



**HALOJENLİ GÜÇ TUTUŞUR KATKILARIN
SULARDAN GİDERİMİ**

Yüksek Lisans Tezi

Gözde KIYAK

ESKİŞEHİR 2019

HALOJENLİ GÜÇ TUTUŞUR KATKILARIN SULARDAN GİDERİMİ

Gözde KIYAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. A. Savaş KOPARAL

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Temmuz 2019

ÖZET

HALOJENLİ GÜÇ TUTUŞUR KATKILARIN SULARDAN GİDERİMİ

Gözde KIYAK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Temmuz 2019

Danışman: Prof. Dr. A. Savaş KOPARAL

Çevre mühendisliğinin en önemli çalışma alanlarından biri olan su, hayatımızın ayrılmaz bir parçasıdır. Suyun arıtılması insanlar, hayvanlar ve diğer canlılar için hayati önem taşımaktadır.

Alev geciktirici katkıları, tutuşmayı zorlaştırıp alevin yayılmasını önlemeyi amaçlayan ürünlerdir. Halojenli alev geciktirici ürünlerin çevreye ve canlılara karşı olumsuz etkileri bulunmaktadır. Tris (2-kloroetil) fosfat ya da kısacası TCEP, halojenli alev geciktiricilerin bir çeşitidir. Plastiklerde, otomobillerde, mobilyalarda ve yapı yalıtımında sert köpüklerde kullanılmaktadır. Çevresel olarak alınan numunelerde; evsel atık sularda, endüstriyel atık sularda, içme sularında, yüzeysel sularda, yer altı sularında, yağmur sularında ve hatta evlerden alınan toz örneklerinde TCEP alev geciktiricisi saptanmıştır. TCEP, biyolojik olarak bozunmaz olarak kabul edilmektedir. Atık suların arıtımında aerobik ve anaerobik koşullar altında TCEP bozunma oranı düşüktür. Bu nedenle de birçok belediyenin bu konuda çalışması bulunmamaktadır.

Tüm bu nedenlerle tez kapsamında hazırlanan bu çalışmada; atık sulardan halojen esaslı bir güç tutuşur kimyasal maddesi olan TCEP'in ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtımı amaçlanmıştır. Bu doğrultuda çalışmaların, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam organik karbon (TOK) giderimine olan etkisi araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Tris (2-kloroetil) fosfat, Yumurta kabuğu, Kalsiyum oksit, Çinko oksit, İleri oksidasyon prosesleri.

ABSTRACT
WATER REMOVAL OF
HALOGENATED FLAME RETARDANT ADDITIVES

Gözde KIYAK
Environmental Engineering Program
Eskisehir Technical University, Institute of Graduate Programs, July 2019

Suprvisor: Prof. Dr. A. Savaş KOPARAL

Water, which is one of the most important working areas of environmental engineering, is an integral part of our lives. Water treatment is vital for humans, animals and other living things.

Flame retardant additives are products which aim to make the ignition difficult and prevent the spread of flame. Halogenated flame retardant products have negative effects on the environment and living things. Tris (2-chloroethyl) phosphate, or TCEP in short, is a kind of halogenated flame retardants. It is used in rigid foams in plastics, automobiles, furniture and building insulation. In environmental samples; TCEP flame retardant was determined in domestic wastewater, industrial wastewater, drinking water, surface water, groundwater, rainwater and even dust samples taken from households. TCEP is considered biodegradable. In the treatment of wastewater, TCEP degradation rate is low under aerobic and anaerobic conditions. For this reason, many municipalities do not work on this issue.

In this study, which was prepared within the scope of the thesis for all these reasons; TCEP, a halogen-based flame retardant chemical, is treated with advanced oxidation methods. In this respect, the effect of the studies on chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC) removal was investigated.

Keywords: Tris (2-chloroethyl) phosphate, Egg shell, Calcium oxide, Zinc oxide, Advanced oxidation processes.

TEŞEKKÜR

Lisans ve lisansüstü eğitimim boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren danışman hocam Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL'a,

Engin bilgilerinden ve tecrübelerinden sık sık yararlandığım, büyük bir hoşgörü ve sabırla her zaman yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN'e,

Birlikte çalıştığım lisans ve lisansüstü eğitim hayatımda her konuda yardımları ve desteği ile yanımda olan, eğitim hayatıma sayısız katkı sağlayan ve üstümde büyük bir emeği olan değerli hocam Öğr. Gör. Fadime KARAER'e,

İş hayatımla birlikte lisansüstü eğitim hayatımı da destekleyen ve büyük bir anlayışla karşılayan, Odunpazarı Belediyesi Temizlik İşleri Müdürlüğü'nde görev alan müdürüm Sayın Metin GÖKSEL'e,

Bugünlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, üstümde sayısız emekleri olan ve büyük özveriler gösteren, her zaman yanımda olan ve elimden tutan, bu hayattaki en büyük şansım ve kıymetlim olan sevgili ailem; babam Muharrem KIYAK'a, annem Gül KIYAK'a, kardeşim Büşra KIYAK'a,

Her süreci birlikte yaşadığımız ve yaşayacağımız gibi, bu süreçte de her zaman birlikte olduğumuz kıymetli nişanlım Mehmet BELKÖBET'e,

en içten sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Gözde KIYAK

Temmuz 2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....

Gözde KIYAK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLOLAR DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
GÖRSELLER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. ALEV GECİKTİRİCİ MALZEMELER.....	3
3. TRİS (2-KLOROETİL) FOSFAT	7
4. ARITIM YÖNTEMLERİ	23
4.1. Geleneksel Atık Su Arıtma Yöntemleri	23
4.1.1. Fiziksel arıtım.....	23
4.1.2. Biyolojik arıtım	24
4.1.3. Kimyasal arıtım.....	24
4.1.4. İleri arıtım yöntemleri	25
4.2. İleri Oksidasyon Prosesleri	29
4.2.1. UV/Oksidasyon teknolojileri.....	30
4.2.1.1. Homojen prosesler	30
4.2.1.1.1. UV radyasyonu/hidrojen peroksit (UV/H ₂ O ₂) prosesi	30
4.2.1.1.2. UV radyasyonu/ozon (UV/O ₃) prosesi	30
4.2.1.2. Heterojen prosesler (Yarı iletken partiküllerin fotolizi)	31
4.2.2. Fenton prosesi	41
5. YUMURTA KABUĞU	42
5.1. Yumurta Kabuklarının Hazırlanması	51
5.2. Yumurta Kabuğunun Kalsinasyon Prosesi.....	53
6. ÇİNKO OKSİT	56

	<u>Sayfa</u>
6.1. Çinko Oksit Nanopartikül Üretimi	59
7. POLİPROPİLEN	61
7.1. Polipropilen Kompozitler	64
7.2. Polimerlerde Kullanılan Katkılar ve Analizlerde Kullanılan Karakterizasyon Cihazları	66
8. LİTERATÜR ÖZETİ	67
9. MATERYAL METOD	76
9.1. Yumurta Kabuklarının Hazırlanması	76
9.2. Yumurta Kabuklarının Öğütülmesi	76
9.3. Yumurta Kabuklarının Kalsinasyon İşlemi	77
9.4. Kalsiyum Oksitin XRD (X-Işınları Kırınım Cihazı) Analizi	78
9.5. Kalsiyum Oksitin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi	78
9.6. Model Atık Suyun Hazırlanması	79
9.7. Arıtım Malzemelerinin Hazırlanması	79
9.7.1. CaO katkılı polipropilen malzemenin hazırlanması	79
9.7.2. Çinko oksit katkılı polipropilen malzemenin hazırlanması	79
9.7.3. Kalsiyum oksit ve çinko oksit katkılı polipropilen malzemenin hazırlanması	80
9.8. Arıtım Çalışmaları	82
9.8.1. Tam karıştırmalı reaktörde kesikli akışta arıtım çalışmaları	82
9.8.1.1. Kalsiyum oksit ile arıtım	82
9.8.1.2. Çinko oksit ile arıtım	82
9.8.2. Dolgulu reaktörde yarı sürekli akışta arıtım çalışmaları	83
9.8.2.1. Kalsiyum oksit katkılı polipropilen malzeme ile arıtım	83
9.8.2.2. Çinko oksit katkılı polipropilen malzeme ile arıtım	83
9.8.2.3. Kalsiyum oksit ve çinko oksit katkılı polipropilen malzeme ile arıtım	83
9.8.3. Ultraviyole (UV) ışın ile arıtım	84
9.8.3.1. Atık suyun doğrudan uv ışın ile arıtımı	84
9.8.3.2. Kalsiyum oksit ile UV ışın arıtım	85
9.8.3.3. Çinko oksit ile UV ışın arıtım	85
9.8.3.4. Kalsiyum oksit ve çinko oksit ile UV ışın arıtım	86

9.8.4. Hidrojen peroksit ile UV arıtım	86
9.8.5. Ardışık sistem ile arıtım	86
9.9. Atık Suyun Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi.....	87
10. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	92
10.1. Kalsiyum Oksitin XRD (X-Işınları Kırınım Cihazı) Analizi Sonuçları	92
10.2. Kalsiyum Oksitin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi	
Sonuçları	92
10.3. Model Atık Suyun Özellikleri.....	94
10.4. Tam Karıştırmalı Reaktörde Kesikli Akışta Arıtım Sonuçları.....	94
10.4.1. Kalsiyum oksit ile arıtım sonuçları	94
10.4.1.1. KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) analizi sonuçları.....	94
10.4.1.2. TOK (Toplam organik karbon) analizi sonuçları.....	95
10.4.2. Çinko oksit ile arıtım	96
10.4.2.1. KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) analizi sonuçları.....	96
10.4.2.2. TOK (Toplam organik karbon) analizi sonuçları.....	98
10.5. Dolgulu Reaktörde Yarı Sürekli Akışta Arıtım Sonuçları	100
10.5.1. Kalsiyum oksit katkılı polipropilen malzeme ile arıtım	100
10.5.1.1. KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) analizi sonuçları.....	100
10.5.1.2. TOK (Toplam organik karbon) analizi sonuçları.....	102
10.5.2. Çinko oksit katkılı polipropilen malzeme ile arıtım	104
10.5.2.1. KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) analizi sonuçları.....	104
10.5.2.2. TOK (Toplam organik karbon) analizi sonuçları.....	106
10.5.3. Kalsiyum oksit ve çinko oksit katkılı polipropilen malzeme ile	
arıtım.....	108
10.5.3.1. KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) analizi sonuçları.....	108
10.5.3.2. TOK (Toplam organik karbon) analizi sonuçları.....	111
10.6. Ultraviyole (UV) Işın İle Arıtım Sonuçları.....	114
10.6.1. Model atık suyun doğrudan uv ışın ile arıtımı	114
10.6.1.1. KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) sonuçları	114
10.6.1.2. TOK (Toplam organik karbon) sonuçları	114
10.6.2. Kalsiyum oksit ile arıtım	115
10.6.2.1. KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) analizi sonuçları.....	115

10.6.2.2. TOK (Toplam organik karbon) analizi sonuçları.....	116
10.6.3. ZnO (Çinko oksit) ile arıtım	116
10.6.3.1. KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) analizi sonuçları.....	116
10.6.3.2. TOK (Toplam organik karbon) analizi sonuçları.....	117
10.6.4. Kalsiyum oksit ve çinko oksit ile arıtım.....	118
10.6.4.1. KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) analizi sonuçları.....	118
10.6.4.2. TOK (Toplam organik karbon) analizi sonuçları.....	119
10.7. Hidrojen Peroksit İle UV Arıtım Sonuçları	120
10.7.1. KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) analizi sonuçları.....	120
10.7.2. TOK (Toplam organik karbon) analizi sonuçları.....	121
10.8. Ardışık Sistem İle Arıtım Sonuçları	124
10.8.1. KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) analizi sonuçları.....	124
10.8.2. TOK (Toplam organik karbon) analizi sonuçları.....	125
11. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	127
12. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	130
KAYNAKLAR	131
ÖZGEÇMİŞ	148

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Katkı bazlı alev geciktiriciler.....	5
Tablo 3.1. Ürün ayrıntıları	8
Tablo 3.2. Biyofiziksel-kimyasal bilgiler.....	8
Tablo 3.3. Güvenlik bilgisi.....	8
Tablo 3.4. Alev geciktiricilerde TCEP ve CIOPFR oranları	10
Tablo 3.5. Çamaşır yıkamadan kaynaklı atık su verileri.....	11
Tablo 3.7. Arıtma tesisi verileri	13
Tablo 3.8. Evsel atık sularda ve endüstriyel TCEP verileri	13
Tablo 3.9. Belediye atık sularında TCEP verileri	14
Tablo 3.10. Atık su ile ilişkili bileşikler tüm örneklerde analiz edilmiştir ve bitmiş su örneklerinde tespit edilen en yüksek konsantrasyon belirlenmiştir	17
Tablo 3.11. A su şebekesinde farklı arıtma aşamalarında seçilen klorlu ve klorsuz organofosfat konsantrasyonları.....	20
Tablo 3.12. Derişim özetleri.....	21
Tablo 4.1. Moleküler yapı ve diğer faktörlerin adsorplanma kapasitesine etkisi	28
Tablo 5.1. Yumurta kabuğu atığı parametreleri	44
Tablo 5.2. CaO'nun EDX analizinde elde edilen elementlerin ve kompozisyonlarının listesi	47
Tablo 5.3. WDXRF spektrometre analiz sonuçları	54
Tablo 7.1. CaO ve ZnO katkı oranları ve boyutları	65
Tablo 9.1. Ekstrüder parametreleri.....	80
Tablo 10.1. EDX sonuçları.....	94
Tablo 10.2. Model atık su özellikleri	94

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1: Yanma üçgeni	4
Şekil 3.1. TCEP'in açık formülü	8
Şekil 3.2. Su işletmelerinde örnekleme noktaları A: Hengsen-Lappenhausen, B: Mu ⁺ lheim-Styrum Ost ve C: Mu ⁺ lheim Styrum West. (A – C) : örnekleme noktaları; SF / SP: toprak geçişiyle birlikte yavaş yeraltı geçidi; BP: banka filtrasyonu; MLF: çok katmanlı filtre; ACF: aktif karbon filtresi; UV: UV ışınması; Pre / Floc: çökeltme ve flokülasyon	18
Şekil 5.1. Yumurta kabuğunun yapısı	42
Şekil 5.2. Yumurta kabuklarının kullanım alanları	43
Şekil 7.1. Polipropilenin açık formülü.....	62
Şekil 7.2. ZnO – PP kompozit üretimi.....	65
Şekil 10.1. XRD faz veri deseni	92
Şekil 10.2. Magnezyumun dahil olduğu EDX sonuçları	93
Şekil 10.3. Magnezyumun dahil olmadığı EDX sonuçları	94
Şekil 10.4. 100 mL model atık suda 0,1 g ; 0,2 g ; 0,3g ; 0,4 g ; 0,5 g ve 0,6 g CaO kullanılarak yapılan arıtım için KOİ analizi sonuçları.....	95
Şekil 10.5. 400 mL model atık suda 0,6 g CaO kullanılarak yapılan arıtım için KOİ analizi sonuçları	95
Şekil 10.6. 100 mL model atık suda 0,1 g ; 0,2 g ; 0,3g ; 0,4 g ; 0,5 g ve 0,6 g CaO kullanılarak yapılan arıtım için TOK analizi sonuçları.....	96
Şekil 10.7. 400 mL model atık suda 0,6 g CaO kullanılarak yapılan arıtım için TOK analizi sonuçları	96
Şekil 10.8. 100 mL model atık suda 0,1 g ; 0,2 g ; 0,3 g ; 0,4 g ; 0,5 g ve 0,6 g ZnO kullanılarak yapılan arıtım için KOİ analizi sonuçları.....	97
Şekil 10.9. 400 mL model atık suda 0,6 g ZnO kullanılarak yapılan arıtım için KOİ analizi sonuçları	97
Şekil 10.10. 100 mL model atık suda 0,1 g ; 0,2 g ; 0,3 g ; 0,4 g ; 0,5 g ve 0,6 g CaO ve ZnO kullanılarak yapılan arıtımın KOİ karşılaştırılması.....	98
Şekil 10.11. 400 mL model atık suda 0,6 g CaO ve ZnO kullanılarak yapılan arıtımın KOİ karşılaştırılması	98

Şekil 10.11. 100 mL model atık suda 0,1 g ; 0,2 g ; 0,3 g ; 0,4 g ; 0,5 g ve 0,6 g ZnO kullanılarak yapılan arıtım için TOK analizi sonuçları	99
Şekil 10.12. 400 mL model atık suda 0,6 g ZnO kullanılarak yapılan arıtım için TOK analizi sonuçları.....	99
Şekil 10.13. 100 mL model atık suda 0,1 g ; 0,2 g ; 0,3 g ; 0,4 g ; 0,5 g ve 0,6 g CaO ve ZnO kullanılarak yapılan arıtımın TOK karşılaştırılması	100
Şekil 10.14. 400 mL model atık suda 0,6 g CaO ve ZnO kullanılarak yapılan arıtımın TOK karşılaştırılması.....	100
Şekil 10.15. 20 mL/dk debi için KOİ analizi sonuçları (%10 CaO katkılı)	101
Şekil 10.16. 50 mL/dk debi için KOİ analizi sonuçları (%10 CaO katkılı)	101
Şekil 10.17. 100 mL/dk debi için KOİ analizi sonuçları (%10 CaO katkılı)	102
Şekil 10.18. 20, 50 ve 100 mL/dk debileri için KOİ analizi sonuçları (%10 CaO katkılı).....	102
Şekil 10.19. 20 mL/dk debi için TOK analizi sonuçları (%10 CaO katkılı)	103
Şekil 10.20. 50 mL/dk debi için TOK analizi sonuçları (%10 CaO katkılı)	103
Şekil 10.21. 100 mL/dk debi için TOK analizi sonuçları (%10 CaO katkılı)	104
Şekil 10.22. 20, 50 ve 100 mL/dk debileri için TOK analizi sonuçları (%10 CaO katkılı).....	104
Şekil 10.23. 20 mL/dk debi için KOİ analizi sonuçları (%10 ZnO katkılı)	105
Şekil 10.24. 50 mL/dk debi için KOİ analizi sonuçları (%10 ZnO katkılı)	105
Şekil 10.25. 100 mL/dk debi için KOİ analizi sonuçları (%10 ZnO katkılı)	106
Şekil 10.26. 20, 50, 100 mL/dk debileri için KOİ analizi sonuçları (%10 ZnO katkılı).....	106
Şekil 10.27. 20 mL/dk debi için TOK analizi sonuçları (%10 ZnO katkılı)	107
Şekil 10.28. 50 mL/dk debi için TOK analizi sonuçları (%10 ZnO katkılı)	107
Şekil 10.29. 100 mL/dk debi için TOK analizi sonuçları (%10 ZnO katkılı)	108
Şekil 10.30. 20, 50, 100 mL/dk debileri için TOK analizi sonuçları (%10 ZnO katkılı).....	108
Şekil 10.31. 20 mL/dk debi için KOİ analizi sonuçları(%5 CaO ve %5 ZnO katkılı) .	109
Şekil 10.32. 50 mL/dk debi için KOİ analizi sonuçları(%5 CaO ve %5 ZnO katkılı) .	109
Şekil 10.33. 100 mL/dk debi için KOİ analizi sonuçları(%5CaO ve %5ZnO katkılı) .	110

Şekil 10.34. 20, 50, 100 mL/dk debileri için KOİ analizi sonuçları(%5 CaO ve %5 ZnO katkılı).....	110
Şekil 10.35. %10 CaO, %10 ZnO ve %5 CaO+%5 ZnO kullanımı için optimum debilerde KOİ analizi sonuçları.....	111
Şekil 10.36. 20 mL/dk debi için TOK analizi sonuçları(%5CaO ve %5ZnO katkılı)..	111
Şekil 10.37. 50 mL/dk debi için TOK analizi sonuçları(%5CaO ve %5ZnO katkılı)..	112
Şekil 10.38. 100 mL/dk debi için TOK analizi sonuçları(%5CaO ve %5ZnO katkılı)	112
Şekil 10.39. 20, 50, 100 mL/dk debileri için TOK analizi sonuçları(%5 CaO ve %5 ZnO katkılı).....	113
Şekil 10.40. %10 CaO, %10 ZnO ve %5 CaO+%5 ZnO kullanımı için optimum debilerde TOK analizi sonuçları.....	113
Şekil 10.41. Tam karıştırmalı reaktörde kesikli akışta UV ışın reaktör kullanılarak yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları	114
Şekil 10.42. Tam karıştırmalı reaktörde kesikli akışta UV ışın reaktör kullanılarak yapılan arıtımın TOK analizi sonuçları	115
Şekil 10.43. Dolgulu reaktörde yarı sürekli akışta UV ışın ile yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları (%10 CaO katkılı)	115
Şekil 10.44. Dolgulu reaktörde yarı sürekli akışta UV ışın ile yapılan arıtımın TOK analizi sonuçları (%10 CaO katkılı)	116
Şekil 10.45. Dolgulu reaktörde yarı sürekli akışta UV ışın ile yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları (%10 ZnO katkılı)	117
Şekil 10.46. Dolgulu reaktörde yarı sürekli akışta UV ışın ile yapılan arıtımın TOK analizi sonuçları (%10 ZnO katkılı)	117
Şekil 10.47. Dolgulu reaktörde yarı sürekli akışta UV ışın ile yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları (%5 CaO ve %5 ZnO katkılı).....	118
Şekil 10.48. 50 mL/dk debide %10 CaO'in, %10 ZnO'in ve %5 CaO+ %5 ZnO'in UV ışın ile arıtım sonucu.....	118
Şekil 10.49. Dolgulu reaktörde yarı sürekli akışta UV ışın ile yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları (%5 CaO ve %5 ZnO katkılı).....	119
Şekil 10.50. 50 mL/dk debide %10 CaO'in, %10 ZnO'in ve %5 CaO + %5 ZnO'in UV ışın ile arıtım sonucu.....	119

Şekil 10.51. 1000 mg/L H ₂ O ₂ ile UV reaktörde yapılan arıtımın KOİ analizi	
sonuçları	120
Şekil 10.52. 2000 mg/L H ₂ O ₂ ile UV reaktörde yapılan arıtımın KOİ analizi	
sonuçları	120
Şekil 10.53. 3000 mg/L H ₂ O ₂ ile UV reaktörde yapılan arıtımın KOİ analizi	
sonuçları	121
Şekil 10.54. 1000 mg/L H ₂ O ₂ , 2000 mg/L H ₂ O ₂ ve 3000 mg/L H ₂ O ₂ kullanılarak	
UV reaktörde yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları	121
Şekil 10.55. 1000 mg/L H ₂ O ₂ ile UV reaktörde yapılan arıtımın TOK analizi	
sonuçları	122
Şekil 10.56. 2000 mg/L H ₂ O ₂ ile UV reaktörde yapılan arıtımın TOK analizi	
sonuçları	122
Şekil 10.57. 3000 mg/L H ₂ O ₂ ile UV reaktörde yapılan arıtımın TOK analizi	
sonuçları	123
Şekil 10.58. 1000 mg/L H ₂ O ₂ , 2000 mg/L H ₂ O ₂ ve 3000 mg/L H ₂ O ₂ kullanılarak	
UV reaktörde yapılan arıtımın TOK analizi sonuçları	123
Şekil 10.59. H ₂ O ₂ kullanılmadan yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları	124
Şekil 10.60. H ₂ O ₂ kullanılarak yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları	124
Şekil 10.61. H ₂ O ₂ kullanılmadan ve 2000 mg/L H ₂ O ₂ kullanılarak yapılan	
arıtımın KOİ analizi sonuçları	125
Şekil 10.62. H ₂ O ₂ kullanılmadan yapılan arıtımın TOK analizi sonuçları	125
Şekil 10.63. H ₂ O ₂ kullanılarak yapılan arıtımın TOK analizi sonuçları	126
Şekil 10.64. H ₂ O ₂ kullanılmadan ve 2000 mg/L H ₂ O ₂ kullanılarak yapılan	
arıtımın TOK analizi sonuçları	126

GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 8.1. UV ışıması altında membran filtrasyon reaktörü ile sentezlenmiş ZnO nanoparçacık kullanılarak organofosfat pestisitlerin (Chlorpyrifos) fotokatalitik bozunması deney şeması	74
Görsel 8.2. Laboratuvar ölçekli fotokatalitik batık fungal membran biyoreaktör sistemi. 1. .Lamba düzeneği, 2.Pyrex reaktör, 3.UV veya UVC lambalar, 4.Hava girişi, 5.Soğutucuya hava girişi, 6.Debi metre, 7.Fotokatalitik reaktör, 8.Soğutma kabı, 9. Fritz filtre, 10.Peristaltik pompa, 11.Blower, 12. Membran modülü, 13.Terazi, 14. Bilgisayar	75
Görsel 8.3. Deneysel kurulum şeması. 1. Atıksu, 2. Kuvars kol, 3. Borulu cam, 4. UVC lamba, 5. Çelik sepet, 6. Elektrikli motor, 7. Havalandırıcı pompası	75
Görsel 8.4. Farklı yollarla sentezlenen ZnO'nun UV-fotokatalitik faaliyetlerinin karşılaştırmalı bir değerlendirmesi	75
Görsel 9.1. Öğütücü	76
Görsel 9.2. Öğütülmüş yumurta kabukları (CaCO_3).....	76
Görsel 9.3. Kalsinasyon işleminin yapıldığı kül fırını	77
Görsel 9.4. Kalsine edilmiş yumurta kabukları (CaO).....	77
Görsel 9.5. XRD cihazı	78
Görsel 9.6. SEM cihazı	78
Görsel 9.7. TCEP kimyasalı (solda) ve hazırlanan model atık su (sağda).....	79
Görsel 9.8. CaO (solda) ve ZnO (sağda).....	81
Görsel 9.9. Etüv.....	81
Görsel 9.10. Ekstrüder (solda) ve granülatör (sağda)	81
Görsel 9.11. Granül haline getirilen malzeme	82
Görsel 9.12. Tam karıştırmalı reaktörde kesikli akışta arıtım.....	83
Görsel 9.13. Dolgulu reaktörde yarı sürekli akışta arıtım	84
Görsel 9.14. Tam karıştırmalı reaktörde kesikli akışta UV ışın ile arıtım	84
Görsel 9.15. Dolgulu reaktörde yarı sürekli akışta UV ışın ile arıtım	85
Görsel 9.16. Ardışık sistem.....	87
Görsel 9.17. pH metre	88
Görsel 9.18. TOK ölçüm cihazı	88

	<u>Sayfa</u>
Görsel 9.19. TOK ölçüm tüpleri	89
Görsel 9.20. KOİ reaktörü.....	90
Görsel 9.21. Titrasyon öncesi.....	90
Görsel 9.22. Titrasyon sonrası	90
Görsel 10.1. SEM sonuçları	92
Görsel 10.2. EDX sonuçları	93



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

H ₂ O ₂	: Hidrojen Peroksit
CaCO ₃	: Kalsiyum Karbonat
CaO	: Kalsiyum Oksit
CO ₂	: Karbon Dioksit
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MgO	: Magnezyum Oksit
PP	: Polipropilen
TCEP	: Tris (2-Kloroetil) Fosfat
TOK	: Toplam Organik Karbon
UV	: Ultraviyole
ZnO	: Çinko Oksit

1. GİRİŞ

Alev geciktirici ya da güç tutuşturucu ürünler, tutuşmayı zorlaştırıp alevin yayılmasını önlemeyi amaçlayan ürünlerdir. Güç tutuşur tekstillerin kullanım alanları; evler (giysiler, pijamalar, nevresimler, battaniyeler, döşeme kumaşları, halı ve perdeler), ofisler, kamu binaları, ulaşım amaçlı alanlar (pilot kıyafetleri, çadır bezleri, paraşütler, uçak, araba, tren gibi vasıtalarda koltuk döşemeleri vb.), iş yerleri (endüstride çalışan teknisyen ve itfaiyeci kıyafetleri) şeklinde birçok alanda çeşitlilik göstermektedir [1].

Alev geciktirici ürünlerin bir çeşiti olan halojen esaslı güç tutuşur kimyasallar endüstride önemlidir; ancak halojenli bileşiklerin çevreye ve canlılara verdiği zararlardan dolayı kullanımı konusunda endişeler bulunmaktadır [13, 14].

Halojen esaslı güç tutuşur kimyasallar grubunda olan TCEP ise, organofosfatlı alev geciktiricilerin bir çeşitidir. Son zamanlarda; plastiklerde, özellikle otomobillerde, mobilyalarda ve yapı yalıtımında sert köpüklerde kullanılan esnek olmayan köpüklerde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır [21, 27].

Çevresel olarak alınan numunelerde; evsel atık sularda, endüstriyel atık sularda, içme sularında, yüzeysel sularda (akarsu, nehir, göl gibi), yer altı sularında, yağmur sularında ve hatta evlerden alınan toz örneklerinde TCEP alev geciktiricisi saptanmıştır [27, 28, 29, 32, 40, 41, 42].

TCEP, biyolojik olarak bozunmaz olarak kabul edilmektedir ve çevresel koşullar altında hidrolize olması beklenmemektedir. Henry'nin $4.155 \times 10^{-5} \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ sabiti ile TCEP düşük volaliteye sahiptir. TCEP'nin mevcut topraklara adsorpsiyonu üzerine deneysel bir sonuç yoktur. $1,78 \log K_{ow}$ kullanılarak $110,2/\text{kg } K_{OC}$ hesaplanmıştır. $1,78 \log K_{OW}$ düşük bir biyoakümülyasyon potansiyelini göstermektedir. Balıklarda ölçülen en yüksek BCF $<1,2 - 5,1$ 'dir. Atık su arıtma tesisinin fiziksel kimyasal özelliklerine ve atık su arıtma tesisindeki 0 h^{-1} 'lik biyodegradasyon oranına dayanarak, TCEP'nin %98,6'sının suda kaldığı ve %1,4'ünün çamurda kaldığı görülmektedir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda TCEP en fazla sularda görülmektedir. Atık suların arıtımında ise, aerobik ve anaerobik koşullar altında TCEP bozunma oranı düşüktür [23, 28].

İnsanlar farkında olmadan alev geciktiricilere maruz kalmaktadır ve bunlar kanser, hormon bozuklukları, nörotoksisite ve üreme sistemlerinde etkilere neden olmaktadır. Hatta balık, midye gibi canlılarda ve sucul çevrede de alev geciktiriciler görülmektedir [27].

Tüm bu nedenlerle tez kapsamında hazırlanan çalışmada; atık sulardan halojen esaslı bir güç tutuşur kimyasal maddesi olan TCEP'in 20 mL/dk, 50 mL/dk ve 100 mL/dk debilerde işletilen yarı kesikli ve sürekli reaktörlerde adsorpsiyon ve ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtımı amaçlanmıştır. Bu doğrultuda çalışmaların, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam organik karbon (TOK) giderimine olan etkisi araştırılmıştır.



2. ALEV GECİKTİRİCİ MALZEMELER

Alev geciktirici ya da güç tutuşturucu ürünler, tutuşmayı zorlaştırıp alevin yayılmasını önlemeyi amaçlayan ürünlerdir. Alev geciktirici ve aleve dayanımlı terimleri çoğu zaman birbirleri ile karıştırılabilmektedir. Aleve dayanımlı ürünler ise, malzemeye ısı ve alevin geçişini engellemektedir [1].

Güç tutuşur kimyasalların geçmişi; 1735 yılında İngiltere’de kanvas ve keten kumaşları için boraks ve bazı kimyasalların kullanılmasına dayanmaktadır. Daha sonra pamuk borik asit ile işlem görerek güç tutuşur hale getirilmeye çalışılmıştır. Keten ve kenevir için ise, 1821 yılında amonyum fosfat kullanılmıştır [2].

1950 ile 1980 yılları arasında birçok güç tutuşur kimyasal geliştirilmiştir. Bu tarihten itibaren birçok yeni ürün ve yöntemin geliştirilmesi ile tekstil endüstrisine önemli katkılar sağlanmıştır. Tekstilde güç tutuşur kimyasalların gelişiminde karşılaşılan en önemli engel birçok güç tutuşur kimyasalın çevreye ve sağlığa olan olumsuz etkisidir [3].

2000 yılından beri güç tutuşurluk alanındaki gelişmelere bakıldığında; maliyet yönünden daha düşük ve çevresel yönden daha sürdürülebilir ürünler, nanoteknoloji ile ilgili fırsatlar ve zorluklar gibi konularda araştırmalar yapılması gibi çalışmalar mevcuttur [4].

Uçaklarda, arabalarda, gemilerde, binalarda, evlerde, ofislerde, otellerde ve giyimde tekstil ürünleri kullanılmaktadır. Güç tutuşurluk (alev geciktiricilik) etkisi tekstil malzemeleri için çok önemlidir. Çoğunlukla tekstil malzemeleri yanıcıdır; bu nedenle de çıkan yangınların büyümesinin nedeni olabilmektedir [1].

Güç tutuşur tekstillerin kullanım alanları;

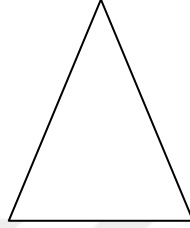
- Evler (giysiler, pijamalar, nevresimler, battaniyeler, döşeme kumaşları, halı ve perdeler),
 - Ofisler, kamu binaları, ulaşım amaçlı alanlar (pilot kıyafetleri, çadır bezleri, paraşütler, uçak, araba, tren gibi vasıtalarda koltuk döşemeleri vb.)
 - İş yerleri (endüstride çalışan teknisyen ve itfaiyeci kıyafetleri)
- gibi birçok alanda çeşitlilik göstermektedir [1].

Yangın ekzotermik bir reaksiyondur. Ayrıca yüksek ölçüde ısı, boğucu ve zehirleyici duman ve artıkları ile kendi kendini besleyerek hızla ilerlemektedir. Yanma için; ısı (yüksek sıcaklık), oksijen ve uygun bir yakıt olmak üzere 3 bileşen gereklidir [5].

Yanma olayı, bu üç girdinin oluşturduğu kimyasal bir reaksiyondur. Buna "yangın üçgeni" denilmektedir. Yangının başlaması için; oksijenin ve uygun bir yakıtın birlikte olduğu bir ortamda yakıtın tutuşma sıcaklığına ulaşması için bir ısı kaynağının olması gerekmektedir [6].

Şekil 2.1’de yanma üçgeni verilmiştir.

Isı (yüksek sıcaklık)



Yakıt

Oksijen

Şekil 2.1: Yanma üçgeni [6]

Doğal ve sentetik polimerler yeterli ısıya maruz kaldığında bozunmaya ya da pirolize uğramaktadır ve yanıcı gazlar meydana getirmektedir. Sıcaklık yeterince yüksekse, bu gazların havayla karışması sonucunda tutuşma gerçekleşmektedir. Pamuk, polyester ve bu iki lifin karışımları pek çok tekstil lifinde olduğu gibi yanmaya karşı düşük bir direnç göstermektedirler [7].

Döşemelik kumaşlar ve diğer tekstil malzemeleri yangın sırasında kolayca tutuşmaktadır ve yangının büyümesine neden olmaktadır. Bu malzemeler ilk tutuşan malzemelerdir ve yangın için risk teşkil etmektedir. Günümüzde can ve mal güvenliğini sağlama çabası, güç tutuşturucu kimyasalların kullanımını zorunlu hale getirmiştir. Devletler ve tekstil endüstrileri; yangınları önlenmek, yangın riski ve etkilerini azaltmak için yeni metotlar geliştirmek için araştırmalar yapmaktadırlar. Katkı bazlı alev geciktiriciler; genellikle mineral esaslı veya yapay kimyasallardan oluşan bileşikler katkı bazlı alev geciktiricileri oluşturmaktadırlar [8].

Katkı bazlı alev geciktiriciler Tablo 2.1.'de sınıflandırılmıştır.

Tablo 2.1. Katkı bazlı alev geciktiriciler [8]

Katkı Bazlı Alev Geciktiriciler			
İnorganikler	Mineral Bazlı Bileşikler	Halojenli Bileşikler	Diğerleri (Esas Olarak Azot Bazlı)
Alüminyum trioksit	Alüminyum trihidrat	Klorlu bileşikler	Melamin siyanurat
Antimuan trioksit	Doğal (brusit) ve sentetik magnezyum hidroksit	Bromlu bileşikler	
Fosforlu bileşikler	Huntit/Hidromanyezit		

Güç tutuşur polimer eldesi için uygulanan yöntemlerden biri gaz fazı güç tutuşurluk mekanizmasıdır. Bu gruba halojenli ve fosfor içerikli güç tutuşturucu kimyasallar dahildir. Bu gruba dahil olan kimyasallar gaz fazında serbest radikalleri tutmaktadırlar ve ortaya çıkan ısıyı azaltmaktadırlar. Halojen içerikli (özellikle brom ve klor) güç tutuşur kimyasallar gaz fazında etki etmektedirler; bununla birlikte çoğunlukla da metal oksitlerle beraber kullanılmaktadırlar. Ayrıca bazı fosfor esaslı güç tutuşur kimyasallar da gaz fazında etkili olarak, hidrojenle birleşecek fosfor içerikli radikallerin salınımını sağlamaktadırlar ve alevin sönmesinde etkili olabilmektedir. Halojen içeren güç tutuşur bileşikler, piroliz sırasında oluşan OH radikallerini yakalamaktadır ve daha hızlı oksitlenmesini sağlamaktadır [5].

Halojenli alev geciktiriciler etkilerini yanma sürecini keserek sağlamaktadır ve böylece çıkan duman miktarı artmaktadır. Bu alev geciktiriciler plastiklerin yanmasını önleyemezler; fakat kontrol edilebilir yangınlarda hasarı sınırlamaktadırlar veya kurtarma esnasında zaman kazandırmaktadırlar. Bromlu ve klorlu alev geciktirici sistemler atmosfere yanıcı yan ürünler olan hidrobromik veya hidroklorik asit çıkarırlar. PVC veya halojen içeren alev geciktiricilerin, yangınlarda alevlere dayanmış sistemlerde asit yan ürünlerin korozyon etkileri görülmektedir. Yangınlarda can kaybının çoğu alev geciktirici olmayan malzemeden çok, zehirli yan ürünlerin etkisinden olmaktadır. Halojenik yanma yan ürünlerinin korozyon yapısından dolayı 1980 ve 1990'ların başında kanuni tedbirler getirilmiştir [9].

İtalya ve Japonya'da kablo üretiminde PVC'nin yerini halojen içermeyen alev geciktirici poliolefinik sistemler almıştır. Japonya'da, kablolarda halojen istenmezken, ABD'de pahalı halojensiz poliolefinik solüsyonlar hakimdir. İsveç ve Almanya'da bromsuz alev geciktiriciler tercih edilmektedir [9].

Yüksek aktiviteye sahip $\text{OH}^\bullet$ ve $\text{H}^\bullet$ serbest radikallerinin zincirleme reaksiyonlarda rol alarak bozunma ve yanmaya sebep olması plastiklerin yanmasının ana nedenlerinden birisidir. H^+ ve OH^- radikalleri, yanıcı gazlardan gaz fazında bulunan güç tutuşturucu kimyasallar tarafından uzaklaştırılmaktadır. H^+ ve OH^- radikallerinin uzaklaştırılması yanmayı yavaşlatmaktadır; bu durum da alevin yayılmasını engellemektedir. Molekülde bulunan halojen atomu sayısı ile halojenli güç tutuşur maddenin etkisi birbirine bağlıdır [10].

Halojenli güç tutuşur kimyasallar, periyodik cetvelde VII. Grup elementleri olan F , Cl^- , Br^- ve I^- içermektedir. Radikalleri yakalamakta dört halojen de etkilidir ve bu etki sırası $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ şeklindedir. Malzemenin ömrü boyunca stabil olarak kalması ve polimer ile uyumlu olması güç tutuşur bir kimyasalın en önemli iki özelliğidir. Bazen halojenli güç tutuşur kimyasallar; antimon oksit, çinko borat ya da fosfor birleşikleri gibi sinerjistlerle birlikte kullanılmaktadır ve gaz fazında daha etkili olmaktadır. İki maddenin birleşimi ile elde edilen verimin, tek başlarına kullanıldıklarında elde edilen verimden daha fazla olması sinerjik etki durumudur. Bu kullanım naylon, polyester ve poliolefinlerde uygun bir etki sağlamaktadır [11].

Halojenli güç tutuşturucu kimyasallar, gaz fazında etkindir; fakat katı ya da sıvı fazda ağır halojen molekülerinin parçaları oksijeni yanan maddeden uzak tutmaktadır ve kül oluşumunu desteklemektedir [12].

Halojen ve formaldehit esaslı fosforlu güç tutuşur kimyasallar endüstride güç tutuşur kimyasal olarak önemlidir; ancak toksik ve çevresel etkileri bu kimyasallarının kullanımına engel olmaktadır [13, 14].

Halojenli güç tutuşur kimyasallar 1930'lerden beri kullanılmaktadır. Bunun başlıca nedenleri arasında; uygun maliyet ve polimere uygulanabilirliği yer almaktadır. Bununla birlikte; yanma esnasında duman oluşumunu arttırması ve zehirli ürünler oluşturması gibi dezavantajları vardır. Ayrıca HCl ve HBr gibi aşındırıcı gazların da oluşmasına neden olabilmektedir. Halojenli bileşiklerin çevreye verdiği zararlardan dolayı kullanımı konusunda endişeler bulunmaktadır [15, 16].

3. TRİS (2-KLOROETİL) FOSFAT

Fosfat tayini çevre mühendisliği açısından oldukça önemlidir. Sularda fosfor, fosfat olarak bulunmaktadır. Fosfor verileri, yüzeysel suların biyolojik üreme potansiyelini saptamak ve alıcı sulara deşarjda fosfor limitlerini ortaya koymak için değerlendirilmektedir. Göllere, rezervuarlara verilebilecek fosfor miktarları için kesin limitler konulmuştur. Fosfor tayinleri atık su arıtma tesisi çalışmalarında ve nehir kirlenmesi kontrol alanlarında rutin bir işlemdir [17].

Fosfat, karasal ve denizsel ortamda doğrudan verimi etkilemektedir. Bu yüzden ekosistemin verimliliğini etkileyen bir faktördür. İnsanlar tarafından fosfat döngüsüne müdahaleler fosfatlı gübreler, deterjanlar ve endüstriyel atık sular yoluyla olmaktadır. Atık sularda fosfat birikimi denizlerde ve göllerde aşırı birincil üretime neden olmaktadır, buna da "ötrofikasyon" denilmektedir. Ötrofikasyona, "fosfor kirlenmesi" de denilmektedir. Ötrofikasyon, denizlerde ve göllerde besleyici mineral bolluğu yüzünden meydana çıkan aşırı bitki üremesidir [18].

Su kaynaklarında, yaz mevsimi büyüme koşullarında inorganik fosfor için kritik seviye için kritik seviye yaklaşık 0,005 mg/L (5µg/L)'dir. Evsel atık sular, fosfor içerikleri açısından oldukça zengindir. Sentetik deterjanların geliştirilmesinden önce inorganik fosfor içeriği yaklaşık 2-3 mg/L olmasına rağmen, organik fosfor içeriği ise yaklaşık 0,5-1 mg/L'dir. Evlerde kullanılan sentetik toz deterjanlar, etkinlik artırıcı madde olarak büyük miktarda polifosfat içermektedir. Bu maddeler, %12-13 fosfor veya %50'den fazla polifosfat içermektedir. Sabun üretimi için bu malzemelerin katkı malzemesi olarak kullanımı evsel atık sulardaki fosfor içeriğini çok büyük oranda artırmaktadır. Günümüzde evsel atık sular eskiye göre yaklaşık 2-3 kat daha fazla inorganik fosfor içermektedir. Bunun nedeni sentetik deterjanların yaygın şekilde kullanımıdır. Atık su arıtma tesislerinde aerobik ve anaerobik arıtma proseslerinden ortaya çıkan çamurlarda; çürütülmüş çamurun toplam fosfor içeriği yaklaşık %1'dir, ısı ile kurutulmuş aktif çamur için ise fosfor içeriği yaklaşık %1,5'tur [19].

Tablo 3.1’de ürün ayrıntıları, Tablo 3.2.’de biyofiziksel-kimyasal bilgiler, Tablo 3.3.’te güvenlik bilgileri verilmiştir.

Tablo 3.1. Ürün ayrıntıları [20]

Ürün Ayrıntıları	
CAS NO.	115-96-8
AT NO.	204-118-5
M.F.	C ₆ H ₁₂ Cl ₃ O ₄ P
MW	285,4898 g

Tablo 3.2. Biyofiziksel-kimyasal bilgiler [20]

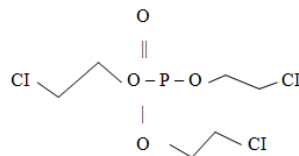
Biyofiziksel-Kimyasal Bilgi	
Yoğunluk	1,385 g/cm ³
Erime noktası	-51°C
Kaynar su	760 mmHg'de 286,6°C
Rekraktif indeks	1,459
Flash belleği	158,8 °C
Suda çözünürlük	Suda çözünür. 7 g/L (20°C)
Buhar basıncı	25°C'de 0,0045 mmHg
Alevlenme noktası	232 ° C (449,6 ° F)

Tablo 3.3. Güvenlik bilgisi [20]

Güvenlik Bilgisi	
Tehlike sembolleri	Xn: Zararlı, N: Çevre için tehlikeli.
Risk kodları	R22 R40 R51 / 53
Güvenlik açıklaması	S36/37 S61

Bu ürün, %97 saflık ve büyük çoğunlukla alev geciktiricilik özelliği göstermektedir [20].

Ürünün kapalı ya da doğrusal formülü (ClCH₂CH₂O)₃P(O) şeklindedir. Ürünün açık formülü ise Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. TCEP’in açık formülü [21]

TCEP, plastiklerde, otomobillerde, mobilyalarda ve yapı yalıtımında kullanılan sert köpüklerde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır [21].

TCEP, biyolojik olarak bozunur değildir. Ölçülen $\log K_{ow}$ değeri 1,78'dir ve biyoakümülyasyon için düşük bir potansiyele sahiptir. Çeşitli balık türlerinde deneysel olarak belirlenen BCF değeri 0,6 ile 5 arasında değişmektedir. Hesaplanan 110 / kg'lık K_{oc} , coğrafi birikim için düşük bir potansiyele sahiptir [22].

TCEP, biyolojik olarak bozunmaz olduğu için, TCEP'in çevresel koşullar altında hidrolize olması beklenmemektedir. Sudaki doğrudan fotoliz de önemli bir rol oynamamaktadır. Henry'nin $4.155 \times 10^{-5} \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ sabiti ile TCEP düşük volaliteye sahiptir. TCEP'nin mevcut topraklara adsorpsiyonu üzerine deneysel bir sonuç yoktur. 1,78 $\log K_{ow}$ kullanılarak 110,2/kg K_{OC} hesaplanmıştır. 1,78 $\log K_{OW}$ düşük bir biyoakümülyasyon potansiyelini göstermektedir. Balıklarda ölçülen en yüksek BCF <1,2 – 5,1'dir. Atık su arıtma tesisinin fiziksel kimyasal özelliklerine ve atık su arıtma tesisindeki 0 h⁻¹'lik biyodegradasyon oranına dayanarak, TCEP'nin %98,6'sının suda kaldığı ve %1,4'ünün çamurda kaldığı görülmektedir [23].

TCEP, biyolojik olarak bozunmazdır (DT_{50} : ∞ gün). Topraktaki TCEP'nin birincil bozulumu üzerine yapılan bir araştırma, 167 günlük bir yarı ömre sahiptir. Balıklarda ölçülen en yüksek BCF değeri <1,2 – 5,1'dir. Atmosferdeki OPE(organofosfat ester) 'lerin akıbetini emilim, uçuculaşma ve biyolojik ayrışma gibi süreçler etkilemektedir. Şimdiye kadar incelenen OPE(organofosfat ester)'lerden olan klorlanmış tri (2-kloroetil) fosfat (TCEP), su ve havada çok fazla görülmektedir. OPE(organofosfat ester)'lerin anoksik veya anaerobik koşullar altında atmosferde ve suda uzun süreli biyodegradasyonunu bulunmaktadır [24].

OH ile %50-96 oranında kirletici oksidasyonu için, BDOC (biyolojik olarak parçalanabilir organik karbon) 0,25 mg/L ile 0,5 mg/L ($TCEP_0 = 5 \text{ mg/L}$) arasındadır.. Bu kirletici oksidasyon aralığı için, TCEP'nin tam dehalojenasyonu ve pH'ta önemli bir değişiklik gözlenmiştir. TCEP'nin oksidasyonu hem H^+ , hem de Cl^- salımıyla sonuçlanmaktadır. Yüzey sularında düşük $\mu\text{g / L}$ TCEP kontaminasyonu seviyeleri için, TCEP'in UV- H_2O_2 oksidasyonunun, pH veya klorür konsantrasyonlarını etkilemesi beklenmemektedir, bununla birlikte halojenlenmemiş aldehit içermeyen TCEP oksidasyon ürünlerinin bir kısmı daha fazla fiziksel işlem sırasında bakteriyel büyüme için uygun bir karbon kaynağı haline gelmektedir [25].

Kaliforniya'da alev geciktiricilerin (FR) ev tozu seviyeleri, eyaletteki mobilyacılık nedeniyle dünyanın diğer bölgelerinden daha yüksek oranda tespit edilmiştir. 2006 yılında Kaliforniya'da 16 evde toplanan tozlar, tekrar 2011 yılında 62 alev geciktirici ve organohalojenleri incelenmiştir. Bir örnekte en az elli beş bileşik tespit edilmiştir. Örneklerin en az %50'si kanserojen olarak listelenen iki bileşik (TCEP ve TDCIPP) içeren klorlanmış organofosfat alev geciktiriciler (OPFR) içermektedir. Ayrıca 0,1 mg/g veya %0,01'den daha büyük olan en yüksek konsantrasyonlar içermektedir. TCEP, çocukların pijamalarında kanserojen etki nedeniyle yasaklanmıştır. Sonuçlar, alev geciktirici risklerinin gelişmekte olan doğasını vurgulamakta ve üreticilerin tehlikeli kimyasalları kullanmaya devam ettiklerini ve kimyasalları, kimyasallaştırılmış toksisiteye sahip kimyasallarla değiştirdiklerini göstermektedir [26].

TCEP, organofosfatlı alev geciktiricilerin bir çeşididir. Son zamanlarda mobilya köpüklerinde ve çocukların pijamalarında kullanılmaktadır. Ev tozundaki alev geciktiricilerin seviyeleri ve evlerden dış ortama doğru bir geçiş yolu, Washington eyaletindeki Columbia Nehri yakınlarındaki topluluklarda (WA) araştırılmıştır. Konut ev tozu ve çamaşır suyu, Vancouver ve Longview, WA'daki 20 evden toplanmış ve giyim üzerine biriken tozların ve çamaşır suyuna aktarılmasının atık su arıtma tesislerine bir alev geciktirici kaynağı olduğunu test etmek için bir alev geciktiriciler takımı için analiz edilmiştir (atık su arıtma tesisi ve daha sonra su yollarına). Alev geciktiriciler için bu topluluklara hizmet eden iki atık su arıtma tesisinden gelen akıcı ve akışkanlar da analiz edilmiştir. Çamaşır yıkamadan kaynaklı atık sularda TCEP oranı ortalama %18'dir. Genel olarak TCEP oranı ise %9 ile %14 arasında değişmektedir. Ayrıca alev geciktiricilerin %14'ünde TCEP bulunmuştur. Çamaşır yıkamadan kaynaklı atık sularda TCEP seviyesi en yüksek 65,500 ng/L ve ortalama 42,800 ng/L 'dir [27].

Tablo 3.4.'te alev geciktiricilerde TCEP ve CIOPFR oranları, Tablo 5.5.'te çamaşır yıkamadan kaynaklı atık su verileri verilmiştir.

Tablo 3.4. *Alev geciktiricilerde TCEP ve CIOPFR oranları [27]*

Alev geciktiricilerde	
CIOPFR oranı	%38
TCEP oranı	%14

Tablo 3.5. *Çamaşır yıkamadan kaynaklı atık su verileri [27]*

Çamaşır yıkamadan kaynaklı atık sularda	
TCEP oranı	%9 - %14
Ortalama TCEP oranı	%18
En yüksek TCEP seviyesi	65,500 ng/L
Ortalama TCEP seviyesi	42,800 ng/L

İnsanlar farkında olmadan alev geciktiricilere maruz kalmaktadır ve bunlar kanser, hormon bozuklukları, nörotoksisite ve üreme sistemlerinde etkilere neden olmaktadır. Hatta balık, midye gibi canlılarda ve sucul çevrede de alev geciktiriciler görülmektedir. Longview ve Vancower'daki 20 evden uygun örnek alınmıştır. Paslanmaz çelik halkalar ile tutturulmuş olan Whatman 2800-199 tipli selüloz filtreler, Eureka Mighty-Mite (model 3670G) tipli vakuma yerleştirilmiştir ve tozlar toplanmıştır. Araştırmacılar tarafından; öncelikle mutfak, oturma odası, yatak odası, ofis, yemek odasındaki yerlerden ve halılardan tozlar toplanmıştır. Boş alanlardan alınan sodyum sülfat örneklerinde 1 ng/g'dan fazla alev geciktiricilere rastlanmamıştır. Araştırmacılar tarafından; evlerdeki pijama, pantolon gibi giysileri, doğal x2 konsantre sıvı çamaşır deterjanı (deterjanlarda alev geciktiricilere rastlanmamıştır) ve sıcak sudan numune alınmıştır. Örnekler 1L'lik kehribar camlarında toplanmıştır ve karıştırılıp kuru buz içerisine koyulmuştur, 4°C'nin altında saklanmıştır ve analiz edilmiştir. Washington Eyaleti'nde Vancouve'de Marine Park Atık Su Arıtma Tesisi'nden ve Longview'de Three Rivers Regional Atık Su Arıtma Tesisi'nden giriş ve çıkış akımlarından 1 L'lik anlık numuneler alınmıştır ve kehribar camda toplanmıştır, kuru buz içerisinde 4°C'nin altında saklanmıştır ve analiz edilmiştir. Bromlu alev geciktiricilerden TCEP analizinde; yaklaşık 1g'lık kuru ağırlığa sahip olan toz örnekleri elenmiştir (300µm) ve diklorometan(DCM) ile çözülmüştür. Cambridge Isotope Laboratuvarı'nda 2,3,4,4',5,6-heksabromodifenil eter BDE-166'nın 200 ng'ı ve trifenil fosfat'ın 1000 ng'ı her bir örneğe ekstraksiyon için eklenmiştir. Ekstraklar kromatografi kolonları(SEC, Envirosep-ABC,350 mm x 21.1 mm) tarafından çözücülerdeki hekzan ile değişmektedir, hacim azalmaktadır. Katı faz ekstraksiyonunun (SPE) cam kolonunun en üstüne 2 g silika eklenmiştir. Her kolonda, 3,5 mL hekzan (fraksiyon 1) ve bunu takip 60:40 hekzan/DCM'nin 6,5 mL'si, 8 mL DCM (fraksiyon 2) ve 5 mL 50:50 ASETON/DCM (fraksiyon 3) ile çözücüler birbirinden ayrılmıştır. Üçüncü fraksiyon CIOPFR'ler içermektedir [27].

Solventteki metanol miktarı azalmıştır ve dekaloridifenil eter (DCDE) standartlara dahil edilmiştir ve bütün fraksiyonlar da önceki UPLC-APP-MS/MS analizlerine dahil edilmiştir. Sıvılarda alev geciktirici saptamada (çamaşır yıkamadan kaynaklı atık su arıtma tesisinde giriş ve çıkış akımı); yaklaşık 1L'lik her sıvı örnek toplam 200 mL olacak şekilde DCM ile üç kere ekstrakte edilmiştir. Bu üç ekstraksiyonu birleştiren, çözücüdeki hekzan değişir ve hacmi 1mL'den az olur. Katı faz ekstraksiyonu tarafından özler saflaştırılmıştır. TCEP, UPLC-APPI-MS/MS tarafından analiz edilmiştir. Saflaştırılmış özdeki analitler kromatografik olarak UPLC tarafından ayrılmıştır, değişim modu metanolde %10 ve suda da %100'dür. C18 UPLC analitik kolon ile donatılmıştır(Acquity UPLC BEH C18, 1.7 mm , 2.1mm X 1500 mm, Waters Corp.). Analitler API tarafından iyonize edilmiştir; katı maddesi olan aseton 150µL/dk olacak şekilde sıvı kromatografisi tarafından pompalanmıştır. Geçiş iyonları kütle spektrometresi (3200QTap) üçlü kuadropol tanımlanmıştır ve çoklu reaksiyon modunda çalıştırılmıştır. İyonların miktarı (kütle yük oranı, m/z) CIOPFR(klorlu organofosfat alev geciktiriciler) için [³⁵ CI]⁻ 'in m/z oranı 35, ve [³⁷ CI]⁻ 'nin m/z oranı 37'dir. d₁₅ - TPP miktarı için gözlenen pozitif iyonların m/z oranları 342 ve 343'tür. Q_A / Q_C baz alınarak ölçülen performans tarafından metodun güvenilirliği kurulmuştur. Standart ve analizlere göre toplam CIOPFR aralığı %38'dir. Tüm toz örneklerinde TCEP evlerin %95'inde saptanmıştır. USEPA'nın Kimyasal Veri Raporları'na göre alev geciktiricilerin %14'ünde TCEP bulunmuştur, bu üretim ilk defa otomobil köpüklerinde yapılmıştır. Tozlardaki TCEP'in ortalama seviyesi de 1,380 ng/g'dır. Dodson ve ark., (2012); tarafından yapılan çalışmalarda Kaliforniya'da evlerden alınan örneklerde TCEP maruziyetinin azaldığı görülmüştür [27].

