

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİSFENOL A İÇEREN ATIKSULARIN NANO TİTANYUM DİOKSİT
KULLANILARAK KATALİTİK OZONLAMA VE FOTOKATALİTİK
OZONLAMA YÖNTEMLERİ İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melisa SIRMA

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Prof.Dr. İ. Ayhan ŞENGİL

Eylül 2021

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

**BİSFENOL A İÇEREN ATIKSULARIN NANO TİTANYUM DİOKSİT
KULLANILARAK KATALİTİK OZONLAMA VE FOTOKATALİTİK
OZONLAMA YÖNTEMLERİ İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melisa SIRMA

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 09.09.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı

Üye

Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Melisa SIRMA

09.09.2021

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmam boyunca bana yardımcı olan, öğrencisi olmaktan her zaman büyük bir gurur duyduğum, bilgi ve tecrübesini benimle paylaşarak çalışmalarına değer katan, daima yol gösterici olan çok kıymetli hocam Sn. Senyör Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL'e, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam sırasında bilgi ve desteğini her zaman hissettiğim çok değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Füsun BOYSAN'a sonsuz saygılarımı sunarım. Çalışmamın hazırlanma sürecinin her aşamasında bilgilerini ve değerli zamanını esirgemeyerek bana her fırsatta yardımcı olan, tezimin yazımında ve çalışmamın gidişatında her sorunumda yanımda olarak büyük bir destek gösteren çok değerli hocam Sn. Öğr. Gör. Dr. N. Pınar TANATTI'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında desteklerini benimle paylaşan değerli hocalarım Sn. Arş. Gör. Muhammed HAS, Sn. Arş. Gör. Gamze KATIRCIOĞLU SINMAZ, Sn. Arş. Gör. Büşra ERDEN, Sn. Arş. Gör. Meryem AKSU'ya ve sevgili arkadaşım Sn. Arş. Gör. Mesut SEZER'e teşekkür ederim.

Hayatımın her alanında beni sonsuz destekleyen, çok kıymetli bilgi ve de tecrübelerini benimle paylaşarak yoluma ışık tutan, her konuda her zaman en doğru kararı almamı sağlayarak bu eğitimi tamamlamamda büyük bir özveri gösteren çok sevgili nişanlım Sn. Arş. Gör. Dr. Yurdakul AYGÖRMEZ'e sonsuz teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde çok büyük emekleri olan kıymetli aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1. Genel Bilgiler	4
2.2. Bisfenol A	4
2.3. Bisfenol A'nın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	5
2.3.1. Bisfenol A'nın kullanım alanları	6
2.3.2. Bisfenol A'nın çevresel durumu	7
2.3.3. BFA ile ilgili yasal düzenlemeler	8
2.4. BFA'nın Giderim Yöntemleri.....	8
2.4.1. Katalitik ozonlama	8
2.4.1.1. Homojen katalitik ozonlama	8
2.4.1.2. Heterojen katalitik ozonlama	9
2.4.2. Fotokatalitik ozonlama	9
2.5. n-TiO ₂ Genel Özellikleri	11

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE YÖNTEM	13
3.1. Genel Bilgiler	13
3.2. Materyal	13
3.2.1. Kullanılan kimyasal ve cihazlar	13
3.2.2. Sentetik BFA numunesi hazırlanması	14
3.2.3. Katalitik ozonlama prosesi	15
3.2.4. Fotokatalitik ozonlama	16
3.3. Metot	18
3.3.1. BFA ölçüm yöntemi	18

BÖLÜM 4.

ARAŞTIRMA BULGULARI	20
4.1. pH'ın O ₃ ve O ₃ +UV Proseslerine Etkisi	20
4.2. Ozon Dozunun O ₃ ve O ₃ +UV Proseslerine Etkisi	22
4.3. n-TiO ₂ Dozunun O ₃ ve O ₃ +UV Proseslerine Etkisi	26
4.4. UV Dozunun O ₃ ve O ₃ +UV Proseslerine Etkisi	29
4.5. Reaksiyon Süresinin O ₃ ve O ₃ +UV Proseslerine Etkisi	31
4.6. Proseslerin Kinetik Açısından İncelenmesi.....	34
4.6.1. O ₃ prosesinin kinetik hesaplaması.....	35
4.6.2. O ₃ +UV prosesinin kinetik hesaplaması	36

BÖLÜM 5.

TARTIŞMA VE SONUÇ	33
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	53

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit
BFA	: Bisfenol A
C _{0BFA}	: Başlangıç BFA konsantrasyonu
Cu	: Bakır
Dak.	: Dakika
DES	: Dietilstilbesterol
EBK	: Endokrin bozucu kimyasallar
EPA	: Çevre koruma ajansı
Fe ₂ O ₃	: Demir oksit
g/L.sa	: Gram/litre.saat
İOP	: İleri oksidasyon prosesleri
L	: Litre
mg/L	: Miligram/litre
mm	: Milimetre
MnO ₂	: Mangan dioksit
ml	: Mililitre
n	: Nano
ng/L	: Nanogram/litre
nm	: Nanometre
n-TiO ₂	: Nano titanyum dioksit
NTP	: Ulusal toksikoloji programı
O ₃	: Ozon
OH [·]	: Hidroksil radikali
PET	: Polietilentereftalat
Ph	: (H ⁺) iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması
UV	: Ultraviyole

W : Watt
% : Yüzdalik ifadesi
 $\mu\text{g/L}$: Mikrogram/litre



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Bisfenol A'nın fenol ve asetondan elde edilişi	2
Şekil 2.1. BFA'nın kimyasal yapısı	5
Şekil 2.2. TiO ₂ yüzeyinin (a) ve metal yüklü TiO ₂ yüzeyinin (b) ışın ile uyarımı gösterimi.....	10
Şekil 3.1. UV-1700 spektrofotometre	14
Şekil 3.2. Bisfenol A kimyasal görünümü	15
Şekil 3.3. Katalitik ozonlama şekil gösterimi	15
Şekil 3.4. O ₃ +UV prosesi görünümü	17
Şekil 3.5. Kalibrasyon grafiği	18
Şekil 3.6. Kalibrasyon grafiği	19
Şekil 4.1. pH-verim grafiği.....	22
Şekil 4.2. Ozon dozu-verim grafiği	25
Şekil 4.3. n-TiO ₂ -verim grafiği	28
Şekil 4.4. UV ışık gücü-verim grafiği	30
Şekil 4.5. Reaksiyon süresi-verim grafiği	32
Şekil 4.6. O ₃ ve O ₃ +UV proseslerinin deneysel ve Pseudo 2. mertebe kinetiğinden hesaplanan teorik BFA giderim verimleri.....	38

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. BFA'nın genel özellikleri	6
Tablo 2.2. Titanyum dioksitin genel özellikleri	11
Tablo 4.1. pH'ın O ₃ ve O ₃ +UV proseslerine göre konsantrasyonu ve verimi	21
Tablo 4.2. O ₃ dozunun O ₃ ve O ₃ +UV proseslerine göre konsantrasyonu ve verimi	23
Tablo 4.3. n-TiO ₂ dozunun O ₃ ve O ₃ +UV proseslerine göre konsantrasyonu ve verimi	27
Tablo 4.4. UV ışık gücünün O ₃ +UV proseslerine göre konsantrasyonu ve verimi	29
Tablo 4.5. Reaksiyon süresinin O ₃ ve O ₃ +UV proseslerine göre konsantrasyonu ve verimi	31
Tablo 4.6. O ₃ prosesinin kinetik modellere göre R ² ve k değerleri	35
Tablo 4.7. O ₃ prosesinin Pseudo 2. mertebe kinetiği ile hesaplanan BFA konsantrasyonu ve deneysel verileri	36
Tablo 4.8. O ₃ +UV prosesinin kinetik modellere göre R ² ve k değerleri.....	36
Tablo 4.9. O ₃ +UV prosesinin Pseudo 2. Mertebe kinetiği ile hesaplanan BFA konsantrasyonu ve deneysel verileri	37

ÖZET

Anahtar kelimeler: BFA, Katalitik Ozonlama, Fotokatalitik Ozonlama

Son yıllarda incelenen ve yapılan çalışmalara göre, dikkat çeken konulardan biri endokrin bozucu bileşiklerin canlı vücuduna geçişi olduğunda endokrin sisteminin sentezlemiş olduğu endojen yapılmı kimyasalların aktivitelerini değiştirmeleri ve kopyalamalarıdır. Bu bileşiklerin sadece endokrin sistemi etkilemekle kalmayıp birçok organı ve üriner sistemini ve ayrıca tiroid bezlerini etkilediği belirtilmektedir. Endokrin bozucu yapıya sahip bileşikler, çevrede doğal bir şekilde rastlanabileceği gibi sanayi ve endüstriyel üretimler neticesinde çevreye atılabilmektedirler. Değişen tüketim alışkanlıklarına göre dondurulmuş, paketlenmiş ve konserve yiyeceklere olan talebin artmasıyla birlikte ambalaj ve paketlemede kullanılan Bisfenol A'nın (BFA) gıdalara kütle transferi yoluyla geçiş yaptığı gözlemlenmiştir. BFA varlığının çevreye yayılımı, atıksu arıtma tesislerinin deşarj sularının yayılımından kaynaklanmaktadır. BFA'nın yaygın kullanımı ve çok çeşitli uygulamaları, toksisitesi ve östrojen reseptörlerini bloklarak taklit etmesi nedeniyle endişelere sebep olmaktadır. Kullanımının artışıyla birlikte gelecekte polikarbonat yapılmı atık miktarının artış göstermesi beklenen sonuçlardan biri olmaktadır. Bu nedenle, etkili bir yöntem ile BFA kimyasalının bozunmasını sağlamak önemli keşiflerden biri olmaktadır.

Yüksek verim elde edilmesi gözönüne alındığında BFA'nın arıtımı için ileri oksidasyon süreçlerinin su ve atıksuda yer alan BFA giderimi için uygun işlem olduğu belirtilmektedir. Yapılan bu tez çalışmasında canlı yaşamını olumsuz etkileyen BFA'nın iki farklı yöntem ile giderimi çalışılmıştır. Katalitik ozonlama ve fotokatalitik ozonlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada n-TiO₂ içeren sentetik BFA numunelerinde, pH, ozon dozu, n-TiO₂ dozu, UV ışık gücü ve süre parametreleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Deneysel verilerde katalitik ozonlama prosesinde optimum şartlar pH 6,32, ozon dozu 1200 mg/L, n-TiO₂ dozu 50 mg/L ve süre 12,5 dak. olarak belirlenmiş ve yüzde giderim verimi %95,45 olarak elde edilmiştir. Fotokatalitik ozonlama prosesinde optimum şartlar pH 6,32, ozon dozu 1200 mg/L, n-TiO₂ dozu 50 mg/L, UV ışık gücü 12 W ve süre 12,5 dak. olarak belirlenmiş ve yüzde giderim verimi %99,09 olarak elde edilmiştir.

INVESTIGATION OF THE TREATMENT OF WASTEWATERS CONTAINING BISPHENOL A BY CATALYTIC OZONATION AND PHOTOCATALYTIC OZONATION METHODS USING NANO TITANIUM DIOXIDE

SUMMARY

Keywords: BPA, Catalytic Ozonation, Photocatalytic Ozonation

According to the studies examined and conducted in recent years, one of the remarkable issues is that when endocrine-disrupting compounds pass into the living body, they change and copy the activities of endogenous chemicals synthesized by the endocrine system. It is indicated that these compounds not only affect the endocrine system but also affect many organs and urinary systems, as well as the thyroid glands. Compounds with endocrine-disrupting structure can be encountered naturally in the environment or they can be thrown into the environment as a result of industry and industrial production. It has been observed that Bisphenol A (BPA), which is used in wrapping and packaging, is transferred to foods by mass transfer with the increase in demand for frozen, packaged, and canned foods according to changing consumption habits. The spread of the presence of BPA to the environment is due to the spread of the discharge waters of the wastewater treatment plants. The widespread use and wide variety of applications of BPA raise concerns due to its toxicity and mimicry by blocking estrogen receptors. With the increase in its use, it is one of the expected results that the amount of polycarbonate-structured waste will increase in the future. For this reason, it is one of the important discoveries to degrade the BPA chemical with an effective method.

Considering the high efficiency, it is indicated that advanced oxidation processes for the treatment of BPA are suitable for the removal of BPA in water and wastewater. In this thesis study, the removal of BPA, which negatively affects living life, has been studied with two different methods. Catalytic ozonation and photocatalytic ozonation processes were carried out. In this study, studies on pH, ozone dose, n-TiO₂ dose, UV light intensity, and time parameters were carried out on synthetic BPA samples containing n-TiO₂. In the experimental data, optimum conditions in the catalytic ozonation process were determined as pH was 6.32, ozone dose was 0.12 g/L.h, the n-TiO₂ dose was 50 mg/L and duration was 12.5 min and the percentage removal efficiency was determined as 95.45%. The optimum conditions in the photocatalytic ozonation process were determined as pH was 6.32, ozone dose was 1200 mg/L, the n-TiO₂ dose was 50 mg/L, UV light intensity was 12 W and duration was 12.5 min and the percentage removal efficiency was determined as 99.09%.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

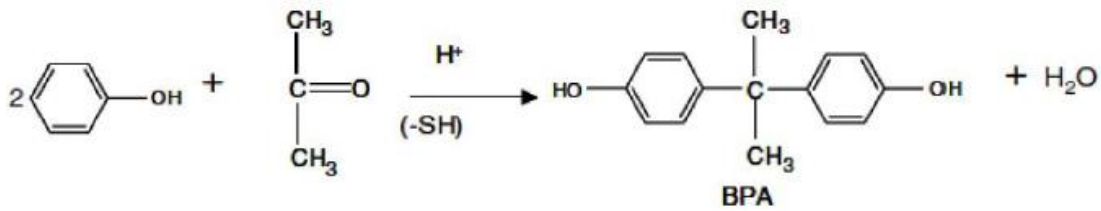
İlk olarak Rus kimyacı Dianin tarafından 1891 yılında keşfedilen Bisfenol-A [1] [2.2-bis(4-hidroksifenil) propan], dünya çapında üretim hacmi ve kullanımı en fazla olan kimyasallardan biridir [2] ve birçok sayıda tüketici ürünüde kullanılan polikarbonat olarak bilinen sert, şeffaf plastiği elde etmek için kullanılmaktadır [3]. Ayrıca epoksi reçine ve alev geciktirici olarak da kullanıldığı bilinmektedir. Tipik bir endokrin bozucu türüdür ve östrojenik aktiviteyi düşük dozda bile sağlık bakımından yüksek oranda riskli bir hale getirebilir [4].

Endokrin bozan kimyasalların, önemli organik kimyasal bileşiklerin potansiyel olarak işlevini etkilediği canlı organizmada doğal hormonlar gibi davranarak olumsuz sonuçlar ortaya çıkardığı belirlenmiştir [5]. Memeli ve memeli olmayan canlı gruplarında yürütülen birçok çalışma ile BFA'nın canlı sağlığı üzerinde olumsuz etkiler bıraktığı kanıtlanmıştır [6-7].

Yapılan çalışmalarda, BFA'nın belirli embriyotoksisiteye sahip olduğu gösterilmiştir. Yumurtalık kanseri riskini artırabilir, teratojenite, prostat kanseri, astım ve lösemi gibi hastalıklara sebep olduğu gözlemlenmiştir[8-9]. Ek olarak, BFA karaciğere zarar verebilir ve tiroksin bozukluğuna yol açarak karaciğerin yağlanmasına sebep olabilmektedir [10]. BFA, pankreas B hücresi fonksiyon bozukluğu, tiroid hormonu bozukluğu, obezite, kardiyovasküler hastalık ve diyabet gibi sağlık sorunlarına neden olduğu görülmektedir [11]. Bisfenol-A kimyasalının anne karnındaki bebek, bebek ve çocuklar üzerinde nörolojik ve davranışsal bozukluklara yol açtığı, meme bezlerini etkilediği, kızlarda erken ergenliğe geçişin olduğu olduğu da bilinmektedir [12-13].

Önemli bir türev olan fenol ve asetonun üretiminde BFA yaygın olarak kullanılmaktadır. Çok geniş kullanım alanlarına sahip olmasına rağmen endokrin sisteme zarar vermesi, birçok organ üzerinde tahribata sebep olması ile tanınmaktadır. Çeşitli endüstrilerdeki yüksek oranda kullanımı nedeniyle BFA'nın dünya çapında üretimi çok yüksek orandadır [14]. Dünya bazında bakıldığında yıllık 3.5 milyon tonun üzerinde BFA üretilip kullanılmakta ve 100 tonun üzeri de atmosfere salınmaktadır [15]. Salınan BFA kalıntıları havada, gıda maddelerinde, göllerde, ev tozlarında, denizlerde, kağıt paralarda, toprakta, içme sularında, lağımlarda ve diğer alanlarda olmak üzere tüm çevrede, günlük yaşamda kolayca karşılaşılabilecek bir şekilde bulunmaktadır [16]. Üretimde BFA'nın her yerde kullanılması sonucunda, bu kimyasalın gıda ürünleri ve ilaç, tıbbi ekipman, içecek kapları, biberonlar ve bazı mutfak eşyaları [11,17] ambalajında bulunduğu görülmüştür.

