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığımı, etik kurul onay belgesi aldığımı (etik onayı gerekmiyorsa bu cümle metinden çıkartılır), çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(...../...../20.....).

(imza)

Öğrencinin Adı Soyadı



TEŞEKKÜR

Tüm çalışmalarım boyunca, yardımlarını esirgemeyen ve değerli bilgilerini benimle paylaşan değerli danışman hocam Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmalarım sırasında, beni yönlendiren, bilgi deneyim ve zamanını benimle paylaşan, ihtiyaç duyduğum her anda yanımda olan ve beni destekleyen çok kıymetli hocam Dr. Öğr. N. Pınar TANATTI' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca, yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Meryem MEHMETBAŞOĞLU' na teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde en büyük çabayı gösteren ve hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan aileme her zaman yanımda oldukları, beni destekledikleri ve sonsuz sevgileri için teşekkür ederim.

Öz ailemden ayrı üniversite hayatım boyunca ikinci ailem olan tüm arkadaşlarıma, beni ailem gibi destekleyip yardım ettikleri için sonsuz teşekkür ederim.

Halil AKSU



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SİMGELER	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1. Bisfenol A	3
2.1.1. Bisfenol A genel özellikleri	3
2.1.2. Üretim ve kullanım alanı	4
2.1.3. İnsan sağlığına etkileri	5
2.1.4. Bisfenol A gıdalar ile alınması	6
2.1.5. Çevresel durumu	6
2.2. Bisfenol A Giderim Yöntemleri	7
2.2.1. Ozon	8
2.2.2. Katalitik ozon	10
2.2.2.1. O ₃ / Homojen katalizör	10
2.2.2.2. O ₃ / Heterojen katalizör	10
2.2.3. UV/Ozon/ZnO	10
3. MATERYAL VE METOT	13
3.1. Materyal	13
3.1.1. Kullanılan kimyasal ve cihazlar	13
3.1.2. Sentetik Bisfenol A numunesi hazırlama	13
3.1.3. Reaktör tasarımları	13
3.2. Metot	15
3.2.1. Bisfenol A ölçüm yöntemi	15
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	17
4.1. Bisfenol A Giderme Verimi Üzerine pH'ın Etkisi	17
4.2. BFA Giderme Verimi Üzerine ZnO Dozunun Etkisi	18
4.3. BFA Giderme Verimi Üzerine Ozon Dozunun Etkisi	20
4.4. BFA Giderme Verimi Üzerine Işık Gücünün Etkisi	21
4.5. BFA Giderme Verimi Üzerine Reaksiyon Süresinin Etkisi	22
4.6. BFA Giderimi Sırasında Yan Ürün Oluşumunun İncelenmesi	23
4.7. BFA Gideriminde Kullanılan Proseslerin Kinetik Açısından İncelenmesi	24
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	27
KAYNAKLAR	29
ÖZGEÇMİŞ	36



KISALTMALAR

AB	: Avrupa Birliği
ABS	: Absorbans
AOP	: İleri Oksidasyon Prosesi
COP	: Katalitik Ozonlama Prosesi
EFSA	: Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
FAO	: Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü



SİMGELER

C	: Konsantrasyon [mg/L]
C₀	: Başlangıç Konsantrasyonu [mg/L]
C_{0BFA}	: Başlangıç BFA konsantrasyonu [mg/L]
C_e	: Konsantrasyon Katsayısı [mg/L]
dak.	: Dakika
g/L.sa	: Gram/Litre.Saat
k	: Reaksiyon Hız Sabitleri
k₂	: Ortalama Kütle Taşıma Katsayısı [1/dk]
mg/dk	: Miligram/dakika
mg/L	: Miligram/Litre
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
O₃	: Ozon
O₃/ZnO	: Katalitik Ozonlama
OH•	: Hidroksil Radikali
R²	: Regresyon Kat Sayıları
t	: Zaman
UV	: Ultraviole
UV/ZnO/O₃	: Fotokatalitik Ozonlama
W	: Güç [Watt]
ZnO	: Çinko Oksit



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Bisfenol A'nın Genel Özellikleri.....	4
Tablo 2.2. Bazı Ülkelerde Bisfenol A Üretim Miktarı (Jiao, F.R. Jiao, X.J. Sun, 2008).....	5
Tablo 2.3. Farklı kurum ve bölgelere göre gıda yolu ile Bisfenol A maruziyeti	6
Tablo 2.4. Bazı Ülkelerin Alıcı Ortamı BFA Konsantrasyonu (Balcı, 2014).....	7
Tablo 3.1. Bisfenol A Konsantrasyona bağlı ABS değerleri.....	16
Tablo 4.1. O ₃ , ZnO/O ₃ ve ZnO/O ₃ /UV prosesleri için üç farklı kinetik modeli incelenmesi.....	25
Tablo 5.1. Literatür araştırmalarda Bisfenol A atıksuyunda kullanılan çeşitli proseslerin optimum şartlarının karşılaştırılması.	27



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Bisfenol A Kimyasal Yapısı	3
Şekil 2.2. Korona Deşarjı yöntemi ile Ozon üretim süreci	8
Şekil 2.3. Ozon Bazlı İleri Arıtma Prosesleri	9
Şekil 3.1. O ₃ Prosesi Şematik Çizimi	14
Şekil 3.2. O ₃ /ZnO Prosesi Şematik Çizimi	14
Şekil 3.3. UV/O ₃ /ZnO Prosesi Şematik Çizimi	15
Şekil 3.4. Bisfenol A Kalibrasyon Eğrisi.....	16
Şekil 4.1. BFA gideriminde çalışılan proseslere pH'nın etkisi (C _{0BFA} = 50 mg/L, ZnO dozu= 50 mg/L, ozon dozu= 1800 mg/L.h, ışık gücü= 18 Watt, t= 15 dk.)	18
Şekil 4.2. BFA giderimine ZnO dozunun etkisi (C _{0BFA} = 50 mg/L, ozon dozu= 1800 mg/L.h, ışık gücü= 18 Watt, t= 15 dk.).....	19
Şekil 4.3. BFA giderimine ozon dozunun etkisi (C _{0BFA} = 50 mg/L, ZnO dozu= 10 mg/L, ışık gücü= 18 Watt, t= 15 dk.)	20
Şekil 4.4. BFA giderimine ışık gücünün etkisi (C _{0BFA} = 50 mg/L, ZnO dozu= 10 mg/L, ozon dozu= 1800 mg/L.h, t= 15 dk.).....	21
Şekil 4.5. BFA giderimine reaksiyon süresinin etkisi (C _{0BFA} = 50 mg/L, ZnO dozu= 10 mg/L, ışık gücü= 18 Watt)	23
Şekil 4.6. Spektrum tarama sonuçları ABS-dalga boyu (nm.) grafiği.....	23
Şekil 4.7. BFA giderme verimlerinin ikinci mertebe kinetik modeli ile elde edilen değerler.....	25



BİSFENOL A’NIN KATALİTİK, FOTOKATALİTİK VE OZONLAMA YÖNTEMLERİ İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bisfenol A (BFA) kimyasal olarak bir köprü ile bağlı iki fenol halkasından ve köprüye bağlı iki metil fonksiyonel grubundan oluşan organik bir bileşiktir. En yaygın kullanılan endüstriyel kimyasal olan Bisfenol A’nın çevreye ve insan sağlığına olumsuz etkileri belirlenmiştir. Endokrin bozucu olarak bilinen Bisfenol A günlük yaşantımızda sıkça kullanılan malzemelerin ham maddesi olarak kullanılmaktadır. Plastik şişe ve kaplarda, metal konserve kutularının iç tabakalarında, elektronik eşyalarda, ev eşyalarında (halı, koltuk, perde, vb), oyuncaklar, kozmetik malzemeler, kişisel temizlik ürünleri, ev temizlik ürünleri, plastik borular ve pestisitler gibi ürünlerin bileşiminde bulunuyor. Ortamda çok az miktarda olsalar da etkilerinin fazla olduğu muhtemeldir. Günlük yaşantımızda sıkça kullandığımız bu ürünler yüzünden çevreye çok fazla endokrin bozucu Bisfenol A kimyasalı karışmış olmaktadır. Bu sebeple yüzey akış sularında, atıksu arıtma tesisleri çıkış sularında ve katı atık depolama alanlarından çıkan çöp sızıntı sularında görülmüştür.

Bu çalışmada BFA’nın giderimi için yüksek verime sahip olan ileri arıtma proseslerinden ozonlama, katalitik ozonlama ve fotokatalitik ozonlama prosesleri kullanılmıştır. Laboratuvar ortamında sentetik olarak üretilen 50 mg/L BFA atıksuyu kullanılmıştır. Deneylerde proseslere etki eden pH, ozon dozu, ZnO dozu, ışık gücü ve reaksiyon süresi parametreleri incelenmiştir. İncelenen parametrelerde, parametre aralıkları geniş tutularak en iyi değeri aldığımız durumlar optimum koşulları sağlamıştır. Deneyler sonucunda ozonlama prosesinde optimum şartlar pH 6,32, ozon dozu 2400 mg/L ve 45 dk. reaksiyon süresi bulunmuş ve arıtım verimi %93,37 olarak belirlenmiştir. Katalitik ozonlama prosesinde ise pH 6,32, 10 mg/L ZnO dozu, 1800 mg/L ozon dozu ve 45 dk. reaksiyon süresi bulunmuş ve arıtım verimi %95,55 olarak hesaplanmıştır. Üçüncü ve son prosesimiz olan fotokatalitik ozonlamada ise pH 6, 10mg/L ZnO dozu, 3000 mg/L ozon dozu, 18 Watt ışık gücü ve 45 dk. reaksiyon süresi belirlenmiş olup arıtım verimi %98,92 olarak bulunarak çıkan sonuçlar karşılaştırılmıştır. Her üç proses için kinetik modeller incelenmiş ve her üç proses için ikinci mertebe kinetik model en uygun model olarak bulunmuştur.



INVESTIGATION OF BISPHENOL A'S IMPROVEMENT BY CATALYTIC, PHOTOCATALYTIC AND OZONATION METHODS

SUMMARY

Bisphenol A (BPA) is an organic compound consisting of two phenol rings chemically linked by a bridge and two methyl functional groups attached to the bridge. Bisphenols have emerged as contaminants of concern in recent years due to common human exposures and toxicities, including estrogenicity, cytotoxicity, genotoxicity and carcinogenicity. The negative effects of Bisphenol A, the most widely used industrial chemical, on the environment and human health have been determined. Bisphenol A, known as an endocrine disruptor, is used as a raw material for frequently used materials in our daily life. BPA is found in plastic bottles and containers, the inner layers of metal cans, electronics, household goods (carpets, armchairs, curtains, etc.), toys, cosmetics, personal cleaning products, household cleaning products, plastic pipes and pesticides. Although they are in very small amounts in the environment, their effects are likely to be high. Due to these products, which we frequently use in our daily lives, Bisphenol A chemical, which is an endocrine disruptor, is mixed with the environment. For this reason, it has been seen in surface runoff waters, wastewater treatment plant effluent, and garbage leachate from solid waste landfills. Although the removal of BPA is done biologically, it has been found in the effluent of efficiently modeled domestic and industrial wastewater treatment plants.

Many studies have documented the adverse effects of BFA, known as an endocrine disruptor chemical, on human health. Accordingly, many countries have restricted the use of BFA and actively encouraged scientists and industries to seek alternative substances. BFA is considered dangerous to human health due to its well-known estrogenic activity. Other adverse effects related to metabolism disruption, neuroendocrine defects and behavioural changes in children have been reported recently. Potential health concerns have led to banning the use of BPA in bottles and baby food packaging. According to the latest developments in toxicology, the European Food Safety Authority reduced the safe level of BFA from 50 µg/kg body weight/day to 4 µg/kg body weight/day in 2015. Human BFA exposure has recently received appropriate attention due to the fact that it is related to adverse effects on male reproductive function, impairing thyroid function.

In the past half-century, plastics have become indispensable for human life. For this reason, the role of plastic is widely used in many branches of industry due to its ease of processing and low cost compared to other materials. One of the most produced chemicals in the world is Bisphenol-A. In 2015, its global use reached 7.7 million metric tons.

Bisphenol A is a synthetic compound that is a pioneer in the manufacture of plastics widely used in the manufacture of water bottles and food storage containers. Adult foods, and especially canned foods, are considered an important source of BFA exposure. BFA concentrations in non-canned foods are lower compared to canned foods.

It has been observed that the negative effects of endocrine disrupting compounds on the environment and animal health have increased over the past years. As a result of the discharge of wastewater generated from the use of BFA in industrial processes, it is inevitable that it mixes with sewage waters and groundwater and affects the aquatic ecosystem.

Once released during production and use, BFA can be converted or degraded through abiotic and biological processes in the aquatic ecosystem. Abiotic processes, including photodegradation and advanced oxidation, can effectively remove BFA with the main conversion products of 4-isopropenylphenol and 4-hydroxycumyl alcohol.

The increasing popularity of ozone applications in recent years is mainly due to two factors. The costs associated with ozone production have decreased significantly over the last decade and ozone offers environmental advantages over chlorine. Ozone is an unstable gas; Therefore, its production must be done on-site. Commercially available technology for ozone production is based on the corona discharge process, which involves applying a high-voltage discharge in a cooled/dried gas phase containing oxygen (O_2). Ozonation is an effective alternative to treating wastewater containing complex organic metals. AOPs are among the most effective methods for removing organic pollutants. Recently, studies on catalytic ozonation processes (COP) among the methods of AOPs stand out. Adding a catalyst to the ozonation process effectively improves ozone utilisation efficiency and enhances the decomposition of ozone to form hydroxyl radicals ($OH^\bullet$) with oxidative solid stability.

