

**DÜŞÜK MOLEKÜL AĞIRLIKLİ FTALATLARIN SUBKRİTİK SU
OKSİDASYON METODUYLA BOZUNMASININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

ÖZKAN GÖRMEZ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
AĞUSTOS- 2018**

**DÜŞÜK MOLEKÜL AĞIRLIKLİ FTALATLARIN SUBKRİTİK SU
OKSİDASYON METODUYLA BOZUNMASININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

ÖZKAN GÖRMEZ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

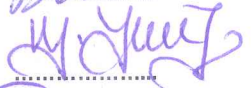
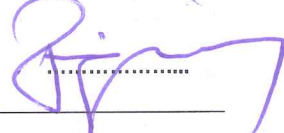
**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**Danışman
Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR**

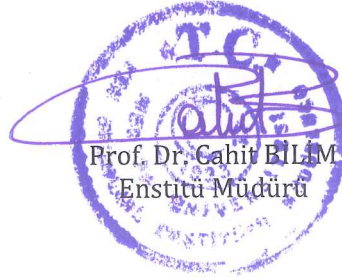
**MERSİN
AĞUSTOS- 2018**

ONAY

Özkan GÖRMEZ tarafından Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR danışmanlığında hazırlanan “Düşük Molekül Ağırlıklı Ftalatların Subkritik Su Oksidasyon Metoduyla Bozunmasının İncelenmesi” başlıklı çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından 10 Ağustos 2018 tarihinde yapılan Tez Savunma Sınavı sonucunda oy birliği ile Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Görevi	Ünvanı, Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR	
Üye	Prof. Dr. Adnan ÖZCAN	
Üye	Prof. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ	
Üye	Doç. Dr. Mustafa Kemal SANGÜN	
Üye	Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER	

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07/09/2018 tarih ve 2018.34/1201 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, tablo ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
 - Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
 - Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
 - Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi
- beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

10/08/2018

İmza / Signature

Özkan GÖRMEZ

ÖZET

DÜŞÜK MOLEKÜL AĞIRLIKLİ FTALATLARIN SUBKRİTİK SU OKSİDASYON METODUYLA BOZUNMASININ İNCELENMESİ

Günlük yaşantımızın her alanında yoğun şekilde kullanılan ftalat bazlı ürünlerin insan sağlığı üzerine kanserojenik, toksik ve endokrin bozucu gibi birçok olumsuz etkisi vardır. Bu nedenle sucul ortamlara karışmış olan ftalatların bertaraf edilmesi araştırmacılar için önemli bir konudur. Bu çalışmada O_2 , H_2O_2 ve $K_2S_2O_8$ oksidantları kullanılarak dimetil ftalat, dietil ftalat, dipropil ftalat ve dibutil ftalat moleküllerinin subkritik su yöntemi ile oksidasyonu araştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda sistem değişkenleri olarak belirlenen deney sıcaklığı, deney süresi ve oksidant derişiminin sinerjetik etkilerinin belirlenmesi amacıyla Cevap Yüzey Metoduna ait Box-Behnken tasarımı kullanılmıştır. Her bir ftalatın parçalanma yüzdeleri HPLC ve Toplam Organik Karbon ölçümlerindeki meydana gelen değişim ile takip edilmiştir.

Oksidant olarak $K_2S_2O_8$ kullanıldığında, oksidasyonu gerçekleştirilen dört ftalatın herbiri için de en yüksek Toplam Organik Karbon giderim oranları elde edilmiştir. O_2 gazının oksidant olarak kullanıldığı oksidasyon deneylerinde ise en düşük Toplam Organik Karbon giderim oranları elde edilmiştir. Dimetil ftalat, dietil ftalat, dipropil ftalat ve dibutil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonu sonucu elde edilen maksimum Toplam Organik Karbon giderim oranları sırasıyla %95,21, %91,95, %88,86 ve %94,98'dir. Sistem değişkenlerinin etkileri incelendiğinde, ftalatların oksidasyonu üzerinde en etkili parametrenin ise sıcaklık olduğu görülmüştür. Ayrıca herbir ftalatın oksidasyonu için ANOVA testleri yapılarak ftalatlar için üretilen deneysel modellere ait ikinci dereceden eşitlikler türetilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İleri oksidasyon teknikleri, Subkritik su oksidasyonu, Ftalat kirliliği, Cevap Yüzey Metodu, Box-Behnken Dizayn, Toplam organik karbon, Endokrin bozucu kimyasallar.

Danışman: Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR, Mersin Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF DEGRADATION OF LOW MOLECULAR WEIGHT PHTHALATES BY SUBCRITICAL WATER OXIDATION METHOD

The phthalate-based products used intensively in every area of our daily life which have many negative effects on the human health such as carcinogenic, toxic and endocrine disorder. Thus, the removal of phthalates from aquatic environments is a significant issue for researchers. This study was conducted to investigate the subcritical water oxidation of the four phthalate compound such as dimethyl phthalate, diethyl phthalate, dipropyl phthalate, and dibutyl phthalate by using O_2 , H_2O_2 , and $K_2S_2O_8$ as oxidizing agents. Response surface method based on the Box-Behnken design was applied to design the oxidation experiments of the phthalates for determination of the synergetic effects of process variables, which are temperature, concentration of oxidizing agent and treatment time. The percentages of removal of each phthalate were monitored by the concentration change in the HPLC and Total Organic Carbon measurements.

The highest Total Organic Carbon removal rates were obtained using potassium persulphate as an oxidant for the oxidation of four phthalates. The lowest rates of Total Organic Carbon removal were obtained using oxygen as an oxidant. The maximum Total Organic Carbon removal rates of dimethyl phthalate, diethyl phthalate, dipropyl phthalate, and dibutyl phthalate were obtained as 95.21%, 91.95%, 88.86%, and 94.98%, respectively, using potassium persulphate as the oxidant. When the effects of the system variables are examined, the most effective parameter on the oxidation of phthalates was determined as the temperature. Additionally, ANOVA tests were performed for the oxidation of each phthalate, and the quadratic equations of the generated models were obtained.

Keywords: Advanced Oxidation Processes, Subcritical water oxidation, Response Surface Methodology, Box-Behnken Design, Phthalate pollution, Total organic carbon, Endocrine disrupting chemicals.

Advisor: Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR, Department of Chemistry, University of Mersin, Mersin.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora çalışmalarım sırasında tez danışmanlığımı üstlenerek bana yol gösterip akademik çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve becerileriyle beni yönlendiren, sayın Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR'e,

Doktora Tez İzleme Komite üyesi olarak, tez çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren sayın Prof. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ'e,

Tez çalışmalarımı izleyen çalışmalarım ile ilgili bilgi ve önerilerde bulunan Tez İzleme Komite Üyesi sayın Prof. Dr. Adnan ÖZCAN'a,

Akademik çalışmalarım boyunca bilgi ve becerilerini içtenlikle bana aktaran sayın Öğr. Gör. Dr. Erdal YABALAK'A,

Yüksek eğitim-öğretim hayatım boyunca aynı sıraları paylaştığım ve Mersin Üniversitesi Kimya Bölümünde birlikte görev aldığım arkadaşlarım Arş. Gör. Dr. Doğan ÇİRMİ, Arş. Gör. Dr. Özgür YILMAZ ve Arş. Gör. Dr. Rukan SUNA KARATEKİN'e,

Sunduğu imkanlardan yararlandığımız Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi'nin değerli çalışanlarına,

Üniversitemizce gerçekleştirilen bilimsel araştırmaların yürütülebilmesi için gerekli alt yapısının oluşturulmasına katkı sağlayan ve 2015-TP3-1072 proje numaralı doktora tez çalışmama maddi destek sağlayan Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine,

Tüm eğitim hayatım boyunca bana maddi ve manevi tüm desteği sağlayan aileme,

teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak teşekkürlerin en büyüğünü hayatıma girdiği andan itibaren tüm sabrı ve sevgisiyle yanımda olan değerli eşim Fatma GÖRMEZ'e sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	ii
ONAY	iii
ETİK BEYAN	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLOLAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
KISALTMALAR ve SİMGELER	xv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. Ftalatların Özellikleri, Sınıflandırılmaları Ve Kullanım Alanları	3
2.2. Ftalatların İnsan sağlığı Üzerine Etkileri	4
2.3. Dimetil Ftalat	6
2.4. Dietil Ftalat	6
2.5. Dipropil Ftalat	7
2.6. Dibutil Ftalat	8
2.7. İleri Oksidasyon Teknikleri	9
2.7. Subkritik Su Oksidasyonu	10
2.8. Toplam Organik Karbon	11
2.9. Ftalatlarla İlgili Mevcut Literatür Çalışmaları	12
2.10. Design Expert Programı ve Cevap Yüzey Metodu	14
2.10.1. Box-Behnken Modeli	17
3. MATERYAL ve YÖNTEM	19
3.1. Kullanılan cihazlar	19
3.2. Kullanılan Kimyasallar	19
3.3. Uygulanan Deneysel Metotlar	20
3.3.1. Oksidasyon Deneylerinde Kullanılan Metot	20
3.3.2. Toplam Organik Karbon Ölçümlerinde Kullanılan Metotlar	20
3.3.3. HPLC Analiz Metodu	21
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	23
4.1. Ftalatların Oksidasyon Metodunun Oluşturulması İçin Yapılan Ön Denemeler	23
4.1.1. Oksidantsız Ortamda Sıcaklık Ve Basıncın Ftalatların Parçalanmasına Etkisi	23
4.1.2. Oksidasyon İşlemlerinde Kullanılacak Oksidantların ve Deneysel Şartların (Değişkenlerin) Belirlenmesi	23
4.1.3. Oksidasyon İşlemleri Sonrası % HPLC Giderim Oranlarının Belirlenmesi	25
4.2. Dimetil Ftalatın Oksidasyonu	28
4.2.1 Dimetil Ftalatın H ₂ O ₂ ile Oksidasyonuna Ait Deneysel Çalışmalar ve ANOVA testleri	28
4.2.2 Dimetil Ftalatın H ₂ O ₂ ile Oksidasyonuna Deneysel Parametrelerin Etkileri	34
4.2.3. Dimetil Ftalatın K ₂ S ₂ O ₈ ile Oksidasyonuna Ait Deneysel Çalışmalar ve ANOVA testleri	39
4.2.4. Dimetil Ftalatın K ₂ S ₂ O ₈ ile Oksidasyonuna Deneysel Parametrelerin Etkileri	44
4.3. Dietil Ftalatın Oksidasyonu	49
4.3.1. Dietil Ftalatın H ₂ O ₂ ile Oksidasyonuna Ait Deneysel Çalışmalar ve ANOVA testleri	49
4.3.2. Dietil Ftalatın H ₂ O ₂ ile Oksidasyonuna Deneysel Parametrelerin Etkileri	54
4.3.3. Dietil Ftalatın K ₂ S ₂ O ₈ ile Oksidasyonuna Ait Deneysel Çalışmalar ve ANOVA testleri	59
4.3.4. Dietil Ftalatın K ₂ S ₂ O ₈ ile Oksidasyonuna Deneysel Parametrelerin Etkileri	64

	Sayfa
4.4. Dipropil Ftalatın Oksidasyon	68
4.4.1 Dipropil Ftalatın H ₂ O ₂ ile Oksidasyonuna Ait Deneysel Çalışmalar ve ANOVA testleri	68
4.4.2. Dipropil Ftalatın H ₂ O ₂ ile Oksidasyonuna Deneysel Parametrelerin Etkileri	73
4.4.3. Dipropil Ftalatın K ₂ S ₂ O ₈ ile Oksidasyonuna Ait Deneysel Çalışmalar ve ANOVA testleri	78
4.4.4. Dipropil fthalatın K ₂ S ₂ O ₈ ile Oksidasyonuna Deneysel Parametrelerin Etkileri	83
4.5. Dibutil Ftalatın Oksidasyonu	87
4.5.1. Dibutil Ftalatın H ₂ O ₂ ile Oksidasyonuna Ait Deneysel Çalışmalar ve ANOVA testleri	87
4.5.2. Dibutil Ftalatın H ₂ O ₂ ile Oksidasyonuna Deneysel Parametrelerin Etkileri	92
4.5.3. Dibutil Ftalatın K ₂ S ₂ O ₈ ile Oksidasyonuna Ait Deneysel Çalışmalar ve ANOVA testleri	97
4.5.4. Dibutil Ftalatın K ₂ S ₂ O ₈ ile Oksidasyonuna Deneysel Parametrelerin Etkileri	101
4.6. Ftalatların Oksidasyon Verimlerinin Genel Değerlendirilmesi	106
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	107
KAYNAKLAR	109
ÖZGEÇMİŞ	115

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Deneyisel çalışmada kullanılan ftalataların özellikleri	4
Tablo 2.2. İOT yönteminde kullanılan bazı oksidantların standart oksidasyon potansiyelleri	9
Tablo 2.3. Üç faktörlü Box-Behnken tasarımının kodlanmış değerleri	18
Tablo 4.1. Dimetil ftalatın O ₂ ile oksidasyonu sonucu elde edilen % TOK ve % HPLC giderim sonuçları	24
Tablo 4.2. Dimetil ftalatın H ₂ O ₂ ile oksidasyonu sonucu elde edilen % TOK ve % HPLC giderim sonuçları	24
Tablo 4.3. Dimetil ftalatın K ₂ S ₂ O ₈ ile oksidasyonu sonucu elde edilen % TOK ve % HPLC giderim sonuçları	24
Tablo 4.4. Dimetil ftalatın H ₂ O ₂ ile oksidasyonuna ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları.	29
Tablo 4.5. Dimetil ftalatın H ₂ O ₂ ile oksidasyonuna ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları	30
Tablo 4.6. Dimetil ftalatın H ₂ O ₂ ile oksidasyonu için Cevap Yüzey Metodunda elde edilebilecek optimum şartlar	33
Tablo 4.7. Dimetil ftalatın H ₂ O ₂ ile Oksidasyonu ait validasyon deneyleri	34
Tablo 4.8. Dimetil ftalatın K ₂ S ₂ O ₈ ile oksidasyonuna ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları	39
Tablo 4.9. Dimetil ftalatın K ₂ S ₂ O ₈ ile oksidasyonuna ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları	40
Tablo 4.10. Dimetil ftalatın K ₂ S ₂ O ₈ ile oksidasyonu için Cevap Yüzey Metodunda elde edilebilecek optimum şartlar	43
Tablo 4.11. Dimetil ftalatın K ₂ S ₂ O ₈ ile oksidasyonu ait validasyon deneyleri	43
Tablo 4.12. Dietil ftalatın H ₂ O ₂ ile oksidasyonuna ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları	49
Tablo 4.13. Dietil ftalatın H ₂ O ₂ ile oksidasyonuna ait deneylerin ANOVA test sonuçları	50
Tablo 4.14. Dietil ftalatın H ₂ O ₂ ile oksidasyonu için Cevap Yüzey Metodunda elde edilebilecek optimum şartlar	53
Tablo 4.15. Dietil ftalatın H ₂ O ₂ ile Oksidasyonu ait Validasyon Deneyleri	54
Tablo 4.16. Dietil ftalatın K ₂ S ₂ O ₈ ile oksidasyonuna ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları	59
Tablo 4.17. Dietil ftalatın K ₂ S ₂ O ₈ ile parçalanmasına ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları	60
Tablo 4.18. Dietil ftalatın K ₂ S ₂ O ₈ ile oksidasyonu için Cevap Yüzey Metodunda elde edilebilecek optimum şartlar	63
Tablo 4.19. Dietil ftalatın K ₂ S ₂ O ₈ ile oksidasyonu ait validasyon deneyleri	63
Tablo 4.20. Dipropil ftalatın H ₂ O ₂ ile oksidasyonuna ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları	68
Tablo 4.21. Dipropil ftalatın H ₂ O ₂ ile oksidasyonuna ait deneylerin ANOVA test sonuçları	69
Tablo 4.22. Dipropil ftalatın H ₂ O ₂ ile oksidasyonu için Cevap Yüzey Metodunda elde edilebilecek optimum şartlar	72
Tablo 4.23. Dipropil ftalatın H ₂ O ₂ ile oksidasyonu ait validasyon deneyleri	73
Tablo 4.24. Dipropil ftalatın K ₂ S ₂ O ₈ ile oksidasyonuna ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları	78
Tablo 4.25. Dipropil ftalatın K ₂ S ₂ O ₈ ile oksidasyonuna ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları	79
Tablo 4.26. Dipropil ftalatın K ₂ S ₂ O ₈ ile oksidasyonu için Cevap Yüzey Metodunda elde edilebilecek optimum şartlar	82

	Sayfa
Tablo 4.27. Dipropil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonu ait validasyon deneyleri	82
Tablo 4.28. Dibutil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonuna ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları	87
Tablo 4.29. Dibutil ftalatın H_2O_2 ile parçalanmasına ait ANOVA Sonuçları	88
Tablo 4.30. Dibutil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonu için Cevap Yüzey Metodunda elde edilebilecek optimum şartlar.	91
Tablo 4.31. Dibutil ftalatın H_2O_2 ile Oksidasyonu ait Validasyon Deneyleri	92
Tablo 4.32. Dibutil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonuna ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları	97
Tablo 4.33. Dibutil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile parçalanmasına ait ANOVA Sonuçları	98
Tablo 4.34. Dibutil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonu için Cevap Yüzey Metodunda elde edilebilecek optimum şartlar	101
Tablo 4.35. Dibutil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonu ait validasyon deneyleri	101
Tablo 4.36. Oksidasyon deneyleri sonucu elde edilen maksimum ve minimum % TOK giderimleri	106

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Ftalik asit esterlerinin genel yapısı	3
Şekil 2.2. Dimetil ftalatın kimyasal yapısı	6
Şekil 2.3. Dietil ftalatın kimyasal yapısı	7
Şekil 2.4. Dipropil ftalatın kimyasal yapısı	8
Şekil 2.5. Dibutil ftalatın kimyasal yapısı	9
Şekil 2.6. CYM'nin giriş değişkenlerini cevap değişkenlerine dönüştürmesi	15
Şekil 2.7. Üç seviyeli a) iki değişkenli faktöryel, b) üç değişkenli faktöryel, c) Box-Behken faktöryel tasarımlarının üç değişken için optimizasyonu	17
Şekil 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan çelik reaktör	19
Şekil 4.1. Dimetil ftalatın HPLC kromotogramı	25
Şekil 4.2. Dimetil ftalatın ait kalibrasyon grafiği	26
Şekil 4.3. H ₂ O ₂ 'ye ait HPLC kromotogramı	26
Şekil 4.4. H ₂ O ₂ ve dimetil ftalat içeren çözeltinin HPLC kromotogramı	27
Şekil 4.5. H ₂ O ₂ ve dimetil ftalat içeren çözeltinin oksidasyon sonrası HPLC kromotogramı	28
Şekil 4.6. Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki uyum	31
Şekil 4.7. Modelin değişkenlerinin -1 ve +1 seviyesinde tahmini % TOK giderim değerlerini gösteren modele ait küp grafiği	33
Şekil 4.8. H ₂ O ₂ derişiminin (C) sırasıyla 20 mM, 35mM ve 50 mM'a sabitlendiği durumlarda sıcaklık (T) ve deney süresinin (t) dimetil ftalatın % TOK giderimine etkisi	36
Şekil 4.9. Deney sıcaklığının sırasıyla 373 K, 423 K ve 473 K'e sabitlendiği durumlarda H ₂ O ₂ derişimi (C) ve deney süresinin (t) dimetil ftalatın % TOK giderimine etkisi	37
Şekil 4.10. Deney süresinin (t) sırasıyla 20 dk, 40 dk ve 60 dk'ya sabitlendiği durumlarda H ₂ O ₂ derişimi (C) ve deney sıcaklığının (T) dimetil ftalatın % TOK giderimine etkisi	38
Şekil 4.11. Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki uyum	41
Şekil 4.12. Modelin değişkenlerinin -1 ve +1 seviyesinde tahmini TOK giderim yüzdeleri gösteren modele ait küp grafiği	42
Şekil 4.13. K ₂ S ₂ O ₈ derişiminin (C) sırasıyla 20 mM, 35mM ve 50 mM'a sabitlendiği durumlarda Sıcaklık (T) ve deney süresinin (t) dimetil ftalatın % TOK giderimine etkisi	45
Şekil 4.14. Deney sıcaklığının (T) sırasıyla 373 K, 423 K ve 473 K'e sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney süresinin (t) Dimetil ftalatın % TOK giderimine etkisi	47
Şekil 4.15. Deney süresinin (t) sırasıyla 20 dk, 40 dk ve 60dk'ya sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney sıcaklığının (T) Dimetil ftalatın % TOK giderimine etkisi	48
Şekil 4.16. Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki uyum	51
Şekil 4.17. Modelin değişkenlerinin -1 ve +1 seviyesinde tahmini TOK giderim yüzdeleri gösteren modele ait küp grafiği	53
Şekil 4.18. H ₂ O ₂ derişiminin (C) sırasıyla 20 mM, 35mM ve 50 mM'a sabitlendiği durumlarda sıcaklık (T) ve deney süresinin (t) Dietil ftalatın % TOK giderimine etkisi	56
Şekil 4.19. Deney sıcaklığının (T) sırasıyla 373 K, 423 K ve 473 K'e sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney süresinin (t) dietil ftalatın % TOK giderimine etkisi	57
Şekil 4.20. Deney süresinin (t) sırasıyla 20 dk, 40 dk ve 60dk'ya sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney sıcaklığının (T) dietil ftalatın % TOK giderimine etkisi	58
Şekil 4.21. Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki uyum	61

	Sayfa
Şekil 4.22. Modelin değişkenlerinin -1 ve +1 seviyesinde tahmini TOK giderim yüzdeleri gösteren modele ait küp grafiği	62
Şekil 4.23. $K_2S_2O_8$ derişiminin (C) sırasıyla 20 mM, 35mM ve 50 mM'a sabitlendiği durumlarda Sıcaklık (T) ve deney süresinin (t) Dietil ftalatın % TOK giderimine etkisi	65
Şekil 4.24. Deney sıcaklığının (T) sırasıyla 373 K, 423 K ve 473 K'e sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney süresinin (t) Dietil ftalatın % TOK giderimine etkisi	66
Şekil 4.25. Deney süresinin (t) sırasıyla 20 dk, 40 dk ve 60dk'ya sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney sıcaklığının (T) Dietil ftalatın % TOK giderimine etkisi	67
Şekil 4.26. Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki uyum	70
Şekil 4.27. Modelin değişkenlerinin -1 ve +1 seviyesinde tahmini TOK giderim yüzdeleri gösteren modele ait küp grafiği	72
Şekil 4.28. H_2O_2 derişiminin (C) sırasıyla 20 mM, 35mM ve 50 mM'a sabitlendiği durumlarda sıcaklık (T) ve deney süresinin (t) Dipropil ftalatın % TOK giderimine etkisi	75
Şekil 4.29. Deney sıcaklığının sırasıyla 373 K, 423 K ve 473 K'e sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney süresinin (t) Dipropil ftalatın % TOK giderimine etkisi	76
Şekil 4.30. Deney süresinin (t) sırasıyla 20 dk, 40 dk ve 60dk'ya sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney sıcaklığının (T) dipropil ftalatın % TOK giderimine etkisi	77
Şekil 4.31. Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki uyum	80
Şekil 4.32. Modelin değişkenlerinin -1 ve +1 seviyesinde tahmini TOK giderim yüzdeleri gösteren modele ait küp grafiği	81
Şekil 4.33. $K_2S_2O_8$ derişiminin (C) sırasıyla 20 mM, 35mM ve 50 mM'a sabitlendiği durumlarda Sıcaklık (T) ve deney süresinin (t) dipropil ftalatın % TOK giderimine etkisi	84
Şekil 4.34. Deney sıcaklığının (T) sırasıyla 373 K, 423 K ve 473 K'e sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney süresinin (t) dipropil ftalatın % TOK giderimine etkisi	85
Şekil 4.35. Deney süresinin (t) sırasıyla 20 dk, 40 dk ve 60dk'ya sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney sıcaklığının (T) dipropil ftalatın TOK giderimine etkisi	86
Şekil 4.36. Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki uyum	89
Şekil 4.37. Modelin değişkenlerinin -1 ve +1 seviyesinde tahmini TOK giderim yüzdeleri gösteren modele ait küp grafiği	91
Şekil 4.38. H_2O_2 derişiminin (C) sırasıyla 20 mM, 35mM ve 50 mM'a sabitlendiği durumlarda sıcaklık (T) ve deney süresinin (t) dibutil ftalatın % TOK giderimine etkisi	93
Şekil 4.39. Deney sıcaklığının (T) sırasıyla 373 K, 423 K ve 473 K'e sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney süresinin (t) dibutil ftalatın % TOK giderimine etkisi	94
Şekil 4.40. Deney süresinin (t) sırasıyla 20 dk, 40 dk ve 60dk'ya sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney sıcaklığının (T) Dibutil ftalatın % TOK giderimine etkisi	96
Şekil 4.41. Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki uyum	99
Şekil 4.42. Modelin değişkenlerinin -1 ve +1 seviyesinde tahmini TOK giderim yüzdeleri gösteren modele ait küp grafiği	100
Şekil 4.43. $K_2S_2O_8$ derişiminin (C) sırasıyla 20 mM, 35mM ve 50 mM'a sabitlendiği durumlarda sıcaklık (T) ve deney süresinin (t) dibutil ftalatın % TOK giderimine etkisi	103

	Sayfa
Şekil 4.44. Deney sıcaklığının (T) sırasıyla 373 K, 423 K ve 473 K'e sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney süresinin (t) dibutil ftalatın % TOK giderimine etkisi	104
Şekil 4.45. Deney süresinin (t) sırasıyla 20 dk, 40 dk ve 60dk'ya sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney sıcaklığının (T) Dibutil ftalatın % TOK giderimine etkisi	105

KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simgesi	Tanım
DMP	Dimetil ftalat
DEP	Dietil Ftalat
DPP	Dipropil Ftalat
DBP	Dibutil Ftalat
İOT	İleri Oksidasyon Teknikleri
TOK	Toplam Organik Karbon
US EPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi

1. GİRİŞ

Ftalik asit esterleri, yüksek küresel üretim hacimlerine sahip endüstriyel bir kimyasal grubudur. Günümüzde, Dünya’da değişik kullanım amaçları için 60’ın üzerinde farklı tipte üretilen ftalik asit esterleri, yaygın olarak ‘Ftalatlar’ olarak bilinmektedir [1-3]. Ftalatlar, ilk olarak 1920’lerde üretilse de, 1950’lerde ilk defa geliştirilen polivinil klorürün (PVC) büyük ölçekli ticari üretiminde kullanılmasıyla birlikte endüstriyel anlamda üretilip kullanılmaya başlamıştır [4]. Ftalatlar plastik endüstrisinde genellikle polimerlerin esnekliğini, uzayabilirliğini ve işlenebilirliğini arttırmak için plastikleştirici olarak kullanılırlar ve polivinil klorürle (PVC) birlikte pazarda en büyük payı oluşturur [1,5-7]. Temel olarak polimer endüstrisinde kullanılırlar da ftalatların kullanım alanları o kadar geniştir ki, hemen hemen hayatımızın her alanında karşımıza çıkan universal bir kimyasal grubu olarak adlandırılmaktadırlar [8]. Ftalat ailesinin herhangi bir üyesi; inşaat malzemeleri, ev eşyaları, giysi, kozmetik, ilaç, gıda takviyeleri, medikal cihazlar, protezler, çocuk oyuncakları, oyun hamuru, fosforlu çubuklar, gıda ambalajları, otomobiller, yağlar, vakslar, temizlik malzemeleri ve böcek öldürücüler gibi birçok tükettiğimiz, saymakla bitmeyecek üründe kullanılmaktadır [5-7].

Yukarıda saydığımız bu geniş endüstriyel kullanım alanlarından dolayı ftalatlar çevremizde en çok karşımıza çıkan kirleticilerden biri haline gelmişlerdir [9]. Kanserojenik ve endokrin bozucu kimyasal maddeler listelerinde yer alan ftalatların, birçok toksik ve mutajenik etkilerinin yanında insanların ve hayvanların üreme sistemleri üzerinde de olumsuz etkileri vardır [10-13]. Özellikle düşük molekül ağırlıklı ftalatlar fiziksel bağlarla bağlı olduklarından, plastiklerin yapısından daha kolayca ayrılmaya müsaittirler ve bu nedenle insanlardaki toksik etkilerden daha fazla sorumludurlar [14]. Bu nedenle düşük molekül ağırlıklı ftalatların çoğunluğu Avrupa’da çok yüksek sakıncalı maddeler olarak sınıflandırılır ve bunların kullanımları ve uygulanmaları ile ilgili belirli kısıtlamalara gidilmektedir. Benzer şekilde Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) çoğunluğu düşük molekül ağırlıklı ftalat olan 8 tane ftalata öncelik vermek için bir eylem planı hazırlamıştır [15-18]. Ülkemizde de ftalatların çocuk oyuncakları ve çocuk bakım ürünlerinde bulunmaları ile ilgili düzenlemeler başlanmış ve en nihayetinde 2008 yılında kütlece %0,1’den düşük olma zorunluluğu getirilmiştir. Bundan önce ftalatlar kütlece %30’a kadar bulunabilmekteydiler [19].

Çevre ve insan sağlığı üzerine bu kadar ciddi tehlikeleri olan bu tarz kimyasalların gerek atıksularının gerekse bu kirleticilerle kirlenmiş doğal su kaynaklarının temizlenmesi önemli bir konudur. Ftalatlar genellikle doğal sucul ortamlarda kararlıdır ve nötral pH’larda hidroliz yarılanma ömürleri 3,2 ile 2000 yıl arasında değişmektedir [20]. Sulardaki ftalatların parçalanması için biyodegradasyon, kimyasal oksidasyon, adsorpsiyon ve hidroliz gibi birçok

teknikle çalışma yapılmıştır [21]. Fakat bu tarz kararlı organik moleküllerle kirlenmiş atıksuların degrade edilebilmesi için daha etkili metotlar gereklidir.

Son yıllarda kullanılan İleri Oksidasyon Teknikleri (İOT), toksik ve kararlı organik kirleticilerin degradasyonunda kullanılan önemli bir metot haline almıştır [22]. Temel de $\bullet\text{OH}$ radikallerinin üretimini esas alan bu yöntemde, hedef organik moleküllere seçimsiz olarak saldıran hidroksil radikalleri molekülleri CO_2 ve H_2O gibi moleküllere parçalayarak mineralize eder [23]. Sularda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için kullanılan popüler İOT yöntemlerinden biri de Subkritik Su Oksidasyonu'dur. Subkritik su oksidasyonunun son yıllardaki popülerliği, çok geniş bir aralıkta kirletici içeren atıksulara uygulanabilirliği ve çevrede dostu bir metot olmasına bağlanmaktadır. Subkritik su oksidasyonunun en önemli avantajı sıcaklığın 373-647 K aralığında ve basıncın suyu sıvı fazda tutmaya yetecek değerde olması koşuluyla geniş bir aralıkta çalışma imkânı sunmasıdır. Yöntemin bir diğer avantajı da O_2 , H_2O_2 ve $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ gibi $\bullet\text{OH}$ üretimini artıracak oksidantların kullanılabilirliğidir [24-26].

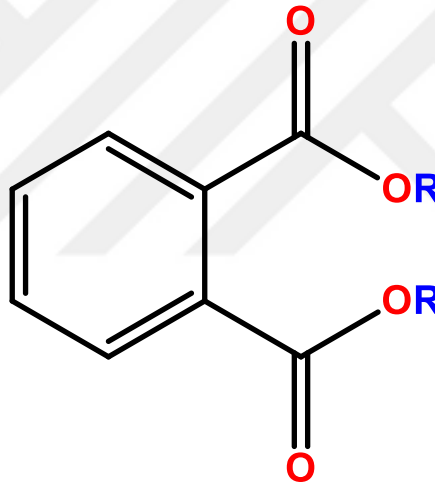
Tüm bu deneysel çalışmalar yapılırken her bir deneysel parametrenin sonuç üzerindeki etkilerinin ve parametrelerin sinerjetik etkilerinin belirlenmesi oldukça zaman alıcı ve maliyetli işlemleri gerektirir. Cevap Yüzey Metodu (CYM) işte bu sistem değişkenlerinin etkilerinin belirlenmesinde ve deneysel modellemelerin yapılmasında kullanılan oldukça etkili bir istatistiksel programdır. Geleneksel optimizasyon metotlarına nazaran, CYM daha az sayıda deney ile değişkenlerin sistem üzerindeki etkilerinin belirlenmesi için daha faydalı bilgiler sunmaktadır [27].

Bu tez çalışmasında, ftalat ailesinin düşük molekül ağırlıklı üyelerinden olan dimetil ftalat (DMP), dietil ftalat (DEP), dipropil ftalat (DPP) ve dibutil ftalatın (DBP) subkritik su ortamından O_2 , H_2O_2 ve $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oksidantları kullanılarak oksidasyonu incelenmiştir. Tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmanın sistem değişkenleri olarak belirlenen sıcaklık, oksidant derişimi ve deney süresinin oksidasyon verimi üzerine etkileri belirlenmiştir. Oksidasyon işlemi sonrası hedef kirleticilerin giderilme miktarları Toplam Organik Karbon ve HPLC giderim yüzdeleriyle takip edilmiştir. Deneysel değişkenlerin her birinin tek başına ve bu değişkenlerin sinerjetik etkilerinin oksidasyon üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla Cevap Yüzey Metodu kullanılmıştır. Cevap Yüzey Metodu yardımıyla deneysel çalışmalarda yer alan tüm ftalatlar için geçerli bir modeller ve bu modellere ait eşitlikler türetilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Ftalatların Özellikleri, Sınıflandırılmaları ve Kullanım Alanları

Ftalatlar, alkollerle ftalik asidin esterleşmesi sonucu elde edilen dialkil veya alkil aril esterlerdir. Şekil 2.1’de ftalik asit esterlerinin genel yapısı görülmektedir. Çeşitli endüstriyel ve tüketici endeksli ürünlerde kullanılan ftalatlar, renksiz ya da sarımsı yağ gibi bir sıvıdırlar ve nerdeyse kokusuzdurlar. Ftalatların çoğunluğunun erime noktası -25°C ’nin altındadır. Kaynama noktaları ise $230 - 486^{\circ}\text{C}$ arasında değişmektedir. Ftalatların düşük erime noktaları ve bu yüksek kaynama noktaları bunların plastikleştirici, ısı transfer sıvısı ve taşıyıcı olarak kullanılabilirliklerine katkıda bulunur [28]. Bu Tez kapsamında oksidasyonu çalışılacak ftalat moleküllerinin bazı özellikleri Tablo 2.1 de verilmiştir.



Şekil 2.1. Ftalik asit esterlerinin genel yapısı.

Yıllık üretim miktarları yaklaşık 6 milyon ton olan ftalatlar genel olarak düşük molekül ağırlıklı ve yüksek molekül ağırlıklı ftalatlar olmak üzere iki gruba ayrılır. Düşük molekül ağırlıklı ftalatlar, ağırlıklı olarak yapıştırıcı, mum, mürekkep, kozmetik ürünler, böcek ilaçları, farmosotiklerin (ilaç) üretiminde ve çözücü olarak kullanılmaktadır. Çoğunlukla plastikleştirici olarak kullanılan ve daha yüksek hacimlerde üretilen yüksek molekül ağırlıklı ftalatlar ise inşaat malzemelerinde, giyimde, çocuk oyuncaklarında ve ev mobilyalarında kullanılmaktadır [29]. Bu iki grup ftalat genellikle yapılarındaki alkil gruplarının uzunlukları ile birbirinden ayrılırlar (Şekil 2.1). Örneğin dietil ftalat, dibutil ftalat ve dietilhekzil ftalatlar düşük molekül ağırlıklı (C4-C8) ftalatlar olarak kabul edilirken diizininil ftalat, diizodesil ftalat ve ditridesil ftalat gibi uzun zincirli olanlar (C9-C13) yüksek molekül ağırlıklı ftalatlar olarak sınıflandırılır [30].

Tablo 2.1. Deneysel çalışmada kullanılan ftalatların özellikleri [20].

Molekülün Adı	Kimyasal Formül	Türkçe Kısaltması	Uluslararası Kısaltması	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Sudaki Çözünürlüğü (mg/L)
Dimetil Ftalat	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	DMP	DMP	194,2	4290
Dietil ftalat	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	DEP	DEP	222,2	1080
Dipropil Ftalat	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	DPP	DPP	250,3	108
Dibutil Ftalat	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	DBP	DnBP	278,4	13

Kimyasal bir bileşiğin sudaki çözünürlüğü onun biyoparçalanabilirliğini, biyobirikme potansiyelini ve çevresel dağılımını etkiler. Ayrıca kimyasal bileşiklerin çöp depolama alanları, atıksu arıtma tesisleri ve arıtma çamurlarından sızarak çevreye dağılımları yine sudaki çözünürlükleriyle direk bağlantılıdır. K_{os} ile gösterilen oktanol-su arasındaki dağılma oranı ve buhar basıncı ftalatların atmosfere salınma potansiyelinde önemli rol oynar. Ftalatların alkil zincirlerinin uzunluğunun 1 karbondan 13 karbona yükselmesiyle K_{os} değeri 8 kat artarken buhar basınçları 4 kat azalır [28].

Ftalatlar, üretiminde kullanıldıkları polimerlerin matriksine kimyasal bağla bağlı olmadığından üretimi, kullanımı sırasında ve kullanımı sonrasında atılmalarıyla kolayca çevreye dağılıbilirler. Çoğu ftalatın sudaki çözünürlüğü nispeten düşük olduğundan dolayı atık çamurunda birikme eğilimi gösterirler. Özellikle de sudaki miktarlarına göre daha konsantre halde bulundukları bu atık çamurlarından mikrobiyal canlıların, bitkilerin ve hayvanların etkilenmeleri sonucunda gıda zincirine dahil olarak insan maruziyetlerine kadar ilerleyen bir taşınım süreçleri mevcuttur [28].

2.2. Ftalatların İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Endüstriyel kullanım alanlarından dolayı ftalatlar çevremizde en çok karşımıza çıkan kirleticilerden biri haline gelmişlerdir. Ftalatlar, üretim ve işleme sırasında endüstriyel atıksu yoluyla, konteyner veya depolama alanından sızıntı veya buharlaşma yoluyla çevreye yayılabilirler [9]. Ftalat içeren tüketici ürünleri doğrudan temas ve kullanım yoluyla, dolaylı olarak da diğer ürünlere sızarak veya genel çevre kirliliği yoluyla insan maruziyetine neden olabilir [7]. İnsanların ftatlara maruz kalmalarına neden olan kaynakların başlıcaları tıbbi cihazlar, yiyeceklerle birlikte tüketilmeleri ve atmosferden solunan tozları olmakla birlikte birçok farklı kaynağı olabilir [31]. Biyo-izleme (biyomonitöring) çalışmalarından insan maruziyeti ilgili elde edilen son veriler gelse de, bu maruziyetlerin olası tüm yollarının hesaplanmasında ve bunların nüfus üzerindeki toplam etkileri konusunda hala belirsizlik vardır [31,32]. Risk

değerlendirme açısından bakıldığında, bu potansiyel maruziyet kaynaklarında ftalatların varlığı hakkında daha kapsamlı bilgiler gereklidir.

Ftalatlarla ilgili artan endişelerin en büyük nedeni özellikle de endokrin bozucu toksik etkilerinden ötürüdür [10]. Yapılan çalışmalar örneğin dietil hekzil ftalata maruz kalan insanların üreme ve gelişimleri üzerinde ciddi problemlere neden olabileceğini göstermektedir [14,33]. İnsan idrar örneklerinde, ftalatların (monoetil ftalat, monobutil ftalat ve monobenzil ftalat) tespit edilen yüksek düzeylerde monoester metabolitleri, dietil ftalat, dibutil ftalat ve benzilbutil ftalat'a maruz kaldığını gösterir [34]. Ftalatların insan ve doğal çevre üzerindeki etkilerini ele almak için, toksikolojik çalışmalarda çoklu biyolojik sistemler kullanılmıştır [35]. Ftalatların yetişkinlerde sperm sayısını azaltma, sperm DNA'larına zarar verme, testosteron üretimini azaltma şeklinde görülen olumsuz etkilerinin, hayvanlar ve bebekler dahil neredeyse tüm canlıların üreme sistemlerinde olumsuz etkileri olduğunu gösteren birçok çalışma mevcuttur [36-38]. Yine yapılan diğer çalışmalarda ftalatların rahimdeki maruziyeti daha kısa süreli hamilelik (düşük) ile ilişkilendirilmektedir [39]. Ftalatların rahimdeki etkilerinin yetişkin maruziyetlerinden daha şiddetli olduğu bilinmektedir [37].

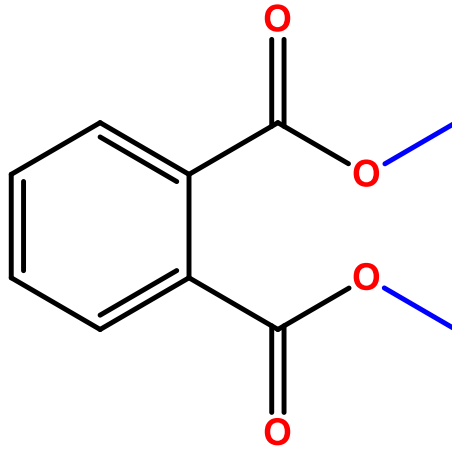
Ftalatların insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri düşünüldüğünden daha fazladır. Örneğin, ilk kez 1990 yılında deney fareleriyle yapılan çalışmada kansere neden oldukları belirlenen ftalatların, Amerika da plastik işçilerine yönelik yapılan araştırmada ise pankreas kanseri riskini önemli derecede arttırdığı belirlenmiştir. Meksika'da yapılan bir araştırmada ise idrardaki dietilhekzil ftalat oranındaki artışa paralel olarak meme kanseri riskinin arttığı tespit edilmiştir. Yine yapılan pek çok çalışmada polivinil klorür(PVC) ürünlerinden atmosfere salınan ftalatların insanlarda astım ve alerji riskini arttırdığı gerçeğini ortaya koymuştur [40].

Yüksek dozdaki ftalatların ortaya çıkardığı olumsuz etkiler nispeten daha iyi şekilde belgelenmiş olsa da, epidemiyolojik çalışmalar ve toksisiteye karşı bütünsel yaklaşımlar, düşük doz ftalat maruziyetinin bile potansiyel olumsuz etkilerini ortaya koymakta ve daha fazla veri gerektirmektedir [41-43]. Düşük molekül ağırlıklı ftalatlar plastiklerin yapısından daha kolayca ayrılmaya müsaittirler ve bu nedenle insanlardaki toksik etkilerden daha fazla sorumludurlar [14]. Bu nedenle düşük molekül ağırlıklı ftalatların çoğunluğu Avrupa'da çok yüksek sakıncalı maddeler olarak sınıflandırılır ve bunların kullanımları ve uygulanmaları ile ilgili belirli kısıtlamalara gidilmektedir [15-17]. Benzer şekilde Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) çoğunluğu düşük molekül ağırlıklı olan 8 tane ftalata öncelik vermek için bir eylem planı hazırlamıştır [18].

2.3. Dimetil Ftalat

Dimetil ftalat (DMP) en yaygın kullanılan ftalik asit esterlerindendir. Dimetil ftalatın kimyasal yapısı incelendiğinde benzen halkasının orto pozisyonuna bağlı metil ester gruplarından oluştuğu görülmektedir. Endüstriyel açıdan önemli kimyasallardan olan dimetil ftalat, çeşitli ürünlerin mekanik özelliklerini ve esnekliğini iyileştirmek için plastikleştiriciler ve katkı maddeleri olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Dimetil ftalatın el aletleri, otomotiv parçaları, diş fırçaları, gıda ambalajları, kozmetikte ve böcek ilaçları gibi birçok üründe plastikleştirici olarak kullanılmaktadır. Önemli miktarda DMP, atık suların bertaraf edilmesi ve plastik ürünlerden doğrudan sızması yoluyla çevre su kütlelerine salınır ve bu da insanların ve yaban hayatının sağlığı üzerinde yaygın bir şekilde ortaya çıkmasına ve potansiyel risklere yol açar [44].

Dimetil ftalat, toksikolojik özellikleri nedeniyle ABD Çevre Koruma Ajansı (US EPA) ve Avrupa birliği tarafından öncelikli kirleticilerden biri olarak listelenmiştir. Dimetil ftalatın degradasyonu için biyolojik ve kimyasal birçok yöntem kullanılmıştır. Biyolojik yöntemler, aerobik ve anaerobik koşullar altında mikroorganizmalar tarafından metabolik bozunmasına dayanmaktadır. Kimyasal yöntem olarak ise son yıllarda O_3/H_2O_2 , O_3/UV , TiO_2-UV , $Fe(VI)-TiO_2-UV$, $O_3/AC/mikrodalga$, sonokimyasal degradasyon gibi birçok İleri Oksidasyon Tekniği kullanılmıştır [45].



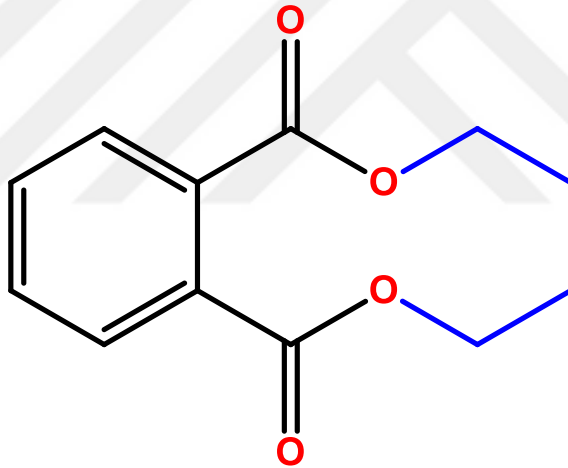
Şekil 2.2. Dimetil ftalatın kimyasal yapısı.

2.4. Dietil Ftalat

Kısa zincirli ve suda yüksek çözünürlüğe sahip olan dietil ftalat (DEP) ana malzemeye kovalent bağı olmadığından çeşitli sucul ortamlarda sıklıkla karşılaşılan ftalik asit esterlerinden

biridir. Atık su, yüzey suları ve içme sularında karşılaşılan DEP bu ortamlarda yaşayan canlıların bu kirleticilere daha fazla maruz kalmasına yol açmaktadır [46,47]. Dietil ftalat diğer düşük molekül ağırlıklı ftalatlar gibi kişisel bakım ürünleri, eczacılık ürünleri, kozmetik ürünleri, gıda ambalajları, otomotiv parçaları, el aletleri, çocuk oyuncakları ve parfümlerde kullanılan bir plastikleştirici kimyasal olarak sınıflandırılabilir. Dahası DEP biyoteknolojik araştırma laboratuvarlarında kullanılabilir.

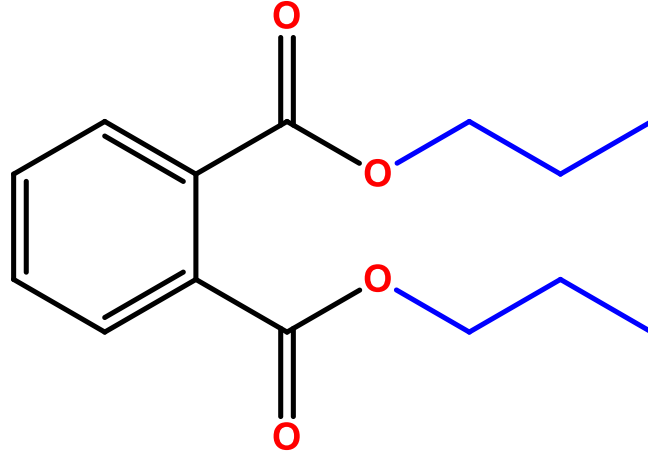
Yüksek üretim miktarları ve potansiyel toksikolojik etkileri yüzünden dimetil ftalat, dibutil ftalat, dietilhekzil ftalat gibi dietil ftalat da EPA ve EU tarafından öncelikli kirleticiler sınıfında kategorize edilmiştir [48]. Endokrin bozucu kimyasallar sınıfında yer alan dietiftalat gibi ftalik asit esterlerinin sulardaki arıtımı önemini hala korumaktadır. Biyolojik ve fotokimyasal yöntemlerle degradasyonu zor olduğu için; Fenton, UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂, Ultrasonik/UV/TiO₂ gibi birçok İleri Oksidasyon Tekniği ile çalışmalar yapılmış ve nispeten daha yüksek degradasyon verimleri elde edilmiştir [46].



Şekil 2.3. Dietil ftalatın kimyasal yapısı.

2.5. Dipropil Ftalat

Dimetil ftalat ve dietil ftalata göre çözünürlüğü düşük olmasına rağmen dipropil ftalat (DPP) da Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma ajansı ve daha birçok ülke tarafından öncelikli kirleticilerden biri olarak sınıflandırılmıştır. Birçok ülkede kullanımlarıyla ilgili sınırlandırmalar olsa da daha önce diğer ftalatlar için bahsettiğimiz üzere insanlar gıdalarla birlikte sindirme, soluma ve dermal maruziyet gibi yollarla bu ftatlara maruz kalmaktadır.



Şekil 2.4. Dipropil ftalatın kimyasal yapısı.

