

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DOKTORA TEZİ**

**SU VE ATIKSU ORTAMINDA ENDOKRİN BOZUCU  
KİMYASALLARIN OZON VE FOTOKATALİTİK  
OKSİDASYON YÖNTEMLERİ İLE ARITILABİLİRLİĞİ:  
KİNİTİK ÇALIŞMALARI VE PROSES DEĞİŞKENLERİNİN  
MALİYET DEĞERLENDİRMESİ**

**EYLEM TOPKAYA**

**KOCAELİ 2021**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANABİLİM DALI**

**DOKTORA TEZİ**

**SU VE ATIKSU ORTAMINDA ENDOKRİN BOZUCU**  
**KİMYASALLARIN OZON VE FOTOKATALİTİK**  
**OKSİDASYON YÖNTEMLERİ İLE ARITILABİLİRLİĞİ:**  
**KİNİTİK ÇALIŞMALARI VE PROSES DEĞİŞKENLERİNİN**  
**MALİYET DEĞERLENDİRMESİ**  
**EYLEM TOPKAYA**

**Prof. Dr. Ayla ARSLAN**

**Danışman, Kocaeli Üniversitesi**

.....

**Prof. Dr. Sevil VELİ**

**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi**

.....

**Prof. Dr. Hüseyin Cengiz YATMAZ**

**Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniversitesi**

.....

**Prof. Dr. Taner YONAR**

**Jüri Üyesi, Uludağ Üniversitesi**

.....

**Doç. Dr. Bilge ÖZBAY**

**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi**

.....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 22.06.2021**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Su kaynaklarının sürdürülebilirliği açısından önemli olan mikro boyuttaki Endokrin Bozucu Kimyasalların tespiti ve arıtımı üzerine çalışmaların artırılması gerekmektedir. Bu tez çalışması ile endüstrilerin yoğun olduğu Organize Sanayi Bölgelerine ait arıtma tesisi çıkış sularında olabilecek EDC'lerin belirlenmesi ve bunların arıtılabilirliği incelenmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçların endüstrilerin yoğun olduğu bölgelerde EDC'lerin ciddi bir şekilde araştırılmasına ve giderimine yönelik ışık tutacağı düşünülmektedir.

Doktora eğitimim boyunca desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi ve tecrübeleriyle bu tezin oluşmasına yön veren, laboratuvarında güvenle çalışmamı sağlayan, her konuda, her zaman yardımcı olan ve iyi ki bu yolu birlikte yürümüşüz dediğim değerli Tez Danışmanı Hocam Sayın Prof. Dr. Ayla ARSLAN'a bana kattıkları için sonsuz teşekkür ederim.

Bilgi ve tavsiyeleri ile tezime katkı sağlayan, laboratuvarında bir şey lazım olduğunda yardımcı olan, anlayışı, desteği ve iyi sözleriyle her zaman yanımda bulunan sevgili Bölüm Başkanım ve tez izleme jürimde olan Sayın Prof. Dr. Sevil VELİ hocama,

Yüksek Lisans eğitimimden beri yanımda olan, bilgisini, deneyimlerini ve imkanlarını her daim paylaşan, her zaman doğru şekilde yönlendiren ve bu çalışmaya çok büyük katkı sağlayan, iyi ki tanıdım dediğim değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin Cengiz YATMAZ'a çok teşekkür ederim.

Akademik gelişimime sağladıkları katkılarından ötürü hocalarıma ayrıca çok teşekkür ederim.

Atıksuyun alınmasında her zaman yardımcı olan canım arkadaşım Çevre Mühendisi Yasemin DURMUŞ CİMŞİT'e,

Analizlerin yapılmasında çok büyük destek veren Sayın Doç. Dr. Erhan GENGEÇ hocama, Sayın Dr. Oltan CANLI'ya, değerli arkadaşım Ali Oğuzhan NARCI'ya ve sevgili öğrencilerimiz Billur AKALPOĞLU ve Neslihan POLAT'a,

Laboratuvarlarında güvenle çalışma imkanı sağlayan Sayın Prof. Dr. Koray ÖZTÜRK hocama ve sevgili arkadaşım Arş. Gör. Memnune KARDEŞ'e,

Bu süreçte yalnız bırakmadıkları ve destek oldukları için Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölüm hocalarıma ve birlikte çalıştığım Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma,

2017/082 proje no ile tez çalışmamı destekleyen ve ayrıca tezimin bir bölümüne 2019/069-HD projesi ile de katkı sağlayan Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,

Kocaeli Üniversitesine geldiğim ilk günden beri dostluğu ve desteği ile mutlu olduğum ve her soruma içtenlikle cevap veren sevgili hocam Dr. Öğr. Üyesi Demet ARSLANBAŞ'a ve canım arkadaşım Doç. Dr. Derya ÜNLÜ'ye,

Bugünlere gelmemde emeği ve katkısı olan adımı sayamadığım herkese çok teşekkür ederim.

Bir teşekkürle haklarını ödeyemeyeceğim, sayelerinde bugünlere gelebildiğim, maddi manevi her zaman yanımda olan, her türlü kararımda en büyük destekçilerim olan, bu uzun süreçte sabırla bana dayanan ve varlıklarıyla hayatıma anlam katan canım aileme; annem Himaye TOPKAYA, babam Fehmi TOPKAYA, biricik ablam Özlem TOPKAYA ve kardeşim Murat TOPKAYA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmamı sevgili aileme, değerli tez danışman hocalarıma ve bütün insanlığa atfediyorum.

Saygılarımla,

Haziran - 2021

Eylem TOPKAYA

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	v
TABLOLAR DİZİNİ .....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	x
ÖZET .....	xiii
ABSTRACT .....	xiv
GİRİŞ .....	1
1. GENEL BİLGİLER .....	5
1.1. İleri Oksidasyon Prosesleri .....	5
1.1.1. Ozon (O <sub>3</sub> ) prosesi .....	7
1.1.2. Fotolitik ozon (O <sub>3</sub> /UV) prosesi .....	11
1.1.3. Katalitik ozon (O <sub>3</sub> /katalizör) prosesi .....	13
1.1.3.1. Homojen katalitik ozon prosesi .....	13
1.1.3.2. Heterojen katalitik ozon prosesi .....	14
1.1.4. Fotokatalitik (UV/katalizör) oksidasyon prosesi .....	16
1.1.5. Fotokatalitik ozon (O <sub>3</sub> /UV/katalizör) prosesi .....	20
1.2. Yarı İletken Katalizörler .....	22
1.2.1. ZnO katalizörü .....	22
1.2.2. In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörü .....	23
1.2.3. CuO katalizörü .....	24
1.2.4. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörü .....	25
1.3. Endokrin Bozucu Kimyasallar .....	27
1.3.1. Bisfenol A (BPA) .....	30
1.3.2. Diklofenak (DCF) .....	31
1.3.3. Triklosan (TCS) .....	32
1.3.4. Poli aromatik hidrokarbonlar (PAH) .....	33
1.3.5. Poliklorlu bifeniller (PCB) .....	34
1.4. Toksikite .....	35
1.4.1. Lepidium sativum fitotoksikite testi .....	37
2. LİTERATÜR ÖZETİ .....	38
2.1. Bisfenol A Çalışmaları .....	41
2.2. Diklofenak Çalışmaları .....	45
2.3. Triklosan Çalışmaları .....	48
3. MALZEME VE YÖNTEM .....	53
3.1. Atıksu Arıtma Tesisi ve Atıksu Özellikleri .....	53
3.1.1. Atıksu karakterizasyonu .....	57
3.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasallar .....	58
3.3. Kullanılan Katalizörler .....	58
3.4. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar ve Ekipmanlar .....	58
3.5. Oksidasyon Deney Düzeneği .....	59
3.6. Deneysel Çalışma Prosedürü .....	60
3.6.1. Ön deneme çalışmaları .....	62

3.6.2. Kontrol deneyleri .....	63
3.7. HPLC Analiz Yöntemi .....	63
3.7.1. Bisfenol A için HPLC analiz metodu .....	64
3.7.2. Diklofenak için HPLC analiz metodu.....	65
3.7.3. Triklosan için HPLC analiz metodu .....	67
3.8. Taguchi Yöntemi .....	68
3.9. Fitotoksisite Test Uygulaması .....	70
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	73
4.1. Bisfenol A Arıtılabilirliği .....	73
4.1.1. BPA başlangıç konsantrasyonunun giderim verimleri üzerine etkisi.....	73
4.1.2. BPA'nın arıtılabilirliğinin deneysel tasarım uygulayarak değerlendirilmesi .....	84
4.1.3. Katalizörlerin BPA çözeltisi arıtılabilirliği üzerine etkisi .....	86
4.1.4. Reaksiyon kinetiklerinin belirlenmesi .....	90
4.1.5. BPA çözeltisi UV-Vis spektrum taraması .....	94
4.1.6. BPA'nın arıtılabilirliğinin maliyet açısından değerlendirilmesi.....	97
4.1.7. Fitotoksisite test sonuçlarının değerlendirilmesi .....	99
4.2. Diklofenak Arıtılabilirliği.....	102
4.2.1. DCF başlangıç konsantrasyonunun giderim verimleri üzerine etkisi .....	102
4.2.2. DCF'nin arıtılabilirliğinin deneysel tasarım uygulayarak değerlendirilmesi .....	112
4.2.3. Katalizörlerin DCF çözeltisi arıtılabilirliği üzerine etkisi .....	115
4.2.4. Reaksiyon kinetiklerinin belirlenmesi .....	122
4.2.5. DCF çözeltisi UV-Vis spektrum taraması .....	126
4.2.6. DCF'nin arıtılabilirliğinin maliyet açısından değerlendirilmesi.....	130
4.2.7. Fitotoksisite test sonuçlarının değerlendirilmesi .....	132
4.3. Triklosan Arıtılabilirliği .....	135
4.3.1. TCS başlangıç konsantrasyonunun giderim verimleri üzerine etkisi .....	135
4.3.2. TCS'nin arıtılabilirliğinin deneysel tasarım uygulayarak değerlendirilmesi .....	145
4.3.3. Katalizörlerin TCS çözeltisi arıtılabilirliği üzerine etkisi.....	148
4.3.4. Reaksiyon kinetiklerinin belirlenmesi .....	154
4.3.5. TCS çözeltisi UV-Vis spektrum taraması.....	157
4.3.6. TCS'nin arıtılabilirliğinin maliyet açısından değerlendirilmesi .....	162
4.3.7. Fitotoksisite test sonuçlarının değerlendirilmesi .....	164
4.4. Atıksu Çalışması Sonuçları .....	168
4.4.1. Atıksu ile yürütülen arıtılabilirlik çalışmaları.....	168
4.4.2. Hedef EDC'lerin arıtılabilirliğinin incelenmesi .....	176
4.4.3. Reaksiyon kinetiklerinin belirlenmesi .....	180
4.4.4. Atıksu UV-Vis spektrum taraması.....	183
4.4.5. Proseslerin maliyet açısından değerlendirilmesi .....	184
4.4.6. Fitotoksisite test sonuçlarının değerlendirilmesi .....	187
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	191
KAYNAKLAR .....	203
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER .....	233
ÖZGEÇMİŞ .....	234

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Fotokatalitik oksidasyon mekanizması .....	18
Şekil 1.2.	Fotokatalitik ozonlama mekanizması .....	21
Şekil 1.3.	Çinko oksit kristal yapısı (Wurtzite).....	23
Şekil 1.4.	İndiyum (III) oksit kristal yapısı .....	24
Şekil 1.5.	Bakır oksit monoklinik kristal yapısı.....	25
Şekil 1.6.	Demir (III) oksit yapısı .....	26
Şekil 1.7.	Bisfenol A'nın, a) yapısal formülü, b) üç boyutlu görünümü.....	30
Şekil 1.8.	Diklofenak'ın, a) yapısal formülü ve b) üç boyutlu görünümü .....	31
Şekil 1.9.	Triklosan'ın, a) yapısal formülü ve b) üç boyutlu görünümü.....	32
Şekil 3.1.	OSB atıksu arıtma tesisi akış diyagramı .....	54
Şekil 3.2.	OSB arıtma tesisine düzenli olarak gelen atıksuların endüstrilere göre yüzdeleri .....	55
Şekil 3.3.	Oksidasyon deney düzeneği.....	60
Şekil 3.4.	Farklı konsantrasyonlardaki BPA standartlarına ait HPLC kromotogramları.....	64
Şekil 3.5.	BPA için belirlenen HPLC kalibrasyon grafiği (alan – konsantrasyon) .....	65
Şekil 3.6.	Farklı konsantrasyonlardaki DCF standartlarına ait HPLC kromotogramları.....	66
Şekil 3.7.	DCF için belirlenen HPLC kalibrasyon grafiği (alan – konsantrasyon) .....	67
Şekil 3.8.	Farklı konsantrasyonlardaki TCS standartlarına ait HPLC kromotogramları.....	67
Şekil 3.9.	TCS için belirlenen HPLC kalibrasyon grafiği (alan – konsantrasyon) .....	68
Şekil 4.1.	BPA çözeltileri KOİ giderim verimleri, a) 5 mg/L BPA, b) 10 mg/L BPA, c) 20 mg/L BPA konsantrasyonu (O <sub>3</sub> = 5 ppm, UVC= 2x8W, 0,1g/L ZnO, t= 120 dak, pH=5-7 arası).....	74
Şekil 4.2.	BPA çözeltileri TOK giderim verimleri, a) 5 mg/L BPA, b) 10 mg/L BPA, c) 20 mg/L BPA konsantrasyonu (O <sub>3</sub> = 5 ppm, UVC= 2x8W, 0,1g/L ZnO, t= 120 dak, pH=5-7 arası).....	78
Şekil 4.3.	BPA'nın S/N oranları için ana etkileri.....	85
Şekil 4.4.	Katalizörlerin giderim verimi üzerine etkisi (C <sub>0</sub> = 5 mg/L BPA, O <sub>3</sub> = 5 ppm, t = 105 dak, katalizör miktarı= 0,1 g/L).....	87
Şekil 4.5.	Fotokatalitik ozon proseslerinin giderim verimi üzerine etkisi (C <sub>0</sub> = 10 mg/L BPA, O <sub>3</sub> = 10 ppm, t= 45 dak, katalizör miktarı= 0,1 g/L, UVC= 2x8W) .....	88
Şekil 4.6.	Fotokatalitik ozon proseslerinin giderim verimi üzerine etkisi (C <sub>0</sub> = 20 mg/L BPA, O <sub>3</sub> = 8 ppm, t= 45 dak, katalizör miktarı= 0,1 g/L, UVC= 4x8W) .....	89
Şekil 4.7.	BPA sentetik çözeltilerinde UV-Vis absorbands spektrumu; a) UVA, b) UVC, c) UVA ve UVC verileri (C <sub>0</sub> = 10 mg/L BPA, O <sub>3</sub> = 5 ppm, UVA= 2x8W, UVC= 2x8W, ZnO= 0,1 g/L, t= 30 dak) .....	95



Şekil 4.8.	BPA sentetik çözeltilerinde UV-Vis absorbands spektrumu ( $C_0= 10$ mg/L BPA, $O_3= 2$ ppm, $UVA= 2x8W$ , $ZnO=0,1$ g/L, $t= 30$ dak).....	96
Şekil 4.9.	DCF çözeltileri KOİ giderim verimleri, a) 5 mg/L DCF ve b) 10 mg/L DCF konsantrasyonu ( $O_3= 5$ ppm, $UVC= 2x8W$ , 0,1g/L $ZnO$ , $t= 90$ dak, $pH=6-7$ arası) .....	103
Şekil 4.10.	DCF çözeltileri TOK giderim verimleri, a) 5 mg/L DCF ve b) 10 mg/L DCF konsantrasyonu ( $O_3= 5$ ppm, $UVC= 2x8W$ , 0,1g/L $ZnO$ , $t= 90$ dak, $pH= 6-7$ arası) .....	107
Şekil 4.11.	DCF'nin S/N oranları için ana etkileri a) $ZnO$ katalizör sonuçları, b) $In_2O_3$ katalizör sonuçları .....	113
Şekil 4.12.	Katalizörlerin DCF giderim verimi üzerine etkisi ( $C_0= 5$ mg/L DCF, $O_3= 5$ ppm, $t= 30$ dak, katalizör miktarı = 0,1 g/L, $pH= 5-7$ arası) .....	116
Şekil 4.13.	Fotokatalitik ozon proseslerinde katalizörlerin DCF giderim verimi üzerine etkisi ( $C_0= 10$ mg/L DCF, $O_3= 10$ ppm, $t= 30$ dak, katalizör = 0,1 g/L, $UVC= 2x8W$ , $pH= 5-7$ arası) .....	117
Şekil 4.14.	Fotokatalitik ozon proseslerinin DCF giderim verimleri üzerine etkisi ( $C_0= 20$ mg/L DCF, $O_3= 8$ ppm, $t= 30$ dak, katalizör = 0,1 g/L, $UVC= 4x8W$ , $pH= 5-7$ arası).....	118
Şekil 4.15.	Fotokatalitik ozon prosesinde farklı başlangıç konsantrasyonlarının DCF giderim verimleri üzerine etkisi ( $C_0= 5-10-20$ mg/L DCF, $O_3= 5$ ppm, $t= 30$ dak, katalizör = 0,1 g/L $ZnO$ , $UVC= 2x8W$ ).....	119
Şekil 4.16.	Ozon, katalitik ozon ve fotokatalitik ozon proseslerinin giderim verimleri üzerine etkisi a) $ZnO$ , b) $In_2O_3$ , c) $CuO$ ve d) $Fe_2O_3$ ( $C_0= 5$ mg/L DCF, $O_3= 5$ ppm, $t= 30$ dak, katalizör = 0,1 g/L, $UVC= 2x8W$ ).....	120
Şekil 4.17.	DCF sentetik çözeltilerinde UV-Vis absorbands spektrumu; a) UVA, b) UVC, c) UVA ve UVC verileri ( $C_0= 10$ mg/L DCF, $O_3= 5$ ppm, $UVA= 2x8W$ , $UVC= 2x8W$ , $ZnO= 0,1$ g/L, $t= 30$ dak) .....	127
Şekil 4.18.	DCF sentetik çözeltilerinde UV-Vis absorbands spektrumu ( $C_0= 10$ mg/L DCF, $O_3= 2$ ppm, $UVA= 2x8W$ , $ZnO= 0,1$ g/L, $t= 30$ dak).....	129
Şekil 4.19.	TCS çözeltileri KOİ giderim verimleri, a) 5 mg/L TCS ve b) 10 mg/L TCS konsantrasyonu ( $O_3= 5$ ppm, $UVC= 2x8W$ , 0,1g/L $ZnO$ , $t= 30$ dak, $pH= 5-7$ arası) .....	136
Şekil 4.20.	TCS çözeltileri TOK giderim verimleri, a) 5 mg/L TCS ve b) 10 mg/L TCS konsantrasyonu ( $O_3= 5$ ppm, $UVC= 2x8W$ , 0,1g/L $ZnO$ , $t= 30$ dak, $pH= 5-7$ arası) .....	140
Şekil 4.21.	TCS'nin S/N oranları için ana etkileri a) $ZnO$ katalizör sonuçları, b) $In_2O_3$ katalizör sonuçları .....	146
Şekil 4.22.	Katalizörlerin TCS giderim verimi üzerine etkisi ( $C_0= 5$ mg/L TCS, $O_3= 5$ ppm, $t= 30$ dak, katalizör miktarı = 0,1 g/L, $pH= 5-7$ arası) .....	148
Şekil 4.23.	Fotokatalitik ozon proseslerinde katalizörlerin TCS giderim verimi üzerine etkisi ( $C_0= 10$ mg/L TCS, $O_3= 10$ ppm, $t= 30$ dak, katalizör = 0,1 g/L, $UVC= 2x8W$ , $pH= 5-7$ arası) .....	150
Şekil 4.24.	Fotokatalitik ozon proseslerinin TCS giderim verimleri üzerine etkisi ( $C_0= 5$ mg/L TCS, $O_3= 5$ ppm, $t= 30$ dak, katalizör = 0,1 g/L, $UVC= 2x8W$ , $pH= 5-7$ arası).....	151



- Şekil 4.25. Ozon, fotolitik ozon, katalitik ozon ve fotokatalitik ozon proseslerinin TCS giderim verimleri üzerine etkisi a) ZnO, b)  $\text{In}_2\text{O}_3$ , c) CuO ve d)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $C_0= 5$  mg/L TCS,  $\text{O}_3= 5$  ppm,  $t= 30$  dak, katalizör = 0,1 g/L, UVC= 2x8W, pH= 5-7 arası) ..... 152
- Şekil 4.26. TCS sentetik çözeltilerinde UV-Vis absorbans spektrumu; a) UVA, b) UVC, c) UVA ve UVC verileri ( $C_0= 10$  mg/L TCS,  $\text{O}_3= 5$  ppm, UVA= 2x8W, UVC= 2x8W, ZnO= 0,1 g/L,  $t= 30$  dak) ..... 158
- Şekil 4.27. TCS sentetik çözeltilerinde UV-Vis absorbans spektrumu ( $C_0= 10$  mg/L TCS,  $\text{O}_3= 2$  ppm, UVA=2x8W, ZnO= 0,1 g/L,  $t= 30$  dak) ..... 161
- Şekil 4.28. KOİ giderim verimleri; a) 2 ppm ozon, b) 5 ppm ozon dozu (UVA ve UVC= 2x8 W, 0,1g ZnO,  $t= 30$  dak, pH= 7,80-7,90 arası) ..... 169
- Şekil 4.29. TOK giderim verimleri; a) 2 ppm ozon, b) 5 ppm ozon dozu (UVA ve UVC= 2x8 W, 0,1g ZnO,  $t= 30$  dak, pH= 7,80-7,90 arası) ..... 172
- Şekil 4.30. Atıksu UV-Vis absorbans spektrumu a)  $\text{O}_3= 5$  ppm, b)  $\text{O}_3= 2$  ppm ( $V= 1$  L atıksu, UVA, UVC= 2x8W, ZnO= 0,1 g/L,  $t= 30$  dak) ..... 183

## TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1.	Suda yaygın olarak kullanılan oksidasyon potansiyelleri.....	5
Tablo 1.2.	İleri Oksidasyon Proseslerinin Sınıflandırılması .....	6
Tablo 1.3.	İOP avantaj ve dezavantajları .....	6
Tablo 1.4.	Farklı yarı iletkenlerin bant aralıkları .....	17
Tablo 1.5.	Öncelikli PAH bileşikleri ve özellikleri.....	33
Tablo 1.6.	Bazı PCB bileşikleri ve özellikleri.....	34
Tablo 3.1.	Üretim sektörel dağılım tablosu.....	53
Tablo 3.2.	Atıksuda belirlenen mikrokirleticiler.....	55
Tablo 3.3.	Atıksuda belirlenen PAH ve PCB konjenerleri .....	56
Tablo 3.4.	Atıksu karakterizasyonu .....	57
Tablo 3.5.	Taguchi ortogonal deneysel tasarım faktörlere göre seviye belirlenmesi (BPA uygulaması) .....	69
Tablo 3.6.	BPA için Taguchi deneysel tasarımı.....	69
Tablo 3.7.	Taguchi ortogonal deneysel tasarım faktörlere göre seviye belirlenmesi (DCF ve TCS uygulaması) .....	69
Tablo 3.8.	DCF ve TCS için Taguchi deneysel tasarımı.....	70
Tablo 3.9.	Seyreltme suyu için kullanılan kimyasallar .....	72
Tablo 4.1.	BPA çözeltilerinde giderilen KOİ ve TOK konsantrasyonları .....	83
Tablo 4.2.	BPA çalışması L9 ortogonal dizisine göre deneysel tasarım sonuçları .....	84
Tablo 4.3.	BPA çalışmasına ait S/N oranı verileri ANOVA analizi.....	86
Tablo 4.4.	Farklı katalizörlerin kullanımına ait BPA giderim sonuçları.....	86
Tablo 4.5.	BPA bozunma kinetiği.....	90
Tablo 4.6.	BPA çözeltileri KOİ ve TOK giderim kinetikleri.....	91
Tablo 4.7.	BPA arıtımının elektrik enerjisi maliyeti.....	98
Tablo 4.8.	BPA'nın Lepidium sativum fitotoksinite test sonuçları .....	100
Tablo 4.9.	DCF çözeltilerinde giderilen KOİ ve TOK konsantrasyonları .....	112
Tablo 4.10.	DCF çalışması L9 ortogonal dizisine göre deneysel tasarım sonuçları .....	113
Tablo 4.11.	DCF çalışmasına ait S/N oranı verileri ANOVA analizi (ZnO katalizör).....	114
Tablo 4.12.	DCF çalışmasına ait S/N oranı verileri ANOVA analizi (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizör).....	115
Tablo 4.13.	DCF bozunma kinetiği.....	122
Tablo 4.14.	DCF çözeltileri KOİ ve TOK giderim kinetikleri.....	124
Tablo 4.15.	DCF arıtımının elektrik enerjisi maliyeti.....	130
Tablo 4.16.	DCF'nin Lepidium sativum fitotoksinite test sonuçları .....	132
Tablo 4.17.	TCS çözeltilerinde giderilen KOİ ve TOK konsantrasyonları.....	144
Tablo 4.18.	TCS çalışması L9 ortogonal dizisine göre deneysel tasarım sonuçları .....	145
Tablo 4.19.	TCS çalışmasına ait S/N oranı verileri ANOVA analizi (ZnO katalizör).....	147

Tablo 4.20. TCS çalışmasına ait S/N oranı verileri ANOVA analizi ( $In_2O_3$ katalizör).....	147
Tablo 4.21. TCS bozunma kinetiği .....	154
Tablo 4.22. TCS çözeltileri KOİ ve TOK giderim kinetikleri .....	156
Tablo 4.23. TCS arıtımının elektrik enerjisi maliyeti .....	162
Tablo 4.24. TCS'nin <i>Lepidium sativum</i> fitotoksisite test sonuçları .....	165
Tablo 4.25. Giderilen KOİ ve TOK konsantrasyonları .....	175
Tablo 4.26. Ham ve arıtılmış atıksuda EDC konsantrasyonları.....	176
Tablo 4.27. Ham ve arıtılmış atıksuda belirlenen PAH konjenerleri .....	177
Tablo 4.28. Atıksu KOİ ve TOK giderim kinetikleri.....	180
Tablo 4.29. Atıksu arıtımının elektrik enerjisi maliyeti.....	184
Tablo 4.30. Atıksu arıtım maliyeti .....	185
Tablo 4.31. Atıksu <i>Lepidium sativum</i> toksisite testi inhibisyon değerleri ve çimlenme indeksi.....	188



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AlSb	: Alüminyum antimonid
Br	: Brom
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	: Kalsiyum nitrat
CdO	: Kadmiyum oksit
CdS	: Kadmiyum sülfür
CdSe	: Kadmiyum selenür
CdTe	: Kadmiyum tellürid
CH <sub>3</sub> CN	: Asetonitril
CH <sub>3</sub> COOH	: Asetik asit
CH <sub>4</sub> OH	: Methanol
Cl <sup>-</sup>	: Klorür
ClO <sub>2</sub>	: Klor dioksit
CO <sub>2</sub>	: Karbondioksit
COSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	: Kobalt sülfat heptahidrat
Cu <sub>2</sub> O	: Bakır (I) oksit
CuO	: Bakır (II) oksit
CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	: Bakır sülfat pentahidrat
E°	: İndirgeme potansiyeli
E <sub>EM</sub>	: Electric energy per mass (Kütle Başına Elektrik Enerjisi)
E <sub>EO</sub>	: Electric energy per order (Giderilen Kirletici Başına Elektrik Enerjisi)
E <sub>g</sub>	: Enerji farkı bant aralığı
EDTA-Na II tuzu	: EDTA sodyum tuzu
F	: Flor
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Demir (III) oksit
FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	: Demir (III) klorür
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	: Borik asit
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	: Bikarbonat
HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	: Hidroperoksit iyonu
H <sub>2</sub> O	: Su
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: Hidrojen peroksit
I	: İyot
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: İndiyum oksit
k	: Hız sabiti
k <sub>0</sub>	: Sıfırıncı derece reaksiyon hız sabiti, ((mg/L).dak <sup>-1</sup> )
k <sub>1</sub>	: Birinci derece reaksiyon hız sabiti, (dak <sup>-1</sup> )
k <sub>2</sub>	: İkinci derece reaksiyon hız sabiti, ((mg/L) <sup>-1</sup> .dak <sup>-1</sup> )
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	: Potasyum fosfat
KMnO <sub>4</sub>	: Potasyum permanganat
KOH	: Potasyum hidroksit
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	: Magnezyum sülfat heptahidrat
MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	: Mangan sülfat monohidrat
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	: Di sodyum hidrojen fosfatdihidrat

Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	: Sodyum molibdat
NH <sub>3</sub>	: Amonyak
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	: Amonyum nitrat
nm	: Nanometre
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	: Nitrat
O(1D)	: Atomik oksijen
•OH	: Hidroksil radikali
O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	: Süperoksit anyon
O <sub>3</sub> <sup>•-</sup>	: Ozonid iyonu
O <sub>3</sub>	: Ozon
O <sub>3</sub> /UV	: Fotolitik ozon oksidasyonu
O <sub>3</sub> /ZnO	: Katalitik ozon
O <sub>3</sub> /UV/ZnO	: Fotokatalitik ozon oksidasyonu
P değeri	: Önem/olasılık değeri
ppb	: Parts per billion (Milyarda bir (nano))
ppm	: Parts per million (Milyonda bir (mikro))
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	: Fosfat
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	: Sülfat
TiO <sub>2</sub>	: Titanyum dioksit
UV/ZnO	: Fotokatalitik oksidasyon
WO <sub>3</sub>	: Tungsten trioksit
ZnO	: Çinko oksit
ZnS	: Çinko sülfid
ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	: Çinko sülfat heptahidrat
€	: Euro

### Kısaltmalar

AKM	: Askıda Katı Madde
BPA	: Bisfenol A
CB	: Conduction Band (İletim Bandı)
DCF	: Diklofenak
EB	: Endokrin Bozucular
EDC	: Endocrine Disrupting Chemicals (Endokrin Bozucu Kimyasallar)
GC-MSMS	: Gaz Kromatografi- Kütle Spektrometresi-Kütle Spektrometresi
HPLC	: Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LC-MSMS	: Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi-Kütle Spektrometresi
LOD	: Limit of Detection (Tespit limiti)
OLED	: Organic Light-Emitting Diode (Organik ışık yayan diyot)
OP	: Oksidasyon Ptansiyeli
OSB	: Organize Sanayi Bölgesi
PAH	: Poli Aromatik Hidrokarbonlar
PCB	: Poliklorlu Bifeniller

TCS	: Triklosan
TOK	: Toplam Organik Karbon
UV	: Ultraviyole
UVA	: Ultraviyole A
UVB	: Ultraviyole B
UVC	: Ultraviyole C
UV-VİS	: Ultraviyole- Görünür Spektroskopi
VB	: Valence Band (Değerlik Bandı)



# SU VE ATIKSU ORTAMINDA ENDOKRİN BOZUCU KİMYASALLARIN OZON VE FOTOKATALİTİK OKSİDASYON YÖNTEMLERİ İLE ARITILABİLİRLİĞİ: KİNETİK ÇALIŞMALARI VE PROSES DEĞİŞKENLERİNİN MALİYET DEĞERLENDİRMESİ

## ÖZET

Günümüzde artan nüfus ve sanayileşme fazla su tüketimine ve kirletici miktarlarının artmasına neden olmaktadır. Su kaynaklarının kısıtlı olması, endüstrilerde oluşan atıksuların yeniden kullanılabilirliğinin araştırılmasını gerektirmektedir. Endüstride kullanılan kimyasallar kararlı yapılarından dolayı klasik arıtma yöntemleri ile giderilememekte ve deşarjlarla alıcı su kaynaklarını kirletmektedir. Bu tez çalışmasında Organize Sanayi Bölgesi arıtma tesisi çıkış suyundaki endokrin bozucu kimyasalların (EDC) belirlenmesi ve bu kimyasalların ozon bazlı oksidasyon yöntemleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Katalitik- fotokatalitik oksidasyon proseslerinde daha önce kullanılmayan ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yarı iletken katalizörler kullanılmıştır. Hedef EDC'ler olarak Bisfenol A (BPA), Diklofenak (DCF), Triklosan (TCS), Poliaromatik hidrokarbonlar ve Poliklorlu bifeniller belirlenmiştir. BPA, DCF ve TCS sentetik çözeltileriyle; O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, UV/ZnO, O<sub>3</sub>/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO proseslerinde 5 ppm ozon dozunda, 2x8 W UVC ışık etkisinde, 0,1 g/L ZnO katalizör kullanımında farklı konsantrasyonlarda ve 30-90-120 dakikalarda ön denemeler yapılmıştır. 5 mg/L ve 10 mg/L başlangıç kirletici konsantrasyonlarında %50-90 aralığında KOİ ve %8-100 aralığında TOK giderim verimlerine ulaşılmıştır. Taguchi deneysel tasarımı ile etken madde giderim çalışmaları yapılmıştır. O<sub>3</sub>/UVC/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesleri ile 3. dak ve 5. dak, O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV proseslerinde ise 10. dakikada kirleticilerin tam bozunduğu tespit edilmiştir. O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV en etkili prosesler olarak belirlenmiş ve gerçek atıksuda belirlenen EDC'lerin arıtılabilirliği incelenmiştir. Atıksu çalışmalarında; O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO proseslerinde yüksek mineralizasyon ve etken madde giderimlerine ulaşılmıştır. Etken madde giderimleri birinci derece kinetiklerle uyumlu bulunmuş; KOİ ve TOK giderimleri ise kinetik modeller ile yorumlanamamıştır. En düşük arıtım maliyetleri O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO proseslerinde bulunmuştur. Lepidium sativum fitotoksisite testi sonucunda fotokatalitik ozon proseslerinin toksik etki göstermediği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Endokrin Bozucu Kimyasallar, Fitotoksisite Testi, İleri Oksidasyon Prosesleri, OSB Arıtma Tesis Çıkış Suyu, Ozon ve Fotokatalitik Ozon Oksidasyonu.



## **TREATABILITY OF ENDOCRINE DISRUPTING CHEMICALS IN WATER AND WASTEWATER BY OZONE AND PHOTOCATALYTIC OXIDATION METHODS: KINETIC STUDIES AND COST EVALUATION OF PROCESS VARIABLES**

### **ABSTRACT**

Increasing population and industrialization today cause excessive water consumption and increase in the amount of pollutants. The scarcity of water resources necessitates investigating the reusability of wastewater generated in industries. Chemicals used in the industry can't be removed by conventional treatment methods due to its stable nature and it pollute the receiving water resources with discharges. In this thesis, it is aimed to determined the endocrine disrupting chemicals (EDC) in the effluent of the Organized Industrial Zone treatment plant and to examine the treatability of these chemicals by ozone-based oxidation methods. ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semiconductor catalysts were used, which weren't used before in catalytic-photocatalytic processes. Bisphenol A (BPA), Diclofenac (DCF), Triclosan (TCS), Polyaromatic hydrocarbons and Polychlorinated biphenyls were determined as target EDCs. With synthetic solutions of BPA, DCF and TCS; preliminary experiments were carried out by O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, UV/ZnO, O<sub>3</sub>/ZnO and O<sub>3</sub>/UV/ZnO processes at 5 ppm ozone dose, 2x8 W UVC light effect, used of 0.1 g/L ZnO catalyst, different concentrations and 30-90-120 minutes. COD and TOC removal efficiencies were achieved in the range of 50-90% and 8-100% respectively, at the initial pollutant concentrations of 5 mg/L and 10 mg/L. Studies of active substance removal were also carried out with the Taguchi experimental design. It was determined that the pollutants were completely degradation in the O<sub>3</sub>/UVC/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/UVC/ZnO processes at the 3rd and 5th minutes, and at the 10th minute in the O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/UV processes. O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV/ZnO and O<sub>3</sub>/UV were determined as the most effective processes and the treatability of the determined EDCs in real wastewater was investigated. High mineralization and active substance removals were achieved in O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/UVC/ZnO processes in wastewater studies. The active substance datas were found to be suitable of first-order kinetics; but COD and TOC removals datas couldn't be interpreted with kinetic models. The lowest treatment costs were found in the O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV and O<sub>3</sub>/UVC/ZnO processes. As a result of the *Lepidium sativum* phytotoxicity test, it was determined that photocatalytic ozone processes didn't show any toxic effects.

**Keywords:** Endocrine Disrupting Chemicals, Phytotoxicity Test, Advanced Oxidation Processes, OIZ Treatment Facility Outlet Water, Ozone and Photocatalytic Ozone Oxidation.

## GİRİŞ

Evsel ve endüstriyel sistemlerden kaynaklanan atıksular ile doğal ve sentetik çok sayıda kimyasal, doğrudan veya dolaylı olarak karasal ve sucul ekosistemlere ulaşarak çevresel kirliliklere yol açmaktadırlar. Doğal sularda, içme suyu kaynaklarında, toprakta ve besin zincirlerinde birikmekte ve kararlı yapılarından dolayı uzun süre doğada parçalanmadan kalabilmektedirler. Bu kimyasallar içerisinde, endokrin sistemi bozucu özelliğe sahip olanları düşük dozlarda bile kuşlar, balıklar, hayvanlar ve insanlar üzerinde olumsuz etkiler göstermekte ve endokrin bozucu kimyasallar (Endocrine Disrupting Chemical - EDC) olarak adlandırılmaktadır. EDC'lerden en çok etkilenen ortamlar sucul ortamlardır. Beslenme zincirinde bir üst seviyede yer alan tüketiciler de bünyelerinde EDC'ler olan avlarından beslendiklerinde EDC'lere maruz kalmaktadırlar. Böylece bu maddeler, toprağı ve ormanlardaki vahşi hayatı da etkilemektedir (USEPA, 1997; USEPA, 2001a).

Endokrin bozucular (EB); organizmaya harici olarak alınan, doğal veya insan kaynaklı, bireysel veya popülasyon seviyelerinde geri dönüşümlü veya dönüşümsüz negatif etkiler yapan kimyasallardır. Vücudun normal hormonal sistemine etkileri; doğal hormonları taklit ederek normal sentezleri ve hormonal fonksiyonları engelleme, depolanan hormonları serbest bırakma, salgı, taşınım mekanizmalarını engelleme, bağlanma ve doğal hormonları devre dışı bırakma şeklindedir (USEPA, 1998).

Doğal endokrin bozucular, doğal hormon yapısında oldukları için, yarı ömürleri kısa, kolayca yıkılan, dokularda birikmeden kolaylıkla vücuttan atılan ve depolanmayan ve bu sebeplerle önemli yan etkileri olmayan endokrin bozuculardır (Çetinkaya, 2009; Lee, 2007). Yapay endokrin bozucular ise endüstride, tarımda ve evde kullanılmak üzere üretilmişlerdir. Temizlik maddeleri, mantar ilaçları, tarım ilaçları (özel olarak pestisitler ve herbisitler), boyalar, plastikler (fitalatlar, bisfenol A,

vernik) ve çözücüler gibi bazı organik kimyasallar tüm canlılarda endokrin bozucu etkiler oluşturabilmektedirler (Tabb ve diğ., 2006; Solomon ve diğ., 2000).

Bu endokrin sistemini bozan kimyasallar genel olarak klasik atıksu arıtma tesislerinde etkili olarak giderilemedikleri için çıkış sularının çevreye verilmesi ile biyolojik yaşam zincirinde ve sedimentlerde birikmekte ve çevre kirliliğinde önemli etkiler göstermektedirler. EDC'lerin su ortamından giderimleri için alternatif arıtım proseslerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Atıksu arıtımına yönelik yaygın olarak kullanılan fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin yetersiz kaldığı koşullar için son yıllarda geliştirilen teknolojilerin bir grubu da İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) olarak tanımlanmaktadır (Toor ve diğ., 2007; Oppenländer, 2003; EPA, 1998; Glaze ve Kang, 1989). İOP'ler, atıksu arıtımında birçok organik bileşik (aromatik halkalı bileşikler, sentetik polimerler, kompleks oluşturucular, klorlanmış organik çözücüler, fenol ve difenil türevleri gibi) için uygulanabilir (Venkatadri ve Peters, 1993). Biyolojik olarak ayrışamayan, çoğunlukla toksik ve/veya inert kirleticilerin oksidasyonu için kullanılan İOP'lerin en önemli özelliği endüstriyel bir atıksuyun toksisitesini azaltması ve biyolojik arıtılabilirliğini artırmasıdır. İOP'ler genel olarak ortam sıcaklığı ve basıncında dahi kuvvetli ve bu nedenle az seçici, kısa elektrofilik karakterli bir oksidan (OP= 2.8 eV) olan hidroksil radikali ( $\cdot\text{OH}$ ) üretilmesi prensibine dayanmaktadır. Hidroksil radikali flordan sonra ikinci yüksek oksidasyon gücüne sahiptir ve seçici olmayan bir kimyasal oksidanttır. İOP'ler; farklı tepkimelere sahip sistemlerin kullanılabilirdiği, aynı kimyasal özelliğe bağlı olarak karakterize edilebilen ve  $\cdot\text{OH}$  radikalinin farklı yollarla üretilebilirliğinden dolayı da çok yönlü prosesler olarak kabul edilen sistemlerdir (Andreozzi ve diğ., 1999).

İOP'lerin; ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin daha fazla olmasına rağmen yüksek arıtma verimine sahip olmaları, diğer arıtma proseslerine göre çok daha az alana ihtiyaç duymaları,  $\cdot\text{OH}$  radikalleri ile organik bileşenler arasındaki reaksiyonun gerçekleşme süresinin daha kısa olması nedeni ile kirleticilerin gideriminin daha kısa sürede sağlanması, klasik arıtma proseslerinde karşılaşılan çamur oluşumu ve çamur uzaklaştırılması sorunları ve ek maliyetlerin neredeyse yok denecek kadar az olması gibi avantajları günümüzde bu proseslere yönelmelere neden olmuştur.

Sulardaki kirleticilerin ileri oksidasyon yöntemleriyle arıtımında, performansın artırılması amacıyla ozon ve katı katalizörlerin birlikte kullanımıyla ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Fotokatalitik ozonlama yöntemi; yarı iletken katalizörün varlığında ozon ve ultraviyole (UV) ışığının eşzamanlı olarak kullanımına dayanan ve son zamanlarda dikkat çeken yöntemlerden biri olmuştur. Bu yöntem ile de reaksiyon sonucunda  $\cdot\text{OH}$  radikalleri üretilmektedir (Beltrán, 2004).

Türkiye’de sanayi bölgelerine ait arıtma tesisi çıkış sularında EDC’ler ile ilgili genel olarak çalışma yapılmadığı, yapılan çalışmalarda da belli başlı spesifik EDC kirleticileri üzerinde yoğunlaşıldığı, ozon ve fotokatalitik ozon yönteminin kullanılmadığı literatürden tespit edilmiştir.

Bu tez çalışmasında, ozon bazlı İOP’ler kullanılarak EDC’lerin sucul ortamlardan giderilmesi incelenmiştir.

Bu kapsamda, sucul ortamlarda mevcut olabilecek Endokrin Bozucu Kimyasalların belirlenmesi, İOP’lerden ozona dayalı oksidasyon prosesleri ve fotokatalitik oksidasyon yöntemleri kullanılarak arıtılabilirliklerinin araştırılması, kinetik parametrelerin ve proses maliyetlerinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaca ulaşmak için şu adımlar izlenmiştir:

- Gerçek ölçekte atıksu olarak; sanayinin yoğun olduğu Gebze bölgesinde farklı endüstrilerin (ağaç ve kağıt ürünleri, kimyasal, kauçuk ve plastik ürünleri, metal sanayi vb.) bir arada üretim yaptığı bir Organize Sanayi Bölgesine (OSB) ait arıtma tesisi çıkış suyu kullanılmıştır.
- OSB arıtma tesisi çıkışından alınan su örnekleri ile konvansiyonel karakterizasyonun yanısıra EDC’lere yönelik karakterizasyonda yapılmıştır. Bu sayede arıtma tesisi çıkış suyundaki olası EDC’ler belirlenmiş ve sentetik atıksu çalışmaları için hedef kirleticiler netleştirilmiştir.
- Taguchi deneysel tasarımına yönelik ön deneme çalışmaları yapılmıştır.
- İOP bazlı ozon, fotolitik ozon, katalitik ozon, fotokatalitik ozon ve fotokatalitik oksidasyon yöntemleri ile EDC içeren sentetik çözeltilerin arıtımı

gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik oksidasyon çalışmalarında katalizör olarak nano metal oksitler (ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,) kullanılmıştır.

- Sentetik çözeltiler ile yürütülen deneysel çalışmalar sonucunda optimum proses ve şartlar belirlenerek, bu şartlarda gerçek atıksu arıtma deneyleri yapılmıştır.
- Arıtma proseslerinin her biri için kinetik parametreler belirlenmiştir.
- Proseslerin maliyet açısından değerlendirilmesi yapılmıştır.
- Ham ve arıtılmış örneklerde Lepidium sativum (bahçe teresi bitkisi) tohumu kullanılarak sucul ortamda fitotoksisite çalışmaları yürütülmüştür.

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), toksik ve kalıcı özellikteki organik maddelerin arıtımında oldukça etkili yöntemler olarak son yıllarda önem kazanmaktadır. Bu prosesler oldukça etkili olan hidroksil radikallerinin ( $\cdot\text{OH}$ ) oluşumuna dayanmaktadır.  $\cdot\text{OH}$  redoks potansiyeli 2,8 V olup çok kuvvetli ve az seçici bir radikaldir. Bu sayede toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeler; ayırım yapmayan hidroksil radikalleri ile oksidasyon reaksiyonuna girerek, uygun reaksiyon şartlarında kirlenici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasını,  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  gibi zararsız son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır (Glaze, 1987; Buxton ve diğ., 1988; Huang ve diğ., 1993; Legrini ve diğ., 1993; Çokay ve Şengül, 2006).

$\cdot\text{OH}$  radikali, su ve atıksu arıtımında kullanılan en güçlü oksitleyici türler arasındadır ve kirlenici oksidasyon oranlarını büyük ölçüde hızlandırma potansiyeli sunmaktadır (Zhou ve Smith, 2002). Su ve atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan birkaç oksidatif türün redoks potansiyelleri Tablo 1.1’de listelenmektedir.

Tablo 1.1. Suda yaygın olarak kullanılan oksidasyon potansiyelleri (Legrini ve diğ., 1993; Oh ve diğ., 2016; Amor ve diğ., 2019)

Oksidan	Oksidasyon potansiyeli (V)
Flor (F)	3,06
Hidroksil radikali ( $\cdot\text{OH}$ )	2,80
Atomik oksijen O(1D)	2,42
Ozon ( $\text{O}_3$ )	2,08
Hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1,78
Perhidroksil radikal	1,70
Permanganat ( $\text{KMnO}_4$ )	1,68
Klor dioksit ( $\text{ClO}_2$ )	1,57
Klor ( $\text{Cl}_2$ )	1,36
Oksijen ( $\text{O}_2$ )	1,23
Brom (Br)	1,09
İyot (I)	0,54

Genel olarak İOP; güçlü oksidanların oluşumu (hidroksil radikalleri) ve bu oksidanların sudaki organik kirleticilerle reaksiyonu olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır.  $\cdot\text{OH}$  radikali oluşuktan sonra; radikal tüm organik ve inorganik bileşiklere saldırabilir. Bunu; kirleticiden bir hidrojen atomu alarak (alkenler, alkoller vb.), kendini kirletici maddeye ekleyerek (aromatikler, olefinler vb.) veya eşleşmemiş elektronunu diğer substratlara aktararak (karbonatlar, bikarbonatlar vb.) yapabilmektedir (Munter, 2001; Siitonen, 2007; Karat, 2013).

İOP'ler kimyasal reaksiyona dayalı işlemlerdir. Bu proseslerde UV kaynağının kullanılıp kullanılmamasına ve homojen veya heterojen olarak güçlü oksidanların oluşumuna göre ikiye ayrılır (Tablo 1.2) (Mota ve diğ., 2008).

Tablo 1.2. İleri Oksidasyon Proseslerinin Sınıflandırılması (Amor ve diğ., 2019)

<b>Kimyasal</b>	<b>Fotokimyasal</b>
<b>Homojen Prosesler</b>	
Ozonlama ( $\text{O}_3$ )	UV Fotoliz
Hidrojen peroksit ile ozonlama ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ )	Foto-Fenton ( $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )
Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$ veya $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )	UV/ $\text{O}_3$
Persülfat / kataliz	UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$
Ultrases (US)	UV/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
Anodik oksidasyon	UV/Ultrases
Ultrases/ $\text{H}_2\text{O}_2$	UV/Persülfat
Ultrases/ $\text{O}_3$	
Süper kritik su oksidasyonu	
Islak hava oksidasyonu	
Elektro-Fenton	
Elektrokimyasal oksidasyon	
<b>Heterojen Prosesler</b>	
Katalitik ıslak hava oksidasyonu	Heterojen fotokataliz
Katalitik ozonlama	Fotokatalitik ozon
$\text{H}_2\text{O}_2$ /kataliz	UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /kataliz
Fotoelektrokataliz	UV/persülfat/kataliz

İOP'ler, biyolojik veya fiziksel proseslere göre çeşitli avantajlar sunar (Loures ve diğ., 2013; Sharma ve diğ., 2011). Bu avantaj ve dezavantajlara ait bilgiler Tablo 1.3'te verilmektedir.

Tablo 1.3. İOP avantaj ve dezavantajları (Atalay ve Ersöz, 2016; Mecha ve Chollom, 2020)

<b>Avantajlar</b>	<b>Dezavantajlar</b>
-------------------	----------------------



Tablo 1.3. (Devam) İOP avantaj ve dezavantajları (Atalay ve Ersöz, 2016; Mecha ve Chollom, 2020)

Kirletici maddelerin tam mineralizasyonunu sağlayabilir,	Tüm süreçler endüstriyel ihtiyaçlara göre ölçeklendirilemez,
Biyolojik işlemler gibi, diğer işlemlere dirençli organik kirleticilerin arıtılmasında kullanılabilir, Biyodegradasyon sistemlerine gönderilen inatçı bileşiklerin ve refrakter kirletici maddelerin dönüşümüne izin verir,	Geleneksel yöntemlere kıyasla daha yüksek sermaye ve işletme maliyetleri, Bazı durumlarda oksidan konsantrasyonunun kontrolü ve pH düzeltilmesi gerekir,
Hızlı reaksiyon oranlarıyla güçlü oksitleme gücüne sahiptir,	Proses sınırlamaları, heterojen olarak kullanılan katalizörlerin partikül agregasyonu ve yüzey özelliklerinin modifikasyonu gibi, pH değişiklikleriyle ilgilidir.
Minimum yan ürün oluşumu, Diğer işlemlerle birlikte kullanılabilir, Membran yöntemlerdeki gibi, konsantre atık oluşmaz, Çamur oluşumu az, Daha az enerji tüketir	

Oldukça reaktif hidroksil radikalleri kullanılarak kirleticilerin daha az zararlı maddelere indirgenmesi; İleri Oksidasyon Proseslerini, kirleticileri sıvı fazdan katı faza aktaran adsorpsiyon ve membran ayırma gibi diğer atıksu arıtma proseslerinden ayırır (Sievers, 2011).

### 1.1.1. Ozon (O<sub>3</sub>) prosesi

Ozon (O<sub>3</sub>), 2,08V standart indirgeme potansiyeline (E°) sahip güçlü bir oksitleyici maddedir (Rajeswari ve Kanmani, 2009). Ozon, kuru hava veya saf oksijen kullanılarak yerinde üretilen keskin kokulu bir gazdır. Ozon reaktivitesi, molekülün yapısından kaynaklanmaktadır. Ozon molekülü üç oksijen atomundan oluşur. Ozon oluşumu endotermik reaksiyondur (Beltrán, 2004). Ozon termodinamik olarak kararsızdır ve bu nedenle kolayca oksijene ( $3O_2 \leftrightarrow 2O_3$ ) dönüşür (Zhou ve Smith, 2002; Gardoni ve diğ., 2012).

Ozon güçlü bir oksitleyici ajan olup, su ve atıksu arıtımında, sentezde ve ağartma ajanında kimyasal bir reaktif olarak kullanılır. Su ve atıksu arıtımında kullanımı; dezenfeksiyon, biorekalsitran kirleticilerin oksidasyonu, tat, koku, bulanıklık ve renk giderilmesindeki etkinliğine dayanmaktadır (Gray, 2014; Mecha ve diğ., 2018). Ozonun avantajları;

- elektrik deşarjı ile havadan veya oksijenden kolayca üretilmesi,
- organik ve inorganik bileşiklerle kolayca reaksiyona girmesi,
- arıtılmış suyun dezenfeksiyonu, kimyasal oksijen ihtiyacının azaltılması, renk, koku ve bulanıklık gibi çoklu uygulamalara elverişli olması,
- suda herhangi bir kalıntı bırakmadan kolayca oksijene ayrışması olarak sıralanabilir (Mecha ve Chollom, 2020).

Ozonun, elektron konfigürasyonu nedeniyle suda farklı reaksiyonları vardır. Bu reaksiyonlar; oksidasyon–indirgeme reaksiyonları, dipolar siklokatalizma reaksiyonları ve elektrofilik yer değıştirme reaksiyonlarıdır. Bazı durumlarda bu reaksiyonlardan serbest radikaller oluşur. Bu serbest radikaller, hidroksil radikalleri elde etmek için temel adım mekanizmaları yoluyla kendilerini yayarlar. Bu hidroksil radikalleri, suda bulunan herhangi bir organik (ve bazı inorganik) maddeyle son derece reaktiftir (Buxton ve diğ., 1988). Bu nedenle sudaki ozon reaksiyonları doğrudan ve dolaylı reaksiyonlar olarak sınıflandırılabilir. Doğrudan reaksiyonlar, gerçek ozon reaksiyonlarıdır, yani ozon molekülünün diğerkimyasal türlerle (moleküler ürünler, serbest radikaller vb.) maruz kaldığı reaksiyonlardır. Dolaylı reaksiyonlar ise, ozonun ayrışmasından veya diğerkimyasal türlerle doğrudan ozon reaksiyonlarından oluşan hidroksil radikali ile suda bulunan bileşikler arasındaki reaksiyonlardır. Direkt ozon reaksiyonunun, dolaylı bir reaksiyona yol açan başlatma adımı olduğu söylenebilir (Beltrán, 2004).

Redoks reaksiyonları, elektronların bir türden (indirgeyici) diğerkimyasal türüne (oksidan) aktarılmasıyla karakterize edilir. Herhangi bir kimyasal türün oksitleyici veya indirgeyici özelliğı, standart redoks potansiyeli ile verilmektedir. Ozon, en yüksek standart redoks potansiyellerinden birine sahiptir, sadece flor atomu, oksijen atomu ve hidroksil radikalinden daha düşüktür (Tablo 1.1). Yüksek standart redoks potansiyeli nedeniyle, ozon molekülü bu reaksiyon türü aracılığıyla çok sayıda

bileşiklerle reaksiyona girme kapasitesine sahiptir (Beltrán, 2004). Ekleme reaksiyonları (dipolar siklokatalizasyon), iki molekülün üçüncü bir molekül elde etmek üzere kombinasyonundan kaynaklanan reaksiyonlardır (Morrison ve Boyd, 1983). Moleküllerden biri genellikle ikiden fazla elektron paylaşan atomlara sahiptir (yani, karbon çift bağlı olefinik bileşikler gibi doymamış bileşikler) ve diğer molekül elektrofilik bir karaktere sahiptir. Elektrofilik yer değiştirme reaksiyonlarında, bir elektrofilik ajan (ozon gibi) organik molekülün bir nükleofilik konumuna (yani aromatik bir bileşik) saldırarak molekülün bir kısmının (atom, fonksiyonel grup, vb.) ikame edilmesine neden olur (Morrison ve Boyd, 1983). Bu tür bir reaksiyon, fenoller gibi aromatik bileşiklerin ozonlanmasının temelidir. Aromatik bileşikler, aromatik halkanın stabilitesinden dolayı siklokatalizasyon reaksiyonlarından ziyade elektrofilik yer değiştirme reaksiyonlarına girmeye eğilimlidir (Beltrán, 2004).

Organik kirleticiler, moleküller ozon ile doğrudan reaksiyon yoluyla veya ozonun alkali koşullarda ayrışmasıyla üretilen OH ile dolaylı reaksiyonlar yoluyla oksitlenir (Broséus ve diğ., 2009; Rokhina ve Virkutyte, 2010). Ozon molekülü C = C bağları, bazı fonksiyonel gruplar (OH, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>) ve anyonlar (N, P, O, S olanlar) (Alvares ve diğ., 2001) içeren bileşiklerle seçici olarak reaksiyona girer, bununla birlikte OH oksidasyonu seçici değildir. Ozonun doğrudan reaksiyonunun asidik koşullar altında ve ozon ayrışmasından sorumlu zincir reaksiyonunu inhibe eden radikal temizleyicilerin varlığında olduğu bilinmektedir. pH<4'de, ozon doğrudan substratlarla elektrofilik veya nükleofilik atak veya ekleme reaksiyonu yoluyla reaksiyona girer (Rajeswari ve Kanmani, 2009). Yüksek pH'da ise (pH> 9), ozon, hedef kirleticilerin oksidasyonunda kullanılabilen ayrışır ve •OH üretir (Rajeswari ve Kanmani, 2009; Pera-Titus ve diğ., 2004). Alkali koşullar altında veya radikal tipi zincir reaksiyonunu ve OH oluşumunu teşvik eden çözünen maddelerin varlığında, dolaylı reaksiyon, OH'ın (10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) son derece hızlı ve seçici olmayan doğası nedeniyle baskındır (Irmak ve diğ., 2005; Ning ve diğ., 2007). Bununla birlikte, karbonat ve bikarbonat gibi atıksularda birkaç tip radikal tutucunun bulunması nedeniyle, özellikle düşük ozon dozajlarında moleküller ozon ile oksidasyon baskın mekanizmadır (Nakada ve diğ., 2007).

Ozon ayrışması, başlatma Denklem (1.1) ve (1.2), yayılma Denklem (1.3) - (1.8) ve sonlandırma aşamalarını içeren zincir reaksiyonlarından oluşmaktadır (Beltrán, 2004; Umar ve diğ., 2013):

Başlatma: OH<sup>-</sup> iyonu ve O<sub>3</sub> arasındaki reaksiyon, hidroperoksit iyonunun (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) oluşumuyla sonuçlanır ve mekanizmanın ilk reaksiyonu olarak kabul edilir.



HO<sub>2</sub><sup>-</sup> iyonu daha sonra O<sub>3</sub> ile reaksiyona girer:



Yayılma: ozonun daha fazla ayrışması, ozonid iyonunun (O<sub>3</sub><sup>-</sup>) oluşumuna yol açan O<sub>2</sub><sup>-</sup> reaksiyonu nedeniyle gerçekleşir.



Denklem (1.4)'de ozonid iyonu sonunda HO<sub>3</sub><sup>\*</sup> oluşturmak üzere ayrışır ve daha sonra Denklem (1.6)'da <sup>\*</sup>OH radikaline dönüşür. Denklem (1.7)'de <sup>\*</sup>OH radikali, O<sub>3</sub> ile reaksiyona girip HO<sub>4</sub><sup>\*</sup> oluşturur ve ardından Denklem (1.8)'deki gibi HO<sub>4</sub><sup>\*\*</sup> ün ayrışması ile HO<sub>2</sub><sup>\*</sup> oluşur.



Sonlandırma: bu adım ise <sup>\*</sup>OH, HO<sub>2</sub><sup>\*</sup> ve O<sub>2</sub>'nin herhangi bir rekombinasyonunu içerir.

Moleküler ozon, C = C bağları, aktive edilmiş aromatik sistemler ve protonlanmamış aminler gibi yüksek elektron yoğunluğuna sahip yapılara saldırır (Deborde ve diğ., 2005). Elektrofilik doğası nedeniyle, ozon genellikle aromatik halkalarla elektrofilik yerdeğiştirme veya 1,3-dipolar siklokatalizasyon ile reaksiyona girer (Mvula ve von Sonntag, 2003). Ozon prosesleri; pestisitler, deterjanlar, boyalar, östrojenik bileşikler, farmasötikler ve kişisel bakım ürünleri gibi farklı inatçı bileşiklerin (Bisfenol A, Diklofenak, Triklosan) arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır (Esplugas ve diğ., 2007; Begum ve Gautam, 2012; Irmak ve diğ., 2005; Umar ve diğ., 2013; Naddeo ve diğ., 2009; Beltrán ve diğ., 2009a; Hama Aziz ve diğ., 2017; Suarez ve diğ., 2007; Chen ve diğ., 2012).

### **1.1.2. Fotolitik ozon (O<sub>3</sub>/UV) prosesi**

O<sub>3</sub>/UV prosesinde, ozon moleküllerini aktive etmek için UV fotonları kullanılır, böylece hidroksil radikallerinin oluşumu kolaylaşır (Peyton ve Glaze, 1982a, 1982b, 1988). UV radyasyonu, dalgaboyu 10 ile 400 nm'ye kadar olan bir elektromanyetik radyasyon biçimidir (CRC El kitabı, 1991). UV radyasyonu güneş ışığında bulunur ve Güneş'ten toplam elektromanyetik radyasyon çıktısının yaklaşık %10'unu oluşturur. UV; elektrik arkları, cıva buharlı lambalar, bronzlaşma lambaları ve siyah ışıklar gibi özel ışıklarla üretilir. UV radyasyonun elektromanyetik spektrumu dalga boyu aralıklarına göre Ultraviyole A (UVA), Ultraviyole B (UVB) ve Ultraviyole C (UVC) olmak üzere üç gruba ayrılabilir. UVA;  $\lambda = 315-400$  nm dalga boyu aralığında, ozon tabakası tarafından absorbe edilmeyen uzun dalgalı siyah ışık veya yumuşak UV olarak adlandırılır. UVB;  $\lambda = 280-315$  nm dalga boyunda, orta dalga, çoğunlukla ozon tabakası tarafından emilen, ara UV veya Dorno [de] radyasyon olarak adlandırılır. UVC;  $\lambda = 200-280$  nm dalga boyunda, kısa dalgalı, mikrop öldürücü, ozon tabakası ve atmosfer tarafından tamamen emilen, sert UV olarak adlandırılır (Phillips, 1983; Bolton, 2010; Parsons, 2004).

Fotolitik reaksiyonlarda (UV fotolizi) UVC ışık ışınlaması en yaygın şekilde kullanılırken, UVA genellikle homojen ve heterojen fotokatalitik bozunma süreçleri için kullanılır (Legrini ve diğ., 1993). Ozon moleküllerinin maksimum emilimi 253,7 nm'de olduğundan, yaygın olarak kullanılan ışık kaynağı bir kuvars kovan içine sarılmış bir orta basınçlı cıva lambasıdır. UV ışığı 200-280 nm dalga boyunda

üretir. Reaksiyon mekanizması, oksijen radikallerini oluşturmak için ozon molekülünü UV ile aktive etmekle başlar, daha sonra su ile birleşerek  $\cdot\text{OH}$  radikalleri oluşturur (Zhou ve Smith, 2002).

$\text{O}_3/\text{UV}$  proesi, tek başına ozonlamaya kıyasla organiklerin uzaklaştırılmasında daha etkili bir yöntemdir (Gong ve diğ., 2008; Rao ve Chu, 2009). UV radyasyonu ozon ayrışmasını artırabilir, böylece daha az reaktif olan bileşiklerin bozunması  $\text{O}_3/\text{UV}$  işleminde hızlanabilir (Prengle, 1983; Shang ve diğ., 2007).

$\text{O}_3/\text{UV}$  işleminde,  $\text{O}_3$ 'ün UV ışık altındaki reaksiyonuna ait denklemler (1.9), (1.10) ve (1.11)'de aşağıda belirtildiği gibidir (Beltrán, 1999; Swietlik ve diğ., 2004; Bustos-Terrones ve diğ., 2016):



$\text{O}_3/\text{UV}$  prosesinde, sudaki  $\text{O}_3$ 'ün UV fotolizi  $\text{H}_2\text{O}_2$  verir ve bu da yukarıdaki denklemlerde görüldüğü gibi hidroksil radikallerini ( $\text{OH}$ ) oluşturmak için UV radyasyonu veya  $\text{O}_3$  ile reaksiyona girer (Swietlik ve diğ., 2004). Böylece, daha az reaktif ara ürünlerin bozunması artmıştır, çünkü  $\text{OH}$  radikalleri seçici değildir ve çoğu organik bileşiğin mineralizasyonunu teşvik eder (Fu ve diğ., 2015). Hidroksil radikallerinin oluşumu ve etkisinden dolayı, ozon ve UV ışığının aynı anda kullanılması sadece organik bileşiklerin oksidasyonunda değil, aynı zamanda inorganik bileşiklerde de daha etkilidir (Bustos-Terrones ve diğ., 2016).

Bazı araştırmacılar, ozon ve UV ışığı arıtımının (ayrı ayrı ve birlikte) organik maddeyi oksitlemek için uygulanabilirliğini raporlamışlardır. Çünkü bu maddeler, kombinasyon halinde uygulandıklarında yüksek bir oksitleme gücüne sahiplerdir (Gong ve diğ., 2008; Salcedo ve diğ., 2008; Shutao ve diğ., 2008; Paraskeva ve Graham, 2005).  $\text{O}_3/\text{UV}$  prosesinin etkinliği, çeşitli amaçlara uygun su kalitesinin elde edilmesine izin veren sinerjistik bir etki gösterdiği belirlenmiştir (Gong ve diğ., 2008; Sharrer ve Summerfelt, 2007).

O<sub>3</sub>/UV prosesi, uzun mesafeli nakliye ve depolama sırasında katalizör zehirlenmesi sorununa maruz kalmamak ve hidrojen peroksit ile komplikasyonlarla karşılaşmamak için endüstriyel uygulama potansiyel avantajlarına sahiptir. Bu işlemin avantajları, esas olarak ultraviyole ışınlama ve O<sub>3</sub> oksidasyonunun sinerjik etkisine, ayrıca güvenli ve verimli bir İOP olmasına bağlıdır (Yang ve diğ., 2020).

### **1.1.3. Katalitik ozon (O<sub>3</sub>/katalizör) prosesi**

Ozonun sulu ortamda düşük çözünürlüğü, çalışmaları polimerler ve zeolitler gibi katı katalizörlerin kullanımına yöneltmiştir (Rubin, 2008). Bu bağlamda, gözenekli cam veya metal sabit yatakları, geçiş metal iyonları, karışık oksitler ve adsorban olarak da görev yapan katı katalizörler de kullanılmaktadır (Shiraga ve diğ., 2006).

Katalitik ozonlama, organik kirleticilerin parçalanması ve mineralizasyonundaki daha yüksek etkinliği nedeniyle artan ilgi görmüştür. Sadece ozonlama ile ayrışması zor organikler, ortam sıcaklığında ve basıncında katalitik ozonlama ile oksitlenebilir. Ozonun oksidatif özelliklerinin çeşitli katalizör türleri varlığında modifikasyonu, çok çeşitli organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında en etkili İOP'lerden biri olarak kabul edilir (Rosal ve diğ., 2010; Hordern ve diğ., 2004). Katalitik ozonlama, reaksiyon mekanizmalarını etkileyerek ayrı ozonlama ve katalitik işlemlere göre verimi artırabilir ve reaksiyon süresini kısaltabilir (Augugliaro ve diğ., 2006). Gracia ve diğ. (1996), ozonla birlikte katalizörlerin uygulanmasının, reaksiyon süresini azaltarak ve ozonlama verimliliğini artırarak ozon tüketiminde gözle görülür bir düşüşe neden olduğunu bildirmişlerdir.

Katalitik ozonlama, her ikisi de hidroksil radikallerinin oluşumunu destekleyen homojen ve heterojen süreçlere ayrılmaktadır (Rosal ve diğ., 2010; Sable, 2014).

#### **1.1.3.1. Homojen katalitik ozon prosesi**

Homojen katalitik ozonlama, sulu çözeltide bulunan metal iyonları ile ozon aktivasyonuna dayanır. Bu süreçte, hidroksil radikalleri genellikle ozon moleküllerinin toplu çözelti içinde bulunan geçiş metal iyonlarının varlığında üretilir (Saulea ve Brillas, 2001). Sudaki organik kirleticileri parçalamak için genellikle kullanılan katalizörler; Fe (II), Mn (II), Ni (II), Co (II), Cd (II), Cu (II), Ag (I), Cr



(III) ve Zn (II) gibi geçiş metallere (Pines ve Reckhow, 2002; Wu ve diğ., 2008; Xiao ve diğ., 2008; Trapido ve diğ., 2005; Pachhade ve diğ., 2009; Beltrán ve diğ., 2005).

Proses esnasında, bir metal iyonu yalnızca reaksiyon hızını değil, aynı zamanda seçiciliği ve ozon tüketimini de belirler (Nawrocki ve Kasprzyk-Hordern, 2010). Homojen katalitik ozonlama için genel olarak iki ana mekanizma tanımlanmıştır; birincisi ozonun metal iyonları aracılığıyla ayrışması, ardından hidroksil veya diğer serbest radikallerin oluşumu (Piera ve diğ., 2000; Sauleda ve Brillas, 2001) ve ikincisi, metal iyonları ile organik bileşikler arasında bir kompleks oluşumdur. Bu kompleksin ozon tarafından daha fazla oksitlenmesi ile nihai ürünler açığa çıkar (Beltrán ve diğ., 2003; Pines ve Reckhow, 2002).

Homojen katalitik ozonlama, sudaki organik kirletici maddelerin uzaklaştırılmasının verimliliğini artırabilir. Ancak bu teknolojinin dezavantajı; ikincil kirliliğe neden olan iyonların oluşumuna yol açmak ve katalizörün yeniden kullanılma olasılığını ortadan kaldırarak su arıtma maliyetlerini arttırmaktır (Atalay ve Ersöz, 2016).

### **1.1.3.2. Heterojen katalitik ozon prosesi**

Son yıllarda heterojen katalitik ozonlama, yüksek oksidasyon potansiyeli nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Homojen katalitik sisteme göre heterojen bir sistemin en büyük avantajı, reaksiyon ortamından katalizör geri kazanımının kolaylığıdır. Bununla birlikte, katalizörün çalışma koşulları altında stabilitesi ve dayanıklılığı önemlidir. Bu durumda, daha yüksek stabiliteye ve daha düşük kayba sahip heterojen katalizörler, ozon ayrışmasının etkinliğini artırabilir, herhangi bir işlem yapılmadan geri dönüştürülebilir ve yeniden kullanılabilirler. Bu avantajları nedeniyle, heterojen katalitik ozonlama su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Katalitik ozonlama işleminin etkinliği; büyük ölçüde katalizöre ve yüzey özelliklerine, ayrıca yüzey aktif bölgelerin özelliklerine ve sulu çözeltilerdeki ozon ayrışma reaksiyonlarını etkileyen çözeltilerin pH'ına bağlıdır (Kasprzyk-Hordern ve diğ., 2003; Zhao ve diğ., 2008, 2009).

Heterojen katalitik ozonlama oksidasyon işlemlerinde; metal oksitler ve metaller, karbon bazlı katalizörler, killeri, kil mineralleri, karışık hidroksit katalizörleri gibi çok

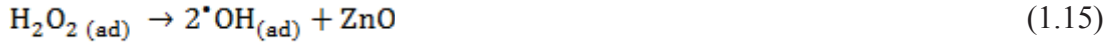
çeşitli katalizörler kullanılmıştır. MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, CuO, CeO<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, CeO ve CuO-CeO<sub>2</sub> karışımları, ozonlama işlemlerinde kullanılan metal oksit katalizörlerindedir. Bunlara ek olarak, granüle edilmiş aktif karbon (GAC), karbon siyahı tozu ve grafit, Pt, Pd, Ru katalizör veya katalizör destekleri olarak kullanılmıştır. Katmanlı çift hidroksitler (Layered double hydroxides - LDH), ozonlama katalizörleri olarak da kullanılan anyonik kil mineralleridir (Shahidi ve diğ., 2015).

Heterojen katalitik ozonlamada, katalizör katı halde iken, reaksiyon su içinde veya katalizörün yüzeyinde ilerleyebilir. Çoğu durumda, katalitik aktiviteden hidroksil radikallerinin oluşumunun sorumlu olması beklenir. Metal oksitler, oksitler üzerinde desteklenen metaller, mineraller ve aktif karbon gibi katalizörler esas olarak ozonlamada kullanılmıştır. Metal oksitlerin katalitik verimliliği, fiziksel (yüzey alanı, gözenek boyutu ve yüzey yükü) ve kimyasal özelliklerine (kimyasal stabilite ve aktif yüzey alanları) ve pH'a bağlıdır (Atalay ve Ersöz, 2016). pH, reaksiyon ortamındaki katalizör yüzeyinin yükünü ve aktif bölgelerini, adsorpsiyon kapasitesini ve sulu çözeltilerde ozon ayrışma mekanizmalarını etkileyen en önemli değişkenlerden biridir (Hordern ve diğ., 2003).