Tablo 3.6.'da toz örnekleri verileri verilmiştir.

Tablo 3.6. Toz örnekleri verileri [27]

Toz örneklerinde	
TCEP oranı	%9 - %14
Ortalama TCEP seviyesi	1,380 ng/g

Çamaşır yıkamadan kaynaklı atık sularda yüksek seviyede CIOPFR'ler saptanmıştır. TCEP miktarı; 65,500 ng/L ve ortalama olarak ise 42,800 ng/L 'dir. Toplam CIOPFR'lerin katkısı tozda ve çamaşır yıkamadan kaynaklı atık suda benzer özellik göstermektedir. TCEP'in katkısı %9 ve %14 oranlarında değişmektedir [27].

Toz ve çamaşır yıkamadan kaynaklı atık sularda CIOPFR'LER eşit özelliklere sahiptir. Giysilerdeki alev geciktiricilerin bazıları yıkandığında daha hidrofilik ve çözünür olmaktadır. Atıksu arıtma tesislerinde; sucul çevrede, alev geciktiricilerin çamaşır yıkamadan kaynaklı atık suya katkılarını ölçmek için atık su arıtma tesislerinden (Marina Park ve Three Rivers) giriş ve çıkış akımından toplanan numunelere alev geciktiriciler için analiz yapılmıştır. Bu atık su arıtma tesisleri genellikle evlerin %80'inden fazlasına hizmet etmektedir ve bazı endüstriler de buraya deşarj yapmaktadır. CIOPFR'nin kojeneri olan TCEP giriş akımında saptanmıştır. CIOPFR'ler en yüksek seviyelerde bulunmaktadır ve oranı 393 ng/L'den 3,440 ng/L'ye değişmektedir. Marine Park'ta giriş akımında toplam CIOPFR'lerin seviyesi 6,140 ng/L, Three Rivers'ta 1,680 ng/L'dir. Çıkış akımında da TCEP saptanmıştır. Marine Park'ta çıkış akımında toplam CIOPFR'ler 11,800 ng/L'dir, Three Rivers'a ise 2,900 ng/L'dir [27].

Tablo 3.7.'de arıtma tesisi verileri verilmiştir.

Tablo 3.7. Arıtma tesisi verileri [27]

	Toplam (CIOPFR)	Marine Park (CIOPFR)	Three Rivers (CIOPFR)
Giriş Akımı	393ng/L – 3,443 ng/L	6,140 ng/L	1,680 ng/L
Çıkış Akımı		11,800 ng/L	2,900 ng/L

Atık su arıtma tesisine, çamaşır yıkamadan kaynaklı sulardaki alev geciktiricilerin katkısı önemlidir. CIOPFR'ler için atık su arıtma tesisinin giriş akımındaki alev geciktiriciler birincil kaynaklardır. CIOPFR'ler tozlarda, çamaşır yıkamadan kaynaklı atık suda ve atık su arıtma tesislerinde en yüksek konsantrasyonlara sahiptir. Bu çalışmada 20 evden alınan örnekte yapılan analizlerde çeşitli bileşenler saptanmıştır. Kimyasal özelliklerinin çözünebilirlik içeriğine göre alev geciktiricilerin çeşitli yollarla Kolombiya Nehri'ne aktarıldığı belirlenmiştir [27].

Tablo 3.8.'de evsel atık sularda ve endüstriyel TCEP verileri verilmiştir.

Tablo 3.8. Evsel atık sularda ve endüstriyel TCEP verileri [28]

TCEP seviyesi	Evsel atık sularda	Endüstriyel atık sularda
Giriş akımında	986 ng/L	1901 ng/L
Çıkış akımında	352 ng/L	< 1 ng/L

Atık suların arıtımında aerobik koşullar ve anaerobik koşullar altında TCEP bozunma oranı düşüktür. TCEP için adsorpsiyon düşünülmektedir. Nehir suyunun yeraltı suyuna infiltrasyonu sırasında organofosfat esteri olan tris (2 kloroetil) fosfat (TCEP) 'ın davranışı incelenmiştir. İzleme sahası Oder Nehri ve bitişik Oderbruch akiferidir. 2000 yılı Mart ayından 2001 yılı Temmuz ayına kadar Oder Nehri'ne yakın konumdaki kuyulardan gelen yeraltı suyu örnekleri ve dokuz nehir suyu örneği toplanmıştır. Ayrıca, yerel atık su arıtma tesislerinden gelen atık numuneleri, bir yağmur suyu örneği ve çatı akıntısı örnekleri toplanmıştır. Tüm örnekler katı faz-ekstraksiyon ile analiz edilmiş, ardından gaz kromatografisi/kütle spektrometrisi ile analiz edilmiştir. TCEP belediye atık su atıklarında yaklaşık 352 ng/L değerlerinde tespit edilmiştir. Bu bileşiğin belediye atık su deşarjı ile Oder Nehri'ne önemli bir girişi olmaktadır. Yeraltı sularında da, TCEP tespit edilmiştir. Bu durum, organik su bileşiklerinin nehir suyu sızması yoluyla yeraltı suyuna taşınmasını göstermektedir. Yağmur suyu yağışları, çatı akıntısı ve yağmur suyunun infiltrasyonundan etkilenen yer altı sularında da TCEP tespit edilmiştir. Bu durum, bu bileşiğin atmosfere, atmosferik ulaşımı sonrası kuru ve ıslak çökeltmesi ile öğütülmesine işaret etmektedir. Organofosfat esterleri ayrıca akifer kısımlarında 21 m derinlikte tespit edilmiştir. Bu TCEP'in düşük anaerobik bozunma oranlarını göstermektedir [28].

Tablo 3.9.'da belediye atık sularında TCEP verileri verilmiştir.

Tablo 3.9. Belediye atık sularında TCEP verileri [28]

Belediye atık sularında	
Ortalama TCEP seviyesi	352 ng/L

İşlenmemiş yüzey suyunda TCEP seviyesi 10–40 ng/L aralığında bulunmaktadır. Organofosfat esterleri çok sayıda uygulamada kullanılmaktadır [29].

Leisewitz ve ark., (2001); tarafından yapılan çalışmalarda bu bileşiklerin çoğu, şu anda Batı Avrupa'da yılda on bin tonla üretilmektedir [30].

Matthews ve ark., (1990); tarafından yapılan çalışmalarda TCEP bileşikleri nörotoksik olması yanında hayvanlara karsinogeniktir [31].

Matthews ve ark., (1990); tarafından yapılan çalışmalarda evlerin içinden, bilgisayar ekranlarından ve kapaklarından alınan iç mekan tozlarında organofosfatlar tespit edilmiştir ve ölçülmüştür. Analizler GC-NPD ve GC-MS kullanılarak yapılmıştır [32].

Ingerowski ve ark., (2001); tarafından yapılan çalışmalarda evlerden alınan 983 toz örneğinde TCEP'in 4,0 mg / kg'dan düşük olduğu görülmüştür. Köpük malzemesindeki plastikleştiriciler, boyalar, vernikler ve duvar kağıtları iç ortam tozlarındaki TCEP kaynaklarıdır. TCEP, toplam örneklerin %85'inde mevcuttur [33].

Kolpin ve ark., (2002), Fries ve Pu'ttmann (2001,2003); tarafından yapılan çalışmalarda organofosfat esterleri, yüzey suyunda tanımlanmıştır ve ölçülmüştür [28, 34, 35].

TBP ve TBEP konsantrasyonları, Oero nehrinin aşağı akışında, aerobik degradasyona bağlı olarak azalmıştır. Çoğunlukla yeraltı sularında TBP, TCEP ve TBEP tespit edilmiştir. Bu, organik su bileşiklerinin nehir suyu sızması yoluyla yeraltı suyuna taşındığını göstermektedir. Yağmur suyu yağışları, çatı akıntısı ve yağmur suyunun infiltrasyonundan etkilenen yer altı sularında da TBP, TCEP ve TBEP tespit edilmiştir. Bu, bu bileşiklerin bir atmosfere, atmosferik nakliye sonrası kuru ve ıslak çökeltme ile öğütülmesine işaret etmektedir. Organofosfat esterleri ayrıca akifer kısımlarında 21m derinlikte tespit edilmiştir. Bu TBP, TCEP ve TBEP'in düşük anaerobik bozunma oranlarını göstermektedir [28].

Almanya'da organofosfor bileşikleri, TBP, TCEP ve TBEP'in varlığı, Ren, Elbe, Main, Oder, Nidda ve Schwarzbach nehirlerinde 17- 1,510 ng/L su konsantrasyonuna neden olmaktadır. Ren Nehri'nde ölçülen TBP'nin maksimum değeri, 10 yıl önce ölçülen maksimum değerden 17 kat daha düşüktür. Ren Nehri'nde ölçülen TCEP'nin maksimum değeri, önceki araştırmalarda ölçülen maksimum değer 100 katıdır. Elbe Nehri'nde ölçülen maksimum TBEP konsantrasyonu 16 yıl önce ölçülen değerden yedi kat fazla olmuştur. Yeraltı sularında ve yağmur sularında da benzer TBP, TCEP ve TBEP konsantrasyonları tespit edilmiştir [35].

Paxeus (1996); tarafından yapılan çalışmalarda bu bileşiklerin yüzey suyuna girme yolları, atık sularda tespit edildiği için kanalizasyon arıtma tesisleri (STP'ler) yoluyla gerçekleşmektedir [36].

Meyer ve Bester (2004), Pro'sch ve ark., (2000); tarafından yapılan çalışmalarda özellikle klorlu alkilfosfatlar STP'lerde atık su arıtımı sırasında ortadan kaldırılmazlar ve bu nedenle su ortamına yayılmaktadırlar [37, 38].

Kuzey İsveç'te bir yol kavşağında toplanan kar örnekleri ve bir havalimanı, trafiğin dış ortamdaki organofosforlu alev geciktirici ve plastikleştiricilerin bir kaynağı olduğunu göstermektedir [39].

Yol kesişiminden 2, 100 ve 250 metre mesafelerde alınan kar örneklerinin analizi, plastikleştiricilerin toplam miktarının, mesafe arttıkça azaldığını göstermektedir. 11 adet analiz numunesinde, tris (2 kloroizopropil) fosfat (TCPP); 2 metre mesafelerinde 170 ng/kg, 100 metre mesafelerinde 130 ng/kg ve 250 metre mesafelerinde 110 ng/kg bulunmuştur. Havaalanında da 100–220 ng / kg aralığında TCPP saptanmıştır. Bu seviyeler, uzak alandan referans kar örneğinde bulunan seviyenin yaklaşık iki katı kadardır (70 ng / kg). Yol kavşağına yakın bulunan alanda daha yüksek TCPP seviyeleri saptanmıştır. Bunun nedeni, havalandırma sistemleri aracılığıyla otomobillerin içlerinden yayılabileceğidir. Yağlayıcılarda ve araçlardan kaynaklanan atık yağlarda trifenil fosfat (TPP) tespit edilmiştir ve bu yüzden, transmisyon ve motor yağlarının sızması, örneklenen bölgelerdeki muhtemel bir TPP kaynağıdır. Havalimanından alınan üç örnekte, en fazla tributil fosfat (TBP), referans numuneye göre 3 kat daha yüksek, yani 19 ng/kg'a kıyasla 25000 seviyesinde on plastikleştirici tespit saptanmıştır. Havalimanındaki ana TBP kaynağı, hidrolik sıvısı uçurmak için izlenmektedir. Arka plan havası ve çökeltme numunelerinin analizi, bazı plastikleştiricilerin uzun menzilli hava taşımacılığına tabi olduğunu göstermektedir [39].

Andresen ve ark., (2004); tarafından yapılan çalışmalarda Ruhr nehrinden yüzey suyunu arıtan üç su şebekesi seçilmiştir; çünkü bu nehir birkaç milyon insana Ruhr havzasından içme suyu vermektedir. Bu nehir, kanalizasyon arıtma tesisleri tarafından korunmaktadır ve ek olarak, Ruhr'un kendisinin değil de mümkün olan yerlerde Emscher Nehri gibi diğer nehirlerle atık suyun girmesi tercih edilmektedir. Bununla birlikte, önceki çalışmalar, STP atık sularının hala etkilendiğini ve bu nehirdeki yaklaşık iki milyon nüfusun arıtılmış atık sularının deşarj edildiğini göstermiştir. Yaz aylarında, Ruhr Nehri % 30'a kadar atık su içermektedir [40].

LeBel ve ark., (1981); tarafından yapılan çalışmalarda altı Doğu Ontario su arıtma tesisinden alınan içme suyu örneklerinde 0,3 – 9,2 ng/L TCEP tespit etmiştir. Ancak içme suyu arıtma sırasında eliminasyon gözlenmemiştir [41].

Stackelberg ve ark., (2004); tarafından yapılan çalışmalarda ABD'de geleneksel bir içme suyu arıtma tesisinde farmasötik bileşiklerin ve diğer organik atık su kirleticilerinin kalıcılığı ile ilgili bir çalışma, uygulanan arıtma işlemlerinin TCEP giderilmesinde etkili olmadığını göstermiştir [42].

Tablo 3.10.'da atık su ile ilişkili bitmiş su örneklerinde tespit edilen en yüksek konsantrasyonlar verilmiştir.

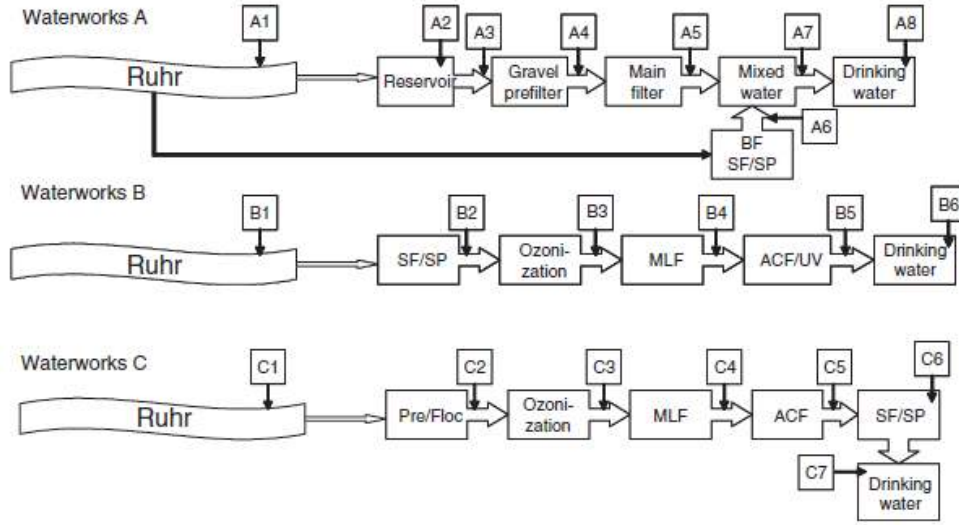
Tablo 3.10. Atık su ile ilişkili bileşikler tüm örneklerde analiz edilmiştir ve bitmiş su örneklerinde tespit edilen en yüksek konsantrasyon belirlenmiştir [42]

Kimyasal	Tris (2-kloroetil) fosfat
CAS Numarası	115-96-8
Genel Kullanımı	Alev geciktirici
Raporlama Seviyesi (µg/L)	0,5
Akış ve Ham Su Örneklerinde Tespit Frekansı (n=2)	100
İçme Suyu Standartları ve Sağlık Danışmanları (µg/L)	-
Kanser Grubu	-
Bitmiş Su Örneklerinde En Yüksek Konsantrasyon (µg/L)	0,099

Heberer ve ark., (2002); tarafından yapılan çalışmalarda mobil membran filtrasyon üniteleri uygulayarak yüksek oranda kirli yüzey sularından içme suyu üretimi tarif edilmiştir. TCEP için giderim oranı ise % 97,2'dir. Bundeswehr'in çeşitli organik, inorganik ve mikrobiyolojik kirleticiler içeren çok kirli yüzey sularından içme suyu üretilmesi gerekmektedir. Böylece, mobil içme suyu arıtma sistemleri ile bu tür kirletici maddelerinin uzaklaştırılması gerekmektedir. Alman ve Avrupa içme suyu yönetmeliği / direktifinin gerekliliklerini karşılamak için mümkün olduğunca membran filtrelemesini uygulayan iki yeni içme suyu arıtma ünitesi Bundeswehr tarafından yürütülen uzun süreli denemelerden geçmektedir. Eylül 2000'de, ilk mobil içme suyu arıtma ünitesi, Almanya'nın Berlin kentindeki Teltow kanalda test edilmiştir. Bu kanal, belediye atık su atıklarının yüksek yükünü taşıdığı için tercih edilmiştir [43].

Organofosfat ester alev geciktiriciler, içme suları için sorun yaratmaktadır. Bileşikler yavaş yeraltı geçişi, toprak geçişi ve aktif karbon filtrasyonu ile çalışılan su çalışmalarında etkili bir şekilde ortadan kaldırılmıştır. Bununla birlikte, doğal arıtma işlemlerinin eleme verimliliği, kalma süresi ve toprak özellikleri gibi parametrelere bağlıdır. TCEP, ozonlama veya çok katmanlı filtrelerin kullanımı gibi ikincil işlemlerle arıtılmamaktadır. Klorlu olmayan türevler, çok katmanlı filtrasyon veya ozonlama ile arıtılmış; ancak verim toprak geçişi ile birleştirilmiş yavaş yeraltı geçidinden daha düşüktür. İçme suyu arıtmasında kullanılan yüzey suyunda organofosfatlar tespit edilmesine rağmen, bu çalışmada üç su şebekesinde içme suyu kalitesi bu bileşiklerden etkilenmemektedir [44].

Şekil 3.2.'de su işletmelerinde örnekleme noktaları verilmiştir.



Şekil 3.2. Su işletmelerinde örnekleme noktaları A: Hengsen-Lappenhausen, B: Mu"lheim-Styrum Ost ve C: Mu"lheim Styrum West. (A – C) : örnekleme noktaları; SF / SP: toprak geçişiyle birlikte yavaş yeraltı geçidi; BP: banka filtrasyonu; MLF: çok katmanlı filtre; ACF: aktif karbon filtresi; UV: UV ışıması; Pre / Floc: çökeltme ve flokülasyon [44]

Ruhr Nehri'nde, farklı arıtma süreçlerinin kombinasyonu, içme suyu arıtmasında kullanılan ham suyun kalitesine bağlıdır. Bu, Ruhr Megalopolis'in yüksek nüfusa sahip ve sanayileşmiş alanının aşağı kısmında bulunan arıtma tesislerinin, içme suyu kalitesinin elde edilmesi için ek arıtma işlemlerini kullanması gerektiği anlamına gelmektedir. Bu çalışmada üç su işletmesinin eleme verimliliği karşılaştırılmıştır. Su şebekesi A son derece sanayileşmiş alanın yukarı akışında aşağı yukarı kırsal alanda yer almaktadır. Bu su arıtma tesisi (A) iki su şebekesine ayrılmıştır. Su arıtma işleminden sonra, her iki su işinin arıtılmış suyu da kamuya su temin edilmektedir. İki su işletmesinden biri, çakıl ön filtreler ve ana filtreler (biyolojik olarak aktif yavaş kum filtrelerinin ve yeraltı geçitlerinin ve toprak geçişinin kombinasyonu) ile donatılmışken, diğeri, toprak filtrelemesini ve toprak geçişiyle kombine edilmiştir ve yavaş işlem kum filtrasyonunu kullanmaktadır. Su şebekesi B, Ruhr nehrinin ağzında yer almaktadır. Bu su arıtma tesisinde, toprak geçişli biyolojik aktif yavaş proses kum filtrasyonu, dezenfeksiyon amacıyla ozonlama, çok katmanlı ve aktif karbon filtrasyonu ve UV ışınlaması gibi ikincil arıtma işlemleriyle birleştirilmektedir. Su şebekesi C içme suyu arıtımı için, aynı işlem süreçleri su işletmelerinde olduğu gibi kullanılmaktadır. Ayrıca, ham su çökeltme ve flokülasyon için alümina tuzları ile muamele edilmektedir [44].

Numuneler su arıtma tesislerinde rutin izleme için kullanılan numune noktalarından alınmıştır. Her durumda, örnek hacmi iki kopya ekstraksiyonu için 2 L'den fazla olan örnek iki adet 1 L'lik örneğe bölünmüştür. Numuneler aynı zamanda alınmıştır; ancak su şebekesi (A), yeraltı geçitlerinin temas süresi 12–15 gün olduğu için 5 günlük bir süre boyunca örnekleme yapılmıştır. Her örnekleme noktasından günde bir anlık numune toplanmıştır. TCEP, Sigma-Aldrich Steinheim, Almanya'dan satın alınmıştır. Aseton, etil asetat, toluen, metanol gibi tüm çözücüler Merck Darmstadt, Almanya'dan satın alınmıştır. Yapılan analizler için Mallinckroth Baker Griesheim, Almanya'dan HPLC derecesi kör su kullanılmıştır [44].

Tüm örnekler cam şişelerde toplanmıştır ve 4° C'de saklanmıştır. Saklama süresi 48 saatten fazla değildir. Sonuçlar, sıvı sıvı ekstraksiyonu (LLE) yoluyla her bir numunenin iki kopya ekstraksiyonundan elde edilmiştir. Numunelerin bir litresi, TnBP [tri(n-bütil)fosfat] D27 (1,8 ng/ mL) ve TPP (trifenil fosfat) D15 (1,01 ng/ mL) içeren bir iç standart çözeltisi (100 mL) ilave edildikten sonra 10 mL tolüen ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon (30 dakika), teflonize bir manyetik karıştırıcı ile kuvvetlice karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. 20 dk.'lık bir çökeltme fazından sonra, organik faz sulu olandan ayrılmıştır ve artık su, numuneleri 20° C'de gece boyunca dondurularak organik fazdan uzaklaştırılmıştır. Numuneler, 60°C'de ve 60 mbar ıla 1mL'de bir konsantrasyon birimi (Bu⁺i Chi Syncore, Bu⁺ chi, İsviçre) ile konsantre edilmiştir. Boş çalışmalar için (HPLC derecesi, Baker Griesheim, Almanya) su numuneleri ile aynı koşullar altında ele alınmıştır. TPP dışındaki boş numunelerde seçilen organofosfatın hiçbirisi saptanmamıştır. Boş değer tekrar bir parti etil asetat cam şişelerin temizliği için kullanılmıştır. Numuneler, bir PTV enjektörü ile donatılmış bir kütle spektrometrik saptama (DSQ Thermo Finnigan, Dreieich, Almanya) ile bir gaz kromatografisi sistemi üzerinde analiz edilmiştir. PTV, aşağıdaki sıcaklık programı ile bir sinter cam astarı (SGE) ile büyük hacimli enjeksiyon modunda (40 mL enjeksiyon hacmi) çalıştırılmıştır: 115 °C (0,4 dk., 130 ml/min He) → 12 °C/s (bölünmemiş) → 280 °C (1,2 dk.) → 1°C/dk. → 300 °C (7 dk.) (temizleme fazı). GC ayırma bir DB5-MS kolonu (J & W Scientific, Folsom, CA, ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir; uzunluk: 15 m, ID: 0,25mm, film: 0,25 mm ve aşağıdaki sıcaklık programı: 100 °C (1dk.) → 30°C/dk. → 130°C → 8°C/dk. → 220°C → 30°C /dk. → 280°C (7dk.) 1.3mL/dk. akışı ile taşıyıcı gaz olarak He (5,0) kullanılmıştır [40].

Kütle spektrometresi 70 eV iyonizasyon enerjisi ile elektron darbeli iyonizasyon ile kullanılmıştır. MS, seçilmiş iyon izleme modunda çalıştırılmıştır. Andresen ve ark., (2004); tarafından yapılan çalışmalarda farklı organofosfat esterleri, kütle spektral verileri ve retansiyon süreleri vasıtasıyla tespit edilmiştir. Nicel ölçümler için yöntem doğrulanmıştır. LLE için oran % 28 ila% 128 arasında değişmektedir. Yöntem için tam kaliteli veriler, LLE için 1-10,000 ng/L aralığında dokuz farklı konsantrasyonda HPLC suyunun üç kopya ekstraksiyonundan elde edilmiştir. TCEP'nin LLE tarafından iyi bir şekilde geri kazanılmadığı için, bu maddenin yüzey suyundan belirlenmesi için bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Her iki yöntemin bir karşılaştırması, Ruhr'dan 2002 yılında alınan örneklerden aynı sonuçları vermiştir. Ruhr nehrindeki konsantrasyonu TCEP için 13-130 ng/L'dir. STP atık suları, 130 ng /L TCEP konsantrasyonu içermektedir [40].

Tablo 3.11.'de A su şebekesinde farklı arıtma aşamalarında seçilen klorlu ve klorsuz organofosfat konsantrasyonları verilmiştir.

Tablo 3.11. A su şebekesinde farklı arıtma aşamalarında seçilen klorlu ve klorsuz organofosfat konsantrasyonları [44]

Analit	Ruhr (ng/L) A1	Reservoir (ng/L) A2	ÖF giriş akımı (ng/L) A3	AF giriş akımı (ng/L) A4	AF çıkış akımı (ng/L) A5	YG çıkış akımı (ng/L) A6	KS (ng/L) A7	BS (ng/L) A8	Gün
TCEP	12	14	13	12	0,61	0,65	0,59	0,74	1
	130	26	23	47	0,56	0,64	<0,3	0,95	2
	13	15	13	14	2,8	0,70	1,1	1,4	3
	20	51	21	18	1,4	0,56	2,1	1,7	4
	32	22	23	23		0,51	3,0		5
Ortalama	41±50	26±15	19±5,2	23±14	1,3±1,1	0,6±0,08	1,7±1,1	1.2±0,43	
ÖF: ön filtre, AF: ana filtre, YG: yer altı geçidi, KS: karışık su, BS: bitmiş su.									

TCEP, poliüretan köpüklerde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Analizler GC-MS ile yapılmıştır. Çalışma, klorlu organofosfatların TCEP, TCEP ve TDCP'nin ozonlama veya çok katmanlı filtrelerin kullanımı gibi ikincil işlemlerle ortadan kaldırılmadığını göstermektedir [44].

Derişimler Tablo 3.12.'de özetlenmiştir.

Tablo 3.12. Derişim özetleri

Alınan Çevresel Numune	TCEP Derişimi	Kullanım Alanı (Kaynak)	Analiz Metodu	Kaynak
Çamaşır yıkamadan kaynaklı atık su	42,800 ng/L-65,500 ng/L	Pijama, pantolon gibi giysiler (deterjanlarda rastlanmamıştır), mobilya köpükleri.	UPLC-APPI-MS/MS	Schreder, E.D. and La Guardia, M.J. (2001). [27].
Evlerden alınan tozlar	1,380 ng/L	Mutfak, oturma odası, yatak odası, ofis, yemek odası gibi mekanların yerleri ve halıları.	UPLC-APPI-MS/MS	Schreder, E.D. and La Guardia, M.J. (2001). [27].
Atık su arıtma tesisi	Marine Park (CIOPFR): 6,140-11,800 ng/L Three Rivers (CIOPFR): 1,680-2,900 ng/L	Çamaşır yıkamadan kaynaklı atık sular ve evlerden alınan tozlar.	UPLC-APPI-MS/MS	Schreder, E.D. and La Guardia, M.J. (2001). [27].
Eysel atık su arıtma tesisi	Girişakımı: 986ng/L Çıkış akımı: 352 ng/L	Poliüretan köpükler.	GC-MS	Fries, E. and Pu"ttmann, W. (2002). [28].
Endüstriyel atık su arıtma tesisi	Giriş akımı: 1901 ng/L Çıkış akımı: <1 ng/L	Poliüretan köpükler.	GC-MS	Fries, E. and Pu"ttmann, W. (2002). [28].
Yüzey suları	10-40 ng/L	Poliüretan köpükler.		CEFIC. (2002). [29].

Tablo 3.12.(Devam) Derişim özetleri

Tozlar	<4,0 mg/kg	Köpükler, boyalar, vernikler, duvar kağıtları.	GC-MPD ve GC-MS.	Marklund, A., Andersson, B. and Hanglund, P. (2003). [32]. Ingerowski, G., Friedlei A. and Thumulla, J. (2001). [32].
Nehir, yer altı ve yağmur suları.	352 ng/L		GC-MS	Fries, E. and Pu"ttmann, W. (2002). [28].
Nehir, yer altı ve yağmur suları.	17- 1,510 ng/L		GC-MS	Fries, E. and Pu"ttmann, W. (2002). [28].
İçme suyu arıtma tesisi	0,3-9,2 ng/L			LeBel, G.L. (1981). [41].
Atık su	0,5 µg/L	Alev geciktiriciler.		Stackelberg, P.E., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Henderson, A.K., Reissman, D.B. (2004). [42].
İçme suyu	0,3 ng/L	Poliüretan köpükler.	GC-MS	Andresen, J., Bester K. (2006). [44].
Nehir suyu	13-130 ng/L		GC-MS	Andresen, J.A., Grundmann, A., Bester, K. (2004). [40].
Atık su	130 ng/L		GC-MS	Andresen, J.A., Grundmann, A., Bester, K. (2004). [40].

4. ARITIM YÖNTEMLERİ

Atıksu arıtımı, çeşitli kullanımlar sonucu ortaya çıkan atıksuların deşarj edildikleri alıcı ortamın fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmemek için uygulanan fiziksel kimyasal ve biyolojik proseslerin bir veya birkaçını içermektedir. Atıksu içindeki kirleticilerin uzaklaştırılması için atıksu karakterine göre birincil, ikincil ve ileri arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Birincil arıtım yöntemi, atıksudaki yüzen ve çökebilen katı maddelerin uzaklaştırılması işlemlerini kapsayan fiziksel arıtma ünitelerini içermektedir. İkincil arıtım yöntemi, organik, maddelerin gideriminde kullanılan biyolojik ve veya kimyasal arıtma ünitelerini içermektedir. İleri arıtım yöntemleri ise, bu işlemlere ilaveten ikincil arıtmada giderilmeyen kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan işlemleri kapsamaktadır [45].

4.1. Geleneksel Atık Su Arıtma Yöntemleri

4.1.1. Fiziksel arıtım

Fiziksel arıtım, atık su içerisindeki kirletici maddelerin fiziksel işlemlerle atık sudan uzaklaştırılması için yapılan arıtmadır. Bu arıtım içindeki prosesler; ızgaralar, elekler, kum tutucular, yüzer madde tutucular, çöktürme havuzları ve dengeleme havuzlarıdır. Izzaralar, su içinde bulunan kaba maddelerin atık sudan uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. Amaç; bu kaba maddelerin arıtma tesisindeki pompa, boru ve teçhizata zarar vermemesi, ayrıca da diğer arıtma kısımlarına gelen yükün hafifletilmesi ve yüzücü kaba maddelerin atık sudan uzaklaştırılmasıdır. Kaba ızgaralar 15-30 mm, ince ızgaralar ise 40-100 mm'dir. Elekler, su içinde bulunan katı maddelerin tutulması için kullanılmaktadır. Amaç; arıtma sistemindeki giriş kirlilik yükünün azaltılmasıdır. Manuel ve otomatik olarak kullanılabilir. Kaba eleklerde elek aralığı 5-15 mm, ince eleklerde 0,25-5 mm ve mikro eleklerde ise 0,020-0,035 mm'dir. Kum tutucular, kum ve çakıl gibi inorganik maddelerin sudan uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. Amaç; arıtma sistemindeki pompa ve teçhizatın aşınmasına ve çökeltim havuzlarında tıkanmasına engel olmaktır. Yüzer madde tutucular, atık suda bulunan ve yoğunluğu sudan küçük olan yağ, gres, solvent ve benzeri yüzen maddeleri uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Dengeleme havuzları, atık sularda debi, bileşim ve kirlilik yükünün zaman içindeki değişimlerinin dengelenmesi ve arıtma tesisine giden atık su debisinin düzenli olması için kullanılmaktadır [45, 46].

Çökeltim havuzları, atık suda bulunan ve yoğunluğu sudan daha büyük olan askıda katı maddelerin veya kimyasal ve biyolojik işlemlerle çökebilir duruma gelen katı maddelerin yer çekimi etkisiyle sudan uzaklaştırılması için kullanılmaktadır [45, 46].

4.1.2. Biyolojik arıtım

Biyolojik arıtım, atık su içerisindeki çözünmüş organik maddelerin bakteriyolojik faaliyetlerle ayrıştırılarak uzaklaştırılması için yapılan arıttır. Atık suda kolloidal veya çözünmüş halde bulunan biyolojik olarak parçalanabilir maddelerin mikroorganizmalar tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılmasına dayanan bir arıttır. Atık sudaki organik maddeler; bakteriler tarafından parçalanarak sıvının içinde kalan biyolojik floklara veya gaz olarak atmosfere çıkan sabit inorganik bileşenlere dönüştürülmektedir. Bakterilerin arıtma işlemini gerçekleştirebilmeleri için pH, sıcaklık, çözünmüş oksijen, toksik maddeler gibi parametrelerin kontrol altında tutulması gerekmektedir. Bu arıtım içerisindeki prosesler; aktif çamur sistemleri, stabilizasyon havuzları, havalandırmalı lagünler ve biyofilm sistemleridir. Aktif çamur sistemi; dengeleme (stabilizasyon) havuzları, havalandırmalı lagünler ve biyofilm sistemlerinden meydana gelmektedir. Aktif çamur sistemleri en çok kullanılan sistemlerdir. Stabilizasyon havuzları; aerobik, anaerobik ve fakültatif stabilizasyon havuzları olarak sınıflandırılmaktadır. Havuzların işletilmesi kolaydır ve fazla ekipman ihtiyacı yoktur. Havalandırmalı lagünler, gerekli olan difüzör ve yüzeysel havalandırıcılar vasıtasıyla temin edilmektedir. Biyofilm sistemleri, atık sudaki organik maddelerin bir yüzeye bağlı mikroorganizmalar tarafından giderildiği işlemdir. Mikroorganizmalar, kullanılan ortam yüzeyine tutunmaktadırlar, organik maddelerin ayrışması için gerekli oksijeni mikroorganizmalara transfer edilir. Bu katagoride kullanılan sistemler; damlatmalı filtre ve biodisklerdir [45, 46].

4.1.3. Kimyasal arıtım

Kimyasal arıtım, suda çözünmüş veya askıda bulunan maddelerin fiziksel durumunu değiştirerek çökelmelerini sağlamak için yapılan arıttır. Kimyasal arıtma işleminde, uygun pHdeğerinde atık suya kimyasal maddeler (koagülant, polielektrolit vb.) ilave edilmektedir ve çöktürülmek istenen maddeler çökelti olarak çamur halinde sudan ayrılmaktadır. Bu arıtım içerisindeki prosesler; nötralizasyon, flokülasyon ve koagülasyondur [45, 46].

Nötralizasyon, asidik ve bazik olan endüstriyel atık suların pH'ının ayarlanması için yapılmaktadır. Atık suyun pH'ının ayarlanması atık suyun alıcı ortama deşarj standartlarını sağlaması, biyolojik arıtma öncesinde (bakteriyel faaliyetler belirli pH değerlerinde gerçekleştiğinden) uygun pH değerinin sağlanması, kimyasal çöktürme işleminde reaksiyonların gerçekleşeceği uygun pH değerinin sağlanması bakımından önemlidir. Nötralizasyon işleminde kullanılan ekipmanlar; mekanik karıştırıcı, kimyasal madde depolama tankları, kimyasal madde dozaj pompaları ve pH kontrol sistemidir. pH ayarlanmasında HCl, NaOH ve kireç kullanılmaktadır. Koagülasyon, koagülant maddelerin uygun pH'da atık suya ilave edilmesi ile atık suyun bünyesindeki kolloidal ve askıda katı maddelerle birleşerek flok oluşturmaya hazır hale gelmesi işlemidir. Koagülant madde olarak; FeCl_3 [demir (III) klorür], $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (alum) (alüminyum sülfat) ve FeSO_4 (demir sülfat) kullanılmaktadır. Flokülasyon (yumaklaştırma), atık suyun uygun hızda karıştırılması sonucunda koagülasyon işlemi ile oluşturulmuş küçük taneciklerin, birbiriyle birleşmesi ve kolay çökebilecek flokların oluşturulmasıdır [45, 46].

4.1.4. İleri arıtım yöntemleri

İleri arıtım yöntemleri, bu işlemlere ilaveten ikincil arıtımda giderilmeyen kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan işlemleri kapsamaktadır. Dezenfeksiyon, arıtma tesisi çıkış suyu alıcı ortama verilmeden önce, suda bulunan bakteri ve virüslerin uzaklaştırılmasıdır. Klor dezenfeksiyonu, atık su arıtımında çoğunlukla kullanılan sistemdir. Klorla dezenfeksiyonda; klor hazırlama tankı, dozaj pompası ve klor temas tankı bulunmaktadır. Kullanılan klor bileşikler kalsiyum ve sodyum hipoklorit ve klor gazıdır. Ayrıca ozon (O_3) ve ultraviyole (UV) ile dezenfeksiyon yöntemleri de kullanılmaktadır. Azot giderme, atık suyun içerdiği amonyum iyonları azot bakterileri yardımıyla nitrifikasyon ile önce nitrite ve sonra nitrate dönüştürülmektedir. Daha sonra denitrifikasyon ile de anoksik şartlar altında azot gazı halinde sudan uzaklaştırılmaktadır. Fosfor giderme, fosfor bileşiklerini gidermek için kimyasal ve biyolojik metodların ayrı ayrı veya birlikte kullanıldığı işlemidir. Kimyasal arıtma işleminde kireç, alum, demir klorür veya sülfat gibi kimyasal maddeler kullanılarak yüksek pH değerlerinde fosfor, fosfat tuzları halinde çöktürülmektedir. Biyolojik arıtma işleminde fosfor arıtımı, biyolojik arıtma sırasında fosfatın mikroorganizmalarca alınması ile sağlanmaktadır [45, 46].

Biyolojik ve kimyasal arıtmanın birlikte kullanılması biyolojik arıtma çıkışında son çökeltme tankı girişinde metal tuzları ve polimer ilavesi ile gerçekleşmektedir. Filtrasyon, biyolojik ve kimyasal arıtma işlemlerinde yeterince giderilemeyen askıda katı maddelerin ve kolloidlerin tutulması için uygulanmaktadır. Suyun granüler filtre yatağından geçişi ile maddeler tutulmaktadır. Filtre yatağında biriken katı maddelerin giderilmesi amacıyla geri yıkama işlemi uygulanmaktadır. Filtrelerde kum, çakıl, granit vb. dolgu malzemeleri kullanılmaktadır. Filtreler; akış doğrultusuna göre aşağı ve yukarı akışlı, filtre malzemesine göre tabakalı veya tek tip, hidrolik şartlara göre serbest yüzeyli ve basınçlı filtreler olarak sınıflandırılmaktadır. İyon değiştirme, atık su içerisinde istenmeyen anyon ve katyonların uygun bir anyon ve katyon tipi iyon değiştirici kolonda tutulmasıdır. İyon değiştiriciler, genellikle aşağı akışlı kolon tipindedir. Atık su basınç altında kolona yukarıdan girmektedir, reçine boyunca ilerleyerek aşağıdan uzaklaştırılmaktadır. Reçine kapasitesi düşünce kolonun rejenerasyonu gerekmektedir. Katyonik iyon değiştirme reçinelerinde genellikle sodyum hidroksit rejeneran olarak kullanılmaktadır. Ters osmos, atık suyun yeniden kullanılabilmesini sağlamak amacıyla, genellikle endüstriyel atık su arıtımında kullanılan çözünmüş inorganik ve organik maddelerin sudan uzaklaştırılması ya da geri kazanım amacıyla yüksek basınç uygulanan bir sistemdir. Membran malzemesi olarak selüloz asetat ve naylon kullanılmaktadır. Ultrafiltrasyon, yarı geçirgen membranların ters osmoz işlemine benzeyen basınçlı membran filtrasyon metodudur; fakat daha düşük basınç uygulanmaktadır [45, 46].

Adsorbsiyon, suda çözünmüş maddelerin uygun bir ara yüzeyde toplanmasıdır ve bir çözeltiden belirli maddelerin uzaklaştırılması için kullanılan bir arıtma yöntemidir. Su arıtımında, ileri su arıtımında ve belirli organik endüstriyel atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Ayrıca; istenmeyen tat, koku ve renk veren organik bileşikler, halojenler, hidrojen sülfür, demir ve mangan iyonları ve çeşitli çözünmüş bileşikler gidermek için kullanılmaktadır. İleri atık su arıtımında, organik maddelerin ve endüstriyel atık su arıtımında da başlıca zehirli organik bileşiklerin giderilmesi için kullanılmaktadır. Sabit yataklı kolonlar yaygın olarak kullanılmak üzere, çoğunlukla da tanecikli şekilde kesikli, sabit ve zıt akışlı yatak şeklinde kolon ya da akışkan sistemleri olarak kullanılmaktadır [47].

Çözünmüş maddelerin uygun bir ortamda toplanması adsorpsiyondur. Ortam sıvı ile gaz, katı veya diğer bir sıvı arasında olmaktadır. En önemlisi ise katı-sıvı arasındaki adsorpsiyondur. Geçmişte adsorpsiyon prosesi atık su arıtımında kullanılmamaktaydı. Daha iyi kalitede arıtılmış su gereksinimi adsorpsiyon prosesini ortaya çıkarmıştır. Atık suların çoğu oldukça kompleks yapıda oldukları için içerdikleri maddelerin adsorplanma kapasiteleri farklıdır. Moleküler yapı, çözünürlük gibi özellikler adsorplanma kapasitesini etkilemektedir. Bir karışımda her bir maddenin adsorplanma kapasitesi tek bir maddenin adsorplanma kapasitesinden düşüktür; ancak adsorbantın adsorplama kapasitesi tek bir madde olması durumuna göre daha yüksektir. Endüstriyel uygulamalarda 1 saatin altındaki temas süreleri kullanılmaktadır. Adsorpsiyon hızı aktif karbon dozu ile artmaktadır [48].

Fenol, kömür dönüşüm prosesi, gübreler, petrol rafinerileri, kok fabrikaları, ilaç, boya imalatı vb. gibi çeşitli endüstrilerden gelen atık sudaki başlıca kirleticilerdendir. Burada, hindistan cevizi kabuğu aktif karbon, adsorban olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon bir akışkan yatakta gerçekleştirilmiştir. Hindistan cevizi kabuğu emici hazırlanması için kullanılmıştır. Konsantrasyon, akışkan debisi ve adsorban partikül büyüklüğü gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Konsantrasyon arttıkça adsorbanın yüzde doyumunun arttığı gözlenmiştir [49].

Akışkan debisinde artış, hindistan cevizi kabuğu aktif karbonunda daha iyi adsorpsiyon sağlamıştır. Yüzde doyum, adsorbanın parçacık boyutu arttıkça azalmıştır. Bu çalışmada 0,420 mm'lik partikül büyüklüğü kullanılmıştır. Ayrıca, analiz için sentetik olarak hazırlanmış fenol - su çözeltisi kullanılmıştır. Fenol konsantrasyon aralığı, 100 mg/L'den 300mg/L' ye kadar değişmiştir [49].

Analizler kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında, her konik şişedeki adsorban kütlesi ve solüsyon hacimleri sabit tutulmuştur. 25 ppm ile 300 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlardaki fenol çözeltileri, yani (25, 50, 75, 100, 200 ve 300) farklı reaktörlere alınmıştır, daha sonra her reaktöre 5 g hindistan cevizi kabuğu aktif karbon eklenmiştir, adsorbanın doyma noktasına ulaşana kadar karıştırılmıştır [49].

Tablo 4.1.'de moleküler yapı ve diğer faktörlerin adsorplanma kapasitesine etkisi verilmiştir.

Tablo 4.1. Moleküler yapı ve diğer faktörlerin adsorplanma kapasitesine etkisi [48]

Çözünmüş maddenin çözünürlüğü arttıkça, adsorplanabilirliği azalmaktadır.	
Dallı zincirler düz zincirlere kıyasla daha kolay adsorplanmaktadır, zincir uzadıkça çözünürlük azalmaktadır.	
İlgili gruplar adsorplanmayı etkilemektedir.	
İlgili grup	Etkileme tarzı
Hidroksil	Genellikle adsorplanmayı azaltmaktadır, bu azalmanın derecesi ana molekülün yapısına bağlıdır.
Amino	Etki hidroksile kıyasla biraz daha fazladır, birçok aminoasit adsorplanmamaktadır.
Karbonil	Etki karbonil grubunun bağlı olduğu ana maddeye göre değişmektedir. Glioksilik asit asetik asitten daha kolay adsorplanmaktadır; fakat daha yüksek yağ asitleri durumunda benzer kolaylık görülmektedir.
Çifte bağ	Karbonilde olduğu gibi değişik etkiler görülmektedir.
Halojenler	Değişken etki görülmektedir.
Sulfonik	Genellikle adsorplanmayı düşürmektedir.
Nitro	Adsorplanmayı arttırmaktadır.
Kuvvetli iyonize çözeltiler, zayıf iyonize olanlardan daha zor adsorbe olmaktadır.	
Büyük moleküller, küçük moleküllere kıyasla daha kolay tutunmaktadır.	
Düşük polariteli moleküller, yüksek polaritedekilere kıyasla daha kolay tutunmaktadır.	

Adsorpsiyon , atık su arıtımında önemli bir süreçtir .Yapılan çalışmada, Reaktif Siyah 5 (RB5) ve metilen mavisinin (MB) tekstil çamurundan (TSAC) üretilen aktif karbon üzerine adsorpsiyon davranışları araştırılmıştır. Aktif karbon, prekürsörün kimyasal aktivasyonu yoluyla ve ardından azot akışı altında 650° C'de karbonizasyon ile sentezlenmiştir. Kullanılan parametreler: Zaman (0–200 dk.), pH (2-10), sıcaklık (25–60 ° C), başlangıç boya konsantrasyonu (0–200 mg/L) ve adsorban dozu (0,01–0,15 g) şeklindedir. Tekstil çamurunun adsorpsiyon kapasitesi 11,98 mg/g (RB5) ve 13,27 mg/g (MB) olarak bulunmuştur ve adsorpsiyon süresine ve başlangıç boya konsantrasyonuna bağlıdır [50].

Karbon malzemelerin (AC-F400, AC-PS, AC-RH, CNF ve MWNT) adsorpsiyonu, ultra saf sudaki iki temsili farmasötik bileşiğin (karbamazepin, CBZ ve siprofloksasin, CPX) giderilmesi için etkili bir arıtım olarak ortaya çıkmıştır. Bunun için karbon 2 g/L ile 3 g/L arasında değişen karbon adsorbanları kullanılmıştır [51].

4.2. İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri için hidroksil radikalleri organik madde oksidasyonunda önemli bir reaktif ara üründür [52].

Hidroksil radikalleri ($\text{OH}^\bullet$), suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerler ve seçici değildir [53].

Bu yüzden, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidandırılar [54].

Doğal sulardaki $\text{OH}^\bullet$ konsantrasyonları güneş ışınlarındaki ısı değişimlerine bağlıdır. Ayrıca bu konsantrasyonlar suyun bileşimine de bağlıdır. Nitrat fotolizi, deniz suyunda çok önemli bir radikal kaynağıdır. H_2O_2 denizlerin, nehirlerin, göllerin ve atmosferdeki su damlalarının bileşenidir, ayrıca da önemli bir $\text{OH}^\bullet$ kaynağıdır. H_2O_2 , suda bulunan organik bileşenlerden fotokimyasal olarak meydana gelmektedir. Suda bulunan doğal humik maddeler oksijeni süperoksit anyonu ($\text{O}_2^{\bullet-}$) vermek üzere fotokimyasal olarak indirgemektedir. Ardından bu radikaller de H_2O_2 oluşturmaktadır [55].

H_2O_2 'in doğrudan fotolizi $\text{OH}^\bullet$ oluşturmaktadır, ancak H_2O_2 güneş radyasyonunu zayıf olarak absorbladığı için bu prosesle $\text{OH}^\bullet$ oluşumu yavaştır [54].

Hidroksil radikalleri, oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmede daha az seçicidirler. O_3 , H_2O_2 ya da UV radyasyonu ile karşılaştırıldığında hız sabitleri daha büyüktür. Bu proseslere "ileri oksidasyon prosesleri" ya da $\text{OH}^\bullet$ oluşumu için UV radyasyonu kullanıldığı zaman "UV/oksidasyon teknolojileri" denilmektedir [56].

Başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametreler, temas süresi, ışınlama şartları (örn. ışınlama dozu) gibi parametreler ileri oksidasyon prosesleri için önemlidir. Kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşu ileri oksidasyon proseslerinin avantajları arasında yer almaktadır. Yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin (H_2O_2 , O_3) kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi ve yüksek enerji kaynağı kullanılması ise ileri oksidasyon proseslerin dezavantajları arasında yer almaktadır [57].

4.2.1. UV/Oksidasyon teknolojileri

UV/oksidasyon teknolojileri, uygun bir oksidan madde (H_2O_2 ya da O_3) ilavesiyle homojen bir ortamda ya da yarı iletken partiküller [örneğin, titanyum dioksit (TiO_2)] içeren heterojen bir ortamda meydana gelen bir yöntemdir [58].

Reaksiyonun gerçekleştiği ortama göre de homojen prosesler (UV/ H_2O_2 , UV/ O_3) ve heterojen prosesler (yarı iletken partiküllerin fotolizi) olarak sınıflandırılmaktadır. $OH^\bullet$, fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyonla da oluşmaktadır. Fenton prosesinde $OH^\bullet$, H_2O_2 'in Fe^{+2} ve Fe^{+3} tuzlarıyla reaksiyona girmesi ile ortaya çıkmaktadır [59].

4.2.1.1. Homojen prosesler

4.2.1.1.1. UV radyasyonu/hidrojen peroksit (UV/ H_2O_2) prosesi

H_2O_2 kuvvetli bir kimyasal oksidandır. UV ışığı, oksidan bir molekülü parçaladığı zaman meydana gelen serbest radikaller çok daha yüksek enerjide oksidan olmaktadır [60].

UV ışınlaması altında hidrojen peroksit fotokimyasal olarak kararsızdır. UV ışığı ile H_2O_2 'in ışınlanması çok sayıda kimyasal madde ile reaksiyona girdiği bilinen $OH^\bullet$ meydana getirmektedir. H_2O_2 tarafından UV radyasyonunun maksimum absorpsiyonu yaklaşık 220 nm'de görülmektedir. H_2O_2 'in UV ışığıyla fotolizi ile $OH^\bullet$ oluşumu meydana gelmektedir [61].

4.2.1.1.2. UV radyasyonu/ozon (UV/ O_3) prosesi

O_3 'un suda UV ışığıyla fotolizi, $OH^\bullet$ oluşturmak üzere UV radyasyonu ya da O_3 'la reaksiyona giren H_2O_2 meydana getirmektedir [56].

4.2.1.2. Heterojen prosesler (Yarı iletken partiküllerin fotolizi)

UV ışığı ve fotokatalitik bozunma yani yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunması, birçok toksik madde ve organik kirletici bozunmasında önemlidir. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücünde süspanse halde bulunan yarı iletken partiküllerden oluşmaktadır. Fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlar hidroksil radikalleridir [62].

Birçok metal oksidin yarı iletkenidir. Fotokatalitik bozunma prosesi için Fe_2O_3 , SrTiO_3 , In_2O_3 , $\text{K}_4\text{NbO}_{17}$, WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 , SiC ve ZnFe_2O_4 gibi çok sayıda madde; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır [63, 64].

Fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletken ise, TiO_2 'dir. TiO_2 , geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir [65].

TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi, TiO_2 'i hazırlamak için kullanılan metoda ve hammaddeye bağlıdır [66, 67].

Yarı iletkenler, ışınlama altında sulu ortamda etkili fotokatalizördürler. Boş enerji seviyelerini ihtiva eden iletim bandından (İB) ve bir yarı iletken elektronlarla dolu olan valans bandından (VB) oluşmaktadır. Yarı iletkenin band aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlanması durumunda, yarı iletken kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron-boşluk çiftleri ortaya çıkmaktadır. İletim bandı elektronları indirgeyici, Valans bandı boşlukları oksitleyici olarak hareket etmektedirler [68].

UV ışınlaması altında yarı iletken meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir. TiO_2 yüzeyine en çok adsorblanan maddeler OH^- iyonları ve H_2O molekülleridir [69].

Yarı iletkenlerde $\text{OH}^\bullet$ oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır:

1. Valans bandı boşluklarının adsorblanan H_2O ya da yüzey OH^- grupları ile reaksiyonu yoluyla;
2. $\text{O}_2^{\bullet-}$ 'den, H_2O_2 oluşumu yoluyla; Yüzeye adsorblanmış olan oksijen, süperoksit iyonu ($\text{O}_2^{\bullet-}$) vermek için iletim bandı elektronlarıyla reaksiyona girmektedir. $\text{O}_2^{\bullet-}$ ile H^+ reaksiyonundan asidik koşullarda perhidroksil radikali ($\text{HO}_2^\bullet$) oluşabilmektedir. Perhidroksil radikali daha sonra H_2O_2 oluşturmaktadır. H_2O_2 'in herhangi bir reaksiyonla parçalanması $\text{OH}^\bullet$ ortaya çıkarmaktadır [68].

H_2O_2 , elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltmaktadır. Ayrıca da, $OH^\bullet$ meydana getiren elektron alıcısı olarak davranmaktadır. Yarı iletken partikül yüzeyinde meydana gelen H_2O_2 fotolizi (heterojen fotoliz) homojen H_2O_2 fotolizinin gözlenmediği dalga boylarında oluşmaktadır ve daha verimlidir. Yakınında uygun alıcıların olmaması durumunda veya uyarılmış partiküller üzerinde elektron-boşluk çiftleri birleşmektedir. Bu olay enerji bantları yüzeyinde veya arasında ortaya çıkmaktadır. Fotokatalitik verim, elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi sonucunda azalmaktadır. Elektron-boşluk prosesinin ömrü, birkaç nanosaniye ile birkaç saat arasında değişmektedir [70].

TiO_2 varlığında fotokatalitik bozunma ticari açıdan ilgi çekmektedir; çünkü ucuz, basit etkinlik ve son derece düşük organik kirletici seviyeleri sağlanabilmek gibi özellikleri mevcuttur [71].

Mills ve Le Hunte (1997); yaptıkları çalışmalara göre bir katalist varlığı ile bir fotoreaksiyonun hızlandırılması işlemine fotokatalizm denilmektedir. Fotokatalizmin bu tanımı fotosensitizasyon prosesini de içermektedir. Fotosensitizasyon prosesi fotosensitizör olarak adlandırılan kimyasal türün gelen radyasyonu absorplaması sonucu başka bir türde meydana gelen fotokimyasal değişimdir [72].

Fujishima, Rao ve Tryk (2000); yapılan çalışmalarda fotokatalizör, morötesi (UV) ışığın etkisiyle yüzeyde kuvvetli yükseltgen (oksitleyici) ortam oluşturan yarı iletken bir malzemedir. UV ışığa maruz kaldığında ışığı emerek yüksek enerjili bir hale dönüştürmektedir ve bu enerjiyi etrafındaki reaktif maddelere transfer ederek kimyasal tepkimeyi başlatmaktadır. Ortaya çıkardığı yüksek oksitlenme gücü ile temas halinde olduğu mikrop, küf ve kötü koku gibi bazı zararlı maddeleri oksitleyerek karbon dioksit, su ve diğer küçük moleküllere dönüştürüp parçalamaktadır. Fotokatalitik tepkime; koku giderme, malzemenin kendi kendini temizlemesi, leke barındırmaması, antibakteriyel, ve su arıtımı gibi farklı uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [73].