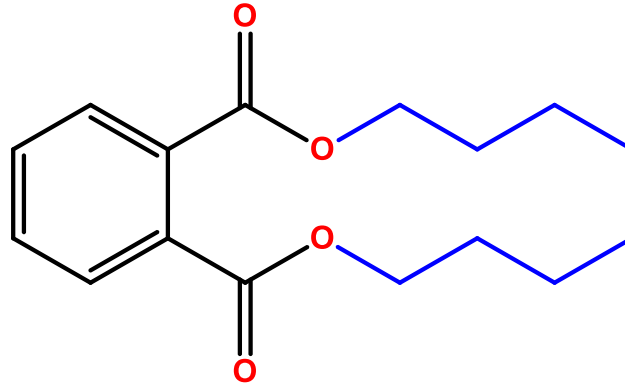
Genel olarak diğer ftalatların neden olduğu endokrin bozucu, toksik ve kanserojenik etkilerin yanında dipropil ftalatın erkeklerde cinsel organlarda testiküler atrofiye neden olduğu ve kemirgenlerdeki doğurganlık çalışmalarına dayanan bilgilerde hem erkek hem de kadın üreme toksisitesi olduğu bilinmektedir [49,50]. Bunun yanında özellikle dipropil ftalatın toksik etkileriyle ilgili yapılan çalışmalarda insan ve sıçanlarda 11 β -Hydroxysteroid dehydrogenase aktivitesini önemli ölçüde inhibe ettiği ve vücutta endojen hormonlara müdahale ederek potansiyel olarak insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere neden olduğu kanıtlanmıştır [51]. Sucul canlılar ile yapılan bir diğer çalışmada ise dipropil ftalat de dahil olmak üzere ftalatların ekonomik olarak önemli bir tatlı su karides türünün (*Macrobrachium rosenbergii*) haemositlerine zarar verebileceğini ve bu karideslerin patojen enfeksiyonuna yatkınlığında artışa neden olabileceğini göstermiştir [52].

2.6. Dibutil Ftalat

Dibutil ftalat (DBP) sudaki çözünürlüğü, dimetil ftalat ve dietil ftalata göre oldukça düşük olan bir bileşiktir. Dibutil ftalat daha çok kozmetik, ilaç ve böcek öldürücülerde kullanılsa da PVC üretiminde de kullanılır [3]. NICNAS tarafından yapılan araştırmaya göre yüzey kaplamalarında, matlaştırmalarda, serigrafi mürekkeplerinde, tekstil ıslak işleme ürünlerinde, epoksi dolgu macunu, deri boyama, ve yapıştırıcı gibi birçok üründe yoğun şekilde kullanılmaktadır [53].

Dibutil ftalat daha çok tüketim ve kozmetik ürünlerinde kullanıldığından, yetişkin kadınlardaki kullanım oranı daha yüksektir. Hastalıkları Kontrol Etme ve Önleme Merkezleri tarafından elde edilen verilere göre kadınlarda görülen maruziyet seviyeleri erkeklere göre daha yüksektir. Yapılan çalışmalarda insanların foliküler sıvısında yüksek oranda saptanan ftalat metabolitlerinden birinin dibutil ftalatın metaboliti olan Mono-n-butil ftalatıdır [54].

Dünya çapında yaygın kullanım alanları olmasına rağmen dibutil ftalatın, Avrupa Birliği ve Amerika Birleşik Devletleri'nde özellikle çocuk oyuncakları, çocuk bakım ürünleri ve kozmetikteki kullanımlarında ciddi kısıtlamalar vardır [53].



Şekil 2.5. Dibutil ftalatın kimyasal yapısı.

2.7. İleri Oksidasyon Teknikleri

Son yıllarda yoğun şekilde kullanılan İleri Oksidasyon Teknikleri (İOT) tanım olarak peş peşe birçok reaksiyonun gerçekleşerek hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$) gibi seçici olmayan reaktif türlerin üretildiği su fazında gerçekleştirilen oksidasyon tekniklerine verilen isimdir [22]. Bu yöntemde üretilen radikal, kirletici olan kararlı organik bileşiklere saldırarak onları CO_2 ve H_2O gibi ya da başlangıç moleküllerine nazaran daha az zararlı biyoparçalanabilir moleküllere dönüşümlerini sağlar. İleri oksidasyon tekniklerine gösterilen yoğun ilgi yöntemin geniş kullanım alanlarının bulunması, toksik ve inert moleküllere karşı oldukça etkili olması, birçok metotla kombine edilebilir olması, Fenton dışındaki tekniklerde çamur oluşmaması ve kimyasal oksijen ihtiyacının 1000 mg/L den düşük olduğu koşullarda kısa sürede iyi sonuçların alınabilmesinden kaynaklanmaktadır [55].

Bu yöntemlerde en çok tercih edilen radikal gerek seçici olmayan gerekse diğer sık kullanılan oksidantlara göre standart oksidasyon potansiyeli yüksek olan $\cdot\text{OH}$ radikali. Fotokimyasal ve diğer yöntemler ile üretilen $\cdot\text{OH}$ radikali endüstriyel atık suların toksite değerlerini oldukça düşürebilmeleri, nispeten daha düşük düzeyde kirletici içeren sularda tam mineralizasyonu kısa sürede gerçekleştirebilmesi ve atık suların biyolojik ayrışabilirliklerini artırmalarından dolayı ileri oksidasyon tekniklerinde sıklıkla kullanılan bir radikaldir.

Tablo 2.2. İOT yönteminde kullanılan bazı oksidantların standart oksidasyon potansiyelleri [22].

Oksidant	H_2O_2	O_2	O_3	MnO_4^-	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\cdot\text{OH}$	$\text{SO}_4^{\cdot-}$	$\text{HO}_2^{\cdot}$	Cl_2
E^0 (V)	1,8	1,2	2,1	1,7	1,6	2,8	2,6	1,9	1,4

Özellikle de atıksularda ve içme sularında bu yöntemlerin kullanıldığı birçok çalışma literatürde yer almaktadır. Bu çalışmalarda en çok kullanılan tekniklerinden bazılarını Elektrokimyasal Oksidasyon, Fenton ve Fotofenton Oksidasyonları, Ozonlama, Mikrodalga oksidasyonu, Ultrasonik Oksidasyon, Fotoliz, Islak Hava Oksidasyonu(Subkritik Su Oksidasyonu), ve Katalitik Islak Hava Oksidasyonu şeklinde sayabiliriz [24-26,56].

2.7. Subkritik Su Oksidasyonu

Subkritik su, temel olarak sıcaklığı kaynama noktası ile kritik sıcaklık (100-374 °C) arasında bulunan ve bu sıcaklık aralığında suyu sıvı fazda tutmak için gerekli olan basınca sahip olan suya denmektedir. Bu koşullar suyun fiziko kimyasal özelliklerini değiştirerek suya tamamen yeni çözücü özellikleri kazandırır. Subkritik fazdaki su daha düşük dielektrik sabiti, düşük yüzey gerilimi, düşük viskozite, ortalama polarite değerleri ve daha iyi çözücü özellikleri gibi karakteristik fiziko kimyasal özellikleriyle ön plana çıkmaktadır. Suyun yoğunluğundaki değişim de önemli derecede kontrol edilebilir hale gelir. Bu değişen özellikler arasında normal koşullardaki su ile subkritik suyu kıyasladığımızda, iki yeni önemli özelliği çok dikkat çekicidir. Bunlardan ilki neredeyse aseton ve metanolünkine yakın olan düşük dielektrik sabiti diğeri ise normal suya göre neredeyse 1000 kat fazla olan (10^{-11}) iyon miktarıdır. Bu özelliklerden ilki subkritik suyun hidrofilik bileşikler için bir organik çözücü gibi kullanılabilirliğini sağlarken ikinci özellik ise yüksek hidrojen ve hidroksit iyonlarının oluşumu sayesinde subkritik su ortamının asit yada baz katalizli ortam gibi kullanılabilirliğini sağlar. Bu iki özellik, subkritik suyu birçok farklı reaksiyon için uygun alternatif bir ortam haline getirir.

Subkritik su tamamen çevre dostu ve ekonomik bir çözücüdür. Bunun yanında subkritik suyun seçiciliğinin büyük ölçüde değiştirilip optimize edilebilirliği sayesinde çok geniş kullanım alanları olan bir teknik olarak ön plana çıkmaktadır. Örneğin subkritik suyun sahip olduğu geniş aralıktaki özellikleri, düşük polaritedeki ve hatta apolar maddeleri çözme ve ayrıştırma işlemlerinde çok etkili olmasına sağlar. Bu nedenle son yıllarda özellikle de subkritik su ile yapılan ekstraksiyon çalışmaları çok geniş bir şekilde uygulanmaktadır. İleri Oksidasyon Tekniklerinden biri olarak kullanılan subkritik su oksidasyonu ise çevre için zararlı ve zor parçalanabilen kimyasalların degradasyonu için etkili ve yeni bir metot olarak dikkat çekmektedir. Diğer İleri Oksidasyon Tekniklerine kıyasla subkritik su oksidasyonu ile yapılan çalışmalar gerek işletme koşulları açısından gerekse yoğun kirletici içeren atık sulara uygulanabilirliği açısından sağladığı avantajlar nedeniyle önemli bir teknik olarak karşımıza çıkmaktadır. Subkritik su oksidasyonunda genellikle oksijen gazı, ozon, peroksitler, halojenler gibi birçok oksidanttan biri kullanılır. Bu yöntemin kilit noktası diğer ileri oksidasyon

tekniklerinde olduğu gibi oksidasyon ortamında uygun radikallerin oluşturulması ve çoğaltılmasıdır [57].

Subkritik su ile yapılan oksidasyon işlemlerinde amino asit, protein, karbonhidratlar ve linyit gibi doğal bileşiklerin parçalanmasının yanında patlayıcılar, florokimyasallar, dioksinler, polivinilklorürler (PVC) ve sentetik boyalar gibi çevre için oldukça zararlı olan maddelerin parçalanmasında başarılı olduğu bildirilmiştir [56,58].

2.8. Toplam Organik Karbon

Suların saflığının belirlenmesi gerek insan sağlığı gerekse ilaç endüstrisi, yarı iletken üretimi ve enerji üretimi gibi birçok endüstri kolu için kritik öneme sahiptir. Bu amaçla sularda bulunan organik bileşik varlığının tespiti önemli bir konudur. Toplam Organik Karbon (TOK) sulu bir örnek içerisindeki organik bileşik veya kirleticilerin miktarının ölçümüdür. Ölçüm birimi, sudaki organik kirleticilerin miktarına göre ppb veya ppt olarak kullanılsa da genellikle ppm olarak ifade edilir. Toplam Organik Karbon ölçümü sonucu elde edilen sonuç kirleticinin türünden bağımsız bir şekilde örnek içerisindeki toplam karbon miktarını verir.



Bu metot herhangi bir sulu numunedeki organik bileşenlerin toplam miktarının belirlenmesinde en yaygın şekilde kullanılan güvenilirliği oldukça yüksek olan bir metottur. Toplam Organik Karbon metodu organik bileşiklerin oksidasyonu sonucu ortaya çıkan toplam CO₂ miktarının ölçümüne dayanmaktadır. Organik karbonların oksidasyonu için fotokatalitik oksidasyon, kimyasal oksidasyon ve yüksek sıcaklıkta yakma gibi metodlar kullanılır. Bu yöntemler arasında persülfatın sıcaklık veya UV ışığı katalizlenmesi sonucu oluşan oksidasyon metodu hızlı ve yüksek doğrulukta sonuç vermesi nedeniyle en çok tercih edilen metottur.

Bu tez kapsamında kullanılan TOK kitlerinin ölçüm prensibi termokimyasal persülfat oksidasyonu olarak bilinen, sıcaklık ile katalizlenen persülfat moleküllerinden sülfat radikallerinin oluşumuna dayanır. Üretilen bu radikaller ortamdaki tüm organik moleküllere seçimsiz olarak saldırarak yapılarındaki karbonları CO₂'ye yükseltir. Termokimyasal aktivasyon yüksek konsantrasyonda organik bileşik içeren numunelerde oluşan bulanıklık nedeniyle UV ışığıyla aktivasyonuna nazaran daha başarılı sonuçlar verir [56,59].

2.9. Ftalatlarla İlgili Mevcut Literatür Çalışmaları

Xu ve arkadaşları yüksek frekans ultrasonik proses ile dimetil ftalatın sonokimyasal degradasyonunu kapsamlı bir şekilde araştırmışlardır. Yaptıkları çalışma ile hidrojen peroksit miktarı, çözelti pH'sı, dimetil ftalat konsantrasyonu, ultrasonik frekansı ve güç yoğunluğu parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda 400 kHz'lik frekansda en yüksek dimetil ftalat degradasyonunun gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Bunun yanında degradasyon oranının güç yoğunluğu ile doğru orantılı ve bunun aksine ise dimetil ftalatın konsantrasyonu ile ters orantılı olduğunu bulmuşlardır. Gözlemledikleri ilgi çekici bir sonuç ise aşırı bazik ortamda hidroliz etkisinin daha etkin olmasına rağmen en hızlı degradasyon oranının zayıf asidik ortamda elde edilmiş olmasıdır. Hidrojen peroksit eklenmesi ise radikal oluşumunu bir ölçüde arttırmıştır. Buna ek olarak LC/ESI-MS ile yapılan analizler sonucunda sonoliz ile hem alifatik zincirin oksidasyonu hem de aromatik halkanın hidroksilasyonuna ait mekanizma aydınlatılmıştır [60].

Whang ve arkadaşları düşük sıcaklıklarda ($T=20-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) persülfat kullanarak sulu ortamdaki ve toprak çamurlarındaki dimetil ftalatın degradasyonunu araştırmışlardır. Yaptıkları çalışma dimetil ftalat ile kirlenmiş yeraltı suları ve toprakların temizlenmesinde persülfatın kullanımını belirlemeye yöneliktir. İlk olarak sulu çözeltilerde sıcaklık, oksidant konsantrasyonu, dimetil ftalat konsantrasyonu ve çözelti pH'sının dimetil ftalat ve Toplam Organik Karbon (TOK) giderimi üzerine etkileri incelenmiştir. Sonuçlar $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de persülfatın dimetil ftalatı kuvvetli bir şekilde mineralize ettiğini göstermiştir. Ayrıca ara ürün olarak 4-hidroksi dimetil ftalat, malaik asit ve okzalik asit oluştuğu belirlenmiş ve buna bağlı olarak bir degradasyon mekanizması önerilmiştir. Son olarak 600 mg/kg oranında dimetil ftalat eklenmiş toprağın $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de persülfat ile degradasyonu incelenmiştir. Sonuçlar persülfatın bu şartlarda dimetil ftalatın gideriminde oldukça etkili olduğunu göstermiştir [61].

Xu ve arkadaşları bir diğer çalışmada yüksek frekans ultrasonik (US) ve katalizörsüz ultraviyole ışıma (UV) proseslerini birleştirerek dimetil ftalatın (DMP) sonofotolitik degradasyonunu incelemişlerdir. 400 kHz ultrasonic system ve 253.7 nm fotolitik sistemler ayrı ayrı, birlikte ve birbirini ardına uygulanacak şekilde prosesler oluşturulmuştur. Yüksek UV yoğunluğunda ve düşük pH'larda, US ve UV nin birleştirilmesinin sinerjetik indeksinin 2.6 olduğu dimetil ftalatın sonofotolitik degradasyonunda açık bir verim artışı görülmektedir. Ayrıca ultrasonik uygulanması ile su ortamında kalitatif ve kantitatif hidrojen peroksitin oluşumu incelenmiş ve proses sinerjisinin belirlenebilmesi için hidrojen peroksitin fotolitik parçalanması incelenmiştir. Son olarak da sonofotolitik prosesde bileşiklerin degradasyonun kinetiklerinin başarılı bir şekilde tahmin edilebileceği yeni bir S-eğri modeli önerilmiştir [45].

Yuan ve arkadaşları su ortamında dimetil ftalatın (DMP) Fe(VI)-TiO₂-UV prosesiyle degradasyonu incelenmiştir. pH =9 da çözünmüş oksijenin bulunduğu ve olmadığı degradasyon ortamlarında Fe(VI)-TiO₂-UV prosesinin uygulanabilirliğini araştırılmış ve önemli farklar bulunmuştur. Çözeltilerden O₂ ve N₂ gazları geçirildikten sonra yapılan kıyaslamalarda O₂ gazı geçirildikten sonra Fe(VI)-TiO₂-UV prosesiyle yapılan degradasyon işlemindeki parçalanma oranının çok daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bununun sebebinin ortamdaki oksijenin demir katalizörünü deaktif etmesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada çözünmüş oksijen miktarının yaklaşık 9 mg/L ve dimetil ftalatın başlangıç konsantrasyonu 10.3 mg/L alındığı durumlarda 2 saatlik süre sonunda %40 oranında bir degradasyonun gerçekleştiği belirlenmiştir [62].

Soo Oh ve arkadaşları Kore’de Seoul bölgesinin içme suyu kaynağı olarak kullanılan Han Nehri’nde var olan mikrokirleticilerin seviyelerini tespit etmek üzere bir 2000-2004 yılları arasında süren 5 yıllık bir izleme programı yürütmüştür. Yapılan ölçümlerde temel mikrokirleticilerin ftalatlar olduğunu belirlemişlerdir. Çalışmada ölçülen mikrokirleticilerin % 59’unun 9 farklı ftalattan oluştuğunu tespit etmişlerdir. Bunlar arasında dietil ftalat (DEP), di(2-etilhegzil) ftalat (DEHP) ve dimetil ftalat (DMP) sırasıyla en yüksek konsantrasyonlarda bulunan olarak rapor edilmiştir. Bu çalışmada ozon, UV ve ozon/UV prosesleri kullanılarak DEP’in giderimi de incelemiştir. Bu yöntemler arasında en etkili olanın ozon/UV prosesi olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada Soo Oh ve arkadaşları aynı zamanda TOK (Toplam Organik Karbon) giderimini de incelemişlerdir. Sadece ozon kullanarak yapılan çalışmada dietil ftalatın tamamen giderimi sağlanırken TOK’un tamamı giderilememiştir. Bunun sebebi ozonlama sonucunda DEP in oksidasyonu ile ara ürünlerin oluşması olarak rapor edilmiştir. Ozon/UV prosesi uygulandığında yeterli miktarda •OH radikali üretilebildiği için DEP in oksidasyonunda oluşan ara ürünlerin parçalanması sonucunda etkin TOK giderimi sağlanmıştır. Sonuç olarak ozon/UV prosesinin DEP ve bunun ara ürünlerinin aynı anda gideriminde etkili bir yöntem olduğunu rapor edilmiştir [63].

Mohan ve diğerleri yaptıkları çalışmada, aktif karbon adsorpsiyonu ile su ortamından dietil ftalat giderimini araştırmışlardır. Başlangıç DEP konsantrasyonu, pH ve karbon dozajının adsorpsiyon prosesi verimine etkilerini incelemişlerdir. 0.5-3.0 mg/L aralığındaki başlangıç DEP konsantrasyonlarında artan başlangıç konsantrasyonu ile adsorpsiyon verimi azalmaktadır. 0.5 mg/L DEP dozajında adsorpsiyon verimi % 82.6 iken DEP dozajı 3.0 mg/L ye artırıldığında verim % 53.2’ye düşmektedir. Aktif karbon miktarı 0.2-1.0 mg/L aralığında artırıldığında ise 1.0 mg/L başlangıç DEP konsantrasyonunda adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. pH’nın adsorpsiyon verimine etkisini pH 2-10.5 aralığında araştırmışlardır. 1.0 mg/L başlangıç DEP konsantrasyonunda yapılan deneylerde en yüksek adsorpsiyon verimi pH 2’de yaklaşık % 80 olarak rapor edilmiştir. Aynı zamanda adsorpsiyon kinetiği incelenmiş ve pseudo (yalancı) 2.

dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu belirtilmiştir. DEP'in aktif karbon ile adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermlerine uyum sağladığı rapor edilmiştir [64].

Yabalak ve arkadaşları yaptıkları çalışmada subkritik su ortamında sebasik asidin çözünürlüğünü incelemişlerdir. Sebasik asitin çözünürlüğüne sıcaklık (313-433 K), statik zaman (10-30 dk) ve dinamik zaman (2-6 dk) parametrelerinin etkisi Cevap Yüzey Metodu (RSM) ile oluşturulan modele uygun olarak belirlenmiştir. Yaptıkları çalışma sonucu 400 K sıcaklıkta 28 dakikalık statik ve 4 dakika dinamik süre sonunda sebasik asitin maksimum çözünürlüğü olan 500 g L⁻¹ değerini belirlemişlerdir. Ayrıca araştırma kapsamında varyans analizinin (ANOVA) quadratik modele uyduğunu belirtmişlerdir [65].

Zhang ve ark. Cevap Yüzey metodolojisi ile TiO₂ katalizörü varlığında kloramfenikol'ün (CAP) fotokatalitik degradasyonunda etkili olan parametrelerin optimizasyonunu çalışmışlardır. Üç deneysel parametreye (pH, TiO₂ derişimi ve CAP başlangıç derişimi) çok değişkenli deneysel tasarımı uygulamışlar ve CAP ile üç parametre arasında fonksiyonel ilişkinin quadratik modele uyduğunu belirlemişlerdir. Çalışma için optimum şartları Design Expert programını kullanarak elde etmişlerdir. Optimum değerler; pH: 6,4; TiO₂ derişimi: 0,94 g/L ve CAP derişimi 19,97 mg/L olarak tespit etmişlerdir. Optimum şartlarda % 85,97 oranında CAP degradasyonuna ulaşmışlardır. Regresyon katsayısının (R²) 0,9519 olduğunu ve bu değer deneysel ve teorik değerler arasında iyi bir uyum olduğunu kanıtı olduğunu belirtmişlerdir. pH ve TiO₂ derişiminin CAP degradasyonu üzerinde çok büyük etkiye sahip olduğunu göstermişlerdir [66].

Kayan ve Gözmen H₂O₂ kullanarak Acid Red 274 (AR 274) boyasını subkritik su degradasyonunu çalışarak % 80 ulaşan mineralizasyon elde etmişlerdir. Bu çalışmada, en önemli üç deneysel parametre arasındaki ilişkiyi ve bunların degradasyon verimleri üzerinde etkilerini belirlemek için, Box-Behnken modeli ve Cevap Yüzey Metodu (RSM) kullanmışlardır. Bu amaçla, degradasyon üzerinde etkili olan Sıcaklık (100-250 °C), oksidant (H₂O₂) derişimi (50-250 mM) ve zaman (30-60 dk) parametrelerini incelemişlerdir. Araştırma kapsamında toplamda 17 deney yapılmış ve varyans analizinin (ANOVA) quadratik modele uyduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca önerilen modelin deneysel değerler ile uyumlu olduğunu belirtmişlerdir (R² =0.9930) [67].

2.10. Design Expert Programı ve Cevap Yüzey Metodu

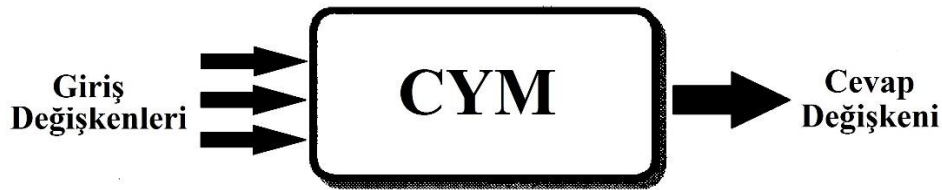
Design Expert (DE) programı, veriler arasındaki ilişkiyi analiz ederek elde edilen istatistiksel sonuçları kullanmak koşuluyla bunlara ait üç boyutlu grafikler elde eder. Bu programda sistem değişkenleri ile cevap değişkeni arasındaki ilişkiyi belli yaklaşımlarla ölçebilen birçok istatistiksel yöntem kullanılmaktadır. Design Expert programında analizlerin yapılabilmesi için aşağıdaki metotlar kullanılır:

1. İki düzeyli faktöriyel programlama: Bu yöntem ürünü ya da prosesi etkileyen faktörü tanımlar.
2. Genel faktöriyel programlama: Kategorik faktörler arasındaki en ideal kombinasyonu verir ve ürünü ya da prosesi etkileyen faktörü tanımlar.
3. Cevap Yüzey Yöntemi (CYM): En ideal proses şartlarını belirler ve bunu optimum performansla gerçekleştirir.
4. Karışık Tasarım Tekniği: Optimum formülasyonu bulur [56].

İlk olarak Box ve Wilson tarafından geliştirilen Cevap Yüzey Metodu [68], cevap değişkeninin en yüksek değerini aldığı noktaya ulaşılması amacıyla olabildiğince az sayıda gözlenen değeri kullanarak, cevap yüzeyi üzerinde bazı deneme düzenlerini karşılaştıran kompozit tekniğini tanımlamışlardır [69]. Bir değişkenin temel etkisinin veya diğer değişkenlerle etkileşme düzeyinin cevap değişkeni üzerinde ne kadar önemli bir etkiye sahip olduğu regresyon katsayıları yardımıyla belirlenir. İşte Cevap Yüzey Yöntemleri de bu regresyon katsayılarının analizlerini kullanarak oluşturulmaktadır.

Cevap yüzey metodu (Response Surface Methodology), kullandığı fonksiyonel yaklaşımlarla herhangi bir prosese ait değişkenlerin optimum koşullarını belirleyebilmek ve proseste ortaya çıkacak değişimleri izleyebilmek için geliştirilmiş bir metottur. Özellikle mühendislik alanında minimum sayıda deney yaparak çözüme ulaşmak için en sık başvuru alan metotlardan biridir [70].

Cevap Yüzey Yöntemi Şekil 2.6'da de gösterildiği gibi, bir veya birden fazla başlangıç değişkeni ile cevap değişkeni arasındaki ilişkinin belirlenmesini sağlar.



Şekil 2.6. CYM'nin giriş değişkenlerini cevap değişkenlerine dönüştürmesi.

Bu yöntemde tasarlanacak modelde değişkenlerin sistem tarafından tasarlanma zorunluluğu yoktur. Giriş değişkenlerinin, bilinen ve sistemde ortaya çıkacak cevap üzerinde değişiklik yapabilecek herhangi bir parametre olabilir. Önemli olan nokta ise cevap değişkenlerinin cevaptan ayırt edilebilir olmasıdır. Başka bir ifadeyle, giriş değişkenleri ve cevap değişkeni sırasıyla model parametreler ve modellenen performans olarak tanımlanır [70].

Sistemdeki tüm değişkenler ölçülebilir düşünüldüğünde, Y sistemin cevap değişkenini ve X_i faktör olarak adlandırılan değişkeni göstermek üzere, cevap yüzeyi Eşitlik 2.2'deki gibi ifade edilebilir:

$$Y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k) \quad (2.2)$$

Burada istenen bağımsız değişkenlerin hata payı çok düşük olan deneyler ile sürekli ve kontrol edilebilir olduğunu varsayarak, cevap değişkeni olan Y 'nin optimizasyonudur. Cevap yüzeyi ile bağımsız değişkenler arasında geçerli ve doğru bir fonksiyonel bağlantı kurabilmek için uygun yaklaşımların bulunması gereklidir. Genellikle de Cevap Yüzey Metodunda kuadratik yani ikinci dereceden modelleme kullanılmaktadır [71-74].

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.3'de $X_1, X_2, \dots, X_k$ cevabı, Y , etkileyen giriş değişkenleri iken $\beta_0, \beta_i (i=1, 2, \dots, k), \beta_{ij} (i=1, 2, \dots, k; j=1, 2, \dots, k)$ bilinmeyen parametrelerdir ve ε rastgele hatayı temsil etmektedir. İkinci derece modelde belirlenen β katsayıları en küçük kareler yöntemi ile belirlenmektedir. Eşitlik 2.3 matriks formunda en genel haliyle Eşitlik 2.4'deki gibi yazılabilir.

$$Y = bX + \varepsilon \quad (2.4)$$

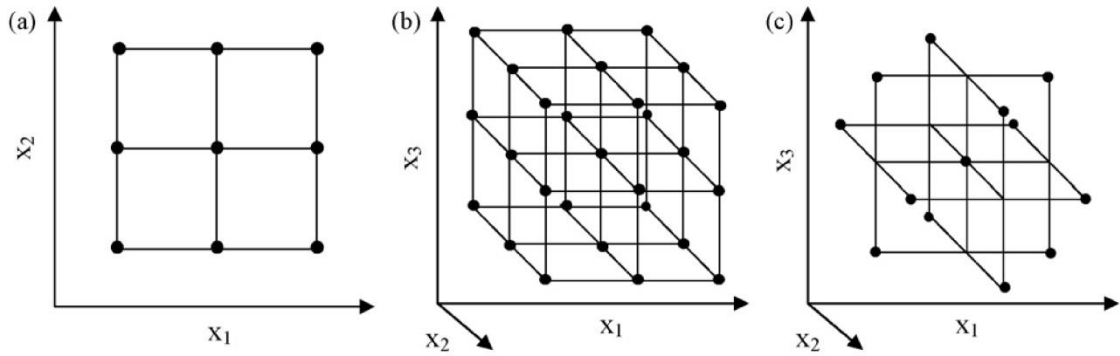
Y , matriksin ölçülen değerini X ise matriksin bağımsız değişkenini göstermektedir. b ve ε ise sırasıyla denkleme ait katsayı ve hatayı göstermektedir [71].

Cevap Yüzey Metodu, matematiksel modellerin kullanıldığı ileri seviye bir tasarımıdır. Cevap Yüzey Metodu, sistemin iç işleyişini etkilemeden giriş değişkenleri ile cevap değişkeni arasındaki ilişkiyi ele alır. Sistem değişkenlerinin etkinliği CYM'den güvenli ve doğru bir şekilde elde edilebilir. Bu sayede işletim simülasyonları (optimizasyon deneyleri) ve deneylerin maliyetinden tasarruf edilebilir. Bununla birlikte CYM ile çelişkili-uyumsuz giriş parametreleri arasındaki ilişkinin ve maliyet dengesinin araştırılması ve böylece spesifik talimatlarla yanıtın düzeltilmesi de mümkündür.

Cevap Yüzey Metodu, çok değişkenli proseslerin karakterizasyonu için ekonomik bir proses sunar. Giriş parametrelerinin tüm düzeylerde çalışılması için minimum sayıda deney yapılarak ve istatistik değişkenler kullanarak bazı etkileri elimine edebilir [75]. Cevap Yüzey Metodu gıda sistemleri ile ilgili biyokimyasal ve biyoteknolojik proseslerin modellenmesi ve optimizasyonunda da başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [76-78].

2.10.1. Box-Behnken Modeli

Box-Behnken modeli, merkezi nokta ve küpün kenarlarının orta noktalarından oluşan serbest, küresel, rotasyonlu kuadratik bir tasarımıdır. Bununla birlikte Box-Behnken modeli yanıt fonksiyonunun ara düzeylerde hesaplanmasını mümkün kılar ve sistem performansının çalışılan herhangi bir deneysel noktada, deneylerin dikkatli bir biçimde dizayn ve analiz edilmesi sayesinde, tahmin edilebilmesini sağlar [79,80].



Şekil 2.7. Üç seviyeli a) iki değişkenli faktöryel, b) üç değişkenli faktöryel, c) Box-Behnken faktöryel tasarımlarının üç değişken için optimizasyonu.

Şekil 2.7’de tüm değişkenlerin üç seviyeli çalışmasına dair tasarım gösterilmiştir. Box-Behnken modelinde noktalar, Şekil 2.7 c’de üç faktöryel tasarımda gösterildiği gibi, küp üzerinde merkezden eşit uzaklıkta olacak şekilde konumlanmıştır. Bu modelin temel özellikleri şöyledir;

- 1) $N = 2k(k-1) + C_p$ formülü gereğince deney sayısı gerektirir. Burada k faktör sayısı ve C_p merkez nokta sayısıdır.
- 2) Tüm faktör seviyeleri, bu seviyeler arasında eşit aralık olacak şekilde, yalnızca üç seviyede düzenlenebilir $(-1, 0, +1)$
- 3) Şekil 2.7.c, 13 deneysel nokta ile üç-değişkenli Box-behnken modelini gösterir. Orijinal 3^3 olan 27 deneyli tasarımıyla (2.7.b) kıyaslandığında Box-behnken modelinin daha ekonomik ve etkili olduğu görülmektedir [81]. 2.7.a’da ise sadece üç seviyeli ve 2 değişkenli tasarımda bile 9 deney önerilmektedir.

Tablo 2.3’te 3 faktörlü Box-Behnken tasarımının kodlanmış değerleri verilmiştir [82]. 1’den 12’ye kadar kodlanmış değerler Şekil 2.7.c’den de görüldüğü üzere küpün kenar ve köşeleri üzerinde yer alırken C ile simgelenen değerler küpün merkezi noktasını göstermektedir ve bu değer 5 defa verilmektedir.

Tablo 2.3. Üç faktörlü Box-Behnken tasarımının kodlanmış değerleri.

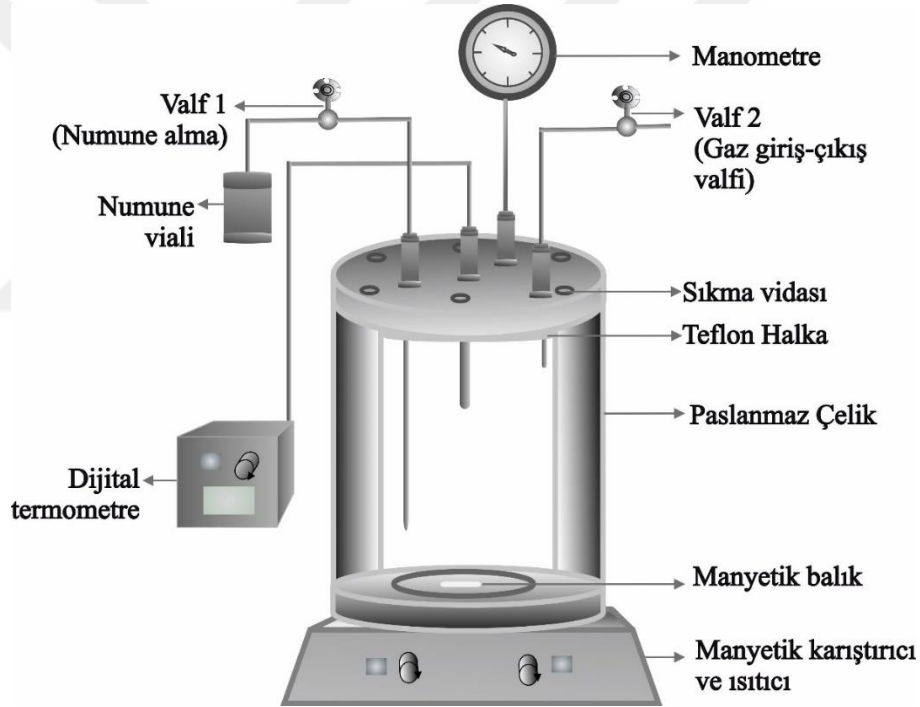
Deney	X_1	X_2	X_3
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
C	0	0	0
C	0	0	0
C	0	0	0
C	0	0	0
C	0	0	0

Birçok araştırma ekibi tarafından son yıllarda yapılan birçok bilimsel çalışma ile CYM'nin uygulanabilirliğine ve etkinliğine dikkat çekilmektedir [67,83]. Box-Behnken ve diğer cevap yüzey yöntemleri (merkezi kompozit, Doehlert matrix ve üç seviyeli tam faktöryel tasarım) arasında yapılan karşılaştırmada Box-Behnken ve Doehlert matrix yöntemlerinin etkisinin merkezi kompozit yönteminden biraz daha düşük olduğu, ancak üç seviyeli tam faktöryel tasarımdan oldukça daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir [67,82-84].

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar

- I. Oksidasyon çalışmaları Şekil 1’de gösterilen paslanmaz çelikten üretilmiş sabit yataklı yüksek basınç reaktörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.
- II. Deneysel işlem sonunda alınan örneklerin ait HPLC giderim yüzdeleri Agilent 1100 marka HPLC cihazı kullanılarak ölçülmüştür.
- III. Toplam Organik Karbon ölçümleri 5-80 ppm arasında ölçüm yapabilen Merck TOC marka test kitleri kullanılarak Nova 30 A spectroquant fotometresi ile ölçülmüştür.
- IV. Toplam Organik Karbon ölçümleri <5 ppm olan örnekler için Shimadzu TOC-L cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan çelik reaktör [56].

3.2. Kullanılan Kimyasallar

Yapılan deneysel çalışmalarda; Dimetil ftalat (Sigma-aldrich), Dietil ftalat (Sigma-aldrich), Dipropil ftalat (Sigma-aldrich), Dibutilftalat (Sigma-aldrich), H_2O_2 (Merck), $K_2S_2O_8$ (Merck), Asetonitril (Merck), O_2 ve N_2 gazları (Linde Gaz) kullanılmıştır. Deneylerin her aşamasında kullanılan ultra saf su ise Millipore Milli-Q Advantage A10 cihazından temin edilmiştir.

3.3. Uygulanan Deneysel Metotlar

3.3.1. Oksidasyon Deneylerinde Kullanılan Metot

Ftalatların oksidasyon çalışmalarında dimetil ftalat, dietil ftalat ve dipropil ftalat için 100 mg/L lik stok sulu çözeltileri hazırlanırken dibutil ftalatın sudaki maksimum çözünürlüğüne uygun şekilde 13 mg/L'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Her deney için hazırlanan bu çözeltilerden 150'şer mL alınarak çelik reaktöre konmuştur. Her bir deney için gerekli oksidant miktarı hesaplanarak reaktör içindeki çözeltiye eklenmiştir. Reaktörün sızdırmazlığını sağlamak için yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı contalar kullanılarak reaktör kapatılmıştır. Reaktör kapatıldıktan sonra içerisinde kalan havayı boşaltmak için 3 defa N₂ gazı ile süpürme işlemi yapılmıştır. Subkritik koşulları sağlamak için suyun faz diyagramı yardımıyla uygulanacak basınç 30 bar olarak belirlenmiş [85] ve bu değer tüm deneylerde sabit kalmak koşulu ile uygulanmıştır. Her deney sonrasında reaktör hızlıca soğutularak yapılacak analizler için 20 mL örnek alınarak +4 °C'de saklanmıştır.

Deneysel parametre olan sıcaklık, oksidant derişimi ve deney süresinin maksimum ve minimum değerlerini belirlemek amacıyla farklı koşullarda deneyler yapılmış ve yapılan ön denemeler sonucunda sıcaklık için 373-473 K aralığı, oksidant derişimi için 20-50 mM ve deney süresi için 20-60 dakika aralığının yeterli olacağı öngörülmüştür. Bu aralıklarda karar verilirken oksidasyon verimi, kimyasal sarfiyat, zaman tüketimi ve subkritik koşullar için gerekli değerler göz önünde bulundurulmuştur.

3.3.2. Toplam Organik Karbon Ölçümlerinde Kullanılan Metotlar

Dimetil ftalat, dietil ftalat ve dipropil ftalat için her deney sonrası elde edilen % TOK giderimin belirlenmesi için Merck (5-80 ppm) Standart kitleri kullanılmıştır. Kitlerle birlikte temin edilen kullanma kılavuzuna uygun olarak aşağıdaki şekilde analizler gerçekleştirilmiştir.

- i) Numuneden 3 mL alınarak TOK kitine (114478) eklenir.
- ii) İçerisinde numune bulunan bu kitlerin üzerine 1 ölçek TOC-2K reaktifinden alınarak TOK kitine (114478) eklenir.
- iii) Isıl işleme uygun şekilde TOK kiti (114478) alüminyum kapak ile kapatılarak önceden 120 °C'ye ısıtılmış CR25 Rocker marka ısıtıcının TOK kitleri için tasarlanmış özel yuvalarına, alüminyum kapak kısmı aşağıya gelecek şekilde yerleştirilir.
- iv) İki saat boyunca 120 °C'de ısıtılma maruz bırakılan TOK kitleri sürenin sonunda ısıtıcıdan alınarak soğuması için aynı pozisyonda 1 saat boyunca bekletilir.

- v) 2 saatlik soğuma işlemi sonrasında hızlıca kitler ters çevrilerek Merck Nova 30 A spectroquant fotometresi kullanılarak ölçülür.
- vi) Fotometreden okunan değer deneysel işlem sonrası geriye kalan karbon miktarını ppm olarak verir. Bu değer stok çözeltinin değeri ile kıyaslanarak her deney sonrası elde edilen % TOK giderim değeri belirlenir.

Toplam Organik Karbon ölçümü sırasında dibutil ftalatın stok çözeltisi 13 mg/L olduğundan diğer üç ftalat için kullanılan TOC (5-80ppm) kitlerinin yerine ppb mertebesinde ölçüm yapabilen için Shimadzu TOC-L marka cihazı kullanılmıştır. Sulu numuneyle çalışmaya uygun olan cihaza numuneler ön işlem gerekmeden direkt verilebilir.

3.3.3. HPLC Analiz Metodu

Bu tez çalışması kapsamında oksidasyonu gerçekleştirilen düşük molekül ağırlıklı 4 ftalat için giderim oranlarının hesaplanması amacıyla parametreleri aşağıda belirtilen HPLC metodu uygulanmıştır.

Dimetil ftalat için:

Mobil Faz: Asetonitril:Su = 40:60

Kolon: Phenomenex Luna 5u C18 100A (150 x 4,60 mm)

Detektör: UV

Dalga boyu:224 nm

Enjeksiyon hacmi: 50 µL

Kolon sıcaklığı: 25 ± 2 °C

Akış hızı:1 mL/min

Dietil ftalat için:

Mobil Faz: Asetonitril:Su = 40:60

Kolon: Phenomenex Luna 5u C18 100A (150 x 4,60 mm)

Detektör: UV

Dalga boyu:224 nm

Enjeksiyon hacmi: 50 µL

Kolon sıcaklığı: 25 ± 2 °C

Akış hızı:1,5 mL/min

Dipropil ftalat için:

Mobil Faz: Asetonitril:Su = 60:40

Kolon: Phenomenex Luna 5u C18 100A (150 x 4,60 mm)

Detektör: UV

Dalga boyu:224 nm

Enjeksiyon hacmi: 50 µL

Kolon sıcaklığı: 25 ± 2 °C

Akış hızı:1 mL/min

Dibutil ftalat için:

Mobil Faz: Asetonitril:Su = 60:40

Kolon: Phenomenex Luna 5u C18 100A (150 x 4,60 mm)

Detektör: UV

Dalga boyu:224 nm

Enjeksiyon hacmi: 50 µL

Kolon sıcaklığı: 25 ± 2 °C

Akış hızı:1,5 mL/min

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Ftalatların Oksidasyon Metodunun Oluşturulması İçin Yapılan Ön Denemeler

4.1.1. Oksidantsız Ortamda Sıcaklık ve Basıncın Ftalatların Parçalanmasına Etkisi

Deneyisel çalışmalara öncelikle subkritik koşulların sağlanması sırasında uygulanacak sıcaklık ve basıncın ftalatlarda ortaya çıkaracağı bozunma oranlarının belirlenmesi ile başlanılmıştır. Subkritik koşulların sağlanması için gerekli olan 373 K, deneyisel çalışmalarda başlangıç sıcaklık değeri olarak belirlenirken oksidasyon işlemlerinde kullanılacak sistemin güvenliğini ve önceki çalışmalardaki sonuçlar göz önünde bulundurularak sıcaklık için maksimum değer 473 K olarak belirlenmiştir. Deneyisel çalışmalarda suyun sıvı fazda kalmasını sağlamak için minimum basınç değeri 30 bar olarak belirlenmiştir. Her dört ftalat içinde herhangi bir oksidant kullanılmadan N_2 gazı ile her seferinde reaktör basıncı 30 bar'a ayarlanarak gerçekleştirilen deneyler sonrasında termal kararlılığı yüksek olduğu bilinen ftalatlar için 60 dakikalık süre sonrasında 373 K'de maksimum % 2 civarında parçalanma miktarları görülürken 473 K'de maksimum % 5 civarında parçalanma miktarları elde edilmiştir.

4.1.2. Oksidasyon İşlemlerinde Kullanılacak Oksidantların ve Deneyisel Şartların (Değişkenlerin) Belirlenmesi

Deneyisel çalışmalara oksidant olarak O_2 gazının dimetil ftalatın oksidasyonuna olan etkisi incelenerek başlanılmıştır. Tablo 4.1 incelendiğinde dimetil ftalat için sıcaklığın, oksidant olarak kullanılan O_2 gazının basıncının ve deney süresinin etkilerini belirlemek için birçok deney yapılmıştır. Tablo 4.1'den görüleceği üzere yapılan deneyler sonucu elde edilen % TOK giderim ve % HPLC giderim değerleri çok düşük kalmaktadır. Özellikle Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'de sırasıyla H_2O_2 ve $K_2S_2O_8$ 'in kullanıldığı deneyler ile oksidant olarak O_2 gazının kullanıldığı oksidasyon deneylerinin sonuçları kıyaslandığında O_2 gazı için ortaya çıkan düşük giderim oranları açıkça görülmektedir.

Yapılan tez çalışmasının amacı ftalat ailesinin düşük molekül ağırlıklı üyeleri için etkili bir oksidasyon yöntemi oluşturmak olduğundan elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurularak oksidasyon çalışmaları için H_2O_2 ve $K_2S_2O_8$ oksidant olarak seçilmiştir. Tüm bu yapılan ön denemeler, kimyasal sarf, iş gücü ve zaman kriterleri göz önünde bulundurularak deneyisel değişkenler için maksimum ve minimum değerler sırasıyla sıcaklık için 373 K-473 K, deney süresi 20 dk-60 dk ve son olarak oksidant derişimi 30 mM-50mM olarak belirlenmiştir. Bundan sonraki

aşamada belirlenen bu aralıklarla Cevap Yüzey Metodunun Box Behnken tasarımı yardımıyla deneysel modeller oluşturularak oksidasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.1. Dimetil ftalatın O_2 ile oksidasyonu sonucu elde edilen % TOK ve % HPLC giderim sonuçları.

Deney No	Çözelti hacmi (mL)	Sıcaklık (K)	O_2 Basıncı (Bar)	Deney süresi (dk)	% TOC giderimi
1	100	373	30	60	12,985
2	150	373	30	60	12,686
3	150	398	30	60	6,417
4	150	423	30	60	5,075
5	150	448	30	60	10,447
6	150	373	40	60	2,835
7	150	373	50	60	0,746
8	150	423	40	60	1,492

Tablo 4.2. Dimetil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonu sonucu elde edilen % TOK ve % HPLC giderim sonuçları.

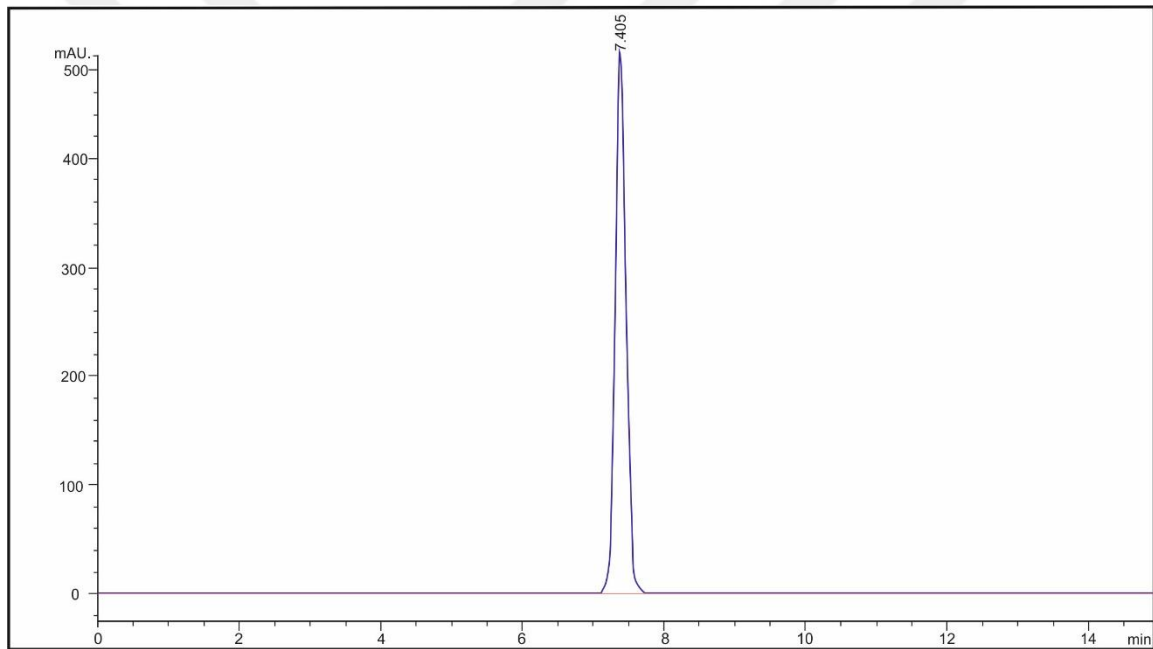
Deney No	Basıncı (Bar)	Sıcaklık (K)	H_2O_2 Derişimi (mM)	Deney süresi (dk)	% TOC giderimi
1	30	373	10	30	34,05
2	30	373	20	30	64,13
3	30	373	30	30	81,26
4	30	423	30	30	70,19
5	30	473	30	30	50,23

Tablo 4.3. Dimetil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonu sonucu elde edilen % TOK ve % HPLC giderim sonuçları.