Literatürde heterojen katalitik ozonlama için iki ana mekanizma bildirilmiştir. Birincisi, ozon moleküllerinin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu ve bu moleküllerin ayrışmasıyla hidroksil radikallerinin üretilmesidir (Cooper ve Burch, 1999; Ma ve Graham, 2000). İkincisi ise, ozon moleküllerinin katalizör yüzeyinde adsorpsiyonu ve ayrışmasıyla, aktif oksidatif yüzeye bağlı oksijen radikallerinin oluşumuna yol açar (Gracia ve diğ., 2000; Beltrán ve diğ., 2002).

ZnO nanokatalizör varlığında ozonun ayrışma reaksiyonları Denklem (1.12) ile (1.15) ve organik bileşiklerin (R) ozonlanması için elde edilen mekanizmalar ise Denklem (1.12) ile (1.17) arasında aşağıdaki gibi belirtilmiştir (Bashiri ve Rafiee, 2014):





#### 1.1.4. Fotokatalitik (UV/katalizör) oksidasyon prosesi

Bu proses, fotokatalitik oksidasyon veya fotokataliz olarak da adlandırılır. Fotokataliz, UV ışığı ve yarı iletken kullanılarak gerçekleşen reaksiyonları içerir. Işığı emen ve kimyasal reaksiyonlar için katalizör görevi gören substrat, fotokatalizör olarak bilinir. Tüm fotokatalizörler temelde yarı iletkenidir. Fotokatalitik proseslerde UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında  $^{\bullet}OH$  radikali oluşmakta ve bu sayede organik kirleticiler  $CO_2$ ,  $H_2O$  ve mineral asitler gibi toksik olmayan ürünlere dönüştürülmektedir (Malati, 1995; Reza ve diğ., 2017). Fotokataliz, yarı iletken bir malzemenin ışığa maruz kalması üzerine elektron boşluk çiftinin oluştuğu bir durumdur. Fotokatalitik reaksiyonlar, reaktanların fiziksel durumlarının görünümü temelinde iki tipte kategorize edilebilir.

- Homojen fotokataliz: hem yarı iletken hem de reaktan aynı fazda, yani gaz, katı veya sıvı olduğunda, bu tür fotokatalitik reaksiyonlar homojen fotokataliz olarak adlandırılır. Homojen fotokataliz, su dekontaminasyonu alanında geniş çapta incelenen İOP'lerin bir başka sınıfını oluşturur (Ameta ve diğ., 2018; Chen ve diğ., 2016a). En sık kullanılan homojen fotokatalitik süreçlerden biri Fenton reaksiyonudur, yani ferröz demir ( $Fe^{2+}$ ) ve  $H_2O_2$  arasında  $OH$  oluşturma reaksiyonudur (Domínguez ve diğ., 2012).

- Heterojen fotokataliz: hem yarı iletken hem de reaktan farklı fazlarda olduğunda, bu tür fotokatalitik reaksiyonlar heterojen fotokataliz olarak sınıflandırılır. Değerlik bandı (VB) ve iletim bandı (CB) arasındaki enerji farkı bant aralığı ( $E_g$ ) olarak bilinir. Bant aralığı temelinde malzemeler üç temel kategoriye ayrılır; metal veya

iletken:  $E_g < 1,0$  eV; yarı iletken:  $E_g < 1,5 - 3,0$  eV; ve yalıtkan:  $E_g > 5,0$  eV'dir (Ameta ve diğ., 2018).

Bazı yarı iletkenler; aromatikler, halo hidrokarbonlar, böcek öldürücüler, böcek ilaçları, boyalar ve yüzey aktif maddeler gibi birçok organik kirleticinin tam mineralizasyonunu fotokatalize edebilir. Farklı yarı iletkenlerin bant aralıklarına ait enerji değerler Tablo 1.4'te verilmiştir (Ameta ve diğ., 2018).

Tablo 1.4. Farklı yarı iletkenlerin bant aralıkları (Ameta ve diğ., 2018)

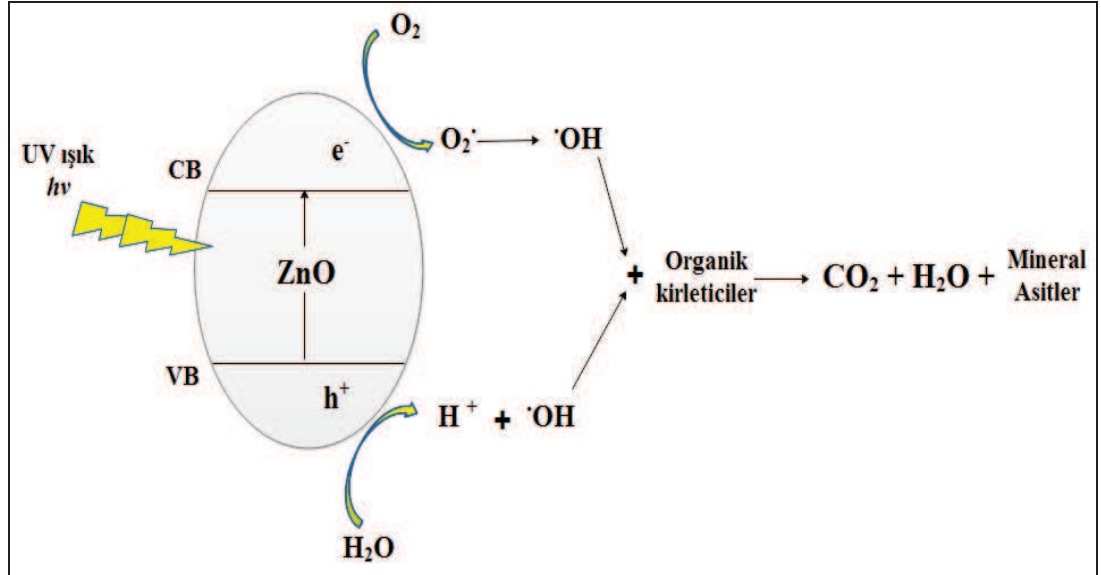
Yarı iletkenler	Bant Aralığı (eV, 300K)
ZnS (Wurtzite)	3,91
ZnS (çinko blend)	3,54
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,60
ZnO	3,30~3,20
TiO <sub>2</sub>	3,20
WO <sub>3</sub>	2,60
CdS	2,42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,20
CdO	2,10
Cu <sub>2</sub> O	2,10
CdSe	1,70
AlSb	1,58
CdTe	1,56
CuO	1,20

Fotokatalizörlerin çoğu geniş bant aralığına sahiptir ve bunlar sadece UV bölgesinde aktiftir. Yarı iletkenler, çevre kirliliği sorunları için umut verici çözümler sunar. Çeşitli teknikler kullanılarak bu materyallerin fotokatalitik aktivitesini geliştirmek için girişimlerde bulunulmuştur. Geniş bant aralıklı fotokatalistler, yüksek elektron deliği yeniden birleşme ile renksizdir. Maddenin bant aralığı, elektron deliği çifti ömrü ve yarı iletken üzerinde bulunan reaktif alanların sayısı fotokatalitik performansta önemli bir rol oynar (Johar ve diğ., 2015).

Değerlik bandındaki elektron, uygun bir dalga boyundaki ışığın emilmesi üzerine iletim bandına uyarılır. VB ve CB arasındaki boşluk, bant aralığı olarak bilinir. Bu nedenle, bir elektronun uyarılması için gereken minimum enerji, bant aralığı enerjisine eşittir. Bu nedenle, fotokatalitik oksidasyon veya indirgeme, fotokatalizörün bant aralığına eşit veya bundan daha fazla enerjiye sahip bir fotonun soğurulmasıyla başlatılabilir. Bir elektronun uyarılması, fotokatalizörün yüzeyinde bir çift yük taşıyıcı ( $e^- - h^+$  çifti), yani sırasıyla değer bandı ve iletim bandında elektron-boşluk çiftinin oluşumuna yol açar. Bu aşamada iki olasılık vardır:

1. Üretilen yük taşıyıcı yeniden birleşir ve enerjiyi ısı şeklinde serbest bırakır.
2. Yük taşıyıcı, fotokatalizör yüzeyinde bir elektron vericisi veya elektron alıcısı ile ayrıca reaksiyona girebilir.

İlk durumda, hiçbir tepki meydana gelmez. İkinci durumda, elektron veya boşluk çözülmüş oksijen veya su ile reaksiyona girerek süperoksit anyon ( $O_2^{\cdot-}$ ), hidroperoksil ( $HOO^{\cdot}$ ) veya  $^{\cdot}OH$  serbest radikallerini oluşturur. Bu reaktif oksitleyici türler,  $H_2O_2$  ve  $O_2$  gibi diğer türlerle birlikte fotooksidasyon reaksiyonunda önemli bir rol oynar (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Fotokatalitik oksidasyon mekanizması (Rauf ve Ashraf, 2009; Virkutyte ve diğ., 2010)

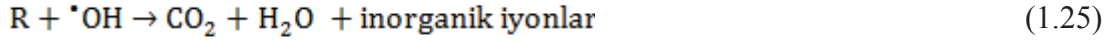
Heterojen fotokatalitik süreç en az beş ayrı reaksiyon adımı içermektedir (Huang ve diğ., 1999). Bunlar;

- (1) reaktanların yarı iletken yüzeyine difüzyonu,
- (2) reaktanların yarı iletkenin yüzeyine adsorpsiyonu,
- (3) yarı iletken yüzeyinde reaksiyon,
- (4) yarı iletkenin yüzeyinden ürünlerin desorpsiyonu ve
- (5) yarı iletkenin yüzeyinden ürünlerin difüzyonu şeklindedir.

Fotokatalitik prosesler, organik kirleticileri veya tehlikeli organik bileşikleri CO<sub>2</sub> ve su gibi toksik olmayan veya daha az zararlı ürünlere oksitleme potansiyeline sahiptir. Ayrıca ikincil atıksu arıtımında belirli mikroorganizmaları, yani bakterileri ve bazı virüsleri de yok edebilirler (Chatterjee ve Dasgupta, 2005).

Bir dizi yarı iletken fotokatalist arasında, 3,22 eV bant boşluğuna sahip bir n-tipi yarı iletken olan ZnO güçlü oksidasyon yeteneği, iyi fotokatalitik özelliği, biyoyumlu, toksik olmama, yüksek fotosensitivite, piezoelektrik ve piroelektrik özellikleri, boyutu, şekli ve kimyasal stabilite gibi özellikleri nedeniyle öne çıkan yarı iletken katalizörler arasındadır (Raizada ve diğ., 2017). Bu iletkenle yapılan ZnO/UV fotokatalitik oksidasyon prosesine ait genel reaksiyon denklemleri aşağıdaki şekilde Denklemler (1.18) ile (1.25) arasında belirtilmiştir (Wei ve Wan, 1992; Legrini ve diğ., 1993; Pichat, 2003; Yatmaz ve diğ., 2004; Peternel ve diğ., 2007; Koseira ve diğ., 2017).





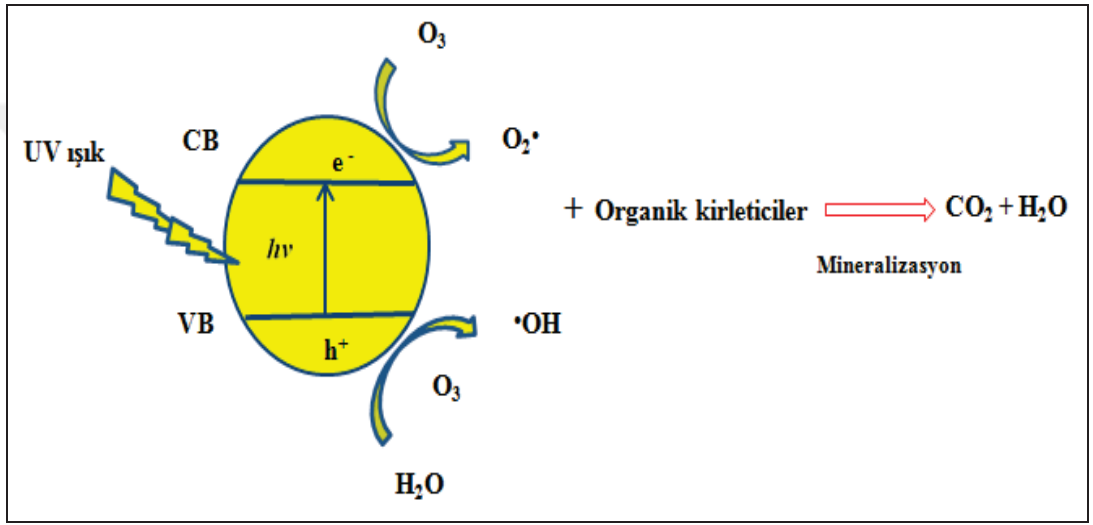
Yarı iletken katalizörün varlığında  $\cdot OH$  oluşumu kolaylaşır. Bu durum elektronların (e) değerlik bandından iletim bandına geçişini teşvik eder, UV ışık ile değerlik bandında pozitif boşluklar ( $h^+$ ) oluşur. Su molekülleri içeren çözeltilerde, bu  $h^+$ , denklemlerde temsil edilen hidroksil radikallerini oluşturan çözelti üzerinde hidroksil iyonları ( $OH^-$ ) ile reaksiyona girebilir, denklemler (1.18) - (1.20). Ayrıca elektronlar,  $\cdot OH$  oluşumuna katkıda bulunacak oksijen üreten  $O_2^{\cdot -}$  veya  $HO_2^{\cdot}$  radikalleri ile de reaksiyona girebilir, denklemler (1.21) - (1.23). Bu sayede, organik bileşikler (R), hem hidroksil radikalleri hem de katalizörlerin yüzeyindeki boşluklar tarafından bozunabilir, denklemler (1.24) - (1.25). Sonraki serbest radikal reaksiyonları ise, organik kirleticilerin oksidasyonu ile  $CO_2$ ,  $H_2O$  ve inorganik tuzlara mineralleşmesiyle sonuçlanır (Wei ve Wan, 1992; Legrini ve diğ., 1993; Yatmaz ve diğ., 2004; Zúñiga-Benítez ve diğ. 2016; Zúñiga-Benítez ve Peñuela, 2017).

#### 1.1.5. Fotokatalitik ozon ( $O_3$ /UV/katalizör) prosesi

Fotokataliz, ozonlama ile birleştiğinde; bu kombinasyon, ayrı proseslere göre verimi artırarak ve reaksiyon süresini azaltarak fotokatalitik mekanizmaları etkiler (Augugliaro ve diğ. 2006). Gerekli ozon dozajını düşürür (Silva ve diğ. 2019), bu da düşük su arıtma maliyetlerine ve ozon dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumunun azalmasına yol açar (Meunier ve diğ., 2006). Fotokatalitik ozonlama prosesleri; yarı iletken metallere ve UV ışık varlığında ozonun parçalanma reaksiyonuna dayalı  $\cdot OH$  radikali oluşturan bir mekanizmadır. Fotokatalitik ozonlama, bireysel işlemlerden daha üstün bir performansa sahiptir (Shinpon ve diğ., 2002; Rajeswari ve Kanmani, 2009).

Fotokatalitik ozonlama bozunma verimliliğini yöneten çeşitli proses parametrelerinin etkisini anlamak, atıksu arıtımı için sürdürülebilir bir teknik seçerken tasarım ve operasyonel bakış açısından çok önemlidir. Fotokatalitik ozonlama reaksiyon hızları; reaktör tipi, oksijen konsantrasyonu, ozon konsantrasyonu, çözelti pH'ı, katalizör yükü, substrat konsantrasyonu ve su içeriği gibi şartlardan etkilenir. Fotokatalistin kristal bileşimi, yüzey alanı ve kristalit boyutu gibi fiziksel ve kimyasal kendine özgü özellikleri de önemli faktörlerdir (Mecha ve Chollom, 2020).

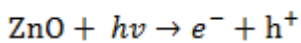
Fotokatalitik ozonlama mekanizması, fotokatalitik oksidasyon ve ozonlama ile oksidasyondan oluşur (Beltrán ve diğ., 2009b; Mena ve diğ., 2012; Mecha ve diğ., 2016).  $\cdot\text{OH}$  radikallerinin üretimi, fotokatalitik oksidasyona kıyasla fotokatalitik ozonlamanın oksidasyon oranını önemli ölçüde artırır. Bunun nedeni, daha fazla  $\cdot\text{OH}$  radikalının üretilmesidir. Çünkü  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2$ 'den fotojenere elektronlara karşı daha elektrofildir (Hernández-Alonso ve diğ., 2002); böylece yüksek mineralleşme ve daha hızlı reaksiyon kinetiği ile sonuçlanır (Li ve diğ., 2003, 2005). Fotokatalitik ozonlama mekanizması Şekil 1.2'de verilmektedir (Mecha ve Chollom, 2020).



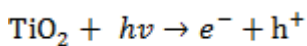
Şekil 1.2. Fotokatalitik ozonlama mekanizması (Mecha ve Chollom, 2020)

Fotokatalizör UV ışığı ile aydınlatıldığında elektron-boşluk çiftleri üretilir. Ozon, fotokatalizör yüzeyinde kirleticilerle reaksiyona giren, bunları karbondioksit ve suya mineralleştiren güçlü hidroksil ve süperoksit radikalleri oluşturmak için fotojenere edilmiş yük taşıyıcılarını temizler (Mecha ve Chollom, 2020).

Fotokatalitik ozon oksidasyonuna ( $\text{O}_3/\text{UV}/\text{ZnO}$  veya  $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$ ) ait reaksiyon denklemleri (1.26) ile (1.32) arasında belirtildiği şekilde oluşmaktadır (Pengyi ve diğ., 2003; Khataee ve diğ., 2009; Asghar ve diğ., 2015; Malakootian ve diğ., 2019).



veya



(1.26)





Yapılan çalışmalar;  $O_3/TiO_2/UV$  prosesinin, fotolitik ozon ve fotokatalitik oksidasyon proseslerinden daha verimli olduğunu, fotokatalist deaktivasyonundan kaçınarak ve artık ozon konsantrasyonunu azaltarak aralarında en istikrarlı ve uygulanabilir teknoloji olduğunu göstermiştir (Pengyi ve diğ., 2003). 4- nitoanilin (4-NA) bozunmasının araştırıldığı bir başka çalışmada da hibrit İOP ( $O_3/UV/ZnO$ ); fotokatalizör işleminden UV ışınlanması ve ozonlama yoluyla fotolize göre daha verimli bulunmuştur.  $O_3/UV/ZnO$  oksidasyon prosesinin çevre dostu bir yöntem olduğu, toksik ve dirençli kirleticiler içeren büyük hacimli atıksuların arıtılmasında kullanılabileceği belirlenmiştir (Malakootian ve diğ., 2019). Fotokatalitik ozonlama, organik kirleticileri parçalayabilir ve bunları mineral asitlere ve  $CO_2$  dönüştürebilir (Linden ve Mohseni, 2014).

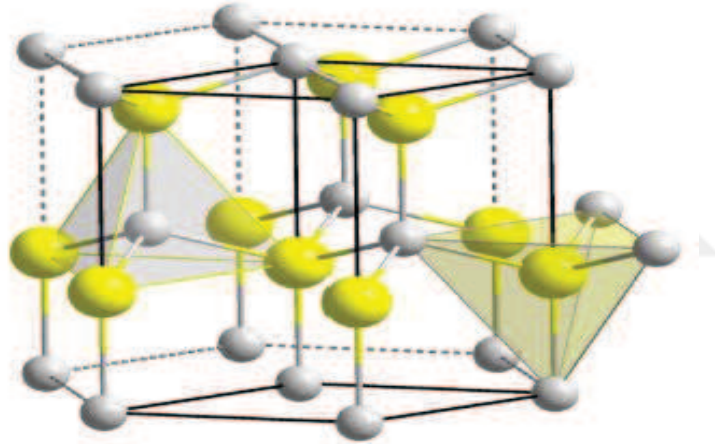
## 1.2. Yarı İletken Katalizörler

### 1.2.1. ZnO katalizörü

Çinko oksit ( $ZnO$ ) inorganik bir bileşiktir ve suda çözünmeyen beyaz bir tozdur. Yaygın olarak kauçuk, plastik, cam, seramik, çimento, yağlayıcı maddeler, boyalar, pigmentler, yapıştırıcılar, merhemler, yiyecekler, sızdırmazlık maddeleri, bataryalar, yangın geciktiriciler, ferritler ve ilk yardım bantları da dahil olmak üzere birçok malzeme ve üründe katkı maddesi olarak kullanılır (Hernandezbattez ve diğ., 2008).

Doğal olarak mineral çinkoit olarak oluşmasına rağmen, çoğu ZnO sentetik olarak üretilir (De Liedekerke, 2006).

ZnO, II-VI yarı iletken grubunun geniş bantlı (3,2 eV) bir yarı iletkenidir (Zhang ve diğ., 2009). Oksijen boşluğu veya çinko geçişleri nedeniyle yarı iletkenlerin doğal katkıları n tipidir (Özgür ve diğ., 2005). Saf ZnO doğada, genellikle mangan ve sarıdan kırmızıya renk veren, diğer safsızlıklar içeren nadir mineral çinkoit olarak ortaya çıkar (Klingshirn, 2007). ZnO, iki ana formda kristalleşir; altıgen wurtzite (Fierro, 2006) (Şekil 1.3) ve kübik çinkoblend. Wurtzite yapı, ortam şartlarında en kararlıdır ve dolayısıyla en yaygın olandır. Çinkoblend formu ise, ZnO'nun kübik kafes yapılı substratlar üzerinde büyütülerek stabilize edilmesidir (Özgür ve diğ., 2005).



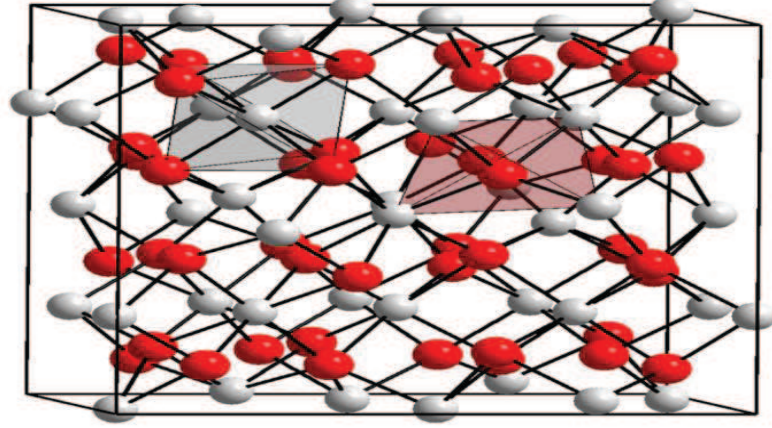
Şekil 1.3. Çinko oksit kristal yapısı (Wurtzite) (Fierro, 2006)

ZnO yarı iletkeninin çeşitli avantajları vardır. Bunlar; iyi şeffaflık, geniş bant aralığı, yüksek elektron hareketliliği ve oda sıcaklığında güçlü ışıdamaya sahip olmasıdır.

### 1.2.2. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü

İndiyum (III) oksit (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), indiyumun amfoterik oksiti olan kimyasal bir bileşiktir. Amorf indiyum oksit suda çözünmez, ancak asitlerde çözünür, kristalin indiyum oksit ise hem suda hem de asitlerde çözünmez. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, n-tipi bir yarı iletken, kübik kristal yapıdadır ve geniş bir band (3,6 eV) aralığına sahip saydam yarı iletken oksit bir materyaldir. Kristalimsi form iki fazda bulunur, kübik (bixbyite tipi) (Marezio,

1966) ve eşkenar dörtgen (korindon tipi) (Şekil 1.4). Her iki faz da yaklaşık 3 eV'lik bir bant boşluğuna sahiptir (Walsh ve diğ., 2008; King ve diğ., 2009).



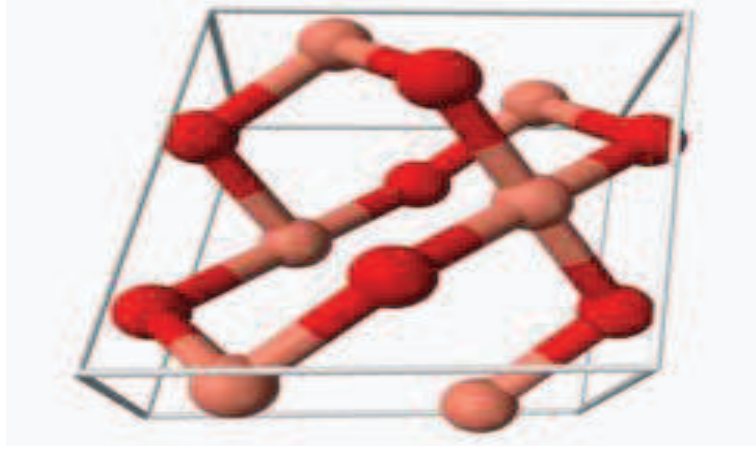
Şekil 1.4. İndiyum (III) oksit kristal yapısı (Marezio, 1966)

$\text{In}_2\text{O}_3$ , direnç ve entegre devre elemanı olarak, statik elektrik önleyici kaplamalarda, fotokatalitik sensörlerde, optik kaplamalarda, hard disklerde, LCD monitörlerde, fotovoltaik güneş pilleri ve OLED (organic light-emitting diode)'lerde de kullanılmaktadır (Li ve diğ., 2003).  $\text{In}_2\text{O}_3$  ile  $\text{SnO}_2$  birleştirildiğinde indiyum kalay oksit yapısı (Indium tin oxide-ITO) oluşur, oluşan bu yapı saydam iletken kaplamalar için kullanılır.

### 1.2.3. CuO katalizörü

Bakır (II) oksit veya kuprik oksit,  $\text{CuO}$  kimyasal formülüne sahip inorganik bileşiktir. Siyah bir katı, iki sabit bakır oksitten biridir, diğeri  $\text{Cu}_2\text{O}$  veya bakır oksittir. Bir mineral olarak tenorit olarak bilinir. Bakır madenciliğinin bir ürünü ve diğere birçok bakır içeren ürün ve kimyasal bileşiklerin öncüsüdür (Richardson, 2002).

Bakır (II) oksit, monoklinik kristal sistemine aittir (Şekil 1.5). Bakır atomu yaklaşık kare düzlemsel konfigürasyonda 4 oksijen atomu ile koordine edilir (Forsyth ve Hull, 1991). Toplu  $\text{CuO}$ 'nun iş işlevi 5,3 eV'dir (Koffyberg ve Benko, 1982). Bakır (II) oksit, 1,2 eV'lik dar bir bant boşluğuna sahip, p tipi bir yarı iletkenidir.



Şekil 1.5. Bakır oksit monoklinik kristal yapısı (Forsyth ve Hull, 1991)

Önemli bir bakır madenciliği ürünü olan bakır (II) oksit, diğer bakır tuzlarının üretimi için başlangıç noktasıdır. Birçok ahşap koruyucu bakır oksitten üretilir (Richardson, 2002).

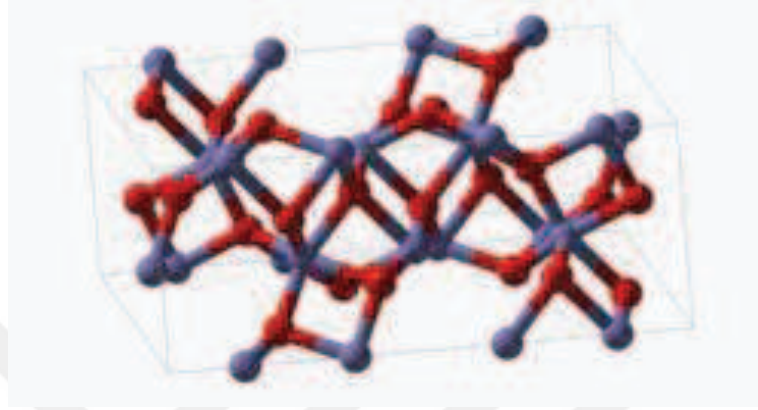
Kuprik oksit, mavi, kırmızı ve yeşil, bazen gri, pembe veya siyah camlar üretmek için seramiklerde bir pigment olarak kullanılır. Ayrıca, hayvan yemlerinde diyet takviyesi olarak yanlış kullanılır. Bakır alaşımları kaynak yaparken de kullanılır (CDA, 2007). Kuprik oksit; siyanür, halojenli hidrokarbonlar, hidrokarbonlar ve dioksinler gibi tehlikeli maddelerin oksidasyon yoluyla güvenli bir şekilde atılması için kullanılabilir (Kenney ve Uchida, 1986).

#### 1.2.4. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü

Demir (III) oksit veya ferrik oksit, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kimyasal formülüne sahip inorganik bir bileşiktir. Üç ana demir oksitten biridir, diğer ikisi nadir görülen demir (II) oksittir (FeO) ve ayrıca mineral manyetit olarak doğal olarak ortaya çıkan demir (II, III) oksittir (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Hematit olarak bilinen mineral olarak, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, çelik endüstrisi için ana demir kaynağıdır. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kolayca asitler tarafından parçalanabilir.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çeşitli polimorflardan elde edilebilir. Ana olanlarda  $\alpha$  ve  $\gamma$ , demir oktahedral koordinasyon geometrisini benimser. Yani, her Fe merkezi altı oksijen ligandına bağlanır.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alfa fazı) eşkenar dörtgen, korindon ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) yapısına sahiptir ve en yaygın şeklidir (Şekil 1.6). Ana demir cevheri olarak madenlerden çıkarılan mineral hematit olarak doğal olarak oluşur (Greedan, 1994). Hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, son

zamanlarda güneş enerjisi uygulamalarındaki olumlu bant boşluğu (~2,1 eV) nedeniyle geniş ilgi görmüştür; bu, teorik olarak güneş spektrumunun yaklaşık % 40'ının kullanılmasına izin verir (Kiejna ve Pabisiak, 2012; Al-Kuhaili ve diğ., 2012; Xia ve diğ., 2013).



Şekil 1.6. Demir (III) oksit yapısı  
([https://en.wikipedia.org/wiki/Iron\(III\)\\_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Iron(III)_oxide))

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gama fazı) kübik bir yapıya sahiptir. Yarı kararlıdır ve yüksek sıcaklıklarda alfa fazına dönüştürülebilir. Mineral maghemit olarak doğal olarak oluşur. Ferromanyetiktir ve kayıt bantlarında uygulama bulur, 10 nanometreden küçük ultra ince parçacıklar olmasına rağmen süperparamanyetiktir. Gama demir (III) oksit-hidroksitin termal dehidratasyonu ile hazırlanabilir. Diğer bir yöntem ise demir (II, III) oksitin (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) dikkatlice oksitlenmesini içerir. Çok ince parçacıklar, demir (III) oksalatın termal ayrışmasıyla hazırlanabilir (Housecroft ve Sharpe, 2008).

Demir (III) oksit, çelik ve demir endüstrilerinin hammaddesidir; demir, çelik ve birçok alaşım üretiminde kullanılmaktadır (Greenwood ve Earnshaw, 1997). Çok ince demir oksit tozu "kuyumcu rouge" veya "kırmızı rouge", kuyumculukta parlatmak için kullanılmaktadır. "Pigment Brown 6", "Pigment Brown 7" ve "Pigment Red 101" isimleri altında pigment olarak da kullanılır (Lambourne ve Strivens, 1999). Pigment Kırmızısı 101 ve Pigment Kırmızısı 6 olarak kozmetiklerde kullanımında mevcuttur. Demir oksitler, titanyum oksitlerin yanı sıra dental kompozitlerde pigment olarak da kullanılır (Banerjee, 2011). Manyetik diskler ve manyetik bant dahil olmak üzere tüm manyetik depolama ve kayıt ortamlarında kullanılan en yaygın manyetik parçacıktır (Piramanayagam, 2007).  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> güneş

enerjili su oksidasyonu için bir foto-anot olarak da kullanılmıştır (Kay ve diğ., 2006). Ayrıca sağlıkta ilaç sektöründe kullanımı da mevcuttur.

### **1.3. Endokrin Bozucu Kimyasallar**

“Endokrin bozucu” kavramı ilk olarak 1991 yılında, Dünya Vahşi Yaşam Fonu Wingspread Konferansı’nda önerildi. Amerikan Endokrin Derneği, 2009 yılında endokrin bozucuların mekanizmalarını ve etkilerini açıklayan bilimsel bir öneri yayınladı. 2013 yılında Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA), Endokrin bozucu kimyasalların (Endocrine-Disrupting Chemicals: EDC’ler) insan ve hayvanlar üzerindeki sağlık risklerini anlamak için kapsamlı araştırma çağrısında bulundu (Darbre, 2019).

EDC’ler Endokrin Derneği tarafından “hormonun herhangi bir yönünü etkileyen doğal olmayan bir kimyasal veya kimyasalların karışımı” olarak tanımlanmaktadır (Gore ve diğ., 2014).

EDC, Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü (OECD) tarafından “endokrin sistemlerin işlevlerini değiştiren ve sonuç olarak sağlam bir organizmada veya alt popülasyonlarında olumsuz sağlık etkilerine neden olan ekzojen bir madde veya karışım” olarak tanımlanmıştır (European komisyon,1996; Lister ve Kraak, 2001; Esplugas ve diğ., 2007).

Hormonlar, vücudun her yerinde bulunan endokrin bezlerindeki hücrelerde üretilen doğal kimyasallardır (Gore ve diğ., 2014). Hormonlar, endokrin bezleri tarafından salgılanır ve daha sonra, özgülüklerinin hücresele reseptörlere bağlanarak belirlendiği hedef hücreler üzerinde hareket ederek taşınırlar. Bazı çevresel kimyasalların hormonların hareketine müdahale etme kabiliyetine sahip olduğu bilinmekte ve bu kimyasallar EDC’ler olarak adlandırılmaktadır (Darbre, 2015).

EDC’ler, belirli dozlarda endokrin sisteme dışsal olarak müdahale eden bir tür çevresel kirleticilerdir. Endokrin sistem, çevresel uyarılara yanıt olarak gelişimsel ve üreme değişikliklerini yönetmek için hormon salgılayan sistemdir (Diamanti-Kandarakis ve diğ., 2009). Endokrin bozucu kimyasallar insan vücuduna girdiğinde, sentezlenen EDC’ler kendi ürettikleri hormonlarla karıştırılabilir. EDC’ler, doğal



hormonların pozisyonunu işgal etme ve ligandlara bağlanma eğilimindedir, bu da gen ağırları ve hedef hücre aktivitelerinde farklılığa neden olur (Annamalai ve Namasivayam, 2015). EDC'lerin yüksek hormon potansiyeli gösteren ikili östrojen ve antiandrojen aktiviteleri vardır (Shanle ve Xu, 2011). Endokrin bozucu maddeler, insanlar için, endokrin bozukluklara ve normal hormonların anormal düzenlenmesine yol açabilir (Wang ve diğ., 2020; Kim ve diğ., 2018; Ahmad ve diğ., 2017; Hunt ve diğ., 2016; Gore ve diğ., 2015).

Birçok evde ve endüstriyel üründe bulunan endokrin bozucular, “homeostazın (normal hücre metabolizması) gelişimi, davranışı, doğurganlığı ve korunmasından sorumlu olan vücuttaki doğal hormonların sentezine, salgılanmasına, taşınmasına, bağlanmasına, hareketine veya yok edilmesine müdahale eder” (Crisp ve diğ., 1998).

Endokrin bozucu bileşikler, ilaçlar, böcek ilaçları, plastik endüstrisinde ve tüketici ürünlerinde kullanılan bileşikler, endüstriyel yan ürünler ve kirleticiler ve hatta bazı doğal olarak üretilen botanik kimyasallar dahil olmak üzere çeşitli kimyasal sınıfları kapsar. Bazı EDC'ler yaygındır, çevreye yayılmış durumdadır ve biyolojik olarak birikebilirler (Visser, 2012). Bazıları ise, çevrede veya insan vücudunda hızla bozular veya yalnızca kısa süreler için mevcut olabilir (Damstra ve diğ., 2002).

EDC'ler sucul çevrede; doğal östrojenler (17P-estradiyol, estron, fitoöstrojenler ve hayvan steroidleri), sentetik östrojenler, hormonlar ve metabolitler (estradiyoller, testosteron, progesteron), organoklorlu pestisitler (Diklorodifeniltrikloroetan (DDT), 2,4-Diklorofenoksi asit (2,4-D) lindan, zineb, atrazin), kişisel bakım ürünlerinin katkı maddeleri (parabenler ve fenonlar) (Benzofenon-3 (BP-3); Etil paraben (EP); Metil paraben (MeP)), tıbbi ilaçlar (Pharmaceuticals and Personal Care Products-PPCP'ler) (Karbamazepin (CBZ); Metformin (MTF), Diklofenak (DCF)), halojenlenmiş aromatik hidrokarbonlar (HAH), polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar; Naftalin, Fenantren, Antrasen, Floranten, Benzo (a) piren (BaP) vb), ftalatlar (Dimetil ftalat (DMP), Dietil ftalat (DEP), Dibutil ftalat (DBP)), fenoller (bisofenol A, F), poliklorlu bifeniller (PCB), alkilfenoller, alkilfenol etoksilatlar (APE), fekal steroidler, antidepresanlar, antibakteriyeller (Triklolan), kadmiyum ve kurşun gibi bazı ağır metaller şeklinde bulunabilmektedir (Jobling ve diğ., 1995; USEPA, 1998; Roefer ve diğ., 2000; Jouany, 2000; Bowerman ve diğ., 2000; USEPA, 2001b;

Kwack ve diğ., 2002; Esplugas ve diğ., 2007; Gore ve diğ., 2014; Wang ve diğ., 2020).

EDC'lerin insanlara ve hayvanlara geçişi çeşitli yollarla olmaktadır. Bunlar; kontamine yiyecek veya suyun ağızdan tüketimi; deri ile temas ve/veya soluma; bazı kozmetik, kişisel bakım ürünleri, antibakteriyeller, güneş kremleri, ilaçların vb. cilde uygulanması ile ve anneden fetüse (plasenta boyunca) veya anneden bebeğe (emzirme yoluyla) yiyecek ve su tüketimi dahil olmak üzere temas ederek geçmesidir (Gore ve diğ., 2014). Endokrin bozucu bileşiklere maruziyette; bir dizi üreme problemlerine (doğurganlığın azalması, erkek ve dişi üreme yolu anormallikleri ve çarpık erkek / dişi cinsiyet oranları, fetüs kaybı vb. problemler) (Harrison ve diğ., 1995), hormon seviyelerindeki değişiklikler, erken ergenlik, beyin ve davranış sorunları, bozulmuş bağışıklık fonksiyonları ve çeşitli kanserler gibi sağlık sorunlarına neden olmaktadır (Diamanti-Kandarakis ve diğ., 2009).

Ayrıca EDC'lerin yaban hayatı için ekolojik ve sağlık risklerine neden olduğu, organizmanın endokrinini, bağışıklığını ve sinir sistemini etkilediğini ve bunun da popülasyonlarda düşüşe neden olabileceği çok sayıda çalışmada belirlenmiştir (Grilo ve Rosa, 2017; Wang ve diğ., 2018; Sonne ve diğ., 2015). Dahası, hayvanlar daha fazla hidrofobik kimyasallar yediklerinde, besin zinciri boyunca biyolojik bir amplifikasyon etkisine sahiptir. Organizmalarda tehlikeli maddelerin birikmesi çevre ve insan sağlığı açısından potansiyel risklere neden olabilmektedir (Kelly ve diğ., 2007). Yeni bir kirletici olarak EDC'ler, hayvanların ve insanların sağlığı için tehdit oluşturmaktadır. Doğal ortamda EDC'lere maruz kalma miktarları kesinlikle düzenlenmelidir. Ulusal ve bölgesel kuruluşlar, EDC'lerin doğal ve içme sularındaki yoğunlaşması için kısıtlayıcı standartlar oluşturmuştur (Wang ve diğ., 2020).

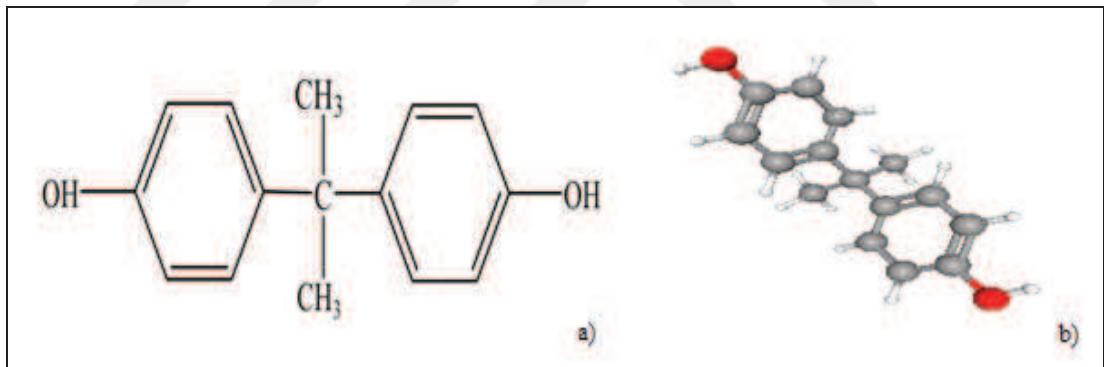
EDC'ler, atıksuda ve arıtma tesisi çıkış sularında yeterli arıtım sağlanamadığından 1,0 ng/L ila 1,0 µg/L arasında değişen konsantrasyonlarda tespit edilmiştir (Ternes, 1998; Esplugas ve diğ., 2007). Atıksuların tarım arazilerinde yeniden kullanılması bu bileşiklerin toprak ortamına aktarabilmekte ve bu bileşiklerin yüksek polaritesinden dolayı, yeraltı sularına sızıntı olabilmektedir. Sularda karşılaşılan bu tür kirletici maddelerin potansiyel etkileri hala belirsizdir ve daha fazla araştırmayı gerektirmektedir. Günümüzde Avrupa Birliği (AB), Kuzey Amerika Çevre Koruma



Ajansı (EPA), Dünya Sağlık Örgütü (WHO) veya Uluslararası Kimyasal Güvenlik Programı (IPCS) gibi farklı hükümet ve sivil toplum kuruluşları bu sorunları düşünmekte, tatlı su kaynaklarının kalitesini korumak ve iyileştirmek için direktifler ve yasal çerçeveler oluşturmaktadırlar (Esplugas ve diğ., 2007).

### 1.3.1. Bisfenol A (BPA)

Bisfenol A (BPA);  $(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$  formülünde, 228,29 g/mol molekül ağırlığında ve 2,2-bis(4-hidroksifenil) propan olarak adlandırılan sentetik organik bir bileşiktir. İki mol fenolün bir mol aseton ile düşük pH'da ve yüksek sıcaklık şartlarında katalizörler ile kondanse edilmesi sonucu elde edilir (Prokop ve diğ., 2004). BPA, renksiz katı halde bulunur, organik çözücülerle iyi çözünür, suda ise çok az çözünür (Staples ve diğ., 1998). BPA'nın 25°C'deki oktanol/su ayrışma katsayısı ( $\log K_{ow}$ ) 3,32 ve sudaki çözünürlüğü 120 mg/L'dir. BPA'nın yapısal formülü ve üç boyutlu görünümü Şekil 1.7'de verilmiştir (ECB, 2003; <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>).



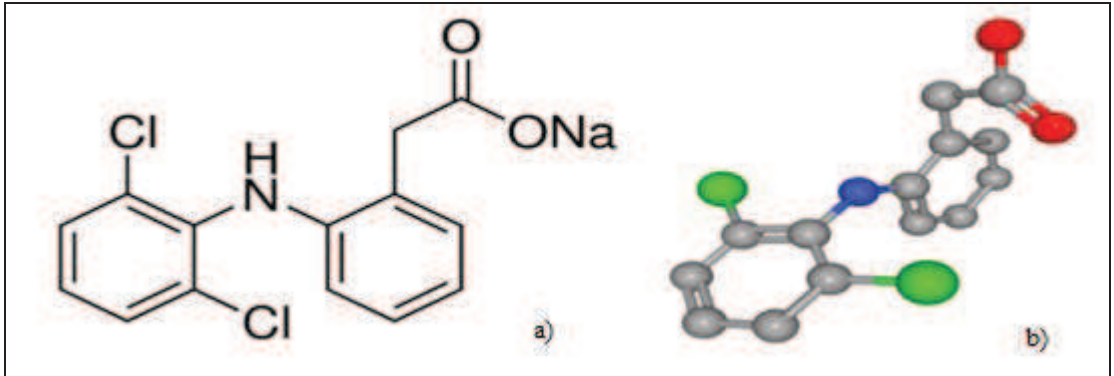
Şekil 1.7. Bisfenol A'nın, a) yapısal formülü, b) üç boyutlu görünümü (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>)

BPA genel olarak epoksi reçinelerin, polikarbonat plastiklerin ve doymun olmayan poliester-stiren reçinelerin yapımında monomer olarak kullanılan başlıca kimyasaldır. Bu monomerin kullanılmasıyla oluşan ürünler; konserve kapların kaplanmasında, toz boyalarda, termal kağıtlarda, diş dolgu maddelerinde, plastiklerde antioksidant olarak kullanılmaktadır. Üretilen bu polikarbonatlar, bebek biberonlarında, içme suyu tanklarında, yeniden kullanılabilir malzemeler olarak bulunmaktadır (Kuo ve diğ., 2010). Polikarbonat plastikler, içecek şişeleri (su, süt, meyvesuyu vb.), biberonlar, saklama kapları gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Epoksi reçineleri; mühendislik uygulamaları ve boyaların yapısında da yaygın olarak kullanılmaktadır (Ballesteros-Gomez ve diğ., 2009). BPA'nın geniş kullanım alanlarına sahip olması çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Özellikle yüzeysel sulara; geçiş yollarının başında atıksu arıtma tesisi çıkış sularındaki BPA kaynakları neden olmaktadır (Fürhacker ve diğ., 2000). Sağlığa zararlı olan ve en çok kullanılan EDC'lerden olan bu kimyasalın büyük miktarlarda tüketilmesi ve çevreye bilinçsiz olarak salınması nedeniyle doğal hayatta çok küçük miktarlara maruz kalan kuş, kemirgen ve balıkların üremesinde olumsuz etkilere sebep olduğu belirlenmiştir (Staples ve diğ., 1998).

### 1.3.2. Diklofenak (DCF)

Diklofenak (DCF);  $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$  formülünde, 318,13 g/mol molekül ağırlığında, 2 -[(2,6-Diklorofenil) amino] benzenasetik asit sodyum tuzu, suda çözülebilir ve inflamasyonu azaltmak ve belirli koşullarda analjezik bir azaltma ağrısı olarak kullanılan sentetik steroid yapıya sahip olmayan anti-inflamatuar bir ilaçtır. Sudaki çözünürlüğü  $25^{\circ}C$ 'de 2,37 mg/L'dir. Sodyum ve potasyum tuzları şeklinde piyasada bulunabilmektedir. Diklofenak sodyum tuzunun yapısal formülü ile üç boyutlu görünümü Şekil 1.8'de verilmiştir (Bartels ve diğ., 2007).



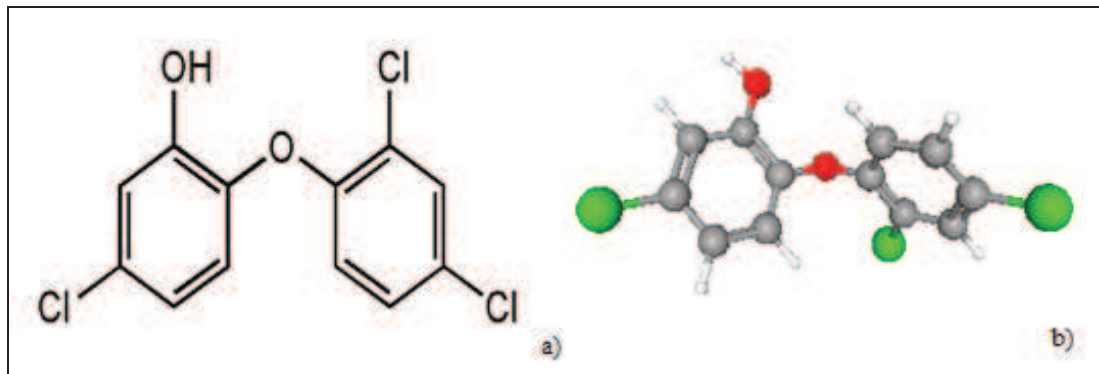
Şekil 1.8. Diklofenak'ın, a) yapısal formülü ve b) üç boyutlu görünümü (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>)

Diklofenak düşük Kow değeri ile sıvı faz içinde kalma eğilimindedir.  $LogK_{OW} = 0,7-4,5$  arasındadır (Stevens-Garmon ve diğ., 2011). Ayrıca diklofenak gibi düşük pKa değerine sahip bileşiklerin büyük bir kısmının sıvı fazda bulunması beklenmektedir (Jones ve diğ., 2005). Diklofenak'ın dirençli yapıda olması ve suda çözünebilme özelliği, bu kimyasalın atıksularda ve alıcı ortamlarda sıklıkla gözlenmesine sebep

olmaktadır. DCF alıcı ortamlarda farklı konsantrasyonlarda bulunabilmekte ve bu da insan vücudundan atılım yoluyla doğaya salınımına, sosyo-ekonomik düzeye, bulunulan bölgeye, mevsime ve diğer demografik verilere göre değişim gösterebilmektedir (Santos ve diğ., 2005; Spongberg ve Witter, 2008). Böylelikle DCF atıksu arıtma tesislerinin çıkış sularında, yüzeysel sularda, yer altı sularında ve içme sularında rastlanan önemli toksik kirleticiler arasında yer almaktadır (Ternes, 1998; Heberer, 2002; Rabiet ve diğ., 2006).

### 1.3.3. Triklosan (TCS)

Triklosan (TCS);  $C_{12}H_7Cl_3O_2$  formülünde, 289,54 g/mol ağırlığında ve 5-kloro-2-(2,4-diklorofenoksi) fenol olarak adlandırılan klorlu bir organik bileşiktir. 1960'lı yıllardan beri özellikle dünyada son 25 yılda hastalık ve bakterilerin çoğalmasını ve korunmasını amaçlayan çok sayıda üründe antimikrobiyal ve antifungal biyosit olarak kullanılmaktadır (Levy ve diğ., 1999). Kararlı, hidrofobik, iyonik olmayan, uçucu olmayan, kirli beyaz kristal toz, tatsız, hafif aromatik koku ve suda çözünabilir bir kimyasaldır. Sudaki çözünürlüğü 25°C'de 10 mg/L'dir. LogK<sub>ow</sub> değeri 4,76'dır (McGinnis, 2008; NICNAS, 2009). TCS'nin kimyasal yapısına ait formülü ve üç boyutlu görüntüsü Şekil 1.9'da verilmiştir (Reiss ve diğ., 2002; NICNAS,2009; SCCS, 2010).



Şekil 1.9. Triklosan'ın, a) yapısal formülü ve b) üç boyutlu görünümü (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>)

TCS, günümüzde geniş spektrumlu bir biyosit olarak, sayısız üründe özellikle yaygın tüketilen ürünlerin; kozmetik ve kişisel bakım ürünlerinin (sabun, diş macunu, gargara, şampuan, deodorant, saç kremi, kremler, jeller, vücut spreyleri vb.), endüstriyel temizlik ürünlerinin (deterjan, yumuşatıcı, dezenfektan, yüzey

temizleyici vb.), tekstil ürünlerinin (ayakkabılar, havlular, yastıklar, çoraplar, giysiler vb.), plastiklerin (mutfak eşyaları, oyuncaklar vb.), ilk yardım malzemelerinin, bilgisayar ekipmanı ve diğer birçok endüstriyel ve ev ürünlerinin içeriğinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Dann ve Hontela, 2011; McGinnis, 2008; NICNAS, 2009). TCS'nin yaygın kullanımı, bu biyositin hem evsel hem de endüstriyel deşarjlar yoluyla veya son kullanım ömrü biten ürünlerin bertaraf aşamalarından su ortamına salınmasıyla sonuçlanır. Böylelikle TCS kimyasallarına; yüzey suları, sedimentler ve atıksu arıtma tesislerinin giriş ve çıkışları gibi çeşitli su ortamlarında rutin olarak çeşitli konsantrasyonlarda karşılaşılmıştır (Singer ve diğ., 2002; Halden ve Paul, 2005; Perez ve diğ. 2013).

#### 1.3.4. Poli aromatik hidrokarbonlar (PAH)

Poli aromatik hidrokarbonlar (PAH); karbon ve hidrojen içeren, iki ya da daha fazla aromatik benzen halkasının bitişik bir şekilde yapı oluşturduğu organik bileşiklerdir. Doğada yaygın olarak bulunan PAH'lar, genellikle organik maddelerin tamamlanmamış yanmasının sonucu (fosil yakıt tüketimi, endüstri faaliyetleri, taşıt egzoz emisyonları vb.) oluşurlar. Petrojenik kaynaklar ise petrol ve ürünleri (ham petrol, benzin, dizel, kerosen, yağlama yağları, asfalt) kökenlidir ve genellikle doğaya petrol dökülmesi gibi kazalar sonucu giriş yapar (Zadeh ve diğ., 2010). İnsan ve deniz canlıların üzerinde toksik/mutajenik etkileri olan, öncelikli kirleticiler listesinde 16 adet bileşik yer almaktadır. Bu kirleticiler Tablo 1.5'te belirtilmiştir (USEPA, 1984). Doğal sularda yapılan izleme çalışmalarında genellikle bu bileşiklerin konsantrasyonları göz önüne alınmaktadır.

Tablo 1.5. Öncelikli PAH bileşikleri ve özellikleri

Bileşik	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	log K <sub>ow</sub> *
Naftalin	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128,2	3,37
Asenaftilen	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152,2	4,00
Asenaften	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154,2	3,92
Floren	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166,2	4,18
Fenantren	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,2	4,57
Antrasen	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,2	4,54
Floranten	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,3	5,22

Tablo 1.5. (Devam) Öncelikli PAH bileşikleri ve özellikleri

Piren	$C_{16}H_{10}$	202,1	5,18
Benzo(a)antrasen	$C_{16}H_{12}$	228,3	5,91
Krisen	$C_{18}H_{12}$	228,3	5,86
Benzo(b)floranten	$C_{20}H_{12}$	252,3	5,80
Benzo(k)floranten	$C_{20}H_{12}$	252,3	6,00
Benzo(a)piren	$C_{20}H_{12}$	252,3	6,04
Benzo(g,h,i)perilen	$C_{22}H_{12}$	276,4	6,50
İndeno(1,2,3-cd) piren	$C_{22}H_{12}$	276,3	6,58
Dibenzo(a,h)antrasen	$C_{22}H_{14}$	278,3	6,75

\* $K_{ow}$ : Oktanol-Su Ayırışım Katsayısı

PAH bileşikleri doğada genelde karışım halinde bulunurlar, uzun yarılanma sürelerinden dolayı doğada uzun süre kalabilirler ve bakteri ve mantarlar tarafından biyodegradasyon yoluyla veya fotodegradasyon ışık yoluyla parçalanabilirler. Lipofilik/hidrofobik özelliklerinden dolayı organik çözücülerde kolay çözünürler. PAH bileşiklerinin molekül ağırlıkları azaldıkça sudaki çözünürlüğü artmakta ve bundan dolayı toksik etkisi de artmaktadır (Wenzl ve diğ., 2006). Araştırmalar sonucunda, PAH bileşiklerinin canlılar üzerinde kanserojen, mutajenik ve toksik etkileri olduğu tespit edilmiştir (Marston ve diğ., 2001; USEPA, 2002; Janoszka ve diğ., 2004; Baird ve diğ., 2005).

### 1.3.5. Poliklorlu bifeniller (PCB)

Poliklorlu bifeniller (PCB); iki benzen halkası ve benzen moleküllerine bağlı, 1 - 10 arasında klor atomlarından oluşan kimyasal grubudur. Klor atomlarının sayısına ve bağlı oldukları yerlere göre farklı kombinasyonlarda, 209 adet izomer şeklinde bulunmaktadır; ancak sadece 130 adet izomer ticari ürünlerde bulunmaktadır (Walker, 2008). Tablo 1.6'da bazı PCB bileşikleri ve bunlara ait özellikler verilmiştir.

Tablo 1.6. Bazı PCB bileşikleri ve özellikleri

Bileşik	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	$\log K_{ow}^*$
2,4,4'-Triklorobifenil (PCB #28)	$C_{12}H_7Cl_3$	257,55	5,66
2,2',5,5'-Tetraklorobifenil (PCB #52)	$C_{12}H_6Cl_4$	291,98	5,91

Tablo 1.6. (Devam) Bazı PCB bileşikleri ve özellikleri

3,3',4,4'-Tetraklorobifenil (PCB #77)	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub>	291,98	6,48
3,4,4',5'-Tetraklorobifenil (PCB #81)	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub>	291,98	6,24
2,2',4,5,5'-Pentaklorobifenil (PCB #101)	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	326,42	6,33
3,3',4,4',5'-Pentaklorobifenil (PCB #126)	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	326,42	6,67
2,2',3,4,4',5'-Hekzaklorobifenil (PCB #138)	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	360,86	7,22
2,2',4,4',5,5'-Hekzaklorobifenil (PCB #153)	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	360,86	6,87
3,3',4,4',5,5'-Hekzaklorobifenil (PCB #169)	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	360,86	7,41

PCB'ler; elektrik yalıtım malzemesi olarak transformatörlerde ve büyük kapasitörlerde, elektrik dağıtım sistemlerinde güç faktörü kondansatörleri olarak, ısı transferinde ve hidrolik sistemlerde, aydınlatma balastlarında, yağlama ve kesme yağlarının üretiminde, boya endüstrisinde akışkanlaştırıcı olarak ve karbonsuz kopya kağıdı üretiminde kullanılmaktadır (Walker, 2008; Anonymous, 1992). PCB bileşiklerin tamamı sentetiktir ve herhangi bir doğal kaynakları yoktur. Genel olarak; endüstriyel faaliyetler sırasında meydana gelen kazalar, PCB içeren atıkların depolanması veya doğrudan atılması sonucu çevreye karışırlar ve doğada uzun süre parçalanmadan kalabilirler (ATSDR, 2001; Wang ve diğ., 2009).

#### 1.4. Toksikite

Toksikite, kimyasal bir maddenin veya madde karışımının organizmaya zarar verme derecesidir. Çevreye salınan kirletici maddeler; suyun, dip çökeltilerinin ve toprağın kimyasal bileşiminde değişikliklere neden olduğundan çevre kirliliğinin ana faktörlerinden biridir. Ekosistemin biyolojik dengesini ve kendi kendini temizleme süreçlerini bozarak, öngörülemeyen değişikliklere neden olabilir (Wundram ve diğ., 1997; Marčiulionienė ve diğ., 2002).

Sudaki kirletici maddelerin konsantrasyonu ile, bunların neden olduğu biyolojik ve toksik etkilerin de bilinmesi önemlidir. Bunun için biyotestleme yöntemleri kullanılarak değerlendirme yapılmalıdır (Vosylienė ve diğ., 2003). Kimyasal ve fiziksel tekniklerle birlikte biyoendikasyon ve biyotestleme yöntemleri, çevre kirliliği ve ekosistemlerin ekolojik bütünlüğü üzerindeki etkisine ilişkin mevcut araştırmalarda kullanılmaktadır (Blinova, 2004). Biyotestlerin uygulamasının temel amacı; kirletici maddelerin çevreye salınmasını önlemek, kirlilik kontrolünü artırmak, atık su verimliliğini garanti altına almak için kirletici maddelerin, atık su ve yüzey suları, dip çökeltileri ve toprağın toksisite seviyesinin etkin bir şekilde



belirlenmesidir (Vosylienė ve diğ., 2003). Test organizmalarının kullanılması ile kirliliğin etkisi organizmaların reaksiyonları ile belirlenir; yani organizmalar üzerindeki kirlilik etkisi değerlendirilir (Marčiulionienė ve diğ., 2005).

Toksisite testleri; atıksu arıtma yöntemlerinin, atık toksisitesini azaltma kapasitesini değerlendirmek için kullanılır. Test organizmaları; mikroorganizmalar, bitkiler, algler, omurgasızlar ve balıklardır. Omurgasızlar, kirleticilerin sulu matrislerdeki toksik etkilerinin değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Rizzo ve diğ., 2015). Su ve atıksu arıtma atıklarının toksisitesini karakterize etmek için en çok kullanılan organizma *Daphnia magna*'dır (Rizzo ve diğ., 2015).

Su yaşamını korumak için su kalitesi kriterlerinin geliştirilmesinde, kentsel ve endüstriyel atıkların toksisite değerlendirmesinde (Weber ve diğ., 1989; Vasseur ve diğ., 1991) ve ticari kimyasalların tescili ve yeniden tescilinde fitotoksisite verileri dikkate alınır (Holst ve Ellwanger, 1982; USEPA, 1985; Klein ve diğ., 1993).

Ticari kimyasalların, endüstriyel ve belediye atık sularının, tehlikeli atıkların, sızıntı sularının ve kirlenmiş tortu elutriatlarının fitotoksik etkilerini belirlemek için kullanılabilen çeşitli test yöntemleri mevcuttur. Bu testlerin kullanımı, bitkilerin ekolojik önemi, duyarlılıklarının artması ve kullanımlarını gerektiren çevresel düzenlemelerin sayısının artması nedeniyle yavaş yavaş artmaktadır (Lewis, 1995). Tatlı su yeşil algleri, su mercimeği, mavi-yeşil algler, diyatomlar ve köklü makrofitler (bütün bitkiler ve tohumlar) ile çeşitli fitotoksisite testleri gerçekleştirilmiştir (Lewis, 1995). Fitotoksisite testi, akut toksisiteden sonra gerçekleştirilen en yaygın ikinci test türüdür (Lashuk ve Yargeau, 2021; Santiago-Morales ve diğ., 2012). Fitotoksisite testleri, sulu matrislerin hedef organizmalar üzerinde oldukça değişken etkileri olduğunu göstermiştir (Rizzo ve diğ., 2015). Herhangi bir fitotoksisite testinin nihai amacı, kirletici maddelerin maruz kalan bir bitki topluluğu ve / veya ekosistemin durumu üzerindeki kısa ve uzun vadeli etkisini tahmin etmek için bir kanıt elde etmektir (Lewis, 1995). Fitotoksisite verileri, potansiyel kirletici maddelerin çevresel etkisine ilişkin düzenleyici kararlarda nadiren olsa önemli bir rol oynar (Lewis, 1995).

Fitotoksisite semptomlarını değerlendirmek için en sık kullanılan kriterler; kök ağırlığı, kök uzunluğu, kök gelişimindeki değişiklikler; çimlenme oranı, gövde uzunluğu değişiklikleri; renk değişiklikleri, bitki nekrozu, gövde, yaprak deformasyonudur. Kirletici maddelerin inhibe edici etkisi, test edilen grupların seçilmiş kontrol grupları ile karşılaştırılmasıyla belirlenir. Ölçülen tepkiler, tüm kimyasal bileşenlerin ek etkilerini, bitki organizmalarını etkileyebilecek fiziksel ve biyolojik kanıtları içerir (Salt ve diğ., 1995; Burd ve diğ., 2000; Turpeinen ve diğ., 2002; Vassiliev ve diğ., 2004; Meers ve diğ., 2005; Pavel ve diğ., 2013). Fitotoksisite testlerinin avantajları: maliyet etkinliği, nispeten hızlı bir şekilde elde edilebilen sonuçlar, istatistiksel işleme için uygun nicel veri dizilerinin oluşturulması ve biyoetik gerekliliklere uygunluktur (Ostroumov, 2016).

#### **1.4.1. *Lepidium sativum* fitotoksisite testi**

*Lepidium sativum*, genellikle bahçe teresi (garden cress) olarak bilinen Brassicaceae (turpgiller) veya hardal familyasına ait bir bitkidir (Gupta, 2006; Musara ve diğ., 2020). *Lepidium sativum*, hızlı ve 50 cm ye kadar büyüyen, tek yıllık dik otsu bir bitkidir (Wadhwa ve diğ., 2012). Bitki minimum tarımsal kaynak gerektirir. *Lepidium sativum* tohumları 70-90 günde hasat edilebilir ve verimin 800-1000 kg / ha olduğu tahmin edilmektedir (Gupta, 2006). Tohumların büyümesi öncelikle kazık kök şeklindedir. Kazık kök oluşumu 4-6 cm'e uzadığında, yan kök oluşumu gerçekleşmekte ve kazık kökler saçak kök şeklini almaktadır (Tongur ve diğ., 2019). *Lepidium sativum*, her türlü iklim ve toprak koşulunda büyüyebilir ve yıl boyunca birkaç kez ekilip hasat edilebilir (Wadhwa ve diğ., 2012; Nehdi ve diğ., 2012).

*Lepidium sativum*'un fitotoksik maddelere karşı yüksek duyarlılığı, onu toprak ve su ortamının durumunu değerlendirmek için yapılan biyolojik testler için uygun hale getirir (Janecka ve Fijalkowski, 2008).



## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

EDC'ler; evsel atıksular, kanalizasyon suları ve tarım suları ile su kaynaklarına girmektedir. EDC'ler konvansiyonel atıksu arıtma prosesleri ile etkin olarak giderilememekte ve olumsuz ekolojik etkiler yapacak konsantrasyonlarda sucul alıcı ortamlara deşarj edilmektedirler. Bu nedenle arıtma tesislerindeki atıksularda bulunan EDC'lerin belirlenmesi ve bu bileşiklerden kaynaklanan çevresel kontaminasyonun değerlendirilmesi gereklidir (Johnson ve Sumpter, 2001). Bu kirleticilerin sağlık üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle; sulardan bu kirleticilerin uzaklaştırılması için ozonlama, UV radyasyon, membran filtrasyonu, ters osmoz ve aktif karbon adsorpsiyonu gibi arıtım yöntemleri uygulanmıştır (Ternes ve diğ., 2002; Johnson ve Sumpter, 2001; Nghiem ve Schäfer, 2002; Nghiem ve diğ., 2002).

Endokrin Bozucu Kimyasalların giderimi için çeşitli atıksu arıtma proseslerinin karşılaştırılması çalışmasında; Estron (E1), 17b-estradiol (E2), estriol (E3), 17a-etinil estradiol (EE2), bisfenol A (BPA), ve 4-nonilfenol (NP) olmak üzere altı tane EDC'lerin giderilmesi, Çin'in bir ilçesinde bulunan Zhejiang Eyaleti'ne ait 20 tane köy atıksu arıtma tesislerinde (AAT) araştırılmıştır. Bu dört arıtma proseslerinden birine: aktif çamur (AÇ), sulak alan inşa (SAİ), stabilizasyon havuzu (SH), ve mikrogüç biyofilm reaktörü (MBR) uygulanmıştır. Sonuçlar; bu altı EDC'lerin tümünün, maksimum giriş konsantrasyonu (5002 ng/L) olduğunda saptandığını göstermiştir. Biyolojik arıttımdan sonra, E2, E3 ve NP konsantrasyonları belirgin olarak azalmış, spesifik arıtım prosesleri ve örnekleme sezonuna bağlı olarak E1, EE2 ve BPA değişen giderim verimleri göstermiştir. Genel olarak, AÇ proses merkezli daha iyi olan proseslerde (yani, SAİ, SH ve MBR); E1, EE2, NP ve BPA'nın daha yüksek giderimi AÇ prosesleri için kısa göre yazın (>%70) daha iyi gözlemlenmiştir. SH prosesindeki EDC'lerin giderimi sınırlı bulunmuştur. Özellikle kış aylarında E1, EE2 ve BPA (18-46%) kirleticilerinin tamamlanmamış giderimlerinden dolayı hedef EDC'lerin toplam konsantrasyonu, tipik bir AAT çıkış suyunun karıştığı bir yerel nehrin karışım noktalarında ve aşağı bölümlerinde belirgin şekilde artmıştır. Bu çalışma ile kırsal alanlardaki atıksu arıtma tesislerinin tasarımının ve işletiminin,

etkili bir EDC giderme verimi elde edilmesi için optimize edilmesi gerektiğini ortaya koymuştur (Qiang ve diğ., 2013).

Çevreye ve insan sağlığına son derece zararlı, oldukça karmaşık yapılı EDC'lerin tamamen giderilmesi veya zararsız ayrışma ürünlerine dönüştürülmesi için sülfat radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinin uygulanması ile ilgili araştırmalar ise son yıllarda ön plana çıkmıştır. Yapılan deneysel çalışmada, endokrin bozucu özellikleri nedeniyle kullanımlarına yasal düzenlemeler getirilmiş, besin zinciri içinde birikmesi ve özellikle kanserojenik etkiye sahip olması nedeni ile tehlikeli kirleticiler arasında yer alan fenol (Fn) ve dimetil fitalat (DMF) model kirleticilerinin etkin arıtımını (ana madde giderimi ve tam mineralizasyon) sağlayabilmek için sülfat radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinin (persülfat/UV-C ve peroksimonosülfat/UV-C) kullanılabilirliği araştırılmış ve proses performansları hidroksil radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon prosesi olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesinin performansı ile karşılaştırılmıştır. Çalışmada aynı zamanda DMF ve Fn model kirleticilerinin ortamda beraber bulunmaları durumunda; ileri oksidasyon hızlarında, ana madde ve toplam organik karbon (TOK) giderimlerinde meydana gelen değişimler incelenmiş ve DMF'nin sülfat radikali ile ikinci derece reaksiyon hız sabitinin de belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, seçilen model kirleticilerin (DMF ve Fn) incelenen fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile arıtmaları sırasında ve sonunda oluşan oksidasyon ara ve son ürünlerinin tespiti gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda sülfat radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile DMF ve Fn model kirleticilerinin oksidasyonunun yüksek verimler ile gerçekleştiği belirlenmiştir (İmren, 2010).

Endokrin bozucu maddelerin parçalanmasının ses üstü dalgalar ile incelenmesi çalışmasında ise; ozonlama ve ses üstü dalgaların ozon ve/veya fenton reaksiyonları ile kombinasyonunu içeren hibrid tekniklerde alternatif metotlar olarak değerlendirilmiştir. Test maddeler tanımlanmış endokrin bozucular grubundan (Bisfenol-A ve Nonilfenol) ve tanımlanmamış fakat şüpheli endokrin bozucu maddeler sınıfından (tekstil boyası-C.I. Acid Orange 8) seçilmiştir. pH 6' da yapılan ozonlamanın, endokrin bozucu maddeleri, endokrin bozucu özellik göstermeyen maddelere dönüştürmede etkili bir metot olduğu görülmüştür. Endokrin bozucuların ses üstü dalgalar ile parçalanmasının maddelerin fiziksel özelliklerine (hidrofobiklik

gibi), uygulanan frekansa, ortamda bulunan çözünmüş gaz tipine ve çözeltinin pH'sına bağlı olduğu bulunmuştur. Hidroksil radikal yakalayıcılarının (karbonatlar, tert-butil alkol gibi) ve hidroksil radikal kaynaklarının (fenton, karbon tetraklorür gibi) doğru dozlarda eklenmesinin, endokrin bozucu maddelerin sesüstü dalgalar altında reaktivitesini kontrol etmede önemli bir parametre olduğu görülmüştür. Sesüstü dalgaların ozon ile birleşimi maddelerin parçalanmasında veya mineralizasyonunda sinerjistik bir etki göstermiştir (Gültekin, 2008).

Snyder ve diğ. (2006) çalışmalarında, yüzeysel sulardan ve atıksulardan kaynaklanan çeşitli grup iz organik kirleticilerin oksidatif giderilmesini ozon ( $O_3$ ) ve  $O_3$  hidrojen peroksit ( $O_3/H_2O_2$ ) ile birlikte kullanarak değerlendirmiştir. Hedef bileşikler östrojenik ve androjenik steroidler, ilaçlar, böcek ilaçları ve endüstriyel kimyasalları içermektedir. Laboratuvar ve pilot ölçekli deneyler, hedef bileşikler ile çivili yüzey sularında ve hedef bileşiklerin ortam konsantrasyonlarını içeren atıksu çıkışında yapılmıştır. Tam ölçekli su arıtma tesisleri, laboratuvar ve pilot ölçeklerle tam ölçekli giderim sonuçlarının doğru tahmin edilirliliğini belirlemek için ozonlama öncesi ve sonrasında örneklenmiştir. Hem içme suyu hem de atıksu deneylerinde, hedef bileşiklerin çoğunluğu genellikle dezenfeksiyon için kullanılan %90'dan fazla  $O_3$ 'a maruz kalarak giderilmiştir. Atrazin, iyopromid, meprobamat ve tris-chloroethylphosphate (TCEP), genellikle %50'den daha az giderim ile,  $O_3$  kullanılarak oksidasyon için en inatçı bileşiklerdir. İleri oksidasyon için  $H_2O_2$  eklenmesi tek başına  $O_3$  ile karşılaştırıldığında kirletici maddelerin giderimi için küçük yararı olmuştur.  $O_3/H_2O_2$ , dilantin, diazepam, DEET, iyopromid ve meprobamat'ın giderimi için marjinal bir artış sağlarken, pentoksifilin, kafein, testosteron, progesteron ve androstenedion'un giderim verimini ise düşürmektedir. Atıksu deneylerinde,  $O_3$  ve  $O_3/H_2O_2$ 'in vitro olarak östrojeniklik giderimi göstermiştir. Bu sonuçlara göre suda bulunan iz organik kirleticilerin çoğunluğunun giderilebilmesi için  $O_3$ 'nun son derece etkili bir oksitleyici olduğu kanıtlanmıştır.