Hoffmann, Martin, Choi ve Bahnemann(1995); yapılan çalışmalarda bir katalizör, fotokataliz metodu kullanarak gün ışığı veya UV ışınları içeren uygun dalga boyundaki herhangi bir suni ışık üzerine yansıdığında tepki vermektedir. Çünkü oksitlenme zararlı organik maddeleri etkisiz hale gelmektedir; bu yüzden sudaki kirletici organik maddeler giderilmiş olmaktadır. Çinko oksit (ZnO) fotokatalizör olarak kullanılan başlıca malzemelerdendir [74].

Matthews (1993); yapılan çalışmalarda fotokatalizör, ışık ile etkileştiğinde aktif hale geçerek, kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletkenidir. Nehir, dere, göl, havuz gibi su sistemlerinde güneş ışığı tarafından doğal arıtma gerçekleşmektedir. Matthews (1993); tarafından yapılan çalışmalarda güneş ışınları büyük organik moleküllerin daha küçük ve basit moleküllere parçalanma reaksiyonlarını başlatmaktadır ve reaksiyon sonunda karbondioksit, su ve diğer moleküler ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır. 1980'li yıllardan başlayarak laboratuvar düzeyinde yapılan çalışmalar sonucunda yarı iletkenlerin güneş ışığı ile gerçekleştirilen bu doğal arıtmayı hızlandırdıkları bulunmuştur [75].

Tike (2007); tarafından yapılan çalışmalarda eski yıllarda UV ışığı ile aydınlatılan ZnO 'in sulu süspansiyonlarında pek çok değişik organik bileşiğin parçalanmasına neden olduğu saptanmıştır [76].

Fotokatalitik oksidasyon proseslerinde diğer inorganik nanopartiküller arasında, ZnO katalizörü önemli bir nanopartikül haline gelmektedir. ZnO, geniş bant aralığına (3,37 eV) sahip, yüksek fotokatalitik aktivite gösteren ve toksik olmayan özelliğe sahip olmakla birlikte, organik kirleticilerin gideriminde ve mikrobiyal sterilizasyonda oldukça etkili bir nano partikül olduğu bilinmektedir [77, 78].

Metilen mavisinin fotokatalitik oksidasyon prosesi ile gideriminde, katalizör olarak metal atıkları geri dönüşüm endüstrilerinden oluşan ZnO içerikli atıklar kullanılmaktadır. Bu nedenle, bakır ve çinko içeren atıkların geri dönüşümü sırasında siklonlar ile tutulan çinko içerikli toz katalizör kullanılmaktadır. Atık ZnO numunesinin özellikleri, SEM-EDX ve FTIR analizleri ile ortaya konulmuştur. Fotokatalitik oksidasyon çalışmalarında ZnO/UV ve ZnO/H₂O₂/UV prosesleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar neticesinde, ZnO(2,5 g/L)/UV ve 10 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunda (50mg/L) ise 7,5 mM H₂O₂ ilavesi ile yaklaşık %99 metilen mavisi giderimi yapılmıştır. Yapılan çalışmalarında metilen mavisi %100 iken arıtma sonucu %5 değerine düşmüştür. Endüstrilerde oluşan çinko içerikli atıkların fotokatalitik oksidasyon prosesi ile renk gideriminde kullanılmıştır. Bu şekilde, fotokatalitik oksidasyon proseslerinde katalizör maliyeti ve buna bağlı olarak işletme maliyeti azaltılabilmektedir ve metal geri dönüşüm endüstrileri içinde atık geri kazanımı ya da azaltımı sağlanmaktadır [79].

Marye Anne Fox ve ark., (1993), Michael R. Hoffmann ve ark., (1995); tarafından yapılan çalışmalarda son zamanlarda çevreye salınan atık suların gideriminde fotokatalitik yarı iletkenler kullanılmaktadır. TiO_2 , önceki çalışmalarda elde edilen verilere göre diğer yarı iletkenlere kıyasla daha aktiftir [74, 80].

Abdurrahman Akyol ve ark., (2008); tarafından yapılan çalışmalarda ZnO 'nun absorbands spektrumu iki yarı iletken karşılaştırıldıklarında UVA dalga boyunda artış göstermektedir [81].

Maolin Zhang ve ark., (2004); tarafından yapılan çalışmalarda iki yapının da bant aralıklarının 3,2 eV civarında olması daha uzun süreli bir elektron-boşluk çifti oluşumuna ve aynı zamanda ışıkla etkileşim için gereken enerji aralığını daha geniş tutmaktadır [82].

U. I. Gaya ve ark., (2008), K. Kabra ve ark., (2004), H. C. Yatmaz ve ark., (2004); tarafından yapılan çalışmalarda bilindiği üzere fotokatalitik yarı iletkenler UV ışıkla etkileştiklerinde bir elektronu iletkenlik bandına çıkmaktadır ve elektron-boşluk çifti oluşmaktadır ve oluşan elektron-boşluk çifti bir dizi tepkimeye yol açarak $OH^\cdot$ oluşturup organikleri parçalayabilmektedir [83, 84, 85].

U. I. Gaya ve ark., (2008); tarafında yapılan çalışmalarda pek çok formda heterojen fotokataliz ortaya çıkmasına rağmen, organik kirleticilerin fotodegradasyonu son zamanlarda önemli konulardan biridir. Bugüne kadar, titanya maliyet etkinliği, inert doğa ve fotostabilite nedeniyle diğer yarı iletken fotokatalistlere göre daha önemlidir. Foto işlemin fiziksel veya kimyasal işlemlerle birleştirilmesiyle titanya üzerinde fotote kompensasyonun verimliliğini artmaktadır. Elde edilen kombine süreçler, atık su arıtma teknolojileri için önemlidir. Arıtım yönteminin seçimi genellikle atık suyun bileşimine bağlıdır. TiO_2 fotokatalizörü kullanan heterojen fotokatalitik bozunma, hem hava hem de su içinde kalıcı organik kirletici maddelerin bozunması için uygun bir alternatiftir. Bu teknoloji, geri çevrilemez organik kirletici maddelerin kalıcı olmayan maddelere dönüştürülmesi sorununu çözmektedir. Orta derecede spesifik 50 m^2/g Degussa P-25 bölgesine rağmen çok verimli bir fotokatalist olarak kalmaktadır. Çevre dostu aerobik fotokataliz veya daha az ara ürün üreten yöntemlerin, modellerin doğru bir şekilde geliştirilmesine ve başarılı uygulamalara olanak sağlayacak şekilde geliştirilmesi gerekmektedir [83].

U. I. Gaya ve ark., (2008); tarafından yapılan çalışmalarda birçok uygulamaya rağmen fotokatalizdeki temel fotofiziksel prensip ve fiziksel kimya büyük ölçüde aynıdır. Organik kirletici maddelerin heterojen fotokatalitik bozunmasının temelleri için önemlidir. Modelleme ve tasarım, başarılı endüstriyel uygulama için önemlidir. Bir reaktör konfigürasyonunun tasarım verimliliği, birim hacim başına katalizör kurma kapasitesine bağlıdır [83].

Basit organik kirletici maddelerin fotokatalitik oksidasyonu sırasında üretilen ara ürün sayısından tam kinetik analiz yapmak zordur [86].

Yarı iletken ZnO ve TiO₂ tozları farklı ZnO/TiO₂ oranlarında karıştırılmıştır ve şerit döküm yöntemiyle şekillendirilmişlerdir. Oranlar 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 50/50 'dir. Yaş halindeki şeritler 40 MPa basınçta lamine edilmiştir ve hepsi 700°C'de 1 saat sinterlenmiştir. Bu plakaların karakterizasyonları BET, XRD ve SEM-EDX cihazlarıyla yapılmıştır. Fotokatalizör olarak kullanılan plakaların verimi, tekstil atık sularında çok sık rastlanan azo boyar madde RR180'in giderimi ile analiz edilmiştir. 50 mg/L derişimli RR180 sulu çözeltisine her bir grup plaka daldırılmıştır ve 90 dk. süreyle UVA ışınımı altında fotokatalitik süreçler gerçekleştirilmiştir. Artan TiO₂ oranları, plakaların renk giderim verimini düşürmüştür. Bunun nedeni aktif yarı iletken (ZnO ya da TiO₂) miktarının azalmasıdır. %10 TiO₂ katkılı plakalardan en yüksek verim elde edilmiştir ve artan TiO₂ katkısına bağlı olarak fotokatalitik verimi düşmüştür [87].

Bazik bir boyarmadde olan C.I. Basic Yellow 51 (BY51) boyar maddesinin kesikli havalandırılmalı kolon reaktörde ZnO ile fotokatalitik degradasyonu UV-C lamba altında incelenmiştir. Sulu çözeltilerden renk giderim verimi üzerine katalizör miktarı 0-2,0 g/L, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 10-50 mg/L ve hava besleme hızı 0-6 L/dk. 'dır. Fotokatalitik degradasyonu gerçekleştirmek amacıyla kısa dalga boylu UV lamba (UV-C; 200-280 nm), fotokatalizör olarak ise ZnO hava beslemesiyle birlikte kullanılarak optimum şartlar belirlenmiştir. Optimum koşullar altında (40 mg/L BY51; 1,5 g/L ZnO ve 6 L/dk. hava besleme hızı) % 100'lük bir renk giderim verimine ulaşılmıştır. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) giderim veriminde ise % 86,4 oranına ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlardan BY51 boyar maddesinin degradasyonunun, başlangıç boyarmadde konsantrasyonuna, katalizör miktarına ve hava besleme hızına bağlı olduğu saptanmıştır. Katalizör miktarındaki daha fazla artış ışık geçirgenliğini azaltarak OH⁻ radikallerinin azalmasına yol açmaktadır, bu durum da renk giderim veriminin düşmesine neden olmaktadır [88].

Fenolün ZnO aracılı sonosatalitik bozunmasında tuzların / anyonların etkisi araştırılmıştır. CH_3COO^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , F^- , Cl^- ve PO_4^{3-} gibi anyonlar degradasyonu artırmaktadır. Etki, anyonun konsantrasyonuna ve reaksiyon süresine bağlıdır. Sonocatalysis'teki arttırıcı etki, anyonların foto- ve sonophoto-katalizindeki inhibisyon etkisinden farklıdır. Arttırma, F^- , SO_4^{2-} ve CH_3COO^- 'nin varlığında maksimumdur ve en azından HCO_3^- ve PO_4^{3-} 'ün varlığında, deney koşullarına bağlı olarak küçük istisnalar söz konusudur. Arttırmanın temel mekanizması, anyonların yüksek oranda reaktif olan $\text{OH}^\cdot$ radikalleri ve bunların fenol ile reaksiyonu ile etkileşimi ile reaktif radikal anyonların oluşumunu içermektedir. Radikal anyonların $\text{OH}^\cdot$ 'ye kıyasla daha düşük reaktivitesi, nispeten yüksek konsantrasyon ile dengelenmektedir. Bunlar sadece substratla etkileşmektedir [89].

Aslında $\text{OH}^\cdot$, rekombinasyon ve kendi kendine deaktivasyon dahil olmak üzere eşzamanlı olarak birçok reaksiyona katılmaktadır. Çözünmüş tuzların/anyonların, ortamın iyonik mukavemetinin arttırılması, bölme katsayısındaki modifikasyon, buhar basıncının azaltılması, hidrofilitide artış vb. gibi diğer etkileri de, fenolün sonokatolitik bozunmasını desteklemektedir. Eş zamanlı olarak oluşan H_2O_2 'nin konsantrasyonu fenolün bozulmasına karşılık gelmemektedir ve her ikisi de periyodik olarak baskın olan eşzamanlı formasyon ve dekompozisyon nedeniyle dalga benzeri bir tarzda (salınım) değişmektedir. Anyonlar ayrıca salınım eğrisinin doğasını da etkilemektedir. Sudaki doğal tuz / anyon kirleticileri, uygun koşullar altında, fenolün ZnO aracılı sonokatolitik bozunmasını arttırmaktadır. Anyonun konsantrasyonu ve reaksiyon süresi kritik parametrelerdir. 2 mg/L anyonun varlığında, fenolün sonodegradasyonu sırayla ilk 30 dk. içinde artmaktadır: $\text{F}^- \approx \text{SO}_4^{2-} \approx \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^- \approx \text{PO}_4^{3-} > \text{Cl}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^-$. Aynı tepkide, 120 dk. sonra düzen şu şekilde olur: $\text{CH}_3\text{COO}^- \geq \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{PO}_4^{3-}$. Anyonun 15 mg /L daha yüksek konsantrasyonunda, ilk 30 dk.'daki sıra: $\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} \geq \text{HCO}_3^-$ iken; 120 dk. sonra $\text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{PO}_4^{3-}$. Anyonlar, substratın degradasyonu için de reaktif olan ilgili radikal anyonları oluşturan yüksek derecede reaktif $\text{OH}^\cdot$ radikallerini söndürmektedir. Radikal anyonların $\text{OH}^\cdot$ 'ye kıyasla nispeten düşük reaktivitesi, daha yüksek konsantrasyonları ve substrat ile özel etkileşimleri ile dengelenmektedir [89].

Fenolün degradasyonu ile eşzamanlı olarak oluşan H_2O_2 konsantrasyonu karşılık gelen şekilde artmamaktadır ve aynı anda periyodik olarak baskın olan simültane oluşum ve ayrışmaya bağlı olarak dalga benzeri bir tarzda (osilasyon) değişmektedir. Çeşitli anyonların salınım üzerindeki etkisi, tutarlı bir model takip etmemektedir. Anyonların sudaki fenolün sonocatalytic bozunması ve H_2O_2 akıbeti üzerindeki etkisi için bir mekanizma incelenmiştir. Bu anyonların birçoğu doğal olarak suda mevcut olduğundan, uygun ileri oksidasyon işlemi sistemini seçerken ve parametreleri optimize ederken dekontaminasyon sürecinin etkinliği üzerindeki etkileri göz önünde bulundurulmalıdır. Mevcut doğal sularda bulunabilecek olan anyonların / tuzların çoğunun organik kirleticilerin sonokatolitik bozulmasını arttırmaktadır. Bu, diğer birçok ileri oksidasyon proseslerinde inhibitör olarak bildirilen rollerine aykırıdır. Eşzamanlı formasyon ve dekompozisyona bağlı olarak oluşan in situ H_2O_2 konsantrasyonundaki salınım, çalışmada yapılan önemli bir gözlemdir [89].

Bir dizi parametreye bağlı olarak eşzamanlı formasyon ve dekompozisyona bağlı olarak reaksiyonun çeşitli zaman aralıklarında H_2O_2 konsantrasyonundaki tutarsızlık ve bunun sonucunda salınım eğrisinin şeklinin ya da eğride tepe ve olukların sayısının tam olarak tahmin edilmesinde önemli sınırlamalar bulunmaktadır. Kimyasal kirleticilerin giderilmesinin etkinliğini arttırmak için su içinde doğal olarak bulunan anyonların kullanımının pratik uygulaması incelenmiştir. Arttırıcı ve inhibitör anyonların uygun optimizasyonu kirletici maddenin bozunmasını arttıracaktır. Bununla birlikte, tekniğin evrensel olarak uygulanması, kirletici, doğal kimyasal ve biyolojik su kirleticilerinin özelliklerine, bunların etkileşimlerine ve bu etkileşimlerin anyon etkisine olan etkisine bağlı olarak incelemeler gerektirmektedir [89].

Fotokatalitik malzemeler üzerindeki mühendislik hataları, enerji ile ilgili uygulamalardaki performans üzerinde önemlidir. Fotokatalizdeki kusurların başlıca fonksiyonları arasında ışık hasadının uzatılması, manevra yük aktarımı ve fotokatalizayı arttırmak için anahtar tutan ayırma ve ayarlama yüzeyi katalitik reaksiyonları sayılabilmektedir. Yük kinetiğinin üç adımındaki kusurların fonksiyonları, büyük ölçüde, gelişmiş karakterizasyon teknikleriyle ortaya çıkabilen tek bileşenli veya çok bileşenli fotokatalizörlerdeki türlerine, konumlarına ve konsantrasyonlarına bağlıdır. Özellikle, fotokatalitik sistemdeki üç ana aşama, bir tür kusur veya farklı kusurların sinerjisi ile eş zamanlı olarak manevra yapabilmekte ve genel fotokatalitik etkinliği geliştirebilmektedir [90].

İlk olarak, fotokatalitik malzemelerde kusur yapılarını rasyonel olarak tasarlamak gerekmektedir. Birçok durumda bir tür kusur, tek bir fotokataliz adımını teşvik edebilmektedir, ancak başka bir adım üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir. Bu nedenle, kusurların dezavantajlarını ortadan kaldırmak ve rasyonel tasarım yoluyla avantajlarını en üst düzeye çıkarmak zordur. Ayrıca, fotokatalitik bir işlemde farklı kusurların birbiriyle etkileşimi, kusur tasarımını önemli ölçüde zorlaştırmaktadır. Sistem, çok bileşenli hibrid fotokatalizörler için geliştirildiğinden, durum büyük ölçüde daha karmaşık hale gelmektedir. Farklı bileşenlerdeki kusurlar, fotokatalitik sürecin tamamı için çoklu işlevler sağlamalıdır. İkinci olarak kusur oluşturma yöntemleri, tek bileşenli yarı iletken fotokatalizörler üzerinde odaklanmıştır. Hibrid fotokatalizörler için kusur oluşumu, yapısal karmaşıklığa bağlı olarak daha zor hale gelmektedir. İdeal olarak tek bir bileşendeki kusurların yaratılması diğer bileşenlerin yapılarını etkilememeli ve kütle, yüzey ve arayüzey kusurları fotokatalistlerde aynı anda kontrol edilmelidir [90].

Ancak mevcut yöntemler sadece bir hata parametresinin ayarlanması için kullanılabilir (örneğin; yapı, konsantrasyon ve konum). Fotokatalitik malzemelerde eşzamanlı olarak kusurların çeşitli parametrelerini kontrol etmek zordur. Üçüncü olarak, karakterizasyon teknikleri, kusurla ilişkili fotokatalitik mekanizmaları araştırmak için engel oluşturan sentetik yöntemlerin gelişiminin gerisinde kalmaktadır. Var olan karakterizasyon tekniklerinin çoğu, fotokatalitik reaksiyonlarda yapı-aktivite ilişkisini kurmayı engelleyen düşük çözünürlüklerde fotokatalitik malzemelerde kusurların atomik yapıları hakkında dolaylı bilgi sağlayabilmektedir. Örneğin; mekansal dağılım ve kusurların konsantrasyonu her zaman karakterizasyon için uygun parametrelerdir. Kusur tasarımının, sentezi ve karakterizasyonu fotokatalistlere katkıda bulunması beklenmektedir. Fotokatalistlerin kusur tasarımı için çalışmaların büyük ölçüde fotokataliz gelişimini hızlandıracaktır [90].

Gelişmiş fotokatalitik aktiviteye sahip yeni bir $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-CaO}$ kompozit fotokatalizör sentezlenmiştir ve güneş ışığı altında sulu çözeltiden amonyağın bozulması için kullanılmıştır. Ag_3PO_4 , presipitasyon yöntemi ile hazırlanmıştır ve $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-CaO}$ 'nun kompoziti emprenye yöntemi ile hazırlanmıştır. CaO sentezi için yumurta kabuğu kullanımı, heterojen katalizör üretimi için uygun maliyetli ve çevre dostu bir yol sağlamaktadır. Hazırlanan fotokatalizörler FT-IR, FE-SEM, TEM, EDX, UV-vis ve PL ile karakterize edilmiştir [91].

Sonuçlar $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-CaO}$ örneklerinin geniş görünür ışık bölgesinde mükemmel fotokatalitik performansa sahip olduğunu göstermektedir. Ag_3PO_4 içeriği gibi çalışma parametrelerinin kompozit, başlangıç amonyak konsantrasyonu, çözelti pH'ı, katalizör dozu ve oksijen tedariki üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Ag_3PO_4 'ün ağırlıkça %60 içeriği olan fotokatalist, yüksek bir fotokatalitik performansa sahiptir; çünkü düşük bir Ag_3PO_4 içeriği düşük bir ışık absorpsiyonuna neden olmaktadır ve bunun fazla miktarı, agregasyona bağlı olarak ciddi elektron-delik rekombinasyonu ile sonuçlanmaktadır. Maksimum amonyak bozunması (yaklaşık% 70), saf oksijen varlığında 340 mg/L amonyak, pH=11 ve 1,25 g/L katalizörde elde edilmiştir. Ag_3PO_4 ile karşılaştırıldığında, % 60 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-CaO}$ iyi bir stabiliteye sahiptir ve geri dönüşüm için çözeltiden kolaylıkla ayrılabilir. Yeni bir yöntemle, yeni bir $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-CaO}$ fotokatalist hazırlanmıştır ve amonyak bozunması için güneş ışığı fotokatalist olarak uygulanmaktadır. Sonuçlar, fotokatalizin; şeritlenme ve adsorpsiyona kıyasla amonyak giderimindeki temel mekanizma olduğunu göstermektedir [91].

Optimum çalışma koşulları altında maksimum amonyak giderimi (kompozit içinde % 60 Ag_3PO_4 , başlangıç amonyak konsantrasyonu 340 mg/L, pH=11, katalizör yükleme 1,25 g/L) elde edilmiştir. $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-CaO}$ fotokatalist güneş ışığının varlığında amonyak giderimi için yüksek bir stabiliteye sahiptir. Amonyak reçinenin fotokatalitik kabiliyetindeki bu artış, Ag_3PO_4 partikülleri ile CaO arasında daha fazla aktif bölge sağlayabilen pozitif yük etkileriyle ilişkilidir ve yük rekombinasyonunu baskılayabilmektedir ve metalik Ag partiküllerinin oluşumunu azaltmaktadır. Sonuç olarak fotokatalitik aktivite ve stabiliteyi geliştirmektedir. Bu nedenle $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-CaO}$ kompoziti çevresel iyileştirme uygulamalarında fotokatalist olarak kullanılabilir [91].

Eriyikten çekim metodu kullanılarak kütlece % 0; 0,5; 1; 3; 5 oranlarında TiO_2 nanotaneçikler içeren polipropilen (PP) nanokompozit lifler laboratuvar tipi çift vidalı mini ekstruderde üretilmiştir (DSM Xplore). Üretilen liflerin ısı özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemleri ile belirlenirken, numunelerin kristalin yapıları X-ışını difraksiyon (XRD) testleri ile tespit edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve mukavemet testleri ile liflerin morfolojik ve mekanik özellikleri saptanmıştır. XRD testlerinin sonuçlarına göre numunelerin yarı kristalin yapıda ve α formda kristaller içermektedir. Nanotaneçiklerin eklenmesi ile pp matrislerin mekanik özelliklerinin artmıştır [92].

TiO₂, pp) kompozitlere % 0,5, 1, 2 ve 4 oranlarında ilave edilmiştir. Örnekler hazırlanırken tek vidalı ekstruder kullanılmıştır. Hazırlanan kompozitler kırıcılar yardımıyla öğütülmüş ve 103±2 °C sıcaklıkta kuruması sağlanmıştır. Kurutulan kompozitler deney örneklerinin hazırlanması amacıyla enjeksiyon kalıplama ile işlenmiş ve mekanik testler için numuneler hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre elde edilen kompozitlerin yoğunlukları nano-TiO₂ oranı artarken yükselmiştir. Nano-TiO₂ ilavesi kompozitlerin mekanik özelliklerini olumlu olarak etkilemiştir; fakat % 0,5 oranında nano-TiO₂ ilavesi genellikle kompozitlerin özellikleri üzerinde olumsuz etkiye sebep olmuştur [93].

Schadler, L.S. (2003); tarafından yapılan çalışmalarda nanokompozit lifler, polimer ve boyutu 100 nm'den küçük olan nano-boyutlu dolgu malzemelerinin birleşimi olan liflerdir. TiO₂'nin ortalama partikül büyüklüğü (BET) ≤ 100 nm'dir [94].

Wong, Y.W.H., Yuen, C.W.M., Leung, M.Y.S., Ku, S.K.A., Lam, H.L.I., (2006), Yang, H., Zhu, S., Pan, N., (2004); tarafından yapılan çalışmalarda UV koruyucu malzeme olarak modifiye etmenin yollarından birisi de organik veya inorganik dolgu malzemeleri kullanmaktır [95, 96].

Xin, J.H., Daoud, W.A., Kong, Y.Y., (2004), Xin, J.H., Daoud, W.A., Kong, Y.Y., (2004), Saito, M., (1993); tarafından yapılan çalışmalarda bu UV koruyucular arasında inorganik dolgu malzemeleri olan TiO₂ ve ZnO yaygın olarak kullanılmaktadır [97, 98].

Wong, Y.W.H., Yuen, C.W.M., Leung, M.Y.S., Ku, S.K.A., Lam, H.L.I., (2006); tarafından yapılan çalışmalarda TiO₂, yüksek kırılma indeksi vasıtası ile UV-ışınlarının büyük bir bölümünü yansıtarak ve/veya yarı iletken özelliği nedeni ile UV-ışınlarını emerek iyi bir UV koruması sağlamaktadır [95].

4.2.2. Fenton prosesi

Fenton reaksiyonları, çoğu organik bileşiği parçaladığı için yaygın olarak kullanılmaktadır. Çevrede $\text{OH}^\bullet$ aracılığıyla gerçekleşen oksidasyonlar için de önemlidir. Fenton reaksiyonu, Fe^{+2} 'in $\text{OH}^\bullet$ meydana getirmek üzere H_2O_2 ile oksidasyonu sonucu ortaya çıkmaktadır [99].

Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, UV ışınlamasıyla çok daha fazla artırılabilir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesine, foto-fenton prosesi olarak da kullanılmaktadır. Bu yöntemde $\text{OH}^\bullet$, Fe^{+2} fotolizi ve Fe^{+2} ile H_2O_2 reaksiyonu ile meydana gelmektedir [100].



5. YUMURTA KABUĞU

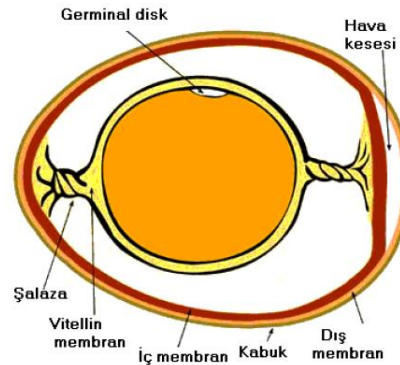
Yumurta kabuğu tarımsal bir atıktır. Yumurtanın %10 - 11'ini yumurta kabuğu oluşturmaktadır. Yumurta kabuğu yaklaşık 5-6 g'dır, kalınlığı ise yaklaşık 300-350 µm'dir. Yumurta kabuğunun kırılma dayanımı >30N'dan fazladır. Yumurta kabuğunun kalsiyum içeriği yaklaşık 1,7 - 2,6 g'dır. Yumurta kabuğunun özgül ağırlığı 2,325 g /cm³ 'tür. Yumurta kabuğunun CaCO₃ içeriği yaklaşık %94 - 97; fosfor içeriği %0,3; magnezyum içeriği %0,2; sodyum, potasyum, mangan, demir ve bakır içeriği eser miktarda; organik madde içeriği %2'dir. Bu yapı yumurtanın içeriğinin korunmasında önemlidir. Yumurta kabuğunun kahverengi ya da beyaz olması ait olduğu hayvana göre farklılık göstermektedir. Birinin diğerine göre herhangi bir üstünlüğü bulunmamaktadır [101].

Yumurta kabuğu çok ince bir yapıya sahiptir. Ayrıca yumurta kabuğunda porlar yani gözenekler bulunmaktadır ve bu gözenekler yumurta ve dış çevre arasındaki nem (su buharı) ve gaz alışverişini sağlamaktadır. Böylece yumurtanın yapısı korunmaktadır [102].

Yumurta kabuğunda "kutikula" denilen bir zar bulunmaktadır. Bu zar doğaldır, görülmez; ayrıca da protein yapısındadır. Zar, yumurtayı dış etkilere karşı koruyan ilk yapıdır, dış etkilere karşı koruyan ikinci yapı ise yumurta kabuğudur. Yumurta kabuğunda iki adet membran bulunmaktadır; bunlar da iç ve dış membranlardır [103].

Yumurta kabuğu homojen değil, heterojen bir yapıya sahiptir. Yumurta kabuğu iki tabakaya sahiptir. Bu tabakalar; iç tabakalar ve dış tabakalardır. Dış kabukta yaklaşık 6000-8000 adet mikroskobik gözenek bulunmaktadır. Bu gözenekler; kabuk ve dış atmosfer arasında nem ve gaz alışverişini sağlamaktadır [103].

Şekil 5.1.'de yumurta kabuğunun yapısı verilmiştir.



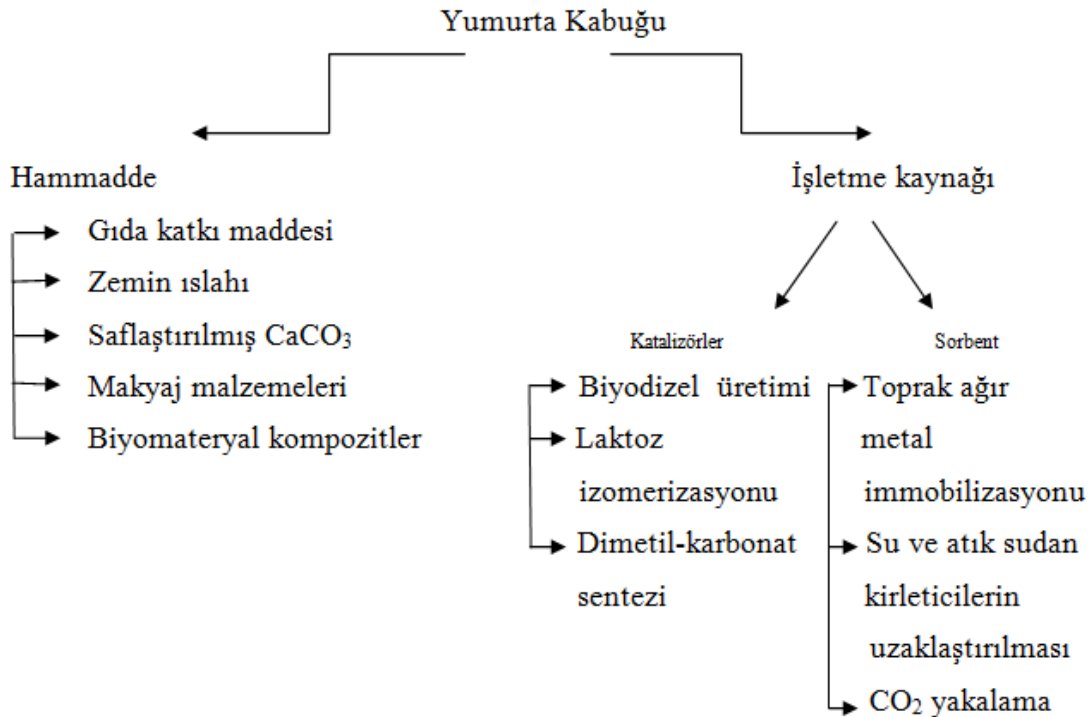
Şekil 5.1. Yumurta kabuğunun yapısı [103]

Yumurta kabuğundaki gözeneklerin çapı yaklaşık 9-30 µm arasında değişmektedir. Ayrıca ince yumurta kabuklarının kalın yumurta kabuklarına göre çatlama olasılığı daha yüksektir [104].

Yüksek CaCO_3 içeriğine sahip yumurta kabuğu atığı, hayvansal bir üründür ve dünya çapında önemli miktarlarda üretilmektedir. Bu nedenle de daha fazla işlenmeyi gerektirmektedir. Yumurta kabuğu atığının özellikleri arasında; CaCO_3 'ta yüksek içerikli bir biyomineralize kompozit olduğu ve dolayısıyla yüksek asit nötralizasyon kapasitesine sahip olduğu yer almaktadır [105].

Yumurta kabuğu uygulamaları iki şekilde olmaktadır. Bu uygulamalar; hammadde ve işletme kaynağıdır. Hammadde olarak uygulama alanları; gıda katkı maddesi, toprak değişikliği, saflaştırılmış CaCO_3 , kozmetik ve biyomateryal kompozittir. İşletme kaynağı olarak uygulama alanları ise; yumurta kabuğu atığının katalizör ve sorbent olarak kullanılması yer almaktadır. Bu tür uygulamaların çevresel yararı genel olarak yüksektir [105].

Şekil 5.2.'de yumurta kabuklarının kullanım alanları verilmiştir.



Şekil 5.2. Yumurta kabuklarının kullanım alanları [105]

Tablo 5.1.'de yumurta kabuğunun atığı karakterizasyonu verilmiştir.

Tablo 5.1. Yumurta kabuğu atığı parametreleri [106]

Parametreler	Yumurta kabuğu
Nem (%)	1,0
Ph	8,3±0,1
Elektriksel iletkenlik (dS/m)	0,45
Eşdeğer CaCO ₃ (g CaCO ₃ / 100 g havada kurutmalı)	88±0
Organik madde	6,3±0,1
Toplam organik karbon / Toplam azot	2,1

Yumurta kabuğu atıklarının ekonomik ve çevresel olarak değerlendirilmesi için laboratuvar ölçekli su ve atık sulardan kirlilik giderimi yapılmaktadır [107].

Mezener and Bensmaili (2009); tarafından yapılan çalışmalarda yumurta kabuğu ile sulardan fosfat giderimi yapılmıştır [108, 109].

CO₂ (karbondioksit), sera gazlarından biridir ve küresel ısınmaya neden olmaktadır. Bu nedenle CO₂ emisyonları kontrol edilmesi ve uzaklaştırılması gereken bir gazdır. CaO, yüksek sıcaklıkta etkili bir CO₂ sorbentidir. CaO bazlı sorbentler, düşük maliyetlidir ve mükemmel CO₂ soğurma performansına sahiptir. CaO bazlı sorbentler, yumurta kabuğu ve boksit talaşı kullanılarak sentezlenmiştir. XRD ve SEM cihazları ile morfolojileri ve faz kompozisyonları analiz edilmiştir. Ayrıca termogravimetrik analizör (TGA) cihazı ile CO₂ absorpsiyon özellikleri incelenmiştir. %10 boksit talaşı içeren CaO bazlı sorbent, %40 oranlarından %55 oranlarına kadar CO₂ emilim özelliği göstermektedir. Bunun nedeni CaO sorbentlerinin emici özelliğe sahip olan morfolojik yapısıdır. Ayrıca, Ca₁₂Al₁₄O₃₃ fazının meydana gelmesi, CaO bazlı sorbentlerinin CO₂ absorpsiyonundan sorumludur. Katı atık yumurta kabuğu ve boksit talaşlarının kullanımı sadece katı atıkların salınmasını azaltmakla kalmamakta, aynı zamanda CO₂'den kaynaklanan sera etkisini de azaltmaktadır [110].

CaO bazlı sorbent, kuru hammadde olarak asit liç işlemi ile ön işlemden geçirilen düşük maliyetli yumurta kabuğu ve kırmızı çamur kullanılarak kuru karıştırma yöntemi ile sentezlenmiştir. Farklı sodyum liç oranlarının, kırmızı çamur katkılı içeriklerin ve yumurta kabuklarının kalsiyum öncüleri olarak CaO bazlı emici maddelerin CO₂ tutma özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır [111].

Hazırlanmış emici maddelerin kalsinasyon performansı bir termogravimetrik analiz (TGA) cihazı ile değerlendirilmiştir. Sorbentlerin faz bileşimleri ve morfolojileri, sırasıyla XRD ve SEM ile karakterize edilmiştir. % 10 ağırlık oranında kırmızı çamur (% 90,91 sodyum ayırma oranıyla) ile takviye edilmiş hazır sorbentler, 100 karbonasyon / kalsinasyon döngüsünden sonra %46,67 oranında daha yüksek bir döngüsel dönüşüm göstermektedir. $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ fazının varlığı mükemmel CO_2 siklik performansından sorumlu olmaktadır [111].

Tavuk yumurtası dünya çapında tüketilen yiyeceklerden biridir. Gıda ve gıda dışı olarak yerli ve ticari ürünler için kullanılmaktadır. Yumurtanın tüketimi, bol miktarda yumurta kabuğu üretimine neden olmaktadır ve bunlar atık ürün haline gelmektedir. Bu durum da, önemli çevresel sorunları meydana getirmektedir. Kingori(2011); tarafından yapılan çalışmalarda çevre üzerindeki atık ve dolayısıyla da kirlilik yükünü azaltmak için çeşitli alanlarda olası uygulamalar yapılmaktadır [112].

Lee ve ark., (2013), Yu-Hong and Yu-Jie (2009) , Gowsika ve ark., (2014); tarafından yapılan çalışmalarda tarım alanında gübre, endüstriyel ürünler, boyalar, kozmetik, ilaç, inşaat ve mühendislik malzemeleri, farmakolojik ürünler gibi ilaçların kullanıldığı uygulamalar bulunmaktadır [113, 114, 115].

Rivera ve ark., (1999); tarafından yapılan çalışmalarda etkili, verimli ve ekonomik olarak yumurta kabuklarını kullanılmasına yol açmaktadır. Bu nedenle de, yumurta kabuklarını bir termolüminesans (TL) malzemesi kaynağı olarak incelemek yararlıdır. Yumurta kabuğunun kimyasal bileşimi şu şekildedir: %94 CaCO_3 , %1 magnezyum karbonat, %1 kalsiyum fosfat ve %4 organik madde [116].

Buasri ve ark., (2013), Olutoye ve ark., (2011); tarafından yapılan çalışmalarda tavuk yumurtası heterojen katalizörde kullanılmaktadır ve biyodizel üretiminde mükemmel katalitik aktivite göstermektedir [117, 118].

Wei ve ark., (2009); tarafından yapılan çalışmalarda tavuk yumurtası, CaCO_3 'tan oluşmaktadır ve CaCO_3 ürünü gaz halinde CO_2 'nin buharlaşmasından dolayı 700°C 'nin ötesinde ısıl işleme tabi tutulduğu zaman elde edilmektedir [119].

Pogatschnik (1994); tarafından yapılan çalışmalarda MgO ve CaO gibi alkali toprak oksitleri kübik yapılandırılmış malzemelerdir. Bu malzemelerdeki bir O_2 iyonun yer değiştirmesi, iki kararlı elektron merkezinin olanaklı olmasını sağlamaktadır. Alkali toprak oksitlerindeki F merkezi, anyon boşluğunda tutulan iki elektrondan oluşmaktadır. 400 nm'de görünen absorpsiyon bandı Fcenter'e karşılık gelmektedir [120].

Termolüminesans, iyonlaştırıcı radyasyondan kaynaklanan kusurların konsantrasyonunu tahmin etmede en hassas yöntemlerden biridir. Termolüminesans, yük taşıyıcıları serbest bırakıldığında bir veya daha fazla zirve ile eğri meydana getirmektedir. CaO, fırın ve mikrodalga fırında yanma işlemi ile tavuk yumurta kabuğu kullanılarak sentezlenmiştir. Tavuk yumurtasından CaO'nun termolüminesans parıltı eğrileri 318-750 K sıcaklık aralığında kaydedilmiştir. Yumurta kabuğu israfı, gıda işleme endüstrisinde gıda atıklarının bertaraf edilmesinde ciddi bir sorun yaratmaktadır. Bu durum, israf edilmiş yumurta kabuklarını iyi bir kalsiyum kaynağı olarak kullanma fikrini ortaya çıkarmaktadır. CaO, fırında (F – CaO) ve mikrodalga fırında (M-CaO) yanma işlemiyle tavuk yumurtası kaynağını kullanarak sentezlenmiştir. Elde edilen F – CaO ve M – CaO; XRD, EDX ile SEM ve termolüminesans (TL) tekniği ile karakterize edilmiştir. Her iki numunenin XRD sonucu, kristalit boyutu 45–52 nm olan kübik fazı göstermektedir. Termolüminesans parlama eğrileri çeşitli gama radyasyon dozu (300 4000 Gy) için kaydedilmiştir. İki termolüminesans parlamalarında, 424 K'da küçük bir tepe ve 597 K'da daha yüksek tepe noktası gözlenmiştir. M – CaO'nun termolüminesans cevabı F-CaO örneğinden 2,67 kat daha yüksektir. Termolüminesans kinetik parametreler bilgisayarlı eğri dekonvolüsyon analizi (CCDA) ile hesaplanmıştır. Termolüminesans yoğunluğu, F-CaO'da M-CaO örneğinden daha yüksek spesifik yüzey alanına bağlı dozla artmaktadır. M-CaO'da termolüminesans, kristalit büyüklüğüne bağlı olarak F-CaO'dan daha yüksektir. Yumurta kabuklarından elde edilen CaO, iyi bir termolüminesans göstermektedir. Tavuk yumurta kabuğu, zengin bir CaCO_3 kaynağıdır. CaO'ın sentezi için bu CaCO_3 hammadde olarak kullanılmaktadır. Nano boyutlu CaO, kül fırını ve mikrodalga fırın kullanılarak yanma yöntemi ile sentezlenmiştir. Atık yumurta kabukları Hindistan'ın Bengaluru bölgesindeki yerel fırınlardan toplanmıştır. Yumurta kabukları safsızlıkları uzaklaştırmak için akan su altında yıkanmıştır, hava ile kurutulmuştur ve daha sonra akik harcı ve havan kullanılarak toz haline getirilmiştir. Elde edilen CaCO_3 nitrik asit içinde çözülmüştür ve berrak sarı renkli bir kalsiyum nitrat çözeltisi elde edilmiştir ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). Elde edilen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ve üre stokiometrik miktarı, 300 mL kapasiteli bir pyrex çanağı içinde 50 mL çift damıtılmış su içinde çözünmüştür. Yakma yönteminde, çözeltiyi ihtiva eden pireks çanağı, önceden ısıtılmış kül fırınına $450 \pm 10^\circ \text{C}$ 'de koyulmuştur. Elde edilen ürün; köpüksü, oldukça gözenekli, higroskopik, kahverengimsi renkli, mikrodalga sentezinde, aynı çözelti hazırlanmıştır ve modifiye mikrodalga fırınında tutulmuştur [121].

Mikrodalga yakma sırasında, higroskopik beyaz tozun artmasına neden olan alev içermeyen yoğun dumanlar gözlemlenmiştir. Bu CaO ürünleri 500° C'de üç saat süreyle tavlansmıştır ve karakterizasyonu yapılmıştır. Fırın ve mikrodalga fırın kullanılarak hazırlanan örnekler, sırasıyla F – CaO ve M – CaO'dir. CaO'nun X-ışını kırınımı (XRD) modelleri, Bruker AXS (model D8) difraktometresi kullanılarak, 1.5406 Å 'lık Cu-Ka radyasyonu ile, 10-80 ° aralıkta 2θ açıda kaydedilmiştir. Morfoloji ve kimyasal kompozisyon, bir EDX analizörüne bağlı taramalı elektron mikroskobu (Leica, model - S440I) ile analiz edilmiştir. Her bir 30 mg boyutundaki numuneler, 300-4000 Gy aralığında çeşitli dozlar için ⁶⁰Co gama kaynağı ile ışınlanmıştır. Termoluminesans eğrileri termoluminesans okuyucu (Model TL1009I) kullanılarak 5Ks⁻¹ lineer ısıtma hızında kaydedilmiştir [121].

Tablo 5.2.'de CaO'nun EDX analizinde elde edilen elementlerin ve kompozisyonlarının listesi verilmiştir.

Tablo 5.2. CaO'nun EDX analizinde elde edilen elementlerin ve kompozisyonlarının listesi [121]

Element	Atom numarası	Sıralar	Ağırlık yüzdesi (%wt)	Ağırlık yüzdesi (%wt)	Atom yüzdesi (%at)	Atom yüzdesi (%at)
			F-CaO	M-CaO	F-CaO	M-CaO
Ca	20	K-sıraları	60,97	60,21	38,41	37,65
O	8	K-sıraları	39,03	39,79	61,59	52,35
Toplam			100,00	100,00	100,00	100,00

Biyokütle sentezinde kullanılmak amacıyla katı bir katalizör olarak kullanılabilirliği belirlemek için trigliserit transesterifikasyonunda atık yumurta kabuğu, kalsinasyon sıcaklığının yumurta kabuğu katalizörlerinin yapısı ve aktivitesi üzerine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, yumurta kabuğu katalizörlerinin yeniden kullanılabilirliği de incelenmiştir. Yüksek aktif, yeniden kullanılabilir katı katalizörün, sadece yumurta kabuğu kalsinasyonu ile elde edildiği saptanmıştır. Yumurta kabuğunun bir katalizör olarak biyodizel üretimi için kullanılması, bu katı yumurta kabuğu atıklarının geri dönüşümü için çevre ve ekonomi dostu bir yol sağlamaktadır. Hem çevresel etkileri azaltmaktadır, hem de biyodizelin petrol dizeliyle rekabet edebilecek şekilde biyodizel fiyatını da azaltmaktadır. Yumurta kabukları, fırın yerlerinden toplanmıştır. Yumurta kabuğu deiyonize (distile) su ile yıkanmıştır; bunu nedeni, kirlilik ve girişim materyalini uzaklaştırmaktır [119].

Ardından, yumurta kabuğu fırında 24 saat 100°C'de kurutulmuştur. Kalsinasyon, kurutulmuş yumurta kabuğu öğütüldükten sonra 2 saat farklı sıcaklıklarda (200°C - 1000°C) kül fırınına alınmıştır. TGA deneyleri, bir nitrojen akışı altında Q600 SDT termal analiz makinesi (TA Instruments, ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 20 mg numune kullanılmıştır. Sıcaklık ise, 20°C /dak'lık bir oran ile 38°C ile 1000°C arasındadır. X-ışını kırınım modelleri, bir Inel CPS 120 yarım küre dedektörüne sahip bir Cu-K kaynağı kullanılarak bir D / Max-3C X ışını toz difraktometresi (Rigaku Co., Jaan) üzerinde kaydedilmiştir. SEM mikrografları, bir enerji dağıtma spektrometresi (Philips-FEI Co., Hollanda) ile donatılmış bir Quanta 200 taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar, güçlü bir karıştırma altında 65°C veya 150°C'de bir kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Tipik reaksiyonlar 25 mL bitkisel yağ ve 9 ml metanol belirtilen süre boyunca 65°C'de %3 yumurta kabuğu katalizörünün (katalizör / yağ ağırlık oranı) kullanılmasıyla meydana gelmiştir. Reaksiyon ürünleri, çeşitli prosedürler kullanılarak analiz edilmiştir. Katalizör ve gliserolden numuneler santrifüj ile ayrılmıştır. Gliserol, esterlerde çözünmez olduğu ve daha yüksek bir yoğunluğa sahip olduğu için ayrılabilir. Daha sonra bir vakum pompası kullanılarak metanol uzaklaştırılmıştır ve elde edilen ürün, metil estere verimi belirlemek için ¹H NMR için döteryumlu kloroforma eklenmiştir. Heterojen katalizör, yumurta kabuğu atıklarının yüksek sıcaklıkta kalsine edilmesiyle hazırlanmıştır. Yumurta kabuğu kalsinatının farklı yapısı, taramalı elektron mikroskopi (SEM) görüntülerinden gözlemlenmektedir. Yumurta kabuğu, makrogözenekli ve düzensiz kristal yapıya sahiptir. SEM görüntüleri, yumurta kabuğu yapısının kalsinasyon sıcaklığı ile değiştiğini göstermiştir. 700°C'nin altında, parçacıkların büyüklüğü ve şekli, doğal yumurta kabuğunkine benzemektedir. 800°C'nin üstünde, parçacıkların boyutu azalmıştır ve parçacık şekli daha düzenli hale gelmiştir. Yumurta kabuğu yapısının değişimi, kompozisyon değişikliğinden kaynaklanabilmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının etkisini açıklamak için, termal gravimetrik analiz (TGA) ile yumurta kabuğu kalsinasyon süreci incelenmiştir. TGA sonucu, yumurta kabuğunun kontrollü bir ortamda ısıtıldığında ayrıştığı sıcaklıkları göstermiştir. Su ve organik maddeler 600°C'nin altındaki öncülerden uzaklaştırılmış, karbon dioksit ise 700-800°C arasında kaybolmuştur. Termal ön işlem, X-ışını kırınımı (XRD) modelinde, başlangıç malzemesinden CO₂'nin uzaklaştırılmasından kaynaklanan bir değişikliğe neden olmuştur [119].

<700°C sıcaklıklarda ısıtılan örneklerin kırınım paternleri CaCO_3 'ün karakteristiğindeyken, 700° C sıcaklıklarda aktive edilen örnekler CaO 'nun kırınım yansımalarını göstermektedir. 2 saat boyunca 700°C'de kalsine edilmiş numuneler, ana faz olarak CaCO_3 ve minör faz olarak CaO içermektedir. Tüm katalizörler 2 saat süreyle 1000°C'de yumurta kabuğu ile kalsine edilmiştir. Deney sonuçları, metanol/yağ molar oranının artmasıyla verimin arttığını ve oranın 9'un üzerinde olduğu zaman maksimum arttığını göstermiştir. Az miktarda katalizör (< ağırlıkça% 1) kullanıldığında, maksimum ürün verimi elde edilmiştir. Bununla birlikte, katalizör miktarının ağırlıkça % 10'dan daha fazla artması, katalizör ve tepkenlerin karışımının çok viskoz hale gelmesine yol açmaktadır. Bu durum da karıştırma problemine ve yeterli karıştırma için daha yüksek güç tüketimine yol açmaktadır. Bu sıkıntıları önlemek için, optimum miktarda katalizör yükü belirlenmiştir. Sonuçlar, katalizör yükleme ağırlığının% 3'e kadar arttırılmasıyla verimin arttığını göstermiştir. Bununla birlikte, katalizör yükleme ağırlığı ağırlıkça %3'ün üzerinde olduğunda verim artmamıştır. Sistemde optimum katalizör yükleri ağırlıkça %3 olarak bulunmuştur. Reaksiyon süresinin etkisi incelenmiştir ve sonuç olarak, verim 3 saat sonra maksimum değere (verim >% 95) ulaşmıştır ve zamanla artmıştır. Ayrıca da, metanolden yağa 9: 1'lik bir molar oranının, ağırlıkça % 3'lük yumurta kabuğu türevli katalizörlerin (1000°C, CaO 'da kalsine edilmiş), 65° C'lik reaksiyon sıcaklıklarının ilave edilmesinin en iyi sonuçları verdiği ve biyodizel veriminin aşıldığı görülmüştür. Ayrıca katalizörün yeniden kullanılabilirliğini incelenmiştir. Yumurta kabuğu türevli katalizör, görünürde hiçbir aktivite kaybı olmaksızın 13 kez tekrarlanabilmektedir. 13 kattan fazla kullanıldığında, yumurta kabuğu türetilmiş katalizör yavaş yavaş aktivite kaybetmektedir. Yumurta kabuğu türetilmiş katalizör, 17 kereden fazla kullanıldığında ise tamamen devre dışı kalmaktadır. Katalizörün yapı değişikliği H_2O ve CaO arasındaki reaksiyondan kaynaklanabilmektedir. Bunu nedeni reaktanlar (soya fasulyesi yağı ve metanol) az miktarda su içermektedir. Bununla birlikte, katalizör sadece basit kalsinasyon ile rejenere edilebilmektedir. Bu nedenle, yumurta kabuğu türevli katalizör yeniden kullanılabilir ve yeniden üretilmektedir. Yüksek aktif, tekrar kullanılabilir katı katalizör, sadece yumurta kabuğu kalsinasyonu ile elde edilmiştir. Kalsine edilmiş yumurta kabuğu, biyodizel üretmek üzere metanol ile bitkisel yağın transesterifikasyonuna karşı yüksek aktivite göstermiştir [119].

Katalizörün hazırlanması için yumurta kabuğu atıklarının yeniden kullanılması yöntemi, atıkların geri dönüştürülmesi, kirletici maddelerin en aza indirilmesi, katalizör maliyetinin azaltılması ve katalizörün çevre dostu hale getirilmesi amaçlıdır. Bu yüksek verimli ve düşük maliyetli yumurta kabuğu katalizörü, biyodizel üretim sürecini ekonomik ve tamamen ekolojik olarak kolaylaştırmaktadır [119].

Dolgu malzemeleri %0 ile %40 oranlarında; 0,150 μm , 0,30 μm ve 0,420 μm boyutlarında çalışılmıştır. Dolgu malzemesi içeriği arttıkça ve partikül boyutu azaldıkça; çekme dayanımı, çekme katsayısı, bükülme mukavemeti, darbe mukavemeti, sertlik, özgül ağırlık, su emilimi artmaktadır; kompozitlerin kopma uzaması azalmaktadır. Yüksek dolgu içeriği ve partikül boyutları polipropilenin yanma oranını azaltmaktadır. Yumurta kabuğu ve balık kemiği tozları kompozitlerin özelliklerini geliştirmektedir. Yumurta kabuğu ve balık kemiği plastik endüstrisinde su emiliminin kritik olmadığı yerlerde dolgu olarak kullanılabilir. Polipropilen, geniş uygulama alanına sahip en önemli poliolefinlerden biridir. Sertlik özelliği nedeniyle polipropilen elektrik ve otomotiv mühendisliğinde kullanılmaktadır. Dolgu malzemesi hacmi artırmaktadır, fiyatı azaltmaktadır; mekanik özellikleri özellikle çekme dayanımını geliştirmektedir. Plastik endüstrisi tarafından yıllık birkaç milyon metrik ton dolgu malzemesi kullanılmaktadır. Bu plastikler petrol bazlı plastiklerin kullanımını azaltmaktadır ve gelecekte %75 oranında dolgu malzemesi kullanılacaktır. Dolgu malzemeleri agrega ve aglomera oluşturmaktadır. Dolgu malzemelerinin partikül boyutları polimerlerdeki dağılma durumunu, geometrik şekli ve yüzey kalitesini değiştirmektedir. Modern elektronik cihazlar için 1 μm 'den küçük ölçekli nanokompozitler önem kazanmaktadır. Polipropilen için tipik dolgu malzemeleri cam elyaflar, cam küresi, talk, asbest, silika ve mikadır. Mineral dolgu malzemeleri ve elyaflar dolgu kullanımında dezavantaja sahiptir. Cam elyaf işlenmesinde çok fazla enerji kullanılmaktadır ve işleme sıcaklığı 1200 °C'yi aşabilmektedir. Cam elyafları işleme ekipmanlarının aşınması ve plastik sisteminin yoğunluğunu artırmaktadır. Literatürde farklı malzemeler polipropileni doldurmak için kullanılmaktadır. Bu malzemeler; toz, odun talaşı, keten lifi, kenevir ipleri, keten pulpları, montmorillonit, CaCO_3 , magnezyum hidroksit, salyangoz kabuğu tozudur. En iyi çekme dayanımı polipropilen için %10 ağırlıklı karbon lifte sağlanmıştır (MFI 60). Kompozitler en iyi çekme ve büzülme özelliklerini sergilemiştir [122].

Polipropilen doldurmak için kullanılan yumurta kabuğu tozu %0 ile % 5 oranlarında ve 0,30 μm partikül boyutunda hazırlanmıştır. Yumurta kabuğu ve balık kemiği tozu %0 ile %40 oranlarında kullanılmıştır. Polipropilen ya da herhangi diğer termoplastik dolumunda literatürde bilinen bir çalışma bulunmamaktadır [122].