Deney No	Basıncı (Bar)	Sıcaklık (K)	$K_2S_2O_8$ Derişimi (mM)	Deney süresi (dk)	% TOC giderimi
1	30	373	10	30	61,39
2	30	373	20	30	70,27
3	30	373	30	30	77,26
4	30	423	30	30	86,07
5	30	473	30	30	89,59

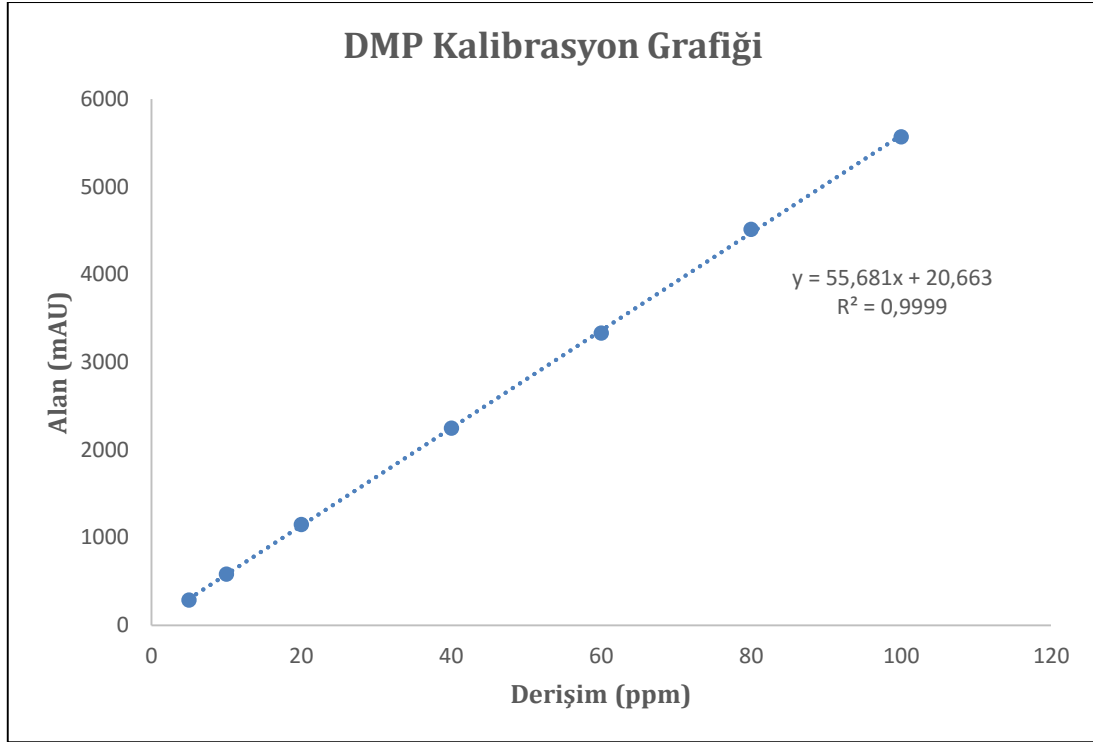
4.1.3. Oksidasyon İşlemleri Sonrası % HPLC Giderim Oranlarının Belirlenmesi

Ftalatların oksidasyonu sonucu parçalanma yüzdelerinin Box Behnken tasarımında iki cevaplı olarak modellenenebilmesi amacıyla cevaplardan biri %TOK giderim diğeri ise % HPLC giderimi olarak öngürülmüştür. Bu kapsamda % HPLC giderim oranlarının belirlenmesi amacıyla analitik çalışmalarda hassasiyetler göz önünde bulundurularak bir HPLC ölçüm modeli oluşturulmuştur. Çalışmalara dimetil ftalat ile başlanmış ve C18 kolon kullanılarak Asetonitril:Su (40:60) hareketli fazının dakikada 1ml akış hızında dedektörün dalga boyu 224 nm olarak literatüre uygun şekilde HPLC metodu oluşturulmuştur. Dimetil ftalat ait kromatogram Şekil 4.1 de gösterilmiştir. Bu kromatograma göre dimetil ftalatın alıkonulma zamanı $t=7,4$ dk olarak gerçekleşmiştir.



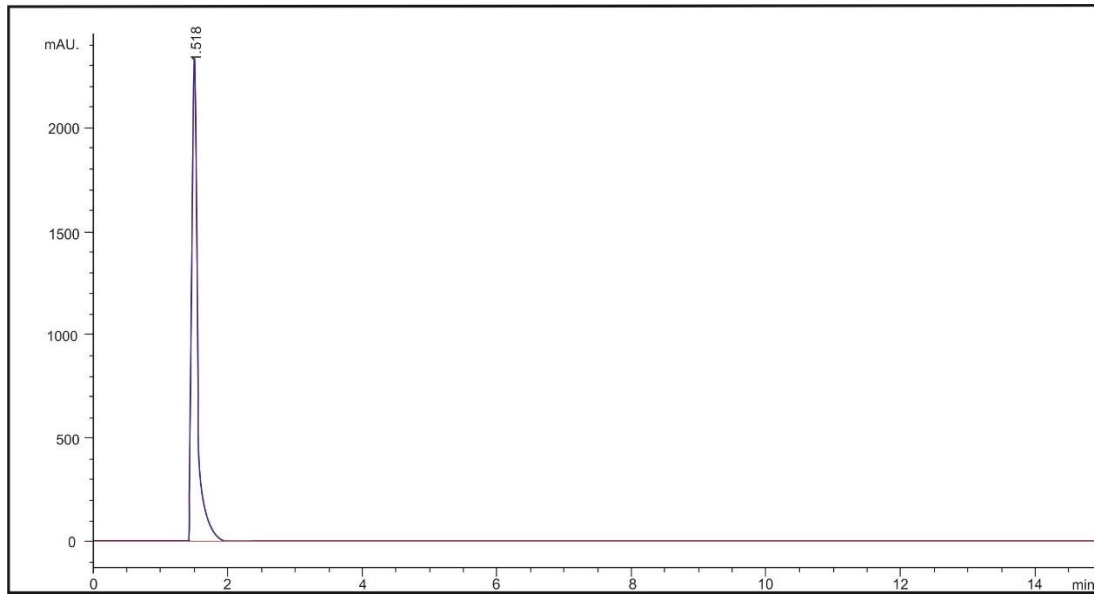
Şekil 4.1. Dimetil ftalatın HPLC kromatogramı.

İlk olarak oluşturulan metod yardımıyla dimetil ftalatın 5ppm, 10ppm, 20ppm, 40ppm, 60 ppm, 80 ppm ve 100ppm’lik standart çözeltileri ile Şekil 4.2’deki kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur. Standart çözeltilerin okutularak kalibrasyon doğrusunun oluşturulması sırasında konsantrasyona bağlı olarak pik alanındaki değişim belirlenirken, aynı zamanda dimetil ftalatın alıkonma zamanı bir kez daha doğrulanmıştır.

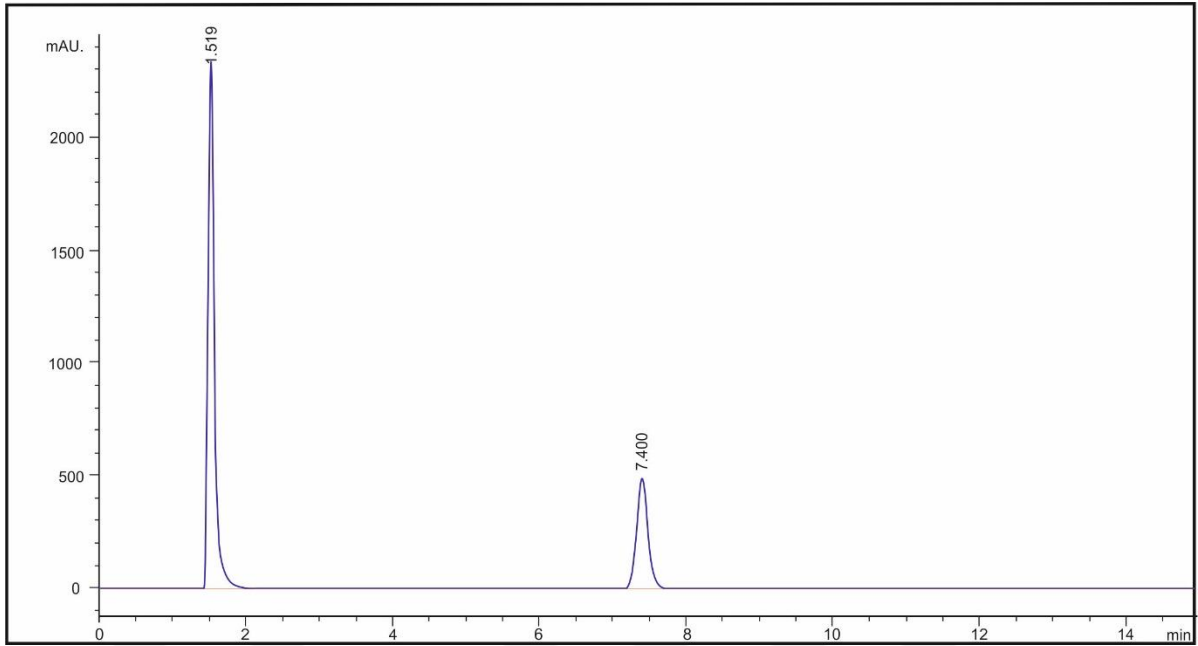


Şekil 4.2. Dimetil ftalatın kalibrasyon grafiği.

Kullanılacak oksidantların alıkonma zamanlarının dimetil ftalat ile çakışma olasılığına karşı Şekil 4.3’de H_2O_2 kromotogramı alınmıştır. Son olarak H_2O_2 dimetil ftalat standart çözeltilerine eklenerek oksidasyon işlemi yapılmadan HPLC analizleri yapılarak kromotogramları alınmış Şekil 4.4’de gösterilmiştir.

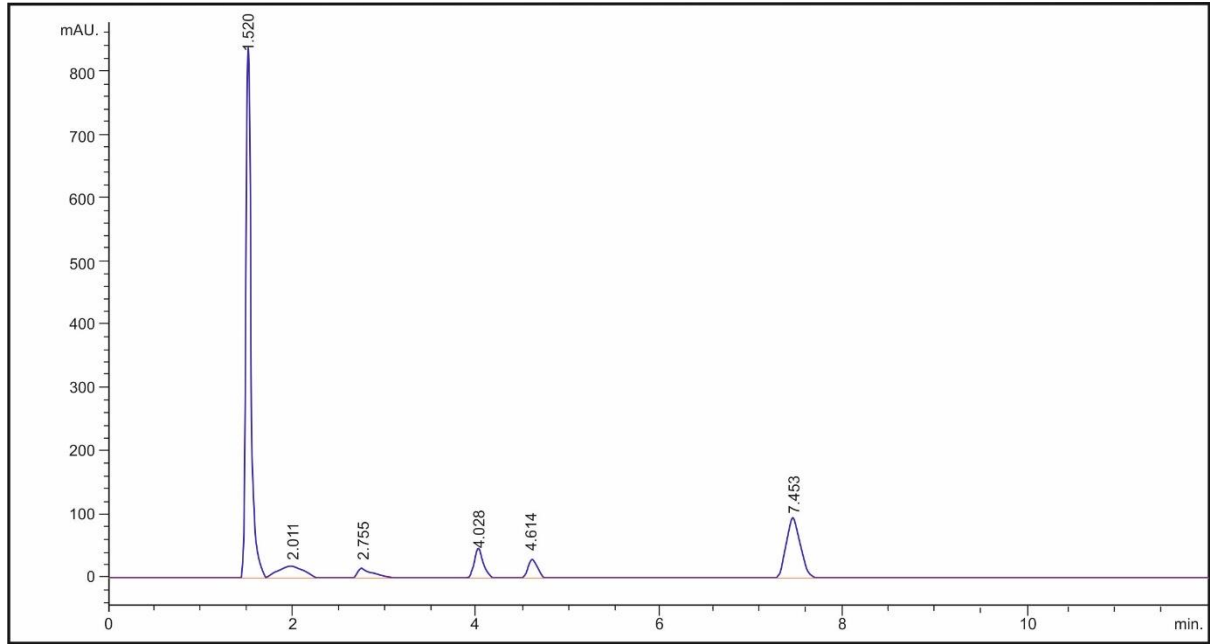


Şekil 4.3. H_2O_2 ’ye ait HPLC kromatogramı.



Şekil 4.4. H₂O₂ ve dimetil ftalat içeren çözeltinin HPLC kromatogramı.

Son olarak her oksidasyon işlemi sonrası alınan numunelerin HPLC kromatogramları alındığında Şekil 4.5'dekine benzer kromatogramlar elde edilmiştir. Bu kromatogramlar yardımıyla oksidasyon sonra dimetil ftalatın miktarındaki azalma takip edilmeye çalışılmıştır. Fakat yapılan HPLC ölçümleri sonrasında elde edilen % HPLC giderim ölçümleri hemen hemen aynı ve %90'ların üstünde çıkmıştır. Bu durum dimetil ftalat moleküllerinin tam olarak mineralize edilemese de dimetil ftalatın yapısında küçük çaplı değişimlerin alıkonma zamanını değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.5 de görülen yeni sinyaller aslında dimetil ftalatın parçalanmaya uğradığını ve daha küçük bileşiklerin ortamda olan varlığını göstermektedir.



Şekil 4.5. H_2O_2 ve dimetil ftalat içeren çözeltinin oksidasyon sonrası HPLC kromatogramı.

Dimetil ftalatın $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oksidasyonu için de benzer HPLC ölçümleri yapılmış ve elde edilen analizler sonucu nerdeyse tüm ölçümlerde HPLC giderim oranları % 100 civarında bulunmuştur. Ayrıca dietil ftalat, dipropil ftalat ve dibutil ftalat içinde gerçekleştirilen HPLC ölçümleri de benzer sonuçlar verdiği için çalışmanın tamamı için % HPLC giderimleri cevap değişkeni olarak kullanılmamıştır. Bu sebeple Box Behnken tasarım ile oluşturan deneysel tasarımda cevap değişkeni olarak sadece % TOK giderim oranları kullanılmıştır.

4.2. Dimetil Ftalatın Oksidasyonu

4.2.1. Dimetil Ftalatın H_2O_2 ile Oksidasyonuna Ait Deneysel Çalışmalar ve ANOVA testleri

Subkritik su ortamında dimetil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonuna ait Cevap Yüzey Metodunun Box-Behnken tasarımı kullanılarak elde edilen deney programı ve bu deneyler sonucunda elde edilen % TOK giderim değerleri Tablo 4.4'de gösterilmiştir. Tablo 4.4'den görüleceği üzere dimetil ftalatın oksidasyonu için 373 K sıcaklığında ve 50 mM hidrojen peroksit derişiminde, 40 dakikalık deney süresi uygulandığında maksimum TOK giderim değeri % 90,46 olarak elde edilmiştir. Minimum % TOK giderim değeri ise 473 K sıcaklıkta ve 20 mM hidrojen peroksit derişiminde 40 dakikalık süre sonunda elde edilen % 44,36'dır.

Tablo 4.4. Dimetil ftalatın H₂O₂ ile oksidasyonuna ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları.

Deney Sırası	Faktör 1 A: T (K)	Faktör 2 B: t (dk)	Faktör 2 C: C (mM)	Cevap (% TOK Giderimi)
1	473(+1)	60(+1)	35(0)	56,41
2	423(0)	40(0)	35(0)	75,85
3	423(0)	60(+1)	50(+1)	84,65
4	423(0)	40(0)	35(0)	78,18
5	423(0)	20(-1)	20(-1)	71,69
6	423(0)	20(-1)	50(+1)	81,23
7	473(+1)	20(-1)	35(0)	54,88
8	473(+1)	40(0)	20(-1)	44,36
9	373(-1)	40(0)	20(-1)	80,46
10	473(+1)	40(0)	50(+1)	65,12
11	373(-1)	40(0)	50(+1)	90,46
12	423(0)	40(0)	35(0)	75,35
13	373(-1)	60(+1)	35(0)	86,51
14	423(0)	40(0)	35(0)	76,15
15	423(0)	40(0)	35(0)	76,28
16	423(0)	60(+1)	20(-1)	56,88
17	373(-1)	20(-1)	35(0)	85,74

Cevap Yüzey Metodundan Boxh-Behnken tasarımı ile elde edilen sonuçlar doğrultusunda deneysel parametrelerin (değişkenlerin) deney sonuçlarına etki derecesinin belirlenmesi ve kullanılan optimizasyon metodunun uygunluğu için yapılan en önemli testlerden biri ANOVA testidir.

Dimetil ftalatın H₂O₂ ile oksidasyonuna ait Tablo 4.4’de verilen deneylerin ANOVA sonuçları Tablo 4.5’de gösterilmiştir. Tablo 4.5 incelendiğinde dimetil ftalatın H₂O₂ ile oksidasyonuna ait ANOVA testlerinin sonucunda elde edilen kuadratik (ikinci dereceden) modelin P değerinin < 0,0001 olması uygulanan oksidasyon modelinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Modelin kullanılabilirliğinin bir göstergesi olan ve 4’ten büyük olması gereken yeterli kesinlik (Adeq Precision) değeri 28,39 olarak hesaplanmıştır. Yeterli kesinlik değeri sinyal/gürültü oranının bir ölçüsüdür ve tahmin edilen değerlerin aralığını tasarım noktalarındaki ortalama tahmin hatasıyla karşılaştırır.

Tablo 4.5. Dimetil ftalatın H₂O₂ ile oksidasyonuna ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları.

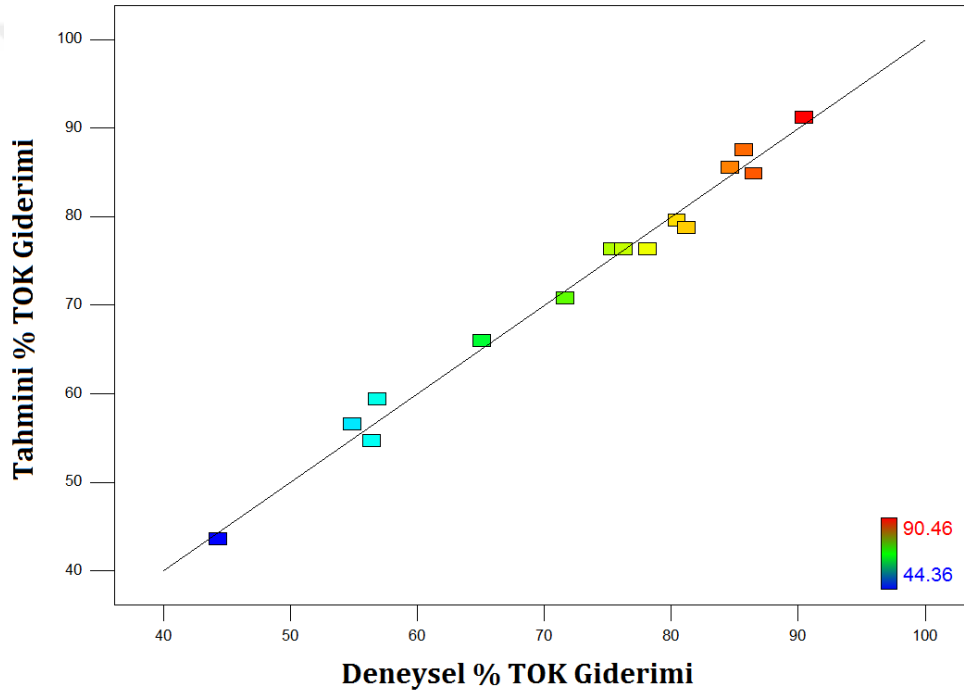
Cevap Yüzey Kuadratik Model için ANOVA						
Değişkenlerin Analiz Tablosu [Kısmi Kareler toplamı-Tip III]						
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi (df)	Ortalamanın karesi	F Değeri	p değeri prob>F	
Model	2683,92	9	298,21	62,38	<0,0001	Uyumlu
A-T	1872,72	1	1872,72	391,76	<0,0001	
B-t	10,33	1	10,33	2,16	0,1850	
C-C	579,19	1	579,19	121,16	<0,0001	
AB	0,14	1	0,14	0,03	0,8669	
AC	28,94	1	28,94	6,06	0,0434	
BC	83,08	1	83,08	17,38	0,0042	
A²	85,06	1	85,06	17,79	0,0039	
B²	4,06	1	4,06	0,85	0,3873	
C²	13,15	1	13,15	2,75	0,1412	
Artan (Residual)	33,46	7	4,78			
Uyum Eksikliği	28,82	3	9,61	8,28	0,0344	Uyumlu
Saf Hata	4,64	4	1,16			
Düzeltilmiş Toplam	2717,38	16				
Standart Sapma		2,19	R²		0,9877	
Oratalama		72,95	Düzeltilmiş R²		0,9719	
Varyasyon Katsayısı			Hesaplanan R²		0,8276	
C.V. %		3,00				
PRESS		468,35	Yeterli Kesinlik		28,3966	

Tablo 4.5 incelendiğinde modelin F-değerinin 62,38 olması modelin mükemmelliğini göstermektedir. F-değerinden gürültüden kaynaklı sadece % 0,01'lik bir sapma olabileceği görülmektedir. Bunun yanında Prob>F değerinin 0,05 den küçük olması uygulanan model terimlerinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Değeri 0,1'den küçük olan A, C, AC, BC ve A² terimleri modelin mükemmel olan bileşenleridir. 0,1'den büyük olan terimler mükemmellikten uzak, sapma gösteren değerlerdir. Tüm bunlara ek olarak, uyum eksikliğinin F-değerinin 8,28 olarak hesaplanan değeri uyum eksikliğinin geçerli olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.5'de R² (R-squared), düzeltilmiş R² (Adj R-squared) ve hesaplanan R² (Pred R-squared) değerleri sırasıyla 0,9877, 0,9719 ve 0,8276 olarak hesaplanmıştır. R² değeri modelin

uyumluluğunu ölçer. Dimetil ftalat için hesaplanan düzeltilmiş R^2 ve hesaplanan R^2 değerleri arasındaki farkın 0,2'den küçük olması deneysel değerler ile model yardımıyla hesaplan (tahmini) değerler arasındaki uyumun mükemmelliğini gösterir.

Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki bu uyum Şekil 4.6'daki grafik ile desteklenmektedir. Yapılan çalışmada sonuçların aynı doğru üzerinde toplanması deneysel değerler ile tahmini değerlerin uyumunu (mükemmelliğini) göstermektedir. Şekil 4.6'da gösterilen renkli noktalar Box-Behnken tasarımından yapılan 17 deneyi simgelemektedir. Bu noktalardan herhangi birini incelediğimizde, bu noktanın Tahmini % TOK giderimini gösteren eksen kestiği noktanın değeri ile Deneysel % TOK giderimini gösteren eksen kestiği noktanın değerinin birbirine yakınlık derecesi modelin uyumluluğunu gösterir.



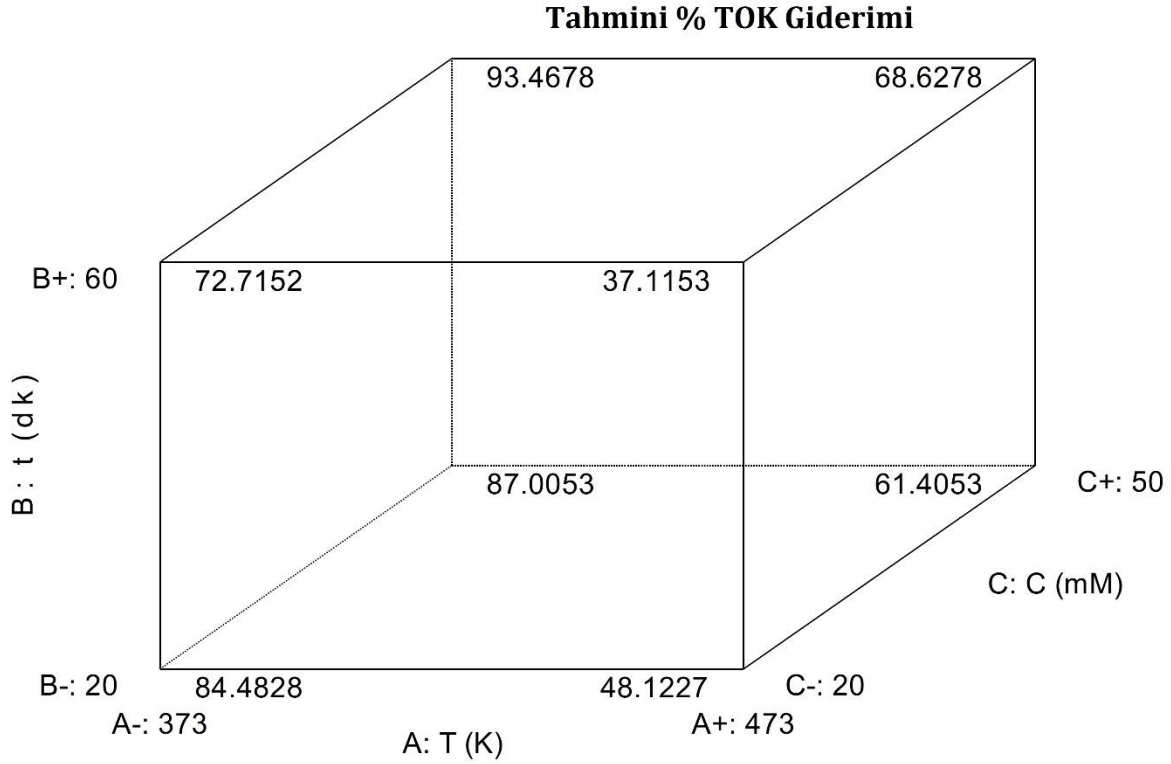
Şekil 4.6. Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki uyum.

Yukarıda tartışılan tüm bu ANOVA değerleri elde edilen modelin uyumluluğunu göstermektedir. Cevap Yüzey Metodu tüm bu istatistiksel ve matematiksel değerlendirmelerin yanında, oluşturulan deneysel modele ait bir eşitlik türetmektedir. Bu eşitlik, deneysel değişkenlerin tasarımında belirlenen aralıklarda tahmini hesaplamalar yapmak için kullanılabilecek bir eşitliktir. Dimetil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonuna ait Cevap Yüzey Metodu tarafından türetilen kuadratik (ikinci dereceden) denklem, Eşitlik 4.1'de gösterilmiştir. Bu eşitlik yardımıyla sıcaklık (373-473 K), deney süresi (20-60 dk) ve H_2O_2 derişimi (20-50 mM) için belirli aralıklarda herhangi bir çalışma noktası oluşturularak, elde edilebilecek % TOK giderim değerleri tahmini olarak hesaplanabilir.

Dimetil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonu için elde edilen Eşitlik 4.1’de deneysel değişkenlerin etkisi incelendiğinde, H_2O_2 derişiminin (C), % TOK giderim değerine pozitif anlamda en büyük katkı yaptığı görülmektedir. Negatif anlamda en etkin parametre ise sıcaklık (T) olarak belirlenmiştir. Yani deney sıcaklığı 373 K’den 473 K’e doğru artarken TOK giderim yüzdesi düşecektir. Bunun yanında deneysel değişkenlerin ortak etkileşimli etkilerinin (sinerjetik etki) yani T - t , T - C ve t - C değerlerinin tamamının % TOK giderimine pozitif katkı yaptıkları görülmektedir. Deneysel değişkenlerin kuadratik etkileri ise negatiftir. Örneğin oksidant derişiminin kuadratik etkisi yani C^2 ’nin değeri -1,77’dir. Sonuç olarak değişkenlere ait kat sayılar etki büyüklüğünü verirken (+) yada (-) işareti cevaba yani % TOK giderim yüzdesine olan arttırıcı yada azaltıcı etkiyi ifade eder. Deney değişkenlerinin etki yönüne bakılmaksızın cevap üzerindeki etkilerini $T > C > Ct > T^2 > TC > C^2 > t > t^2 > Tt$ şeklinde büyükten küçüğe sıralayabiliriz.

$$\%TOK \text{ giderimi} = +76,36 - (15,30 \times T) - (1,14 \times t) + (8,51 \times C) + (0,19 \times T \times t) + (2,69 \times T \times C) + (4,56 \times t \times C) - (4,49 \times T^2) - (0,98 \times t^2) - (1,77 \times C^2) \quad (4.1)$$

Şekil 4.7’de verilen küp grafiği her bir deneysel parametrenin -1 ve +1 seviyesinde kombinasyonu için tahmini cevapların yani TOK giderim yüzdelerinin belirlenmesini kolaylaştırır. Bu grafik dimetil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonu ile yapılabilecek farklı çalışmaların tahmini sonuçlarının belirlenmesinde kullanılır. Örneğin küp grafiğine göre, H_2O_2 derişimi 50 mM, deney süresi 60 dk ve deney sıcaklığı da minimum değerini olan 373 K olarak alındığında Dimetil ftalat için maksimum elde edilebilecek % TOK giderim değeri 93,4678 olacaktır. Buna benzer hesaplamalar yapılarak deneysel çalışmaların şartları yaklaşık olarak belirlenebilir.



Şekil 4.7. Modelin değişkenlerinin -1 ve +1 seviyesinde tahmini % TOK giderim değerlerini gösteren modele ait küp grafiği.

Tablo 4.6. Dimetil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonu için Cevap Yüzey Metodunda elde edilebilecek optimum şartlar.

Dimetil Ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonuna ait optimum koşullar					
Sayı	T (K)	t (dk)	C (mM)	% TOK Giderimi	Kabul edilebilirlik
1	373,00	40,00	50,00	91,22	1
2	374,85	58,71	45,82	91,26	1
3	380,79	44,95	48,65	90,93	1
4	378,10	58,81	46,94	91,52	1
5	373,22	41,06	47,05	90,80	1

Tablo 4.6’da dimetil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonu için kullanılabilir optimum şartlar verilmiştir. Bu optimum şartlar elde edilirken modelin maksimum % TOK giderim değerlerine ulaşabileceği deney koşulları seçilmiştir. Önemli olan nokta kabul edilebilirlik değeri 1’ e ne kadar çok yaklaşırsa sistemden elde edilecek sonuçlar o kadar istiksel verilere yakın olacaktır yani doğru sonuçlar elde edilecektir. Design Expert programı üzerinde daha birçok optimum koşul

oluşturulabilir fakat hangi değerlerin seçileceği araştırmacının insayatifine kalmıştır. Araştırmacı çalışılacak sistemin yüksek sıcaklıkları uygunluğu, zaman sıkıntısının olup olmaması ya da işletme maliyeti gibi konuları göz önünde bulundurarak kendi için en doğru çalışma şartlarını belirleyecektir.

Tablo 4.7. Dimetil ftalatın H_2O_2 ile Oksidasyonu ait validasyon deneyleri.

Dimetil ftalatın H_2O_2 ile Oksidasyonu ait Validasyon Deneyleri				
T (K)	t (dk)	C (mM)	Deneysel % TOK Giderimi	Teorik % TOK Giderimi
423	20	45	75,09	78,36
373	30	30	83,29	86,21

Dimetil ftalatın H_2O_2 ile Oksidasyonu için oluşturulan Cevap Yüzey Metodunun oluşturduğu tasarım modelinin doğru çalışıp çalışmadığını kontrol etmek için Tablo 4.7’de gösterilen rastgele deneysel noktalar oluşturulmuş ve bu noktalara ait yapılan deneyler ile model verdiği sonuçlar test edilmiştir. Tablo 4.7’den görüleceği üzere elde edilen tahmini değerler ile deneysel değerler arasında bir miktar sapmalar mevcuttur. Yine de bu değerler oldukça kabul edilebilirdir.

4.2.2. Dimetil Ftalatın H_2O_2 ile Oksidasyonuna Deneysel Parametrelerin Etkileri

Dimetil ftalatın oksidasyonuna ait deneysel değişkenlerin her birinin % TOK giderimi üzerindeki etkilerini ayrıntılı olarak tartışmak için Cevap Yüzey Metodundan elde edilen 3 boyutlu grafikler bu kısımda incelenecektir. Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 incelendiğinde her bir deneysel parametrenin dimetil ftalatın oksidasyonuna olan etkisi açıkça ortaya konmuştur. Bu grafikler incelendiğinde sırasıyla H_2O_2 derişimi (C), sıcaklık (T) ve deney süresinin (t) sabit tutulması durumunda elde edilecek maksimum ve minimum TOK giderim yüzdelerinin dağılımları görülmektedir. Bu grafiklere ait renk skalasında kırmızı bölgeler elde edilebilecek maksimum % TOK giderim değerlerini, yeşil bölgeler ise maksimum ile minimum arasında elde edilebilecek ortalama % TOK giderim değerlerini ve son olarak mavi bölgelere ise minimum % TOK giderim değerlerini göstermektedir. Maksimum ve minimum değerler sırasıyla % 90,46 ve % 44,36 olarak bulunmuştur.

Şekil 4.8’de H_2O_2 derişimi (C) sabit tutulduğunda, sıcaklık (T) ile deney süresi (t) arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Şekil 4.8’de görülen üç ayrı grafik sırasıyla H_2O_2 derişimi 20 mM, 35 mM ve 50 mM olarak sabit tutulduğunda sıcaklığın artışıyla oksidasyon veriminin yani % TOK giderim değerinin düştüğünü göstermektedir. Her ne kadar sabit olan oksidant derişiminin

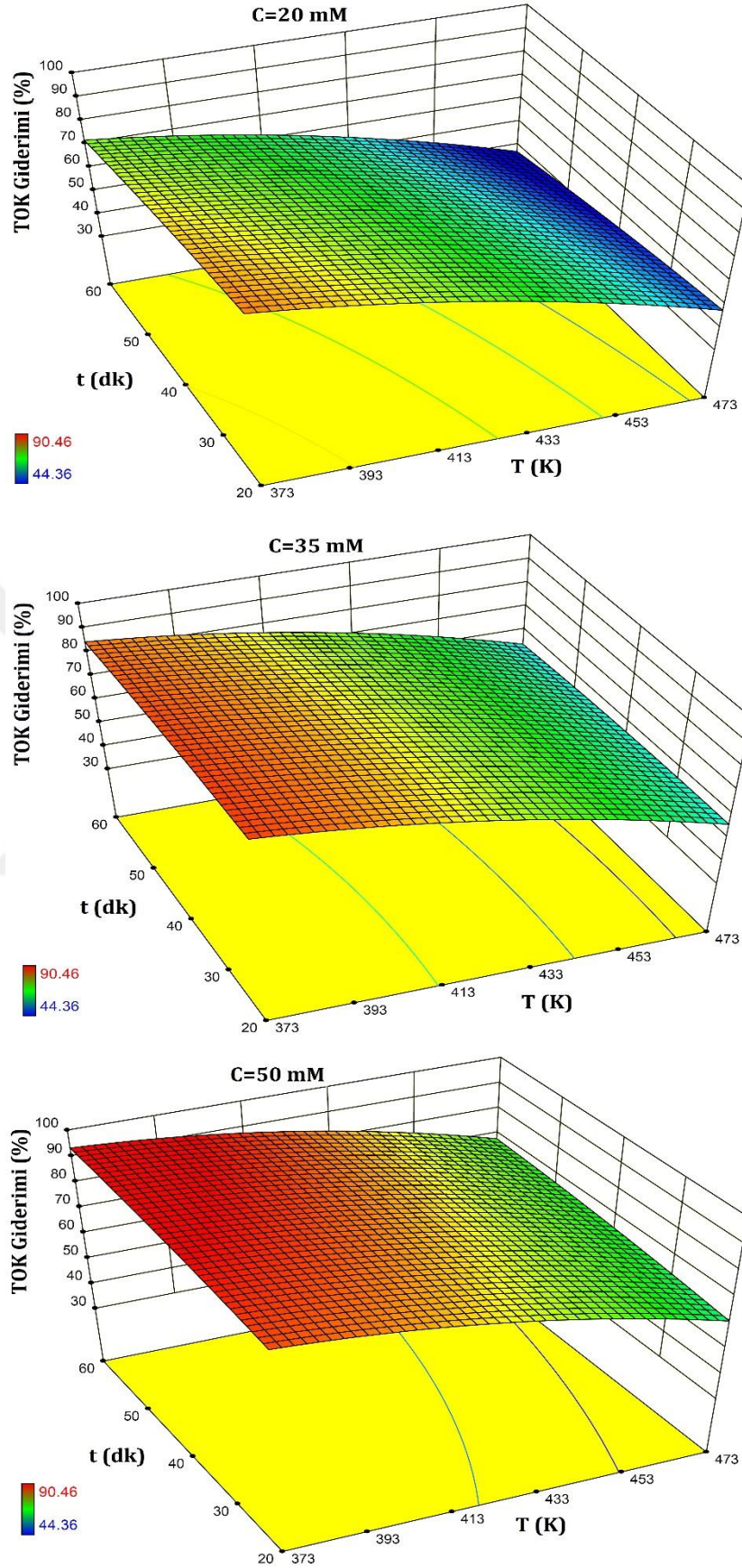
artışı bir miktar TOK giderim yüzdesini artırsa da sıcaklığın negatif etkisi bu üç grafikte açıkça görülmektedir. Ayrıca deney süresi 20 dk'dan 60 dk'ya artırıldığında % TOK giderim değerleri yükselmesine rağmen sonuçları çok sınırlı bir şekilde değiştirmektedir. Sıcaklığın artışının neden olduğu negatif etki aşağıdaki reaksiyonlar yardımıyla açıklanabilir [27]:



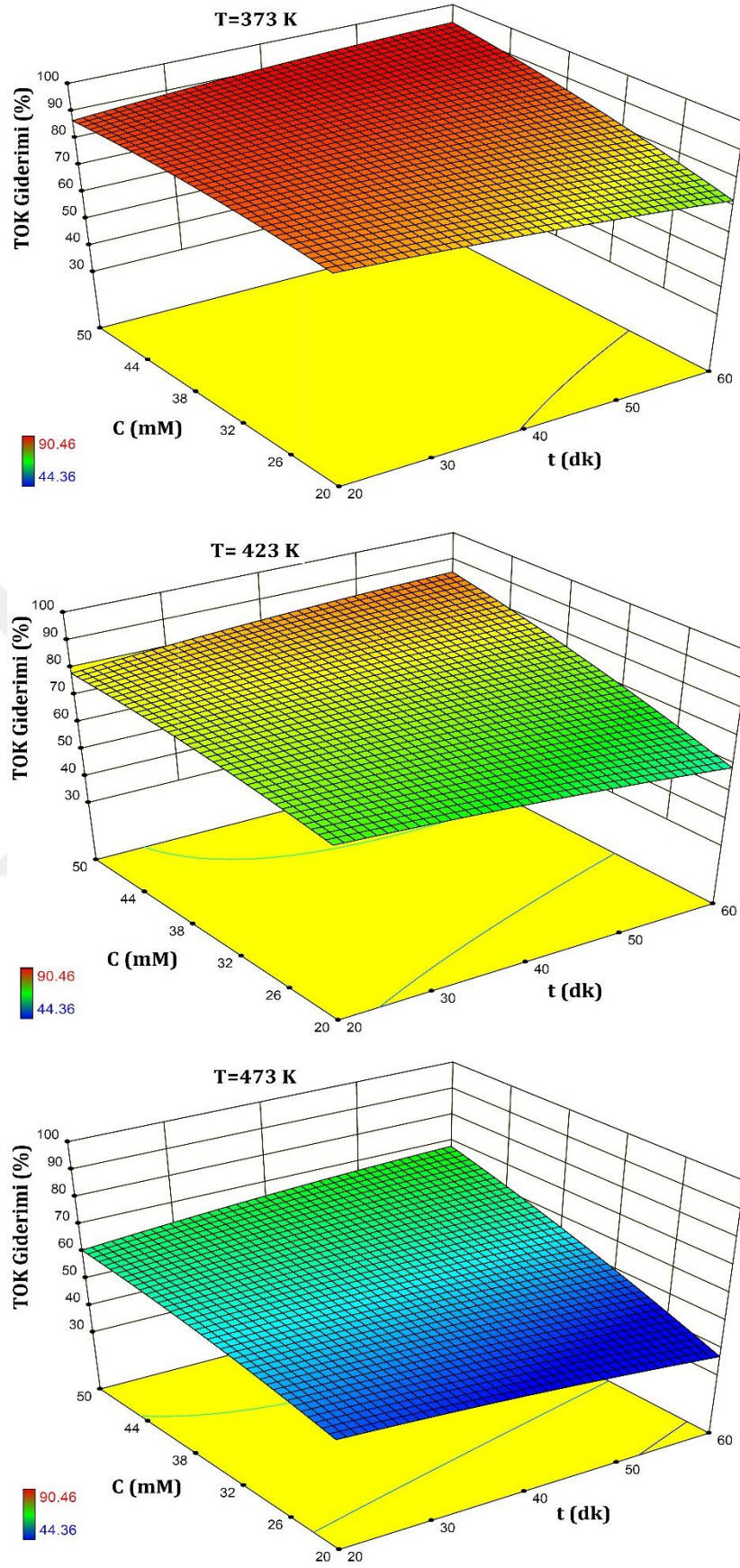
Subkritik su koşullarında H_2O_2 molekülleri nispeten düşük sıcaklıklarda homolitik olarak $\cdot\text{OH}$ radikallerine parçalanır (Eşitlik 4.2). Yüksek sıcaklıklarda ise $\cdot\text{OH}$ üretimi hızlandığından hedef moleküllerin parçalanma hızı yetersiz kalır. Yukarıda gerçekleştiği gösterilen bir seri reaksiyon sonucunda $\cdot\text{OH}$ radikalleri kendi içinde sönmelenmeye uğrar (Eşitlik 4.3-4.6). Bu nedenle Şekil 4.8 incelendiğinde nispeten düşük sıcaklıklarda H_2O_2 derişiminin artmasıyla % TOK giderimi artarken, sıcaklık arttıkça % TOK giderim değerinin düştüğü açıkça görülmektedir [27].

Şekil 4.9 sırasıyla sabit tutulan 373 K, 423 K ve 473 K sıcaklıklarında, H_2O_2 derişimi (C) ile deney süresi (t) arasındaki ortak etkiyi göstermektedir. Bu iki değişkenden H_2O_2 derişiminin % TOK giderimi üzerinde daha etkili olduğu görülmektedir. Şekil 4.9' daki üç grafikte de sıcaklıktan bağımsız incelendiğinde yüksek oksidant derişiminin % TOK giderimini arttırdığı fakat deney süresinin 20 dakikadan 60 dakikaya arttırılmasının sonuçları çok fazla etkilemediği görülmektedir. Ortalama 35-40 dakikalık deney süresinin maksimum % TOK giderim değerleri için yeterli olduğu görülmektedir. Yine bu grafiklerde yüksek sıcaklığın negatif etkisi açık bir şekilde görülmektedir.

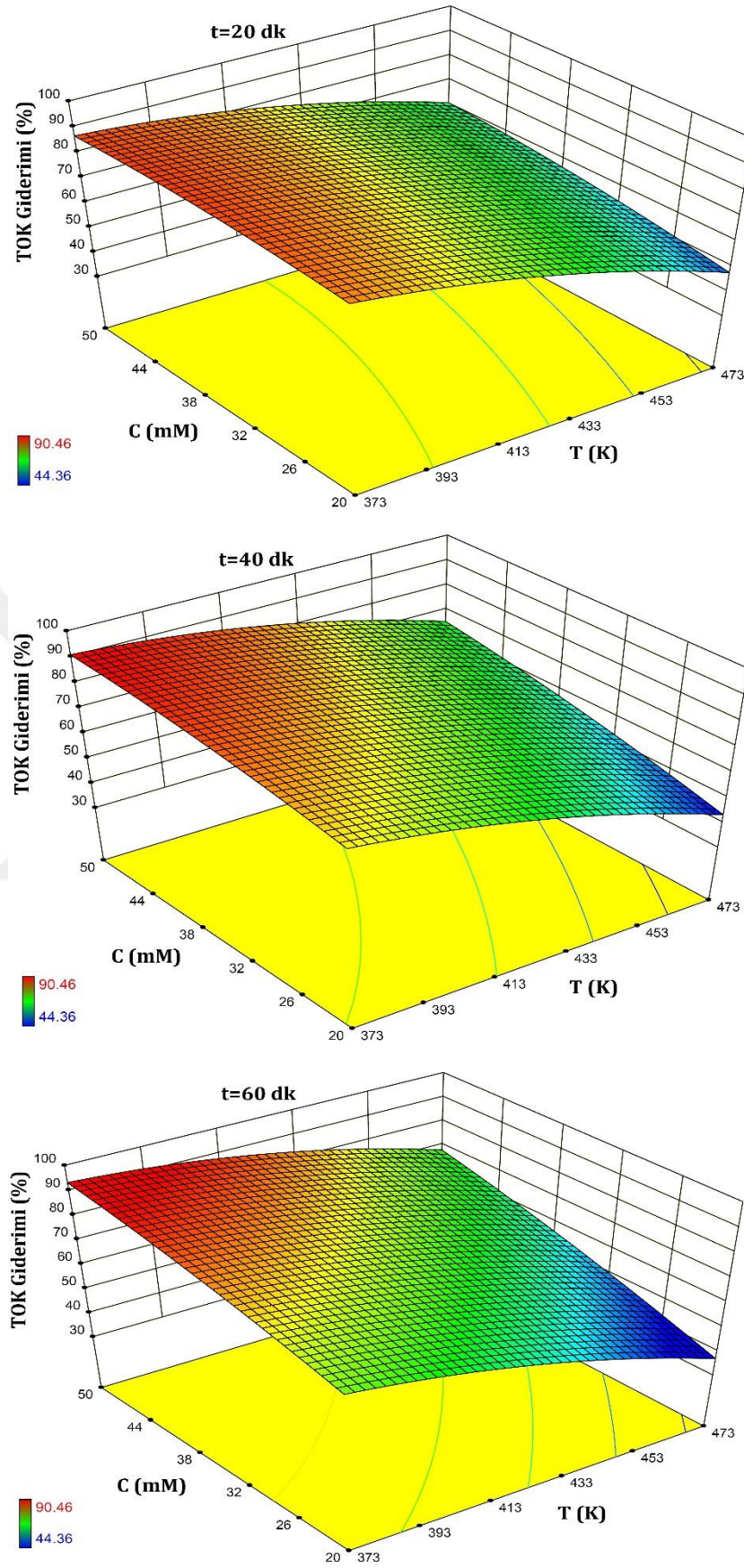
Şekil 4.10 ise sırasıyla sabit tutulan 20 dk, 40dk ve 60dk'lık deney sürelerinde (t) H_2O_2 derişimi (C) ile sıcaklık (T) arasındaki ortak etkiyi göstermektedir. Buradaki grafikler yukarıda gerçekleştirdiğimiz tartışmaları destekleyici niteliktedir. Yüksek H_2O_2 derişimleri ve nispeten düşük sıcaklıklar TOK giderimini dramatik bir şekilde artırırken deney süresi artışının % TOK giderimi üzerindeki etkisinin sınırlı olduğu ortaya konmaktadır.



Şekil 4.8. H_2O_2 derişiminin (C) sırasıyla 20 mM, 35mM ve 50 mM'a sabitlendiği durumlarda sıcaklık (T) ve deney süresinin (t) dimetil ftalatın % TOK giderimine etkisi.



Şekil 4.9. Deney sıcaklığının sırasıyla 373 K, 423 K ve 473 K'e sabitlendiği durumlarda H_2O_2 derişimi (C) ve deney süresinin (t) dimetil ftalatın % TOK giderimine etkisi.



Şekil 4.10. Deney süresinin (t) sırasıyla 20 dk, 40 dk ve 60 dk'ya sabitlendiği durumlarda H_2O_2 derişimi (C) ve deney sıcaklığının (T) dimetil ftalatın % TOK giderimine etkisi.

4.2.3. Dimetil Ftalatın $K_2S_2O_8$ ile Oksidasyonuna Ait Deneysel Çalışmalar ve ANOVA testleri

Subkritik su ortamında dimetil ftalatın potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) ile oksidasyonuna ait Cevap Yüzey Metodunun Box-Behnken tasarımı kullanılarak elde edilen deney programı ve bu deneyler sonucunda elde edilen % TOK giderim değerleri Tablo 4.8’de gösterilmiştir. Tablo 4.8’den görüleceği üzere dimetil ftalatın oksidasyonu için 423 K sıcaklığında ve 50 mM potasyum persülfat derişiminde, 60 dakikalık deney süresi uygulandığında maksimum TOK giderimi olan % 95,21’lik değer elde edilmiştir. Minimum % TOK giderim değeri ise 373 K sıcaklıkta ve 35 mM potasyum persülfat derişiminde 20 dakikalık süre sonunda elde edilen % 78,19’dur. Bu değerler yanında Tablo 4.8 incelendiğinde potasyum persülfatın, hidrojen peroksit göre oksidant olarak dimetil ftalatın oksidasyonun için aynı koşullarda daha etkili sonuçlar verdiği % TOK giderim değerlerinden görülmektedir.

Tablo 4.8. Dimetil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonuna ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları.

Deney Sırası	Faktör 1 A: T (K)	Faktör 2 B: t (dk)	Faktör 2 C: C (mM)	Cevap (% TOK Giderimi)
1	473	40	50	91,16
2	473	40	20	89,43
3	373	40	50	84,98
4	473	60	35	88,51
5	423	20	20	84,85
6	423	40	35	89,98
7	373	40	20	80,68
8	423	60	20	93,65
9	423	40	35	90,54
10	373	20	35	78,19
11	423	40	35	92,38
12	423	20	50	91,77
13	473	20	35	90,08
14	423	40	35	91,12
15	423	60	50	95,21
16	373	60	35	90,17
17	423	40	35	92,78

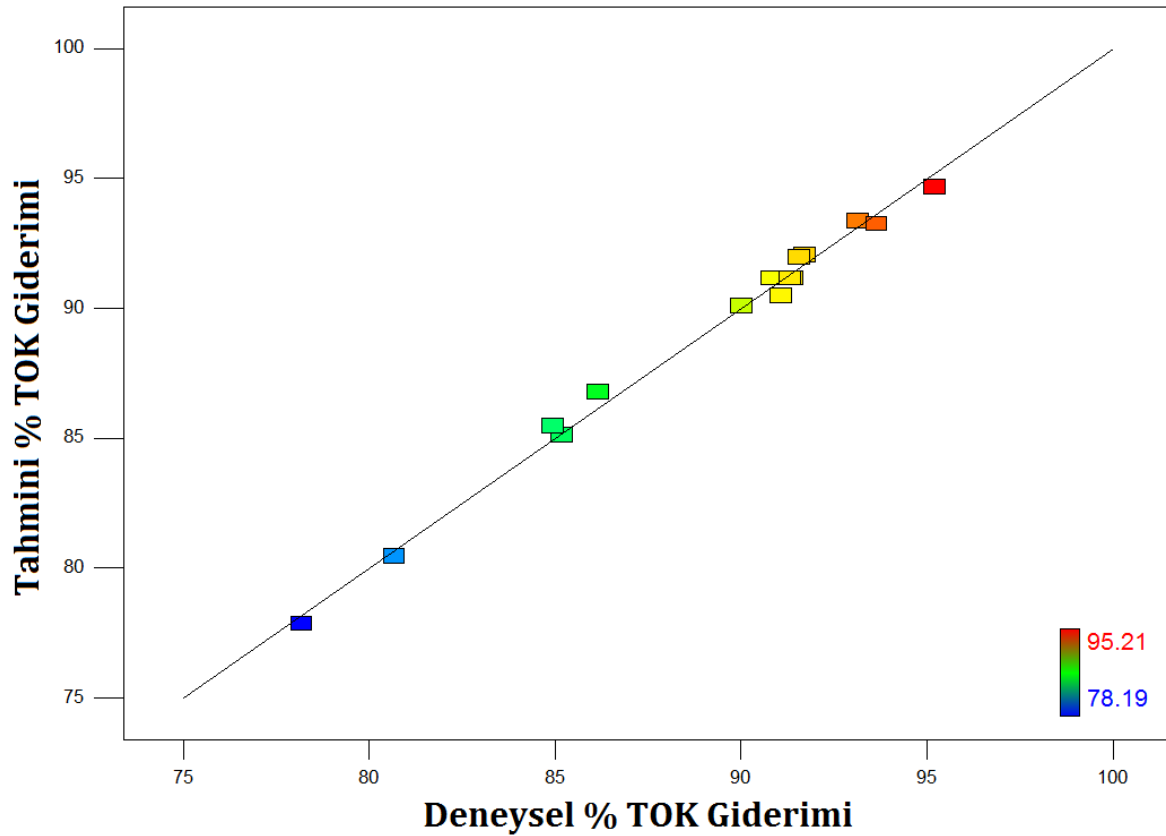
Dimetil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonuna ait Tablo 4.8’de verilen deneylerin ANOVA sonuçları Tablo 4.9’da gösterilmiştir. Tablo 4.9 incelendiğinde dimetil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonuna ait ANOVA testlerinin sonucunda elde edilen kuadratik modelin P değerinin $< 0,0001$ olması uygulanan oksidasyon modelinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Modelin kullanılabilirliğinin bir göstergesi olan ve 4’ten büyük olması gereken yeterli kesinlik (Adeq Precision) değeri 39,544 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, elde edilen modelin tasarlanan deney uzayında kullanılabileceğini gösterir.