The simultaneous combination of ozone and a photocatalyst in the presence of UV radiation, called photocatalytic ozonation, generates hydroxyl radicals from ozone molecules on the catalyst surface, forming ozonide radicals. The rapid reaction of the ozonite radical with H^+ yields HO_2 , followed by hydroxyl radicals. Therefore, surface reactions of UV irradiation with a semiconductor catalyst can play a major role in photocatalytic ozonation for removing Bisphenol-A from aqueous solutions. In the presence of ZnO and UV radiation, the adsorbed ozone acts as a powerful electrophilic agent generating ozonide radicals. At the same time, other reactions eventually produce hydroxyl radicals in the adsorption layer.

To our knowledge, no research has been conducted on photocatalytic ozonation using the $O_3/ZnO/UV$ combination of Bisphenol-A. The main objective of this study is the combined effect of UV/Ozone/ZnO on the degradation of aqueous solutions of Bisphenol-A.

In this study, ozonation, catalytic ozonation and photocatalytic ozonation processes, which are advanced treatment processes with high efficiency for the removal of BPA. Experiments have been used 50 mg/L BPA wastewater produced synthetically in the laboratory. In the experiments, the parameters of pH, ozone dose, ZnO dose, light power and reaction time, which affect the processes, have been investigated in the experiments. In the parameters examined, the parameter ranges were kept wide, and the conditions where we got the best value provided the optimum conditions. In the catalytic ozonation process, pH 6.32, 10 mg/L ZnO dose, 1800 mg/L ozone dose and 45 min reaction time have been found as the optimum conditions and the treatment efficiency has been achieved as 95.55%. In our third and last process, photocatalytic ozonation, pH 6, 10 mg/L ZnO dose, 3000 mg/L ozone dose, 18 Watt light power and 45 min reaction time have been determined and the BPA removal efficiency has been obtained as 98.92%. The kinetic models for all three processes have been examined

and the second-order kinetic model has been found to be the most suitable model for all three processes.



1. GİRİŞ

En yaygın kullanılan endüstriyel kimyasallardan Bisfenol A (BFA) endokrin bozucu bir kimyasaldır (Wan ve ark., 2020). Bisfenol A, kimyasal formülü $C_{15}H_{16}O_2$ ve yapısal formülü $(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$ olan kimyasal olarak bir köprü ile bağlı iki fenol halkasından ve köprüye bağlı iki metil fonksiyonel grubundan oluşan organik bir bileşiktir (Prokop ve ark., 2004). Bisfenoller geçtiğimiz yıllarda, östrojenisite, sitotoksisite, genotoksisite ve karsinojenisite dahil olmak üzere yaygın insan maruziyetleri ve toksisiteleri nedeniyle endişe verici kontaminantlar olarak ortaya çıkmıştır (Xue and Kannan, 2019). BFA polikarbonat plastik, epoksi reçine, teneke kutular, diş macunları, termal makbuzlar, gıda ambalajları ve kişisel bakım ürünleri gibi farklı ürünlerde kullanılmaktadır (Sanchis ve ark., 2019). Yüksek üretimi ve yaygın olarak kullanılması sonucu çevreye büyük miktarlarda BFA yayılmıştır (Nie ve ark., 2019). Çevresel ortamlarda, BFA konsantrasyonunun bulunmasının nedenlerinin başında atıksu arıtma tesislerinin deşarj suları gelmektedir. Bununla beraber arıtma çamurlarında ve arıtma tesisi giriş sularında da tespit edilmiştir (Fuerhacker, 2003). BFA'nın giderimi biyolojik olarak yapılmasına karşın verimli modellenmiş evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesisi çıkış sularında bulunmuştur. BFA Katı atık düzenli depolama alanı sızıntı sularında da tespit edilmiştir (Yamamoto ve ark., 2001). Bu sebeple BFA'nın varlığı sularda, topraklarda ve tortularda tespit edilmiş olup halk sağlığını ciddi şekilde tehdit etmektedir. Yaygın olarak endüstriyel kullanımdan kaynaklı BFA kanalizasyona deşarj edilerek atıksu arıtma tesislerine ulaşmaktadır (Yan ve ark., 2019). Bu nedenle BFA içeren atıksuların arıtımı çalışmaları önem kazanmıştır. BFA arıtımı için biyolojik ve enzimatik (Husain and Qayyum, 2013) adsorption (Supong ve ark., 2019), membrane (Pan ve ark., 2019) and (AOPs) Photo-electrochemical (Silva-Castro ve ark., 2017), electrofenton (Chmaysem ve ark., 2017), photocatalytic oxidation (Davididou ve ark., 2017; Vela ve ark., 2018) yöntemleri kullanılmıştır.

Ozonlama, organik kompleksli metaller içeren atık suların arıtılmasına etkili bir alternatiftir (Huang ve ark., 2016). Ozon kütle transferi, hidrodinamik ve fizikokimyasal etkilere bölünebilecek birçok faktörden etkilenir (Wang and Bai,

2017). Güçlü oksitleyici olan Ozon (2.07 V), iki mekanizma kullanarak organik kirleticileri bozabilir; (1) moleküler ozon tarafından doğrudan elektrofilik saldırı; (2) Ozon dekompozisyon yoluyla üretilen OH^{*} radikallerinin dolaylı saldırısı (Hoigné and Bader, 1983).

Organik kirleticilerin uzaklaştırılması için AOPs en etkili yöntemler içerisinde. AOPs, çeşitli toksik organik bileşikleri hidroksil radikalleri gibi yüksek oranda okside edici serbest radikallerin üretimineyle mineralize etme esasına dayanmaktadır (Mohamadi ve ark., 2021). Son zamanlarda AOPS yöntemlerinden katalitik ozonlama prosesleri (COP) ile ilgili çalışmalar göze çarpmaktadır. Ozonlama işlemine katalizör ilavesi, ozon kullanım verimliliğini etkili bir şekilde iyileştirir ve güçlü oksidatif stabiliteye sahip hidroksil radikalleri (OH^{*}) oluşumu için ozonun ayrıştırmasını artırır (Shahmahdi ve ark., 2020) . Ayrıca, katalizörlerin kullanımı, ozonun suda düşük çözünürlüğü, stabilitesi ve organik bileşiklerle yavaş reaksiyonu katalizörler yardımıyla ozonlama sınırlamalarını ortadan kaldırabilir (He ve ark., 2020; Mohamadi ve ark., 2021). Katalitik ozonlama prosesleri (COPs) kullanılan katalizörlere göre homojen ve heterojen katalitik ozonlama olarak sınıflandırılmaktadırlar (Asgari ve ark., 2020). Homojen katalitik ozonlamada Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺ gibi metal / geçiş metal iyonlarını gibi çözünen metal katyonlar katalizör olarak kullanılırken heterojen katalitik ozonlamada ise MgO, CeO₂, TiO₂, ZnO, Co₃O₄ gibi diğer metal oksitler ve bimetalik / polimetal oksitler gibi katı katalizörler kullanılmaktadır (Bilińska ve ark., 2020). COPs lerinin türüne mekanizmaları tanımlanmaktadır.

Heterojen katalitik ozonlamada üç mekanizma gerçekleşebilmektedir. (i) O₃ katalizör üzerine adsorbe edilebilir ve serbest radikaller oluşturur(ii) Organik bileşikler katalizöre adsorbe edilir ve sonra O₃ molekülü veya diğer türleri tarafından parçalanır. (iii) O₃ ve organik madde aynı esnada katalizöre adsorbe edilir ve reaksiyon gerçekleşir (Wang and Chen, 2020).

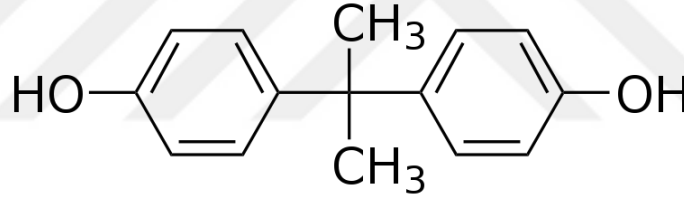
Bu çalışmada Ozon, katalitik-ozon ve ZnO katalizörlüğünde Fotokatalitik Ozon yöntemleri ile BFA içeren sentetik suda BFA giderimi incelenmiştir. Heterojen katalitik ozonlamada ise katalizör olarak ZnO kullanılmıştır. BFA giderme verimi üzerine pH, O₃ dozu, katalizör dozu, UV ışık şiddeti ve reaksiyon süresi parametreleri üç farklı proses için çalışılmıştır.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Bisfenol A

2.1.1. Bisfenol A genel özellikleri

Bisfenol A 1891 yılında Aleksandre Dianin tarafından bildirilmiş olup, 1905 yılında Theodor Zincke tarafından sentezlenmiştir. 2,2'-Bis(4-hidroksifenil) propan (bisfenol A (BFA)) Şekil 2.1'de görüldüğü gibi kimyasal formülü $C_{15}H_{16}O_2$, yapısal formülü ise $(CH_3)_2C-(C_6H_4-OH)_2$ olan organik bileşiktir. Fenol ve asetonun iyon değiştirici reçine katalizli yoğunlaşma ürünüdür ve birçok reçinenin (polikarbonat, epoksi, doymamış polyester, polisülfon ve poliakrilat) ana hammaddesidir (Yoshida ve ark., 2003; Prokop, Hanková and Jeřábek, 2004; Huang ve ark., 2012; Davididou ve ark., 2017). Tablo 2.1'de BFA'nın genel özellikleri verilmiştir.



Şekil 2.1. Bisfenol A Kimyasal Yapısı

Tablo 2.1. Bisfenol A'nın Genel Özellikleri

Genel	Özellikleri
Genel adı	Bisfenol A
IUPAC adlandırması	2,2-bis(4-hidroksifenil)propan
CAS numarası	80-05-7
Kimyasal formülü	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Molekül Ağırlığı	228.29
Erime Sıcaklığı	153-156°C
Renk	Beyaz

Üretim ve kullanım sırasında salındıktan sonra BFA, su sistemindeki abiyotik ve biyolojik işlemler yoluyla dönüştürülebilir veya bozunabilir. Foto bozunma ve ileri oksidasyon da dahil olmak üzere abiyotik süreçler, 4-izopropenilfenol ve 4-hidroksikumil alkolün ana dönüşüm ürünleri ile BFA'yı etkili bir şekilde uzaklaştırabilir (Ashfaq ve ark., 2018).

2.1.2. Üretim ve kullanım alanı

Geçtiğimiz yarım yüzyılda plastikler insan yaşamı için vazgeçilmez bir hal aldı. Bu sebeple plastiğin rolü, diğer malzemelere göre işleme kolaylığı ve maliyetinin düşük olması nedeniyle endüstrinin birçok dalında yaygın olarak kullanılmaktadır. Dünyada en fazla üretilen kimyasallardan biri Bisfenol A'dır. 2015 yılında küresel kullanımı 7,7 milyon metrik tona ulaşmıştır. Bu kullanımın 2022 yılında 10,6 tona ulaşması beklenmektedir (Szczerka ve ark., 2021; Zhang ve ark., 2022). Tablo 2.2'de bazı ülkelerin bir yıl içinde ürettikleri BFA verilmiştir.

Tablo 2.2. Bazı Ülkelerde Bisfenol A Üretim Miktarı (Jiao, F.R. Jiao, X.J. Sun, 2008)

Endüstriyel Üretim	BFA Üretimi, 103 ton/yıl
ABD	1075
Brezilya	27
Belçika	220
Almanya	456
Hollanda	410
İspanya	280
Rusya	165
Çekoslovakya	8,5
Polonya	12
Çin	167
Tayvan	615
Japonya	611
Kore	260
Singapur	230
Tayland	160

2.1.3. İnsan sağlığına etkileri

Birçok çalışma, endokrin bozucu kimyasal olarak bilinen BFA'nın insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olduğunu belgelemiştir. Buna göre, birçok ülke BFA kullanımını kısıtladı ve bilim insanlarını ve endüstrileri alternatif maddeler aramaya aktif olarak teşvik etti (Aids, 2015; Jiang ve ark., 2021). BFA için gözlemlenen olumsuz etki seviye modellemesinin çalışmaları 2004 yılında başlamıştır. Fakat yetişkin bireyler ile yeni doğan bebekler arasındaki metabolik farklılıkların ölçeklendirilmesi 2009 yılında yapılmış olan çalışmada en net şekilde gösterilmiştir (Shin B.S. ve ark., 2004; Edginton and Ritter, 2009).

BFA, iyi bilinen östrojenik aktivitesi nedeniyle insan sağlığı için tehlikeli olarak kabul edilmektedir ve son zamanlarda metabolizma bozulması, nöroendokrin kusurları ve çocukların davranış değişiklikleri ile ilgili diğer olumsuz etkiler bildirilmiştir (Yang ve ark. , 2019). Potansiyel sağlık sorunları, biberonlarda ve bebek maması ambalajlarında BFA kullanımının yasaklanmasına yol açmıştır (USA FDA, 2013). Toksikolojideki son gelişmelere göre , Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi 2015 yılında güvenli BFA seviyesini 50 µg/kg vücut ağırlığı/gün'den 4 µg/kg vücut ağırlığı/gün'e indirdi (Bolognesi ve ark., 2015).

İnsan BFA maruziyeti, erkek üreme fonksiyonu üzerinde olumsuz etkileri olması (Bhatnagar and Anastopoulos, 2017), tiroid fonksiyonunu bozduğu (Li et al., 2015), ilgili olduğu gerçeği nedeniyle son zamanlarda uygun ilgi görmüştür. Metabolik sendromlar ise (hipertansiyon, şeker hastalığı, insülin direnci ve obezite dahil) (Teppala ve ark., 2012), hipertansiyon ve kardiyovasküler hastalıklar (Han and Hong, 2016).