5.1. Yumurta Kabuklarının Hazırlanması

Polipropilen için kullanılan yumurta kabukları Nijerya'dan toplanmıştır. 2,5 ile 3,5 g/dk. akış indeksine ve 0,926 g/cm³ yoğunluğa sahiptir. Yumurta kabukları 0,150; 0,30; 0,42 μm olarak üç parçacık boyutuna getirilmiştir. Referans dolgu malzemesi olarak kullanılan talk da Nijerya'da yerel mağazadan satın alınmıştır. Polipropilenin salyangoz kabuğu tozu kompozitleri için, öncelikli olarak yumurta kabuğu ve balık kemiği tozunun polipropilen kompozitleri hazırlanmıştır. Talkın polipropilen kompozitleri sadece 0,150 μm 'de hazırlanmıştır. Polipropilen kompozitlerin mekanik ve son kullanım testleri için standart prosedürler kullanılmıştır. Partikül boyutu azaldıkça çekme dayanımı artmaktadır. Yumurta kabuğu ve balık kemiği tozu arttıkça çekme dayanımı artmaktadır. Daha küçük parçacık boyutu matraste daha iyi dağılmaktadır. Polimer kompozitlerde balık kemiği tozu yumurta kabuğu tozundan daha fazla çekme dayanımı sağlamaktadır. Doldurulmuş kompozitler, doldurulmamış kompozitlerden daha yüksek çekme katsayısına sahiptir. Dolgu içeriği arttıkça çekme katsayısı artmaktadır. Yumurta kabuğu ve balık kemiği tozu, referans dolgu maddesi olan talktan daha fazla polipropilen çekme katsayına sahiptir. Balık kemiği tozu yumurta kabuğu tozundan daha fazla çekme katsayısını arttırmaktadır. Dolgu içeriğinin artması ile kompozitlerin bükülme mukavemeti artmaktadır. Partikül boyutu 0,150 μm 'den 0,420 μm 'ye arttığı için bükülme mukavemeti azalmaktadır. Bükülme mukavemeti sırasıyla balık kemiği tozu, yumurta kabuğu ve talkta fazladır. Herhangi bir partikül boyutunda dolgu içeriğinin artması ile polipropilen kompozitlerin kopma uzaması azalmaktadır. Partikül boyutu arttıkça kopma uzunluğu azalmaktadır. Herhangi bir partikül boyutunda dolgu içeriği arttıkça ve polipropilen içeriği arttıkça, polipropilen kompozitin darbe mukavemeti artmaktadır. Herhangi bir partikül içeriğinde partikül boyutu arttıkça, darbe mukavemeti azalmaktadır. Polipropilenin darbe mukavemeti sırasıyla balık kemiği, talk ve yumurta kabuğu tozunda fazladır. Doldurulmamış polipropilenin sertliği 22,0 MPa'dır. Dolgu içeriğinin artması ile sertlik artmaktadır. Herhangi bir dolgu içeriğinde partikül boyutunun artması ile kompozit sertliği azalmaktadır [122].

Sırasıyla yumurta kabuğu, balık kemiği tozu ve talk daha fazla sertlik özelliğine sahiptir. Dolgu içeriği ile su emilimi çok fazla değişmemektedir; ancak parçacık boyutu ile biraz değişmektedir. Doldurulmuş polipropilen doldurulmamış polipropilenden daha fazla su emilimine sahiptir. Balık kemiği tozu yumurta kabuğundan daha fazla su emilimine sahiptir. Talk tozu ile doldurulmuş polipropilen yumurta kabuğu ve balık kemiğinden daha az su emilimine sahiptir. Lif içeriği arttıkça kompozitlerin su emilimi de artmaktadır. Yumurta kabuğu ve balık kemiği tozu ile doldurulmuş polipropilenin su emilimi mineral ile doldurulmuştan daha fazladır. Doldurulmamış polipropilende özgül ağırlık 0,95'dir. Herhangi bir parçacık boyutunda doldurulmuş kompozit doldurulmamış kompozitten daha fazla özgül ağırlığa sahiptir. Parçacık boyutu arttıkça özgül ağırlık azalmaktadır. Daha küçük boyut daha homojen dağılım sağlamaktadır. Dolgu içeriği arttığında özgül ağırlık artmaktadır. Balık kemiği ve yumurta kabuğu, talka göre daha fazla özgül ağırlığı artırmaktadır. Kompozitlerin yanma oranı, dolgu içeriğinin artması ile azalmaktadır. Termoplast polipropilenin yanma davranışı, sıklıkla büzülme ve ısıya maruz kaldığında erimeyi içermektedir. Büzülme ve erime polipropilenin yanıcılığını azaltmaktadır. Yanma kaynağına yaklaşıırken, polipropilen küçülmektedir ve alevi düşürmektedir. Bu durum yüzey alanında azalma ve oksijen erişebilirliğinde azalma sağlamaktadır. CaCO_3 bulunduğu için yumurta kabuğunun alev geciktiricilik (güç tutuşurluk) özelliği bulunmaktadır. Balık kemiği ve yumurta kabuğunun ikisi de CaCO_3 içermektedir. Isı/alev uygulandığında CaCO_3 ayrışmaktadır. Denklemi $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ şeklindedir. CO_2 yanmayı desteklemez. Polipropilendeki dolgu içeriği arttıkça kompozitteki CaCO_3 artmaktadır. CO_2 iyi bir yangın söndürücüdür. Polipropilendeki dolgu maddeleri yangın söndürücü özelliğine sahiptir. Dolgu maddesi olarak yumurta kabuğu ve balık kemiği tozunun partikül boyutu güç tutuşurluk üzerinde benzer özelliğe sahiptir. Yumurta kabuğu ve balık kemiği tozu polipropilen kompozitlerin hazırlanmasında başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Dolgu içeriği arttıkça ve dolgu partikül boyutu azaldıkça polipropilen kompozitlerin çekme dayanımı, çekme katsayısı, bükülme mukavemeti, darbe mukavemeti, sertlik ve özgül ağırlık özellikleri artmaktadır. Dolgu maddesindeki ve partikül boyutundaki artışla kompozitlerin kopma uzamaları azalmaktadır. Yumurta kabuğu ve balık kemiği tozu dolgulu polipropilen, doldurulmamış polipropilenden 24 saatlik su emilim testine göre daha yüksek su emilimine sahiptir. Bu yüzden elektrikli konutlarda kritik olmayan yerlerde kullanılmaktadır [122].

Yumurta kabuğu ve balık kemiği tozu polipropilen matrisinde daha düşük maliyete sahiptir. Yumurta kabuğu ve balık kemiği tozunun plastik endüstrisinde dolgu malzemesi olarak kullanımı sadece yenilenebilir kaynak sağlamamaktadır, aynı zamanda kırsal alanlarda çiftçiler için gıda dışı kaynak üretmektedir ve ekonominin gelişimini sağlamaktadır [122].

5.2. Yumurta Kabuğunun Kalsinasyon Prosesi

Sıcaklık tesiriyle bir bileşiğin parçalanması işlemine "kalsinasyon prosesi" denilmektedir. Yumurta kabuğunun kalsinasyonu endotermik bir reaksiyondur. Kireç taşı (CaCO_3) gibi toprak alkali karbonatlar, üretimde curuf yapıcı ve refrakter hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Kireç taşına (CaCO_3), prosese katılmadan önce ya da proses sırasında mutlaka kalsinasyon işlemi uygulanmaktadır. Bir karbonatın sabit bir sıcaklıkta parçalanması termodinamik olarak CO_2 kısmi basıncının bir sonucudur. $P_{\text{CO}_2}^0$ basıncı bir atmosfer basınca eşit olduğu andaki sıcaklık, karbonatın tam parçalanma sıcaklığıdır. Kalsiyumun karbonat (CaCO_3), 900°C 'de tam parçalanmaktadır. CaCO_3 'ün parçalanmasını kondüksiyonla ısıнын dışarıdan içeriye iletim hızı kontrol etmektedir. Bunu nedeni kalsinasyon prosesinin endotermik bir reaksiyon olmasıdır. CaO/CaCO_3 ara yüzeyinde meydana gelen CO_2 'nin dışarıya atılması da reaksiyon hızına etki etmektedir. Bu iki etken parçalanma hızını kontrol etmektedir; ayrıca bu iki etken porozite ve tane boyutu gibi fiziksel özelliklerden de etkilenmektedir. Yumurta kabuğu, bir kireç taşı olarak düşünülebilmektedir. Endüstride kireç taşının kalsinasyon prosesi değişik fırınlarda olmaktadır. Döner fırınlar, ince taneli yapılarda tercih edilmektedir. Düşey fırınlar ise, iri taneli yapılarda tercih edilmektedir. Eğer kireç taşı daha homojen bir yapıya sahipse, yani tane dağılımı düzgün ise akışkan yatak fırınlar da kullanılabilir. Kalsinasyon prosesi yapılacak fırınları ısıtmak için katı, sıvı ve gaz yakıtlar tamamen kullanılabilir [123].

Döner fırının dikey hareketleri ve radyal/dönme hareketleri bilgisayar yazılımı ile olmaktadır. Yumurta kabuğu yıkandıktan ve kurutulduktan sonra döner fırına beslenmiştir. Ardından fırın kapakları gaz geçirmez şekilde basınçlı hava ile giriş ve çıkış vanaları kapatılmıştır. Döner fırın dikey ve radyal/dönme hareketleri yaptığı esnada fırın da istenilen sıcaklığa getirilmiştir. Dijital olarak fırındaki sıcaklık ve basınç değerleri kontrol edilmiştir. Kalsinasyon prosesi $700\text{-}1200^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda ve 10 ile 120 dk. sürelerde hava ile ya da azot, argon gibi inert bir gazla meydana gelmektedir [124].

Yumurta kabuğunun kalsinasyon prosesinde; kabukta ön yıkama esnasında kalabilen organik maddeler parçalanıp yanarak uzaklaştırılmaktadır. Kalsine edilmiş yumurta kabuğu %50-%95 oranında CaO'e dönüşmektedir ve karbondioksit (CO₂) gazı ortaya çıkmaktadır [124].

Döner fırın, ilk 5 dk' da 150°C sıcaklığa ulaşmıştır. Kalsinasyon prosesi için sıcaklık 150°C 'ye çıktıktan sonra, dk.'da 50°C artacak şekilde ayarlanmıştır. Sıcaklık 800°C olduğunda, bu sıcaklıkta hava verilmiştir ve 30-60 dk beklenmiştir. Sıcaklık 1000°C olduğunda, tekrar bu sıcaklıkta hava verilmiştir ve 30-60 dk beklenmiştir. Toplamda kalsinasyon süresi 2 saattir. 1100-1200°C sıcaklıklarda kalsinasyonu yapılan yumurta kabuğunun elemental içeriği WDXRF (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence) spektrometresi ile görülmektedir. CaO'in tanecik boyutu 350 mesh değerine sahiptir, ayrıca yoğunluğu 3 g/cm³ 'tür; doymuş sulu çözeltisinin pH değeri ise 12-13 aralığında bir değere sahiptir. Kalsine edilmiş yumurta kabuğunun hidratinin ana bileşeni ise kalsiyum hidroksit(CaOH)' tir. 700°C' de ve 1100°C' de olmak üzere iki farklı kalsinasyon prosesi yapılmıştır. CaCO₃, 900°C'de tamamen parçalandığı için, 700 °C' de yumurta kabuğu tam olarak kalsine olmamıştır; CaCO₃ ve CaO karışımı bir malzeme elde edilmiştir. Proseste yumurta kabuğunun %30'u CaO'e dönüşmüştür; ancak sıcaklık 1100°C olduğunda proseste CaCO₃'ın %95'i CaO'e dönüşmüştür [124].

Tablo 5.3.'te WDXRF spektrometre analiz sonuçları verilmiştir.

Tablo 5.3. WDXRF spektrometre analiz sonuçları [124]

Element	Miktar (ppm)	Element	Miktar (ppm)
Kalsiyum	<700 000	Magnezyum	<4000
Kükürt	<25	Kalay	<20
Fosfor	<1500	Potasyum	<150
Nikel	<1	Mangan	<1
Arsenik	<1	Baryum	<5
Antimon	<1	Silisyum	<1
Kurşun	<1	Kadmiyum	<1
Civa	<1	Krom	<1
Stronsiyum	<40	Vanadyum	<1
Selenyum	<1	Kobalt	<1
Gümüş	<10	Bakır	<10
Sodyum	<100	Çinko	<1
Alüminyum	<5	Demir	<10

Sönmemiş kireç de denilen CaO; çelik yapımında, kalsiyum metalinin üretiminde, kağıt endüstrisinde, kağıt endüstrisinde, su işletmesinde ve kirlilik kontrollerinde kullanılmakta olan önemli bir inorganik maddedir. CaO, kireç taşının (CaCO_3), yüksek sıcaklıklarda parçalanmasından CaO elde edilmektedir [125].

Bu bir tersinir tepkimedir. Yani CaO ile CO_2 tekrar birleşerek CaCO_3 oluşturabilmektedir. CaCO_3 ve CaO ile dengede bulunan CO_2 'nin basıncı sıcaklıkla artırılabilir. Sönmemiş kireç endüstriyel ölçekte hazırlanırken; sistem kesinlikle dengede bırakılmamaktadır. Dengeyi soldan sağa kaydırmak için CaO oluşumunu da artırmak için sürekli CO_2 çekmektedir. Önemli durum ise, CaCO_3 'ün hangi sıcaklıkta bozunacağıdır. Tepken ve ürünlerin farklı fazda olduğu tersinir tepkimeler ise "heterojen denge" oluşturmaktadır. CaCO_3 ısıtıldığı zaman ikisi katı ve biri gaz olmak üzere üç ayrı fazdan oluşan bir heterojen denge kurulmaktadır [125].

Yumurta kabuğu, safsızlıkları uzaklaştırmak için damıtılmış su kullanılarak yıkanmıştır ve daha sonra bir fırında 105 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Yumurta kabuğu, 75 mikron olacak şekilde öğütülmüştür; ve öğütülen ince partiküller karbonu uzaklaştırmak için 800 °C'de 24 saat boyunca kül fırınında kalsine edilmiştir. Böylece CaCO_3 , CaO'e tam bir dönüşüm sağlamıştır [126].

6. ÇİNKO OKSİT

ZnO, fotokatalitik özelliğe sahiptir. Bu özelliği sudaki organik kirleticilerin bozunmasını/ayrışmasını sağlamaktadır. Fotokatalik sistemlerde moleküller ışık ile uyarılmaktadır; reaksiyonlar ve dönüşümler ise katalizörün yüzeyinde gerçekleşmektedir. Elektron-boşluk çiftleri fotokatalizör yeterli ışık aldığı zaman, bu fotokatalizörün yüzeyine nüfuz etmektedir. Bunun sonucunda da elektron alıcı ve vericiler ile kimyasal reaksiyona katılmaktadırlar. Elektron-boşluk çiftleri etraftaki oksijen ve su moleküllerini OH ve süperoksit radikallerine dönüştürmektedir. Oluşan hidroksil radikalleri oksitleyici oldukları için de organik kirleticilerin bozunmasını/ayrışmasını sağlamaktadır. Bakteri ve benzeri kirleticileri de fotokatalizörler yok edebilmektedir. Ayrıca; fotokatalizörler amonyak, formaldehit, benzen ve zararlı gazların bozunmasını da sağlamaktadır. ZnO nanopartiküller ve onun nano-kristal parçacıkları, bir püskürtmeli piroliz ile bir sulu çinko nitrat çözeltisinin püskürtülmüş damlacıklarından ve sırasıyla bir elektrikli fırın ile desteklenmiş spreylere pirolizinden sentezlenmiştir. Ortalama çapı 20 nm olan ZnO nanopartikülleri ve tane boyutunda 20 nm'lik ZnO nano kristal parçacıkları fotokatalitik aktiviteyi karşılaştırmak için hazırlanmıştır. Bu ZnO partiküllerinin fotokatalitik aktivitesi, UV ışınlarının aydınlatılmasında sudaki metilen mavisinin bozunması ölçülerek değerlendirilmiştir. Metil mavisi ile metilen mavisinin bozunması üzerine partikül morfolojisinin, başlangıç metilen mavisinin konsantrasyonunun ve fotokatalist yüklemesinin etkisi UV ışınlarının aydınlatması altında incelenmiştir. ZnO nanopartiküllerin fotokatalitik bozunma kapasitesi ZnO nano kristal parçacıklarından daha yüksektir. Metilen mavisinin fotokatalitik bozunmasının etkinliği, parçacık morfolojisine bakılmaksızın, fotokatalist yüklemeye artış ve başlangıç konsantrasyonundaki azalma ile artmıştır [127].

Wang(2008); tarafından yapılan çalışmalarda ZnO, biyolojik olarak parçalanabilmektedir. Bu yüzden de toksik değildir ve çevreye zarar vermeden ayrışabilmektedir. ZnO nanotelleri, nano kemerler, içi boş küreler ve kale biçimli yapılar üretilmiştir. ZnO nanoyapılar, oda sıcaklığında UV lazerler ve mavi ışık yayan cihazlara uygulanabilmektedir [128].

Wang (2004), Vlasenko ve ark., (2005); tarafından yapılan çalışmalarda ZnO nanoyapıların, 3,37 eV'luk geniş bant aralığı ve oda sıcaklığında ve üzerinde eksitonik emisyonu izin veren ~ 60meV'lik enerjisi nedeniyle elektronik, optik ve fotonikte çok sayıda uygulaması bulunmaktadır [129, 130].

Sawai(2003); tarafından yapılan çalışmalarda ZnO'nun pH aralığı 7-8 aralığında olduğu için antibakteriyel özellik göstermektedir (Sawai, 2003). Okouchi ve ark., (1995), Sawai ve ark., (2001), Shiga ve ark., (1999); tarafından yapılan çalışmalarda CaCO₃'ün ısıtılma işlemiyle CaO'ye dönüştürülmesi sonucunda elde edilen malzeme antibakteriyel özellik göstermektedir ve bu özellik de sıcaklıkla artmaktadır [131, 132, 133, 134].

ZnO, MgO ve CaO tozları sırasıyla ortalama 2,6; 3,7 ve 2,7 µm partikül boyutlarında kullanılmıştır [135].

Banarjee (2006); tarafından yapılan çalışmalarda ZnO, geniş bant aralığına sahiptir (3,37 eV). Bu nedenle bu yarı iletken malzeme valans ve iletim bantı arasındaki elektronik uyarımla UV ışığı absorbe edebilmektedir. ZnO'nun UV ışığı absorblama dalga boyu aralığı geniştir ve kırılma indisi düşüktür. Bu durum ZnO'yu diğer malzemelere oranla üstün kılmaktadır. ZnO, sayısız optoelektronik uygulamalar için potansiyel olarak önemli bir malzemedir. Ayrıca geniş bant aralığına (3.37 eV) sahip bir yarı iletkenidir. Nano yapılar, yaklaşık 1-100 nm arasında boyuta sahip yapılardır. Değişmeyen bir şekilde nanomateryal özellikler sınırlı hacim ekipmanı üzerindeki gelişmeden itibaren büyük ölçüde değişme eğilimindedir. Nano boyutlu malzemelerin benzersiz özelliklerini korurken, büyük miktarlarda nanotelleri sentezleyebilen pratik bir teknik ortaya koymaktır. Örnek olarak ZnO kullanarak, gram miktarında nanotel üretme stratejisi ele alınmıştır. Yüzeyler üzerindeki nanoyapıların konumunu, büyüklüğünü ve yoğunluğunu tanımlayabilme yeteneği, tekil alanların özelliklerinin yanı sıra montajın kolektif özelliklerine dair ayrıntılı çalışmaları mümkün kılmaktadır. Bu periyodik yapılar genellikle elektron demeti litografi, fotolitografi veya X-ışını litografi teknikleri kullanılarak üretilmektedir. Bu yöntemler nanoyapıların üretilmesine izin vermektedir ve yüksek oranda tekrarlanabilir sonuçlar sağlamaktadır. Bununla birlikte, bunlar çoğunlukla geniş alanlara ölçeklenemezler ve çok aşamalı, zaman alıcı ve pahalı bir hazırlık prosedürüyle sınırlıdır. Çeşitli geometride katalizör noktalarının periyodik dizisini üretmenin nanosfer öz montaj litografisini ve buhar-sıvı katı (VLS) yaklaşımını birleştiren eşsiz bir teknik tanımlanmıştır ve daha sonra UV lasing ve diğer birçok fotonik elde etmek amacıyla geniş bir alanda dikey olarak hizalanmış ZnO nanotellerini geliştirilmiştir. ZnO şeffaf iletken bir oksittir. ZnO alan yayıcılarının üretimi, ZnO ince film üretim prosesi ile kolayca entegre edilmektedir [136].

Bu nedenle, alan emisyonu gösterimi için düşük maliyetli bir çözüm, ZnO nanotelleri alan yayıcıları olarak gerçekleştirilmektedir. ZnO nanotellerini saha yayıcıları olarak kullanmanın birkaç gösterimi olmuştur. Ancak, alan geliştirme faktörü veya açılma gerilimi açısından önemli bir gelişme sağlanamamıştır. Bu nanotellerin çoğu düzgün bir alt tabaka üzerinde yetiştirilmiştir [136].

Kontrollü parçacık boyutu ve minimum aglomerasyonlu nanopartiküler ZnO tozları üretmek için mekanik öğütme, ısıtma işlemi ve yıkamadan oluşan üç aşamalı bir proses kullanılmıştır. Öğütme sonrası ısıtma işleminin sıcaklığını değiştirerek, ortalama parçacık boyutunun 28-57 nm aralığında kontrol edilmesi mümkün olmuştur. Bu tozların fotokatalitik aktivitesi, elektron paramanyetik rezonans spektroskopisi ile spin-yakalama tekniği kullanılarak ışınlama süresinin bir fonksiyonu olarak hidroksil radikal konsantrasyonunun ölçülmesiyle karakterize edilmiştir. Fotokatalitik aktivitenin maksimize edildiği, yaklaşık 33 nm'lik bir optimum partikül büyüklüğünün olduğu bulunmuştur. Bu optimal parçacık büyüklüğünün varlığı, yük taşıyıcı rekombinasyon hızındaki bir artışı gösterebilir; bu durum, yeterince küçük bir parçacık boyutu için daha yüksek spesifik yüzey alanından kaynaklanan artan aktiviteye karşı koymaktadır. Nanopartiküler ZnO'nun çeşitli teknolojik uygulamalarda kullanımları vardır. Örneğin, ZnO'nun kimyasal atıkların giderilmesi için bir fotokatalizör olarak kullanılması ile ilgili olarak, fotokatalistin ortalama parçacık büyüklüğünün optimize edilmesiyle işlemin verimliliğinin maksimize edilebilmektedir. Optik olarak saydam bir UV-tarama ajanı olarak uygulamalar için, bu çalışmanın sonuçları, fotokatalizörün zararlı etkilerinin, ZnO nanopartiküllerinin ortalama partikül büyüklüğünü değiştirerek bir dereceye kadar kontrol edilebileceğini göstermektedir [137].

ZnO; UV bloke edici, antimikrobiyal, foto katalitik aktivitesi ve kendi kendini temizleyen özelliklere sahip çok işlevli bir malzemedir. ZnO'nun uygulanması, polimer malzemelerde hem bilim hem de sektörlerde ilginç bir konu haline gelmektedir. Çok sayıda araştırma ZnO'nun uygulanmasının, polipropilen (PP) malzemelerin kullanım ömrünü uzatmak ve kullanım aralığını uzatmak için UV direncini ve antimikrobiyal özelliklerini geliştirdiğini göstermektedir. Diğer inorganik partiküllerin yüzeyinde desteklenen ZnO'nun UV direncinin ve antimikrobiyal özelliklerinin, nano-ZnO ve mikro-ZnO partiküllerinden daha yüksek olduğu ve bu durumun, doldurulmuş PP ve kopolimer malzemelerin yüksek UV direnci ve antimikrobiyal ile daha fazla gelişmesini sağlayacağı bulunmuştur [138].

6.1. Çinko Oksit Nanopartikül Üretimi

Giri ve ark., (2007); tarafından yapılan çalışmalarda 300 nm boyutunda partiküllere sahip ZnO tozunu çelik kap ve bilye yardımıyla 25 saat öğütten sonra 7-35 nm boyutlarında değişen ZnO partikülleri üretmişlerdir. 7-35 nm aralığında ZnO nanopartiküller bilye yardımıyla öğütme işlemiyle sentezlenmektedir. Ardından nanopartiküllerin mikro yapısal ve optik özellikleri çeşitli yöntemlerle incelenmiştir. Küresel olarak öğütülmüş nanopartiküllerden elde edilen sonuçlar, ticari olarak elde edilmiş ZnO tozları ile karşılaştırılmıştır. Öğütülmüş nanopartiküllerin X ışını kırınım modeli, nanopartiküllerdeki kafes gerilmesini göstermektedir. Ayrıca yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu analizi, bazı nanopartiküllerde şiddetli örgü distorsiyonu ve kafes boşluklarında azalma olduğunu ortaya koymaktadır. Öğütülmüş nanopartiküllerin optik absorpsiyon spektrumları, ZnO tozunun başlatılmasıyla ilgili olarak maviye kaymış olan 368 nm'de zirve yapan gelişmiş emilim sergilemektedir. Oda sıcaklığında fotoluminesans spektrumları UV ve görünür bantlardan oluşan beş pik göstermektedir ve bu piklerin yoğunluğu artan öğütme süresi ile büyük ölçüde değişmektedir. Öğütülmüş tozların Raman spektrumları, ZnO'nun Raman modlarının kırmızıya kayması ve genişlemesini göstermektedir ve öğütülmüş nanopartiküllerde yeni bir Raman modu geliştirmektedir. ZnO nanopartiküllerin mikro yapısı ve optik özellikleri arasındaki bir korelasyon bu sonuçlara dayanarak yapılmaktadır [139].

Damonte ve ark., (2004); tarafından yapılan çalışmalarda 500 nm boyutunda %99 saflığa sahip ticari olarak elde edilen ZnO tozu, 8cm³'lük bir çelik silindir ile 12 mm çapında çelik bilyeler ile öğütülmüştür. Mekanik öğütme yatay olarak gerçekleştirilmiştir. Mekanik öğütme, farklı öğütme süreleri boyunca 25 Hz'de çalışan yatay bir osilatör (Retsch MM2) içinde gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemi ilerledikçe, tane boyutunun azaldığı gözlenmiştir. Öğütülmüş toz, 8 mm 'lik disk şeklindeki topraklara 1,7 GPa'lık tek eksenli basınç altında sıkıştırılmıştır. ZnO tozlarının 5 saatlik mekanik öğütülmesi sonucu, 20 nm'den daha küçük tanecik boyutuna sahip homojen olarak boyutlandırılmış nanopartiküller üretilmiştir. SEM ve X-ışını kırınım analizi, tane büyüklüğünün ve mikro yapının belirlenmesine yol açmaktadır. Buna ek olarak, pozitron yok etme spektroskopisi ile belirlenen karakterizasyon, incelenen tozların ultra ince yapısını doğrular, ancak PL spektrumlarındaki iki fonon replikası emisyon pikinin azalması, farklı türde kusurlarda bir artışa işaret etmektedir [140].

Mekanik öğütme uygulamasının, büyük miktarlarda malzeme elde etme olasılığı ile nanokristal tozları üretmek için çok etkili ve basit bir teknik olduğu gösterilmiştir. Öğütülmüş tozlar; X-ışını kırınımı, pozitron yok etme spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve fotoluminesans spektroskopisi (PL) ile analiz edilmiştir. Öğütme işlemi ilerledikçe, tane boyutunun ve homojenizasyonun büyük oranda azaldığı gözlenmiştir [140].

Sreckovic ve ark., (2008); tarafından yapılan çalışmalarda 190 nm boyutunda partiküllere sahip ZnO tozunu 5 saatlik öğütme sonucunda 15 nm boyutlara sahip ZnO partikülleri üretilmiştir. ZnO'in mekanik aktivasyonu sırasında dağılık sistemlerin mikroyapısal özelliklerinin değişimi incelenmiştir. ZnO tozu, bilyeli değirmende 300 rpm'de, 320 rpm'lik temel disk rotasyon hızında ve 400 rpm'lik dönme hızlarında kütle oranlarında öğütülerek etkinleştirilmiştir. Değirmende bilyeli öğütme sırasında, başlangıçtaki ZnO tozu yüksek enerji etkilerine maruz kalmıştır. Bu etkiler çok güçlüdür ve öğütülmüş tozlarda büyük miktarlarda mikroyapısal ve yapısal kusurlar ortaya çıkarılmıştır. Tüm tozların partikül ve aglomeralarının morfolojisi ve dispersivitesi, taramalı elektron mikroskobu ve taramalı transmisyon elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Başlangıçtaki ZnO tozunun özgül yüzey alanı $3,60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ olarak belirlenmiş ve mekanik olarak aktive edilmiş tozlarda $4,42 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 'e yükseltilmiştir. Toz-partikül madde kütle oranının artması, partikül boyutlarında bir azalmaya yol açmaktadır ve çok gevşek, yumuşak başlangıç aglomeraları ile karşılaştırıldığında, agregatlar kompakt aglomeralara katılma eğilimini arttırmaktadır. Elde edilen sonuçlar, ZnO tozlarının aktivasyonunun, küçük parçacıkların yüksek oranda dağılık, nano-ölçekli bir karışımını, yani 10-40 nm aralığında olan kristalitleri oluşturduğunu göstermektedir. Bu parçacıkların çoğu, 0,0-0,3 mikron boyutlarında agrega formundadır. Kristalit ve agrega büyüklüğü, bu araştırmada gösterildiği gibi öğütme koşullarına, yani toz-partikül madde kütlesi oranına güçlü bir şekilde bağlıdır. Vojisavljevic ve ark., (2008); tarafından yapılan çalışmalarda 200-400 nm boyutuna sahip ZnO partiküllerinden 5 saatlik öğütme sonucunda 15 nm boyutlarına sahip ZnO partikülleri üretilmiştir [141].

7. POLİPROPİLEN

Polimerin mol kütlesi binlerce ve milyonlarca gram arasında değişebilmektedir ve tekrarlanan birçok birimin bir araya gelmesiyle oluşan molekül yapılı bileşiklere denilmektedir. Bu molekül yapılı bileşikler, küçük yapılı moleküllerden fiziksel özellikleriyle farklıdır. Ayrıca da özel tekniklerle çalışabilmektedirler. Sentetik polimerler, monomerlerin katılma ve kondensasyon tepkimeleri sonucu oluşmaktadır [125].

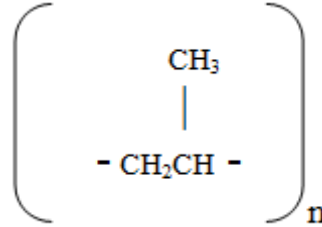
Polipropilen (PP), hızla işlenebilen uygun maliyetli kompozit parçalar için yaygın olarak kullanılan bir olefindir. Şu anda en çok kullanılan termoplastik matris malzemesidir; polietilenden (PE) daha çok tercih edilir, düşük viskozite dereceleri kolayca emilmektedir ve bu da emprenye edilmesine yardımcı olmaktadır. Diğer bir avantaj; çok düşük polaritesidir, bu tüm olefinlerin bir özelliğidir. Bu da inorganik liflerle kuvvetli bağlanmayı teşvik etmek için birleştirme ajanlarının eklenmesiyle kolaylıkla modifiye edilmektedir. PP, genellikle omurga zincirinde zayıf bir nokta oluşturan "üçüncül" karbon atomundan dolayı PE'den daha az termal olarak stabildir. PP'nin zayıf termal stabilitesi, serbest radikal emici stabilizatörlerin eklenmesiyle değiştirilmektedir. Bunlar ayrıca, yüksek sıcaklıkta işlem sırasında bozunmaya karşı direncin ve çevre sıcaklığında UV saldırısına karşı da direncin artmasına neden olmaktadır; bu durum tüm olefin polimerleri ile ilgili bir problemdir. Stabilizatör bileşikleri serbest radikalleri emdirme işlemi sırasında etkisiz hale getirilmektedir, bu nedenle bozunmayı engelleme üzerindeki etkileri kalıcı değildir [142].

Kissel ve ark., (2003); tarafından yapılan çalışmalarda propilen moleküller, monomer birimleridir. Bunların polimerizasyonu ile de polipropilen oluşmaktadır. Polimer zincirlerinin oluşmasını sağlayan katalizörlerle bağlanmış şekli, polipropilenin en çok kullanılan formudur. Böylece mekanik, fiziksel ve termal özellikleri iyi bir malzeme ortaya çıkmaktadır. Mazumdar(2002), Kissel ve ark., (2003) ; tarafından yapılan çalışmalarda polipropilenin yoğunluğu $0,9 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Bu yüzden polipropilen, termoplastikler arasında en düşük yoğunluğa sahiptir. Polipropilenin ergime sıcaklığı yüksektir, ayrıca da sertlik ve darbe direnci iyidir [143, 144].

Pehlivan(2001); tarafından yapılan çalışmalarda polipropilenin dezavantajları arasında UV ışığa ve ısıya karşı zayıf oluşu ve düşük sıcaklıklarda gevrek oluşu görülmüştür [145].

Polipropilen, satış yönünden en önemli plastikler arasında üçüncü sırada yer almaktadır. Ayrıca petrokimyasal hammaddeden yapıldığı için en ucuz plastiklerden biridir [146].

Polipropilenin açık formülü Şekil 7.1.'de verilmiştir.



Şekil 7.1. Polipropilenin açık formülü [54]

Polietilenden polipropilene geçerken polimer zincirinde her iki karbon atomundan birinin üzerine bir metil grubunun takılması, zincirin dönmesini engellemektedir ve daha dayanımlı fakat daha az eğilebilir bir malzeme oluşturmaktadır. Zincirdeki metil grupları aynı zamanda camsı dönüşüm sıcaklığını da yükseltmektedir. Bu yüzden; polipropilen, polietilenden daha yüksek erime ve ısıl çarpılma sıcaklığına sahiptir. Erime noktası 165-177°C olan eş yönlü polipropilen üç boyuta özel (steriospesifik) tezgah kullanılarak sentezlenmektedir. Bu malzeme de yaklaşık 120°C'de biçim değiştirmeden kullanılmaktadır. Polipropilenin özelliklerini şöyle sıralayabiliriz; iyi kimyasal, iyi nem ve iyi ısı direnci, düşük yoğunluk (0,900-0,910 g/cm³), iyi yüzey sertliği ve boyutsal kararlılık. Aynı zamanda da polipropilen çok iyi bükülme ömrüne sahiptir. Ek olarak, polipropilen monomeri de ucuzdur. Polipropilenin en önemli kullanıma alanları ev eşyaları, mutfak aletleri, paketlenme malzemesi, laboratuvar malzemeleri, çeşitli şişelerdir. Yüksek darbeye dayanımlı olan polipropilen bağışık polimerleri taşıtlarda akü kabında lastiğin yerini almaktadır. Tampon ve çamurluklar için de bu reçineler kullanılmaktadır. Dolgulu polipropilenler yüksek ısı çarpılma sıcaklığının istendiği otomobil fan ve ısıtıcı kanallarında kullanılmaktadır. Polipropilen türdeş polimeri halı desteği ve sanayi ürünleri taşınmasında torba olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda polipropilen, yumuşak malzemeleri sarmak için ince film olarak ve paketlenmede kutu ve burğu kapağı olarak kullanılmaktadır [146].

Polipropilen (pp); kokusuz olma, şeffaflık, düşük yoğunluk, ısı direnç, üstün yüzey sertliği, kırılmazlık, kimyasal direnç ve iyi elektriksel özelliğe sahip olma gibi özelliklere sahiptir. Ayrıca; paketlenme ve ambalaj filmi, kap ve kutular, oyuncaklar, mutfak eşyaları, kaplamalar, boru ve tüp, kablo kılıflaması, vb. alanlarda kullanılmaktadır. Polipropilenin erime sıcaklığı -185°C 'dir, kaynama sıcaklığı ise -48°C 'dir [20].

Ayrıca; polipropilen, %10 konsantrasyona sahip 20°C 'de H_2O_2 (hidrojen peroksit)'e ve %30 konsantrasyona sahip 23°C 'de H_2O_2 (hidrojen peroksit)'e karşı dirençlidir [147].

Sulu bir hidrojen peroksitin, kontrollü bir reoloji ürünü üretmek üzere, eriyik işlemesi sırasında zincirin kesilmesi veya polipropilenin vis-kopması için etkili bir reaktif olduğu gösterilmiştir. Yeni işlem, sulu hidrojen peroksidin, basınç altında polipropilen eriyiğine doğrudan enjeksiyonunu içermektedir. Üretilen polipropilen molar kütle küçültülmüş, molar kütle dağılımı azalmıştır ve organik bir peroksit (2,5-dimetil-2-5-di tert-butilperoksiheksan (DHBP)) kullanılarak üretilen geleneksel olarak kırılmış polipropilenden eriyik akış hızı, molar kütle dağılımı, kristallik ve erime reolojisi açısından ayırt edilemezdir. Bununla birlikte, mevcut işlemde üretilen polipropilen, DHBP gibi organik peroksitlerin kullanıldığı durumlarda yan ürünler olarak oluşturulan başlatıcı-türevli organik uçucuları içermemektedir. Sulu hidrojen peroksitin, bir eriyik ekstrüzyon prosesinde kontrollü bir reoloji polimeri üretmek için zincirleme ya da vis-kopan polipropilen için etkili bir reaktif olduğu görülmüştür. Proses, geleneksel yöntemle göre bir organik peroksit (DHBP) ile üretilene benzerliklere (molar kütle, MMD, eriyik reolojisi, kristallilik) sahip bir polipropilen üretmektedir; ancak H_2O_2 ile karıştırılan polipropilen, uçucu kirleticiler gibi organik içermemesi açısından belirgin bir avantaj sağlamaktadır [148].

Polipropilen sentetik liflerdendir ve giyim, döşemelik, halı, medikal tekstiller, jeotekstil, araba endüstrisi, ev tekstili gibi alanlarda kullanılmaktadır. Selülozik liflerle karşılaştırıldığında polipropilen bozunma hızı yüksek olduğu için yanıcılığı da yüksektir. Polipropilen için güç tutuşurluğun elde edilmesi için uygulanabilecek yöntemler şu şekildedir [149]:

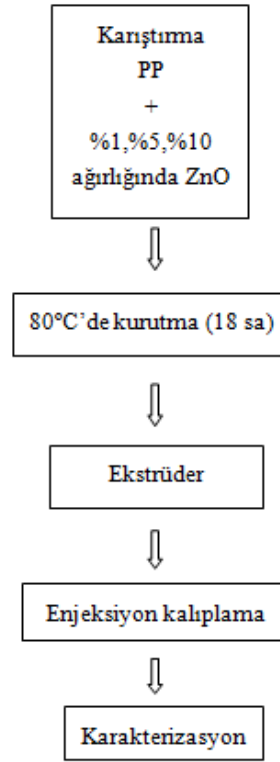
- Piroliz reaksiyonlarını değiştirip ısı transferini engelleyerek, böylece yanıcı ürünlerin oluşmasını engelleyip kül oluşumunu destekleyerek polipropilen için güç tutuşurluk elde edilebilmektedir.

- Yanmayı başlatan radikallerin tutulmasıyla polipropilen için güç tutuşurluk elde edilebilmektedir. Antimon-halojen bazlı kimyasallar bu yöntemde etkili olmaktadır.
- Endotermik olarak bozulan ve su oluşturan bazı inorganik kimyasalların eklenmesiyle polipropilen için güç tutuşurluk elde edilebilmektedir. Bu şekilde malzemeden ısıyı çekilecek ve yanıcı gazlar seyreltilmiş olacaktır.
- Polimerin kimyasal yapısını değiştirerek bozunma mekanizmasını değiştirmek ve diğer güç tutuşur kimyasallarla uyumlu hale getirerek polipropilen için güç tutuşurluk elde edilebilmektedir.
- Kül oluşumunu destekleyen, tercihen intumescent özelliğine sahip bir katkı maddesi eklenerek polipropilen için güç tutuşurluk elde edilebilmektedir [149].

7.1. Polipropilen Kompozitler

Zhao ve Li(2006); tarafından yapılan çalışmalarda yaklaşık %1,5 ; %3 ; %5 oranlarında ZnO nanopartikülleri içeren polipropilen kompozitler elde edilmiştir. Chan ve ark., (2002); tarafından yapılan çalışmalarda CaCO_3 nanopartiküllerini eriyik karıştırma yöntemi ile polipropilene ilave edilmiştir ve polipropilen kompozitler elde edilmiştir. Bu nanokompozitlerde CaCO_3 çekirdeklendirici gibi davranmaktadır. Bunu sonucunda da polipropilenin darbe dayanımı ve kırılma tokluğu artmaktadır. ZnO katkılı PP kompozit elde etmek için; polimer ve ZnO tozu öğütücüler yardımıyla karıştırılarak hazırlanmıştır ve ekstrüdere beslenmiştir. Böylece homojen dağılım sağlanmıştır. Ekstrüderden çıktıktan sonra ise numuneler granülatör cihazında granül hale getirilmiştir. Granül numuneler, enjeksiyona uygun besleme stokları olarak enjeksiyon cihazına alınmıştır ve elde edilen numunenin karakterizasyonu yapılmıştır [150].

Şekil 7.2.'de ZnO – PP kompozit üretimi verilmiştir.



Şekil 7.2. ZnO – PP kompozit üretimi [150]

ZnO, CaO ve TiO₂ fotokatalitik özellikleri nedeniyle propilen için dolgu maddesi olarak kullanılabilir. Şekil 7.1’de CaO ve ZnO katkı oranları ve boyutları verilmiştir.

Tablo 7.1. CaO ve ZnO katkı oranları ve boyutları

CaO, ZnO, TiO ₂	Katkı Oranları	Boyut	
CaO	%0; %5	0,15 µm 0,30 µm 0,42 µm	Igwe, I.O. and Onuegbu, G.C. (2012). [122].
CaO		2,7 µm	Sawai, J. (2003). [135].
ZnO		20 nm	Jang, Y.J., Simer, C. and Ohm, T. (2006). [127].
ZnO		300 nm → 7-35 nm	Giri, P.K. (2007) [139].
ZnO		500 nm → < 20 nm	Damonte, L.C., Zelis, L.A., Soucase, B., Fenollosa, M.A. (2004). [140].
ZnO		190 nm → 15 nm	Sreckovic, T., Bernik, S., Ceh, M., Vojisavljevic, K. (2008). [141].
ZnO		200–400 nm → 15 nm	Sreckovic, T., Bernik, S., Ceh, M., Vojisavljevic, K. (2008). [141].

7.2. Polimerlerde Kullanılan Katkılar ve Analizlerde Kullanılan Karakterizasyon Cihazları

Polimerler yanabilen maddelerdir. Evler, sinema salonları, tiyatro salonları gibi yerlerde kullanılan halı, sandalye, mobilya, koltuk gibi eşyalarda polimer malzeme kullanılmaktadır. Polimerlerin yanması sırasında ısı ile birlikte yanma ürünü zehirli ve yanıcı gazlar ortaya çıkmaktadır. Ticari alev geciktiriciler üç grup altında incelenmektedir. Bunlar : halojenli (halojen içeren), fosforlu (fosfor içeren), hidrat sulu (yapısında bağlı su bulunan inorganik maddeler). Antimon trioksitler ve çinko borat(bor) bileşikleri de alevlenmeyi geciktirici olarak kullanılmaktadır. Fosforlu alev geciktiricilerde ayrıca azot atomu da bulunmaktadır. Alev geciktiriciler kullanıldıklarında yanma yerinden uzaklaşma zamanı 15 kat artmaktadır. Ayrıca; yanma ısısının %25 kadarı dışarı salınmaktadır ve %50 daha az malzeme yanmaktadır [151].

Analizlerde kullanılan karakterizasyon cihazları aşağıdaki gibidir:

- Partikül boyut ölçüm cihazı,
- XRD (X Işınları Difraktometresi) Cihazı,
- Yoğunluk ölçüm seti ve Hassas terazi,
- SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu),
- HRTEM (Yüksek çözünürlüklü geçirim elektron mikroskobu),
- BET (Yüzey alanı ölçüm cihazı),
- DSC (Diferansiyel taramalı kalorimetre),
- FT-IR spektroskopisi [150].

8. LİTERATÜR ÖZETİ

Scott ve Bandaru (2013); tarafından yapılan çalışmalarda mikro kirleticiler ve ortaya çıkan kirletici maddeler, çevre ve insan sağlığı açısından tehlikelidir; bu nedenle de çevresel bir sorun meydana getirmektedir. Tris-2-kloroetil fosfat (TCEP), mikro-kirletici bir madde, plastikleştirici ve alev geciktirici olarak kullanılan bir organo-fosfat esterdir. TCEP, çevrede potansiyel toksisiteye sahiptir. Ayrıca aktif karbon adsorpsiyonu yöntemi ile atık su arıtma işlemlerinde zorluk yaşanmaktadır. Bu nedenle uygun zeolit malzemeler ve mikro gözenekli sentetik zeolit adsorbanlar kullanılarak TCEP'in giderilmesi sağlanabilmektedir. Biri düşük (25: 1) diğeri yüksek silika: alümina (300: 1) oranına sahip iki zeolit (BEA tipi) belirlenmiştir. TCEP-zeolit sistemlerindeki denge konsantrasyonları $5 \mu\text{g} / \text{L}$ ile yaklaşık $10,000 \mu\text{g} / \text{L}$ arasında değişmektedir. Seçilen zeolitlerde TCEP'in denge adsorpsiyon izotermi deneysel olarak elde edilmiştir. Verilere Langmuir ve Redlich-Peterson izoterm modelleri yerleştirilmiştir. Her iki zeolit ile, TCEP'in çözeltiden $>99\%$ oranında giderimi sağlanmıştır. Adsorpsiyon, hem pH çözeltisinin hem de adsorban tipinin bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Nötr veya alkali pH değerleriyle karşılaştırıldığında; asidik bir pH'ta adsorpsiyon en yüksek kapasitesini göstermektedir. 25: 1 oranındaki malzeme için $77,000 \mu\text{g/g}$ ve 300:1 oranındaki malzeme için $103,000 \mu\text{g/g}$ maksimum adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Bununla birlikte; çok düşük denge konsantrasyonlarında (örneğin; $c_e < 100 \mu\text{g} / \text{L}$) Henry Yasası sabiti, alkali pH değerlerinin daha yüksek denge adsorpsiyonunu (q_e) desteklediğini göstermektedir. Yapılan çalışma; adsorban ve adsorbat arasındaki pH ve hidrofobik / hidrofilik etkileşimin karmaşık bir fonksiyonu olduğunu göstermektedir [152].

Michael ve Karl (2008) ; tarafından yapılan çalışmalarda tri-n-butil fosfatın (TBP) ve TCEP, reaktif endüstriyel köpük önleyici ajanların ve alev geciktiricilerin OH radikal oksidasyonundan (UV- H_2O_2) biyobozunur organik karbon (BDOC) belirlenmiştir. OH yoluyla $50-96\%$ oranındaki kirletici oksidasyonu için BDOC $0,25 \text{ mg/L}$ ile $0,5 \text{ mg/L}$ (TBP_0 ve $\text{TCEP}_0 = 5 \text{ mg/L}$) arasındadır ve her iki bileşiğin çözeltilerinde benzerdir. pH'da önemli bir değişiklik gözlenmiştir. Ayrıca bu kirletici oksidasyon aralığı için TCEP'nin tam dehalojenerasyonu gözlenmiştir. TCEP'nin oksidasyonu hem H^+ hem de Cl^- salınımına neden olmaktadır. TBP mineralizasyon yolu ise CO_2 , H_2O , H^+ ve PO_4^{3-} ile sonuçlanmaktadır [25].

Arıtılmış yüzey sularında düşük $\mu\text{g/L}$ seviyelerinde TCEP kirlenmesi için, TCEP veya TBP'nin UV- H_2O_2 oksidasyonunun pH veya klorür konsantrasyonlarını etkilemesi beklenmemektedir, ayrıca TCEP veya TBP oksidasyon ürünlerinin bir kısmı halojen olmayan aldehit formu; depolama, dağıtım veya başka fiziksel işlemlerde bakteri üremesi için mevcut bir karbon kaynağı olmaktadır [25].

Sungyun ve ark., (2008); tarafından yapılan çalışmalarda perklorat ve TCEP, nehirlerde ve atık sularda yaygın olarak bulunan mikro kirleticilerdir ve farklı membran besleme suyu koşulları altında nanofiltrasyon (NF) membranları ile giderilmektedir. Moleküler ağırlık kesme (MWCO), bağlı hidrofobiklik ve pürüzlülük dahil olmak üzere farklı özelliklere sahip nanofiltrasyon (NF) membranları kullanılmıştır. Membran besleme çözeltilerinin iletkenliği sodyum klorid kullanılarak değiştirilmiştir; bunun nedeni, membran yüzeyi ve incelenen bileşikler arasındaki elektrostatik itmenin etkisini göstermektir. Doğal organik maddelerin test edilen bileşiklerin uzaklaştırılma verimleri üzerindeki etkileri, sentetik model çözeltileri ve Youngsan Nehri suyu kullanılarak da gösterilmiştir. Nanofiltrasyon (NF) membranları ile deniz suyu filtrasyonu yapılmıştır; bunun nedeni tuzdan arındırma için uygulanabilirliğini araştırmaktır. Düşük hidrofobikliğe ve düşük pürüzlülüğe sahip nispeten gevşek bir nanofiltrasyon (NF) membranı, perklorat ve TCEP için, düşük moleküler ağırlık kesmeli diğer sıkı nanofiltrasyon (NF) membranlarından daha düşük kaldırma verimleri elde edilmiştir. Gevşek nanofiltrasyon (NF) membranı için perklorat ve TCEP'nin giderme verimleri karşılaştırılırken, şarj edilmemiş TCEP'in çıkarılması, çözelti kimyası değişikliklerinde perklorattankinden daha az etkilenmiştir. Perklorat ve TCEP için; sıkı nanofiltrasyon (NF) membranları, gevşek nanofiltrasyon (NF) membranlarından daha yüksek giderme verimi sağlamaktadır. Deniz suyu analizinde de aynı şekilde sonuç vermektedir [153].

Jinshao ve ark., (2017); tarafından yapılan çalışmalarda organofosfor esterleri (OPE'ler); yaygın olarak ortaya çıkan, kalıcı olan ve toksik olan çevresel kirleticilerdir. OPE(organofosfor ester)'lerin kontrolü için uygun maliyetli ve güvenli bir arıtma yöntemi gerekmektedir. Bu çalışmada; suda çözünmüş bir OPE(organofosfat esterleri)'nin, TCEP'in parçalanması için UV/ TiO_2 heterojen fotokatalizin kullanılmıştır. $0,3167/\text{dk.}'lık$ bir k_{obs} ile yalancı birinci dereceden bir bozunma reaksiyonu gözlenirken, hidroksil radikalının reaktif oksidatif türler olabileceği gözlenmiştir [154].

Reaksiyon ilerledikçe, TCEP bir dizi hidroksile ve diklorlu ürüne dönüşmektedir. Bozulma verimliliği; pH değeri, doğal organik maddeler ve anyonlardan önemli ölçüde etkilenmektedir. Bu durum, TCEP'nin bütün mineralizasyonunun gerçek su arıtma işleminde elde edilmesinin zor olacağını sonucunu göstermektedir. Metabolizma reaksiyonları, yolları ve ağları ile ilgili proteomik analizlere dayanarak, ön bozucu ürünlere maruz kalan *Escherichia coli*'de transmembran taşınımı ve enerji üretiminin önemli aktivasyonu, hücresel metabolizma yoluyla taşınabileceklerini ve kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca; strese karşı direncin azalması, işlem devam ederken ürünlerin toksisitesinin açıkça zayıfladığını göstermektedir. TCEP'nin tamamlanmamış mineralizasyon ile hidroksilasyonu ve klorosuzlaştırılması da detoksifikasyon için etkilidir; bu durum da UV/TiO₂'nin OPE'lerin kontrolü için kullanılabilir bir arıtım yöntemi olacağını göstermektedir [154].

Juan ve ark., (2018); tarafından yapılan çalışmalarda organofosfor esterleri (OPE'ler), geleneksel atık su arıtımına karşı dayanıklıdır; ayrıca da çeşitli endüstriyel ürünlerde ek maddeler olarak yaygın şekilde uygulanan kirletici maddelerdendir. UV radikal bazlı gelişmiş oksidasyon işlemleri OPE (organofosfat ester)'lerin sulardan giderilmesinde uygulama alanına sahiptir; ancak, bozulma ürünlerinin üretilen toksisiteleri olumsuz etkiye sahiptir. Suda çözünmüş bir OPE, tris (2 kloroetil) fosfatın (TCEP) bozulması için UV/H₂O₂'nin değerlendirilmesi için önemli bir yöntemdir. Ultra saf suda birinci dereceden yalancı reaksiyon gözlemlenmiştir ve bozunma hızı sabit 44,0 µM H₂O₂ ile 7,0 mW.cm⁻² UV ışınımı kullanılarak 3,5 µM TCEP için 0,155 dk.⁻¹e ulaşmaktadır. Hidroksil radikalleri, tersiyer bütanol veya etanol varlığında bozunma reaksiyonunun söndürülmesiyle gösterildiği gibi, TCEP'nin oksidatif bozunmasında rol oynamaktadır. Yüksek çözünürlüklü kütle spektroskopisi verileri; TCEP'nin bir dizi hidroksile ve diklorine edilmiş ürüne dönüşümünü göstermektedir. Örneğin; C₄H₉Cl₂O₄P, C₆H₁₃C₁₂O₅P ve C₂H₆ClO₄P'ye kısmi dönüşümünü göstermektedir. Moleküler ve metabolik ağ seviyelerindeki proteomik verilere dayanarak, TCEP ürünlerinin toksisitesi, bozunmaya maruz kalan *Escherichia coli* hücrelerinde yukarı regüle edilmiş trikarboksilik asit döngüsü, yağ asidi metabolizması ve amino asit metabolizması ile doğrulanan reaksiyon ilerledikçe azalmaktadır. TCEP'nin eksik hidroksilasyonu ve klorlanması aynı şekilde detoksifikasyonunda etkilidir, bu da UV / H₂O₂'nin OPE'lerin giderilmesi için umut verici bir arıtım yöntemi olabileceğini göstermektedir [155].

Xinxin ve ark., (2017); tarafından yapılan çalışmalarda UV ile aktive olan peroksimonosülfat (PMS) teknolojisinin TCEP'in sulu bir çözelti içerisinde parçalanması için uygulanabilirliği incelenmiştir. [PMS]₀ koşulları: [TCEP]₀ = 20: 1, T = 25 ± 2 °C ve pH = 5.5 ± 0.5, 30 dk.'lık Hg lambasından ışınlamadan sonra %94,6 TCEP'nin (1 mg/L) giderilmesine neden olmaktadır. Çalışma parametrelerinin etkileri; oksidan dozlar, pH ve tipik katyonların varlığı (Fe⁺³, Cu⁺², Ni⁺², NH⁺⁴), anyonlar (Cl⁻, HCO⁻³, NO⁻³, HPO⁻²₄) ve hümik asit (HA)'tir. PMS dozu ve Fe⁺³ varlığının artması reaksiyonu hızlandırmaktadır; anyonlar ve hümik asit varlığını artması ise reaksiyonu yavaşlatmaktadır. Bu arada, çeşitli su matrikslerinde TCEP giderimi karşılaştırılmıştır. TCEP giderim sırası şu şekildedir: ultra saf su > musluk suyu > sentetik su > ikincil arıtıcı atık madde > Jiuxiang nehri suyu'dur. Bir elektrosprey uçuş süresi kütle spektrometresi kullanılarak yirmi iki oksidasyon ürünü tanımlanmıştır ve bozunma yolları esas olarak radikallerin ilavesi ve CO bağ bölünmesi içermektedir. Ayrıca, ECOSAR analizi, TCEP oksidasyon işlemi sırasında ara ürünlerin genellikle üç tipik su türüne zarar vermediğini de ortaya koymuştur. Bu nedenle, UV/ PMS, TCEP içeren su ve atık suların arıtılması için iyi bir yöntemdir [156].

Scott ve ark., (2017); tarafından yapılan çalışmalarda kirletici bir madde olan tris-2-kloroetil fosfat (TCEP), nispeten yüksek suda çözünürlüğü ve bozunmazlığı nedeniyle atık sulardan giderilmeye büyük ölçüde direnmektedir. Adsorpsiyon ile uygun bir adsorban kullanılarak atık sudan giderim için bir seçenektir. TCEP'nin zeolit-β (300: 1 Si: Al oranı) üzerine denge adsorpsiyonu üzerine çalışılmıştır. Adsorban maddenin TCEP'ye yaklaşık 103 mg/g olan saf suda denge adsorpsiyon kapasitesi, doğal organik materyal (NOM) ve birkaç ortak tuz varlığında yaklaşık %30 oranında azaltmaktadır. Elde edilen veriler artan doğal organik materyal (NOM) ve tuz konsantrasyonlarının oransal olarak artmış bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir. TCEP'nin denge adsorpsiyon kapasitesi, kirletici bir madde olan ve endüstriyel atık sularda kullanılan metil t-bütil eter (MTBE) ile % 70'e kadar azalmaktadır. Zeolitin katı hal NMR analizleri, tercih edilen zeolit adsorpsiyon bölgeleri (TCEP'in adsorpsiyonu için) ile ilgili veri vermektedir. Hem Si hem de C için NMR verilerinin organik karbon ve zeolit silika yüzeyleri arasındaki hidrofobik bir yüzey etkileşimi en verimli adsorpsiyon yöntemi olduğunu göstermektedir [157].