Tablo 4.9. Dimetil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonuna ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları.

Cevap Yüzey Kuadratik Model için ANOVA						
Değişkenlerin Analiz Tablosu [Kısmi Kareler toplamı-Tip III]						
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi (df)	Ortalamanın karesi	F Değeri	p değeri prob>F	
Model	342,182	9	38,02	123,71	<0,0001	<i>Uyumlu</i>
A-T	159,847	1	159,85	520,10	<0,0001	
B-t	54,86	1	54,86	178,51	<0,0001	
C-C	31,24	1	31,24	101,66	<0,0001	
AB	13,51	1	13,51	43,94	0,0003	
AC	0,47	1	0,47	1,53	0,2565	
BC	6,40	1	6,40	20,83	0,0026	
A ²	75,25	1	75,25	244,84	<0,0001	
B ²	0,09	1	0,09	0,29	0,6081	
C ²	0,46	1	0,46	1,49	0,2615	
Artan (Residual)	2,15	7	0,31			
Uyum Eksikliği	1,93	3	0,64	11,52	0,0195	<i>Uyumlu</i>
Saf Hata	0,22	4	0,06			
Düzeltilmiş Toplam	344,33	16				
Standart Sapma		0,55	R ²		0,9938	
Ortalama		89,26	Düzeltilmiş R ²		0,9857	
Varyasyon Katsayısı C.V. %		0,62	Hesaplanan R ²		0,9094	
PRESS		31,20	Yeterli Kesinlik		39,5440	

Tablo 4.9 incelendiğinde modelin F-değerinin 123,71 olması modelin mükemmelliğini göstermektedir. F-değerinden gürültüden kaynaklı sadece % 0,01'lik bir sapma olabileceği görülmektedir. Bunun yanında Prob>F değerinin 0,05 den küçük olması uygulanan model terimlerinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Değeri 0,1'den küçük olan A, B, C, AB, BC ve A² terimleri modelin mükemmel olan bileşenleridir. Bunlara ek olarak, uyum eksikliğinin F-değerinin 11,52 olarak hesaplanan değeri uyum eksikliğinin geçerli sınırlar içinde olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.9'da R² (R-squared), düzeltilmiş R² (Adj R-squared) ve hesaplanan R² (Pred R-squared) değerleri sırasıyla 0,9938, 0,9857 ve 0,9094 olarak hesaplanmıştır. Dimetil ftalat için hesaplanan düzeltilmiş R² ve hesaplanan R² değerleri arasındaki farkın 0,2'den küçük olması deneysel değerler ile model yardımıyla hesaplan (tahmini) değerler arasındaki uyumun mükemmelliğini gösterir. Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki bu uyum Şekil 4.11'deki grafik ile desteklenmektedir. Yapılan çalışmada sonuçların aynı doğru üzerinde toplanması deneysel değerler ile tahmini değerlerin uyumunu (mükemmelliğini) göstermektedir.



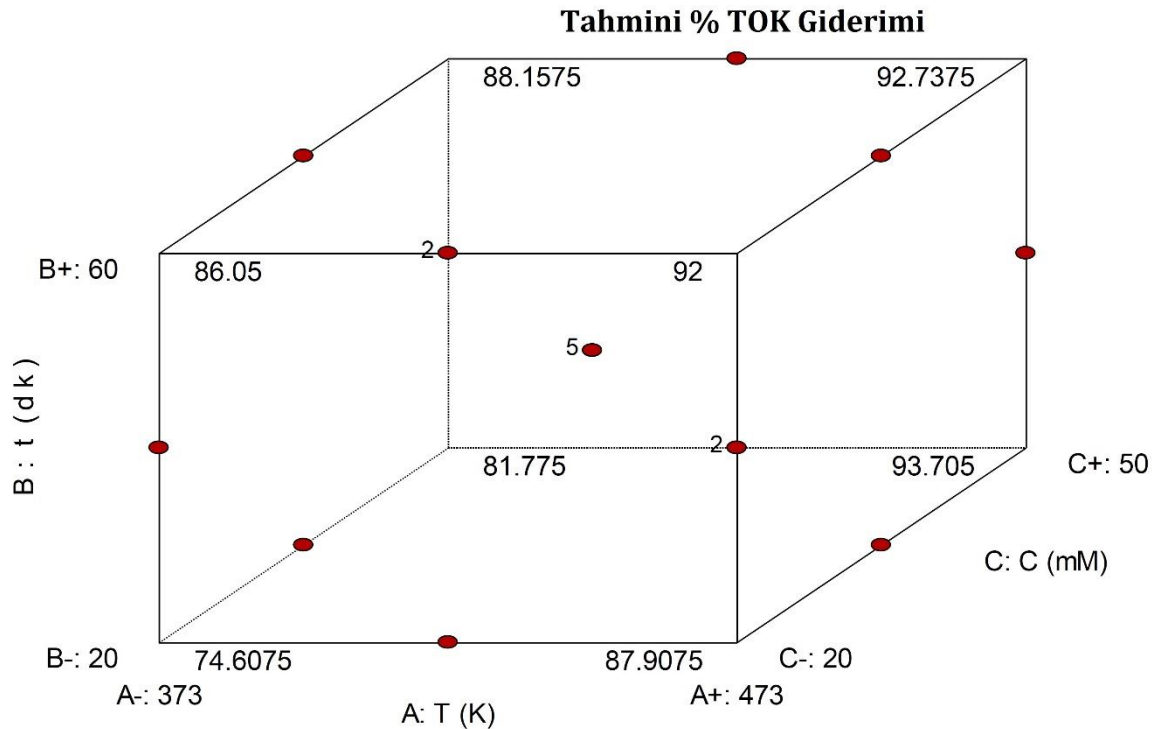
Şekil 4.11. Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki uyum.

Dimetil ftalatın K₂S₂O₈ oksidasyonu için yukarıda tartışılan tüm bu ANOVA değerleri elde edilen modelin uyumluluğunu göstermektedir. Dimetil ftalatın K₂S₂O₈ ile oksidasyonuna ait Cevap Yüzey Metodu tarafından türetilen kuadratik (ikinci dereceden) denklem, Eşitlik 4.7'de

gösterilmiştir. Bu eşitlik yardımıyla sıcaklık (373-473 K), deney süresi (20-60 dk) ve $K_2S_2O_8$ derişimi (20-50 mM) için belirli aralıklarda herhangi bir çalışma noktası oluşturularak, elde edilebilecek % TOK giderim değerleri tahmini olarak hesaplanabilir.

Dimetil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonu için elde edilen Eşitlik 4.7’de deneysel değişkenlerin etkisi incelendiğinde, % TOK giderim değerine pozitif anlamda en büyük katkıyı sıcaklığın (T) yaptığı görülmektedir. Yani deney sıcaklığı 373 K’den 473 K’e doğru artarken % TOK giderim değeri yükselecektir. Bununla birlikte C ve t değerleri de pozitif anlamda etki yapmaktadır. Bunun yanında deneysel değişkenlerin ortak etkileşimli etkilerinin yani T - t , T - C ve t - C değerlerinin tamamının % TOK giderimine negatif etki yaptıkları görülmektedir. Deneysel değişkenlerin kuadratik yani ikinci dereceden etkileri ise C^2 dışında negatiftir. Deney değişkenlerinin etki yönüne bakılmaksızın cevap üzerindeki etkilerini $T > T^2 > t > C > Tt > tC > TC > C^2 > t^2$ şeklinde büyükten küçüğe sıralayabiliriz.

$$\%TOK \text{ giderimi} = +91,16 + (4,47 \times T) + (2,62 \times t) + (1,98 \times C) - (1,84 \times T \times t) - (0,34 \times T \times C) - (1,27 \times t \times C) - (4,23 \times T^2) - (0,15 \times t^2) + (0,33 \times C^2) \quad (4.7)$$



Şekil 4.12. Modelin değişkenlerinin -1 ve +1 seviyesinde tahmini TOK giderim yüzdelerini gösteren modele ait küp grafiği.

Şekil 4.12’de verilen küp grafiği her bir deneysel parametrenin -1 ve +1 seviyesinde kombinasyonu için tahmini cevapların yani % TOK giderim değerlerinin belirlenmesini

kolaylaştırır. Bu grafik Cevap Yüzey Metodundan elde edilen Eşitlik 4.7'nin kullanımına benzer bilgiler sunar. Örneğin küp grafiğine göre, $K_2S_2O_8$ derişimi 20 mM, deney süresi 20 dk ve deney sıcaklığı da 473 K olarak alındığında Dimetil ftalat için maksimum elde edilebilecek % TOK giderim değeri 87,9075 olacaktır. Ya da $K_2S_2O_8$ derişimi 50 mM, deney süresi 20 dk ve deney sıcaklığı da 373 K olarak alındığında elde edilebilecek % TOK giderim değeri 81,775 olacaktır. Dimetil ftalat için buna benzer hesaplamalar yapılarak deneysel çalışmaların şartları yaklaşık olarak belirlenebilir.

Tablo 4.10. Dimetil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonu için Cevap Yüzey Metodunda elde edilebilecek optimum şartlar.

Dimetil Ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonuna ait optimum koşulları					
Sayı	T (K)	t (dk)	C (mM)	% TOK Giderimi	Kabul edilebilirlik
1	436,56	60,00	50,00	94,99	0,987
2	436,03	60,00	49,49	94,94	0,984
3	437,47	57,43	50,00	94,91	0,983
4	442,80	52,70	50,00	94,78	0,975
5	431,38	60,00	50,00	94,94	0,984

Tablo 4.10'da dimetil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonu için kullanılabilecek optimum şartlar verilmiştir. Bu optimum şartlar elde edilirken modelin maksimum % TOK giderim değerlerine ulaşabileceği deney koşulları seçilmiştir. Önemli olan nokta kabul edilebilirlik değeri 1'e ne kadar çok yaklaşırsa sistemden elde edilecek sonuçlar o kadar istiksel verilere yakın olacaktır yani doğru sonuçlar elde edilecektir. Design Expert programı üzerinde daha birçok optimum koşul oluşturulabilir fakat hangi değerlerin seçileceği araştırmacının insayatifine kalmıştır. Araştırmacı çalışılacak sistemin yüksek sıcaklıkları uygunluğu, zaman sıkıntısının olup olmaması ya da işletme maliyeti gibi konuları göz önünde bulundurarak kendi için en doğru çalışma şartlarını belirleyecektir.

Tablo 4.11. Dimetil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonu ait validasyon deneyleri.

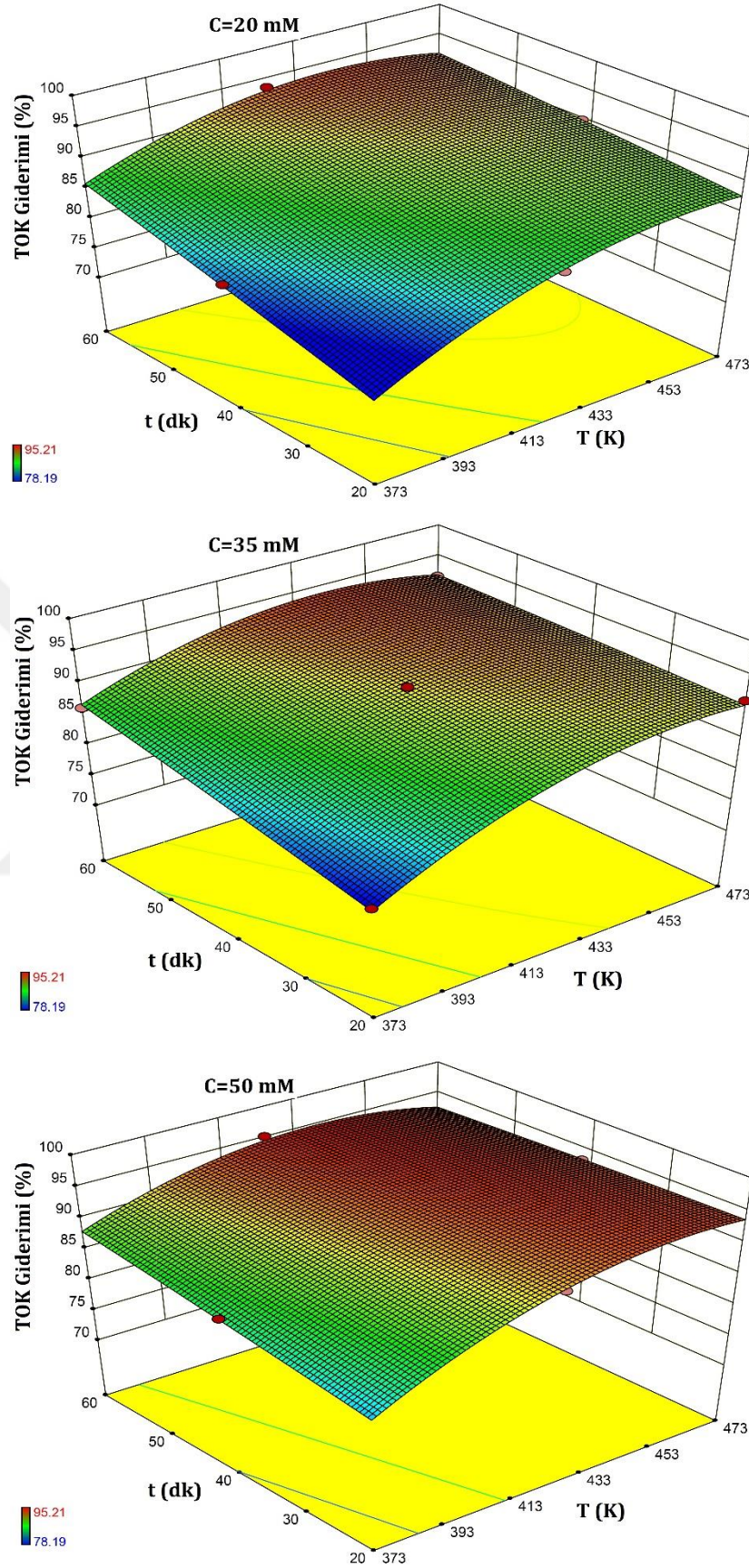
Dimetil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile Oksidasyonu ait Validasyon Deneyleri				
T (K)	t (dk)	C (mM)	Deneysel % TOK Giderimi	Teorik % TOK Giderimi
433	35	30	87,00	90,61
373	25	25	75,83	77,01

Dimetil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonu için oluşturulan Cevap Yüzey Metodunun oluşturduğu tasarım modelinin doğru çalışıp çalışmadığını kontrol etmek için Tablo 4.11’de gösterilen rastgele deneysel noktalar oluşturulmuş ve bu noktalara ait yapılan deneyler ile model verdiği sonuçlar test edilmiştir. Tablo 4.11’den görüleceği üzere elde edilen tahmini değerler ile deneysel değerler arasında bir miktar sapmalar mevcuttur. Yine de bu değerler oldukça kabul edilebilirdir.

4.2.4. Dimetil Ftalatın $K_2S_2O_8$ ile Oksidasyonuna Deneysel Parametrelerin Etkileri

Dimetil ftalatın oksidasyonuna her bir deneysel değişkenin etkisini incelemek için Cevap Yüzey Metodundan elde edilen 3 boyutlu grafikler de kullanılabilir. Dimetil ftalatın oksidasyonu için değişken olarak belirlenen sıcaklık (T), deney süresi (t) ve $K_2S_2O_8$ derişiminden (C) herhangi biri sabit tutularak sistem değişkenlerinin ikili etkilerinin sonucu ortaya çıkabilecek % TOK giderim değerleri tartışılabilir. Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de verilen grafiklerde $K_2S_2O_8$ derişimi, sıcaklık ve deney süresi sırasıyla -1, 0 ve +1 seviyelerinde sabit tutularak elde edilebilecek % TOK giderim değerlerinin dağılımları görülmektedir. Bu grafiklere ait renk skalasında kırmızı bölgeler elde edilen maksimum değer olan % 95,21’ e yaklaşılabilecek çalışma aralıklarını gösterirken, mavi bölgeler ise elde edilen minimum % TOK giderim değeri olan %78,19’a yakın değerlerin ortaya çıkacağı deneysel şartları özetlemektedir. Yeşil bölgeler ise maksimum ile minimum arasında elde edilebilecek ortalama % TOK giderim değerlerinin oluşacağı deneysel şartları göstermektedir.

Şekil 4.13’deki grafikler incelendiğinde öncelikle ilk grafikte $K_2S_2O_8$ derişimi en düşük değeri olan 20 mM’da sabit tutulduğu durumda bile mavi bölgenin çok dar bir alana karşılık gelmesidir. Grafikte ortalama % TOK giderim değerlerine karşılık gelen yeşil alanların ise sıcaklığın 413 K’ye çıkmasıyla 20 dakikalık kısa deney sürelerinde başlayarak sıcaklığın 473 K doğru artmasıyla geniş bir bölgeye yayıldığı görülmektedir. Sıcaklık ve deney süresi maksimum değerlerine yaklaştıkça kırmızı bölgelerinde oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.13’ deki sırasıyla sabit tutulan 35 mM ve 50 mM $K_2S_2O_8$ derişimlerinde ise mavi alanların iyice azalarak nerdeyse kaybolduğu görülmektedir. Son grafikte ise nerdeyse tamamının kırmızıya dönüştüğü görülmektedir. Sonuç olarak bu üç grafiğe bakarak 410 K ve üstündeki sıcaklıklarda yüksek $K_2S_2O_8$ derişimlerinde çok kısa deney sürelerinde bile en yüksek % TOK giderim değerlerine ulaşılabileceği görülmektedir.

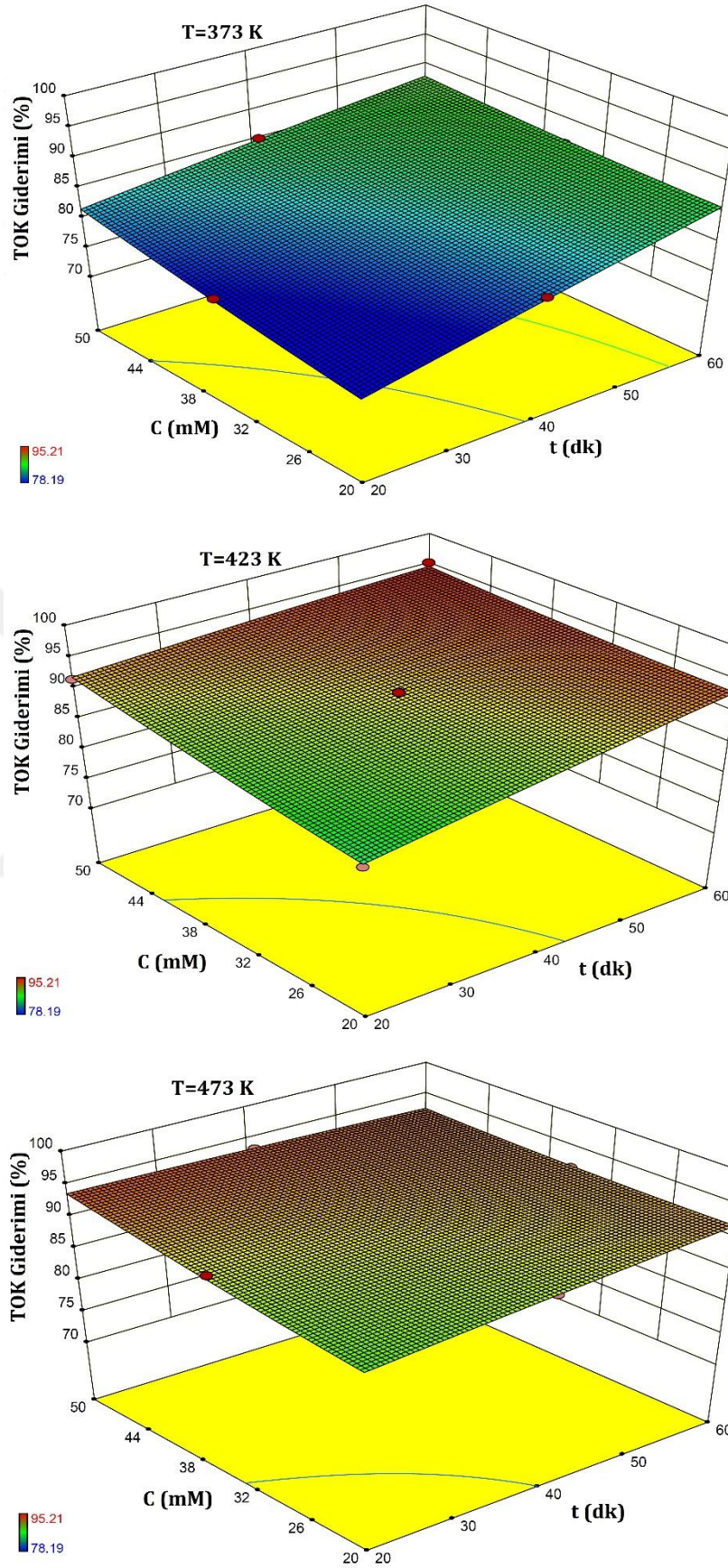


Şekil 4.13. $K_2S_2O_8$ derişiminin (C) sırasıyla 20 mM, 35mM ve 50 mM'a sabitlendiğı durumlarda Sıcaklık (T) ve deney süresinin (t) dimetil ftalatın % TOK giderimine etkisi.

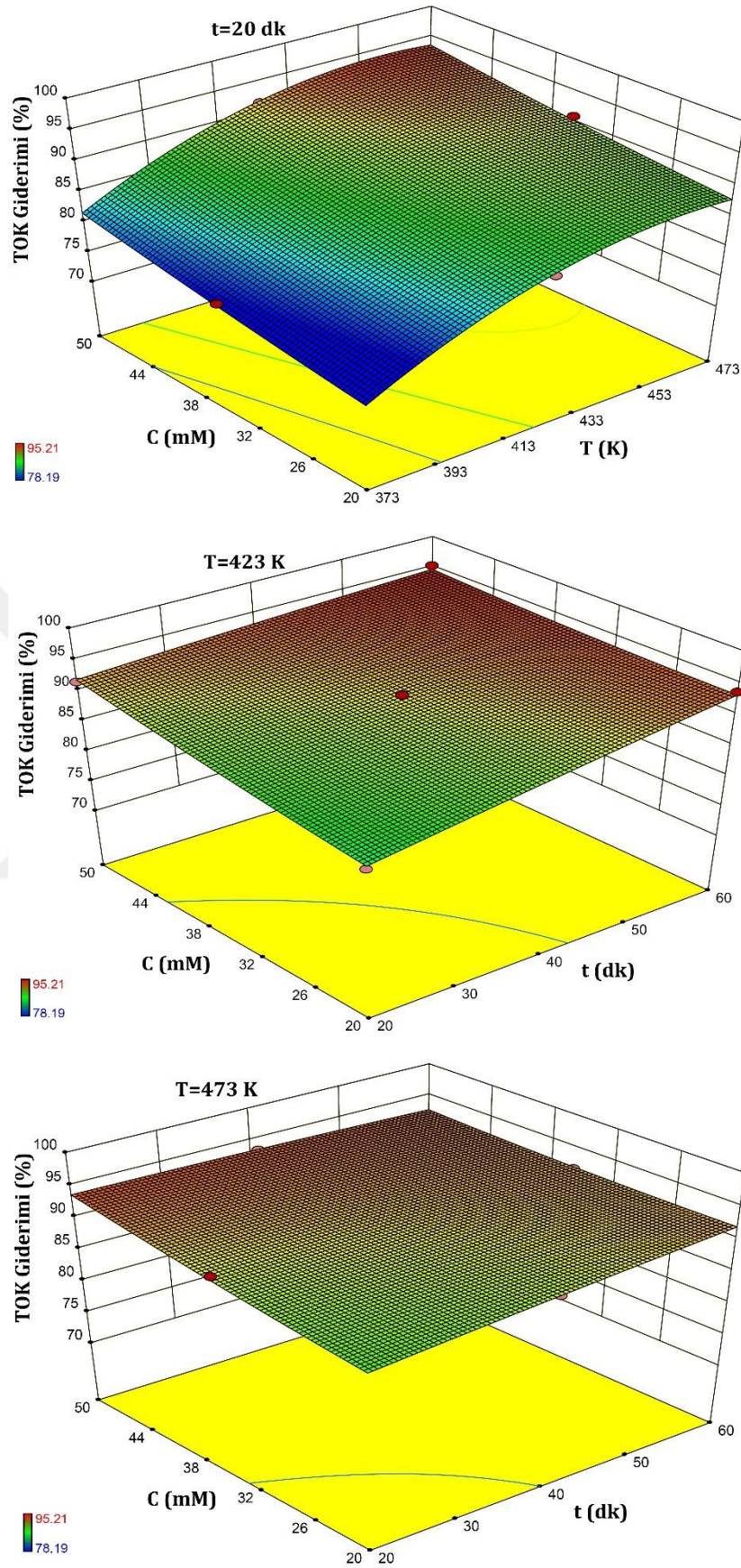
Şekil 4.14’de ise sabit tutulan sıcaklığın 373 K, 423 K ve 473 K değerleri için C ve t ’nin % TOK giderim üzerindeki etkileri tartışılabilir. Grafiklerdeki renk dağılımını etkileyen en önemli parametre sıcaklıktır. İlk grafik, neredeyse tamamen düşük % TOK giderim değerlerine denk gelen mavi renkli bölgelerden oluşmaktayken son grafik ise tamamen yeşil ve kırmızı bölgelerden oluşmaktadır. Tabi burada dikkat edilmesi gereken mavi ile gösterilen düşük değerlerin bile % 80’lik TOK giderim değerlerine denk geldiğidir. Bu durum aşağıda gösterilen persülfattan sülfat radikallerinin üretildiği reaksiyonlar için birçok çalışmada gösterildiği üzere düşük sıcaklıkların yeterli olmasıdır [86].



Son olarak Şekil 4.15 incelendiğinde ise diğer iki şekilde yapılan değerlendirmelerle uyumlu olan sonuçlar çıkarılabilir. İlk grafikte olduğu gibi kısa deney sürelerinde nispeten düşük % TOK giderim değerleri ortaya çıkabilmekteyken, deney süresinin artmasına paralel olarak Şekil 4.15’deki son grafikte görüldüğü üzere maksimum % TOK giderim değerleri elde edilmektedir.



Şekil 4.14. Deney sıcaklığının (T) sırasıyla 373 K, 423 K ve 473 K'e sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney süresinin (t) dimetil ftalatın % TOK giderimine etkisi.



Şekil 4.15. Deney süresinin (t) sırasıyla 20 dk, 40 dk ve 60 dk'ya sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney sıcaklığının (T) dimetil ftalatın % TOK giderimine etkisi.

4.3. Dietil Ftalatın Oksidasyonu

4.3.1. Dietil Ftalatın H₂O₂ ile Oksidasyonuna Ait Deneysel Çalışmalar ve ANOVA testleri

Subkritik su ortamında dietil ftalatın H₂O₂ ile oksidasyonuna ait Cevap Yüzey Metodunun Box-Behnken tasarımı kullanılarak elde edilen deney programı ve bu deneyler sonucunda elde edilen % TOK giderim değerleri Tablo 4.12’de gösterilmiştir. Tablo 4.12’den görüleceği üzere dietil ftalatın oksidasyonu için 373 K sıcaklığında ve 50 mM hidrojen peroksit derişiminde, 40 dakikalık deney süresi uygulandığında maksimum TOK giderim değeri % 84,01 olarak elde edilmiştir. Minimum % TOK giderim değeri ise 473 K sıcaklıkta ve 20 mM hidrojen peroksit derişiminde 40 dakikalık süre sonunda elde edilen % 43,71’dir.

Tablo 4.12. Dietil ftalatın H₂O₂ ile oksidasyonuna ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları.

Deney Sırası	Faktör 1 A: T (K)	Faktör 2 B: t (dk)	Faktör 2 C: C (mM)	Cevap (% TOK Giderimi)
1	373	40	50	84,01
2	373	20	35	73,28
3	373	60	35	75,79
4	373	40	20	68,86
5	423	40	35	50,29
6	423	20	50	54,14
7	423	40	35	49,80
8	423	60	20	47,29
9	423	60	50	62,58
10	423	20	20	45,29
11	423	40	35	49,43
12	423	40	35	49,63
13	423	40	35	49,26
14	473	60	35	54,29
15	473	20	35	50,86
16	473	40	50	58,71
17	473	40	20	43,71

Dietil ftalatın H₂O₂ ile oksidasyonuna ait Tablo 4.12’de verilen deneylerin ANOVA sonuçları Tablo 4.13’de gösterilmiştir. Tablo 4.13 incelendiğinde dietil ftalatın H₂O₂ ile oksidasyonuna ait ANOVA testlerinin sonucunda elde edilen kuadratik modelin P değerinin <

0,0001 olması uygulanan oksidasyon modelinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Modelin kullanılabilirliğinin bir göstergesi olan ve 4'ten büyük olması gereken yeterli kesinlik (Adeq Precision) değeri 35,72 olarak hesaplanmıştır. Yeterli kesinlik değeri sinyal/gürültü oranının bir ölçüsüdür ve tahmin edilen değerlerin aralığını tasarım noktalarındaki ortalama tahmin hatasıyla karşılaştırır.

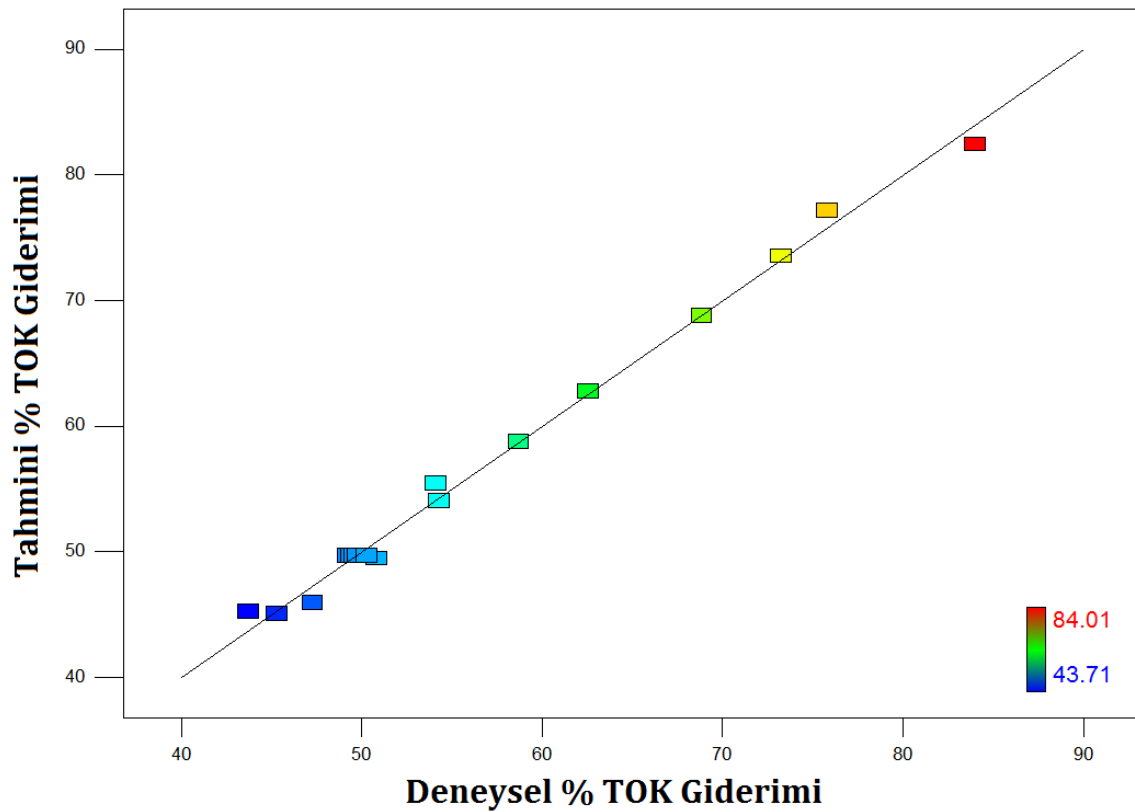
Tablo 4.13. Dietil ftalatın H₂O₂ ile oksidasyonuna ait deneylerin ANOVA test sonuçları.

Cevap Yüzey Kuadratik Model için ANOVA						
Değişkenlerin Analiz Tablosu [Kısmi Kareler toplamı-Tip III]						
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi (df)	Ortalamanın karesi	F Değeri	p değeri prob>F	
Model	2238,8212	9	248,76	133,90	<0,0001	Uyumlu
A-T	1113,2121	1	1113,21	599,23	<0,0001	
B-t	33,54	1	33,54	18,05	0,0038	
C-C	368,43	1	368,43	198,32	<0,0001	
AB	0,21	1	0,21	0,11	0,7456	
AC	5,625x10 ⁻³	1	5,625x10 ⁻³	3,028x10 ⁻³	0,9577	
BC	10,37	1	10,37	5,58	0,0502	
A²	677,54	1	677,54	364,71	0,0000	
B²	5,94	1	5,94	3,20	0,1169	
C²	8,92	1	8,92	4,80	0,0646	
Artan (Residual)	13,00	7	1,86			
Uyum Eksikliği	12,38	3	4,13	26,28	0,0043	Uyumlu
Saf Hata	0,63	4	0,16			
Düzeltilmiş Toplam	2251,83	16				
Standart Sapma		1,36	R²		0,9942	
Ortalama		56,90	Düzeltilmiş R²		0,9868	
Varyasyon Katsayısı C.V. %		2,40	Hesaplanan R²		0,9116	
PRESS		199,00	Yeterli Kesinlik		35,7210	

Tablo 4.13 incelendiğinde modelin F-değerinin 133,90 olması modelin mükemmelliğini göstermektedir. F-değerinden gürültüden kaynaklı sadece % 0,01'lik bir sapma olabileceği görülmektedir. Bunun yanında Prob>F değerinin 0,05 den küçük olması uygulanan model terimlerinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Değeri 0,1'den küçük olan A, B, C ve A² terimleri

modelin mükemmel olan bileşenleridir. Bunlara ek olarak, uyum eksikliğinin F-değerinin 26,28 olarak hesaplanan değeri uyum eksikliğinin geçerli olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.13’de R^2 (R-squared), düzeltilmiş R^2 (Adj R-squared) ve hesaplanan R^2 (Pred R-squared) değerleri sırasıyla 0,9942, 0,9868 ve 0,9116 olarak hesaplanmıştır. Dietil ftalat için hesaplanan düzeltilmiş R^2 ve hesaplanan R^2 değerleri arasındaki farkın 0,2’den küçük olması deneysel değerler ile model yardımıyla hesaplan (tahmini) değerler arasındaki uyumun mükemmelliğini gösterir. Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki bu uyum Şekil 4.16’daki grafik ile desteklenmektedir. Yapılan çalışmada sonuçların aynı doğru üzerinde toplanması deneysel değerler ile tahmini değerlerin uyumunu (mükemmelliğini) göstermektedir.



Şekil 4.16. Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki uyum.

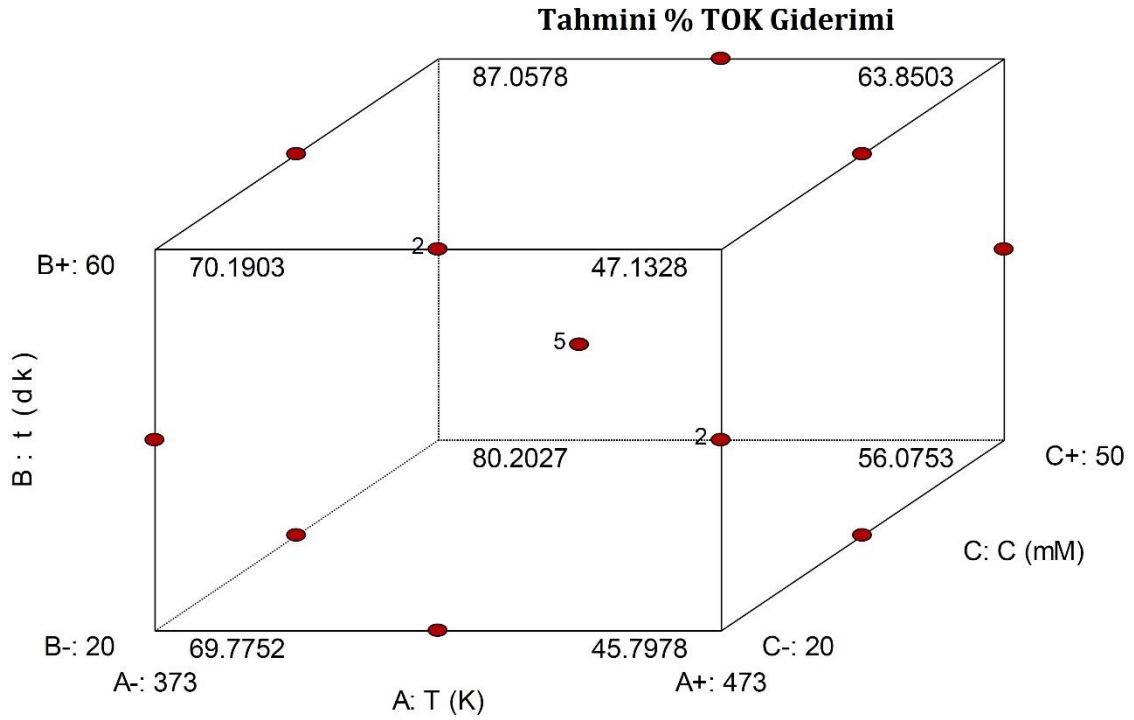
Yukarıda tartışılan tüm bu ANOVA değerleri elde edilen modelin uyumluluğunu göstermektedir. Cevap Yüzey Metodu tüm bu istatistiksel ve matematiksel değerlendirmelerin yanında, oluşturulan deneysel modele ait bir eşitlik türetmektedir. Bu eşitlik, deneysel değişkenlerin tasarımında belirlenen aralıklarda tahmini hesaplamalar yapmak için kullanılabilecek bir eşitliktir. Dietil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonuna ait Cevap Yüzey Metodu tarafından türetilen kuadratik denklem, Eşitlik 4.10’da gösterilmiştir. Bu eşitlik yardımıyla sıcaklık (373-473 K), deney süresi (20-60 dk) ve H_2O_2 derişimi (20-50 mM) için belirli aralıklarda

herhangi bir çalışma noktası oluşturularak, elde edilebilecek % TOK giderim değerleri tahmini olarak hesaplanabilir.

Dietil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonu için elde edilen Eşitlik 4.10'de deneysel değişkenlerin etkisi incelendiğinde, H_2O_2 derişiminin (C), % TOK giderim değerine pozitif anlamda en büyük katkıyı yaptığı görülmektedir. Negatif anlamda en etkin parametre ise sıcaklık (T) olarak belirlenmiştir. Örneğin, deney sıcaklığı 373 K'den 473 K'e doğru artarken TOK giderim yüzdesi düşecek, H_2O_2 derişimi 20 mM'dan 50 mM'a yükselmesi durumunda ise TOK giderim yüzdesi artacaktır. Bununla birlikte deneysel değişkenlerin ortak etkileşimli etkilerini incelediğimizde (sinerjetik etki) tüm ortak etkileşimlerin TOK giderim yüzdesine etkisi oldukça düşüktür. Fakat T - t ve t - C pozitif etki yaparken T - C ortak etkileşimi negatif etki yapmaktadır. Bununla birlikte deneysel değişkenlerin kuadratik yani ikinci derceden etkileri olan T^2 , t^2 ve C^2 değerlerinin tamamı ise sonuca pozitif etki yapmaktadır. Özellikle de T^2 değerinin 12,69'lık katsayısı önemli derecede etkili olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak değişkenlere ait katsayılar etki büyüklüğünü verirken (+) ya da (-) işareti, cevaba yani % TOK giderim yüzdesine olan arttırıcı ya da azaltıcı etkiyi ifade eder. Deney değişkenlerinin etki yönüne bakılmaksızın cevap üzerindeki etkilerini $T^2 > T > C > t > tC > C^2 > t^2 > TC > Tt$ şeklinde büyükten küçüğe sıralayabiliriz

$$\%TOK \text{ giderimi} = +49,68 - (11,80 \times T) + (2,05 \times t) + (6,79 \times C) + (0,23 \times T \times t) - (0,038 \times T \times C) + (1,61 \times t \times C) + (12,69 \times T^2) + (1,19 \times t^2) + (1,46 \times C^2) \quad (4.10)$$

Şekil 4.17'de verilen küp grafiği her bir deneysel parametrenin -1 ve +1 seviyesinde kombinasyonu için tahmini cevapların yani TOK giderim yüzdelerinin belirlenmesini kolaylaştırır. Bu grafik Cevap Yüzey Metodundan elde edilen Eşitlik 4.10'un kullanımına benzer bilgiler sunar. Bu grafik dietil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonu için yapılabilecek farklı çalışmaların tahmini sonuçlarının belirlenmesinde kullanılır. Örneğin Şekil 4.17' deki küp grafiğine göre, H_2O_2 derişimi 50 mM, deney süresi 60 dk ve deney sıcaklığı da minimum değerini olan 373 K olarak alındığında dietil ftalatın oksidasyonu için maksimum elde edilebilecek TOK giderim değeri % 87,0578 olacaktır. Benzer şekilde deneysel şartlar için sıcaklık 473 K, H_2O_2 derişimi 20 mM ve deney süresi 20 dk seçildiğinde ise elde dilecek tahmini TOK giderim yüzdesi % 45,7978 olacaktır.



Şekil 4.17. Modelin değişkenlerinin -1 ve +1 seviyesinde tahmini TOK giderim yüzdelерini gösteren modele ait küp grafiğı.

Tablo 4.14. Dietil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonu için Cevap Yüzey Metodunda elde edilebilecek optimum şartlar.

Dietil Ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonuna ait optimum koşulları					
Sayı	T (K)	t (dk)	C (mM)	% TOK Giderimi	Kabul Edilebilirlik
1	373,22	52,45	49,98	84,86	1,000
2	373,03	56,65	49,37	85,63	1,000
3	373,04	59,89	49,94	86,95	1,000
4	374,90	58,32	48,53	84,10	1,000
5	373,00	41,36	50,00	82,68	0,967

Tablo 4.14’de dietil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonu için kullanılabilir optimum şartlar verilmiştir. Bu optimum şartlar elde edilirken modelin maksimum % TOK giderim değerlerine ulaşabileceğı deney koşulları seçilmiştir. Önemli olan nokta kabul edilebilirlik değeri 1’e ne kadar çok yaklaşırsa sistemden elde edilecek sonuçlar o kadar istiksel verilere yakın olacaktır yani doğru sonuçlar elde edilecektir. Design Expert programı üzerinde daha birçok optimum koşul oluşturulabilir fakat hangi değerlerin seçileceğı araştırmacının insayatifine kalmıştır. Örneğın araştırmacının hedefi yalnızca olabildiğince en yüksek %TOK giderimini elde etmek ise Tablo

4.14.'de görüldüğü üzere 373,04 K sıcaklığında 49,94 mM H_2O_2 kullanarak 59,89 dakikalık deney süresi sonunda %86,95'lik TOK giderimi elde edebilir.

Tablo 4.15. Dietil ftalatın H_2O_2 ile Oksidasyonu ait Validasyon Deneyleri.

Dietil ftalatın H_2O_2 ile Oksidasyonu ait Validasyon Deneyleri				
T (K)	t (dk)	C (mM)	Deneysel % TOK Giderimi	Teorik % TOK Giderimi
398	45	40	66,09	61,87
433	30	30	41,69	45,25

Dietil ftalatın H_2O_2 ile Oksidasyonu için oluşturulan Cevap Yüzey Metodunun oluşturduğu tasarım modelinin doğru çalışıp çalışmadığını kontrol etmek için Tablo 4.15'de gösterilen rastgele deneysel noktalar oluşturulmuş ve bu noktalara ait yapılan deneyler ile model verdiği sonuçlar test edilmiştir. Tablo 4.15'den görüleceği üzere elde edilen tahmini değerler deneysel değerler ile uyum içindedir.

4.3.2 Dietil Ftalatın H_2O_2 ile Oksidasyonuna Deneysel Parametrelerin Etkileri

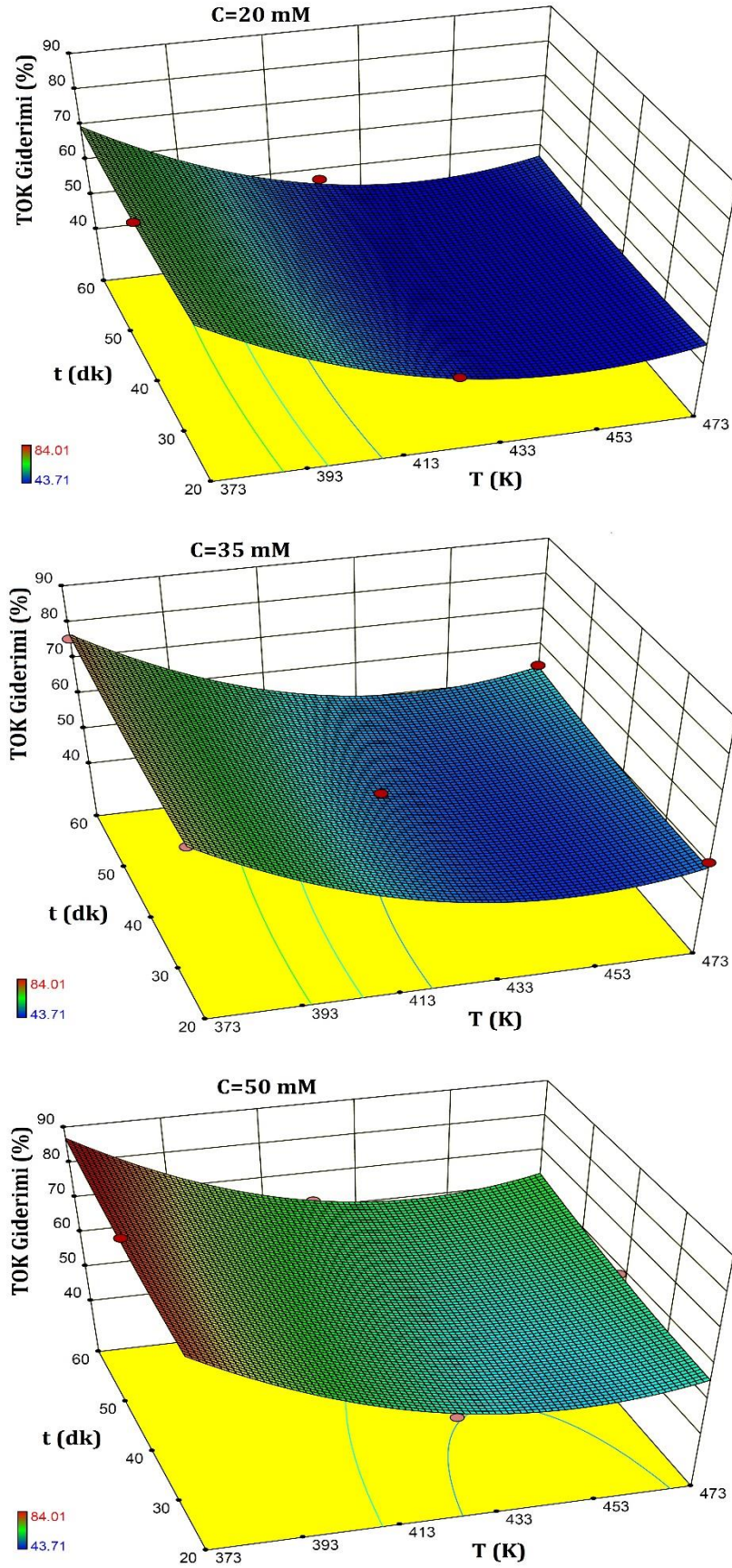
Dietil ftalatın oksidasyonuna her bir deneysel değişkenin etkisini incelemek için Cevap Yüzey Metodundan elde edilen 3 boyutlu grafikler de kullanılabilir. Dietil ftalatın oksidasyonu için değişken olarak belirlenen sıcaklık (T), deney süresi (t) ve H_2O_2 derişiminden (C) herhangi biri sabit tutularak sistem değişkenlerinin ikili etkilerinin sonucu ortaya çıkabilecek % TOK giderim değerleri tartışılabilir. Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de verilen grafiklerde H_2O_2 derişimi, sıcaklık ve deney süresi sırasıyla -1, 0 ve +1 seviyelerinde sabit tutularak elde edilebilecek % TOK giderim değerlerinin dağılımları görülmektedir. Bu grafiklere ait renk skalasında kırmızı bölgeler elde edilen maksimum değer olan % 84,01'e yaklaşılabilecek çalışma aralıklarını gösterirken, mavi bölgeler ise elde edilen minimum % TOK giderim değeri olan % 43,71' yakın değerlerin ortaya çıkacağı deneysel şartları özetlemektedir. Yeşil bölgeler ise maksimum ile minimum arasında elde edilebilecek ortalama % TOK giderim değerlerinin oluşacağı şartları göstermektedir.