Irmak ve diğ. (2005), sulu ortamda  $17\beta$ -estradiol (E2) ve bisfenol A'nın ozon ve ozon/UV teknikleri kullanılarak bozunması çalışmalarında; sadece ozon ( $O_3$ ) ve  $O_3$ /UV proseslerini kullanarak, bu iki endokrin bozucunun ayrışmasını ve tamamen bozulmasını araştırmışlardır. Kullanılan  $O_3$  sistemlerinin etkinliğini, substratların dönüşümüne ve tamamen bozunmasına bağlı olarak belirlemişlerdir. BPA'nın  $O_3$  ve

O<sub>3</sub>/UV sistemleri ile tam dönüşümü için tüketilen O<sub>3</sub> miktarında önemli bir fark olmadığını gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte, O<sub>3</sub> dozu azaldığında BPA dönüşüm miktarı iki işlem arasında önemli farklılıklar gösterdiğini belirlemişlerdir. UV'nin O<sub>3</sub> ile birleştirilmesi, O<sub>3</sub> tüketimini sadece O<sub>3</sub>'e kıyasla azalttığını belirlemişlerdir. Sonuçta, BPA ve O<sub>3</sub> arasındaki reaksiyonun, E2 ve O<sub>3</sub> arasındaki reaksiyondan daha yavaş olduğunu ve tam bozunma deneylerinde, 1 mol E2 18,9 mol O<sub>3</sub> ile reaksiyona girerken 1 mol BPA için 21,1 mol O<sub>3</sub> tüketildiğini tespit etmişlerdir.

Clara ve diğ. (2005), üç farklı atıksu arıtma tesisinde sekiz farmasotik, iki polisiklik misk ve dokuz EDC'yi analiz etmişlerdir. Ultrafiltrasyon membran biyoreaktörü atıksu arıtma tesislerinden biriyle birleştirilmiş ve farklı katı bekletme zamanlarında işletilmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda carbamazepine ve diklofenak'ın hiçbir arıtma tesisinde giderilemediği tespit edilmiştir. Diğer yandan bisphenol-A, ibuprofen ve bezafibrate'nin giderim verimlerinin yaklaşık olarak %90 olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışma ile atıksu arıtma tesisleri ve membran biyoreaktörünün giderim verimi arasında çok fazla bir farklılık olmadığını ve yüksek bekletme zamanlarında giderim verimlerinin daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir.

Rosenfeldt ve Linden (2004) çalışmada ise, üç farklı EDC; bisfenol A, etinil estradiol ve estradiolun bozunmasını, ultraviyole radyasyon fotolizi ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ileri oksidasyon prosesleri ile araştırmıştır. Bu EDC'ler hem Amerika Birleşik Devletleri ve hem de Avrupa ülkelerinde atıksularda ve yüzey sularında düşük seviyelerde tespit edilmiştir. Her EDC için, direkt UV fotoliz kuantum verimleri hem monokromatik düşük basınçlı (DB) UV lambaları, hem de polikromatik orta basınç (OB) UV lambaları ile kullanım için test edilmiş ve ikinci dereceden hidroksil radikal hız sabitleri geliştirilmiştir. Bu parametrelerin laboratuarda ve doğal sulardaki EDC'lerin giderimi için UV model başarıyla kullanılmıştır. Polikromatik OB UV radyasyon kaynağı, monokromatik UV 254 nm radyasyon yayan geleneksel DB UV lambalara göre doğrudan fotoliz bozunması için daha etkili bulunmuştur. Bununla birlikte, EDC'lerin giderimi için UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonu ile direkt UV fotoliz arıtımı karşılaştırıldığında, kirleticilerin UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile daha etkili bir şekilde indirildiği bulunmuştur.

## 2.1. Bisfenol A Çalışmaları

Shekoohiyan ve diğ. (2020), Bisfenol A'nın görünür ışık destekli fotokatalitik oksidasyonu için yeni bir CuO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO kompoziti: kinetik, bozunma yolları ve toksisitenin giderilmesi adlı çalışmalarında; bir sol-jel yanma yöntemi kullanılarak sentezlenen CuO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO bileşiği ile Bisfenol A'nın yüksek verimli, görünür ışık kaynaklı bir fotokatalitik degradasyonunu araştırmıştır. Sentezlenen CuO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO katalizörünün nötr pH ve 0,04 g/L katalizör dozajında optimum performans gösterdiğini bulmuşlar ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile daha fazla radikal bozunma yolları belirlemişlerdir. Sudaki HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonlarının, BPA yıkımı üzerinde olumsuz etkiye sahip olduğunu ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> ve PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> iyonlarının ise reaksiyon kinetiğinde önemli bir artış gösterdiğini tespit etmişlerdir. Bu sonuçlara göre gerçek su uygulaması yapılmıştır. Radikal süpürücü testleri hidroksil radikallerinin ve boşluklarının BPA'da bozulma ve mineralizasyon için ana rol oynadığını ortaya koymuştur. Toksikite testleri ve probit analizi, Daphnia Magna yeni doğanlarında LC<sub>50</sub>'nin önemli ölçüde azaldığını göstermiştir. CuO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO'nun görünür ışık altındaki özellikleri ve fotokatalitik performansına göre, bu yöntemin kirli sulardan ksenobiyotik organik bileşiklerin ayrışması için etkili bir alternatif olabileceğini belirlemişlerdir.

Jourshabani ve diğ. (2019), sinerjik fotokatalitik ozonlama çalışmalarında; modifiye edilmiş grafitik karbon nitrür fotokatalistlerin, bisfenol A'nın (BPA, 50 mg/L) ve karbamazepin'in (CBZ, 10 mg/L) entegre fotokatalitik ozonlama ile görünür ışığa duyarlı olmayan kirleticiler olarak parçalanmasını ve mineralizasyonunu ortadan kaldırdığını belirlemişlerdir. Farklı ışık ışınlama dalga boylarının, yani 80W UVC (k = 254 nm), 80W UVA (k = 352 nm) ve 3W LED'in (k = 460 nm) BPA'nın mineralizasyonu/bozulması üzerindeki etkileri de ayrıntılı olarak tartışmışlardır. Bir dizi Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(x)/S-katkılı g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Fe(x)CNS, çeşitli Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriklerine sahip nanokompozitler (ağırlıkça % x = 0,5, 4,3 ve %14,8) tek aşamalı bir işlem kullanılarak sentezlenmiştir. Aritma tekniğinin Fe (4,3) CNS/O<sub>3</sub>/LED'in BPA'yı mineralize etmediği ve ayrıca CBZ kontaminantının parçalanması için yüksek bir mineralizasyon etkinliği gösterdiği bulunmuştur. Bu bulgular, grafitik karbon nitrür bazlı fotokatalizörler ve bunların pilot ölçekte kullanımları hakkında bir fikir vermiştir.

Zhang ve diğ. (2019),  $Fe_3O_4$ - $MnO_2$  manyetik kompozitleri ile sulu çözeltide Bisfenol A'nın katalitik ozonlanması: performans, dönüşüm yolları ve mekanizma konulu çalışmalarında;  $Fe_3O_4$ - $MnO_2$  manyetik kompozitleri hazırlamış ve sulu çözeltide BPA'nın katalitik ozonlanması için katalizör olarak kullanmışlardır.  $Fe_3O_4$ - $MnO_2/O_3$  işleminde BPA'nın bozunma verimliliğinin %97,0'ye ulaştığı;  $Fe_3O_4$ - $MnO_2 = 100$  mg/L,  $O_3$  akış hızı = 100 mL/dakika, başlangıç çözeltisi pH = 7,0 koşulları altında belirlenmiştir. Ek olarak, katalizör dozajının etkileri,  $O_3$  akışı hızı ve BPA bozunumu üzerindeki başlangıç çözeltisi pH'ı da çalışılmıştır. Ayrıca  $Fe_3O_4$ - $MnO_2$  manyetik kompozitlerinin geri dönüştürülebilirliği ve stabilitesi de araştırılmıştır. Sonuçlar,  $Fe_3O_4$ - $MnO_2$  manyetik kompozitlerinin BPA bozunması için yüksek katalitik aktiviteye, stabiliteye ve geri dönüştürülebilirliğe sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca BPA'nın degradasyon ara maddeleri tespit edilmiş ve BPA'nın degradasyon yolları kapsamlı olarak önerilmiştir. Kısacası, tüm sonuçlar  $Fe_3O_4$ - $MnO_2/O_3$  işlemi, BPA'nın sulu çözelti içinde bozulması için basit, tehlikeli olmayan, verimli ve gelecek vaat eden bir teknoloji olarak belirlenmiştir.

Liu ve diğ. (2017), Persülfat (PS) ilavesi ile bisfenol A'nın g- $C_3N_4$  fotokatalitik degradasyonunun artırılmasını, görünür ışık ışınlaması altında incelemiştir. Çalışmada; katalizör dozajı, PS konsantrasyonları, başlangıç pH değeri ve BPA konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin BPA bozunması üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar, g- $C_3N_4$  kullanımının BPA'nın giderimi için üstün fotokatalitik bozunma aktivitesi göstermiştir. PS ilavesi ile, BPA bozunumu için g- $C_3N_4$  fotokatalitik performansını daha da geliştirebileceği belirlenmiştir. 5 mM PS ile BPA'nın bozulma oranı 90 dakikada %72,5'ten %100'e yükselmiş ve karşılık gelen birinci dereceden kinetik sabitler 0,0028'den 0,0140  $dak^{-1}$  yükselmiştir. BPA'nın giderim verimleri, çözelti pH değerinin düşmesi ile artmıştır. Bu çalışma ile PS radikallerinin oksidasyonu yerine, BPA bozunması için ana aktif radikallerin süperoksit radikalleri ve fotojenere edilmiş boşluklar olduğu öne sürülmüştür.

Liao ve diğ. (2016), fotokatalitik ozonlama ile bisfenol A'nın etkin mineralizasyonu çalışmalarında;  $TiO_2$  ile indirgenmiş grafen oksit hibridin ( $TiO_2$ -RGO) fotokataliz ve ozonlama kombine sistemindeki katalitik etkisini araştırmışlardır.  $TiO_2$ -RGO hibrid, sıvı-faz depozisyon yöntemi ile hazırlanmıştır.  $TiO_2$ -RGO'nun katalitik yeteneğini değerlendirmek için BPA kullanılmıştır. Fotokatalitik ozonlamada RGO içeriği ve



TiO<sub>2</sub>-RGO stabilitesinin etkisi de araştırılmıştır. Sonuçlar, BPA'nın TiO<sub>2</sub>-RGO hibrid ile fotokatalitik ozonasyonunun BPA mineralizasyonu için çok etkili bir yöntem olduğunu göstermiştir. TOK uzaklaştırma verimliliği TiO<sub>2</sub>-RGO/O<sub>3</sub>/UV ile 45 dakikada %98,4'e ulaşmıştır ki bu TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/UV işleminin 1,17 katı bulunmuştur.

Umar ve diğ. (2013), Bisfenol A'nın su ve atıksudan uzaklaştırılması için ozon uygulaması çalışmalarında; ozonlama dahil olmak üzere çeşitli İleri Oksidasyon Proseslerinin BPA'yı etkili bir şekilde bozduğunu göstermişlerdir. Artan operasyonel güvenilirlik ve maliyet etkinliği nedeniyle, BPA arıtımı için ozonun endüstriyel ölçekte uygulanmasının büyük bir potansiyel olduğunu belirlemişlerdir. Bununla birlikte, özellikle atıksu gibi daha karmaşık matrislerde oksidasyon yan ürünlerinin oluşumu ve bunların toksisiteleri hakkında önemli bir bilgi eksikliği olduğunu ve BPA'nın çevresel etkilerinin daha iyi anlaşılması için daha fazla araştırmaya ihtiyaç olduğunu tespit etmişlerdir.

Tay ve diğ. (2012), Bisfenol A'nın ozonlama yoluyla bozulması: hız sabitleri, inorganik anyonların etkisi ve yan ürünler çalışmalarında; BPA ve ozon arasındaki reaksiyon için ikinci dereceden sabitler 2-12 pH aralığında değerlendirmişlerdir. Hız sabitleri asidik koşul (pH <4) altında minimum değerlerde ( $\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) ve bazik koşul (pH > 10) altında maksimum değerlerde ( $\times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) bulunmuştur. pH 4 ila 7 arasında, ikinci dereceden oran sabitlerinin neredeyse  $10^2$  büyüklükte arttığı bulunmuş ve bunun nedeni çözeltilerdeki anyonik BPA türlerindeki artış olarak belirlenmiştir. pH 9,6'dan 10,2'ye yükseldiğinde oran sabitleri neredeyse iki kat artmıştır. Çevrede yaygın olarak bulunan seviyelerde ortak inorganik anyonların varlığı, BPA'nın bozunma hızını etkilememiştir. BPA'nın ozonlanmasından kaynaklanan bozunma yan ürünleri; 4- (prop-1-en-2-il) fenol, hidrokinon, 4-hidroksiasetofenon, 2- (2- (4-hidroksifenil) propan-2-il) suksinaldehit, 2- (1- (4-hidroksifenil) vinil) pent-2-enal, 3-formil-4- (4-hidroksifenil)-4-metilpent-2-enoik asit, monohidroksi-BPA ve dihidroksi-BPA olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak, ozonlamanın çevresel konsantrasyonlarda yaygın inorganik anyonların varlığında bile BPA'nın uzaklaştırılması için etkili bir yöntem olduğunu bulmuşlardır. Bununla birlikte, BPA'nın tam giderilememesinin çeşitli bozunma yan ürünlerine neden olabileceğini belirtmişlerdir.

## 2.2. Diklofenak Çalışmaları

Hama Aziz ve diğ. (2017), çalışmalarında; ozonlama ve fotokatalitik ozonlama, fotokatalitik oksidasyon ve termal olmayan dielektrik bariyer deşarjı (DBD) gibi farklı İOP'ler, steroidal olmayan anti-enflamatuar ilaçlar (NSAID'ler) diklofenak ve ibuprofenin (IBP) bozulması için incelemiştir. Sonuçlar, her iki ilacın fotokatalitik oksidasyon yoluyla bozunmasının sadece orta düzeyde olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, karanlıkta doğrudan ozonlamanın DCF'nin bozulması için çok etkili ve 28 g/kW saat'lik en yüksek enerji verimine sahip olduğu belirlenmiştir.

IBP'nin ozonlama yoluyla bozulması DCF'den daha yavaş ve tahmini enerji verimi 2,5 g/kW saat bulunmuştur. Ozonlama, 90 dakikalık arıtmadan sonra bile zayıf mineralizasyon ile sonuçlanmıştır. Ozonun fotokataliz ile kombinasyonu, IBP'nin parçalanması için sinerjik bir etkiye neden olduğu ve her iki ilaç için mineralizasyon hızının arttığı belirlenmiştir. DBD plazması tarafından bozunmanın gaz atmosferine ve giriş enerjisine bağlı olduğu tespit edilmiştir. Çeşitli gaz ortamlarının ve giriş enerjilerinin hidrojen peroksit oluşumunun yanı sıra DCF ve IBP'nin bozunması üzerindeki etkisini de araştırmışlardır. Çözeltiye  $Fe^{2+}$  ilavesi, Fenton reaksiyonu nedeniyle argon atmosferinde DBD'nin bozunma verimliliğini arttırmıştır. Her bir oksidasyon yönteminin mineralizasyon etkinliği, TOK ile izlenmiştir. En yüksek TOK giderimi fotokatalitik ozonlama ve Ar/O<sub>2</sub> atmosferinde DBD plazması ile elde etmişlerdir.

Moreira ve diğ. (2015), amoksisilin ve diklofenakın fotokatalitik ozonlama ile hızlı mineralizasyon ve detoksifikasyonunun, kentsel atıksuya uygulanması çalışmalarında; bu iki organik kirleticinin 0,1 mM sulu çözeltideki bozunmalarını, ozonlama, fotoliz, fotolitik ozonlama, fotokataliz ve fotokatalitik ozonlama gibi ileri oksidasyon prosesleri kullanarak incelemiştir. Diklofenak, yapay ışık (orta basınçlı buhar arkı,  $\lambda$  (hariç) > 300 nm) ile doğrudan fotoliz altında hızla bozulurken, amoksisilin çok kararlı kalmıştır. Ozon mevcudiyetinde, işlem tipine bakılmaksızın, her iki organik kirleticinin 20 dakikadan daha kısa sürede tamamen bozunması gözlemlenmiştir. Sadece fotoliz veya ozonlama, düşük TOK giderimlerine (sırasıyla 180 dakika içinde <6 veya %41) yol açarken, fotokataliz için, oksitlenemeyen bileşiklerin önemli bir kısmı, su ile işlem edilmiş halde kalmıştır (180 dakika sonra ~ %15). Fotolitik ozonlama durumunda, TOK uzaklaştırma kinetiğinin yavaş olduğu



belirlenmiştir. Fotokatalitik ozonlama işlemi uygulanırken nispeten daha hızlı ve tam bir amoksisilin ve diklofenak mineralizasyonu (sırasıyla 30 ve 120 dakika) elde edilmiştir. Artırılmış sularda toksisite belirlenmemiştir ve bu durum iki farklı mikroorganizma olan *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* kullanılarak, büyüme inhibisyon deneyleriyle doğrulanmıştır. Fotokatalitik ozonlama, hem amoksisilin hem de diklofenak ile karıştırılmış bir kentsel atıksuya da uygulanmıştır. Ana kirleticiler kolayca oksitlenmiş, ancak numunede sürekli oksamik asit mevcudiyetinden ötürü TOK giderimi, sadece %68 kadar olduğu bulunmuştur. Aynı yöntemin, kentsel atıksularda tespit edilen çok çeşitli mikro-kirleticilerin (pestisitler, farmasötikler, hormonlar ve endüstriyel bir bileşik) etkili bir şekilde bozulmasına izin verdiği tespit edilmiştir.

Chen ve diğ. (2016b), Fe-MCM-41 katalizörü kullanılarak katalitik ozonlama ile diklofenakın etkin mineralizasyonu çalışmalarında; Fe-MCM-41/O<sub>3</sub> işleminde DCF degradasyon etkinliğini ve detoksifikasyonunu değerlendirmişlerdir. Hem O<sub>3</sub> hem de Fe-MCM-41/O<sub>3</sub> sistemlerinin DCF'nin giderimi için etkili olduğunu ve Fe-MCM-41'in varlığının mineralleşmeyi önemli ölçüde artırdığını belirlemişlerdir. Fe-MCM-41/O<sub>3</sub> işleminde ozonlamadan 2,8 kat daha yüksek mineralizasyon verimliliği (%76,3) elde edilmiştir. Hidroksil radikallerinin ana aktif tür olduğu bulunmuş ve bunlar Fe-MCM-41 ve O<sub>3</sub>'ün yüzey reaksiyonu yoluyla üretilmiştir. Ara ürünler Fe-MCM-41/O<sub>3</sub> işleminde tespit edilmiş ve olası bir bozunma yolu önerilmiştir. Formik asit, asetik asit, oksalik asit de tespit edilmiş ve katalitik ozonlama işleminde birikimleri daha fazla •OH üretimi sonucunda ozonlamadan daha az bulunmuştur. Dahası, küçük moleküler karboksilik asitlerin katalitik ozonlama işleminde kalan TOK'un %70'ini, tek ozonlama işleminde ise sadece %32,5'ini oluşturduğu belirlenmiştir. Toksisite değerlendirmeleri, standart prosedüre göre *Chlorella* kullanılarak yapılmıştır. İlk 15 dakikada biriken ara maddelerin başlangıç durumundan daha toksik olduğu, 30 dakikalık arıtmadan sonra ise yüksek bir detoksifikasyon seviyesine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Martins ve diğ. (2015), ozonlama ile ortaya çıkan kirleticilerin azaltılması için katalitik oksidasyon çalışmalarında, iki seramik katalizörün (laboratuar ortamında sentezlenen Mn-Ce-O ve ticari N-150) kullanıldığı bu teknolojinin, sülfametoksazol ve diklofenak karışımının ayrışması üzerindeki etkisini incelemişlerdir.

Katalizörlerin mevcudiyeti, tek ozonlama ile karşılaştırıldığında farmasötiklerin uzaklaştırılması üzerinde önemli bir etkiye sahip bulunmamıştır. Bununla birlikte, her iki malzemede uygulanan mg ozon başına giderilen KOİ miktarını arttırmıştır (katalitik ve tek ozonlama için sırasıyla 0,10 mg KOİ /mg O<sub>3</sub> ve 0,067 mg KOİ/mg O<sub>3</sub> giderilmiştir). Sonuçta; Mn-Ce-O'nun performansı çözelti pH'ına bağlıken, N-150 için önemli bir pH etkisi saptanmamıştır. Bu çalışma ile, katı katalizörün varlığı ozon kullanımını geliştirdiği ve atıksuların toksisitesini azalttığı belirlenmiştir.

Aguinaco ve diğ. (2012), steroid olmayan bir anti-enflamatuar ilaç ve ortaya çıkan su kirleticisi olan diklofenakın fotokatalitik ozonlanması (O<sub>3</sub>/UVA/TiO<sub>2</sub>) çalışmalarında; bazı operasyonel değişkenlerin (gaz akış hızı, ozonun başlangıç konsantrasyonları, DCF ve TiO<sub>2</sub>), ozon tüketimi ve ekotoksitesini, ayrıca katalizörün stabilitesini ve aktivitesini araştırmışlardır. Hem ozon gazı hem de başlangıç diklofenak konsantrasyonlarının TOK giderimlerini büyük ölçüde etkilerken, gaz akış hızının burada uygulanan deney koşulları altında ihmal edilebilir bir etki yarattığını belirlemişlerdir. DCF'nin 6 dakika içinde tamamen giderimi sağlanmış ve 60 dakika reaksiyondan sonra; kullanılan su matrisi (saf su veya kentsel atıksu) ne olursa olsun, TOK giderimlerinin %60 ila 75 olduğu gözlemlenmiştir. Optimum TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu 0,5 ila 2,5 g/L arasında bulunmuş ve 30 dakikalık reaksiyondan sonra giderilen mg TOK başına yaklaşık 6 mg ozon tüketimi elde edilmiştir. *Daphnia magna*'nın arıtılmamış DCF sulu çözeltisine maruz bırakılması, bu organizmaların %65'inin ölümüne yol açmış, ancak arıtmadan sonra %20 ekotoksosite seviyeleri elde edilmiştir. Fotokatalitik ozonlama, test edilen diğer ozonlama sistemlerine kıyasla en düşük ozon tüketimini ve ekotoksositeyi göstermiştir. Ayrıca, 8 saatlik kullanımdan sonra katalizör aktivitesinde kayıp gözlenmemiş ve TiO<sub>2</sub>'nin azalması tespit edilmemiştir.

Cooper ve Song, (2012), Diklofenakın ileri oksidasyon bozunması çalışmalarında; diklofenak sodyum ve model bileşiğin (2,6-dikloranilin), İleri Oksidasyon/İndirgeme Prosesleri radikali ile reaksiyonu için  $\cdot\text{OH}$  ve hidratlanmış elektron ( $e^-_{\text{aq}}$ ) mutlak oran sabitlerini rapor etmişlerdir. Diklofenak için bimoleküler reaksiyon hızı sabitleri  $\cdot\text{OH}$  için  $(9,29 \pm 0,11) \times 10^9$  ve  $e^-_{\text{aq}}$  için  $(1,53 \pm 0,03) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bulunmuştur. Ürünlerin toksisitesi, *Vibrio fischeri* lüminesan bakteri yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. Mekanizmalar oldukça farklı bulunmuş ve farklı reaksiyon yan ürünleri ile

sonuçlandığını belirlemişlerdir. *Vibrio fischeri*'nin biyoluminesansındaki değişikliklerle ölçülen artı toksisite, indirgeyici işlemlerin yan ürünlerinin diklofenakın oksidatif yıkımı ile elde edilenlerden daha az toksik olduğunu göstermiştir. Hem oksidasyon hem de indirgeme işlemlerinin reaksiyon etkinliği yaklaşık %60 bulunmuş ve bu da diklofenakın İOP ile arıtımında dirençli olduğunu doğrulamıştır.

Beltrán ve diğ. (2010), diklofenak sulu çözeltilerinin fotokatalitik ozonlanmasında TOK gideriminin kinetik modellenmesi çalışmalarında; reaksiyonların hız sabiti ve kuantum verim değerlerini belirlemişlerdir. DCF'nin fotokatalitik oksidasyonunun hız sabitinin  $1,07 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  olduğu tahmin edilmiştir. Bu değer fotokatalitik ozonlamanın ilk 60 dakikası boyunca sabit kalmıştır. Bu reaksiyon süresinden sonra, katalizör aktivitesinde bir azalma öngörülmüştür. Ozon-DCF reaksiyonunun hız sabit değeri  $7,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. 313 nm'de DCF fotolizinin kuantum veriminin 0,106 mol foton<sup>-1</sup> olduğu belirlenmiştir. Farklı yapı ve ozon ve hidroksil radikale karşı reaktivite ara maddelerinin gruplara ayrıldığı belirlenmiştir. Buna göre, her seferinde suda kalan TOK, bu grupların katkıda bulunan TOK değerlerinin toplamı olarak kabul edilmiştir. Kinetik model, tamponlu sistemlere uygulanmış ve araştırılan reaksiyon süresi için deneysel sonuçları kabul edilebilir şekilde çoğaltmıştır.

### 2.3. Triklosan Çalışmaları

Iovino ve diğ. (2019), Triklosanın fotodegradasyonunu, parametrik varyasyon çalışması ile laboratuvar ölçekli bir deney cihazı kullanarak incelemişlerdir. Deneyler, 254 nm UV ışık dalga boyunda ve  $400 \text{ mJ/m}^2$  UV dozunda ışınlanan bir parti reaktöründe (petri kabı) oluşan laboratuvar görünümü deney düzeneği kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Triklosan başlangıçkonsantrasyonu ( $\text{TCS}_0$ ), ışınlanmış çözelti hacmi (V), çözelti başlangıç pH'ı, nitrat anyonları ( $\text{NO}_3^-$ ) ve hümik asitlerin (HA) ışınlama süresinin (0-60 dakika) bir fonksiyonu olarak etkisi hem doğrudan fotoliz hem de doğrudan ve dolaylı fotoliz kombinasyonunu incelemek için araştırmışlardır. Ayrıca deney çözeltisine titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) ekleyerek TCS heterojen katalitik fotolizi de incelemişlerdir. Tüm koşullar için, 15 dakikalık bir ışınlama süresinden sonra, %95'ten daha yüksek bir TCS giderimi gözlemişlerdir. Elde edilen ana sonuçlar TCS'nin çıkarılmasının  $\text{TCS}_0$  ve V'den önemli ölçüde etkilenmediğini, pH,

$\text{NO}_3^-$ , HA ve  $\text{TiO}_2$ 'nin TCS bozulması için etkili olduğunu göstermiştir. Doğrudan fotoliz, TCS anyonik türleri için moleküler türlerine göre daha etkili görünmüş, çünkü pH 10 ve 6 değerleri için %99'a yakın ve %95'e yakın TCS giderimleri, sırasıyla 30 dakikadan daha düşük bir ışınlama süresinde bulunmuştur. TCS'nin gideriminin  $\text{NO}_3^-$ , HA ve  $\text{TiO}_2$  ile önemli ölçüde arttığını belirlemişlerdir. TCS fotoliz reaksiyon ürünleri olarak 2,8-DCDD ve 2,4-DCP belirlenerek foto-oksidadasyon yan ürün tanımlaması da yapılmıştır. Genel fotoliz, dolaylı fotoliz ve doğrudan fotoliz için triklosan foto-oksidadasyon oranı sabitleri istatistiksel olarak belirlenmiştir. Ayrıca 2,8-DCDD ve 2,4-DCP üretim hızı sabitleri de değerlendirilmiştir. Sonuçlar TCS dolaylı fotoliz oranı sabitlerinin doğrudan fotolizden daha yüksek olduğunu göstermiştir. 2,8-DCDD ve 2,4-DCP için, pH = 10'daki üretim hızı sabitleri, pH = 6'daki değerlerden yaklaşık üç kat daha büyük bulunmuştur. İncelenen tüm koşullar için, 2,4-DCP üretiminin kinetik sabitleri, 2,8-DCDD üretimindekilerden en az bir büyüklük sırası bulunmuştur. Varsayılan reaksiyon yolunun geçerliliği, deneysel verilerin iyi uyumu ile vurgulanmıştır.

Azarpira ve diğ. (2019), Triklosan'ın foto-katalitik bozunması çalışmalarında; atıksuların TCS içeriğinin bozunması, ayrışması ve mineralizasyonu için UV/İyodür/ZnO (UIZ) foto reaktör geliştirmişlerdir. 10 mg/L başlangıç TCS konsantrasyonu için pH 7'de; UV, UV/ZnO, UV/İyodür ve UIZ proseslerinin bozunma verimliliğini, 20 dakika reaksiyon süresinde, sırasıyla %12,3, %37,3, %50,43 ve %89,83 olarak bulmuşlardır. TCS'nin 20 dakikalık artım süresi içinde tamamen bozunduğunu belirlemişlerdir. UIZ prosesinde, ağırlık oranı değerlendirmelerine göre, iyodür/ZnO/TCS'nin optimal ağırlık oranını 1,26:2:10 olarak belirlemişlerdir. 5, 10, 15 ve 20 dakika reaksiyon süresinden sonra UIZ reaktörünün atık sularının sıvı kromatografi/kütle spektroskopisi ile analizini yapmışlar; TCS'nin 10 dakikadan daha kısa bir sürede halka şeklindeki bileşiklere ayrıştığını, tüm TCS ve metabolitlerinin 15 dakika içinde doğrusal bileşiklere dönüştüğünü belirlemişlerdir. Prosesin kinetiğini 1 ila 15 dakika reaksiyon süresi boyunca 1 ila 10 mg/L TCS kullanılarak yalancı birinci dereceden model ile araştırmışlar; gözlemlenen hız sabitinin ( $k_{\text{obs}}$ ) (0,3405 ile 0,0687  $\text{dak}^{-1}$  arasında) düştüğünü ve gözlenen TCS degradasyon hızının ( $r_{\text{obs}}$ ), TCS konsantrasyonu arttıkça 3,405'ten 13,74  $\text{mg/L dak}^{-1}$ 'e yükseldiğini belirlemişlerdir. Ek olarak mevcut su

anyonlarının 10 mg/L TCS'nin parçalanması üzerindeki etkisini 20 dakikalık proses sırasında araştırmışlar. Herhangi bir anyon olmadan %100 bozunma elde edilirken, en etkili anyon olarak nitrat eklenmesi TCS giderimini %72,88'e düşürdüğünü belirlemişlerdir. En yüksek klorosuzlaştırma, iyodür/ZnO ağırlık oranında 1,26:1 ve pH 9'da gözlenmiştir. 15 dakikalık reaksiyon süresinden sonra TCS'nin UIZ prosesi ile mineralizasyonu %38,6'ya ulaşmıştır. 10 dakika TCS degradasyonundan sonra ekstrakte edilen atıkların varlığında, Escherichia coli üzerinde atık seyreltme etkisinin analizi ve toksisite değerlendirmesi kullanılarak hiçbir büyüme inhibisyonu gözlenmemiştir. Son olarak, UIZ fotoreaktörün atık sularının döner yataklı biyolojik reaktöre (CRBR) beslenmesi, 1,5 saatlik havalandırmadan sonra KOİ'nin neredeyse tamamen bozunmasına yardımcı olmuştur. Bu nedenle, önerilen UIZ/CRBR işlemini, TCS içeren atıksuların verimli bir şekilde arıtılması için umut verici bir teknoloji olarak belirlemişlerdir. UIZ/Biyolojik arıtmanın aromatik halojenli organik bileşiklerin hızlı ve tam bozunmasına çok umut verici olduğunu göstermişlerdir.

Orhon ve diğ. (2017), çalışmalarında Triklosanın yüzey suyundan ozonlama ile uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Sonuçlar, 5 mg/L'de sürekli ozonlama yoluyla 1-5 mg/L triklosan içeren bir yüzey suyundan triklosanın tamamen gideriminin, pH'a bağlı olarak 20-30 dakikalık bir ozonlama süresi gerektirdiğini göstermiştir. Triklosan oksidasyonu; pH, başlangıç triklosan konsantrasyonu ve su bileşimine bağlı olarak  $0,214 \text{ dak}^{-1}$  ile  $0,964 \text{ dak}^{-1}$  arasında değişen görünür bir reaksiyon hızı sabiti ile yalancı birinci dereceden kinetikleri izlemiştir. pH'ın etkisi, farklı parçaların olası varlığı nedeniyle karmaşık olmasına rağmen, zayıf baz koşullarında daha yüksek TCS giderme verimlerinin elde edildiği açıkça bulunmuştur. Bozunma yan ürünlerini tanımlamak için yapılan deneyler, dört yan ürünün, yani 2,4-diklorofenol (2,4-DCP), 4-klorosatekol (4-CC) ve iki tanımlanmamış bileşiğin oluşumunu göstermiştir. Ek olarak, suda bir metil grubu bulunduğunda 2,4-dikloroanisol (2,4-DCA) TCS'nin ozonlama yan ürünü olarak oluştuğu belirlenmiştir. Daha fazla ozonlama ile yan ürünlerin elimine edildiği bulunmuştur. Gereken maruz kalma süresi suyun pH'ına bağlı olarak 20 ila 30 dakika arasında değişmiştir. Triklosan ve yan ürünlerinin tam oksidasyonu için uygulanan ozon dozu, mg triklosan başına 13,04 mg ozon olarak hesaplanmıştır. Yüksek pH'a bağımlı olduğu bulunan bir triklosan bozunma yolu önerilmiştir.

Kosera ve diğ. (2017), çalışmalarında; sodyum aljinatta hareketsiz kılınan ZnO kullanarak triklosan gideriminde heterojen fotokataliz kapasitesini değerlendirmişlerdir. ZnO'nun serbest ve hareketsizleştirilmiş formlarının tam bir karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve kristal fazı, wurtzite olarak tanımlanmıştır. Serbest ve hareketsizleştirilmiş ZnO'nun saptanmış bant aralıkları, yarı iletkenin bant aralığı potansiyelinde hiçbir değişiklik içermeyen, sırasıyla 3,14 eV ve 3,08 eV'dır. Sadece 20 dakikalık reaksiyonda serbest ve hareketsizleştirilmiş katalizör kullanılarak yüksek TCS bozunması etkinliği (%90'dan fazla) elde edilmiştir. Bu sonuçlar, hareketsizleştirilmiş yarıiletkenin pratik olarak serbest form ile aynı performansa sahip olduğunu göstermiştir. Ek olarak, bozunma çalışmaları güneş radyasyonu ve hareketsiz yarı iletkenler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu koşullarda, yüksek bozunma oranları gözlenmiştir (90 dakikada %90). Biyo-polimer ve güneş radyasyonunda hareketsiz hale getirilen ZnO'nun kullanımı ilginç bir alternatif olabileceği, çünkü biyolojik olarak bozunabilir destek ve alternatif enerji kaynaklarının kullanımı çevresel açıdan çok cazip olduğunu belirtmişlerdir.

Çokay ve Öztamer (2017), ileri oksidasyon yöntemlerinden foto-Fenton yöntemi ile Triklosanın arıtılmasını ve yan ürünlerin oluşumunu araştırmışlardır. Triklosan, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe (III) derişimlerinin giderim üzerine etkileri, Box-Behnken istatistiksel deney tasarımı ve yüzey cevap analizi kullanarak incelemişlerdir. Sonuçlara göre; Triklosan'ın tamamen parçalanması 1 saatte gerçekleşirken tamamen mineralizasyonunun gerçekleşmediğini belirlemişlerdir. Çalışma sonunda 2,4-Diklorofenol ve 2,4,6-Triklorofenol gibi bazı ara bileşiklerin oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Foto-Fenton benzeri proste %97 triklosan giderimi için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe (III)/TCS oranlarını 50/5/5 olarak tespit etmişlerdir.

Ren ve diğ. (2014), çalışmalarında; yüksek frekanslı ultrason (850 kHz) ve çeşitli elektrotlara sahip sulu çözeltilerde triklosanın sonoelektrokimyasal bozulmasını araştırmışlardır. Elmas kaplı niyobyum elektrot en iyi sonuçları göstermiş ve standart elektrot olarak kullanılmıştır, bu da etkili bozunma ve pozitif sinerjistik etkiye yol açmıştır. Farklı parametrelerin bozulma derecesi ve enerji verimliliği üzerindeki etkisi değerlendirilmiş ve uygun reaksiyon koşulları bulunmuştur. Yalancı birinci dereceden kinetikleri takiben, %92 triklosanın (1 mg/L sulu çözelti) 15 dakika içinde ayrıştığı belirlenmiştir.



Jin ve diğ. (2012), seçilen mikro-kirleticilerin ozonlama ve ileri oksidasyon proseslerinde reaksiyon kinetiğini araştırmışlardır. Ozon ( $kO_3$ ) ve hidroksil radikalleri ( $kOH$ ) içeren mikro-kirleticilerin ikinci dereceden reaksiyon hızı sabitleri, ozonlama ve ileri oksidasyon işlemleri sırasında sudan uzaklaştırılma verimlerini değerlendirmek için gerekli olduğunu belirlemişlerdir. Kinetik verilerin, ortaya çıkan mikro-kirleticilerin çoğu için mevcut olmadığını bulmuşlardır. Endokrin bozucu bileşikler, farmasötikler ve kişisel bakım ürünleri de dahil olmak üzere çok çeşitli yapılara ve uygulamalara sahip yirmi dört mikro kirletici seçilmiş ve bunların  $kO_3$  ve  $kOH$  değerlerini, laboratuvar ölçekli reaktörler kullanarak ( $pH$  7 ve  $T = 20^\circ C$ 'de) belirlemişlerdir. Moleküler ozon ile reaksiyonlar,  $10^{-2}$ - $10^{-7} M^{-1} s^{-1}$  arasında değişen  $kO_3$  değerleri ile gösterildiği gibi oldukça seçici bulunmuştur. Ozon reaktivitesinin genel eğilimi, ozon reaksiyonlarının elektrofilik doğası ile birlikte mikro-kirletici yapılarla açıklanabilmiştir. İncelenen bileşiklerin tümü, yapısal olarak çok çeşitli olmalarına rağmen, yüksek  $kOH$  değerleri ( $10^8$ - $10^{10} M^{-1} s^{-1}$ ) ile gösterildiği gibi hidroksil radikalleri ile de oldukça reaktif olduğu belirlenmiştir. Ozona karşı düşük reaktiviteye sahip bileşikler için,  $O_3/H_2O_2$  veya  $UV/H_2O_2$  gibi hidroksil radikal bazlı arıtmaların uygun bir alternatif olduğunu belirlemişlerdir.



### 3. MALZEME VE YÖNTEM

Ozon bazlı İleri Oksidasyon Prosesleri kullanılarak EDC'lerin sucul ortamlardan giderimlerinde deneysel çalışmalar, sentetik çözeltiler ve gerçek atıksu örneklerinin kullanıldığı iki farklı aşama ile yürütülmüştür. Çalışmada belirlenen hedef kirleticilerin bir arada bulanabileceği kompleks bir endüstriyel atıksu temini planlanmıştır. Ozon, katalitik ozon, fotolitik ozon, fotokatalitik ozon ve fotokatalitik oksidasyon yöntemleri ile sulardan Bisfenol A, Diklofenak, Triklosan, PAH ve PCB giderimi araştırılmıştır.

#### 3.1. Atıksu Arıtma Tesisi ve Atıksu Özellikleri

Kocaeli İli Gebze İlçesinde bulunan karışık endüstrilerin bir arada üretim yaptığı bir Organize Sanayi Bölgesi (OSB) arıtma tesisi çıkış suyu çalışma kapsamında kullanılmıştır. OSB, atıksu arıtma tesisinin içinde yer aldığı toplam 1340000 m<sup>2</sup> (134 ha) alandan oluşmaktadır. Bölgede mevcut durumda toplam 33 firma faaliyet göstermekte olup, yaklaşık 2015 kişi istihdam edilmektedir. Kurulacak yeni tesislerle birlikte ise bu sayının 80'i bulması beklenmektedir. Sektörel dağılım açısından bu firmalar daha çok kimya, gıda, çeşitli depo ve antrepoculuk alanlarında faaliyet göstermektedir. OSB'de bulunan üretime ait sektörel dağılım tablosu Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Üretim sektörel dağılım tablosu

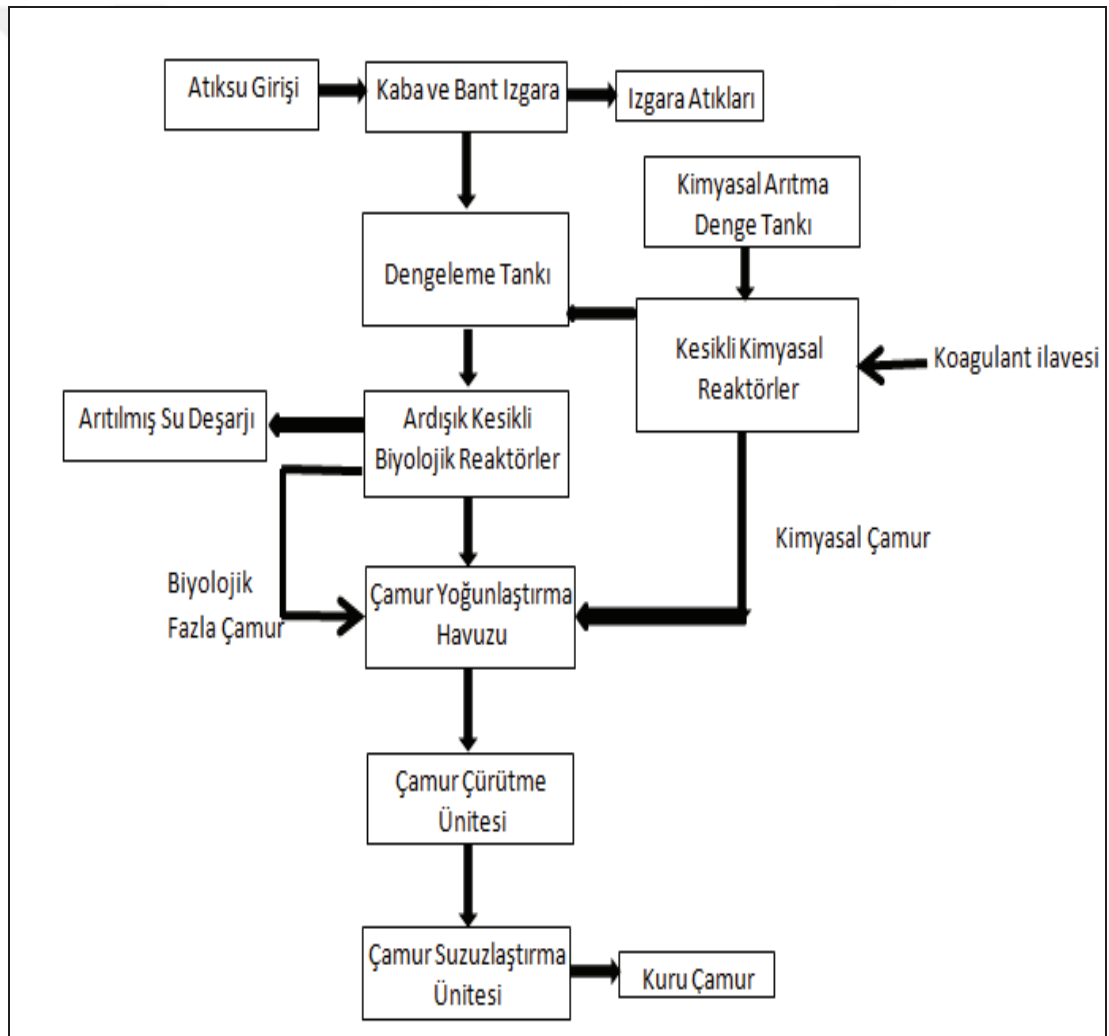
Sektör Adı	Sayısı
Gıda Ürünleri İmalatı	1
Ağaç Ürünleri ve Mantar Ürünleri İmalatı	1
Kağıt ve Kağıt Ürünleri İmalatı	1
Kayıtlı Medyanın Basılması ve Çoğaltılması İmalatı	1
Kimyasalların ve Kimyasal Ürünlerin İmalatı	5
Kauçuk ve Plastik Ürünlerin İmalatı	2
Diğer Metalik Olmayan Mineral Ürünlerin İmalatı	3
Metal Sanayi	2
Fabrikasyon Metal Ürünleri İmalatı	15
Elektrikli Teçhizat İmalatı	1
Makine ve Ekipman İmalatı	5
Motorlu Kara Taşıtı, Treyler ve Yarı Treyler İmalatı	1

Tablo. 3.1. (Devam) Üretim sektörel dağılım tablosu

Mobilya İmalatı	1
Diğer İmalatlar	18

Bölgede 900 m<sup>3</sup>/gün ortalama debi ile atıksu üretimi olmaktadır. Gelecek durum da göz önüne alınarak tasarım yapıldığında ortalama atıksu debisinin 2000 m<sup>3</sup>/gün olacağı varsayılmıştır.

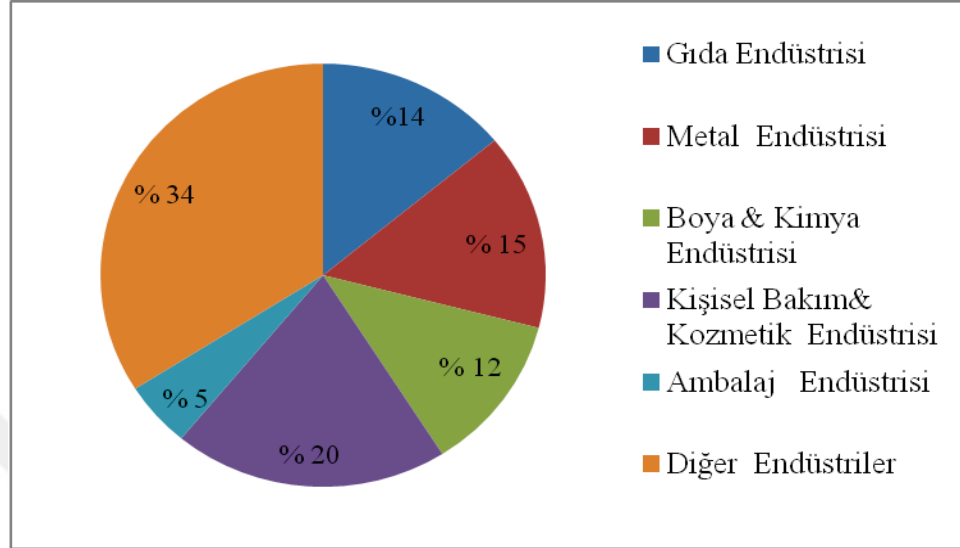
Atıksu arıtma tesis çıkışı atıksu altyapı sistemine verilmeyip dereye deşarj edilmektedir. Söz konusu atıksu arıtma tesisinin akış diyagramı Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. OSB atıksu arıtma tesisinin akış diyagramı

OSB arıtma tesisine, dışarıdan vidanjörle her ay düzenli olarak ilave endüstriyel atıksu girişi de söz konusudur. Gelen atıksular dengeleme tankında toplandıktan

sonra önce kimyasal arıtıma sonra da biyolojik arıtıma tabi tutulmaktadır. Düzenli olarak gelen atıksuların endüstrilere göre aylık yüzdesel oranları aşağıdaki grafikte verilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. OSB arıtma tesisine düzenli olarak gelen atıksuların endüstrilere göre yüzdeleri

Tablo 3.1 ve Şekil 3.2’de belirtildiği üzere OSB’de üretim yapan endüstriler göz önüne alınarak, OSB arıtma tesisi çıkış suyunda; Bisfenol A, Diklofenak, Fitalat (dietil fitalat), Triklosan, Endrin, PAH ve PCB gibi Endokrin Bozucu Kimyasalların olabileceği düşünülmüştür. Bu kapsamda OSB arıtma tesisi çıkış suyundaki kirleticilerin belirlenmesi için; kış dönemi (11/12/2017 tarihinde) ve yaz dönemi (09/08/2018 tarihinde) olmak üzere farklı zamanlarda numuneler alınmış, ilgili analizler TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü’nde yaptırılmıştır. Atıksuda tesbit edilen EDC’ler Tablo 3.2’de, 16 adet PAH konjeneri ve 6 adet marker PCB’nin detayları ise Tablo 3.3’te verilmiştir.

Tablo 3.2. Atıksuda belirlenen mikrokirleticiler

Mikrokirleticiler	LOD (ppb)	Atıksudaki Kirletici (ppb)			Cihaz
		11/12/2017	09/08/2018	26/10/2020	
1 Bisfenol A	0,1	0,5	<0,1	0,1025	LC-MSMS
2 Diklofenak	0,02	0,037	<0,02	0,855	LC-MSMS
3 Triklosan	0,05	0,1	<0,05	0,0096	LC-MSMS
4 Dietilfitalat	0,1	<0,1	<0,1	-	GC-MSMS

Tablo 3.2. (Devam) Atıksuda belirlenen mikrokirleticiler

5	Endrin	0,004	<0,004	<0,004	-	GC-MSMS
6	PAH (Toplam)	0,01	0,04	Herbir konjener için		GC-MSMS
7	PCB (Toplam)	0,001	0,028	Tablo 3.3'te ayrıca verilmiştir.		GC-MSMS

Tablo 3.3. Atıksuda belirlenen PAH ve PCB konjenerleri

Mikrokirleticiler	LOD (ppb)	Atıksudaki PAH ve PCB Kirleticileri (ppb)			Cihaz	
		11/12/2017	09/08/2018	26/10/2020		
		<b>16 adet PAH konjeneri için analiz sonuçları (ppb):</b>				
1	Benzo(a)piren	0,01	<0,002	<0,002	<0,01	GC-MSMS
2	Antrasen	0,01	0,003	<0,002	0,0198	GC-MSMS
3	Dibenz(a.h)antrasen	0,01	0,008	<0,005	<0,01	GC-MSMS
4	Naftalin	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	GC-MSMS
5	Benz(a)antrasen	0,01	<0,002	<0,002	0,0365	GC-MSMS
6	Asenaftilen	0,01	0,002	0,002	0,0167	GC-MSMS
7	Benzo(b)floranten	0,01	<0,002	<0,002	0,0366	GC-MSMS
8	Asenaften	0,01	0,002	<0,002	0,0177	GC-MSMS
9	Benzo(k)floranten	0,01	0,002	<0,002	0,0536	GC-MSMS
10	Floren	0,01	<0,002	<0,002	0,0009	GC-MSMS
11	Indeno(1.2.3.cd)piren	0,01	0,008	<0,005	<0,01	GC-MSMS
12	Fenantren	0,01	0,002	<0,002	0,0114	GC-MSMS
13	Krisen	0,01	0,008	<0,005	0,038	GC-MSMS
14	Floranthene	0,01	<0,002	<0,002	0,0225	GC-MSMS
15	Benzo(g.h.i)perilen	0,01	0,005	<0,005	0,0023	GC-MSMS
16	Piren	0,01	<0,005	<0,005	0,017	GC-MSMS
<b>6 adet PCB konjeneri için analiz sonuçları (ppb):</b>						
1	PCB 28	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	GC-MSMS
2	PCB 52	0,001	0,0006	<0,001	<0,001	GC-MSMS
3	PCB 101	0,001	0,0009	<0,001	<0,001	GC-MSMS
4	PCB 138	0,001	0,0007	<0,001	<0,001	GC-MSMS

Tablo 3.3. (Devam) Atıksuda belirlenen PAH ve PCB konjenerleri

5	PCB 153	0,001	<0,0005	<0,0005	<0,001	GC-MSMS
6	PCB 180	0,001	0,005	<0,001	<0,001	GC-MSMS

Yaz döneminde alınan numune analiz sonuçlarına göre; hedef kirletici konsantrasyonları standart değerlerin altında bulunmuştur. Bunun en önemli sebebi OSB’de üretim yapan firmaların yaz dönemi nedeniyle tam kapasite ile çalışamamalarından kaynaklanmaktadır. Mevsimsel olarak alınan numunelere ait analiz sonuçlarına göre atıksuda bulunan Bisfenol A, Diklofenak, Triklosan, PAH ve PCB kirleticileri hedef kirleticiler olarak belirlenmiştir. BPA, DCF ve TCS sentetik çözeltileri ile oksidasyon proseslerinin etkinlikleri araştırılmıştır. PAH ve PCB kirleticilerinin giderimleri ise sadece gerçek atıksu çalışmaları ile değerlendirilmiştir.

Söz konusu tesisten, atıksu karakterizasyon çalışmaları için mevsimsel farklılıkları dikkate alarak Nisan ve Kasım aylarında 2017, 2018, 2019 ve 2020 yıllarında örneklemeler yapılmıştır. Bu örneklerde pH, renk, absorbans, askıda katı madde (AKM), amonyak, KOİ, TOK, sülfat ve klorür parametrelerine ait analizler yapılmıştır.

### 3.1.1. Atıksu karakterizasyonu

Arıtma tesisi çıkışından alınan su numunelerinde Standart Metotlara (APHA, 2005) uygun olarak karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve Tablo 3.4’de belirtilen sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 3.4. Atıksu karakterizasyonu

Parametreler	Sonuçlar								Metot
	2017		2018		2019		2020		
	Nisan	Kasım*	Nisan*	Kasım*	Nisan*	Kasım*	Nisan*	Kasım	
pH	6,99	7,79	8,25	8,68	7,92	7,66	7,14	7,87	Elektrometrik
Renk (Pt-Co) - 455 nm	294	134	15	28	63	62	24	112	Spektrofotometrik
AKM (mg/L)	19	20	45	< 5	25	23	28	11	Gravimetrik
Amonyak (mg/L NH <sub>3</sub> )	11	123	9	19	8	< 5	19	12	Titrimetrik
KOİ (mg/L)	205	182	82	110	64	65	78	218	Kapalı Reflüx, Titrimetrik

Tablo 3.4. (Devam) Atıksu karakterizasyonu

TOK (mg/L)	202	-	-	-	-	-	-	25	Yüksek Sıcaklıkta Yakma
Sülfat (mg/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	183	334	104	378	92	85	188	245	Gravimetrik

\*Aritma tesisine ait veriler

### 3.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Sentetik çözeltilerin hazırlanmasında EDC olarak; Bisfenol A, Diklofenak ve Triklosan kimyasalları kullanılmış ve bu kimyasallar Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

HPLC’de mobil faz için Merck firmasından  $\geq$  %99,9 saflıkta asetonitril (CH<sub>3</sub>CN), %100 saflıkta asetik asit (CH<sub>3</sub>COOH), metanol (CH<sub>4</sub>OH) ve aseton (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) kullanılmıştır.

Deneyselerde kullanılan diğer kimyasallar; %95-97 saflıkta sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), gümüş sülfat (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), cıva (II) sülfat (HgSO<sub>4</sub>), potasyum dikromat (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), demir amonyum sülfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), 1,10-fenantrolin monohidrat (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O), demir sülfat (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O), potasyum iyodür (KI), sodyum tiyosülfat (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sodyum hidroksit (NaOH), sodyum tetraborat dekahidrat (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O), %95’lik etil alkol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), metil kırmızısı (C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>), metilen mavisi (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S), borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), cıva (II) oksit (HgO), potasyum sülfat (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), %37 saflıkta hidroklorik asit (HCl), baryum klorür dihidrat (BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O), sodyum klorür (NaCl), potasyum kromat (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) ve gümüş nitrat (AgNO<sub>3</sub>) Merck firmasından temin edilmiştir.

### 3.3. Kullanılan Katalizörler

Bu tez çalışmasında oksidasyon proseslerinde kullanımı yaygın olmayan ve genellikle geniş bant aralığına sahip olan ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yarı iletken metal oksitler katalizör olarak kullanılmıştır. Katalizörler nano toz (nanopowder) olarak Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

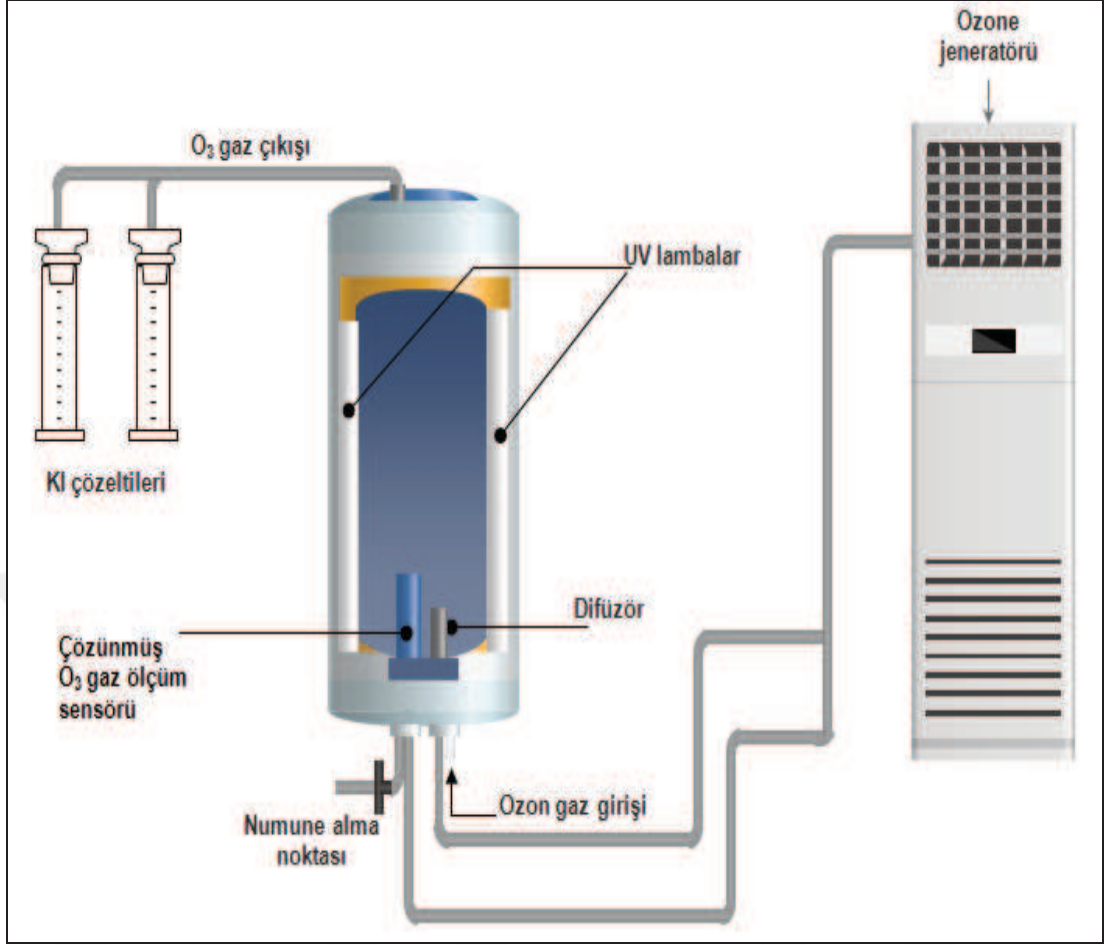
### 3.4. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar ve Ekipmanlar

Deneysel çalışmalarda farklı aşamalarda kullanılan cihazlar ve ekipmanlar; hassas terazi (Precisa XB220A), pH metre ve iletkenlik (Thermo Scientific), UV–Visible Spektrofotometre (Hach Lange DR 6000), HPLC–Yüksek Basınçlı Sıvı Kromotogram (Shimadzu LC-20AD), TOK-Shimadzu marka TOC-L model analizör, saf su cihazı (Millipore), ultrasonik titrasyon banyo (Bandelin Sonorex Super RK106), ultra saf su cihazı (Elga), ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (MTOPS Ms300 Hs), AKM süzme seti (Millipore), termoreaktör (Merck-TR420 spectroquant), amonyak distilasyon cihazı (Behr Labor-Teknik), etüv (Nüve FN 400), vakum pompası (Laborteks), cam elyaf filtreler (Millipore) ve 0,45 µm şırınga ucu filtre (Merck)'dir.

### **3.5. Oksidasyon Deney Düzeneği**

Ozon, fotolitik ozon, katalitik ozon, fotokatalitik ve fotokatalitik ozon oksidasyon prosesleri ile arıtım için kullanılan deney düzeneği Şekil 3.3'de verilmiştir. Reaktör sistemi ozon jeneratörü, ozon monitörü ve reaksiyon tankından oluşmaktadır. Ozon üretimi için plaka tip Teknozone TKZ-25G ozon jeneratörü kullanılmaktadır. Jeneratöre ilk hava girişi, 0,5 mikron aralığındaki pall filtreler ile temizlenen ve hava kurutucusu ile kurutulan ortam havasından sağlanmaktadır. Kimyasal filtrelerden geçirilen hava, %90-95 oranında saf oksijene dönüşmekte ve 5 L/dak'lık debi ölçere ulaşmaktadır. Debi ölçer çıkışında oksijen, plaka sistem yöntemiyle çalışan yüksek voltaj-frekans reaktörlerine girerek parçalanmakta ve bu sayede ozon gazı oluşmaktadır. Oluşan ozon gazı, reaksiyon tankı içerisine, tankın tabanında bulunan difüzör ile beslenmektedir. Sistemin tüm otomasyonu ppm biriminde ölçüm yapan ozon ölçüm cihazı ile kontrol edilmektedir. TKZ-PPM51 ozon ölçüm cihazı (0,01-20,00 ppm), sudaki çözünmüş ozon gazını göstermektedir ve istenilen set değerinde sistemin çalışıp durmasını sağlamaktadır. Reaksiyon tankı, ısıya dayanıklı kuvarz cam malzemedен üretilmiş olup, 2 L hacimli bir reaktördür. İçersinde 4 adet 8 watt'lık 254 nm dalga boyunda UV lambalar bulunmaktadır. UV ışık kaynağı olarak; Osram Germicidal Puritec HNS G5 8W UVC ve Philips TL 8W Actinic BL UVA lambalar kullanılmıştır. Reaktör içerisinden kaçan ozon gazı, gaz toplama şişeleri içerisindeki KI çözeltisinde tutulmaktadır.





Şekil 3.3. Oksidasyon deney düzeneği

### 3.6. Deneysel Çalışma Prosedürü

Sentetik çözeltiler ile yürütülen deneysel çalışmalarda İOP yöntemlerinden; ozon, fotolitik ozon, katalitik ozon, fotokatalitik ozon ve fotokatalitik oksidasyon prosesleri uygulanmıştır. BPA, DCF ve TCS sentetik çözeltileri saf su ile günlük olarak, 1 L hacminde, 25°C’de ve manyetik karıştırıcıda 1000 rpm karıştırma hızında karıştırılarak hazırlanmıştır. Sentetik çözeltilerin konsantrasyonları, literatürde çalışılan en düşük konsantrasyon aralıklarına göre belirlenmiştir. Oksidasyon deneyleri, Şekil 3.3’deki reaktörde 1 L sentetik çözelti ile çözeltilerin kendi pH (6-8) değerlerinde ve oda sıcaklığında kesikli olarak yürütülmüştür. Katalitik deney şartlarında 0,1 g/L nano toz yarı iletken metaller katalizör olarak kullanılmıştır.

Her bir proses için başlangıç kirletici konsantrasyonu, uygulanan ozon dozu, reaksiyon süresi ve farklı katalizörlerin etkileri incelenmiştir. Proses verimliliği; KOİ, TOK, absorbans parametreleri ve etken madde giderimleri üzerinden

değerlendirilmiştir. Giderim verimleri Denklem (3.1)'de verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Verim = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

$C_0$  ve  $C_t$ , sırasıyla başlangıç ve  $t$  anındaki kirletici konsantrasyonlarını göstermektedir.

Deneysel çalışmalarda elde edilen veriler 1. derece kinetik hız modeline uygulanarak değerlendirilmiştir. Kimyasal konsantrasyon ile kinetik hız sabiti ( $k$ ) arasındaki ilişkiyi belirlemek için Denklem (3.2) ve (3.3)'te belirtilen bağıntılar kullanılmıştır. Konsantrasyon-zaman grafikleri çizilerek elde edilen doğruların eğimlerinden  $k$  değerleri hesaplanmıştır.

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (3.2)$$

$$\frac{\ln C_0}{\ln C_t} = kt \quad (3.3)$$

Oksidasyon deneyleri esnasında; ozon enerji sarfıyatı, UV lamba enerji sarfıyatı, katalizör miktarı gibi kullanılan proses değişken parametreleri dikkate alınarak maliyet değerlendirmeleri de yapılmıştır.

Bolton ve diğ. (2001) çalışmalarına göre; yüksek kirletici konsantrasyonları için (kütle başına elektrik enerjisi,  $E_{EM}$ ) ve düşük konsantrasyonlar için (giderilen kirletici başına elektrik enerjisi,  $E_{EO}$ ) elektrik hesabı üzerinden maliyet değerlendirmeleri yapılmıştır. Çalışılan kirletici giderimlerinin birinci derece reaksiyon kinetiğine uyması ve suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları nedeni ile arıtım enerji maliyetleri  $E_{EO}$  değerleri üzerinden hesaplanmıştır.

$E_{EO}$ ; kirli su veya havanın birim hacminde bir  $C$  kirleticisini bir büyüklük derecesinde azaltmak için gereken kilovat saat [kWh] cinsinden elektrik enerjisidir.  $E_{EO}$  değerleri [olağan birimler, kWh/m<sup>3</sup>] Denklem (3.4)'te belirtilen formül kullanılarak hesaplanmıştır (Bolton ve diğ., 2001):

$$E_{EO} = \frac{Pt1000}{Vlg(c_i/c_f)} \quad (3.4)$$

P; İOP sisteminin gücü [kW], V; zaman içinde arıtılan su veya havanın hacmi [L], t; zaman [s],  $c_i$ ,  $c_f$ ; C'nin ilk (veya giren) ve son konsantrasyonları [M veya mol/L] ve 1000 faktörü g'yi kg'a dönüştürür. Alternatif olarak, eğer kütle konsantrasyonları kullanılıyorsa ( $\gamma = m/V$ ) (genel birim mg/L) kullanılır ve lg; logaritmayı ifade etmektedir (Bolton ve diğ., 2001).

### 3.6.1. Ön deneme çalışmaları

Ön deneme çalışmalarında  $O_3$ ,  $O_3/UV$ ,  $O_3/ZnO$ ,  $O_3/UV/ZnO$  ve  $UV/ZnO$  prosesleri kullanılarak hedef kirleticilerin arıtımında proses değişkenlerinin etki sınırları belirlenmiştir. Buradan elde edilen sonuçlara göre deneysel tasarım uygulanması amaçlanmıştır.

$O_3$  oksidasyon deneylerinde; reaktör sentetik çözelti ile doldurulduktan sonra istenilen ozon dozu ayarlanarak ozon jeneratörü çalıştırılmıştır. Ozon gazı reaktör içerisine reaktör tabanında bulunan difüzörle beslenmiştir.  $O_3/UV$  oksidasyon deneylerinde; ilave olarak reaktör ceketinin iç kısmında bulunan UV lambaları açılarak deneyler yürütülmüştür.  $O_3/ZnO$  oksidasyon deneylerinde ise 0,1 g/L tartılan toz ZnO katalizörü reaktör içerisine eklendikten sonra jeneratör çalıştırılmış ve deney başlatılmıştır. Katalizörün karışma işlemi ozon gazı ile sağlanmıştır.

$UV/ZnO$  oksidasyon deneylerinde, reaktör içersindeki çözeltiye ZnO katalizörü eklendikten sonra UV lambaları açılarak fotokatalitik oksidasyon deneyleri yürütülmüştür. Deney esnasında karışım işlemini sağlayabilmek için dışarıdan vakum pompası ile reaktör içerisine hava verilmiştir.

Çalışmalara farklı BPA başlangıç konsantrasyonlarında (5, 10 ve 20 mg/L), 5 ppm sabit  $O_3$  dozunda, 2x8 W UVC ışık altında, 0,1 g ZnO katalizör ilavesi ile yukarıda belirtilen İOP yöntemleri kullanılarak başlanmıştır. 120 dakikalık deney süresinde her 15 dakikada bir alınan numunelerde  $KOİ$  ve TOK analizleri yapılmıştır.

İkinci olarak DCF sodyum tuzu ile çalışmalara devam edilmiştir. DCF sodyum tuzunun arıtımı için; 5 ve 10 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında, 5 ppm ozon

dozunda, 2x8 W UVC ışık altında, 0,1 g ZnO katalizör ilavesi ile aynı oksidasyon prosesleri uygulanmıştır. 90 dakikalık reaksiyon süresi boyunca ilk 15 dakika 5 dakika aralıklarla, 15-60 dak arası 15 dakika aralıklarla ve sonrasında 30 dak aralık olacak şekilde numuneler alınmış ve KOİ ve TOK analizleri yapılmıştır.

Son olarak DCF ile aynı şartlarda TCS sentetik çözeltisi ile 30 dakika arıtma deneyleri yürütülmüştür. 1-3-5-10-15 ve 30. dakikalarda alınan numunelerde KOİ ve TOK analizleri yapılmıştır.

Bütün deneylerde, reaksiyon sürelerine göre belli aralıklarla alınan 30 mL'lik numunelere reaksiyonu durdurmak için birkaç damla 0,1 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çözeltisinden eklenmiştir. Analizler öncesi numuneler cam elyaf filtre kağıdından süzölmüştür. Proses verimlilikleri KOİ ve TOK giderimleri üzerinden değerlendirilmiştir.

Ön çalışmalarda her bir oksidasyon prosesi için proses değişkenlerinin etki seviyeleri belirlenmiştir. Sonraki çalışmalarda, giderim verimleri sadece KOİ ve TOK parametreleri üzerinden değil, absorptans taraması ve etken madde konsantrasyonlarındaki değişimlerde gözlenerek yapılmıştır. Etken madde konsantrasyonları, HPLC cihazında yapılan analizler ile ölçölmüştür. Deneysel optimizasyon için Taguchi deneysel tasarımı tercih edilmiştir. Deneysel tasarımda kullanılacak başlangıç kirletici konsantrasyonu, reaksiyon süresi, UV lamba adedi ve ozon dozu aralıkları ön deneme sonuçlarına göre seçilmiştir.