2.1.4. Bisfenol A gıdalar ile alınması

Bisfenol A, su şişeleri ve gıda saklama kaplarının imalatında yaygın olarak kullanılan plastiklerin üretiminde öncü olan sentetik bir bileşiktir. Yetişkinler için yiyecekler ve özellikle konserve yiyecekler BFA maruziyeti için önemli bir kaynak olarak kabul edilir (Von Goetz ve ark., 2010). BFA, polikarbonat ve PVC gibi gıda ambalaj malzemelerinde ve daha da önemlisi, epoksi reçinelerden yapılmış yiyecek ve içecek kutularının astarında bulunabilir. Konserve olmayan gıdalardaki BFA konsantrasyonları, konserve gıdalara kıyasla daha düşüktür (Geens ve ark., 2011). Gıda alımından kaynaklanan oral maruziyetin kapsamı, tablo 2.3'te Avrupa durumu için EFSA ve AB, uluslararası düzeyde FAO/WHO tarafından tahmin edilmiştir (Mielke ve ark., 2011).

Tablo 2.3. Farklı kurum ve bölgelere göre gıda yolu ile Bisfenol A maruziyeti

	Ortalama maruz kalma (µg/kg/gün)	Yüksek tahmin (µg/kg/gün)
EFSA		1,45
AB		1,5
FAO/WHO	0,4-1,4	1-4,2

2.1.5. Çevresel durumu

Endokrin bozucu bileşikler, geçtiğimiz yıllara bakıldığında çevre ve canlı sağlığına olumsuz etkilerinin arttığı gözlemlenmiştir. En çok tercih edilen tüketim maddesi

olduğu için, yüzey suları, yeraltı suyu, atıksu, çöp sızıntı suyu ve atıksu sızıntıları benzeri su ortamlarında tespit edilen kirletici madde sınıfı olarak belirlenmiştir (Delfosse ve ark., 2012; Bhatnagar and Anastopoulos, 2017).

BFA'nın endüstriyel proseslerde kullanımı sonucunda açığa çıkan atıksuyun deşarj edilmesi sonucunda kanalizasyon suları ve yeraltı sularına karışıp sucul ekosistemi etkilemesi kaçınılmaz bir sonuçtur (Wetherill *et al.*, 2007). Tablo 2.4'te bazı ülkelerin alıcı ortamlarında bulunan BFA konsantrasyonları verilmiştir.

Tablo 2.4. Bazı Ülkelerin Alıcı Ortamı BFA Konsantrasyonu (Balcı, 2014)

Bölge	Kaynak	Konsantrasyon
Japonya	Nehir Suyu	0,01-1,9 µg/L
Portekiz	Nehir Suyu	0,07-4,0 µg/L
Tayvan	Nehir Suyu	0,059-0,228 µg/L
ABD	Dere Suyu	Maks: 12 µg/L
Almanya	Nehir Suyu	4-92 ng/L
Çin	Nehir Suyu	19,1- 106 µg/L
İtalya	Nehir Suyu	0,207 µg/L
Japonya	Nehir Suyu	19 µg/L
Japonya	Deniz Suyu	0,19-10,38 ng/L
ABD	Yer altı Suyu	1,9 µg/L
Avustralya	Eysel Art. Gir. Suyu	23,02 µg/L
Kanada	Eysel Art. Çık. Suyu	0,031-0,223 µg/L
İspanya	Eysel Art. Çık. Suyu	2,01-24,32 µg/L
Hollanda	Eysel Art. Çık. Suyu	0,043-4,09 µg/L
Avusturya	Kağıt End. Çık. Suyu	28-72 µg/L
Japonya	Kağıt End. Çık. Suyu	8-370 µg/L
Japonya	Teh. Atık. Dep. Sız. Suyu	0,5-2980 µg/L
Japonya	Teh. Atık. Dep. Sız. Suyu	0,5-17200 µg/L
Japonya	Eysel Çöp Sız. Suyu	26-8400 µg/L
Japonya	Eysel Çöp Sız. Suyu	5400 µg/L
Almanya	İçme suyu	2 ng/L
Çin	Musluk Suyu	15-63 ng/L
Çin	Musluk Suyu	38,9-55,8 ng/L
Çin	Nehir Sedimenti	0,6-59,6 ng/L
Tayvan	Nehir Sedimenti	329-10500 ng/L
Almanya	Nehir Sedimenti	7-1630 ng/L
ABD	Deniz Sedimenti	1,5-5,0 ng/L
Almanya	Atık Çamur	4-1363 ng/L
Kanada	Atık Çamur	33-36700 ng/L

2.2. Bisfenol A Giderim Yöntemleri

Bisfenol-A'nın arıtımı geleneksel yöntemlerle ve ileri arıtma yöntemleri ile gerçekleştirilebilir. Bisfenol-A gibi endokrin bozucuların ortadan kaldırılması, geleneksel su ve atıksu arıtma proseslerine meydan okuyor. Aslında, Bisfenol-A çoğunlukla geleneksel atıksu arıtma tesisinde mikroorganizmalar tarafından bozunabilir. Bununla

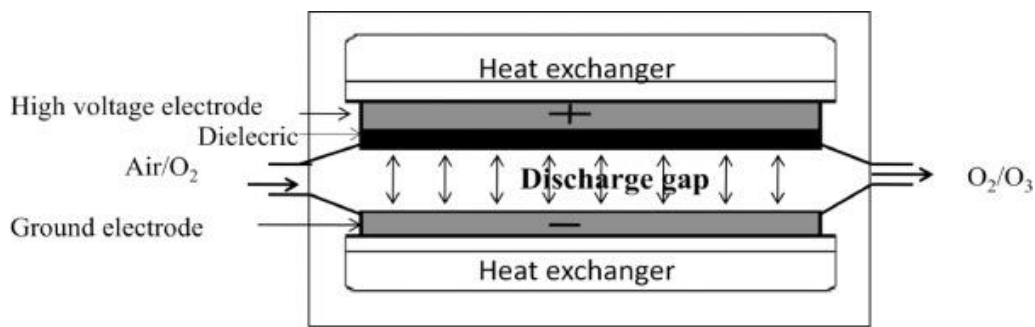
birlikte, tamamen ortadan kaldırılması muhtemel değildir. Bu da kaçınılmaz olarak sulu kaynaklarda düşük konsantrasyonlu Bisfenol-A oluşumuna neden olur (Staples ve ark., 1998).

Bisfenol A'yı sudan uzaklaştırmak için biyolojik yöntemler (Staples ve ark., 1998), kimyasal oksidasyon (Xuan ve ark., 2002), elektrokimyasal oksidasyon (Kuramitz ve ark., 2004) ve fotokatalitik yöntemler (Fukahori *et al.*, 2003) gibi çeşitli alternatifler araştırılmıştır.

Son derece reaktif serbest radikallerin rolü nedeniyle, İleri Oksidasyon Prosesleri (AOP'ler), Bisfenol-A'yı kanalizasyon ve sudan yıkıcı bir şekilde oksitleme yeteneğini göstermiştir (Katsumata *et al.*, 2004; Garoma and Matsumoto, 2009).

2.2.1. Ozon

Ozon uygulamalarının son yıllarda artan popülaritesi, esas olarak iki faktörden kaynaklanmaktadır. Son on yılda önemli ölçüde azalmış ozon üretimi ile ilişkili maliyetler ve ozon, klorla göre çevresel avantajlar sunmaktadır. Ozonlama, organik kompleksli metaller içeren atık suların arıtılmasına etkili bir alternatiftir (Huang ve ark., 2016). Ozon kararsız bir gazdır; bu nedenle üretimi yerinde yapılmalıdır. Ozon üretimi için ticari olarak mevcut teknoloji, oksijen (O_2) içeren soğutulmuş/kurutulmuş bir gaz fazında yüksek voltaj deşarjının uygulanmasını içeren korona deşarj işlemine dayanmaktadır. Ozon üretim süreci Şekil 2.2'de gösterilmiştir (Rekhate and Srivastava, 2020).



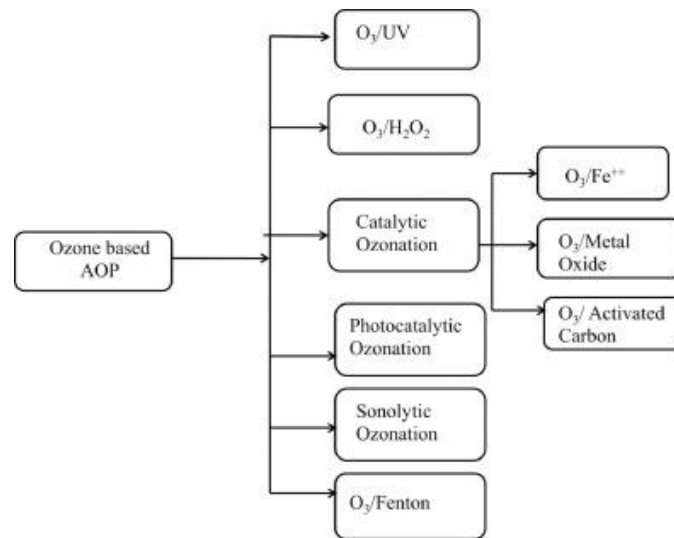
AC= 10000V

Şekil 2.2. Korona Deşarjı yöntemi ile Ozon üretim süreci

Güçlü oksitleyici olan Ozon (2.07 V), iki mekanizma kullanarak organik kirleticileri bozabilir; (1) moleküler ozon tarafından doğrudan elektrofilik saldırı; (2) Ozon dekompozisyon yoluyla üretilen $OH^\bullet$ radikallerinin dolaylı saldırısı. Ozon

konsantrasyonunun yükseltilmesinin bazı kirleticilerin bozunma hızını arttırdığı ancak bazı diğer kirleticilerin bozunması üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, ozon moleküllerinin kirleticilerle dört kategoriye göre doğrudan reaksiyona girmesi olabilir. (1) O_3 ve HO_2^- (veya O_2^-) arasındaki reaksiyonlar gibi yükseltgenme – indirgeme reaksiyonu çoğunlukla elektron transfer süreci boyunca ilerler (Hoigné and Bader, 1983). (2) Ozon, beş üyeli bir halka ozonit yapısı oluşturarak siklo katılma reaksiyonu yoluyla kirlilikle reaksiyona girer (Beltrán ve ark., 2005). (3) Elektrofilik bir ajan olan ozon, organik maddelerin nükleofilik pozisyonuna saldırabilir ve aromatik moleküldeki $-OH^-$, $-N$ and $-Cl$ gibi grup, aromatik halkanın ozonla reaktivitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Ozon, nükleofilik özellik gösterir ve özellikle bileşik karbonil veya ikili ve üçlü azot karbon bağları içerdiğinde moleküllerle nükleofilik reaksiyon meydana gelir (Wang and Chen, 2020).

Ozon kütle transferi, hidrodinamik ve fizikokimyasal etkilere bölünebilecek birçok faktörden etkilenir. Ozonun kendisi kararsızdır ve hızlı bir şekilde moleküler oksijene ayrışarak düşük kullanım oranına neden olabilir (Wang and Bai, 2017). Ozon; H_2O_2 , katalitik, fotokatalitik, ultrason, gibi proseslerle birleşerek arıtma verimliliğini artıran hidroksil radikallerinin üretimini artırır. Şekil 2.3'te arıtım verimini arttıran ozon bazlı ileri arıtma prosesleri görülmektedir.



Şekil 2.3. Ozon Bazlı İleri Arıtma Prosesleri

2.2.2. Katalitik ozon

2.2.2.1. O₃ / Homojen katalizör

Katalitik ozonlama, hidroksil radikallerinin üretimine yol açan ozonun ayrışmasını arttırmak için katalizörler kullanır. Katalizörlerin eklenmesi biyolojik olarak parçalanamayan bileşenlerin bozunma oranlarını artırabilir (Qin ve ark., 2014). Geçiş metal iyonları (Fe²⁺, Cu²⁺, Cr²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Ag⁺, Zn²⁺) genellikle homojen katalitik prosedürde, atık sudaki inatçı organik kirleticileri ayrıştırmak için katalizör olarak kullanılır (Guo ve ark., 2012). Metal iyonları reaksiyon hızını, ozon oksidasyonunun seçiciliğini ve ozon kullanımının verimliliğini etkiler. Homojen katalitik ozonlamanın iki ana mekanizması bulunabilir (Nawrocki ve ark., 2010). (1) Ozonun metal iyonu tarafından parçalanması, serbest radikallerin üretilmesine neden olur. (2) Kompleksin oksidasyonunu takiben katalizör ile organik molekül arasında bir kompleks oluşumu.

2.2.2.2. O₃ / Heterojen katalizör

Heterojen katalitik ozonlama prosesi, katı bir katalizör varlığında refrakter organik kirleticilerin ozonlanmasını iyileştirme kabiliyetinden dolayı umut verici bir prosestir. Ozonlamada kullanılan katalizörler esas olarak metal oksitleri içerir (örn., MnO₂, Fe₂O₃, MgFe₂O₄, CuFe₂O₄, ZnFe₂O₄, MgO); desteklenen metal oksitler (örn. Fe-SBA-15, MnO_x/SBA-15, Fe/MCM41, Mg-Ce-MCM41, Fe₃O₄ / Co₃O₄); ve bazı gözenekli malzemeler (örn. aktif karbon, karbon nanotüp, zeolitler) Ozonlama işlemi için olası katalizörler olarak kullanılır (Rekhate and Srivastava, 2020).

Çinko oksit, kararlı yapısı ve yüksek yüzey hidroksil grupları yoğunluğu nedeniyle genellikle bir ozonlama katalizörü olarak kullanılmıştır. ZnO-katalitik ozonlama, radikal tipte bir mekanizmayı takip eder (Bashiri and Rafiee, 2016). Ozon molekülleri sıvı faza girdiğinde, ozon molekülleri ile yüzey hidroksil grupları arasındaki dağılım kuvveti ile elektron transferini kolaylaştıran beş üyeli bir halka yapısı oluşturulmuş olur. Zn iyonları elektronların Zn⁺ 'ya dönüşmesini sağlar, ardından Zn⁺ kararsız beş üyeli halka yapısına elektronlar verir ve bağlar kırılarak O₂⁻ veya HO₂⁻ üretilir (Zhao ve ark., 2020).