Şekil 4.18'deki grafikler incelenecek olursa öncelikle sabit tutulan H_2O_2 derişiminin değerinin 20 mM'dan 50 mM'a yükselmesi durumunda grafiklerdeki yoğunlukta olan mavi bölgeler yerini ağırlık olarak yeşil ve hatta kırmızıya bırakmaktadır. Her ne kadar son grafikte kırmızı alanlar bulunsun da çok dar bir alan olduğu görülmektedir. Bu grafiklerden elde edilebilecek sonuçların en önemlisi eğer dietil ftalatın oksidasyonunda yüksek % TOK giderimi hedefleniyorsa H_2O_2 derişimi maksimum değerlerini alırken sıcaklık ise 373 K' e olabildiğince

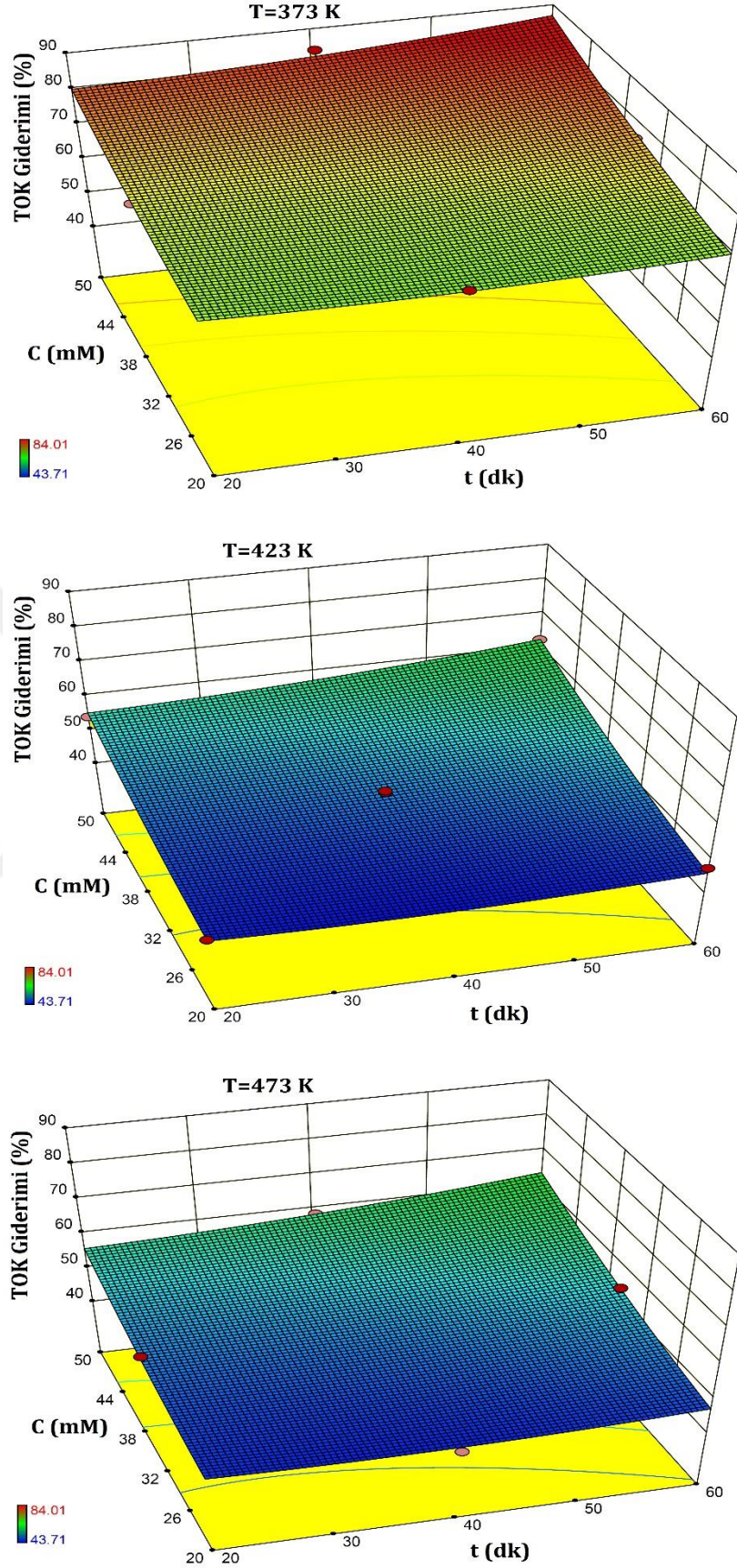
yakın olmalıdır. Bunun yanında deney süresinin ortalama değerleri alması yeterli olacaktır. Yüksek sıcaklıkların, % TOK giderim değerlerine negatif olan etkisi Bölüm 4.1.2’de ayrıntılı şekilde ilgili reaksiyonlar yardımıyla açıklanmıştır.

Şekil 4.19 ve Şekil 4.20 incelendiğinde deneysel parametrelerin % TOK giderimi üzerine yukarıda özetlediğimiz davranışlarını gayet açık bir şekilde görebiliriz.

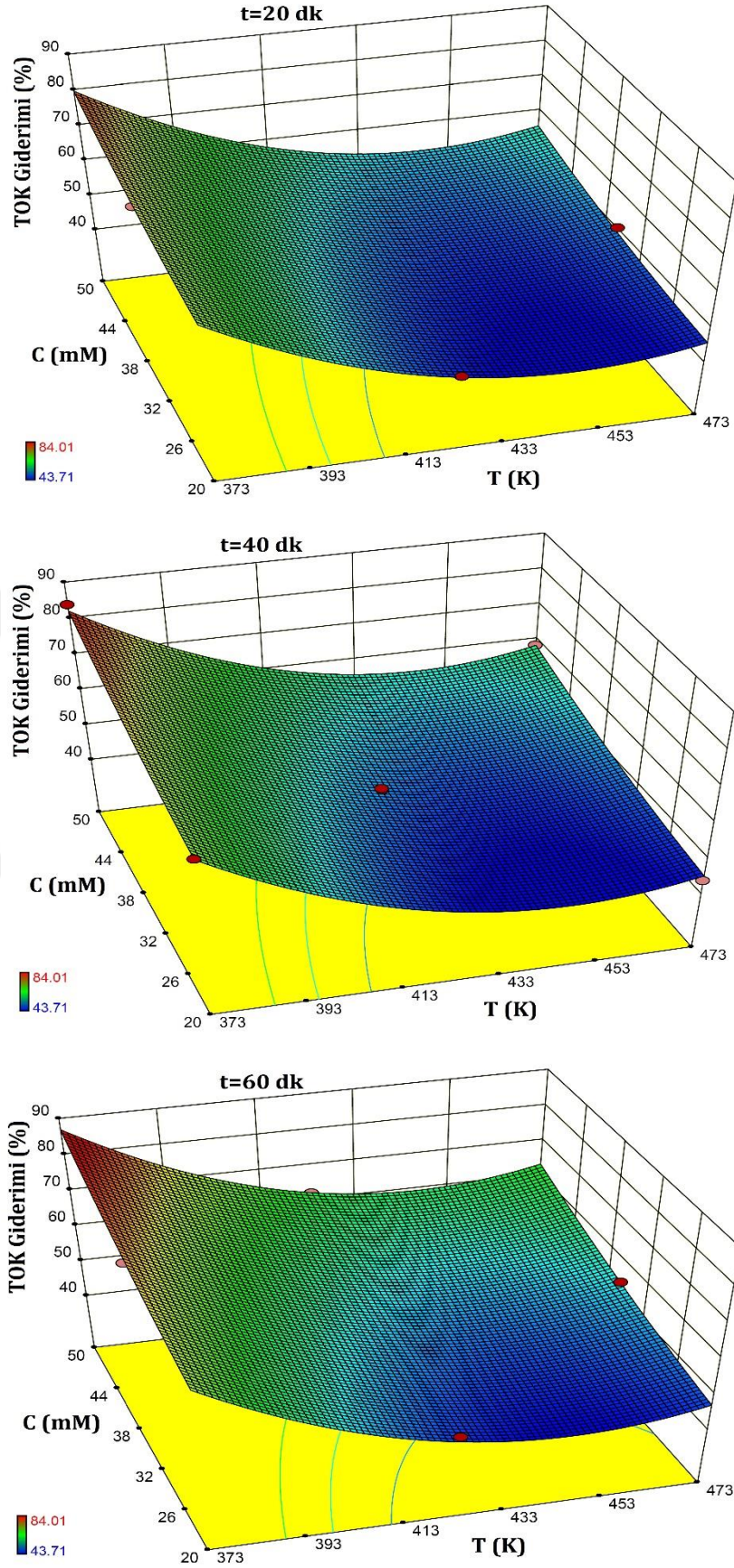




Şekil 4.18. H_2O_2 derişiminin (C) sırasıyla 20 mM, 35mM ve 50 mM'a sabitlendiğı durumlarda sıcaklık (T) ve deney süresinin (t) Dietil ftalatın % TOK giderimine etkisi.



Şekil 4.19. Deney sıcaklığının (T) sırasıyla 373 K, 423 K ve 473 K'e sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney süresinin (t) dietil ftalatın % TOK giderimine etkisi.



Şekil 4.20. Deney süresinin (t) sırasıyla 20 dk, 40 dk ve 60 dk'ya sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney sıcaklığının (T) dietil ftalatın % TOK giderimine etkisi.

4.3.3. Dietil Ftalatın $K_2S_2O_8$ ile Oksidasyonuna Ait Deneysel Çalışmalar ve ANOVA testleri

Subkritik su ortamında dietil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonuna ait Cevap Yüzey Metodunun Box-Behnken tasarımı kullanılarak elde edilen deney programı ve bu deneyler sonucunda elde edilen % TOK giderim değerleri Tablo 4.16'da gösterilmiştir. Tablo 4.16'dan görüleceği üzere dietil ftalatın oksidasyonu için 473 K sıcaklığında ve 35 mM potasyum persülfat derişiminde, 60 dakikalık deney süresi uygulandığında maksimum TOK giderimi olan % 91,95'lik değer elde edilmiştir. Minimum % TOK giderim değeri ise 373 K sıcaklıkta ve 20 mM potasyum persülfat derişiminde 40 dakikalık süre sonunda elde edilen % 68,85'dir. Bu değerler yanında Tablo 4.16 incelendiğinde potasyum persülfatın, hidrojen peroksit göre oksidant olarak dietil ftalatın oksidasyonu için aynı koşullarda daha etkili sonuçlar verdiği % TOK giderim değerlerinden görülmektedir.

Tablo 4.16. Dietil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonuna ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları.

Deney Sırası	Faktör 1 A: T (K)	Faktör 2 B: t (dk)	Faktör 2 C: C (mM)	Cevap (% TOK Giderimi)
1	473	20	35	84,23
2	423	60	20	72,51
3	373	40	20	68,85
4	423	40	35	73,98
5	423	20	50	71,11
6	473	40	50	89,75
7	423	40	35	74,29
8	423	20	20	75,28
9	423	40	35	74,39
10	373	60	35	76,93
11	423	40	35	74,44
12	373	40	50	77,73
13	473	40	20	83,19
14	423	40	35	75,03
15	473	60	35	91,95
16	373	20	35	72,87
17	423	60	50	91,44

Dietil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonuna ait Tablo 4.16'da verilen deneylerin ANOVA sonuçları Tablo 4.17'de gösterilmiştir. Tablo 4.17 incelendiğinde dietil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile

oksidasyonuna ait ANOVA testlerinin sonucunda elde edilen kuadratik modelin P değerinin < 0,0001 olması uygulanan oksidasyon modelinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Modelin kullanılabilirliğinin bir göstergesi olan ve 4'ten büyük olması gereken yeterli kesinlik (Adeq Precision) değeri 40,3420 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, elde edilen modelin tasarlanan deney uzayında kullanılabileceğini gösterir.

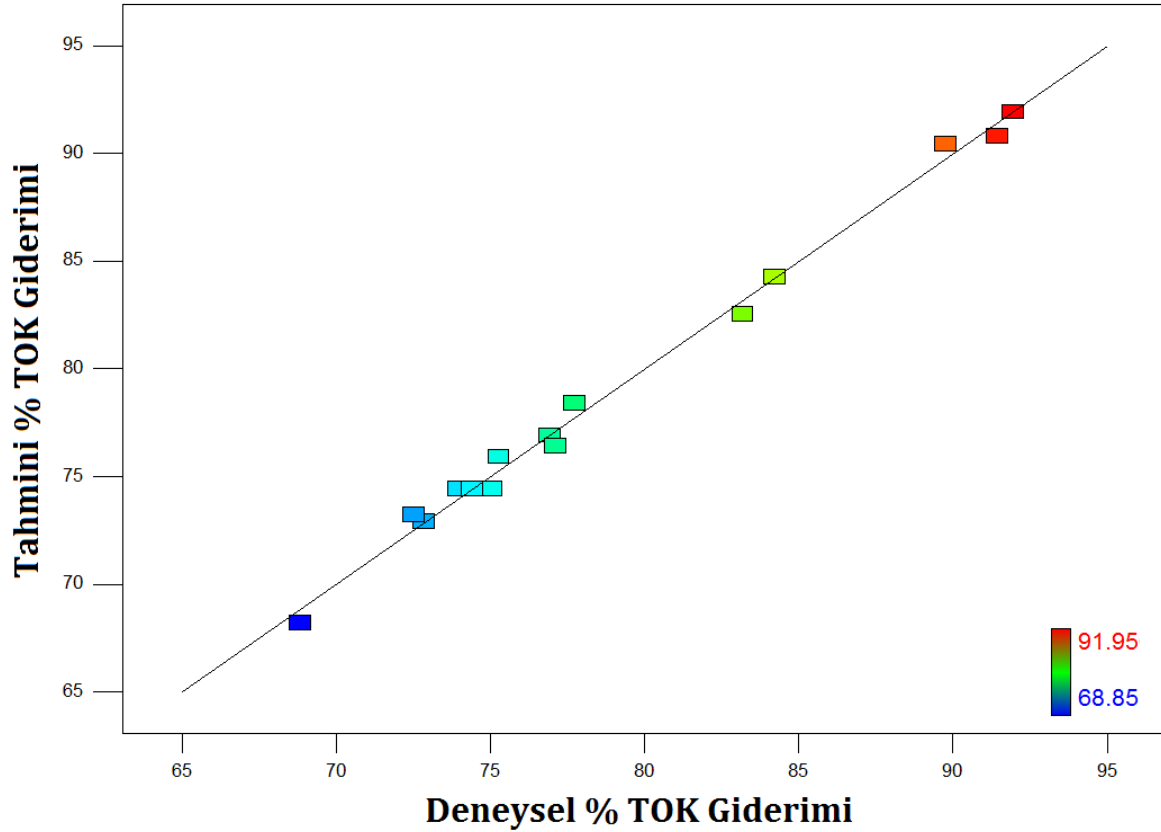
Tablo 4.17. Dietil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile parçalanmasına ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları.

Cevap Yüzey Kuadratik Model için ANOVA						
Değişkenlerin Analiz Tablosu [Kısmi Kareler toplamı-Tip III]						
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi (df)	Ortalamanın karesi	F Değeri	p değeri prob>F	
Model	785,35891	9	87,26	148,27	<0,0001	Uyumlu
A-T	347,76756	1	347,77	590,89	<0,0001	
B-t	68,12	1	68,12	115,75	<0,0001	
C-C	163,77	1	163,77	278,27	<0,0001	
AB	3,33	1	3,33	5,66	0,0489	
AC	1,34	1	1,34	2,28	0,1744	
BC	73,10	1	73,10	124,21	<0,0001	
A²	65,15	1	65,15	110,70	<0,0001	
B²	41,45	1	41,45	70,43	<0,0001	
C²	9,76	1	9,76	16,58	0,0047	
Artan (Residual)	4,12	7	0,59			
Uyum Eksikliği	3,54	3	1,18	8,06	0,0359	Uyumlu
Saf Hata	0,58	4	0,15			
Düzeltilmiş Toplam	789,48	16				
Standart Sapma		0,77	R²		0,9948	
Ortalama		78,47	Düzeltilmiş R²		0,9881	
Varyasyon Katsayısı C.V. %		0,98	Hesaplanan R²		0,9272	
PRESS		57,48	Yeterli Kesinlik		40,3420	

Tablo 4.17 incelendiğinde modelin F-değerinin 148,27 olması modelin mükemmelliğini göstermektedir. F-değerinden gürültüden kaynaklı sadece % 0,01'lik bir sapma olabileceği görülmektedir. Bunun yanında Prob>F değerinin 0,05 den küçük olması uygulanan model

terimlerinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Değeri 0,1'den küçük olan A, B, C, AB, BC, A², B² ve C² terimleri modelin mükemmel olan bileşenleridir. Bunlara ek olarak, uyum eksikliğinin F-değerinin 8,06 olarak hesaplanan değeri uyum eksikliğinin geçerli sınırlar içinde olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliği değerinde gürültüden kaynaklı sadece % 3,59'lık bir hata olabilir.

Tablo 4.17'de R² (R-squared), düzeltilmiş R² (Adj R-squared) ve hesaplanan R² (Pred R-squared) değerleri sırasıyla 0,9948, 0,9881 ve 0,9272 olarak hesaplanmıştır. Dietil ftalat için hesaplanan düzeltilmiş R² ve hesaplanan R² değerleri arasındaki farkın 0,2'den küçük olması deneysel değerler ile model yardımıyla hesaplan (tahmini) değerler arasındaki uyumun mükemmelliğini gösterir. Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki bu uyum Şekil 4.21'deki grafik ile desteklenmektedir. Yapılan çalışmada sonuçların aynı doğru üzerinde toplanması deneysel değerler ile tahmini değerlerin uyumunu (mükemmelliğini) göstermektedir.

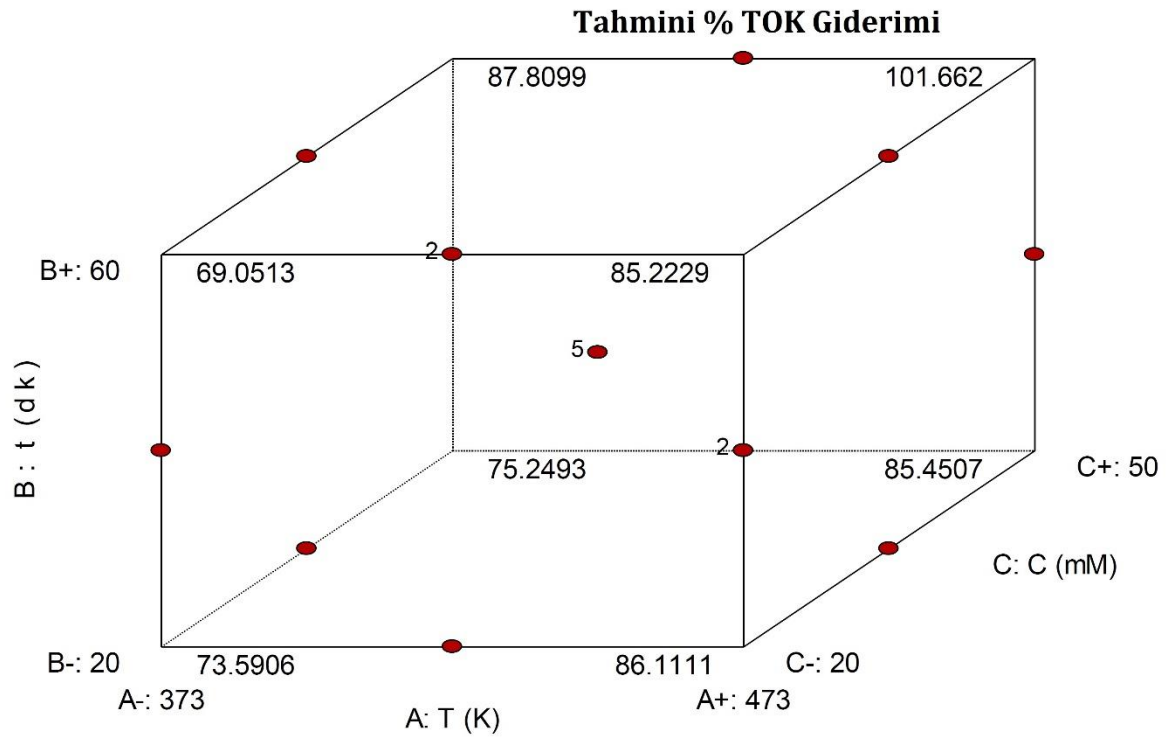


Şekil 4.21. Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki uyum.

Dietil ftalatın K₂S₂O₈ oksidasyonu için yukarıda tartışılan tüm bu ANOVA değerleri elde edilen modelin uyumluluğunu göstermektedir. Bunun yanında dietil ftalatın K₂S₂O₈ ile oksidasyonuna ait Cevap Yüzey Metodu tarafından türetilen kuadratik denklem, Eşitlik 4.11'de gösterilmiştir. Bu eşitlik yardımıyla sıcaklık (373-473 K), deney süresi (20-60 dk) ve K₂S₂O₈ derişimi (20-50 mM) için belirli aralıklarda herhangi bir çalışma noktası oluşturularak, elde edilebilecek % TOK giderim değerleri tahmini olarak hesaplanabilir.

Dietil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonu için elde edilen Eşitlik 4.11'de deneysel değişkenlerin etkisi incelendiğinde, % TOK giderim değerine pozitif anlamda en büyük katkıyı 6,59 değer ile T 'nin yaptığı görülmektedir. Yani deney sıcaklığı 373 K'den 473 K'e doğru artarken % TOK giderim değeri yükselecektir. Bununla birlikte C ve t değerleri de pozitif etki yapmaktadır. Özellikle C için 4,52 olan katsayısı oldukça etkili olduğuna işaret etmektedir. Bunun yanında deneysel değişkenlerin ortak etkileşimli etkilerinden T - C 'nin dışında kalan denklemdeki tüm değişkenler pozitif etki yapmaktadır. Deney değişkenlerinin etki yönüne bakılmaksızın cevap üzerindeki etkilerini $T > C > tC > T^2 > t^2 > t > C^2 > TC > Tt$ şeklinde büyükten küçüğe sıralayabiliriz.

$$\begin{aligned} \%TOK \text{ giderimi} = & +74,42 + (6,59 \times T) + (2,92 \times t) + (4,52 \times C) + (0,91 \times T \times t) - (0,58 \times T \times C) + \\ & (4,27 \times t \times C) + (3,93 \times T^2) + (3,14 \times t^2) + (1,52 \times C^2) \end{aligned} \quad (4.11)$$



Şekil 4.22. Modelin değişkenlerinin -1 ve +1 seviyesinde tahmini TOK giderim yüzdelерini gösteren modele ait küp grafiğı.

Şekil 4.22'de verilen küp grafiğı her bir deneysel parametrenin -1 ve +1 seviyesinde kombinasyonu için tahmini cevapların yani % TOK giderim değerlerinin belirlenmesini kolaylaştırır. Bu grafik Cevap Yüzey Metodundan elde edilen Eşitlik 4.11'in kullanımına benzer bilgiler sunar. Örneğın küp grafiğıne göre, $K_2S_2O_8$ derişimi 20 mM, deney süresi 20 dk ve deney sıcaklığı da 473 K olarak alındığında Dietil ftalat için maksimum elde edilebilecek % TOK giderim değeri 86,1111 olacaktır. Ya da $K_2S_2O_8$ derişimi 50 mM, deney süresi 20 dk ve deney sıcaklığı da

373 K olarak alındığında elde edilebilecek % TOK giderim değeri 75,2493 olacaktır. Dietil ftalat için buna benzer hesaplamalar yapılarak deneysel çalışmaların şartları yaklaşık olarak belirlenebilir.

Tablo 4.18. Dietil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonu için Cevap Yüzey Metodunda elde edilebilecek optimum şartlar.

Dietil Ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonuna ait optimum koşulları					
Sayı	T (K)	t (dk)	C (mM)	% TOK Giderimi	Kabul Edilebilirlik
1	471,99	44,78	49,47	91,97	1,000
2	469,92	58,83	42,90	95,05	1,000
3	435,24	59,65	49,61	92,19	1,000
4	464,43	54,95	45,73	93,05	1,000
5	447,23	57,50	49,05	92,70	1,000

Tablo 4.18’de dietil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonu için kullanılabilecek optimum şartlar verilmiştir. Bu optimum şartlar elde edilirken modelin maksimum % TOK giderim değerlerine ulaşabileceği deney koşulları seçilmiştir. Önemli olan nokta kabul edilebilirlik değeri 1’ e ne kadar çok yaklaşırsa sistemden elde edilecek sonuçlar o kadar istiksel verilere yakın olacaktır yani doğru sonuçlar elde edilecektir. Design Expert programı üzerinde daha birçok optimum koşul oluşturulabilir fakat hangi değerlerin seçileceği araştırmacının insayatifine kalmıştır. Örneğin araştırmacının hedefi yalnızca olabildiğince en yüksek % TOK giderimini elde etmek ise Tablo 4.18’de görüldüğü üzere 469,92 K sıcaklığında 49,47 mM $K_2S_2O_8$ kullanarak 58,83 dakikalık deney süresi sonunda % 95,05’lik TOK giderimi elde edebilir.

Tablo 4.19. Dietil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonu ait validasyon deneyleri.

Dietil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonu ait validasyon deneyleri				
T (K)	t (dk)	C (mM)	Deneysel % TOK Giderimi	Teorik % TOK Giderimi
373	60	50	87,23	87,81
443	60	50	92,72	94,20

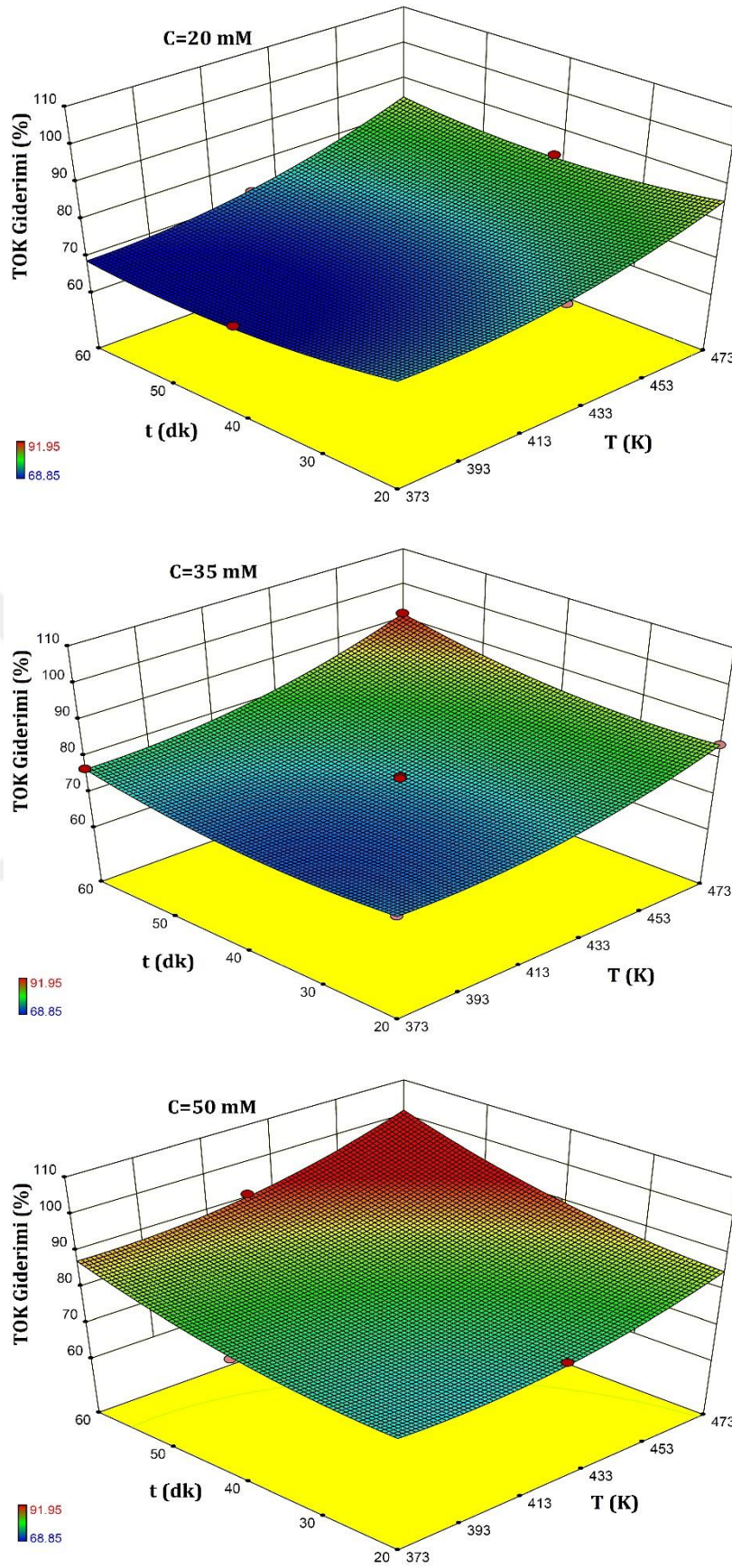
Dietil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile Oksidasyonu için oluşturulan Cevap Yüzey Metodunun oluşturduğu tasarım modelinin doğru çalışıp çalışmadığını kontrol etmek için Tablo 4.19’da gösterilen rastgele deneysel noktalar oluşturulmuş ve bu noktalara ait yapılan deneyler ile model

verdiği sonuçlar test edilmiştir. Tablo 4.19'dan görüleceği üzere elde edilen tahmini değerler deneysel değerler ile uyum içindedir.

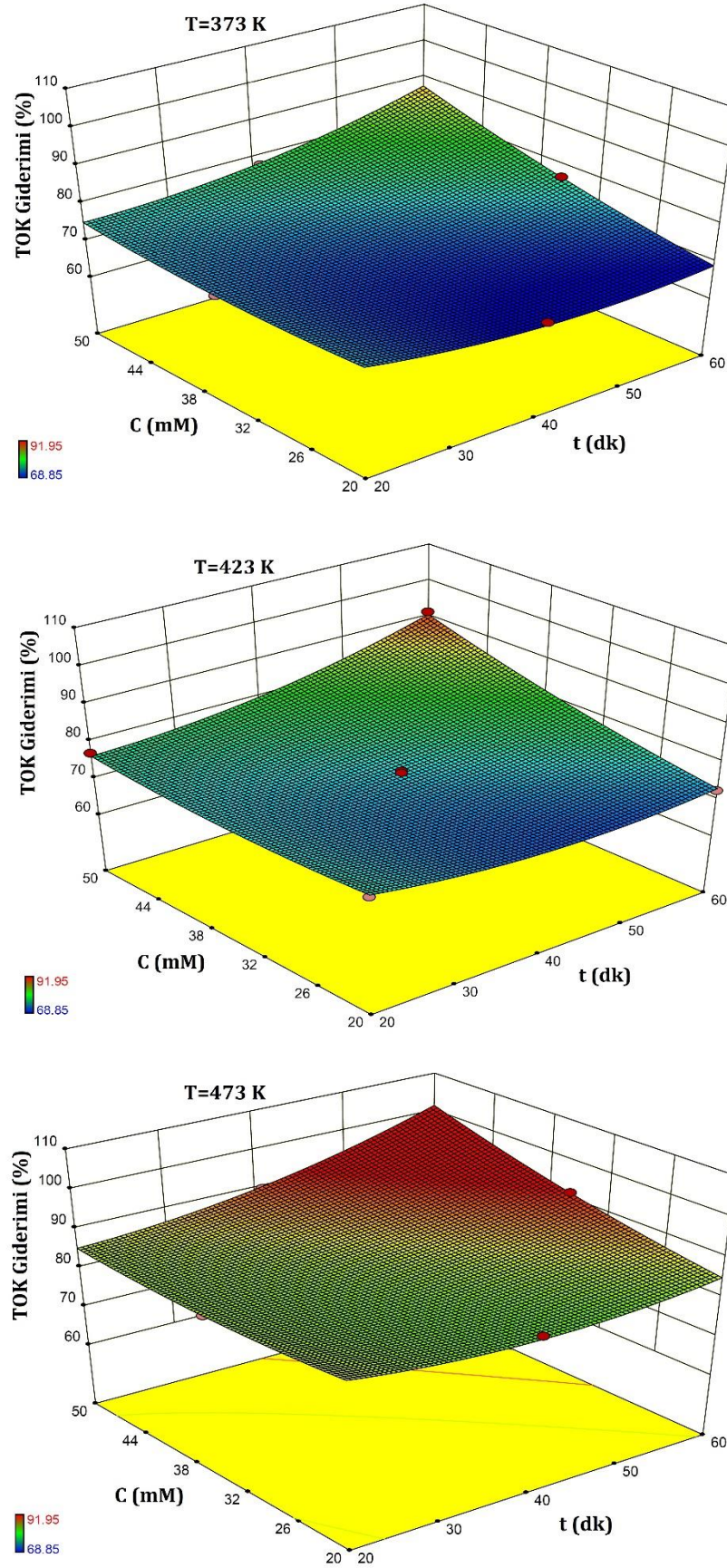
4.3.4 Dietil Ftalatın $K_2S_2O_8$ ile Oksidasyonuna Deneysel Parametrelerin Etkileri

Dietil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonuna her bir deneysel değişkenin etkisini incelemek için Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'deki 3 boyutlu grafikler kullanılabilir. Bu grafikler incelenirken % TOK giderim değerlerinin yaklaşık olarak %70 ile %90 arlığında değiştiği gözden kaçırılmamalıdır. Dietil ftalatın persülfat ile oksidasyonuna ait sonuçlar dimetil ftalat için persülfat ile elde edilen dağılımla benzerlik göstermektedir. Öncelikle dietil ftalatın oksidasyonu için persülfatın dahi iyi bir oksidant olduğunu söyleyebiliriz.

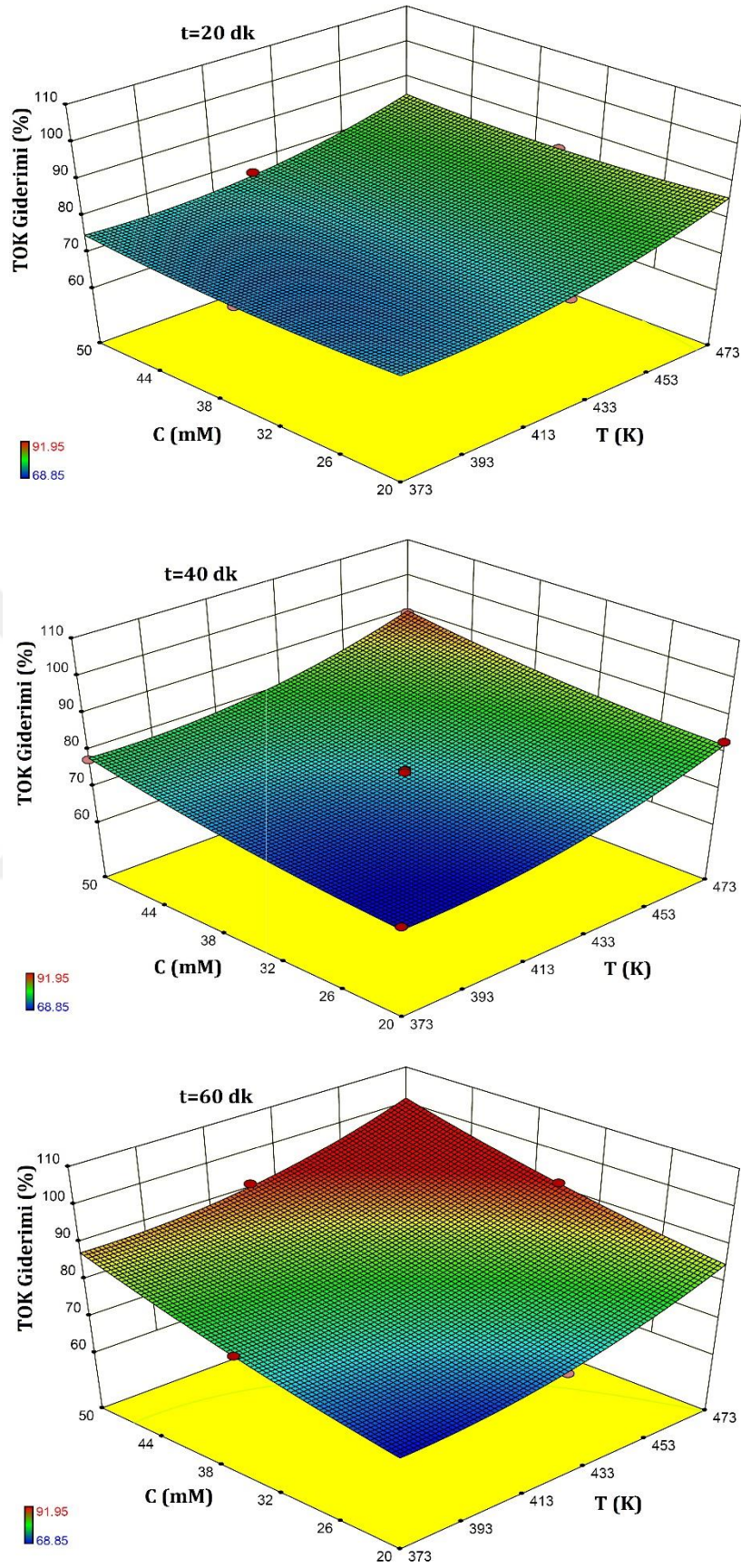
Genel olarak deneysel parametrelerin etkilerine baktığımızda ise persülfat derişiminin artmasının % TOK giderim değerlerinde artışa neden olduğunu görmekteyiz. Sıcaklığın etkisinin yine pozitif katkısı olsa bile en düşük sıcaklık değeri olan 373 K' de bile oldukça iyi sonuçların elde edilebileceği görülmektedir. Bu eğilimin persülfatın düşük sıcaklıklarda bile sülfat radikallerine kolayca parçalanmasından kaynaklandığı dimetil ftalatın oksidasyonu ile ilgili kısımda tartışılmıştır. Dimetil ftalatın oksidasyonundan farklı olarak deney süresinin artışının dietil ftalatın oksidasyonuna biraz daha fazla pozitif yönde katkıda bulunduğu Şekil 4.23 aracılığıyla söylenebilir.



Şekil 4.23. $K_2S_2O_8$ derişiminin (C) sırasıyla 20 mM, 35mM ve 50 mM'a sabitlendiği durumlarda Sıcaklık (T) ve deney süresinin (t) Dietil ftalatın % TOK giderimine etkisi.



Şekil 4.24. Deney sıcaklığının (T) sırasıyla 373 K, 423 K ve 473 K'e sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney süresinin (t) dietil ftalatın % TOK giderimine etkisi.



Şekil 4.25. Deney süresinin (t) sırasıyla 20 dk, 40 dk ve 60 dk'ya sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney sıcaklığının (T) dietil ftalatın % TOK giderimine etkisi.

4.4. Dipropil Ftalatın Oksidasyonu

4.4.1 Dipropil Ftalatın H₂O₂ ile Oksidasyonuna Ait Deneysel Çalışmalar ve ANOVA testleri

Subkritik su ortamında dipropil ftalatın H₂O₂ ile oksidasyonuna ait Cevap Yüzey Metodunun Box-Behnken tasarımı kullanılarak elde edilen deney programı ve bu deneyler sonucunda elde edilen % TOK giderim değerleri Tablo 4.20’de gösterilmiştir. Tablo 4.20’den görüleceği üzere dipropil ftalatın oksidasyonu için 373 K sıcaklığında ve 50 mM hidrojen peroksit derişiminde, 40 dakikalık deney süresi uygulandığında maksimum TOK giderim değeri % 73,51 olarak elde edilmiştir. Minimum % TOK giderim değeri ise 423 K sıcaklıkta ve 20 mM hidrojen peroksit derişiminde 20 dakikalık süre sonunda elde edilen % 34,97’dir.

Tablo 4.20. Dipropil ftalatın H₂O₂ ile oksidasyonuna ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları.

Deney Sırası	Faktör 1 A: T (K)	Faktör 2 B: t (dk)	Faktör 2 C: C (mM)	Cevap (% TOK Giderimi)
1	373	40	50	73,51
2	373	40	20	58,31
3	373	20	35	65,28
4	373	60	35	70,52
5	423	20	20	34,97
6	423	40	35	41,52
7	423	40	35	41,78
8	423	40	35	41,23
9	423	40	35	41,52
10	423	20	50	49,87
11	423	40	35	41,52
12	423	60	20	36,38
13	423	60	50	55,79
14	473	40	50	58,13
15	473	40	20	37,65
16	473	20	35	46,92
17	473	60	35	48,78

Dipropil ftalatın H₂O₂ ile oksidasyonuna ait Tablo 4.20’de verilen deneylerin ANOVA sonuçları Tablo 4.21’de gösterilmiştir. Tablo 4.21 incelendiğinde dipropil ftalatın H₂O₂ ile oksidasyonuna ait ANOVA testlerinin sonucunda elde edilen kuadratik modelin P değerinin <

0,0001 olması uygulanan oksidasyon modelinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Modelin kullanılabilirliğinin bir göstergesi olan ve 4'ten büyük olması gereken yeterli kesinlik (Adeq Precision) değeri 85,9370 olarak hesaplanmıştır. Yeterli kesinlik değeri sinyal/gürültü oranının bir ölçüsüdür ve tahmin edilen değerlerin aralığını tasarım noktalarındaki ortalama tahmin hatasıyla karşılaştırır.

Tablo 4.21. Dipropil ftalatın H₂O₂ ile oksidasyonuna ait deneylerin ANOVA test sonuçları.

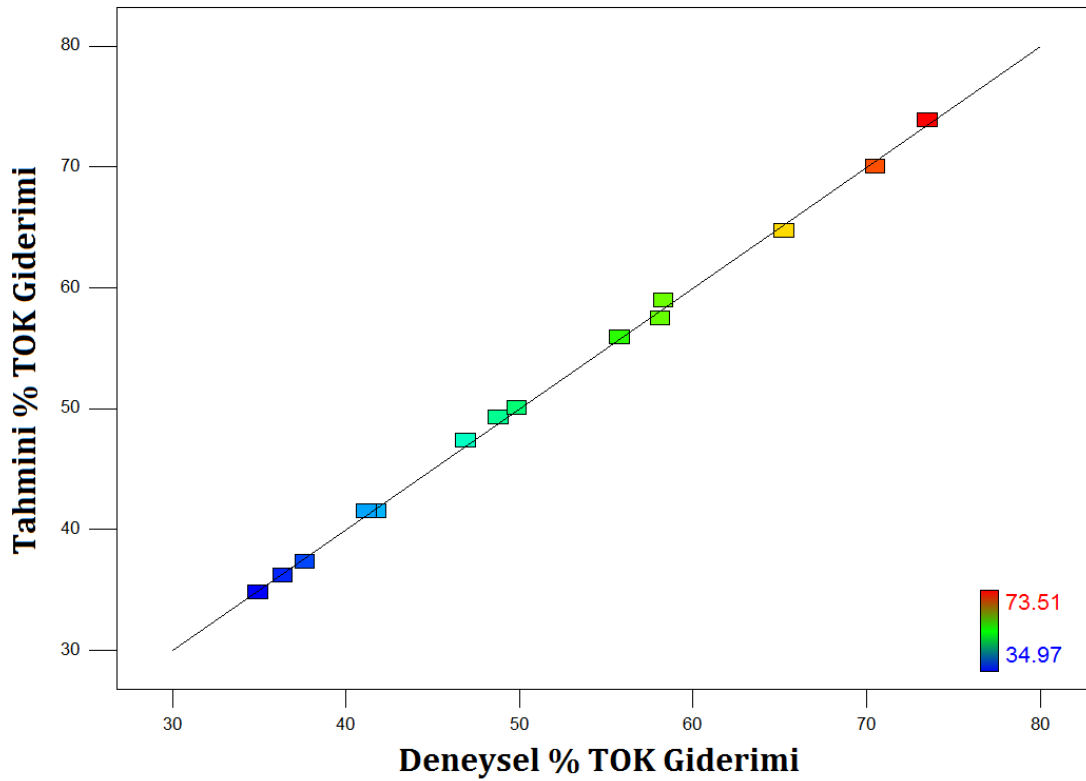
Cevap Yüzey Kuadratik Model için ANOVA						
Değişkenlerin Analiz Tablosu [Kısmi Kareler toplamı-Tip III]						
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi (df)	Ortalamanın karesi	F Değeri	p değeri prob>F	
Model	2306,28	9	256,25	731,20	<0,0001	Uyumlu
A-T	724,662	1	724,66	2067,77	<0,0001	
B-t	26,03	1	26,03	74,27	<0,0001	
C-C	612,33	1	612,33	1747,22	<0,0001	
AB	2,86	1	2,86	8,15	0,0245	
AC	6,97	1	6,97	19,89	0,0029	
BC	5,09	1	5,09	14,51	0,0066	
A²	885,78	1	885,78	2527,51	<0,0001	
B²	14,52	1	14,52	41,42	0,0004	
C²	3,27	1	3,27	9,34	0,0184	
Artan (Residual)	2,45	7	0,35			
Uyum Eksikliği	2,30	3	0,77	20,25	0,0070	Uyumlu
Saf Hata	0,15	4	0,04			
Düzeltilmiş Toplam	2308,73	16				
Standart Sapma		0,59	R²		0,9989	
Oratalama		49,63	Düzeltilmiş R²		0,9976	
Varyasyon Katsayısı C.V. %		1,19	Hesaplanan R²		0,9839	
PRESS		37,06	Yeterli Kesinlik		85,9370	

Tablo 4.21 incelendiğinde modelin F-değerinin 731,20 olması modelin mükemmelliğini göstermektedir. F-değerinden gürültüden kaynaklı sadece % 0,01'lik bir sapma olabileceği görülmektedir. Bunun yanında Prob>F değerinin 0,05 den küçük olması uygulanan model terimlerinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Değeri 0,1'den küçük olan A, B, C, AB, AC, BC, A²,

B^2 ve C^2 terimleri modelin mükemmel olan bileşenleridir. Bunlara ek olarak, uyum eksikliğinin F-değerinin 20,25 olarak hesaplanan değeri uyum eksikliğinin geçerli sınırlar içinde olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliği değerinde gürültüden kaynaklı sadece % 0,70'lik bir hata olabilir.

Tablo 4.21'de R^2 (R-squared), düzeltilmiş R^2 (Adj R-squared) ve hesaplanan R^2 (Pred R-squared) değerleri sırasıyla 0,9989, 0,9976 ve 0,9839 olarak hesaplanmıştır. Dipropil ftalat için hesaplanan düzeltilmiş R^2 ve hesaplanan R^2 değerleri arasındaki farkın 0,2'den küçük olması deneysel değerler ile model yardımıyla hesaplan (tahmini) değerler arasındaki uyumun mükemmelliğini gösterir.

Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki bu uyum Şekil 4.26'da gösterilen grafik ile desteklenmektedir. Yapılan çalışmada sonuçların aynı doğru üzerinde toplanması deneysel değerler ile tahmini değerlerin uyumunu (mükemmelliğini) göstermektedir. Grafikteki renkli noktalardan herhangi birini incelediğimizde bu noktanın her iki eksenini kestiği noktalar birbirine ne kadar yakınsa model o kadar iyi çalışıyor demektir.



Şekil 4.26. Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki uyum.

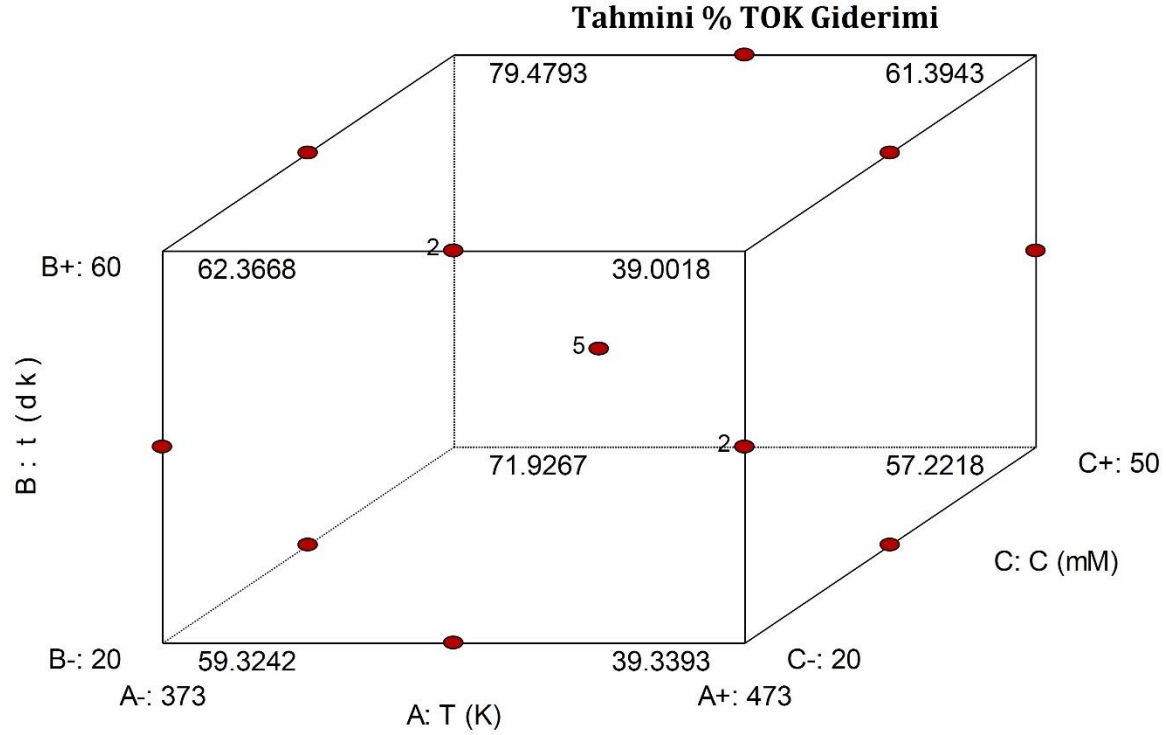
Yukarıda tartışılan tüm bu ANOVA değerleri elde edilen modelin uyumluluğunu göstermektedir. Cevap Yüzey Metodu tüm bu istatistiksel ve matematiksel değerlendirmelerin yanında, oluşturulan deneysel modele ait bir eşitlik türetmektedir. Bu eşitlik, deneysel değişkenlerin tasarımında belirlenen aralıklarda tahmini hesaplamalar yapmak için kullanılabilecek bir eşitliktir. Dipropil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonuna ait Cevap Yüzey Metodu

tarafından türetilen kuadratik denklem, Eşitlik 4.12'de gösterilmiştir. Bu eşitlik yardımıyla sıcaklık (373-473 K), deney süresi (20-60 dk) ve H₂O₂ derişimi (20-50 mM) için belirli aralıklarda herhangi bir çalışma noktası oluşturularak, elde edilebilecek % TOK giderim değerleri tahmini olarak hesaplanabilir.