Katalizör varlığında fenolün, yüksek sıcaklık değerinde ve düşük pH ortamında aseton ile yoğunlaştırılması sonucu elde edilen BFA (Şekil 1.1.) son yıllarda arıtımı için birçok yöntem kullanılmıştır, ozon oksidasyonu [18], ultrasonik radyasyon [4], fenton oksidasyonu [19], fotokataliz oksidasyonu [20], elektrokimyasal oksidasyonu [21] kullanılan yöntemler arasındadır [4].



Şekil 1.1. Bisfenol A'nın fenol ve asetonun elde edilmesi [22].

Yapılan bu çalışmada canlı yaşamını olumsuz etkileyen, endokrin bozucu bir kimyasal türü olan BFA'nın iki farklı yöntem ile giderimi için çalışılmıştır. Çalışma kapsamında katalitik ozonlama ($\text{O}_3+\text{n-TiO}_2$) ve fotokatalitik ozonlama ($\text{O}_3+\text{UV/n-TiO}_2$) işlemleri gerçekleştirilmiştir. Sularda endokrin bozucu kimyasallar düşük konsantrasyonlar da dahi olsa, giderimde klasik arıtım yöntemlerinin verimli olmadığı

bilinmektedir. İleri oksidasyon yöntemlerinden katalitik ozonlamanın, suda var olan kalıcı organiklerin arıtımında ve mineralizasyonunda ilgi ve talebin arttığı proses olmaktadır. Gelişmiş oksidasyon prosesleri çeşitli organik bileşikleri mineralize etmek için yüksek oranda radikal oluşumu sağlayarak arıtımı geliştirirler [23,24]. İleri oksidasyon prosesleri oksidasyon enerjisi fazla olan serbest radikallerin mevcut reaksiyon ortamında üretilip, kullanılmasına dayanan arıtma yöntemleridir. Güçlü bir oksitleyici olan ozon oluşturduğu hidroksil radikalleri (OH[·]) sayesinde tüm organikleri okside edebilir [25,26]. Çeşitli türleri olan oksidasyon proseslerinin arıtımda sağladığı yararlar, yüksek verimlilik, hızlı ayrışma-bozunma ve toplam organik maddenin nispeten hızlı ve verimli bir şekilde arıtılmasını sağlamaktadır [27]. Yapılan çalışmada su kirliliği arıtımında verimli bir şekilde uygulanabilmesi için araştırmada optimum şartlarda pH, ozon dozu, n-TiO₂ dozu, UV ışık gücü ve süre parametrelerinin BFA giderme verimi üzerinde etkileri çalışılmıştır.

BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Genel Bilgiler

Bu bölümde, Bisfenol A'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri, kullanım alanları, çevresel durumu ve yasal düzenlemeler hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca literatür incelemesinde Bisfenol A'nın giderim yöntemleri hakkında bilgi verilmiştir.

2.2. Bisfenol A

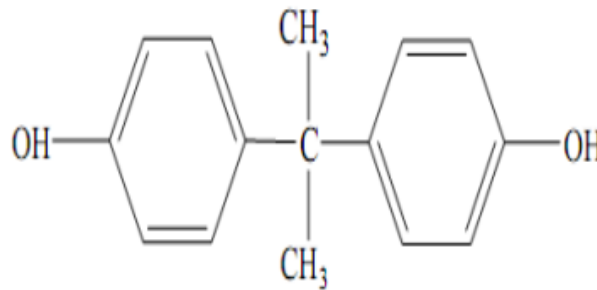
Endokrin bozucu kimyasallardan biri olan Bisfenol A (BFA), tarihte ilk kez 1891 yılında Rus kimyager Dianin tarafından sentezlenmiş ve endüstriyel alanda hızla kullanılmaya başlanmıştır. 1930'lu yıllara gelindiğinde, bilim insanları Bisfenol A'nın hormonlar üzerinde etkileri olduğunu keşfetmiştir, östrojenik aktivite gösterdiği için EBK'lar arasında sınıflandırılmıştır [28]. Östrojenik aktivite davranışından dolayı önceleri östrojen replasman tedavisinde kısa dönem kullanılmış, daha sonra dietilstilbesterol (DES) sentetik östrojeni tercih edilmiştir [29].

Endokrin bozucu kimyasallar, farklı endüstriyel işlemlerin sonucunda açığa çıkan kalıcı bir kirletici madde sınıfıdır. BFA'nın 1950 yıllarında polikarbonat ve epoksi reçine olarak plastik sanayisinde kullanım oranı artmıştır. Ayrıca metal kutuların iç yüzey kaplamalarında da sıkça tercih edilmiştir. Önemli organik kimyasal bileşikler olan endokrin bozucu kimyasalların (EBK'lar), canlı organizmada doğal hormonların işlevini potansiyel olarak etkilediği bildirilmiştir [30,31]. EBK'lardan biri olan Bisfenol A (2, 2-bis (4-hidroksifenil) propan, BFA), dünya çapında çok çeşitli uygulamaları nedeniyle atık su, içme suyu, hava ve tozda bulunmuştur [32].

Plastik sanayisinde uzun yıllar herhangi bir kanun hükmü olmadan kullanılmış ve 1976 yılların başında Çevre Koruma Ajansı (EPA), Zehirli Maddeleri Kontrol Yasası kapsamında incelenen kimyasallar içerisinde BFA'yı değerlendirmeye tabii tutmadan tehlikesiz madde olarak bildirmiştir. 1982 yılında Ulusal Toksikoloji Programı (NTP), Bisfenol A için incelenen en düşük yan etki seviyesini kilogram vücut ağırlığı başına 50 µg olarak belirlemiştir [33]. NTP'nin bildirisine karşılık, Missouri Üniversitesi'nde Fred Vom Saal tarafından yapılan çalışmada, düşük dozda BFA maruziyetinin yan etkileri olduğunu gösteren ilk çalışma olarak kayıtlara geçmiştir [34]. Daha sonra incelenen ve yapılan çalışmalarda BFA'nın endokrin sistem üzerinde etkileri olduğu, merkezi sinir sistemini olumsuz etkilediği belirtilmiştir [35]. Artan üretimi, kolay ulaşılabilirliği, yoğun talep ve birçok tüketici alanında kullanımı sebebiyle 1990 yıllarının sonunda BFA'ya olan talep artış göstermiştir.

2.3. BFA'nın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Şekil 2.1.'de gösterildiği üzere, organik bir sentetik bileşik olan BFA, iki fenol halkası arasında bir metil köprüsü içeren [2,2-bis(4-hidroksifenil) propan] olarak anılan, suda çözünebilen [36], beyaz renkte, katı ve kristalize yapıya sahip olan bir sentetik kimyasaldır. Tablo 2.1. 'de ise BFA'nın özellikleri verilmiştir.



Şekil 2.1. BFA'nın kimyasal yapısı [37].

Tablo 2.1. BFA'nın genel özellikleri [38].

BFA'nın Genel Özellikleri	
Genel adı	Bisfenol A
IUPAC adlandırması	2,2-bis (4-hidroksifenil)propan
CAS numarası	80-05-7
Moleküler formülü	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Moleküler ağırlığı	228,9
Erime noktası	153 °C
Kaynama noktası	220 °C
Yoğunluğu	1.1-1.2 kg/m ³
Buhar basıncı	25 °C'de 3.91 E-07 mm Hg
Alevlenme sıcaklığı	270 °C
Fiziksel hali ve rengi	Beyaz partikül veya toz
Sudaki çözünürlüğü	25 °C'de 120 mg/L

2.3.1. BFA'nın kullanım alanları

Bisfenol A (BFA), çok yüksek hacimlerde üretilen endüstriyel bir kimyasaldır. Ana malzeme olarak polikarbonat, epoksi reçine ve termal kağıt yapımında kullanılmaktadır. BFA'nın, yüksek şeffaflık derecesi, iyi bir termal stabilitesi, yüksek mekanik mukavemeti ve yüksek bozulma sıcaklığına sahip olması önemli fiziksel ve kimyasal özellikleri arasındadır [39]. Bu sebeple pestisit üretiminde, ateşe dayanıklı ürünlerde, evsel yüzey aktif maddelerde, kağıt üretiminde reaktif madde olarak [40-45], medikal sağlık ve diş sağlığı ekipmanlarında [46], PC, otomobil endüstrisi, spor ekipmanları, elektrikli ve elektronik cihazlarda yaygın olarak tercih edilip kullanılmaktadır. Elde edilen ürünlerin yaygın kullanımı nedeniyle, Bisfenol A zamanla dünyanın en çok tercih ettiği ve en verimli kimyasallarından biri haline gelmiştir.

Çeşitli pazarların ihtiyaçlarını karşıladığı için dünya çapında üretilen Bisfenol A, %70'lik oran ile en yüksek oranda kullanıldığı alan polikarbonat plastik üretimidir [47]. Bisfenol A'nın küresel tüketimi 2011 yılında 5,5 milyon ton olarak tahmin edilmiştir [48]. 2013 yılında 15 milyar pound küresel pazar payı ile toplu olarak üretilen dünyanın en yüksek üretim kimyasallarından biri olmaktadır [49].

2.3.2. BFA'nın çevresel durumu

Geçtiğimiz son yıllara bakıldığında, endokrin bozucu kimyasalların çevre ve canlı sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri giderek artmakta olduğu gözlemlenmektedir. Birçok tüketici ürünüde ilk sıralarda tercih edilmesi sebebiyle BFA, yüzey sularında ve toprak ortamında tespit edildiği görülmektedir. Endokrin sistemi bozucu etkisi nedeniyle, BFA insan sağlığı ve çevre için bir endişe kaynağı olarak kabul edilmiştir [50]. EBK'ların insan sağlığı üzerinde, kalp ve damarlarda tıkanıklığa (kardiyovasküler rahatsızlıklar), yeme bozukluklarına (obezite) [51], şeker hastalığına [52] sebep olacağı belirtilmiştir. Ayrıca çok düşük BFA konsantrasyonlarında dahi prostat kanseri, endometriyal hiperplazi ve kadınlarda tekrarlayan düşük gibi olumsuz etkilere yol açmaktadır [53,54].

Organik bir bileşik olan BFA kimyasalı, hayvanlar ve bitkiler için oldukça toksik bir maddedir. BFA kimyasalının birçok tüketici ürünüde kullanılması sonucunda, sektörden çıkan atıkların kanalizasyona ve toprağa geçişi neticesinde yeraltı sularına karışabileceği durumunda toprak ve su kaynaklarının kirlenmesi kaçınılmaz olmaktadır. BFA, doğada [55], insan dışkılarında ve dokularında tespit edilmiş [56,57], 2006 yılında, BFA'nın toplam çevresel deşarjı yaklaşık olarak 100 ton olarak belirlenmiştir [11].

7.78 milyar nüfusa sahip olan dünyada tüketici tarafın fazla olması sebebiyle tatlı su kaynaklarına her geçen gün daha fazla ihtiyaç duyulmaktadır. Yüzey sularında farklı değerlere sahip olan BFA için gözlemlenen değerler, nehir sularında 5-320 ng/L olarak belirlenirken, lağım sularında 20-700 ng/L olarak ölçülüp, havada ise 2-208 ng/L, yiyeceklerde 0.1-384 ng/L olarak tespit edilmiştir [58]. Toksikolojik değerlendirmeler, düşük dozlarda bile canlı organizmalar üzerindeki endokrin bozucu etkilerini göstermiştir [59,60].

2.3.3. BFA ile ilgili yasal düzenlemeler

BFA ile ilgili yasal düzenleme ilk kez 2008 yılında Kuzey Amerika'da yer alan Kanada tarafından insan ve çevre sağlığı için toksik bir kimyasal olduğu kabul edilmiştir. Ülkemizde ise Tarım ve Köyişleri Bakanlığı'nca Avrupa Birliği ile eş zamanlı olarak 2011 yılında, çeşitli bebek ürünlerinde ve bebek beslenmesinde kullanılan polikarbonat plastik olan araç ve gereçlerde BFA kimyasalının tercih edilip kullanılması yasaklanmıştır. Japonya'da Bisfenol A içeren tüketici ürünlerini yerine polietilentereftalat (PET) malzeme kullanılması BFA salınımını ve maruziyetini büyük oranda azaltmıştır [61].

2.4. BFA Giderim Yöntemleri

2.4.1. Katalitik ozonlama

Birtakım katalizörler ile ozonun oksidasyon niteliğinin geliştirilmesi organik yapıli bileşiklerin uzaklaştırılmasında sıkça tercih edilen ileri oksidasyon metotlarındanir [74]. Katalitik ozonlamanın kullanımı, sadece ozonlamanın kullanımına göre daha kısa zaman diliminde arıtım verimini arttırmaktadır [75]. Gracia.,J.L.Aragües [76] gerçekleştirdiği çalışmada ozon varlığında katalizör kullanımı; ozon gazı kullanımını azaltır, reaksiyon süresini kısaltır ve ozonlama etkinliğini artırır bulgularını edinmişlerdir.

2.4.1.1. Homojen katalitik ozonlama

Geçiş metali gruplarında yer alan metallerin, çözelti ortamında bulunmaları ve ozon molekülü yapılarının bozunması sebebiyle hidroksil radikalleri meydana gelmektedir [77]. Homojen katalitik ozonlamada temel olarak iki ana başlıkta mekanizma tarif edilmektedir; (1) ozonun bozunumu metal iyonları yardımı ile olur ve sonucunda hidroksil radikalleri veya da başka serbest radikal grupları oluşur [77,78] ve (2) metal iyonları ve organik yapıli bileşikler arasında meydana gelen kompleks yapısı ozon ile oksidasyonu sonucunda son ürünler oluşur [79,80].

2.4.1.2. Heterojen katalitik ozonlama

Heterojen ileri oksidasyon proseslerin de genel kapsamda giderilmek istenilen bileşiklerin bozunmasını sağlamak için genellikle katı formda katalizörler kullanılır. Homojen oksidasyon işlemleri ile karşılaştırıldığında kullanılan heterojen katalizörlerin daha çabuk ve kolay bir şekilde ürün ayırma özelliğine sahiptirler. Heterojen katalitik ozonlamada metal oksit yapılarının yüzeyinde ozonun bozundurulması genel metottur. Heterojen katalitik ozonlamada metal oksitler TiO_2 , MnO_2 ve Al_2O_3 gibi metal oksit bileşenlerinin ya da $Cu-TiO_2$, Fe_2O_3/Al_2O_3 vb. metal yapılarının metal oksit gruplarla birleşerek metal oksit yüzeyinde ozonun bozundurulması olarakda bilinmektedir heterojen katalitik ozonlama. Bu tür ozonlama metotlarının verimliliği genel olarak,

- metal oksit yüzeylerinin sahip olduğu fiziksel ve kimyasal niteliklere
- çözeltinin pH aralığına bağlıdır.

Literatür araştırılması özetlenecek olursa, heterojen katalitik ozonlama prosesi için iki temel işleyiş:

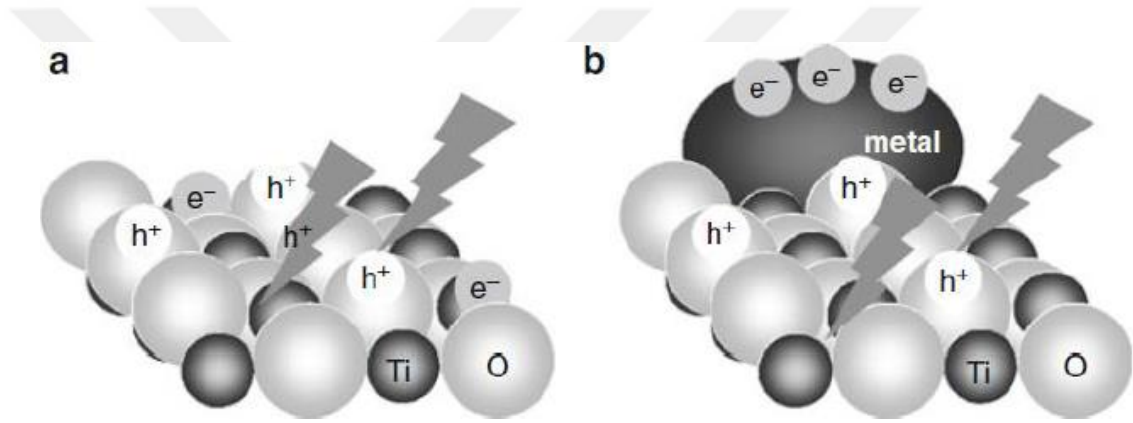
- (1) Ozon moleküllerinin katalizör yapısı yüzeyinde adsorplanması sonucunda hidroksil radikal gruplarının oluşması ve ozon molekül gruplarının bozunması [81,82]
- (2) Kullanılan katalizörün yüzeyinde adsorpsiyon ve ozon molekül yapılarının ayrışması sonucunda aktif oksidatif yüzeylere bağlı olarak birçok O radikali üretimine neden olacağı bildirilmiştir [83,84].