Yujia ve ark., (2019) ; tarafından yapılan çalışmalarda organofosfor esterleri (OPE'ler), sularda bulunan bir kimyasal olmaları ve geleneksel biyolojik su arıtma işlemlerine direnç göstermeleri sebebiyle olumsuz etkiye sahiptir. TCEP'in bozulması, 185+254 nm UV ışınlama işlemi ile analiz edilmiştir. TCEP'nin transformasyonu, [TCEP] 0 = 3,51 μM , 185 vakum UV ışınlama yoğunluğu = 0,24 mW/cm² olduğunda, $1,65 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 'de sabit bir oran olan bir yalancı birinci dereceden kinetiği elde edilmiştir. Dalga boyu taraması, radikal süpürme ve kinetik hesaplama ile bozunma deneyleri, 185 nm VUV tarafından indüklenen radikal bazlı oksidasyonun, $(3.2 \pm 0.3) \times 10^8 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ 'de bir $k_{\text{OH-TCEP}}$ reaksiyon hızı sabitinde baskın bir mekanizma olduğunu ortaya koymaktadır. TCEP'nin radikal bazlı eklenmesi ve ikame edilmesi, 0-20 dk.'da fosfatlı ara ürünler üretmektedir. Reaktif oksijen türleri ve Escherichia coli'nin apoptozunu içeren toksikoloji analizine dayanarak bu ürünler, TCEP veya diğer küçük molekül ürünlerinden daha düşük toksisiteye sahiptir. Değişken pH değeri ve doğal organik maddeler/anyonlar VUV'nin verimliliğini etkilemektedir; ayrıca VUV taraması ve radikallerin atılması iki önemli inhibisyon mekanizmasıdır. VUV, TCEP'nin radikal bazlı bir oksidasyonunu indüklemektedir ve mikro kirleticileri sudan detoksifiye etmek ve gidermek için önemli bir arıtma yöntemidir [158].

Wenjie ve ark., (2019); tarafından yapılan çalışmalarda organofosfor esterleri (OPE'ler), bir tür toksik kirleticidir. Bu çalışma, TCEP'in bir sınıfı olan organofosfor esterleri, pirit (FeS₂) ile aktifleştirilmiş persülfat (PS) ile ayrışmasını incelemektedir. FeS₂-PS sisteminde 120 dk. sonra TCEP'nin % 100'e yakın bir bozulmaya ulaştığı görülmektedir. Aktivasyon mekanizmasında Fe⁺²'nin etkisi, Fe⁺²'nin sadece PS sistemine dahil edilmesidir. Radikal temizleyiciler deneyi ve elektron paramanyetik rezonans (EPR), SO₄⁻ ve $\cdot\text{OH}$ varlığını ortaya koymaktadır. Bu durum da SO₄⁻ ve $\cdot\text{OH}$ 'ın TCEP bozulmasında önemli olduğunu göstermektedir. Bazı çevresel etmenlerin etkileri incelenmiştir; bunlar pirit ve oksidan dozaj, inorganik iyonlar ve pH'tır. Sonuç, pH >9 olduğu durumda Fe⁺³ ve Cl⁻ 'nin TCEP'nin bozulma hızını hızlandırabildiğini ve TCEP ile FeS₂-PS arasındaki reaksiyonun asidik koşulları desteklediğini göstermektedir. Sistem geniş bir pH aralığına uygulanabilmektedir; bunun nedeni piritin asitleştirilmesidir. İki oksidasyon ürünü olan C₄H₉Cl₂O₄P ve C₂H₆ClO₄P tanımlanmıştır. Bu durum da hidroksilasyonun ana mekanizma olduğunu göstermektedir. FeS₂-PS sisteminde TCEP giderimi olduğu görülmektedir [159].

Youjian ve ark., (2019); tarafından yapılan çalışmalarda TCEP önemli bir fosfat alev geciktiricidir ve olumsuz sağlık etkileri mevcuttur. Çin'deki iki içme suyu arıtma tesisinden (DWTP) elde edilen ham, çıkış ve musluk suyu numunelerindeki TCEP konsantrasyonlarının mevsimsel değişimlerini incelenmiştir. Su numunelerinde organik ekstraktların sitotoksitesisi ve apoptozu/ nekrozu incelenmiştir. Su numunelerinde TCEP ve organik ekstraktların katı faz ekstraksiyon metodu ile geliştirilmiştir. Gaz kromatografisi kütle spektrometrisi ile sulardaki TCEP konsantrasyonları belirlenmiştir. Normal insan karaciğer hücre çizgisi L02, su örneklerinde organik ekstraktlarla arıtılmıştır ve daha sonra sitotoksitesite ve apoptoz / nekroz, 3- (4, 5-dimetiltiyazol-2-yl) -2,5-difenil tetrazolyum bromür deneyi ve akış sitometrisi ile ölçülmüştür. Sonuçlar, yaz ve kış aylarında içme suyu arıtma tesislerinin ham su örneklerinde organik ekstraktların sitotoksitesilerinin, ilkbahar ve sonbahardakinden daha güçlü olduğunu göstermektedir. Ayrıca yaz ve sonbaharda organik ekstraktların sitotoksitesisinin, içme suyu arıtma tesislerinin hem çıkış hem de musluk suyundan daha güçlü olduğunu göstermektedir. Her mevsimde, her iki içme suyu arıtma tesislerinden elde edilen ham su örneklerinde organik ekstraktların maksimum konsantrasyonları (100 mL su / mL hücre kültürü) geç apoptoz / nekrozu tetiklemektedir [160].

Kevin ve ark., (2019); tarafından yapılan çalışmalarda halojenli organofosfat alev geciktiriciler doğal sularda bulunmaktadır. Halojenli organofosfat alev geciktiricilerin varlığının çevreye ve insan sağlığına olumsuz etkileri bulunmaktadır. 350 nm'de TiO_2 fotokataliz, TCEP'in hızlı bir şekilde bozulmasını sağlamaktadır. Bozulma, belirli bir konsantrasyonda yalancı birinci dereceden kinetiği meydana getirmektedir. Hız sabitleri, 18 - 270 μM aralığındaki ilk konsantrasyonlara bağlı olarak 0,28 ile 0,03/dak arasında değişmektedir. Bu durum da, heterojen bozunmanın TiO_2 yüzeyinde kütle transferi (adsorpsiyon < - > desorpsiyon) ile kontrol edildiğini göstermektedir. Bozunma kinetiği, görünür denge sabiti (K_{LH}) 0,03 μM^{-1} ve reaktivite sabiti ($k_{\text{rxn-LH}}$) 13,1 $\mu\text{M} / \text{dk.}$ görünür kinetik parametrelerine sahiptir ve Langmuir-Hinshelwood modeline uymaktadır. ^1H - ve ^{31}P -NMR çalışmaları, başlangıçta diester ürününe yol açan alkil ester zincirlerinin (alkil fosfat) ardışık oksidasyonunu göstermektedir. Ardından ise, monoesterin oluşmasını ve sonuçta fosfat ürettiğini göstermektedir. pH 4 ila 9 arasındaki bozunma nispeten sabittir [161].

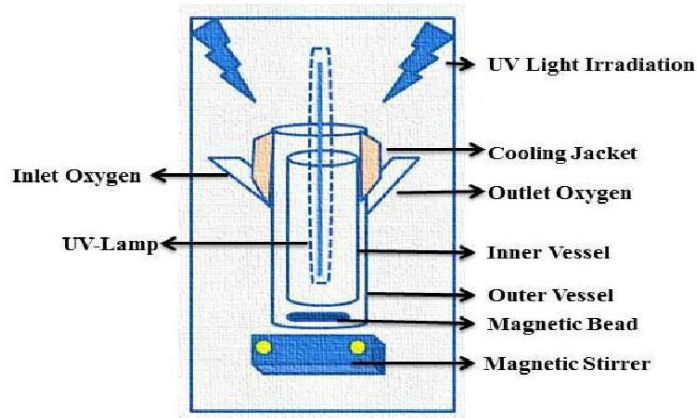
Güçlü alkali koşullar altında bozunma artmaktadır, yüksek asidik koşullar altında ise bozunma engellenmektedir. Etkili mineralizasyon, mükemmel klorür (% 98) ve fosfat (% 94) kütle dengelerinin yanı sıra toplam organik karbon (TOC) > % 95'in giderimiyle sağlanmaktadır. Hidroksil radikal temizleyicisinin eşit molar miktarının eklenmesi, kumarin, hidroksil radikallerinin bozunma işlemine aracılık ettiğini gösteren bozunmada belirgin bir azalmaya yol açmaktadır. Bu sonuçlar, TiO₂ fotokatalitik oksidasyonun, organofosfat alev geciktiricilerle kontamine olmuş sulu çözeltilerin arıtımı için iyi bir yöntemdir [161].

David ve ark., (2018); tarafından yapılan çalışmalarda başlıca reaksiyon mekanizmaları ve ürünlerin oluşumunun yanı sıra, enerji verimliliği ve sipariş başına elektrik enerjisine (E_{EO}) dayalı olarak ortaya çıkan çeşitli ileri oksidasyon proseslerinin karşılaştırması yapılmıştır. İncelenen sipariş başına elektrik enerjisi (E_{EO}) değerleri içindeki güçlü değişikliklere rağmen, üç AOP (ileri oksidasyon prosesi) grubu arasında önemli farklılıklar görülebilmektedir: İlk olarak; O₃, genellikle ileri oksidasyon prosesi benzeri işlem olarak kabul edilmektedir. O₃/ H₂O₂, O₃/UV, UV / H₂O₂, UV/persülfat, UV/klor ve elektron ışını <1 kWh / m³ ortanca E_{EO} değerlerini temsil etmektedir. İkinci olarak; foto-fenton, plazma ve elektrolitik ileri oksidasyon prosesleri daha yüksektir ve E_{EO} değerleri 1-100 kWh / m³ aralığındadır. Son olarak da; UV-bazlı fotokataliz, ultrason ve mikrodalga-bazlı ileri oksidasyon prosesleri >100kWh /m³ değerlerinde karakterize edilmektedir ve bu yüzden şu an için enerji verimli ileri oksidasyon prosesi olarak kabul edilmemektedir. UV/ H₂O₂ için 147 veri noktasının spesifik olarak değerlendirilmesi E_{EO} değerleri üzerindeki güçlü etkilerini ortaya çıkarmaktadır. Su tipi ve kalitesinin yanı sıra, işlem kapasitesi (laboratuvar ölçekli, pilot ölçekli gibi tam ölçekli uygulamalar) ve UV-bazlı işlemler için büyük bir etki gözlenmektedir. Lambanın türü, ancak diğer faktörlerin katkısı nedeniyle E_{EO} değerlerinin UV emilimi ve çözünmüş organik karbon gibi spesifik su kalitesi parametreleri ile verilmesi önemli değildir. Ayrıca, E_{EO} ve OH-radikalleri ile bileşik reaktivitesi arasındaki korelasyonlar anlamlı değildir (fotolitik olarak aktif bileşikler dikkate alınmamıştır) [162].

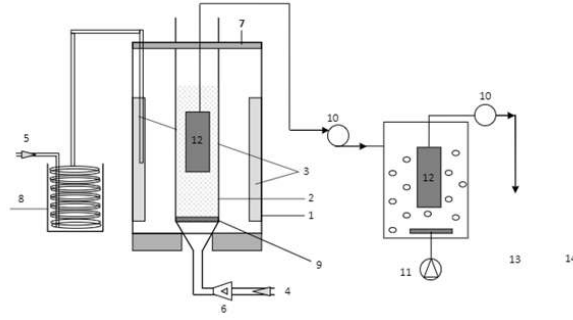
Grzgorz ve André (2017); tarafından yapılan çalışmalarda endüstriyel atık suların arıtılmasında ve özellikle biyolojik olarak parçalanamayan bileşiklerin varlığında ileri oksidasyon prosesleri (AOP'ler) önemli bir seçenektir. Bunların çoğu Fenton proseslerinde yani yalnızca asidik veya nötr pH'ta etkili olmaktadır [163].

Bu çalışma, yalnızca alkali pH'ta ileri oksidasyon proseslerinin etkin biçimde bozunan bileşiklerin ve atık maddelerin türlerini, pH'ın işlemlerin verimliliği üzerindeki etkisini; ayrıca da ekonomik değerlendirme ve bozunma yollarını incelemektedir. Harcanan kostik, polyester ve asetat elyaf boya atıkları, fenol, asidik ve kükürt bazlı bileşikler, spesifik boyalar ve ilaçlar bazik pH'ta etkili bir şekilde degradasyona uğramaktadır. İleri oksidasyon proseslerinin bazik pH'ta arıtım verimliliğini etkileyen faktörler; sıfır yük noktası, bileşiklerin pKa'ları, üretilen radikallerin miktarı ve oksidanların aktivasyonudur. H_2O_2 ve O_3 en ucuz işlem, perokson ise en pahalı işlemidir. Arıtım maliyetleri genel olarak literatürde kullanılan metodoloji kullanılarak çok pahalı ve gerçekçi değildir. Bu nedenle, bu çalışmada önerilen alternatif metodoloji, arıtım maliyetlerini üç kat daha düşük, ekonomik ve daha gerçekçi olmasını sağlamaktadır. Alkali atık suların ileri oksidasyon prosesleri kullanılarak, pH düzeltilmeden arıtılmasında önemli bir yöntemdir [163].

Aşağıdaki şekillerde literatürde yer alan deney düzenekleri bulunmaktadır. Görsel 8.1.'de UV ışması altında membran filtrasyon reaktörü ile sentezlenmiş ZnO nanoparçacık kullanılarak organofosfat pestisitlerin (Chlorpyrifos) fotokatalitik bozunması deney şeması, Görsel 8.2.'de laboratuvar ölçekli fotokatalitik batık fungal membran biyoreaktör sistemi, Görsel 8.3.'te deneysel kurulum şeması, Görsel 8.4.'te farklı yollarla sentezlenen ZnO'nun UV-fotokatalitik faaliyetlerinin karşılaştırmalı bir değerlendirmesi verilmiştir.

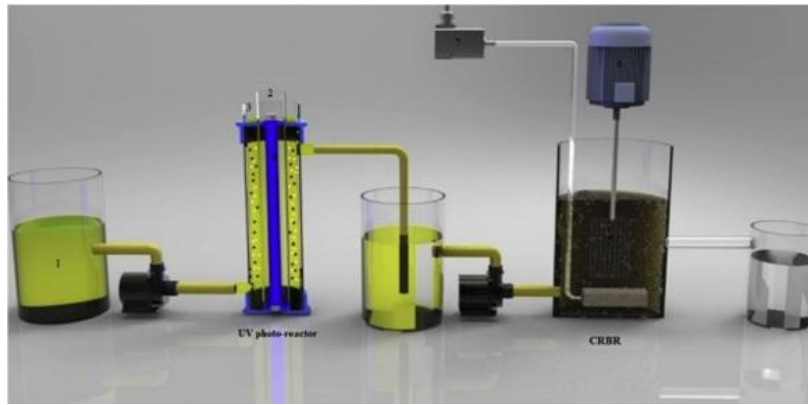


Görsel 8.1. UV ışması altında membran filtrasyon reaktörü ile sentezlenmiş ZnO nanoparçacık kullanılarak organofosfat pestisitlerin (Chlorpyrifos) fotokatalitik bozunması deney şeması [164]



Görsel 8.2. Laboratuvar ölçekli fotokatalitik batık fungal membran biyoreaktör sistemi.

1.Lamba düzeneği, 2.Pyrex reaktör, 3.UV veya UVC lambalar, 4.Hava girişi, 5.Soğutucuya hava girişi, 6.Debi metre, 7.Fotokatalitik reaktör, 8.Soğutma kabı, 9. Fritz filtre, 10.Peristaltik pompa, 11.Blower, 12. Membran modülü, 13.Terazi, 14. Bilgisayar [165]



Görsel 8.3. Deneysel kurulum şeması. 1. Atıksu, 2. Kuvars kol, 3. Borulu cam,

4. UVC lamba, 5. Çelik sepet, 6. Elektrikli motor, 7. Havalandırıcı pompası [166]



Görsel 8.4. Farklı yollarla sentezlenen ZnO'nun UV-fotokatalitik faaliyetlerinin karşılaştırmalı bir değerlendirmesi [167]

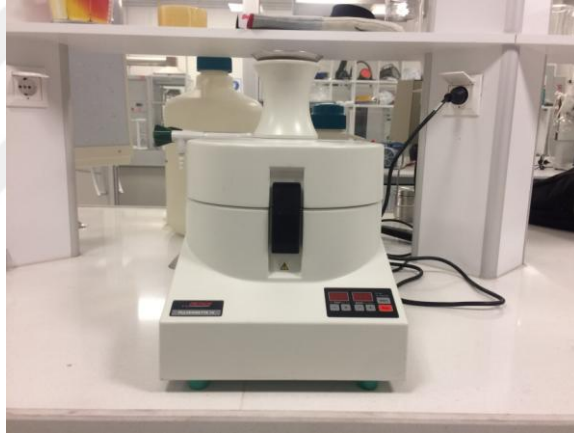
9. MATERYAL METOD

9.1. Yumurta Kabuklarının Hazırlanması

Toplanan yumurta kabukları ilk olarak 120°C’de 20 dk. otoklavda bekletilmiştir. Otoklavdan çıkan yumurta kabukları yıkanmıştır ve etüvde 150°C’de 24 sa. nemin uzaklaştırılmıştır. Etüvden çıkan yumurta kabukları havanda dövülmüştür ve küçük parçalar haline getirilmiştir. Böylece yumurta kabukları öğütücüye zarar vermemesi için küçük boyutlar haline getirilmiştir ve öğütme işlemine alınmıştır.

9.2. Yumurta Kabuklarının Öğütülmesi

Küçük boyutlar haline getirilen yumurta kabukları; 17 (rpm x 1000) hızda ve yaklaşık 15 dakida sürede öğütücüde öğütülmüştür ve toz haline getirilmiştir. Görsel 9.1’de öğütme işleminin yapıldığı öğütücü verilmiştir. Öğütölüp, toz haline getirilmiş yumurta kabukları (CaCO_3) Görsel 9.2.’de verilmiştir.



Görsel 9.1. Öğütücü



Görsel 9.2. Öğütülmüş yumurta kabukları (CaCO_3)

9.3. Yumurta Kabuklarının Kalsinasyon İşlemi

Öğütölüp toz haline getirilmiş yumurta kabuklarının; 1°C /dk. ısıtma hızında, maksimum 900°C sıcaklıkta ve 2 saatlik bekleme süresinde kalsinasyon işlemi kül fırını kullanılarak yapılmıştır. Böylece yumurta kabuklarından (CaCO_3), kalsine edilmiş yumurta kabukları (CaO) elde edilmiştir.

Kalsinasyon işleminin yapıldığı kül fırını Görsel 9.3.'te, kalsine edilmiş yumurta kabukları(CaO) Görsel 9.4.'de verilmiştir.



Görsel 9.3. Kalsinasyon işleminin yapıldığı kül fırını



Görsel 9.4. Kalsine edilmiş yumurta kabukları (CaO)

9.4. Kalsiyum Oksitin XRD (X-Işınları Kırınım Cihazı) Analizi

CaO'ın; 20 – 80 (2θ) tarama aralığında, 1,2°/dk. (θ /derece) tarama hızında ve 0,02 (2θ /adım) adım aralığında sürekli tarama işlemi gerçekleştirilmiştir ve XRD analizi yapılmıştır.

XRD (X- Işınları Kırınım Cihazı) Görsel 9.5.'te verilmiştir.



Görsel 9.5. XRD cihazı

9.5. Kalsiyum Oksitin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi

SEM cihazı ile CaO numunelerinin yüzeyi taranmıştır; EDX ve görüntü bakılmıştır. SEM analizinin yapıldığı cihaz Görsel 9.6.'da verilmiştir.

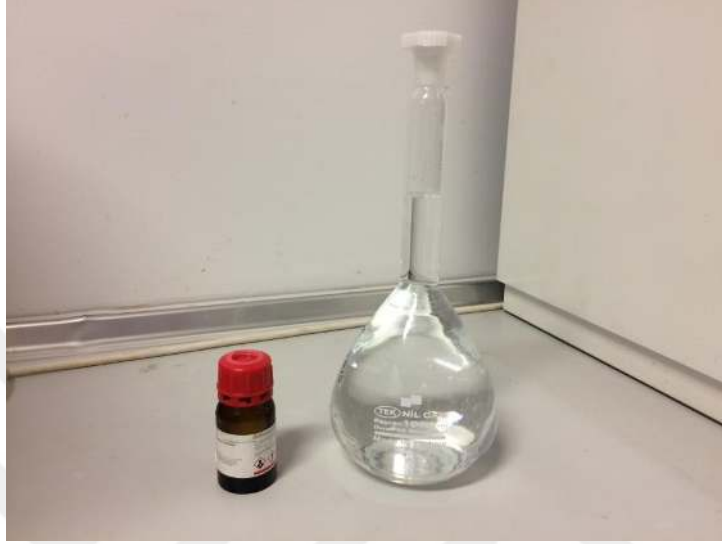


Görsel 9.6. SEM cihazı

9.6. Model Atık Suyun Hazırlanması

1000 mL'lik balon jojelerde 1 g TCEP (tris 2 kloroetil fostat) kullanılarak 1000 mg/L'lik model atık su hazırlanmıştır.

Görsel 9.7.'de TCEP kimyasalı ve hazırlanan model atık su verilmiştir.



Görsel 9.7. TCEP kimyasalı (solda) ve hazırlanan model atık su (sağda)

9.7. Arıtım Malzemelerinin Hazırlanması

Dolgulu reaktörde yapılacak arıtımda arıtım malzemesi için üç ayrı malzeme hazırlanmıştır:

9.7.1. CaO katkılı polipropilen malzemenin hazırlanması

35 MFI öğütülmüş polipropilen ve CaO kullanılmıştır. CaO ilk olarak nemin uzaklaşması için 105°C etüvde 1 saat bekletilmiştir. Polipropilene, %10 oranında CaO katkılandırılmıştır. Toplam 200 g (180 g pp ve 20 g CaO karışımı olmak üzere) malzeme hazırlanmıştır ve 10'ar g olarak (9 g pp ve 1 g CaO karışımı olmak üzere) ekstrüdere beslenmiştir. Böylece homojen dağılım sağlanmıştır. Ekstrüderden çıktıktan sonra numuneler granülatör cihazı kullanılarak arıtım malzemeleri granül hale getirilmiştir. Granüller elekten elenmiştir; çapları 1,0 mm ve 1,4 mm arasında değişen granüller arıtım malzemesi olarak kullanılmıştır.

9.7.2. Çinko oksit katkılı polipropilen malzemenin hazırlanması

35 MFI öğütülmüş polipropilen ve ZnO kullanılmıştır. ZnO, ilk olarak nemin uzaklaşması için 105°C etüvde 1 saat bekletilmiştir. Polipropilene, %10 oranında ZnO katkılandırılmıştır.

Toplam 200 g (180 g pp ve 20 g ZnO karışımı olmak üzere) malzeme hazırlanmıştır ve 10'ar g olarak (9 g pp ve 1 g ZnO karışımı olmak üzere) ekstrüdere beslenmiştir. Böylece homojen dağılım sağlanmıştır. Ekstrüderden çıktıkran sonra numuneler granülatör kullanılarak arıtım malzemeleri granül hale getirilmiştir. Granüller elekte elenmiştir; çapları 1,0 mm ve 1,4 mm arasında değişen granüller arıtım malzemesi olarak kullanılmıştır.

9.7.3. Kalsiyum oksit ve çinko oksit katkı polipropilen malzemenin hazırlanması

Son olarak da; 35 MFI öğütülmüş polipropilen, CaO ve ZnO kullanılmıştır. CaO ve ZnO ilk olarak nemin uzaklaşması için 105°C etüvde 1 saat bekletilmiştir. Polipropilene, %5 oranında CaO ve %5 oranında Zn katkılanmıştır. Toplam 200 g (180 g pp, 10 g CaO ve 10 g ZnO karışımı olmak üzere) malzeme hazırlanmıştır ve 10'ar g (9 g pp, 0,5 g CaO ve 0,5 g ZnO karışımı olmak üzere) ekstrüdere beslenmiştir. Böylece homojen dağılım sağlanmıştır. Ekstrüderden çıktıkran sonra numuneler granülatör kullanılarak arıtım malzemeleri granül hale getirilmiştir. Granüller elekte elenmiştir; çapları 1,0 mm ve 1,4 mm arasında değişen granüller arıtım malzemesi olarak kullanılmıştır.

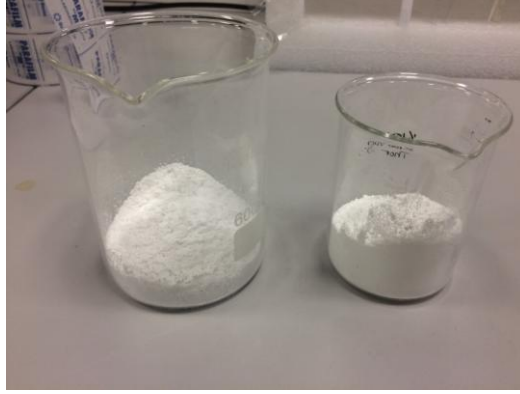
Ekstrüderin parametreleri ise Tablo 9.1.'de verilmiştir.

Tablo 9.1. Ekstrüder parametreleri

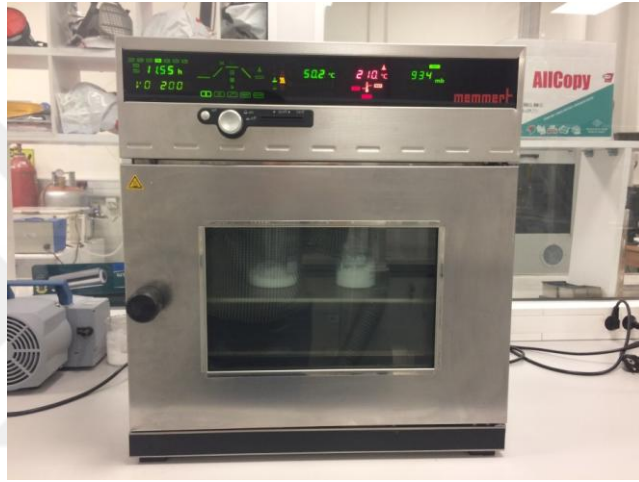
Ekstrüder Parametreleri	
Sıcaklık (°C)	180
Karıştırma hızı (rpm)	100
Uygulanan kuvvet (N)	≈ 3400
Bekleme süresi (dk.)	2

Tam karıştırmalı reaktörde yapılacak arıtımda ise arıtım malzemesi olarak; CaO ve ZnO ayrı ayrı kullanılmıştır.

Kullanılan CaO ve ZnO Görsel 9.8.'de, nem uzaklaştırma işlemi yapılan etüv Görsel 9.9'da, ekstrüder ve granülatör ise Görsel 9.10.'da, granül haline getirilen malzemeler Görsel 9.11'de verilmiştir.



Görsel 9.8. *CaO (solda) ve ZnO (sağda)*



Görsel 9.9. *Etiv*



Görsel 9.10. *Ekstrüder (solda) ve granülatör (sağda)*



Görsel 9.11. *Granül haline getirilen malzeme*

9.8. Arıtım Çalışmaları

9.8.1. Tam karıştırmalı reaktörde kesikli akışta arıtım çalışmaları

9.8.1.1. Kalsiyum oksit ile arıtım

Arıtım malzemesi olarak CaO ve ZnO ayrı ayrı kullanılmıştır. Çoklu manyetik karıştırıcı ve beherler kullanılarak arıtım çalışmaları yapılmıştır.

CaO ile yapılan arıtım iki farklı şekilde yapılmıştır. İlk olarak; 100 mL'şer model atık su kullanılarak sırasıyla 0,1 g, 0,2 g, 0,3 g, 0,4 g, 0,5 g ve 0,6 g CaO kullanılmıştır. Arıtım 90 dk. boyunca yapılmıştır; sadece giriş (0.dk) ve çıkış (90.dk) numuneleri alınmıştır ve analizleri yapılmıştır.

İkinci olarak ise; 400 mL model atık su için 0,6 g CaO kullanılmıştır. Arıtım 90 dk. boyunca yapılmıştır ve 10 dk aralıklarla numune alınmıştır ve analizleri yapılmıştır.

9.8.1.2. Çinko oksit ile arıtım

ZnO ile yapılan arıtım iki farklı şekilde yapılmıştır. İlk olarak; 100 mL'şer model atık su kullanılarak sırasıyla 0,1 g, 0,2 g, 0,3 g, 0,4 g, 0,5 g ve 0,6 g ZnO kullanılmıştır. Arıtım 90 dk. boyunca yapılmıştır; sadece giriş (0.dk) ve çıkış (90.dk) numuneleri alınmıştır. Numuneler filtre yapılarak alınmıştır ve analizleri yapılmıştır.

İkinci olarak da; 400 mL model atık su için 0,6 g ZnO kullanılmıştır. Arıtım 90 dk. boyunca yapılmıştır ve 10 dk. aralıklarla numune alınmıştır. Numuneler filtre yapılarak alınmıştır ve analizleri yapılmıştır. Görsel 9.12.'de tam karıştırmalı reaktörde kesikli akışta arıtım prosesi verilmiştir.



Görsel 9.12. *Tam karıştırmalı reaktörde kesikli akışta arıtım*

9.8.2. Dolgulu reaktörde yarı sürekli akışta arıtım çalışmaları

9.8.2.1. Kalsiyum oksit katkılı polipropilen malzeme ile arıtım

Arıtım prosesi için; %10 CaO katkılı polipropilen ile doldurulmuş olan reaktör, pompa ve manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Arıtım prosesi üç farklı debide yapılmıştır ve her arıtım için 400 mL model atık su kullanılmıştır. Arıtım için kullanılan debiler; 20 mL/dk, 50 mL/dk, ve 100mL/dk'dır. Arıtmalar 90 dk. boyunca yapılmıştır ve her 10 dk. aralıklarla numune alınmıştır ve analizleri yapılmıştır.

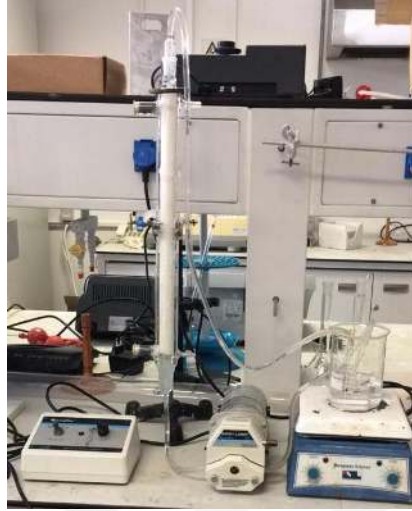
9.8.2.2. Çinko oksit katkılı polipropilen malzeme ile arıtım

Arıtım prosesi için; %10 ZnO katkılı polipropilen ile doldurulmuş olan reaktör, pompa ve manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Arıtım prosesi üç farklı debide yapılmıştır ve her arıtım için 400 mL model atık su kullanılmıştır. Arıtım için kullanılan debiler; 20 mL/dk, 50 mL/dk ve 100mL/dk'dır. Arıtım 90 dk. boyunca yapılmıştır ve her 10 dk. aralıklarla numune alınmıştır ve analizleri yapılmıştır.

9.8.2.3. Kalsiyum oksit ve çinko oksit katkılı polipropilen malzeme ile arıtım

Arıtım prosesi için; %5 CaO ve %5 ZnO katkılı polipropilen ile doldurulmuş olan reaktör, pompa ve manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Arıtım prosesi üç farklı debide yapılmıştır ve her arıtım için 400 mL model atık su kullanılmıştır. Arıtım için kullanılan debiler; 20 mL/dk, 50 mL/dk ve 100mL/dk'dır. Arıtım 90 dk. boyunca yapılmıştır ve her 10 dk. aralıklarla numune alınmıştır ve analizleri yapılmıştır.

Görsel 9.13.'te dolgulu reaktörde yarı sürekli akışta arıtım prosesi verilmiştir.



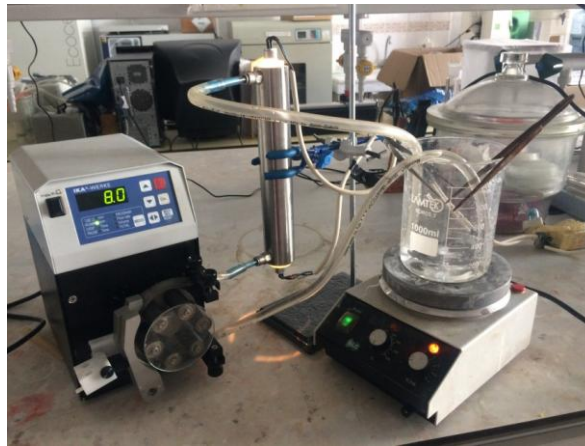
Görsel 9.13. Dolgulu reaktörde yarı sürekli akışta arıtım

9.8.3. Ultraviyole (UV) ışın ile arıtım

9.8.3.1. Atık suyun doğrudan uv ışın ile arıtımı

Arıtım esnasında UV reaktör, pompa, manyetik karıştırıcı ve beher kullanılmıştır. Tam karıştırmalı reaktörde, kesikli akışta UV ışın ile yapılan arıtım, 400 mL model atık suda ve 50 mL/dk debide yapılmıştır. Arıtım esnasında atık su, UV ışın reaktörünün tam içinden geçirilmiştir. Arıtım 90 dk. boyunca yapılmıştır ve 10 dk. aralıklarla numune alınmıştır ve analizleri yapılmıştır.

Görsel 9.14.'de tam karıştırmalı reaktörde kesikli akışta UV ışın ile arıtım prosesi verilmiştir.



Görsel 9.14. Tam karıştırmalı reaktörde kesikli akışta UV ışın ile arıtım

9.8.3.2. Kalsiyum oksit ile UV ışın arıtım

Arıtım prosesi için; %10 CaO ile katkılanırılmış malzeme ile doldurulmuş olan reaktör, pompa, manyetik karıştırıcı ve sabit akışlı kabinde UV ışın kullanılmıştır. 400 mL model atık su kullanılmıştır ve arıtım 50 mL/dk debide yapılmıştır. Arıtım esnasında reaktör UV ışına yaklaştırılmıştır. Arıtım 90 dk. boyunca yapılmıştır ve 15 dk. aralıklarla örnek numune alınmıştır ve analizleri yapılmıştır.

Görsel 9.15.'te dolgulu reaktörde yarı sürekli akışta UV ışın ile arıtım prosesi verilmiştir.



Görsel 9.15. Dalgulu reaktörde yarı sürekli akışta UV ışın ile arıtım

9.8.3.3. Çinko oksit ile UV ışın arıtım

Arıtım prosesi için; %10 ZnO ile katkılanırılmış malzeme ile doldurulmuş olan reaktör, pompa, manyetik karıştırıcı ve sabit akışlı kabinde UV ışın kullanılmıştır. 400 mL model atık su kullanılmıştır ve arıtım 50 mL/dk debide yapılmıştır. Arıtım esnasında reaktör UV ışına yaklaştırılmıştır. Arıtım 90 dk. boyunca yapılmıştır ve 15 dk. aralıklarla numune alınmıştır ve analizleri yapılmıştır.

Ayrıca optimum koşulun sağlandığı 0,4 g ZnO kullanılarak 400 mL model atık su için 50 mL/dk debide arıtım çalışması yapılmıştır. 90 dk. boyunca arıtım yapılmıştır ve 10 dk. aralıklarla numune alınmıştır; analizleri yapılmıştır.

9.8.3.4. Kalsiyum oksit ve çinko oksit ile UV ışın arıtım

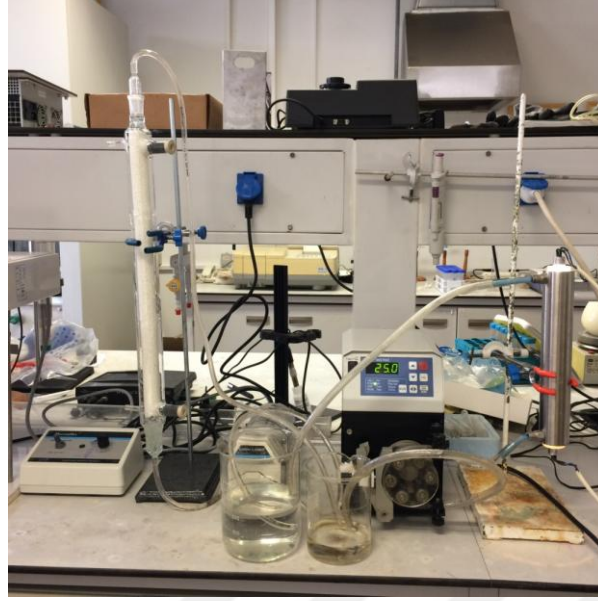
Arıtım prosesi için; %5CaO ve %5 ZnO ile katkılandırılmış malzeme ile doldurulmuş olan reaktör, pompa, manyetik karıştırıcı ve sabit akışlı kabinde UV ışın kullanılmıştır. 400 mL model atık su kullanılmıştır ve arıtım 50 mL/dk debide yapılmıştır. Arıtım esnasında reaktör UV ışına yaklaştırılmıştır. Arıtım 90 dk. boyunca yapılmıştır ve 15 dk. aralıklarla numune alınmıştır ve analizleri yapılmıştır.

9.8.4. Hidrojen peroksit ile UV arıtım

50 mL/dk debide UV ışın reaktörde 1000 mg/L, 2000 mg/L ve 3000 mg/L H₂O₂ (hidrojen peroksit) kullanılarak arıtım yapılmıştır. Arıtım 90 dk. boyunca yapılmıştır ve 10 dk. aralıklarla numune alınmıştır ve analizleri yapılmıştır.

9.8.5. Ardışık sistem ile arıtım

%5 CaO ve %5 ZnO katkılı polipropilen dolgulu kolon ile birlikte UV kolon kullanılarak ardışık sistem ile arıtım yapılmıştır. H₂O₂ (hidrojen peroksit) kullanılmadan ve optimum giderimin sağlandığı 2000 mg/L H₂O₂ kullanılarak iki şekilde arıtım yapılmıştır. H₂O₂ kullanılmayan sistemde; 1000 mL atıksu arıtılmıştır ve 50 mL/dk debide çalışılmıştır. Arıtım 90 dk. boyunca yapılmıştır ve 10 dk. aralıklarla numune alınmıştır ve analizleri yapılmıştır. H₂O₂ kullanılan sistemde; 1000 mL model atık su için 2000 mg/L H₂O₂ kullanılarak arıtım yapılmıştır ve 50 mL/dk debide çalışılmıştır. Arıtım 90dk. boyunca yapılmıştır ve 10 dk. aralıklarla numune alınmıştır ve analizleri yapılmıştır. Görsel 9.16.'da ardışık sistem verilmiştir.



Görsel 9.16. Ardışık sistem

9.9. Atık Suyun Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

Atık su numunelerine KOİ, TOK, pH ve iletkenlik analizleri yapılmıştır.

pH, çözeltide bulunan H^+ iyonu konsantrasyonunu ve daha kesin bir ifade ile hidrojen iyonunun aktivitesini göstermektedir. Yani bir çözeltinin asit veya baz olma özelliğini göstermektedir. Çözelti; pH <7 ise asit, pH =7 ise nötr ve pH >7 ise bazdır [17].

İletkenlik, çözelti içinde iki elektrot arasındaki elektrik akımıdır. Elektrik akımı geçişi çözelti içindeki iyonlar tarafından yapılmaktadır. Suyun iletkenliği ne kadar az ise içerisindeki iyonlar da o kadar azdır. Saf suda H^+ ve OH^- iyonlarından dolayı çok az bir iletkenlik vardır. Bu iletkenlik ölçeğinin başlangıcı olarak kabul edilmektedir. İletkenlik “İletkenlik = 1/direnç ” eşitliği ile ifade edilmektedir. Ölçü birimi olarak Siemens/cm kullanılmaktadır ($S=Siemens=Ohm^{-1}$). Su analizlerinde Siemens birimi çok büyük olduğundan sonuçlar mikrosiemens (μS) cinsinden ifade edilmektedir [17].

Görsel 9.17.’de pH metre verilmiştir.



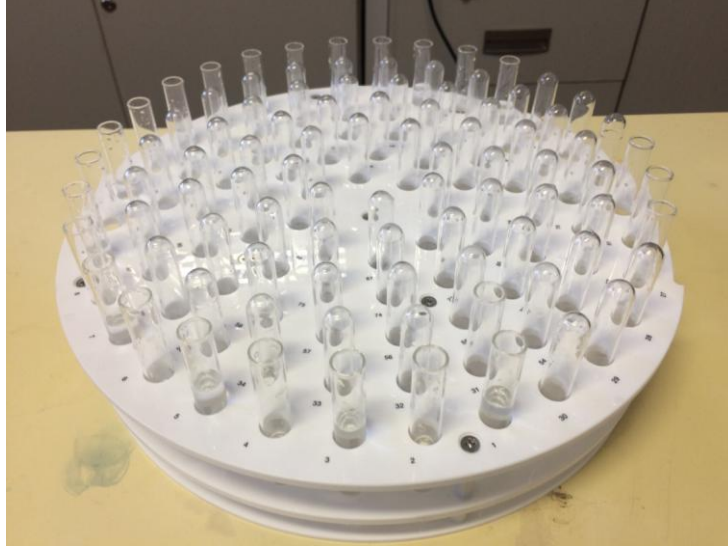
Görsel 9.17. pH metre

Toplam organik karbon (TOK), bir organik maddede bağlı bulunan karbon miktarıdır ve sıklıkla spesifik olmayan su kalitesi belirteci olarak kullanılmaktadır. Çürümüş bitkisel maddeler, bakteriyel büyüme ve canlıların metabolik aktiviteleri sonucunda açığa çıkan fülvik ve humik asitler TOK'un doğal bileşenleridir. TOK, organik kontaminasyonun derecesinin belirlenmesinde hızlı ve uygun bir yöntemdir. Test çok hızlı sonuç vermektedir. Ancak pahalı cihazlara ve kalifiye personele olan gereksinim dezavantajlarından. Test, belli bir miktar örneğin yüksek sıcaklık fırınına ya da kimyasal oksidasyon bölümüne enjekte edilmesi ile gerçekleşmektedir. Ortaya çıkan karbondioksit kantitatif olarak ölçülmektedir. TOK, hem bulunan ortak karbonu (TK), hem de çözünmüş karbondioksit ve karbonik asit tuzlarını ifade eden inorganik karbonu (İK) ölçmektedir. Toplam karbondan, inorganik karbon çıkarılarak toplam organik karbon bulunmaktadır [168].

Görsel 9.18.'de TOK ölçüm cihazı, Görsel 9.19.'da TOK ölçüm tüpleri verilmiştir.



Görsel 9.18. TOK ölçüm cihazı



Görsel 9.19. TOK ölçüm tüpleri

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), atıksuların karakterizasyonunda en önemli parametrelerden biridir. Gerek evsel gerekse de endüstriyel atık suların kirlilik derecesinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyolojik olarak ayrıştırılabildiğine bakılmaksızın hemen hemen bütün organik maddelerin ve bazı inorganik maddelerin de asidik ortamda ve kuvvetli bir oksitleyici yardımıyla (potasyum dikromat) oksitlenmesi sırasında harcanan oksijen miktarı olarak tanımlanmaktadır. KOİ deneyi sırasında organik maddeler CO_2 (karbondioksit) ve H_2O (su) 'ya dönüşmektedir. Biyolojik olarak ayrışamayan organik maddelerin büyük bir bölümü (örneğin; lignin, glikoz, vb.) tamamen okside edilmektedir. KOİ deneyinin biyolojik olarak ayrışamayan organik maddeleri de okside etmesi bu deneyin önemli dezavantajlarından biridir. Çünkü bu deneydeki süreçler doğada var olan bozunma ve ayrışma süreçlerini temsil etmemektedir. Aynı zamanda biyolojik olarak ayrışabilen maddelerin de bozunma hızları hakkında herhangi bir bilgi vermemektedir. KOİ deneyinin en önemli avantajı kısa sürede gerçekleştirilmesidir. Bu özelliği ile pek çok durumda BOİ deneyinin yerine kullanılmaktadır [168].

Görsel 9.20.'de KOİ reaktörü, Görsel 9.21.'de titrasyon öncesi durum ve Görsel 9.22.'de titrasyon sonrası durum verilmiştir.



Görsel 9.20. *KOI reaktörü*



Görsel 9.21. *Titrasyon öncesi*



Görsel 9.22. *Titrasyon sonrası*

Deneysel çalışmalardan elde edilen veriler ile % giderim hesaplamaları yapılmadan önce KOİ analizi ve TOK analizi değerleri hesaplanmıştır.

Bu değerler hesaplandıktan sonra ise, hem KOİ analizi için hem de TOK analizi için % giderim hesabı yapılp, kirletici giderme verimleri hesaplanmıştır.

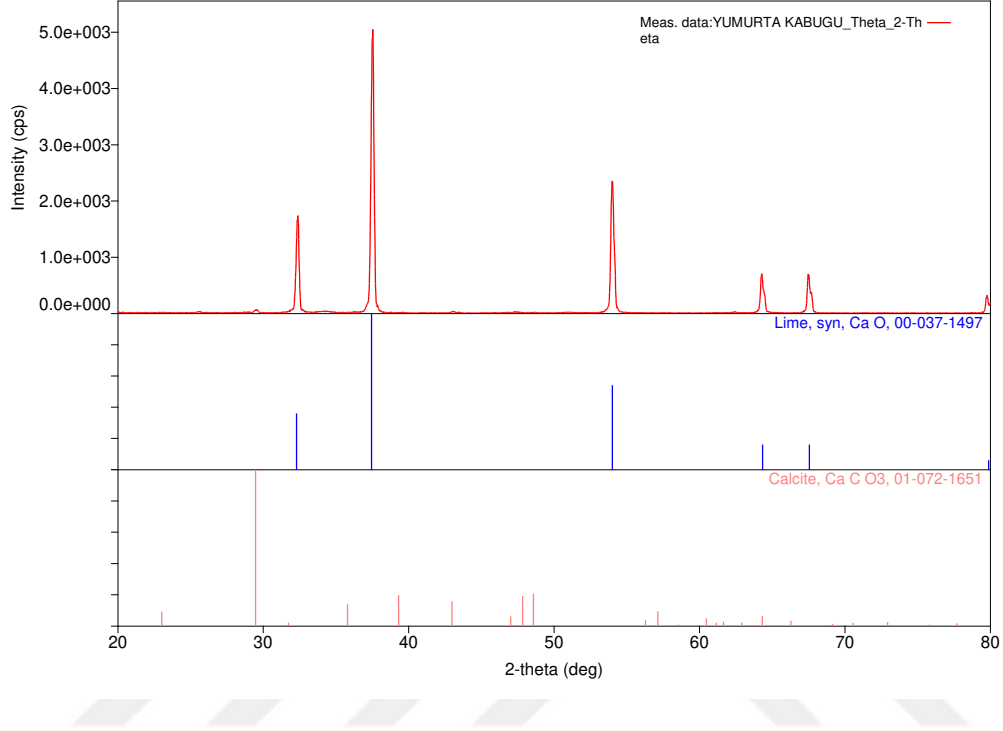
Son olarak da yapılan deneylerin her bir KOİ analizi sonuçları kendi içinde karşılaştırıldıktan sonra, TOK analizi sonuçları da kendi içinde karşılaştırılmıştır. Ardından, KOİ analizi sonuçları ve TOK analizi sonuçları da birbirleriyle karşılaştırılmıştır ve optimum giderim değerleri belirlenmiştir.



10. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

10.1. Kalsiyum Oksitin XRD (X-Işınları Kırınım Cihazı) Analizi Sonuçları

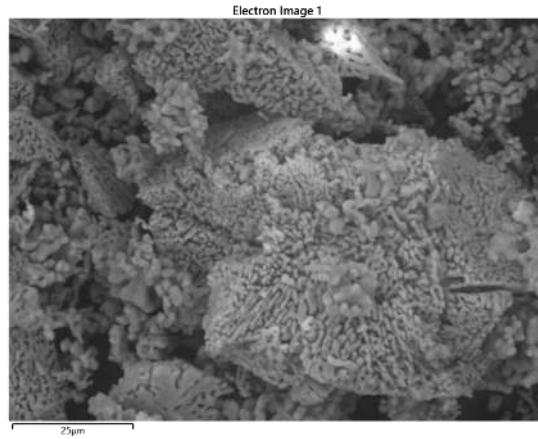
XRD faz veri deseni Şekil 10.1.'de verilmiştir.



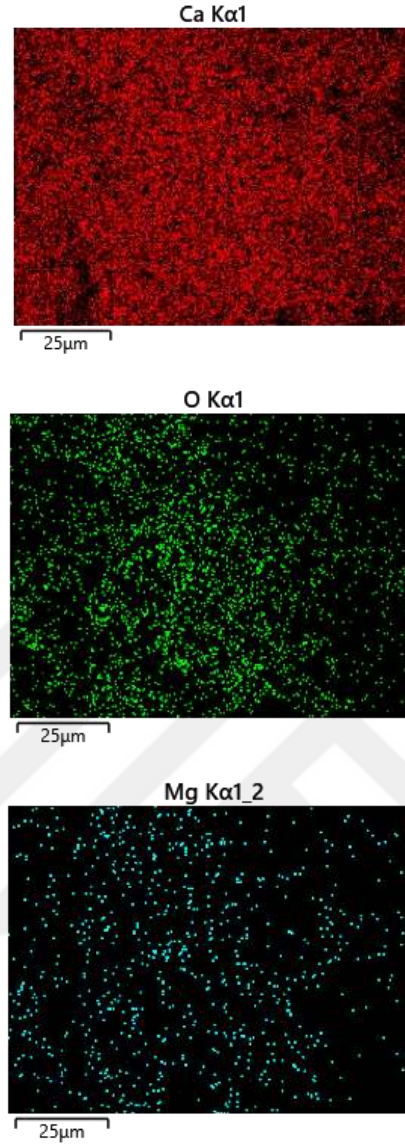
Şekil 10.1. XRD faz veri deseni

10.2. Kalsiyum Oksitin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi Sonuçları

CaO'ın SEM analizi sonuçları Görsel 10.1.'de, EDX sonuçları Görsel 10.2'de gösterilmiştir.

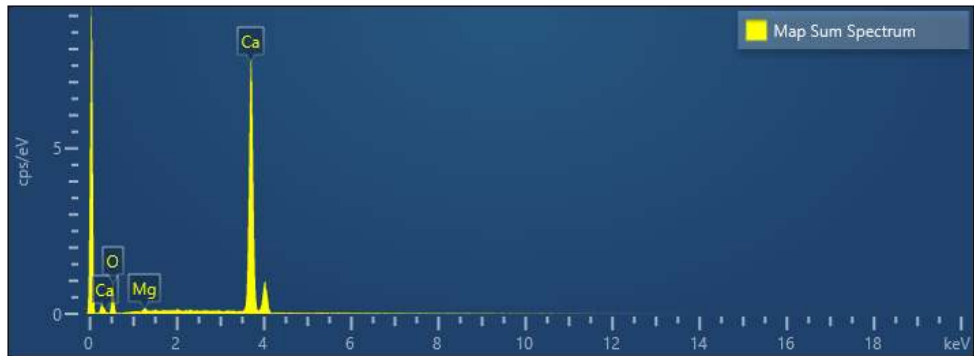


Görsel 10.1. SEM sonuçları

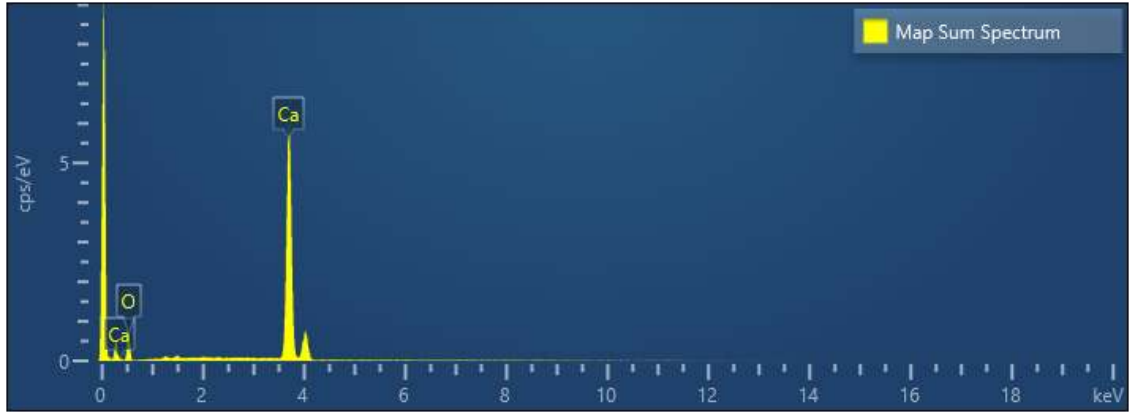


Görsel 10.2. EDX sonuçları

Magnezyumun dahil olduğu EDX sonucu Şekil 10.2.'de, magnezyumun dahil olmadığı EDX sonucu Şekil 10.3.'te verilmiştir.



Şekil 10.2. Magnezyumun dahil olduğu EDX sonuçları



Şekil 10.3. Magnezyumun dahil olmadığı EDX sonuçları

Tablo 10.1.'de EDX sonuçları verilmiştir.

Tablo 10.1. EDX sonuçları

Harita Toplam Spektrum				
Element	Çizgi Türü	Kütlece Yüzde (%)	Sigma Kütlece Yüzde (%)	Atomik Yüzde (%)
O	K serisi	35,13	0,68	57,44
Ca	K serisi	64,32	0,68	41,98
Mg	K serisi	0,54	0,68	0,58
Toplam		100,00		100,00

10.3. Model Atık Suyun Özellikleri

Aşağıdaki Tablo 10.2.'de model atık suyun özellikleri verilmiştir.

Tablo 10.2. Model atık su özellikleri

KOİ (mg/L)	≈ 876
TOK (mg/L)	≈ 288
pH	7,97
İletkenlik (µS/cm)	34,10

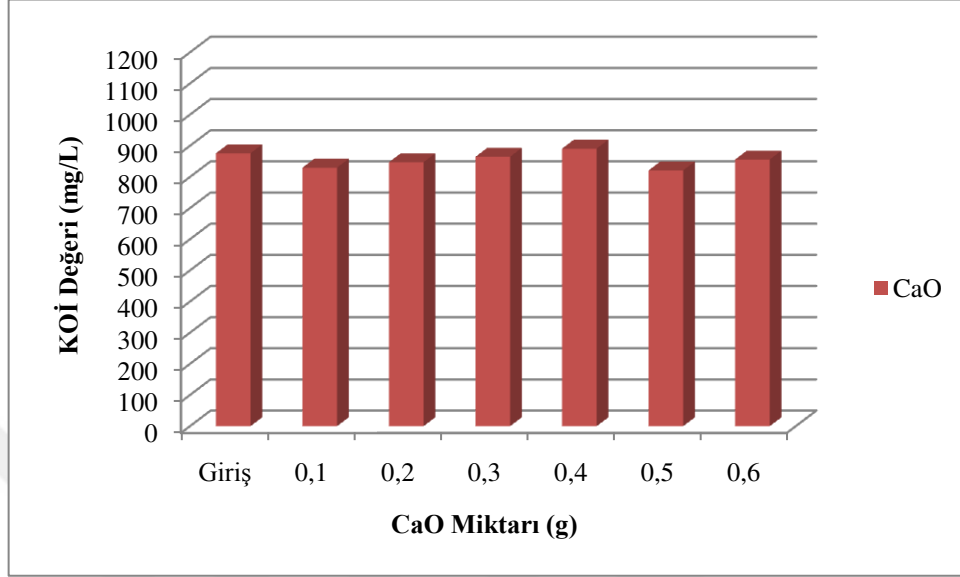
10.4. Tam Karıştırmalı Reaktörde Kesikli Akışta Arıtım Sonuçları

10.4.1. Kalsiyum oksit ile arıtım sonuçları

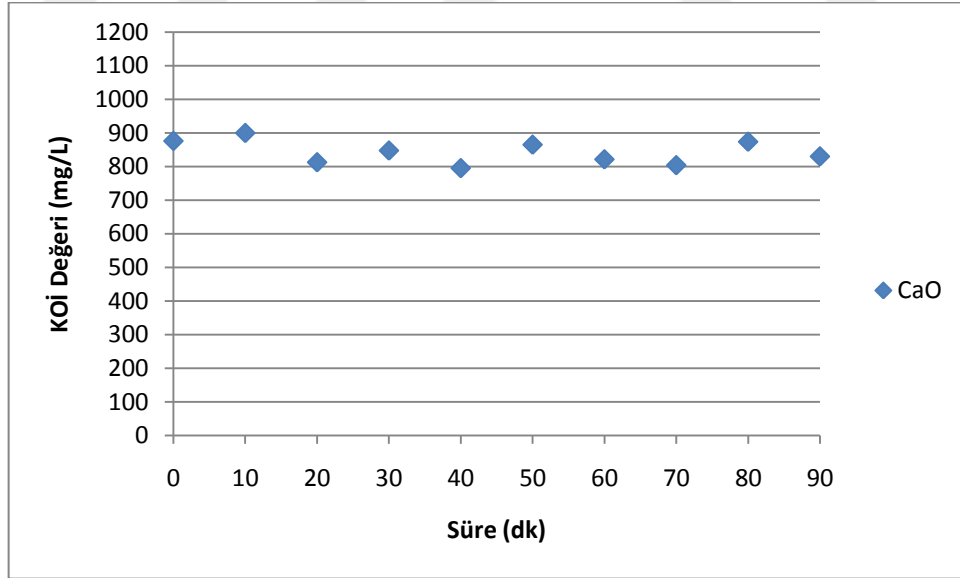
10.4.1.1. KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) analizi sonuçları

100 mL model atık suda 0,1 g; 0,2 g; 0,3; 0,4 g; 0,5 g ve 0,6 g CaO kullanılarak yapılan arıtım için KOİ analizi sonuçları Şekil 10.4.'de verilmiştir.