Dipropil ftalatın H₂O₂ ile oksidasyonu için elde edilen Eşitlik 4.12'de deneysel değişkenlerin etkisi incelendiğinde, H₂O₂ derişiminin (C), % TOK giderim değerine pozitif anlamda en büyük katkıyı yaptığı görülmektedir. Negatif anlamda en etkin parametre ise sıcaklık (T) olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte deneysel değişkenlerin ortak etkileşimli etkilerini incelediğimizde tüm ortak etkileşimlerin TOK giderim yüzdesine etkisi oldukça düşüktür. Fakat T-C ve t-C pozitif etki yaparken T-t ortak etkileşimi negatif etki yapmaktadır. Bununla birlikte deneysel değişkenlerin kuadratik yani ikinci dereceden etkileri olan T², t² ve C² değerlerinin tamamı ise sonuca pozitif etki yapmaktadır. Özellikle de T² değerinin 14,50'lik katsayısı önemli derecede etkili olduğunu göstermektedir. Deney değişkenlerinin etki yönüne bakılmaksızın cevap üzerindeki etkilerini T² > T > C > t² > t > TC > tC > C² > Tt şeklinde büyükten küçüğe sıralayabiliriz.

$$\begin{aligned} \%TOK \text{ giderimi} = & +41,51 - (9,52 \times T) + (1,80 \times t) + (8,75 \times C) - (0,85 \times T \times t) + (1,32 \times T \times C) + \\ & (1,13 \times t \times C) + (14,50 \times T^2) + (1,86 \times t^2) + (0,88 \times C^2) \end{aligned} \quad (4.12)$$

Şekil 4.27'de verilen küp grafiği her bir deneysel parametrenin -1 ve +1 seviyesinde kombinasyonu için tahmini cevapların yani TOK giderim yüzdelerinin belirlenmesini kolaylaştırır. Bu grafik Cevap Yüzey Metodundan elde edilen Eşitlik 4.12'nin kullanımına benzer bilgiler sunar. Bu grafik dipropil ftalatın H₂O₂ ile oksidasyonu için yapılabilecek farklı çalışmaların tahmini sonuçlarının belirlenmesinde kullanılır. Örneğin Şekil 4.27'deki küp grafiğine göre, H₂O₂ derişimi 50 mM, deney süresi 60 dk ve deney sıcaklığı da minimum değerini olan 473 K olarak alındığında dipropil ftalatın oksidasyonu için maksimum elde edilebilecek TOK giderim değeri % 61,3943 olacaktır. Benzer şekilde deneysel şartlar için sıcaklık 473 K, H₂O₂ derişimi 20 mM ve deney süresi 20 dk seçildiğinde ise elde dilecek tahmini TOK giderim yüzdesi % 39,3393 olacaktır.



Şekil 4.27. Modelin değişkenlerinin -1 ve +1 seviyesinde tahmini TOK giderim yüzdelерini gösteren modele ait küp grafiğı.

Tablo 4.22. Dipropil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonu için Cevap Yüzey Metodunda elde edilebilecek optimum şartlar.

Dipropil Ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonuna ait optimum koşullar					
Sayı	T (K)	t (dk)	C (mM)	% TOK Giderimi	Kabul Edilebilirlik
1	373,00	40,00	50,00	73,85	1,000
2	374,28	50,73	47,21	73,66	1,000
3	373,30	57,38	48,59	77,35	1,000
4	373,38	59,51	41,70	73,58	1,000
5	373,00	34,21	50,00	72,91	0,984

Tablo 4.22’de dipropil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonu için kullanılabilecek optimum şartlar verilmiştir. Bu optimum şartlar elde edilirken modelin maksimum % TOK giderim değerlerine ulaşabileceğı deney koşulları seçilmiştir. Önemli olan nokta kabul edilebilirlik değeri 1’ e ne kadar çok yaklaşırsa sistemden elde edilecek sonuçlar o kadar istiksel verilere yakın olacaktır yani doğru sonuçlar elde edilecektir. Design Expert programı üzerinde daha birçok optimum koşul oluşturulabilir fakat hangi değerlerin seçileceğı araştırmacının insayatifine kalmıştır. Örneğın araştırmacının hedefi en kısa sürede yüksek % TOK gideri elde etmek ise Tablo.’daki son verlen

deneysel şartları tercih edebilir. Tabi elde edeceği sonucun kabul edilebilirliğinin 0,984 olması düşük oranda sonucun sapabileceğini göstermektedir.

Tablo 4.23. Dipropil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonu ait validasyon deneyleri.

Dipropil ftalatın H_2O_2 ile Oksidasyonu ait Validasyon Deneyleri				
T (K)	t (dk)	C (mM)	Deneysel % TOK Giderimi	Teorik % TOK Giderimi
398	30	40	50,29	51,85
443	20	30	35,31	37,80

Dipropil ftalatın H_2O_2 ile Oksidasyonu için oluşturulan Cevap Yüzey Metodunun oluşturduğu tasarım modelinin doğru çalışıp çalışmadığını kontrol etmek için Tablo 4.23'de gösterilen rastgele deneysel noktalar oluşturulmuş ve bu noktalara ait yapılan deneyler ile model verdiği sonuçlar test edilmiştir. Tablo 4.23'den görüleceği üzere elde edilen tahmini değerler deneysel değerler ile uyum içindedir.

4.4.2 Dipropil Ftalatın H_2O_2 ile Oksidasyonuna Deneysel Parametrelerin Etkileri

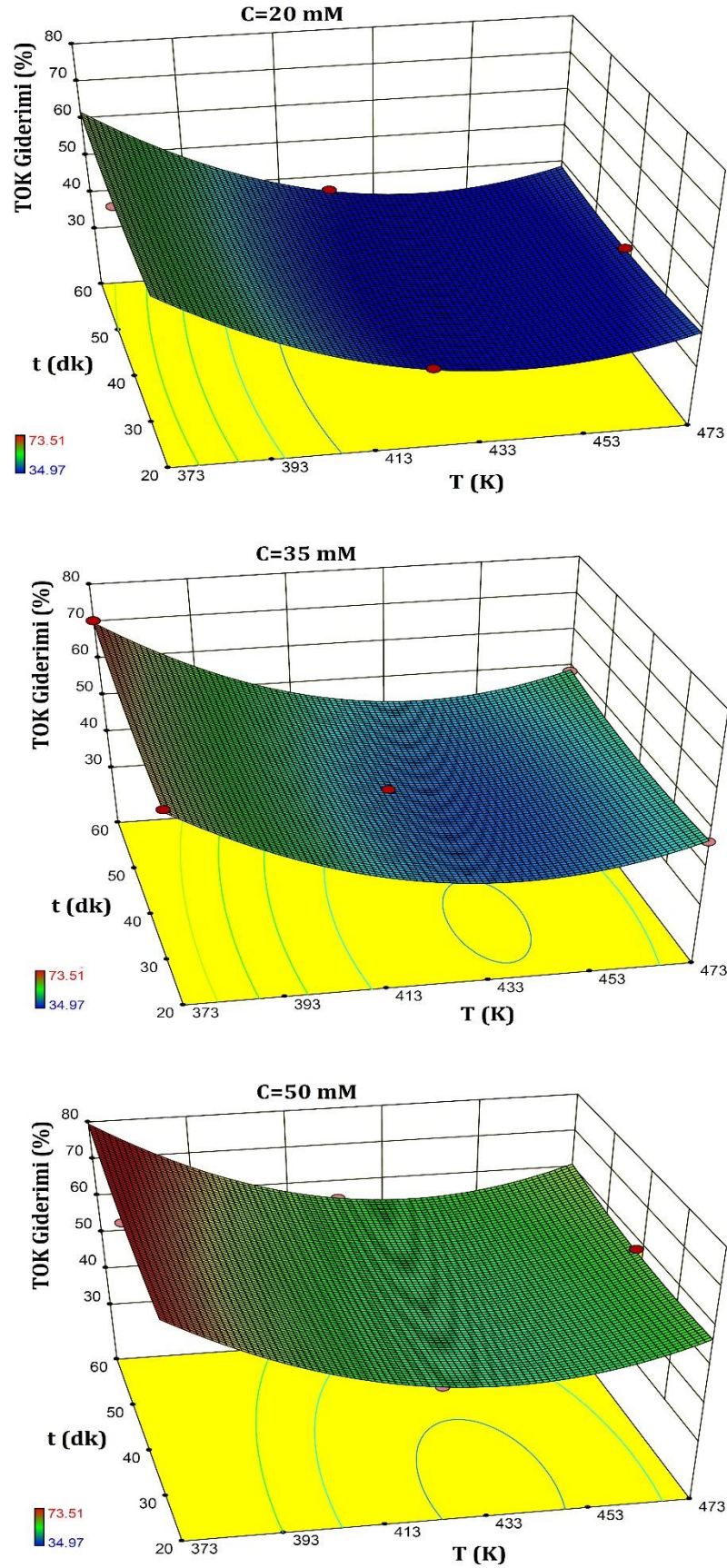
Dipropil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonuna her bir deneysel değişkenin etkisini incelemek için Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da verilen grafiklerde H_2O_2 derişimi, sıcaklık ve deney süresi sırasıyla -1, 0 ve +1 seviyelerinde sabit tutularak elde edilebilecek % TOK giderim değerlerinin dağılımları görülmektedir. Bu grafikler incelenirken % TOK giderim değerlerinin yaklaşık olarak % 34 ile %74 arlığında değiştiği unutulmamalıdır. Bu grafiklere ait renk skalasında kırmızı bölgeler elde edilen maksimum değere yaklaşılabilecek çalışma aralıklarını gösterirken, mavi bölgeler ise elde edilen minimum % TOK giderim değerine yakın değerlerin ortaya çıkacağı deneysel şartları özetlemektedir. Yeşil bölgeler ise maksimum ile minimum arasında elde edilebilecek ortalama % TOK giderim değerlerinin oluşacağı şartları göstermektedir. Dipropil ftalat için elde edilen grafikler incelendiğinde daha önce tartıştığımız hidrojen peroksit davranışlarına benzer etkilerin olduğu görülmektedir.

Dipropil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonu sonucu elde edilen maksimum % TOK giderim değeri dimetil ftalat ve dietil ftalat için elde edilen değerlerle kıyaslandığında en düşük olmaktadır. Bu durum her üç ftalattan da başlangıç derişimi 100 mg/L olan çözeltiler hazırlansada yapılarındaki karbon atomu sayılarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Yapısında en fazla sayıda karbonu içeren molekül dipropil ftalat olduğundan Oksidant derişimi/Organik karbon derişimi oranı en düşük olan oksidasyon işlemine maruz kalan da dipropil ftalattır. Bu nedenle dipropil ftalatın % TOK gideriminin en düşük olması kabuledilebilir görünmektedir.

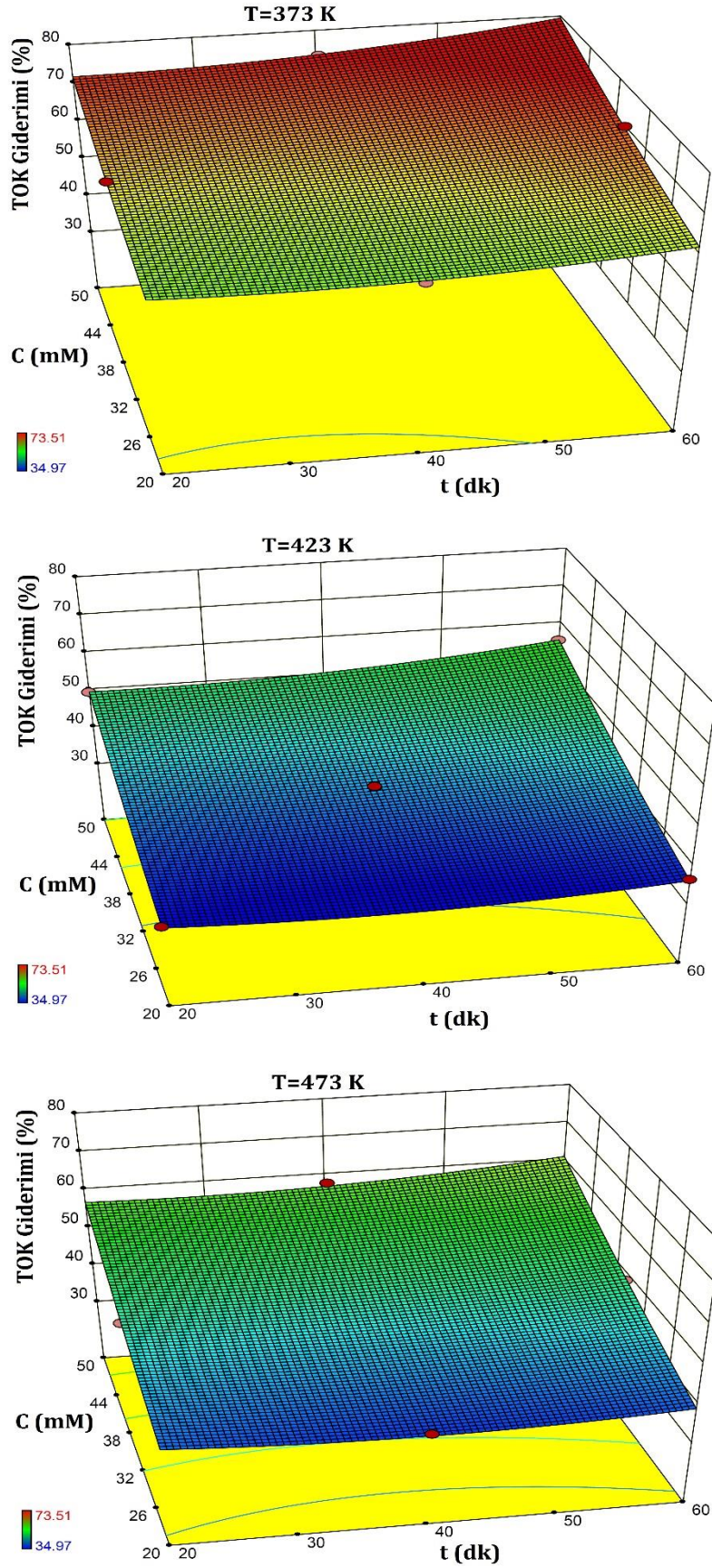
Şekil 4.28'deki grafikler incelenecek olursa öncelikle sabit tutulan H_2O_2 derişiminin değerinin 20 mM'dan 50 mM'a yükselmesi durumunda grafiklerdeki yoğunlukta olan mavi bölgeler yerini ağırlık olarak yeşil ve hatta kırmızıya bırakmaktadır. Her ne kadar son grafikte kırmızı alanlar bulunsun da çok dar bir alan olduğu görülmektedir. Bu grafiklerden elde edilebilecek sonuçların en önemlisi eğer dipropil ftalatın oksidasyonunda yüksek % TOK giderimi hedefleniyorsa, H_2O_2 derişimi maksimum değerlerini alırken sıcaklık ise 373 K' e olabildiğince yakın olmalıdır. Bunun yanında deney süresinin ortalama değerleri alması yeterli olacaktır.

Şekil 4.29'daki grafikler incelendiğinde 373 K sabit sıcaklığında, yüksek oksidant derişimi uygulandığında yüksek % TOK giderim değerleri elde edilmektedir. Sıcaklık ile ters orantılı olan % TOK giderim oranlarındaki ilişki daha önceki bölümlerde açıklanmıştır. Kısaca sıcaklığın artmasıyla çok daha hızlı oluşan $\cdot OH$ radikalleri organik molekülleri yeterince hızlı bulamadıklarında kendi için sönmelenme reaksiyonlarına sebep olmaktadır. Diğer iki grafikte sıcaklığın yükselmesiyle paralel olarak oksidasyon verimleri oldukça düşmektedir. Bununla birlikte deney süresinin artması sıcaklık ve oksidant derişimi yanında oldukça düşük miktarda % TOK giderim değerlerini etkilemektedir.

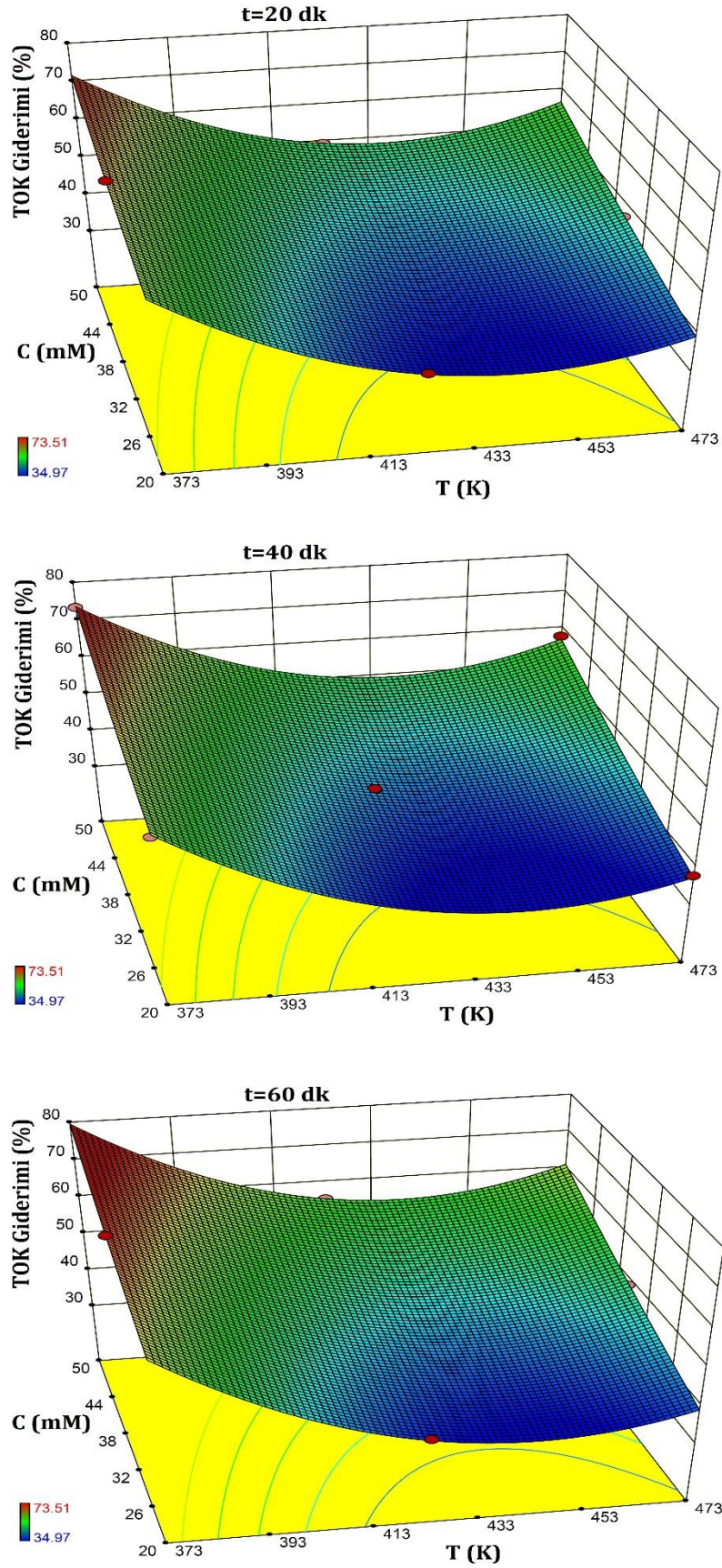
Şekil 4.30'daki grafiklerde sabit deney süresinin artmasına bağlı olarak % TOK giderim değerlerinin bir miktar yükseleceği bu grafiklerde açıkça görülmektedir. Fakat sıcaklık ve oksidant derişiminin sonuç üzerinde daha baskın parametreler olduğu bu grafiklerdeki renk dağılımlarından bir kez daha açıkça görülmektedir.



Şekil 4.28. H_2O_2 derişiminin (C) sırasıyla 20 mM, 35mM ve 50 mM'a sabitlendiğı durumlarda sıcaklık (T) ve deney süresinin (t) Dipropil ftalatın % TOK giderimine etkisi.



Şekil 4.29. Deney sıcaklığının (T) sırasıyla 373 K, 423 K ve 473 K'e sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney süresinin (t) Dipropil ftalatın % TOK giderimine etkisi.



Şekil 4.30. Deney süresinin (t) sırasıyla 20 dk, 40 dk ve 60 dk'ya sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney sıcaklığının (T) dipropil ftalatın % TOK giderimine etkisi.

4.4.3 Dipropil Ftalatın $K_2S_2O_8$ ile Oksidasyonuna Ait Deneysel Çalışmalar ve ANOVA testleri

Subkritik su ortamında dipropil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonuna ait Cevap Yüzey Metodunun Box-Behnken tasarımı kullanılarak elde edilen deney programı ve bu deneyler sonucunda elde edilen % TOK giderim değerleri Tablo 4.24'de gösterilmiştir. Tablo 4.24'den görüleceği üzere dipropil ftalatın oksidasyonu için 473 K sıcaklığında ve 50 mM potasyum persülfat derişiminde, 40 dakikalık deney süresi uygulandığında maksimum TOK giderim değeri olan % 88,86'lık değeri elde edilmiştir. Minimum % TOK giderim değeri ise 423 K sıcaklıkta ve 20 mM potasyum persülfat derişiminde 20 dakikalık süre sonunda elde edilen % 72,13'dir. Bu değerler yanında Tablo 4.24 incelendiğinde dimetil ftalatın oksidasyonunun için potasyum persülfatın, bir önceki bölümde gösterilen hidrojen peroksit ile elde edilen oksidasyon sonuçlarına göre aynı koşullarda daha etkili sonuçlar verdiği % TOK giderim değerlerinden görülmektedir.

Tablo 4.24. Dipropil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonuna ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları.

Deney Sırası	Faktör 1 A: T (K)	Faktör 2 B: t (dk)	Faktör 2 C: C (mM)	Cevap (% TOK Giderimi)
1	373	40	50	83,74
2	373	40	20	75,57
3	373	20	35	77,07
4	373	60	35	80,12
5	423	20	20	72,13
6	423	40	35	77,34
7	423	40	35	77,22
8	423	40	35	77,51
9	423	40	35	77,76
10	423	20	50	78,86
11	423	40	35	77,19
12	423	60	20	74,42
13	423	60	50	79,77
14	473	40	50	88,86
15	473	40	20	82,14
16	473	20	35	83,58
17	473	60	35	84,71

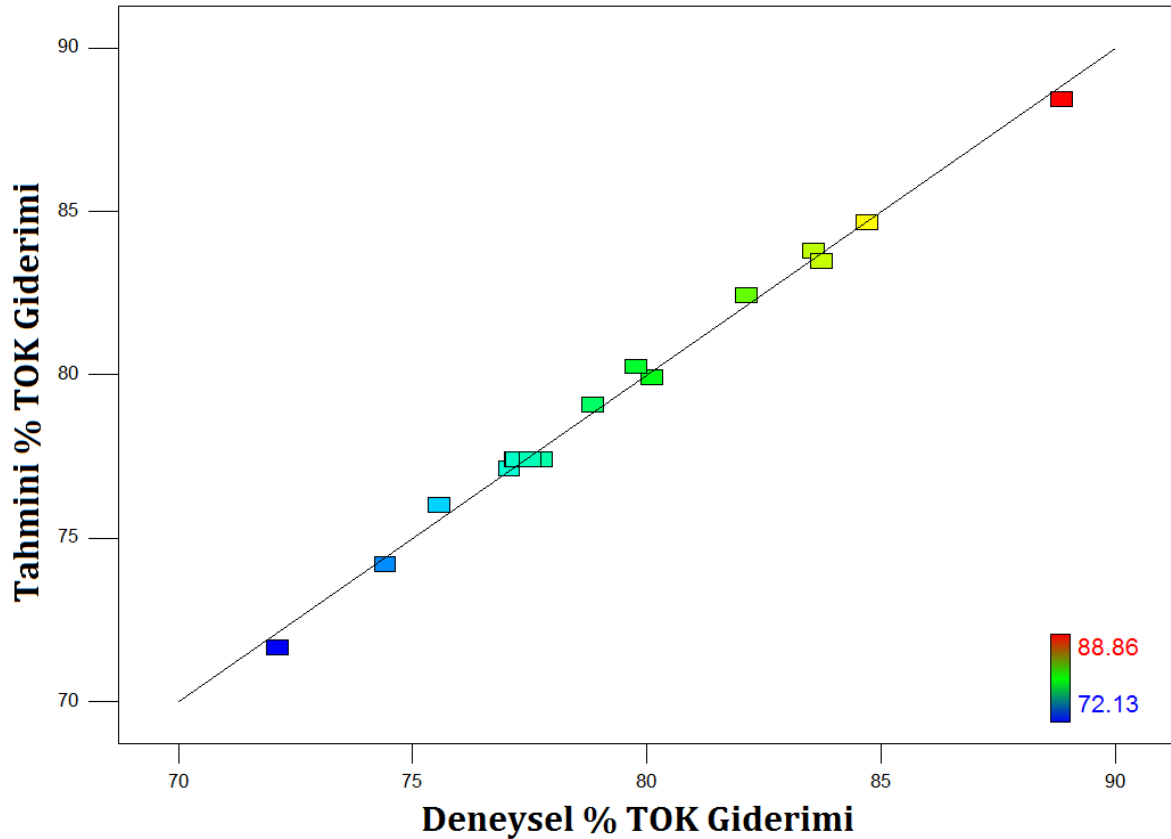
Dipropil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonuna ait Tablo 4.24 'de verilen deneylerin ANOVA sonuçları Tablo 4.25'de gösterilmiştir. Tablo 4.25 incelendiğinde dipropil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonuna ait ANOVA testlerinin sonucunda elde edilen kuadratik modelin P değerinin $< 0,0001$ olması uygulanan oksidasyon modelinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Modelin kullanılabilirliğinin bir göstergesi olan ve 4'ten büyük olması gereken yeterli kesinlik (Adeq Precision) değeri 49,4090 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, elde edilen modelin tasarlanan deney uzayında kullanılabileceğini gösterir.

Tablo 4.25. Dipropil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonuna ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları.

Cevap Yüzey Kuadratik Model için ANOVA						
Değişkenlerin Analiz Tablosu [Kısmi Kareler toplamı-Tip III]						
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi (df)	Ortalamanın karesi	F Değeri	p değeri prob>F	
Model	278,778	9	30,98	158,00	<0,0001	<i>Uyumlu</i>
A-T	64,923	1	64,92	331,17	<0,0001	
B-t	6,81	1	6,81	34,73	0,0006	
C-C	90,92	1	90,92	463,79	<0,0001	
AB	0,92	1	0,92	4,70	0,0668	
AC	0,53	1	0,53	2,68	0,1456	
BC	0,48	1	0,48	2,43	0,1631	
A ²	110,56	1	110,56	563,96	<0,0001	
B ²	5,65	1	5,65	28,81	0,0010	
C ²	0,01	1	0,01	0,05	0,8260	
Artan (Residual)	1,37	7	0,20			
Uyum Eksikliği	1,15	3	0,38	6,92	0,0462	<i>Uyumlu</i>
Saf Hata	0,22	4	0,06			
Düzeltilmiş Toplam	280,15	16				
Standart Sapma		0,44	R ²		0,9951	
Ortalama		79,29	Düzeltilmiş R ²		0,9888	
Varyasyon Katsayısı C.V. %		0,56	Hesaplanan R ²		0,9331	
PRESS		18,76	Yeterli Kesinlik		49,4090	

Tablo 4.25 incelendiğinde modelin F-değerinin 158,00 olması modelin mükemmelliğini göstermektedir. F-değerinden gürültüden kaynaklı sadece % 0,01’lik bir sapma olabileceği görülmektedir. Bunun yanında Prob>F değerinin 0,05 den küçük olması uygulanan model terimlerinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Değeri 0,1’den küçük olan A, B, C, A² ve B² terimleri modelin mükemmel olan bileşenleridir. Bunlara ek olarak, uyum eksikliğinin F-değerinin 6,92 olarak hesaplanan değeri uyum eksikliğinin geçerli sınırlar içinde olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.25’de R² (R-squared), düzeltilmiş R² (Adj R-squared) ve hesaplanan R² (Pred R-squared) değerleri sırasıyla 0,9951, 0,9888 ve 0,9331 olarak hesaplanmıştır. Dipropil ftalat için hesaplanan düzeltilmiş R² ve hesaplanan R² değerleri arasındaki farkın 0,2’den küçük olması deneysel değerler ile model yardımıyla hesaplan (tahmini) değerler arasındaki uyumun mükemmelliğini gösterir. Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki bu uyum Şekil 4.31’deki grafik ile desteklenmektedir. Yapılan çalışmada sonuçların aynı doğru üzerinde toplanması deneysel değerler ile tahmini değerlerin uyumunu (mükemmelliğini) göstermektedir. Grafikteki renkli noktalardan herhangi birini incelediğimizde bu noktanın her iki eksenini kestiği noktalar birbirine ne kadar yakınsa model o kadar iyi çalışıyor demektir.

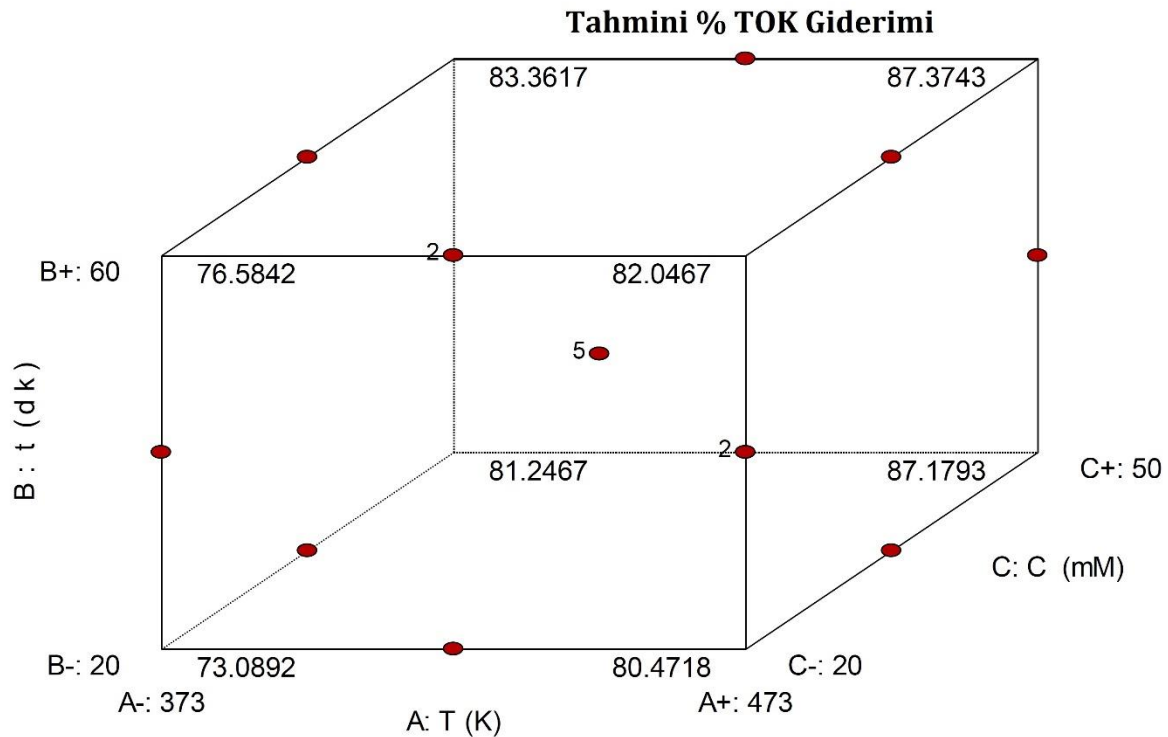


Şekil 4.31. Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki uyum.

Dipropil ftalatın $K_2S_2O_8$ oksidasyonu için yukarıda tartışılan tüm bu ANOVA değerleri elde edilen modelin uyumluluğunu göstermektedir. Dipropil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonuna ait Cevap Yüzey Metodu tarafından türetilen kuadratik denklem, Eşitlik 4.13'de gösterilmiştir. Bu eşitlik yardımıyla sıcaklık (373-473 K), deney süresi (20-60 dk) ve $K_2S_2O_8$ derişimi (20-50 mM) için belirli aralıklarda herhangi bir çalışma noktası oluşturularak, elde edilebilecek % TOK giderim değerleri tahmini olarak hesaplanabilir.

Dipropil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonu için elde edilen Eşitlik 4.13'de deneysel değişkenlerin etkisi incelendiğinde, % TOK giderim değerine pozitif anlamda en büyük katkısı $K_2S_2O_8$ derişiminin (C) yaptığı görülmektedir. Bununla birlikte T ve t değerleri de pozitif anlamda etki yapmaktadır. Bunun yanında deneysel değişkenlerin ortak etkileşimli etkilerinin yani T-t, T-C ve t-C değerlerinin tamamının % TOK giderimine negatif etki yaptıkları görülmektedir. Deneysel değişkenlerin kuadratik etkileri ise t^2 dışında pozitifdir. Deney değişkenlerinin etki yönüne bakılmaksızın cevap üzerindeki etkilerini $T^2 > C > T > t^2 > t > Tt > TC > tC > C^2$ şeklinde büyükten küçüğe sıralayabiliriz.

$$\begin{aligned} \%TOK \text{ giderimi} = & +77,40 + (2,85 \times T) + (0,92 \times t) + (3,37 \times C) - (0,48 \times T \times t) - (0,36 \times T \times C) - \\ & (0,35 \times t \times C) + (5,12 \times T^2) - (1,16 \times t^2) + (0,049 \times C^2) \end{aligned} \quad (4.13)$$



Şekil 4.32. Modelin değişkenlerinin -1 ve +1 seviyesinde tahmini TOK giderim yüzdelерini gösteren modele ait küp grafiğı.

Şekil 4.32’de verilen küp grafiği her bir deneysel parametrenin -1 ve +1 seviyesinde kombinasyonu için tahmini cevapların yani % TOK giderim değerlerinin belirlenmesini kolaylaştırır. Bu grafik Cevap Yüzey Metodundan elde edilen Eşitlik 4.13’ün kullanımına benzer bilgiler sunar. Örneğin küp grafiğine göre, $K_2S_2O_8$ derişimi 20 mM, deney süresi 60 dk ve deney sıcaklığı da 473 K olarak alındığında dipropil ftalat için maksimum elde edilebilecek % TOK giderim değeri 82,0467 olacaktır. Ya da $K_2S_2O_8$ derişimi 50 mM, deney süresi 20 dk ve deney sıcaklığı da 373 K olarak alındığında elde edilebilecek % TOK giderim değeri 81,2467 olacaktır. Dipropil ftalat için buna benzer hesaplamalar yapılarak deneysel çalışmaların şartları yaklaşık olarak belirlenebilir.

Tablo 4.26. Dipropil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonu için Cevap Yüzey Metodunda elde edilebilecek optimum şartlar.

Dipropil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonuna ait optimum koşullar					
Sayı	T (K)	t (dk)	C (mM)	% TOK Giderimi	Kabul Edilebilirlik
1	473,00	40,83	50,00	88,44	0,975
2	473,00	32,09	50,00	88,22	0,961
3	473,00	39,27	48,89	88,20	0,961
4	473,00	29,99	50,00	88,10	0,954
5	473,00	23,03	50,00	87,52	0,920

Tablo 4.26’da dipropil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonu için kullanılabilecek optimum şartlar verilmiştir. Dipropil için belirlenecek optimum koşullarda bir miktar sapmaların olabileceği tablodan görülmektedir. Bununla birlikte ilk sırada belirlenen deneysel şartların gayet iyi % TOK giderim değerlerini ortaya çıkaracağını söyleyebiliriz.

Tablo 4.27. Dipropil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonu ait validasyon deneyleri.

Dipropil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile Oksidasyonu ait Validasyon Deneyleri				
T (K)	t (dk)	C (mM)	Deneysel % TOK Giderimi	Teorik % TOK Giderimi
433	35	30	77,00	76,77
473	40	25	81,56	82,42

Dipropil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile Oksidasyonu için oluşturulan Cevap Yüzey Metodunun oluşturduğu tasarım modelinin doğru çalışıp çalışmadığını kontrol etmek için Tablo 4.27’de gösterilen rastgele deneysel noktalar oluşturulmuş ve bu noktalara ait yapılan deneyler ile model

verdiği sonuçlar test edilmiştir. Tablo 4.27’den görüleceği üzere elde edilen tahmini değerler deneysel değerler ile uyum içindedir.

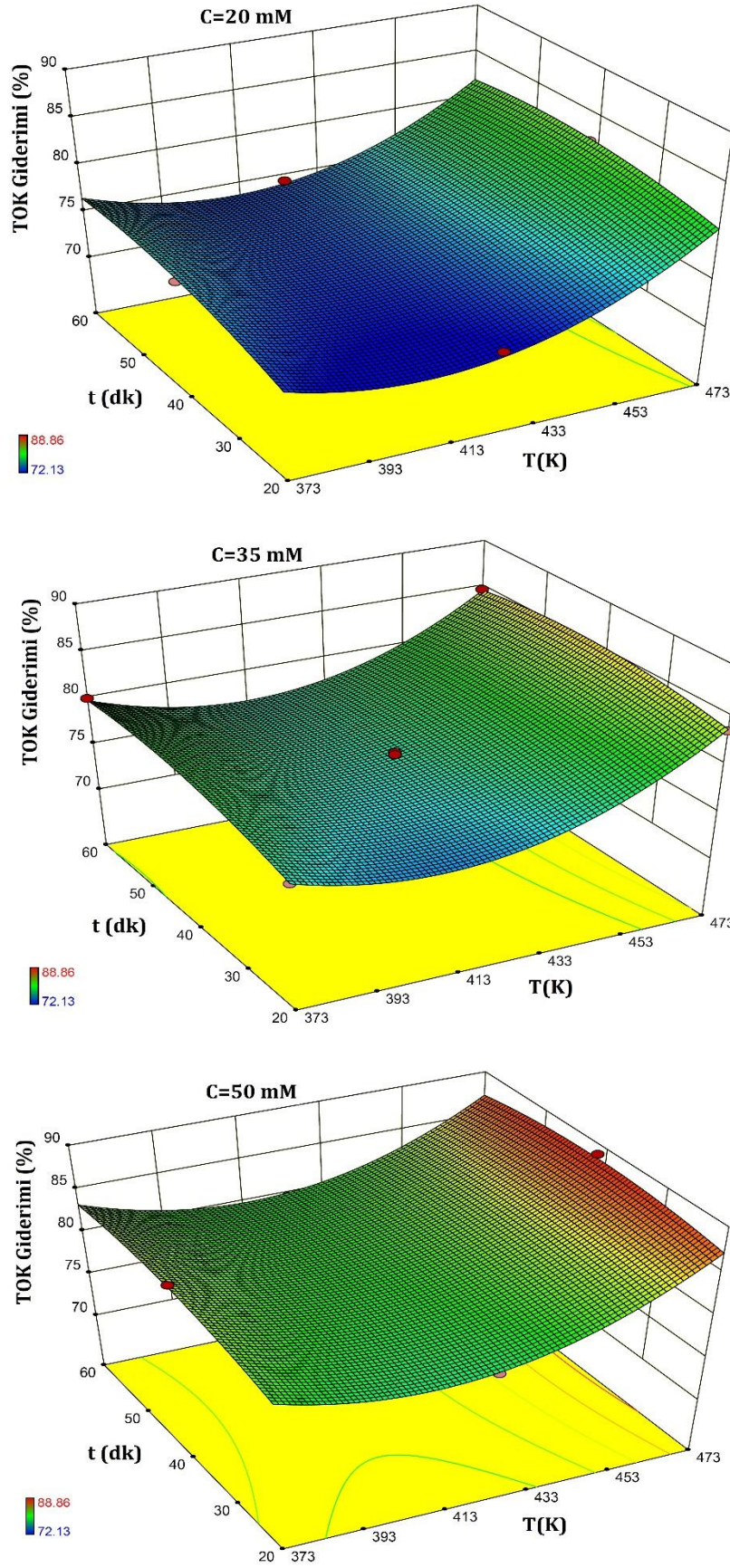
4.4.4. Dipropil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile Oksidasyonuna Deneysel Parametrelerin Etkileri

Şekil 4.33, Şekil 4.34 ve Şekil 4.35’de verilen grafiklerde $K_2S_2O_8$ derişimi, sıcaklık ve deney süresi sırasıyla -1, 0 ve +1 seviyelerinde sabit tutularak elde edilebilecek % TOK giderim değerlerinin dağılımları görülmektedir. Bu grafiklere ait renk skalasında kırmızı bölgeler elde edilen maksimum değer olan % 88,85’ e yaklaşılabilecek çalışma aralıklarını gösterirken, mavi bölgeler ise elde edilen minimum % TOK giderim değeri olan % 72,13’a yakın değerlerin ortaya çıkacağı deneysel şartları özetlemektedir. Yeşil bölgeler ise maksimum ile minimum arasında elde edilebilecek ortalama % TOK giderim değerlerinin oluşacağı deneysel şartları göstermektedir. Genel olarak dimetil ftalat, dietil ftalat ve dipropil ftalatın $K_2S_2O_8$ oksidasyonları göz önüne alındığında elde edilen % TOK giderim değeri Dipropil ftalat için elde edilmiştir. Bu durumunda H_2O_2 ile gerçekleştirilen oksidasyon işlemleri kısmında açıklandığı üzere Oksidant derişimi/Organik karbon oranından kaynaklandığı açıktır. Elde edilen verilerin kendi içinde uyumlu olduğu görülmektedir.

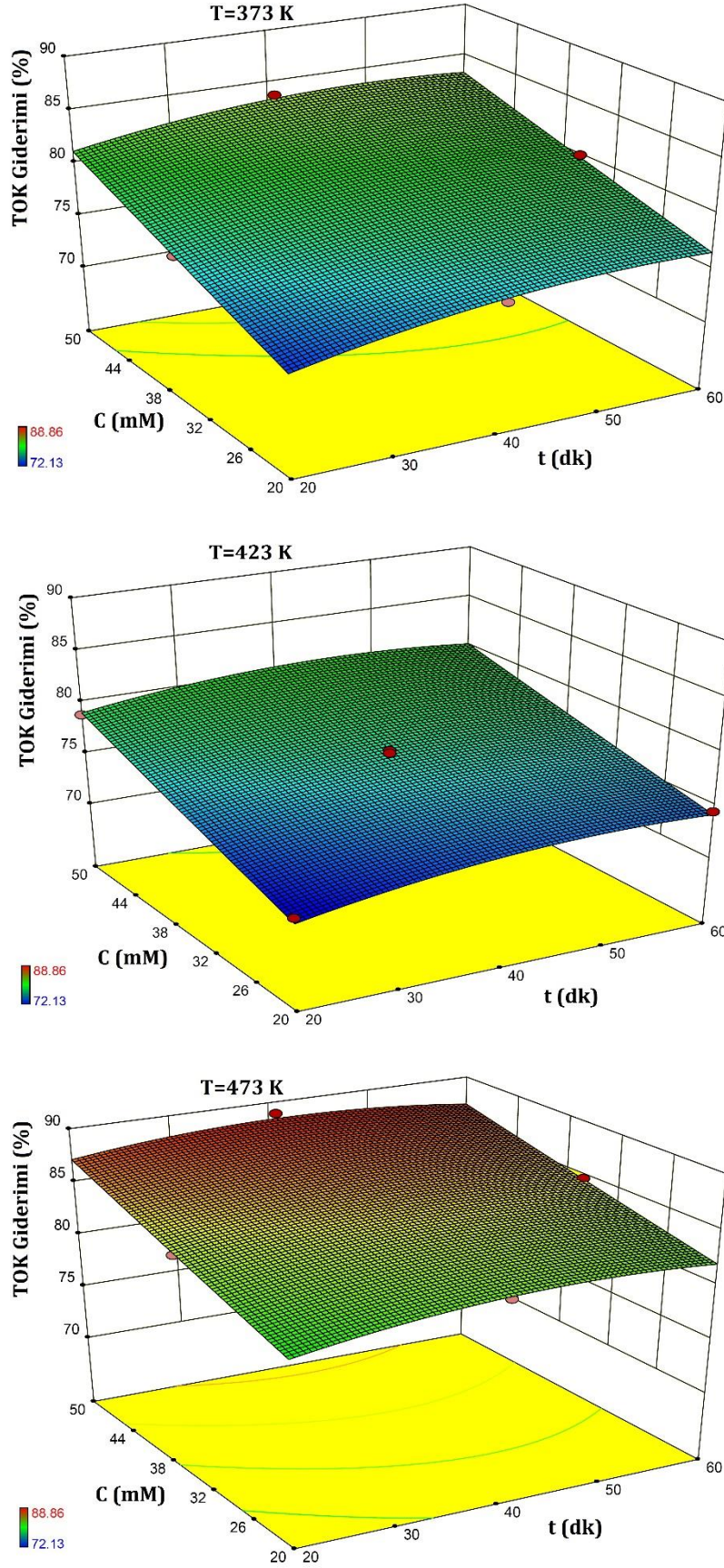
Şekil 4.33’deki grafikler incelendiğinde öncelikle ilk grafikte $K_2S_2O_8$ derişimi en düşük değeri olan 20 mM’da sabit tutulduğu durumda mavi bölgenin geniş bir alana karşılık gelmesidir. Bu mavi bölgelere nispeten daha düşük sıcaklıkta ortaya çıkacak düşük % TOK giderim değerlerine karşılık gelmektedir. Diğer iki grafikte oksidant derişiminin artışının önemli ölçüde % TOK giderim performansını arttırdığı görülmektedir. Son grafikte neredeyse mavi bölgelerin kalmadığı görülmektedir. Son grafikte çok dar bir alanda oluşan kırmızı bölge, yüksek % TOK giderim değerleri için yüksek sıcaklıkların ve yüksek oksidant derişimlerinin gerektiğini göstermektedir. Burada dikkat çekici olan nispeten kısa deney sürelerinde bile yüksek verimlerin elde edilebileceğidir.

Şekil 4.34’da ise sabit tutulan sıcaklığın 373 K, 423 K ve 473 K değerleri için C ve t ’nin % TOK giderim üzerindeki etkileri tartışılabilir. Grafiklerdeki renk dağılımını etkileyen en önemli parametre sıcaklıktır. İlk iki grafikte yani sıcaklık nispeten düşük iken en yüksek % TOK giderim değerlerine ulaşamayacağı görülmektedir. Son grafikte olduğu gibi sıcaklık 473 K değerine yükseldiğinde oksidasyon performansı maksimum değerlerini almaktadır.

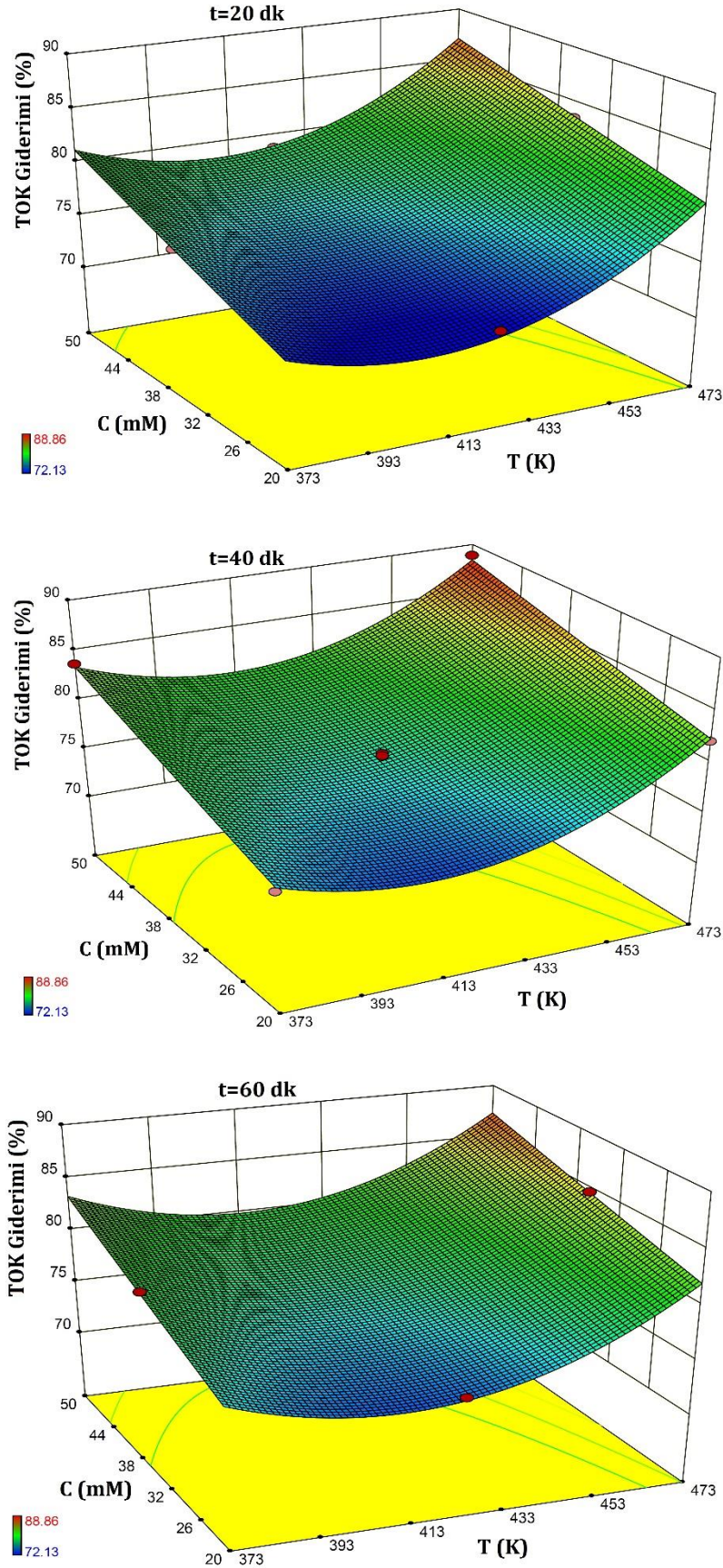
Son olarak Şekil 4.35 incelendiğinde ise diğer iki şekilde yapılan değerlendirmelerle uyumlu olan sonuçlar çıkarılabilir. İlk grafikte olduğu gibi kısa deney sürelerinde nispeten düşük % TOK giderim değerleri ortaya çıkabilmekteyken, deney süresinin artmasına paralel olarak son grafikte görüldüğü üzere % TOK giderim değerleri yükselmektedir. Grafiklerdeki çok dar alanlara sahip olan kırmızı bölgeler için yüksek sıcaklık ve yüksek oksidant derişimi gerekmektedir.