2.4.2. Fotokatalitik ozonlama

1970'li yılların başında Honda ve Fujishima tarafından UV ve TiO_2 'in varlığında genel amacın sudan hidrojen eldesi olduğu bir çalışmada tesadüf sonucunda TiO_2 'in fotokatalitik aktivite özelliğine rastlamışlardır. Bu çalışmanın sonucunda Honda ve Fujishima etkisi olarak bilinen 'ışık ile temizleme dönemi' olarak da adlandırılmış ve fotokataliz tarihinin başlangıcı kabul edilmiştir. TiO_2 'in organik yapıdaki molekülleri parçalayabileceği ve dünya üzerinde büyük bir sorun haline dönüşen çevre kirliliği problemlerine çözüm getirebileceği üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır [85].

Fotokatalizör, UV ışığının oluşturduğu etkiyle yüzeyde kuvvetli oksitleyici bir yapı oluşturan potansiyel bir yarı iletken olarak söylenebilir. Fotokatalizör, ışık varlığında aktifleşen bir katalizör türüdür. Gelen ışığı adsorbe ederek, enerjiyi en yüksek hale getirir ve oluşan enerjiyi reaktif maddelere ileterek kimyasal tepkimeyi başlatır. Fotokatalitik özelliğe sahip olan TiO₂ yarı iletkeninin, kanser tedavilerinde de verimli bir etki sağlayacağı Fujishima vd tarafından paylaşılmıştır [86].

Fotokatalitik metotta, değerlik bandındaki bir elektronun iletkenlik bant aralığına uyarılmasıyla, değerlik bandında boşluklar oluşturarak elektromanyetik radyasyonun absorblanması sonucunda proses başlar.



Şekil 2.2. TiO₂ yüzeyinin (a) ve metal yüklü TiO₂ yüzeyinin (b) ışın ile uyarımı gösterimi [87].

Işına maruz bırakılan katalizörün içinde ve hedef kirleticilerin oksidasyonu için meydana gelen reaktif yapıların ara yüzey reaksiyonları eşliğinde devam eden ard arda gerçekleşen seri basamaklardan oluşan bir proses çeşididir fotokatalitik prosesler [88]. Bu nedenle verimli bir sonuç elde edilmesi için potansiyel kirleticilerin belirlenen katalizörün yüzeyine iyi bir şekilde adsorbe olmaları gerekmektedir. Fotokatalitik proseslerde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda belirtilmektedir [89,90].



2.5. n-TiO₂ Genel Özellikleri

Nanopartikül sınıfında yer alan titanyum dioksit yarı iletken maddesi, ender optik ve elektriksel niteliklerinden dolayı fotokataliz uygulamalarında gelecek vaad eden ve yüksek etkinliğe sahip katalizör türüdür. Birçok fotokatalizör yapılmış maddelerin arasında titanyum dioksit yarı iletkeni günümüz ve gelecekteki sanayi ve endüstriyel alanlar için ideal bir nanopartiküldür. Yer yer titanya olarak adlandırılan titanyum dioksit (TiO₂), beyaz renkte ve toz formda bulunan, kimyasal formülü incelendiğinde TiO₂ şeklinde gösterilen, asitlerden sülfürik asit ve alkalilerde iyi bir şekilde çözünebilir, suda çözünemeyen yapıda, geçiş elementleri grubunda yer alan, titanyum maddesinin doğal olarak meydana gelen oksitidir. TiO₂ yarı iletkeni, popüler bir ultraviyole fotokatalizördür. Yapılan çalışmalara göre, organik polimer yapısındaki maddeler TiO₂ ile UV radyasyonu kombinasyonunda fotokatalitik bozunmaya uğrarlar [91,92]. Tabloda titanyum dioksit kimyasalının genel özellikleri gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Titanyum dioksitin genel özellikleri [93].

Moleküler Formülü	TiO ₂
Moleküler Ağırlığı	79.866 g/mol
Yoğunluk	4.23 g/cm ³
Erime Noktası	1843 °C
Kaynama Noktası	2972 °C
Çözünürlük	Suda çözünmez
Kırılma İndisi	2.609
Özdirenç (25 °C)	10 ¹² ohm.cm

Nanopartiküller incelendiğinde genel olarak 1 ila 100 nm arasında boyutlarına sahip partiküller olarak tanımlanmaktadır. Yarı iletken olma özelliğine sahip malzemeler metal ve ametal gruplarının arasında özelliklere sahip oldukları bilinmektedir. Malzemelerin bu özelliğe sahip olmalarından dolayı literatürde birçok uygulama alanları bulunmaktadır. Yarı iletken özelliğe sahip nanopartiküller, bant aralıklarının geniş olmasından kaynaklı bant aralığı ayarlamalarıyla, potansiyellerinde ve özelliklerinde bir takım önemli değişiklikler gözlemlenmektedirler [94].

Titanyum dioksit nanopartikülü araştırıldığında kirli su özelliğine sahip suları ve kirli gazlardan potansiyel kirletici maddeleri uzaklaştırmak için verimi yüksek fotokatalitik niteliklere sahip olmasıyla bilinmektedir. Birçok metal oksit yapıya sahip nano yapıllı fotokatalizörler (SnO_2 , Nb_2O_3 , Al_2O_3 veya ZnO) içinde üstün fotokatalitik niteliklere TiO_2 nanopartikülü sahiptir [95,96].

TiO_2 fotokatalitik reaksiyonlarının 1985'li yılların başında ilk kez Matsunaya ve arkadaşları tarafından mikrobiyal etkisini bildirmişlerdir. O zamanlardan günümüze, TiO_2 fotokatalitik yaşam faaliyetlerine son verme üzerine yapılan araştırmada birçok organizmanın (virüs, bakteri, alg) ayrıca kanser hücreleri dahil kapsamlı spektrumu üzerine dikkatli bir şekilde yürütülmüştür [97].

TiO_2 yarı iletkeninin başka bir özelliği ise yüzeyinin ışık varlığında süperhidrofilik özelliği kazanmasıyla yüzeylerde leke tutmama özelliğini sağlamaktadır [98,99]. TiO_2 'in fotokataliz özelliğinin sağladığı avantaj, yüzey ile temas durumunda olan organik maddelerin fotokatalitik olarak bozunmasına ve bunun sonucunda bu maddelerin birikme yapmasını önlemeye yardımcı olur. TiO_2 'in sahip olduğu ısıl kararlılığı ve fotokatalitik niteliklerinden dolayı kendini temizleme uygulamalarında sıkça tercih edilen materyallerden biridir [100].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1.Genel Bilgi

Bu bölümde, kullanılan kimyasallar ve kullanım oranları, kullanılan cihazlar, sentetik Bisfenol A hazırlanma süreci ve deney koşulları hakkında bilgi sunulmuştur.

3.2. Materyal

Bisfenol A içeren atıksuyun arıtılabilirliği için katı formdaki n-TiO₂ katalizörü varlığında katalitik ozonlama ve fotokatalitik ozonlama prosesleri çalışılmıştır. Bu tez çalışmasında tüm deneyler 3 tekrarlı olarak yapılmıştır.

3.2.1. Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

Deneysel çalışmalarda markası ACROS ORGANİCS olan Bisfenol A, sentetik BFA numunesi hazırlamada kullanılmıştır. Hazırlanan numunelerde pH ölçümleri için HCl ve NaOH çözeltileri asit-baz ayarlama için kullanılmıştır.

SHIMADZU marka UV-1700 model UV/Vis spektrofotometre BFA konsantrasyon ölçümlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır (Şekil 3.1.). Asit baz ayarı pH metre yardımıyla HANNA instruments markalı pH metre ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda numunelerin hazırlanması için tartım işlemlerinde AND markalı analitik terazinin GR-200 modeli kullanılırken, safsu temini MERCK markaya ait safsu cihazından numuneler için kullanılmıştır. Reaktörde homojen ortamın sağlanması için MTOPS markasının HS33 modeli manyetik karıştırıcısı kullanılmıştır. Ozon gazının elde edilmesi için, SABO ELEKTRONİK markalı SL-10 modele sahip ozon jeneratörü yapılan analizlerde kullanılmıştır. Gerçekleştirilen

tüm ölçüm ve numune hazırlama süreçleri oda sıcaklığı koşullarında yapılmıştır. Fotokatalitik işlemler için dış katmanı parlak krom çelik yapısına sahip UV lambalarının yüksekliği 300 mm ve çapı 100 mm şeklindedir. Silindir şeklinde olup eşit aralıklarla yerleştirilen, birbirinden bağımsız olarak kontrol edilebilen 6 adet 6 W enerjiye sahip UV lambaları yerleştirilmiştir. Yapılan fotokatalitik proses çalışmasında, 21 nm boyutunda olan n-TiO₂ fotokatalizör olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.1. UV-1700 spektrofotometre

3.2.2. Sentetik BFA numunesi hazırlanması

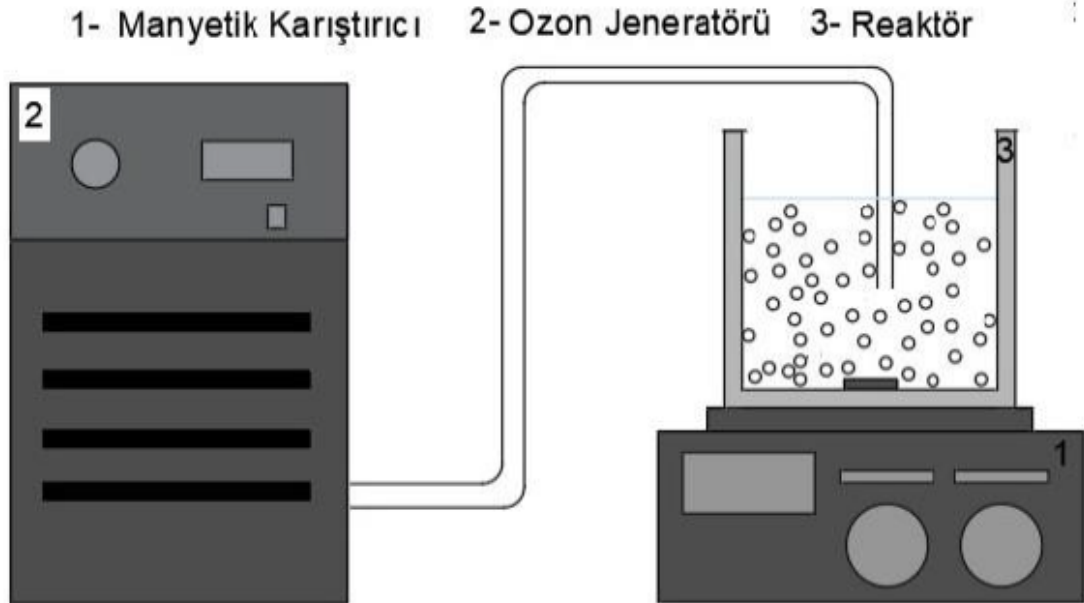
Yapılan tez çalışmasında sentetik BFA [2,2-bis(4-hidroksifenil)propan] kimyasalı kullanılmıştır. Numunelerin hazırlanma aşamalarında tartımı hassas terazide yapılan 10 mg/L Bisfenol A kimyasalı 1 L hacmindeki safsuda manyetik karıştırıcı yardımıyla çözündürülmesi sağlanarak hazırlanmıştır. Şekil 3.2.'de katı kristalize yapıda bulunan BFA kimyasalı gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Bisfenol A kimyasalı görünümü

3.2.3. Katalitik ozonlama prosesi

Yapılan tez çalışmasında katalitik ozonlama ve fotokatalitik ozonlama proseslerinin gerçekleştirildiği O₃ reaktör tasarımı Şekil 3.3.'de gösterilmektedir.



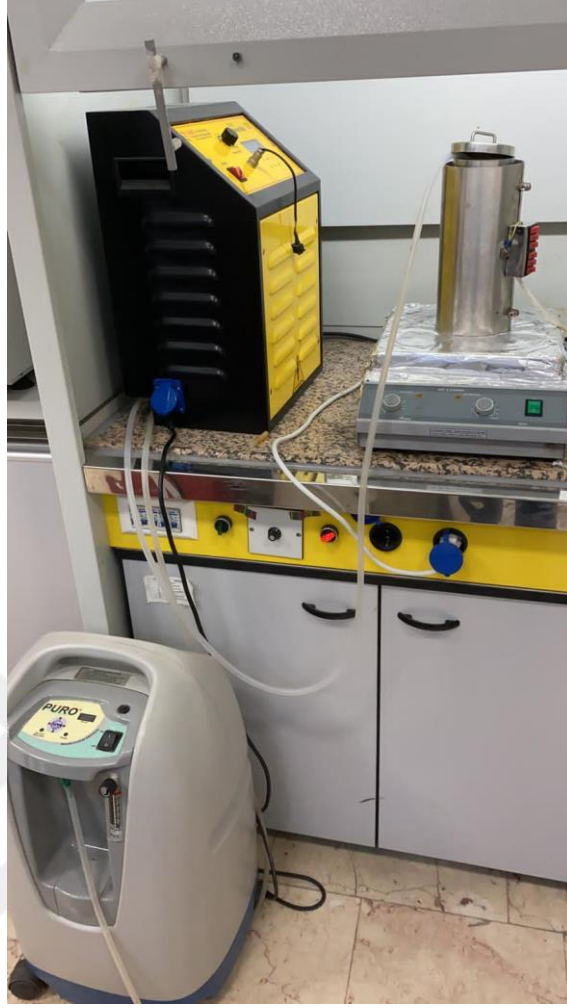
Şekil 3.3. Katalitik ozonlama şekil gösterimi [101].

Şekil 3.3.'de görüldüğü üzere 250 mL hacme sahip cam beher (reaktör) manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve ozon üretim jeneratörü ile katalitik ozonlama prosesi gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Fotokatalitik ozonlama prosesi

Fotokatalitik ozonlama prosesinde, fotokatalitik işlemler için dış katmanı parlak krom çelik yapısına sahip UV lamba sisteminin 300 mm yüksekliğe ve çapı 100 mm şeklindedir. Silindir şeklinde olup eşit aralıklarla yerleştirilen birbirinden bağımsız olarak da kontrol edilebilen 6 adet 6 W'lık enerjiye sahip UV lambaları yerleştirilmiştir.

Reaktör tasarımı 3.2.3. başlığı dahilinde şematik olarak gösterilen O₃+UV prosesi Şekil 3.4.'de gösterilmektedir.



Şekil 3.4. O₃+UV prosesi görünümü

Katalitik ozonlama prosesi, O₃+UV prosesinden farklı olarak sadece UV ünitesinin kaldırılmasıyla oluşturulmuştur. 250 mL cam beher reaktör olarak kullanılarak işlemler gerçekleştirilmiştir.

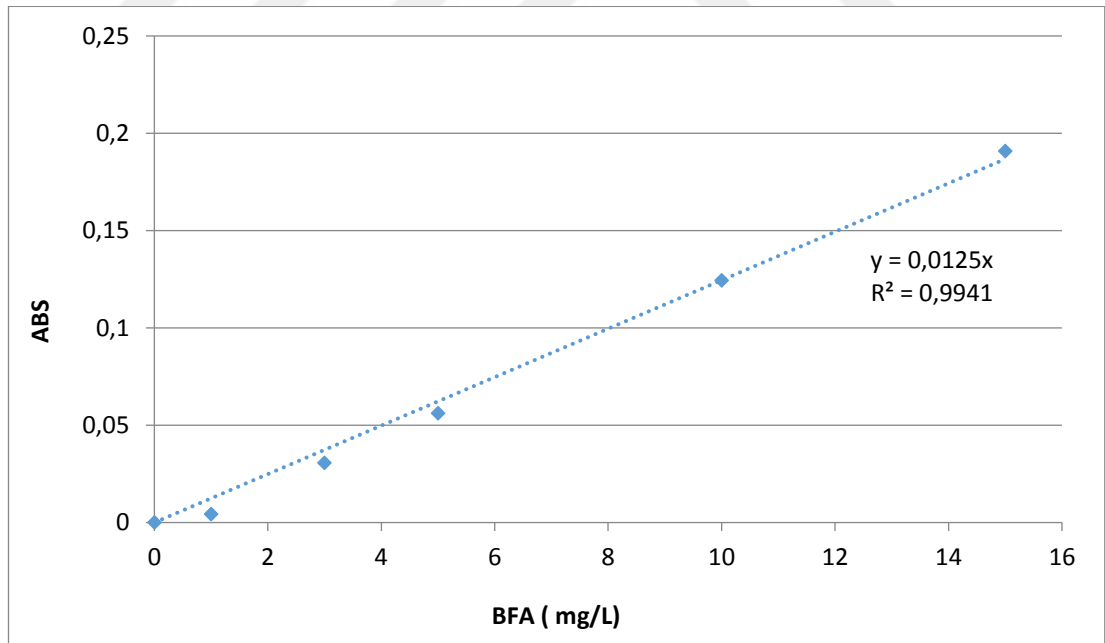
Yapılan çalışmada proseslerin optimum pH değerlerinin belirlenebilmesi için farklı pH değerlerine sahip hazırlanan numunelerin farklı ozon dozlarında ve UV ışık gücü için çalışmalar yapılmıştır. Daha sonraki adımda iki prosesinde optimum dozunun bulunması için aynı laboratuvar çalışma koşullarında ozon dozunun belirli aralıklı değerlerle artırılarak çalışma yapılmıştır. Daha sonra hazırlanan numuneler üzerinde farklı değerlere sahip n-TiO₂ yarı iletkeninin optimum değeri için çalışmalar yapılmıştır. Katalitik ozonlama prosesinden farklı olarak O₃+UV prosesinde UV ışık gücünün tespiti için hazırlanan numunelerinde pH ve ozon dozlarında sabit değerde

kalınarak UV ışık gücünde değişiklikler yapılmış ve optimum UV ışık gücü belirlenmiştir. Son olarak çalışılan iki proses için de aynı koşullar dahilinde paralel olarak süre parametresi çalışması yapılmıştır.