### **3.6.2. Kontrol deneyleri**

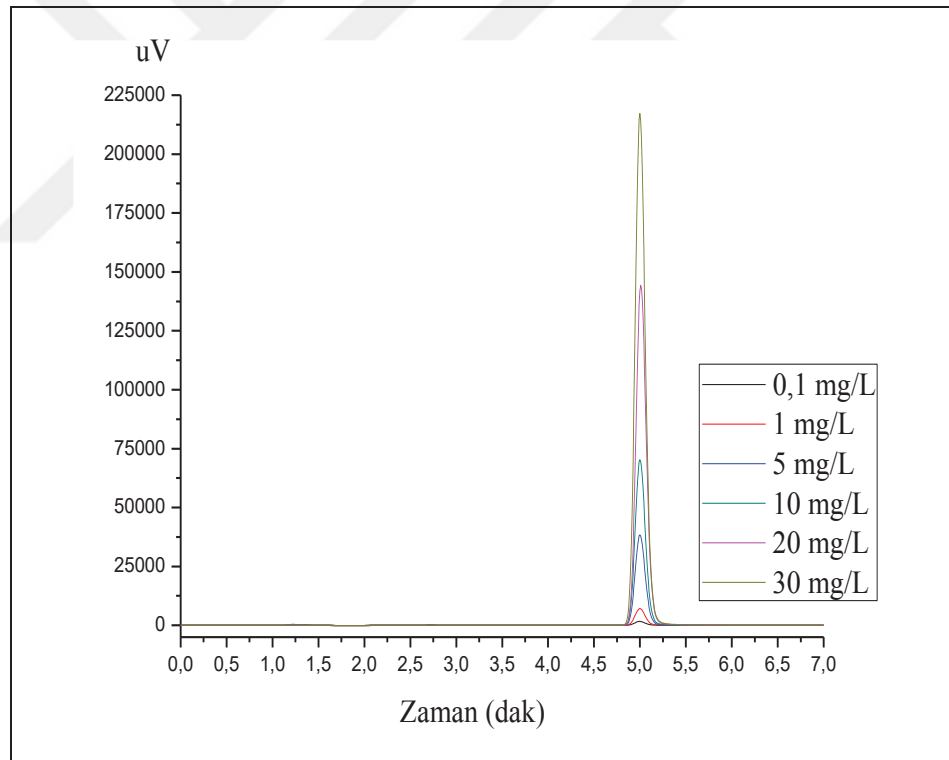
Oksidasyon proseslerinde kullanılan ZnO katalizörün ve UV ışığın tek başına etkilerini belirlemek için 10 mg/L BPA, 10 mg/L DCF ve 10 mg/L TCS sentetik çözeltileri ile kontrol deneyleri yapılmıştır. Katalizör deneylerinde, 1L sentetik çözeltiliye 0,1 g ZnO eklenerek 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. UV deneylerinde ise 1 L sentetik çözeltili 30 dakika UV ışığına maruz bırakılmıştır. Başlangıç ve deney sonrası KOİ analizleri yapılarak, KOİ parametresinde değişim olup olmadığı gözlenmiştir.

### **3.7. HPLC Analiz Yöntemi**

Etken madde konsantrasyonlarının belirlenmesinde BPA, DCF ve TCS sentetik çözeltileri ile HPLC cihazında ayrı ayrı metot oluşturularak kalibrasyon eğrileri çizdirilmiştir. Oksidasyon deneylerinde reaksiyon sürelerine göre belli aralıklarla 10 mL numuneler alınarak şırınga ucu filtrelerden (0,45 µm) süzülüp, viallere alınmış ve HPLC’de analizleri yapılmıştır. HPLC analizlerinde, Purospher ® STAR RP-18 Endcapped (5µm), Hibar ® RT (150 x 4.6 mm) kolonu kullanılmıştır.

### 3.7.1. Bisfenol A için HPLC analiz metodu

BPA kirleticisinin su ortamlarındaki konsantrasyonlarının belirlenmesi için; 0,1-30 mg/L arasında değişen farklı konsantrasyonlarda standartlar hazırlanmış ve kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. BPA standartlarına ait HPLC kromotogramları Şekil 3.4’te verilmiştir.



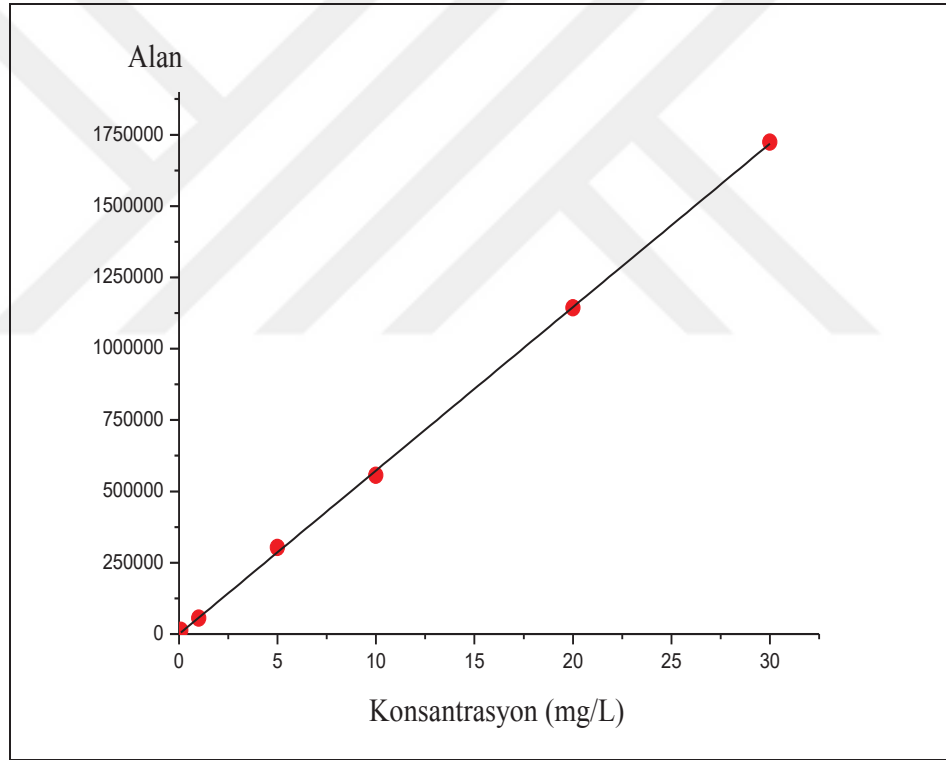
Şekil 3.4. Farklı konsantrasyonlardaki BPA standartlarına ait HPLC kromotogramları

BPA, mobil fazı (hareketli faz) olarak 1:1 (v/v) oranında asetonitril (CH<sub>3</sub>CN) ve ultra saf su çözeltisi hazırlanmıştır (Ölmez-Hancı ve diğ., 2013). Pompa modu için izokratik akış yöntemi seçilmiştir. 1 mL/dak mobil faz akış hızı, 280 nm dedektör dalga boyu ve 50 µL enjeksiyon hacmi olacak şekilde belirlenmiştir. Analiz süresi 7

dakikadır. 4,8. dak ile 5,3. dak arasında BPA piki tespit edilmiştir. 1. dak ile 1,5. dak arasında ise yan ürün pikleri görülmüştür.

HPLC analizlerinde konsantrasyonlara karşılık gelen alanlar tespit edilip, konsantrasyon-alan kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Bu grafik Şekil 3.5'te belirtilmektedir. BPA içeren numunelerin HPLC'de analizi sonucunda verdiği alana karşılık konsantrasyon (mg/L) hesaplamaları, bu kalibrasyon grafiğinden elde edilen denklem kullanılarak yapılmıştır. BPA kalibrasyon denklemi, Denklem (3.5)'te verilmiştir.

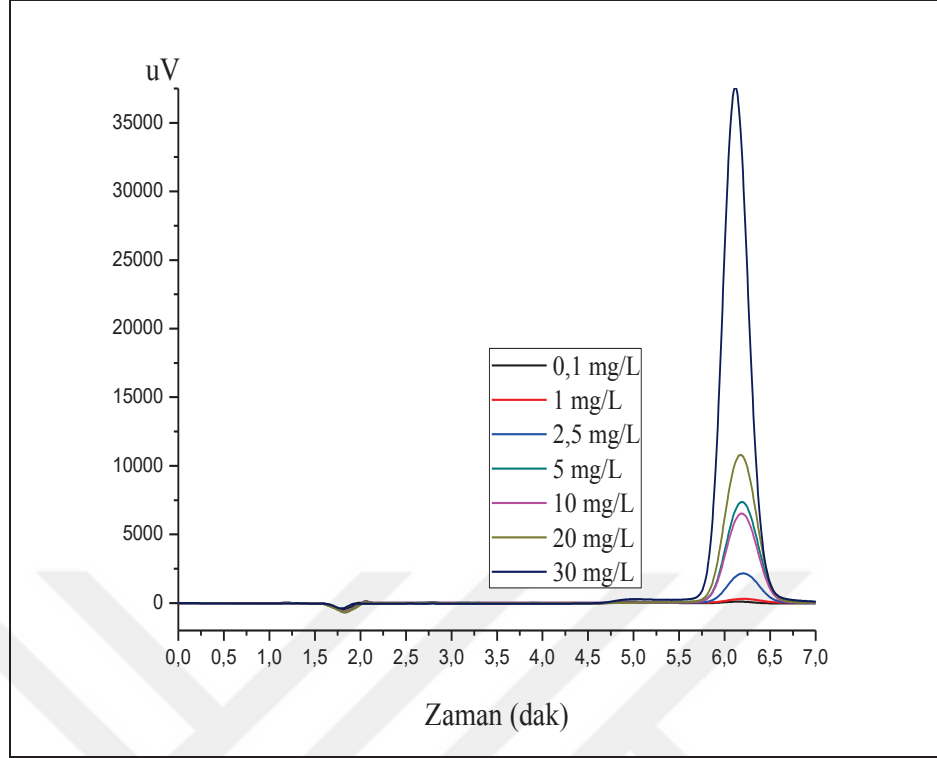
$$\text{Alan} = 57200,91 \times \text{Konsantrasyon} + 2012,874 \quad (R^2 = 0,9997) \quad (3.5)$$



Şekil 3.5. BPA için belirlenen HPLC kalibrasyon grafiği (alan – konsantrasyon)

### 3.7.2. Diklofenak için HPLC analiz metodu

DCF kalibrasyon grafiği için 0,1-30 mg/L arasında değişen farklı konsantrasyonlarda DCF standartları hazırlanmış ve HPLC'de analizleri yapılmıştır. DCF standartlarına ait kromotogramlar Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



Şekil 3.6. Farklı konsantrasyonlardaki DCF standartlarına ait HPLC kromotogramları

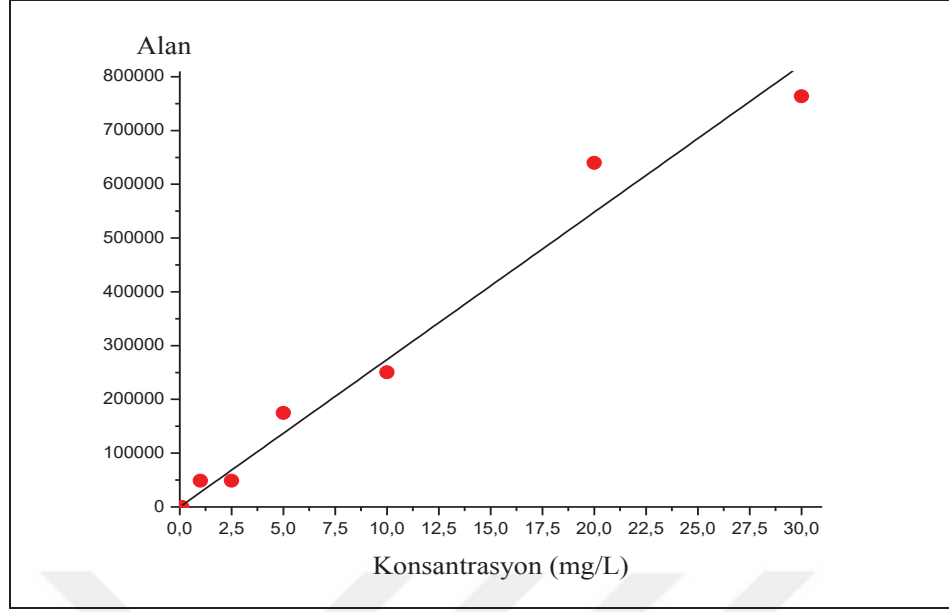
HPLC’de DCF analizlerinde kullanılan kromatografik şartlar; 1:1 (v/v) oranında asetonitril ve ultra saf su (%0,05 asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )) içeren mobil faz çözeltisi kullanılmıştır (Hama Aziz ve diğ., 2017). Diğer şartlar BPA metodu ile aynı olacak şekilde ayarlanmıştır. DCF analiz süresi 7 dakikadır. 5,6. dak ile 6,6. dak arasında DCF pikleri ve 1,7. dak ile 2. dak arasında ise yan ürün pikleri tespit edilmiştir.

Belirlenen DCF metodu kullanılarak, DCF standartları için HPLC’de analizler yapılmış ve konsantrasyonlara karşılık gelen alanlar tespit edilerek konsantrasyon-alan değerleri için kalibrasyon grafiği çizilmiştir (Şekil 3.7).

Bu grafik sayesinde, DCF içeren numunelerin HPLC analizlerinden elde edilen alan değerlerine karşılık gelen konsantrasyon (mg/L) değerleri, belirlenen kalibrasyon denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. DCF kalibrasyon denklemi, Denklem (3.6)’da verilmiştir.

$$\text{Alan} = 26551,05 \times \text{Konsantrasyon} + 17911,02 \quad (R^2 = 0,9707) \quad (3.6)$$

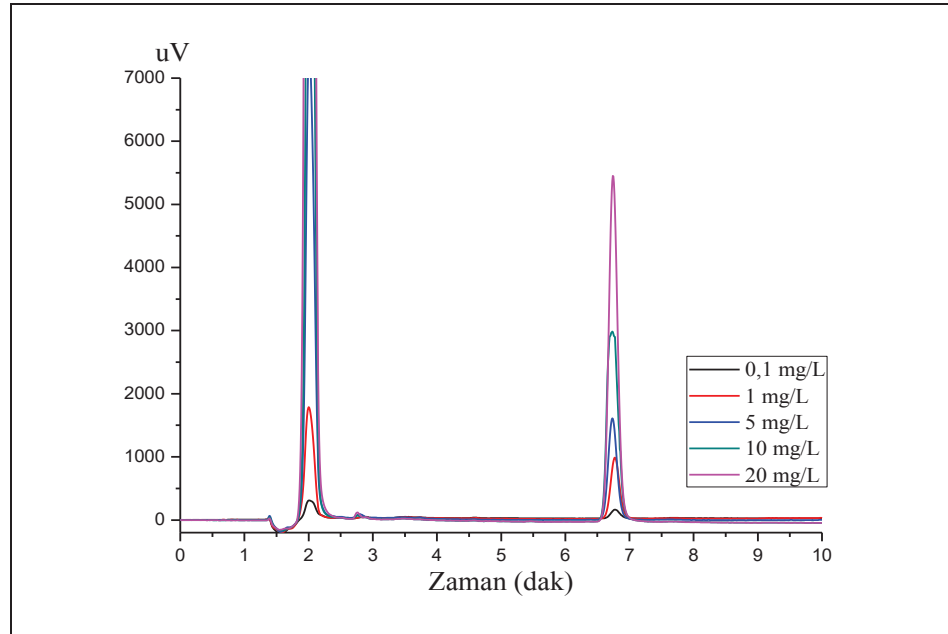




Şekil 3.7. DCF için belirlenen HPLC kalibrasyon grafiği (alan – konsantrasyon)

### 3.7.3. Triklosan için HPLC analiz metodu

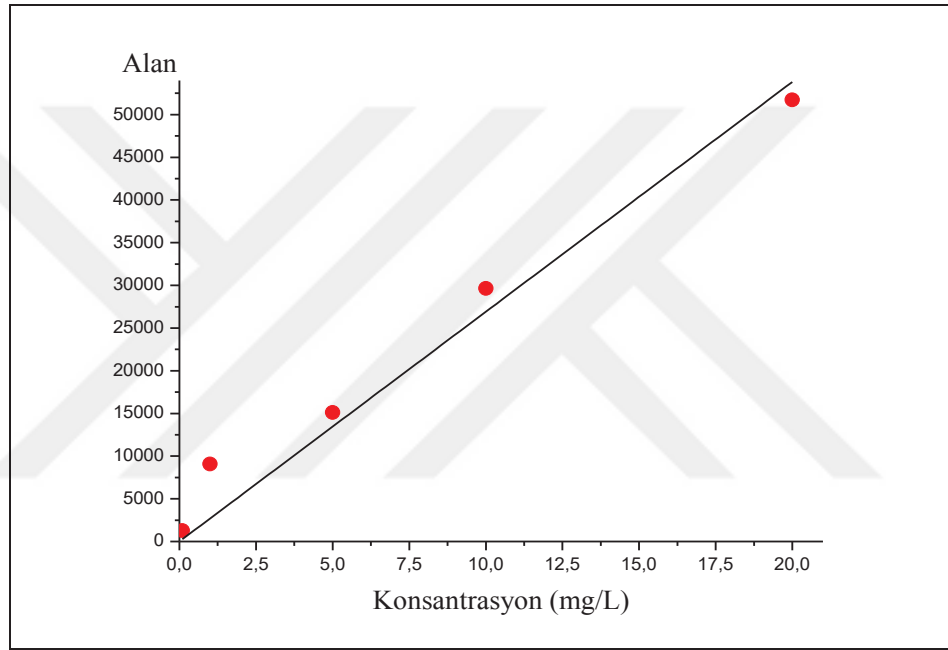
TCS kirleticisinin su ortamlarındaki konsantrasyonlarının belirlenmesi için de 0,1-20 mg/L arasında değişen farklı konsantrasyonlarda standartlar hazırlanmış ve HPLC’de analizleri yapılmıştır. Stok TCS standart çözeltisi hazırlanırken çözücü olarak aseton eklenmiştir. Şekil 3.8’de TCS standartlarına ait HPLC kromotogramları verilmiştir.



Şekil 3.8. Farklı konsantrasyonlardaki TCS standartlarına ait HPLC kromotogramları

Farklı konsantrasyonlardaki TCS standartlarına karşılık gelen alanlar HPLC’de belirlenmiş ve konsantrasyon-alan değerleri için kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Bu grafik Şekil 3.9’da gösterilmektedir. Kalibrasyon grafiğinden elde edilen kalibrasyon denklemini kullanarak, TCS içeren numunelerin HPLC’de verdiği alana karşılık konsantrasyon (mg/L) değerleri hesaplanmıştır. Kullanılan TCS kalibrasyon denklemini, Denklem (3.7)’de verilmiştir.

$$\text{Alan} = 2428,488 \times \text{Konsantrasyon} + 3833,165 \quad (R^2 = 0,9879) \quad (3.7)$$



Şekil 3.9. TCS için belirlenen HPLC kalibrasyon grafiği (alan – konsantrasyon)

### 3.8. Taguchi Yöntemi

Deneyisel tasarım olarak Taguchi deneysel tasarımı kullanılmıştır. Taguchi deneysel tasarım yöntemi; faktöriyel tasarımı ve cevap yüzey yöntemi gibi yöntemlere göre deney sayısının ve bununla birlikte maliyetin daha az olması ve sonuca hızlı bir şekilde ulaşmayı sağlamasından dolayı yaygın olarak tercih edilmektedir (Roy, 1990).

BPA, DCF ve TCS sentetik çözeltileri ile yapılan ozon ve fotokatalitik oksidasyon ön çalışma sonuçlarına göre deneysel tasarım için 4 faktör ve bu faktörler içinde 3 farklı seviye belirlenmiştir. Taguchi deneysel tasarımı, 4 faktör 3 seviye olduğu için L9

ortogonal dizisi uygulanarak yapılmıştır. BPA'nın arıtımı için belirlenen seviyeler Tablo 3.5'te, deneysel tasarımı ise Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.5. Taguchi ortogonal deneysel tasarım faktörlere göre seviye belirlenmesi (BPA uygulaması)

<b>Faktör</b>	<b>Sembol</b>	<b>Seviye 1</b>	<b>Seviye 2</b>	<b>Seviye 3</b>
Konsantrasyon (mg/L)	A	5	10	20
Süre (dak)	B	15	60	105
UV ışık enerjisi (Watt)	C	0	2x8	4x8
Ozon dozu (ppm)	D	5	8	10

Tablo 3.6. BPA için Taguchi deneysel tasarımı

<b>Deney no</b>	<b>Konsantrasyon (mg/L)</b>	<b>Süre (dak)</b>	<b>UV ışık enerjisi (W)</b>	<b>Ozon dozu (ppm)</b>
1	5	15	0	5
2	5	60	2x8	8
3	5	105	4x8	10
4	10	15	2x8	10
5	10	60	4x8	5
6	10	105	0	8
7	20	15	4x8	8
8	20	60	0	10
9	20	105	2x8	5

DCF ve TCS sentetik çözeltileri ile yapılan ozon ve fotokatalitik oksidasyon ön çalışma sonuçlarına görede deneysel tasarım için 4 faktör ve bu faktörler içinde yine 3 farklı seviye belirlenmiştir. DCF ve TCS için aynı seviyeler belirlenmiş ve Tablo 3.7'de verilmiştir. DCF ve TCS için uygulanan deneysel tasarıma ait veriler Tablo 3.8'de belirtilmiştir.

Tablo 3.7. Taguchi ortogonal deneysel tasarım faktörlere göre seviye belirlenmesi (DCF ve TCS uygulaması)

<b>Faktör</b>	<b>Sembol</b>	<b>Seviye 1</b>	<b>Seviye 2</b>	<b>Seviye 3</b>
Konsantrasyon (mg/L)	A	5	10	20

Tablo 3.7. (Devam) Taguchi ortogonal deneysel tasarım faktörlere göre seviye belirlenmesi (DCF ve TCS uygulaması)

Süre (dak)	B	2	15	30
UV ışık enerjisi (Watt)	C	0	2x8	4x8
Ozon dozu (ppm)	D	5	8	10

Tablo 3.8. DCF ve TCS için Taguchi deneysel tasarımı

Deney no	Konsantrasyon (mg/L)	Süre (dak)	UV ışık enerjisi (W)	Ozon dozu (ppm)
1	5	2	0	5
2	5	15	2x8	8
3	5	30	4x8	10
4	10	2	2x8	10
5	10	15	4x8	5
6	10	30	0	8
7	20	2	4x8	8
8	20	15	0	10
9	20	30	2x8	5

Taguchi deneysel tasarımları ile belirlenen şartlarda BPA, DCF ve TCS sentetik çözeltileri ile deneyler yapılmış ve HPLC’de yapılan analiz üzerinden etken madde konsantrasyon değerleri belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar giderim verimleri üzerinden değerlendirilmiştir.

### 3.9. Fitotoksisite Test Uygulaması

Bu tez çalışmasında toksisite testlerinde kullanılan *Lepidium sativum* tohumu, N.E.O.Bİ. Tohumculuk A.Ş. İzmir firmasından temin edilmiştir. *Lepidium sativum* tohumları kahverengi renginde, 0,3 cm uzunluğunda ve 0,1 cm genişliğindedir. 10 mg/L BPA, 10 mg/L DCF, 10 mg/L TCS sentetik çözeltileri ve OSB arıtma tesisi çıkışıdan alınan atıksu ile yapılan İOP deneylerine ait 30. dakika arıtılmış numuneler ile *Lepidium sativum* toksisite testleri yapılmıştır. Testler; kontrol

numunelerinden 4'er adet ve her deney şartından da 2'şer adet olacak şekilde yapılmıştır. Kontrol grubu olarak saf su ve seyreltme suyu kullanılmıştır. Seyreltme suyu Tablo 3.9'da belirtilen kimyasallar ile hazırlanmıştır (Devare ve Bahadır, 1994).

Testler için 9 cm'lik cam petri kaplarına iki tane Whatman 1 filtre kağıdı (110 mm) yerleştirilmiş ve her petri kabına 5 mL numune konulmuştur. Eşit büyüklükte 25 adet *Lepidium sativum* tohumu bütün petri kaplarına eşit dağılım olacak şekilde yerleştirilmiş, petri kaplarının kapakları kapatılmış ve karanlık bir ortamda yaklaşık 25°C sıcaklıkta 72 saat inkübe edilmiştir. 72 saat sonunda, en iyi gelişmeyi gösteren 20 adet *Lepidium sativum* tohumunun kök ve gövde uzunlukları ölçülmüştür (Devare ve Bahadır, 1994). Numunelerdeki *Lepidium sativum* tohumlarının ortalama kök ve gövde uzunlukları kontrol numuneleri ile karşılaştırılarak (%) inhibisyon değerleri, (%) çimlenme indeksleri (GI-germination index), etkili konsantrasyon (EC<sub>50</sub>) ve toksik birim (TB) değerleri belirlenmiştir (Tongur ve Yıldırım, 2015; Tongur ve diğ., 2019).

% inhibisyon değerleri Denklem (3.8)'e göre; % çimlenme indisleri Denklem (3.9)'a göre; EC<sub>50</sub> değerleri; sentetik çözeltilerin farklı konsantrasyonlarına (1 mg/L, 2 mg/L, 5 mg/L ve 10 mg/L) karşılık gelen % inhibisyon değerleri kullanılarak çizilen grafikten interpolasyonla belirlenmiş ve TB değerleri ise EC<sub>50</sub> verilerine bağlı olarak Denklem (3.10)'daki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. TB sonuçları; “TB=0 toksik değil”, “0<TB<1 hafif toksik”, “1<TB<10 toksik” ve “11<TB<100 çok toksik” sınıflandırmasına göre değerlendirilmiştir (Persoone ve diğ., 1993; Persoone ve diğ., 2003).

$$\% \text{ İnhibisyon} = \left( \frac{C_0 - C_1}{C_0} \right) \times 100 \quad (3.8)$$

C<sub>0</sub>, kontrol numunesine ait ortalama kök veya gövde uzunluk değeri (cm); C<sub>1</sub>, numuneye ait ortalama kök veya gövde uzunluk değeri (cm)'dir.

$$GI = \frac{G_1 \times L_1}{G_c \times L_c} \quad (3.9)$$

burada G<sub>1</sub>, numuneye maruz kalan filizlenmiş tohum sayısıdır; G<sub>c</sub>, negatif kontrol ortamına maruz kalan filizlenmiş tohum sayısıdır; L<sub>1</sub>, numuneye maruz kalan

köklerin uzunluğudur;  $L_c$ , negatif kontrol ortamına maruz kalan kök uzunluğudur (Rizzo ve diğ.,2009; Rizzo ve diğ., 2015).

$$TB = \left[ \frac{1}{EC_{50}} \right] \times 100 \quad (3.10)$$

$EC_{50}$ ; etkili konsantrasyon: organizmaların %50'sinin azalması ile sonuçlanan test maddesinin konsantrasyonudur (Aydın ve Kara, 2004).

Tablo 3.9. Seyreltme suyu için kullanılan kimyasallar (Devare ve Bahadır, 1994)

Yardımcı çözelti	Kimyasallar	g/L
A) Nutrient (1000 ml stok çözelti için 250 ml kullanılır)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,63
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0,32
	MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,8
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,04
	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,004
B) Demir tuzu (1000 ml stok çözelti için 2 ml kullanılır)	EDTA-Na II tuzu	10,46
	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	6,46
	1N KOH	*
	EDTA-Na II tuzu	40,4
C) İz element (1000 ml stok çözelti için 0,5 ml kullanılır)	ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	26,4
	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	1,56
	CO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,76
	MnSO <sub>4</sub> . H <sub>2</sub> O	6,16
	1N KOH	*
D) Fosfat tampon (1000 ml stok çözelti için 5 ml kullanılır)	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	59,24
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	41,2

\* Kimyasalların oluşturduğu çökelti çözülene kadar eklenir.

## **4. BULGULAR VE TARTIŞMA**

Bu tez çalışmasında OSB arıtma tesisi çıkış suyunda tespit edilen endokrin sistemi bozan kirleticilerden olan BPA, DCF ve TCS mikrokirleticilerinin ozon bazlı oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirlikleri incelenmiştir.

Arıtılabilirlik değerlendirmesi; KOİ, TOK ve etken madde giderim verimleri üzerinden yapılmıştır. Deneysel verilere farklı dereceden kinetik hız modelleri uygulanarak giderim verimi ile kinetik hız sabiti ilişkisi belirlenmiştir. Ayrıca proseslerin maliyet değerlendirmesi de yapılmıştır.

Sentetik çözeltiler ile yürütülen deneysel çalışmalar sonucunda belirlenen optimum arıtma şartlarına göre reel atıksu ile arıtılabilirlik çalışmaları yapılmıştır. Sonuçlar; KOİ ve TOK parametrelerinin değişimi, hedef EDC'lerin arıtılabilirliği, kinetik, UV-Vis (Ultraviyole-Görünür) spektrumu, maliyet ve fitotoksosite üzerinden değerlendirilmiştir.

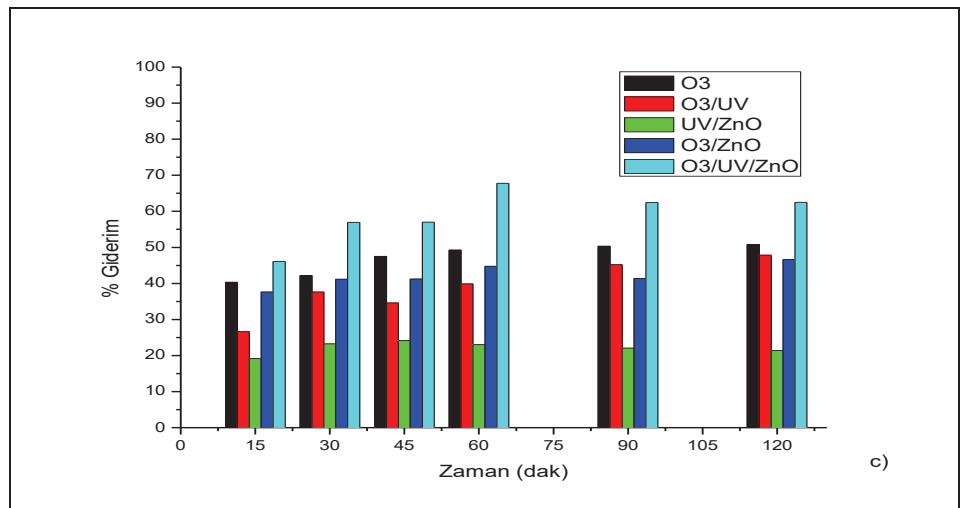
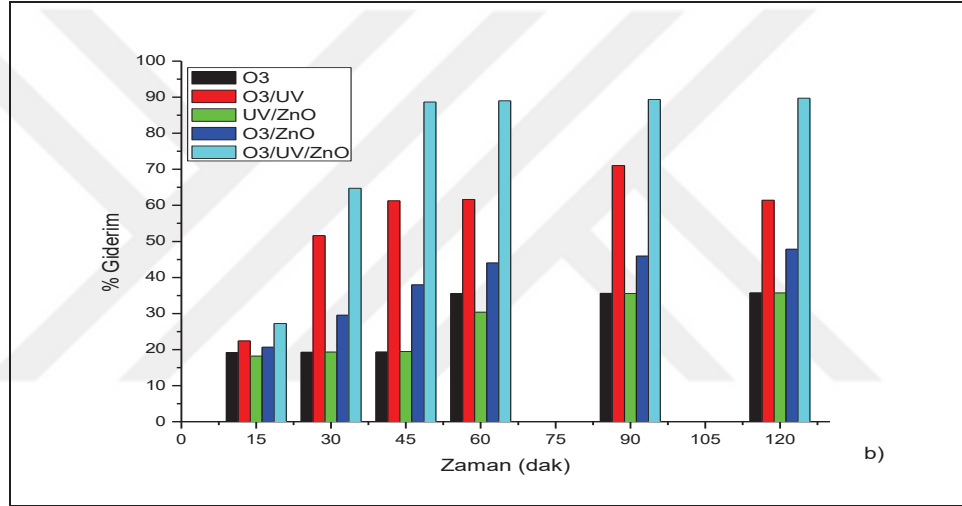
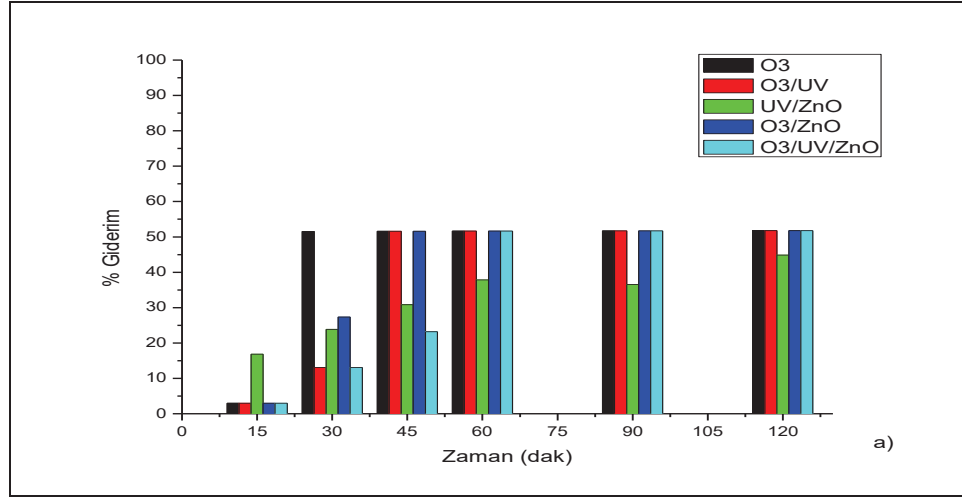
### **4.1. Bisfenol A Arıtılabilirliği**

#### **4.1.1. BPA başlangıç konsantrasyonunun giderim verimleri üzerine etkisi**

BPA sentetik çözeltileri başlangıç konsantrasyonunun giderim verimleri üzerine etkisinin belirlenmesi için; 5, 10 ve 20 mg/L konsantrasyonlarında, çözeltilerin orijinal pH (6,5-7) değerinde ve 5 ppm O<sub>3</sub> dozunda O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, UV/ZnO, O<sub>3</sub>/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO oksidasyon proseslerinde arıtılabilirlik çalışmaları yapılmıştır.

Çalışmalar KOİ ve TOK giderim verimleri üzerinden değerlendirilmiştir. Oksidasyon proseslerine göre farklı konsantrasyondaki BPA çözeltilerinin KOİ ve TOK giderim verimleri Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir.





Şekil 4.1. BPA çözeltileri KOİ giderim verimleri, a) 5 mg/L BPA, b) 10 mg/L BPA, c) 20 mg/L BPA konsantrasyonu ( $O_3= 5$  ppm,  $UVC= 2 \times 8W$ ,  $0,1g/L$  ZnO,  $t= 120$  dak,  $pH= 5-7$  arası)

Şekil 4.1.a, 4.1.b ve 4.1.c'ye göre; O<sub>3</sub> ile oksidasyon prosesinde başlangıç konsantrasyonunun 5 mg/L'den, 10 mg/L ve 20 mg/L'ye artması KOİ giderim verimlerine olumsuz yönde etki etmiştir. Giderim verimleri sırasıyla, 120 dakikalık reaksiyon süresinde %52'den, %36 ve %51'e düşmüştür. 5 ppm sabit ozon dozunda yapılan O<sub>3</sub> oksidasyonu prosesinde, BPA başlangıç konsantrasyonundaki artışın KOİ giderim verimlerinde düşüşe neden olduğu görülmüştür. 5, 10 ve 20 mg/L konsantrasyonlar için maksimum %50 KOİ giderimi elde edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonunun artması KOİ giderim verimleri üzerinde belirgin bir etki göstermemiştir. Yan ürün oluşumunun giderim verimini azalttığı düşünülmektedir. Tay ve diğ. (2012), BPA'nın ozonla parçalanması sırasında fenol gruplarına bağlı BPA'nın bozunma ürünlerinin oluştuğunu belirlemişlerdir. Bunlar; 4-(prop-1-en-2-yl)fenol, 4-hidroksiasetofenon, 2-(1-(4-hidroksifenil)vinil)pent-2-enal, 3-formil-4-(4-hidroksifenil)-4-metilpent-2-enoik asit'tir (Tay ve diğ., 2012).

Fotolitik ozon oksidasyon proseslerinde, Şekil 4.1.a, 4.1.b ve 4.1.c'ye göre 120 dakikalık reaksiyon süresinde sırasıyla, %52, %62 ve %48 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. O<sub>3</sub>/UV prosesinin; 5 mg/L ve 20 mg/L BPA konsantrasyonlarında giderim verimlerine olumlu bir etkisinin olmadığı görülmüştür. 10 mg/L BPA konsantrasyonunda ise giderim veriminde artışa sebep olduğundan, O<sub>3</sub> prosesine göre daha etkili olduğu belirlenmiştir. UV ışık etkisini belirlemek için kontrol deneyleri de yapılmış ve BPA'nın foto oksidasyonla arıtımında, KOİ giderimine UV'nin etkisinin %20 oranında olduğu bulunmuştur.

Fotokatalitik oksidasyon çalışmalarında katalizör olarak, genellikle heterojen fotokataliz proseslerinde kullanılan, II-VI yarı iletken grubunun geniş bantlı bir yarı iletkeni (Zhang ve diğ., 2009) olan çinko oksit (ZnO) kullanılmıştır. ZnO; toksik olmaması, geniş bant aralığı, yüksek elektron hareketliliği ve düşük maliyet avantajları nedeniyle yaygın kullanılan yarı iletken fotokatalistlerdendir (Liu ve diğ., 2013; Kumar ve diğ., 2015).

ZnO katalizörü ile yapılan fotokatalitik oksidasyon proses çalışmalarında 5 mg/L, 10 mg/L ve 20 mg/L BPA konsantrasyonlarında, 120 dakikalık reaksiyon sonunda sırasıyla %45, %36 ve %21 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Konsantrasyon artışının verimlerde düşüşe neden olduğu görülmüştür. BPA'nın giderim verimlerinin

düşük olmasına yan ürün oluşumunun etkisi olabilir. Patil ve diğ. (2011), ZnO ile yaptıkları çalışmaları sonucunda BPA'nın fotokatalitik oksidasyonla parçalanması sırasında; hidrokinon, benzen-1,2,4-triol ve 4-(2-hidroksipropan-2-il)fenoller gibi yan ürünlerinin oluştuğunu belirlemişlerdir. UV/ZnO fotokatalitik oksidasyon prosesinin düşük BPA konsantrasyonunda, daha etkili olduğu; BPA konsantrasyonu arttıkça bu prosesin O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV prosesleri kadar etkili olmadıkları belirlenmiştir.

Katalitik ozon prosesi çalışmalarında; 5 mg/L BPA konsantrasyonunda 45. dakikada %52 KOİ giderim verimi elde edilmiş ve reaksiyon süresi uzadıkça verim sabit kalmıştır. 10 mg/L BPA konsantrasyonunda maksimum %48 KOİ giderimine 120 dakikada ulaşılmıştır. Huang ve diğ. (2019), Ni-Fe LDHs (katmanlı çift hidroksit - Layered Double Hydroxide) katalitik ozon çalışmalarında 120 dakikada %68 KOİ giderim verimine ulaşmışlardır. 20 mg/L BPA konsantrasyonunda ise 120 dakikalık reaksiyon süresinde %47 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. 5 mg/L BPA başlangıç konsantrasyonunda O<sub>3</sub>/ZnO prosesinin etkinliğinin UV/ZnO'ya göre daha iyi, O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV prosesleri ile benzer sonuçlarda olduğu görülmüştür. 10 mg/L BPA konsantrasyonunda O<sub>3</sub>/ZnO prosesinin 120 dakikalık reaksiyon süresinde O<sub>3</sub> ve UV/ZnO proseslerine göre daha etkili, O<sub>3</sub>/UV prosesine göre ise etkinliğinin düşük olduğu belirlenmiştir. 20 mg/L BPA konsantrasyonunda ise O<sub>3</sub>/ZnO katalitik ozon prosesinin, fotokatalitik oksidasyon prosesine göre daha etkili, O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV proseslerinde ise aynı etkiye sahip olduğu görülmüştür. O<sub>3</sub>/ZnO katalitik ozon prosesinin düşük BPA konsantrasyonlarında daha etkili olduğu belirlenmiştir.

O<sub>3</sub>/UV/ZnO fotokatalitik ozon prosesinde ise; 5 mg/L, 10 mg/L ve 20 mg/L BPA başlangıç konsantrasyonlarında 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda sırasıyla, %52, %90 ve %62 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. 5mg/L BPA konsantrasyonunda, O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesinin UV/ZnO prosesine göre daha etkili olduğu görülmüş, O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV ve O<sub>3</sub>/ZnO proseslerine göre de etkinliğinin aynı olduğu belirlenmiştir. 10 mg/L BPA başlangıç konsantrasyonunda en yüksek giderim verimine ulaşılmıştır. Reaksiyonun 45. dakikasında %89 KOİ giderim verimi elde edilmiş, reaksiyon süresi uzadıkça verimlerde fazla bir değişiklik olmamıştır. Bu konsantrasyonda O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesinin BPA mineralizasyonunda diğer proseslere göre çok etkili olduğu görülmüştür. ZnO ile, kontrol deneyleri de yapılmış ve %5 KOİ giderimiyle ZnO'nun sadece katalizör olarak iş gördüğü belirlenmiştir. 20 mg/L

BPA konsantrasyonunda ise en yüksek KOİ giderim verimi %68 olarak 60. dakikada elde edilmiştir. Reaksiyon süresinin 120 dakikaya uzaması giderim verimlerinde düşüşe neden olmuştur. O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesi, 20 mg/L BPA konsantrasyonunda en etkili proses olarak belirlenmiştir. O<sub>3</sub>/UV/ZnO fotokatalitik ozon oksidasyon prosesinde ise düşük başlangıç konsantrasyonunda etkili bir KOİ giderim verimine ulaşamamıştır. BPA başlangıç konsantrasyonu arttıkça, O<sub>3</sub>/UV/ZnO oksidasyon prosesinin etkinliğinin ve buna bağlı olarak BPA mineralizasyonunun arttığı görülmüştür.

Şekil 4.1.a'ya göre; 5 mg/L BPA başlangıç konsantrasyonunda 120 dakikalık reaksiyon boyunca en iyi KOİ giderim verimleri O<sub>3</sub>/UV/ZnO = O<sub>3</sub>/ZnO = O<sub>3</sub>/UV = O<sub>3</sub> > UV/ZnO proseslerinde bulunmuştur.

BPA'nın düşük başlangıç konsantrasyonunda ozon bazlı oksidasyon proseslerinin KOİ giderim verimleri üzerine etkinliğinin iyi olduğu belirlenmiştir.

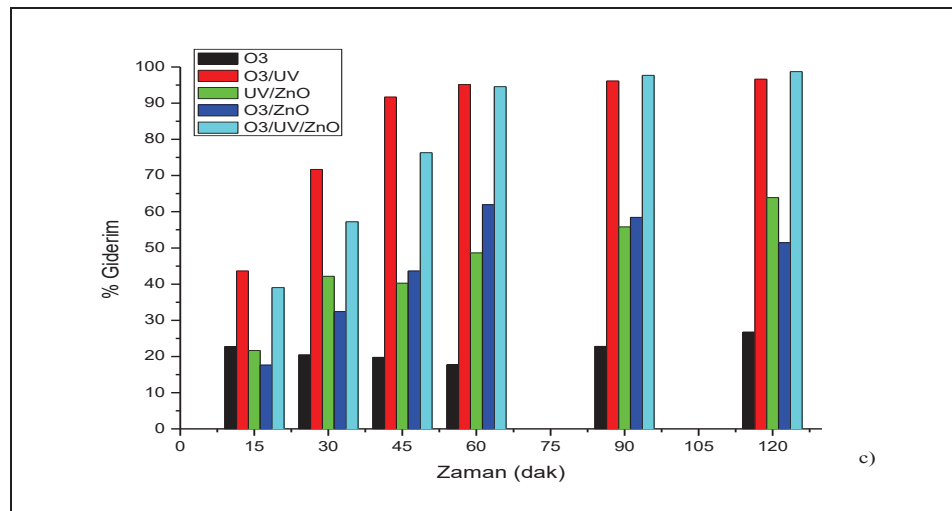
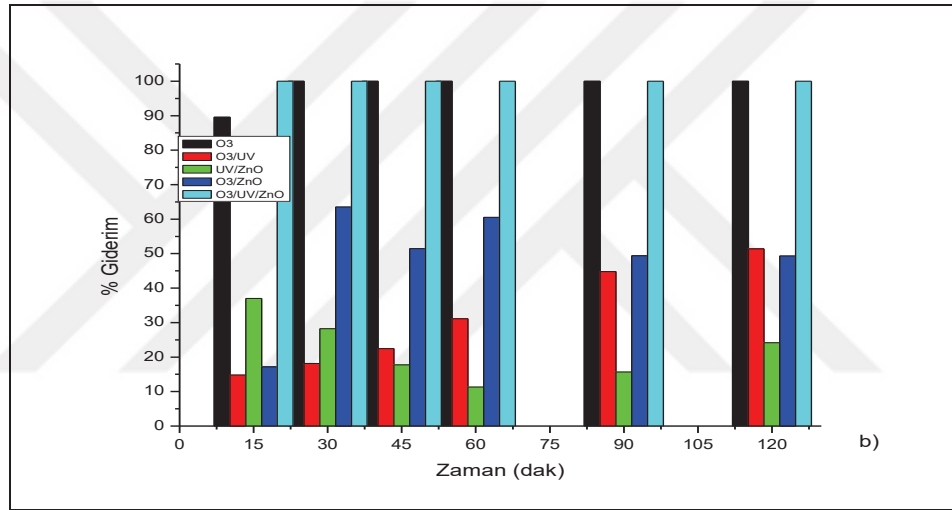
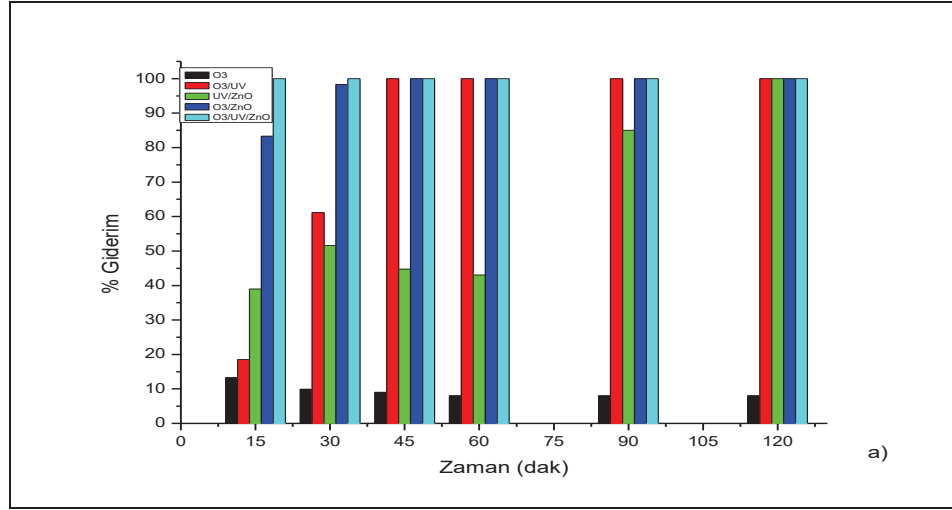
Şekil 4.1.b'ye göre; 10 mg/L BPA konsantrasyonunda en yüksek KOİ giderimleri sırasıyla O<sub>3</sub>/UV/ZnO > O<sub>3</sub>/UV > O<sub>3</sub>/ZnO > O<sub>3</sub> = UV/ZnO proses şartlarında 120 dakikalık reaksiyon süresinde belirlenmiştir.

Fotokatalitik ozon ve fotolitik ozon prosesleri, 10 mg/L BPA'nın mineralizasyonunu için en etkili prosesler olarak tespit edilmiştir.

Şekil 4.1.c'ye göre; 20 mg/L BPA konsantrasyonunda ise 120 dakikada sırasıyla O<sub>3</sub>/UV/ZnO > O<sub>3</sub> > O<sub>3</sub>/UV > O<sub>3</sub>/ZnO > UV/ZnO proses şartlarında en yüksek KOİ verimleri belirlenmiştir. 20 mg/L BPA'nın mineralizasyonundada en etkili proses olarak da fotokatalitik ozon prosesi bulunmuştur.

KOİ giderim verimleri sonuçlarına göre O<sub>3</sub>/UV/ZnO fotokatalitik ozon ve O<sub>3</sub>/UV fotolitik ozon oksidasyon prosesleri BPA'nın mineralizasyonu için en iyi prosesler olarak belirlenmiştir.

5 mg/L ve 10 mg/L düşük BPA başlangıç konsantrasyonlarında KOİ giderim verimleri daha iyi bulunmuştur. BPA başlangıç konsantrasyonunun 20 mg/L'ye artması KOİ giderim verimlerinde düşüşe neden olmuştur.



Şekil 4.2. BPA çözeltileri TOK giderim verimleri, a) 5 mg/L BPA, b) 10 mg/L BPA, c) 20 mg/L BPA konsantrasyonu ( $O_3= 5$  ppm,  $UVC= 2 \times 8W$ ,  $0,1g/L$  ZnO,  $t= 120$  dak,  $pH= 5-7$  arası)

Şekil 4.2.a, 4.2.b ve 4.2.c'ye göre; 5 ppm ozon dozunda 120 dakikalık reaksiyon süresinde O<sub>3</sub> oksidasyon prosesinde BPA başlangıç konsantrasyonunun 5 mg/L'den, 10 mg/L ve 20 mg/L'ye artması TOK giderim verimlerini sırasıyla, %8'den, %100 ve %27'ye artmasına neden olmuştur. 10 mg/L BPA başlangıç konsantrasyonunda 30.dakikada %100 TOK giderim verimleri elde edilmiştir, bu durum tam mineralizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Keykavoos ve diğ. (2013), 10 mg/L BPA konsantrasyonunda sadece ozon prosesi ile 60 dakikada %35 TOK giderim verimi elde etmişlerdir. Liao ve diğ. (2016), %18,7 TOK verimine 10 mg/L BPA konsantrasyonunda 45 dakikada O<sub>3</sub> prosesinde ulaşmışlardır. Zhang ve diğ. (2019), yüksek BPA konsantrasyonunda O<sub>3</sub> prosesi ile yaptıkları çalışmalarında 120 dakikada %28,4 TOK giderimi ile BPA için zayıf mineralizasyon olduğunu belirtmişlerdir. Jourshabani ve diğ. (2019), yüksek BPA konsantrasyonunda O<sub>3</sub> prosesi ile yaptıkları çalışmalarında, 0,5 L/dak ozon dozunda ve 3 saatlik reaksiyon sonunda %3,2 TOK giderim verimi elde etmişlerdir.

Fotolitik ozon oksidasyon proseslerinde, Şekil 4.2.a, 4.2.b ve 4.2.c'ye göre sırasıyla, %100, %51 ve %97 TOK giderim verimleri 120 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Liao ve diğ. (2016), 10 mg/L BPA konsantrasyonunda, 175 W yüksek basınçlı cıva lamba kullanımında ve 80 ppm ozon dozunda 45 dakikalık reaksiyon süresinde %60,7 TOK giderim verimine ulaşmışlardır. 50 mg/L BPA konsantrasyonunda O<sub>3</sub>/UVC prosesi ile yapılan bir başka çalışmada ise 3 saatlik reaksiyon süresinde %56,6 TOK giderimi elde etmişlerdir (Jourshabani ve diğ., 2019). O<sub>3</sub>/UV prosesinin; 5 mg/L ve 20 mg/L BPA konsantrasyonlarında TOK giderim verimlerinin BPA mineralizasyonuna olumlu yönde etkisinin olduğu görülmüştür. BPA'nın bu konsantrasyonlarında O<sub>3</sub>/UV prosesinin, O<sub>3</sub> prosesine göre daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni UV ışığının ozonun ayrışmasını hızlandırabilmesinden kaynaklıdır (Liao ve diğ. 2016). BPA'nın TOK giderim verimine, O<sub>3</sub>/UV prosesinin O<sub>3</sub> prosesine göre daha etkili bir proses olduğu literatürde yapılan çalışmalarda da belirlenmiştir (Jourshabani ve diğ. 2019; Liao ve diğ. 2016). 5 mg/L, 10 mg/L ve 20 mg/L BPA konsantrasyonlarında O<sub>3</sub>/UV prosesinde ozon jeneratörünün çalışma süreleri 795 sn, 1175 sn ve 6705 sn olarak belirlenmiştir. Düşük BPA konsantrasyonunda ozon jeneratörünün çalışma süresinin kısa olması, BPA'nın TOK giderimini olumlu etkilemiş ve BPA'nın tam mineralize

olmasını sağlamıştır. 20 mg/L BPA konsantrasyonunda ise kirletici miktarının yüksek olması, ozon jeneratörünün daha uzun süre çalışmasına neden olmuş ve %95'in üzerinde BPA'nın mineralize olmasını sağlamıştır. O<sub>3</sub>/UV prosesi, 10 mg/L BPA konsantrasyonunda TOK giderim veriminde düşüşe sebep olduğundan, O<sub>3</sub> prosesine göre bu prosesin etkinliğinin az olduğu belirlenmiştir. Bu proste 10 mg/L BPA kirletici konsantrasyonunu giderebilmek için yeterli •OH radikali üretilmemiştir. Bu durum TOK giderim verimlerinin düşük olmasına neden olmuştur.

Fotokatalitik oksidasyon proses çalışmalarında ise 5 mg/L, 10 mg/L ve 20 mg/L BPA konsantrasyonlarında, 120 dakikalık reaksiyon süresinde sırasıyla %100, %24 ve %64 TOK giderim verimleri elde edilmiştir. Ölmez-Hancı ve diğ. (2013), 20 mg/L BPA başlangıç konsantrasyonu ile persülfat oksidasyon prosesi çalışmalarında 120 dakikada %69 TOK giderim verimi elde etmişlerdir. Başlangıç konsantrasyonunun artmasının TOK giderim verimlerinde düşüşe neden olduğu görülmüştür. 5 mg/L BPA konsantrasyonunun TOK giderim veriminde UV/ZnO prosesinin, O<sub>3</sub> prosesine göre etkinliğinin daha fazla olduğu belirlenmiştir. 10 mg/L BPA konsantrasyonunda ise O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV proseslerine göre UV/ZnO prosesinin daha az etkili olduğu görülmüştür. 20 mg/L BPA konsantrasyonunda ise UV/ZnO prosesinin O<sub>3</sub> prosesine göre daha etkili olduğu, O<sub>3</sub>/UV prosesine kıyasla ise etkinliğinin daha az olduğu belirlenmiştir. Literatür ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir (Jourshabani ve diğ., 2019; Liao ve diğ. 2016). 5 mg/L BPA konsantrasyonunda UV/ZnO oksidasyon prosesi ile BPA'nın tam minerelizasyonu sağlanmıştır. BPA başlangıç konsantrasyonunun artması TOK giderim verimlerine olumsuz yönde etki etmiştir. Bu durum reaksiyon ortamında yeterli •OH radikallerinin üretilmemesinden kaynaklıdır. Tan ve diğ. (2015), ZnO katalizörü ile yaptıkları UV/ZnO fotokatalitik oksidasyon prosesinde 50 mg/L BPA konsantrasyonunda 360 dakikada %20 TOK giderimi elde etmişlerdir.

Katalitik ozon prosesinde ise; 5 mg/L BPA konsantrasyonunda 45. dakikada %100 TOK giderim verimi elde edilmiştir. 120 dakikalık reaksiyon süresinde verim sabit kalmıştır. 10 mg/L BPA konsantrasyonunda 30. dakikada %64 TOK giderim verimine ulaşılmış ve reaksiyon süresi uzadıkça giderim verimi %49'a düşmüştür. Ahmadi ve diğ. (2016), BPA'nın sulu çözeltilerden katalitik ozonlama ile bozunması



çalışmalarında; 10 mg/L BPA başlangıç konsantrasyonunda, 0,7 g/L nano- $Fe_3O_4@Alg-Fe$  katalizör, pH= 7, 30 mmol/L  $H_2O_2$ , 0,1 g/sa ozon dozu ve 30 dakikada %70 TOK giderim verimi elde etmişlerdir. Huang ve diğ. (2019), katalitik ozon çalışmalarında 60 dakikada %56 TOK giderim verimine ulaşmışlardır. 20 mg/L BPA konsantrasyonunda ise 60. dakikada %62 TOK giderim verimi elde edilmiş ve 120 dakika sonunda giderim veriminin %51'e düştüğü belirlenmiştir. Zhang ve diğ. (2019), yüksek BPA konsantrasyonunda  $Fe_3O_4-MnO_2/O_3$  prosesi ile 120 dakikada %46,5 TOK giderim elde etmişlerdir. 5 mg/L BPA konsantrasyonunda  $O_3/ZnO$  prosesinin  $O_3/UV$  ve  $UV/ZnO$  prosesleri gibi TOK giderim verimlerinde etkili olduğu görülmüştür.  $O_3/ZnO$  prosesinin etkinliği  $O_3$  prosesine göre daha fazla bulunmuştur. 10 mg/L BPA konsantrasyonunda ise  $O_3/ZnO$  prosesinin reaksiyonun 30. dakikasında en yüksek TOK giderim verimi ile  $O_3/UV$  ve  $UV/ZnO$  proseslerine göre etkili proses olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon süresi 120 dakikaya uzadığında ise katalitik ozon prosesi  $UV/ZnO$  prosesine göre daha etkili bulunmuştur. Fakat  $O_3/ZnO$  prosesi bu konsantrasyonda TOK gideriminde  $O_3$  ve  $O_3/UV$  prosesleri kadar etkili olamamıştır. 20 mg/L BPA konsantrasyonunda ise katalitik ozon prosesinin,  $O_3$  prosesine göre daha etkili olduğu,  $O_3/UV$  ve  $UV/ZnO$  proseslerine göre etkinliğinin azaldığı görülmüştür. Düşük BPA konsantrasyonunda  $O_3/ZnO$  prosesinin BPA mineralizasyonuna etkisinin en iyi olduğu belirlenmiştir. 10 mg/L BPA konsantrasyonunda, kısa reaksiyon süresinde  $O_3/ZnO$  prosesinin daha etkili olduğu tespit edilmiştir.

Fotokatalitik ozon prosesinde ise; 5 mg/L ve 10 mg/L BPA başlangıç konsantrasyonlarında 15. dakikada %100 TOK giderim verimleri elde edilmiş ve 120 dakikalık reaksiyon boyunca bu değer sabit kalmıştır. Liao ve diğ. (2016), 10 mg/L BPA konsantrasyonunda, 0,5 mg/L  $TiO_2$  katalizör, 175 W yüksek basınçlı cıva lamba, 80 ppm ozon dozunda ve 60 dakikalık reaksiyon süresinde  $TiO_2/O_3/UV$  fotokatalitik ozonlama ile BPA'nın mineralizasyonu çalışmalarında %83,8 TOK giderimi elde etmişlerdir.  $TiO_2$  ile birlikte 0,2 g indirgenmiş grafen oksit (RGO) hibrit çalışmalarında ise  $TiO_2-RGO/O_3/UV$  oksidasyon prosesleri ile 45 dakikada %98,4 TOK giderim verimlerine ulaşmışlardır. 20 mg/L BPA konsantrasyonunda ise 120 dakikalık reaksiyon süresinde %99 TOK giderim verimine ulaşılmıştır. Jourshabani ve diğ. (2019), yüksek BPA konsantrasyonunda yaptıkları

Fe(4,3)CNS/O<sub>3</sub>/UVC fotokatalitik ozon proses çalışmaları sonucunda %89,2 TOK giderim verimi elde etmişlerdir. 5mg/L BPA konsantrasyonunda, O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesinin O<sub>3</sub> prosesine göre daha etkili olduğu; O<sub>3</sub>/UV, UV/ZnO ve O<sub>3</sub>/ZnO proseslerine göre de etkinliğinin aynı olduğu görülmüştür. 10 mg/L BPA başlangıç konsantrasyonunda O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesin O<sub>3</sub> prosesi ile aynı etkide olduğu, diğer proseslere göre ise etkinliğinin fazla olduğu belirlenmiştir. 20 mg/L BPA konsantrasyonunda ise O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesi, en etkili proses olarak tespit edilmiştir. O<sub>3</sub>/UV/ZnO fotokatalitik ozon oksidasyon prosesinde, çalışılan başlangıç konsantrasyonlarının tamamında %100 giderim elde edilmiş ve BPA'nın tam mineralizasyonu sağlanmıştır.

Şekil 4.2.a'ya göre; 5mg/L BPA başlangıç konsantrasyonunda 120 dakikalık reaksiyon boyunca en iyi TOK giderim verimleri O<sub>3</sub>/UV/ZnO = O<sub>3</sub>/UV = O<sub>3</sub>/ZnO = UV/ZnO > O<sub>3</sub> proseslerinde bulunmuştur.

Şekil 4.2.b'ye göre; 10 mg/L BPA konsantrasyonunda sırasıyla O<sub>3</sub>/UV/ZnO > O<sub>3</sub> > O<sub>3</sub>/UV > O<sub>3</sub>/ZnO > UV/ZnO proses şartlarında 120 dakikada en yüksek TOK giderim verimleri belirlenmiştir.

Şekil 4.2.c'ye göre; 20 mg/L BPA konsantrasyonunda ise en yüksek TOK verimleri sırasıyla O<sub>3</sub>/UV/ZnO > O<sub>3</sub>/UV > UV/ZnO > O<sub>3</sub>/ZnO > O<sub>3</sub> proses şartlarında 120 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilmiştir.

TOK giderim sonuçlarına göre 5 mg/L düşük BPA konsantrasyonunda daha iyi verimler elde edilmiştir. Her üç konsantrasyonda da O<sub>3</sub>/UV/ZnO fotokatalitik ozon ve O<sub>3</sub>/UV fotolitik oksidasyon proseslerinde maksimum TOK verimlerine ulaşılmıştır. Bu durum BPA'nın mineralizasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Literatürde yapılan çalışmalarla da fotokatalitik ozon proseslerinde yüksek TOK giderim verimlerine ulaşıldığı ve BPA'nın mineralizasyonu için çok etkili bir proses olduğu belirlenmiştir (Rodríguez ve diğ., 2012; Liao ve diğ. 2016; Jourshabani ve diğ., 2019).

Çalışmalar BPA'nın farklı başlangıç konsantrasyonlarında yapıldığından KOİ ve TOK analizlerinde giderilen konsantrasyonlar belirlenerek proseslerin etkinliği Tablo 4.1'de değerlendirilmiştir.

Tablo 4.1. BPA çözeltilerinde giderilen KOİ ve TOK konsantrasyonları

Başlangıç BPA Kirlenici Konsantrasyonu (mg/L)	Proses	Başlangıç KOİ konsantrasyonu (mg/L)	Giderilen KOİ konsantrasyonu (mg/L)	Başlangıç TOK konsantrasyonu (mg/L)	Giderilen TOK konsantrasyonu (mg/L)
5	O <sub>3</sub>	16	8,32	1	0,08
	O <sub>3</sub> /UV		8,32		1,00
	UV/ZnO		7,20		1,00
	O <sub>3</sub> /ZnO		8,32		1,00
	O <sub>3</sub> /UV/ZnO		8,32		1,00
10	O <sub>3</sub>	37	13,32	7	7,00
	O <sub>3</sub> /UV		22,94		3,57
	UV/ZnO		13,32		1,68
	O <sub>3</sub> /ZnO		17,76		3,43
	O <sub>3</sub> /UV/ZnO		33,30		7,00
20	O <sub>3</sub>	71	36,21	18	4,86
	O <sub>3</sub> /UV		34,08		17,46
	UV/ZnO		14,91		11,52
	O <sub>3</sub> /ZnO		33,37		9,18
	O <sub>3</sub> /UV/ZnO		44,02		17,82

Tablo 4.1’de BPA’nın giderilen KOİ konsantrasyonlarına göre en fazla giderim 20 mg/L BPA konsantrasyonunda 44,02 mg/L olarak O<sub>3</sub>/UV/ZnO oksidasyon prosesinde elde edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonun 20 mg/L’ye artması, 10 mg/L ve 5 mg/L BPA konsantrasyonlarına göre sırasıyla 1,3 ve 5,3 kat oranında giderilen KOİ miktarında artışa neden olmuştur. O<sub>3</sub> prosesinde 10 mg/L BPA konsantrasyonuna göre 2,7 kat ve 5 mg/L BPA konsantrasyonunda ise 4,4 kat oranında artmıştır. O<sub>3</sub>/UV prosesinde bu oranlar 1,5 ve 4,1 kat; UV/ZnO prosesinde 1,1 ve 2,1 kat ve O<sub>3</sub>/ZnO prosesinde ise 1,9 ve 4,0 kat oranlarında KOİ’nin giderilmesini sağlamıştır. 10 mg/L BPA konsantrasyonunda O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, UV/ZnO, O<sub>3</sub>/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO oksidasyon prosesleri ile yapılan çalışma sonuçları 5 mg/L BPA’ya göre değerlendirildiğinde ise sırasıyla 1,6; 2,8; 1,9; 2,1 ve 4,0 oranlarında giderilen KOİ konsantrasyonlarında artışların olduğu görülmüştür.

Giderilen TOK konsantrasyonlarına göre ise; 20 mg/L BPA konsantrasyonunda fotokatalitik ozon ve fotolitik ozon proseslerinde 17,82 mg/L ve 17,46 mg/L ile en yüksek değerler belirlenmiştir. BPA başlangıç konsantrasyonunun 20 mg/L’ye artması, giderilen TOK konsantrasyonlarında 10 mg/L BPA’ya göre O<sub>3</sub>/UV/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV proseslerinde sırasıyla 1,0 kat ve 1,9 kat oranlarında artışa neden olmuştur. 5 mg/L BPA’da ise bu değerler 17,8 kat ve 17,5 kat olarak belirlenmiştir. O<sub>3</sub> prosesinde, 10 mg/L ve 5 mg/L BPA konsantrasyonlarında 0,3 kat ve 60,8 kat oranında giderilen TOK konsantrasyonlarının artışı olmuştur. Bu oranlar UV/ZnO

prosesinde 1,3 kat ve 11,5 kat ve O<sub>3</sub>/ZnO proseslerinde ise 1,0 kat ve 9,2 kat oranlarında giderilen TOK konsantrasyonlarını arttırmıştır. Ayrıca 10 mg/L BPA konsantrasyonunda yapılan çalışma verileri 5 mg/L BPA sonuçlarına göre değerlendirildiğinde ise ozon prosesinde 87,5; fotolitik ozon prosesinde 3,6; fotokatalitik proste 1,7; katalitik ozon prosesinde 3,4 ve fotokatalitik ozon prosesinde ise 7,0 kat oranlarında giderilen TOK konsantrasyonlarının arttığı belirlenmiştir. BPA başlangıç konsantrasyonunun artması giderilen KOİ ve TOK konsantrasyonlarına göre; O<sub>3</sub>/UV/ZnO, O<sub>3</sub>/UV ve O<sub>3</sub> proseslerini olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir.

#### 4.1.2. BPA'nın artırılabilirliğinin deneysel tasarım uygulayarak değerlendirilmesi

BPA kirleticisinin artırılabilirliğinin HPLC analizleri ile belirlenen etken madde konsantrasyon giderim verimleri üzerinden değerlendirilebilmesi için L9 ortogonal dizisi seçilerek yapılan Taguchi deneysel tasarımına göre; katalitik ozon ve fotokatalitik ozon deneyleri yapılmıştır. Çalışma sonuçları etken madde konsantrasyon giderim verimleri üzerinden değerlendirilmiştir (Tablo 4.2).

Tablo 4.2. BPA çalışması L9 ortogonal dizisine göre deneysel tasarım sonuçları

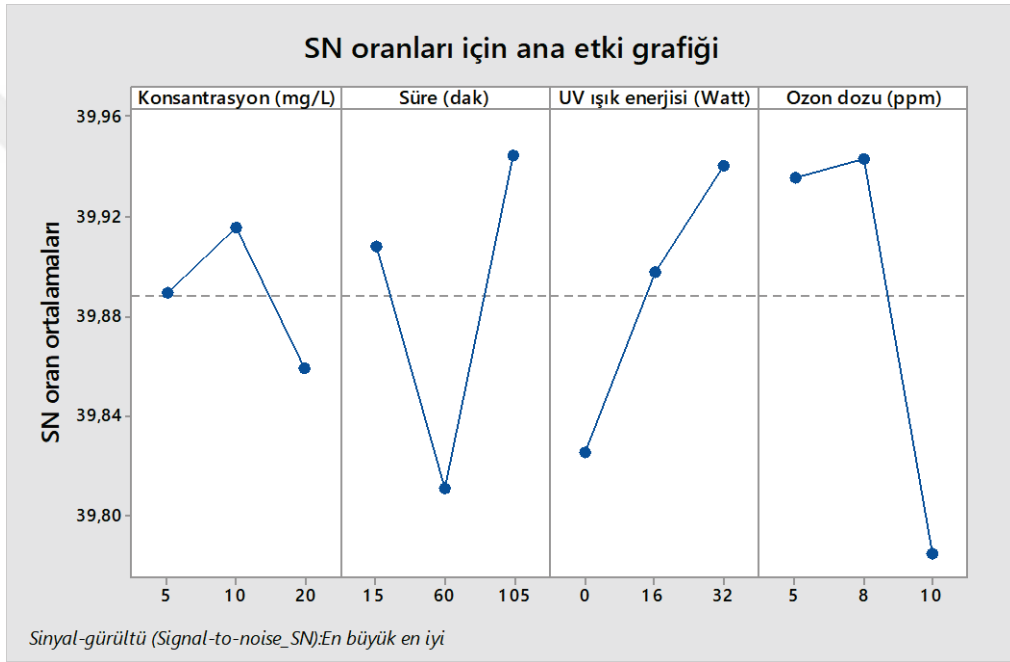
Deney no	Konsantrasyon (mg/L)	Süre (dak)	UV ışık enerjisi (Watt)	Ozon dozu (ppm)	BPA Giderimi (%)
1	5	15	0	5	98,80
2	5	60	2x8	8	98,60
3	5	105	4x8	10	98,80
4	10	15	2x8	10	98,20
5	10	60	4x8	5	99,30
6	10	105	0	8	99,60
7	20	15	4x8	8	99,85
8	20	60	0	10	95,68
9	20	105	2x8	5	99,70

Tablo 4.2'de belirtilen BPA giderim verimleri sonuçları kullanılarak Taguchi üzerinden sinyal gürültü oranı (S/N- Signal/Noise ratio) analizi ile hesaplama

yapılmıştır. Hesaplama “en yüksek (büyük) en iyi- larger is better” durumuna göre aşağıda verilen Denklem (4.1) kullanılarak S/N oranı hesaplanmıştır. Hesaplama sonucu Şekil 4.3’te gösterilmiştir.

$$S/N = -10 \log \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (4.1)$$

Eşitliklerde  $y_i$ : performans yanıtının  $i$ . gözlem değeri,  $n$ : bir denemede test sayısını ifade etmektedir (Roy, 1990).



Şekil 4.3. BPA'nın S/N oranları için ana etkileri

Şekil 4.3'e göre S/N oranları için ana etki grafiklerinden de görüldüğü üzere en iyi faktör kombinasyonları; 10 mg/L BPA konsantrasyonda, 105 dak sürede, 4x8 W UV ışık etkisinde ve 8 ppm ozon dozu olarak belirlenmiştir. Ayrıca 60 ve 90 dakika reaksiyon sürelerine ait BPA giderim verimleri için de S/N oranları hesaplandığında, sonuçlar 105 dakikadaki faktör kombinasyonları gibi bulunmuştur. 30 dakika BPA giderim verilerine göre S/N oranları için ana etkiler belirlendiğinde ise; en iyi şartlar 5 mg/L BPA konsantrasyonu, 30 dak süre, UV ışık enerjisi olmadığı zaman ve 5 ppm ozon dozu olarak tespit edilmiştir.

Giderim verimlerine etki eden faktörlerin performansları arasındaki farklılığı ortaya koyabilmek için istatistiğe dayalı karar aracı olan ANOVA-varyans analizleri de (The Analysis of Variance) yapılmıştır. Bu analiz ile, bağımsız değişken ya da değişkenlerin farklı değerlerinin bağımlı değişken üzerindeki etkileri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda S/N oranına ait verilere göre ANOVA analizi yapılmıştır. ANOVA sonuçlarına ait veriler Tablo 4.3’de belirtildiği şekildedir.

Tablo 4.3. BPA çalışmasına ait S/N oranı verileri ANOVA analizi

<b>Faktör</b>	<b>Serbestlik derecesi (Sd)</b>	<b>Kareler Toplamı (KT)</b>	<b>Kareler Ortalaması (KO)</b>	<b>F değeri</b>	<b>P değeri</b>
Konsantrasyon (mg/L)	2	0,004774	0,002387	0,15	0,866
Süre (dak)	2	0,02867	0,01433	1,18	0,371
UV ışık enerjisi (Watt)	2	0,02021	0,01010	0,74	0,515
Ozon dozu (ppm)	2	0,04814	0,02407	2,69	0,146
Hata (SS <sub>E</sub> )	6	0,004774	0,002387		
Toplam (SS <sub>T</sub> )	8	0,101790			

ANOVA analizinde bir parametre veya etkileşim tepki üzerindeki etkisi P (önem/olasılık) değerine göre belirlenmektedir. %95 güven aralığında ve  $P < 0,05$  olduğunda parametrenin tepki üzerindeki etkili olduğu sonucu elde edilmektedir. Tablo 4.3’de parametrelere ait P değerleri 0,05’ten büyük bulunmuştur. Bu sonuçlara göre; konsantrasyon, süre, UV ışık enerjisi ve ozon dozu parametrelerinin BPA giderimi üzerinde tek başına etkili olmadığı görülmüştür. Parametreler arasındaki ikili etkileşimlerin BPA giderimleri üzerinde daha etkili olacağı belirlenmiştir.