Şekil 4.33. $K_2S_2O_8$ derişiminin (C) sırasıyla 20 mM, 35mM ve 50 mM'a sabitlendiğı durumlarda Sıcaklık (T) ve deney süresinin (t) dipropil ftalatın % TOK giderimine etkisi.



Şekil 4.34. Deney sıcaklığının (T) sırasıyla 373 K, 423 K ve 473 K'e sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney süresinin (t) dipropil ftalatın % TOK giderimine etkisi.



Şekil 4.35. Deney süresinin (t) sırasıyla 20 dk, 40 dk ve 60 dk'ya sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney sıcaklığının (T) dipropil ftalatın TOK giderimine etkisi.

4.5. Dibutil Ftalatın Oksidasyonu

4.5.1. Dibutil Ftalatın H₂O₂ ile Oksidasyonuna Ait Deneysel Çalışmalar ve ANOVA testleri

Subkritik su ortamında dibutil ftalatın H₂O₂ ile oksidasyonuna ait Cevap Yüzey Metodunun Box-Behnken tasarımı kullanılarak elde edilen deney programı ve bu deneyler sonucunda elde edilen % TOK giderim değerleri Tablo 4.28’de gösterilmiştir. Tablo 4.28’den görüleceği üzere dibutil ftalatın oksidasyonu için 473 K sıcaklığında ve 50 mM hidrojen peroksit derişiminde, 40 dakikalık deney süresi uygulandığında maksimum TOK giderim değeri % 76,97 olarak elde edilmiştir. Minimum % TOK giderim değeri ise 373 K sıcaklıkta ve 20 mM hidrojen peroksit derişiminde 40 dakikalık süre sonunda elde edilen % 32,22’dir.

Tablo 4.28. Dibutil ftalatın H₂O₂ ile oksidasyonuna ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları.

Deney Sırası	Faktör 1 A: T (K)	Faktör 2 B: t (dk)	Faktör 2 C: C (mM)	Cevap (% TOK Giderimi)
1	373	40	50	41,75
2	373	20	35	35,91
3	373	60	35	39,94
4	373	40	20	32,22
5	423	40	35	63,39
6	423	40	35	63,31
7	423	40	35	63,47
8	423	40	35	63,29
9	423	20	20	52,21
10	423	40	35	63,47
11	423	60	20	56,72
12	423	60	50	69,83
13	423	20	50	65,58
14	473	60	35	70,54
15	473	40	50	76,97
16	473	20	35	65,31
17	473	40	20	57,73

Dibutil ftalatın H₂O₂ ile oksidasyonuna ait Tablo 4.28’de verilen deneylerin ANOVA sonuçları Tablo 4.29’da gösterilmiştir. Tablo 4.29 incelendiğinde dibutil ftalatın H₂O₂ ile oksidasyonuna ait ANOVA testlerinin sonucunda elde edilen kuadratik modelin P değerinin <

0,0001 olması uygulanan oksidasyon modelinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Modelin kullanılabilirliğinin bir göstergesi olan ve 4'ten büyük olması gereken yeterli kesinlik (Adeq Precision) değeri 171,568 olarak hesaplanmıştır. Yeterli kesinlik değeri sinyal/gürültü oranının bir ölçüsüdür ve tahmin edilen değerlerin aralığını tasarım noktalarındaki ortalama tahmin hatasıyla karşılaştırır.

Tablo 4.29. Dibutil ftalatın H₂O₂ ile parçalanmasına ait ANOVA Sonuçları.

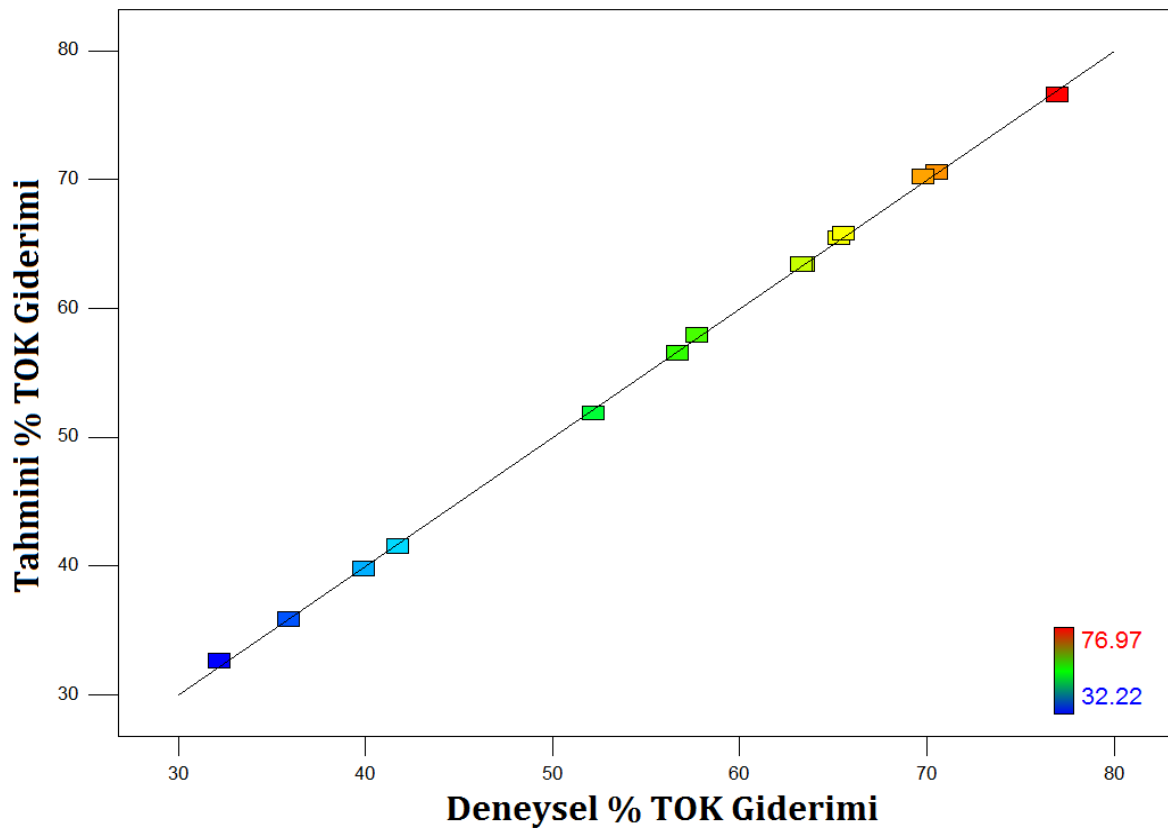
Cevap Yüzey Kuadratik Model için ANOVA						
Değişkenlerin Analiz Tablosu [Kısmi Kareler toplamı-Tip III]						
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi (df)	Ortalamanın karesi	F Değeri	p değeri prob>F	
Model	2689,17	9	298,80	2672,95	<0,0001	Uyumlu
A-T	1821,97	1	1821,97	16298,85	<0,0001	
B-t	40,59	1	40,59	363,11	<0,0001	
C-C	381,57	1	381,57	3413,43	<0,0001	
AB	0,36	1	0,36	3,22	0,1158	
AC	23,57	1	23,57	210,86	<0,0001	
BC	0,02	1	0,02	0,15	0,7090	
A²	395,29	1	395,29	3536,17	<0,0001	
B²	2,51	1	2,51	22,43	0,0021	
C²	9,85	1	9,85	88,09	<0,0001	
Artan (Residual)	0,78	7	0,11			
Uyum Eksikliği	0,75	3	0,25	34,50	0,0026	Uyumlu
Saf Hata	0,03	4	7,28x10 ⁻³			
Düzeltilmiş Toplam	2689,95	16				
Standart Sapma		0,33	R²		0,9997	
Ortalama		57,74	Düzeltilmiş R²		0,9993	
Varyasyon Katsayısı C.V. %		0,58	Hesaplanan R²		0,9955	
PRESS		12,10	Yeterli Kesinlik		171,5680	

Tablo 4.29 incelendiğinde modelin F-değerinin 2672,95 olması modelin mükemmelliğini göstermektedir. F-değerinden gürültüden kaynaklı sadece % 0,01'lik bir sapma olabileceği görülmektedir. Bunun yanında Prob>F değerinin 0,05 den küçük olması uygulanan model terimlerinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Değeri 0,1'den küçük olan A, B, C, AC, A², B² ve C²

terimleri modelin mükemmel olan bileşenleridir. Bunlara ek olarak, uyum eksikliğinin F-değerinin 34,50 olarak hesaplanan değeri uyum eksikliğinin geçerli sınırlar içinde olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliği değerinde gürültüden kaynaklı sadece % 0,26'lık bir hata olabilir.

Tablo 4.29'da R^2 (R-squared), düzeltilmiş R^2 (Adj R-squared) ve hesaplanan R^2 (Pred R-squared) değerleri sırasıyla 0,9997, 0,9993 ve 0,9955 olarak hesaplanmıştır. Dibutil ftalat için hesaplanan düzeltilmiş R^2 ve hesaplanan R^2 değerleri arasındaki farkın 0,2'den küçük olması deneysel değerler ile model yardımıyla hesaplan (tahmini) değerler arasındaki uyumun mükemmelliğini gösterir.

Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki bu uyum Şekil 4.36'da gösterilen grafik ile desteklenmektedir. Yapılan çalışmada sonuçların aynı doğru üzerinde toplanması deneysel değerler ile tahmini değerlerin uyumunu (mükemmelliğini) göstermektedir. Grafikteki renkli noktalardan herhangi birini incelediğimizde bu noktanın her iki eksenini kestiği noktalar birbirine ne kadar yakınsa model o kadar iyi çalışıyor demektir.



Şekil 4.36. Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki uyum.

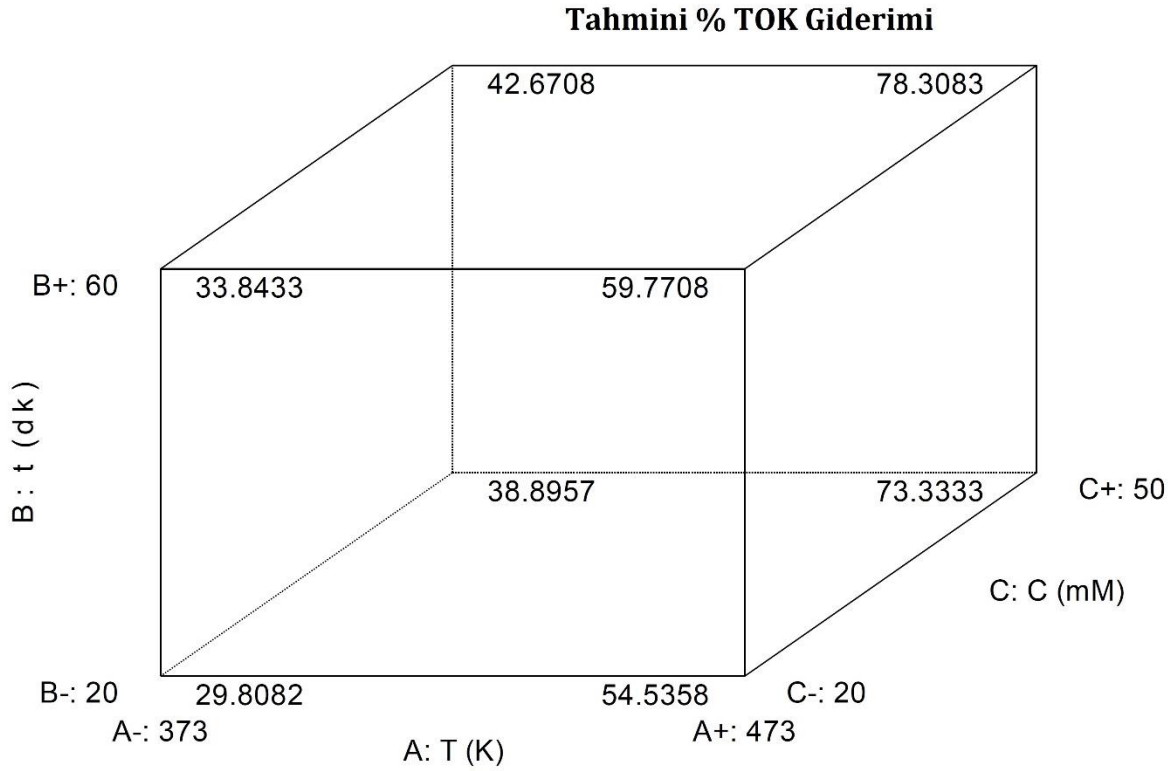
Yukarıda tartışılan tüm bu ANOVA değerleri elde edilen modelin uyumluluğunu göstermektedir. Cevap Yüzey Metodu tüm bu istatistiksel ve matematiksel değerlendirmelerin yanında, oluşturulan deneysel modele ait bir eşitlik türetmektedir. Bu eşitlik, deneysel

değişkenlerin tasarımında belirlenen aralıklarda tahmini hesaplamalar yapmak için kullanılabilecek bir eşitliktir. Dibutil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonuna ait Cevap Yüzey Metodu tarafından türetilen kuadratik denklem, Eşitlik 4.14'de gösterilmiştir. Bu eşitlik yardımıyla sıcaklık (373-473 K), deney süresi (20-60 dk) ve H_2O_2 derişimi (20-50 mM) için belirli aralıklarda herhangi bir çalışma noktası oluşturularak, elde edilebilecek % TOK giderim değerleri tahmini olarak hesaplanabilir.

Dibutil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonu için elde edilen Eşitlik 4.14'de deneysel değişkenlerin etkisi incelendiğinde, sıcaklığın (T), % TOK giderim değerine pozitif anlamda en büyük katkıyı yaptığı görülmektedir. Benzer şekilde C ve t de pozitif etki yapmaktadır. Bununla birlikte deneysel değişkenlerin ortak etkileşimli etkilerini incelediğimizde $T-C$ ve $T-t$ pozitif etki yaparken $t-C$ ortak etkileşimi negatif etki yapmaktadır. Bununla birlikte deneysel değişkenlerin kuadratik yani ikinci dereceden etkileri olan T^2 , t^2 ve C^2 değerlerinin tamamı ise sonuca negatif etki yapmaktadır. Özellikle de T^2 değerinin 9,69'luk katsayısı önemli derecede etkili olduğunu göstermektedir. Deney değişkenlerinin etki yönüne bakılmaksızın cevap üzerindeki etkilerini $T > T^2 > C > TC > t > C^2 > t^2 > Tt > tC$ şeklinde büyükten küçüğe sıralayabiliriz.

$$\begin{aligned} \%TOK \text{ giderimi} = & +63,39 + (15,09 \times T) + (2,25 \times t) + (6,91 \times C) + (0,30 \times T \times t) + (2,43 \times T \times C) - \\ & (0,065 \times t \times C) - (9,69 \times T^2) - (0,77 \times t^2) - (1,53 \times C^2) \end{aligned} \quad (4.14)$$

Şekil 4.37'de verilen küp grafiği her bir deneysel parametrenin -1 ve +1 seviyesinde kombinasyonu için tahmini cevapların yani TOK giderim yüzdelerinin belirlenmesini kolaylaştırır. Bu grafik Cevap Yüzey Metodundan elde edilen Eşitlik 4.14'ün kullanımına benzer bilgiler sunar. Bu grafik dibutil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonu için yapılabilecek farklı çalışmaların tahmini sonuçlarının belirlenmesinde kullanılır. Örneğin Şekil 4.37'deki küp grafiğine göre, H_2O_2 derişimi 50 mM, deney süresi 60 dk ve deney sıcaklığı da minimum değeri olan 473 K olarak alındığında dibutil ftalatın oksidasyonu için maksimum elde edilebilecek TOK giderim değeri % 78,3083 olacaktır. Benzer şekilde deneysel şartlar için sıcaklık 473 K, H_2O_2 derişimi 20 mM ve deney süresi 20 dk seçildiğinde ise elde dilecek tahmini TOK giderim yüzdesi % 54,5358 olacaktır.



Şekil 4.37. Modelin değişkenlerinin -1 ve +1 seviyesinde tahmini TOK giderim yüzdelерini gösteren modele ait küp grafiğı.

Tablo 4.30. Dibutil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonu için Cevap Yüzey Metodunda elde edilebilecek optimum şartlar.

Dibutil Ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonuna ait optimum koşulları					
Sayı	T (K)	t (dk)	C (mM)	% TOK Giderimi	Kabul Edilebilirlik
1	457,18	49,92	49,48	77,01	1,000
2	468,18	51,72	48,86	77,39	1,000
3	453,05	59,97	48,94	77,01	1,000
4	466,41	59,95	47,45	77,30	1,000
5	464,25	48,12	49,99	77,48	1,000

Tablo 4.30'da dibutil ftalatın H_2O_2 ile oksidasyonu için kullanılabilecek optimum şartlar verilmiştir. Bu optimum şartlar elde edilirken modelin maksimum % TOK giderim değerlerine ulaşabileceğı deney koşulları seçilmiştir. Tablo 4.30 ayrıntılı incelendiğinde birbirinde oldukça farklı deneysel şartlarda benzer % TOK giderim değerlerinin çok yüksek doğrulukta elde edilebileceğı görülmektedir.

Tablo 4.31. Dibutil ftalatın H₂O₂ ile Oksidasyonu ait Validasyon Deneyleri.

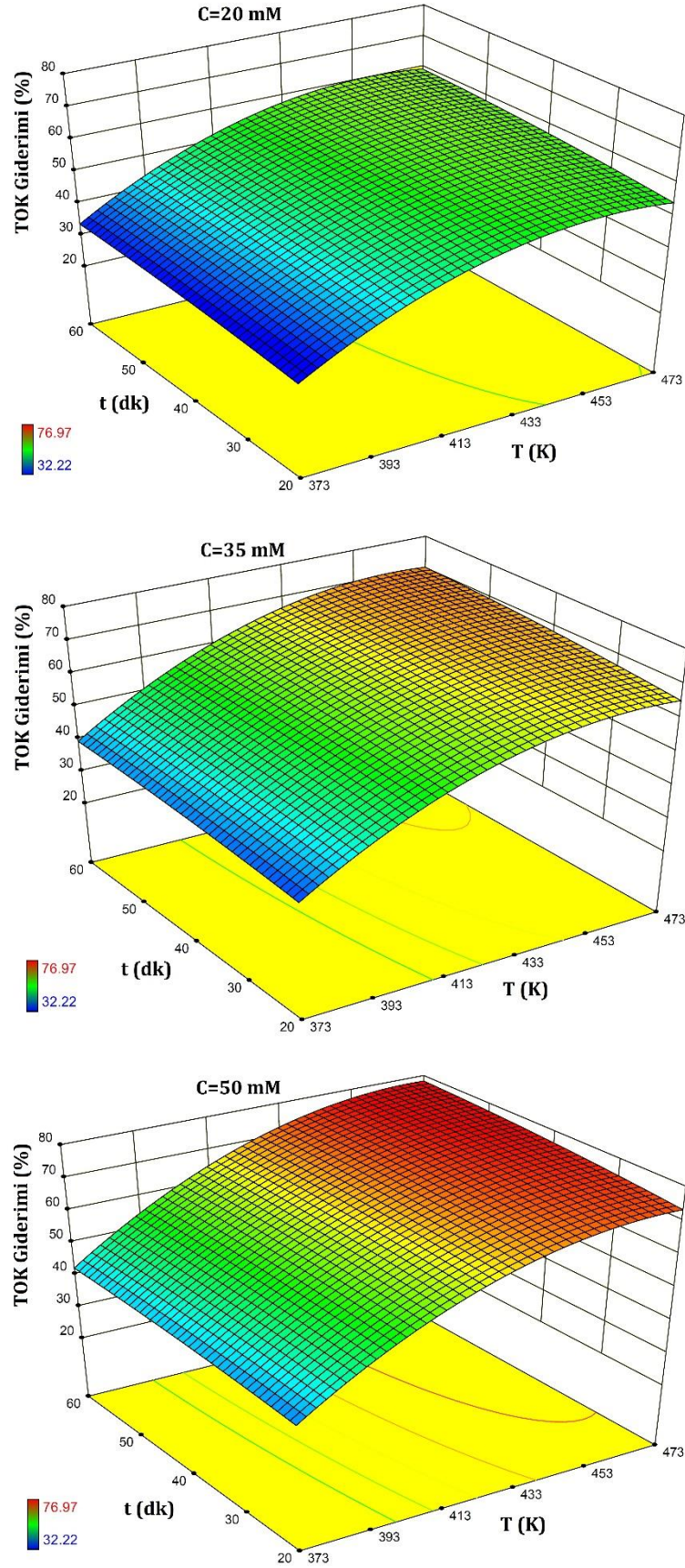
Dibutil ftalatın H₂O₂ ile Oksidasyonu ait Validasyon Deneyleri				
T (K)	t (dk)	C (mM)	Deneysel % TOK Giderimi	Teorik % TOK Giderimi
398	30	40	52,65	53,91
473	20	20	55,76	54,53

Dibutil ftalatın H₂O₂ ile Oksidasyonu için oluşturulan Cevap Yüzey Metodunun oluşturduğu tasarım modelinin doğru çalışıp çalışmadığını kontrol etmek için Tablo 4.31'de gösterilen rastgele deneysel noktalar oluşturulmuş ve bu noktalara ait yapılan deneyler ile modelin verdiği sonuçlar test edilmiştir. Tablo 4.31'den görüleceği üzere elde edilen tahmini değerler deneysel değerler ile uyum içindedir.

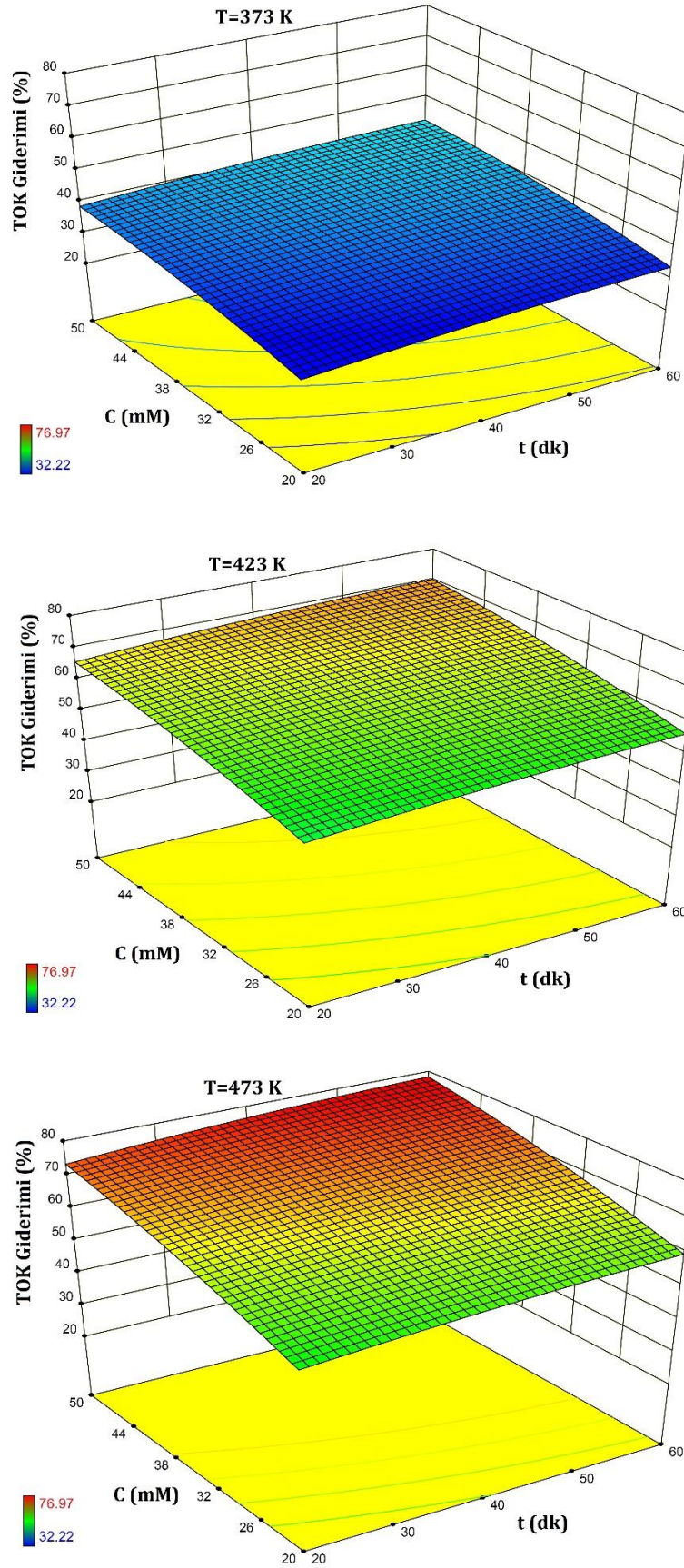
4.5.2. Dibutil Ftalatın H₂O₂ ile Oksidasyonuna Deneysel Parametrelerin Etkileri

Dibutil ftalatın H₂O₂ ile oksidasyonuna her bir deneysel değişkenin etkisini incelemek için Şekil 4.38, Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'da verilen grafiklerde H₂O₂ derişimi, sıcaklık ve deney süresi sırasıyla -1, 0 ve +1 seviyelerinde sabit tutularak elde edilebilecek % TOK giderim değerlerinin dağılımları görülmektedir. Dibutil ftalat için elde edilen grafiklerin daha önce tartıştığımız hidrojen peroksit davranışlarından farklı etkileri olduğu görülmektedir. Diğer üç ftalat için H₂O₂ ile yapılan oksidasyonlarda sıcaklık yükseldikçe elde edilen % TOK giderim oranları düşmektedir. Bunun sebebinin yüksek miktarda üretilen •OH radikallerinin saldıracak uygun molekülleri bulamadığında kendi içinde sönmelenme reaksiyonlarına neden olduğu bilinmektedir. Fakat dibutil ile yapılan oksidasyon çalışmalarında ortamda üretilen •OH radikallerinin miktarı oldukça fazla olacaktır. Dibutil ftalat için elde edilen grafikler incelendiğinde ise sıcaklık artışının oksidasyon verimini önemli derecede arttırdığı görülmektedir. Bu durum dibutil ftalat moleküllerinin sıcaklık artışıyla oksidasyon reaksiyonlarına katılma isteklerinde meydana gelen değişim ile açıklanabilir. Ortamda düşük derişimde bulunan moleküllerin çoğunun sıcaklık artışıyla paralel olarak reaksiyona girebilecek aktivasyon enerjisine sahip olma oranı artacağından % TOK giderim değerleri de artacaktır.

Şekil 4.38 incelendiğinde düşük derişimlerde oksidantın bulunduğu koşullarda dibutil ftalat için elde edilecek % TOK giderim oranları oldukça düşük kalmaktadır. Sıcaklık 473 K değerine yaklaştıkça eğer oksidant derişimi yükseltirirse son grafikte olduğu gibi % TOK giderim değerleri maksimum değerine yaklaşacaktır.



Şekil 4.38. H_2O_2 derişiminin (C) sırasıyla 20 mM, 35mM ve 50 mM'a sabitlendiğı durumlarda sıcaklık (T) ve deney süresinin (t) dibutil ftalatın % TOK giderimine etkisi.

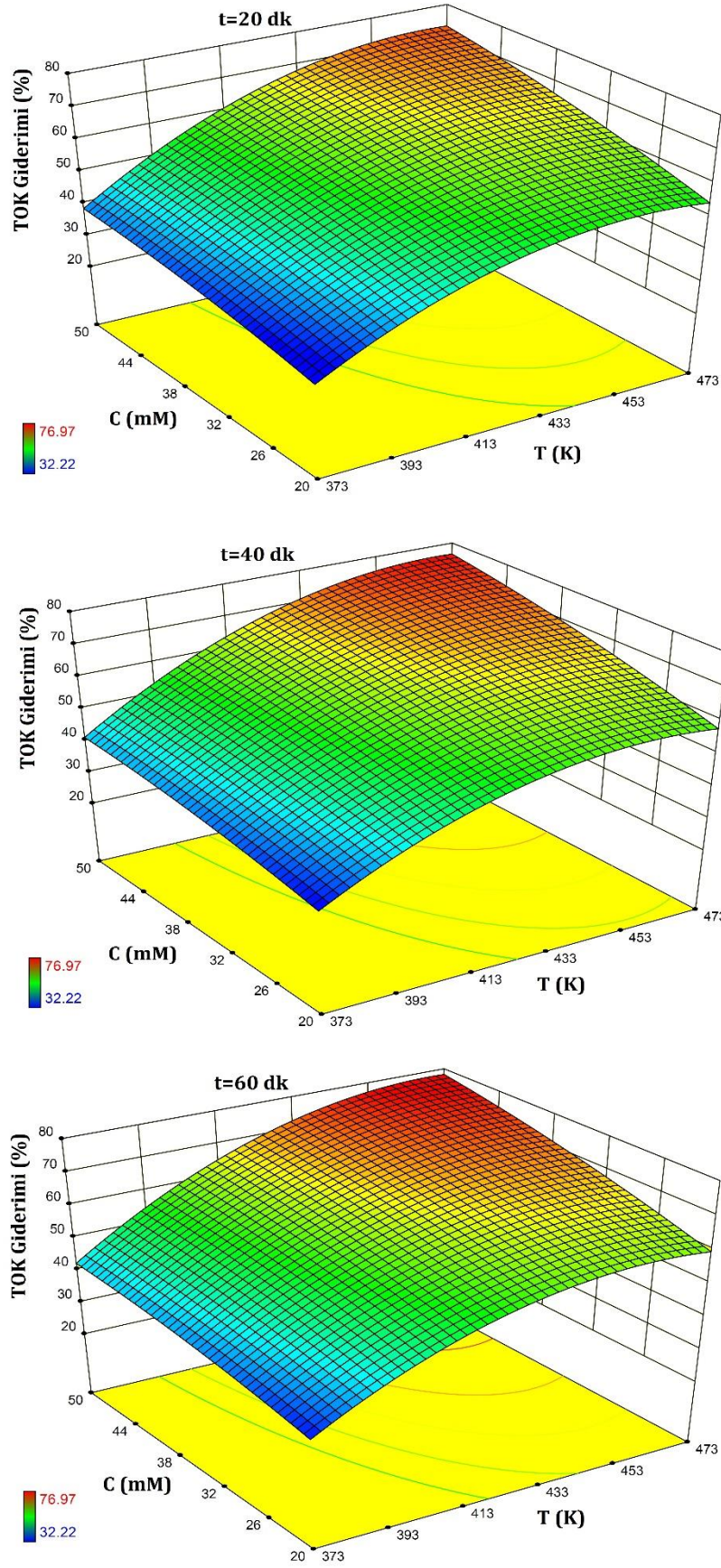


Şekil 4.39. Deney sıcaklığının (T) sırasıyla 373 K, 423 K ve 473 K'e sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney süresinin (t) dibutil ftalatın % TOK giderimine etkisi.

Şeki 4.39'da sıcaklığın dibutil ftalatın oksidasyonu üzerindeki arttırıcı etkisi daha açık görülebilir. 373 K sabit sıcaklıkta hidrojen peroksit derişimin ve deney süresinin arttırılması, yüksek % TOK giderim değerlerinin elde edilmesi için kesinlikle yetersiz kalacaktır. Diğer iki grafikte görüldüğü üzere sıcaklık artışı yüksek oksidasyon değerlerine ulaşılmasını sağlayacaktır.

Şekil 4.40'da ise deney süresinin % TOK giderim değerleri üzerinde önemli derecede etkisi olmadığını göstermektedir. Sınırlı oranda oksidasyon verimini arttırdığı görülmektedir. Ortalama 40 dakikalık deney sürelerinin yük % TOK giderim değerleri için yeterli olacağı söylenebilir.





Şekil 4.40. Deney süresinin (t) sırasıyla 20 dk, 40 dk ve 60 dk'ya sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney sıcaklığının (T) Dibutyl ftalatın % TOK giderimine etkisi.

4.5.3. Dibutil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile Oksidasyonuna Ait Deneysel Çalışmalar ve ANOVA testleri

Subkritik su ortamında dibutil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonuna ait Cevap Yüzey Metodunun Box-Behnken tasarımı kullanılarak elde edilen deney programı ve bu deneyler sonucunda elde edilen % TOK giderim değerleri Tablo 4.32’de gösterilmiştir. Tablo 4.32’den görüleceği üzere dibutil ftalatın oksidasyonu için 423 K sıcaklığında ve 50 mM potasyum persülfat derişiminde, 60 dakikalık deney süresi uygulandığında maksimum % TOK giderimi olan 94,98’lik değer elde edilmiştir. Minimum % TOK giderim değeri ise 373 K sıcaklıkta ve 20 mM potasyum persülfat derişiminde 40 dakikalık süre sonunda elde edilen % 83,21’dur. Bu değerler yanında Tablo 4.32 incelendiğinde potasyum persülfatın, hidrojen peroksit göre oksidant olarak dibutil ftalatın oksidasyonu için aynı koşullarda daha etkili sonuçlar verdiği % TOK giderim değerlerinden görülmektedir.

Tablo 4.32. Dibutil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonuna ait deneylerde elde edilen % TOK giderim sonuçları.

Deney Sırası	Faktör 1 A: T (K)	Faktör 2 B: t (dk)	Faktör 2 C: C (mM)	Cevap (% TOK Giderimi)
1	373	40	50	89,95
2	373	40	20	83,21
3	373	20	35	87,65
4	373	60	35	89,23
5	423	20	20	87,79
6	423	40	35	91,31
7	423	40	35	91,51
8	423	40	35	91,29
9	423	40	35	91,59
10	423	20	50	91,84
11	423	40	35	91,38
12	423	60	20	87,95
13	423	60	50	94,98
14	473	40	50	93,14
15	473	40	20	88,98
16	473	20	35	93,37
17	473	60	35	94,33

Dibutil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonuna ait Tablo 4.32’de verilen deneylerin ANOVA sonuçları Tablo 4.33’de gösterilmiştir. Tablo 4.33 incelendiğinde dibutil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile

oksidasyonuna ait ANOVA testlerinin sonucunda elde edilen kuadratik modelin P değerinin < 0,0001 olması uygulanan oksidasyon modelinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Modelin kullanılabilirliğinin bir göstergesi olan ve 4'ten büyük olması gereken yeterli kesinlik (Adeq Precision) değeri 54,1130 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, elde edilen modelin tasarlanan deney uzayında kullanılabileceğini gösterir.

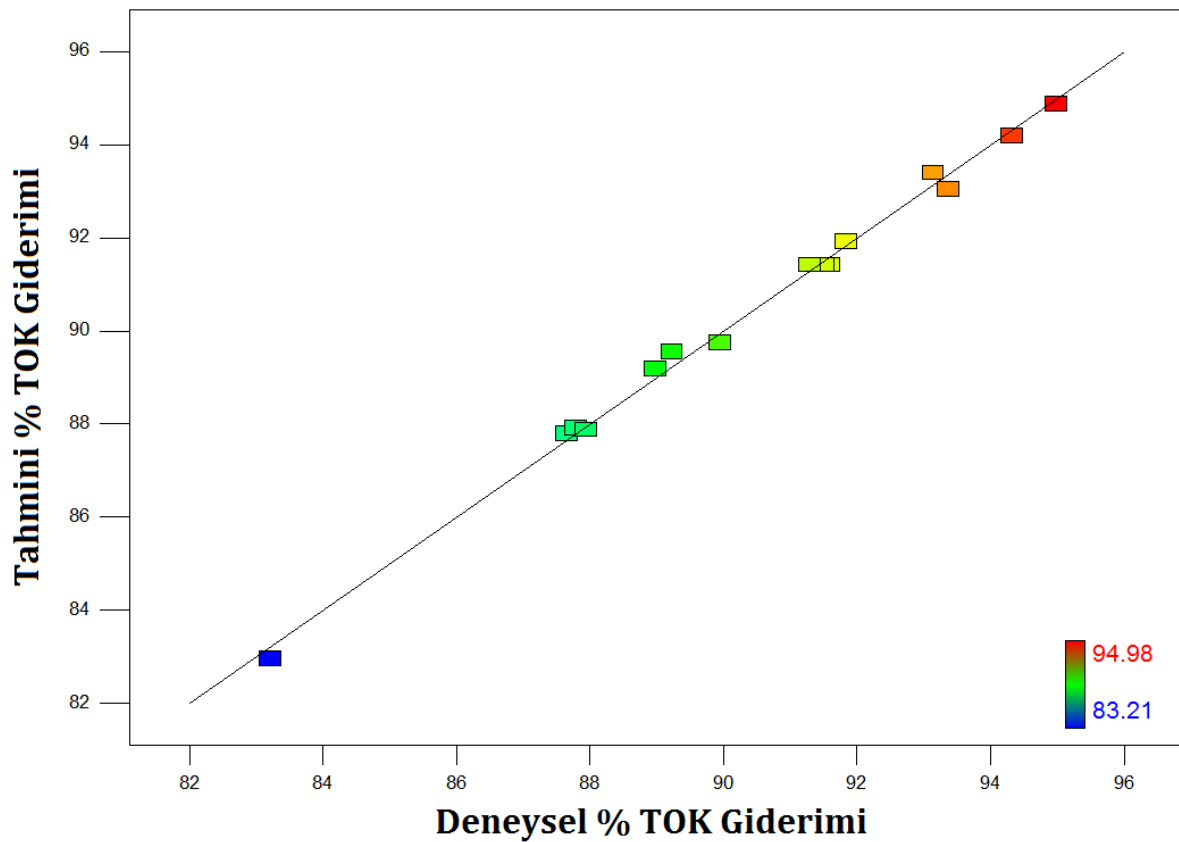
Tablo 4.33. Dibutil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile parçalanmasına ait ANOVA Sonuçları.

Cevap Yüzey Kuadratik Model için ANOVA						
Değişkenlerin Analiz Tablosu [Kısmi Kareler toplamı-Tip III]						
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi (df)	Ortalamanın karesi	F Değeri	p değeri prob>F	
Model	134,708	9	14,97	181,83	<0,0001	Uyumlu
A-T	48,9061	1	48,91	594,12	<0,0001	
B-t	4,26	1	4,26	51,79	0,0002	
C-C	60,39	1	60,39	733,63	<0,0001	
AB	0,10	1	0,10	1,17	0,3157	
AC	1,66	1	1,66	20,22	0,0028	
BC	2,22	1	2,22	26,97	0,0013	
A²	4,60	1	4,60	55,91	0,0001	
B²	2,53	1	2,53	30,68	0,0009	
C²	10,12	1	10,12	122,97	<0,0001	
Artan (Residual)	0,58	7	0,08			
Uyum Eksikliği	0,51	3	0,17	10,05	0,0247	Uyumlu
Saf Hata	0,07	4	0,02			
Düzeltilmiş Toplam	135,28	16				
Standart Sapma		0,29	R²		0,9957	
Oratalama		90,56	Düzeltilmiş R²		0,9903	
Varyasyon Katsayısı C.V. %		0,32	Hesaplanan R²		0,9391	
PRESS		8,24	Yeterli Kesinlik		54,1130	

Tablo 4.33 incelendiğinde modelin F-değerinin 181,83 olması modelin mükemmelliğini göstermektedir. F-değerinden gürültüden kaynaklı sadece % 0,01'lik bir sapma olabileceği görülmektedir. Bunun yanında Prob>F değerinin 0,05 den küçük olması uygulanan model terimlerinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Değeri 0,1'den küçük olan A, B, C, AC, BC, A², B² ve

C^2 terimleri modelin mükemmel olan bileşenleridir. Bunlara ek olarak, uyum eksikliğinin F-değerinin 10,05 olarak hesaplanan değeri uyum eksikliğinin geçerli sınırlar içinde olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.33’de R^2 (R-squared), düzeltilmiş R^2 (Adj R-squared) ve hesaplanan R^2 (Pred R-squared) değerleri sırasıyla 0,9957, 0,9903 ve 0,9391 olarak hesaplanmıştır. Dibutil ftalat için hesaplanan düzeltilmiş R^2 ve hesaplanan R^2 değerleri arasındaki farkın 0,2’den küçük olması deneysel değerler ile model yardımıyla hesaplan (tahmini) değerler arasındaki uyumun mükemmelliğini gösterir. Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki bu uyum Şekil 4.41’deki grafik ile desteklenmektedir. Yapılan çalışmada sonuçların aynı doğru üzerinde toplanması deneysel değerler ile tahmini değerlerin uyumunu (mükemmelliğini) göstermektedir.

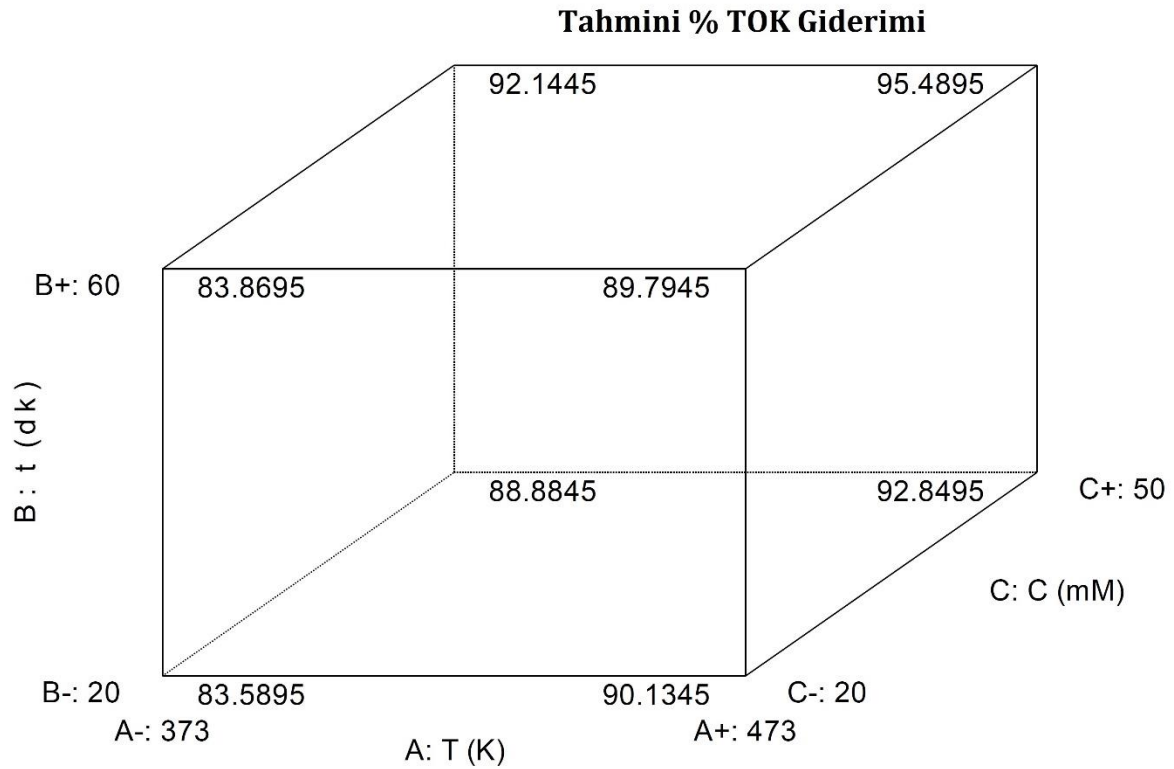


Şekil 4.41. Deneysel değerler ile tahmini değerler arasındaki uyum.

Dibutil ftalatın $K_2S_2O_8$ oksidasyonu için yukarıda tartışılan tüm bu ANOVA değerleri elde edilen modelin uyumluluğunu göstermektedir. Dibutil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonuna ait Cevap Yüzey Metodu tarafından türetilen kuadratik denklem, Eşitlik 4.15’de gösterilmiştir. Bu eşitlik yardımıyla sıcaklık (373-473 K), deney süresi (20-60 dk) ve $K_2S_2O_8$ derişimi (20-50 mM) için belirli aralıklarda herhangi bir çalışma noktası oluşturularak, elde edilebilecek % TOK giderim değerleri tahmini olarak hesaplanabilir.

Dibutil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonu için elde edilen Eşitlik 4.15’de deneysel değişkenlerin etkisi incelendiğinde, % TOK giderim değerine pozitif anlamda en büyük katkıyı $K_2S_2O_8$ derişiminin (C) yaptığı görülmektedir. Bununla birlikte T ve t değerleri de pozitif anlamda etki yapmaktadır. Bunun yanında deneysel değişkenlerin ortak etkileşimli etkilerinden t - C pozitif etki yaparken T - t , T - C değerlerinin ise % TOK giderimine negatif etki yaptıkları görülmektedir. Deneysel değişkenlerin kuadratik yani ikinci dereceden etkileri ise B^2 dışında negatiftir. Deney değişkenlerinin etki yönüne bakılmaksızın cevap üzerindeki etkilerini $C > T > C^2 > T^2 > t^2 > tC > t > TC > Tt$ şeklinde büyükten küçüğe sıralayabiliriz.

$$\begin{aligned} \%TOK \text{ giderimi} = & +91,42 + (2,47 \times T) + (0,73 \times t) + (2,75 \times C) - (0,16 \times T \times t) - (0,65 \times T \times C) + \\ & (0,75 \times t \times C) - (1,05 \times T^2) + (0,77 \times t^2) - (1,55 \times C^2) \end{aligned} \quad (4.15)$$



Şekil 4.42. Modelin değişkenlerinin -1 ve +1 seviyesinde tahmini TOK giderim yüzdelerini gösteren modele ait küp grafiği.

Şekil 4.42’de verilen küp grafiği her bir deneysel parametrenin -1 ve +1 seviyesinde kombinasyonu için tahmini cevapların yani % TOK giderim değerlerinin belirlenmesini kolaylaştırır. Bu grafik Cevap Yüzey Metodundan elde edilen Eşitlik 4.15’in kullanımına benzer bilgiler sunar. Örneğin küp grafiğine göre, $K_2S_2O_8$ derişimi 20 mM, deney süresi 20 dk ve deney sıcaklığı da 473 K olarak alındığında dibutil ftalat için maksimum elde edilebilecek % TOK

giderim değeri 90,1345 olacaktır. Ya da $K_2S_2O_8$ derişimi 50 mM, deney süresi 20 dk ve deney sıcaklığı da 373 K olarak alındığında elde edilebilecek % TOK giderim değeri 88,8845 olacaktır. Dibutil ftalat için buna benzer hesaplamalar yapılarak deneysel çalışmaların şartları yaklaşık olarak belirlenebilir.

Tablo 4.34. Dibutil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonu için Cevap Yüzey Metodunda elde edilebilecek optimum şartlar.

Dibutil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonuna ait optimum koşullar					
Sayı	T (K)	t (dk)	C (mM)	% TOK Giderimi	Kabul Edilebilirlik
1	434,02	59,24	48,76	95,04	1,000
2	466,09	57,90	46,16	95,19	1,000
3	458,68	59,47	47,68	95,42	1,000
4	470,23	58,42	42,50	95,04	1,000
5	471,85	56,56	49,87	95,03	1,000

Tablo 4.34’de dibutil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonu için kullanılabilecek optimum şartlar verilmiştir. Dibutil ftalat için geniş bir yelpazede deneysel parametre uygunluğunun mevcut olduğu görülmektedir.

Tablo 4.35. Dibutil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile oksidasyonu ait validasyon deneyleri.

Dibutil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile Oksidasyonuna ait Validasyon Deneyleri				
T (K)	t (dk)	C (mM)	Deneysel % TOK Giderimi	Teorik % TOK Giderimi
403	30	40	91,91	90,76
448	45	25	90,09	90,17

Dibutil ftalatın $K_2S_2O_8$ ile Oksidasyonu için oluşturulan Cevap Yüzey Metodunun oluşturduğu tasarım modelinin doğru çalışıp çalışmadığını kontrol etmek için Tablo 4.35’de gösterilen rastgele deneysel noktalar oluşturulmuş ve bu noktalara ait yapılan deneyler ile model verdiği sonuçlar test edilmiştir. Tablo 4.35’den görüleceği üzere elde edilen tahmini değerler deneysel değerler ile uyum içindedir.