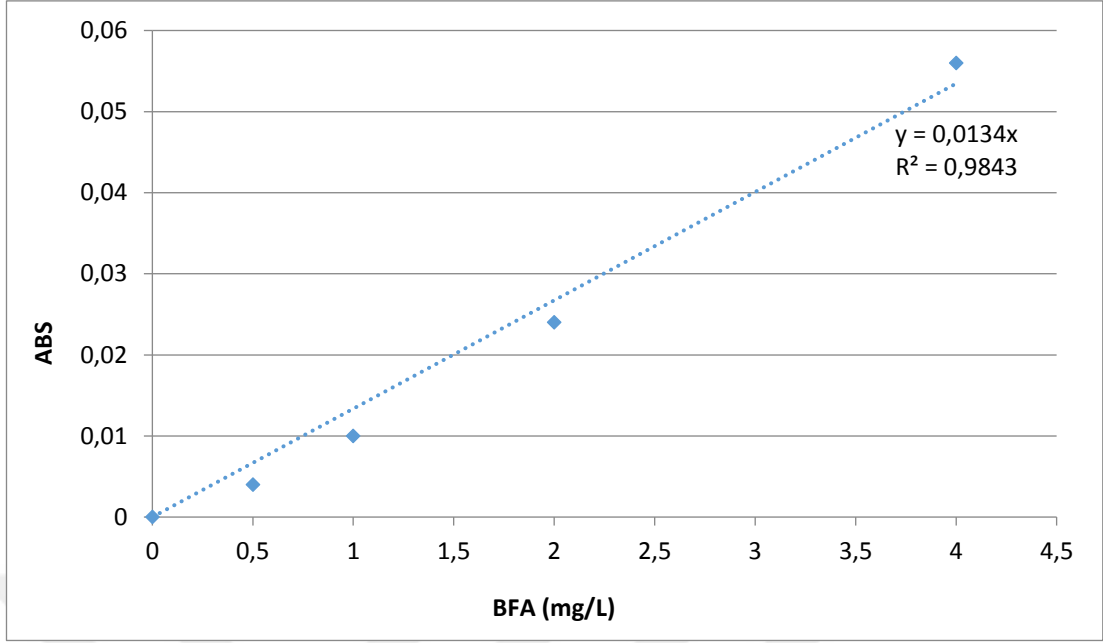
3.3. Metot

3.3.1. BFA ölçüm yöntemi

Laboratuvar ortamında hazırlanan sentetik BFA numuneleri için spektrum taraması ile 278 nm'de pik değer olduğu gözlemlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi için 1-25 mg/L kalibrasyon eğrileri için ve 0,5-4 mg/L 1,3,5,10,15,20,25 mg/L BFA çözeltileri hazırlanarak 278 nm'de absorbansları ölçülmüştür. Elde edilen değerler ile Şekil 3.5. ve 3.6.'da gösterilen kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen doğruların denklemleri analizlerde absorbans değerlerine göre BFA konsantrasyon miktarını belirlemede kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Kalibrasyon grafiği



Şekil 3.6. Kalibrasyon grafiği

Elde edilen kalibrasyon grafiğinin denklemi aşağıda belirtildiği şekilde oluşmuştur.

$$y = 0,0125x \quad (3.1)$$

$$y = 0,0134x \quad (3.2)$$

Denklem (3.1) ve (3.2) yardımıyla BFA konsantrasyon değerleri aşağıda belirtildiği üzere oluşmuştur.

$$BFA(mg/L) = \frac{0,0125}{ABS} \quad (3.3)$$

$$BFA(mg/L) = \frac{0,0134}{ABS} \quad (3.4)$$

Denklem (3.3) ve (3.4) ifadeleri kullanarak spektrofotometre cihazında gözlemlenen ABS verilerine göre BFA konsantrasyonları hesaplanabilmektedir. Yapılan bu çalışmada incelenen prosesler neticesinde BFA çıkış konsantrasyonlarının hesaplanması bu yöntem ile yapılmıştır.

BFA konsantrasyonlarına göre giderim veriminin yüzde hesaplama yöntemi aşağıda belirtilmiştir.

$$\% \text{ Giderim Verimi} = \frac{C_{OBPA} - C_{BPA}}{C_{OBPA}} \times 100 \quad (3.5)$$

Burada;

C_{OBFA} = Sentetik BFA numunesinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_{BFA} = Prosesler sonucu giderilen BFA konsantrasyonu (mg/L)

Yapılan çalışmada (Denklem 3.5) yardımıyla yüzde giderim verimleri bulunmuştur.



BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. pH'ın O₃ ve O₃+UV Proseslerine Etkisi

Katalitik ozonlama ve fotokatalitik ozonlama proseslerinin çalışma mekanizmaları, çözeltinin sahip olduğu pH değerine göre artım yüzdelerinde değişiklikler olabileceği gözlemlenmiştir. Bu sebeple pH değerinde değişiklik olduğunda sentetik BFA çözeltisinin giderim yüzdesinde de farklılıklar olacaktır. pH değeri, organik moleküllerin iyonlaşma halini, TiO₂ yüzeyinin yükünü ve seçilen katalizörün çökmesini önemli ölçüde etkileyeceği bildirilmiştir [102].

Yapılan pH çalışmasında paralel olarak iki proses dahilinde gerçekleştirilmiş olup, pH aralığının katalitik ozonlama ve fotokatalitik ozonlama prosesleri üzerine etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Çalışılan iki proste de BFA'nın C_{0BFA}=10 mg/L, ozon dozu 1200 mg/L ve 10 dakika reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Katalitik ozonlama prosesi kapsamında yapılan çalışmada 100 mL BFA numunesi için pH 3-11 aralığında belirlenen parametrelerde BFA giderimi yapılmış olup reaksiyonu süresi sonunda konsantrasyonu ölçülüp, başlangıç konsantrasyonu ile kıyaslanarak yüzde giderim verimi hesaplanmıştır.

Yapılan çalışmalar dikkate alındığında elde edilen bulgular 10. dakikada pH'ın katalitik ve fotokatalitik ozonlama prosesleri üzerindeki etkisi pH-verim grafiğinden de anlaşılacağı üzere, giderim veriminin maksimum pH değeri kendi pH'ının olduğu yani pH 6,32 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca pH-verim grafiği incelendiğinde fotokatalitik prosesin katalitik ozonlamaya göre giderim veriminin daha yüksek olduğu görülmektedir.

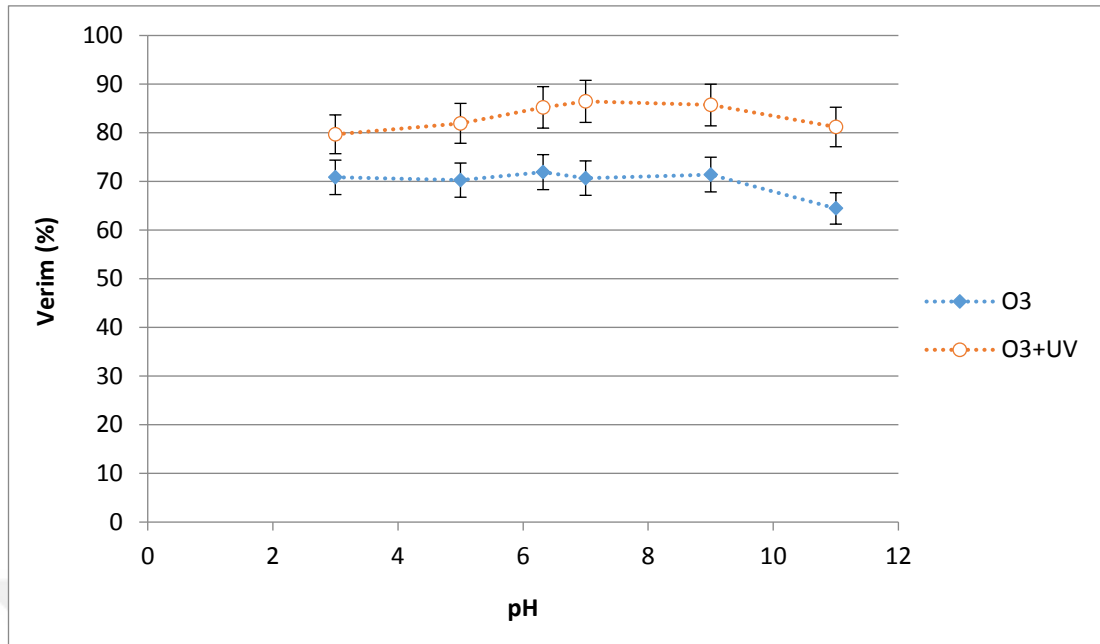
Gerçekleştirilen çalışmada ve literatür araştırması yapıldığında pH'nin O₃ ve O₃+UV proseslerinde düşük pH'larda yüzde verimin az olduğu gözlemlendi. Yapılan çalışma ile birlikte pH değerinin yükselmesiyle giderim veriminin yükseldiği tespit edilmiştir ve pH 6,32'de en iyi verim tespit edilmiştir.

Tablo 4.1. pH'nin O₃ ve O₃+UV proseslerine göre konsantrasyonu ve verimi (Reaksiyon koşulları: C_{0BFA}=10mg/L, ozon dozu=1200 mg/L, n-TiO₂ dozu=250mg/L, t=10dak., UV ışık gücü = 18 Watt).

O ₃				O ₃ +UV	
pH	Süre (dak.)	BFA (mg/L)	% Giderim verimi	BFA (mg/L)	% Giderim verimi
3	10	3,95	70,85	2,09	79,69
5	10	4,03	70,28	1,86	81,95
6,32	10	3,65	71,92	1,92	85,23
7	10	3,81	70,69	1,39	86,46
9	10	3,87	71,42	1,47	85,71
11	10	4,62	64,46	1,93	81,20

Tablo 4.1. incelendiğinde yapılan çalışmalar sonucunda pH değerindeki değişimler giderim verimini etkilemektedir. pH 6,32'de çalışılan her iki proses için yüksek giderim verimi elde edilmiştir. Yapılan literatür araştırmaları sonucunda BFA model kirleticisinin pH 2, 7, 12'deki artırım verimlerinin pH değerinden bağımsız değişebileceği sonucuna varmışlardır [103]. Gültekin ve ark. [104] tarafından incelenen çalışmada, 10 mg/L giriş konsantrasyonuna sahip BFA kirleticisinin artırımı için ozon dozu deşarjı 4,05 mg/dak. pH 3-6 ve 11 skalalarında çalışılarak sırasıyla yüzde giderim verimleri %17-%12-%35 olarak sonuç elde etmişlerdir.

Garoma ve Matsumoto [11] gerçekleştirdikleri çalışmada diyonize su ile hazırlanan sentetik BFA çözeltisinin başlangıç konsantrasyon değeri 8 mg/L, 2,2 mg/L ozon dozu deşarjı ile artırımını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada pH değerlerine göre farklı giderim verimleri gözlemlenmiştir. 14 dakikalık ozon dozu deşarjı için, pH değerlerindeki artımla birlikte giderim veriminde de artış elde etmişlerdir. Çalışılan pH 2-5 ve 7 skalalarının da sırasıyla yüzde giderim verimleri %53, %79, %92 olarak BFA'nın artırımı elde edilmiştir. Yapılan çalışmaların neticesinde yüksek pH skalalarının da (10≤) giderim veriminin azaldığını bildirmişlerdir. Şekil 4.1.'de pH'nin 10 dakikada pH-verim grafiği gösterilmektedir.



Şekil 4.1. pH-verim grafiği (Reaksiyon koşulları: $t=10$ dak., $C_{0BFA}=10$ mg/L, ozon dozu 1200 mg/L, n-TiO₂ dozu=250mg/L, UV ışık gücü=18 Watt).

Yüksek pH'ta TiO₂'nin zeta potansiyeli azalmaktadır. TiO₂'in bu özelliği sebebiyle yüksek pH'ta giderme verimi azalmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen bilgiler ile 10. dakikada pH'ın O₃ ve O₃+UV prosesleri üzerine etkisi pH-verim grafiği (Şekil 4.1.) çizildiğinde, giderim veriminin en yüksek olduğu değer pH 6,32 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca pH-verim grafiğinden anlaşılacağı üzere katalitik ozonlama ve fotokatalitik ozonlama prosesleri birlikte kullanıldığında katalitik ozonlama prosesine göre daha fazla BFA giderim verimi elde edildiği gözlemlenmektedir.

4.2. Ozon Dozunun O₃ ve O₃+UV Proseslerine Etkisi

Heterojen katalitik ozonlama prosesi, organik yapıli kirleticilerin kolay biyobozunu, karbondioksit ve su bileşiklerine hızlı bir şekilde bozunmasını sağlayan bir prosestir [105,106]. Ozon bazlı İOP'leri organik yapıli hedef kirleticilerin tekil sistemlerle karşılaştırıldığında hidroksil radikal oluşumunun daha fazla olmasını sağlamaktadır [107,108]. Bu sistemin, tekil ozonlama tekniğine kıyasla önemli temel avantajı ise, elde edilen giderim verimlerinin daha yüksek sonuçlanmasıdır [109,110].

Ozon dozunun radikal oluşumu üzerinde doğrudan etkisinin olduğundan dolayı katalitik ozonlama ve fotokatalitik ozonlama prosesleri için önemli bir parametredir. Bu sebeple ozon dozunda değişiklikler yapıldığında BFA giderim verimi de farklılık gösterecektir. Bu çalışma hazırlanan sentetik BFA numunesine uygulanan farklı ozon dozu değerlerinin BFA'nın sistemden çıkış konsantrasyon değeri ve yüzde giderim veriminin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen iki çalışmada da BFA başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L olarak hazırlanmış BFA numunesinin pH 6,32'de çalışılmıştır. Katalitik ozonlama prosesinde 100 mL numune ile çalışılarak 10 dakika ozon dozu uygulamasının ardından oluşan konsantrasyonlar ölçülmüştür. Ozon deşarj aralığı 600-3000 mg/L seçilmiş ve her iki prosese de uygulanmıştır.

O₃+UV prosesinde aynı reaksiyon koşulları altında (pH=6,32, C_{0BFA}=10mg/L ve 100 mL numune) olup fotokatalitik ozonlama için gereken UV ışık gücü 18 W olarak kullanılmıştır.

Tablo 4.2.'de yer alan bilgiler çalışılan her iki prosesin BFA çıkış konsantrasyon ve yüzde verimlerini göstermektedir.

Tablo 4.2. O₃ dozunun O₃ ve O₃+UV proseslerine göre konsantrasyonu ve verimi (Reaksiyon koşulları: C_{0BFA}=10mg/L, pH=6,32, n-TiO₂ dozu=250mg/L, UV ışık gücü = 18 Watt).

O ₃				O ₃ +UV	
O ₃ (mg/L)	Süre (dak.)	BFA (mg/L)	% Giderim Verimi	BFA (mg/L)	% Giderim Verimi
600	10	6,04	55,42	3,56	67,37
1200	10	4,10	69,71	2,09	80,85
1800	10	3,79	72,00	3,17	70,92
2400	10	3,87	71,42	2,71	75,17
3000	10	3,64	73,14	1,86	82,97

Yapılan çalışmalar doğrultusunda katalitik ozonlama prosesin de giderim verimini etkileyen en önemli parametrelerden birinin ozon dozu deşarjı olduğu belirtilmiştir [111, 112].