#### 4.1.3. Katalizörlerin BPA çözültisi artırılabilirliği üzerine etkisi

Çalışmada 4 farklı yarı iletken katalizör (ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO) kullanılarak, farklı katalizörlerin BPA arıtımına etkileri, etken madde konsantrasyon giderim verimleri üzerinden araştırılmıştır. 15 dakika reaksiyon süresinde maksimum giderimlere ulaşıldığı için bu süreye ait deney şartları uygulanmıştır. Taguchi deneysel tasarımıdaki 3 farklı konsantrasyona ve aynı süreye sahip olan 1, 4 ve 7 nolu deney şartları ile çalışılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.4. Farklı katalizörlerin kullanımına ait BPA giderim sonuçları

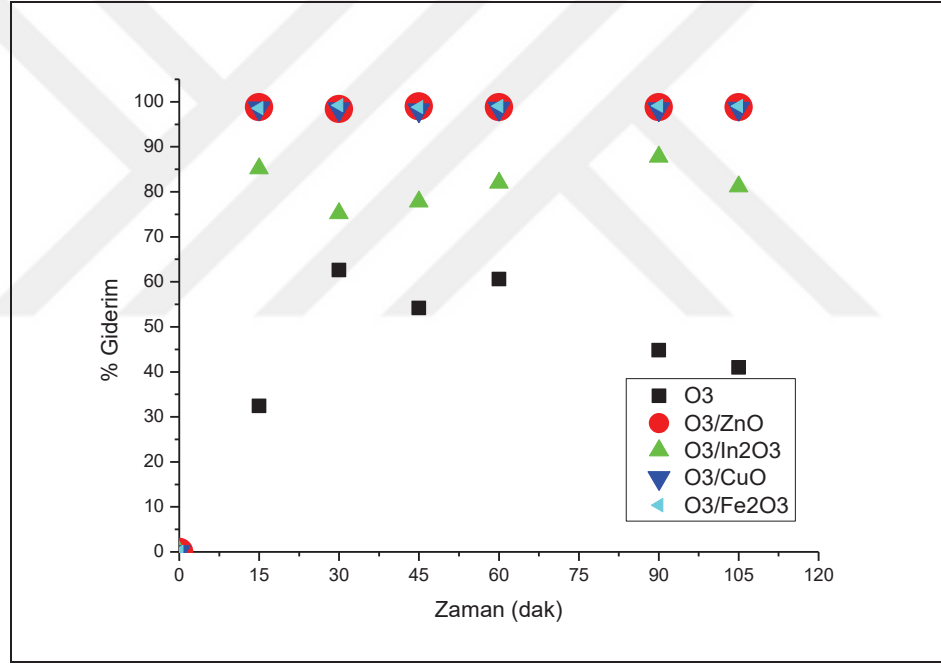
<b>Deney no</b>	<b>Konsantrasyon (mg/L)</b>	<b>Süre (dak)</b>	<b>UV ışık adedi</b>	<b>Ozon dozu (ppm)</b>	<b>BPA Giderim (%)</b>			
					<b>ZnO katalizör</b>	<b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör</b>	<b>CuO katalizör</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör</b>

Tablo 4.4. (Devam) Farklı katalizörlerin kullanımına ait BPA giderim sonuçları

1	5	15	0	5	98,80	85,20	98,58	98,60
4	10	15	2	10	98,20	98,80	99,34	99,30
7	20	15	4	8	99,85	99,85	99,50	99,55

Tablo 4.4'e göre tüm katalizörlerde %98'in üzerinde giderim verimi elde edilmiştir. Sadece  $\text{In}_2\text{O}_3$  katalizörün 5 mg/L konsantrasyon şartlarında %85 giderim verimi bulunmuştur.

Deney no 1 şartlarında; katalizör ilavesi ve UV etkisi olmadan sadece ozon prosesi ile 4 farklı katalizörün kullanıldığı katalitik ozon proseslerine ait BPA'nın giderim verimi sonuçları Şekil 4.4'te birlikte değerlendirilmiştir.



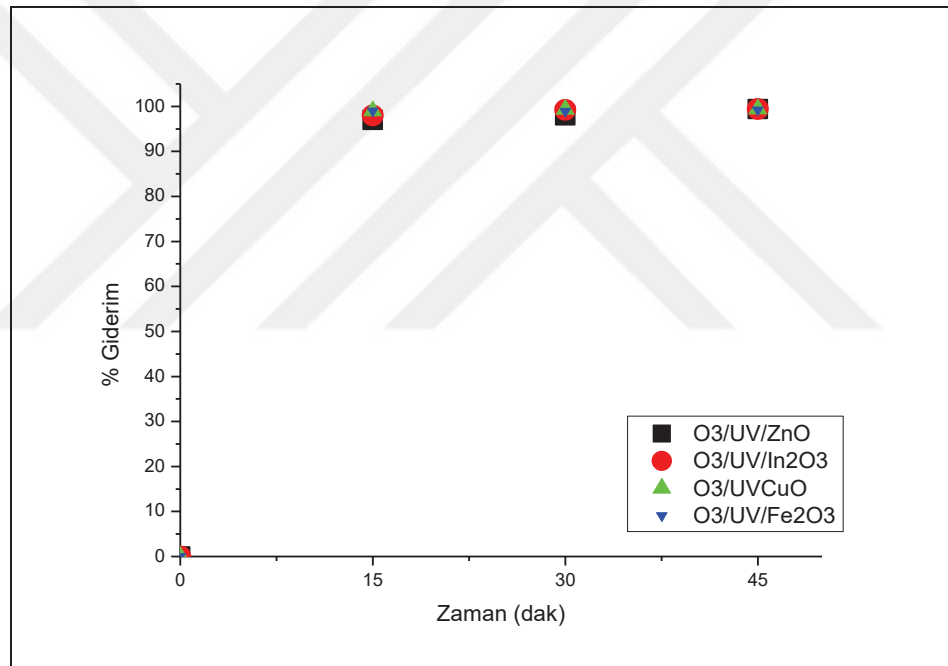
Şekil 4.4. Katalizörlerin giderim verimi üzerine etkisi ( $C_0=5$  mg/L BPA,  $O_3=5$  ppm,  $t=105$  dak, katalizör miktarı= 0,1 g/L)

Şekil 4.4'e göre; ZnO, CuO ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  katalizörlerin kullanıldığı katalitik ozon proseslerinde %98'in üzerinde BPA giderim verimi ilk 15 dakikada elde edilmiştir. Mu ve diğ. (2017) çalışmasında da 5 mg/L BPA konsantrasyonunda ve  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{rGH}$  (11wt%) katalizör kullanımında 12 dakikada %100 mineralizasyona adsorbsiyon-fotokataliz sinerjistik etkisi ile elde etmişlerdir.  $\text{In}_2\text{O}_3$ 'ün katalizör olarak kullanıldığı proste ise %85 giderim verimine ilk 15 dakikada ulaşılmıştır. Reaksiyon süresi uzadığında giderim değerlerinde salınımlar gözlenmiştir. Ozon prosesinde ise en



yüksek giderim verimi %63 olarak 30. dakikada belirlenmiştir. Aynı verim seviyelerine katalizör kullanılarak daha kısa sürede ulaşılmıştır. Katalizör kullanmadan ozon oksidasyonu 30. dakikadan sonra verimde azalmaya yol açmıştır. Sadece O<sub>3</sub> prosesinde sürenin uzaması fazla ozon tüketilmesine ve ozonlamaya dirençli ara ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır (Beltrán ve diğ., 2009a). Ozon ile birlikte ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CuO katalizörlerinin kullanımı ise BPA giderimlerine olumlu yönde etki etmiştir.

Deney no 4 şartlarında; 2x8W UVC ışık etkisi altında ve 10 ppm ozon dozunda 4 farklı katalizör kullanılarak yapılan fotokatalitik ozon proseslerine ait BPA'nın giderim verim sonuçları Şekil 4.5'te değerlendirilmiştir.

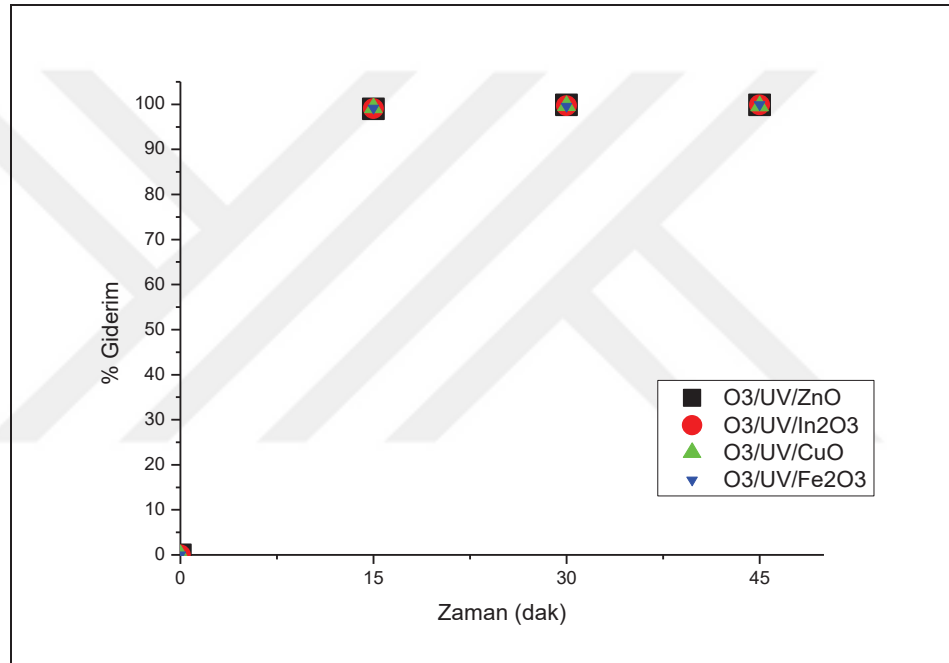


Şekil 4.5. Fotokatalitik ozon proseslerinin giderim verimi üzerine etkisi (C<sub>0</sub>= 10 mg/L BPA, O<sub>3</sub>= 10 ppm, t= 45 dak, katalizör miktarı= 0,1 g/L, UVC= 2x8W)

Şekil 4.5'e göre; 10 mg/L BPA konsantrasyonunda, 4 farklı katalizör kullanılarak yapılan fotokatalitik ozon prosesleri ile arıtmaların ilk 15 dakikasında %98'in üzerinde BPA giderim verimleri elde edilmiştir. Bu çalışma ile In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün etkinliğinin UV ve ozon dozu miktarının artması ile arttığı görülmüştür. Literatürde farklı katalizörlerle yapılan fotokatalitik ozon proses çalışmalarında da BPA'nın bozunmasında benzer sonuçlar elde edilmiştir. Tsai ve diğ., (2009) çalışmasında; 10

mg/L başlangıç BPA konsantrasyonu ve 100 mg/200 cm<sup>3</sup> TiO<sub>2</sub> katalizör kullanımında 1 saatlik fotodegradasyon sonucunda BPA'nın %99'unun bozulduğunu bulmuşlardır. Liao ve diğ. (2016), 10 mg/L BPA konsantrasyonunda TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>-RGO katalizörlerini kullanarak yaptıkları fotokatalitik ozon proses çalışmalarında 15 dakikada %100 BPA bozunmasına ulaşmışlardır.

Deney no 7 şartlarında; 4x8W UVC ışık etkisi altında ve 8 ppm ozon dozunda yapılan fotokatalitik ozon proseslerine ait BPA'nın giderim verim sonuçları Şekil 4.6'da değerlendirilmiştir.



Şekil 4.6. Fotokatalitik ozon proseslerinin giderim verimi üzerine etkisi (C<sub>0</sub>= 20 mg/L BPA, O<sub>3</sub>= 8 ppm, t= 45 dak, katalizör miktarı= 0,1 g/L, UVC= 4x8W)

Şekil 4.6'ya göre; ozon dozunun 8 ppm'e düşürülmesi, BPA konsantrasyonunun ve UV ışık etkisinin deney no 4'ün iki katına çıkarılması ile de ilk 15 dakikada %99'un üzerinde BPA giderim verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre UV ışık şiddetinin artırılması verimler üzerine olumlu etki yapmıştır. Konsantrasyon artışına rağmen fotokatalitik ozon prosesinin etkinliği artmış ve kısa sürelerde yüksek BPA giderim verimleri elde edilmiştir. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün UV ışık ile etkileşip, BPA verimlerini arttırdığı bu çalışma ile de belirlenmiştir. Chen ve diğ., (2017) çalışmasında da 0,1 g

AgBr@rGO (indirgenmiş grafen oksit) katalizör kullanımında 30 dakikada %87 verim elde etmişlerdir.

Oksidasyon deneylerinde %85'in üzerinde etken madde giderim verimlerine 15. dakikada ulaşılmıştır. Bu nedenle, çalışmanın devamında reaksiyon süresi 30 dakika ile sınırlandırılmıştır.

#### 4.1.4. Reaksiyon kinetiklerinin belirlenmesi

5 mg/L, 10 mg/L ve 20 mg/L başlangıç BPA konsantrasyonlarında yapılan deneysel çalışmalara ait etken madde konsantrasyon sonuçlarının birinci derece kinetik hız modeline uygunluğu değerlendirilmiştir. Hesaplamalara ait sonuçlar, 45 dakika verilerine göre Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5. BPA bozunma kinetiği

Deney no	Konsantrasyon (mg/L)	Proses	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> (dak <sup>-1</sup> )	t <sub>(1/2)</sub> (dak)
1	5	O <sub>3</sub>	0,884	0,022	31,08
1	5	O <sub>3</sub> /ZnO	0,824	0,126	5,49
2	5	O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,792	0,126	5,51
3	5	O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,827	0,137	5,06
4	10	O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,885	0,141	4,91
5	10	O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,792	0,149	4,64
6	10	O <sub>3</sub> /ZnO	0,778	0,187	3,71
7	20	O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,809	0,190	3,66
8	20	O <sub>3</sub> /ZnO	0,895	0,074	9,43
9	20	O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,938	0,148	4,69
1	5	O <sub>3</sub> /In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,697	0,044	15,79
4	10	O <sub>3</sub> /UV/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,862	0,140	4,95
7	20	O <sub>3</sub> /UV/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,806	0,179	3,87
1	5	O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,819	0,130	5,35
4	10	O <sub>3</sub> /UV/ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,797	0,136	5,11
7	20	O <sub>3</sub> /UV/ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,916	0,187	3,71
1	5	O <sub>3</sub> /CuO	0,786	0,117	5,93
4	10	O <sub>3</sub> /UV/ CuO	0,813	0,144	4,80
7	20	O <sub>3</sub> /UV/ CuO	0,834	0,162	4,29

Tablo 4.5'te verilen 20 mg/L BPA konsantrasyonuna ait sonuçlarına göre O<sub>3</sub>/UV/ZnO, O<sub>3</sub>/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV/ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidasyon proseslerine ait veriler birinci derece kinetik hız modeline uyum gösterdiği belirlenmiştir. 10 mg/L başlangıç BPA

konsantrasyonu ile yürütülen deneysel sonuçlara göre ise O<sub>3</sub>/UV/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fotokatalitik ozon proseslerine ait k değerlerinin birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. 5 mg/L BPA konsantrasyonuna ait analiz sonuçlarına göre de O<sub>3</sub> oksidasyon prosesine ait veriler birinci derece kinetik hız modeline uymuştur. Hoshiyama ve diğ. (2016) çalışmasında da 10 mg/L BPA konsantrasyonunda ve Ag-ZnO katalizör etkisinde verilerin birinci dereceden kinetiğe uygun olduğunu bulmuşlardır.

Hız sabitlerine göre reaksiyonların yarılanma süreleri (t<sub>1/2</sub>)'de hesaplanmıştır. 5 mg/L BPA konsantrasyonunda O<sub>3</sub> proseslerinde yarılanma süresi t<sub>1/2</sub>= 31,08 dak bulunmuştur. 10 mg/L BPA konsantrasyonunda, O<sub>3</sub>/UV/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fotokatalitik ozon proseslerine ait yarılanma süreleri ise sırasıyla t<sub>1/2</sub>= 4,91 dak ve t<sub>1/2</sub>= 4,95 dak olarak belirlenmiştir. 20 mg/L BPA konsantrasyon sonuçlarına göre O<sub>3</sub>/UV/ZnO, O<sub>3</sub>/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidasyon proseslerine ait yarılanma süreleri sırasıyla t<sub>1/2</sub>= 4,69 dak, t<sub>1/2</sub>= 9,43 dak ve t<sub>1/2</sub>= 3,71 dak olarak hesaplanmıştır.

Ayrıca, BPA'nın arıtılabilirlik çalışmalarına ait KOİ ve TOK sonuçları farklı derece reaksiyon kinetiklerine göre değerlendirilmiştir. Bulunan sonuçlardan determinasyon ve reaksiyon hız katsayısı uygun olan şartlara ait prosesler seçilmiştir (Tablo 4.6).

Tablo 4.6. BPA çözeltileri KOİ ve TOK giderim kinetikleri

<b>Sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiği (Zero-order)</b>					
	<b>BPA konsantrasyonu (mg/L)</b>	<b>Proses</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>k<sub>0</sub> ((mg/L).dak<sup>-1</sup>)</b>	<b>t<sub>1/2</sub> (dak)</b>
<b>KOİ</b>	5	UV/ZnO	0,905	0,127	110
		O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,922	0,085	95
	10	UV/ZnO	0,905	0,180	133
		O <sub>3</sub> /ZnO	0,878	0,232	95
<b>TOK</b>	10	O <sub>3</sub> /UV	0,980	0,029	106
	20	UV/ZnO	0,910	0,148	79
		O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,889	0,169	46
<b>Birinci dereceden reaksiyon kinetiği (First-order)</b>					
			<b>R<sup>2</sup></b>	<b>k<sub>1</sub> (dak<sup>-1</sup>)</b>	<b>t<sub>1/2</sub> (dak)</b>
<b>koi</b>	5	UV/ZnO	0,931	0,006	116

Tablo 4.6. (Devam) BPA çözeltileri KOİ ve TOK giderim kinetikleri

			İkinci dereceden reaksiyon kinetiği (Second-order)		
			R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> ((mg/L) <sup>-1</sup> .dak <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dak)
KOİ	5	O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,912	0,007	99
		UV/ZnO	0,925	0,005	139
	10	O <sub>3</sub> /ZnO	0,906	0,007	99
		O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,877	0,025	28
	20	O <sub>3</sub>	0,888	0,008	87
		O <sub>3</sub> /UV	0,908	0,028	25
TOK	5	O <sub>3</sub> /ZnO	0,996	0,134	5
		O <sub>3</sub> /UV	0,993	0,006	116
	10	O <sub>3</sub> /UV	0,929	0,036	19
		UV/ZnO	0,952	0,009	77
	20	UV/ZnO	0,952	0,009	77
		O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,982	0,039	18
KOİ	5	UV/ZnO	0,952	0,0003	132
		O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,895	0,001	95
		O <sub>3</sub>	0,919	0,0001	174
	10	UV/ZnO	0,940	0,0001	174
		O <sub>3</sub> /ZnO	0,932	0,0002	108
		O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,886	0,0029	11
TOK	20	O <sub>3</sub> /UV	0,871	0,0001	113
	10	O <sub>3</sub> /UV	0,990	0,001	116
		O <sub>3</sub> /UV	0,963	0,013	4
	20	UV/ZnO	0,972	0,001	70

Tablo 4.6'ya göre KOİ sonuçlarından; 5 mg/L BPA konsantrasyonunda UV/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO, 10 mg/L BPA konsantrasyonunda UV/ZnO, O<sub>3</sub>/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO ve 20 mg/L BPA konsantrasyonunda ise O<sub>3</sub> proseslerine ait veriler birinci dereceden reaksiyon kinetikleri ile uyumlu bulunmuştur. 10 mg/L BPA konsantrasyonunda fotokatalitik oksidasyon prosesinin reaksiyon hızının yavaş olduğu ve buna bağlı olarak yarılanma süresinin t<sub>1/2</sub>= 139 dak ile uzun olduğu belirlenmiştir. Bu konsantrasyonda fotokatalitik ozon prosesinde ise reaksiyonun hızlı gerçekleştiği ve yarılanma süresinin t<sub>1/2</sub>= 25 dak ile en kısa olduğu görülmüştür. TOK sonuçlarına göre ise; 5 mg/L BPA konsantrasyonunda O<sub>3</sub>/UV ve O<sub>3</sub>/ZnO, 10 mg/L BPA konsantrasyonunda O<sub>3</sub>/UV ve 20 mg/L BPA konsantrasyonunda ise O<sub>3</sub>/UV, UV/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesleri birinci derece kinetik hız modeline uygun bulunmuştur. Bu proseslerden en düşük yarılanma süresi t<sub>1/2</sub>= 5 dak ile 5 mg/L BPA konsantrasyonunda katalitik ozon prosesinde ve en uzun süre ise t<sub>1/2</sub>= 116 dak ile 10

mg/L BPA konsantrasyonunda fotolitik ozon prosesinde elde edilmiştir. Bu şartların reaksiyon hız sabitleri ise sırasıyla  $k_1= 0,134 \text{ dak}^{-1}$  ve  $k_1= 0,006 \text{ dak}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Böylelikle yarılanma süresi kısa olan şartın reaksiyonunun hızlı, uzun yarılanma süresi olan şartın ise reaksiyonunun yavaş olduğu tespit edilmiştir. birinci derece reaksiyon kinetiklerine göre 5 mg/L ve 10 mg/L BPA konsantrasyonlarında, BPA'nın bozunma reaksiyonlarının hızlı gerçekleştiği ve böylece kısa yarılanma sürelerinin olduğu bulunmuştur. Düşük konsantrasyonlarda BPA'nın kararlılığının da düşük olduğu belirlenmiştir.

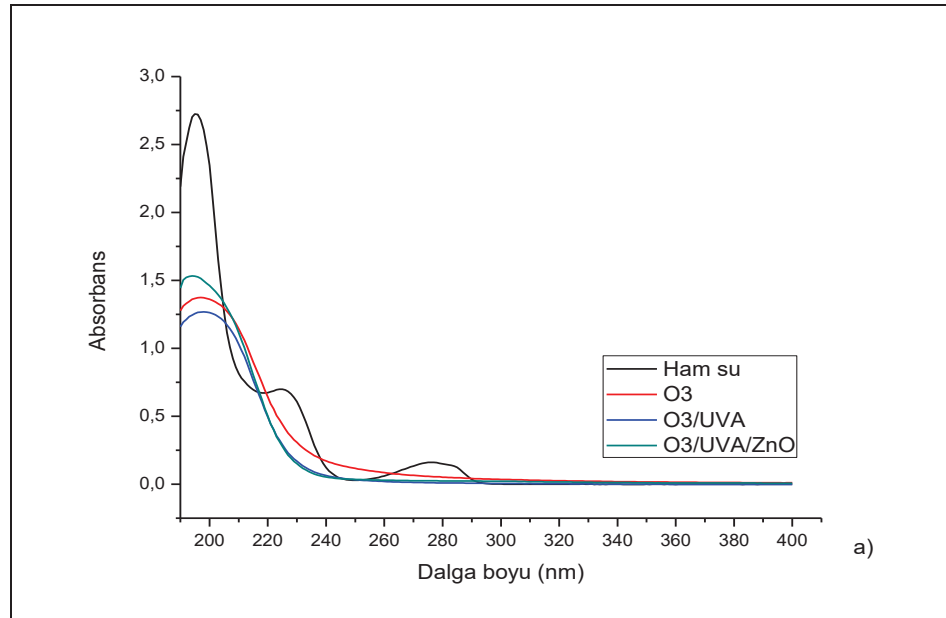
Ayrıca KOİ ve TOK sonuçlarının sıfıncı ve ikinci derece reaksiyon hız kinetlerine uygunluğuda değerlendirilmiştir. 5 mg/L BPA konsantrasyon sonuçlarına göre UV/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesleri hem sıfıncı hemde ikinci derece hız kinetiklerine uyumlu olduğu belirlenmiştir. UV/ZnO prosesinde k hız sabitleri sıfıncı derece için  $k_0= 0,127 \text{ (mg/L).dak}^{-1}$ ,  $t_{1/2}= 110 \text{ dak}$  ve ikinci derece için ise  $k_2= 0,0003 \text{ (mg/L)}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ ,  $t_{1/2}= 132 \text{ dak}$  olarak bulunmuştur. O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesleri için sıfıncı ve ikini derece reaksiyon hız sabitleri sırasıyla  $k_0= 0,085 \text{ (mg/L).dak}^{-1}$  ve  $k_2= 0,001 \text{ (mg/L)}^{-1}.\text{dak}^{-1}$  olarak belirlenmiş ve yarılanma süreleri ise  $t_{1/2}= 95 \text{ dak}$  ile ikisindedede aynı bulunmuştur. TOK sonuçları sıfıncı ve ikinci derece kinetiklerine uyumlu bulunamamıştır. 10 mg/L BPA konsantrasyonunda ise UV/ZnO ve O<sub>3</sub>/ZnO proseslerine ait KOİ verilerinin her iki kinetik ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu şartlarda yarılanma süreleri uzundur. 10 mg/L BPA konsantrasyonunda O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO proseslerinde ikinci dereceden kinetiğe uygun oldukları bulunmuştur. Fotokatalitik ozon prosesinin en düşük yarılanma süresine ( $t_{1/2}= 11 \text{ dak}$ ) sahip olduğu görülmüştür. 10 mg/L BPA konsantrasyonun artırılabilirliği için O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesinin en etkili proses olduğu reaksiyon hız sabitleri ve yarılanma süreleri ile de tespit edilmiştir. TOK sonuçlarına göre ise O<sub>3</sub>/UV prosesine ait verilerin sıfıncı ve ikinci derece kinetikler ile uyumlu olduğu belirlenmiş ve  $k_0= 0,029 \text{ (mg/L).dak}^{-1}$  ve  $k_2= 0,001 \text{ (mg/L)}^{-1}.\text{dak}^{-1}$  ile yarılanma süreleri  $t_{1/2}= 106 \text{ dak}$  ve  $t_{1/2}= 116 \text{ dak}$  olarak tespit edilmiştir. 20 mg/L BPA konsantrasyonuna ait KOİ sonuçları sıfıncı derece hız kinetiklerine uyumlu bulunamamıştır. O<sub>3</sub>/UV prosesine ait verilerin ise ikinci dereceden hız kinetiğine uyumlu olduğu söylenebilir. İkinci derece kinetik verilerine göre  $k_2= 0,0001 \text{ (mg/L)}^{-1}.\text{dak}^{-1}$  ve  $t_{1/2}= 113 \text{ dak}$  olarak belirlenmiştir. TOK sonuçlarına göre ise UV/ZnO prosesi her iki kinetik ile uyumlu bulunmuştur.

O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesine ait veriler sıfırncı derece ile; O<sub>3</sub>/UV prosesi ise ikinci derece hız kinetiği ile uyumludur.  $t_{1/2}$ = 4 dak ile fotolitik ozon prosesinin en kısa yarılanma süresine sahip olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon hız sabit değerleri büyük olan proseslerin yarılanma sürelerinin daha kısa olduğu tespit edilmiştir.

#### 4.1.5. BPA çözeltisi UV-Vis spektrum taraması

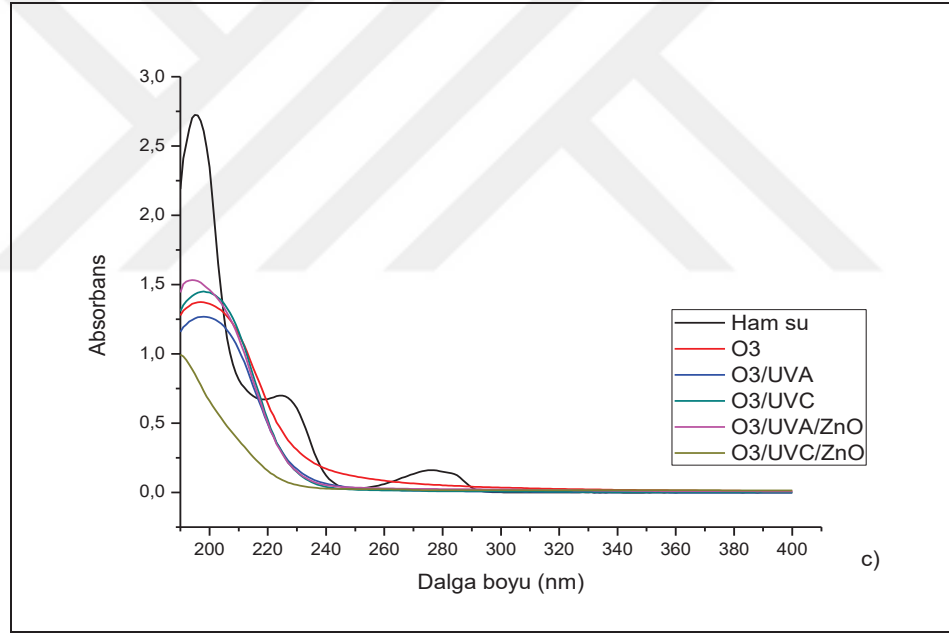
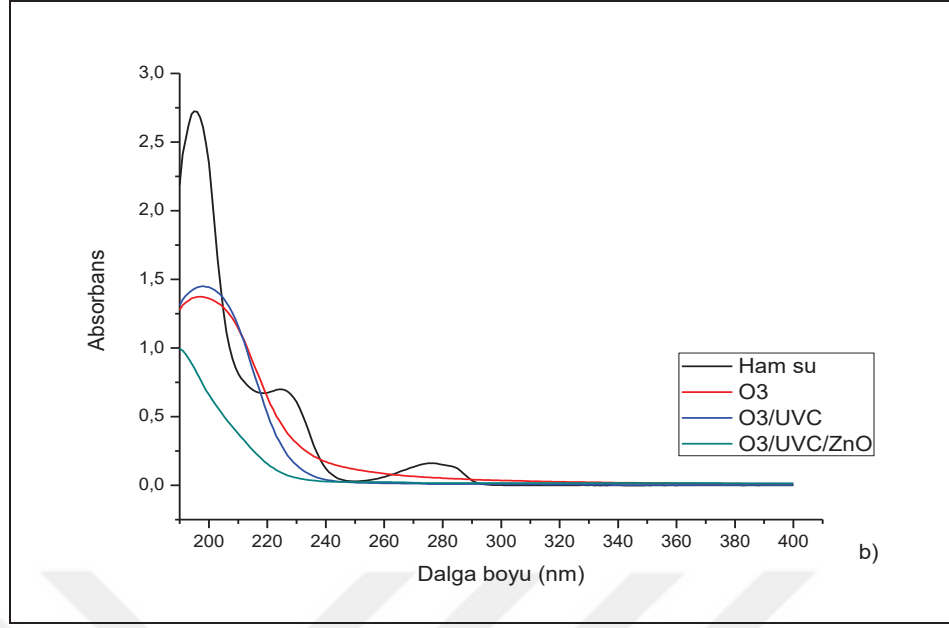
BPA sentetik çözeltileri ile yapılan ozon bazlı oksidasyon proseslerine ait KOİ, TOK ve etken madde giderim sonuçlarına göre UVC ışığın pozitif etkisinin olduğu belirlenmiştir. Foto oksidasyon çalışmalarında gün ışığına yakın olan UVA dalga boyuna sahip ışık kullanımının enerji verimliliğine olumlu etkisi göz önüne alınarak; BPA çözeltilerin arıtılabilirliğinde UVC ışığın yanı sıra UVA ışığın etkisi, UV-Vis spektrum taramaları ile değerlendirilmiştir.

UVA ve UVC ışınlarının fotolitik ozon ve fotokatalitik ozon proseslerinde kirleticilerin bozunması üzerine etkinlikleri, arıtım sonrası yapılan dalga boyu (190-400 nm) taramaları ile belirlenmiştir. 10 mg/L BPA çözeltisinin, 5 ppm ozon dozunda, 2x8 W UVA ve UVC ışık etkisinde ve 30 dakikalık arıtımları sonrasında ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. BPA sentetik çözeltilerinde UV-Vis absorpsiyon spektrumu; a)UVA, b) UVC, c) UVA ve UVC verileri (C<sub>0</sub>= 10 mg/L BPA, O<sub>3</sub>= 5 ppm, UVA= 2x8W, UVC= 2x8W, ZnO= 0,1 g/L, t= 30 dak)



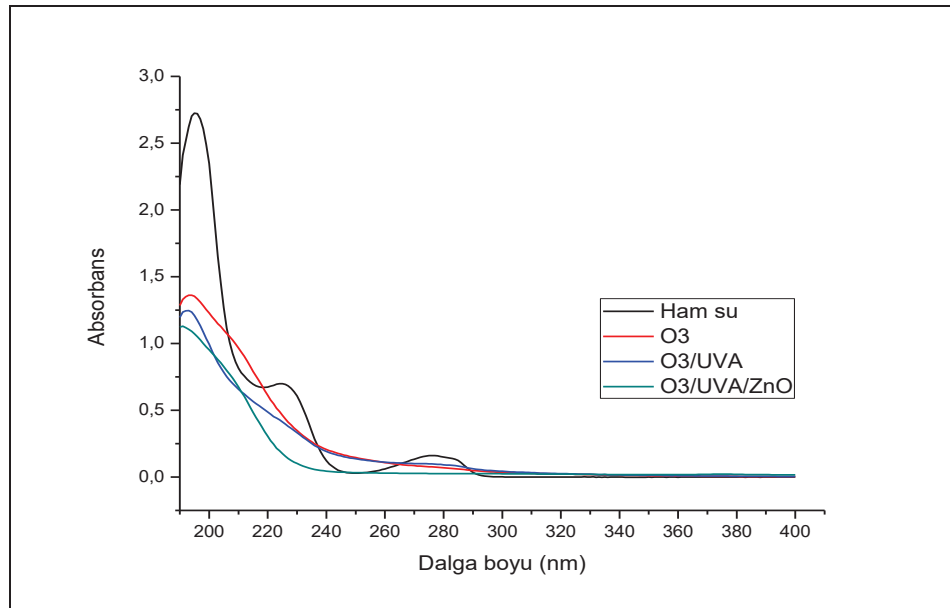


Şekil 4.7. (Devam) BPA sentetik çözeltilerinde UV-Vis absorbans spektrumu; a) UVA, b) UVC, c) UVA ve UVC verileri ( $C_0= 10$  mg/L BPA,  $O_3= 5$  ppm, UVA=  $2 \times 8$  W, ZnO=  $0,1$  g/L,  $t= 30$  dak)

Şekil 4.7.a'ya göre 205-220 nm dalga boylarındaki  $O_3$ ,  $O_3/UVA$  ve  $O_3/UV/ZnO$  absorbans bantlarında artış olmuştur.  $O_3/UVA$  ve  $O_3/UVA/ZnO$  proseslerine ait absorbans bantlarında 220 nm ve üzeri dalga boyunda, ham atıksu absorbans pikine göre azalmalar olduğu ve bu bantların giderek kayboldukları görülmüştür.  $O_3$  prosesinde ise 220-239 nm dalga boylarında ham atıksu pikine göre azalmaların olduğu, 239-262 nm dalga boyları arasında ise arttığı ve 262 nm ve üzeri dalga

boylarında ise azalarak, zamanla kaybolduğu belirlenmiştir. O<sub>3</sub> proseslerinde 240 nm'nin altında kalan absorbans piklerindeki azalmalar, BPA'nın daha küçük moleküler ara ürünlere dönüştüğünü göstermektedir (Abo ve diğ., 2016; Garay-Rodríguez ve diğ. 2018). Şekil 4.7.b'de O<sub>3</sub>/UVC prosesinde 205-217 nm dalga boylarında absorbans bandında artış olduğu ve zamanla bu pikin kaybolduğu belirlenmiştir. Absorbans artışı, BPA'dan türetilen ara ürünlerin varlığına bağlı olabilir (Katsumata ve diğ., 2004). O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinin 190-400 nm dalga boylarındaki absorbans bantlarında, ham atıksu ve diğer proseslere ait absorbans piklerine göre azalmaların olduğu ve bu bantların kayboldukları görülmüştür. Fotokatalitik ozon bozunma reaksiyonu ilerledikçe, <sup>•</sup>OH ve serbest oksijen radikalleri BPA molekülüne aynı anda eklenir, bu da aromatik bir halkanın kopmasına ve bunun sonucunda diğer organik yan ürünlerin oluşumuna neden olmaktadır (Garay-Rodríguez ve diğ. 2018). O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesi, diğer proseslere kıyasla en düşük absorbans değerine (1,0) sahip proses olarak belirlenmiştir.

Ayrıca 5 ppm ozon dozu kullanımının UVA proses reaksiyonlarına etkisini belirlemek için, daha düşük ozon dozu ile UV spektrum çalışmaları yapılmıştır. Bunun için 2 ppm ozon dozu kullanılarak fotolitik ozon ve fotokatalitik ozon proseslerine ait UV spektrum taramaları yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.8'de belirtilmiştir.



Şekil 4.8. BPA sentetik çözeltilerinde UV-Vis absorptans spektrumu ( $C_0=10$  mg/L BPA,  $O_3=2$  ppm, UVA= 2x8W, ZnO= 0,1 g/L, t= 30 dak)

Şekil 4.7 ve 4.8'e göre BPA'nın 30 dakikalık bozunma süresi ile 223 ve 276 nm absorpsiyon bantlarının kaybolduğu tüm proseslerde gözlenmiştir. Proseslere ait absorpsiyon pikleri zamanla azalma göstermiştir. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de O<sub>3</sub> oksidasyon proseslerinde, reaksiyondan sonra çözeltinin 205-220 nm ve 240-260 nm dalga boylarındaki absorpsiyonları, reaksiyon öncesine göre artmıştır. Şekil 4.8'de O<sub>3</sub>/UVA prosesinde 238-266 nm dalga boylarındaki absorpsiyon bandında artış olmuştur. O<sub>3</sub>/UVA/ZnO prosesinde ise diğer proseslerden düşük absorpsiyon bandı elde edilmiştir. UVA ışıkla yapılan fotokatalitik ozon çalışmalarına göre 5 ppm ozon dozunda absorpsiyon değeri 2 ppm ozon dozuna göre biraz daha yüksek bulunmuştur. Bu verilere göre gerçek atıksu çalışmalarında, UVA ışıkla çalışırken 2 ppm ozon dozu ile çalışmaların geliştirilmesi sonucuna varılmıştır.

BPA sentetik çözeltisinin UV-Vis spektrum tarama sonuçlarına göre; O<sub>3</sub>/UVC/ZnO fotokatalitik ozon oksidasyon prosesi en iyi proses olarak görülmekte ve bu durum mineralizasyon sonuçları ile de birbirini doğrulamaktadır.

#### **4.1.6. BPA'nın arıtılabilirliğinin maliyet açısından değerlendirilmesi**

Taguchi deneysel tasarımına ait 9'lu deney şartı ve farklı katalizörler için 1, 4 ve 7 nolu deney şartlarında uygulanan ozon bazlı oksidasyon proseslerinin 1L BPA çözeltisi için arıtım maliyetleri TL/m<sup>3</sup> biriminde hesaplanmıştır (Tablo 4.7). Maliyet hesabı; ozon jeneratörünün ve UV ışık enerji tüketimleri ve kullanılan katalizörlerin miktarları üzerinden yapılmıştır. Ozon jeneratörü saatte 780 W enerji tüketmektedir. Ozon jeneratörünün çalışma süresi proseslere ve oluşan reaksiyonlara göre değişmektedir. UV ışık enerji tüketimleri ise lamba adedine göre farklılık göstermektedir. Lamba adedi 2x8 W veya 4x8 W olacak şekilde uygulamalar yapılmıştır. Denklem (3.4)'teki formül kullanılarak, etken madde konsantrasyonlarına göre E<sub>EO</sub> değerleri ve bu değerlere ait enerji tüketim maliyetleri hesaplanmıştır.

Ayrıca katalitik oksidasyon çalışmalarında kullanılan 0,1 g katalizörün maliyeti, tüketilen elektrik enerjisine dahil edilerek proseslerin toplam arıtım maliyeti de belirlenmiştir. Katalizörlerin 0,1 g'ına denk gelecek birim fiyatları; ZnO için 1274,4

TL/m<sup>3</sup>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için 18644 TL/m<sup>3</sup>, CuO için 2548,8 TL/m<sup>3</sup> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için ise 3256,8 TL/m<sup>3</sup> olarak bulunmuştur.

Tablo 4.7. BPA arıtımının elektrik enerjisi maliyeti

Katalizör	Deney no	BPA konsan. (mg/L)	Ozon jeneratör çalışma süresi	O <sub>3</sub> jeneratör enerji tüketimi (kWh)	UV lamba enerjisi (Watt)	UV lamba enerji tüketimi (kWh)	E <sub>EO</sub> (kWh /m <sup>3</sup> )	E <sub>EO</sub> (TL/m <sup>3</sup> )	E <sub>EO</sub> * (€/m <sup>3</sup> )
ZnO	1	5	13 dak 40 sn	0,178	0	0,000	93	21	2,0
	2	5	55 dak 30 sn	0,722	16	0,016	398	92	8,9
	3	5	98 dak 55 sn	1,286	32	0,056	699	161	15,5
	4	10	14 dak 24 sn	0,187	16	0,004	109	25	2,4
	5	10	55 dak 22 sn	0,720	32	0,032	349	81	7,8
	6	10	98 dak 30 sn	1,281	0	0,000	534	123	11,9
	7	20	14 dak 30 sn	0,189	32	0,008	70	16	1,5
	8	20	57 dak 19 sn	0,745	0	0,000	546	126	12,1
	9	20	98 dak 10 sn	1,276	16	0,028	517	119	11,5
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	5	4 dak 2 sn	0,052	0	0,000	63	14	1,3
	4	10	13 dak 20 sn	0,173	16	0,004	92	21	2,0
	7	20	12 dak 15 sn	0,159	32	0,008	59	14	1,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	5	14 dak 20 sn	0,186	0	0,000	100	23	2,2
	4	10	14 dak 2 sn	0,182	16	0,004	86	20	1,9
	7	20	13 dak 45 sn	0,179	32	0,008	80	18	1,7
CuO	1	5	15 dak	0,195	0	0,000	106	24	2,3
	4	10	14 dak 45 sn	0,192	16	0,004	90	21	2,0
	7	20	15 dak	0,195	32	0,008	88	20	1,9
-	1	5	12 dak 48 sn	0,166	0	0,000	976	225	21,7

\*22.06.2021 tarihli Merkez Bankası döviz kuru 1 € = 10,3722 TL olarak alınmıştır.

Tablo 4.7 E<sub>EO</sub> sonuçlarına göre; en düşük enerji tüketimi 59 kWh/m<sup>3</sup> ve maliyetleri 14 TL/m<sup>3</sup> (1,3 €/m<sup>3</sup>) olarak In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörün kullanıldığı; 20 mg/L BPA ve 8 ppm ozon dozunda fotokatalitik ozon prosesinde belirlenmiştir. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör ile aynı fotokatalitik ozon proses şartlarında ZnO katalizörün kullanıldığı zamanda E<sub>EO</sub> değeri; 70 kWh/m<sup>3</sup> enerji tüketimi ile 16 TL/m<sup>3</sup> (1,6 €/m<sup>3</sup>) olarak bulunmuştur. En yüksek E<sub>EO</sub> elektrik enerji maliyeti 5 mg/L BPA konsantrasyonunda, 5 ppm ozon dozunda yapılan sadece ozonlama prosesinde 976 kWh/m<sup>3</sup> enerji tüketimi ile 225 TL/m<sup>3</sup> (21,7 €/m<sup>3</sup>) maliyet elde edilmiştir. Etken madde konsantrasyonları giderimi üzerinden değerlendirilen oksidasyon çalışma sonuçlarına göre; BPA'nın düşük başlangıç konsantrasyonlarında, yüksek ozon dozunda ve UV ışık şiddetinde tüketilen elektrik enerjisi artmakta ve buna bağlı olarak maliyet değerleride artmaktadır. Sarkhosh ve diğ. (2019), UV/İyodür/ZnO (UIZ) fotokatalitik-biyolojik reaktör ile 50 mg/L BPA'nın bozunmasını incelemişler ve prosesin 30 dakikalık reaksiyon süresinde enerji tüketimini E<sub>EO</sub>= 3,76-6,69 kWh/m<sup>3</sup> arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Andersen ve diğ. (2008), fotokimyasal arıtım çalışmalarında

kullanılan enerji miktarının UV dozuna bağılı olduğunu belirlemişler ve BPA'nın %90 oranında giderimi için gereken enerjinin; UV prosesinde  $16,1\pm 1,9$  kWh/m<sup>3</sup> iken UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde ise  $8,7\pm 1,2$  kWh/m<sup>3</sup> arasında değişen E<sub>EO</sub> değerleri elde etmişlerdir. Literatüre kıyasla bu çalışma ile ozon bazlı oksidasyon proseslerinin enerji tüketim değerleri yüksek bulunmuştur. Bu durum; reaksiyon süresinin uzun olmasına bağılı ozon jeneratörünün ve UV ışık şiddetinin elektrik tüketiminin fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlara göre ozon jeneratörünün ve UV'nin enerji tüketimini azaltmak gereklidir. Hibrit proseslere yönelerek hem reaksiyon süresi hem de enerji sarfiyatı azaltılabilir.

Katalitik ve fotokatalitik oksidasyon proseslerinde katalizör kullanımından kaynaklı maliyet artışı olmaktadır. Arıtma toplam maliyetini; elektrik enerjisi maliyeti ve kullanılan kimyasal maliyeti oluşturmaktadır. 5 mg/L BPA konsantrasyonu için en düşük arıtım maliyeti ozon prosesinde yukarıda belirtilen E<sub>EO</sub> değeriyle aynıdır ve ZnO katalizörün kullanıldığı katalitik ozon prosesinde ise 1296 TL/m<sup>3</sup> (124,9 €/m<sup>3</sup>) olarak elde edilmiştir. Ozon arıtımının etkinliği genellikle diğer İOP'lerden daha iyi veya benzerdir ve uygun maliyetli olduğu düşünölmektedir (Rosenfeldt ve dię., 2006; Biń ve Sobera-Madej, 2012; Umar ve dię., 2013). 10 mg/L ve 20 mg/L BPA konsantrasyonları içinde ZnO katalizörün kullanıldığı fotokatalitik ozon oksidasyon proseslerinde arıtım maliyetleri sırasıyla 1300 TL/m<sup>3</sup> (125,3 €/m<sup>3</sup>) ve 1291 TL/m<sup>3</sup> (124,4 €/m<sup>3</sup>) olarak hesaplanmıştır. Fotokatalitik ozonlama, bazı kirleticilerin oksidasyonunda ozonlama ve fotokatalizden daha uygun maliyetli olabilir (Mehrojoui ve dię., 2015). ZnO katalizörü, kullanılan katalizörler arasında en düşük birim katalizör maliyetine sahiptir. Bu nedenle ozon prosesinden sonra en uygun arıtım maliyeti, ZnO katalizörün kullanıldığı fotokatalitik ozon proseslerinde belirlenmiştir. En yüksek arıtım maliyeti ise In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör kullanımında elde edilmiştir.

#### **4.1.7. Fitotoksisite test sonuçlarının değerlendirilmesi**

BPA sentetik çözeltisi ile yapılan çalışma sonuçlarına göre, O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO oksidasyon prosesleri BPA'nın mineralizasyonu ve bozunması için en iyi şartlar olarak belirlenmiştir. Bu proseslerin BPA konsantrasyonu 10 mg/L, ozon dozu 5 ppm ve reaksiyon süresi 30 dakikadır. Lepidium sativum toksisite testi, 10 mg/L BPA

başlangıç konsantrasyonunda ve 30 dakikalık arıtım sonunda yapılmıştır. Bu testte kontrol grubu olarak saf su ve kimyasallarla hazırlanan seyreltme suyu kullanılmış ve bitkinin kök ve gövde uzunluk ortalamaları belirlenmiştir. Test sonuçları bu ortalama değerler baz alınarak hesaplanmıştır. Bitkinin (%) inhibisyonu, (%) çimlenme indeksi, etkili konsantrasyon (EC<sub>50</sub>) ve toksik birim (TB) değerleri belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.8’de verilmiştir.

Tablo 4.8. BPA’nın *Lepidium sativum* fitotoksisite test sonuçları

Konsan.	Proses	Zaman (dak)	Saf su								
			İnhibisyon Değerleri (%)		Çimlenme İndeksi (GI) (%)		Etkili Konsan. (EC <sub>50</sub> )		Toksik Birim (TB)		
			Kök	Gövde	Kök	Gövde	Kök	Gövde	Kök	Gövde	
10 mg/L BPA	O <sub>3</sub>	0	-90,07	-10,61	190,07	110,61	9,07	-87,71	11,03	-1,14	
		30	-91,54	4,04	218,91	109,67	9,26	-72,25	10,80	-1,38	
	O <sub>3</sub> /UVC/ZnO	0	-112,13	12,12	242,44	100,43	11,99	-63,72	8,34	-1,57	
		30	-103,68	3,03	223,07	106,2	24,58	-73,31	4,07	-1,36	
	Seyreltme suyu										
				İnhibisyon Değerleri (%)		Çimlenme İndeksi (GI) (%)		Etkili Konsan. (EC <sub>50</sub> )		Toksik Birim (TB)	
				Kök	Gövde	Kök	Gövde	Kök	Gövde	Kök	Gövde
		O <sub>3</sub>	0	-133,33	-80,33	213,04	164,65	22,46	-54,04	4,45	-1,85
30			-135,14	-55,74	245,36	162,51	37,41	-39,03	2,67	-2,56	
O <sub>3</sub> /UVC/ZnO		0	-160,36	-42,62	271,68	148,82	25,41	-31,02	3,94	-3,22	
		30	-149,55	-57,38	249,55	157,38	40,56	-40,03	2,47	-2,50	

Tablo 4.8’de saf su kontrol numunesine göre yapılan hesaplamalardan; 10 mg/L BPA konsantrasyonu, O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO oksidasyon prosesleri ile 30 dakikalık arıtım çalışmaları sonrasında *Lepidium sativum* bitki kök uzunluklarına ait verilere göre negatif inhibisyon değerleri belirlenmiştir. Negatif inhibisyon bitki kökünde büyümenin pozitif yönde olduğunu belirtmektedir. *Lepidium sativum* gövde uzunluk değerlerine göre ise O<sub>3</sub> prosesinde başlangıçta negatif inhibisyon görülürken, arıtım sonrasında ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesi için pozitif inhibisyon değerleri elde edilmiştir. Pozitif inhibisyon sonuçları BPA’nın O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesleri ile 30 dakikalık arıtımının bitkinin gövde büyümesini engellediğini göstermektedir. Çimlenme

indekslerine göre ise O<sub>3</sub> prosesi ile kökte 190,07 olan çimlenme 218,91'e artmıştır. O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde ise 242,44 olan çimlenme 223,07'ye azalmıştır. Gövdede ise çimlenme indeksi O<sub>3</sub> prosesinde 110,61'den 109,67'ye düşerken, fotokatalitik ozon prosesi ile 100,43'den 106,2'ye yükselmiştir. Bu sonuçlara göre O<sub>3</sub> prosesinde yan ürün oluşumuna bağlı olarak, toksik etki görülerek bitki gövdesinin büyümesi ve çimlenmesi engellenmiştir. EC<sub>50</sub> değerlerinin belirlenebilmesi için 10 mg/L BPA konsantrasyonu dışında 5 mg/L, 2 mg/L ve 1 mg/L BPA konsantrasyonlarında da toksisite çalışmaları yapılmış ve % inhibisyon değerleri belirlenmiştir. Konsantrasyonlara karşılık inhibisyon verileri ile grafik çizdirilerek, denklem elde edilmiş ve bu denklem üzerinden EC<sub>50</sub> değerleri hesaplanmıştır. 10 mg/L BPA başlangıç konsantrasyonunda ve her iki prosesle arıtım sonrasında kökte pozitif, gövdede ise negatif EC<sub>50</sub> değerleri elde edilmiştir. Bu değerlere göre TB değerleri belirlenmiştir. Başlangıçta kökte toksik sınıfta olan 10 mg/L BPA çözeltisi, hem O<sub>3</sub> hemde O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesleri ile arıtım sonrasında da toksik özellik göstermektedir. BPA çözeltisi bitki gövdesinde arıtım öncesi ve sonrasında toksik etki göstermemektedir. Saf su verilerine göre O<sub>3</sub> prosesi ile 10 mg/L BPA'nın arıtımının *Lepidium sativum* bitki kökünde inhibisyonunun negatif olduğu, çimlenmenin arttığı ve toksik etki gösterdiği; gövdede ise pozitif inhibisyonun olduğu, çimlenmenin azaldığı ve toksik etki göstermediği belirlenmiştir. O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde ise kökte negatif inhibisyon, düşük çimlenme ve toksik sınıfta olduğu; gövdede ise pozitif inhibisyon, pozitif çimlenme ve toksik olmadığı tespit edilmiştir.

Seyreltme suyu kontrol numunesine göre ise; O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO oksidasyon prosesleri ile 30 dakikalık arıtım çalışmaları sonrasında *Lepidium sativum* bitkisinin kök ve gövdesinde, inhibisyonun negatif değerlerde olduğu belirlenmiştir. Kökte ve gövdede büyümenin olduğunu göstermektedir. O<sub>3</sub> prosesinde kökte çimlenme oranının arttığı, gövdede ise azaldığı; O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde ise kökte azalırken, gövdede ise arttığı belirlenmiştir. Her iki prosesle kökte pozitif, gövdede ise negatif EC<sub>50</sub> değerleri görülmüştür. EC<sub>50</sub> değerlerine göre belirlenen TB değerlerinden; 10 mg/L BPA çözeltisinin kökte toksik, gövdede ise toksik olmayan sınıfta olduğu; 30 dakikalık arıtım sonrasında ise bu proseslerde yine aynı toksik etkilerde olduğu belirlenmiştir. Seyreltme suyu verilerine göre; 10 mg/L BPA çözeltisinin O<sub>3</sub> prosesi



ile arıtımı ile *Lepidium sativum* kökte ve gövdede negatif inhibisyon, çimlenme inidisinde kökte artış gövdede azalma ve TB'ye göre ise kökte toksik olduğu ve gövdede toksik özellikte olmadığı tespit edilmiştir. O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde ise kökte ve gövdede inhibisyonun negatif, çimlenmenin kökte azaldığı, gövdede arttığı ve kökte toksik sınıfta iken gövdede ise toksik sınıfta olmadığı belirlenmiştir.

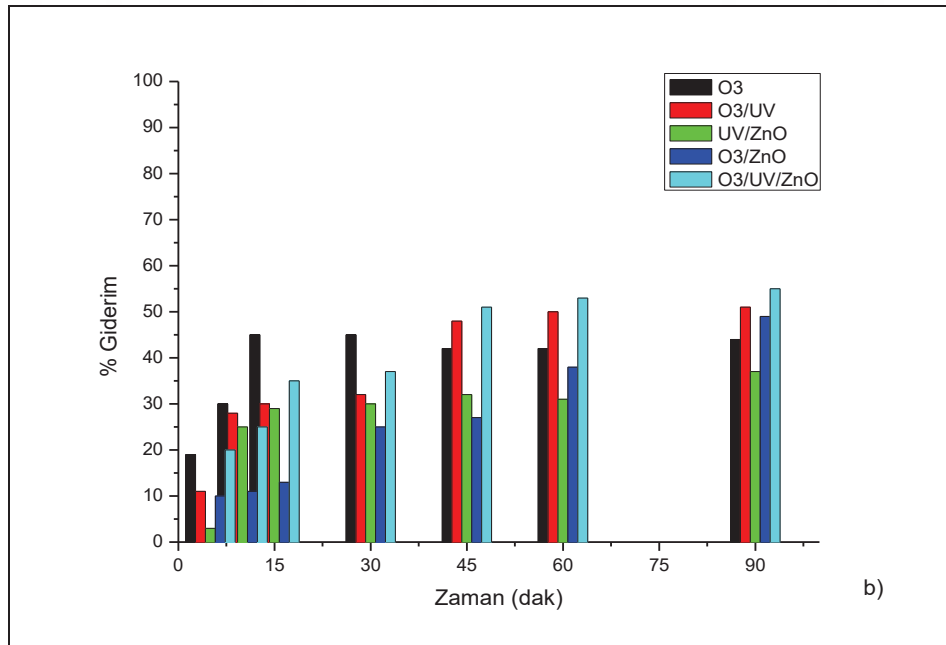
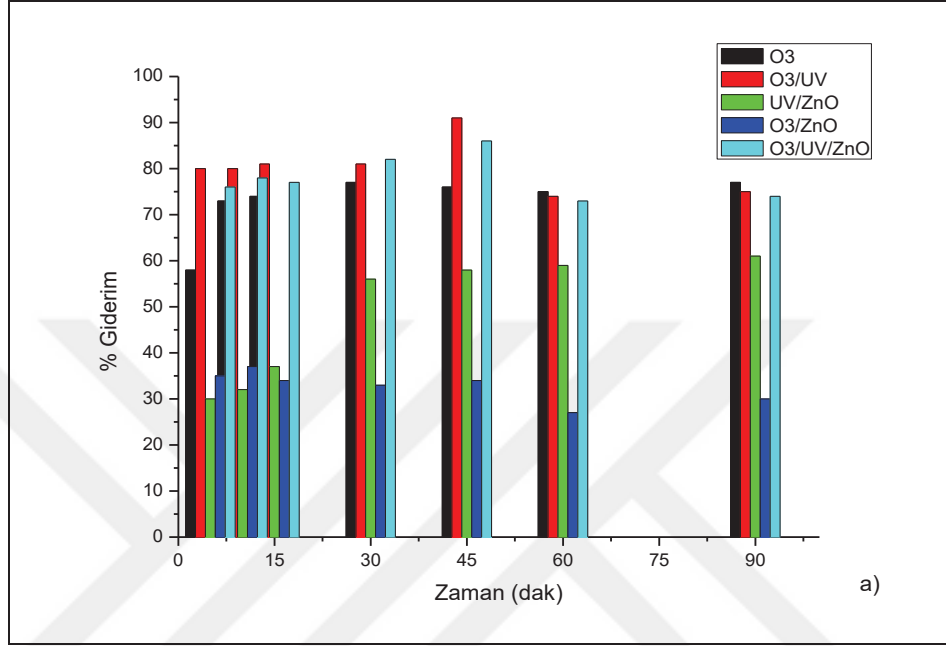
BPA'nın toksisitesi ile ilgili yapılan literatür çalışmaları; BPA'nın bitki büyümesini ve gelişimini etkileyebilecek toksisiteye sahip olabileceğini doğrulamıştır (Alexander ve diğ., 1988; Staples ve diğ., 1998). 10-100 mg/L BPA'ya maruz kalma; nohut, çok yıllık çavdar otu, Sibiryaya buğday çimi, bezelye, pirinç ve *Arabidopsis thaliana* (fare kulağı teresi) dahil birçok bitki türünde kök büyümesini inhibe ettiği literatürde belirlenmiştir. BPA konsantrasyonları ne kadar yüksekse, kök büyümesi üzerindeki inhibe edici etkilerin o kadar belirgin olduğu görülmüştür (Loffredo ve diğ., 2010; Doğan ve diğ., 2010; Pan ve diğ., 2013; Adamakis ve diğ., 2013; Tian ve diğ., 2014; Ali ve diğ., 2016). Xiao ve diğ. (2020), araştırmalarına göre BPA fitotoksitesinin; üreme ve doğal toksisiteye, fotosentezin engellenmesine, mineral besin alımının azalmasına ve kök büyümesinin engellenmesine neden olduğunu belirlemiştir. Shirvanimoghaddam ve diğ. (2018), 10 mg/L BPA'nın Vis ışınlama altında O<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli fotokataliz uygulamalarında; BPA'nın toksisitesinin, 60 dakikalık arıtım sonunda önemli ölçüde azaldığını, uygulanan prosedürlerin yüksek kaliteli ve toksik olmayan su elde edilmesini sağladığını bulmuşlardır. Sonuçlar, BPA'nın foto oksidasyonunun azaltılmış toksisiteye sahip ürünlerin oluşmasına yol açtığını doğrulamaktadır (Shirvanimoghaddam ve diğ., 2018). Literatüre kıyasla bu çalışma ile 10 mg/L BPA'nın *Lepidium sativum* bitkisi üzerine toksik etki yaptığı belirlenmiştir. O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO oksidasyon prosesleri ile 30 dakikalık arıtım sonrasında ise bitkinin kökünde BPA'nın toksik etkisinin azaldığı ve gövdede ise toksik etkide olmadığı tespit edilmiştir.

## **4.2. Diklofenak Arıtılabilirliği**

### **4.2.1. DCF başlangıç konsantrasyonunun giderim verimleri üzerine etkisi**

DCF sentetik çözeltilerine ait 5 mg/L ve 10 mg/L başlangıç konsantrasyonlarının giderim verimleri üzerine etkisinin belirlenmesi için, çözeltinin orijinal pH (6-7)

değerinde, 2x8W UVC ışık etkisi ve 5 ppm O<sub>3</sub> dozunda O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, UV/ZnO, O<sub>3</sub>/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO oksidasyon proses şartlarında artılabilirlik çalışmaları yapılmıştır. Çalışma sonuçları KOİ ve TOK giderim verimleri üzerinden değerlendirilmiştir (Şekil 4.9 ve Şekil 4.10).



Şekil 4.9. DCF çözeltileri KOİ giderim verimleri, a) 5 mg/L DCF ve b) 10 mg/L DCF konsantrasyonu (O<sub>3</sub>= 5 ppm, UVC= 2x8W, 0,1g/L ZnO, t= 90 dak, pH= 6-7 arası)

Şekil 4.9.a ve 4.9.b'ye göre; DCF başlangıç konsantrasyonunun 5 mg/L'den 10 mg/L'ye artması O<sub>3</sub> oksidasyon prosesinde KOİ giderim verimlerine olumsuz etki ederek, verimlerin azalmasına neden olmuştur. 90 dakikalık reaksiyon süresinde KOİ verimleri %77'den %44'e azalmıştır. DCF başlangıç konsantrasyonundaki artışın, 5 ppm sabit ozon dozunda yapılan O<sub>3</sub> prosesinde KOİ giderim verimlerinde düşüşe neden olduğu belirlenmiştir. 30 dakikadan sonra KOİ giderim verimlerinde değişiklik görülmemiştir. Bu proses şartıyla uzun reaksiyon süresinin KOİ giderim verimleri üzerine olumlu bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Ozon, ana farmasötik kirleticilerle çok reaktif iken, bu moleküllerin kısmı oksidasyonu, daha fazla oksidasyona daha az eğilimli düşük moleküler ağırlıklı yan ürünlerin oluşumuna yol açar ve KOİ bozunmasını azaltır (Martins ve diğ., 2015). Vogna ve diğ. (2004), DCF'nin ozonlama ile oksidasyonunda ara ürünler olarak; 2,5-dihidroksifenilasetik asit (6), homogentisik asit ve 2-[2,6-diklorofenil) amino]-5-hidroksifenilasetik asit (2)'i bulmuşlardır. Martins ve diğ., (2015), sadece ozonlama prosesi ile 120 dakikada %44 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir. Moreira ve diğ. (2015) çalışmalarında sadece ozonlamanın diklofenak ana bileşiklerini uzaklaştırmak için iyi bir işlem olduğunu, fakat ilgili reaksiyon yan ürünlerini gidermek için iyi bir işlem olmadığını belirtmişlerdir.

O<sub>3</sub>/UV fotolitik ozon oksidasyon prosesi ile 90 dakikalık reaksiyon süresinde Şekil 4.9.a ve 4.9.b'de sırasıyla %75 ve %51 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. 5 mg/L DCF konsantrasyonunda 45.dakikada %91 en yüksek KOİ giderim verimine ulaşılmış ve sürenin uzaması giderim verimlerinde düşüşe neden olmuştur. 10 mg/L DCF konsantrasyonunda ise maximum %50 KOİ giderimi elde edilmiştir. Düşük DCF başlangıç konsantrasyonunda O<sub>3</sub>/UV prosesinin DCF mineralizasyonuna olumlu etkisinin olduğu belirlenmiştir. Her iki DCF konsantrasyonundada fotolitik ozon oksidasyon prosesinin ozon prosesine göre daha etkili olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre, UV ışığı altında KOİ giderme verimliliklerinde iyileşmeler olmuştur. 10 mg/L DCF sentetik çözeltisi ile yapılan kontrol deney sonucuna göre; foto oksidasyon ile arıtımda, UV'nin KOİ giderimine %22 oranında etkisinin olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, 10 mg/L DCF konsantrasyonunda KOİ giderimi üzerinde olumsuz bir etkisi olmuştur. DCF konsantrasyonundaki artış, daha fazla yan ürün oluşumuna neden olmaktadır. Çünkü DCF'nin fotoliz reaksiyonlarının ana yan

ürünü olarak dimer karbazol oluşmaktadır (Iovino ve diğ., 2017). O<sub>3</sub>/UV oksidasyon sürecinde, UV yoğunluğunun etkisi önemli bir faktördür ve bu durum farklı çalışmalarla da kanıtlanmıştır (Cheng ve diğ., 2015; Bustos-Terrones ve diğ., 2016; Jing ve diğ., 2017; Lu ve diğ., 2019).

UV/ZnO fotokatalitik oksidasyon proses çalışmalarında Şekil 4.9.a'da 90 dakikada %61, Şekil 4.9.b'de ise %37 KOİ giderim verimleri belirlenmiştir. 30. dakikadan sonra giderim verimlerinde çok fazla bir artış görülmemiştir. Başlangıç konsantrasyonunun artması KOİ giderimlerinde düşüşe neden olmuştur. DCF mineralizasyonunda, fotokatalitik oksidasyon prosesinin O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV oksidasyon prosesleri kadar etkili olmadığı belirlenmiştir. Bu proses ile 5 mg/L ve 10 mg/L DCF konsantrasyonlarında 90 dakikada elde edilen KOİ verimlerine O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV prosesleri ile daha kısa reaksiyon sürelerinde elde edilmiştir. DCF'nin fotoliz sürecinin ilk dakikalarında bir dimer oluşumu olan çok kararlı ve renkli bir ara ürün olan karbazol oluşmaktadır (Musa ve Eriksson, 2009; Keen ve diğ., 2013; Iovino ve diğ., 2017). 10 mg/L DCF konsantrasyonunda KOİ giderme verimliliğindeki düşüşler, bu yan ürünlerin yüksek oluşumuna bağlanmaktadır.

O<sub>3</sub>/ZnO katalitik ozon oksidasyon prosesinde, DCF başlangıç konsantrasyonunun artması KOİ giderim verimleri üzerine olumlu etki etmiştir. 5 mg/L ve 10 mg/L DCF konsantrasyonlarında sırasıyla %30 ve %49 giderim verimleri 90 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Katalitik ozon prosesinin, 5 mg/L DCF başlangıç konsantrasyonunda KOİ giderimi üzerinde O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV ve UV/ZnO prosesleri kadar etkili olmadığı görülmüştür. 10 mg/L DCF başlangıç konsantrasyonunda ise O<sub>3</sub>/ZnO prosesi, O<sub>3</sub> ve UV/ZnO proseslerine göre etkili, O<sub>3</sub>/UV prosesine göre ise etkinliği daha düşük bulunmuştur. DCF sentetik çözültisi ve ZnO ile yapılan kontrol deneyinde; %5,26 KOİ giderim verimi elde edilmiş ve katalitik oksidasyon çalışmalarına, ZnO'nun katalizör olarak etki ettiği belirlenmiştir. Martins ve diğ. (2015), DCF'nin Mn - Ce - O katalizörü ile yapılan katalitik ozonlama çalışmalarında 120 dakikada %81 KOİ indirgeme elde etmişlerdir. Katı katalizörün ozon etkisini arttırmadaki rolünün, işlemin verimliliğini de artıracakını belirtmişlerdir (Martins ve diğ., 2015). Katalitik ozon proseslerinde, ozon jenaratörünün çalışma süreleri, 5 mg/L ve 10 mg/L DCF konsantrasyonunda ve 90 dakikalık reaksiyon sonunda sırasıyla 5140 sn ve 1503 sn'dir. Bu sonuçlara göre 5 mg/L DCF giderimi için fazla

ozon tüketimi olurken, 10 mg/L DCF için ise daha az ozon tüketilmiş ve düşük KOİ verimleri elde edilmiştir. KOİ giderim verimlerinin düşük olması, ortamda daha az hidroksil radikali üretilmesine bağlanmaktadır. Bu durumda DCF'nin bozunma sürecinde ara ürünler oluşmaktadır. Chen ve diğ. (2016b), çalışmalarında bozunma ile aromatik halkalar arasındaki NH köprüsünün halojenleşmesi, hidroksilasyonu ve bölünmesini bulmuş ve katalitik ozon prosesinde oksalik asit, formik asit ve asetik asit oluştuğunu tespit etmişlerdir. O<sub>3</sub>/ZnO proses şartında tam mineralizasyon elde etmek için ZnO katalizörü veya ozon dozunun miktarlarının artırılması gerekebilir. Ayrıca, UV ışığı kullanılarak ZnO katalizörünün etkinliğide artırılabilir. ZnO katalizörünün verimliliğinin UV ışığı altında arttığı araştırmalarla da kanıtlanmıştır (Kosera ve diğ., 2017; Azarpira ve diğ., 2019).

ZnO katalizörün etkinliğini arttırmak için 2x8W UVC ışık kullanılarak, O<sub>3</sub>/UV/ZnO fotokatalitik ozon oksidasyon prosesi ile DCF arıtılabilirlik uygulaması da yapılmıştır. Ayrıca fotokatalitik ozonlama işlemleri, diğer oksidasyon proseslerine göre yüksek \*OH ürettikleri içinde tercih edilmiştir (Aguinaco ve diğ., 2012). O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesinde; Şekil 4.9.a ve 4.9.b'de 90 dakikalık reaksiyon süresince sırasıyla %74 ve %55 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Bu proses sonuçlarına göre DCF başlangıç konsantrasyonunun artması KOİ giderim verimlerinde düşüşe neden olmuştur. 5 mg/L DCF konsantrasyonunda 45 dakikada maximum %86 KOİ giderimi elde edilmiş ve reaksiyon süresinin uzaması KOİ giderimlerine olumsuz yönde etki etmiştir. 5 mg/L DCF başlangıç konsantrasyonuna ait DCF mineralizasyonunda kısa reaksiyon sürelerinde, O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesinin O<sub>3</sub>, UV/ZnO ve O<sub>3</sub>/ZnO proseslerine göre daha etkili olduğu; O<sub>3</sub>/UV prosesine göre de etkinliğinin az olduğu belirlenmiştir. O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesinde 5 dakikada %76 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. 10 mg/L DCF konsantrasyonunda ise fotokatalitik ozon prosesinde, diğer oksidasyon proseslerine göre daha etkili KOİ giderim verimine ulaşılmıştır.

Şekil 4.9.a'da; 5 mg/L DCF başlangıç konsantrasyonunda 90 dakikalık reaksiyon süresinde en iyi KOİ giderim verimleri sırasıyla O<sub>3</sub> > O<sub>3</sub>/UV > O<sub>3</sub>/UV/ZnO > UV/ZnO > O<sub>3</sub>/ZnO proses şartlarında; 45 dakikalık reaksiyon süresinde ise O<sub>3</sub>/UV > O<sub>3</sub>/UV/ZnO > O<sub>3</sub> > UV/ZnO > O<sub>3</sub>/ZnO proseslerinde belirlenmiştir.