400 mL model atık suda 0,6 g CaO kullanılarak yapılan arıtım için KOİ analizi sonuçları Şekil 10.5.'te verilmiştir.



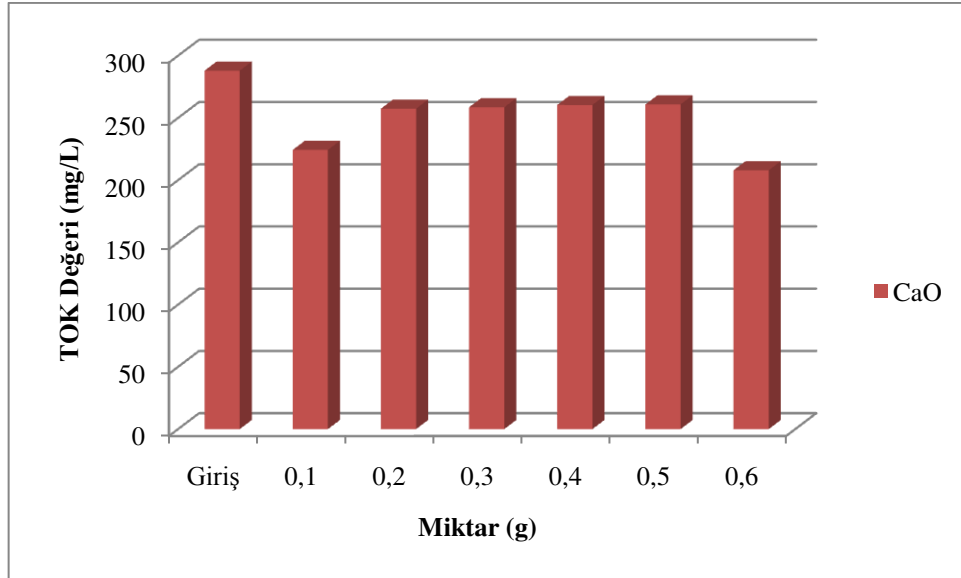
Şekil 10.4. 100 mL model atık suda 0,1 g ; 0,2 g ; 0,3g ; 0,4 g ; 0,5 g ve 0,6 g CaO kullanılarak yapılan arıtım için KOİ analizi sonuçları



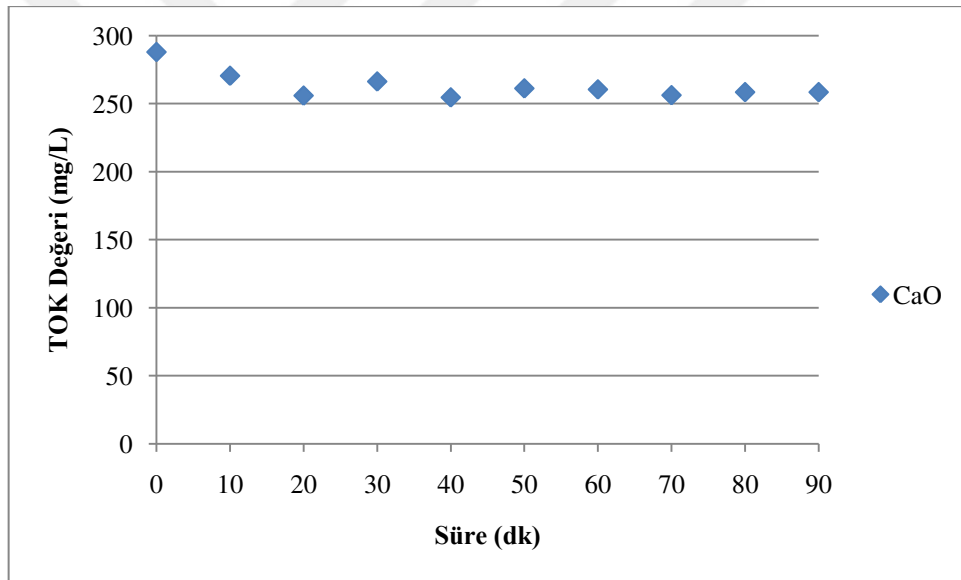
Şekil 10.5. 400 mL model atık suda 0,6 g CaO kullanılarak yapılan arıtım için KOİ analizi sonuçları

10.4.1.2. TOK (Toplam organik karbon) analizi sonuçları

100 mL model atık suda 0,1 g ; 0,2 g ; 0,3 ; 0,4 g ; 0,5 g ve 0,6 g CaO kullanılarak yapılan arıtım için TOK analizi sonuçları Şekil 10.6.'da, 400 mL model atık suda 0,6 g CaO kullanılarak yapılan arıtım için TOK analizi sonuçları Şekil 10.7.'de verilmiştir.



Şekil 10.6. 100 mL model atık suda 0,1 g ; 0,2 g ; 0,3g ; 0,4 g ; 0,5 g ve 0,6 g CaO kullanılarak yapılan arıtım için TOK analizi sonuçları

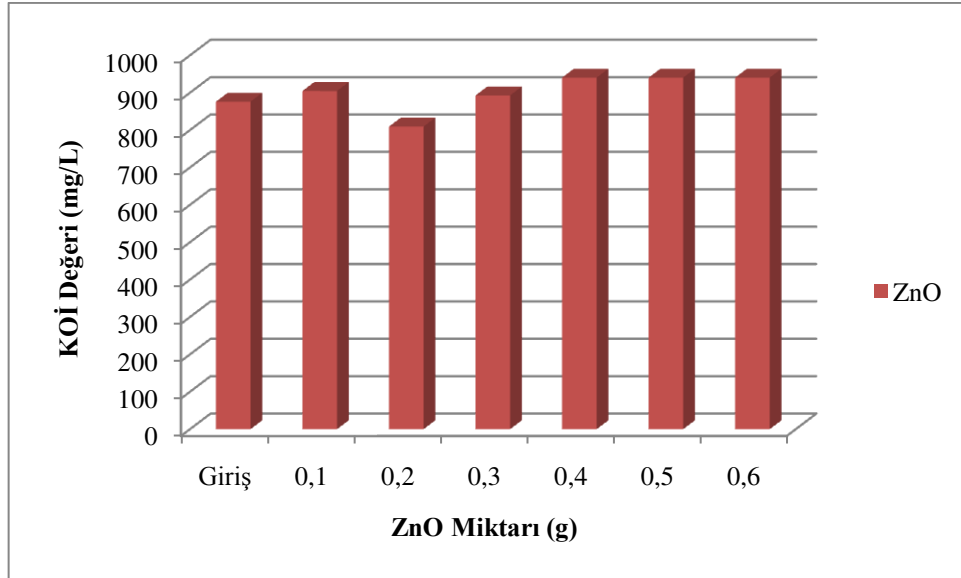


Şekil 10.7. 400 mL model atık suda 0,6 g CaO kullanılarak yapılan arıtım için TOK analizi sonuçları

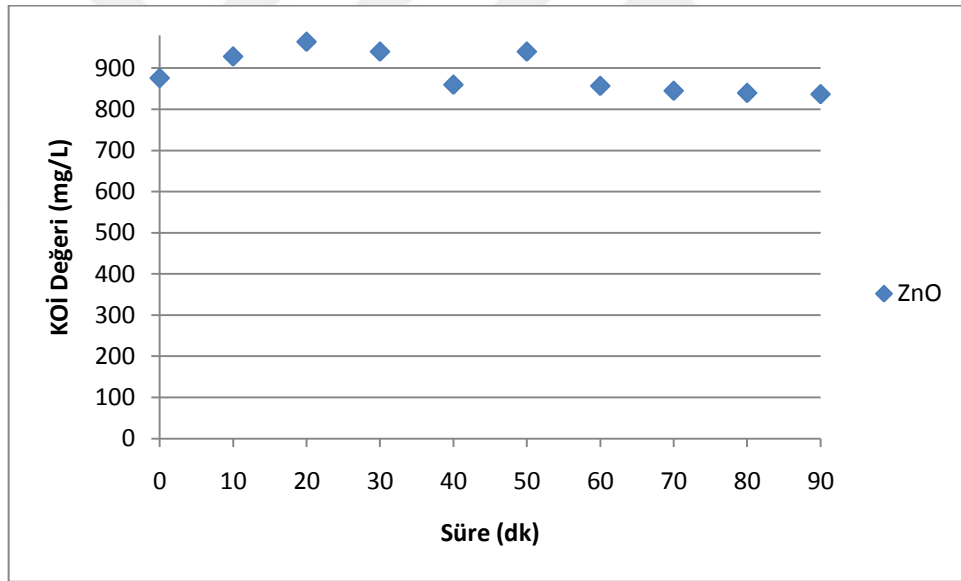
10.4.2. Çinko oksit ile arıtım

10.4.2.1. KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) analizi sonuçları

100 mL model atık suda 0,1 g ; 0,2 g ; 0,3 g ; 0,4 g ; 0,5 g ve 0,6 g ZnO kullanılarak yapılan arıtım için KOİ analizi sonuçları Şekil 10.8.'te, 400 mL model atık suda 0,6 g ZnO kullanılarak yapılan arıtım için KOİ analizi sonuçları Şekil 10.9.'da verilmiştir.

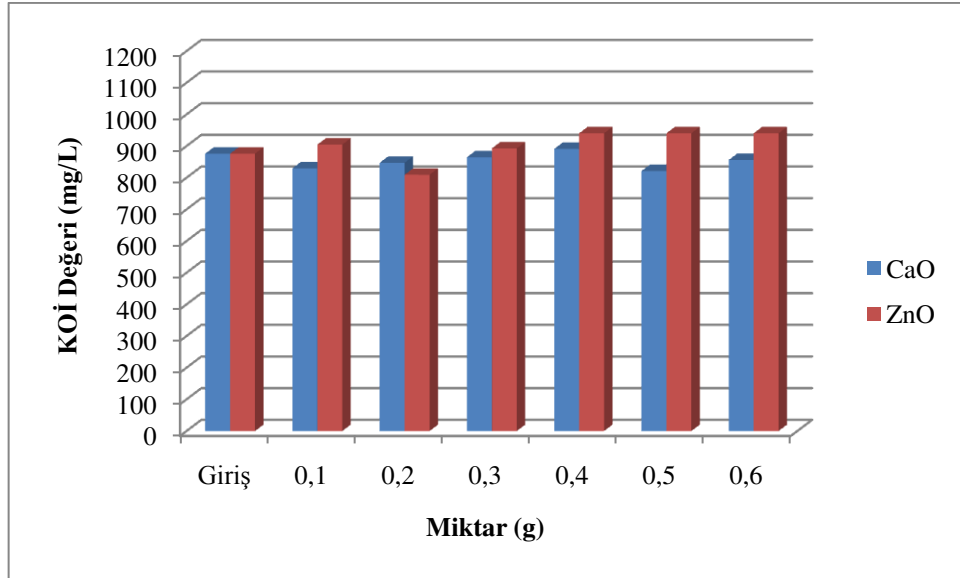


Şekil 10.8. 100 mL model atık suda 0,1 g ; 0,2 g ; 0,3 g ; 0,4 g ; 0,5 g ve 0,6 g ZnO kullanılarak yapılan arıtım için KOİ analizi sonuçları

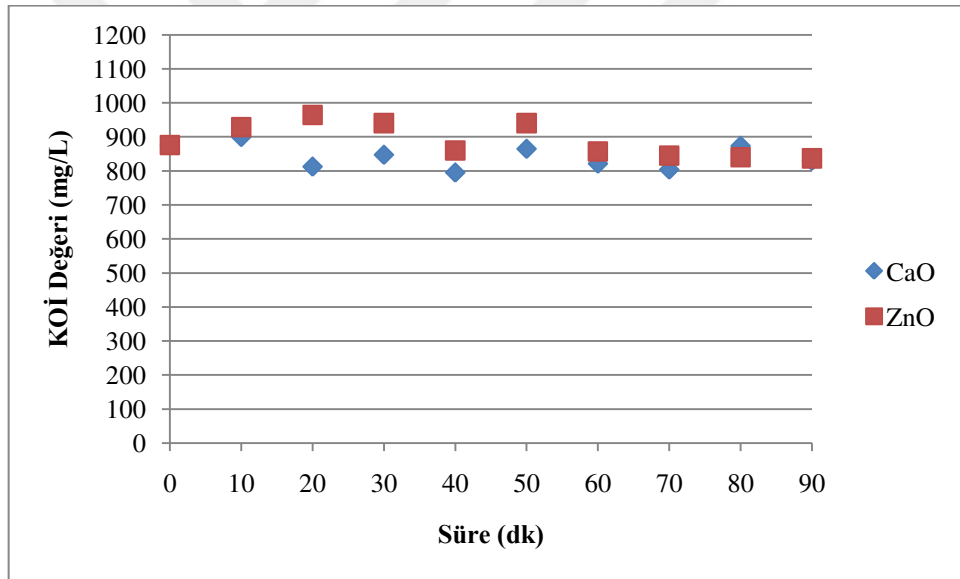


Şekil 10.9. 400 mL model atık suda 0,6 g ZnO kullanılarak yapılan arıtım için KOİ analizi sonuçları

100 mL model atık suda 0,1 g ; 0,2 g ; 0,3 g ; 0,4 g ; 0,5 g ve 0,6 g CaO ve ZnO kullanılarak yapılan arıtım karşılaştırılması Şekil 10.10.'da 400 mL model atık suda 0,6 g CaO ve ZnO kullanılarak yapılan arıtım karşılaştırılması Şekil 10.11.'de verilmiştir.



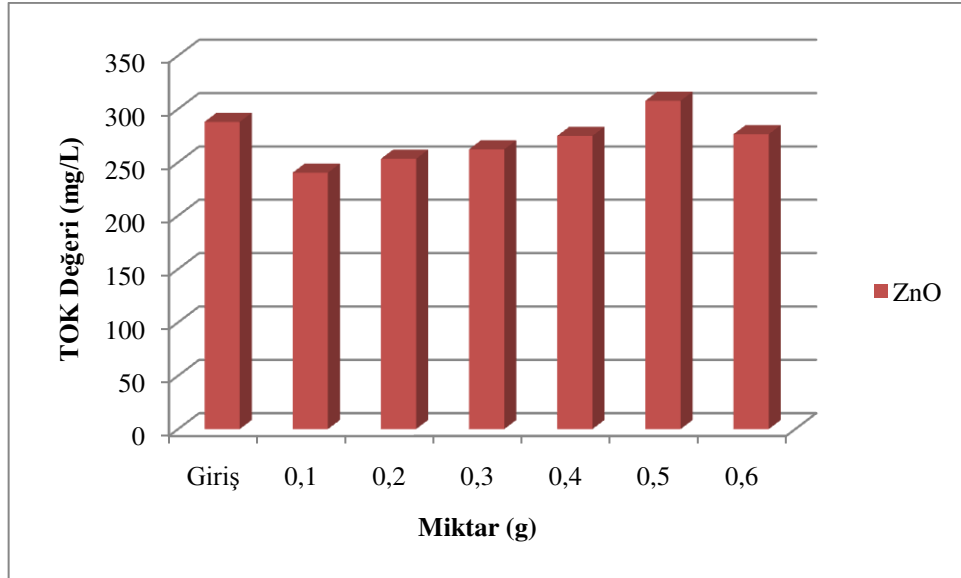
Şekil 10.10. 100 mL model atık suda 0,1 g ; 0,2 g ; 0,3 g ; 0,4 g ; 0,5 g ve 0,6 g CaO ve ZnO kullanılarak yapılan arıtımın KOİ karşılaştırılması



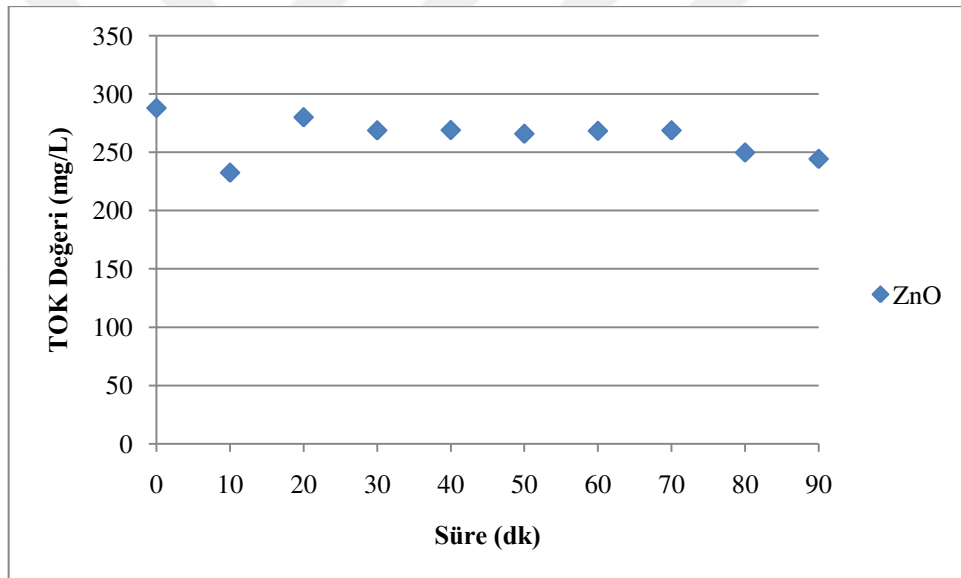
Şekil 10.11. 400 mL model atık suda 0,6 g CaO ve ZnO kullanılarak yapılan arıtımın KOİ karşılaştırılması

10.4.2.2. TOK (Toplam organik karbon) analizi sonuçları

100 mL model atık suda 0,1 g; 0,2 g; 0,3 g; 0,4 g; 0,5 g ve 0,6 g ZnO kullanılarak yapılan arıtım için TOK analizi sonuçları Şekil 10.11.'de 400 mL model atık suda 0,6 g ZnO kullanılarak yapılan arıtım için TOK analizi sonuçları Şekil 10.12.'de verilmiştir.

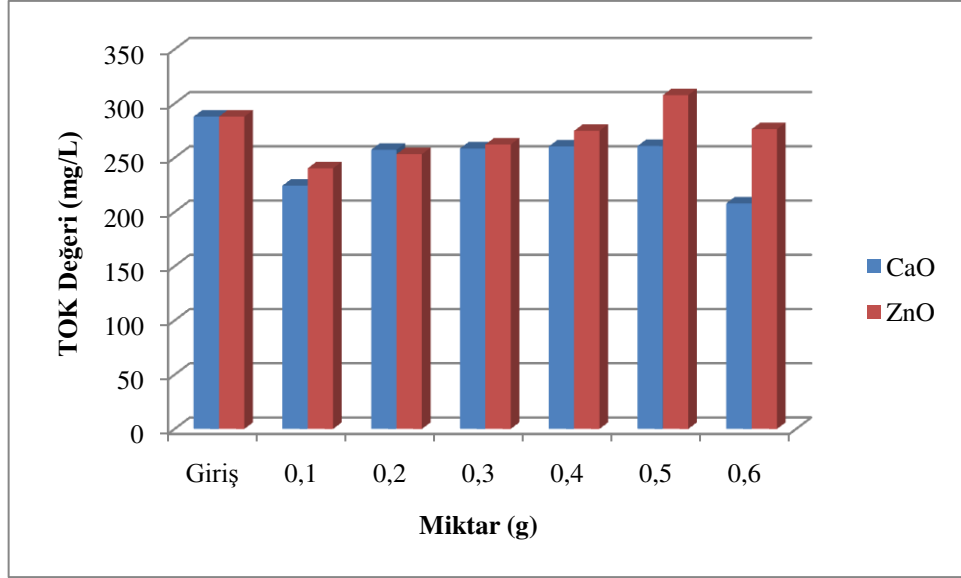


Şekil 10.11. 100 mL model atık suda 0,1 g ; 0,2 g ; 0,3 g ; 0,4 g ; 0,5 g ve 0,6 g ZnO kullanılarak yapılan arıtım için TOK analizi sonuçları

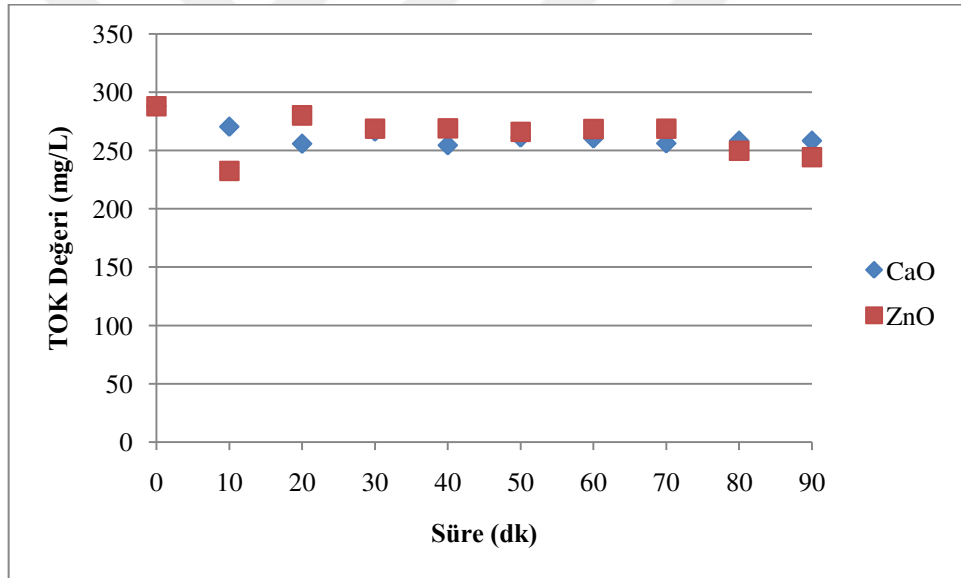


Şekil 10.12. 400 mL model atık suda 0,6 g ZnO kullanılarak yapılan arıtım için TOK analizi sonuçları

100 mL model atık suda 0,1 g ; 0,2 g ; 0,3 g ; 0,4 g ; 0,5 g ve 0,6 g CaO ve ZnO kullanılarak yapılan arıtım karşılaştırılması Şekil 10.13.'te 400 mL model atık suda 0,6 g CaO ve ZnO kullanılarak yapılan arıtım karşılaştırılması Şekil 10.14.'de verilmiştir



Şekil 10.13. 100 mL model atık suda 0,1 g ; 0,2 g ; 0,3 g ; 0,4 g ; 0,5 g ve 0,6 g CaO ve ZnO kullanılarak yapılan arıtımın TOK karşılaştırılması



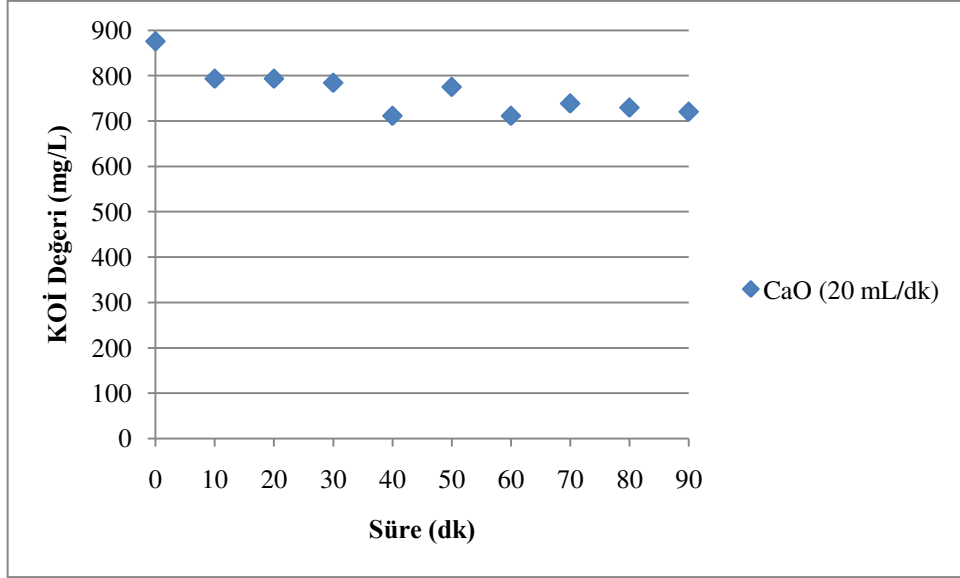
Şekil 10.14. 400 mL model atık suda 0,6 g CaO ve ZnO kullanılarak yapılan arıtımın TOK karşılaştırılması

10.5. Dolgulu Reaktörde Yarı Sürekli Akışta Arıtım Sonuçları

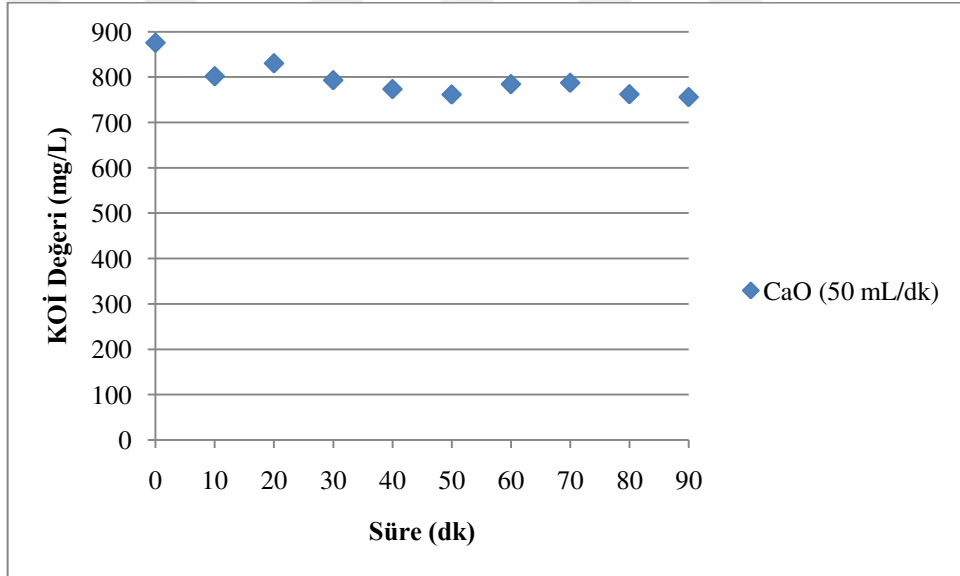
10.5.1. Kalsiyum oksit katkılı polipropilen malzeme ile arıtım

10.5.1.1. KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) analizi sonuçları

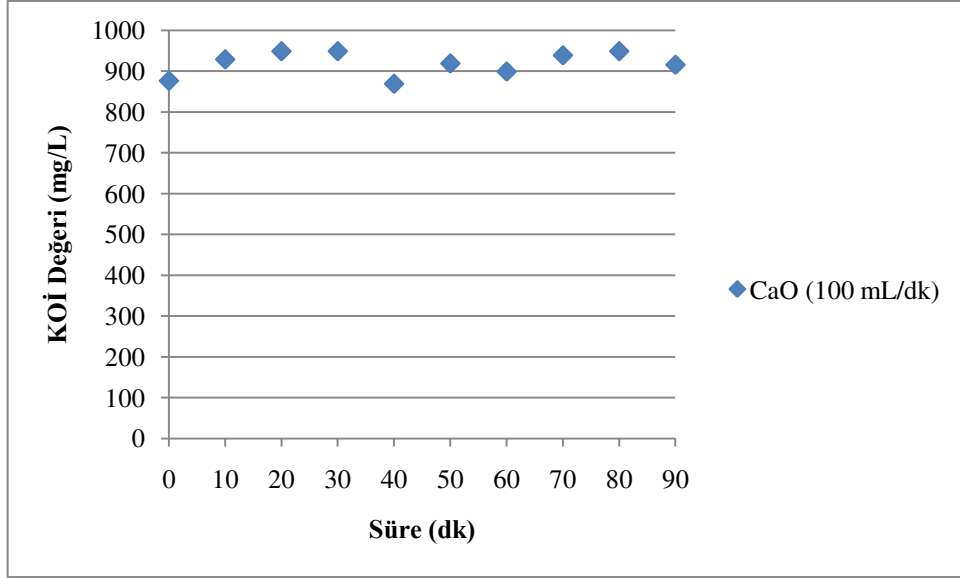
%10 CaO katkılı polipropilen malzeme ile 20 mL/dk debide yapılan arıtım için KOİ analizi sonuçları Şekil 10.15.'te, 50 mL/dk debide yapılan arıtım için KOİ analizi sonuçları Şekil 10.16.'da, 100 mL/dk debide yapılan arıtım için KOİ analizi sonuçları Şekil 10.17.'de verilmiştir.



Şekil 10.15. 20 mL/dk debi için KOİ analizi sonuçları (%10 CaO katkılı)

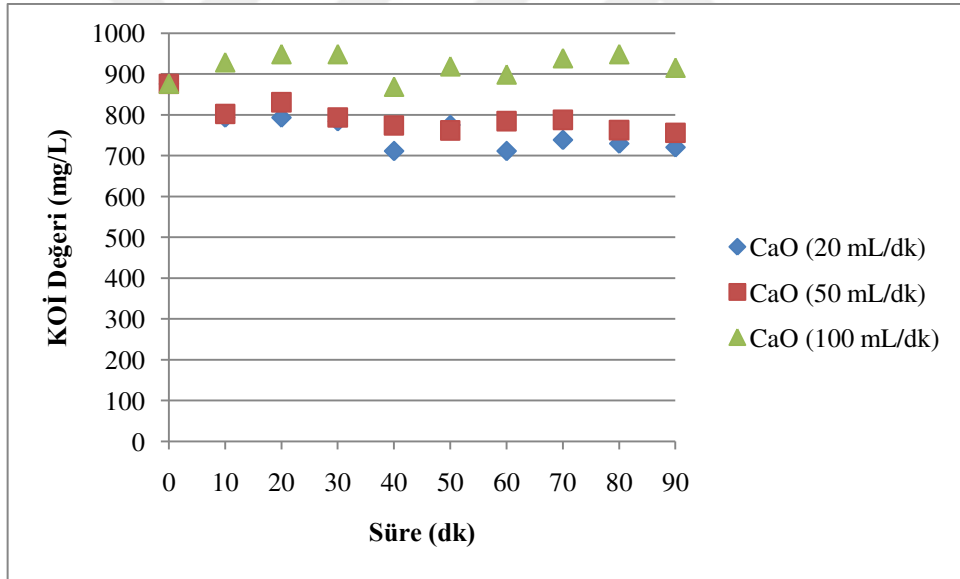


Şekil 10.16. 50 mL/dk debi için KOİ analizi sonuçları (%10 CaO katkılı)



Şekil 10.17. 100 mL/dk debi için KOİ analizi sonuçları (%10 CaO katkılı)

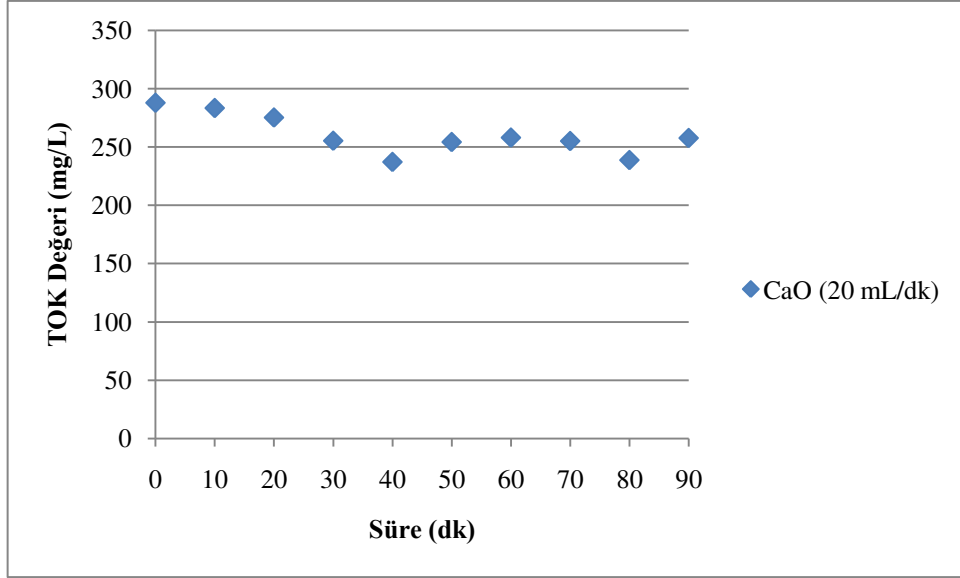
Şekil 10.18.'de 20, 50 ve 100 mL/dk debileri için KOİ analizi sonuçları (%10 CaO katkılı) verilmiştir.



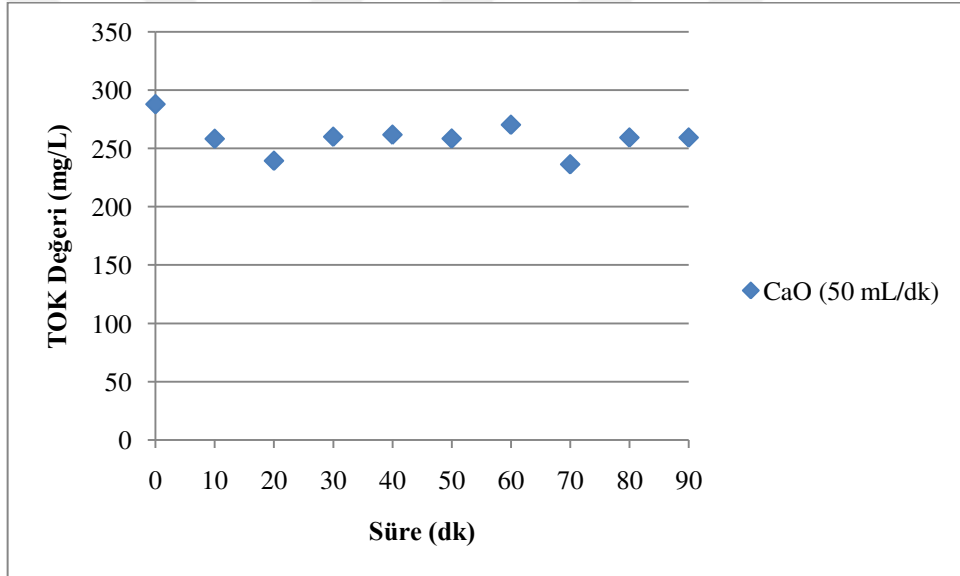
Şekil 10.18. 20, 50 ve 100 mL/dk debileri için KOİ analizi sonuçları (%10 CaO katkılı)

10.5.1.2. TOK (Toplam organik karbon) analizi sonuçları

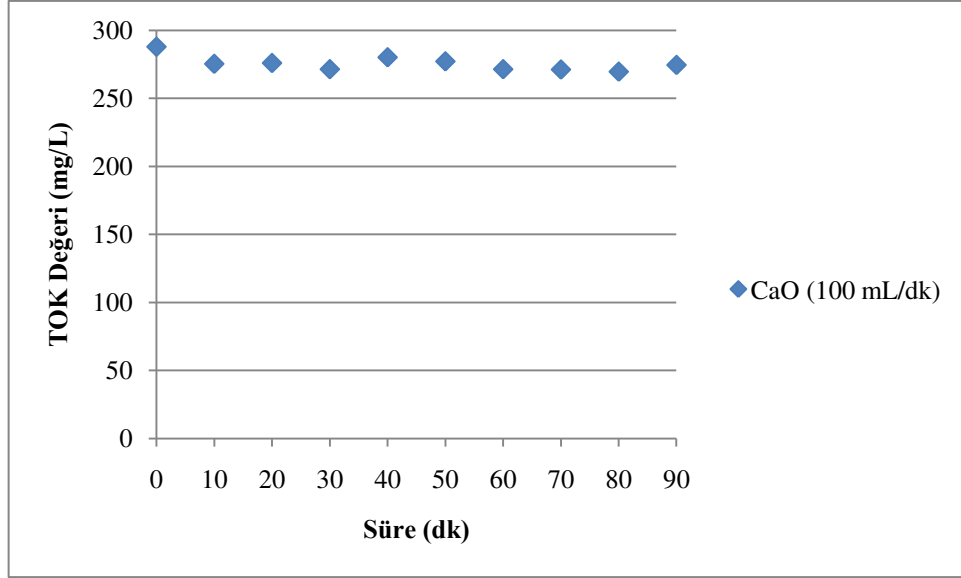
%10 CaO katkılı polipropilen malzeme ile 20 mL/dk debide yapılan arıtım için TOK analizi sonuçları Şekil 10.19.'da, 50 mL/dk debide yapılan arıtım için TOK analizi sonuçları Şekil 10.20.'de, 100 mL/dk debide yapılan arıtım için TOK analizi sonuçları Şekil 10.21.'de verilmiştir.



Şekil 10.19. 20 mL/dk debi için TOK analizi sonuçları (%10 CaO katkılı)

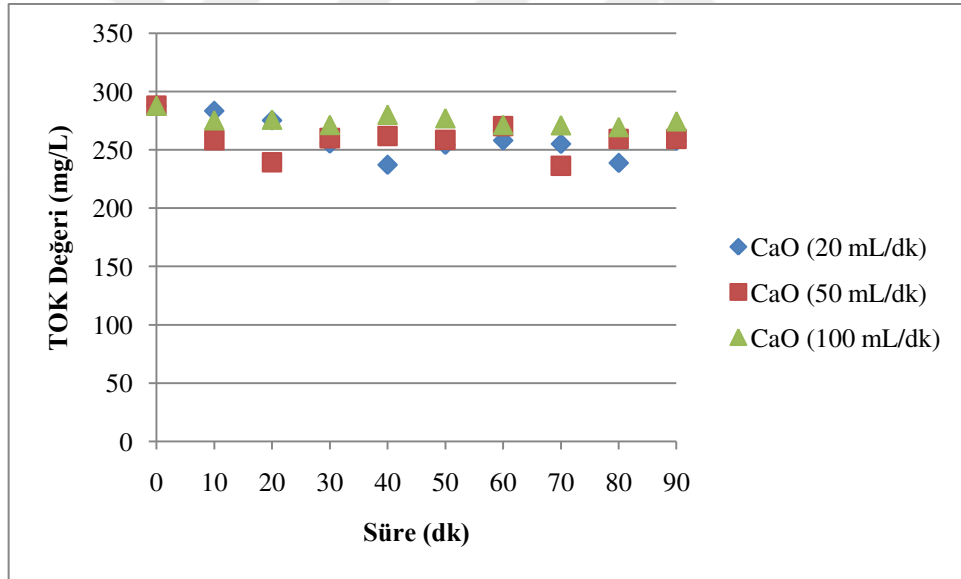


Şekil 10.20. 50 mL/dk debi için TOK analizi sonuçları (%10 CaO katkılı)



Şekil 10.21. 100 mL/dk debi için TOK analizi sonuçları (%10 CaO katkılı)

Şekil 10.22.'de 20, 50 ve 100 mL/dk debileri için TOK analizi sonuçları (%10 CaO katkılı) verilmiştir.

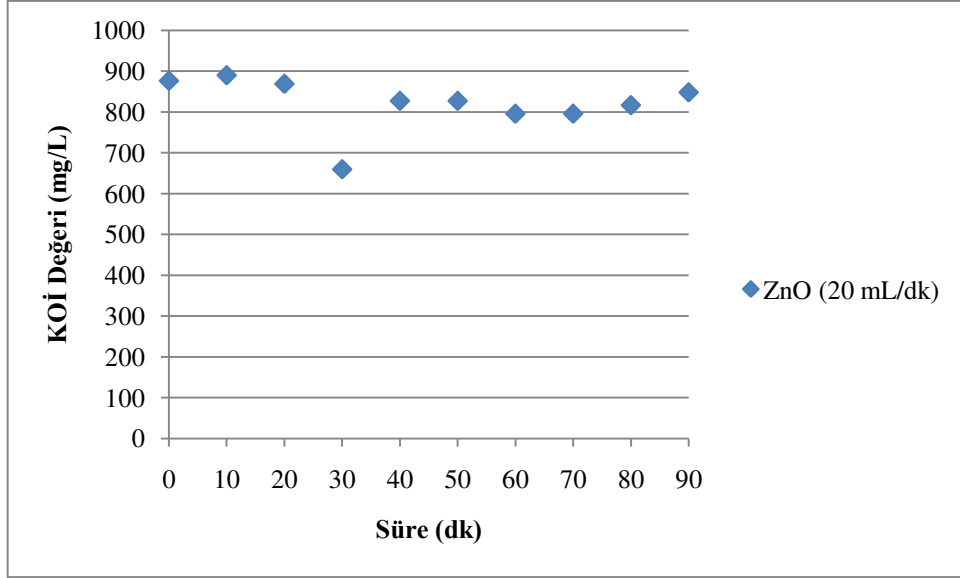


Şekil 10.22. 20, 50 ve 100 mL/dk debileri için TOK analizi sonuçları (%10 CaO katkılı)

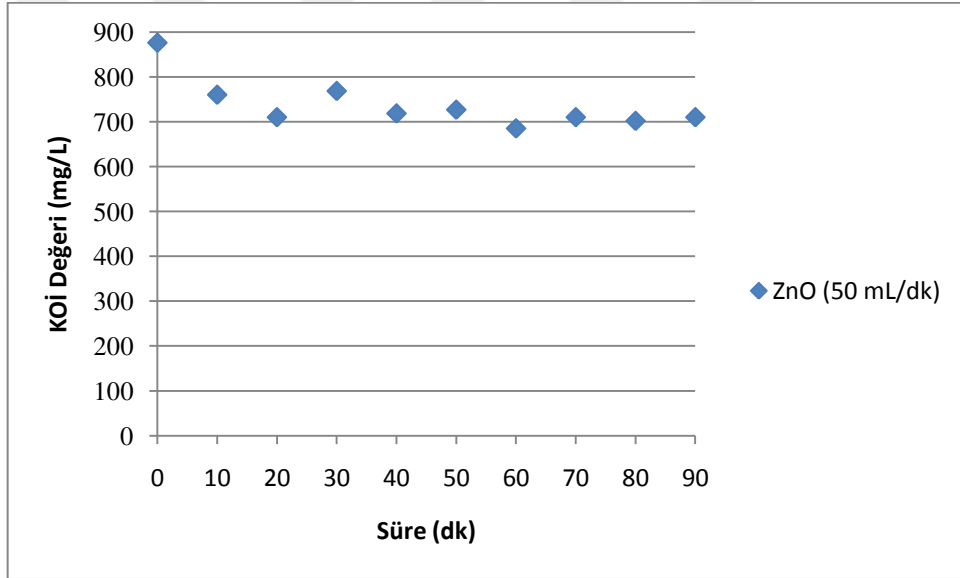
10.5.2. Çinko oksit katkılı polipropilen malzeme ile arıtım

10.5.2.1. KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) analizi sonuçları

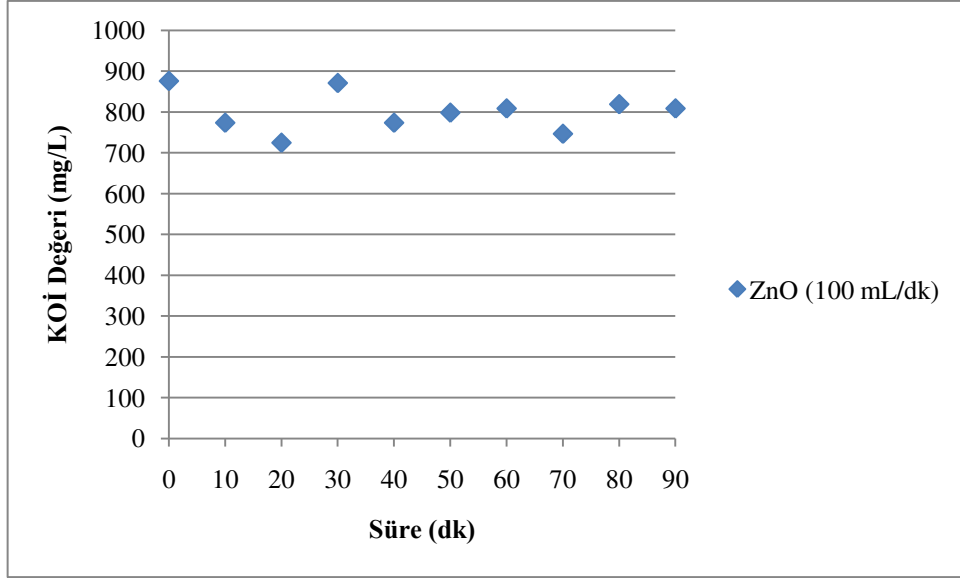
%10 ZnO katkılı polipropilen malzeme ile 20 mL/dk debide yapılan arıtım için KOİ analizi sonuçları Şekil 10.23.'te, 50 mL/dk debide yapılan arıtım için KOİ analizi sonuçları Şekil 10.24.'de, 100 mL/dk debide yapılan arıtım için KOİ analizi sonuçları Şekil 10.25.'te verilmiştir.



Şekil 10.23. 20 mL/dk debi için KOİ analizi sonuçları (%10 ZnO katkılı)

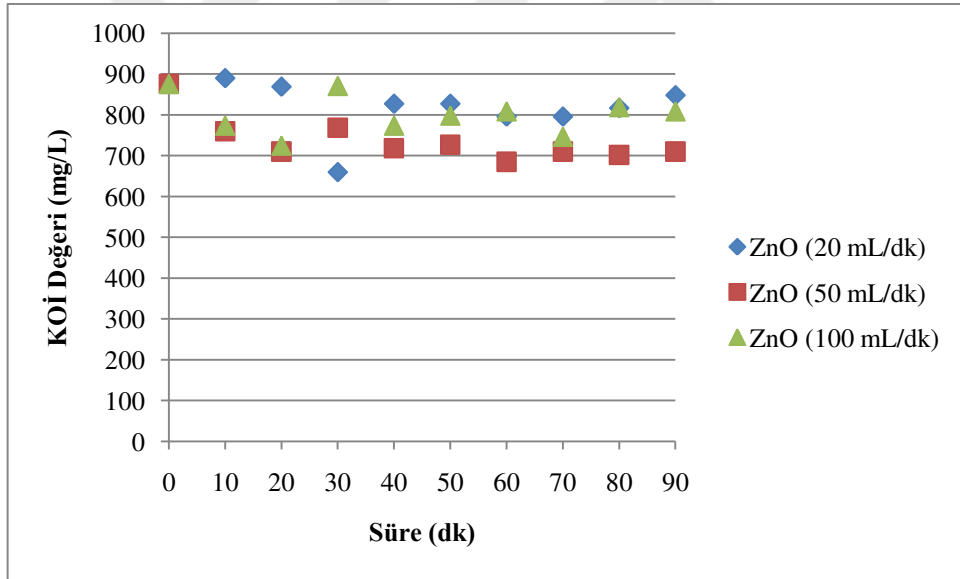


Şekil 10.24. 50 mL/dk debi için KOİ analizi sonuçları (%10 ZnO katkılı)



Şekil 10.25. 100 mL/dk debi için KOİ analizi sonuçları (%10 ZnO katkılı)

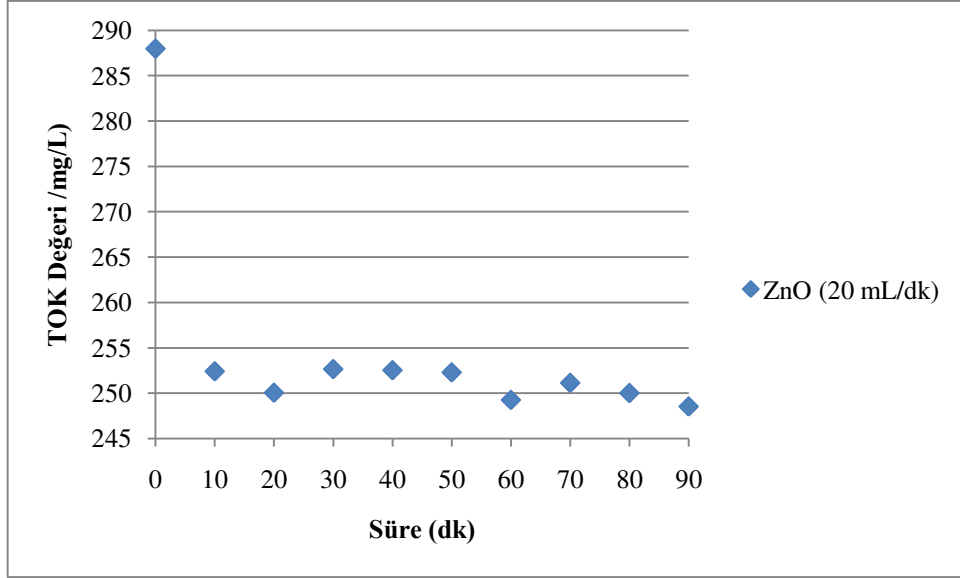
Şekil 10.26.'da 20, 50, 100 mL/dk debileri için KOİ analizi sonuçları verilmiştir.



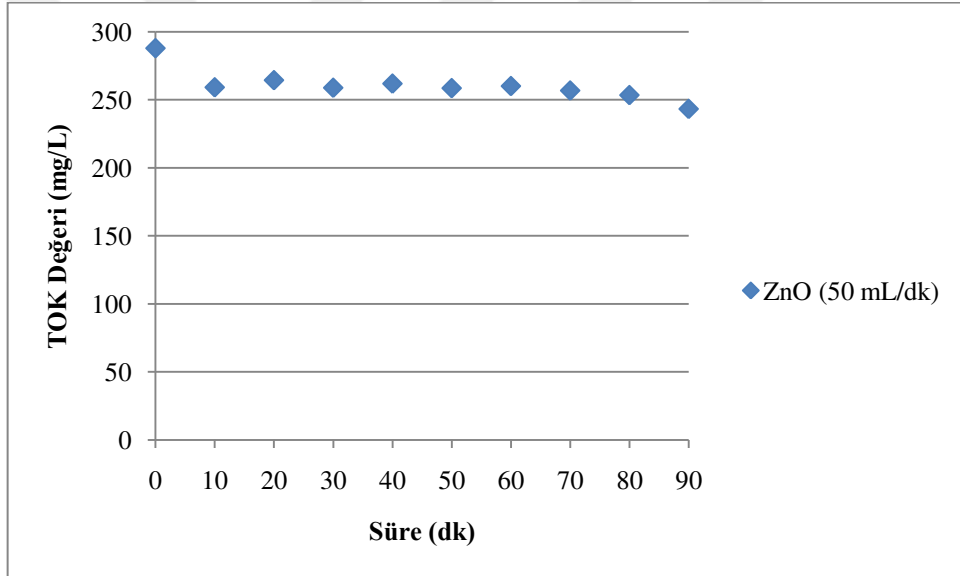
Şekil 10.26. 20, 50, 100 mL/dk debileri için KOİ analizi sonuçları (%10 ZnO katkılı)

10.5.2.2. TOK (Toplam organik karbon) analizi sonuçları

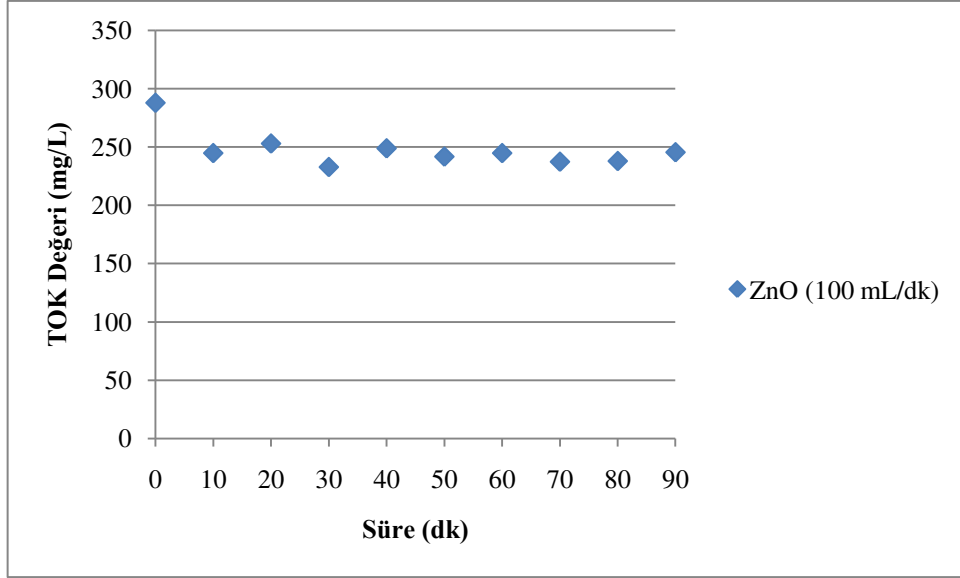
%10 ZnO katkılı polipropilen malzeme ile 20 mL/dk debide yapılan arıtım için TOK analizi sonuçları Şekil 10.27.'de, 50 mL/dk debide yapılan arıtım için TOK analizi sonuçları Şekil 10.28.'de, 100 mL/dk debide yapılan arıtım için TOK analizi sonuçları Şekil 10.29.'da verilmiştir.



Şekil 10.27. 20 mL/dk debi için TOK analizi sonuçları (%10 ZnO katkılı)

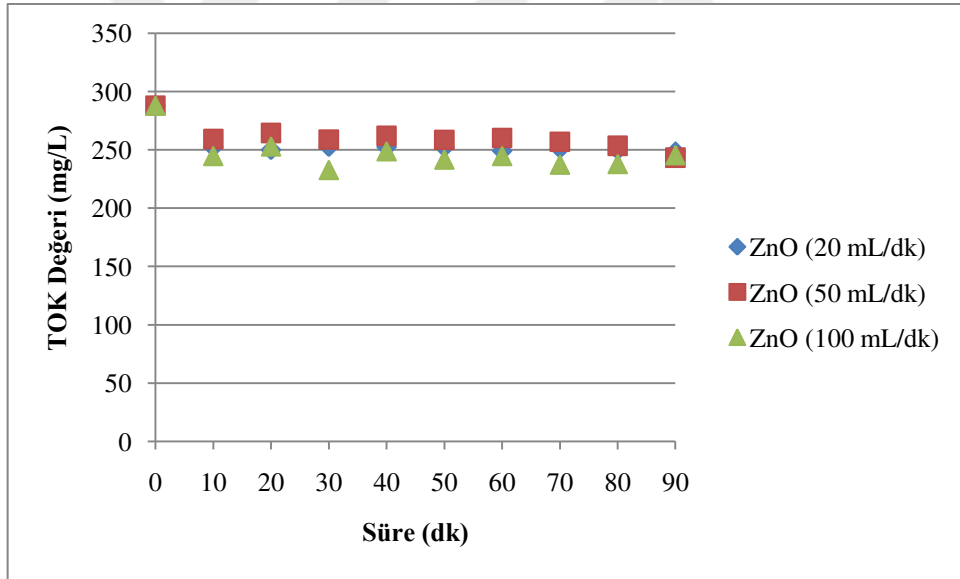


Şekil 10.28. 50 mL/dk debi için TOK analizi sonuçları (%10 ZnO katkılı)



Şekil 10.29. 100 mL/dk debi için TOK analizi sonuçları (%10 ZnO katkılı)

Şekil 10.30.'da 20, 50, 100 mL/dk debileri için TOK analizi sonuçları verilmiştir.