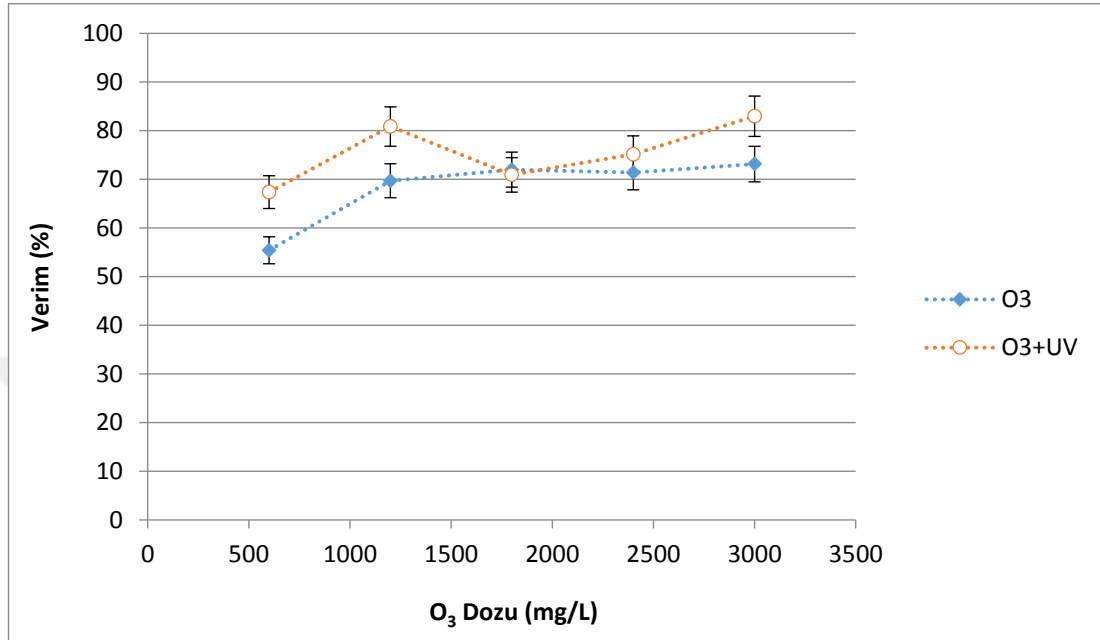
Yapılan literatür araştırmasında katalitik ozonlama prosesinde oksidasyon ve/veya mineralizasyon değerinin başlangıç ozon konsantrasyonunun arttırılmasıyla paralel olarak arttığı görülmüştür [113, 114]. Bazı araştırma grupları ise katalitik ozonlama prosesinde ozon konsantrasyon değerinin arttırılmasıyla oksidasyon veya mineralizasyon oluşma hızlarında ve etkinliklerinde önemli derecede artmadığını bildirmişler, çünkü ozon konsantrasyonu hedef kirleticinin özelliğine bağlı olarak değişmekle birlikte ayrıca oksidasyon matrisindeki oksidasyon sonucu oluşan yan ürünlere bağımlıdır [115, 116].

Ozon dozu deşarjı ile BFA kirleticisi arasında belirli bir stokiyometrik oranlama bulunmadığı daha önceki yapılan çalışmalar ile belirlenmiştir. Irmak vd. [117] bildirdiği çalışmada, hazırlanan BFA çözeltisinin 22,8 mg/L başlangıç konsantrasyon değerine sahip ve pH değeri 6,5 olarak çalışma gerçekleştirilmiştir. Ozon dozu deşarj süresi 80 dakila olarak seçilmiş ve ozon dozu deşarjını $8,96 \times 10^{-1}$ g/L.sa olarak tercih etmişlerdir. Yapılan çalışmada 80 dakikanın bitiminde 1 mol BFA kirleticisinin tamamen arıtımını sağlamak için gereken ozon dozu deşarjının 14,94 mol olduğunu bildirmişlerdir.

Lee vd. [103] farklı olarak yaptıkları çalışmada BFA model kirleticisinin başlangıç konsantrasyon değerleri 10-60 mg/L olan numunelerin, yüzde yüz etkin arıtımın gerçekleşmesi koşulu ile 1 mol BFA için 1,5-1,8 değerleri arasında farklılık gösteren mol değerlerine rastlamışlardır.

Garoma vd. [11] inceledikleri çalışmada ise başlangıç konsantrasyon değeri 8 mg/L olan BFA çözeltisi için etkin arıtımını gerçekleştirmek adına kullanılan ozon dozu deşarj değerleri 1,4-2,2-5,1 mg/L olarak kullanılmıştır. BFA molü başına düşen ozon dozu $4,5 \times 10^{-4}$ - $6,3 \times 10^{-4}$ - $8,5 \times 10^{-3}$ mol kullanılarak tüketilen ozon miktarı 5,8-7,4 - 1,0 mol olarak bildirmişlerdir. Daha önceki yapılan çalışmalarda edinilen bulgular O_3 /BFA arasındaki oran farkının nedeni olarak çeşitli parametreler sonucunda oluşturabilmektedir. pH, sıcaklık değeri, BFA başlangıç konsantrasyon değeri, çözelti karakterizasyonu ve ozon dozu deşarjı gibi çeşitli parametrelerle ilişkilendirilebilir.

Yapılan tez çalışmasında Şekil 4.2. incelendiğinde O₃/UV prosesinin O₃ prosesine göre daha fazla yüzde giderim verimi oranına sahip olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.2.'de 10.dakikada edinilen O₃-verim grafiği görülmektedir.



Şekil 4.2. Ozon dozu-verim grafiği (Reaksiyon koşulları: C_{0BFA}=10mg/L, pH=6,37, n-TiO₂ dozu=250mg/L, UV ışık gücü = 18 Watt).

Şekil 4.2.'de görüldüğü üzere O₃ prosesinde ozon dozunun BFA model kirleticisi üzerinde arıtım verimi incelendiğinde, önce artış daha sonra yakın değerlerde giderim verimi elde edildiği gözlemlenmektedir. O₃+UV prosesi için BFA gideriminde önce artış daha sonra azalma olduğu ve ardından giderim veriminde artış olduğu gözlemlenmektedir. 600 mg/L ozon dozu uygulamasında katalitik ozonlama prosesi için %55,42 BFA giderimi sağlarken fotokatalitik ozonlama prosesinde %67,37 giderim verimi elde edilmiştir. 1200 mg/L ozon dozu uygulaması ile katalitik ozonlama prosesi için elde edilen BFA % giderim verimi %69,71 elde edilirken, fotokatalitik proses için bu giderim değeri %80,85 olarak elde edilmiştir. 1800 mg/L ozon dozu çalışıldığında O₃ prosesinde %72 BFA giderim verimi elde edilirken, O₃+UV prosesi için bu giderim değeri %70,92 olarak bulunmuştur. 2400 mg/L ozon dozu çalışması yapıldığında O₃ prosesi için BFA model kirleticisinin gideriminde %71,42 olarak verim elde edilirken O₃+UV prosesi için %75,17 olarak giderim verimi elde edilmiştir. Son olarak çalışılan 3000 mg/L ozon dozu uygulandığında

BFA gideriminde çalışılan O_3 prosesinde %73,14 olarak verim elde edilirken diğer çalışılan proses olan O_3+UV prosesi için %82,97 olarak giderim verimi elde edilmiştir. Elde edilen deneysel veriler incelendiğinde birbirinden çok farklı giderim verimleri elde edilmediği gözlemlenmektedir. En neticede yapılan bu çalışmada 10. dakika reaksiyon süresince optimum ozon dozu çalışması araştırılması yapılmış ve optimum ozon dozu 1200 mg/L olarak belirlenirken, bu ozon dozu değeri için katalitik ozonlama prosesinde BFA model kirleticisi için yüzde giderim verimi %69,71 olarak belirlenirken, fotokatalitik ozonlama prosesinde ise giderim verimi %80,85 olarak belirlenmiş ve optimum ozon dozu çalışması tamamlanmıştır.

4.3. n-TiO₂ Dozunun O₃ ve O₃+UV Proseslerine Etkisi

Fotokatalitik ozonlama prosesleri için en önemli kriterler arasında yer alan kimyasal kararlılık, fotokatalitik etkinliğin yüksek olması ve toksisite değerinin düşük olması özellikleriyle TiO₂ en çok kullanılan fotokatalizör türüdür [118]. Yapılan literatür araştırmasında, heterojen sistemlerde katalizör dozundaki artış giderim verimini etkilediği ve lineer bir biçimde arttırdığı bildirilmiştir [119] ancak bu artış bir müddet sonra stabil hale geçmektedir. Bu durum, ışık saçınımındaki azalma ile alakalıdır [102].

Gracia.,J.L.Aragües [76] gerçekleştirdiği çalışmada O_3 varlığında katalizör kullanımının sağladığı avantaj için yapılan çalışma sonucunda; ozon gazı kullanımını azaltır, reaksiyon süresini kısaltır ve ozonlama etkinliğini artırır sonucuna varmışlardır.

Fotokatalitik performansın verimli olması için kullanılan fotokatalizörler oldukça önemlidir. Fotokatalitik reaksiyonlarda tercih edilen malzemelerde yüzey alanının fazla olması bu tür reaksiyonlarda daha çok alan oluşumuna sebep olacağı için daha verimli fotokatalitik performans sağlamaktadırlar [120]. Bu sebepten dolayı yapılan bu tez çalışmasında fotokatalizör olarak görev alacak malzeme TiO₂'in nano boyuttaki formu uygulanmaktadır.

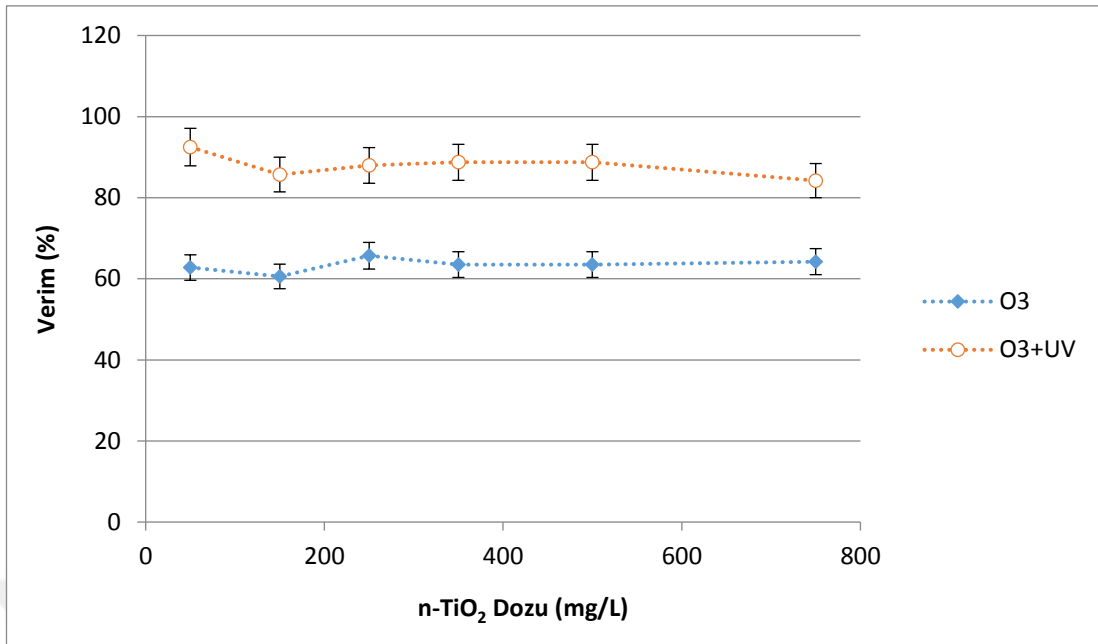
Yapılan çalışmada nano titanyum dioksit optimum dozun belirlenebilmesi katalitik ozonlama prosesinde pH 6,32'de , ozon dozu 1200 mg/L ve süre parametresi 10 dak. olarak çalışılmıştır. n-TiO₂ doz aralığı 50-150-250-350-500-750 mg/L olarak belirlenip çalışma gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik ozonlama prosesinde aynı reaksiyon şartları altında (pH=6,32 , ozon dozu 1200 mg/L, süre 10 dak.) çalışıldı, ek olarak UV ışık gücü 18 W olarak ayarlandı. Katalitik ozonlama prosesinde olduğu gibi 50-150-250-350-500-750 mg/L olarak n-TiO₂ dozlarında çalışıldı.

Aşağıda verilen tabloda çalışılan n-TiO₂ dozlarının O₃ ve O₃+UV prosesleri için yüzde giderim verimleri gösterilmektedir.

Tablo 4.3. n-TiO₂ dozunun O₃ ve O₃+UV proseslerine göre konsantrasyonları ve verimi (Reaksiyon koşulları: C₀BFA=10mg/L, pH=6,32, ozon dozu= 1200 mg/L, UV ışık gücü = 18 Watt).

O ₃				O ₃ +UV	
n-TiO ₂ dozu (mg/L)	Süre (dak.)	BFA (mg/L)	% Giderim Verimi	BFA (mg/L)	% Giderim Verimi
50	10	3,95	62,77	0,77	92,48
150	10	4,18	60,58	1,47	85,71
250	10	3,64	65,69	1,24	87,96
350	10	3,87	63,50	1,16	88,72
500	10	3,87	63,50	1,16	88,72
750	10	3,79	64,23	1,62	84,21

Tablo 4.3. incelendiğinde 10 mg/L başlangıç BFA konsantrasyonuna sahip atıksuyun, pH 6,32'de ve ozon dozu deşarjının 1200 mg/L olduğu katalitik ozonlama prosesinde 50 mg/L n-TiO₂ katalizörü kullanıldığında % giderim verimi 62,77 olarak bulunmuştur. Fotokatalitik ozonlama prosesi için aynı reaksiyon koşullarına ek olarak UV ışık gücü 18 W olarak ayarlanıp % giderim verimi 92,48 olarak bulunmuştur. Koşullar ve % giderim oranları göz önüne alındığında en uygun n-TiO₂ katalizör miktarı 50 mg/L olarak belirlenmiştir. Ayrıca fotokatalitik ozonlama prosesinde katalitik ozonlamaya göre daha yüksek oranda % giderim verimi elde edilmiştir. İki proses aynı anda kullanıldığında organik kirletici türlerin su ve atıksulardan arıtımı daha verimli olacaktır.



Şekil 4.3. n-TiO₂ dozu-verim grafiği (Reaksiyon koşulları: C_{OBPA}=10mg/L, pH=6,32, ozon dozu= 1200 mg/L, UV ışık gücü= 18 Watt).

Fotokatalitik ozonlama yönteminde, kirlenici molekülleri, ortamdaki ozon molekülleri ve fotokatalist görevli yüzey grupları arasında etkileşimin iyi bir şekilde olması ve adsorpsiyonun başarılı olması gerekmektedir. Fotokatalistin ışık emme özelliği ve gözenekliliği adsorpsiyon verimini gösterebilen

Şekil 4.3. incelendiğinde farklı değerlerdeki n-TiO₂ dozlarının katalitik ozonlama (O₃) ve fotokatalitik ozonlamaya (O₃+UV) etkisi gözlemlenmektedir. O₃ prosesi için n-TiO₂ doz uygulamaları incelenecek olursa; ilk doz (50 mg/L) uygulamasında BFA organik kirlenici üzerinde iyi bir giderim verimi (%62,77) oluştururken ikinci dozda (150 mg/L) giderim veriminde (%60,58) azalma gözlenmiştir. n-TiO₂ doz çalışmasında üçüncü dozda (250 mg/L) giderim veriminde (%65,69) artış gözlenmiştir ve dördüncü, beşinci ve altıncı doz (350-500-750 mg/L) çalışmalarında giderim veriminde neredeyse yakın değerlerde (%63,50, %63,50, %64,23) verim elde edilmiştir. O₃+UV prosesi için n-TiO₂ dozunun (50-150-250-350-500-750 mg/L) artım verimi üzerine etkisi; ilk doz uygulamasında BFA model kirlenicisinin giderim verimi yüksekken ikinci doz uygulamasında giderim veriminde azalma olduğu ve üçüncü doz uygulamasının ardından giderim veriminde artış olduğu

gözlemlenmektedir. Dördüncü ve beşinci dozlarda neredeyse sabit verimde kalındığı ve altıncı n-TiO₂ doz uygulamasında ise giderim veriminin azaldığı gözlemlenmiştir.

4.4. UV Dozunun O₃+UV Prosesine Etkisi

Fotokatalitik prosesler literatürde, tercih edilen katalizörün ışın görmesiyle ve potansiyel kirleticilerin oksidasyon işlemleri için meydana gelen reaktif oluşumların ara yüzey reaksiyonları ile ilerleyen birçok seri basamağın meydana getirdiği bir proses türüdür [88]. Ozon bazlı İOP'lerin dahilinde fotokatalitik ozonlama prosesi daha çok radikal üretimi sağladığı için dikkat çeken teknolojiler arasında yer almaktadır. Katalitik ozonlama prosesine UV ışık gücü eklenmesi ile arıtma verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada BFA model kirleticisinin fotokatalitik ozonlama prosesi ile gideriminde UV ışığının gücündeki değişimlerin BFA giderim verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Tablo 4.4.'de UV ışığının doz farklılıklarındaki giderim verimleri gösterilmektedir.