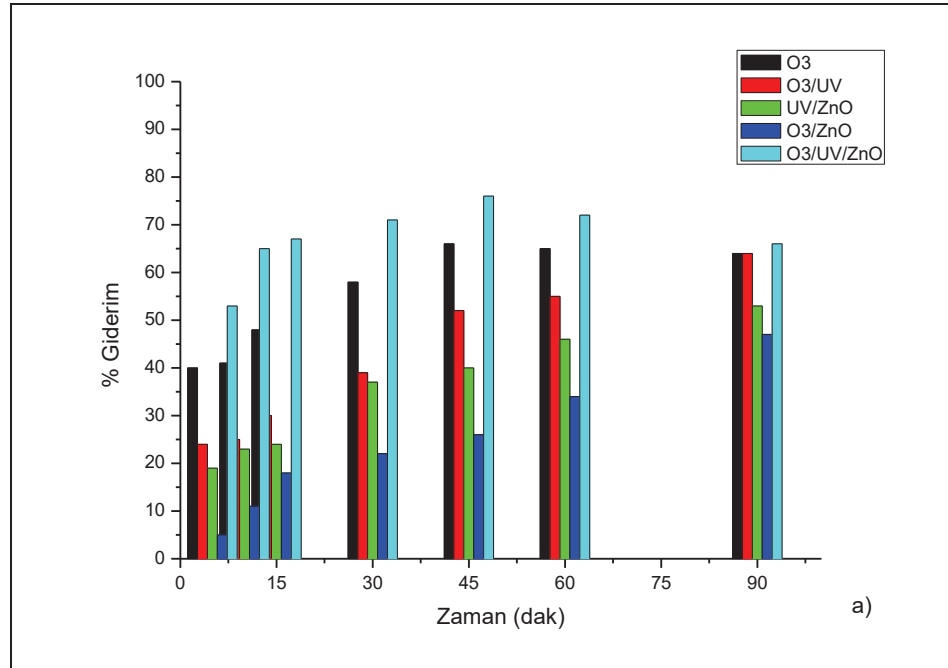
DCF'nin 5 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ozon prosesi ile birlikte UV ve ZnO katalizör kullanımının KOİ giderim verimleri üzerine olumlu etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.9.b'ye göre; 10 mg/L DCF başlangıç konsantrasyonunda 90 dak'lık reaksiyon boyunca en iyi KOİ giderim verimleri ise sırasıyla O<sub>3</sub>/UV/ZnO > O<sub>3</sub>/UV > O<sub>3</sub>/ZnO > O<sub>3</sub> > UV/ZnO proseslerinde bulunmuştur. 45. dakikada ise proseslerin etkinliği O<sub>3</sub>/UV/ZnO > O<sub>3</sub>/UV > O<sub>3</sub> > UV/ZnO > O<sub>3</sub>/ZnO şeklinde belirlenmiştir.

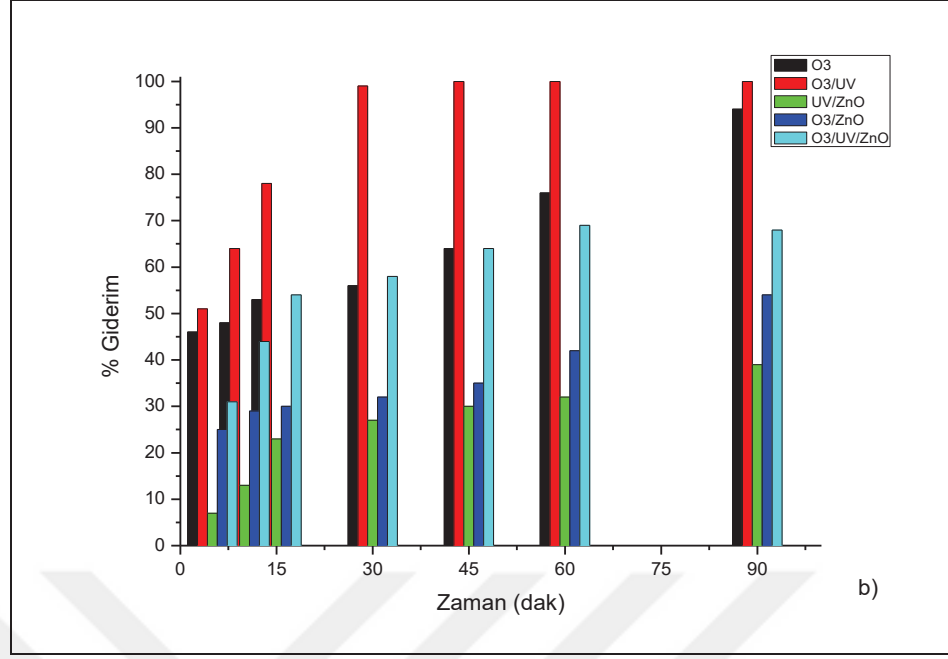
Her iki konsantrasyon şartındada sürenin uzaması proseslerin etkinliklerine göre sıralamanın değişmesine neden olmuştur.

5 mg/L ve 10 mg/L DCF konsantrasyonlarında farklı proses şartlarında yapılan çalışmalara ait KOİ sonuçlarına göre O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/UV/ZnO ve O<sub>3</sub> oksidasyon prosesleri en iyi prosesler olarak tespit edilmiştir.

DCF başlangıç konsantrasyonunun artmasının verimlerde düşümlere neden olduğu, düşük başlangıç konsantrasyonlarında ise KOİ verimlerinin ve DCF mineralizasyonlarının daha iyi olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.10. DCF çözeltileri TOK giderim verimleri, a) 5 mg/L DCF ve b) 10 mg/L DCF konsantrasyonu (O<sub>3</sub>= 5 ppm, UVC= 2x8 W, 0,1 g/L ZnO, t= 90 dak, pH= 6-7 arası)



Şekil 4.10. (Devam) DCF çözeltileri TOK giderim verimleri, a) 5 mg/L DCF ve b) 10 mg/L DCF konsantrasyonu ( $O_3= 5$  ppm,  $UVC= 2 \times 8$  W, 0,1 g/L ZnO,  $t= 90$  dak, pH= 6-7 arası)

Şekil 4.10.a ve 4.10.b'ye göre;  $O_3$  oksidasyon prosesinde 90 dakikalık reaksiyon süresinde DCF başlangıç konsantrasyonunun artması TOK giderim verimlerine olumlu yönde etki etmiştir. 5 mg/L ve 10 mg/L DCF konsantrasyonlarında sırasıyla %64 ve %94 TOK giderimi elde edilmiştir. 5 mg/L DCF konsantrasyonunda 45. dakikada %66 TOK giderim verimi elde edilmiş ve reaksiyon süresinin uzaması verimlerde düşüşe neden olmuştur. 10 mg/L DCF konsantrasyonunda ise reaksiyon süresinin 90 dakikaya uzaması TOK verimlerini arttırmıştır. 10 mg/L DCF konsantrasyonunda  $O_3$  prosesinde DCF mineralizasyonu yüksek bulunmuştur. Hama Aziz ve diğ. (2017), ozonlama çalışmalarında 90 dakikada %39 TOK giderim verimi elde edebilmişlerdir. Aynı sürede bir başka çalışmada da  $O_3$  prosesi ile %32 TOK giderimi belirlenmiştir (Vogna ve diğ., 2004). Pocostales ve diğ. (2011), 30 mg/L DCF başlangıç konsantrasyonunda, 20 mg/L ozon konsantrasyonunda sadece ozon prosesi ile %40 TOK verimine 120 dakikada ulaşmışlardır. Moreira ve diğ. (2015), DCF mineralizasyonu çalışmalarında ise 180 dakikada ozon prosesi ile %41 TOK giderim verimi elde etmişlerdir. Chen ve diğ. (2016b), 20 mg/L DCF konsantrasyonunda 100 mg/sa ozon dozunda  $O_3$  prosesi ile 60 dakikada %27,3 TOK giderimini tespit etmişlerdir. 30 mg/L DCF ve 20 mg/L ozon konsantrasyonunda yapılan bir diğer ozon çalışmasında ise, 120 dakikada %40 TOK verimi elde



edilmiştir. Sadece ozon prosesi, reaksiyonun ilk 20 dakikasında hızlı bir TOK giderimine yol açarken, 2 saatlik reaksiyon sonunda sabit bir değere ulaşmak için TOK veriminin azaldığı görülmüştür. Ozonlamanın ilk dakikalarında oluşan, çoğu karboksilik asit niteliğindeki dirençli bileşiklerin, sadece ozonlama prosesi ile giderilemediğini belirlemişlerdir (Beltrán ve diğ., 2009c). Literatür ile karşılaştırıldığında DCF çözültisinin arıtılabilirliği için yürütülen bu ozon oksidasyon çalışmasında 5 ppm ozon dozunun etkili olduğu görülmektedir.

O<sub>3</sub>/UV oksidasyon prosesinde de DCF başlangıç konsantrasyonunun artması TOK giderim verimlerini arttırmıştır. Fotolitik ozon prosesinde, Şekil 4.10.a ve 4.10.b'ye göre sırasıyla %64 ve %100 TOK giderimi 90 dakikalık reaksiyon süresinde belirlenmiştir. 5 mg/L DCF konsantrasyonunda sürenin uzaması TOK verimlerini arttırmıştır. 10 mg/L DCF konsantrasyonunda ise 45. dakikada %100 TOK giderimi elde edilmiş ve DCF'nin tam mineralizasyonu gerçekleşmiştir. 10 mg/L DCF konsantrasyonunda sürenin 90 dakikaya uzaması TOK verimlerini değiştirmemiştir. Düşük DCF konsantrasyonunda O<sub>3</sub>/UV prosesinde O<sub>3</sub> prosesi ile benzer giderim verimleri elde edilmiştir. Fotolitik ozon prosesi 5 mg/L DCF konsantrasyonunda fazla etkili olmamıştır. 10 mg/L DCF konsantrasyonunda ise UVC'nin etkinliği sayesinde O<sub>3</sub>/UV prosesi ile ortamda oluşan \*OH radikallerine bağlı olarak, O<sub>3</sub> prosesine kıyasla daha etkili bir arıtımın gerçekleştiği görülmüştür. Oyama ve diğ. (2014), UV/O<sub>3</sub> proses çalışmalarında 120 dakikada %47 TOK giderimi elde etmişlerdir. Moreira ve diğ. (2015), çalışmalarında ise DCF'nin yapay ışıkla doğrudan fotoliz altında hızla bozunabildiğini, fakat fotolitik ozonlama ile TOK giderimine ait DCF mineralizasyonunun yavaş olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada, literatüre göre O<sub>3</sub>/UV prosesinin DCF mineralizasyonunda etkinliğinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

UV/ZnO fotokatalitik oksidasyon prosesinde 90 dakikalık reaksiyon süresinde Şekil 4.10.a'da maximum %53 ve Şekil 4.10.b'de ise %39 TOK giderim verimleri elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre DCF başlangıç konsantrasyonunun artması TOK giderim verimlerinde düşüşe neden olmuştur. Her iki DCF başlangıç konsantrasyon şartlarında da fotokatalitik oksidasyon prosesinin TOK gideriminde O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV prosesleri kadar etkili olmadığı belirlenmiştir. Bu durum, ortamda yeterli miktarda \*OH radikallerinin oluşmamasına veya yan ürün oluşumuna bağlanmaktadır. Iovino

ve diğ. (2017), fotoliz yoluyla DCF bozunmasında olası bir dimer, karbazol yan ürün oluştuğunu belirlemişlerdir. Oyama ve diğ. (2014), UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> proses çalışmalarında %35 TOK giderim verimini 120 dakikada elde etmişlerdir. 50 mg/L DCF'nin fotokatalitik oksidasyon ile arıtımında ise 90 dakikada %10 düşük TOK giderim verimine ulaşılmıştır (Hama Aziz ve diğ., 2017). DCF'nin arıtılabilirliğinde fotokatalitik oksidasyon proses çalışmalarının düşük konsantrasyonlarda daha etkili olduğu, yüksek konsantrasyonlarda ise etkinliğinin az olduğu bu çalışma ile de kanıtlanmıştır.

O<sub>3</sub>/ZnO katalitik ozon prosesinde; 5 mg/L ve 10 mg/L DCF başlangıç konsantrasyonunda sırasıyla %47 ve %54 TOK giderim verimleri 90. dakikada elde edilmiştir. DCF konsantrasyon artışı TOK giderim verimlerinde az da olsa artışa neden olmuştur. 5 mg/L DCF'nin arıtımında katalitik ozon prosesinin TOK giderim sonuçlarına göre; O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV ve UV/ZnO prosesleri kadar etkili olmadığı görülmüştür. Düşük DCF konsantrasyon şartlarında ZnO katalizörünün etkinliğinin UV ışık ile daha etkili olduğu tespit edilmiştir. 10 mg/L DCF konsantrasyonunda ise katalitik ozon prosesinin, UV/ZnO prosesine göre TOK gideriminde biraz daha etkili olduğu ve diğer proseslere göre de etkinliğinin az olduğu belirlenmiştir. Pocostales ve diğ. (2011), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörün kullanıldığı katalitik ozonlama çalışmalarında 30 mg/L DCF konsantrasyonunda, 20 mg/L ozon dozunda ve 5 g katalizör varlığında 60 dakikada %60~65 TOK verimine ulaşmışlardır. Yang ve diğ. (2009), çalışmalarında MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü kullanımında katalitik ozonlama prosesi ile %90 TOK verimi elde etmişlerdir. Beltrán ve diğ. (2009a), %95 TOK giderimini O<sub>3</sub>/AC (aktif karbon) prosesi ile 2 saatte belirlemişlerdir.

O<sub>3</sub>/UV/ZnO fotokatalitik ozon oksidasyon prosesinde ise 90 dakikalık reaksiyon boyunca elde edilen TOK giderim verimi Şekil 4.10.a ve Şekil 4.10.b'de sırasıyla %66 ve %68 olarak belirlenmiştir. Maximum TOK giderim verimleri %76 olarak 5 mg/L DCF konsantrasyonunda 45. dakikada ve %69 olarak 10 mg/L DCF konsantrasyonunda ise 60. dakikada tespit edilmiştir. Reaksiyon süresinin 90 dakikaya uzatılması TOK giderimlerinde düşüşe neden olmuştur. Başlangıç konsantrasyonunun artması fotokatalitik ozon prosesinde TOK giderim verimlerini olumsuz etki etmiş ve verimleri düşürmüştür. 5 mg/L DCF başlangıç konsantrasyonunda TOK gideriminde, O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesinin en etkili proses olduğu

belirlenmiştir. 10 mg/L DCF'nin arıtımında UV/ZnO ve O<sub>3</sub>/ZnO proseslerine göre O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesinin etkinliğinin daha fazla olduğu, O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV proseslerine göre ise etkinliğinin az olduğu görülmüştür. Bu durum ortamda yeterli •OH radikallerinin oluşmamasına bağlanabilir. Oksidasyon proseslerinde her durumda, DCF ile ilgili yan ürünlerin uzaklaştırılmasında •OH radikalleri sorumlu oksitleyici türlerdir (García-Araya ve diğ., 2010). UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> oksidasyon çalışmaları ile yaklaşık %80 TOK giderimine ulaşarak, fotokatalitik proseslerin DCF'nin sulu çözeltilerden yüksek oranlarda veya tamamen uzaklaştırılabildiği belirlenmiştir (García-Araya ve diğ., 2010). Aguinaco ve diğ. (2012), diklofenak giderimi için O<sub>3</sub>/UVA/TiO<sub>2</sub> fotokatalitik ozonlamanın deneysel koşulları altında, ozon gazı ve diklofenak başlangıç konsantrasyonlarının, DCF ve TOK giderim oranları üzerinde olumlu etkileri olan kimyasal ve fotokimyasal reaksiyonlarla kontrol edildiğini belirtmiştir. O<sub>3</sub>/UVA/TiO<sub>2</sub> oksidasyon çalışmaları sonucunda 60 dakikalık reaksiyon sonunda %60~75 arası TOK giderim verimine ulaşmışlardır. Oyama ve diğ. (2014), 120 dakikalık reaksiyon süresinde UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> prosesi ile %92 TOK verimi elde etmişlerdir. Moreira ve diğ. (2015), DCF'nin hızlı mineralizasyonunu araştırdıkları çalışmaları ile fotokatalitik ozonlama prosesinin 120 dakika içerisinde nispeten hızlı ve tam bir DCF mineralizasyonuna yol açtığını tespit etmişlerdir. Hama Aziz ve diğ. (2017), çalışmaları sonucunda 90 dakikada %92 TOK giderim verimine ulaşarak, diğer oksidasyon proseslerine göre fotokatalitik ozonlama ile TOK gideriminin daha hızlı olduğunu belirlemişlerdir. Literatürde, farklı katalizörlerle yapılan çalışmalara göre organik mikro kirleticilerin tamamen ortadan kaldırılması için fotokatalitik ozonlamanın etkili bir yöntem olduğu belirlenmiştir (Beltrán ve diğ., 2010; Aguinaco ve diğ., 2012; Moreira ve diğ., 2015).

Şekil 4.10.a'ya göre; 5 mg/L DCF konsantrasyonunda 90 dakikalık reaksiyon boyunca en iyi TOK giderim verimleri sırasıyla O<sub>3</sub>/UV/ZnO > O<sub>3</sub> > O<sub>3</sub>/UV > UV/ZnO > O<sub>3</sub>/ZnO proses şartlarında tespit edilmiştir.

Şekil 4.10.b'ye göre ise de; 10 mg/L DCF konsantrasyonunda 90 dakikada en iyi TOK giderim verimleri sırasıyla O<sub>3</sub>/UV > O<sub>3</sub> > O<sub>3</sub>/UV/ZnO > O<sub>3</sub>/ZnO > UV/ZnO proseslerinde belirlenmiştir.

5 mg/L ve 10 mg/L DCF başlangıç konsantrasyonlarında çalışmalar yapıldığından giderilen KOİ ve TOK konsantrasyon sonuçlarına göre prosesler ayrıca değerlendirilmiştir (Tablo 4.9).

Tablo 4.9. DCF çözeltilerinde giderilen KOİ ve TOK konsantrasyonları

Başlangıç DCF Kirlenici Konsantrasyonu (mg/L)	Proses	Başlangıç KOİ konsan. (mg/L)	Giderilen KOİ konsantrasyonu (mg/L)	Başlangıç TOK konsan. (mg/L)	Giderilen TOK konsantrasyonu (mg/L)
5	O <sub>3</sub>	21	16,17	12,90	8,26
	O <sub>3</sub> /UV		15,75		8,26
	UV/ZnO		12,81		6,84
	O <sub>3</sub> /ZnO		6,30		6,06
	O <sub>3</sub> /UV/ZnO		15,54		8,51
10	O <sub>3</sub>	31	13,64	19,59	18,41
	O <sub>3</sub> /UV		15,81		19,59
	UV/ZnO		11,47		7,64
	O <sub>3</sub> /ZnO		15,19		10,58
	O <sub>3</sub> /UV/ZnO		17,05		13,32

Tablo 4.9’da DCF başlangıç konsantrasyonunun artması giderilen KOİ konsantrasyonlarını O<sub>3</sub>/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO proseslerinde sırasıyla 2,4 ve 1,1 kat arttırmıştır. O<sub>3</sub>/UV, UV/ZnO ve O<sub>3</sub> proseslerinde ise 1, 0,9 ve 0,8 kat artış belirlenmiştir. DCF konsantrasyon artışının giderilen TOK konsantrasyonu üzerine etkisi ise 2,4 ve 2,2 kat artışlarla en yüksek O<sub>3</sub>/UV ve O<sub>3</sub> proseslerinde görülmüştür. O<sub>3</sub>/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO proseslerinde 1,7 ve 1,6 kat; UV/ZnO prosesinde ise 1,1 kat artış olmuştur. Başlangıç DCF konsantrasyonundaki artış KOİ verilerine göre O<sub>3</sub>/ZnO, O<sub>3</sub>/UV/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV proseslerine, TOK verilerine göre ise O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/ZnO proseslerine olumlu yönde etki ettiği belirlenmiştir.

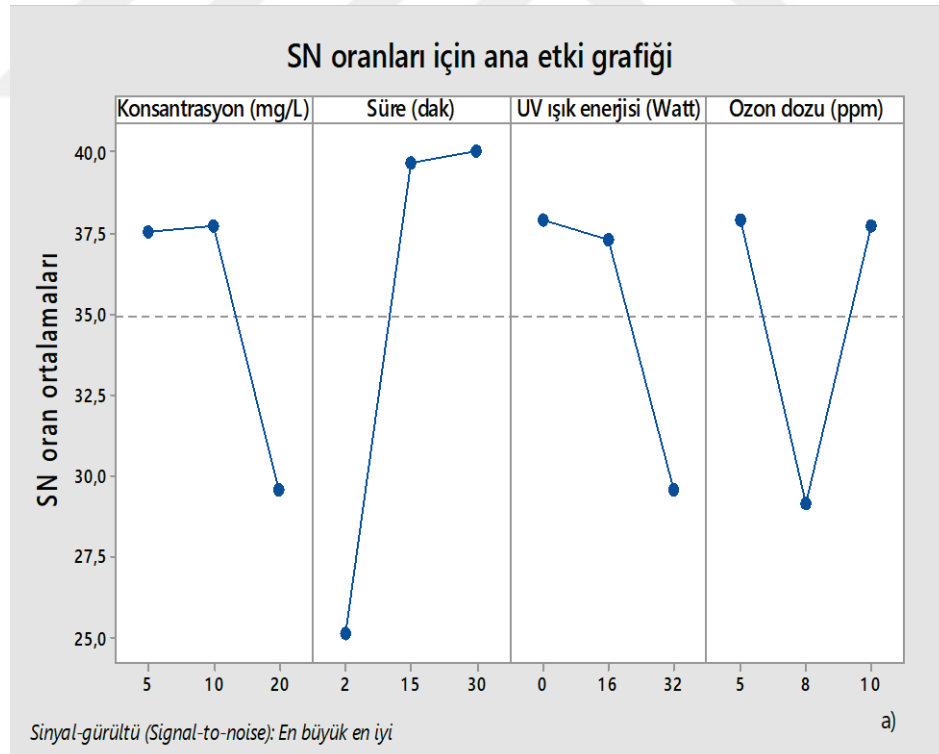
#### 4.2.2. DCF’nin artırılabilirliğinin deneysel tasarım uygulayarak değerlendirilmesi

DCF sentetik çözeltilerinin artırılabilirliğinin HPLC analizleri ile belirlenen etken madde giderim verimlerine göre değerlendirilmesi için L9 ortogonal dizisine göre Taguchi deneysel tasarımı uygulanmıştır. Bu tasarıma göre; 0,1 g ZnO ve In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörleri kullanılarak, orjinal pH değerinde (6-8 arası), 30 dakika reaksiyon süresinde katalitik ozon ve fotokatalitik ozon oksidasyon deneyleri yapılmıştır. Çalışma sonuçları Tablo 4.10’da verilmiştir.

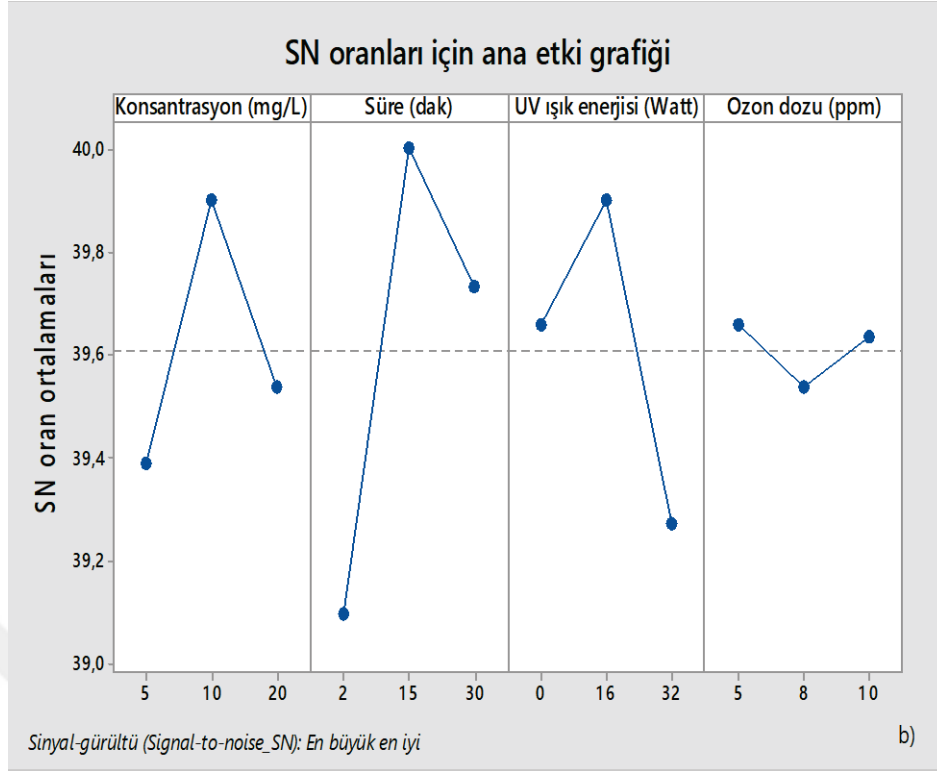
Tablo 4.10. DCF çalışması L9 ortogonal dizisine göre deneysel tasarım sonuçları

Deney no	Konsantrasyon (mg/L)	Süre (dak)	UV ışık enerjisi (Watt)	Ozon dozu (ppm)	DCF Giderimi (%)	
					ZnO	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	5	2	0	5	48,17	88,81
2	5	15	2x8	8	87,76	100
3	5	30	4x8	10	100	91,18
4	10	2	2x8	10	44,93	96,65
5	10	15	4x8	5	100	100
6	10	30	0	8	100	100
7	20	2	4x8	8	2,69	85,25
8	20	15	0	10	100	100
9	20	30	2x8	5	100	100

Tablo 4.10’da belirtilen DCF giderim verimleri sonuçlarına göre Taguchi üzerinden sinyal gürültü S/N oranları, Denklem (4.1)’deki bağıntı kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 4.11’de grafik olarak verilmiştir.



Şekil 4.11. DCF’nin S/N oranları için ana etkileri a) ZnO katalizör sonuçları, b) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör sonuçları



Şekil 4.11. (Devam) DCF'nin S/N oranları için ana etkileri a) ZnO katalizör sonuçları, b) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör sonuçları

Şekil 4.11.a'ya göre ZnO katalizör olarak kullanıldığı zaman, S/N oranları için ana etki grafiklerinden de görüldüğü üzere en iyi faktör kombinasyonları; 10 mg/L konsantrasyonda, 30 dak sürede, UV ışık enerjisi olmadığı zaman ve 5 ppm ozon dozu olarak belirlenmiştir. Şekil 4.11.b'ye göre In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör olarak kullanıldığında ise; 10 mg/L konsantrasyon, 15 dak reaksiyon süresi, 2x8 W UV ışık enerjisi ve 5 ppm ozon dozu en iyi faktör kombinasyonları olarak belirlenmiştir.

Giderim verimlerine etki eden faktörlerin performansları arasındaki farklılığı belirleyebilmek için S/N oranına ait verilere göre ANOVA analizleri de yapılmıştır. ANOVA sonuçlarına ait veriler Tablo 4.11 ve Tablo 4.12'de belirtilmiştir.

Tablo 4.11. DCF çalışmasına ait S/N oranı verileri ANOVA analizi (ZnO katalizör)

Faktör	Serbestlik derecesi (Sd)	Kareler Toplamı (KT)	Kareler Ortalaması (KO)	F değeri	P değeri
Konsantrasyon (mg/L)	2	130,093	65,046	0,55	0,605
Süre (dak)	2	433,015	216,508	3,17	0,115
UV ışık enerjisi (Watt)	2	130,550	65,275	0,55	0,604

Tablo 4.11. (Devam) DCF çalışmasına ait S/N oranı verileri ANOVA analizi (ZnO katalizör)

Ozon dozu (ppm)	2	149,040	74,520	0,64	0,558
Hata (SS <sub>E</sub> )	6	130,093	65,046		
Toplam (SS <sub>T</sub> )	8	842,697			

Tablo 4.12. DCF çalışmasına ait S/N oranı verileri ANOVA analizi (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör)

Faktör	Serbestlik derecesi (Sd)	Kareler Toplamı (KT)	Kareler Ortalaması (KO)	F değeri	P değeri
Konsantrasyon (mg/L)	2	0,41663	0,208317	0,65	0,556
Süre (dak)	2	1,29489	0,647443	3,71	0,089
UV ışık enerjisi (Watt)	2	0,60663	0,303315	1,05	0,407
Ozon dozu (ppm)	2	0,02376	0,011879	0,03	0,970
Hata (SS <sub>E</sub> )	6	0,41663	0,208317		
Toplam (SS <sub>T</sub> )	8	2,34191			

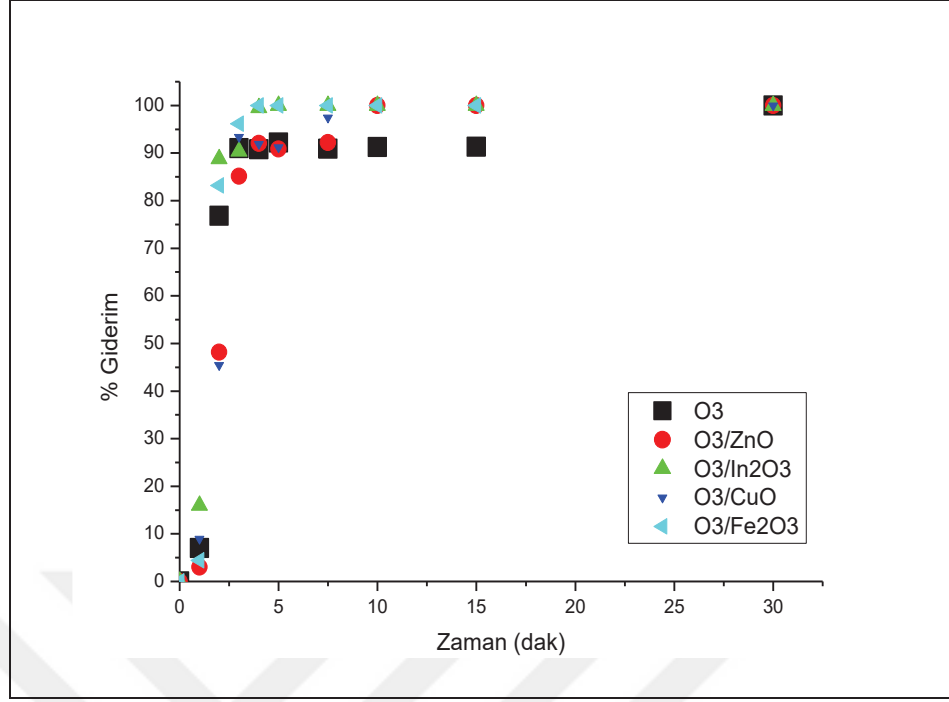
Tablo 4.11 ve 4.12 ANOVA analiz sonuçlarına göre; hem ZnO hem de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör kullanımında P değerleri 0,05'ten büyük bulunmuştur. Bu sonuçlar; konsantrasyon, süre, UV ışık enerjisi ve ozon dozu parametrelerinin hiçbirinin tek başına DCF arıtımında etkili olmadığını; parametreler arasındaki ikili etkileşimlerin DCF arıtımında daha belirleyici olduğunu göstermiştir.

#### 4.2.3. Katalizörlerin DCF çözültisi arıtılabilirliği üzerine etkisi

DCF'nin arıtılabilirliğine farklı katalizörlerin etkisini belirleyebilmek amacıyla; ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CuO yarı iletken nano toz katalizörler kullanılarak katalitik ve fotokatalitik ozon oksidasyon çalışmaları yürütülmüştür. Etkin madde çalışmaları 30 dakikalık deney süresinde gerçekleştirilmiştir. Genel olarak reaksiyonların maksimum 10. dakikalarında DCF'nin tam bozunması elde edilmiştir.

Katalitik ozon oksidasyonu prosesinde DCF'nin arıtılabilirliği üzerine ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörlerin etkinliğini daha detaylı incelemek için deney no 1 şartında; 5 mg/L DCF konsantrasyonunda, 5 ppm ozon dozunda ve 0,1 g/L katalizör varlığında deneyler yapılmış ve sonuçları Şekil 4.12'de belirtilmiştir.



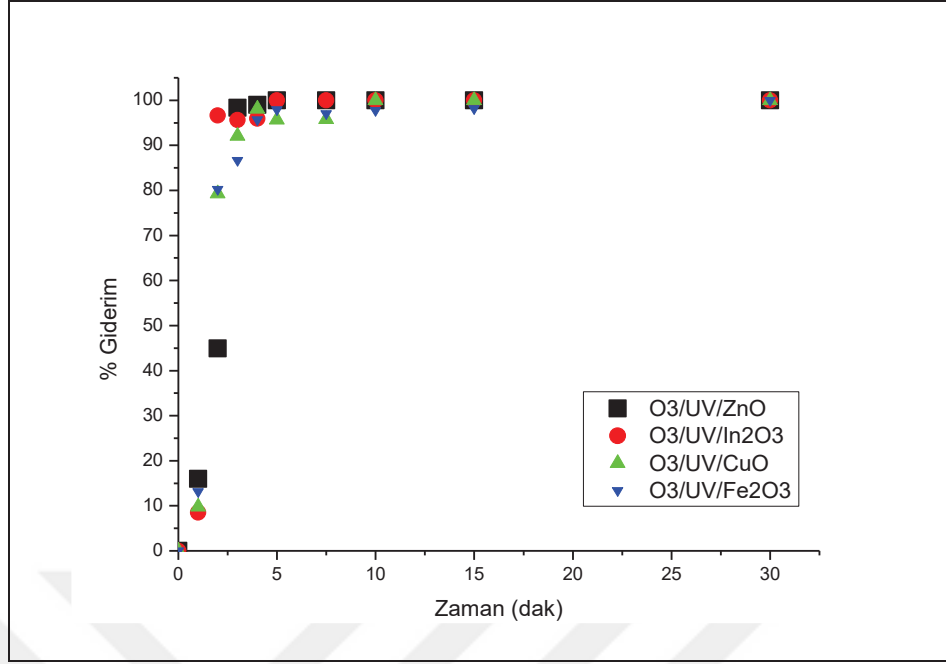


Şekil 4.12. Katalizörlerin DCF giderim verimi üzerine etkisi ( $C_0= 5$  mg/L DCF,  $O_3= 5$  ppm,  $t= 30$  dak, katalizör miktarı =  $0,1$  g/L, pH= 5-7 arası)

Şekil 4.12'ye göre; katalitik ozon prosesinde kullanılan tüm katalizörler ile 4. dakikadan itibaren %90'nın üzerinde DCF etken madde giderim verimlerine ulaşılmıştır.  $Fe_2O_3$  ve  $In_2O_3$  katalizörleri reaksiyona daha hızlı etki etmiş sırasıyla 4. dakikada ve 5. dakikada %100 giderim verimi elde edilmiştir. ZnO ve CuO katalizörlerinde ise 10. dakikada %100 verime ulaşılmıştır. Sadece ozon prosesinde ise 30. dakikada maksimum verime ulaşılmıştır.

Bu sonuçlara göre katalizör kullanımı DCF giderim verimlerine olumlu etki etmiştir. Pocostales ve diğ. (2011),  $Co_3O_4/Al_2O_3$  katalizörün kullanıldığı katalitik ozonlama çalışmalarında DCF'nin 8 dakika gibi kısa sürede toplam bozunmasının gerçekleştiğini belirlemişlerdir.

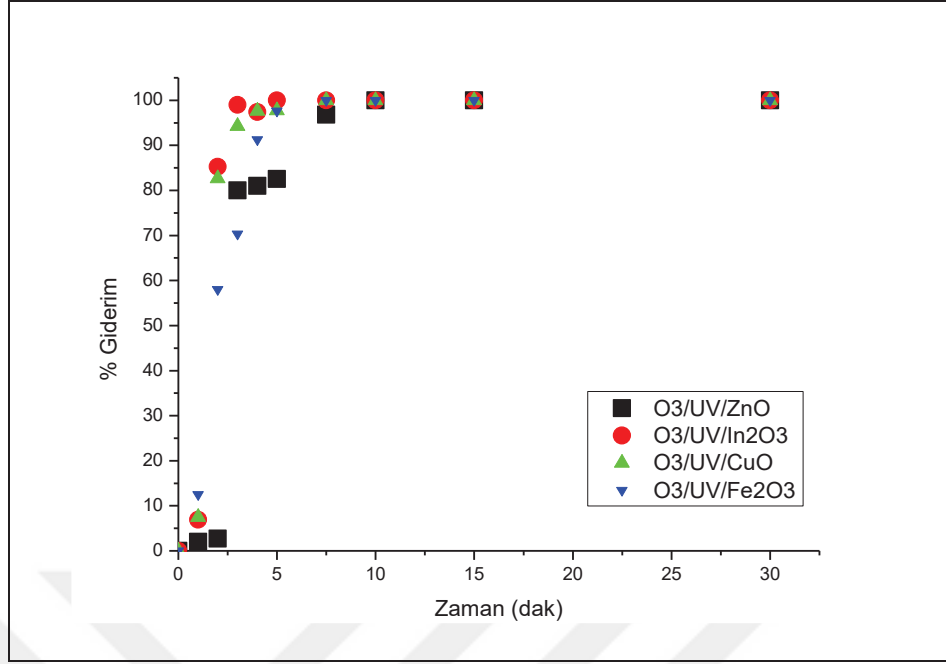
10 mg/L DCF konsantrasyonunda, 10 ppm ozon dozunda ve 2x8W UVC ışık etkisinde deney no 4 şartında fotokatalitik ozon oksidasyon deneyleri de yapılmıştır (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. Fotokatalitik ozon proseslerinde katalizörlerin DCF giderim verimi üzerine etkisi ( $C_0= 10$  mg/L DCF,  $O_3= 10$  ppm,  $t= 30$  dak, katalizör = 0,1 g/L, UVC= 2x8W, pH= 5-7 arası)

Şekil 4.13'e göre; ZnO katalizörü kullanıldığında  $O_3/UV/ZnO$  prosesinde 3. dakikada %98 etken madde giderim verimi elde edilmiş ve 5. dakikada %100 giderime ulaşılmıştır.  $In_2O_3$  katalizörü kullanılarak yapılan  $O_3/UV/In_2O_3$  prosesinde 2. dakikada %97 verime ulaşılmış ve giderim verimi 5. dakikada %100 olmuştur. CuO katalizörün kullanıldığı  $O_3/UV/CuO$  prosesinde ise %92 giderim verimi 3. dakikada ve %100 giderim verimi ise 10. dakikada belirlenmiştir.  $Fe_2O_3$  katalizör kullanılarak yapılan  $O_3/UV/Fe_2O_3$  prosesinde ise %80 verime 3. dakikada ulaşılmış ve 15. dakikaya kadar %98 giderim verimi elde edilmiştir. Fotokatalitik ozon oksidasyon proseslerine ait sonuçlara göre ZnO ve  $In_2O_3$  katalizörleri CuO ve  $Fe_2O_3$  katalizörlerine göre daha hızlı etkileşime geçerek daha kısa sürelerde DCF'nin bozunmasına neden olmuştur. Aguinaco ve diğ. (2012),  $TiO_2$  katalizörü kullanarak yaptıkları fotokatalitik ozon oksidasyon çalışmaları sonucunda 6 dakika içerisinde DCF'nin tamamen bozunduğunu belirlemişlerdir.

Deney no 7 şartında; 20 mg/L DCF konsantrasyonunda, 8 ppm ozon dozunda ve 4x8W UVC ışık etkisinde de fotokatalitik ozon oksidasyon proseslerine ait deneyler yapılmıştır (Şekil 4.14).

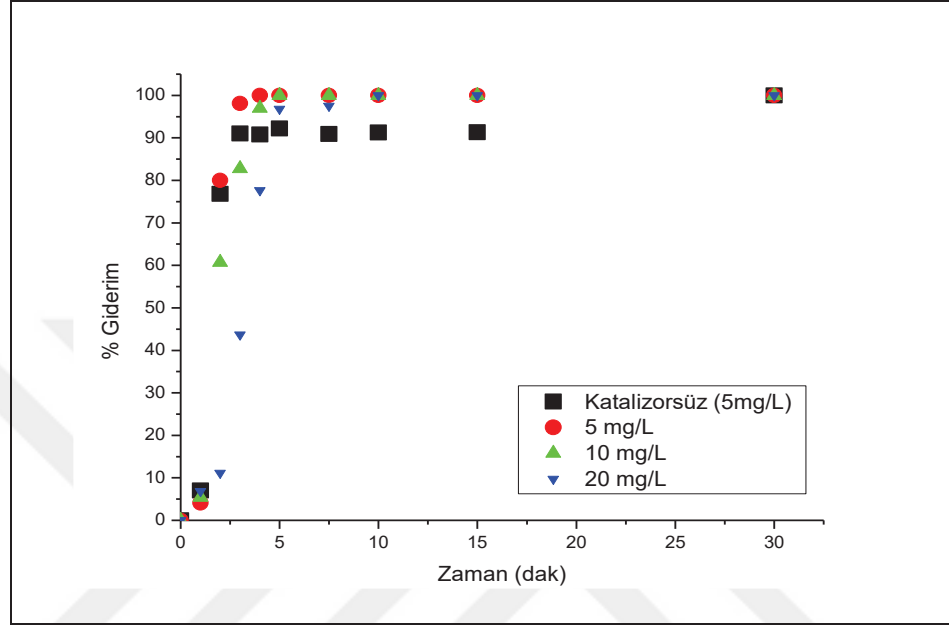


Şekil 4.14. Fotokatalitik ozon proseslerinin DCF giderim verimlerinin üzerine etkisi ( $C_0=20$  mg/L DCF,  $O_3=8$  ppm,  $t=30$  dak, katalizör = 0,1 g/L, UVC= 4x8W, pH= 5-7 arası)

Şekil 4.14'e göre; DCF konsantrasyonunun ve UV ışık şiddetinin artmasının ve ozon dozunun düşürülmesinin, farklı katalizörlerin kullanıldığı fotokatalitik ozon prosesine etkisinin belirlendiği deney no 7 şartında; tüm katalizörlerle 10. dakikada %100 DCF etken madde giderim verimi elde edilmiştir. ZnO katalizör kullanımında 3. dakikada %80 giderim verimine ulaşılmıştır.  $In_2O_3$  katalizör kullanıldığında %98 giderim verimi 3. dakikada ve %100 verim ise 5. dakikada belirlenmiştir. CuO kullanımında ise 3. dakikada %94 verim elde edilmiş ve 7,5 dakikada %100 verim tespit edilmiştir.  $Fe_2O_3$  kullanımında ise %91 giderim verimine 4. dakikada ulaşılmış ve %100 DCF etken madde verimi 7,5. dakikada görülmüştür. 20 mg/L DCF konsantrasyonunda  $In_2O_3$  ve CuO katalizörleri reaksiyonla daha hızlı etkileşim göstermiş ve diğer katalizörlere göre DCF'nin bozunmasını kısa sürelerde sağlanmıştır. Oyama ve diğ. (2014), UV/ $TiO_2/O_3$  oksidasyon çalışma sonuçlarına göre 120 dakikada %100 DCF fotodegradasyonu belirlemişlerdir.

Ayrıca farklı oksidasyon prosesleri ve proses şartlarının DCF giderimi üzerindeki etkilerini karşılaştırmak amacıyla deney no 9 şartında (5 ppm  $O_3$  dozunda, 2x8W UVC, 0,1 g ZnO katalizör ve 30 dakika reaksiyon süresinde) 5 mg/L, 10 mg/L ve 20 mg/L başlangıç DCF konsantrasyonlarında fotokatalitik ozon oksidasyon çalışmaları

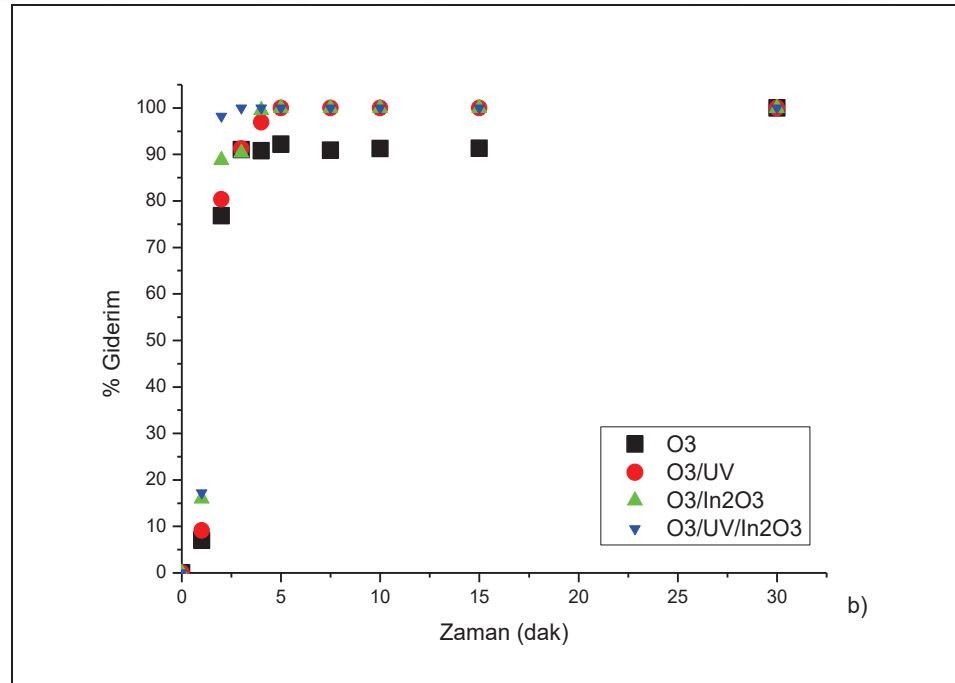
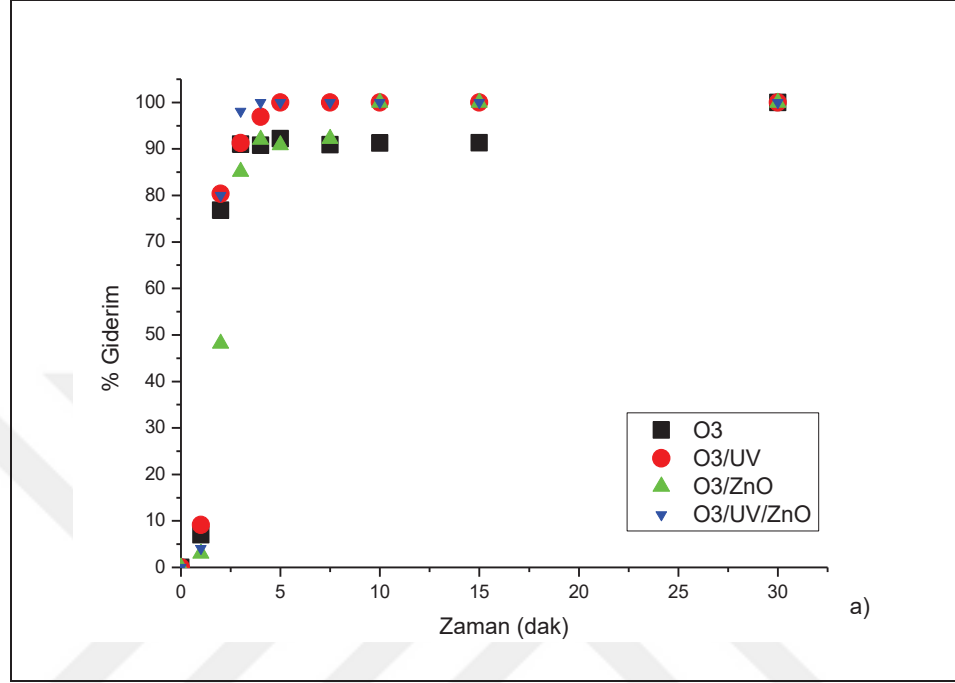
yapılmıştır. Çalışma sonuçları 5 mg/L DCF konsantrasyonunda ve 5 ppm O<sub>3</sub> dozunda yapılan ozon oksidasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Etken madde konsantrasyon giderimlerinden hesaplanan verim değerleri Şekil 4.15'te belirtilmiştir.



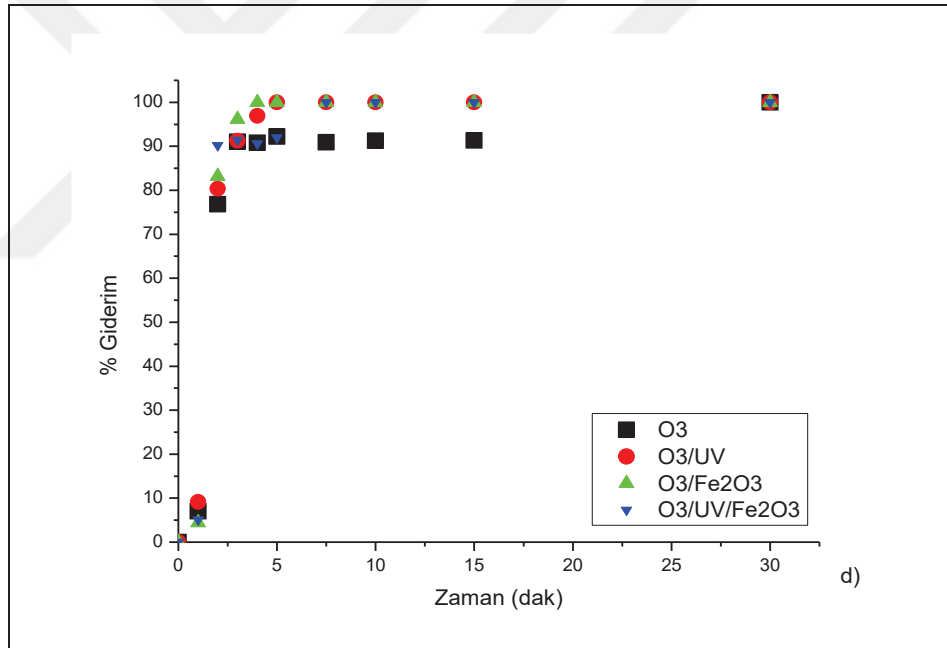
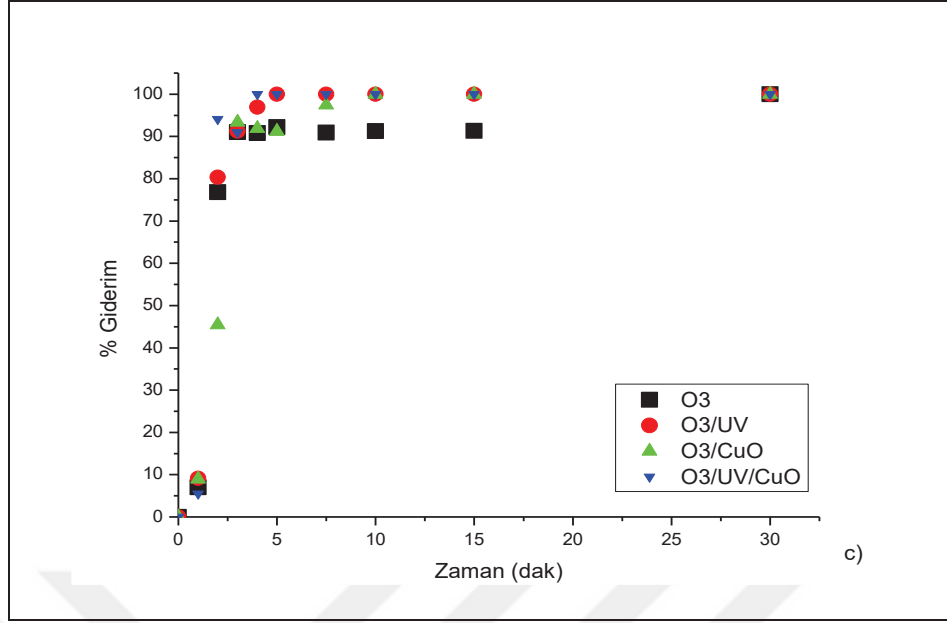
Şekil 4.15. Fotokatalitik ozon prosesinde farklı başlangıç konsantrasyonlarının DCF giderim verimleri üzerine etkisi (C<sub>0</sub>= 5-10-20 mg/L DCF, O<sub>3</sub>= 5 ppm, t= 30 dak, katalizör = 0,1 g/L ZnO, UVC= 2x8W)

Şekil 4.15'e göre; üç farklı konsantrasyonda yapılan oksidasyon proseslerinde %90'nın üzerinde DCF giderim verimi ilk 5 dakikada elde edilmiştir. Katalizör ve UV ışık şiddetinin eklenmesi, O<sub>3</sub> prosesine göre O<sub>3</sub>/UVC/ZnO proseslerinde daha yüksek giderim verimlerinin elde edilmesine etki etmiş ve bu sayede yüksek DCF konsantrasyonlarında bile 10 dakika gibi kısa sürede %100 giderim verimlerine ulaşılmıştır. Şekil 4.13'de ise O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde ozon dozunun 10 ppm'e arttırılmasıyla 10 mg/L DCF'nin tam bozunması 5 dakika gibi daha kısa reaksiyon süresinde gerçekleşmiştir. Moreira ve diğ. (2015), çalışmalarında; DCF'nin, doğrudan fotoliz altında, yapay ışıkla hızla indirgenirken, ozon varlığında ise DCF kirleticisinin tamamen degradasyonunu 20 dakikadan daha az bir sürede gözlemlemişlerdir.

5 mg/L DCF konsantrasyonunda, 5 ppm ozon dozunda ve katalizör kullanılarak; ozon bazlı oksidasyon proseslerine ait sonuçlar karşılaştırmalı olarak Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. Ozon, katalitik ozon ve fotokatalitik ozon proseslerinin giderim verimleri üzerine etkisi a) ZnO, b) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) CuO ve d) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C<sub>0</sub>= 5 mg/L DCF, O<sub>3</sub>= 5 ppm, t= 30 dak, katalizör = 0,1 g/L, UVC= 2x8W)



Şekil 4.16. (Devam) Ozon, katalitik ozon ve fotokatalitik ozon proseslerinin giderim verimleri üzerine etkisi a) ZnO, b) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) CuO ve d) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C<sub>0</sub>= 5 mg/L DCF, O<sub>3</sub>= 5 ppm, t= 30 dak, katalizör = 0,1 g/L, UVC= 2x8W)

Şekil 4.16'ya göre; yapılan ozon bazlı oksidasyon proseslerinde %85'in üzerinde DCF giderim verimi ilk 3 dakikada elde edilmiştir. O<sub>3</sub> prosesinde 30. dakikada %100 giderim verimi elde edilirken; fotolitik ozon, katalitik ozon ve fotokatalitik ozon oksidasyon proseslerinde ise 10. dakikada DCF'nin tam bozunduğu belirlenmiştir. Katalizör ve UV ışık etkisi DCF giderimine olumlu yönde etki etmiş, reaksiyonlar

daha kısa sürelerde gerçekleşmiş ve DCF'nin tamamen bozunması sağlanmıştır. Farklı katalizörlerin kullanıldığı fotokatalitik ozon proseslerinde DCF'nin tam degradasyonu  $O_3/UV/In_2O_3 > O_3/UV/ZnO > O_3/UV/CuO > O_3/UV/Fe_2O_3$  proseslerinde sırasıyla, 3'üncü, 4'üncü, 5'inci ve 7,5'inci dakikalarda belirlenmiştir. Beltrán ve diğ., (2009a) ozon ile DCF'nin giderimi çalışmalarında ise 30 mg/L DCF ve 20 mg/L ozon konsantrasyonunda 15 dakikadan kısa sürede DCF'nin tamamen bozunduğunu tespit etmişlerdir.

#### 4.2.4. Reaksiyon kinetiklerinin belirlenmesi

Farklı DCF başlangıç konsantrasyonlarında yapılan ozon bazlı oksidasyon çalışmalarına ait etken madde konsantrasyon sonuçlarının, birinci derece kinetik hız modeline göre uygunluğu değerlendirilmiş ve sonuçlar Tablo 4.13'de verilmiştir.

Tablo 4.13. DCF bozunma kinetiği

Deney no	Konsantrasyon (mg/L)	Proses	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> (dak <sup>-1</sup> )	t <sub>(1/2)</sub> (dak)
1	5	O <sub>3</sub>	0,945	0,591	1,17
1	5	O <sub>3</sub> /ZnO	0,945	0,530	1,31
1	5	O <sub>3</sub> /UV	0,966	0,819	0,85
2	5	O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,924	0,387	1,79
3	5	O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,845	1,001	0,69
4	10	O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,887	1,096	0,63
5	10	O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,958	0,718	0,97
6	10	O <sub>3</sub> /ZnO	0,987	1,115	0,62
7	20	O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,924	0,406	1,71
8	20	O <sub>3</sub> /ZnO	0,941	0,341	2,03
9	20	O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,879	0,476	1,46
9	10	O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,905	0,706	0,98
9	5	O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,879	0,997	0,70
1	5	O <sub>3</sub> /In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,915	1,094	0,63
2	5	O <sub>3</sub> /UV/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,902	0,718	0,97
3	5	O <sub>3</sub> /UV/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,877	0,588	1,18
4	10	O <sub>3</sub> /UV/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,865	0,969	0,72
5	10	O <sub>3</sub> /UV/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,754	0,960	0,72
6	10	O <sub>3</sub> /In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,919	0,936	0,74
7	20	O <sub>3</sub> /UV/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,891	1,071	0,65
8	20	O <sub>3</sub> /In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,821	0,558	1,24
9	20	O <sub>3</sub> /UV/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,932	0,958	0,72
9	5	O <sub>3</sub> /UV/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,754	1,648	0,42



Tablo 4.13. (Devam) DCF bozunma kinetiği

1	5	O <sub>3</sub> /CuO	0,932	0,532	1,30
4	10	O <sub>3</sub> /UV/CuO	0,866	0,595	1,16
7	20	O <sub>3</sub> /UV/CuO	0,969	0,837	0,83
9	5	O <sub>3</sub> /UV/CuO	0,821	0,924	0,75
1	5	O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,903	0,958	0,72
4	10	O <sub>3</sub> /UV/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,828	0,380	1,82
7	20	O <sub>3</sub> /UV/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,934	0,619	1,12
9	5	O <sub>3</sub> /UV/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,887	0,621	1,12

Tablo 4.13’de verilen 20 mg/L DCF konsantrasyonuna ait HPLC analizi sonrasında belirlenen etken madde konsantrasyon sonuçlarına göre O<sub>3</sub>/UV/ZnO (deney no 7), O<sub>3</sub>/ZnO (deney no 8) ve deney no 9 şartlarında yapılan O<sub>3</sub>/UV/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV/CuO ve O<sub>3</sub>/UV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidasyon proseslerine ait verilerin birinci derece kinetik hız modeline daha iyi uyum gösterdiği belirlenmiştir. 10 mg/L DCF konsantrasyonunda yapılan çalışma sonuçlarına göre birinci derece kinetik hız modeline uyum gösteren prosesler olarak; O<sub>3</sub>/UV/ZnO (deney no 5 ve 9), O<sub>3</sub>/ZnO ve O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (deney no 6) oksidasyon prosesleri bulunmuştur. 5 mg/L DCF konsantrasyonuna ait analiz sonuçlarına göre ise; O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, katalitik ozon prosesleri (O<sub>3</sub>/ZnO, O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/CuO ve O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (deney no 1)) ve fotokatalitik ozon prosesleri (O<sub>3</sub>/UV/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (deney no 2)) verileri birinci derece kinetik hız modeline uyum göstermiş ve %90’ın üzerinde R<sup>2</sup> değerleri belirlenmiştir. Zhang ve diğ. (2016), çalışmasında da DCF’in Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kompozit kullanılarak fotokatalitik etkisinde birinci dereceden kinetiğe uygun olduğunu bulmuşlardır. Elde edilen hız sabitlerinden ozon oksidasyon proseslerine ait reaksiyonların yarılanma süreleri (t<sub>1/2</sub>)’de hesaplanmış ve süreler t<sub>1/2</sub>=0,63 dak ile t<sub>1/2</sub>=2,03 dakika aralığında, düşük bulunmuştur. Yarılanma sürelerinin düşük çıkması DCF’nin düşük kararlılıkta olduğunu göstermektedir.

Ayrıca, bu çalışmada KOİ ve TOK sonuçlarına göre reaksiyon hız kinetikleri de belirlenmiştir. KOİ ve TOK sonuçlarının sadece birinci derece kinetik hız modeline uygunluğu değil, diğer reaksiyon hız kinetiklerine uygunluğuda değerlendirilmiştir. Bu kapsamda sıfırıncı ve ikinci derece reaksiyon hız kinetikleride hesaplanmış ve uygun olan proseslere ait veriler Tablo 4.14’de verilmiştir.

Tablo 4.14. DCF çözeltileri KOİ ve TOK giderim kinetikleri

<b>Sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiği (Zero-order)</b>					
	<b>DCF konsantrasyonu (mg/L)</b>	<b>Proses</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>k<sub>0</sub> ((mg/L).dak<sup>-1</sup>)</b>	<b>t<sub>1/2</sub> (dak)</b>
<b>KOİ</b>		O <sub>3</sub> /UV	0,846	0,399	65
	10	O <sub>3</sub> /ZnO	0,966	0,241	83
<b>TOK</b>	5	O <sub>3</sub> /UV	0,872	0,161	56
		O <sub>3</sub> /ZnO	0,966	0,073	88
	10	UV/ZnO	0,875	0,042	93
<b>Birinci dereceden reaksiyon kinetiği (First-order)</b>					
			<b>R<sup>2</sup></b>	<b>k<sub>1</sub> (dak<sup>-1</sup>)</b>	<b>t<sub>1/2</sub> (dak)</b>
<b>KOİ</b>	5	UV/ZnO	0,842	0,014	49
		O <sub>3</sub> /UV	0,885	0,010	67
	10	O <sub>3</sub> /ZnO	0,984	0,008	90
		O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,885	0,012	60
<b>TOK</b>	5	O <sub>3</sub> /UV	0,935	0,013	53
		UV/ZnO	0,915	0,010	70
		O <sub>3</sub> /ZnO	0,985	0,007	96
		O <sub>3</sub>	0,939	0,029	24
		O <sub>3</sub> /UV	0,972	0,136	5
	10	UV/ZnO	0,903	0,007	105
<b>İkinci dereceden reaksiyon kinetiği (Second-order)</b>					
			<b>R<sup>2</sup></b>	<b>k<sub>2</sub> ((mg/L)<sup>-1</sup>.dak<sup>-1</sup>)</b>	<b>t<sub>1/2</sub> (dak)</b>
<b>KOİ</b>	5	UV/ZnO	0,891	0,001	45
		O <sub>3</sub> /UV	0,919	0,0003	64
		O <sub>3</sub> /ZnO	0,988	0,0002	125
	10	O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,919	0,0003	60
<b>TOK</b>	5	O <sub>3</sub> /UV	0,979	0,0012	46
		UV/ZnO	0,933	0,0009	73
		O <sub>3</sub> /ZnO	0,979	0,0007	116
		UV/ZnO	0,911	0,0011	117
	10	O <sub>3</sub> /ZnO	0,918	0,0009	77
	O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,889	0,002	32	

Tablo 4.14'de KOİ sonuçlarına göre; 5 mg/L DCF konsantrasyonunda UV/ZnO prosesi ve 10 mg/L DCF konsantrasyonunda O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO oksidasyon prosesleri birinci dereceden reaksiyon hız kinetiği ile uyumlu bulunmuştur. Bu proseslerin yarılanma süreleri ise 5 mg/L DCF için t<sub>1/2</sub>= 49 dak, 10 mg/L DCF için t<sub>1/2</sub>= 67 dak, t<sub>1/2</sub>= 90 dak ve t<sub>1/2</sub>= 60 dak olarak sırasıyla belirlenmiştir.

5 mg/L DCF konsantrasyonunda yapılan çalışmalara ait TOK sonuçlarına göre; O<sub>3</sub>/UV, UV/ZnO ve O<sub>3</sub>/ZnO prosesleri birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uygundur ve yarılanma süreleri t<sub>1/2</sub>= 53 dak, t<sub>1/2</sub>= 70 dak ve t<sub>1/2</sub>= 96 dak belirlenmiştir. 10 mg/L DCF konsantrasyonunda ise; O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV ve UV/ZnO oksidasyon proseslerinde %90'ın üzerinde R<sup>2</sup> değerleri elde edilmiş ve sırasıyla t<sub>1/2</sub>= 24 dak, t<sub>1/2</sub>= 5 dak ve t<sub>1/2</sub>= 105 dak yarılanma süreleri tespit edilmiştir. 10 mg/L DCF konsantrasyonuna ait TOK sonuçlarına göre; O<sub>3</sub>/UV prosesinde en düşük ve UV/ZnO prosesinde ise en yüksek yarılanma süreleri elde edilmiştir.

Ayrıca sonuçlara sıfırcı ve ikinci derece reaksiyon hız kinetleride uygulanmıştır. 5 mg/L DCF konsantrasyonuna ait KOİ sonuçları sıfırcı derece reaksiyon hız kinetiğine uyumlu bulunamamıştır. İkinci derece reaksiyon kinetiğine ise sadece UV/ZnO oksidasyon proses verilerinin uyumlu olduğu söylenebilir. Bu prosesin yarılanma süresi ise t<sub>1/2</sub>= 45 dak olarak belirlenmiştir.

10 mg/L DCF konsantrasyonunda ise O<sub>3</sub>/UV ve O<sub>3</sub>/ZnO prosesleri hem sıfırcı hemde ikinci derece reaksiyon kinetiklerine uyumlu bulunmuştur. Sıfırcı derece için sırasıyla t<sub>1/2</sub>= 65 dak ve t<sub>1/2</sub>= 83 dak ve ikinci derece için ise t<sub>1/2</sub>= 64 dak ve t<sub>1/2</sub>= 125 dak yarılanma süreleri belirlenmiştir. 10 mg/L DCF konsantrasyonu O<sub>3</sub>/UV/ZnO fotokatalitik ozon oksidasyon proses verilerinden R<sup>2</sup>= 0,919, k<sub>2</sub>= 0,0003 (mg/L)<sup>-1</sup>.dak<sup>-1</sup> ve t<sub>1/2</sub>= 60 dak belirlenerek, bu prosesinde ikinci dereceden reaksiyon hız kinetiğine uygun olduğu görülmüştür.

TOK sonuçlarına göre ise; 5 mg/L DCF konsantrasyonunda O<sub>3</sub>/UV ve O<sub>3</sub>/ZnO proseslerine ait verilerden, bu proseslerin hem sıfırcı hemde ikinci derece reaksiyon kinetikleri ile uyumlu oldukları tespit edilmiştir. Bu proseslere ait yarılanma süreleri sıfırcı derece için t<sub>1/2</sub>= 56 dak ve 88 dak, ikinci derece için t<sub>1/2</sub>=

46 dak ve 116 dak olarak, sırasıyla belirlenmiştir. UV/ZnO prosesine ait verilerde ikinci derece reaksiyon hız kinetiğine uygun ve  $t_{1/2}= 73$  dak bulunmuştur.

10 mg/L DCF konsantrasyonunda ise UV/ZnO fotokatalitik oksidasyon proses verileri sıfırıncı ve ikinci derece ile uyumlu olduğu görülmüştür.  $t_{1/2}= 93$  dak ve  $t_{1/2}= 117$  dak olarak en yüksek yarılanma süreleri elde edilmiştir. O<sub>3</sub>/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO proses verileride ikinci dereceden reaksiyon kinetiği ile uyumlu bulunmuş ve  $t_{1/2}= 77$  dak ve  $t_{1/2}= 32$  dak belirlenmiştir.

DCF etken madde konsantrasyon verilerinden belirlenen k hız sabiti sonuçlarına göre; ZnO katalizör ile yapılan 2, 7, 8 ve 9 nolu deney şartlarına ait fotokatalitik ozon ve katalitik ozon oksidasyon proseslerinde ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör ile yapılan 4 nolu şartta, DCF bozunmasının diğer proseslere göre biraz yavaş olduğu ve buna bağlı olarakta yarılanma sürelerinin 2 dakika olduğu tespit edilmiştir. Proseslerde uygulanan ozon dozu ve DCF başlangıç konsantrasyonu bu duruma etki etmiş olabilir.

KOİ ve TOK sonuçlarına göre, en hızlı DCF bozunmasının birinci dereceden reaksiyon k hız sabitlerinde olduğu ve buna bağlı yarılanma sürelerinde daha kısa olduğu belirlenmiştir.

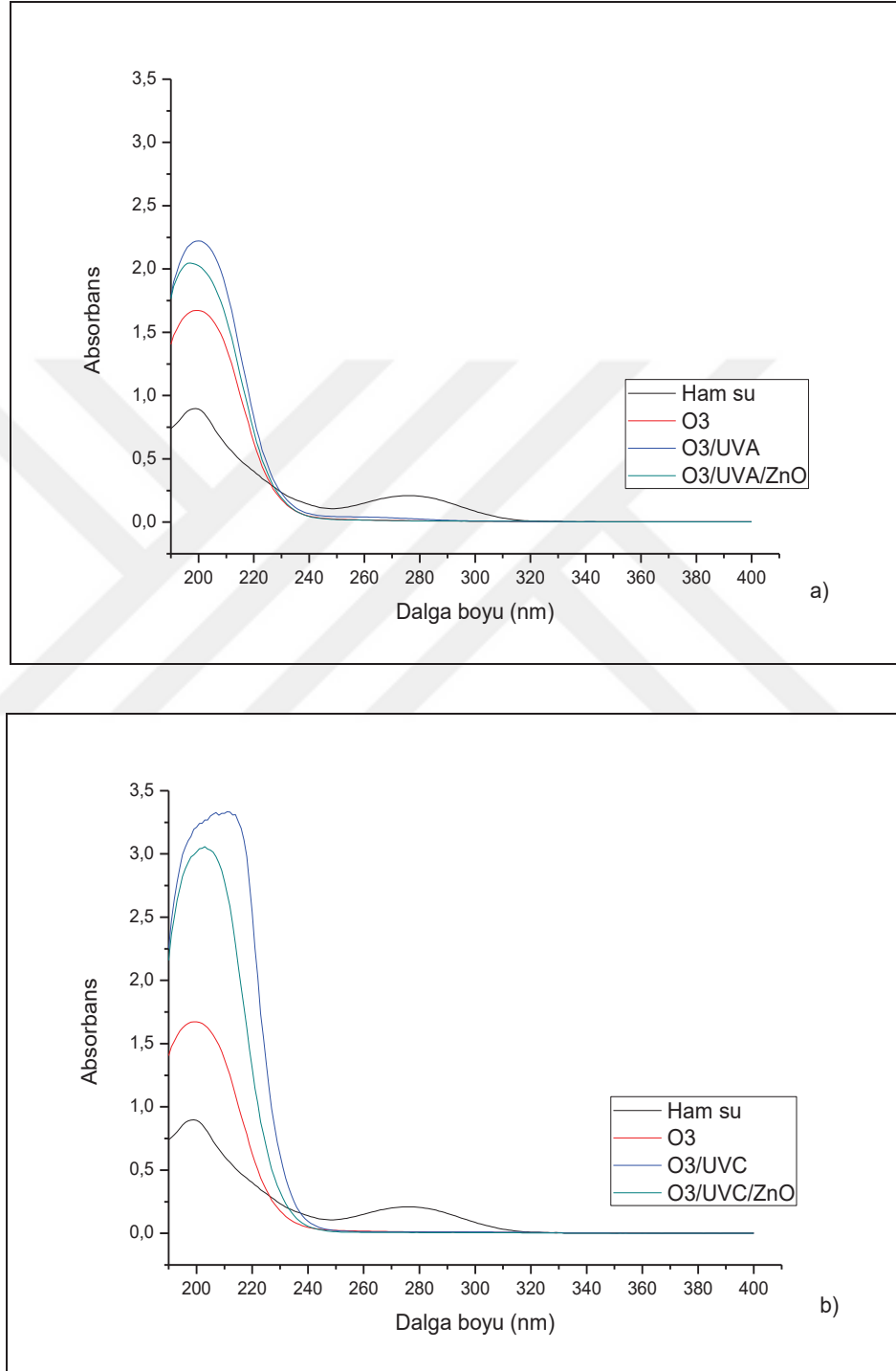
İkinci derece reaksiyon kinetiklerinde ise daha yavaş bozunmalar ve daha uzun yarılanma süreleri görülmüştür. DCF'nin bozunma hızına ozon dozunun yanı sıra, UV fotoliz ve katalizöründe etkisi olmuştur. Avetta ve diğ. (2016), yaptıkları çalışma ile doğrudan fotolizin DCF'nin baskın bozunma yolu olduğunu belirlemişlerdir.

Yaptığımız çalışma neticesinde; birinci dereceden reaksiyon hız kinetiğinin, KOİ ve TOK sonuçları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

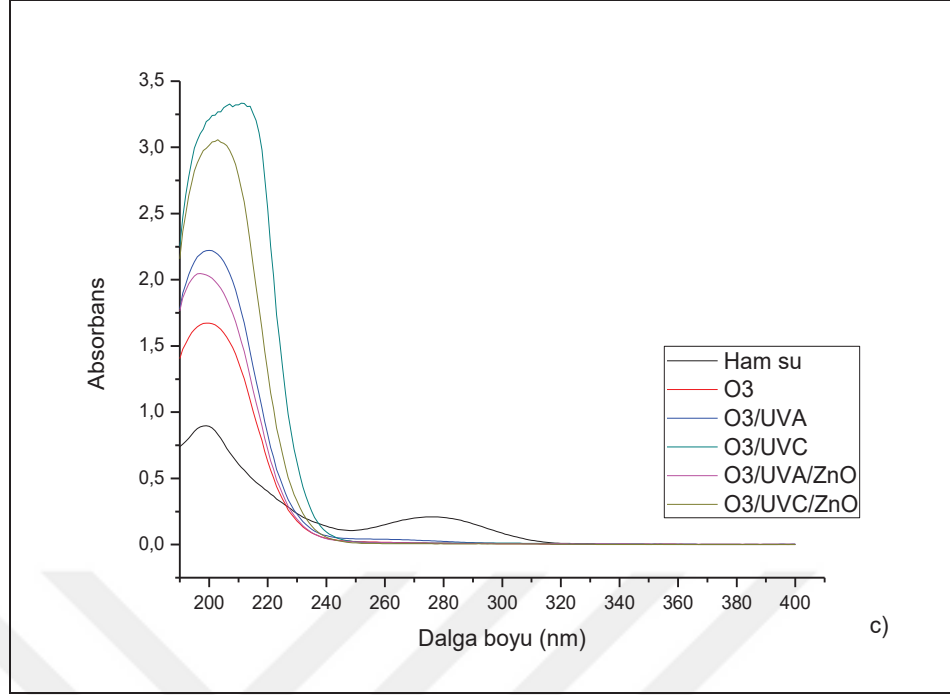
#### **4.2.5. DCF çözeltisi UV-Vis spektrum taraması**

DCF çözeltisinin arıtılabilirliğine, UVC ışık ile birlikte gün ışığına yakın olan UVA ışığın etkisini belirlemek için, fotolitik ve fotokatalitik ozon oksidasyon prosesleri sonrasında UV-Vis spektrum taramaları da yapılmıştır.