2.2.3. UV/Ozon/ZnO

İleri oksidasyon prosesleri (AOP'ler), atıksu kirleticilerinin oksidasyonu için kullanılabilen bir teknolojidir. Bunu yapmak için güçlü kimyasal oksitleyiciler

kullanılır (Glaze ve ark., 1987). Farklı fiziksel-kimyasal doğalarına rağmen, tüm organik kirleticiler oksitleyici reaktiflere karşı yüksek reaktivite gösterir ve AOP nedeniyle serbest radikaller ($\text{OH}^\bullet$) etkili olduğu kanıtlanmıştır (Varanasi ve ark., 2018).

Fotokatalitik ozonlama olarak adlandırılan UV radyasyonu varlığında ozon ve bir fotokatalizörün eşzamanlı kombinasyonu, katalizör yüzeyinde ozon moleküllerinden ozonit radikali oluşturarak hidroksil radikalleri üretilir. Ozonit radikalının H^+ ile hızlı reaksiyonu $\text{HO}^\bullet$ verir ve ardından hidroksil radikalleri üretilir (Agustina ve ark., 2005; Yildirim ve ark., 2011). Bu nedenle, sulu çözeltilerden Bisfenol-A'nın uzaklaştırılması için fotokatalitik ozonlamada bir yarı iletken katalizör ile, yüzey reaksiyonları UV ışıması birlikte ana bir rol oynayabilir (Asgari ve ark., 2019).

ZnO ve UV radyasyonunun mevcudiyetinde, adsorbe edilen ozon, ozonit radikalleri üreten çok güçlü bir elektrofilik ajan olarak hareket ederken, diğer reaksiyonlar adsorpsiyon tabakasında nihayetinde hidroksil radikalleri üretir (Addamo ve ark., 2005; Rajeswari and Kanmani, 2009). Fotokatalitik uygulamalarında ZnO, UV'ye yakın spektral bölgede doğrudan ve geniş bant aralığı, güçlü oksidasyon yeteneği, iyi fotokatalitik özelliği ve büyük bir serbest-uyarıcı bağlanma enerjisi gibi benzersiz özellikleri nedeniyle her zaman ana aday olarak kabul edilir (Janotti and Van De Walle, 2009).

Bildiğimiz kadarıyla, Bisfenol-A'nın $\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{UV}$ kombinasyonu kullanılarak fotokatalitik ozonlama ile ilgili herhangi bir araştırma yapılmamıştır. UV/Ozon/ZnO'nun Bisfenol-A'nın sulu çözeltilerinin bozunması üzerindeki birleşik etkisi bu çalışmanın ana amacıdır. Kirletici başlangıç konsantrasyonu gibi işletim parametrelerinin etkileri, reaksiyon süresi, ZnO dozu, Ozon dozu ve pH'da araştırılır. ZnO'in fotokatalitik ozonlama üzerindeki sinerjik etkisi değerlendirilir ve bireysel tekniklerle karşılaştırılır.



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal ve cihazlar

Yapılan çalışmada sentetik BFA numunesi Acros Organics marka Bisfenol A (%97) ile hazırlanmıştır. Katalitik Ozonlama prosesinde Merc marka ZnO kullanılmıştır. pH ayarlamaları için Merc marka HCl (%37) ve NaOH kullanılmıştır.

BFA konsantrasyonları Merck marka spektrofotometre ile ölçülmüştür. pH ölçümleri Hanna instruments marka pH metre ile yapılmıştır. O₃ gazı Sabo Elektronik marka SL-10 model ozon jeneratörü ile üretilmiştir.

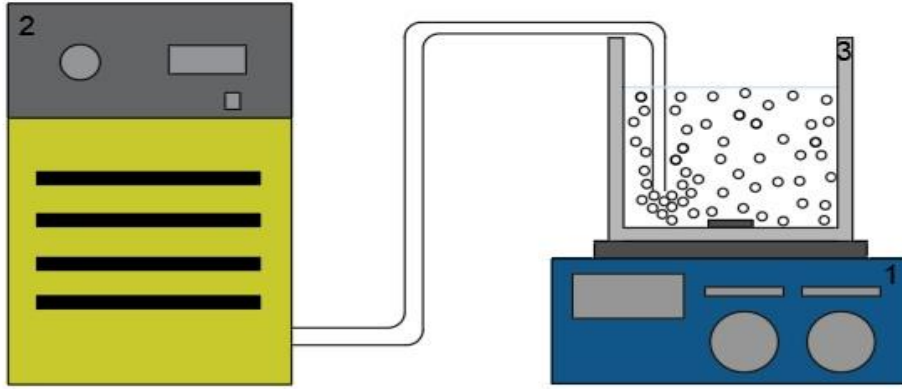
3.1.2. Sentetik Bisfenol A numunesi hazırlama

Sentetik BFA numunesi için, 1L'lik balonjojeye 50mg Acros marka BFA tartılıp 1L'ye saf su ile tamamlanmıştır. 1 gün boyunca manyetik karıştırıcı yardımı ile çözünmesi beklenmiştir.

3.1.3. Reaktör tasarımları

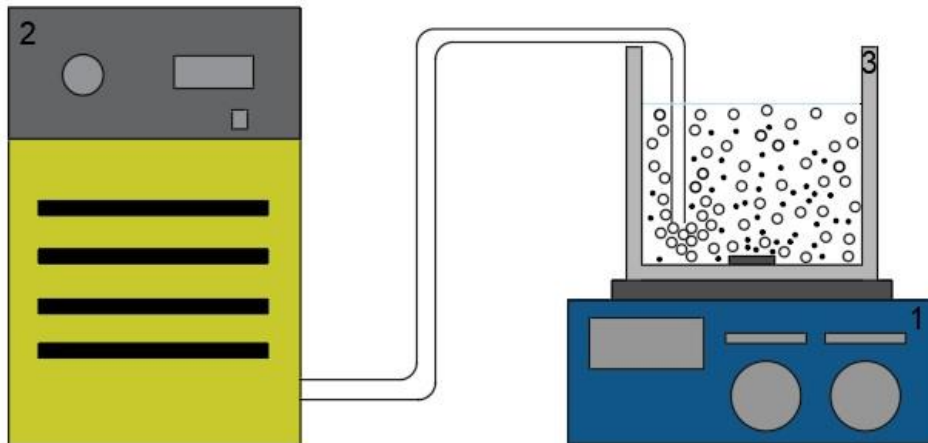
O₃ ve O₃/ZnO prosesleri reaktör olarak; manyetik karıştırıcı üzerine 250ml cam beher ve sisteme Ozon Jeneratörü ile O₃ gazı ilave edilerek Şekil 3.1. ve Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi çalışacak şekilde tasarlanmıştır.

- 1- Manyetik Karıştırıcı
2- Ozon Jeneratörü
3- Reaktör



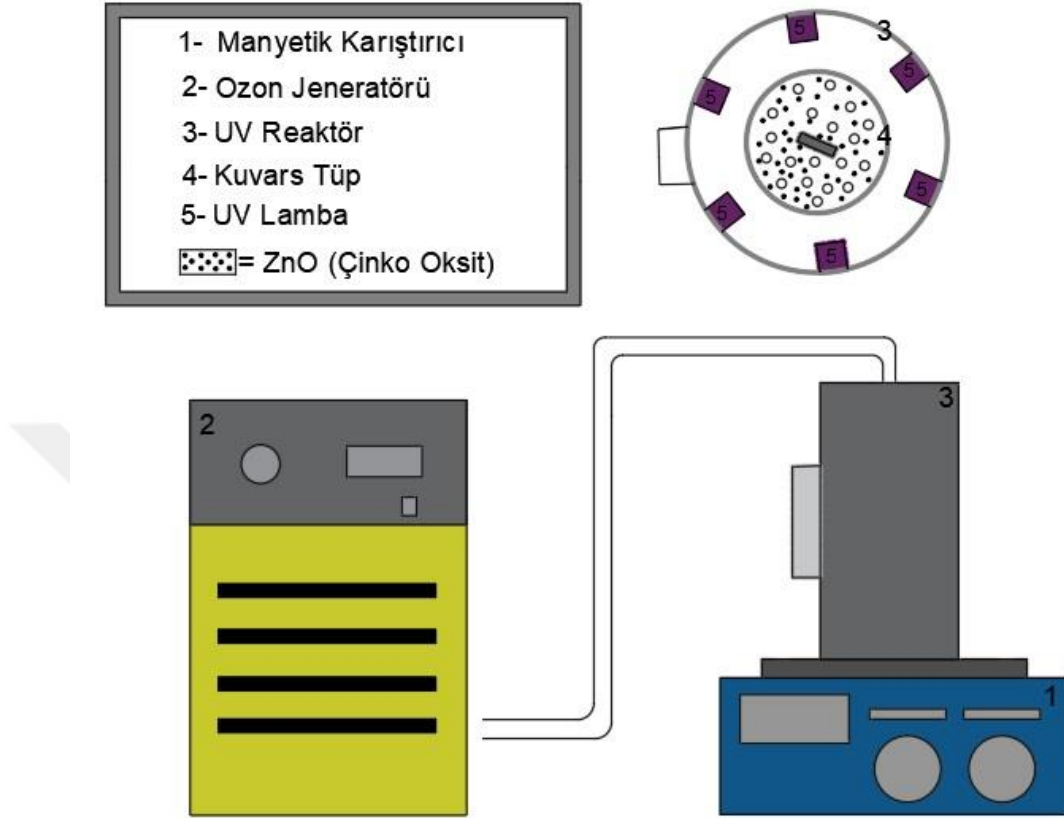
Şekil 3.1. O₃ Prosesi Şematik Çizimi

- 1- Manyetik Karıştırıcı
2- Ozon Jeneratörü
3- Reaktör
●●●●● = ZnO (Çinko Oksit)



Şekil 3.2. O₃/ZnO Prosesi Şematik Çizimi

O₃/ZnO/UV prosesi için Şekil 3.3'te görüldüğü gibi manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilen UV reaktör içerisinde kuvars tüp kullanılmıştır. UV reaktörde 6W güç üreten, toplam 6 tane UV-C lamba bulunmaktadır.



Şekil 3.3. UV/O₃/ZnO Prosesi Şematik Çizimi

3.2. Metot

3.2.1. Bisfenol A ölçüm yöntemi

Yapılan bu çalışma için laboratuvarında sentetik olarak hazırlanan başlangıç konsantrasyonu (C_{OBFA}) = 50 mg/L olan BFA numunesi kullanılmıştır. BFA'nın spektrofotometrik ölçümü için spektrum taraması yapılmıştır. Tarama sonucunda 278 nm' de pik olduğu gözlemlenmiştir. BFA ölçümleri için 0,5 mg/L- 50mg/L aralığında BFA numunesi hazırlanıp 278 nm' de ölçülerek, sonuçlar Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Bisfenol A Konsantrasyona bağı ABS değerleri

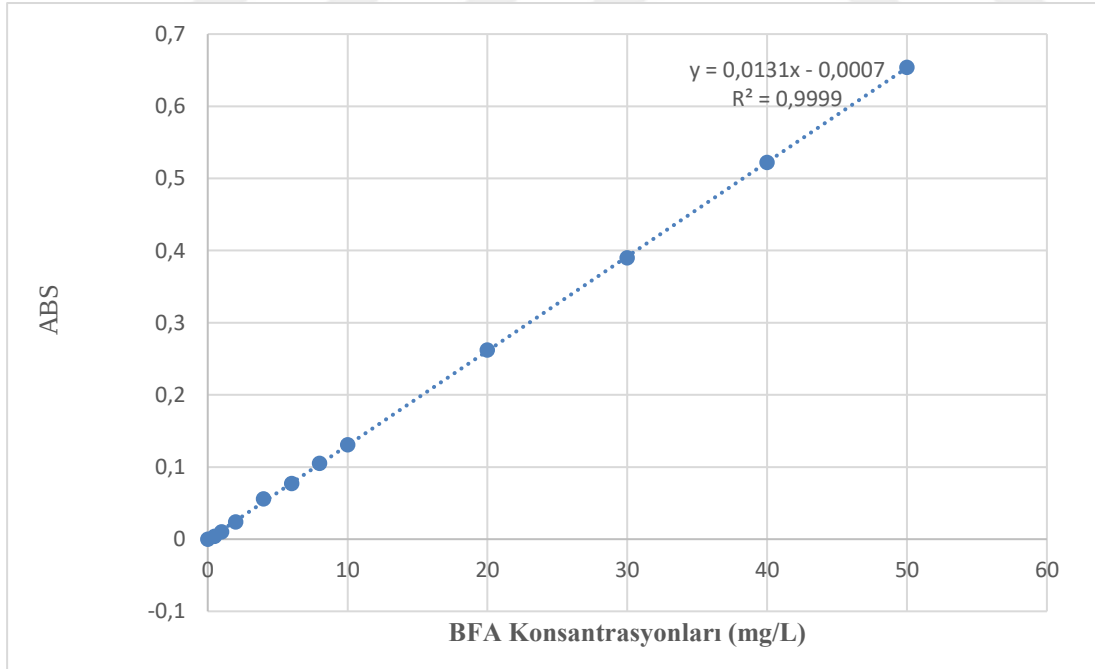
BFA (mg/L)	ABS
0,5	0,004
1	0,01
2	0,024
4	0,056
6	0,077
8	0,105
10	0,131
20	0,262
30	0,39
40	0,522
50	0,654

Kalibrasyon eğrisi denklemi (3.1) ve (3.2)'de görülmektedir.

$$y = 0,0131x - 0,0007 \quad (3.1)$$

$$BFA(mg/l) = \frac{0,0131}{ABS + 0,007} \quad (3.2)$$

Alınan sonuçlar Merc marka spektrofotometreye kaydedilerek oluşturulan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.4'te gösterildiği gibi bulunmuştur.