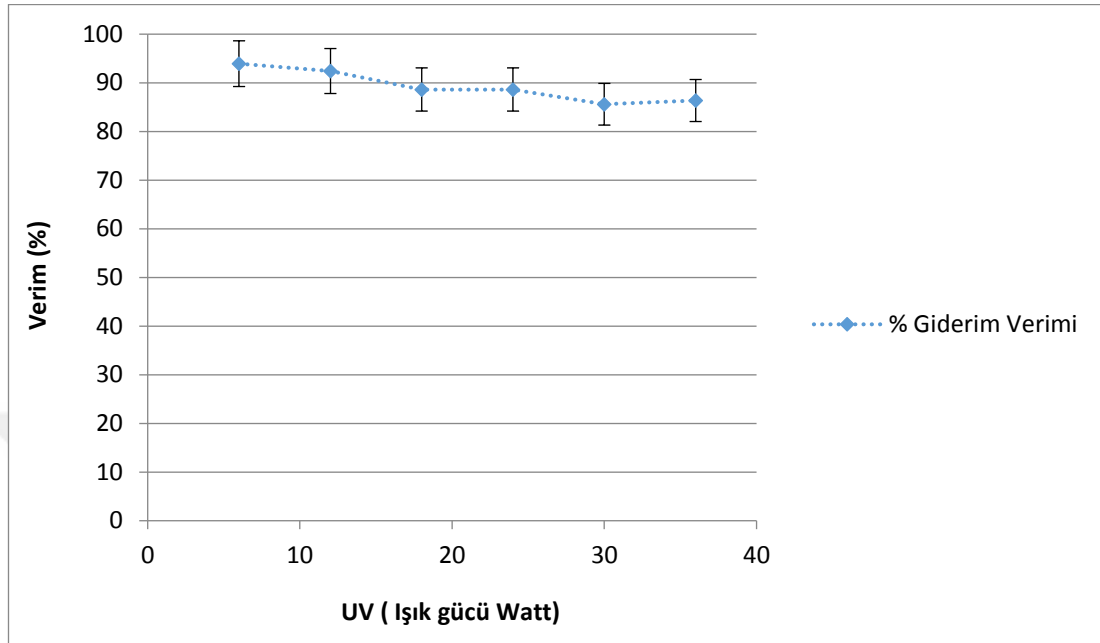
Tablo 4.4. UV ışık gücünün O₃+UV prosesine göre konsantrasyonu ve verimi (Reaksiyon koşulları:

C_{0BFA}=10mg/L, pH=6,32, ozon dozu=1200mg/L, n-TiO₂ dozu= 50mg/L).

O ₃ +UV Prosesi			
UV ışık gücü (Watt)	Süre (dak.)	BFA (mg/L)	% Giderim Verimi
6	10	0,62	93,93
12	10	0,77	92,42
18	10	1,16	88,63
24	10	1,16	88,63
30	10	1,47	85,60
36	10	1,39	86,36

100 mL hacmindeki çözelti için pH 6,32, ozon dozu 1200 mg/L, n-TiO₂ dozu 50 mg/L ve süre parametresi 10 dak. olarak çalışılmıştır. UV ışık gücü için 6-12-18-24-30-36 W aralıkları çalışılmıştır. Deneysel bulgular (Tablo 4.4.) göz önüne alındığında BFA kirleticisinin optimum giderim verimi 12 W olarak belirlenmiştir. 12 W ışık gücünde BFA % giderim verimi %92,42 olarak bulunmuştur.

Aşağıda yer alan grafikte, UV ışık gücünün fotokatalitik prosesinde BFA giderim verim grafiği bilgileri sunulmaktadır.



Şekil 4.4. UV Işık gücü- verim grafiği (Reaksiyon koşulları: $C_{0BFA}=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=6,32$, ozon dozu= 1200 mg/L , $n\text{-TiO}_2$ dozu= 50mg/L).

Ozon içerikli İOP'lerin içinde fotokatalitik ozonlama yöntemi daha çok radikal üretimi sağladığı için dikkat çeken teknolojiler arasında yer almaktadır [121,122]. Tanatti vd. [123] yaptığı çalışmada nano titanyum dioksit kullanarak fotokatalitik yöntemler ile tekstil atıksuyunun arıtılabilirliğini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada sonuçlara bakıldığında fotokatalitik ozonlamanın büyük ölçüde radikal oluşumu sağlayarak organik kirletici gideriminde %95 oranında verim elde edildiği görülmüştür.

Daha önceki yapılan çalışmalarda göz önüne alındığında UV ışığının doğrudan fotokatalitik ozonlama üzerinde etkiye sahip olduğu görülmüştür. Yapılan bu tez çalışmasının sonuçları fotokatalitik ozonlama yönteminde UV ışık gücünün organik bir kirletici olan BFA'nın gideriminde iyi bir giderim verimi sağladığı görülmektedir. Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında O_3+UV prosesi kapsamında yapılan UV ışık gücü çalışması Şekil 4.4.'den anlaşılacağı üzere BFA giderimi için, 6 W ışık gücünde %93,93 giderme verimi sağlamış, 12 W UV ışık gücü uygulandığında %92,42

olarak, 18 W ve 24 W UV ışık güçlerinde %88,63 BFA giderimi sağlanırken, 30 W UV ışık gücünde %85,60 giderim verimine ulaşılmış ve son olarak 36 W UV ışık gücü uygulaması ile çalışılarak BFA model kirleticisi üzerinde %86,36 giderim sağlamıştır. Elde edinilen deneysel veriler göz önüne alındığında BFA gideriminde fotokatalitik ozonlama prosesi için optimum UV ışık gücü dozu %92,42 giderim verimi ile 12 W olarak belirlenmiştir.

4.5. Reaksiyon süresinin O₃ ve O₃+UV Proseslerine Etkileri

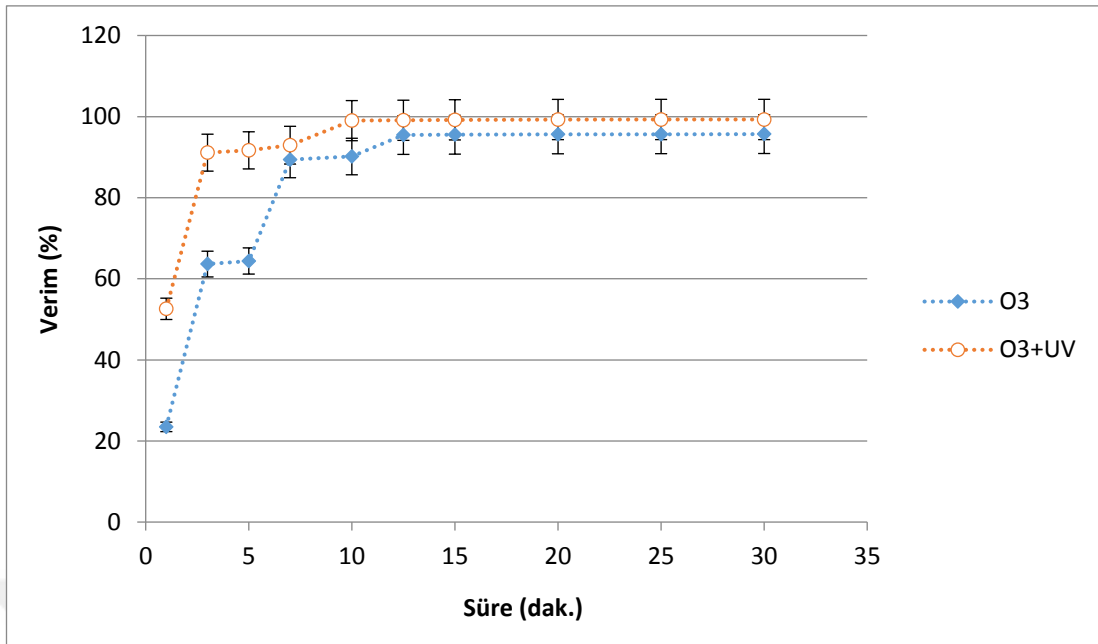
Katalitik ozonlama ve fotokatalitik ozonlama prosesleri için pH, ozon dozu, n-TiO₂ dozu etkisi çalışmaları yapılırken ön görülen sürelerle göre konsantrasyon ve BFA giderim verimleri tablosu oluşturulmuştur. Gerçekleştirilen bu çalışmada ise bulunan optimum değerler kullanılarak O₃ ve O₃+UV prosesleri için en uygun arıtma süresi çalışması gerçekleştirilmiştir.

O₃+UV ve O₃ proseslerinde C_{0BFA}=10 mg/L, pH 6,32, ozon dozu 1200 mg/L ve n-TiO₂ miktarı 50 mg/L olmak koşulu ile O₃+UV prosesinde 12 W UV ışık gücü ile çalışılmıştır. Gerçekleştirilen iki proses dahilinde oluşan BFA çıkış konsantrasyonu ve BFA % giderim verimleri Tablo 4.5.'de gösterilmektedir.

Tablo 4.5. Reaksiyon süresinin O₃ ve O₃+UV proseslerine göre konsantrasyon ve verimi (Reaksiyon koşulları: C_{0BFA}=10mg/L, pH=6,32, ozon dozu= 1200mg/L, n-TiO₂ dozu= 50mg/L, UV ışık gücü= 12W).

O ₃			O ₃ +UV	
Süre (dak.)	BFA (mg/L)	% Giderim Verimi	BFA (mg/L)	% Giderim Verimi
1	7,82	23,48	4,961	52,59
3	3,72	63,63	0,930	91,11
5	3,64	64,39	0,871	91,67
7	1,08	89,39	0,736	92,96
10	1	90,15	0,104	99
12,5	0,46	95,45	0,095	99,09
15	0,45	95,53	0,083	99,20
20	0,44	95,60	0,075	99,28
25	0,44	95,64	0,074	99,29
30	0,44	95,68	0,074	99,29

Tablo 4.5. incelendiğinde O₃ ve O₃+UV prosesleri için reaksiyon süresinin yüzde giderim verimi ile doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenmektedir. O₃ ve O₃+UV prosesleri kapsamında yürütülen çalışmalarda reaksiyon süresi artıkça giderim veriminin arttığı ve bir süre sonra her çalışılan her iki prosesde de düzenli artışın devam ettiği deney sonuçlarından gözlemlenmektedir. Her iki proses için bir süre sonra giderim verimleri stabil olarak kaldığı gözlemlenmiştir. Çalışılan her iki proses için optimum süre 12,5 dakika olarak belirlenmiştir. O₃ prosesinde 12,5 dakikada yüzde giderim verimi %95,45 olarak bulunurken O₃+UV prosesinde 12,5 dakikada yüzde giderim verimi %99,09 olarak bulunmuştur. Aşağıda belirtilen Şekil 4.5. reaksiyon süresinin O₃ ve O₃+UV proseslerine göre süre-verim grafiğine aittir.



Şekil 4.5. Reaksiyon süresi-verim grafiği (Reaksiyon koşulları: $C_{O_{BFA}}=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=6,32$, ozon dozu= 1200mg/L , $n\text{-TiO}_2$ dozu= 50mg/L , UV ışık gücü= 12W).

Deneysel bulgularda da görüldüğü üzere (Şekil 4.5.) çalışılan her iki proses için optimum değerler varlığında trend arıtma verimleri incelenmiştir. Elde edilen veriler, çalışılan her iki proses için en iyi BFA giderim verimini en uygun sürede sağlayacak optimum sürenin belirlenmesi yönünde değerlendirilmiştir. En nihayetinde reaksiyon süresinin optimum değeri 12,5 dakika olarak belirlenmiştir. 12,5 dak. reaksiyon süresince çalışılan katalitik ozonlama prosesi ile %95,45 BFA giderim verimi elde edilirken, fotokatalitik ozonlama prosesi için %99,09 BFA giderim verimi elde edilmiştir.

4.6. Proseslerin Kinetik Açından İncelenmesi

Farklı kinetik modeller yapılan bu tez çalışmasında incelenmiştir. Çalışılan her iki proses (katalitik ozonlama ve fotokatalitik ozonlama) için uygulanan kinetik değerlendirmeler 1. mertebe (Denklem 4.1), 2. mertebe (Denklem 4.2) ve Pseudo 2. mertebe (Denklem 4.3) modellerinden yararlanılarak hesaplamaları yapılmıştır.

$$\ln \frac{c_0}{c} = k.t \quad [124] \quad (4.1)$$

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot t \quad [124] \quad (4.2)$$

$$\frac{t}{c} = \frac{1}{k_2 c_e^2} + \frac{1}{c_e} \cdot t \quad [125] \quad (4.3)$$

Burada;

C_0 = BFA başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C = BFA çıkış konsantrasyonu (mg/L)

k = ortalama kütle taşınımı katsayısı (1/dak.)

t = proses süresini (dak.)

C_e = Konsantrasyon katsayısı (mg/L)

k_2 = hız sabiti (L /mg.dak.) ifade etmektedir.

4.6.1. O₃ prosesinin kinetik hesaplaması

10 mg/L başlangıç konsantrasyon değerine sahip olan sentetik BFA numunesinin katalitik ozonlama prosesi çalışılarak elde edilen BFA konsantrasyon değerlerine göre birbirinden farklı kinetik modellerde inceleme yapılmıştır. Tablo 4.6.'da görüldüğü üzere O₃ prosesinin kinetiğini gösteren en iyi model korelasyon katsayısı (R^2) 0,991 olarak gözlemlenen Pseudo 2. mertebe denklemi sonucuna varılmıştır ve Denklem 4.3. yardımıyla Pseudo 2. mertebe denklemi hesaplamada kullanılmıştır.

Tablo 4.6. O₃ prosesinin kinetik modellere göre R^2 ve k değerleri

Kinetik Model	R^2	k
1. mertebe	0,690	0,0945
2. mertebe	0,768	0,0861
Pseudo 2. mertebe	0,991	0,0409

$\frac{t}{c}$ ve t değerleri ile Pseudo 2. mertebe kinetik grafiği yardımıyla elde edilen sayısal veriler ile teorik yaklaşımla BFA çıkış konsantrasyonu ve yüzde giderim verimleri

hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucu bulunan teorik ve deneysel veriler Tablo 4.7.'de gösterilmektedir.

Tablo 4.7. O₃ prosesinin Pseudo 2. mertebe kinetiği ile hesaplanan BFA konsantrasyonu ve deneysel verileri

	Deneyisel	Teorik	Deneyisel	Teorik
Süre (dak.)	BFA (mg/L)	BFA (mg/L)	% BFA	%BFA
1	7,82	6,805	23,577	33,487
3	3,72	4,028	63,645	60,635
5	3,64	2,770	64,427	72,924
7	1,08	2,053	89,445	79,933
10	1	1,414	90,227	86,175
12,5	0,46	1,079	95,504	89,445
15	0,45	0,842	95,602	91,770
20	0,44	0,526	95,700	94,858
25	0,44	0,325	95,700	96,814
30	0,44	0,187	95,700	98,165

4.6.2. O₃+UV prosesinin kinetik hesaplaması

Laboratuvarında hazırlanan 10 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip BFA numunesi için O₃+UV yöntemi ile elde edilen BFA konsantrasyonlarına göre, farklı kinetik modeller incelenerek kinetik hesaplamaları yapılmıştır. Tablo 4.8.'de anlaşılacağı üzere O₃+UV prosesinin kinetiğini veren en iyi R² model korelasyon katsayısı 0,991 olarak elde edilen Pseudo 2. mertebe kinetiği denklemi olarak bulunmuştur. Denklem (4.3) yardımıyla Pseudo 2. mertebe kinetiği hesaplamalarda kullanılmıştır.

Tablo 4.8. O₃+UV prosesinin kinetik modellere göre R² ve k değerleri

Kinetik Model	R²	k
1. mertebe	0,674	0,128
2. mertebe	0,793	0,541
Pseudo 2. mertebe	0,991	0,176

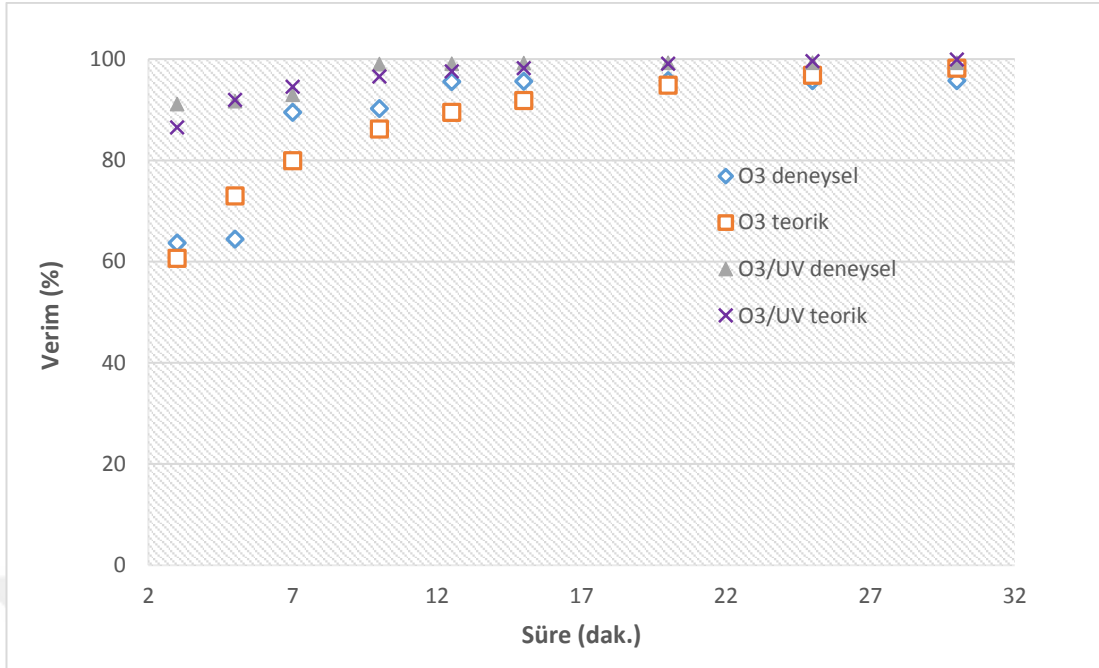
$\frac{t}{C}$ ve t değerleri ile Pseudo 2. mertebe kinetik grafiği yardımıyla elde edilen sayısal veriler ile teorik yaklaşımla BFA çıkış konsantrasyonu ve yüzde giderim verimleri

hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucu bulunan teorik ve deneysel veriler Tablo 4.9.'da gösterilmektedir.