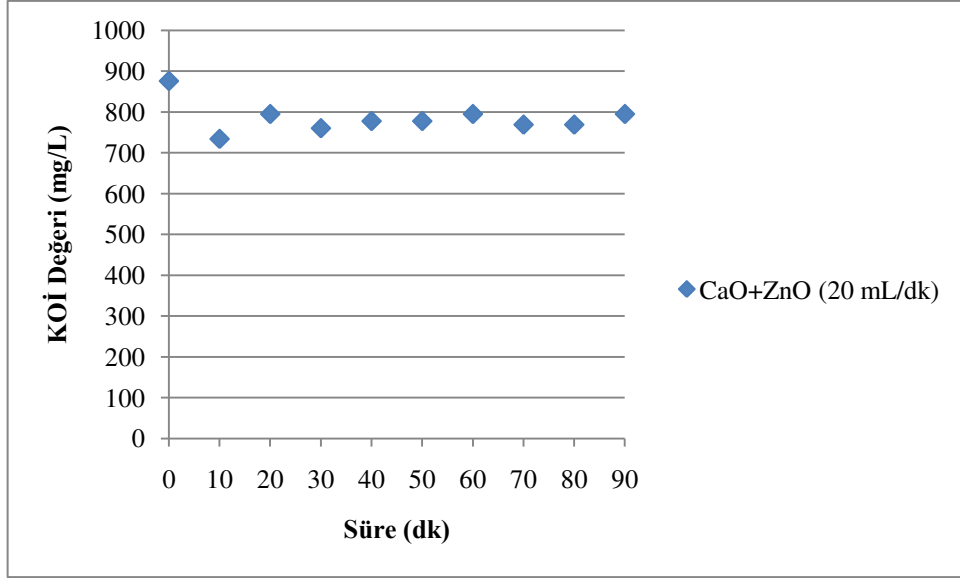


Şekil 10.30. 20, 50, 100 mL/dk debileri için TOK analizi sonuçları (%10 ZnO katkılı)

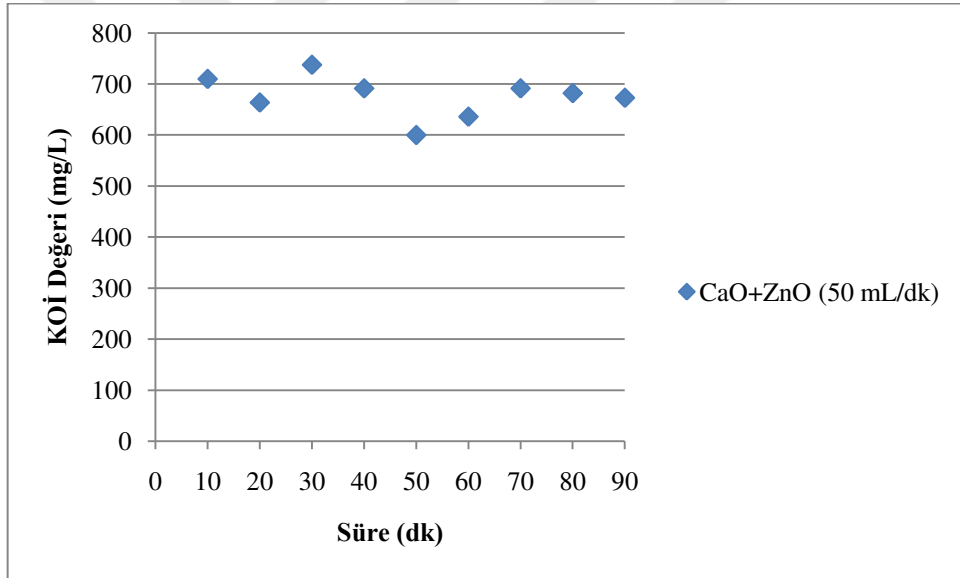
10.5.3. Kalsiyum oksit ve çinko oksit katkılı polipropilen malzeme ile arıtım

10.5.3.1. KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) analizi sonuçları

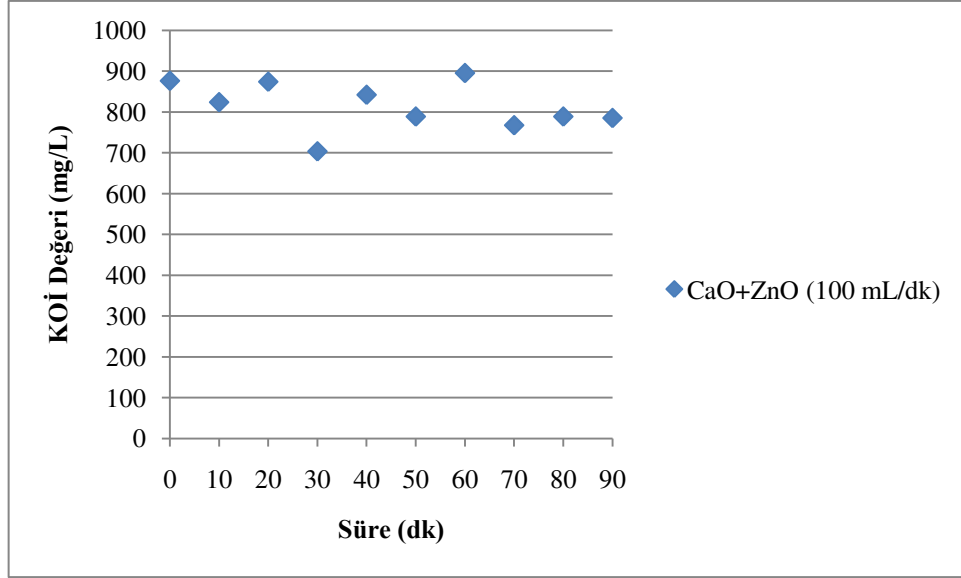
%5 CaO ve %5 ZnO katkılı polipropilen malzeme ile 20 mL/dk debide yapılan arıtım için KOİ analizi sonuçları Şekil 10.31.'de, 50 mL/dk debide yapılan arıtım için KOİ analizi sonuçları Şekil 10.32.'de, 100 mL/dk debide yapılan arıtım için KOİ analizi sonuçları Şekil 10.33.'te verilmiştir.



Şekil 10.31. 20 mL/dk debi için KOİ analizi sonuçları
(%5 CaO ve %5 ZnO katkılı)

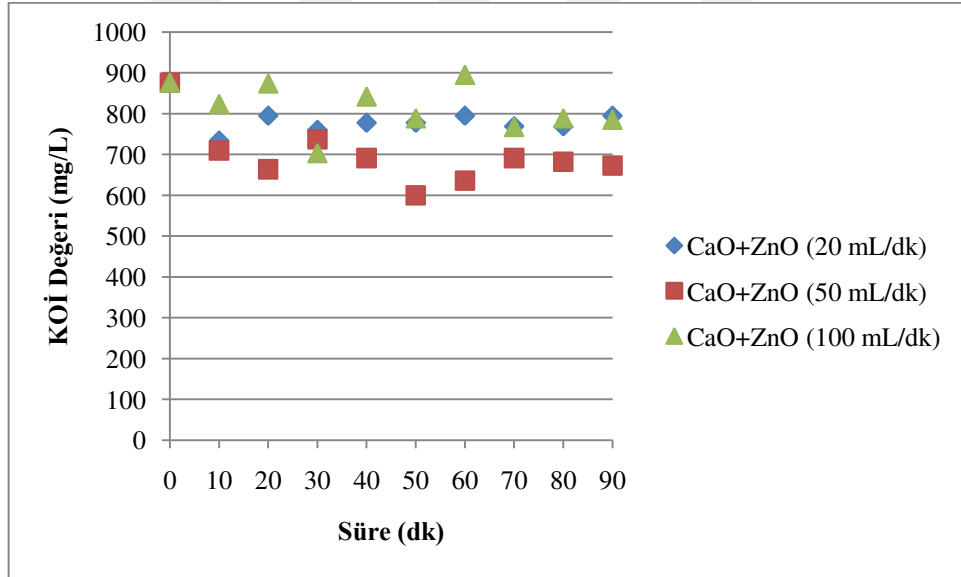


Şekil 10.32. 50 mL/dk debi için KOİ analizi sonuçları
(%5 CaO ve %5 ZnO katkılı)



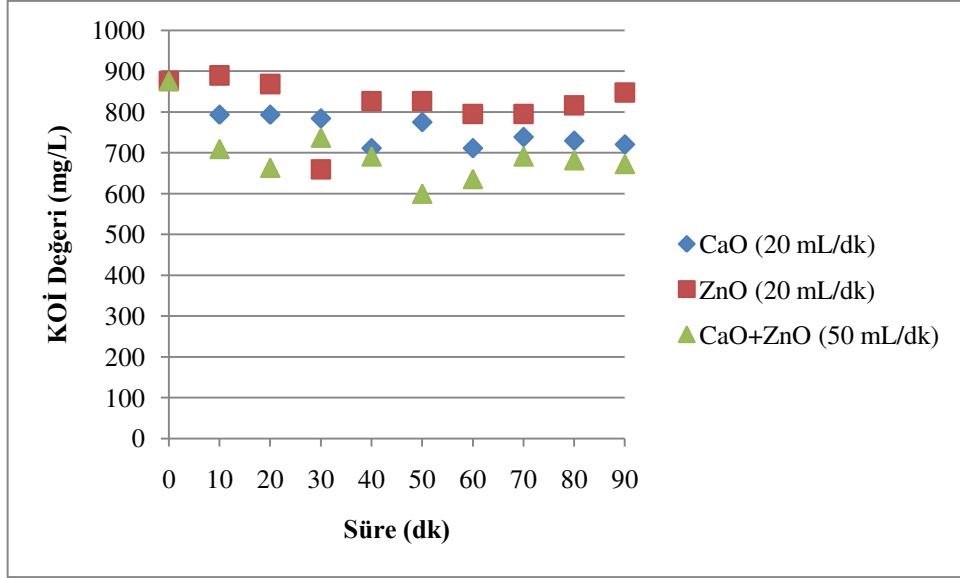
Şekil 10.33. 100 mL/dk debi için KOİ analizi sonuçları
(%5 CaO ve %5 ZnO katkılı)

Şekil 10.34.'de 20, 50, 100 mL/dk debileri için KOİ analizi sonuçları verilmiştir.



Şekil 10.34. 20, 50, 100 mL/dk debileri için KOİ analizi sonuçları
(%5 CaO ve %5 ZnO katkılı)

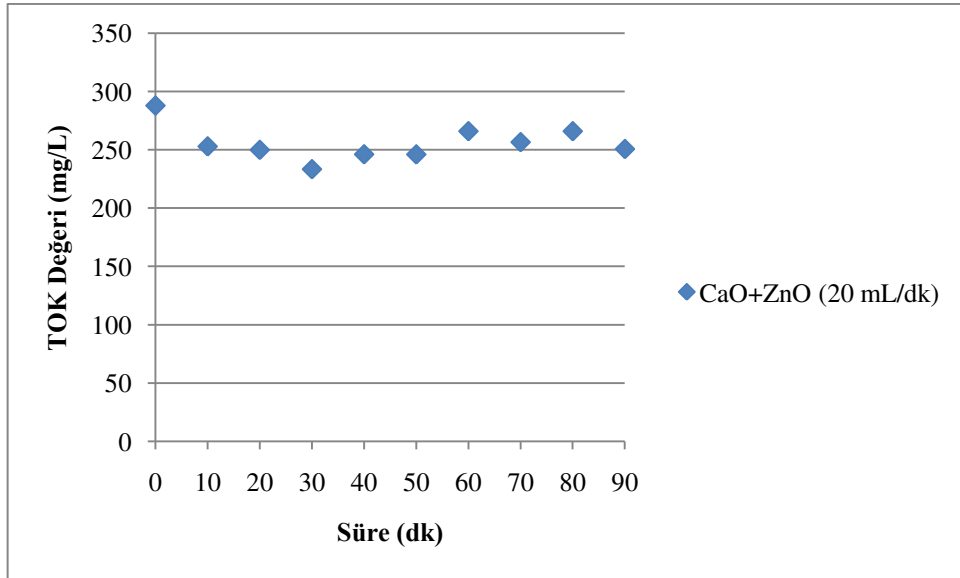
Şekil 10.35'te %10 CaO, %10 ZnO ve %5 CaO+%5 ZnO kullanımı için optimum debilerde KOİ analizi sonuçları verilmiştir.



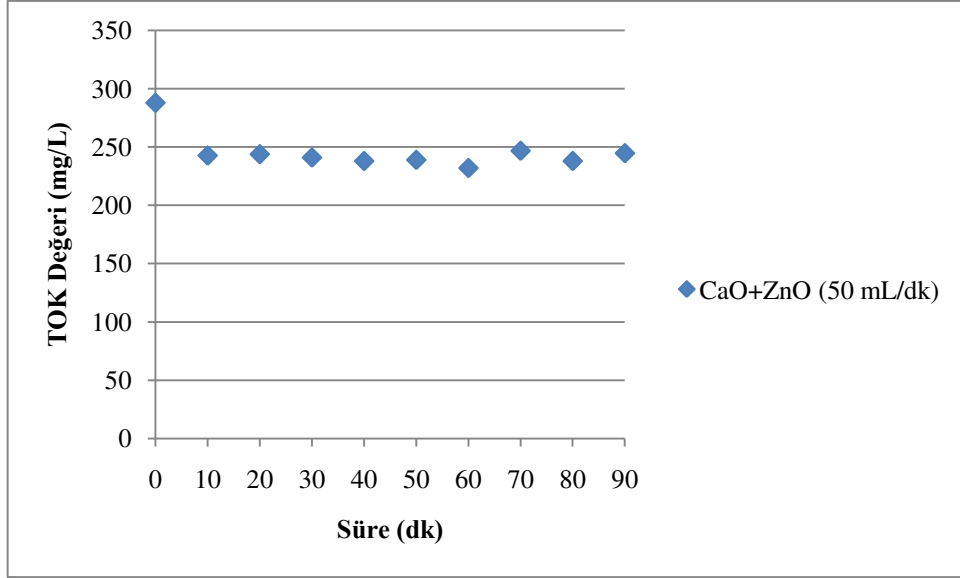
Şekil 10.35. %10 CaO, %10 ZnO ve %5 CaO+%5 ZnO kullanımı için optimum debilerde KOİ analizi sonuçları

10.5.3.2. TOK (Toplam organik karbon) analizi sonuçları

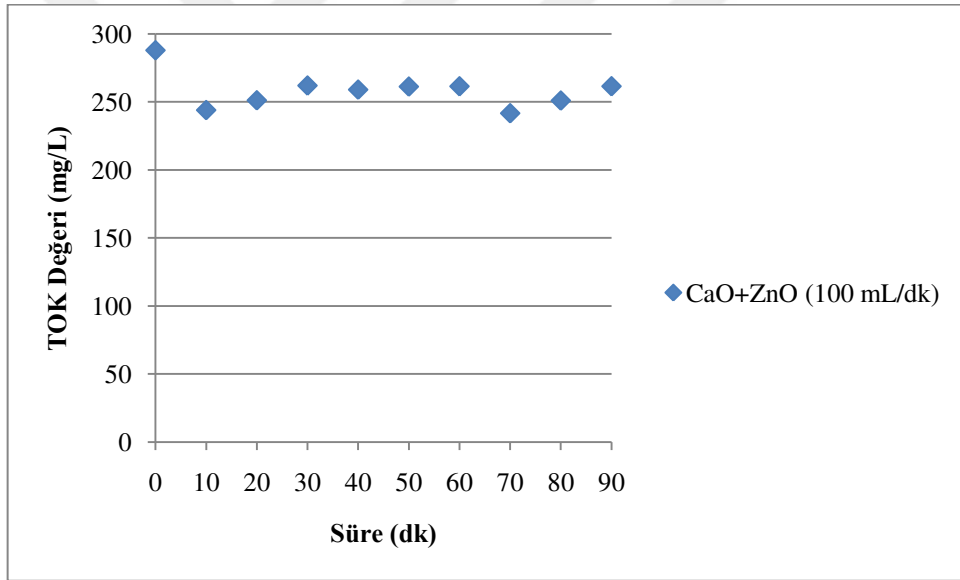
%5 CaO ve %5 ZnO katkılı polipropilen malzeme ile 20 mL/dk debide yapılan arıtım için TOK analizi sonuçları Şekil 10.36.'da, 50 mL/dk debide yapılan arıtım için TOK analizi sonuçları Şekil 10.37.'de, 100 mL/dk debide yapılan arıtım için TOK analizi sonuçları Şekil 10.38.'de verilmiştir.



Şekil 10.36. 20 mL/dk debi için TOK analizi sonuçları
(%5 CaO ve %5 ZnO katkılı)

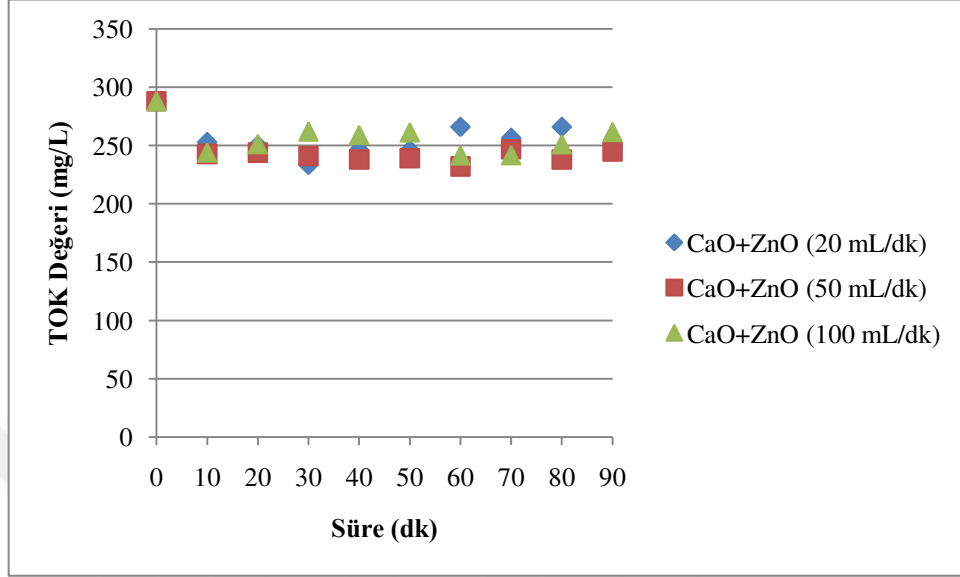


Şekil 10.37. 50 mL/dk debi için TOK analizi sonuçları
(%5 CaO ve %5 ZnO katkılı)



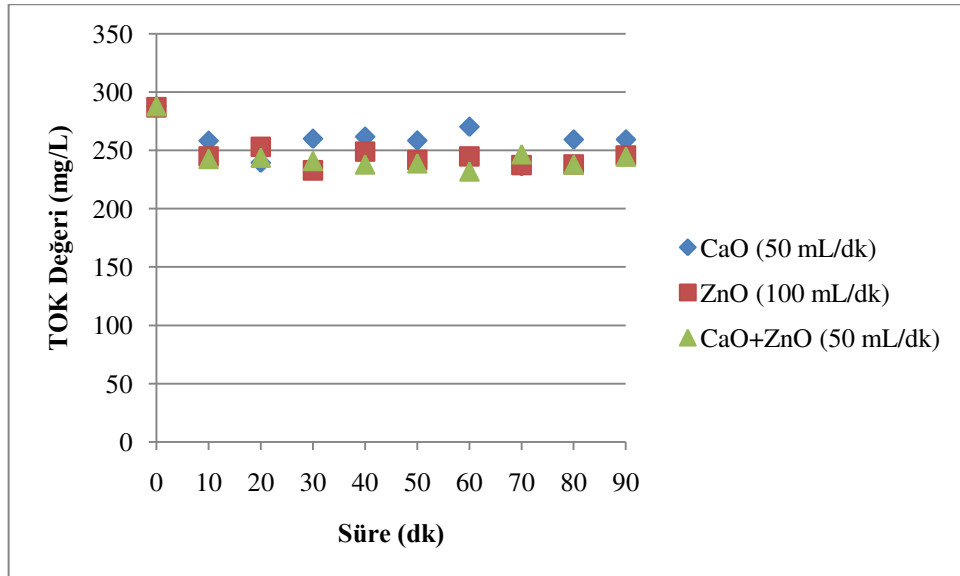
Şekil 10.38. 100 mL/dk debi için TOK analizi sonuçları
(%5 CaO ve %5 ZnO katkılı)

Şekil 10.39.'da 20, 50, 100 mL/dk debileri için TOK analizi sonuçları verilmiştir.



Şekil 10.39. 20, 50, 100 mL/dk debileri için TOK analizi sonuçları
(%5 CaO ve %5 ZnO katkılı)

Şekil 10.40'ta %10 CaO, %10 ZnO ve %5 CaO+%5 ZnO kullanımı için optimum debilerde TOK analizi sonuçları verilmiştir.



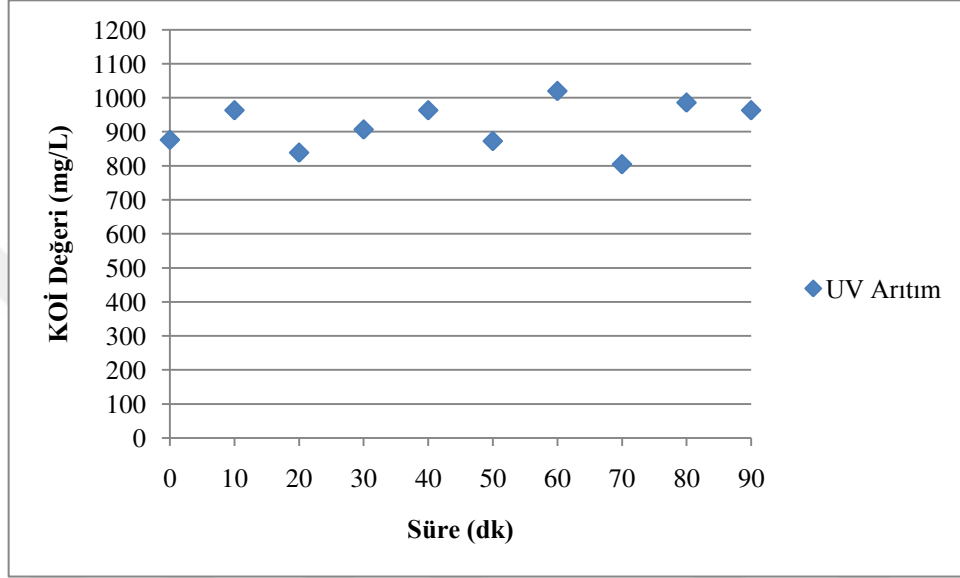
Şekil 10.40. %10 CaO, %10 ZnO ve %5 CaO+%5 ZnO kullanımı için optimum debilerde TOK analizi sonuçları

10.6. Ultraviyole (UV) Işın İle Arıtım Sonuçları

10.6.1. Model atık suyun doğrudan uv ışın ile arıtımı

10.6.1.1. KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) sonuçları

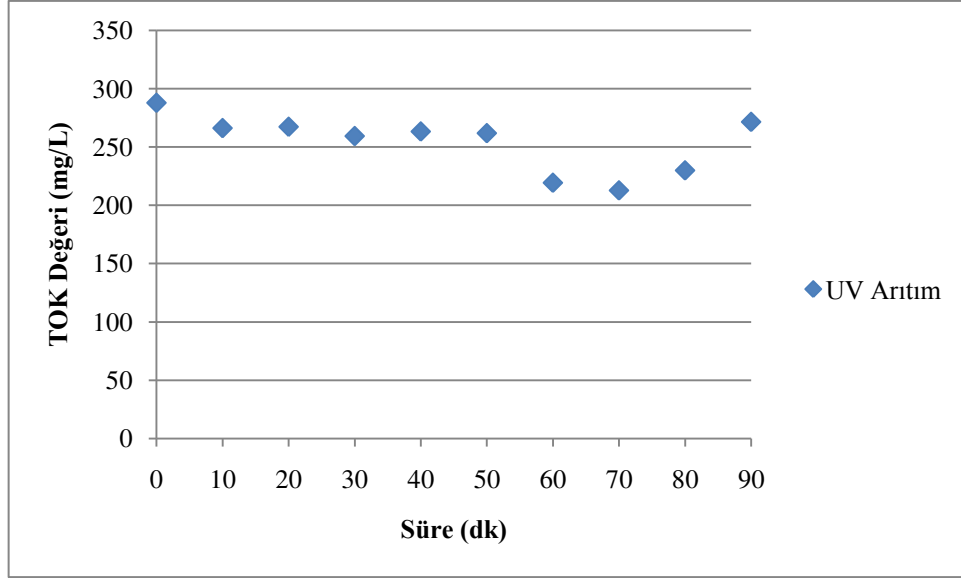
UV ışın reaktörü kullanılarak; 50 mL/dk debide ve tam karıştırmalı reaktörde kesikli akışta yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları Şekil 10.41.'de verilmiştir.



Şekil 10.41. Tam karıştırmalı reaktörde kesikli akışta UV ışın reaktör kullanılarak yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları

10.6.1.2. TOK (Toplam organik karbon) sonuçları

UV ışın reaktörü kullanılarak; 50 mL/dk debide ve tam karıştırmalı reaktörde kesikli akışta yapılan arıtımın TOK analizi sonuçları Şekil 10.42.'de verilmiştir.

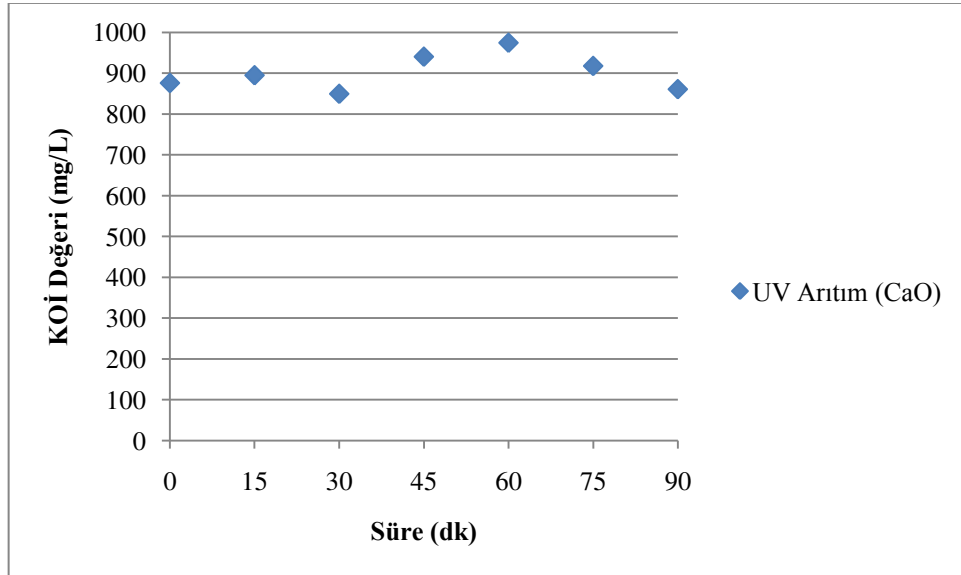


Şekil 10.42. Tam karıştırılmalı reaktörde kesikli akışta UV ışın reaktör kullanılarak yapılan arıtımın TOK analizi sonuçları

10.6.2. Kalsiyum oksit ile arıtım

10.6.2.1. KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) analizi sonuçları

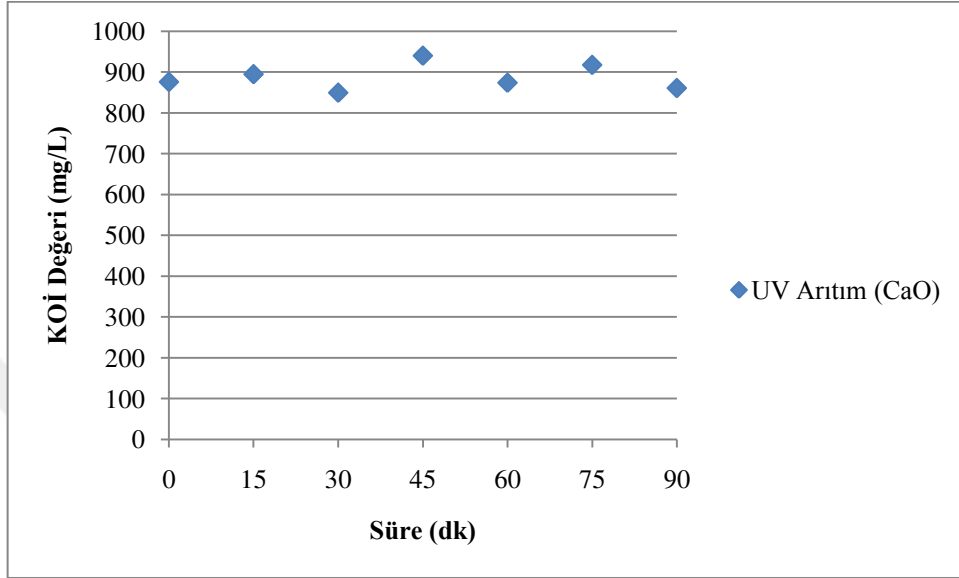
Sabit akışlı kabinde 50 mL/dk debide %10 CaO katkılı polipropilen ile doldurulmuş dolgulu reaktörde yarı sürekli akışta UV ışın ile yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları Şekil 10.43.'te verilmiştir.



Şekil 10.43. Dalgulu reaktörde yarı sürekli akışta UV ışın ile yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları (%10 CaO katkılı)

10.6.2.2. TOK (Toplam organik karbon) analizi sonuçları

Sabit akışlı kabinde 50 mL/dk debide %10 CaO katkılı polipropilen ile doldurulmuş dolgulu reaktörde yarı sürekli akışta UV ışın ile yapılan arıtımın TOK analizi sonuçları Şekil 10.44.'de verilmiştir.

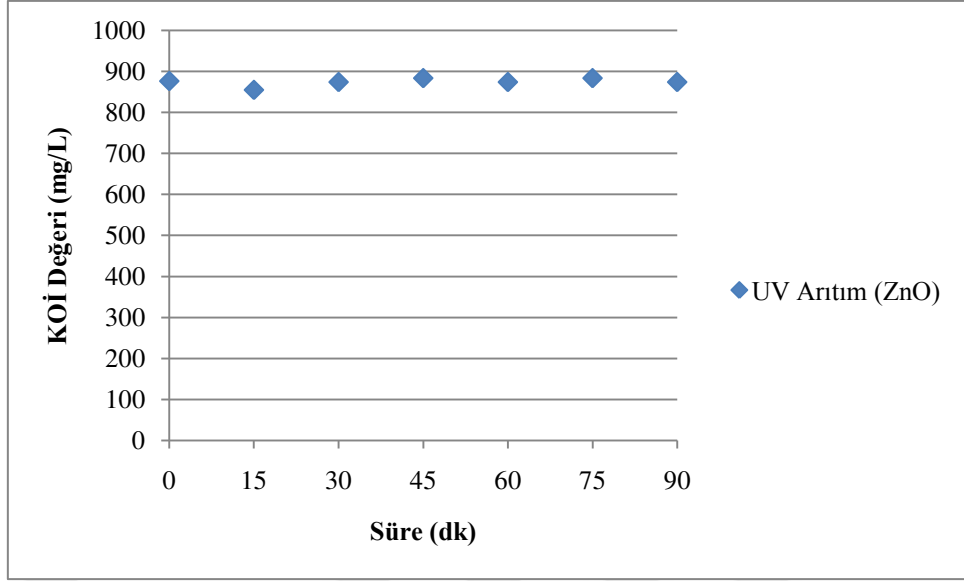


Şekil 10.44. Dalgulu reaktörde yarı sürekli akışta UV ışın ile yapılan arıtımın TOK analizi sonuçları (%10 CaO katkılı)

10.6.3. ZnO (Çinko oksit) ile arıtım

10.6.3.1. KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) analizi sonuçları

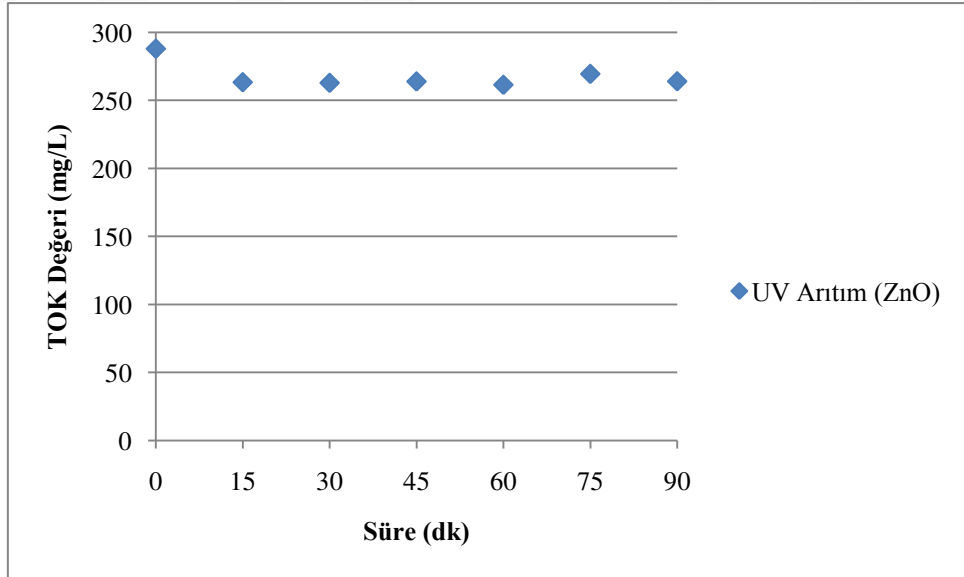
Kabin içinde 50 mL/dk debide %10 ZnO katkılı polipropilen ile doldurulmuş dolgulu reaktörde yarı sürekli akışta UV ışın ile yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları Şekil 10.45.'te verilmiştir.



Şekil 10.45. Dolgulu reaktörde yarı sürekli akışta UV ışın ile yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları (%10 ZnO katkılı)

10.6.3.2. TOK (Toplam organik karbon) analizi sonuçları

Kabin içinde 50 mL/dk debide %10 ZnO katkılı polipropilen ile doldurulmuş dolgulu reaktörde yarı sürekli akışta UV ışın ile yapılan arıtımın TOK analizi sonuçları Şekil 10.46.'da verilmiştir.

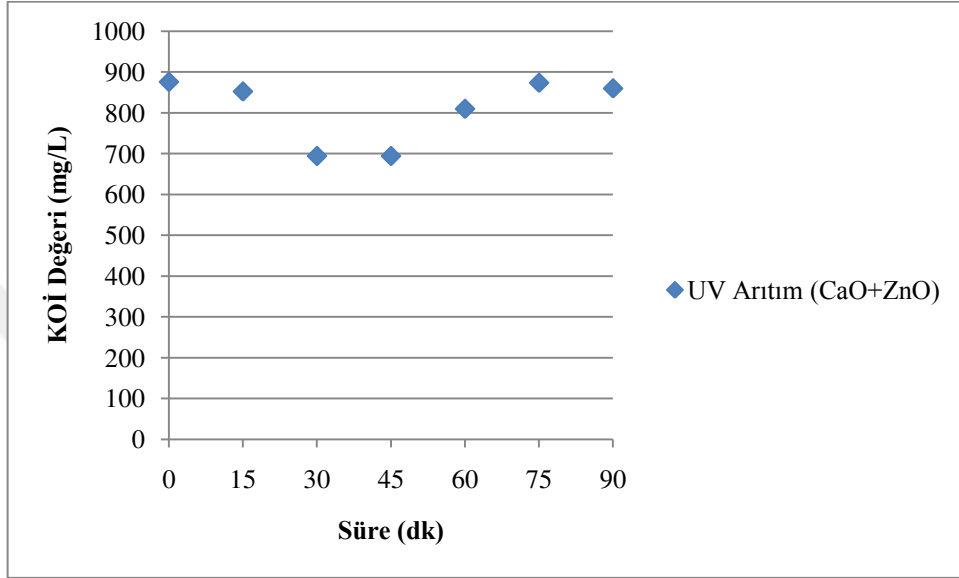


Şekil 10.46. Dolgulu reaktörde yarı sürekli akışta UV ışın ile yapılan arıtımın TOK analizi sonuçları (%10 ZnO katkılı)

10.6.4. Kalsiyum oksit ve çinko oksit ile arıtım

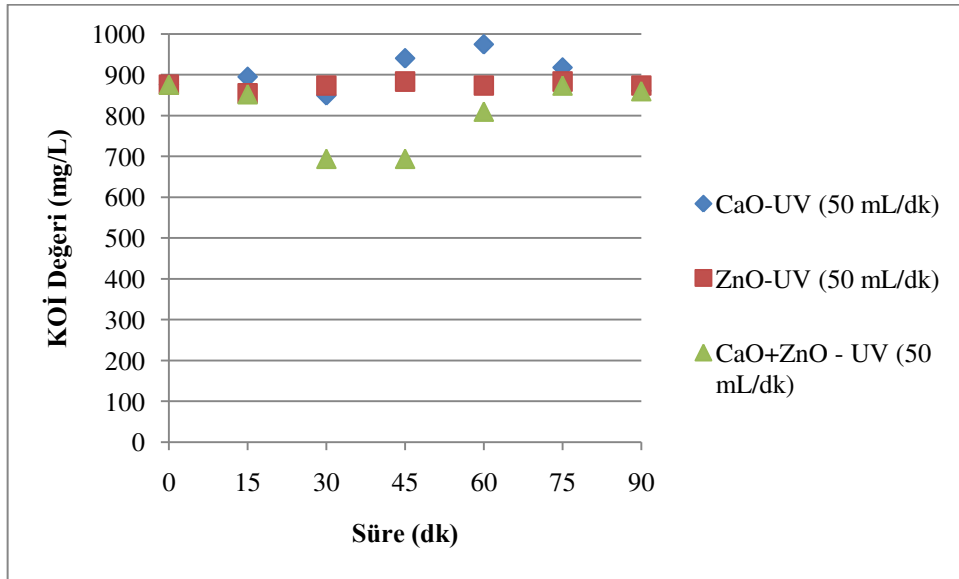
10.6.4.1. KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) analizi sonuçları

Kabin içinde 50 mL/dk debide %5 CaO ve %5 ZnO katkılı polipropilen ile doldurulmuş dolgulu reaktörde yarı sürekli akışta UV ışın ile yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları Şekil 10.47’de verilmiştir.



Şekil 10.47. Dolgulu reaktörde yarı sürekli akışta UV ışın ile yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları (%5 CaO ve %5 ZnO katkılı)

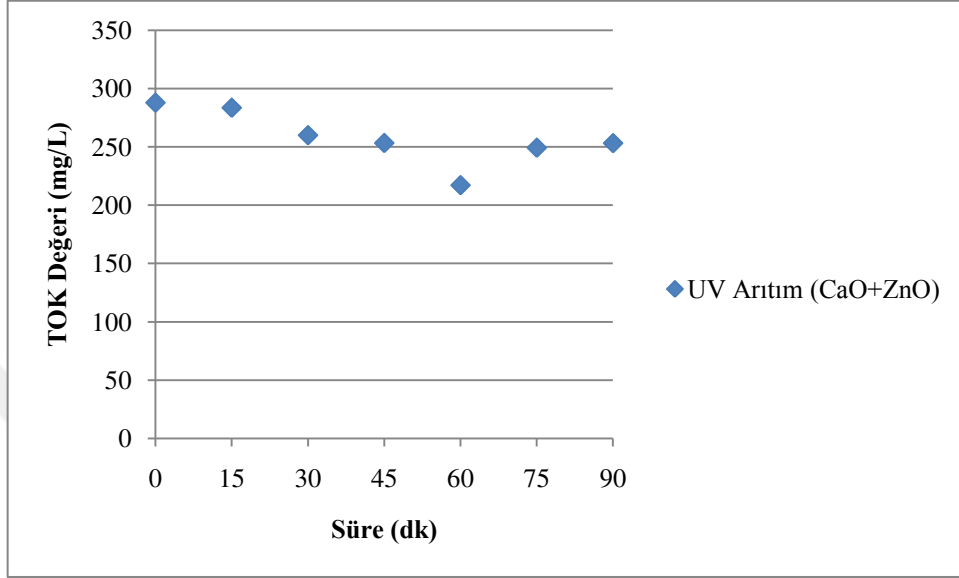
Şekil 10.48.’de 50 mL/dk debide %10 CaO’in, %10 ZnO’in ve %5 CaO + %5 ZnO’in UV ışın ile arıtım sonucu verilmiştir.



Şekil 10.48. 50 mL/dk debide %10 CaO’in, %10 ZnO’in ve %5 CaO + %5 ZnO’in UV ışın ile arıtım sonucu

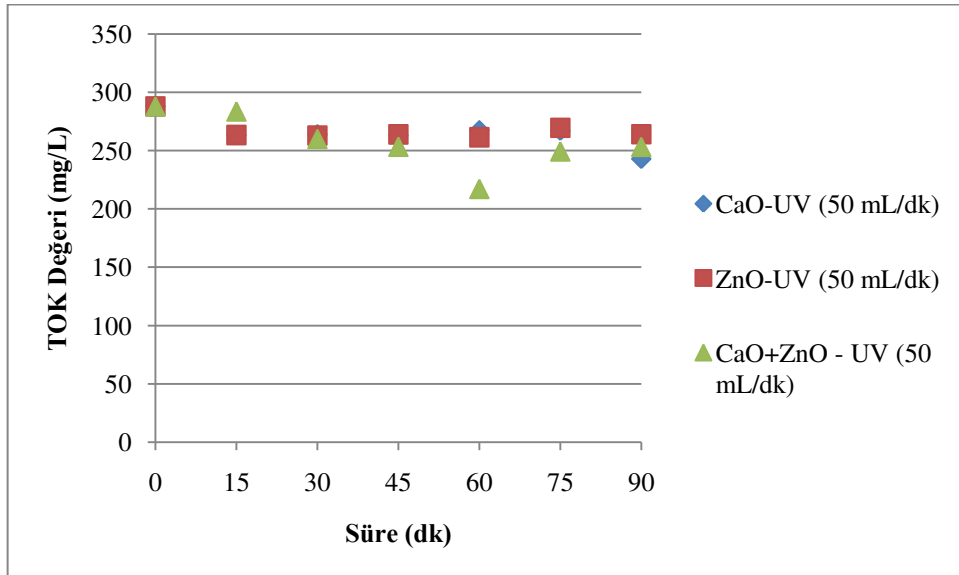
10.6.4.2. TOK (Toplam organik karbon) analizi sonuçları

Kabin içinde 50 mL/dk debide %5 CaO ve %5 ZnO katkılı polipropilen ile doldurulmuş dolgulu reaktörde yarı sürekli akışta UV ışın ile yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları Şekil 10.49.'da verilmiştir.



Şekil 10.49. Dalgulu reaktörde yarı sürekli akışta UV ışın ile yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları (%5 CaO ve %5 ZnO katkılı)

Şekil 10.50.'de 50 mL/dk debide %10 CaO'in, %10 ZnO'in ve %5 CaO + %5 ZnO'in UV ışın ile arıtım sonucu verilmiştir.

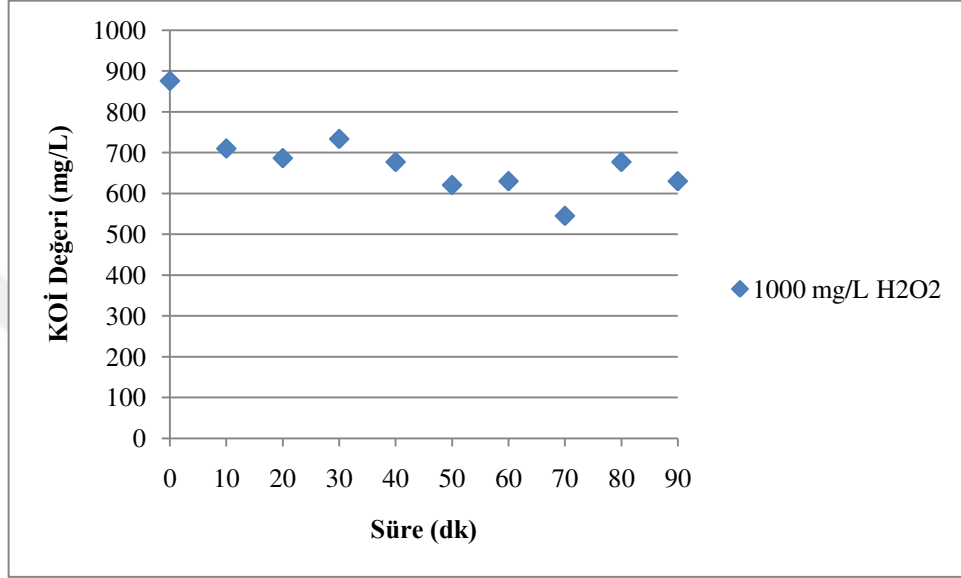


Şekil 10.50. 50 mL/dk debide %10 CaO'in, %10 ZnO'in ve %5 CaO + %5 ZnO'in UV ışın ile arıtım sonucu

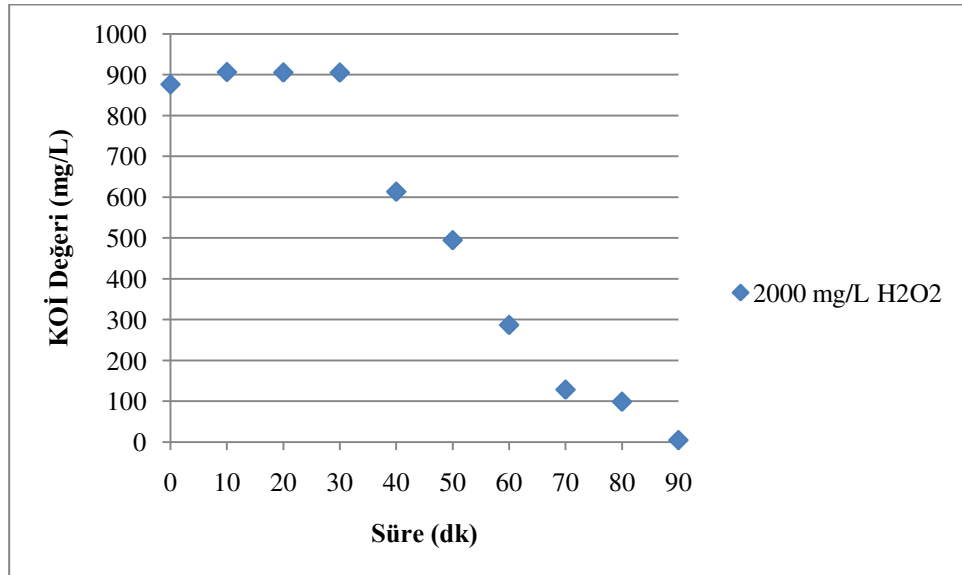
10.7. Hidrojen Peroksit İle UV Arıtım Sonuçları

10.7.1. KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) analizi sonuçları

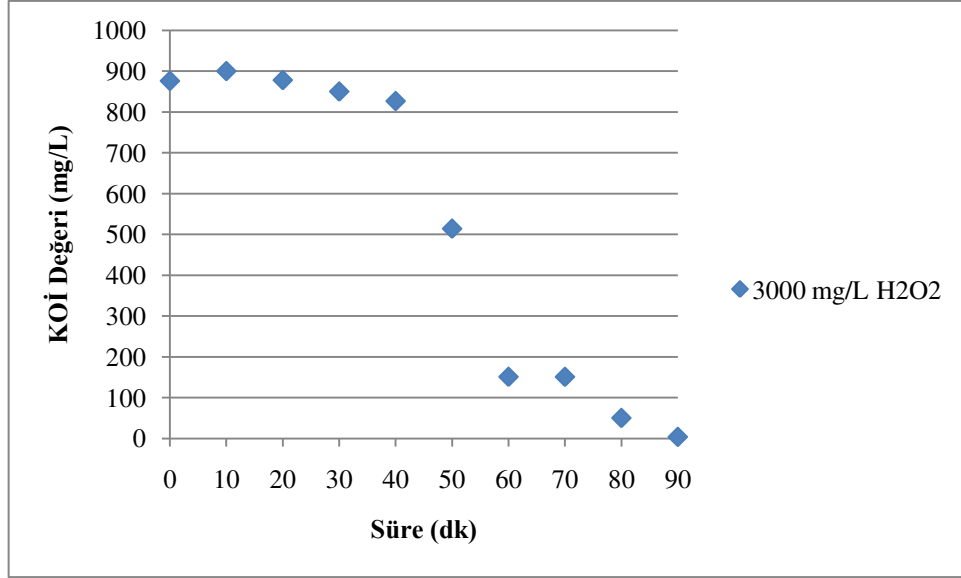
Şekil 10.51.'de 1000 mg/L H_2O_2 kullanılarak, Şekil 10.52.'de 2000 mg/L H_2O_2 kullanılarak ve Şekil 10.53.'te 3000 mg/L H_2O_2 kullanılarak UV reaktörde yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları verilmiştir.



Şekil 10.51. 1000 mg/L H_2O_2 ile UV reaktörde yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları

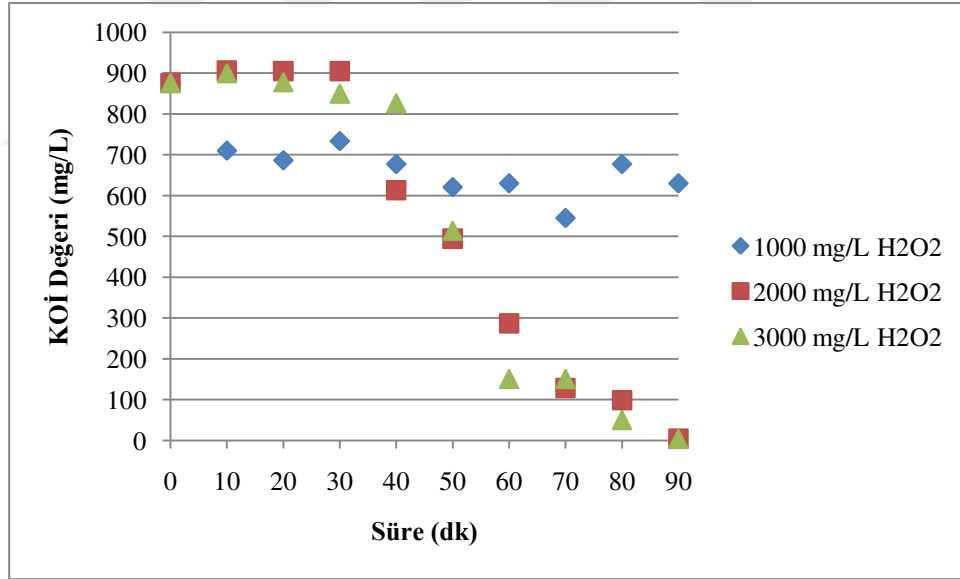


Şekil 10.52. 2000 mg/L H_2O_2 ile UV reaktörde yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları



Şekil 10.53. 3000 mg/L H_2O_2 ile UV reaktörde yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları

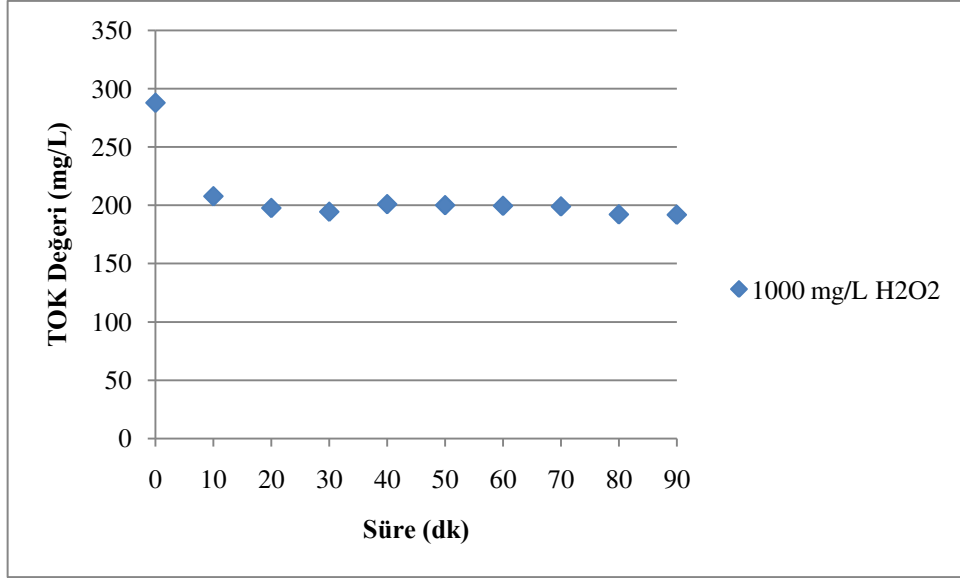
Şekil 10.54.'de 1000 mg/L H_2O_2 , 2000 mg/L H_2O_2 ve 3000 mg/L H_2O_2 kullanılarak UV reaktörde yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları verilmiştir.



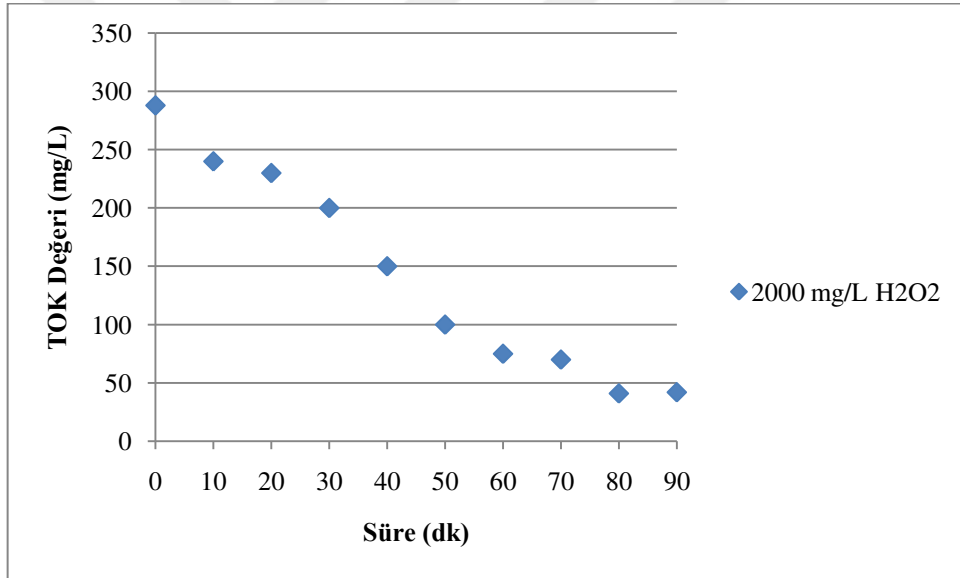
Şekil 10.54. 1000 mg/L H_2O_2 , 2000 mg/L H_2O_2 ve 3000 mg/L H_2O_2 kullanılarak UV reaktörde yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları

10.7.2. TOK (Toplam organik karbon) analizi sonuçları

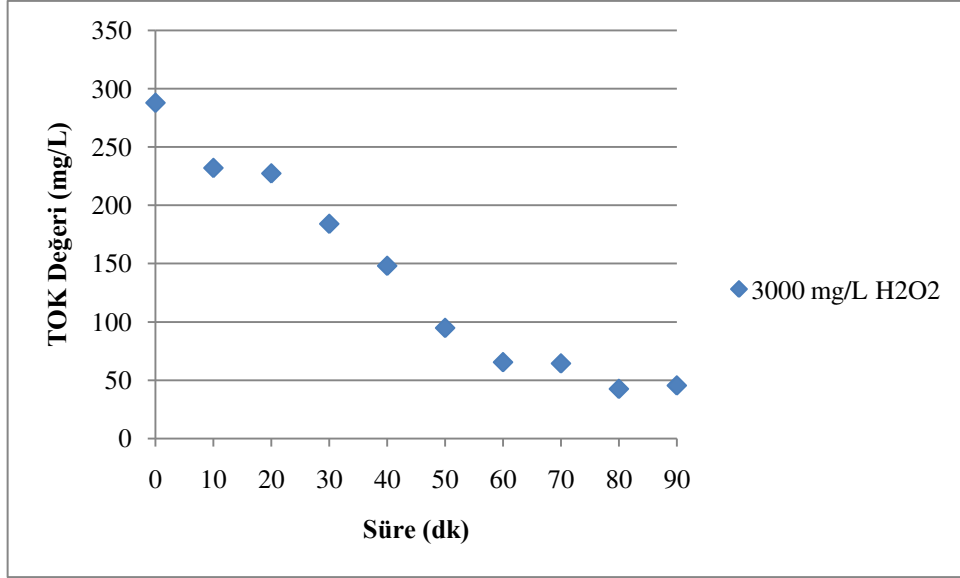
Şekil 10.55.'te 1000 mg/L H_2O_2 kullanılarak, Şekil 10.56.'da 2000 mg/L H_2O_2 kullanılarak ve Şekil 10.57.'de 3000 mg/L H_2O_2 kullanılarak UV reaktörde yapılan arıtımın TOK analizi sonuçları verilmiştir.