Şekil 3.4. Bisfenol A Kalibrasyon Eğrisi

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Bisfenol A Giderme Verimi Üzerine pH'ın Etkisi

Ozon ve katalitik ozonlama proseslerinin çalışma mekanizması, çözeltinin pH değerine göre arıtım yüzdeleri değişiklik gösterebilir. Bu yüzden pH değeri değıştikçe sentetik BFA numunesinin giderim yüzdesi de değışecektir.

Ozonlamada sistemlerinde kirletici maddelerin bozunmasını etkileyen en önemli faktörlerden biri pH' dır, çünkü radikal reaksiyonları pH' ın etkisi nedeniyle önem kazanmaktadır. Ozonun ayrışması ile seçici olmayan oksidanlar olarak hidroksil radikalleri (OH[•]) üreten bir zincir reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu şekilde ozonla reaksiyona girdiği belirlenmiştir (Polat ve ark., 2015; Javadi ve ark., 2018).

Ozonlama, ZnO katalizör kullanılarak uygulanan heterojen katalitik ozonlama ve fotokatalitik ozonlama proseslerinde BFA giderme verimi üzerine pH' ın etkisi araştırılırken pH 3,5,6,32, 7,9 ve 11 değerlerinde çalışmalar yürütülmüştür. Atıksuyun başlangıç pH değeri 6,32' dir. BFA içeren atıksuda BFA başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L' dir. Ozonlama, ZnO katalizörlü katalitik ozonlama ve ZnO katalizörlü fotokatalitik ozonlama proseslerinde pH' ın BFA giderme verimi üzerine etkileri araştırılırken 1800mg/L O₃ dozu, 50 mg/L ZnO dozu, 18Watt ışık gücü ve 15 dakika reaksiyon süresinde deneyler yürütülmüştür.

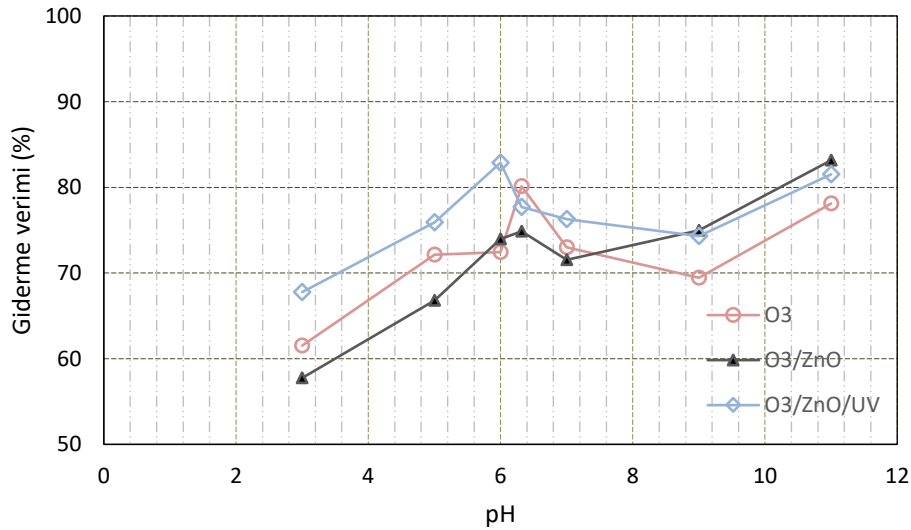
Şekil 4.1'de pH'ın BFA giderme verimi üzerine etkisi görülmektedir. BFA giderimi için uygulanan her üç proseste pH' ın etkisi benzer görülmektedir. Asidik şartlar altında her üç proseste BFA giderme verimleri düşük çıkmaktadır. Nötür pH' lar da ve pH 11' de her üç proses için BFA giderme verimleri yüksek bulunmaktadır.

Ozonlama prosesinde pH 3' de %61,53, pH 11 de %78,11 olarak bulunmuştur. pH 6 ve pH 6,32' de ile BFA giderme verimleri sırasıyla %72,44 ve % 80,12 olarak bulunmuştur. BFA içeren atıksuyun başlangıç pH' a göz önüne alındığında ozonlama prosesinde BFA giderimi için en uygun pH giderme veriminin en yüksek olduğu pH 6,32 değeridir. Katalitik ozonlama prosesinde BFA giderme verimleri pH 3, 6, 6.32 ve 11 de sırası ile %57,75, %73,95, %74,85 ve %83,16 olarak tespit edilmiştir. Katalitik ozonlama prosesinde de pH 11 de en yüksek giderme verimin olmasına karşın

suyun başlangıç pH değeri göz önüne alınarak kendi pH değeri uygun pH değeri olarak belirlenmiştir. Fotokatalitik ozonlama prosesinde de ozonlama ve katalitik ozonlama proseslerine benzer bir trend vardır. Ancak pH 6 ve pH 6,32 de BFA giderme verimleri incelendiğinde pH 6 da BFA giderme verimi %82,87 ve pH 6.32 de BFA giderme verimi %77,70 olarak bulunmuştur. Her iki pH ta giderme verimleri arasındaki fark yaklaşık %5 olmaktadır. Hatta pH 11 de BFA giderme verimi %81,54 olmuştur. pH 6, pH 11 ve pH 6.32 ile kıyaslandığında en yüksek giderme verimine sahiptir. Bu nedenle fotokatalitik ozonlama prosesinde en uygun pH 6 olarak tespit edilmiştir.

Başlangıç konsantrasyonu (C_{0BFA}) 8 mg/L BFA'nın 2,2 mg/L ozon dozu ve 14 dk ozonlama süresinde artan pH değerlerinde artan giderim elde edilmiştir. pH 2, 5 ve 7 de sırasıyla %53, %79, %92 BFA giderimi elde etmiştir. Ayrıca çalışmada yüksek pH'larda ($10 \leq$) giderim veriminin düştüğünü bildirmiştir (Garoma and Matsumoto, 2009).

Bir katalizörün aktivitesi, mevcut aktif bölgelerine bağlıdır. Aktif katalitik bölgeler, nötür başlangıç pH değerinde COP işlemleri sırasında katalitik etkinliklere dayalı olarak belirlenmiştir (Chen ve ark., 2019).



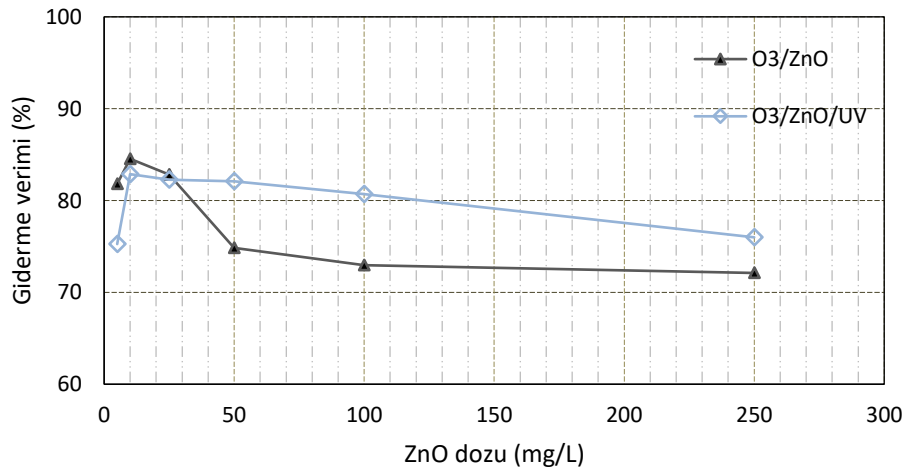
Şekil 4.1. BFA gideriminde çalışılan proseslere pH'ın etkisi (C_{0BFA} = 50 mg/L, ZnO dozu= 50 mg/L, ozon dozu= 1800 mg/L.h, ışıık gücü= 18 Watt, t= 15 dk.)

4.2. BFA Giderme Verimi Üzerine ZnO Dozunun Etkisi

Genel olarak, artan katalizör miktarıyla organik madde giderimi artmaktadır. Çünkü katalizör su, ozon ve organik bileşikler arasında katalitik reaksiyonlar için aktif

bölgeler sağlamaktadır (Li ve ark., 2018). Katalizör dozunun artışıyla artan yüzey alanı ve artan reaktif bölgeler oluşturarak ozonun ayrışmasında daha etkili olmaktadır (Hu ve ark., 2016).

Katalitik ve fotokatalitik ozonlama proseslerinde katalizör dozunun (ZnO dozu) BFA giderme verimi üzerine etkisi katalitik ozonlamada pH 6,32 ve fotokatalitik ozonlamada pH 6 da çalışılmıştır. Her iki proses 1800 mg/L ozon dozu, 18 Watt ışık gücü ve 15 dakika reaksiyon sürelerinde çalışılmış olup her iki proses için optimum katalizör dozu belirlenmiştir. Deneylerde 5 ila 250 mg/L ZnO dozlarında BFA giderme verimi incelenmiştir. Katalitik ve fotokatalitik ozonlama proseslerinde başlangıçta ZnO dozunun artışı ile BFA giderme verimi artarken 10 mg/L ZnO dozundan sonra BFA giderme verimi azaldığı Şekil 4.2' den görülmektedir. Katalitik ozonlamada BFA giderme verimleri 5 mg/L ZnO dozunda %81,82 olarak ve 250 mg/L ZnO dozunda %72,11 olarak tespit edilmiştir. En yüksek BFA giderme verimi 10 mg/L ZnO dozunda ve %84,54 olarak bulunmuştur. Fotokatalitik ozonlama prosesinde de katalitik ozonlama prosesine benzer bir trend gözlemlenmiştir. Fotokatalitik ozonlamada 5 mg/L, 10 mg/L ve 250 mg/L ZnO dozları için BFA giderme verimleri sırasıyla %75,26, %82,87 ve %76 olmaktadır. Her iki proses için ZnO dozunun etkisi incelendiğinde belirli bir dozdan sonra giderim veriminin düştüğü gözlemlenmiştir. Çalışmalar sonucunda 10 mg/L ZnO dozu ile en yüksek BFA giderme verimleri elde edilmektedir.



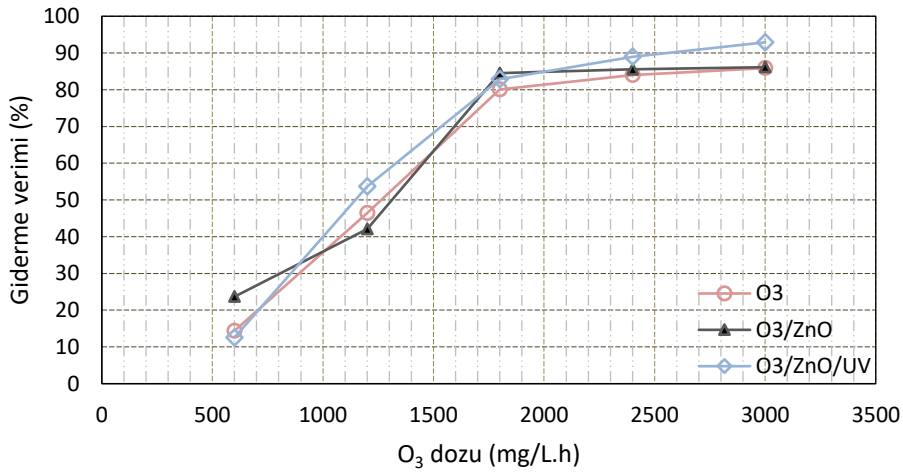
Şekil 4.2. BFA giderimine ZnO dozunun etkisi (C_{0BFA} = 50 mg/L, ozon dozu= 1800 mg/L.h, ışık gücü= 18 Watt, t = 15 dk.)

4.3. BFA Giderme Verimi Üzerine Ozon Dozunun Etkisi

Kirleticinin bulunduğu suda ozon konsantrasyonu arttığında kütle transfer tahrik kuvvetinin artması ve ozon kaynaklı serbest radikallerin ($\text{OH}^\bullet$ gibi) üretimi de artmaktadır (Hu ve ark., 2016).

BFA giderme verimi üzerine ozon dozunun etkisi ozonlama, katalitik ozonlama ve fotokatalitik ozonlama proseslerinde incelenmiştir. Ozonlama ve katalitik ozonlamada pH 6.32, ozonlama prosesinde pH 6 da deneyler yürütülmüştür. Her üç proses için 600, 1200, 1800, 2400 ve 3000 mg/L ozon dozları için BFA giderme verimleri değerlendirilmiştir. 10 mg/L ZnO dozu, 18 Watt ışık gücü ve 15 dk reaksiyon süresinde çalışılmıştır. Şekil 4.3’de her üç proses için BFA giderme verimleri üzerine ozon dozunun etkisi gösterilmektedir. Her üç proseste ozon dozunun artışı ile BFA giderme verimleri artmakta 2400 mg/L ozon dozundan sonra ise BFA giderme verimi artışı daha az olmaktadır. Ozonlama prosesinde 0,18 g/L.sa ozon dozunda en yüksek BFA giderme verimi elde edilmiş olup giderme verimi %83,96 olarak bulunmuştur. Katalitik ozonlama prosesinde en yüksek BFA giderme verimi %84,54 olarak 0.18 g/L.sa ozon dozunda tespit edilmiştir. Fotokatalitik ozonlama da ise en yüksek BFA giderme verimi 3000 mg/L ozon dozunda %92,90 olarak bulunmaktadır.

BFA giderimde sonuçlara bakıldığında ozon dozunun en önemli parametrelerden biri olduğu anlaşılmaktadır.