Tablo 4.9. O₃+UV prosesinin Pseudo 2. mertebe kinetiği ile hesaplanan BFA konsantrasyonu ve deneysel verileri

	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
Süre (dak.)	BFA (mg/L)	BFA (mg/L)	% BFA	%BFA
1	4,961	3,464	52,59	66,899
3	0,930	1,416	91,11	86,459
5	0,871	0,843	91,67	91,940
7	0,736	0,573	92,96	94,940
10	0,104	0,360	99	96,557
12,5	0,095	0,275	99,09	97,539
15	0,083	0,187	99,20	98,206
20	0,075	0,099	99,28	99,053
25	0,074	0,045	99,29	99,568
30	0,074	0,008	99,29	99,915

Şekil 4.7.'de O₃ prosesinin Pseudo 2. mertebe kinetiği ile hesaplanan teorik ve deneysel giderim arasında, 1. ile 7. dakikalar içerisinde aradaki farkın azalarak kapandığı gözlemlenmekte ve 10. dakikadan sonra yaklaşık olarak aynı trend ile devam ettiği sayısal veriler yardımıyla gözlemlenmektedir. Aynı zamanda Şekil 4.7. incelendiğinde O₃+UV prosesinin Pseudo 2. mertebe kinetiği ile hesaplanan teorik ve deneysel giderim arasında, 1. ile 5. dakikalar içerisinde aradaki farkın azalarak kapandığı gözlemlenmekte ve 5. dakikadan sonra yaklaşık olarak aynı trend ile devam ettiği sayısal veriler yardımıyla gözlemlenmektedir.



Şekil 4.7. O₃ ve O₃+UV proseslerinin deneysel ve Pseudo 2. mertebe kinetiğinden hesaplanan teorik BFA giderim verimleri

Daha önceki yapılan çalışmalar incelendiğinde Tanatti vd. [126] tarafından yapılan Bisfenol A'nın atıksularda ozonlama ve elektrooksidasyon-ozonlama prosesleri ile kinetik ve istatistiksel analizi çalışmasında, elektrooksidasyon ve ozon süreçleri ile elektrooksidasyon (EO)-ozon (O₃) hem kombine yöntemin hem de O₃ yöntemlerinin BFA giderim verimlilikleri karşılaştırılmış ve iki yöntemin birleştirilmesiyle yapılan çalışma O₃ işlemine göre daha iyi sonuçlar vermiştir. EO+O₃ ve O₃ prosesinden elde edilen deneysel veriler birinci, ikinci ve Pseudo ikinci dereceden olmak üzere üç farklı kinetik teori uygulanarak değerlendirilmiştir. İkinci mertebe kinetik modelin her iki süreç için de en uygun model olduğu ve regresyon katsayıları (R²) EO+O₃ ve O₃ için sırasıyla 0.94 ve 0.92 olarak bulunmuştur. Reaksiyon hızı sabitleri (k), EO+O₃ ve O₃ için sırasıyla 1.8×10^{-2} ve 9×10^{-3} L/mg dk olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, EO+O₃ işleminin BFA giderim verimliliğinin O₃ işlemine göre üstün olduğunu göstermiştir. Ayrıntılı araştırma ile BFA'nın giderilmesi sırasında hiçbir yan ürünün gözlemlenmediği sonucu elde edilmiştir.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışma, laboratuvar ortamında hazırlanan sentetik Bisfenol A kimyasalının katalitik ozonlama ve fotokatalitik ozonlama prosesleri kapsamında incelenen arıtım metodunun kapsamlı bir deneysel programını özetlemektedir. Canlılar ve çevre üzerinde olumsuz etkileri olan ve toksik maddeler içerisinde yer alan Bisfenol A kimyasalı, atıksu arıtma tesisinin çıkış suyunda, katı atıkların depolama sahalarının sızıntı sularında belirlenmiş ve gündelik hayatta kullandığımız birçok materyalde kullanılmaktadır. Endokrin bozucu kimyasallar canlı ve çevre sağlığı için tehdit unsuru olduğundan bazı alanlarda kullanımı için bir takım kısıtlamalar getirilmiştir. AB ülkeleri ve ülkemiz de bu kısıtlamaları uygulamaktadır. Özellikle bebek ürünlerinde bu kısıtlamalara rastlanılmaktadır. Literatürde Bisfenol A model kirleticisinin, biyolojik ve ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtılabilirliği belirlenirken gerçekleştirilen bu tez çalışmasında ise BFA'nın katalitik ve fotokatalitik ozonlama prosesleri ile arıtılabilirliği üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Deneysel sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- a. Laboratuvar ortamında hazırlanan sentetik Bisfenol A kimyasalının katalitik ozonlama yöntemi ile optimum koşullarda %95,45 giderim yüzdesine ulaşılmıştır.
- b. Fotokatalitik ozonlama prosesi ile BFA giderimi optimum koşullarda %99,09 bulunmuştur.
- c. Çalışılan iki proseste de optimum pH değeri 6,32 olduğu belirlenmiştir.
- d. Paralel olarak yürütülen iki proseste de optimum ozon dozu 1200 mg/L olarak belirlenmiştir.
- e. Ayrıca n-TiO₂ dozu çalışmasında bulunan optimum değer 50 mg/L olarak bulunmuştur.

- f. Fotokatalitik ozonlama prosesi kapsamında çalışılan optimum UV ışığının belirlenmesinde BFA %giderim veriminde optimum UV ışığı 12 W olarak belirlendi.
- g. İncelenen iki proses dahilinde BFA %giderim verimleri göz önüne alındığında optimum süre parametresi 12,5 dak. olarak belirlenmiştir.
- h. Yapılan çalışmaların ardından bulunan sonuçlar incelendiğinde katalitik ve fotokatalitik ozonlama proseslerinin BFA giderimi üzerinde yüksek oranda verim elde edildiği gözlemlenmektedir.
- i. İki proses karşılaştırıldığında fotokatalitik ozonlamanın yüzde giderim verimi katalitik ozonlamaya göre %3,64 daha fazladır. Her iki prosesinde BFA model kirleticisini arıtmada tercih edilip kullanılabilir ve yüksek giderim verimi elde edilebilir.

Bu çalışmada sunulan sonuçlar, katalitik ozonlama ve fotokatalitik ozonlama prosesleri kullanılarak gerekli optimum şartlar dahilinde BFA model kirleticisinin olumlu bir şekilde gideriminin sağlanıyor olabilmesi sonucunu göstermektedir. Kullanılan yöntemler arasında katalitik ozonlama ve fotokatalitik ozonlama karşılaştırıldığında fotokatalitik ozonlamanın tek başına katalitik ozonlamaya göre daha iyi BFA giderim verimi elde ettiği ancak her iki proses eş zamanlı kullanıldığında BFA gideriminde etkin bir verim elde edildiği deneysel bulgulardan anlaşılmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Avissar-Whiting, M., Veiga, K. R., Uhl, K. M., Maccani, M. A., Gagne, L. A., Moen, E. L., & Marsit, C. J. (2010). Bisphenol A exposure leads to specific microRNA alterations in placental cells. *Reproductive toxicology*, 29(4), 401-406.
- [2] L. N. Vandenberg, I. Chahoud, J. J. Heindel, V. Padmanabhan, F. J. R. Paumgartten, and G. Schoenfelder, "Urinary, Circulating, and Tissue Biomonitoring Studies Indicate Widespread Exposure to Bisphenol A," *Environ Health Perspect.*, vol. 118(8), pp.1055-1070. 2010.
- [3] H. Fiege, H. W. Voges, T. Hamamoto, S. Umemura, T. Iwata, H. Miki, Y. Fujita, H. J. Buysch, D. Garbe, and W. Paulus, "Phenol derivatives," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, vol. A19, pp. 313, 2000.
- [4] Guo, H., Wang, H., Wu, Q., & Li, J. 2018. Degradation and mechanism analysis of bisphenol A in aqueous solutions by pulsed discharge plasma combined with activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 190, 288-296.
- [5] Ke, S., Shi, Y., Liu, Y., Chen, F., Wang, H., Wu, XL, ... ve Chen, J. 2019. Persfenatın foto-yardımlı heterojen aktivasyonu ile bor nitrür üzerinde desteklenen hemin-MOF'ler tarafından bisfenol A'nın katalitik olarak daha iyi bozunması. *Ayrırma ve Arıtma Teknolojisi* , 229 , 115822.
- [6] Bonefeld-Jørgensen, E. C., Long, M., Hofmeister, M. V., & Vinggaard, A. M. 2007. Endocrine-disrupting potential of bisphenol A, bisphenol A dimethacrylate, 4-n-nonylphenol, and 4-n-octylphenol in vitro: new data and a brief review. *Environmental health perspectives*, 115(Suppl 1), 69-76.
- [7] Crain, D. A., Eriksen, M., Iguchi, T., Jobling, S., Laufer, H., LeBlanc, G. A., & Guillette Jr, L. J. 2007. An ecological assessment of bisphenol-A: evidence from comparative biology. *Reproductive toxicology*, 24(2), 225-239.
- [8] Neamtu, M., & Frimmel, F. H. 2006. Degradation of endocrine disrupting bisphenol A by 254 nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells. *Water Research*, 40(20), 3745-3750.

- [9] Wang, G., Wu, F., Zhang, X., Luo, M., & Deng, N. 2006. Enhanced TiO₂ photocatalytic degradation of bisphenol E by β -cyclodextrin in suspended solutions. *Journal of hazardous materials*, 133(1-3), 85-91.
- [10] Ranjit, N., Siefert, K., & Padmanabhan, V. 2010. Bisphenol-A and disparities in birth outcomes: a review and directions for future research. *Journal of Perinatology*, 30(1), 2.
- [11] Garoma, T., & Matsumoto, S. 2009. Ozonation of aqueous solution containing bisphenol A: effect of operational parameters. *Journal of hazardous materials*, 167(1-3), 1185-1191.
- [12] Wolstenholme, J. T., Rissman, E. F., & Connelly, J. J. (2011). The role of Bisphenol A in shaping the brain, epigenome and behavior. *Hormones and behavior*, 59(3), 296-305.
- [13] Fleisch, A. F., Sheffield, P. E., Chinn, C., Edelstein, B. L., & Landrigan, P. J. 2010. Bisphenol A and related compounds in dental materials. *Pediatrics*, 126(4), 760-768.
- [14] Rykowska, I., & Wasiak, W. 2006. Properties, threats, and methods of analysis of bisphenol A and its derivatives. *Acta chromatographica*, 16, 7.
- [15] Vandenberg, L. N., Colborn, T., Hayes, T. B., Heindel, J. J., Jacobs Jr, D. R., Lee, D. H., ... & Zoeller, R. T. 2012. Hormones and endocrine-disrupting chemicals: low-dose effects and nonmonotonic dose responses. *Endocrine reviews*, 33(3), 378-455.
- [16] J. Knez, "Endocrine-disrupting chemicals and male reproductive health," *Reprod Biomed Online*, vol. 26(5):pp. 440-448, 2013.
- [17] I. Gültekin, N.H. Ince, Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes, *Journal of Environmental Management* 85, 816–832, 2007.
- [18] Deborde, M., Rabouan, S., Mazellier, P., Duguet, J. P., & Legube, B. 2008. Oxidation of bisphenol A by ozone in aqueous solution. *Water research*, 42(16), 4299-4308.
- [19] Ioan, I., Wilson, S., Lundanes, E., & Neculai, A. 2007. Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 559-563.
- [20] Y. Ohko, et al., Degradation of bisphenol A in water by TiO₂photocatalyst, *Environ.Sci. Technol.* 35 (1), 2365–2368, 2001.

- [21] H. Kuramitz, et al., Electrochemical oxidation of bisphenol A application to the removal of bisphenol A using a carbonfiber electrode, *Chemosphere* 45 (1), 37–43, 2001.
- [22] Tütün M. 2017. Bisfenol A'nın mixed metal oksit ve boron doped diamond elektrotlar kullanılarak anodik oksidasyon ile mineralizasyonu. Bitlis Eren Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü. Yüksek Lisans Tezi.
- [23] Legrini, O., Oliveros, E., & Braun, A. M. 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chemical reviews*, 93(2), 671-698.
- [24] Litter, M. I. 2005. Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. In *Environmental photochemistry part II* (pp. 325-366). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [25] Beltrán, F. J., García-Araya, J. F., & Álvarez, P. M. 1999. Wine distillery wastewater degradation. 1. Oxidative treatment using ozone and its effect on the wastewater biodegradability. *Journal of agricultural and food chemistry*, 47(9), 3911-3918.
- [26] Sigge, G. O., Britz, T. J., Fourie, P. C., & Barnardt, C. A. 2005. The efficacy of ozone as a pre-and post-treatment option for UASB-treated food processing wastewaters. *Water Science and Technology*, 52(1-2), 167-173.
- [27] Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. 2011. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Science of the total environment*, 409(20), 4141-4166.
- [28] Steinmetz, R., Brown, N. G., Allen, D. L., Bigsby, R. M., & Ben-Jonathan, N. 1997. The environmental estrogen bisphenol A stimulates prolactin release in vitro and in vivo. *Endocrinology*, 138(5), 1780-1786.
- [29] Erler, C., & Novak, J. 2010. Bisphenol a exposure: human risk and health policy. *Journal of pediatric nursing*, 25(5), 400-407.
- [30] Maffini, M. V., Rubin, B. S., Sonnenschein, C., & Soto, A. M. 2006. Endocrine disruptors and reproductive health: the case of bisphenol-A. *Molecular and cellular endocrinology*, 254, 179-186.
- [31] Xiao, P., Wang, P., Li, H., Li, Q., Shi, Y., Wu, X. L., ... & Wang, X. 2018. New insights into bisphenols removal by nitrogen-rich nanocarbons: synergistic effect between adsorption and oxidative degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 345, 123-130.

- [32] Huang, Y. Q., Wong, C. K. C., Zheng, J. S., Bouwman, H., Barra, R., Wahlström, B., ... & Wong, M. H. 2012. Bisphenol A (BPA) in China: a review of sources, environmental levels, and potential human health impacts. *Environment international*, 42, 91-99.
- [33] U.S. Department of Health and Human Services. 1982. Carcinogenesis Bioassay of Bisphenol A (CAS No.80-05-7) in 344 Rats and B6C3F Mice. National Toxicology Program.
- [34] Vom Saal, F. S., Timms, B. G., Montano, M. M., Palanza, P., Thayer, K. A., Nagel, S. C., ... & Welshons, W. V. 1997. Prostate enlargement in mice due to fetal exposure to low doses of estradiol or diethylstilbestrol and opposite effects at high doses. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 94(5), 2056-2061.
- [35] Wetherill, Y. B., Akingbemi, B. T., Kanno, J., McLachlan, J. A., Nadal, A., Sonnenschein, C., ... & Belcher, S. M. 2007. In vitro molecular mechanisms of bisphenol A action. *Reproductive toxicology*, 24(2), 178-198.
- [36] Cousins, I. T., Staples, C. A., Klečka, G. M., & Mackay, D. 2002. A multimedia assessment of the environmental fate of bisphenol A. *Human and Ecological Risk Assessment*, 8(5), 1107-1135.
- [37] Prokop, Z., Hanková, L., & Jeřábek, K. 2004. Bisphenol A synthesis—modeling of industrial reactor and catalyst deactivation. *Reactive and Functional Polymers*, 60, 77-83.
- [38] Zemheri, F., & Cevdet, U. Ğ. U. Z. 2018. Endokrin bozucu kimyasallar: Nonilfenol ve Bisfenol A. *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 30(1), 71-76.
- [39] Jang, B. N., & Wilkie, C. A. 2004. A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability*, 86(3), 419-430.
- [40] Beck, I. C., Bruhn, R., & Gandrass, J. 2006. Analysis of estrogenic activity in coastal surface waters of the Baltic Sea using the yeast estrogen screen. *Chemosphere*, 63(11), 1870-1878.
- [41] Li, X., Ying, G. G., Su, H. C., Yang, X. B., & Wang, L. 2010. Simultaneous determination and assessment of 4-nonylphenol, bisphenol A and triclosan in tap water, bottled water and baby bottles. *Environment international*, 36(6), 557-562..