4.5.4 Dibutil Ftalatın $K_2S_2O_8$ ile Oksidasyonuna Deneysel Parametrelerin Etkileri

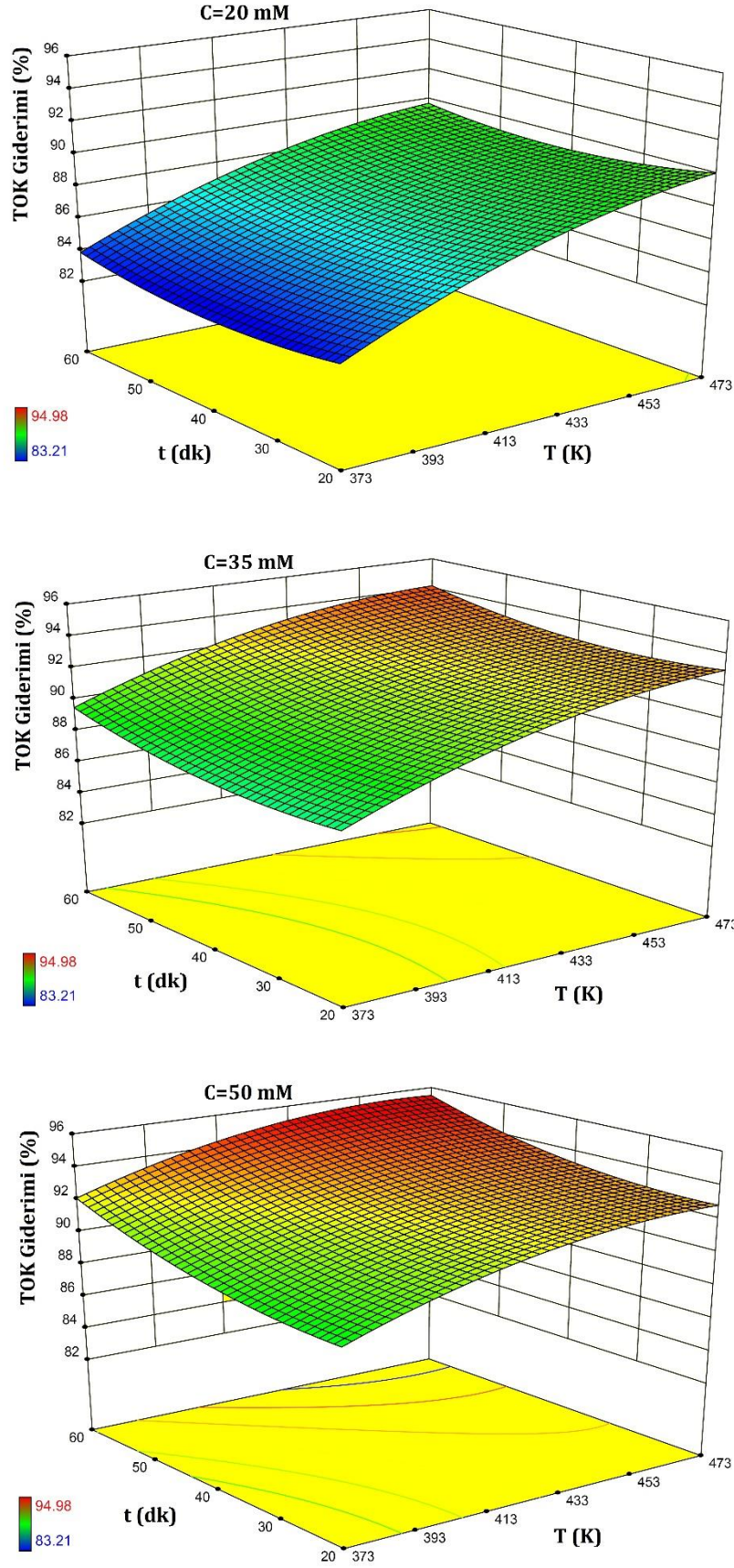
Şekil 4.43, Şekil 4.44 ve Şekil 4.45’da verilen grafiklerde $K_2S_2O_8$ derişimi, sıcaklık ve deney süresi sırasıyla -1, 0 ve +1 seviyelerinde sabit tutularak elde edilebilecek % TOK giderim

değerlerinin dağılımları görülmektedir. Bu grafiklere ait renk skalasında kırmızı bölgeler elde edilen maksimum değer olan % 94,98' e yaklaşılabilecek çalışma aralıklarını gösterirken, mavi bölgeler ise elde edilen minimum % TOK giderim değeri olan % 83,21'e yakın değerlerin ortaya çıkacağı deneysel şartları özetlemektedir. Dibutil ftalat için elde edilen TOK yüzdelerinin oldukça yüksek değerlere ulaştığı ve minimum değer bile % 83,21 olması önemlidir. Endüşük başlagıç derişimine dibutilftalatın sahip olması bu durumun ortaya çıkmasında en önemli faktördür.

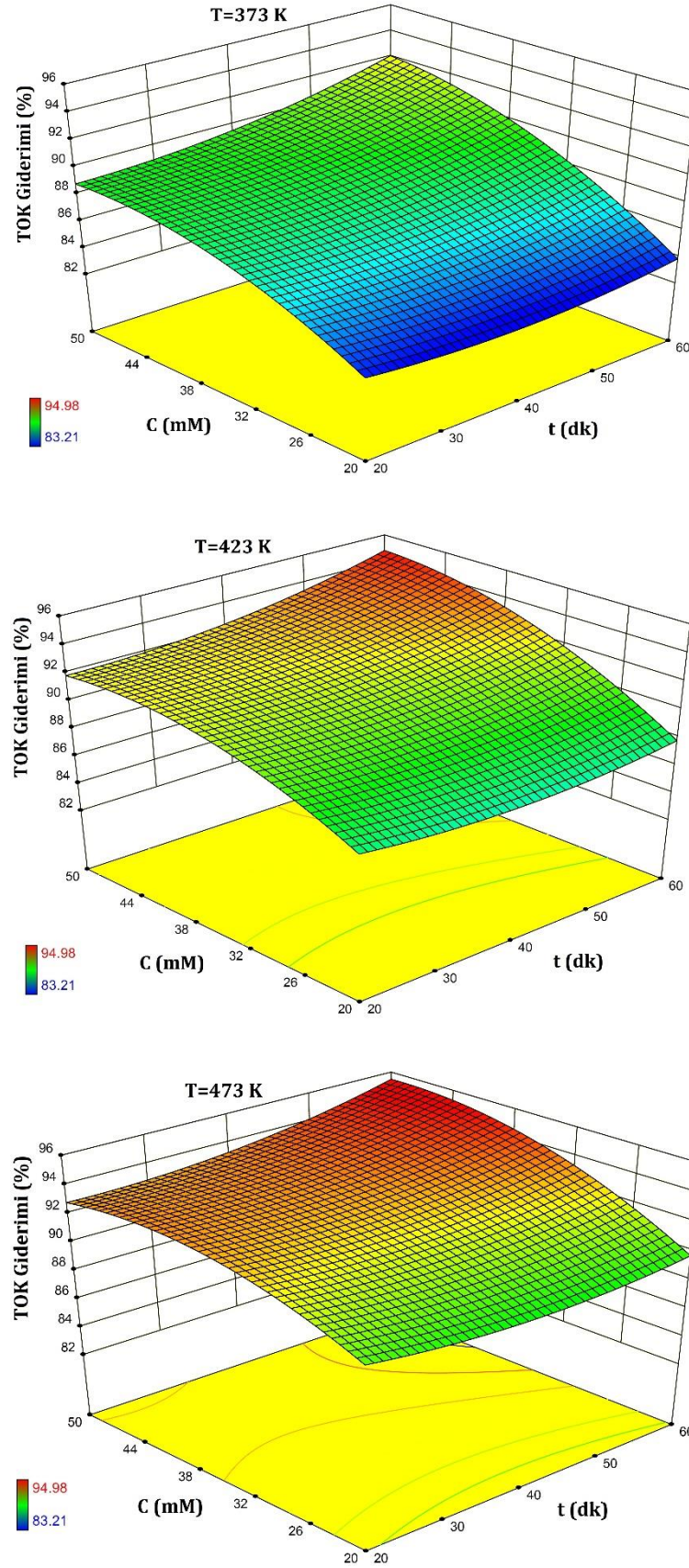
Şekil 4.43'deki grafikler incelendiğinde öncelikle ilk grafikte $K_2S_2O_8$ derişimi en düşük değeri olan 20 mM'da sabit tutulduğu durumda nispeten düşük TOK giderimlerinin olduğu mavi bölgeler mevcuttur. Kademeli olarak oksidant derişimi arttıkça elde edilen verimlerin arttığı gözlenmektedir. Grafiklerde yüksek sıcaklıkların % TOK giderim verimini nispeten arttırırken deney süresinin cevap üzerinde düşük etkisinin olduğu görülmektedir.

Şekil 4.44 incelendiğinde ise sıcaklığın 373 K den 473 K'e yükseltilmesiyle daha yüksek % TOK giderimlerinin elde edilebileceği açıkça görülmektedir. Özellikle son grafik de yoğun kırmızı alanlar 30 mM ile 50 mM oksidant derişiminin olduğu kısmı göstermektedir.

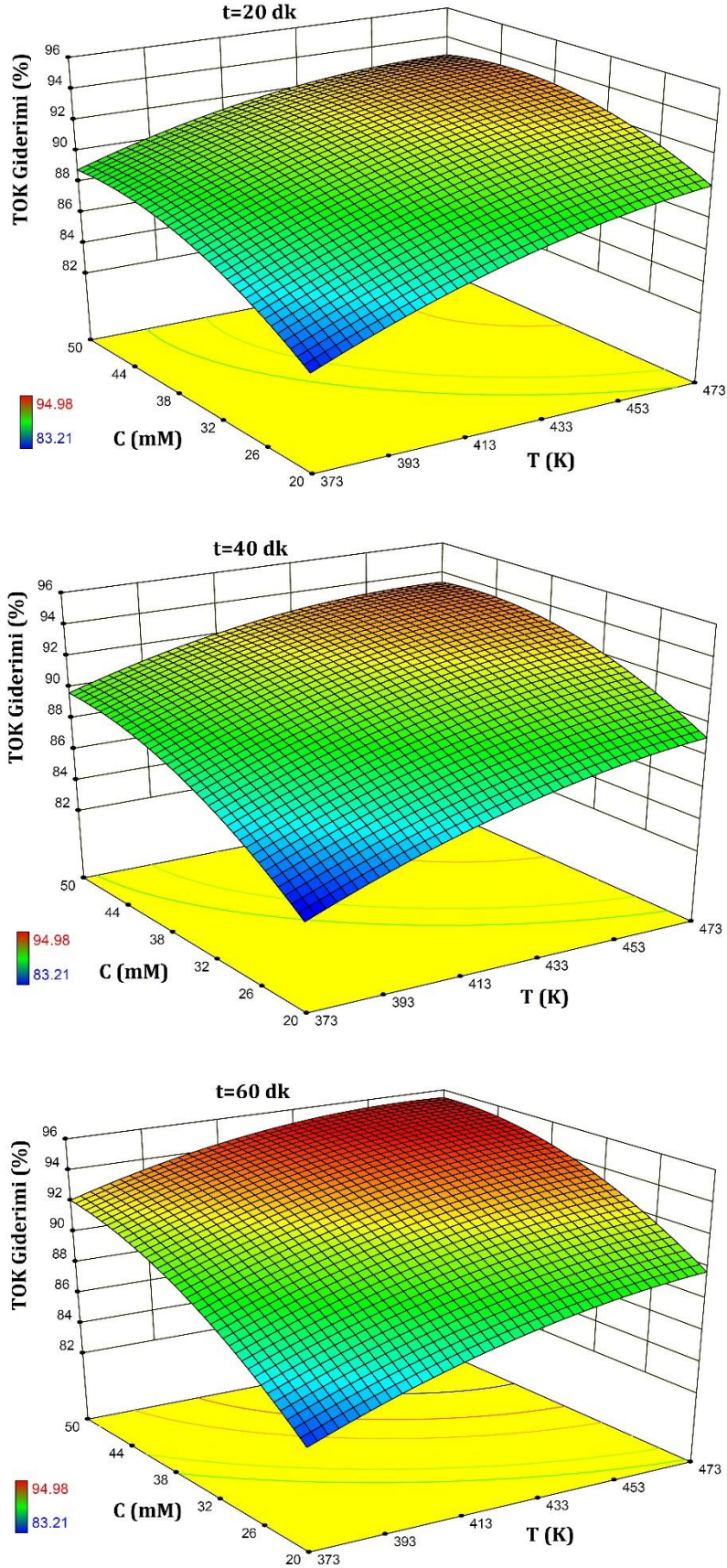
Şekil 4.45'de ise 20 dakika gibi kısa deney sürelerinde bile yüksek sıcaklık ve oksidant derişimi uygulandığında maksimum % TOK giderim değerlerinin elde edilebileceği görülmektedir. Bunun yanında deney süresinin 60 dakikaya artması durumunda nispeten daha düşük sıcaklıklarda ve oksidant derişimlerinde de maksimum % TOK giderim değerlerinin elde edilebileceği görülmektedir.



Şekil 4.43. $K_2S_2O_8$ derişiminin (C) sırasıyla 20 mM, 35mM ve 50 mM'a sabitlendiğı durumlarda sıcaklık (T) ve deney süresinin (t) dibutil ftalatın % TOK giderimine etkisi.



Şekil 4.44. Deney sıcaklığının (T) sırasıyla 373 K, 423 K ve 473 K'e sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney süresinin (t) dibutil ftalatın % TOK giderimine etkisi.



Şekil 4.45. Deney süresinin (t) sırasıyla 20 dk, 40 dk ve 60 dk'ya sabitlendiği durumlarda oksidant derişimi (C) ve deney sıcaklığının (T) Dibutil ftalatın % TOK giderimine etkisi.

4.6. Ftalatların Oksidasyon Verimlerinin Genel Değerlendirmesi

Bu çalışma kapsamında oksidasyonu gerçekleştirilen 4 ftalat için elde edilen maksimum ve minimum % TOK giderim değerleri Tablo 4.36'da gösterilmiştir. Tablodan çıkarılacak ilk sonuç kullanılan oksidantların etkileri incelendiğinde 4 ftalat için de en etkili oksidantın potasyum persülfat olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar ortaya çıkarken daha önceki bölümlerde tartıştığımız üzere özellikle sıcaklığın ve oksidant derişiminin sonuçlar üzerindeki etkileri oksidant türüne göre farklılık göstermektedir.

Tablo 4.36. Oksidasyon deneyleri sonucu elde edilen maksimum ve minimum % TOK giderimleri.

Oksidant Türü	Bileşik Adı							
	DMP		DEP		DPP		DBP	
	Maks.	Min.	Maks.	Min.	Maks.	Min.	Maks.	Min.
H ₂ O ₂	90,46	44,36	84,01	43,71	73,51	34,97	76,97	32,22
K ₂ S ₂ O ₈	95,21	78,19	91,95	68,85	88,86	72,13	94,98	83,21

H₂O₂ ile yapılan oksidasyon işlemlerinde 373 K değerine yakın sıcaklıklar maksimum % TOK giderim değerlerinin elde edilemesi için avantajlı görünmektedir. Sıcaklık arttıkça H₂O₂ ile elde edilen oksidasyon verimleri önemli ölçüde düşmektedir. K₂S₂O₈ ile yapılan oksidasyon işlemlerinde ise etkin bir şekilde sülfat radikallerin oluşması için 373 K sıcaklığı yeterli olurken ortam sıcaklığının artması bir miktar daha % TOK giderim değerlerinin artmasına yardımcı olmaktadır.

Oksidasyon işlemlerinde kullanılan oksidantların derişiminin etkisi incelendiğinde ise her iki oksidant içinde genel olarak % TOK giderimini artırıcı etkisi olduğu açıkça tüm yapılan değerlendirmelerde ortaya çıkan bir sonuçtur.

Tablo 4.36'da deney süresinin etkisi incelendiğinde ise bazı oksidasyon işlemlerinde 20 dakikalık kısa deney süreleri bile ortalama ve üstünde % TOK giderim değerlerinin elde edilmesi için yeterli olmaktadır. Yine de yapılan tüm çalışmalar düşünüldüğünde 35-40 dakikalık deney sürelerinin seçimi oluşturulan oksidasyon modelleri için en yüksek % TOK giderim değerlerinin elde edilmesini kolaylaştıracaktır.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Ftalatlar, endokrin bozucu kimyasallar içerisinde önemli bir yere sahip olan yoğun endüstriyel kullanımları ile dikkat çeken bir kimyasal sınıftır. Bu nedenle ftalat içeren atık suların doğaya bırakılması sonucu çevre ve insan üzerinde ortaya çıkardıkları olumsuz sonuçlar önemli bir konudur. Bu tez kapsamında yapılan çalışma ile ftalat içeren atık suların arıtılması için subkritik su oksidasyonu yöntemi ve beraberinde kullanılan oksidantlarla etkili bir metod geliştirilmiştir. Bu çalışmada sentetik olarak hazırlanan ftalat atık sularının oksidasyonuna ait model bir teknik oluşturulmuştur. Bu tez çalışmasında;

➤ Düşük molekül ağırlık ftatlardan olan dimetil ftalat, dietil ftalat, dipropil ftalat ve dibutil ftalat içeren sentetik atık su örneklerinin subkritik su oksidasyonu metodu ile oksidasyonu incelenmiştir.

➤ Her bir ftalatın oksidasyonu için oksidant olarak kullanılan O_2 , H_2O_2 ve $K_2S_2O_8$ 'in etkisi incelenmiş ve en etkili olan iki oksidantın H_2O_2 ve $K_2S_2O_8$ olduğu belirlenmiştir. Her bir ftalat için bu iki oksidantın Cevap Yüzey Metodunda oluşturulan deney tasarımları ile subkritik su ortamında oksidasyonları araştırılmıştır.

➤ Subkritik su oksidasyonu metodunda sistem değişkeni olarak belirlenen sıcaklık, deney süresi ve oksidant derişiminin tek başına ve sinerjetik etkileri ortaya konmuştur.

➤ Oksidasyonu işlemi sonrası her bir ftalatın giderim yüzdeleri Toplam Organik Karbon ölçümü ve HPLC metoduyla takip edilmiştir.

➤ Dimetil ftalat için H_2O_2 'nin subkritik su ortamında oksidant olarak kullanıldığı oksidasyon çalışmalarında maksimum TOK giderimi % 90,46 iken minimum elde edilen değer ise % 44,36'dır. Oksidant olarak $K_2S_2O_8$ 'in kullanıldığı subkritik su oksidasyonu çalışmalarında ise maksimum TOK giderimi % 95,21 olurken, minimum TOK giderim yüzdesi ise % 78,19 olarak gerçekleşmiştir.

➤ Dietil ftalat için H_2O_2 'nin subkritik su ortamında oksidant olarak kullanıldığı oksidasyon çalışmalarında maksimum TOK giderimi % 84,01 iken minimum elde edilen değer ise % 43,71'dir. Oksidant olarak $K_2S_2O_8$ 'in kullanıldığı subkritik su oksidasyonu çalışmalarında ise maksimum TOK giderimi % 91,95 olurken, minimum TOK giderim yüzdesi ise % 68,85 olarak gerçekleşmiştir.

➤ Dipropil ftalat için H_2O_2 'nin subkritik su ortamında oksidant olarak kullanıldığı oksidasyon çalışmalarında maksimum TOK giderimi % 73,51 iken minimum elde edilen değer ise % 34,97'dir. Oksidant olarak $K_2S_2O_8$ 'in kullanıldığı subkritik su oksidasyonu çalışmalarında ise maksimum TOK giderimi % 88,86 olurken, minimum TOK giderim yüzdesi ise % 72,13 olarak gerçekleşmiştir.

➤ Dibutil ftalat için H_2O_2 'nin subkritik su ortamında oksidant olarak kullanıldığı oksidasyon çalışmalarında maksimum TOK giderimi % 76,97 iken minimum elde edilen değer ise % 32,22'dir. Oksidant olarak $K_2S_2O_8$ 'in kullanıldığı subkritik su oksidasyonu çalışmalarında ise maksimum TOK giderimi % 94,98 olurken, minimum TOK giderim yüzdesi ise % 83,21 olarak gerçekleşmiştir.

➤ Herbir ftalat için gerçekleştirilen oksidasyon işleminin istatistiksel değerlendirmeleri Design Expert programıyla ayrıntılı olarak ANOVA testleri yardımıyla incelenmiş ve optimum oksidasyon koşulları belirlenmiştir. Ayrıca herbir ftalatın H_2O_2 ve $K_2S_2O_8$ oksidasyon modelleri için eşitlikler elde edilmiştir.

Cevap Yüzey Metodundan elde edilen eşitlikler sayesinde bundaki sonraki çalışmalarda kullanılabilecek model tasarımlar türetilmiştir. Bu eşitlikler yardımıyla hedeflenen oksidasyon verimleri için yaklaşık çalışma şartları önceden belirlenerek, zaman ve kimyasal tasarrufu yapılabilecektir. Bununla birlikte yapılan tüm bu çalışmaların kullanılabilirliği ftalat içeren gerçek endüstriyel atık sularla yapılacak çalışmalarla ortaya konulmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1]. Markarian, J., PVC additives – what lies ahead. *Plast. Addit. Compd.* **2007**, 9, 22–25.
- [2]. Keleş, A., Ftalik Asit Esterlerinden Dimetil Ftalatın Elektrokoagülasyon Prosesi İle Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008.
- [3]. Lyche J. L.; Gutleb A. C.; Bergman A.; Eriksen G. S.; Murk A. T. J.; Ropstadl E.; Saunders M.; Skaare J. U., Reproductive and developmental toxicity of phthalates. *J. Toxicol. Environ. Health, Part B* **2009**, 12, 225–249.
- [4]. Kimber I.; Dearman R. J., An assessment of the ability of phthalates to influence immune and allergic responses. *Toxicology* **2010**, 271, 73–82.
- [5]. Graham, P. R., Phthalate ester plasticizers-why and how they are used. *Environ. Health. Perspect.* **1973**, 3, 3–12.
- [6]. Phthalates information center, American Chemistry Council. <http://www.phthalates.org/whatare/index.asp>. (2006)
- [7]. Schettler, T., Human exposure to phthalates via consumer products. *Int. J. Androl.* **2006**, 29, (1), 134-139, discussion 181-185.
- [8]. NINCAS, Department of Health and Ageing, Diethyl Phthalate, Australian Government, **2008b**. 3-6.
- [9]. ATSDR. Toxicological profile for di-*n*-octylphthalate (DNOP). Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Department of Health and Human Services, 1997.
- [10]. Matsumoto, M.; Hirata-Koizumi, M.; Ema, M., Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: a review of recent studies on reproduction. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **2008**, 50, 37–49.
- [11]. Jobling, S.; Raynolds, T.; White, R.; Parker, M.; Sumpter, J. P., A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic. *Environ. Health Perspect.* **1995**, 103, 582–587.
- [12]. Higuchi, T. T.; Palmer, J. S.; Gray, L. E., Jr.; Veeramachaneni, D. N. R., Effects of dibutyl phthalate in male rabbits following in utero, adolescent, or postpubertal exposure. *Toxicol. Sci.* **2003**, 72, 301–313.
- [13]. Zhu, Y. J.; Jiang, J. T.; Ma, L.; Zhang, J.; Hong, Y.; Liao, K.; Liu, Q.; Liu, G. H., Molecular and toxicologic research in newborn hypospadiac male rats following in utero exposure to di-*n*-butyl phthalate (DBP). *Toxicology* **2009**, 260, 120–125.
- [14]. Heudorf, U.; Mersch-Sundermann, V.; Angerer, J., Phthalates: toxicology and exposure. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2007**, 210, 623–634.
- [15]. EC, 2007. Commission directive 2007/19/EC of 30 March 2007 amending Directive 2002/72/EC relating to plastic materials and articles intended to come into contact with food and Council Directive 85/572/EEC laying down the list of simulants to be used for testing migration of constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. Off. J. Eur. Union L 91 (17), 17–36.
- [16]. EC, 2005. Directive 2005/84/EC of the European Parliament and of the council of 14 December 2005 amending for the 22nd time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to

restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (phthalates in toys and childcare articles). Off. J. Eur. Union L 344, 40–43.

[17]. EU, 2015. Commission delegated directive (EU) 2015/863 of 31 March 2015 amending Annex II to Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council as regards the list of restricted substances. Off. J. Eur. Union L137, 10–12.

[18]. USEPA, Phthalates Action Plan. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Washington, DC, USA. 2012.

[19]. İTKİB Genel Sekreterliği, AB GB ve Anlaşmalar Şubesi «REACH kapsamında Yüksek Önem Arz Eden Madde (SVCH) ihtiva eden ve AB'ye ihraç edilen tekstil ve hazır giyim eşyalarının statüsü hakkında.» retrieved on 27.02.2013 from http://www.itkib.org.tr/itkib/homepage/reach/SVHC_BilgiNotu_Tablo.pdf

[20]. Staples, C. A; Peterson, D. R.; Parkerton, T. F.; Adams, W. J., The environmental fate of phthalate esters: A literature review. *Chemosphere* **1997**, 35, 667–749.

[21]. Zhengwen X.; Weiming Z.; Lu L.; Bingcai P.; Pei L.; Quanxing Z., A New Approach to Catalytic Degradation of Dimethyl Phthlate by a Macroporous OH-Type Strongly Basic Anion Exchange Resin. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 3130–3135.

[22]. Environmental Protection Agency. Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes. CERL U.S. Government Printing Office, Ohio, US, 1998; p 2-1, 2-2.

[23]. Eckenfelder, W. W., *Industrial water pollution control*. 2nd ed.; New York, USA: McGraw-Hill, Inc. 1989; p 300-310.

[24]. Yalfani, M.S.; Contreras, S.; Medina, F.; Sueiras, J., Direct generation of hydrogen peroxide from formic acid and O₂ using heterogeneous Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Chemical Communications* **2008**, 33, 3885-3887.

[25]. Yalfani, M. S., New Catalytic Advanced Processes For Wastewater Advanced Oxidation Wastewater Treatment, Doctoral Thesis, Universitat Rovira, 2011.

[26]. Molina, V. G.; Arias, M. L.; Florczyk, M.; Chamarro, E; Esplugas, S., Wet peroxide oxidation of chlorophenols. *Water Research* **2005**, 39, 795-802.

[27]. Yabalak, E.; Görmez, Ö.; Gizir, A. M., Subcritical water oxidation of prophan by H₂O₂ using response surface methodology (RSM). *Journal of Environmental Science and Health, Part B* **2018**, 53, 334-339.

[28]. Abdel daïem, M. M.; Rivera-Utrilla, J.; Ocampo-Pérez, R.; Méndez-Díaz, J. D.; Sánchez-Polo, M., Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies - A review. *Journal of Environmental Management* **2012**, 109, 164-178.

[29]. BCERC, Early Life Exposure to Phthalates and Breast Cancer Risk in Later Years. Fact sheet on phthalates. *Phthalates* 2007, 21–30.

[30]. Pivnenko, K.; Eriksen, M. K.; Martín-Fernández, J. A.; Eriksson, E.; Astrup, T.F., Recycling of plastic waste: Presence of phthalates in plastics from households and industry. *Waste Management* **2016**, 54, 44–52.

[31]. Latini, G., Monitoring phthalate exposure in humans. *Clin. Chim. Acta* **2005**, 361, 20–29.

- [32]. Wittassek, M.; Koch, H.M.; Angerer, J.; Brüning, T., Assessing exposure to phthalates – the human biomonitoring approach. *Mol. Nutr. Food Res* 2011, 55, 7–31.
- [33]. Caldwell, J.C., DEHP: genotoxicity and potential carcinogenic mechanisms – a review. *Mutat. Res.* **2012**, 751, 82–157.
- [34]. Blount, B. C.; Silva, M. J.; Caudill, S. P.; Needham, L. L.; Pirkle, J. L.; Sampson, E. J.; Lucier, G. W.; Jackson, R. J.; Brock, J. W., . Levels of seven urinary phthalate metabolites in a human reference population. *Environ. Health. Perspect.* **2000**, 108, 979 - 982.
- [35]. Jonsson, S.; Baun, Toxicity of mono- and diesters of ophthalic esters to a crustacean, a green alga, and a bacterium. *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, 22, 3037- 3043.
- [36]. Hauser, R.; Meeker, J. D.; Singh, N. P.; Silva, M. J.; Ryan, L.; Duty, S.; Calafat. A. M., DNA damage in human sperm is related to urinary levels of phthalate monoester and oxidative metabolites. *Hum. Reprod.* 2006.
- [37]. Lottrup, G.; Andersson, A. M.; Leffers, H.; Mortensen, G. K.; Toppari, J.; Skakkebaek, N. E.; Main, K. M., Possible impact of phthalates on infant reproductive health. *Int. J. Androl.* **2006**, 29, 172-180.
- [38]. Lovekamp-Swan, T.; Davis, B. J., Mechanisms of phthalate ester toxicity in the female reproductive system. *Environ. Health Perspect.* **2003**, 111, 139-145.
- [39]. Latini, G.; Del Vecchio, A.; Massaro, M.; Verrotti, A., D. E. F. C., In utero exposure to phthalates and fetal development. *Curr. Med. Chem.* **2006**, 13, 2527-2534.
- [40]. Gürdemir, Z.G., Plastik İşçilerinde Ftalat Maruziyeti İle Oksidan/Antioksidan Statü Değişiklikleri Ve Üreme Sistemi Toksisitesi Arasındaki İlişkinin İncelenmesi, DOKTORA Tezi, Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2016.
- [41]. Martino-Andrade, A.J.; Chahoud, I., Reproductive toxicity of phthalate esters. *Mol. Nutr. Food Res.* **2010**, 54, 148–157.
- [42]. Jurewicz, J.; Hanke, W., Exposure to phthalates: reproductive outcome and children health. A review of epidemiological studies. *Int. J. Occup. Med. Environ. Health* **2011**, 24, 115–141.
- [43]. Kovacic, P., How dangerous are phthalate plasticizers? Integrated approach to toxicity based on metabolism, electron transfer, reactive oxygen species and cell signaling. *Med. Hypotheses* **2010**, 74, 626–628.
- [44]. Roslev, P.; Vorkamp, K.; Aarup, J.; Frederiksen, K.; Nielsen, P.H., Degradation of phthalate esters an activated sludge wastewater treatment plant. *Water Res.* **2007**, 41, 969–976.
- [45]. Xu, L. J.; Chu, W.; Graham, N., Sonophotolytic degradation of dimethyl phthalate without catalyst: Analysis of the synergistic effect and modeling. *Water Research* **2013**, 47, 1996-2004.
- [46]. Wang, Z.; Shao, Y.; Gao, N.; Lu, X.; An, N., Degradation of diethyl phthalate (DEP) by UV/persulfate: An experiment and simulation study of contributions by hydroxyl and sulfate radicals. *Chemosphere* 2018, 193, 602 – 610.

- [47]. Zhang, X.; Feng, M.; Qu, R.; Liu, H.; Wang, L.; Wang Z., Catalytic degradation of diethyl phthalate in aqueous solution by persulfate activated with nano-scaled magnetic CuFe₂O₄/MWCNTs. *Chemical Engineering Journal* **2016**, 301, 1–11.
- [48]. Şenlik, D., Evaluation of Phthalate Esters In Pasteurized Milk Samples and Their Packages By Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS), The Graduate School of Natural And Applied Sciences of Middle East Technical University, Ankara, 2014.
- [49]. Yang-Hoon, K.; Min, J.; Kyung-Dong Bae Man Bock Gu, Lee, J., Biodegradation of dipropyl phthalate and toxicity of its degradation products: a comparison of *Fusarium oxysporum* f. sp. pisi cutinase and *Candida cylindracea* esterase. *Arch Microbiol* **2005**, 184, 25–31.
- [50]. Zhang, M.; Hu, Y.; Liu, S.; Cong, Y.; Liu, B.; Wang, L., Rapid monitoring of dipropyl phthalate in food samples using a chemiluminescent enzyme immunoassay. *Food Anal. Methods* **2012** 5, 1105–1113.
- [51]. Zhang, M.; Hu, Y.; Liu, S.; Cong, Y.; Liu, B.; Wang, L., A highly sensitive enzyme-linked immunosorbent assay for the detection of dipropyl phthalate in plastic food contact materials. *Food and Agricultural Immunology* **2013**, 24, 165-177.
- [52]. Sung, H.; Lin, Y.; Hsiao, C., Differential immune responses of the green neon shrimp (*Neocaridina denticulata*) to dipropyl phthalate. *Fish & Shellfish Immunology* **2011**, 31, 511-515.
- [53]. NICNAS, National Industrial Chemicals Notification And Assessment Scheme Gpo Box 58, Dibutyl phthalate, Sydney NSW 2001 AUSTRALIA, www.nicnas.gov.au (November 2013)
- [54]. Adira, M.; Combellesb, C. M. H.; Mansura, A.; Ophira, L.; Hourvitza, A.; Orvietoa, R.; Dora, J.; Machtingera, R., Dibutyl phthalate impairs steroidogenesis and a subset of LH-dependent genes in cultured human mural granulosa cell in vitro. *Reproductive Toxicology* **2017**, 69, 13–18.
- [55]. Ledakowicz, S. ve Gonera, M., 1998. Optimisation of oxidan dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. *Water Resource.*, 33, 2511-2516.
- [56]. Yabalak, E., Subkritik Su Oksidasyonu İle Farklı Oksidantlar Kullanarak 6 Aminopenisillanik Asit Ve Kloksasillin Maddelerinin Bozunmasının İncelenmesi, Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2015.
- [57]. Ahmad, U.M.; Pu, Y.; Qi, W.; Foster, N.R.; Chen, J.F.; Wang, D., Efficient Treatment of Actual Pharmaceutical Wastewater by Wet Oxidation Process in Subcritical Water Apparatus. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2017**, 95, 2056-2062.
- [58]. Cheng, K.; Yang, W.; Wang, H.; Zhou J.; Wu S.; Yu T.; Pan J., Effect of Cu(II) on Degradation and Decolorization of Rhodamine B in Subcritical Water. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2017**, 33, 643–647.
- [59]. Gary R. Peyton The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers. *Marine Chemistry* **1993**, 41, 91-103.
- [60]. Xu, L. J.; Chu, W.; Graham, N., A systematic study of the degradation of dimethyl phthalate using a high-frequency ultrasonic process. *Ultrasonics Sonochemistry* **2013**, 20, 892-899.
- [61]. Wang, Z.; Deng, D.; Yang, L., Degradation of dimethyl phthalate in solutions and soil slurries by persulfate et ambient temperature. *Journal of Hazardous Materials* **2014**, 271, 202-209.
- [62]. Yuan, B.; Li, X.; Graham, N., Aqueous oxidation of dimethyl phthalate in a Fe(VI)-TiO₂-UV reaction system. *Water Research* **2008**, 42, 1413-1420.
- [63]. Soo Oh, B.; Jung, Y.; Oh, Y.; Yoo, Y.; Kang, J., Application of ozone, UV and ozone/UV processes to reduce diethyl phthalate and its estrogenic activity. *Science of the Total Environment* **2006**, 367, 681-693.

- [64]. Mohan, S. V.; Shailaja, S.; Krishna, M. R.; Sarma, P. N., Adsorptive removal of phthalate ester (Di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon : A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 146, 278-282.
- [65]. Yabalak, E.; Görmez, Ö.; Gözmen, B.; Gizir, A. M., The solubility of Sebacic Acid in subcritical water using the Response Surface Methodology. *International Journal of Industrial Chemistry* **2015**, 6, 23-29.
- [66]. Zhang, J.; Fu, D.; Xu, Y.; Liu, C., Optimization of parameters on photocatalytic degradation of chloramphenicol using TiO₂ as photocatalyst by response surface methodology. *Journal of Environmental Sciences* **2010**, 22, (8), 1281-1289.
- [67]. Kayan, B.; Gözmen, B., Degradation of Acid Red 274 using H₂O₂ in subcritical water: Application of response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, 201-202, 100-106.
- [68]. Box G. E. P.; Wilson K.B., On the experimental attainment of optimum conditions. *Journal of Royal Statistical Society. Series B* **1951**, 13, 1-45.
- [69]. Mead, R.; Pike, D. J., A biometrics invited paper. a review of response surface methodology from a biometric viewpoint. *Biometrics* **1975**, 31, (4), 803-851.
- [70]. Wang J., Response Surface Modeling for Analog and Mixed-Signal Design, Doktora Tezi, Mellon Üniversitesi, ABD, 2008.
- [71]. Aslan, N.; Cebeci, Y., Application of box-behnken design and response surface methodology for modeling of some turkish coals. *Fuel* **2007**, 86, 90-97.
- [72]. Kwak, J. S., Application of Taguchi and response surface methodologies for geometric error in surface grinding process. *International Journal of Machine Tools and Manufacture* **2005**, 45, 327-34.
- [73]. Kincl, M.; Turk, S.; Vrecer, F., Application of experimental design methodology in development and optimization of drug release method. *International Journal of Pharmaceutics* **2005**, 291, 39-49.
- [74]. Gunaraj, V.; Murugan, N., Application of response surface methodologies for predicting weld base quality in submerged arc welding of pipes. *Journal of Materials Processing Technology* **1999**, 88, 266-75.
- [75]. Wang, G.; Mu, Y.; Yu, H., Response surface analysis to evaluate the influence of pH, temperature and substrate concentration on the acidogenesis of sucrose-rich wastewater. *Biochemical Engineering Journal* **2005**, 23, (2), 175-184.
- [76]. Cacace, J. E.; Mazza, G., Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. *Journal of Food Engineering* **2003**, 59, (4), 379-389.
- [77]. Namal Senanayake, S.P.J.; Shahidi, F., Lipase-catalyzed incorporation of docosahexaenoic acid (dha) into borage oil: optimization using response surface methodology. *Food Chemistry* **2002**, 77, (1), 115-123.
- [78]. Tellez-Luis S. J.; Moldes, A. B.; Alonso, J. L.; Vazquez, M., Optimization of lactic acid production by lactobacillus delbrueckii through response surface methodology. *Journal of Food Science* **2003**, 68, (4), 1454-1458.

- [79]. Li, M.; Feng, C.; Zhang, Z.; Chen, R.; Xue, Q.; Gao, C.; Sugiura, N., Optimization of process parameters for electrochemical nitrate removal using Box-Behnken design. *Electrochimica Acta* **2010**, 56, 265-270.
- [80]. Kumar, A.; Prasad, B.; Mishra, I. M., Optimization of process parameters for acrylonitrile removal by a low-cost adsorbent using Box-Behnken design. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 150, 174-182.
- [81]. Bezerra, M. A.; Santelli, R. E.; Oliveira, E. P.; Villar, L. S.; Escaleira, L. A., Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* **2008**, 76, 965-977.
- [82]. Ferreira, S. L. C.; Bruns, R. E.; Ferreira, H. S.; Matos, G. D.; David, J. M.; Brandao, G. C.; da Silva, E. G. P.; Portugal, L. A.; dos Reis, P. S.; Souza, A. S.; dos Santos, W. N. L., Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta* **2007**, 597, 179-186.
- [83]. Moghaddam, S. S.; Alavi Moghaddam, M. R.; Arami, M., Response surface optimization of acid red 119 dye from simulated wastewater using Al based waterworks sludge and polyaluminium chloride as coagulant. *Journal of Environmental Management* **2011**, 92, 1284-1291.
- [84]. Ay, F.; Çatalkaya, E.; Kargi, C. F., A statistical experiment design approach for advanced oxidation of Direct Red azo-dye by photo-Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 16, 230-236.
- [85]. Yabalak, E.; Gizir A. M., Subcritical and supercritical fluid extraction of heavy metals from sand and sewage sludge. *Journal of Serbian Chemical Society* **2013**, 78, (7), 1013-1022.
- [86]. Liang, C.; Wang, Z. S.; Bruell, C. J., Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere* **2007**, 66, 106-113.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı :Özkan GÖRMEZ

Doğum Tarihi :03.01.1984

E-mail :ozkangormez@mersin.edu.tr/ozkan.grmz@gmail.com

Öğrenim Durumu :

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya	Mersin Üniversitesi	2004-2009
Yüksek Lisans	Kimya	Mersin Üniversitesi	2009-2012
Doktora	Kimya	Mersin Üniversitesi	2012-2018

Görevler :

Görev Ünvanı	Görev Yeri	Yıl
Araştırma Görevlisi	ME. Ü. Fen-Ed. Fakültesi Kimya Ana Bilim Dalı	2010-

TEZLER

Süperkritik Karbondioksit Ortamında Elektrokimyasal Yöntem İle İletken Polimer Sentezi
Danışman: Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya
Anabilim Dalı, Yüksek Lisans, MERSİN, Türkiye, 2012.

ESERLER

Uluslararası - SCI/SCI-Expanded kategorisine giren:

1. Yabalak, E.; Görmez,.; Gizir, A. Subcritical water oxidation of protham by H₂O₂ using response surface methodology (RSM). Journal Of Environmental Science And Health, Part B, 2018, 53, 334-339.
2. Yabalak, E.; Görmez,.; Gözmen sönmez, B. Degradation, dephenolisation and dearomatisation of olive mill wastewater by subcritical water oxidation method using hydrogen peroxide: Application of multi-response central composite design. Journal Of The Serbian Chemical Society, 2018, 83, 111-119.
3. Emire, Z.; Yabalak, E.; Görmez,.; Gizir, A. Solubility and degradation of paracetamol in subcritical water. Journal Of The Serbian Chemical Society, 2016, 81, 1-9.
4. Yabalak, E.; Görmez,.; Gözmen, B.; Gizir, A. The solubility of sebacic acid in subcritical water using the response surface methodology. International Journal Of Industrial Chemistry, 2015, 6, 23-29.

Uluslararası - ESCI kapsamındaki dergilerde yayımlanan tam makale:

1. Emgili, H.; Yabalak, E.; Görmez,.; Gizir, A. Degradation of Maxilon Blue GRL Dye Using Subcritical Water and Ultrasonic Assisted Oxidation Methods. Gazi University Journal Of Science, 2017, 30, 140-150.

Uluslararası - Tam Metin – Sözlü

1. Külekçi, B.; Yabalak, E.; Görmez, Ö.; Gizir, A., Application Of Response Surface Method For Ultrasonic Degradation Of Procion Crimson H-Exl. 2.Uluslararası Su Ve Sağlık Kongresi, 2017-02-13, 2017-02-17, Antalya, Türkiye, 2017.
2. Görmez, Ö.; Yabalak, E.; Gizir, A., Subcritical Water Oxidation Of Dimethyl Phthalate Using $K_2S_2O_8$: Application Of Response Surface Methodology (RSM). 2. Uluslararası Su Ve Sağlık Kongresi, 2017-02-13, 2017-02-17, Antalya, Türkiye, 2017.
3. Emgili, H.; Yabalak, E.; Görmez, Ö.; Çirimi, D.; Gizir, A., Maxilon Blue Grl Boyasının Bozunmasının Subkritik Su Oksidasyonu Ve Ultrasonik Oksidasyon Yöntemleri İle İncelenmesi. 2. Uluslararası Su Ve Sağlık Kongresi, 2017-02-13, 2017-02-17, Antalya, Türkiye, 2017.

Uluslararası - Özet – Sözlü

1. Yabalak, E.; Görmez, Ö.; Gözmen, B., Purification of olive mill wastewater by subcritical water oxidation using hydrogen peroxide: Application of response surface methodology.. 8th Black Sea Conference on Analytical Chemistry, 2018-05-09, 2018-05-11, İSTANBUL, Türkiye, 2018. <http://bbcac2018.firat.edu.tr/>
2. Rat, M.; Görmez, Ö.; Yabalak, E.; Gizir, A., Degradation of Sodium Anthraquinone 2-Sulfonate Using Nano Metal Oxide Catalyst Synthesized in Subcritical Water. International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, 2018-05-09, 2018-05-12, ANTALYA, Türkiye, 2018.
3. Yabalak, E.; Görmez, Ö.; Gizir, A., Degradation Of Protham In Subcritical Water Medium: Application Of Box-Behnken Design. Fifth Kuwait Conference of Chemistry, 2018-03-12, 2018-03-14, KUVEYT, Kuveyt, 2018.
4. Görmez, Ö.; Yabalak, E.; Gözmen Sönmez, B., Treatment of olive mill wastewater by $K_2S_2O_8$ in pressurized hot water/subcritical water. International Advanced Researches & Engineering Congress-2017, 2017-11-16, 2017-11-18, OSMANİYE, Türkiye, 2017.
5. Görmez, Ö.; Yabalak, E.; Kıрма, F.; Gözmen Sönmez, B., Advanced oxidation process to improve the mineralization of olive oil mill effluents. 2nd International Mediterranean Science and Engineering Congress, 2017-10-25, 2017-10-27, ADANA, Türkiye, 2017.

Uluslararası - Özet - Poster

1. Yabalak, E.; Görmez, Ö.; Gizir, A., Total Polyphenol Content Of Methanolic Extract From *Arum Dioscoridis* Sm. Var. *Dioscoridis*. Uluslararası Tıbbi Ve Aromatik Bitkiler Kongresi, 2017-05-09, 2017-05-12, Konya, Türkiye, 2017.
2. Yabalak, E.; Külekçi, B.; Görmez, Ö.; Gizir, A., Subcritical Water Oxidation Of Procion Crimson H-Exl Using Response Surface Methodology (Rsm). 1st International Mediterranean Science And Engineering Congress, 2016-10-26, 2016-10-28, Adana, Türkiye, 2016.
3. Görmez, Ö.; Yabalak, E.; Gizir, A., Subcritical Water Degradation Of Dimethyl Phthalate Using Response Surface Methodology (Rsm). 1st International Mediterranean Science And Engineering Congress, 2016-10-26, 2016-10-28, Adana, Türkiye, 2016.
4. Demir, A.; Görmez, Ö.; Yabalak, E.; Gizir, A.; Binzet, R., Extraction Of *Onosma Halophila* Using Various Extraction Methods And Comparison Of Extraction Yields. 4th Kuwait Conference Of Chemistry, 2016-03-20, 2016-03-22, Kuveyt, Kuveyt, 2016.
5. Emire, Z.; Yabalak, E.; Görmez, Ö.; Gizir, A., Degradation And Solubility Of Paracetamol In Subcritical Water. 4th Kuwait Conference Of Chemistry, 2016-03-20, 2016-03-22, Kuveyt, Kuveyt, 2016.
6. Yılmaz, Ö.; Görmez, Ö.; Şimşek Kuş, N.; Gültekin, M., Synthesis Of Furan Derivatives; The Antioxidant Properties Of Synthesized Furan Derivatives. Trans Mediterranean Colloquium On Heterocyclic Chemistry (Tramech VIII), 2015-11-11, 2015-11-15, Antalya, Türkiye, 2015.
7. Görmez, Ö.; Gözmen, B.; Yabalak, E.; Gizir, A., Single And Combined Effect Of Oxidant On Sub-Critical Water Oxidation Of Basic Red 18 Dye Solution. First International Conference On Green Chemistry And Sustainable Technologies, 2015-09-30, 2015-10-03, İzmir, Türkiye, 2015.
8. Yılmaz, Ö.; Görmez, Ö.; Şimşek Kuş, N.; Gizir, A., Diels-Alder Reactions In Supercritical Carbondioxide. First International Conference On Green Chemistry And Sustainable Technologies, 2015-09-30, 2015-10-03, İzmir, Türkiye, 2015.
9. Yabalak, E.; Gizir, A.; Görmez, Ö.; Gözmen, B.; Döndaş, H., Investigation Of 6-Aminopenicillanic Acid And Cloxacillin Degradation Using Subcritical Water Oxidation By Various Oxidants. First International Conference On Green Chemistry And Sustainable Technologies, 2015-09-30, 2015-10-03, İzmir, Türkiye, 2015.
10. Görmez, Ö.; Gözmen, B.; Turabık, M., Mineralization Of Basic Red 18 Azo Dye In Aqueous Solution By Electro-Fenton, Electro-Activated Persulfate And Unified Electro-Fenton/Persulfate Systems. First International Conference On Green Chemistry And Sustainable Technologies, 2015-09-30, 2015-10-03, İzmir, Türkiye, 2015.

11. Yabalak, E.; Görmez, Ö.; Bayar, H.; Gözmen, B.; Gizir, A., Basic Red 46 Ve Basic Yellow 28 Boyalarının Subkritik Su İle Oksidasyonu. VI. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 2012-09-03, 2012-09-07, Hatay, Türkiye, 2012.

Ulusal - Özet – Poster

1. Şensoy, T.; Görmez, Ö.; Yabalak, E.; Gizir, A., Katalitik Islak Hava Oksidasyonunda Katalizör Olarak Kullanılan Nano-Metal Oksitlerinin Süperkritik CO₂ Ortamında Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu. V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 2015-04-22, 2015-04-25, Mersin, Türkiye, 2015.
2. Yabalak, E.; Görmez, Ö.; Gözmen, B.; Gizir, A., Sebasik Asitin Subkritik Sudaki Çözünürlüğünün Cevap Yüzey Yöntemi (RSM) İle Belirlenmesi. VI. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 2012-09-03, 2012-09-07, Hatay, Türkiye, 2012.
3. Görmez, Ö.; Yabalak, E.; Gizir, A., Süperkritik Karbondioksit Ortamında Elektrokimyasal Yöntem İle İletken Polimer Sentezi. VI. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 2012-09-03, 2012-09-07, Hatay, Türkiye, 2012.
4. Bayar, H.; Görmez, Ö.; Yabalak, E.; Gözmen, B.; Sönmez, Ö., 'Basic Yellow 28 Boyasının Sulu Çözeltilisinin Persülfat/Fe²⁺ Reaktifleri ile Oksidatif Bozunmasının Cevap Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu. 25. Ulusal Kimya Kongresi, 2011-06-27, 2011-07-02, Erzurum, Türkiye, 2011.
5. Yabalak, E.; Görmez, Ö.; Bayar, H.; Gizir, A., Subkritik ve Süperkritik Akışkanlarla Kum ve Arıtma Çamurundan Ağır Metal Ekstraksiyonu. 25. Ulusal Kimya Kongresi, 2011-06-27, 2011-07-02, ERZURUM, Türkiye, 2011.