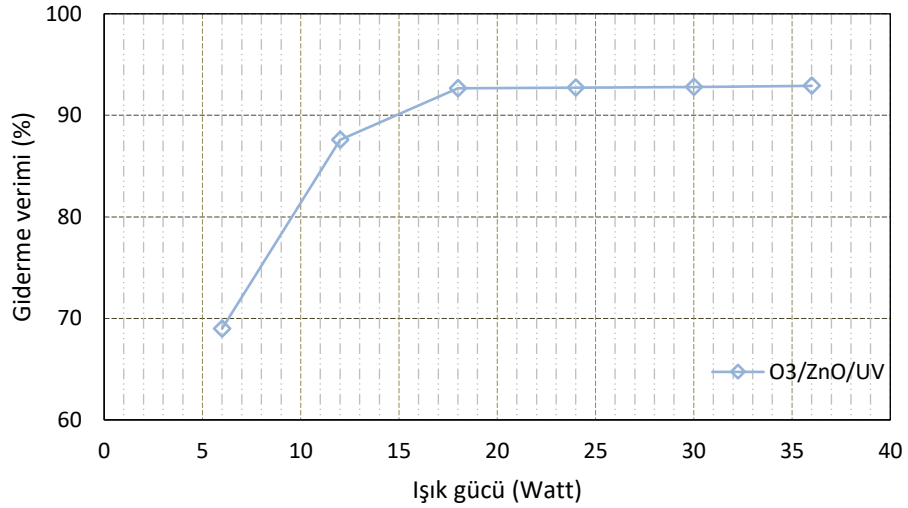
Şekil 4.3. BFA giderimine ozon dozunun etkisi ($C_{\text{OBFA}} = 50$ mg/L, ZnO dozu= 10 mg/L, ışık gücü= 18 Watt, t= 15 dk.)

4.4. BFA Giderme Verimi Üzerine Işık Gücünün Etkisi

Fotokatalitik ozonlama da ışık gücü parametre önemli parametrelerden biridir. UV ışığının metal oksit ile olan etkileşimi ile ortamda daha fazla OH[•] Üretimi gerçekleşmektedir.

Fotokatalitik ozonlama prosesinde ışık gücünün BFA giderme verimi üzerinde etkisi 6 Watt ile 36 Watt değerlerinde çalışılarak incelenmiştir. Deneyler pH 6, 10 mg/L ZnO dozu, 3000 mg/L ozon dozu ve 15 dk reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. 6, 12, 18, 24, 30 ve 36 Watt ışık gücünde BFA giderme verimleri sırasıyla %68,99, %87,59, %92,67, %92,72, %92,78 ve %92,90 olarak bulunmuştur. Şekil 4.4' te BFA giderme verimini ışık gücü arttıkça nasıl değiştiği görülmektedir. Işık gücü 6 waattan 18 Watt'a kadar arttırıldığında BFA giderme verimlerinde hızlı bir artış olmaktadır. Ancak 18 waattan 36 Watt'a kadar arttırıldığında BFA giderme verimlerindeki artış yaklaşık %0,6 artmaktadır. Şekilden de görüldüğü gibi fotokatalitik ozonlamada BFA giderme verimi için en uygun ışık gücü değeri 18 Watt olmaktadır.

Şekil 4.4'te görüldüğü üzere uygun ışık şiddetinin etkisi çok fazla olmakla birlikte fazla ışık gücünün de pek bir etkisi bulunmadığı gözlemlenebilir.



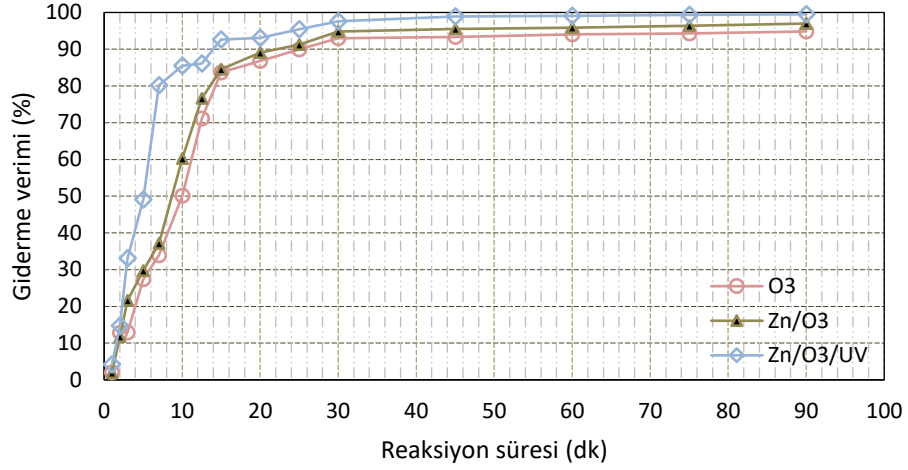
Şekil 4.4. BFA giderimine ışık gücünün etkisi (C_{0BFA} = 50 mg/L, ZnO dozu = 10 mg/L, ozon dozu = 1800 mg/L.h, t = 15 dk.)

4.5. BFA Giderme Verimi Üzerine Reaksiyon Süresinin Etkisi

O₃, ZnO/O₃ ve ZnO/O₃/UV prosesleri ile BFA giderimin de reaksiyon süresinin etkisi 6,32,6,32,6 pH, 2400,1800 ve 3000 mg/L Ozon dozu, 10 mg/L ZnO dozu ve 18Watt ışıık şiddetinde 90 dakikaya kadar çalışılmıştır. Şekil 4.5'te reaksiyon süresinin BFA giderme verimi üzerine etkisi verilmektedir. Şekil 4.5'ten görüldüğü gibi tüm proseslerde reaksiyon süresi arttıkça BFA giderme verimleri artmaktadır. 15 dakikaya kadar çok yüksek şekilde giderimler artarken 15-30 dakika arasında giderme verimlerinde daha yavaş görülmektedir. Ancak 30 dk dan sonra giderme verimlerinde artışlar her üç proses için yaklaşık %0,5 gibi bir değer olmaktadır.

O₃, ZnO/O₃ ve ZnO/O₃/UV prosesleri için 1. dk da BFA giderme verimleri sırasıyla %2,02, %1,97, %4,17 olarak bulunmuşken 90 dakikada BFA giderme verimleri %94,84, %96,98, %99,52 olarak bulunmuştur. Ancak 30 dakikadan sonra giderme verimlerindeki artışın çok az olduğı göz önünde bulundurulduğunda en uygun reaksiyon süresi olarak her üç proses içinde 30. dk seçilmiştir. 30. dakikada BFA giderme verimleri O₃ prosesi için %92,97, ZnO/O₃ prosesi için 94,81 ve ZnO/O₃/UV prosesi içinse %97,61 olarak bulunmuştur.

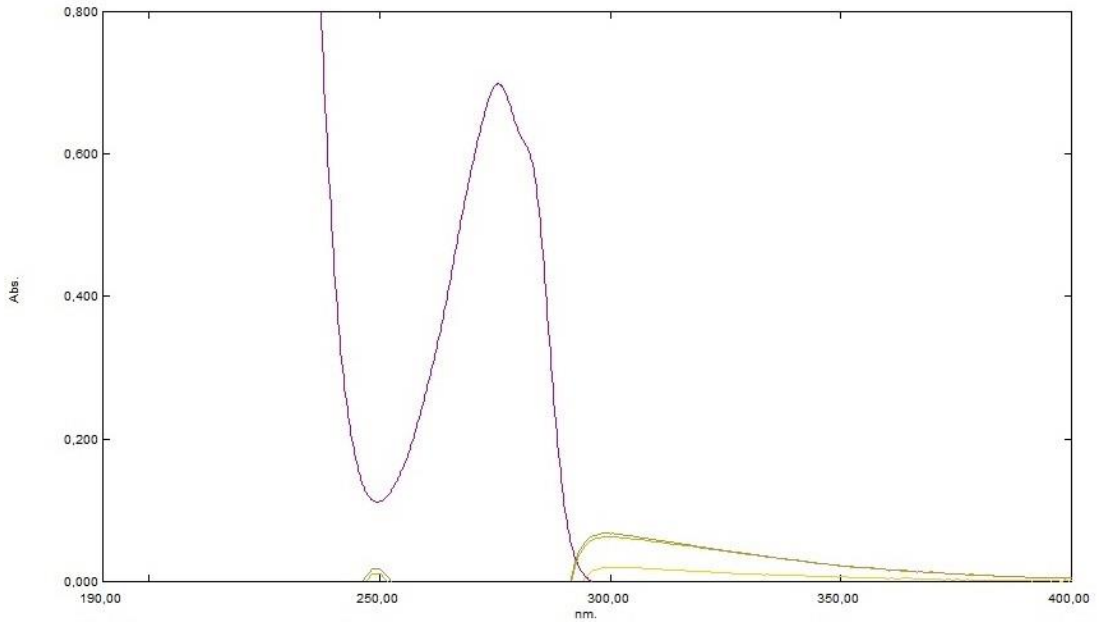
O₃/ZnO/O₃ ve ZnO/O₃/UV proseslerinin BFA giderimi kıyaslandığında belirlenen şartlarda en yüksek giderim ZnO/O₃/UV elde edilmektedir. Ozonlama yöntemi ile giderim olsa da ortama katalizör katıldığında giderme verimi artmaktadır. Bununla birlikte katalizör ve ozonun bulunduğu ortama UV ışıık altında reaksiyonlar gerçekleştiğinde daha da yüksek BFA giderme verimlerine ulaşıldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.5. BFA giderimine reaksiyon süresinin etkisi ($C_{0BFA} = 50$ mg/L, ZnO dozu= 10 mg/L, ışık gücü= 18 Watt)

4.6. BFA Giderimi Sırasında Yan Ürün Oluşumunun İncelenmesi

Laboratuvarda hazırlanan sentetik BFA numunesinin (50 mg/L), deneyler tamamlandıktan sonra yan ürün oluşumunu incelemek için 200-800 nm dalga boyları arasında spektrum taraması yapılmıştır. Yapılan tarama şekil 4.6’da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Spektrum tarama sonuçları ABS-dalga boyu (nm.) grafiği

Mor renk: Sentetik BFA numunesi ($C_{0BFA} = 50$ mg/L)

Kahve rengi: O₃ prosesi giderimi optimum şartlarda oluşan numune (C_{0BFA}= 50 mg/L, pH= 6,36, ozon dozu= 2400 mg/L.h, t= 30 dk.)

Sarı renk: O₃/ZnO prosesi giderimi optimum şartlarda oluşan numune (C_{0BFA}= 50 mg/L, pH= 6,36, ZnO dozu= 10 mg/L, ozon dozu= 1800 mg/L.h, t= 30 dk.)

Yeşil renk: O₃/ZnO/UV prosesi giderimi optimum şartlarda oluşan numune (C_{0BFA}= 50 mg/L, pH= 6, ZnO dozu= 10 mg/L, ozon dozu= 3000 mg/L.h, ışık gücü= 18 Watt, t= 30 dk.)

Yapılan deneyler sonucunda proseslerin optimum şartlar altında alınan numunelerin ve başlangıç numunesinin spektrum tarama grafiği incelendiğinde. 278 nm dalga boyunda proseslerin parçalanmaları O₃/ZnO/UV> O₃/ZnO> O₃ şeklinde gerçekleşmiştir. Her üç prosesin BFA giderim sonucunda yan ürün oluşumu gözlemlenmemiştir.

4.7. BFA Gideriminde Kullanılan Proseslerin Kinetik Açından İncelenmesi

DeneySEL veriler kullanılarak kinetik modellemeyele reaksiyon hız sabitleri (k) ve regresyon katsayıları (R²) belirlenmektedir (Kaur ve ark., 2020). Çalışmada O₃, O₃/ZnO ve O₃/ZnO/UV prosesleri için için üç farklı kinetik model incelenmiştir. İncelenen kinetik Modellerin denklemleri, birinci mertebe kinetik (Javadi ve ark., 2018) (4.1), ikinci mertebe kinetik (Thalmann ve ark., 2014) (4.2) ve Pseudo ikinci mertebe kinetik (Simonin, 2016; Titchou ve ark., 2020) (4.3)' de gösterilmiştir.

$$\ln \frac{C_0}{C} = k \cdot t \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k \cdot t \quad (4.2)$$

$$\frac{t}{C} = \frac{1}{k_2 \cdot C_e^2} + \frac{1}{C_e} \cdot t \quad (4.3)$$

C₀: Başlangıç BPA konsantrasyonu (mg/L), C: Nihai BPA konsantrasyonu (mg/L), t: Reaksiyon süresi (dk), C_e: Konsantrasyon katsayısı (mg/L), k₂: Ortalama kütle taşıma katsayısı (1/dk).