Şekil 10.55. 1000 mg/L H_2O_2 ile UV reaktörde yapılan arıtımın TOK analizi sonuçları

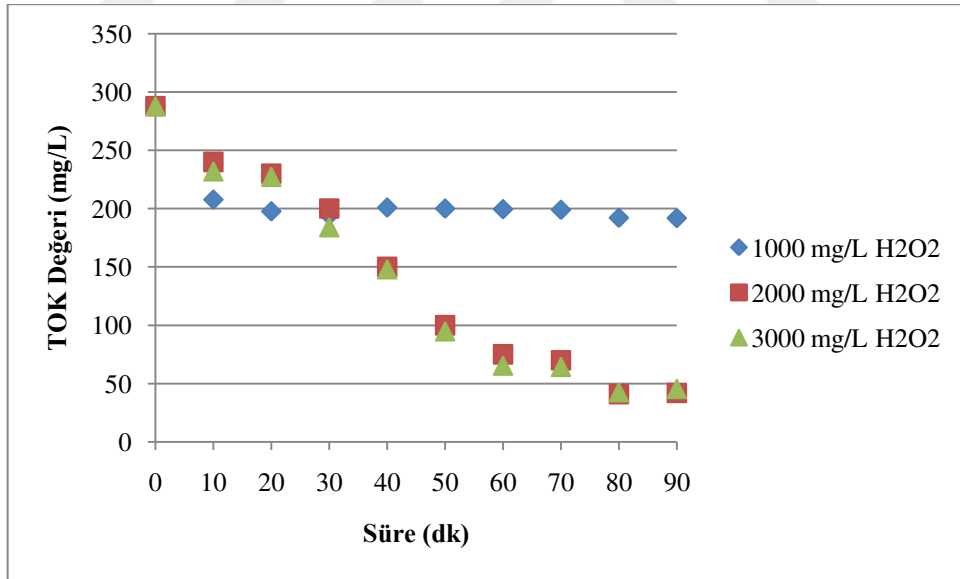


Şekil 10.56. 2000 mg/L H_2O_2 ile UV reaktörde yapılan arıtımın TOK analizi sonuçları



Şekil 10.57. 3000 mg/L H_2O_2 ile UV reaktörde yapılan arıtımın TOK analizi sonuçları

Şekil 10.58.'de 1000 mg/L H_2O_2 , 2000 mg/L H_2O_2 ve 3000 mg/L H_2O_2 kullanılarak UV reaktörde yapılan arıtımın TOK analizi sonuçları verilmiştir.



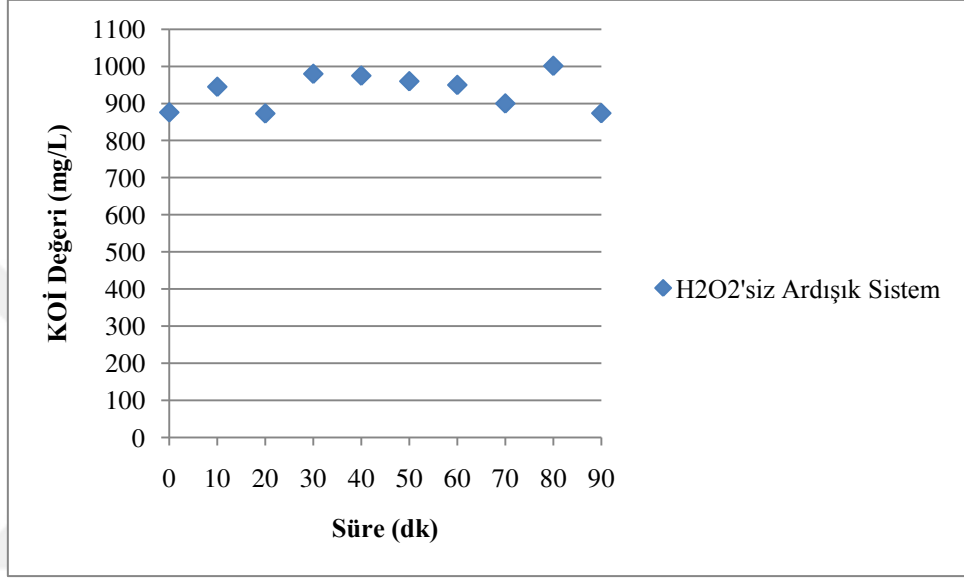
Şekil 10.58. 1000 mg/L H_2O_2 , 2000 mg/L H_2O_2 ve 3000 mg/L H_2O_2 kullanılarak UV reaktörde yapılan arıtımın TOK analizi sonuçları

10.8. Ardışık Sistem İle Arıtım Sonuçları

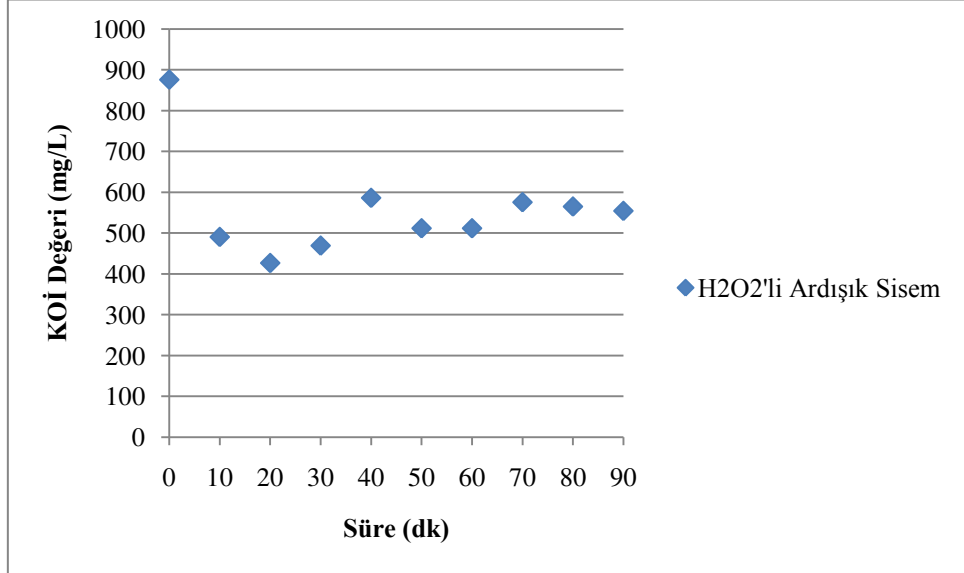
10.8.1. KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) analizi sonuçları

%5 CaO ve %5 ZnO katkılı polipropilen dolgulu kolon ile birlikte UV kolon kullanılarak ardışık sistem ile arıtım yapılmıştır.

Şekil 10.59.'da H_2O_2 kullanılmadan, Şekil 10.60.'da 2000 mg/L H_2O_2 kullanılarak ve yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları verilmiştir.

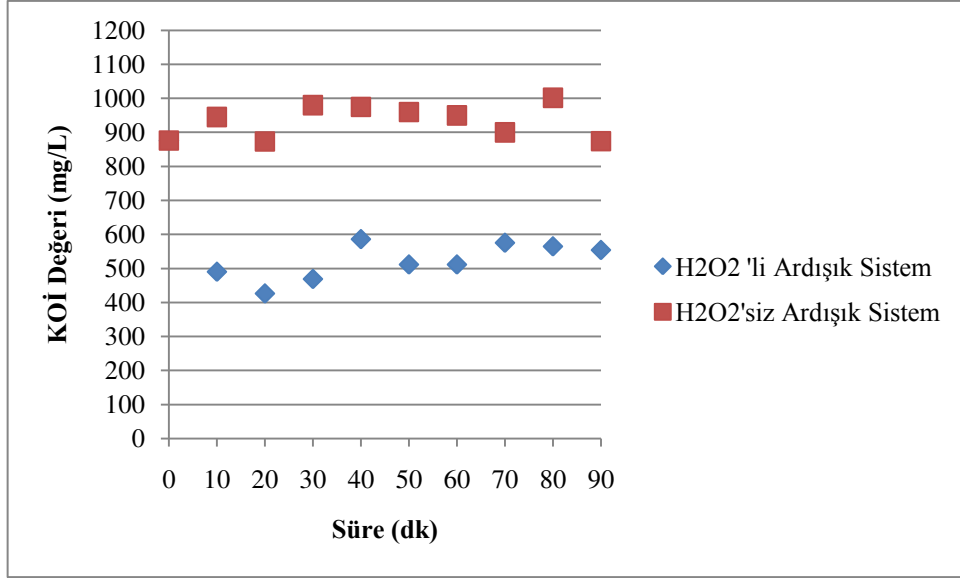


Şekil 10.59. H_2O_2 kullanılmadan yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları



Şekil 10.60. H_2O_2 kullanılarak yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları

Şekil 10.61.'de H_2O_2 kullanılmadan ve 2000 mg/L H_2O_2 kullanılarak yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları verilmiştir.

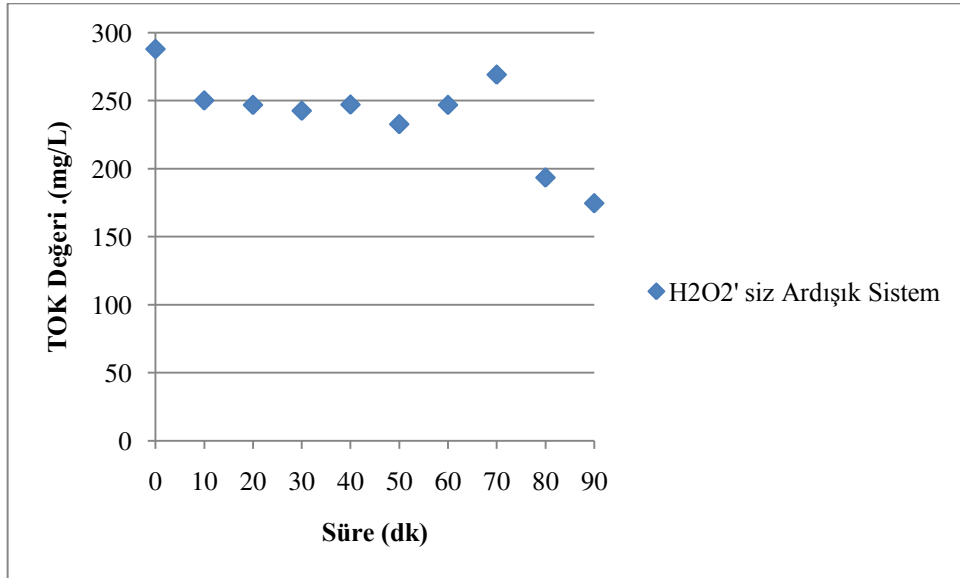


Şekil 10.61. H_2O_2 kullanılmadan ve 2000 mg/L H_2O_2 kullanılarak yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları

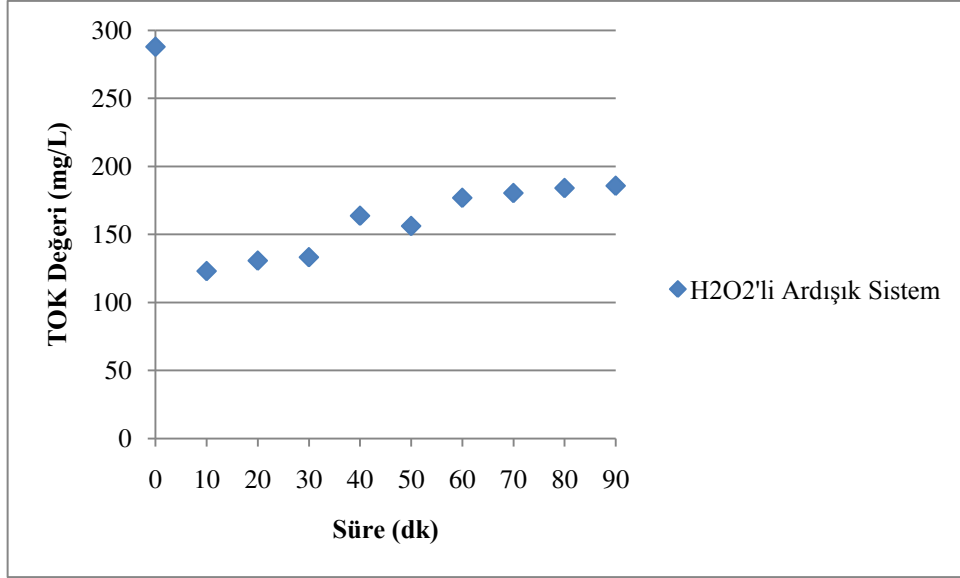
10.8.2. TOK (Toplam organik karbon) analizi sonuçları

%5 CaO ve %5 ZnO katkılı polipropilen dolgulu kolon ile birlikte UV kolon kullanılarak ardışık sistem ile arıtım yapılmıştır.

Şekil 10.62.'de H_2O_2 kullanılmadan, Şekil 10.63.'te 2000 mg/L H_2O_2 kullanılarak ve yapılan arıtımın TOK analizi sonuçları verilmiştir.

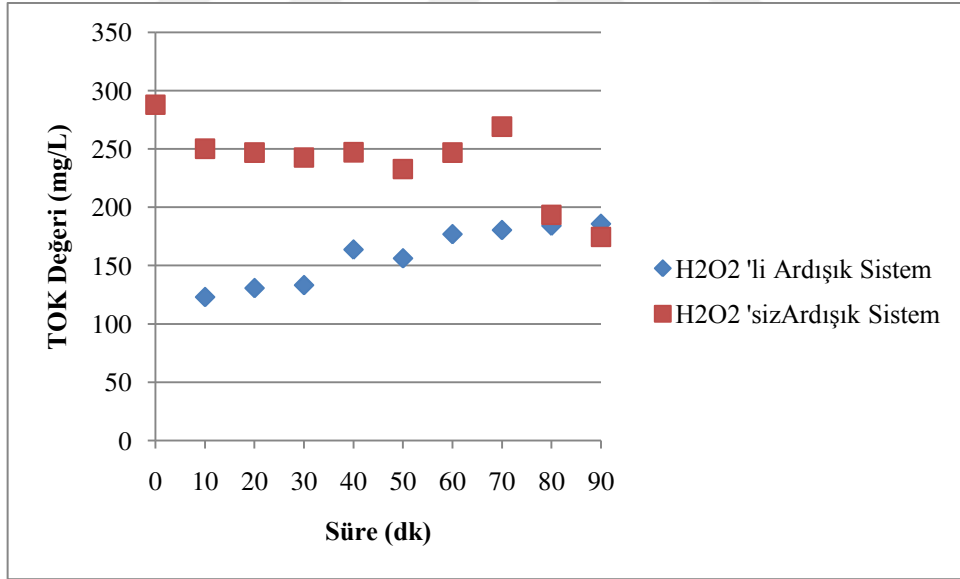


Şekil 10.62. H_2O_2 kullanılmadan yapılan arıtımın TOK analizi sonuçları



Şekil 10.63. H_2O_2 kullanılarak yapılan arıtımın TOK analizi sonuçları

Şekil 10.64.'de H_2O_2 kullanılmadan ve 2000 mg/L H_2O_2 kullanılarak yapılan arıtımın KOİ analizi sonuçları verilmiştir.



Şekil 10.64. H_2O_2 kullanılmadan ve 2000 mg/L H_2O_2 kullanılarak yapılan arıtımın TOK analizi sonuçları

11. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Yumurta kabuklarının XRD ve SEM sonuçları incelendiğinde kalsinasyon sonucunda CaO formuna dönüştüğü gözlenmiştir.

Tam karıştırmalı reaktörde kesikli akışta yapılan çalışmalarda; CaO ile elde edilen en iyi KOİ giderimi %9,3'tür. ZnO ile elde edilen en iyi KOİ giderimi ise %7,6'dır. CaO ile elde edilen verim ZnO ile elde edilen verimden daha fazladır.

Dolgu reaktörde yarı sürekli akışta 20 mL/dk, 50 mL/dk ve 100 mL/dk debilerde yapılan çalışmalarda; CaO ile elde edilen KOİ giderim verimi, 20 mL/dk debide 50.dk.'da %11,5'tir. ZnO ile elde edilen KOİ giderim verimi, 20 mL/dk debide 50.dk.'da %5,6'dır. CaO ve ZnO ile elde edilen KOİ giderim verimi, 50 mL/dk debide 50.dk.'da %31,5'tur. Bu nedenle en iyi giderim verimi; CaO ve ZnO'in birlikte kullanımında 50 mL'dk debide 50.dk'da %31,5'ta elde edilmiştir.

Scott ve Bandaru (2013); tarafından yapılan çalışmalarda TCEP'in giderimi için biri düşük (25: 1) diğeri yüksek (300: 1) oranına sahip silika: alümina iki zeolit belirlenmiştir ve adsorpsiyon yapılmıştır. Her iki zeolit ile, TCEP'in çözeltiden >% 99 oranında giderimi sağlanmıştır [152].

Bu tez kapsamında yapılan çalışmada ise, CaO, ZnO ve CaO + ZnO kullanımında %31,5 giderim ile etkin giderim verimine ulaşılamamıştır.

Optimum olarak 50 mL/dk debi ile giderim yapıldığı saptanmıştır. Bu nedenle UV, H₂O₂ (hidrojen peroksit) ve ardışık sistem ile yapılan çalışmalar bu debide yapılmıştır.

UV ışın ile 50 mL/dk debide yapılan çalışmalarda; CaO ile elde edilen KOİ giderim verimi 30.dk.'da %1,3'tür. ZnO ile elde edilen KOİ giderim verimi 30.dk.'da %0,28'dir. CaO ve ZnO ile elde edilen KOİ giderim verimi 30.dk.'da %20,7'dir. Bu nedenle en iyi giderim verimi; CaO ve ZnO'in birlikte kullanımında 30.dk'da %20,7'de elde edilmiştir.

H₂O₂ ile 50 mL/dk debide 1000 mg/L, 2000 mg/L ve 3000 mg/L H₂O₂ kullanım için KOİ giderim verimleri; 1000 mg/L H₂O₂ kullanımında 90.dk'da %28, 2000 mg/L H₂O₂ kullanımında 90.dk'da %99,4, 3000 mg/L H₂O₂ kullanımında 90.dk'da %99,5'tir. Bu nedenle en iyi giderim verimi; 2000 mg/L H₂O₂ kullanımında 90.dk.'da %99,4'de elde edilmiştir.

Kevin ve ark., (2019); tarafından yapılan çalışmalarda UV ile aktive olan TiO_2 yarı iletkeni varlığında heterojen fotokataliz yöntemiyle TCEP'in $>95\%$ 'in giderildiği görülmüştür [161].

Michael ve Karl (2008) ; tarafından yapılan çalışmalarda TCEP'in OH radikal oksidasyonu (UV- H_2O_2) 96% oranında kirletici giderimi elde edilmiştir [25].

Bu tez kapsamında yapılan çalışmada ise; UV ile aktive olan CaO ve ZnO yarı iletkenlerinin birlikte kullanımında $20,7\%$ giderim verimi elde edilmiştir. TCEP'in OH radikal oksidasyonu (UV- H_2O_2) kullanımında $99,4\%$ giderim verimi elde edilmiştir.

Ardışık sistem ile 50 mL/dk debide yapılan arıtım çalışmalarında ise; H_2O_2 kullanılmadan elde edilen KOİ giderim verimi 20.dk.'da $0,3\%$ 'tür. H_2O_2 kullanımında elde edilen KOİ giderim verimi ise 20.dk'da $51,3\%$ 'tür. Bu nedenle en iyi giderim verimi; H_2O_2 kullanımında 20.dk'da $51,3\%$ 'te elde edilmiştir.

Tam karıştırmalı reaktörde kesikli akışta yapılan çalışmalarda; CaO ile elde edilen en iyi TOK giderimi $27,7\%$ 'dir. ZnO ile elde edilen en iyi TOK giderimi ise $19,2\%$ 'dir. CaO ile elde edilen verim ZnO ile elde edilen verimden daha fazladır.

Dolgu reaktörde yarı sürekli akışta 20 mL/dk, 50 mL/dk ve 100 mL/dk debilerde yapılan çalışmalarda; CaO ile elde edilen TOK giderim verimi 50 mL/dk debide 70.dk'da $17,9\%$ 'dur. ZnO ile elde edilen TOK giderim verimi 100 mL/dk debide 30.dk'da $19,1\%$ 'dir. CaO ve ZnO ile elde edilen TOK giderim verimi 50 mL/dk debide 60.dk'da $19,4\%$ 'tür. Bu nedenle en iyi giderim verimi; CaO ve ZnO'in birlikte kullanımında 50 mL'dk debide 60.dk'da $19,4\%$ 'de elde edilmiştir.

Optimum olarak 50 mL/dk debi ile giderim yapıldığı saptanmıştır. Bu nedenle UV, H_2O_2 (hidrojen peroksit) ve ardışık sistem ile yapılan çalışmalar bu debide yapılmıştır.

UV ışın ile 50 mL/dk debide yapılan çalışmalarda; CaO ile elde edilen TOK giderim verimi 60.dk'da 7% 'dir. ZnO ile elde edilen TOK giderim verimi 60.dk'da $9,2\%$ 'dir. CaO ve ZnO ile elde edilen TOK giderim verimi 60.dk'da $24,6\%$ 'dır. Bu nedenle en iyi giderim verimi; CaO ve ZnO'in birlikte kullanımında 60.dk'da $24,6\%$ 'da elde edilmiştir.

H₂O₂ ile 50 mL/dk debide 1000 mg/L, 2000 mg/L ve 3000 mg/L H₂O₂ kullanım için TOK giderim verimleri; 1000 mg/L H₂O₂ kullanımında 80.dk'da %33,3, 2000 mg/L H₂O₂ kullanımında 80.dk'da %85,8, 3000 mg/L H₂O₂ kullanımında 80.dk'da %85,2'dir. Bu nedenle en iyi giderim verimi; 2000 mg/L H₂O₂ kullanımında 80.dk'da %85,8'de elde edilmiştir.

Ardışık sistem ile 50 mL/dk debide yapılan arıtım çalışmalarında ise; H₂O₂ kullanılmadan elde edilen TOK giderim verimi 10.dk'da % 13'tür. H₂O₂ kullanımında elde edilen TOK giderim verimi ise 10.dk'da %57,2'dir. Bu nedenle en iyi giderim verimi; H₂O₂ kullanımında %57,2'de elde edilmiştir.

Tüm bu nedenlerle; ileri arıtım yöntemi olan adsorpsiyon ile istenilen giderim verimi elde edilememiştir. Ayrıca H₂O₂+UV homojen oksidasyon yöntemleri ile UV+CaO ve UV+ZnO heterojen oksidasyon yöntemlerinden daha etkin giderim elde edilmiştir. Homojen oksidasyon yöntemleri ile %99,4 TCEP giderimi elde edilmiştir.

12. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Halojenli alev geciktirici türü olan TCEP'in; evsel atık sularından, endüstriyel atık sularından, içme sularından, yüzeysel sularından (akarsu, nehir, göl gibi), yer altı sularından, yağmur sularından kısacası sularından giderimi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Böylece bu güç tutuşur kimyasalın çevreye ve insana olan zararlı etkilerinin ortadan kaldırılması amaçlanmıştır.

TCEP'in sularından giderimi için ileri oksidasyon yöntemleri uygulanmıştır. Bunun için CaO ve ZnO kullanılmıştır; bunlar ise polipropilene katkılandırılmış ve yeni bir malzeme üretilmiştir. CaO için ise, yumurta kabuğu atıklarının kalsine edilmiş hali tercih edilmiştir. CaO sentezi için yumurta kabuğu kullanımı, heterojen katalizör üretimi için uygun maliyetli ve çevre dostu bir yol sağlamaktadır. Yumurta kabuğu tozunun dolgu malzemesi olarak kullanımı yenilenebilir kaynak sağlamaktadır.

Çevresel olarak ele alındığında; bu organik atıkların çöp depolama tesislerinde meydana getirdiği bertaraf yükü ve oluşturduğu kötü kokular da azaltılmıştır. Çevresel bir sorun olan su kirliliğinin giderimi için yine başka bir çevresel sorun olan katı atıklar kullanılmıştır. Böylece iki çevresel sorun da çözüme ulaşmıştır. Ekonomik olarak ele alındığında ise; CaO bir atıktan elde edilip satın alınmadığı için de ekonomik olarak avantajlıdır.

İleri oksidasyon prosesleri ile yapılan arıtmada, geleneksel arıtım yöntemlere göre daha çok giderim verimi elde edilmektedir ve kirletici miktarını azaltmaktadır. Bu nedenle bu prosesler evsel ve endüstriyel atık su arıtımında uygulanabilmektedir. Geleneksel arıtma proseslerinde karşılaşılan çamur oluşumu ve çamur bertarafının ortaya çıkardığı sorunlar ve ek maliyetler bu proseslerde ortaya çıkmamaktadır. Bu proseslerde elde edilen arıtım verimleriyle kirleticiler atık sularından uzaklaştırılmaktadır ve geri kazanılmış su elde edilmektedir. Organik bileşenler ve hidroksil radikalleri arasındaki reaksiyonun gerçekleşme süresi özellikle biyolojik arıtma proseslerine göre daha düşüktür. Bu nedenle de, kirleticilerin giderimi daha kısa sürede sağlanmaktadır. Ayrıca yapılan arıtmalar başka bir yarı iletken olan TiO_2 ile denenebilir. Arıtmalarda polipropilen dışında farklı bir polimer malzemesi kullanılabilir. KOİ ve TOK giderimi dışında TCEP'in gerçek giderimini incelemek için GC-MS ve LC-MS yöntemleriyle ara ürün aydınlatması yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Papaspyrides, C.D., Pavlidou, S. and Vouyiouka, S. (2009). Development of advanced textile materials: natural fibre composites, anti-microbial, and flame-retardant fabrics. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 223(2), 91-102.
- [2] Weil, E.D. and Levchik, S.V. (2008). Flame retardants in commercial use or development for textiles. *Journal of Fire Sciences*, 26(3), 243-281.
- [3] Horrocks, A.R., Kandola, B.K., Davies, P.J., Zhang, S., Padbury, S.A. (2005). Developments in flame retardant textiles—a review. *Polymer Degradation and stability*, 88(1), 3-12.
- [4] Horrocks, A.R. (2008). Flame retardant challenges for textiles and fibres: New chemistry versus innovatory solutions. *Polymer Degradation and Stability*, 96(3), 377-392.
- [5] Hauser, P.J. (2004) *Chemical finishing of textiles*. Electronic resource: CRC.
- [6] TMMOB Makine Mühendisleri Odası. (2000). *Yangın güvenlik kongresi bildiriler el kitabı*. Bursa: Yangın Güvenlik Kongresi Bildiriler.
- [7] Horrocks, A.R. and Anand, S.C. (2000). *Handbook of technical textiles*. Amsterdam: Elsevier.
- [8] Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü. (2017). *Dünya'da ve Türkiye'de huntit*. Ankara.
- [9] Muammer, K. (1998). Alev geciktirici ve duman bastırıcı katkı maddeleri. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 11(2), 77-88.
- [10] Veen, I.V. and Boer, J.D. (2012). Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*, 88(10), 1119-1153.
- [11] Andrae, N.J. (2008). *Durable and environmentally friendly flame retardants for synthetics*. Master Thesis. North Carolina: NC State University, Master of Science.

- [12] Price, D. and Horrocks, A.R. (2009). *Polymer degradation and the matching of FR chemistry to degradation*. Fire retardancy of polymeric materials. Boca Raton: CRC Press, 15-42.
- [13] Alaei, M., Arias, P., Sjödin, A., Bergman, A. (2003). An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environment international*, 29(6), 683-689.
- [14] Ceylan, Ö., Alongi, J., Landuyt, L.V., Frache, A., Clerck, K.D. (2013). Combustion characteristics of cellulosic loose fibres. *Fire and Materials*, 37(6), 482-490.
- [15] Morgan, A.B. and Gilman, J.W. (2013). An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions. *Fire and Materials*, 37(4), 259-279.
- [16] Levchik, S.V. (2007). *Introduction to flame retardancy and polymer flammability*. Flame retardant polymer nanocomposites, 1-29.
- [17] Samsunlu, A. (2013). *Çevre mühendisliği kimyası*. İstanbul: Birsen Yayınevi.
- [18] Türe, C., Candan, M., Böcük, H., Yücel, E., Ketenoğlu, O., Kurt, L., Türk, A., Çiçek, A., Yamaç, E. (2009). *Ekoloji*. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [19] Sawyer, C.N., McCarty, P.L. and Parkin, G.F. (2013). *Çevre mühendisliği ve bilimi için kimya*. İstanbul: Hazar Basımevi.
- [20] Saçak, M. (2006). *Polimer kimyası*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- [21] Sigma-Aldrich. (2019). *Tris(2-kloroetil) phosphate*. Darmstadt.
- [22] Organisation for European Economic Co-operation. (2006). *Sids initial assessment report*. Jeju.
- [23] Federal Institute for Occupational Safety and Health. (2008). *Tris (2-chloroethyl) phosphate summary risk assessment report*. Almanya.
- [24] Reemtsma, T., Quintana, J.B., Rodil, R., A-Lopez, M.G., Guez, I.R. (2008). Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air I. Occurrence and fate. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27(9), 727-737.

- [25] Watts, M.J. and Linden, K.G. (2008). Photooxidation and subsequent biodegradability of recalcitrant tri-alkyl phosphates TCEP and TBP in water. *Water research*, 42(20), 4949-4954.
- [26] Dodson, R.E., Perovich, L.J., Covaci, A., Eede, N.V., Lonas, A.C., Dirtu, A.C. (2012). After the PBDE phase-out: a broad suite of flame retardants in repeat house dust samples from California. *Environmental science & technology*, 46(24), 13056-13066.
- [27] Schreder, E.D. and LaGuardia, M.J. (2014). Flame retardant transfers from US households (dust and laundry wastewater) to the aquatic environment. *Environmental science & technology*, 48(19), 11575-11583.
- [28] Fries, E. and Püttmann, W. (2003). Monitoring of the three organophosphate esters TBP, TCEP and TBEP in river water and ground water (Oder, Germany). *Journal of Environmental Monitoring*, 5(2), 346-352.
- [29] CEFIC Private communication. (2002). *To the European flame-retardants association*. Brüksel.
- [30] Leisewitz, A., Kruse, H. and Schramm, E. (2001). Substituting environmentally relevant flame retardants: Assessment fundamentals. *Etdeweb*, (1), 209.
- [31] Matthews, H.B., Dixon, D., Herr, W.D., Tilson, H. (1990). Subchronic toxicity studies indicate that tris (2-chloroethyl) phosphate administration results in lesions in the rat hippocampus. *Toxicology and industrial health*, 6(1), 1-15.
- [32] Marklund, A., Andersson, B. and Haglund, P. (2003). Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments. *Chemosphere*, 53(9), 1137-1146.
- [33] Ingerowski, G, Friedle, A. and Thumulla, J. (2001). Chlorinated ethyl and isopropyl phosphoric acid triesters in the indoor environment--an inter-laboratory exposure study. *ResearchGate*, 11(3), 145-9.
- [34] Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton H.T. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999– 2000: A national reconnaissance. *Environmental science & technology*, 36(6), 1202-1211.

- [35] Fries, E. and Püttmann, W. (2001). Occurrence of organophosphate esters in surface water and ground water in Germany. *Journal of Environmental Monitoring*, (6), 621-626.
- [36] Paxéus, N. (1996). Organic pollutants in the effluents of large wastewater treatment plants in Sweden. *Water Research*, 30(5), 1115-1122.
- [37] Meyer, J. and Bester, B. (2004). Organophosphate flame retardants and plasticisers in wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Monitoring*, 6(7), 599-605.
- [38] Prosch, J., Puchert, W. and Gluschke, M. (2000). Occurrence of chloralkyl-phosphates in effluents from municipal wastewater treatment plants of the German baltic sea catchment area. *Vom Wasser*, 95, 87-96.
- [39] Marklund, A., Andersson, B. and Haglund, P. (2005). Traffic as a source of organophosphorus flame retardants and plasticizers in snow. *Environmental science & technology*, 39(10), 3555-3562.
- [40] Andresen, J., Grundmann, A. and Bester, K. (2004). Organophosphorus flame retardants and plasticisers in surface waters. *Science of the total environment*, 332(1-3), 155-166.
- [41] LeBel, G. (1981). Gas chromatographic determination of trialkyl/aryl phosphates in drinking water, following isolation using macroreticular resin. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 64, 991-998.
- [42] Stackelberg, P.E., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D. Henderson, A.K., Reissman, D.B. (2004). Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Science of the total environment*, 329(1-3), 99-113.
- [43] Heberer, T., Fieldmann, D., Reddersen, K., Altmann, H.J., Zimmermann, T. (2002). Production of drinking water from highly contaminated surface waters: removal of organic, inorganic, and microbial contaminants applying mobile membrane filtration units. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 30(1), 24-33.

- [44] Andresen, J. and Bester, K. (2006). Elimination of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in drinking water purification. *Water research*, 40(3), 621-629.
- [45] TMMOB Makina Mühendisleri Odası. (2016). *Atık su arıtma yöntemleri*. Ankara.
- [46] Kaya, K. (2018). *Suyun arıtılma yöntemleri*. Electronic resource: SlidePlayer.
- [47] Reynolds, T.D. and Richards, P.A. (2015). *Çevre mühendisliğinde temel işlemler ve süreçler*. Ankara: Efil Yayınevi.
- [48] Dokuz Eylül Üniversitesi. (2013). *İleri atık su arıtımı*. İzmir.
- [49] Kulkarni, S.J., Tapre, R.W., Patil, S.V., Sawarkar, M.B. (2013). Adsorption of phenol from wastewater in fluidized bed using coconut shell activated carbon. *Procedia Engineering*, 51, 300-307.
- [50] Wong, S., Yac'cob, N.A., Ngadi, N., Hassan, O., Inuwa, I.M. (2018). From pollutant to solution of wastewater pollution: Synthesis of activated carbon from textile sludge for dye adsorption. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(4), 870-878.
- [51] Álvarez-Torrellas, S., Pares, J.A., Gil-Alvarez, V., Ovejero, G., Garcia, J. (2017). Effective adsorption of non-biodegradable pharmaceuticals from hospital wastewater with different carbon materials. *Chemical Engineering Journal*, 320, 319-329.
- [52] Glaze, W.H., Kenneke, J.F. and Ferry, J.L. (1993). Chlorinated byproducts from the titanium oxide-mediated photodegradation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in water. *Environmental science & technology*, 27(1), 177-184.
- [53] Sedlak, D.L. and Andren, A.W. (1991). Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals. *Environmental science & technology*, 25(8), 1419-1427.
- [54] Zepp, R.G., Hoigne, J. and Bader, H. (1987). Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water. *Environmental science & technology*, 21(5), 443-450.

- [55] Cooper, W.J. and Zika, R.G. (1983). Photochemical formation of hydrogen peroxide in surface and ground waters exposed to sunlight. *Science*, 220(4598), 711-712.
- [56] Topudurti, K.V., Lewis, N.M. and Hirsh, S.R. (1993). The applicability of UV/oxidation technologies to treat contaminated groundwater. *Environmental progress*, 12(1), 54-60.
- [57] Kochany, J. and Bolton, J.R. (1992). Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 2. Measurement of the primary rate constants for reaction of hydroxyl radicals with benzene and some halobenzenes using an EPR spin-trapping method following the photolysis of hydrogen peroxide. *Environmental science & technology*, 26(2), 262-265.
- [58] Rajeshwar, K. (1996). Photochemical strategies for abating environmental pollution. *Chemistry and industry*, (12), 454-458.
- [59] Sun, Y. and Pignatello, J.J. (1993). Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by iron (3+)/hydrogen peroxide/UV. *Environmental science & technology*, 27(2), 304-310.
- [60] Prat, C., Vicente, M. and Esplugas, S. (1988). Treatment of bleaching waters in the paper industry by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Water research*, 22(6), 663-668.
- [61] Draper, W.M. and Crosby, D.G. (1984). Solar photooxidation of pesticides in dilute hydrogen peroxide. *Journal of agricultural and food chemistry*, 32(2), 231-237.
- [62] Bahnemann, D., Bockelmann, D. and Goslich, R. (1991). Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions. *Solar Energy Materials*, 24(1-4), 564-583.
- [63] Malati, M. (1995). The photocatalysed removal of pollutants from water. *Environmental technology*, 16(11), 1093-1099.
- [64] Ha, H.Y. and Anderson, M.A. (1996). Photocatalytic degradation of formic acid via metal-supported titania. *Journal of environmental engineering*, 122(3), 217-221.

- [65] Mehos, M.S. and Turchi, C.S. (1993). Field testing solar photocatalytic detoxification on TCEP contaminated groundwater. *Environmental progress*, 12(3), 194-199.
- [66] Davidson, R.S., Morrison, C.L. and Abraham, J. (1984). A comparison of the photochemical reactivity of polycrystalline (anatase), amorphous and colloidal forms of titanium dioxide. *Journal of photochemistry*, 24(1), 27-35.
- [67] Crittenden, J.C., Liu, J., Hand, D.W., Perram, D.L. (1997). Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water. *Water Research*, 31(3), 429-438.
- [68] Pelizzetti, E., Pramauro, E., Minero, C., Serpone, N. (1990). Sunlight photocatalytic degradation of organic pollutants in aquatic systems. *Waste management*, 10(1), 65-71.
- [69] Turchi, C.S. and Ollis, D.F. (1990). Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of catalysis*, 122(1), 178-192.
- [70] Tseng, J. and Huang, C. (1991). Removal of chlorophenols from water by photocatalytic oxidation. *Water Science and Technology*, 23(1-3), 377-387.
- [71] Kim, D.H. and Anderson, M.A. (1994). Photoelectrocatalytic degradation of formic acid using a porous titanium dioxide thin-film electrode. *Environmental science & technology*, 28(3), 479-483.
- [72] Mills, A. and Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 108(1), 1-35.
- [73] Fujishima, A., Rao, T.N. and Tryk, D. (2000). TiO₂ photocatalysts and diamond electrodes. *Electrochimica Acta*, 45(28), 4683-4690.
- [74] Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.

- [75] Matthews, R.V. (1993). Photocatalysis in water purification. problem and prospects in photocatalytic purification and treatment of water and air. *Elsevier Science Publisher*, 121-138.
- [76] Tike, B. (2007). *Titanyum Dioksit Süspansiyon Ve İnce Filmleri İle Bakteriyel Giderim*. Yüksek Lisans Tezi. Sivas: Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [77] Dhanavel, S., Nivethaa, E.A., Narayanan, V., Stephen, A. (2014). Photocatalytic activity of Chitosan/ZnO nanocomposites for degrading methylene blue. *International Journal of ChemTech Research*, 6(3), 1880-82.
- [78] Kong, J.Z., Li, A.D., Li, X.Y., Zhai, H.F., Zhang, W.Q., Gong, Y.P., Li, H., Wu, D. (2010). Photo-degradation of methylene blue using Ta-doped ZnO nanoparticle. *Journal of solid state chemistry*, 183(6), 1359-1364.
- [79] Çifçi, D.İ. (2017). Metilen mavisinin atık ZnO katalizörü ile fotokatalitik arıtımı. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 23(6).
- [80] Fox, M.A. and Dulay, M.T. (1993). Heterogeneous photocatalysis. *Chemical reviews*, 93(1), 341-357.
- [81] Akyol, A. and Bayramoglu, M. (2008). The degradation of an azo dye in a batch slurry photocatalytic reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(12), 2150-2156.
- [82] Zhang, M., An, T., Hu, X., Wang, C., Sheng, G., Fu, J. (2004). Preparation and photocatalytic properties of a nanometer ZnO–SnO₂ coupled oxide. *Applied Catalysis A: General*, 260(2), 215-222.
- [83] Gaya, U.I. and Abdullah, A.H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1), 1-12.
- [84] Kabra, K., Chaudhary, R. and Sawhney, R.L. (2004). Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review. *Industrial & engineering chemistry research*, 43(24), 7683-7696.

- [85] Yatmaz, H., Akyol, A. and Bayramoglu, M. (2004). Kinetics of the photocatalytic decolorization of an azo reactive dye in aqueous ZnO suspensions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(19), 6035-6039.
- [86] Peral, J., Domenech, X. and Ollis, D.F. (1997). Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental And Clean Technology*, 70(2), 117-140.
- [87] Konyar, M., Yatmaz, C. ve Öztürk, K. (2014). Yarıiletken seramik plakalarının atık sulardaki organiklerin gideriminde fotokatalizör malzeme olarak kullanımı. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14(3).
- [88] Selen, V., Dipi, T., and Dursun, G. (2016). Basic yellow 51 boyarmaddesinin ZnO/UV-C prosesi ile fotokatalitik degradasyonu. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 28(1), 7-14.
- [89] Jyothi, K.P., Yesodharan, S. and Yesodharan, E.P. (2018). Contaminant salts as enhancers of sonocatalytic degradation of organic water pollutants: Effect of concentration, reaction time and adsorption on the efficiency of enhancement and the fate of concurrently formed H₂O₂. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(3), 3574-3589.
- [90] Bai, S., Zhang, N., Gao, C., Xiong, Y. (2018). Defect engineering in photocatalytic materials. *Nano Energy*, (53), 296-336.
- [91] Shaveisi, Y. and Sharifnia, S. (2018). Deriving Ag₃PO₄CaO composite as a stable and solar light photocatalyst for efficient ammonia degradation from wastewater. *Journal of Energy Chemistry*, 27(1), 290-299.
- [92] Erem, A.D. and Özcan, G. (2015). Polipropilen/titanyum dioksit nanokompozit liflerin üretimi ve karakterizasyonu. *Tekstil ve Mühendis*, 22(99).
- [93] Uzun, G., Gümüş, H., Yıldız, S., Gümüş, S., Aydemir, D., Bardak, T. (2014). TiO₂ ilaveli polipropilen nanokompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu. *Bartın: II. Ulusal Akdeniz Orman ve Çevre Sempozyumu*.
- [94] Schadler, L.S. (2003). Polymer-based and polymer-filled nanocomposites. *Nanocomposite science and technology*, 77-153.

- [95] Wong, Y.W., Yuen, C.W., Leung, M.Y., Ku, S.K., Lam, H.L. (2006). Selected applications of nanotechnology in textiles. *Autex Research Journal*, 6(1), 1-8.
- [96] Yang, H., Zhu, S. and Pan, N. (2004). Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(5), 3201-3210.
- [97] Xin, J., Daoud, W. and Kong, Y. (2004). A new approach to UV-blocking treatment for cotton fabrics. *Textile Research Journal*, 74(2), 97-100.
- [98] Saito, M. (1993). Antibacterial, deodorizing, and UV absorbing materials obtained with zinc oxide (ZnO) coated fabrics. *Journal of Coated Fabrics*, 23(2), 150-164.
- [99] Leung, S.W., Watts, R.J. and Miller, G.C. (1992). Degradation of perchloroethylene by fenton's reagent: Speciation and pathway. *Journal of environmental quality*, 21(3), 377-381.
- [100] Haag, W.R. and Yao, C.D. (1992). Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environmental Science & Technology*, 26(5), 1005-1013.
- [101] Bongiorno, L. (2008). *Green, greener, greenest: A practical guide to making eco-smart choices a part of your life*. England: Penguin.
- [102] Erol, M. (1994). *Ankara'da Satılan Yumurtaların Salmonella Yönünden Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü.
- [103] Koelkebeck, K.W. (2012). What is egg shell quality and how to preserve it. *Cheva-Eggs Program*, 8(4), 1-2.
- [104] Banwart, G. (2012). *Basic food microbiology*. Springer Science & Business Media.
- [105] Quina, M.J., Soares, M.A. and Quinta-Ferreira, R. (2017). Applications of industrial eggshell as a valuable anthropogenic resource. *Resources, Conservation and Recycling*, 123, 176-186.

- [106] Soares, M.A., Quina, M.J. and Quinta-Ferreira, R.M. (2015). Immobilisation of lead and zinc in contaminated soil using compost derived from industrial eggshell. *Journal of environmental management*, 164, 137-145.
- [107] Oliveira, D., Benelli, P. and Amante, E. (2013). A literature review on adding value to solid residues: egg shells. *Journal of cleaner production*, 46, 42-47.
- [108] Köse, T.E. and Kıvanç, B. (2011). Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell. *Chemical Engineering Journal*, 178, 34-39.
- [109] Mezenner, N.Y. and Bensmaili, A. (2009). Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chemical Engineering Journal*, 147(2-3), 87-96.
- [110] Shan, S., Ma, A., Hu, Y., Jia, Q., Wang, Y., Peng, J. (2016). Development of sintering-resistant CaO-based sorbent derived from eggshells and bauxite tailings for cyclic CO₂ capture. *Environmental Pollution*, 208, 546-552.
- [111] He, S., Hu, Y., Hu, T., Ma, A., Jia, Q., Su, H., Shan, S. (2017). Investigation of CaO-based sorbents derived from eggshells and red mud for CO₂ capture. *Journal of Alloys and Compounds*, 701, 828-833.
- [112] King' Ori, A. (2011). A review of the uses of poultry eggshells and shell membranes. *Int. J. Poult. Sci*, 10(11), 908-912.
- [113] Lee, S.S., Lim, J.E, El-Azeem, S., Choi, B., Oh, S., Moon, D.H., Ok, Y.S. (2013). Heavy metal immobilization in soil near abandoned mines using eggshell waste and rapeseed residue. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(3), 1719-1726.
- [114] Zhao, Y.H. and Chi, Y.J. (2009). Characterization of collagen from eggshell membrane. *Biotechnology*, 8(2), 254-258.
- [115] Gowsika, D., Sarankokila, S. and Sargunan, K. (2014). Experimental investigation of egg shell powder as partial replacement with cement in concrete. *International Journal of Engineering Trends and Technology*, 14(2), 64-68.

- [116] Rivera, E.M., Araiza, M., Brostow, W., Castano, V.M., Diaz-Estrada, J.R., Hernandez, R., Rodriquez, J.R. (1999). Synthesis of hydroxyapatite from eggshells. *Materials Letters*, 41(3), 128-134.
- [117] Buasri, A., Chaikut, N., Loryuenyong, V., Wongweang, C., Khamsrisuk, S. (2013). Application of eggshell wastes as a heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Sustainable Energy*, 1(2), 7-13.
- [118] Olutoye, M., Lee, S. and Hameed, B. (2011). Synthesis of fatty acid methyl ester from palm oil (*Elaeis guineensis*) with $K_y (MgCa) 2xO_3$ as heterogeneous catalyst. *Bioresource technology*, 102(23), 10777-10783.
- [119] Wei, Z., Xu, C. and Li, B. (2009). Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *Bioresource technology*, 100(11), 2883-2885.
- [120] Pogatshnik, G. (1994). A new interpretation of the “F-center” luminescence in CaO crystals. *Journal of luminescence*, 60, 535-539.
- [121] Nagabhushana, K., Lokesh, H.S., Reddy, S.S., Prakash, D., Veerabhadraswamy, M., Bhagyalakshmi, H., Jayaramaiah, J.R. (2017). Thermoluminescence properties of CaO powder obtained from chicken eggshells. *Radiation Physics and Chemistry*, 138, 54-59.
- [122] Igwe, I.O. and Onuegbu, G.C. (2012). Studies on properties of egg shell and fish bone powder filled polypropylene. *American Journal of Polymer Science*, 2(4), 56-61.
- [123] Yaman, C. (2001). *Kalsinasyon deneyi*. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü.
- [124] Güngör, E. (2000). *Yumurta Kabuğundan Doğal Antibakteriyel Eldesi*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [125] Chang, R. (2011). *Genel kimya*. Ankara: Palme Yayıncılık.
- [126] Tshizanga, N., Aransiola, E.F. and Oyekola, O. (2017). Optimisation of biodiesel production from waste vegetable oil and eggshell ash. *South african journal of chemical engineering*, 23, 145-156.

- [127] Jang, Y.J., Simer, C. and Ohm, T. (2006). Comparison of zinc oxide nanoparticles and its nano-crystalline particles on the photocatalytic degradation of methylene blue. *Materials Research Bulletin*, 41(1), 67-77.
- [128] Wang, J. (2008). *Characterization and synthesis of nanoscale materials*. Missouri: Missouri University of Science and Technology.
- [129] Wang, Z.L. (2004). Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of physics: condensed matter*, 16(25), R829.
- [130] Vlasenko, L. and Watkins, G. (2005). Optical detection of electron paramagnetic resonance in room-temperature electron-irradiated ZnO. *Physical Review B*, 71(12), 125210.
- [131] Okouch, S. (1998). Calorimetric evaluation of the antimicrobial activities of calcined dolomite. *Bokin Bobai*, 26, 109-114.
- [132] Sawai, J., Shiga, H. and Kojima, H. (2001). Kinetic analysis of the bactericidal action of heated scallop-shell powder. *International Journal of Food Microbiology*, 71(2-3), 211-218.
- [133] Sawai, J., Himizu, K. and Kojima, H. (2001). Death rate constants of Escherichia coli by heated dolomite powder slurry. *Transactions-Materials Research Society of Japan*, 26(4), 1347-1350.
- [134] Shiga, H. (1999). Utilization of heated shell powder in biocontrol. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 24, 557-560.
- [135] Sawai, J. (2003). Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay. *Journal of microbiological methods*, 54(2), 177-182.
- [136] Banerjee, D. (2006). *Zinc oxide nanostructures and nanoengineering*. Doctor of Philosophy Thesis. Massachusetts: Boston College, The Graduate School of Arts and Sciences.
- [137] Dodd, A.C., McKinley, A.J., Saunders, M., Tsuzuki, T. (2006). Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide. *Journal of Nanoparticle Research*, 8(1), 43.

- [138] Li, M., Jiang, J., Zhang, Z., Dai, X., Mai, K. (2015). Ultraviolet resistance and antimicrobial properties of ZnO in the polypropylene materials: a review. *Journal of Materials Science & Technology*, 31(4), 331-339.
- [139] Giri, P.K. (2007). Correlation between microstructure and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by ball milling. *Journal of Applied Physics*, 102(9), 093515.
- [140] Damonte, L.C., Zelis, L.A., Soucase, B.M., Fenollosa, M.A. (2004). Nanoparticles of ZnO obtained by mechanical milling. *Powder Technology*, 148(1), 15-19.
- [141] Srećković, T., Bernik, S., Ceh, M., Vojisavljić, K. (2008). Microstructural characterization of mechanically activated ZnO powders. *Journal of microscopy*, 232(3), 639-642.
- [142] Mouritz, A.P. and Gibson, A.G. (2007). *Fire properties of polymer composite materials*. Springer Science & Business Media.
- [143] Karian, H. (2003). *Handbook of polypropylene and polypropylene composites, revised and expanded*. Florida: CRC press.
- [144] Mazumdar, S.K. (2002). *Composites manufacturing-materials, product and process engineering*. Florida: CRC press LLC.
- [145] Pehlivan, H., Balköse, D., Ülkü, S., Tihminlioglu, F. (2005). Characterization of pure and silver exchanged natural zeolite filled polypropylene composite films. *Composites Science and Technology*, 65(13), 2049-2058.
- [146] Smith, W.F. (2001). *Malzeme bilimi ve mühendisliği*. İstanbul: Mart Matbaacılık.
- [147] Kardeş Elektrik. (2019). *Çeşitli plastiklerin kimyasal direnci*. İstanbul.
- [148] Moad, G., Dagley, I.J., Habsuda, J., Garvey, C.J., Li, G., Nichols, L., Simon, G.P., Nobile, N.R. (2015). Aqueous hydrogen peroxide-induced degradation of polyolefins: A greener process for controlled-rheology polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 117, 97-108.
- [149] Zhang, S. and Horrocks, A.R. (2003). A review of flame retardant polypropylene fibres. *Progress in Polymer Science*, (11), 1517-1538.

- [150] Yakar, S.S. (2010). *Zno Tozunun Yüksek Enerjili Öğütme Davranışlarının İncelenmesi Ve Bu Tozlardan Hareketle Zno Katkılı Polimer Kompozitlerin Geliştirilmesi*. Yüksel Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [151] Evcin, A. (2017). *Polimer malzemeler ders notları*. Afyon: Afyon Kocatepe Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü.
- [152] Grieco, S.A. and Ramarao, B.V. (2013). Removal of TCEP from aqueous solutions by adsorption with zeolites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 434, 329-338.
- [153] Lee, S., Quyet, N., Lee, E., Kim, S., Lee, S., Jung, Y.D., Choi, S.H., Cho, J. (2008). Efficient removals of tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP) and perchlorate using NF membrane filtrations. *Desalination*, 221(1-3), 234-237.
- [154] Ye, J., Liu, J., Li, C., Zhou, P., Wu, S., Ou, H. (2017). Heterogeneous photocatalysis of tris (2-chloroethyl) phosphate by UV/TiO₂: Degradation products and impacts on bacterial proteome. *Water research*, 124, 29-38.
- [155] Liu, J., Ye, J., Chen, Y., Li, C., Ou, H. (2018). UV-driven hydroxyl radical oxidation of tris (2-chloroethyl) phosphate: Intermediate products and residual toxicity. *Chemosphere*, 190, 225-233.
- [156] Xu, X., Chen, J., Ou, R., Wang, Z. (2017). Oxidation of Tris (2-chloroethyl) phosphate in aqueous solution by UV-activated peroxymonosulfate: kinetics, water matrix effects, degradation products and reaction pathways. *Chemosphere*, 185, 833-843.
- [157] Grieco, S.A., Ramarao, B.V., Schulte, J., Kiemle, D. (2017). Adsorption equilibrium and mechanisms of tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP) on zeolite- β under environmentally relevant and competitive conditions with methyl tert-butyl ether (MTBE). *Environmental technology & innovation*, 8, 172-181.
- [158] Chen, Y., Ye, J., Chen, Y., Hu, H., Zhang, H., Ou, H. (2019). Degradation kinetics, mechanism and toxicology of tris (2-chloroethyl) phosphate with 185 nm vacuum ultraviolet. *Chemical Engineering Journal*, 356, 98-106.

- [159] Lian, W., Yi, X., Huang, K., Tang, T., Wang, R., Tao, X., Zheng, Z., Dang, Z., Yin, H., Lu, G. (2019). Degradation of tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP) in aqueous solution by using pyrite activating persulfate to produce radicals. *Ecotoxicology and environmental safety*, 174, 667-674.
- [160] Zhang, Y., Yi, X., Huang, K., Tang, T., Wang, R., Tao, X., Zheng, Z., Dang, Z., Yin, H., Lu, G. (2019). Seasonal variations of tris (2-chloroethyl) phosphate and cytotoxicity of organic extracts in water samples from Wuhan, China. *Journal of Environmental Sciences*, 76, 299-309.
- [161] Abdullah, M. and O'Shea, K.E. (2019). TiO₂ photocatalytic degradation of the flame retardant tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP) in aqueous solution: A detailed kinetic and mechanistic study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*.
- [162] Miklos, D.B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K.G., Drewes, J.E., Hübner, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review. *Water Research*, 139, 118-131.
- [163] Boczkaj, G. and Fernandes, A. (2017). Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review. *Chemical Engineering Journal*, 320, 608-633.
- [164] Khan, S.H., Suriyaprabha, R., Pathak, B.S., Fulekar, M.H. (2015). Photocatalytic degradation of organophosphate pesticides (Chlorpyrifos) using synthesized zinc oxide nanoparticle by membrane filtration reactor under UV irradiation. *Frontier of Nanoscience and Nanotechnology*, 1(1), 23-27.
- [165] Deveci, E.Ü. ve Dizge, N. (2017). Tekstil atıksularının batık fungal membran biyoreaktör ile arıtılabilirliği ve su geri kazanımı. *Ömer Halis Ünivesitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6(1), 1-10.
- [166] Azarpira, H., Sadani, M., Abtahi, M., Vaezi, N., Rezaei, S., Afakar, Z., Mohseni, S. M., Sarkhosh, M., Ghaderpoori, M., Keramati, H., Pouya, R. H., Akbari, A., Fanai, V. (2019). Photo-catalytic degradation of triclosan with UV/iodide/ZnO process: Performance, kinetic, degradation pathway, energy consumption and toxicology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 371, 423-432.

- [167] Jaramillo-P  ez, C., Sanchez-Cid, P., Navio, J.A., Hidalgo, M.C. (2018). A comparative assessment of the UV-photocatalytic activities of ZnO synthesized by different routes. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(6), 7161-7171.
- [168] Albek, M. (2016). *Atık su mühendisliği ders notları*. Eskişehir: Anadolu   niversitesi,   vre Mühendisliği Bölümü



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gözde KIYAK

Yabancı Dil : İngilizce

Doğum Yeri ve Yılı : Eskişehir /1994

E-Posta : gozdekiyak@eskisehir.edu.tr

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2017, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
- 2017, Çevre Mühendisi, Eskişehir Odunpazarı Belediyesi, Temizlik İşleri Müdürlüğü