10 mg/L DCF sentetik çözeltisi, 2x8 W UVA ve UVC ışık, 5 ppm ozon dozu kullanılarak yapılan ve 30 dakikalık oksidasyon çalışmaları sonrasında UV-Vis absorpsiyon spektrumları belirlenmiş ve Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17. DCF sentetik çözeltilerinde UV-Vis absorpsiyon spektrumu; a) UVA, b) UVC, c) UVA ve UVC verileri ( $C_0= 10$  mg/L DCF,  $O_3= 5$  ppm, UVA= 2x8W, UVC= 2x8W, ZnO= 0,1 g/L,  $t= 30$  dak)



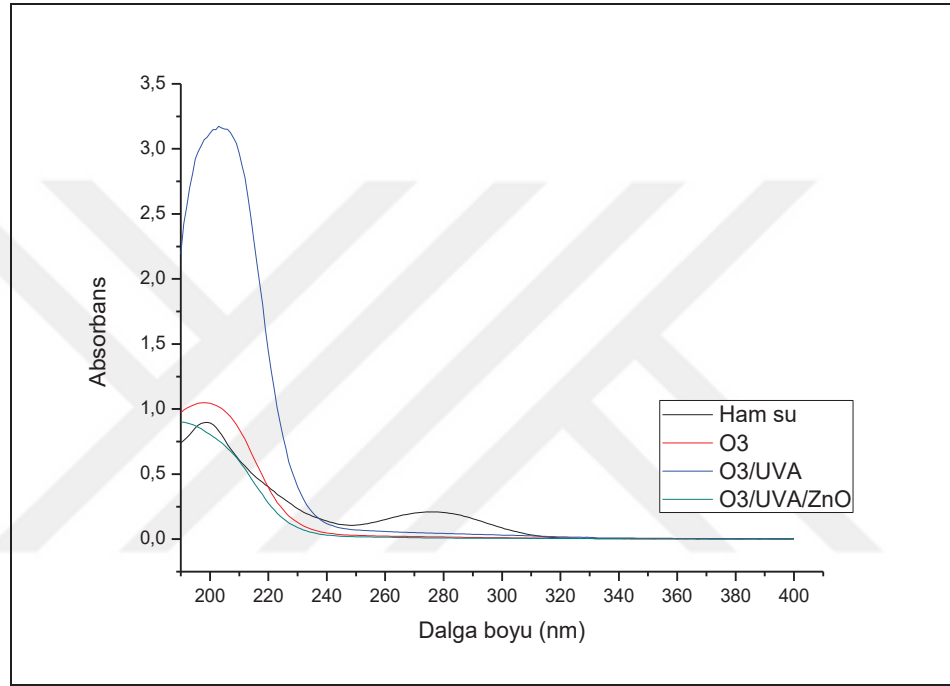
Şekil 4.17. (Devam) DCF sentetik çözeltilerinde UV-Vis absorbans spektrumu; a) UVA, b) UVC, c) UVA ve UVC verileri ( $C_0= 10$  mg/L DCF,  $O_3= 5$  ppm, UVA= 2x8W, UVC= 2x8W, ZnO= 0,1 g/L, t= 30 dak)

Şekil 4.17.a'ya göre,  $O_3$  prosesinde 190-226 nm dalga boyları arasında ham suya göre artış olduğu, 227-400 nm dalga boylarında ise absorbans bantlarının azalarak kaybolduğu görülmüştür.  $O_3/UVA$  ve  $O_3/UVA/ZnO$  proseslerinde ise 190-229 nm dalga boylarında absorbans bantlarının arttığı, 229 nm ve üzeri dalga boylarında ise ham suya göre bu bantların azaldığı ve kaybolduğu belirlenmiştir. Iovino ve diğ. (2017), DCF absorbans spektrumunu, 270-290 nm dalga boyu aralığında tipik bir tepe olarak gözlemlemişlerdir.

Şekil 4.17.b'de  $O_3/UVC$  prosesinde diğer proseslere göre 190-237 nm dalga boylarında absorbans bantlarında artışlar görülmüştür. 237-400 nm dalga boylarında ise ham suya göre absorbans bantlarında azalmaların olduğu ve bu bantların kayboldukları tespit edilmiştir.  $O_3/UVC$  prosesinde,  $O_3$  ve  $O_3/UVC/ZnO$  proseslerine göre 237-400 nm arasındaki dalga boylarındaki absorbans bantlarına ait değerler yüksek bulunmuştur.  $O_3/UVC/ZnO$  prosesinde ise, 190-236 nm absorbans bantlarında artışların olduğu, 237 nm dalga boyundan itibaren bu bantların azalarak kayboldukları belirlenmiştir. 243 nm ve üzeri dalga boylarında  $O_3$ ,  $O_3/UVA$ ,  $O_3/UVC$  ve  $O_3/UVA/ZnO$  proseslerine göre düşük absorbans değerleri elde

edilmiştir. 243 nm ve üzerinde en küçük absorbands bantları O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde belirlenmiştir.

UVA ışık ile yapılan foto oksidasyon proseslerine ozon dozunun etkisini belirlemek için 5 ppm'den düşük ozon dozu ile UV-Vis spektrum taramalarında yapılmıştır. 2 ppm ozon dozu kullanılarak fotolitik ve fotokatalitik ozon proseslerinde çalışılmış ve UV spektrumları çıkarılmıştır (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. DCF sentetik çözeltilerinde UV-Vis absorbands spektrumu (C<sub>0</sub>= 10 mg/L DCF, O<sub>3</sub>= 2ppm, UVA= 2x8W, ZnO= 0,1 g/L, t= 30 dak)

Şekil 4.18'de O<sub>3</sub> prosesinde, ham suya göre 190-220 nm dalga boylarında absorbands bantlarında artışın olduğu, 220 nm'den itibaren bu bantların azaldığı ve kaybolduğu görülmüştür. O<sub>3</sub>/UVA prosesinde ise 190-238 nm'de en yüksek absorbands değerlerinin görüldüğü, absorbands bantlarında artışların olduğu ve 238-400 nm'de ham suya göre bu artışların azalarak kaybolduğu belirlenmiştir. O<sub>3</sub>/UVA/ZnO prosesinde ise, 190-195 nm arasında absorbands bantının arttığı, diğer proseslere göre ise absorbands değerlerinin düşük olduğu tespit edilmiştir. 195 nm ve üzeri dalga boyunda ise bu artışların azalarak kayboldukları görülmüştür. 2 ppm ozon dozunda O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVA/ZnO proseslerine ait absorbands değerlerinin, 5 ppm ozon dozuna göre düşük olduğu belirlenmiştir. UV-Vis spektrum sonuçlarına göre, gerçek atıksu



deneylerinde UVA proseslerinde 2 ppm ozon dozu ile de çalışmaların yapılması gerektiğine karar verilmiştir.

DCF sentetik çözeltilerine ait UV-Vis spektrum tarama sonuçlarına göre; O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO oksidasyon prosesleri en iyi prosesler olarak değerlendirilmekte ve mineralizasyon sonuçlarında bu durum ile örtüşmektedir.

#### 4.2.6. DCF'nin arıtılabilirliğinin maliyet açısından değerlendirilmesi

Taguchi deneysel tasarımına göre; ZnO ve In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörleri için 9'lu deney şartında, CuO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörleri için 1, 4 ve 7 nolu deney şartlarında ve benzeri ozon şartlarında yapılan DCF arıtılabilirlik çalışmalarına ait HPLC analiz sonrasında belirlenen etken madde konsantrasyon sonuçlarına göre E<sub>EO</sub> tüketilen elektrik enerjisinin maliyet değerlendirmesi Denklem (3.4)'teki eşitlik kullanılarak yapılmıştır. Birim enerji maliyeti TL/m<sup>3</sup> olacak şekilde hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.15'de verilmiştir. Ayrıca 4.1.6 başlık altında katalizörlerin birim fiyatları belirtilmiş ve bu fiyatlara göre DCF'nin arıtımının toplam maliyetide değerlendirilmiştir.

Tablo 4.15. DCF arıtımının elektrik enerjisi maliyeti

Katalizör	Deney no	DCF Konsan. (mg/L)	Ozon jeneratör çalışma süresi	O <sub>3</sub> jeneratör enerji tüketimi (kWh)	UV lamba eneji (watt)	UV lamba eneji tüketimi (kWh)	E <sub>EO</sub> (kWh/m <sup>3</sup> )	E <sub>EO</sub> (TL/m <sup>3</sup> )	E <sub>EO</sub> * (€/m <sup>3</sup> )
ZnO	1	5	2 dak	0,026	0	0,000	91	21	2,0
	2	5	14 dak 15 sn	0,185	16	0,004	207	48	4,6
	3	5	28 dak 40 sn	0,373	32	0,016	144	33	3,2
	4	10	1 dak 37 sn	0,021	16	0,001	83	19	1,8
	5	10	14 dak 5 sn	0,183	32	0,008	64	15	1,4
	6	10	29 dak 3 sn	0,378	0	0,000	126	29	2,8
	7	20	2 dak 30 sn	0,033	32	0,001	2824	652	62,9
	8	20	14 dak 20 sn	0,186	0	0,000	56	13	1,3
	9	20	28 dak 50 sn	0,375	16	0,008	116	27	2,6
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	10	4 dak 35 sn	0,060	16	0,001	20	5	0,5
	9	5	3 dak 50 sn	0,050	16	0,001	19	4	0,4
	1	5	2 dak	0,026	0	0,000	27	6	0,6
	2	5	14 dak 15 sn	0,185	16	0,004	70	16	1,5
	3	5	28 dak 45 sn	0,374	32	0,016	369	85	8,2
	4	10	1 dak 15 sn	0,016	16	0,001	11	3	0,3
	5	10	8 dak 25 sn	0,109	32	0,008	39	9	0,9
	6	10	22 dak 59 sn	0,299	0	0,000	100	23	2,2
	7	20	2 dak	0,026	32	0,001	33	8	0,7
CuO	8	20	11 dak 56 sn	0,155	0	0,000	47	11	1,0
	9	20	15 dak 46 sn	0,205	16	0,008	65	15	1,4
	9	5	2 dak 40 sn	0,035	16	0,0008	13	3	0,3
	1	5	2 dak	0,026	0	0,0000	99	23	2,2
	4	10	2 dak	0,026	16	0,0005	39	9	0,9

Tablo 4.15. (Devam) DCF arıtımının elektrik enerjisi maliyeti

CuO	7	20	2 dak	0,026	32	0,0011	36	8	0,8
	9	5	1 dak 20 sn	0,017	16	0,0011	7	2	0,2
	1	5	1 dak 35 sn	0,021	0	0,0000	27	6	0,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	10	50 sn	0,011	16	0,0005	16	4	0,4
	7	20	2 dak	0,026	32	0,0011	72	17	1,6
	9	5	4 dak 36 sn	0,060	16	0,0020	23	5	0,5
-	1	5	25 dak 27 sn	0,331	0	0,0000	123	28	2,7
	9	5	2 dak 43 sn	0,035	16	0,0013	14	3	0,3

\*22.06.2021 tarihli Merkez Bankası döviz kuru 1 € = 10,3722 TL olarak alınmıştır.

Tablo 4.15 E<sub>EO</sub> sonuçlarına göre; en düşük birim enerji tüketimi 7 kWh/m<sup>3</sup> ve 19 kWh/m<sup>3</sup> olarak 5 mg/L DCF konsantrasyonunda deney no 9 şartında CuO ve ZnO katalizör kullanımında, 11 kWh/m<sup>3</sup> ve 16 kWh/m<sup>3</sup> olarak ise 10 mg/L DCF konsantrasyonunda In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörlerin kullanıldığı deney no 4 şartında fotokatalitik ozon proseslerinden elde edilmiştir. Bu proseslerin enerji tüketim maliyetleri ise 9. deney şartında sırasıyla 2 TL/m<sup>3</sup> (0,2 €/m<sup>3</sup>) ve 4 TL/m<sup>3</sup> (0,4 €/m<sup>3</sup>), 4. deney şartı için ise 3 TL/m<sup>3</sup> (0,3 €/m<sup>3</sup>) ve 4 TL/m<sup>3</sup> (0,4 €/m<sup>3</sup>) olarak tespit edilmiştir. Singh ve diğ. (2019), 1 mg/L ve 10 mg/L DCF konsantrasyonlarında kirleticilerin %90 bozunması için yaptıkları çalışmalarında distile su ve nehir suyunda DCF için gözlenen E<sub>EO</sub> değerlerinin 20-43 kWh/m<sup>3</sup> arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Literatüre kıyasla, bu çalışmada 10 mg/L DCF konsantrasyonunda yapılan fotokatalitik ozon prosesi ile daha düşük E<sub>EO</sub> değerlerine ulaşılmıştır. En yüksek E<sub>EO</sub> maliyet değeri ise; 652 TL/m<sup>3</sup> (62,9 €/m<sup>3</sup>) olarak, 20 mg/L DCF konsantrasyonunda, 8 ppm ozon dozunda deney no 7 şartında yapılan fotokatalitik ozon prosesinde 2824 kWh/m<sup>3</sup> enerji tüketiminde belirlenmiştir. 5 mg/L DCF konsantrasyonunda O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV proseslerinde tüketilen elektrik enerjisi ise 123 kWh/m<sup>3</sup> ve 14 kWh/m<sup>3</sup>, maliyet değerleri ise 28 TL/m<sup>3</sup> (2,7 €/m<sup>3</sup>) ve 3 TL/m<sup>3</sup> (0,3 €/m<sup>3</sup>) olarak bulunmuştur. Sonuç olarak; konsantrasyon artışına bağlı olarak, UV ışık şiddetinin ve ozon dozunun artması enerji tüketiminin ve maliyet değerinin artmasına neden olmuştur.

5 mg/L DCF konsantrasyonunda en yüksek DCF giderim veriminin elde edildiği oksidasyon şartlarında en düşük arıtım maliyeti O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO oksidasyon proseslerinde sırasıyla 3 TL/m<sup>3</sup> (0,3 €/m<sup>3</sup>), 28 TL/m<sup>3</sup> (2,7 €/m<sup>3</sup>) ve 1279 TL/m<sup>3</sup> (123,3 €/m<sup>3</sup>) olarak belirlenmiştir. 10 mg/L ve 20 mg/L DCF konsantrasyonları içinde en yüksek verimlerin elde edildiği şartlarda en uygun birim arıtım maliyetleri katalizör olarak ZnO kullanıldığı fotokatalitik ozon proseslerinde,

10 mg/L DCF konsantrasyonunun sonucu 5 mg/L DCF ile aynı bulunmuş ve 1287 TL/m<sup>3</sup> (124,1 €/m<sup>3</sup>) olarak hesaplanmıştır. Fotokatalitik ozonlama prosesleri ile DCF kirleticisi daha kısa sürelerde bozunmaktadır. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile yapılan deney şartlarında 2 dakika gibi kısa sürelerde DCF için yüksek giderim verimleri (%89) elde edilmesine rağmen, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ZnO, CuO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörlerine göre çok daha pahalı olduğu için, arıtım maliyetleri (18650 TL/m<sup>3</sup>) çok yüksek bulunmuştur. CuO katalizörü ile yapılan fotokatalitik ozon prosesinde 5 mg/L DCF konsantrasyonunda 80 sn gibi kısa sürede %100 giderim verimi, 2550 TL/m<sup>3</sup> (245,9 €/m<sup>3</sup>) arıtım maliyetinde elde edilmiştir. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörün kullanıldığı fotokatalitik ozon prosesinde ise 50 sn'de %80 DCF gideriminin elde edildiği deney no 4 şartının birim arıtım maliyeti 3261 TL/m<sup>3</sup> (314,4 €/m<sup>3</sup>) olarak belirlenmiştir. Kullanılan katalizörler arasında ZnO katalizörü, en düşük maliyete sahip katalizördür. Hashimi ve diğ. (2016), çalışmalarında DCF'in bozunması için kullandıkları yöntemde TiO<sub>2</sub> katalizörü ve UV ışık kaynağı kullanmışlardır. 10 dakikada 1 L kirli suyu arıtmanın 0,36 dolar tutarında olduğunu belirlemişlerdir. Bu da yaklaşık olarak 2927 TL/m<sup>3</sup>'e karşılık gelmektedir. DCF'nin arıtım maliyeti sonuçlarına göre; fotolitik ozon, ozon ve ZnO katalizörün kullanıldığı fotokatalitik ozon prosesleri DCF'nin arıtımında en uygun maliyetli oksidasyon prosesleri olarak tespit edilmiştir.

#### 4.2.7. Fitotoksosite test sonuçlarının değerlendirilmesi

DCF sentetik çözeltisi ile yapılan mineralizasyon ve etken madde giderim sonuçlarından; 10 mg/L DCF, 5 ppm ozon dozu, 30 dakikalık reaksiyon süresinde en iyi şart olarak O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesleri belirlenmiştir. Bu oksidasyon prosesleriyle 30 dakikalık arıtım sonrasında *Lepidium sativum* toksisite testi yapılmıştır. Test sonuçları kontrol grubu (saf su ve seyreltme suyu) kök ve gövde uzunluk ortalama verilerine göre; % inhibisyon, çimlenme indeksi, etkili konsantrasyon ve toksik birim verileri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.16'da değerlendirilmiştir.

Tablo 4.16. DCF'nin *Lepidium sativum* fitotoksosite test sonuçları

Kons.	Proses	Zaman (dak)	Saf su			
			İnhibisyon Değerleri (%)	Çimlenme İndeksi (GI) (%)	Etkili Konsantrasyon (EC <sub>50</sub> )	Toksik Birim (TB)

Tablo 4.16. (Devam) DCF'nin *Lepidium sativum* fitotoksosite test sonuçları

		Kök	Gövde	Kök	Gövde	Kök	Gövde	Kök	Gövde
O <sub>3</sub>	0	-38,97	2,53	165,44	116,04	1,19	58,05	83,94	1,72
	30	-108,82	3,03	228,71	106,20	-4,65	57,77	-21,52	1,73
O <sub>3</sub> /UVC/ZnO	0	-36,76	-14,65	136,76	114,65	1,38	67,61	72,67	1,48
	30	-92,65	-15,66	201,82	121,16	-3,30	68,17	-30,34	1,47
<b>Seyreltme suyu</b>									
10 mg/L DCF	<b>İnhibisyon Değerleri (%)</b>		<b>Çimlenme İndeksi (GI) (%)</b>		<b>Etkili Konsantrasyon (EC<sub>50</sub>)</b>		<b>Toksik Birim (TB)</b>		
		Kök	Gövde	Kök	Gövde	Kök	Gövde	Kök	Gövde
O <sub>3</sub>	0	-70,27	-59,02	185,08	172,84	2,75	38,84	36,39	2,57
	30	-155,86	-57,38	255,86	157,38	-3,02	38,24	-33,09	2,62
O <sub>3</sub> /UVC/ZnO	0	-67,57	-86,89	153,00	170,63	2,93	49,01	34,13	2,04
	30	-136,04	-88,52	225,77	180,33	-1,69	49,61	-59,32	2,02

Tablo 4.16'da saf su kontrol numunesine göre yapılan hesaplamalardan; ozon ve fotokatalitik ozon prosesleri ile 0. dakika ve 30 dakika sonrasında *Lepidium sativum* kök uzunlukları için negatif inhibisyon değerleri elde edilmiştir. Bu durum *Lepidium sativum* bitki kökünü olumlu etkileyerek, bitkinin büyümesine katkı sağlamıştır. Bitkinin gövde uzunlukları için O<sub>3</sub> prosesinde başlangıç ve artım sonrasında pozitif inhibisyon değerleri elde edilirken, O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesi için ise negatif inhibisyon değerleri elde edilmiştir. Pozitif inhibisyon sonuçları O<sub>3</sub> prosesinin bitkinin gövde büyümesini olumsuz etkilediğini göstermektedir. 10 mg/L DCF'nin çimlenme indeks sonuçlarına göre en yüksek çimlenme oranı O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesi ile 30 dakikalık artım sonunda kökte ve gövdede belirlenmiştir. O<sub>3</sub> prosesi ile artım sonrasında gövdede çimlenmenin 116,04'ten 106,20'ye azaldığı belirlenmiştir. Bu durum ozon prosesinden kaynaklı yan ürün oluştuğunu ve gövdenin çimlenmesinde toksik etki yaptığını göstermektedir.

10 mg/L, 5 mg/L, 2 mg/L ve 1 mg/L DCF konsantrasyonlarında seyreltik çözeltiler ile *Lepidium sativum* toksisite testi yapılmış ve inhibisyon değerleri (%) belirlenmiştir. EC<sub>50</sub> değerleri konsantrasyona karşılık inhibisyon verilerinden elde edilen denklem ile hesaplanmıştır. Buna göre kökte her iki prosesle artım sonrasında negatif EC<sub>50</sub> değerleri elde edilmiştir. Gövde de ise 30 dakika verisinde O<sub>3</sub> prosesinde düşüş, O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde ise artış belirlenmiştir. EC<sub>50</sub> verileri

kullanılarak TB değerleri hesaplanmıştır. 10 mg/L DCF çözeltisi başlangıçta bitki kökünde çok toksik sınıfta iken, ozon ve fotokatalitik ozon prosesleri ile 30 dakikalık arıtım sonunda toksik değil sınıftadır. Gövdede ise hem arıtım öncesi hemde sonrasında toksik sınıfta etki etmiştir. Saf su kontrol numunesi verilerine göre; 10 mg/L DCF'nin O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesleri ile arıtımının *Lepidium sativum* bitki kökünde negatif inhibisyona neden olduğu, bitkinin çimlenmesini hızlandırdığı, negatif EC<sub>50</sub> değerleri ile çok toksik durumdan, toksik olmayan duruma geçişini sağladığı belirlenmiştir.

Seyreltme suyu ile yapılan kontrol çalışmalarına ait verilere göre; hem DCF çözeltisinde hem de ozon ve fotokatalitik ozon prosesleri ile arıtım verilerinde inhibisyon değerleri kökte ve gövdede negatif bulunmuştur. Bitkide büyümenin olduğunu göstermektedir. 10 mg/L DCF çözeltisi, *Lepidium sativum* çimlenme indeks verilerine göre O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesi ile arıtım sonunda hem kökte hem de gövdede çimlenme indeks değerleri %225,77 ve %180,33 olarak artmıştır. Ozon prosesi ile arıtımda ise kökte çimlenmenin olduğu, gövdede ise çimlenmenin %172,84'ten %157,38'e azaldığı belirlenmiştir. EC<sub>50</sub> değerleri ise O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesleri ile 30 dakikalık arıtım sonrasında kökte sırasıyla -3,02 ve -1,69 negatif değerlerde iken, gövdede ise 38,24 ve 49,61 ile pozitif değerler elde edilmiştir. 10 mg/L DCF çözeltisi ve oksidasyon prosesleri ile arıtım sonrası için TB değerleri de belirlenmiştir. Kökte belirlenen TB değerlerine göre; başlangıçta çok toksik olan DCF çözeltisi, arıtım sonrasında her iki prostedede toksik olmayan hale geçmiştir. Gövdede ise başlangıçta ve arıtım sonrasında da DCF'nin toksik özelliğinin devam ettiği belirlenmiştir. Seyreltme suyu kontrol verilerine göre; *Lepidium sativum* toksisite test sonuçlarının her iki proste hem kökte hem de gövdede negatif inhibisyon ile bitkinin büyümesini olumlu yönde etkilediği; O<sub>3</sub> prosesin gövde dışında diğer şartlarda çimlenme indeksini arttırdığı; EC<sub>50</sub> değerlerinin kökte negatif iken gövdede ise pozitif değerlerde olduğu; ve buna bağlı olarak TB değerleri başlangıçta kökte çok toksik sınıfta olan DCF çözeltisinin arıtım sonunda toksik olmayan sınıfta olduğu ve gövde de ise toksik özelliğin her iki proses şartında da değişmediği tespit edilmiştir.

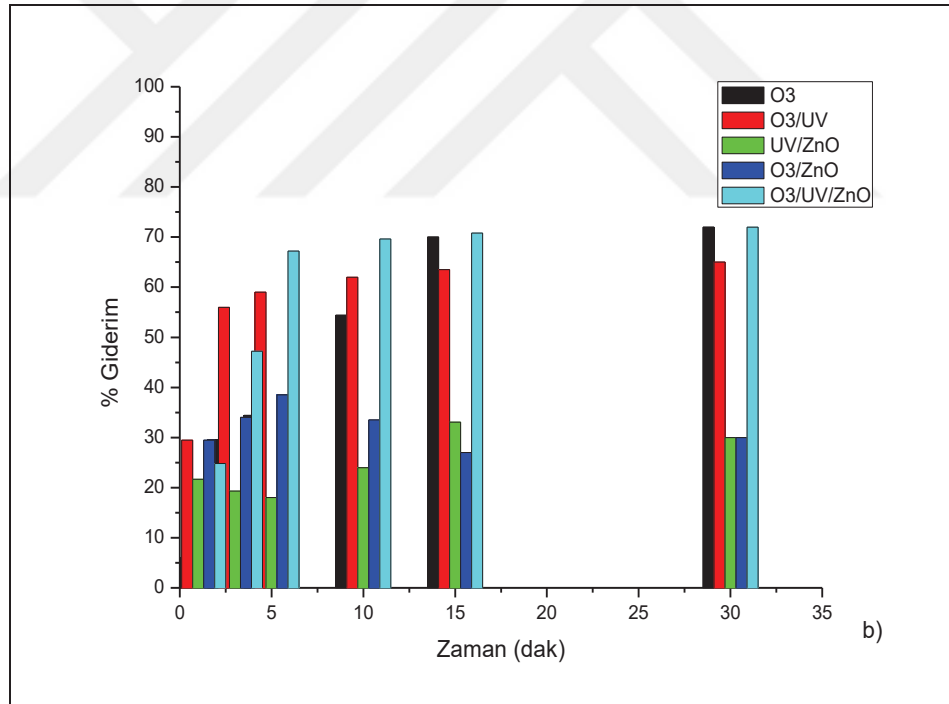
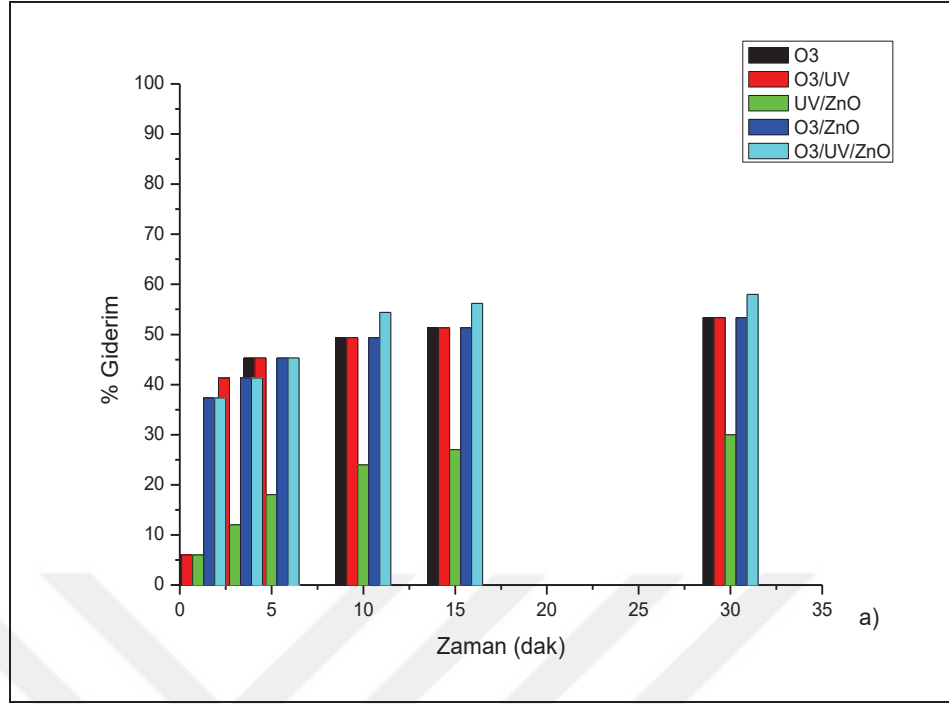
Literatürde DCF'nin fitotoksisite çalışmalarına göre; Hammad ve diğ. (2018), *Zea mays* (mısır)'ın büyümesi ve gelişmesi üzerinde DCF'nin olumsuz etkisinin

olduğunu bildirmiş ve DCF'nin bitkiler üzerinde sitotoksik ve genotoksik etkilere neden olabileceğini doğrulamıştır. Feito ve diğ. (2012), DCF'ye maruz kalan eğrelti otu *Polystichum setiferum*'un, sırasıyla 300 ng/L ve 30 ng/L konsantrasyonlarında DNA üzerinde artan mitokondriyal aktivite ve kronik etkiler gösterdiğini belirlemişlerdir. Kummerová ve diğ. (2016), çalışmalarında su mercimeği *Lemnaminor* üzerine DCF'nin fitotoksitesini araştırmışlar ve 100 µg/L DCF'ye maruz kalındığında, bitkide klorofil değişikliklere neden olduğunu tespit etmişlerdir. Sathishkumar ve diğ. (2020), DCF'nin ekolojik riskini araştırdıkları çalışmalarında da DCF'nin bitkilerde hem sitotoksositeye hem de genotoksositeye neden olabileceğini belirlemişlerdir. Lashuk ve Yargeau (2021), heterojen fotokatalitik ozonlama ile kirlenmiş sularda ekotoksosite azalmasını inceledikleri çalışmalarında; fotokatalitik ozonlamanın kalıcı organik bileşikleri uzaklaştırmak için verimli bir yöntem olduğunu bulmuşlardır. Toksisite sonuçlarının %86'sına göre, fotokatalitik ozonlama prosesinden sonra toksisitede herhangi bir artış olmadığını belirlemişler ve su arıtma sırasında üretilen toksik dönüşüm ürünlerinin sonucu olarak toksisitede artışlar olabileceğini bildirmişlerdir. Literatüre kıyasla bu çalışma ile başta toksik olan 10 mg/L DCF'nin ozon ve fotokatalitik ozon prosesleri ile arıtım sonrasında *Lepidium sativum* bahçe teresi bitkisi üzerine olumlu etki yaparak; bitki kökünde büyümeyi ve çimlenmeyi hızlandırdığı ve toksik etki göstermediği tespit edilmiştir. Gövde de ise toksik etkinin devam etmesinden dolayı arıtım şartlarının geliştirilmesi gerektiği düşünülmektedir.

### **4.3. Triklosan Arıtılabilirliği**

#### **4.3.1. TCS başlangıç konsantrasyonunun giderim verimleri üzerine etkisi**

TCS sentetik çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonlarının giderim verimleri üzerine etkisinin belirlenmesi için; çözeltilerin farklı konsantrasyonlarında (5 mg/L ve 10 mg/L), orijinal pH (5-7) değerinde, 2x8W UVC ışık etkisinde, 0,1 g/L ZnO katalizör ve 5 ppm O<sub>3</sub> dozu kullanımında farklı İOP şartlarında (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, UV/ZnO, O<sub>3</sub>/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO) arıtılabilirlik çalışmaları yapılmıştır. Sonuçlar KOİ giderim verimleri üzerinden Şekil 4.19'da ve TOK giderim verimleri üzerinden ise Şekil 4.20' de verilmiştir.



Şekil 4.19. TCS çözeltileri KOİ giderim verimleri, a) 5mg/L TCS ve b) 10mg/L TCS konsantrasyonu ( $O_3= 5$  ppm,  $UVC= 2 \times 8W$ , 0,1g/L ZnO,  $t= 30$  dak,  $pH=5-7$  arası)

Şekil 4.19.a ve 4.19.b'ye göre; TCS başlangıç konsantrasyonunun artması,  $O_3$  prosesine olumlu etki ederek 30 dakikalık reaksiyon süresinde KOİ giderim



verimlerinin %53'den %72'ye artmasını sağlamıştır. O<sub>3</sub> prosesinde giderim verimlerinin düşük olmasına yan ürün oluşumu neden olmaktadır.

Literatürde ozon oksidasyonu ile arıtma çalışmalarında yan ürün oluşumu gözlenmektedir. Sundrarajan ve diğ. (2007), ozonlamanın H<sub>2</sub>O ve CO<sub>2</sub>'e tam mineralizasyon ile sonuçlanmadığını; aldehitler, organik asitler ve ketonlar gibi oksidasyon ürünlerinin oluşumuna neden olduğunu desteklemektedir. Richardson ve diğ. (1999), aldehitlerin, ketonların ve karboksilik asitlerin gözlenen başlıca yan ürün sınıfları olduğunu belirtmiştir. TCS ile yapılan farklı çalışmalarda da karboksilik asitler ana reaksiyon ürünleri olarak belirlenmiştir (Orhon ve diğ., 2017; Munoz ve diğ., 2012; Son ve diğ., 2010). Chen ve diğ. (2012), çalışmalarında TCS'nin ozonlama yan ürünlerini incelemişler; 2,4 diklorofenol, 4-klorokatekol, monohidroksi-triklosan ve dihidroksi-triklosanı TCS'nin dönüşüm ürünleri olarak belirlemişlerdir. Orhon ve diğ. (2017), TCS'nin ozonlama ile giderimi çalışmalarında bozunma yan ürünleri olarak 2,4-diklorofenol, 4-klorokatekol ve iki tanımlanamayan bileşik belirlemişlerdir.

Fotolitik ozon oksidasyon prosesinde 5 mg/L TCS'de %53 ve 10 mg/L TCS'de %65 KOİ giderim verimleri 30 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilmiştir. 5 mg/L TCS konsantrasyonunda O<sub>3</sub>/UV ve O<sub>3</sub> proseslerinin giderim verimleri birbirine yakın bulunmuştur. 10 mg/L TCS konsantrasyonunda ise O<sub>3</sub>/UV prosesine ait giderim verimi 10 dakikada %62 olarak belirlenmiştir. Fotolitik ozon prosesi kısa reaksiyon süresinde KOİ giderim verimlerine olumlu yönde etki etmiş ve O<sub>3</sub> prosesine göre yüksek verim elde edilmiştir. Reaksiyon süresi 30 dakikaya uzatıldığı zaman, O<sub>3</sub>/UV prosesine ait KOİ veriminin O<sub>3</sub> prosesine göre düşük olduğu belirlenmiştir. TCS başlangıç konsantrasyonunun artması ile O<sub>3</sub>/UV prosesinin, ozon prosesine göre etkinliğinin az olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, reaksiyonun ilk 10 dakikasında UV ışık KOİ giderim verimlerine olumlu etki etmiştir. Sürenin 30 dakikaya uzaması verimleri iyileştirmemiştir. TCS'nin foto oksidasyonla arıtımında UV'nin etkisini belirlemek için kontrol deneyleride yapılmıştır. UV prosesi ile %25 KOİ giderimi elde edilmiştir.

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde katalizör olarak ZnO katalizörü kullanılmıştır. ZnO, yüksek katalitik aktivitesi nedeniyle TCS fotokatalizi için yaygın olarak

kullanılan bir katalizördür (Kosera ve diğ., 2017; Kumar ve Rao, 2015; Lee ve diğ., 2016). Şekil 4.19.a ve Şekil 4.19.b'ye göre fotokatalitik oksidasyon prosesi ile her iki konsantrasyon şartında da maximum %30 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonunun artması, bu proses şartında KOİ giderim verimlerini arttırmamıştır. UV/ZnO prosesinin, TCS'nin mineralizasyonunda ozon ve fotolitik ozon prosesleri kadar etkili olmadığı görülmüştür. UV/ZnO prosesi ile 30 dakikalık reaksiyon süresinde 5 mg/L ve 10 mg/L TCS konsantrasyonlarında elde edilen KOİ verimlerine, O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV prosesleri ile reaksiyonların ilk 5 dakikasında ulaşılmıştır. Azarpira ve diğ. (2019), 10 mg/L TCS'nin UV/iyot/ZnO prosesi ile 20 dakika fotokatalitik bozunması çalışmalarında; suyun döner yataklı biyolojik reaktöre beslenerek, 1,5 saatlik havalandırma sonrasında KOİ'nin neredeyse tamamının giderilebildiğini belirlemiştir. Bu sonuçlara göre, UV/ZnO proses uygulamasında KOİ'nin tamamının giderilebilmesi için reaksiyon şartlarının iyileştirilmesi gerekmektedir.

Katalitik ozon oksidasyon prosesinde Şekil 4.19.a'da 5 mg/L TCS konsantrasyonunda 30 dakikalık reaksiyon sonunda %53 KOİ giderim verimi belirlenmiştir. Şekil 4.19.b'de ise 10 mg/L TCS konsantrasyonunda %30 KOİ verimi elde edilmiştir. 10 mg/L TCS başlangıç konsantrasyonu ile en yüksek giderim verimi %39 olarak bulunmuştur.

Bu sonuçlara göre; TCS başlangıç konsantrasyonunun artması O<sub>3</sub>/ZnO prosesi ile yapılan çalışmalarda KOİ giderim verimlerini olumsuz yönde etkilemiştir. 5 mg/L TCS başlangıç konsantrasyonunda; O<sub>3</sub>/ZnO prosesinin KOİ giderim veriminde O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV prosesleri ile aynı etkiye sahip olduğu ve UV/ZnO prosesine göre ise etkinliğinin fazla olduğu görülmüştür. 10 mg/L TCS konsantrasyonunda ise O<sub>3</sub>/ZnO prosesi, KOİ giderim veriminde UV/ZnO prosesi ile benzer etki göstermiş ve O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV proseslerine göre de etkinliğinin düşük olduğu belirlenmiştir. O<sub>3</sub>/ZnO prosesinde, 5 mg/L ve 10 mg/L TCS konsantrasyonunda ve 30 dakikalık reaksiyon süresinde, ozon jeneratörünün çalışma süreleri sırasıyla 1646 sn ve 519 sn olarak belirlenmiştir. Buna göre reaksiyon boyunca tüketilen ozon dozunun 10 mg/L TCS konsantrasyonu için yeterli olmadığı ve buna bağlı olarak da KOİ verimlerinin düşük olduğu görülmüştür. Tüketilen ozon dozuna göre daha az \*OH radikalleri üretilmiş ve bu da TCS mineralizasyonuna olumsuz etki etmiştir. Uygulanan katalizör miktarı

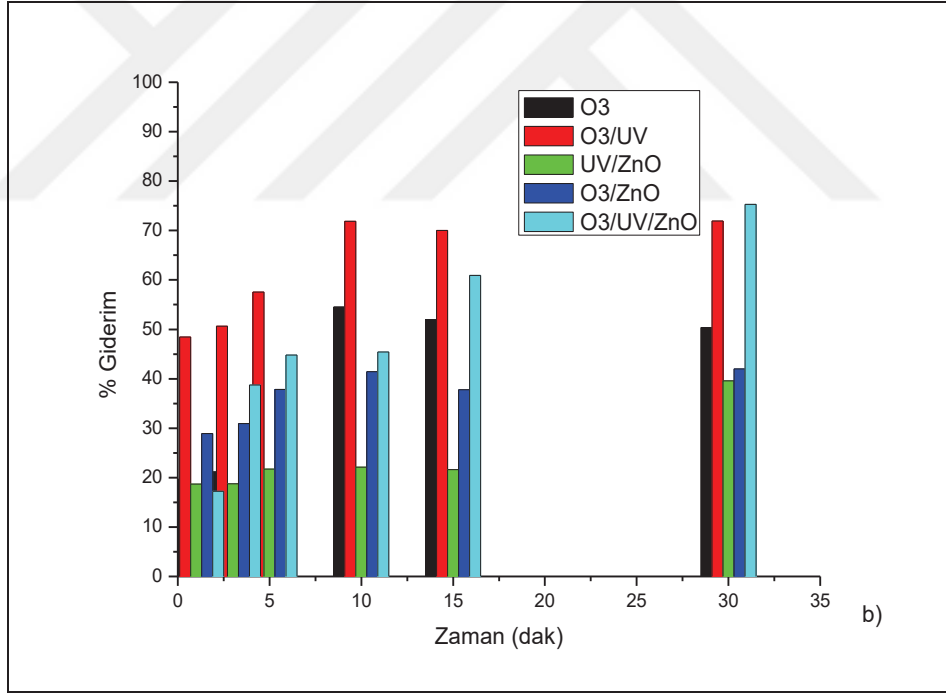
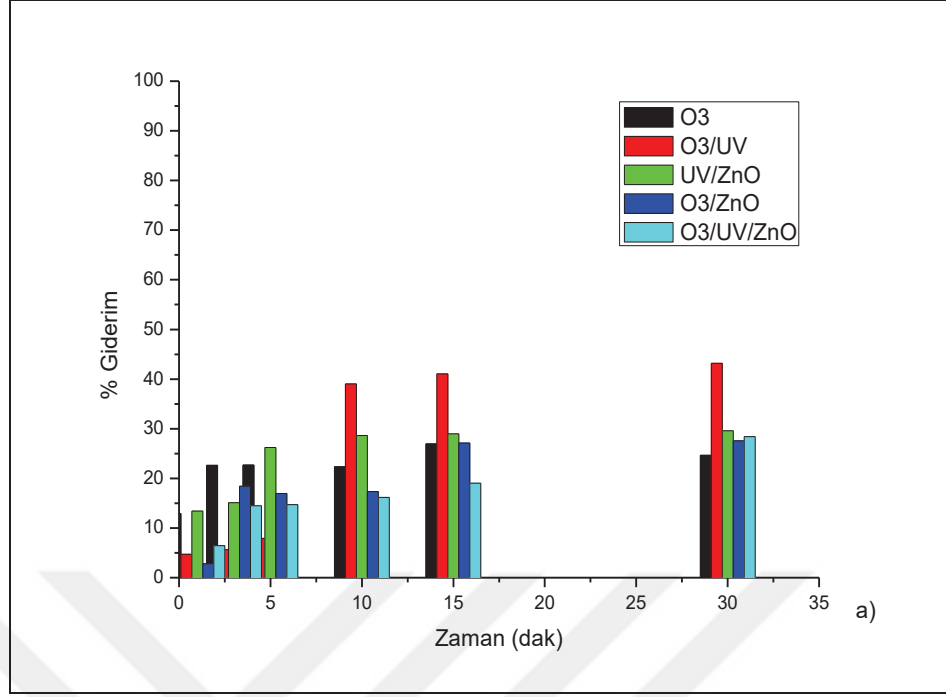
veya ozon dozu üzerinde yapılacak değişiklikler ile katalitik ozon proses şartlarında iyileştirme yapılarak prosesin etkinliği artırılabilir. Baskın mekanizmanın oksidasyon olduğunu ispatlamak için kontrol deneyi yapılmış ve TCS'nin arıtılabilirliğinde ZnO'nun KOİ giderimine %4,92 etki ettiği bulunmuştur. Bu sonuca göre ZnO'nun katalizör olarak görev yaptığı belirlenmiştir.

Çalışmada kullanılan katalizörün etkinliğini arttırmak için fotokatalitik ozon oksidasyon proses çalışmaları da yapılmıştır. O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesi ile 30 dakikalık reaksiyon süresinde 5 mg/L TCS konsantrasyonunda %58 ve 10 mg/L TCS konsantrasyonunda %72 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Bu proses şartında TCS konsantrasyonunun artması KOİ verimlerine olumlu etki etmiştir. 5 mg/L TCS konsantrasyonunda KOİ giderim verimlerine göre TCS'nin mineralizasyonunda O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesinin, en etkili proses olduğu belirlenmiştir. 10 mg/L TCS konsantrasyonunda ise O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesinin %70 KOİ verim ile ilk 10 dakikada en etkili proses olduğu görülmüştür. 15. dakikadan sonra tüm reaksiyon süresi boyunca O<sub>3</sub>/UV/ZnO ve O<sub>3</sub> proseslerinde KOİ giderimlerinin eşit olduğu, diğer oksidasyon proseslerine göre ise fotokatalitik ozon oksidasyon prosesinin etkinliğinin yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.19.a'ya göre; 30 dakikalık reaksiyon boyunca, 5 mg/L TCS başlangıç konsantrasyonunda sırasıyla O<sub>3</sub>/UV/ZnO > O<sub>3</sub>/ZnO = O<sub>3</sub>/UV = O<sub>3</sub> > UV/ZnO proses şartlarında en iyi KOİ giderim verimleri belirlenmiştir.

Şekil 4.19.b'ye göre; uygulanan proseslerin KOİ giderim verimlerine göre sıralaması ise; O<sub>3</sub>/UV/ZnO = O<sub>3</sub> > O<sub>3</sub>/UV > O<sub>3</sub>/ZnO = UV/ZnO prosesleri şeklindedir.

Farklı oksidasyon prosesleri ile yapılan TCS'nin arıtılabilirlik çalışma sonuçlarına göre; her iki başlangıç konsantrasyonunda da O<sub>3</sub>/UV/ZnO, O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV oksidasyon prosesleri, KOİ giderimleri için en etkili prosesler olarak belirlenmiştir. TCS başlangıç konsantrasyonunun artması ile bu proses şartlarında KOİ giderim verimlerinin arttığı ve daha iyi TCS mineralizasyon sonuçlarının elde edildiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.20. TCS çözeltileri TOK giderim verimleri, a) 5mg/L TCS ve b) 10mg/L TCS konsantrasyonu ( $O_3= 5$  ppm, UVC= 2x8W, 0,1g/L ZnO, t= 30 dak, pH= 5-7 arası)

Şekil 4.20.a ve 4.20.b’de 30 dakikalık reaksiyon süresinde  $O_3$  oksidasyon prosesinde TCS başlangıç konsantrasyonunun 5 mg/L’den 10 mg/L’ye yükselmesi TOK giderim verimlerine olumlu yönde etki ederek, verimlerin %25’den %50’ye artmasını sağlamıştır. 10 mg/L TCS konsantrasyonunda 10. dakikada %55 olan TOK giderim

verimi, reaksiyon süresinin 30 dakikaya uzaması ile verimin %50'ye düşüşüne neden olmuştur. 5 mg/L TCS konsantrasyonunda ozon jeneratörünün çalışma süresi 1489 sn iken, 10 mg/L TCS konsantrasyonunda ise 146 sn olarak belirlenmiştir. Ozon jeneratörünün daha kısa süre çalışması verimleri olumlu yönde etkilerken, daha uzun süre çalışması verimlerde düşüşe neden olmuştur. Deneyle aynı sürede gerçekleştirilmesine rağmen, her deney şartında reaktör içerisinde oluşan reaksiyona bağlı olarak ozon tüketimi ve ozon jeneratörü çalışma süreleri farklılık göstermektedir. Verimlerdeki düşüşe TCS'nin doğrudan ozonlanması sırasında oluşan dönüşümler ve yan ürünler neden olabilir. Literatürde, TCS'nin sadece ozonlama çalışmalarında, oluşan yan ürünlerin TCS bileşiğinden daha toksik olabileceğine dair bazı kanıtlar belirlenmiştir (Canosa ve diğ., 2005; Chen ve diğ., 2012; Orhon ve diğ., 2017).

TCS başlangıç konsantrasyonundaki artış, fotolitik ozon prosesinde TOK giderim verimlerinin de artmasına neden olmuştur. Şekil 4.20.a ve 4.20.b'ye göre, O<sub>3</sub>/UV oksidasyon prosesinde sırasıyla %43 ve %72 TOK giderimleri elde edilmiştir. 10 mg/L TCS konsantrasyonunda %72 TOK verimine 10. dakikada ulaşılmış ve sürenin 30 dakikaya uzaması TOK verimlerini değiştirmemiştir. Her iki başlangıç konsantrasyonunda TOK verimlerine göre O<sub>3</sub>/UV prosesi O<sub>3</sub> prosesine kıyasla en etkili proses olarak belirlenmiştir. Fotolitik ozon prosesinde UVC ışık etkisi ile ortamda daha fazla \*OH radikalleri oluşmuş ve O<sub>3</sub> prosesine göre daha etkili bir arıtım gerçekleşmiştir.

ZnO katalizörün kullanıldığı fotokatalitik oksidasyon prosesinde, Şekil 4.20.a'da 5 mg/L TCS konsantrasyonda %30 ve Şekil 4.20.b'de 10 mg/L TCS konsantrasyonunda ise %40 TOK giderim verimleri elde edilmiştir. TCS başlangıç konsantrasyonunun artması giderim verimlerinde az da olsa artışa neden olmuştur. 5 mg/L TCS konsantrasyonunda UV/ZnO prosesinin TOK verimleri üzerinde O<sub>3</sub>/UV prosesine göre etkinliğin az olduğu, O<sub>3</sub> prosesine göre ise etkinliğinin biraz daha iyi olduğu belirlenmiştir. 10 mg/L TCS başlangıç konsantrasyonunda ise UV/ZnO oksidasyon prosesinin, O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV prosesleri kadar etkili olmadığı görülmüştür. Bu proses şartında verimlerin düşük olması; \*OH radikallerinin az oluşmasına veya yan ürün oluşumuna bağlı olabilir. Liu ve diğ. (2013), düşük TCS başlangıç konsantrasyonunda yaptıkları çalışmalarında, fotoelektrokatalitik prosesi ile 1 saatlik

reaksiyon sonunda %60 TOK giderim verimlerine ulaşabilmişlerdir. Yu ve diğ. (2006), TCS'nin fotokatalitik oksidasyonu çalışmasında 9 mg/L TCS başlangıç konsantrasyonunda, 100 mg/L TiO<sub>2</sub> katalizör ve 15 W UV ışık kaynağı kullanımında ilk 1 saatlik reaksiyonda %38,4 ve 6 saat sonunda da %79,4'lük TOK giderim verimleri elde etmişlerdir. Fotokatalitik bozunmanın, TCS'nin gideriminde önemli bir yere sahip olduğunu, ancak kısa sürede tamamen mineralize edemediğini belirtmişlerdir. Bu duruma oluşan ara ürünlerin neden olduğunu, ara ürünlerin bozunmasının büyük ölçüde TiO<sub>2</sub> partikülleri üzerindeki adsorpsiyon yeteneklerine bağlı olduğunu tespit etmişlerdir. Kosera ve diğ. (2017), TCS'nin ZnO katalizörü ile heterojen fotokataliz çalışmasında 10 mg/L TCS konsantrasyonunda, 125 W cıva buharı lambası ile 24 saatlik reaksiyon sonunda %54,2'lik mineralizasyon elde etmişlerdir. ZnO benzeri mekanizmanın kullanılması, <sup>•</sup>OH radikalinin bozunmasına yol açtığından ve TCS'yi verimli bir şekilde uzaklaştırabilmek için sadece fotolizi değil, fotokatalizin de kullanılması gerekebileceğini belirtmişlerdir. Çalışmaları sonucunda TCS'nin yaklaşık %50'sinin mineralizasyonu için fotoliz prosesinde 26 saatten daha uzun bir reaksiyon süresi gerekli olduğunu, ZnO kullanıldığında ise bu sürenin 22,56 saate düştüğünü bulmuşlardır. Li ve diğ. (2019), TCS'nin geliştirilmiş fotokatalitik degradasyonu çalışmasında ise Ag/BiVO<sub>4</sub>/rGO katalizör kullanımında 100 dakikalık reaksiyon sonunda %59,7'lik TOK giderimi ile TCS'nin mineralizasyonunu sağlamışlardır. Rafqah ve diğ. (2006), UV/TiO<sub>2</sub> fotokatalitik oksidasyon prosesi ile TCS'nin %90 mineralizasyonuna 10 saatlik ışınlama süresinden sonra ulaşmışlardır. Liu ve diğ. (2013), çalışmalarında da TCS'nin bozunma işlemi sırasında bazı organik ara maddelerin oluştuğunu ve bu nedenle TOK giderimleri için daha uzun zamana ihtiyaç olduğu sonucuna varmışlardır. UV/ZnO prosesi ile 30 dakikada elde ettiğimiz TOK giderim verimine literatürde 1 saatlik reaksiyon sonunda ulaşıldığı görülmüştür. Buna göre uyguladığımız UV/ZnO prosesin etkili olduğu, fakat yeterli olmadığı görülmektedir. Bu prosesin etkinliğini arttırmak için proses şartlarının iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada UV/ZnO prosesi ile elde edilen sonuçlar literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırıldığında; TCS'nin tam mineralizasyonu için reaksiyon süresinin yetersiz olduğu, daha uzun reaksiyon süreleri ile çalışılması gerektiği belirlenmiştir.



TCS'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarında ZnO katalizör ile yapılan katalitik ozon proses çalışmalarında 30 dakikalık reaksiyon süresinde Şekil 4.20.a ve Şekil 4.20.b'ye göre %28 ve %42 TOK giderim verimleri belirlenmiştir. TCS başlangıç konsantrasyonunun artması, verimleri az da olsa arttırmıştır. 5 mg/L TCS'nin arıtılabilirlik çalışmalarından elde edilen TOK giderim sonuçlarına göre; O<sub>3</sub>/ZnO prosesinin O<sub>3</sub>/UV ve UV/ZnO prosesleri kadar etkili olmadığı ve O<sub>3</sub> prosesi ile ise aynı seviyede giderim sağlandığı tespit edilmiştir. 10 mg/L TCS konsantrasyonunda ise TOK gideriminde katalitik ozon prosesinin, UV/ZnO prosesine göre biraz daha etkili olduğu, O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV proseslerine göre ise etkinliğinin daha az olduğu görülmüştür.

Katalitik ozon prosesinin etkinliğini arttırarak, daha fazla •OH radikallerinin oluşmasını sağlayabilmek için UV ışık kullanılarak fotokatalitik ozon oksidasyon çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.20.a ve Şekil 4.20.b'de verilen O<sub>3</sub>/UV/ZnO fotokatalitik ozon prosesinde 30 dakikalık reaksiyon sonunda sırasıyla %28 ve %75 TOK giderim verimleri elde edilmiştir. TCS başlangıç konsantrasyonunun artması O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesinde TOK giderim verimlerini de arttırmıştır. Düşük TCS konsantrasyonunda TOK gideriminde, O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesinin O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/ZnO proseslerine göre az da olsa etkili, O<sub>3</sub>/UV ve UV/ZnO proseslerine göre ise etkinliğinin az olduğu görülmüştür. Reaksiyon sonucunda ortamda yeterli •OH radikallerinin oluşmaması verimlerin düşük olmasına sebep olabilir. 10 mg/L TCS başlangıç konsantrasyonunda ise O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesinin, diğer proseslere göre en etkili proses olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.20.a'ya göre; 30 dakikalık reaksiyon boyunca en iyi TOK giderim verimleri sırasıyla O<sub>3</sub>/UV > UV/ZnO > O<sub>3</sub>/UV/ZnO > O<sub>3</sub>/ZnO > O<sub>3</sub> proses şartlarında elde edilmiştir.

Şekil 4.20.b'ye göre ise O<sub>3</sub>/UV/ZnO > O<sub>3</sub>/UV > O<sub>3</sub> > O<sub>3</sub>/ZnO > UV/ZnO proseslerinde en iyi TOK giderim verimleri belirlenmiştir.

TCS arıtılabilirlik çalışmalarına ait TOK giderim sonuçlarına göre 5 mg/L ve 10 mg/L TCS konsantrasyonları için en etkili prosesler olarak O<sub>3</sub>/UV ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO



ozon oksidasyon prosesleri tespit edilmiştir. Bu proses şartlarında TOK verimlerinin arttığı ve TCS mineralizasyonu için daha iyi sonuçların elde edildiği belirlenmiştir.

Farklı başlangıç kirletici konsantrasyonları ile çalışıldığı için, proseslerin karşılaştırılması sadece giderim verimleri üzerinden değil, giderilen KOİ ve TOK konsantrasyonları göz önüne alınarak da yapılmıştır (Tablo 4.17).

Tablo 4.17. TCS çözeltilerinde giderilen KOİ ve TOK konsantrasyonları

Başlangıç TCS Kirletici Konsantrasyonu (mg/L)	Proses	Başlangıç KOİ konsantrasyonu (mg/L)	Giderilen KOİ konsantrasyonu (mg/L)	Başlangıç TOK konsantrasyonu (mg/L)	Giderilen TOK konsantrasyonu (mg/L)
5	O <sub>3</sub>	6	3,18	4	1,00
	O <sub>3</sub> /UV		3,18		1,72
	UV/ZnO		1,80		1,20
	O <sub>3</sub> /ZnO		3,18		1,12
	O <sub>3</sub> /UV/ZnO		3,48		1,12
10	O <sub>3</sub>	10	7,2	7	3,50
	O <sub>3</sub> /UV		6,5		5,04
	UV/ZnO		3,0		2,80
	O <sub>3</sub> /ZnO		3,0		2,94
	O <sub>3</sub> /UV/ZnO		7,2		5,25

Tablo 4.17'ye göre başlangıç TCS konsantrasyonunun 5 mg/L'den 10 mg/L'ye artması O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO proseslerine olumlu etki etmiş ve giderilen KOİ konsantrasyonlarının sırasıyla 2,3 ve 2,1 kat arttırmıştır. O<sub>3</sub>/UV ve UV/ZnO proseslerinde ise 2,0 ve 1,7 kat artışlara neden olmuştur. KOİ giderimine en düşük oranda etki ise katalitik ozon prosesinde 0,9 kat olarak belirlenmiştir. Konsantrasyon artışlarının giderilen TOK üzerine en yüksek etkisi 4,7 kat olarak O<sub>3</sub>/UV/ZnO fotokatalitik ozon prosesinde elde edilmiştir. Giderilen TOK sonuçlarına göre; O<sub>3</sub> prosesinde 3,5 kat, O<sub>3</sub>/UV prosesinde 2,9 kat, O<sub>3</sub>/ZnO prosesinde 2,6 kat ve en düşük etkinin görüldüğü UV/ZnO prosesinde ise 2,3 kat artış olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlardan TCS'nin başlangıç konsantrasyonunun artmasının proseslere olumlu etki ederek verimleri arttırdığı görülmüştür. O<sub>3</sub>/UV/ZnO, O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV proseslerinin TCS'nin artırılabilirliğinde en etkili prosesler olduğu tekrar tespit edilmiştir.

Ayrıca TCS'nin oksidasyonu esnasında çözeltideki iyon konsantrasyonları değişiminin gözlenmesi bozunma mekanizması ve oluşan yan ürünler hakkında

değerlendirme yapmaya katkı sağlayabileceğinden, bu çalışmada klor iyonunun reaksiyon boyunca değişimi de incelenmiştir. O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, UV/ZnO, O<sub>3</sub>/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO oksidasyon prosesleri ile farklı TCS konsantrasyonlarında yapılan çalışma sonuçlarına göre; klor iyonunun 30 dakikalık reaksiyon sonunda artış gösterdiği belirlenmiştir. Rafqah ve diğ. (2006), TCS'nin UV/TiO<sub>2</sub> prosesi ile fotokatalitik oksidasyon çalışmalarında ışınlama süresinin bir fonksiyonu olarak klorür iyonlarının oluşumunu gözlemlemişlerdir. Liu ve diğ. (2013), fotoelektrokatalitik proses çalışmalarında da klorür konsantrasyonunu izlemişler, Cl<sup>-</sup> konsantrasyonunun ışınlama süresi ile birlikte arttığını ve bu durumun klorun bozunma sırasında benzen halkasından serbest bırakıldığını gösterdiğini belirtmişlerdir. Yapılan çalışmada literatürle uyumlu sonuçlar belirlenmiş ve TCS'nin bozunması ile çözeltide klor iyonu miktarı artmıştır.

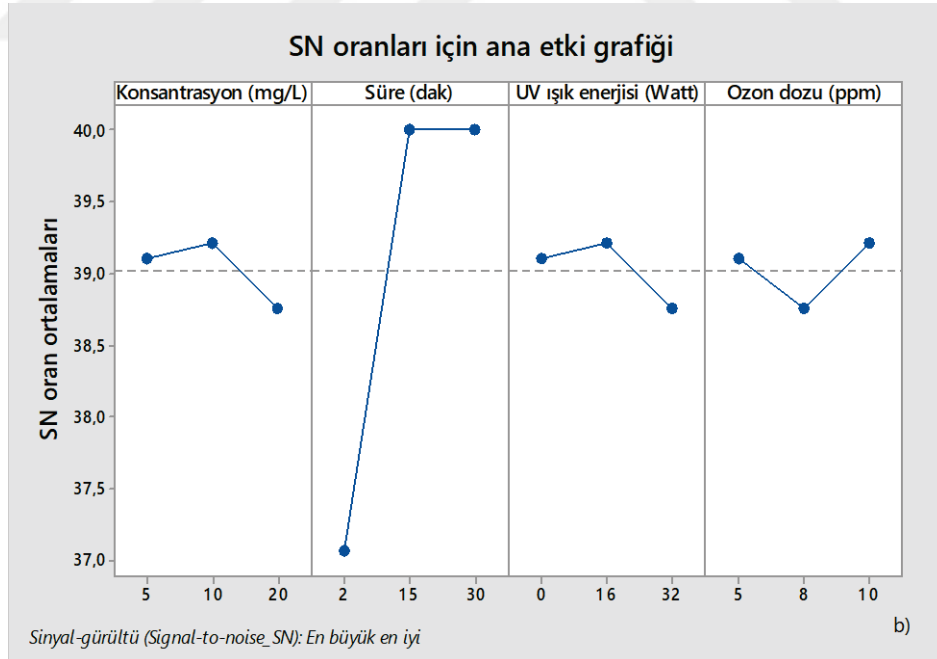
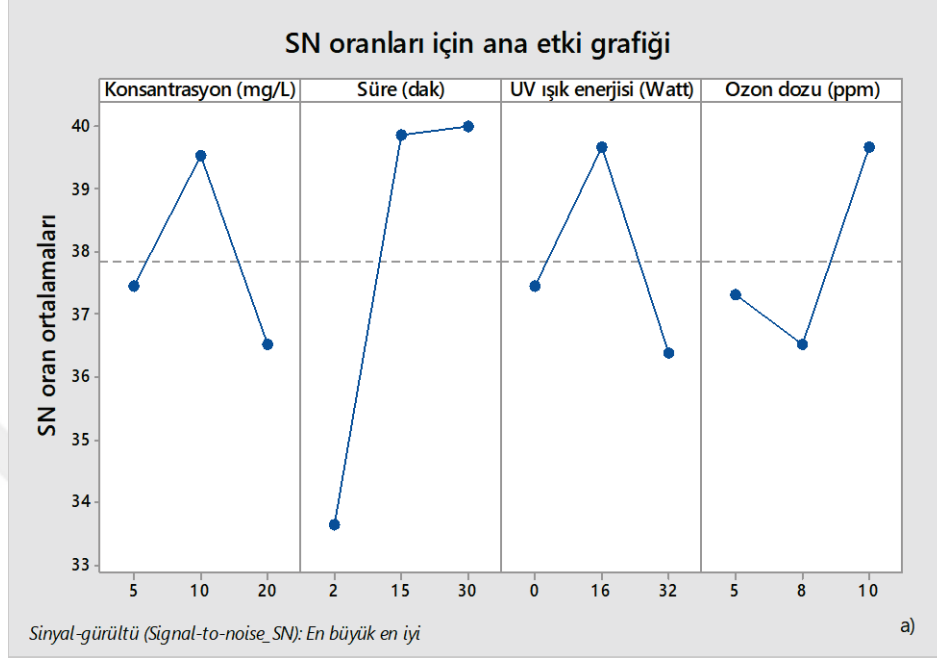
#### 4.3.2. TCS'nin arıtılabilirliğinin deneysel tasarım uygulayarak değerlendirilmesi

TCS sentetik çözeltilerinin arıtılabilirliğinin belirlenmesi için L9 ortogonal dizisi seçilerek Taguchi deneysel tasarımı uygulanmıştır. 0,1 g ZnO ve 0,1 g In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörleri kullanılarak, orijinal pH (5-7 arası) değerinde, farklı ozon dozlarında, UV ışık etkisinde, 30 dakikalık reaksiyon süresinde katalitik ve fotokatalitik ozon oksidasyon proses şartlarında çalışmalar yapılmıştır. Deneysel çalışma sonuçları, HPLC analizlerinden belirlenen etken madde konsantrasyonlarına göre giderim verimleri hesaplanarak Tablo 4.18'de değerlendirilmiştir.

Tablo 4.18. TCS çalışması L9 ortogonal dizisine göre deneysel tasarım sonuçları

Deney no	Konsantrasyon (mg/L)	Süre (dak)	UV ışık enerjisi (Watt)	Ozon dozu (ppm)	TCS Giderimi (%)	
					ZnO	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	5	2	0	5	41,36	73,35
2	5	15	2x8	8	100	100
3	5	30	4x8	10	100	98,9
4	10	2	2x8	10	89,30	76,03
5	10	15	4x8	5	100	100
6	10	30	0	8	100	100
7	20	2	4x8	8	3,15	89,15
8	20	15	0	10	100	100
9	20	30	2x8	5	100	100

Tablo 4.18’de TCS giderim verimi sonuçlarına göre Taguchi üzerinden sinyal gürültü oranları (S/N ratio), Denklem (4.1)’deki bağıntı kullanılarak hesaplanmış ve sonuçları Şekil 4.21’de verilmiştir.



Şekil 4.21. TCS’nin S/N oranları için ana etkileri a) ZnO katalizör sonuçları, b) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör sonuçları

Şekil 4.21.a’da S/N oranları için ana etki grafiklerine göre katalizör olarak ZnO kullanıldığı zaman en iyi faktör kombinasyonları; 10 mg/L TCS konsantrasyonu, 30

dakika reaksiyon süresi, 2x8 W UV ışık enerjisi ve 10 ppm ozon dozu olarak belirlenmiştir. Şekil 4.21.b’de ise; 10 mg/L TCS konsantrasyonu, 15 dakika reaksiyon süresi, 2x8 W UV ışık ve 10 ppm ozon dozu In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör kullanımı için belirlenen en iyi faktör kombinasyonları olarak elde edilmiştir.

S/N oranlarına ait verilere göre ANOVA analizi yapılmış ve giderim verimlerine etki eden faktörlerin performansları arasındaki farklılıklar ortaya konulmuştur. Bu sayede bağımsız değişkenlerin bağımlı değişken üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. ANOVA analiz sonuçları Tablo 4.19 ve Tablo 4.20’de verilmiştir.

Tablo 4.19. TCS çalışmasına ait S/N oranı verileri ANOVA analizi (ZnO katalizör)

<b>Faktör</b>	<b>Serbestlik derecesi (Sd)</b>	<b>Kareler Toplamı (KT)</b>	<b>Kareler Ortalaması (KO)</b>	<b>F değeri</b>	<b>P değeri</b>
Konsantrasyon (mg/L)	2	14,2489	7,1244	0,38	0,699
Süre (dak)	2	79,2970	39,6485	5,00	0,053
UV ışık enerjisi (Watt)	2	17,0630	8,5315	0,47	0,648
Ozon dozu (ppm)	2	16,2346	8,1173	0,44	0,663
Hata (SS <sub>E</sub> )	6	112,59	18,766		
Toplam (SS <sub>T</sub> )	8	126,843			

Tablo 4.20. TCS çalışmasına ait S/N oranı verileri ANOVA analizi (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör)

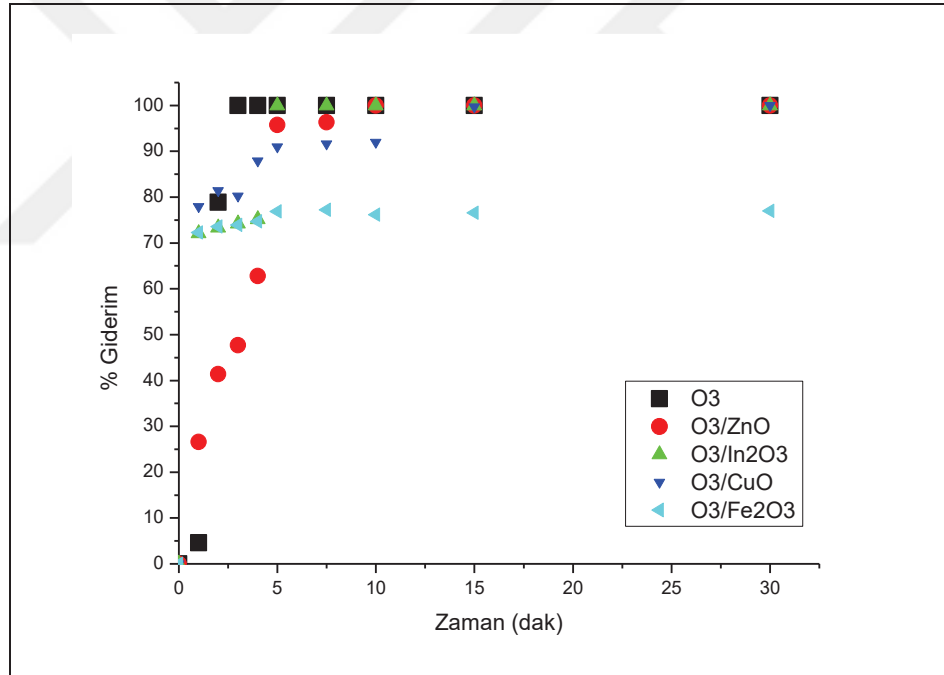
<b>Faktör</b>	<b>Serbestlik derecesi (Sd)</b>	<b>Kareler Toplamı (KT)</b>	<b>Kareler Ortalaması (KO)</b>	<b>F değeri</b>	<b>P değeri</b>
Konsantrasyon (mg/L)	2	0,3392	0,1696	0,06	0,945
Süre (dak)	2	17,264	8,6319	50,90	0,00
UV ışık enerjisi (Watt)	2	0,3392	0,1696	0,06	0,945
Ozon dozu (ppm)	2	0,3392	0,1696	0,06	0,945
Hata (SS <sub>E</sub> )	6	17,9422	2,9904		
Toplam (SS <sub>T</sub> )	8	18,2813			

Tablo 4.19’a göre ZnO katalizör kullanımında; konsantrasyon, süre, UV ışık enerjisi ve ozon dozuna ait P değerleri 0,05’ten büyük olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, parametrelerin tek başına bir önem arz etmediğini, parametreler arasındaki ikili etkileşimlerin TCS’nin artımında belirleyici olduğunu belirtmektedir. Tablo 4.20’de

ise konsantrasyon, UV ışık enerjisi ve ozon dozu verilerine ait P değerleri 0,05'ten büyük bulunmuş ve süre parametresinin P değerinin ise 0,05'ten küçük olduğu görülmüştür.  $\text{In}_2\text{O}_3$  katalizörü kullanıldığı zaman, süre parametresinin TCS giderim verimi üzerinde etkili olduğu sonucu elde edilmiştir.

#### 4.3.3. Katalizörlerin TCS çözeltisi arıtılabilirliği üzerine etkisi

Katalitik ozon prosesi ile TCS'nin arıtılabilirliğine farklı katalizörlerin etkisini belirlemek için Taguchi optimizasyonunun deney no 1 şartında çalışmalar yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.22'de verilmiştir. Etken madde deneyleri 30 dakika yapılmıştır. Genellikle reaksiyonların 10. dakikalarında TCS'nin maksimum bozunma sonuçlarına ulaşıldığı için etken madde şekillerinde 10. dakika verilerine kadar kullanılmıştır.