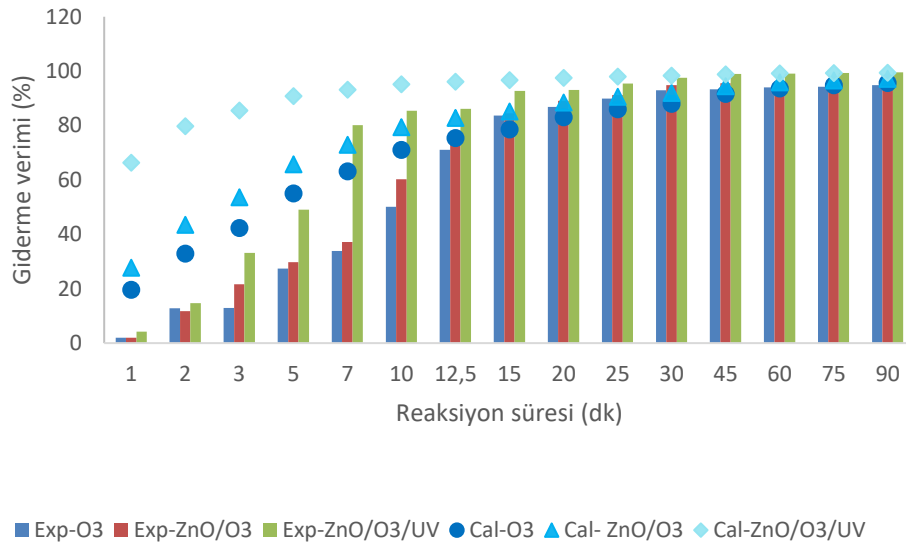
O₃, O₃/ZnO ve O₃/ZnO/UV prosesleri için üç farklı kinetic model ile bulunan k ve R² değerleri Tablo 4.1' de verilmektedir. Tablodan görüleceği üzere her üç yöntem için

en yüksek R^2 değerleri 2. mertebe kinetik modelde elde edilmektedir. Bu nedenle her üç proses için uygun olan model 2.mertebe kinetik modeldir. O_3 prosesinde k değeri 0,0049 L/mg.min ve R^2 değeri 0,9422 olarak elde edilmiştir. O_3/ZnO prosesinde k değeri 0,0077 L/mg.min ve R^2 değeri 0,9721 olarak bulunmuşken $ZnO/O_3/UV$ prosesinde ise k değeri 0,0395 L/mg.min ve R^2 değeri 0,9572 olarak elde edilmektedir.

Tablo 4.1. O_3 , ZnO/O_3 ve $ZnO/O_3/UV$ prosesleri için üç farklı kinetik modeli incelenmesi

Kinetik model	O_3		ZnO/O_3		$ZnO/O_3/UV$	
	R^2	k	R^2	k	R^2	k
Birinci mertebe*	0,8511	0,046	0,8743	0,0527	0,899	0,0772
İkinci mertebe**	0,9422	0,0049	0,9721	0,0077	0,9572	0,0395
Pseudo ikinci mertebe****	0,8219	0,00008	0,8116	0,00094	0,9475	0,0024

Birinci mertebe* k: dk^{-1} , İkinci mertebe** k: $L.mg^{-1}.dk^{-1}$, Pseudo ikinci mertebe**** k: $L.mg^{-1}.dk^{-1}$.



Şekil 4.7. BFA giderme verimlerinin ikinci mertebe kinetik modeli ile elde edilen değerler.

O_3 , O_3/ZnO ve $O_3/ZnO/UV$ prosesleri için BFA giderme verimleri 2.mertebe kinetik model ile elde edilen değerler kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.6'da ikinci mertebe kinetik modelle hesaplanan BFA giderme verimleri ve deneysel sonuçlardan elde edilen BFA giderme verimleri gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü üzere deneysel sonuçlar ile teorik olan sonuçlar birbirine yakın çıkmaktadır. Reaksiyon süresinin artışı ile BFA giderme verimleri artmaktadır.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma endokrin bozucu olarak bilinen Bisfenol A'nın laboratuvar ortamında sentetik olarak hazırlanıp Ozon, Katalitik Ozon ve Fotokatalitik Ozonlama gibi ileri arıtma prosesleri ile artımını incelemektedir. Çevre ve canlılar üzerinde toksikolojik açıdan olumsuz etkileri olan Bisfenol A dünya çapında çok fazla ürünün üretiminde önemli rol oynadığı için, atıksu arıtma tesisleri çıkış suyunda, katı atık depolama sahalarının sızıntı sularında ve günlük hayatta kullandığımız birçok maddede bulunmaktadır.

Literatürde yapılan araştırmalarda Bisfenol A giderimi ile ilgili farklı prosesler incelenip optimum koşullardaki verimleri tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Literatür araştırmalarda Bisfenol A atıksuyunda kullanılan çeşitli proseslerin optimum şartlarının karşılaştırılması.

Proses	Bisfenol A Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Reaksiyon Süreleri (dk)	Verim (%)	Referans
Fotokatalitik(ZnO) ozonlama	50	30	97,61	Bu Çalışma
Elektrooksidasyon+ozonlama (Ti/RuO ₂ (0,70)-IrO ₂ (0,30) ve çelik elektrot)	25	25	90,68	(Balkaya, 2019)
Katalitik(Al ₂ O ₃) Ozonlama	10	60	90	(Keykavoos ve ark., 2013)
Elektrokimyasal mikrofiltasyon (Kömür bazlı karbo membrane)	50	88	97	(Pan ve ark., 2019)
Peroksi Elektrokagülasyon (demir elektrot)	45	45	80,48	(Çavunt, 2020)

Tablo 5.1'deki çalışmaları incelediğimizde yüksek başlangıç konsantrasyonda ortalama reaksiyon süresi ile, ZnO katalizörlünde fotokatalitik ozonlama prosesi diğer proseslere göre daha yüksek verim sağladığından dolayı kullanılması önerilebilir.

Literatürde yapılan çalışmalarda Bisfenol A'nın geleneksel ve ileri arıtma teknolojileri ile arıtılabilirliği belirlenmiştir. Yapılan bu çalışmada ise Bisfenol A'nın ileri arıtma prosesleri olan ozonlama, katalitik ozonlama ve fotokatalitik ozonlama prosesleri ile arıtılabilirliği üzerine çalışmalar yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda alınan sonuçlar çerçevesinde ozonlama, katalitik ozonlama ve fotokatalitik ozonlama proseslerinde optimum koşullarda alınan verimler sırası ile %92,97, %94,81 ve %97,61 olarak bulunmuştur. Çalışılan 3 proste de optimum pH değerleri sırasıyla, kendi pH'ı (6,32), Kendi pH'ı (6,32) ve pH 6 olarak belirlenmiştir. Optimum ozon dozları ise 2400 mg/L, 1800 mg/L ve 3000 mg/L bulunmuştur. Katalitik ve fotokatalitik ozonlama proseslerinde ise optimum ZnO dozları iki proste de 10 mg/L olarak belirlenmiştir. Fotokatalitik ozonlama prosesinde ışık gücü 18 watt olarak belirlenmiştir. Son olarak her üç proste optimum reaksiyon süreleri 30 dk. olarak belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda BFA arıtımı için ZnO katalizörlü fotokatalitik ozonlama prosesinin kullanılması önerilir.

KAYNAKLAR

Addamo, M. *et al.* (2005) 'Oxidation of oxalate ion in aqueous suspensions of TiO₂ by photocatalysis and ozonation', *Catalysis Today*, 107–108, pp. 612–618. doi: 10.1016/J.CATTOD.2005.07.030.

Agustina, T. E., Ang, H. M. and Vareek, V. K. (2005) 'A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment', *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6(4), pp. 264–273. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2005.12.003.

Aids, P. (2015) 'Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs', *EFSA Journal*, 13(1). doi: 10.2903/j.efsa.2015.3978.

Asgari, E. *et al.* (2019) 'O₃, O₃/UV and O₃/UV/ZnO for abatement of parabens in aqueous solutions: Effect of operational parameters and mineralization/biodegradability improvement', *Process Safety and Environmental Protection*. Elsevier, 125, pp. 238–250. doi: 10.1016/J.PSEP.2019.03.032.

Asgari, G. *et al.* (2020) 'Optimization of synthesis a new composite of nano-MgO, CNT and Graphite as a catalyst in heterogeneous catalytic ozonation for the treatment of pesticide-laden wastewater', *Journal of Water Process Engineering*. Elsevier, 33, p. 101082. doi: 10.1016/J.JWPE.2019.101082.

Ashfaq, M. *et al.* (2018) 'Occurrence and fate of bisphenol A transformation products, bisphenol A monomethyl ether and bisphenol A dimethyl ether, in wastewater treatment plants and surface water', *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V., 357, pp. 401–407. doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.06.022.

Balcı, B. (2014) 'ATIKSULARDAN BİSFENOL-A GİDERİMİNDE BİYOTİK VE ABİYOTİK SÜREÇLERİN ARAŞTIRILMASI', (July), pp. 1–23. Available at: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=IubnRcGtjO-t20OtY99TrQ&no=OXcThoKAi8Qw8pPwpE-cew>.

Balkaya, E. (2019) *Bisfenol a'nin elektrokimyasal yöntemler ile aritilabilirliğinin incelenmesi*. Sakarya University.

Bashiri, H. and Rafiee, M. (2016) 'Kinetic Monte Carlo simulation of 2,4,6-trichloro phenol ozonation in the presence of ZnO nanocatalyst', *Journal of Saudi Chemical Society*. Elsevier, 20(4), pp. 474–479. doi: 10.1016/J.JSCS.2014.11.001.

Beltrán, F. J., Rivas, F. J. and Montero-De-Espinosa, R. (2005) 'Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water', *Water Research*. Pergamon, 39(15), pp. 3553–3564. doi: 10.1016/J.WATRES.2005.06.018.

Bhatnagar, A. and Anastopoulos, I. (2017) 'Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: A review', *Chemosphere*. Pergamon, 168, pp. 885–902. doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.10.121.

Bilińska, L. *et al.* (2020) 'Catalytic ozonation of textile wastewater as a polishing step

after industrial scale electrocoagulation', *Journal of Environmental Management*. Academic Press, 265, p. 110502. doi: 10.1016/J.JENVMAN.2020.110502.

Bolognesi, C. *et al.* (2015) 'Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs : Executive summary', *EFSA Journal*. European Food Safety Authority (EFSA), 13(1). doi: 10.2903/J.EFSA.2015.3978.

Çavunt, A. (2020) *FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ BİSFENOL A ' NIN PEROKSİ ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİYLE*. Sakarya University.

Chen, C. *et al.* (2019) 'Activated petroleum waste sludge biochar for efficient catalytic ozonation of refinery wastewater', *Science of The Total Environment*. Elsevier, 651, pp. 2631–2640. doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2018.10.131.

Chmaysssem, A., Taha, S. and Hauchard, D. (2017) 'Scaled-up electrochemical reactor with a fixed bed three-dimensional cathode for electro-Fenton process: Application to the treatment of bisphenol A', *Electrochimica Acta*. Pergamon, 225, pp. 435–442. doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2016.12.183.

Davididou, K. *et al.* (2017) 'Photocatalytic treatment of saccharin and bisphenol-A in the presence of TiO₂ nanocomposites tuned by Sn(IV)', *Catalysis Today*. Elsevier B.V., 287, pp. 3–9. doi: 10.1016/j.cattod.2017.01.038.

Delfosse, V. *et al.* (2012) 'Structural and mechanistic insights into bisphenols action provide guidelines for risk assessment and discovery of bisphenol A substitutes'. doi: 10.1073/pnas.1203574109.

Edginton, A. N. and Ritter, L. (2009) 'Predicting Plasma Concentrations of Bisphenol A in Children Younger Than 2 Years of Age after Typical Feeding Schedules, using a Physiologically Based Toxicokinetic Model', *Environmental Health Perspectives*. National Institute of Environmental Health Sciences, 117(4), pp. 645–652. doi: 10.1289/EHP.0800073.

et al. Shin B.S. . Kim C.H., Jun Y.S (2004) 'PHYSIOLOGICALLY BASED PHARMACOKINETICS OF BISPHENOL A', *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A: Current Issues*, 67, pp. 23–24. doi: 10.1080/15287390490514615.

Fuerhacker, M. (2003) 'Bisphenol A emission factors from industrial sources and elimination rates in a sewage treatment plant', *Water Science and Technology*. IWA Publishing, 47(10), pp. 117–122. doi: 10.2166/WST.2003.0553.

Fukahori, S. *et al.* (2003) 'Capturing of bisphenol A photodecomposition intermediates by composite TiO₂-zeolite sheets', *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier, 46(3), pp. 453–462. doi: 10.1016/S0926-3373(03)00270-4.

Garoma, T. and Matsumoto, S. (2009) 'Ozonation of aqueous solution containing bisphenol A: Effect of operational parameters', *Journal of Hazardous Materials*, 167(1–3), pp. 1185–1191. doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2009.01.133.

Geens, T., Goeyens, L. and Covaci, A. (2011) 'Are potential sources for human exposure to bisphenol-A overlooked?', *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. Urban & Fischer, 214(5), pp. 339–347. doi: 10.1016/J.IJHEH.2011.04.005.

Glaze, W. H., Kang, J. W. and Chapin, D. H. (1987) 'The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation', *Ozone: Science & Engineering*, 9(4), pp. 335–352. doi: 10.1080/01919518708552148.