- [42] Liscio, C., Magi, E., Di Carro, M., Suter, M. F., & Vermeirssen, E. L. 2009. Combining passive samplers and biomonitors to evaluate endocrine disrupting compounds in a wastewater treatment plant by LC/MS/MS and bioassay analyses. *Environmental pollution*, 157(10), 2716-2721.
- [43] Patrolecco, L., Capri, S., De Angelis, S., Polesello, S., & Valsecchi, S. 2004. Determination of endocrine disrupting chemicals in environmental solid matrices by extraction with a non-ionic surfactant (Tween 80). *Journal of Chromatography a*, 1022(1-2), 1-7.
- [44] Sun, Q., Deng, S., Huang, J., Shen, G., & Yu, G. 2008. Contributors to estrogenic activity in wastewater from a large wastewater treatment plant in Beijing, China. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 25(1), 20-26.
- [45] Ying, G. G., Kookana, R. S., & Kumar, A. 2008. Fate of estrogens and xenoestrogens in four sewage treatment plants with different technologies. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 27(1), 87-94.
- [46] Liao, C., & Kannan, K. 2012. Determination of free and conjugated forms of bisphenol A in human urine and serum by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Environmental science & technology*, 46(9), 5003-5009.
- [47] Tsai, W. T. 2006. Human health risk on environmental exposure to Bisphenol-A: a review. *Journal of Environmental Science and Health Part C*, 24(2), 225-255.
- [48] Flint, S., Markle, T., Thompson, S., & Wallace, E. 2012. Bisphenol A exposure, effects, and policy: a wildlife perspective. *Journal of environmental management*, 104, 19-34
- [49] Bhandari, R. K., Deem, S. L., Holliday, D. K., Jandegian, C. M., Kassotis, C. D., Nagel, S. C., ... & Rosenfeld, C. S. 2015. Effects of the environmental estrogenic contaminants bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on sexual development and adult behaviors in aquatic wildlife species. *General and comparative endocrinology*, 214, 195-219.
- [50] Delfosse, V., Grimaldi, M., Pons, J. L., Boulahtouf, A., Le Maire, A., Cavailles, V., ... & Balaguer, P. 2012. Structural and mechanistic insights into bisphenols action provide guidelines for risk assessment and discovery of bisphenol A substitutes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(37), 14930-14935.
- [51] Grün, F., & Blumberg, B. 2009. Endocrine disrupters as obesogens. *Molecular and cellular endocrinology*, 304(1-2), 19-29.

- [52] Lang, I. A., Galloway, T. S., Scarlett, A., Henley, W. E., Depledge, M., Wallace, R. B., & Melzer, D. 2008. Association of urinary bisphenol A concentration with medical disorders and laboratory abnormalities in adults. *Jama*, 300(11), 1303-1310.
- [53] Umar, M., Roddick, F., Fan, L., & Aziz, H. A. 2013. Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater—a review. *Chemosphere*, 90(8), 2197-2207
- [54] Daâssi, D., Prieto, A., Zouari-Mechichi, H., Martínez, M. J., Nasri, M., & Mechichi, T. 2016. Degradation of bisphenol A by different fungal laccases and identification of its degradation products. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 110, 181-188.
- [55] Kang, J. H., Aasi, D., & Katayama, Y. 2007. Bisphenol A in the aquatic environment and its endocrine-disruptive effects on aquatic organisms. *Critical reviews in toxicology*, 37(7), 607-625.
- [56] Calafat, A. M., Ye, X., Wong, L. Y., Reidy, J. A., & Needham, L. L. 2008. Exposure of the US population to bisphenol A and 4-tertiary-octylphenol: 2003–2004. *Environmental health perspectives*, 116(1), 39-44.
- [57] Jimenez-Diaz, I., Zafra-Gomez, A., Ballesteros, O., Navea, N., Navalon, A., Fernandez, M. F., ... & Vilchez, J. L. 2010. Determination of Bisphenol A and its chlorinated derivatives in placental tissue samples by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 878(32), 3363-3369.
- [58] Tunçal, T., & İzlen Çifçi, D. 2016. Endokrin Bozucu Bisfenol A'nın İnce Film Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi İle Artılabilirliği.
- [59] Christiansen, S., Axelstad, M., Boberg, J., Vinggaard, A. M., Pedersen, G. A., & Hass, U. 2014. Low-dose effects of bisphenol A on early sexual development in male and female rats. *Reproduction*, 147(4), 477-487.
- [60] Vom Saal, F. S., & Hughes, C. 2005. An extensive new literature concerning low-dose effects of bisphenol A shows the need for a new risk assessment. *Environmental health perspectives*, 113(8), 926-933.
- [61] Battal, D. 2012. Mersin ilinde yaşayan bireylerdeki Bisfenol A düzeyinin belirlenmesi. Mersin Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Farmasötik Toksikoloji Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [62] Madhavan, J., Grieser, F., & Ashokkumar, M. 2010. Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3), 202-208.

- [63] Ahmadzadeh, S., & Dolatabadi, M. 2018. Removal of acetaminophen from hospital wastewater using electro-Fenton process. *Environmental earth sciences*, 77(2), 53
- [64] Tripathi, P. K., Liu, M., Zhao, Y., Ma, X., Gan, L., Noonan, O., & Yu, C. 2014. Enlargement of uniform micropores in hierarchically ordered micro-mesoporous carbon for high level decontamination of bisphenol A. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(22), 8534-8544.
- [65] Zaviska, F., Drogui, P., Blais, J. F., & Mercier, G. 2012. Electrochemical treatment of bisphenol-A using response surface methodology. *Journal of Applied Electrochemistry*, 42(2), 95-109.
- [66] Peng, Y. H., Chen, Y. J., Chang, Y. J., & Shih, Y. H. 2015. Biodegradation of bisphenol A with diverse microorganisms from river sediment. *Journal of hazardous materials*, 286, 285-290.
- [67] Torres-Palma, R. A., Nieto, J. I., Combet, E., Pétrier, C., & Pulgarin, C. 2010. An innovative ultrasound, Fe²⁺ and TiO₂ photoassisted process for bisphenol a mineralization. *Water Research*, 44(7), 2245-2252.
- [68] Yang, X., Tian, P. F., Zhang, C., Deng, Y. Q., Xu, J., Gong, J., & Han, Y. F. 2013. Au/carbon as Fenton-like catalysts for the oxidative degradation of bisphenol A. *Applied Catalysis B: Environmental*, 134, 145-152.
- [69] Munoz, M., De Pedro, Z. M., Casas, J. A., & Rodriguez, J. J. 2015. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation—a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176, 249-265.
- [70] Bechambi, O., Sayadi, S., & Najjar, W. 2015. Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of C-doped ZnO: effect of operational parameters and photodegradation mechanism. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 32, 201-210.
- [71] Zhang, S., Liu, Y., Gu, P., Ma, R., Wen, T., Zhao, G., ... & Wang, X. 2019. Enhanced photodegradation of toxic organic pollutants using dual-oxygen-doped porous g-C₃N₄: mechanism exploration from both experimental and DFT studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 248, 1-10.
- [72] Yang, Q., Choi, H., Al-Abed, S. R., & Dionysiou, D. D. 2009. Iron-cobalt mixed oxide nanocatalysts: heterogeneous peroxydisulfate activation, cobalt leaching, and ferromagnetic properties for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88(3-4), 462-469.

- [73] Jin, Q., Zhang, S., Wen, T., Wang, J., Gu, P., Zhao, G., ... & Wang, X. 2018. Simultaneous adsorption and oxidative degradation of Bisphenol A by zero-valent iron/iron carbide nanoparticles encapsulated in N-doped carbon matrix. *Environmental Pollution*, 243, 218-227
- [74] Rosal, R., Gonzalo, M. S., Rodríguez, A., Perdígón-Melón, J. A., & García-Calvo, E. 2010. Catalytic ozonation of atrazine and linuron on MnOx/Al₂O₃ and MnOx/SBA-15 in a fixed bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, 165(3), 806-812.
- [75] Augugliaro, V., Litter, M., Palmisano, L., & Soria, J. 2006. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 7(4), 127-144.
- [76] Gracia, R., Aragües, J. L., & Ovelleiro, J. L. 1996. Study of the catalytic ozonation of humic substances in water and their ozonation byproducts.
- [77] Sauleda, R., & Brillas, E. 2001. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 29(2), 135-145.
- [78] Piera, E., Calpe, J. C., Brillas, E., Domènech, X., & Peral, J. 2000. 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO₂/UVA/O³ and Fe (II)/UVA/O³ systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 27(3), 169-177
- [79] Beltrán, F. J., Rivas, F. J., & Montero-de-Espinosa, R. 2003. Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 1. Homogeneous catalytic ozonation. *Industrial & engineering chemistry research*, 42(14), 3210-3217.
- [80] Pines, D. S., & Reckhow, D. A. 2002. Effect of dissolved cobalt (II) on the ozonation of oxalic acid. *Environmental science & technology*, 36(19), 4046-4051.
- [81] Cooper, C., & Burch, R. 1999. An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation. *Water Research*, 33(18), 3695-3700.
- [82] Ma, J., & Graham, N. J. 2000. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation—influence of radical scavengers. *Water Research*, 34(15), 3822-3828.
- [83] Gracia, R., Cortes, S., Sarasa, J., Ormad, P., & Ovelleiro, J. L. 2000. TiO₂-catalysed ozonation of raw Ebro river water. *Water Research*, 34(5), 1525-1532.

- [84] Beltrán, F. J., Rivas, F. J., & Montero-de-Espinosa, R. 2002. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(3), 221-231
- [85] Fujishima, A., & Honda, K. 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238(5358), 37-38.
- [86] M. Anpo, P. V. Kamat, *Applications of Titanium Oxide-based Materials*, 2013. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [87] Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, 1(1), 1-21.
- [88] Friedmann, D., Mendive, C., & Bahnemann, D. 2010. TiO₂ for water treatment: parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3-4), 398-406.
- [89] Wang, J. L., & Xu, L. J. 2012. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Critical reviews in environmental science and technology*, 42(3), 251-325.
- [90] Song, S., Xu, L., He, Z., Chen, J., Xiao, X., & Yan, B. 2007. Mechanism of the photocatalytic degradation of CI Reactive Black 5 at pH 12.0 using SrTiO₃/CeO₂ as the catalyst. *Environmental science & technology*, 41(16), 5846-5853.
- [91] International Agency for Research on Cancer. 1999. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide, 71.
- [92] Haider, A. J., Jameel, Z. N., & Al-Hussaini, I. H. 2019. Review on: titanium dioxide applications. *Energy Procedia*, 157, 17-29.
- [93] Aytekin, B. 2015. Yanma yöntemiyle TiO₂ sentezi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özellikleri. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- [94] Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. 2019. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian journal of chemistry*, 12(7), 908-931.
- [95] Evans, R. C., Douglas, P., & Burrow, H. D. (Eds.). 2013. *Applied photochemistry* (pp. 105-148). Dordrecht: Springer.
- [96] Márquez, A. M., Plata, J. J., Ortega, Y., Sanz, J. F., Colón, G., Kubacka, A., & Fernández-García, M. 2012. Making photo-selective TiO₂ materials by cation–anion codoping: from structure and electronic properties to photoactivity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(35), 18759-18767.

- [97] Huang, Z., Maness, P. C., Blake, D. M., Wolfrum, E. J., Smolinski, S. L., & Jacoby, W. A. 2000. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 130(2-3), 163-170.
- [98] Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., . & Watanabe, T. 1997. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature*, 388(6641), 431-432.
- [99] Wang, R., Sakai, N., Fujishima, A., Watanabe, T., & Hashimoto, K. 1999. Studies of surface wettability conversion on TiO₂ single-crystal surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(12), 2188-2194.
- [100] Euvananont, C., Junin, C., Inpor, K., Limthongkul, P., & Thanachayanont, C. 2008. TiO₂ optical coating layers for self-cleaning applications. *Ceramics International*, 34(4), 1067-1071.
- [101] Balkaya, E. 2019. Bisfenol A'nın elektrokimyasal yöntemler ile arıtılabilirliğinin incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- [102] Sobral Romao, J. I., 2015. Photocatalytic water treatment: substrate-specific activity of titanium dioxide, PhD thesis, Faculty of Science and Technology, University of Twente, Netherlands.
- [103] Lee, J., Park, H., & Yoon, J. 2003. Ozonation characteristics of bisphenol A in water. *Environmental technology*, 24(2), 241-248.
- [104] Gultekin, I., Mavrov, V., & Ince, N. H. 2009. Degradation of bisphenol-A by ozonation. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 12(2), 242-248.
- [105] Nawrocki, J., & Kasprzyk-Hordern, B. 2010. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1-2), 27-42.
- [106] Gao, G., Shen, J., Chu, W., Chen, Z., & Yuan, L. 2017. Mechanism of enhanced diclofenac mineralization by catalytic ozonation over iron silicate-loaded pumice. *Separation and Purification Technology*, 173, 55-62.
- [107] Gogate, P. R., & Pandit, A. B. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in environmental research*, 8(3-4), 553-597.
- [108] Rodríguez, E. M., Márquez, G., León, E. A., Álvarez, P. M., Amat, A. M., & Beltrán, F. J. 2013. Mechanism considerations for photocatalytic oxidation, ozonation and photocatalytic ozonation of some pharmaceutical compounds in water. *Journal of environmental management*, 127, 114-124.

- [109] Nie, Y., Li, N., & Hu, C. 2015. Enhanced inhibition of bromate formation in catalytic ozonation of organic pollutants over Fe–Al LDH/Al₂O₃. *Separation and Purification Technology*, 151, 256-261.
- [110] Xing, S., Lu, X., Liu, J., Zhu, L., Ma, Z., & Wu, Y. 2016. Catalytic ozonation of sulfosalicylic acid over manganese oxide supported on mesoporous ceria. *Chemosphere*, 144, 7-12.
- [111] Bai, Z. Y., Yang, Q., & Wang, J. L. 2016. Fe₃O₄/multi-walled carbon nanotubes as an efficient catalyst for catalytic ozonation of p-hydroxybenzoic acid. *International journal of environmental science and technology*, 13(2), 483-492.
- [112] Yang, Y., Cao, H., Peng, P., & Bo, H. 2014. Degradation and transformation of atrazine under catalyzed ozonation process with TiO₂ as catalyst. *Journal of hazardous materials*, 279, 444-451.
- [113] Sanchez, L., Peral, J., & Domenech, X. 1998. Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 19(1), 59-65.
- [114] Wu, D., You, H., Zhang, R., Chen, C., & Lee, D. J. 2011. Inactivation of Amphidinium sp. in ballast waters using UV/Ag-TiO₂+O₃ advanced oxidation treatment. *Bioresource technology*, 102(21), 9838-9842.
- [115] Beltrán, F. J., Aguinaco, A., & García-Araya, J. F. 2009. Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water. *Water research*, 43(5), 1359-1369.
- [116] Ye, M., Chen, Z., Liu, X., Ben, Y., & Shen, J. 2009. Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photodegradation of 4-chloronitrobenzene. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 1021-1027.
- [117] Irmak, S., Erbatur, O., & Akgerman, A. 2005. Degradation of 17β-estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. *Journal of hazardous materials*, 126(1-3), 54-62.
- [118] Mehrjouei, M., Müller, S., & Möller, D. 2015. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 263, 209-219.
- [119] Pan, Z., Stemmler, E. A., Cho, H. J., Fan, W., LeBlanc, L. A., Patterson, H. H., & Amirbahman, A. 2014. Photocatalytic degradation of 17α-ethinylestradiol (EE2) in the presence of TiO₂-doped zeolite. *Journal of hazardous materials*, 279, 17-25.

- [120] Varshney, G., Kanel, S. R., Kempisty, D. M., Varshney, V., Agrawal, A., Sahle-Demessie, E., . & Nadagouda, M. N. 2016. Nanoscale TiO₂ films and their application in remediation of organic pollutants. *Coordination Chemistry Reviews*, 306, 43-64.
- [121] Rodríguez, E. M., Márquez, G., León, E. A., Álvarez, P. M., Amat, A. M., & Beltrán, F. J. (2013). Mechanism considerations for photocatalytic oxidation, ozonation and photocatalytic ozonation of some pharmaceutical compounds in water. *Journal of environmental management*, 127, 114-124.
- [122] García-Araya, J. F., Beltrán, F. J., & Aguinaco, A. (2010). Diclofenac removal from water by ozone and photolytic TiO₂ catalysed processes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(6), 798-804.
- [123] Tanatti, N. P., Turkyilmaz, S., Boysan, F., & Sengil, I. A. (2020). Treatability of textile industry polyester cloth dyeing wastewater by adsorption and photocatalytic method using nTiO₂ (2).
- [124] Rajeshwar, K., Osugi, M. E., Chanmanee, W., Chenthamarakshan, C. R., Zaroni, M. V. B., Kajitvichyanukul, P., & Krishnan-Ayer, R. (2008). Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews*, 9(4), 171-192.
- [125] Özacar, M., & Şengül, I. A. (2004). Two-stage batch sorber design using second-order kinetic model for the sorption of metal complex dyes onto pine sawdust. *Biochemical engineering journal*, 21(1), 39-45.
- [126] Tanatti, N. P., Balkaya, E., & Sengil, I. A. (2020). Kinetic and statistical analysis of Bisphenol A in wastewaters by ozonation and electrooxidation-ozonation processes.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı Melisa SIRMA

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Çevre Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Çevre Mühendisliği	2019
Lise	Ümraniye Merkez Anadolu Lisesi	2014

YABANCI DİL

İngilizce

ESERLER (makale, bildiri, proje vb.)

1. Mehmetbaşıoğlu, M., Tanattı, N. P., Sırma, M., Karataş, E., & Şengil, İ. A., Treatment of Electrocoagulated Biodiesel Wastewater by Using Chlorella Vulgaris. 1st International Conference on Environment, Technology and Management, Niğde, 27-29 Haziran 2019.

2. Sırma, M., Tanattı, N. P., & Şengil, İ. A., Bisfenol A Bulunan Atıksuların Katalitik Ozonlama Yöntemi İle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. 2nd International Baku Conference on Scientific Research, Bakü, 389-396, 28-30 Nisan 2021.