- Von Goetz, N. *et al.* (2010) 'Bisphenol A: How the Most Relevant Exposure Sources Contribute to Total Consumer Exposure', *Risk Analysis*. John Wiley & Sons, Ltd, 30(3), pp. 473–487. doi: 10.1111/J.1539-6924.2009.01345.X.
- Guo, Y., Yang, L. and Wang, X. (2012) 'The Application and Reaction Mechanism of Catalytic Ozonation in Water Treatment', *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 02(06). doi: 10.4172/2161-0525.1000150.
- Han, C. and Hong, Y.-C. (2016) 'Bisphenol A, Hypertension, and Cardiovascular Diseases: Epidemiological, Laboratory, and Clinical Trial Evidence'. doi: 10.1007/s11906-015-0617-2.
- He, C. *et al.* (2020) 'Catalytic ozonation of bio-treated coking wastewater in continuous pilot- and full-scale system: Efficiency, catalyst deactivation and in-situ regeneration', *Water Research*. Pergamon, 183, p. 116090. doi: 10.1016/J.WATRES.2020.116090.
- Hoigné, J. and Bader, H. (1983) 'Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—II: Dissociating organic compounds', *Water Research*. Pergamon, 17(2), pp. 185–194. doi: 10.1016/0043-1354(83)90099-4.
- Hu, E. *et al.* (2016) 'Catalytic ozonation of simulated textile dyeing wastewater using mesoporous carbon aerogel supported copper oxide catalyst', *Journal of Cleaner Production*. Elsevier, 112, pp. 4710–4718. doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2015.06.127.
- Huang, X. *et al.* (2016) 'Coupled Cu(II)-EDTA degradation and Cu(II) removal from acidic wastewater by ozonation: Performance, products and pathways', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier, 299, pp. 23–29. doi: 10.1016/J.CEJ.2016.04.044.
- Huang, Y. Q. *et al.* (2012) 'Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts', *Environment International*. Pergamon, 42(1), pp. 91–99. doi: 10.1016/J.ENVINT.2011.04.010.
- Husain, Q. and Qayyum, S. (2013) 'Biological and enzymatic treatment of bisphenol A and other endocrine disrupting compounds: a review', <http://dx.doi.org/10.3109/07388551.2012.694409>. Taylor & Francis, 33(3), pp. 260–292. doi: 10.3109/07388551.2012.694409.
- Janotti, A. and Van De Walle, C. G. (2009) 'Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor', *Reports on Progress in Physics*, 72(12). doi: 10.1088/0034-4885/72/12/126501.
- Javadi, N. H. S. *et al.* (2018) 'Removal of benzotriazole from secondary municipal wastewater effluent by catalytic ozonation in the presence of magnetic alumina nanocomposite', *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier, 6(5), pp. 6421–6430. doi: 10.1016/J.JECE.2018.09.063.
- Jiang, S. *et al.* (2021) 'Bisphenol A, S, and F exposure, ESR1/2, CAT, and eNOS genetic polymorphisms, and the risk of hypertension', *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Academic Press, 224, p. 112684. doi: 10.1016/J.ECOENV.2021.112684.
- Jiao, F.R. Jiao, X.J. Sun, Z. T. P. (2008) *Production and Market Analysis of Bisphenol A*. Available at: https://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTotat-HGJJ200809009.htm (Accessed: 16 December 2021).
- Katsumata, H. *et al.* (2004) 'Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162(2–3), pp.

297–305. doi: 10.1016/S1010-6030(03)00374-5.

Kaur, P. *et al.* (2020) ‘Parametric optimization and MCR-ALS kinetic modeling of electro oxidation process for the treatment of textile wastewater’, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. Elsevier, 203, p. 104027. doi: 10.1016/J.CHEMOLAB.2020.104027.

Keykavoos, R. *et al.* (2013) ‘Mineralization of bisphenol A by catalytic ozonation over alumina’, *Separation and Purification Technology*. Elsevier, 107, pp. 310–317. doi: 10.1016/J.SEPPUR.2013.01.050.

Kuramitz, H., Matsushita, M. and Tanaka, S. (2004) ‘Electrochemical removal of bisphenol A based on the anodic polymerization using a column type carbon fiber electrode’, *Water Research*. Elsevier Ltd, 38(9), pp. 2331–2338. doi: 10.1016/J.WATRES.2004.02.023.

Li, X. *et al.* (2018) ‘Industrial wastewater advanced treatment via catalytic ozonation with an Fe-based catalyst’, *Chemosphere*. Pergamon, 195, pp. 336–343. doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.12.080.

Li, Y. *et al.* (2015) ‘Modification of bentonite with cationic surfactant for the enhanced retention of bisphenol A from landfill leachate’, *Environmental Science and Pollution Research* 2015 22:11. Springer, 22(11), pp. 8618–8628. doi: 10.1007/S11356-014-4068-0.

Mielke, H., Partosch, F. and Gundert-Remy, U. (2011) ‘The contribution of dermal exposure to the internal exposure of bisphenol A in man’, *Toxicology Letters*. Elsevier, 204(2–3), pp. 190–198. doi: 10.1016/J.TOXLET.2011.04.032.

Mohamadi, L. *et al.* (2021) ‘Nanostructured MgO-enhanced catalytic ozonation of petrochemical wastewater’, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Elsevier, 60(6), pp. 391–400. doi: 10.1016/J.BSECV.2020.06.002.

Nawrocki, J. and Kasprzyk-Hordern, B. (2010) ‘The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation’, *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier, 99(1–2), pp. 27–42. doi: 10.1016/J.APCATB.2010.06.033.

Nie, M. *et al.* (2019) ‘Simultaneous removal of bisphenol A and phosphate from water by peroxymonosulfate combined with calcium hydroxide’, *Chemical Engineering Journal*. Elsevier, 369, pp. 35–45. doi: 10.1016/J.CEJ.2019.03.046.

Pan, Z. *et al.* (2019) ‘Electrochemical microfiltration treatment of bisphenol A wastewater using coal-based carbon membrane’, *Separation and Purification Technology*. Elsevier, 227, p. 115695. doi: 10.1016/J.SEPPUR.2019.115695.

Polat, D., Balci, I. and Özbelge, T. A. (2015) ‘Catalytic ozonation of an industrial textile wastewater in a heterogeneous continuous reactor’, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier, 3(3), pp. 1860–1871. doi: 10.1016/J.JECE.2015.04.020.

Prokop, Z., Hanková, L. and Jeřábek, K. (2004) ‘Bisphenol A synthesis - Modeling of industrial reactor and catalyst deactivation’, *Reactive and Functional Polymers*. Elsevier, 60(1–3), pp. 77–83. doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2004.02.013.

Qin, H. *et al.* (2014) ‘Efficient degradation of fulvic acids in water by catalytic ozonation with CeO₂/AC’, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. John Wiley & Sons, Ltd, 89(9), pp. 1402–1409. doi: 10.1002/JCTB.4222.

- Rajeswari, R. and Kanmani, S. (2009) 'TiO₂-based heterogeneous photocatalytic treatment combined with ozonation for carbendazim degradation', *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 6(2), pp. 61–66.
- Rekhate, C. V. and Srivastava, J. K. (2020) 'Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review', *Chemical Engineering Journal Advances*. Elsevier, 3, p. 100031. doi: 10.1016/J.CEJA.2020.100031.
- run Yan, Z. *et al.* (2019) 'Insights into thermodynamic mechanisms driving bisphenol A (BPA) binding to extracellular polymeric substances (EPS) of activated sludge', *Science of The Total Environment*. Elsevier, 677, pp. 502–510. doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2019.04.413.
- Sanchis, Y., Coscollà, C. and Yusà, V. (2019) 'Analysis of four parabens and bisphenols A, F, S in urine, using dilute and shoot and liquid chromatography coupled to mass spectrometry', *Talanta*. Elsevier, 202, pp. 42–50. doi: 10.1016/J.TALANTA.2019.04.048.
- Shahmahdi, N. *et al.* (2020) 'Performance evaluation of waste iron shavings (Fe₀) for catalytic ozonation in removal of sulfamethoxazole from municipal wastewater treatment plant effluent in a batch mode pilot plant', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier, 383, p. 123093. doi: 10.1016/J.CEJ.2019.123093.
- Silva-Castro, V. *et al.* (2017) 'Photo-electrochemical and interfacial-process analysis of WO₃ nanostructures supported on TiO₂: An approach to BPA oxidation', *Materials Science in Semiconductor Processing*. Pergamon, 72, pp. 115–121. doi: 10.1016/J.MSSP.2017.09.014.
- Simonin, J. P. (2016) 'On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier, 300, pp. 254–263. doi: 10.1016/J.CEJ.2016.04.079.
- Staples, C. A. *et al.* (1998) 'A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A', *Chemosphere*, 36(10), pp. 2149–2173. doi: 10.1016/S0045-6535(97)10133-3.
- Supong, A. *et al.* (2019) 'Adsorptive removal of Bisphenol A by biomass activated carbon and insights into the adsorption mechanism through density functional theory calculations', *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. Elsevier, 13, p. 100159. doi: 10.1016/J.SCP.2019.100159.
- Szczerska, M. *et al.* (2021) 'Diamond protection for reusable ZnO coated fiber-optic measurement head in optoelectrochemical investigation of bisphenol A', *Measurement*. Elsevier, p. 110495. doi: 10.1016/J.MEASUREMENT.2021.110495.
- Teppala, S., Madhavan, S. and Shankar, A. (2012) 'Bisphenol A and metabolic syndrome: Results from NHANES', *International Journal of Endocrinology*, 2012. doi: 10.1155/2012/598180.
- Thalmann, B. *et al.* (2014) 'Sulfidation kinetics of silver nanoparticles reacted with metal sulfides', *Environmental Science and Technology*. American Chemical Society, 48(9), pp. 4885–4892. doi: 10.1021/ES5003378/SUPPL_FILE/ES5003378_SI_001.PDF.
- Titchou, F. E. *et al.* (2020) 'Removal of cationic dye from aqueous solution using Moroccan pozzolana as adsorbent: Isotherms, kinetic studies, and application on real textile wastewater treatment', *Groundwater for Sustainable Development*. Elsevier,

11, p. 100405. doi: 10.1016/J.GSD.2020.100405.

USA FDA, U. F. and D. A. (2013) *Amended the Regulation 21 CFR175 as Regards No Longer Use Bisphenol a in the Coating of Packaging for Powdered and Liquid Infant Formula*. Available at: [https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Amended the Regulation 21 CFR175 as Regards No Longer Use Bisphenol a in the Coating of Packaging for Powdered and Liquid Infant Formula&publication_year=2013&author=USA Food and Drug Administration](https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Amended+the+Regulation+21+CFR175+as+Regards+No+Longer+Use+Bisphenol+a+in+the+Coating+of+Packaging+for+Powdered+and+Liquid+Infant+Formula&publication_year=2013&author=USA+Food+and+Drug+Administration) (Accessed: 17 December 2021).

Varanasi, L. *et al.* (2018) 'Transformations of dissolved organic matter induced by UV photolysis, Hydroxyl radicals, chlorine radicals, and sulfate radicals in aqueous-phase UV-Based advanced oxidation processes', *Water Research*. Elsevier Ltd, 135, pp. 22–30. doi: 10.1016/j.watres.2018.02.015.

Vela, N. *et al.* (2018) 'Solar reclamation of wastewater effluent polluted with bisphenols, phthalates and parabens by photocatalytic treatment with TiO₂/Na₂S₂O₈ at pilot plant scale', *Chemosphere*. Pergamon, 212, pp. 95–104. doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.08.069.

Wan, D. *et al.* (2020) 'Formation and enhanced photodegradation of chlorinated derivatives of bisphenol A in wastewater treatment plant effluent', *Water Research*. Pergamon, 184, p. 116002. doi: 10.1016/J.WATRES.2020.116002.

Wang, J. and Bai, Z. (2017) 'Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier, 312, pp. 79–98. doi: 10.1016/J.CEJ.2016.11.118.

Wang, J. and Chen, H. (2020) 'Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective', *Science of The Total Environment*. Elsevier, 704, p. 135249. doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2019.135249.

Wetherill, Y. B. *et al.* (2007) 'In vitro molecular mechanisms of bisphenol A action', *Reproductive Toxicology*. Pergamon, 24(2), pp. 178–198. doi: 10.1016/J.REPROTOX.2007.05.010.

Xuan, Y. J., Endo, Y. and Fujimoto, K. (2002) 'Oxidative degradation of bisphenol A by crude enzyme prepared from potato', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(22), pp. 6575–6578. doi: 10.1021/JF0205918.

Xue, J. and Kannan, K. (2019) 'Mass flows and removal of eight bisphenol analogs, bisphenol A diglycidyl ether and its derivatives in two wastewater treatment plants in New York State, USA', *Science of The Total Environment*. Elsevier, 648, pp. 442–449. doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2018.08.047.

Yamamoto, T. *et al.* (2001) 'Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates', *Chemosphere*. Pergamon, 42(4), pp. 415–418. doi: 10.1016/S0045-6535(00)00079-5.

Yang, Yunjia *et al.* (2019) 'Assessment of bisphenol A alternatives in paper products from the Chinese market and their dermal exposure in the general population', *Environmental Pollution*. Elsevier, 244, pp. 238–246. doi: 10.1016/J.ENVPOL.2018.10.049.

Yildirim, A. Ö. *et al.* (2011) 'A comparative study of ozonation, homogeneous catalytic ozonation, and photocatalytic ozonation for C.I. Reactive Red 194 azo dye degradation', *Clean - Soil, Air, Water*, 39(8), pp. 795–805. doi: 10.1002/CLEN.201000192.

Yoshida, H. *et al.* (2003) 'Liquid chromatographic determination of bisphenols based on intramolecular excimer-forming fluorescence derivatization', *Analytica Chimica Acta*. Elsevier, 488(2), pp. 211–221. doi: 10.1016/S0003-2670(03)00700-1.

Zhang, N. *et al.* (2022) 'Single-cell transcriptome analysis of Bisphenol A exposure reveals the key roles of the testicular microenvironment in male reproduction', *Biomedicine & Pharmacotherapy*. Elsevier Masson, 145, p. 112449. doi: 10.1016/J.BIOPHA.2021.112449.

Zhao, Y. *et al.* (2020) 'Elevated removal of di-n-butyl phthalate by catalytic ozonation over magnetic Mn-doped ferrosphenel ZnFe₂O₄ materials: Efficiency and mechanism', *Applied Surface Science*. North-Holland, 505, p. 144476. doi: 10.1016/J.APSUSC.2019.144476.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad :Halil AKSU

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2018, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2019, Sakarya Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İş Sağlığı ve Güvenliği
- **Yükseklisans** : Devam ediyor, Sakarya Üniversitesi, Çevre Mühendisliği

DİĞER ESERLER:

- MEHMETBAŞOĞLU, M. ve ark. (2018) ‘Biyodizel atıksularında elektrokoagülasyon yöntemi ile MEOH ve KOİ gideriminin araştırılması’, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(2), pp. 602–608. doi: 10.16984/SAUFENBILDER.336946.
- Tanatti, N. P. ve ark. (2019) ‘Kinetics and thermodynamics of biodiesel wastewater treatment by using ozonation process’, *Desalination and Water Treatment*. doi: 10.5004/dwt.2019.24276.