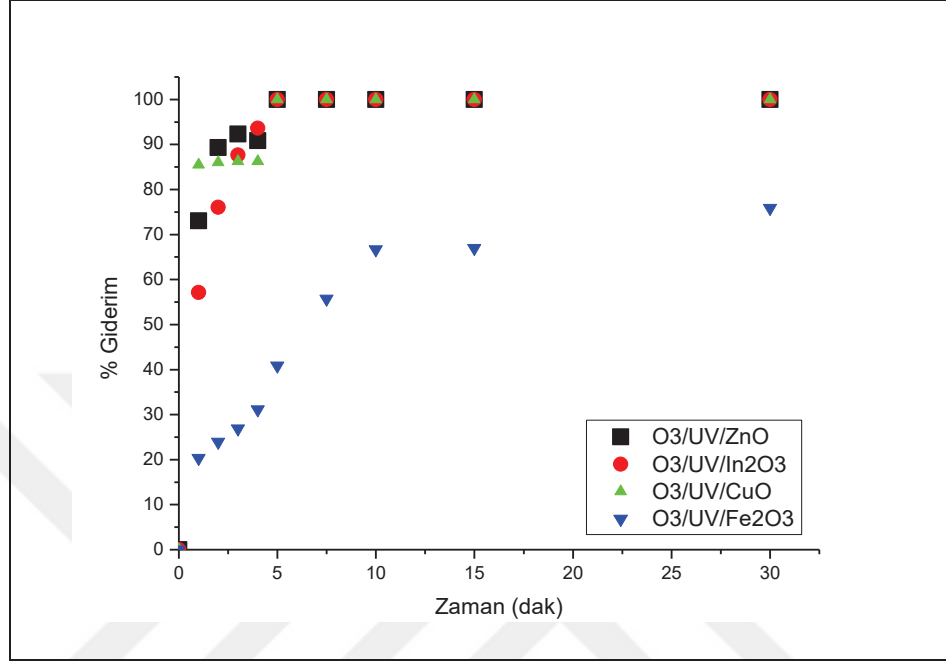


Şekil 4.22. Katalizörlerin TCS giderim verimi üzerine etkisi ( $C_0=5$  mg/L TCS,  $O_3=5$  ppm,  $t=30$  dak, katalizör miktarı = 0,1 g/L, pH= 5-7 arası)

Şekil 4.22'ye göre; katalitik ozon prosesi ile 5 mg/L TCS'nin arıtılabilirlik çalışmalarında  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  katalizörü hariç diğer katalizörlerin kullanımında 5. dakikadan itibaren %90'ın üzerinde TCS etken madde giderim verimleri belirlenmiştir.  $O_3 > O_3/\text{In}_2\text{O}_3 > O_3/\text{ZnO} > O_3/\text{CuO} > O_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  oksidasyon proseslerinde en yüksek TCS giderim verimlerine ulaşılmıştır. Yapılan çalışmalara göre ozonlama prosesi ile

%80'in üzerinde TCS giderim verimleri sağlanabilmektedir (Kwarciak-Kozłowska, 2019; Chen ve diğ., 2012; Hernández-Leal ve diğ., 2011; Snyder ve diğ., 2006). Orhon ve diğ. (2017), 5 mg/L TCS'nin en yüksek ozon dozunda (24 mg/L ve 70 mg/L) bozunmasının hızlı olduğunu ve 2 dakikalık ozonlamadan sonra bozunmanın tamamlandığını ve düşük ozon dozlarında tam TCS giderimi sağlamak için daha uzun ozonlama sürelerine ihtiyaç olduğunu belirtmişlerdir. Huang (2010), 6,5 mg/L TCS içeren suya 24 dakika süreyle 16,6 mg/L ozon dozu uygulandığında TCS'nin tamamen giderildiğini gözlemlemiştir. Literatüre kıyasla yaptığımız çalışma neticesinde; 5 mg/L TCS konsantrasyonunda, düşük ozon dozunda (5 ppm) ve 3 dakika gibi kısa reaksiyon süresinde %100 TCS giderimi elde edilmiştir. TCS'nin arıtımında ozonlamaya alternatif oksidasyon proseslerinin belirlenmesi için katalitik ozon proses çalışmaları ile devam edilmiştir. Kullanılan katalizörler arasında en iyi etkiyi  $In_2O_3$  katalizörü göstermiş ve reaksiyonun 5. dakikasında %100 giderim verimi elde edilmiştir. ZnO katalizörü kullanıldığı zaman ise 10. dakikada %100 bozunma gerçekleşmiştir. Kosera ve diğ. (2017), ZnO katalizörü kullandıkları heterojen fotokataliz çalışmalarında 10 mg/L TCS'nin 20 dakikada %90'dan fazlasının bozunduğunu belirlemişlerdir. CuO katalizörü ile yapılan  $O_3/CuO$  oksidasyonu ile %100 bozunmaya, 30 dakikalık reaksiyon sonunda ulaşılmıştır.  $Fe_2O_3$  katalizör kullanımında ise 30 dakikada maximum %77 etken madde giderim verimi elde edilmiştir. Song ve diğ. (2020), TCS'nin  $Fe_3O_4$  ve persülfat ile oksidasyon çalışmalarında 5 mg/L TCS konsantrasyonunda, 2 g/L  $Fe_3O_4$  ve 1 mM persülfat kullanımında TCS'nin %87,5 bozunmasına 120 dakikalık reaksiyon sonunda ulaşmışlardır. Peng ve diğ. (2019), TCS'nin giderimi için grafen oksit varlığında  $Fe^{+3}/H_2O_2$  fenton benzeri sistem ile 30 dakikalık reaksiyon süresinde %90 giderim verimine ulaşmışlardır. Literatüre göre persülfat,  $H_2O_2$ , grafen oksit vb. kullanımında demir içeren katalizörün etkinliği artmakta ve TCS giderimine olumlu etki etmektedir. Çalışmamızda  $Fe_2O_3$  katalizörün etkinliğini arttırmak için ozon dozu yükseltilebilir ya da UV ışık kullanılabilir. TCS'nin arıtılabilirliğinde katalitik ozon oksidasyon prosesinde etkili katalizörler  $In_2O_3$  ve ZnO'dir. CuO ve  $Fe_2O_3$  katalizörleri kullanıldığı zaman çözeltilerde katalizörlerden kaynaklı renk değişimi gözlemlendiği için önerilmemiştir.

10 mg/L TCS konsantrasyonunda ve 10 ppm ozon dozunda, deney no 4 şartında farklı katalizörler kullanılarak fotokatalitik ozon deneyleri de yapılmıştır (Şekil 4.23).



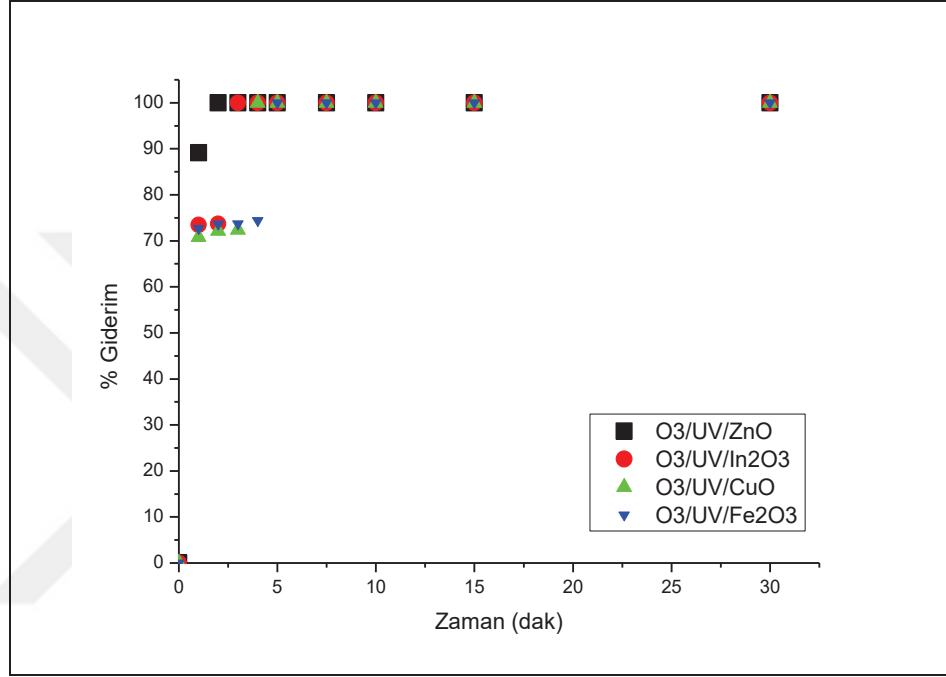
Şekil 4.23. Fotokatalitik ozon proseslerinde katalizörlerin TCS giderim verimi üzerine etkisi ( $C_0= 10$  mg/L TCS,  $O_3= 10$  ppm,  $t= 30$  dak, katalizör = 0,1 g/L, UVC= 2x8W, pH= 5-7 arası)

Şekil 4.23'te, TCS'nin en yüksek giderim verimlerine 5. dakikada  $O_3/UV/ZnO$ ,  $O_3/UV/In_2O_3$  ve  $O_3/UV/CuO$  fotokatalitik oksidasyon proseslerinde ulaşılmıştır.  $Fe_2O_3$  katalizörün kullanıldığı  $O_3/UV/Fe_2O_3$  oksidasyon prosesinde ise 30 dakikada maximum %76 giderim verimi elde edilmiştir. García-Espinoza ve diğ. (2019), 10 mg/L TCS'nin elektro-Fenton prosesi ile 50-85 dakika arasında, 0,5-1 g Fe (II) dozunda %95'in üzerinde TCS bozunmasının olduğunu belirlemişlerdir. Munoz ve diğ. (2012), Fenton benzeri oksidasyon prosesi ile 10 mg/L TCS'nin, 1 mg/L  $Fe^{+3}$  ve 5 mg/L  $H_2O_2$  ile 60 dakikalık reaksiyon sonunda %100 giderim verimine ulaşmışlardır. Literatür ile karşılaştırıldığında bu çalışmada  $O_3/UV/Fe_2O_3$  prosesinde reaksiyon süresinin yeterli gelmediği buna bağlı olarak da TCS giderim veriminin düşük olduğu söylenebilir. Bu sonuçlara göre  $ZnO$ ,  $In_2O_3$  ve  $CuO$  katalizörleri fotokatalitik ozon oksidasyon proses reaksiyonlarına daha hızlı etki ederek, daha kısa sürelerde TCS'nin bozunmasını sağlamışlardır. Bu üç katalizör arasından,  $ZnO$



katalizörü en ekonomik olduğu için etkin katalizör olarak seçilmiş ve  $O_3/UV/ZnO$  oksidasyon prosesi en iyi yöntem olarak belirlenmiştir.

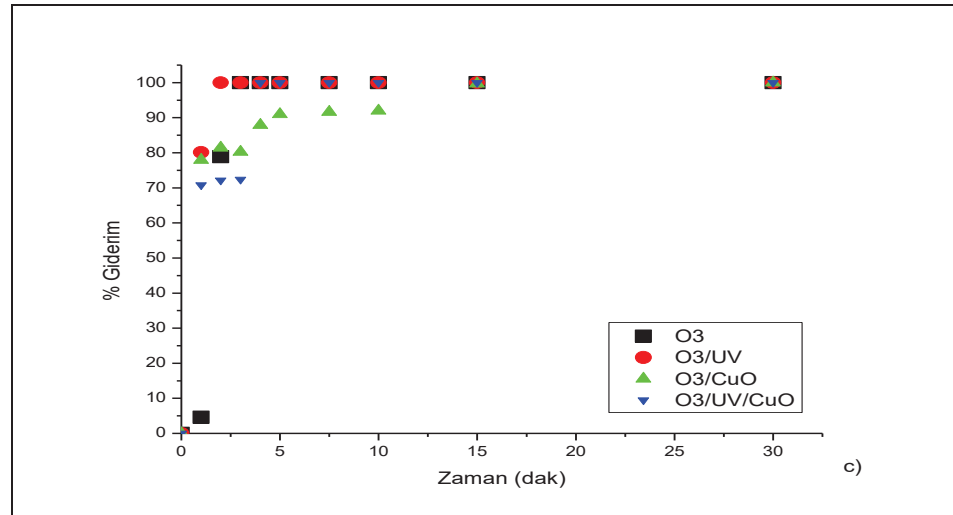
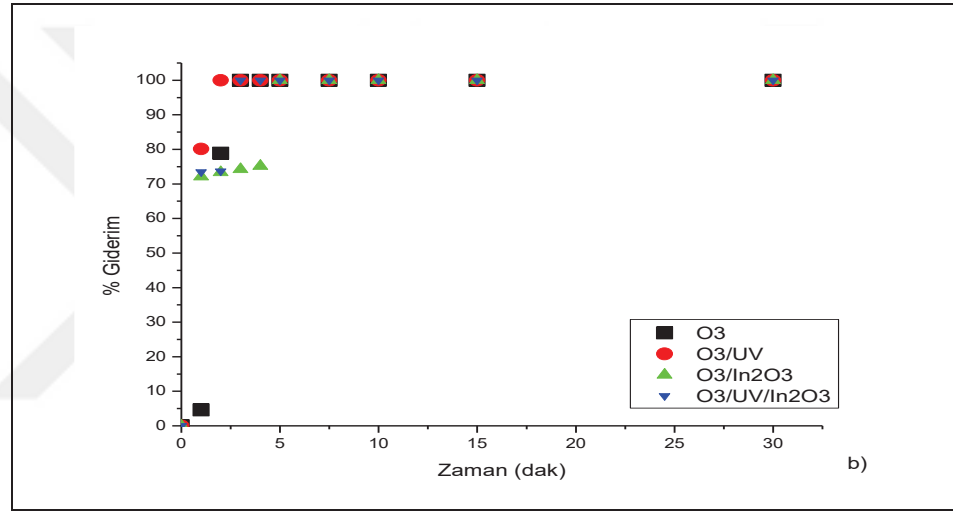
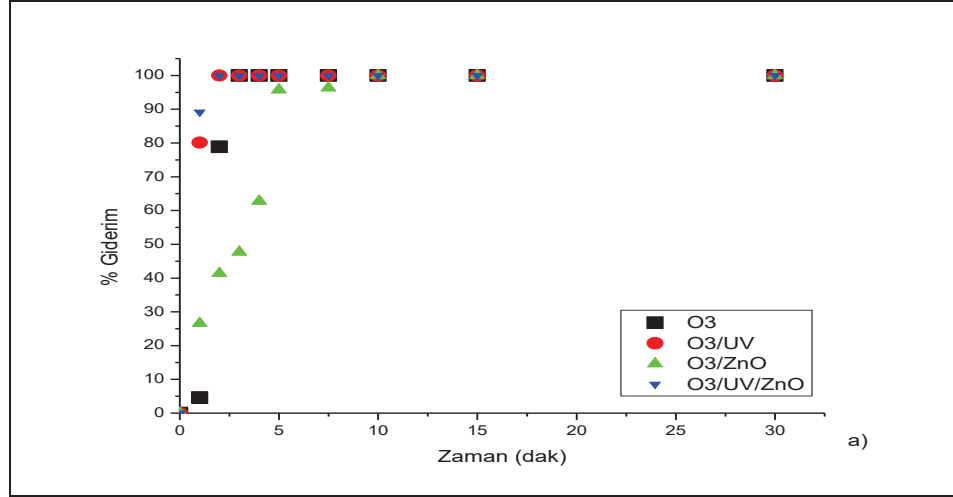
5 mg/L TCS konsantrasyonunda 5 ppm  $O_3$  dozunda, 2x8W UVC ışık etkisi ve farklı katalizörle yapılan fotokatalitik ozon oksidasyon proseslerine ait giderim verim sonuçları Şekil 4.24’de ayrıca belirtilmiştir.



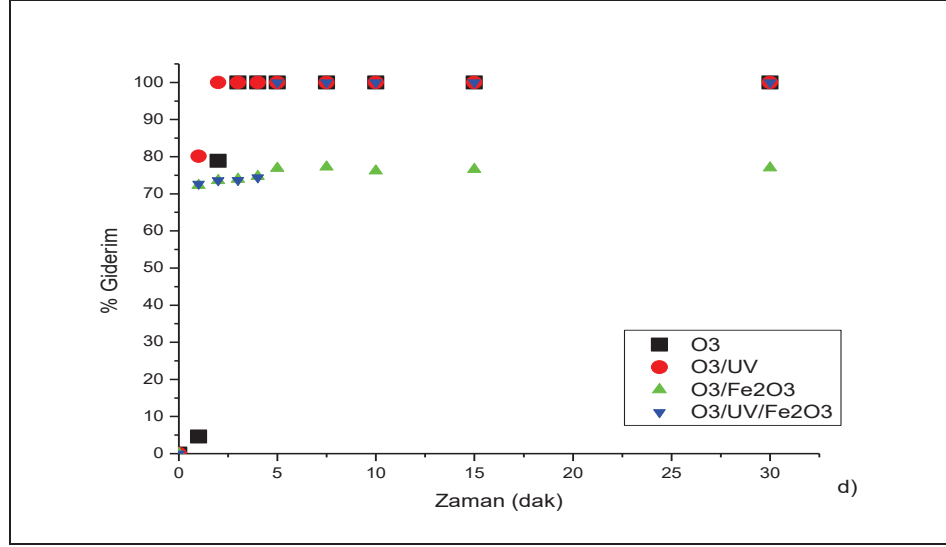
Şekil 4.24. Fotokatalitik ozon proseslerinin TCS giderim verimleri üzerine etkisi ( $C_0= 5$  mg/L TCS,  $O_3= 5$  ppm,  $t= 30$  dak, katalizör = 0,1 g/L, UVC= 2x8W, pH= 5-7 arası)

Şekil 4.24’e göre de; ZnO katalizörün kullanıldığı fotokatalitik oksidasyon prosesinde 2. dakikada %100 giderim verimi elde edilmiştir.  $In_2O_3$  katalizörü kullanıldığı zaman 3. dakikada, CuO katalizöründe 4. dakikada ve  $Fe_2O_3$  katalizörü ile 5. dakikada TCS’nin tam bozunduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre; 5 mg/L TCS konsantrasyonunda  $O_3/UV/ZnO$  oksidasyon prosesi ve ZnO katalizörü TCS’nin arıtılabilirliği için en iyi yöntem ve en etkili katalizör olarak belirlenmiştir.

Ayrıca; 5 mg/L TCS konsantrasyonu ve 5 ppm ozon dozunda farklı katalizörler kullanılarak ozon bazlı oksidasyon proses çalışmaları yapılmış ve sonuçları Şekil 4.25’te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.25. Ozon, fotolitik ozon, katalitik ozon ve fotokatalitik ozon proseslerinin TCS giderim verimleri üzerine etkisi a) ZnO, b) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) CuO ve d) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C<sub>0</sub>= 5 mg/L TCS, O<sub>3</sub>= 5 ppm, t= 30 dak, katalizör = 0,1 g/L, UVC= 2x8W, pH= 5-7 arası)



Şekil 4.25. (Devam) Ozon, fotolitik ozon, katalitik ozon ve fotokatalitik ozon proseslerinin TCS giderim verimleri üzerine etkisi a) ZnO, b) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) CuO ve d) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C<sub>0</sub>= 5 mg/L TCS, O<sub>3</sub>= 5 ppm, t= 30 dak, katalizör= 0,1 g/L, UVC= 2x8, pH= 5-7 arası)

Şekil 4.25.a'da en yüksek TCS giderim verimleri O<sub>3</sub>/UV/ZnO > O<sub>3</sub>/UV > O<sub>3</sub> > O<sub>3</sub>/ZnO oksidasyon proseslerinde elde edilmiştir. 2 dakikalık reaksiyon sonunda O<sub>3</sub>/UV/ZnO fotokatalitik ozon oksidasyon prosesi ile TCS'nin %100'ü bozunmuştur. Buradan ZnO katalizörünün ozon ve UV ışık ile birlikte çok daha etkin olduğu görülmektedir. Şekil 4.25.b'de sırasıyla O<sub>3</sub>/UV > O<sub>3</sub>/UV/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > O<sub>3</sub> > O<sub>3</sub>/ In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidasyon proses şartlarında en iyi giderim verimleri belirlenmiştir. O<sub>3</sub>/UV/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidasyon prosesi ile reaksiyonun 3. dakikasından TCS'nin tamamı bozunmuştur. Şekil 4.25.c'de ise O<sub>3</sub>/UV > O<sub>3</sub> > O<sub>3</sub>/UV/CuO > O<sub>3</sub>/CuO oksidasyon proseslerinde sırasıyla en yüksek giderim sonuçları belirlenmiştir. O<sub>3</sub>/UV/CuO oksidasyon prosesinde ise TCS'nin %100 bozunmasına reaksiyonun 4. dakikasında ulaşılmıştır. Şekil 4.25.d'de ise O<sub>3</sub>/UV > O<sub>3</sub> > O<sub>3</sub>/UV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > O<sub>3</sub>/ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proseslerinde en iyi verimler elde edilmiş ve O<sub>3</sub>/UV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prosesi ile 5. dakikada %100 etken madde giderim verimi tespit edilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre tüm katalizörler, UV ışık altında daha etkili olup daha iyi giderim verimleri elde edilmiştir. Iovino ve diğ. (2019), TCS'nin fotoliz çalışmalarında, doğrudan fotolizin TCS anyonik türleri için moleküler türlerinden çok daha etkili görüldüğünü, 15 dakikalık bir ışınlama süresinden sonra, %95'in üzerinde TCS giderimi elde edildiğini belirtmişlerdir. Yu ve diğ. (2006), çalışmalarında da UV ile fotokatalitik oksidasyonun TCS'nin parçalanması için etkili bir süreç olduğunu belirlemişlerdir. Çalışma sonuçlarımıza

göre; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CuO katalizörün TCS arıtımı için ZnO ve In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörleri kadar hızlı etki etmedikleri tespit edilmiştir.

#### 4.3.4. Reaksiyon kinetiklerinin belirlenmesi

Farklı TCS başlangıç konsantrasyonlarının ozon bazlı ileri oksidasyon prosesleri ile artırılabilirlik deneysel çalışmalarına ait etken madde konsantrasyon sonuçları, birinci dereceden kinetik hız modeline göre değerlendirilerek Tablo 4.21’de verilmiştir.

Tablo 4.21. TCS bozunma kinetiği

Deney no	Konsantrasyon (mg/L)	Proses	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> (dak <sup>-1</sup> )	t <sub>(1/2)</sub> (dak)
1	5	O <sub>3</sub>	0,738	0,630	1,10
1	5	O <sub>3</sub> /ZnO	0,789	0,420	1,65
1	5	O <sub>3</sub> /UV	0,847	0,962	0,72
2	5	O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,945	0,753	0,92
4	10	O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,913	0,769	0,90
6	10	O <sub>3</sub> /ZnO	0,993	0,842	0,82
8	20	O <sub>3</sub> /ZnO	0,952	2,014	0,34
9	20	O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,922	0,949	0,73
9	10	O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,885	1,339	0,51
1	5	O <sub>3</sub> /In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,819	0,452	1,53
2	5	O <sub>3</sub> /UV/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,836	0,794	0,87
4	10	O <sub>3</sub> /UV/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,998	0,701	0,99
6	10	O <sub>3</sub> /In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,771	0,571	1,21
8	20	O <sub>3</sub> /In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,795	0,882	0,79
9	20	O <sub>3</sub> /UV/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,859	0,729	0,95
9	5	O <sub>3</sub> /UV/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,853	0,796	0,87
1	5	O <sub>3</sub> /CuO	0,907	0,549	1,26
4	10	O <sub>3</sub> /UV/CuO	0,802	0,659	1,05
9	5	O <sub>3</sub> /UV/CuO	0,827	0,122	5,69
1	5	O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,819	0,377	1,84
4	10	O <sub>3</sub> /UV/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,959	0,106	6,54
9	5	O <sub>3</sub> /UV/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,806	0,446	1,56

Tablo 4.21’e göre, TCS bozunma hızı katsayısı uygulanan farklı proses şartlarına bağlı olarak 0,106 dak<sup>-1</sup> ile 2,014 dak<sup>-1</sup> aralığında değişmektedir. 20 mg/L TCS konsantrasyonunda yapılan çalışmalara ait etken madde konsantrasyon sonuçlarına göre; O<sub>3</sub>/ZnO (deney no 8) ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO (deney no 9) katalitik ozon ve fotokatalitik ozon oksidasyon proseslerine ait veriler birinci derece kinetik hız modeline daha iyi uyum göstermiştir. Wu ve diğ. (2012), TCS’nin permanganat ile

bozunmasının yalancı birinci dereceden reaksiyon kinetiğini izlediğini belirlemişlerdir. 10 mg/L TCS konsantrasyonuna ait çalışma sonuçlarına göre ise, 8 ppm ozon dozunda O<sub>3</sub>/ZnO (deney no 6) prosesi ve 10 ppm ozon dozunda deney no 4 şartında yapılan O<sub>3</sub>/UV/ZnO, O<sub>3</sub>/UV/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fotokatalitik ozon oksidasyon prosesleri birinci derece kinetik hız modeline daha iyi uyum gösterdiği bulunmuştur. Kosera ve diğ. (2017), ZnO katalizörü kullandıkları heterojen fotokataliz çalışmalarında da 10 mg/L TCS bozunmasının yalancı birinci dereceden reaksiyonu izlediğini belirlemişlerdir. Azarpira ve diğ. (2019), 10 mg/L TCS konsantrasyonu ve 20 dakikalık reaksiyon süresinde UV/iyot/ZnO fotokatalitik prosesi ile yapılan çalışmalarında TCS'nin bozunmasını yalancı birinci dereceden reaksiyona uygun olduğunu tespit etmişlerdir. 5 mg/L TCS konsantrasyonu; 5 ppm ozon dozunda yapılan çalışma sonuçlarına göre O<sub>3</sub>/CuO (deney no 1) ve 8 ppm ozon dozunda ise deney no 2 şartında yapılan O<sub>3</sub>/UV/ZnO oksidasyon proseslerine ait veriler birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyum sağlamıştır. Orhon ve diğ. (2017), ozonlama ile TCS giderimi çalışmalarında da TCS'nin bozunmasını benzer şartlar altında pH, başlangıç TCS konsantrasyonu ve su bileşimine bağlı olarak; 0,214 dak<sup>-1</sup> ile 0,964 dak<sup>-1</sup> arasında değişen bir görünür reaksiyon hız sabiti ile sözde birinci derece reaksiyon kinetiğine uyum sağladığını tespit etmişlerdir. Birinci derece kinetik model yaklaşımına göre, yarılanma ömrü maddenin başlangıç konsantrasyonundan bağımsızdır. Belirlenen hız sabitlerine ait verilerden reaksiyonların yarılanma süreleri (t<sub>1/2</sub>) hesaplanmış ve en düşük yarılanma ömrü t<sub>1/2</sub>= 0,34 dakika olarak O<sub>3</sub>/ZnO (20 mg/L TCS ve 10 ppm ozon dozu) katalitik ozon prosesinde bulunmuştur. Bu reaksiyon şart aynı zamanda reaksiyon hızının (k= 2,014 dak<sup>-1</sup>) en yüksek olduğu şarttır. Düşük yarılanma süresinin elde edilmesi bu proses şartında reaksiyonun hızlı gerçekleştiğini ve TCS'nin düşük kararlılıkta olduğunu göstermektedir. Kosera ve diğ. (2017), ZnO ile yaptıkları fotokataliz çalışmalarında ise 10 mg/L TCS'nin bozunmasına ait yarılanma süresini 6,6 dakika olarak belirlemişler ve yarılanma süresinin azalmasını, katalizörün varlığının reaksiyonun hızını arttırdığına işaret etmişlerdir. Bu çalışmada en uzun yarılanma süresi ise, 10 mg/L TCS konsantrasyonunda O<sub>3</sub>/UV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidasyon prosesinde (deney no 4) t<sub>1/2</sub>= 6,54 dak olarak tespit edilmiştir. O<sub>3</sub>/UV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prosesin reaksiyon hız sabitinin ise k= 0,106 dak<sup>-1</sup> ile en düşük değerde olduğu belirlenmiştir. TCS'nin bozunma hızına, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör kullanımının reaksiyon hızını yavaşlatan bir

etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Diğer proses şartlarında ise genellikle yarılanma süreleri  $t_{1/2} = 0,72$  dak ile  $t_{1/2} = 1,84$  dak aralığında bulunmuştur. Yapılan ozon bazlı oksidasyon çalışma sonuçları, genel olarak TCS'nin düşük kararlılığa sahip olduğunu ve çabuk bozunabildiğini göstermiştir.

Ayrıca, TCS'nin artırılabilirliğine ait KOİ ve TOK giderim verimleri çalışma sonuçları sıfırcı, birinci ve ikinci derece reaksiyon kinetik modellerine göre değerlendirilmiştir. Determinasyon katsayısı ve reaksiyon hız katsayısı uygun olan prosesler seçilerek Tablo 4.22'de verilmiştir.

Tablo 4.22. TCS çözeltileri KOİ ve TOK giderim kinetikleri

<b>Sıfırcı dereceden reaksiyon kinetiği (Zero-order)</b>					
	<b>TCS konsantrasyonu (mg/L)</b>	<b>Proses</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>k<sub>0</sub> ((mg/L).dak<sup>-1</sup>)</b>	<b>t<sub>1/2</sub>(dak)</b>
<b>KOİ</b>	10	O <sub>3</sub>	0,821	0,320	16
<b>TOK</b>	5	O <sub>3</sub> /UV	0,829	0,070	27
		O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,821	0,061	44
<b>Birinci dereceden reaksiyon kinetiği (First-order)</b>					
			<b>R<sup>2</sup></b>	<b>k<sub>1</sub> (dak<sup>-1</sup>)</b>	<b>t<sub>1/2</sub>(dak)</b>
<b>KOİ</b>	5	UV/ZnO	0,819	0,016	44
	10	O <sub>3</sub>	0,880	0,054	13
<b>TOK</b>	5	O <sub>3</sub> /UV	0,837	0,024	29
		O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,850	0,013	54
	10	O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,909	0,053	13
<b>İkinci dereceden reaksiyon kinetiği (Second-order)</b>					
			<b>R<sup>2</sup></b>	<b>k<sub>2</sub> ((mg/L)<sup>-1</sup>.dak<sup>-1</sup>)</b>	<b>t<sub>1/2</sub> (dak)</b>
<b>KOİ</b>	5	UV/ZnO	0,842	0,003	54
	10	O <sub>3</sub>	0,912	0,010	10
<b>TOK</b>	5	O <sub>3</sub> /UV	0,846	0,009	31
		O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,878	0,003	68
	10	UV/ZnO	0,842	0,005	43
		O <sub>3</sub> /UV/ZnO	0,979	0,015	10

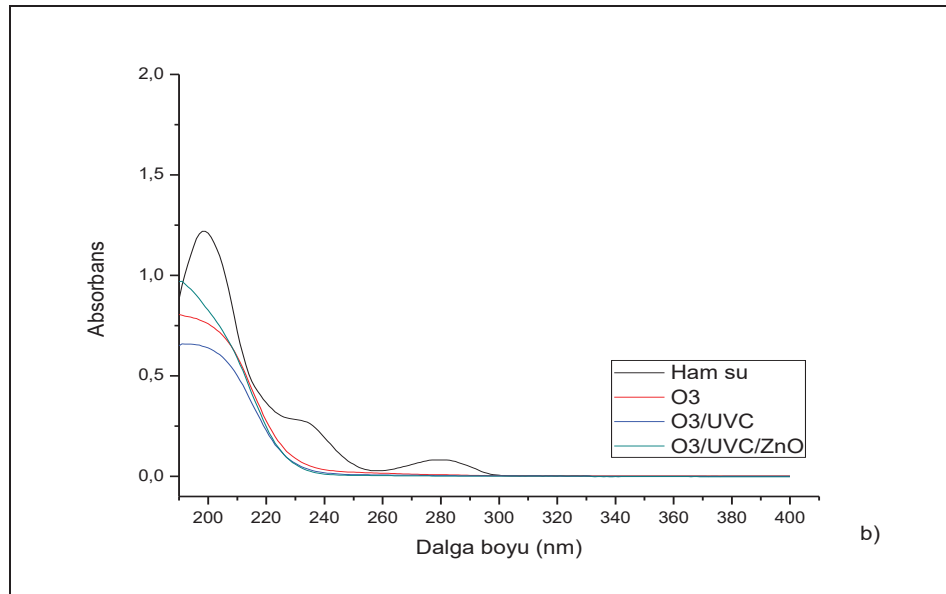
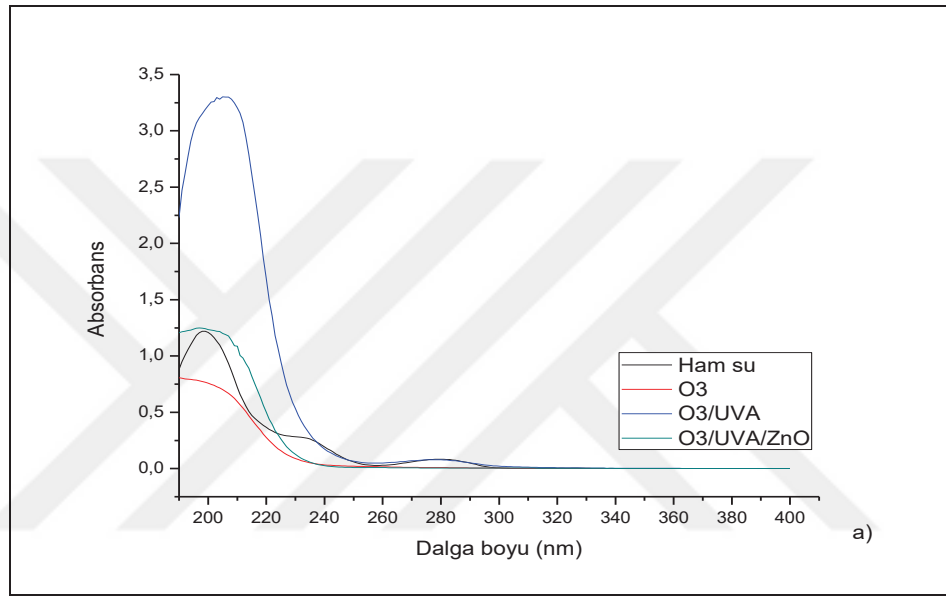
Tablo 4.22, KOİ sonuçlarına göre; 5 mg/L TCS konsantrasyonunda UV/ZnO prosesi ve 10 mg/L TCS konsantrasyonunda O<sub>3</sub> prosesleri birinci dereceden reaksiyon hız kinetiğine uyumlu bulunmuştur. Yarılanma süreleri ise  $t_{1/2}= 44$  dak ve  $t_{1/2}= 13$  dak olarak belirlenmiştir. TOK sonuçlarına göre; 5 mg/L TCS konsantrasyonunda, O<sub>3</sub>/UV ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesleri birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uygun bulunmuş ve  $t_{1/2}= 29$  dak ve  $t_{1/2}= 54$  dak yarılanma sürelerine ulaşılmıştır. 10 mg/L TCS konsantrasyonunda ise; O<sub>3</sub>/UV/ZnO fotokatalitik ozon oksidasyon prosesinde %90'ın üzerinde R<sup>2</sup> değerleri elde edilmiş ve yarılanma süresi  $t_{1/2}= 13$  dak olarak tespit edilmiştir.

Proseslerin sıfıncı ve ikinci derece reaksiyon hız kinetlerine uygunluğuda değerlendirilmiştir. 5 mg/L TCS konsantrasyonunda yapılan çalışmaların KOİ sonuç verilerine göre, sıfıncı derece reaksiyon hız kinetiğine uyumlu olmadığı ve ikinci derece reaksiyon kinetiğinde ise sadece UV/ZnO oksidasyon prosesine ait verilerinin uyum gösterdiği görülmektedir. UV/ZnO prosesin yarılanma süresi  $t_{1/2}= 54$  dak olarak bulunmuştur. 10 mg/L TCS konsantrasyonunda ise O<sub>3</sub> proses verilerinin sıfıncı ve ikinci derece reaksiyon hız kinetiklerine uyumlu olduğu belirlenmiştir.  $t_{1/2}= 16$  dak ve  $t_{1/2}= 10$  dak sıfıncı derece ve ikinci derece kinetikler için belirlenen yarılanma süreleridir. TOK sonuçlarına göre; 5 mg/L TCS konsantrasyonunda yapılan O<sub>3</sub>/UV ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO proses verilerinin, sıfıncı derece ve ikinci derece reaksiyon hız kinetikleri ile uyumlu oldukları söylenebilir. Bu proseslere ait yarılanma süreleri sırasıyla;  $t_{1/2}= 27$  dak ve  $t_{1/2}= 44$  dak sıfıncı derece,  $t_{1/2}= 31$  dak ve  $t_{1/2}= 68$  dak ise ikinci derece için belirlenmiştir. İkinci derece reaksiyonların yarılanma sürelerinin diğer kinetiklere göre daha uzun oldukları ve buna bağlı olarak bozunma hızlarında daha yavaş olduğu bulunmuştur. 10 mg/L TCS konsantrasyonunda yapılan UV/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO foto oksidasyon proses verileri, sıfıncı derece ve ikinci derece kinetikler ile uyumlu bulunmuştur. Yarılanma süreleri ise  $t_{1/2}= 43$  dak ve  $t_{1/2}= 10$  dak olarak tespit edilmiştir. Kinetik çalışma sonuçlarına göre; 10 mg/L TCS konsantrasyonunda KOİ için O<sub>3</sub> prosesi ve TOK için O<sub>3</sub>/UV/ZnO oksidasyon prosesine ait verilerin hem birinci derecede hemde ikinci derece reaksiyon hız kinetiği ile uyumlu oldukları belirlenmiştir.

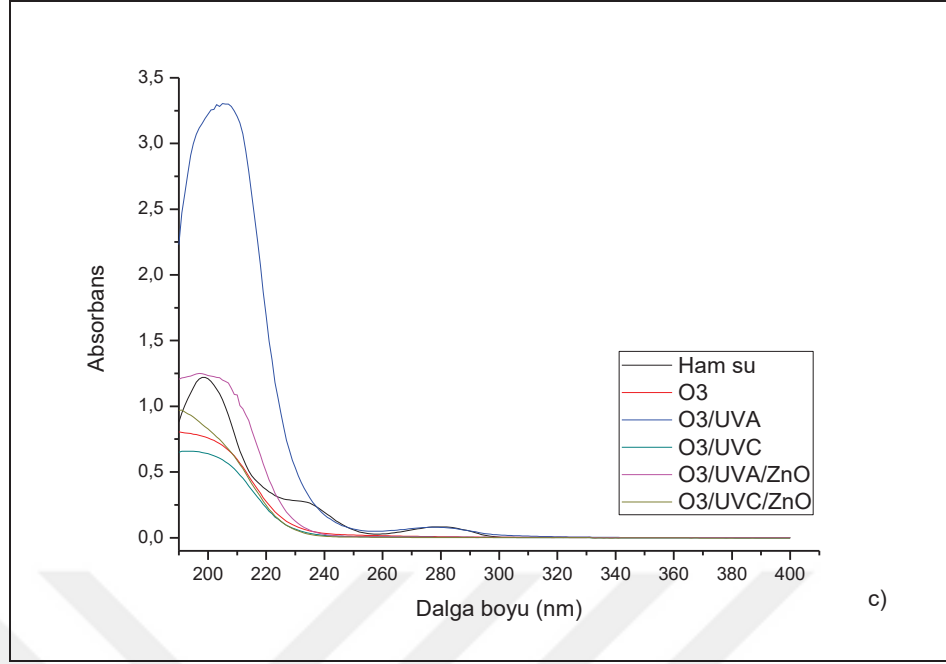
#### 4.3.5. TCS çözeltisi UV-Vis spektrum taraması



10 mg/L TCS sentetik çözeltisi, 2x8 W UV ışık etkisi, 5 ppm ozon dozu ve 30 dakikalık reaksiyon süresinde oksidasyon çalışmaları yapılmış ve UV-Vis absorpsiyon spektrumları çıkarılmıştır. UV-Vis absorpsiyon spektrumları Şekil 4.26'da verilmiştir. Çalışmada TCS çözeltisinin artırılabilirliğine UV ışığının etkisini belirleyebilmek için farklı dalga boyuna sahip UVA ve UVC ışıklar kullanılmıştır. Böylece gün ışığı ile benzer olan UVA ışığının foto oksidasyon prosesindeki etkinliği ortaya konulmuştur.



Şekil 4.26. TCS sentetik çözeltilerinde UV-Vis absorpsiyon spektrumu; a) UVA, b) UVC, c) UVA ve UVC verileri ( $C_0= 10$  mg/L TCS,  $O_3= 5$  ppm, UVA= 2x8W, UVC= 2x8W, ZnO= 0,1 g/L, t= 30 dak)



Şekil 4.26. (Devam) TCS sentetik çözeltilerinde UV-Vis absorbans spektrumu; a) UVA, b) UVC, c) UVA ve UVC verileri ( $C_0= 10$  mg/L TCS,  $O_3= 5$  ppm, UVA=  $2 \times 8W$ , ZnO=  $0,1$  g/L,  $t= 30$  dak)

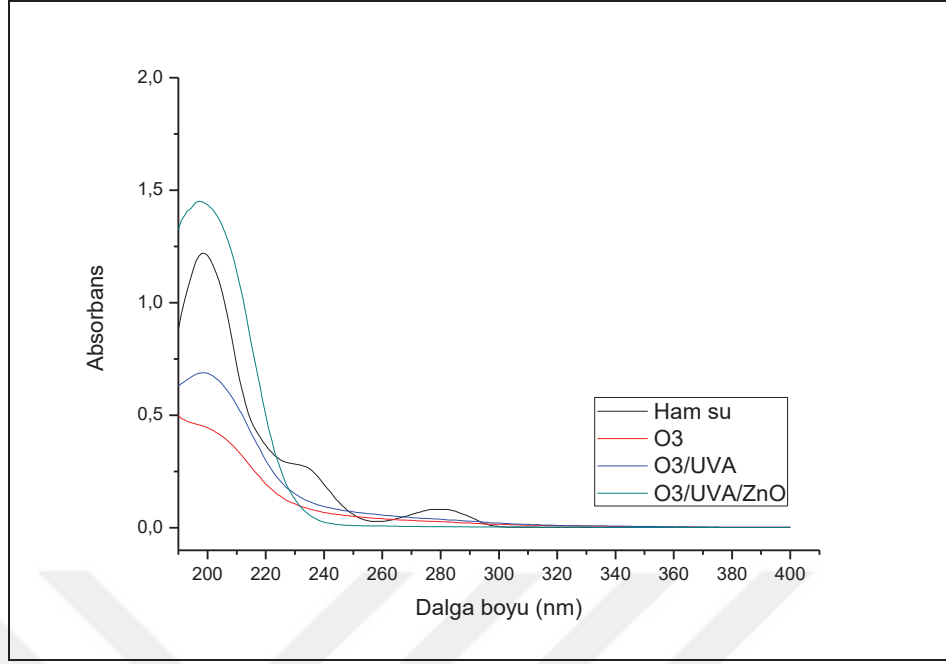
Şekil 4.26.a'ya göre,  $O_3$  prosesinde 190-300 nm dalga boyları arasındaki absorbans bantlarında ham suya göre absorbans değerlerinde azalmaların olduğu ve zamanla bu bantların kayboldukları belirlenmiştir. Weatherly ve diğ. (2013), TCS'nin UV-Vis absorbans spektrumunun, 280 nm'de bir tepe ile ~ 260 ile 300 nm arasında güçlü, pürüzsüz bir eğri ürettiğini bulmuşlardır. Lavecchia ve Zuorro, (2009) ise, TCS'nin absorpsiyon spektrumunun keskin bir tepe noktasına sahip olduğu 282 nm'de ölçümler yapmışlardır. 10 mg/L TCS konsantrasyonuna ait UV-Vis absorbans spektrumunda da literatürle uyumlu sonuçlar belirlenmiştir.

Ayrıca Wong-Wah-Chung ve diğ. (2007), TCS'nin sulu çözeltilerde fotokimyasal davranışını araştırdıkları çalışmalarında; asidik ve nötr koşullarda, absorpsiyon spektrumu maksimum 280 nm'de bir bant ve 232 nm'de bir omuz sergilediğini ve alkalın koşullarda ise ilk absorpsiyon bandının 291 nm'ye kaydığını tespit etmişlerdir. Ayrıca  $254 < \lambda < 305$  nm dalga boyu aralığında TCS'nin fotokimyasal bozunmasının oksijen konsantrasyonuna ve pH'a bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Mezcuca ve diğ. (2004), su ve atık su örneklerinde triklosanın fotodegradasyon çalışmalarında, TCS'nin sırasıyla pH 4 ve pH 10'da maksimum 280 nm ve 290 nm civarında karakteristik bir UV spektrumu gösterdiğini belirlemiştir.

O<sub>3</sub>/UVA prosesinde ise; 190-237 nm absorbands bantlarında, hem O<sub>3</sub> prosesine göre hem de ham su verilerine göre artışlar olmuştur. 240-247 nm dalga boylarında ham suya göre önce düşüş, 248-275 nm’de ise artış olmuştur. Bu dalgalanmalar 276-362 nm dalga boylarında da görülmüş ve bu pikler zamanla kaybolmuştur. O<sub>3</sub> prosesine kıyasla, 190-400 nm dalga boylarında O<sub>3</sub>/UVA prosesine ait absorbands değerlerinin arttığı belirlenmiştir. O<sub>3</sub>/UVA/ZnO prosesinde ise; 190-223 nm’deki absorbands bantlarının ham su ve O<sub>3</sub> proses verilerine göre arttığı, O<sub>3</sub>/UVA prosesine göre ise absorbandsların düştüğü görülmüştür. 224-400 nm aralığında ise ham su verilerine kıyasla absorbandslar azalmış ve zamanla kaybolmuştur. O<sub>3</sub> prosesine göre ise 190-236 nm arası absorbands bantlarının yüksek olduğu, 237-295 nm bantlarında ise düşüşlerin olduğu ve sonrasında bu bantların kayboldukları tespit edilmiştir. O<sub>3</sub>/UVA absorbands sonuçları ise O<sub>3</sub>/UVA/ZnO proses sonuçlarından çok yüksek bulunmuştur.

Şekil 4.26.b’de O<sub>3</sub>/UVC prosesinde 190-400 nm dalga boylarındaki absorbands bantlarında, ham su ve O<sub>3</sub> proses piklerine göre azalmaların olduğu ve bu bantların giderek kayboldukları görülmüştür. O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde ise; ham suya göre 190-192 nm arası absorbands piklerinin yüksek olduğu, 190-315 nm arasında ise bu piklerinin düşük olduğu ve zamanla bu piklerin kayboldukları belirlenmiştir. O<sub>3</sub> prosesi ile karşılaştırıldığında ise 190-208 nm arasındaki absorbands değerlerinin yüksek, 209-332 nm’deki değerlerin ise düşük olduğu görülmüştür. O<sub>3</sub>/UVC’ye göre ise 190-226 nm’deki absorbands değerlerinde artışların olduğu, 227-307 nm arasında ise bu bantların azalarak kayboldukları tespit edilmiştir. O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde, 240 nm ve üzeri dalga boyunda diğer proseslere göre absorbands değerleri düşük bulunmuştur. 240 nm ve üzeri dalga boylarında O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde, en küçük absorbands bantları elde edilmiştir. Su arıtımında, TCS’nin UVC ışığı altında doğrudan fotoliz yoluyla ve ayrıca •OH radikalleri ile oksidasyon yoluyla verimli bir şekilde uzaklaştırıldığı literatür çalışmaları ile (Yuval ve diğ., 2017; Gao ve diğ., 2014; Sirés ve diğ., 2007; Wong-Wah-Chung ve diğ., 2007) ve yapılan çalışma ile belirlenmiştir.

Ayrıca UVA foto oksidasyon proseslerine düşük ozon dozunun etkisini belirlemek için, 2 ppm ozon dozu kullanılarak UV-Vis spektrumları da çıkarılmıştır (Şekil 4.27).



Şekil 4.27. TCS sentetik çözeltilerinde UV-Vis absorbanans spektrumu ( $C_0= 10$  mg/L TCS,  $O_3= 2$ ppm, UVA=  $2 \times 8$ W, ZnO=  $0,1$  g/L,  $t= 30$  dak)

Şekil 4.27’de  $O_3$  prosesine ait absorbanans bantlarında, 190-251 nm dalga boylarında ham suya göre düşük, 252-263 nm arasında ise yüksek absorbanans değerleri elde edilmiştir. 264-295nm ve 296-400 nm dalga boylarında ise aynı salınımlar devam etmiştir.  $O_3$ /UVA prosesinde ise ham suya göre 190-248 nm’de düşük, 249-267 nm’de yüksek absorbanans değerleri belirlenmiştir. 268-320 nm arasındaki absorbanans bantlarında da benzer salınımlar görülmüş ve absorbanans bantları azalarak kaybolmuştur.  $O_3$  proses absorbanans değerlerine göre ise 190-337 nm dalga boyları arasındaki absorbanans bantlarında artışlar görülmüş, 337-400 nm arasında ise bu bantların azaldığı ve kaybolduğu belirlenmiştir.  $O_3$ /UVA/ZnO prosesinde ise, ham suya göre 190-223 nm dalga boylarında absorbanans bantlarının yükseldiği, 224-300 nm arasında ise düştüğü ve sonrasında salınımlar yaparak kayboldukları görülmüştür.  $O_3$  ve  $O_3$ /UVA proseslerine göre ise, 190-230 nm arasındaki absorbanans bantlarında artış olduğu, 230-400 nm’de ise absorbanans bantlarında düşüşlerin olduğu ve bu bantların kayboldukları tespit edilmiştir.  $O_3$  ve  $O_3$ /UVA proseslerine ait 2 ppm ozon dozundaki absorbanans değerleri, 5 ppm ozon dozuna göre düşük bulunmuştur. Bu sonuçlara göre, gerçek atıksu deneylerinde UVA prosesleri ile 2 ppm ozon dozunda çalışmaların yapılması gerekmektedir.

TCS sentetik çözeltilerine ait UV-Vis absorbands spektrumu sonuçlarına göre, en iyi prosesler olarak O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UVC ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO oksidasyon prosesleri belirlenmiş ve bu prosesler mineralizasyon sonuçlarından da tespit edilmiştir.

#### 4.3.6. TCS'nin arıtılabilirliğinin maliyet açısından değerlendirilmesi

TCS'nin arıtılabilirliği için Taguchi deneysel tasarımına göre; 9'lu deney şartında ZnO ve In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1, 4 ve 9 nolu deney şartlarında ise CuO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörleri kullanılarak ve benzeri ozon şartlarında yapılan ozona dayalı oksidasyon proses çalışmalarının HPLC analiz sonuçlarına ait verilerin maliyet değerlendirmesi yapılmıştır. E<sub>EO</sub> enerji tüketim miktarları ve tüketilen enerjinin maliyetleri Denklem (3.4)'e göre hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.23'te belirtilmiştir. Birim arıtım maliyeti; elektrik enerjisi ve katalizör maliyetinin toplamı olarakta ayrıca belirlenmiştir. Katalizörlerin TL/m<sup>3</sup> birim fiyatları için 4.1.6 kısmında belirtilen değerler kullanılmıştır.

Tablo 4.23. TCS arıtımının elektrik enerjisi maliyeti

Katalizör	Deney no	TCS konsan. (mg/L)	Ozon jeneratör çalışma süresi	O <sub>3</sub> jeneratör enerji tüketimi (kWh)	UV lamba enerjisi (Watt)	UV lamba enerji tüketimi (kWh)	E <sub>EO</sub> (kWh/m <sup>3</sup> )	E <sub>EO</sub> (TL/m <sup>3</sup> )	E <sub>EO</sub> * (€/m <sup>3</sup> )
ZnO	1	5	57 sn	0,012	0	0,000	52	12	1,2
	2	5	5 dak 24 sn	0,070	16	0,004	27	6	0,6
	3	5	5 dak 18 sn	0,069	32	0,016	31	7	0,7
	4	10	2 dak	0,026	16	0,001	28	6	0,6
	5	10	8 dak 18 sn	0,108	32	0,008	39	9	0,9
	6	10	8 dak 54 sn	0,116	0	0,000	39	9	0,9
	7	20	2 dak	0,026	32	0,001	1942	448	43,2
	8	20	8 dak 18 sn	0,108	0	0,000	33	8	0,7
	9	20	5 dak 9 sn	0,067	16	0,008	23	5	0,5
	9	10	1 dak 45 sn	0,023	16	0,001	8	2	0,2
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	5	2 dak	0,026	16	0,001	10	2	0,2
	1	5	1 dak 40 sn	0,022	0	0,000	38	9	0,9
	2	5	14 dak 25 sn	0,187	16	0,004	71	16	1,6
	3	5	25 dak	0,325	32	0,016	174	40	3,9
	4	10	29 sn	0,006	16	0,001	11	3	0,3
	5	10	13 dak	0,169	32	0,008	59	14	1,3
	6	10	6 dak 11 sn	0,080	0	0,000	27	6	0,6
	7	20	2 dak	0,026	32	0,001	28	6	0,6
	8	20	12 dak 59 sn	0,169	0	0,000	51	12	1,1
	9	20	29 dak 45 sn	0,387	16	0,008	120	28	2,7
CuO	9	5	1 dak 15 sn	0,016	16	0,001	6	1	0,1
	1	5	30 sn	0,007	0	0,000	10	2	0,2
	4	10	2 dak	0,026	16	0,001	32	7	0,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	5	1 dak 15 sn	0,016	16	0,001	6	1	0,1
	1	5	20 sn	0,004	0	0,000	7	2	0,2
	4	10	20 sn	0,004	16	0,001	42	10	0,9
	9	5	1 dak 53 sn	0,024	16	0,001	9	2	0,2
-	1	5	1 dak 30 sn	0,020	0	0,000	7	2	0,2
	9	5	2 dak	0,026	16	0,001	10	2	0,2

\*22.06.2021 tarihli Merkez Bankası döviz kuru 1 € = 10,3722 TL olarak alınmıştır.

TCS etken madde konsantrasyon sonuçlarına göre elektrik enerji tüketimleri hesaplanmış ve Tablo 4.23'te verilmiştir.  $E_{EO}$  sonuçlarına göre; 5 mg/L TCS konsantrasyonunda en düşük enerji tüketimi 6 kWh/m<sup>3</sup> ve maliyeti ise 1 TL/m<sup>3</sup> (0,1 €/m<sup>3</sup>) olarak In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CuO katalizörlerin kullanıldığı deney no 9 şartında fotokatalitik ozon prosesinde; 7 kWh/m<sup>3</sup> enerji ve 2 TL/m<sup>3</sup> (0,2 €/m<sup>3</sup>) maliyet ile Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör kullanımında deney no 1 katalitik ozon şartında ve 10 kWh/m<sup>3</sup> enerji ile 2 TL/m<sup>3</sup> (0,2 €/m<sup>3</sup>) olarak ZnO katalizör kullanımında deney no 9 şartında elde edilmiştir. Aynı şartın O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV oksidasyon proseslerinde ise 7 kWh/m<sup>3</sup> ve 10 kWh/m<sup>3</sup> enerji tüketimleri ile 2 TL/m<sup>3</sup> (0,2 €/m<sup>3</sup>) maliyet değerlerine ulaşılmıştır. Azarpıra ve diğ. (2019), 5 mg/L TCS'nin UV/iyodin/ZnO prosesi ile fotokatalitik bozunması çalışmalarında 5,01-10,23 kWh/m<sup>3</sup> aralığında elektrik tüketimine ulaşmışlardır. Maharana ve diğ. (2015), çalışmalarında elektrokimyasal proses ile 4 mg/L TCS'nin bozunması için tüketilen enerji miktarını  $E_{EO} = 0,466-2,225$  kWh/m<sup>3</sup> olarak belirlemişlerdir. Bu çalışma ile; katalitik ozon ve fotokatalitik ozon oksidasyon proseslerinin enerji tüketim değerleri, literatüre yakın ve azda olsa yüksek bulunmuştur. Bu durum; reaksiyon süresine bağlı olarak ozon jeneratörünün ve UV ışık şiddetinin enerji tüketiminden kaynaklanmaktadır. ZnO katalizörün kullanıldığı 10 mg/L TCS konsantrasyonunda ise; en düşük enerji tüketimi 8 kWh/m<sup>3</sup> ve 2 TL/m<sup>3</sup> (0,2 €/m<sup>3</sup>) olarak fotokatalitik ozon prosesinde belirlenmiştir. 10 mg/L TCS'nin UV/iyodin/ZnO prosesi ile fotokatalitik oksidasyon çalışmalarında ise elektrik tüketimi 14,88-33,02 kWh/m<sup>3</sup> olarak bulunmuştur (Azarpıra ve diğ., 2019). Literatüre göre fotokatalitik ozon oksidasyon proseslerinde enerji tüketimlerinde fotokatalitik proseslerden daha düşük sonuçlar elde edilmiştir. En fazla enerji tüketimi ise 1942 kWh/m<sup>3</sup> olarak ZnO katalizörün kullanıldığı 20 mg/L TCS konsantrasyonunda fotokatalitik ozon prosesinde (deney no 7) belirlenmiş ve maliyeti 448 TL/m<sup>3</sup> (43,2 €/m<sup>3</sup>) olarak bulunmuştur. TCS'nin oksidasyon proseslerinde enerji tüketimleri; ozon dozuna ve UV ışık etkisine bağlı olarak artmaktadır. 32W UV ışık enerjisinde, 8 ppm ve 10 ppm ozon dozlarında daha fazla enerji tüketimlerine ulaşılmıştır.

Arıtımın toplam maliyetide değerlendirilmiştir. 5 mg/L TCS konsantrasyonunda, en yüksek TCS gideriminin belirlendiği oksidasyon proseslerinde, en düşük arıtım

maliyetleri; O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV proseslerinde 2 TL/m<sup>3</sup> (0,2 €/m<sup>3</sup>) ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesinde ise 1277 TL/m<sup>3</sup> (123,1 €/m<sup>3</sup>) olarak hesaplanmıştır. 10 mg/L ve 20 mg/L TCS konsantrasyonlarında en yüksek verimlerin elde edildiği deney no 9 fotokatalitik ozon proses şartında, ZnO katalizör kullanımında sırasıyla 1276 TL/m<sup>3</sup> (123 €/m<sup>3</sup>) ve 1280 TL/m<sup>3</sup> (123,4 €/m<sup>3</sup>) olarak en uygun arıtım maliyetleri belirlenmiştir. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörlerin kullanıldığı oksidasyon şartlarında 2 dakika gibi kısa sürelerde %70'in üzerinde TCS giderim verimleri elde edilmesine rağmen, bu katalizörlerin kullanımında arıtım maliyetleri yüksek değerlerde bulunmuştur. Katalitik ozon proseslerinde arıtım maliyet değeri; In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör kullanımında ve ozon jeneratörü 100 sn çalıştığı zaman 18653 TL/m<sup>3</sup> (1798,3 €/m<sup>3</sup>); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörde ve 20 sn ozon jeneratör çalışımında 3258 TL/m<sup>3</sup> (314,2 €/m<sup>3</sup>) ve CuO katalizör kullanımında ise ozon jeneratörü 30 sn çalışmış ve maliyet 2551 TL/m<sup>3</sup> (245,9 €/m<sup>3</sup>) olarak belirlenmiştir. Fotokatalitik ozon proseslerinde ise arıtım maliyet değerleri, katalitik ozon proseslerindeki değerlere yakın bulunmuştur. Katalitik oksidasyon proseslerinde en düşük arıtım maliyet değerleri ZnO ve CuO katalizörlerin kullanımında elde edilmiştir.

Tüm bu sonuçlara göre; TCS'nin arıtımında O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO oksidasyon proseslerinde, yüksek giderim verimleri, düşük arıtım maliyetlerine ulaşılmış ve bu prosesler en uygun prosesler olarak belirlenmiştir.

#### **4.3.7. Fitotoksisite test sonuçlarının değerlendirilmesi**

TCS sentetik çözeltisi ile yapılan çalışmalar sonucunda; O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO oksidasyon prosesleri, 10 mg/L TCS konsantrasyonu, 5 ppm ozon dozu ve 30 dakikalık reaksiyon süresi en iyi arıtım şartları olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda *Lepidium sativum* toksisite testi ile TCS'nin fitotoksisitesi saf su ve kimyasallarla hazırlanan seyreltme suyu kontrol numunelerine karşı incelenmiştir.

Bunun için *Lepidium sativum* tohumlarının ortalama kök ve gövde uzunlukları kontrol numuneleri ile karşılaştırılarak inhibisyon (%) ve çimlenme indeksi (GI), etkili konsantrasyon (EC<sub>50</sub>) ve toksik birim değerleri (TB) hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.24'de verilmiştir.



Tablo 4.24. TCS'nin *Lepidium sativum* fitotoksosite test sonuçları

Kons.	Proses	Zaman (dak)	Saf su							
			İnhibisyon Değerleri (%)		Çimlenme İndisi (GI) (%)		Etkili Konsantrasyon (EC <sub>50</sub> )		Toksik Birim (TB)	
			Kök	Gövde	Kök	Gövde	Kök	Gövde	Kök	Gövde
10 mg/L TCS	O <sub>3</sub>	0	-52,57	36,36	159,84	66,67	50,70	191,85	1,97	0,52
		30	-54,41	30,81	161,76	72,49	53,62	288,71	1,86	0,35
	O <sub>3</sub> /UVC/ZnO	0	-47,43	40,40	168,49	68,11	42,52	121,34	2,35	0,82
		30	-77,57	25,76	202,94	84,85	100,47	376,84	1,00	0,27
			Seyreltme suyu							
			İnhibisyon Değerleri (%)		Çimlenme İndisi (GI) (%)		Etkili Konsantrasyon (EC <sub>50</sub> )		Toksik Birim (TB)	
			Kök	Gövde	Kök	Gövde	Kök	Gövde	Kök	Gövde
10 mg/L TCS	O <sub>3</sub>	0	-87,39	3,28	179,24	98,79	72,03	159,76	1,39	0,63
		30	-89,19	-13,11	180,96	108,20	77,44	208,76	1,29	0,48
	O <sub>3</sub> /UVC/ZnO	0	-81,08	3,28	188,95	100,93	53,07	127,06	1,88	0,79
		30	-118,02	-21,31	227,50	126,59	164,07	355,87	0,61	0,28

Tablo 4.24, saf su kontrol numunesi verilerine karşı yapılan hesaplamalardan; her iki oksidasyon proses şartlarında hem başlangıç numunelerinde hemde 30 dakikalık arıtım sonrasındaki numunelerde *Lepidium sativum* kök uzunluklarına ait inhibisyon değerleri negatif olarak belirlenmiştir. Negatif inhibisyonlar bitkide büyümenin pozitif yönde olduğunu göstermektedir. *Lepidium sativum* gövde uzunlukları için ise pozitif inhibisyon değerleri tüm şartlarda yapılan test sonucunda elde edilmiştir. Bu durum bitkinin gövdesinde büyümenin olmadığını veya az olduğunu belirtmektedir. Gövdede en yüksek inhibisyon değerleri O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO proseslerinin 0. dakikalarında %36,36 ve %40,40 olarak görülmüştür. 30 dakikalık arıtım sonrasında ise bu değerlerde düşüşler görülmüştür. Yapılan oksidasyon proses çalışmalarının inhibisyon değerlerinde düşüşe neden olarak bitkinin büyümesine olumlu etki etmiştir.

10 mg/L TCS'nin kök ve gövde çimlenme indeks sonuçlarına göre arıtım sonuçları değerlendirildiğinde, hem kökte hem de gövdede çimlenmenin olduğunu arıtım proseslerinin işe yaradığı görülmektedir. En yüksek çimlenme, kökte %202,94 gövdede %84,85 ile O<sub>3</sub>/UVC/ZnO fotokatalitik ozon prosesinin 30. dakikasında elde

edilmiştir. EC<sub>50</sub> değerlerinin belirlenebilmesi için farklı TCS konsantrasyonlarında (10-5-2-1 mg/L) fitotoksisite çalışmaları yapılmış ve % inhibisyon değerleri belirlenmiştir. Konsantrasyona karşı % inhibisyon değerleri kullanılarak grafik çizdirilmiş ve grafiksel interpolasyon ile elde edilen denklemden EC<sub>50</sub> değerleri hesaplanmıştır. Kökte ve gövdede en yüksek EC<sub>50</sub> değerleri sırasıyla 100,47 ve 376,84 olarak O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesi ile arıtım sonrasında elde edilmiştir. EC<sub>50</sub> değerlerine bağlı olarakda TB değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Persone ve diğ. (1993) sınıflandırmasına göre değerlendirilmiştir. TB sonuçlarına göre; kök için 10 mg/L TCS'nin başlangıçta toksik sınıfta olduğu, O<sub>3</sub> prosesi ile arıtım sonunda ise başlangıç değerine göre biraz iyileşme olsada yine toksik etkisinin devam ettiği, gövdede ise başlangıçta ve arıtım sonrasında da hafif toksik olduğu belirlenmiştir. O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinin ise kökte başlangıçta toksik, arıtım sonunda ise hafif toksik sınıfında olduğu görülmüştür. Gövdede ise 0. dakikada da 30. dakikada da hafif toksik sınıfında olduğu, arıtım sonunda etkisinin biraz daha azaldığı görülmüştür.

Saf su kontrol numunesine karşılık yapılan çalışma sonuçlarına göre 10 mg/L TCS'nin O<sub>3</sub>/UVC/ZnO oksidasyon prosesi ile arıtımının, *Lepidium sativum* büyümesini inhibe etmediği, çimlenmesini hızlandırdığı ve bitkinin kök ve gövdesinde hafif toksik etki ettiği tespit edilmiştir.

Seyreltme suyu verilerine göre; ozon ve fotokatalitik ozon proseslerinin 0. dakika ve 30. dakika numunelerine ait *Lepidium sativum* kök uzunluklarından negatif inhibisyon değerleri elde edilmiştir. Arıtım sonrasında % inhibisyon değerleri O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesleri için -89,19 ve -118,02 olarak belirlenmiştir. En yüksek inhibisyon değeri fotokatalitik ozon prosesi ile arıtım sonrasında bulunmuştur. Gövde ise her iki prosesin başlangıç numunelerinde pozitif inhibisyon değerleri, arıtım sonrasında ise negatif inhibisyon değerleri görülmüştür. 10 mg/L TCS *Lepidium sativum* bitki gövdesinde büyümeyi inhibe ederken, arıtım sonrasında her iki proses şartında büyümeyi arttırmıştır.

Çimlenme sonuçlarına göre ise; hem kökte hemde gövdede arıtım sonrasında çimlenmenin arttığı, en yüksek çimlenme indisinin kökte %227,50 ve gövdede %126,59 olarak O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesi ile 30. dakikada belirlenmiştir. Her iki oksidasyon şartında, kök ve gövde EC<sub>50</sub> değerleri arıtım sonrasında artmıştır. En

yüksek EC<sub>50</sub> değerleri 164,07 kök ve 355,87 gövde olarak fotokatalitik ozon prosesi ile 30. dakikada elde edilmiştir.

TB sonuçlarına göre ise, başlangıçta kökte toksik sınıfında olan 10 mg/L TCS'nin O<sub>3</sub> prosesi ile arıtım sonrasında değerlerde biraz düşüş olmasına rağmen yine toksik sınıfında olduğu belirlenmiştir. Gövde de ise başlangıç TCS konsantrasyonunun ve arıtım sonu numunesinin hafif toksik özellikte olduğu tespit edilmiştir. O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesi ile 30 dakika arıtım sonunda ise kök ve gövde için hafif toksik sınıf belirlenmiştir.

Seyreltme suyu kontrol verilerine kıyasla 10 mg/L TCS'nin ozon ve fotokatalitik ozon oksidasyon prosesleri ile arıtım çalışma sonuçlarına göre; her iki prosesinde *Lepidium sativum* büyümesini arttırdığı, bitkinin daha fazla çimlenmesini sağladığı, her iki şartta bitkinin gövdesinde hafif toksik etki yaptığı, kökte ise O<sub>3</sub> prosesinde toksik ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde ise hafif toksik etkide olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak 10 mg/L TCS'nin *Lepidium sativum* fitotoksitesini üzerine O<sub>3</sub>/UVC/ZnO fotokatalitik ozon prosesi ile arıtımının etkili olduğu TCS'nin toksitesini azalttığı, O<sub>3</sub> prosesi ile arıtımının ise çok da etkili olmadığı TCS'nin toksik etkisinin hafif azalarak devam ettiği belirlenmiştir.

Literatür çalışmalarına göre; Li (2021), TCS ozonlama ve klorlamanın toksisite ve dönüşüm özelliklerinin araştırdıkları çalışmalarında, ozonlama sırasında nükleofilik süstitüsyon yoluyla iki hidrosillenmiş yan ürünün oluştuğunu bulmuşlardır. Toksisite sonuçları, ana bileşik olan TCS'nin, hafif genotoksisite ve antiöstrojenik aktivite sergilediğini belirlemişlerdir. Ozonlama, TCS içeren suyun genotoksitesini ve anti-östrojenik aktivitesini azalttığını ve bu durum ozonlama sırasında hiçbir genotoksik veya daha az anti-östrojenik dönüşüm yan ürünleri üretilmediğini göstermiştir. Sun ve diğ. (2018), TCS'nin buğday bitkilerinde kök büyümesi üzerindeki etkilerini araştırmışlar. TCS'ye maruz kalmanın, kök uzamasını inhibe ettiğini ve buğday köklerinde hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) üretimini ve lipid peroksidasyonunu önemli ölçüde tetiklediğini tespit etmişlerdir. Bu sonuçlar TCS'nin, çevreyle ilgili konsantrasyonlar altında buğday gibi tarımsal ürünler üzerinde fitotoksik etkiler ortaya çıkardığına dair kanıtlar sağlamıştır. Spina ve diğ.

(2015), TCS içeren mikro kirleticilerin, mantar lakkazları ile giderilmesi, östrojenik aktivite ve ekotoksisitenin değerlendirilmesi çalışmalarında; *Lepidium sativum*'un atık sudan etkilenmediğini (%100 çimlenme indeksi-GI) ve enzimatik arıtmanın sonunda, numunenin bitkinin biyostimülasyonunu tetiklediğini (% GI>% 100) belirlemişlerdir. Prosser ve diğ. (2014), biyo katılardan türetilen 6 bitki türünün triklosan veya triklokarban (TCC)'a maruz kalmasının tohum oluşumu ve/veya bitki büyüme parametreleri üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olup olmadığını araştırmışlardır. Çalışma verilerine dayanarak, TCS ve TCC, kullanılan en iyi yönetim uygulamalarına göre biyo katı maddelerle değiştirilmiş toprakta yetiştirilen turp, havuç, soya fasulyesi, marul, bahar buğdayı ve mısır bitkilerinin ortaya çıkması ve büyümesi üzerinde çok az veya hiç olumsuz etkiye sahip olduğunu belirlemişlerdir. Bu çalışmada ise TCS'nin arıtımında O<sub>3</sub> prosesine göre O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinin *Lepidium sativum* fitotoksitesisi üzerinde daha etkili olduğu belirlenmiştir.

#### **4.4. Atıksu Çalışması Sonuçları**

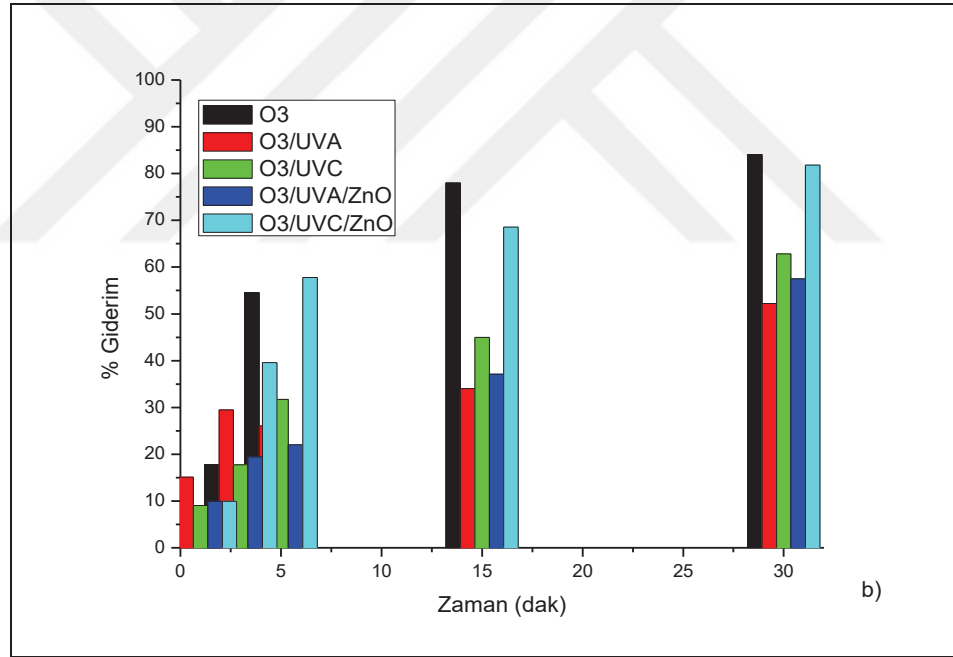
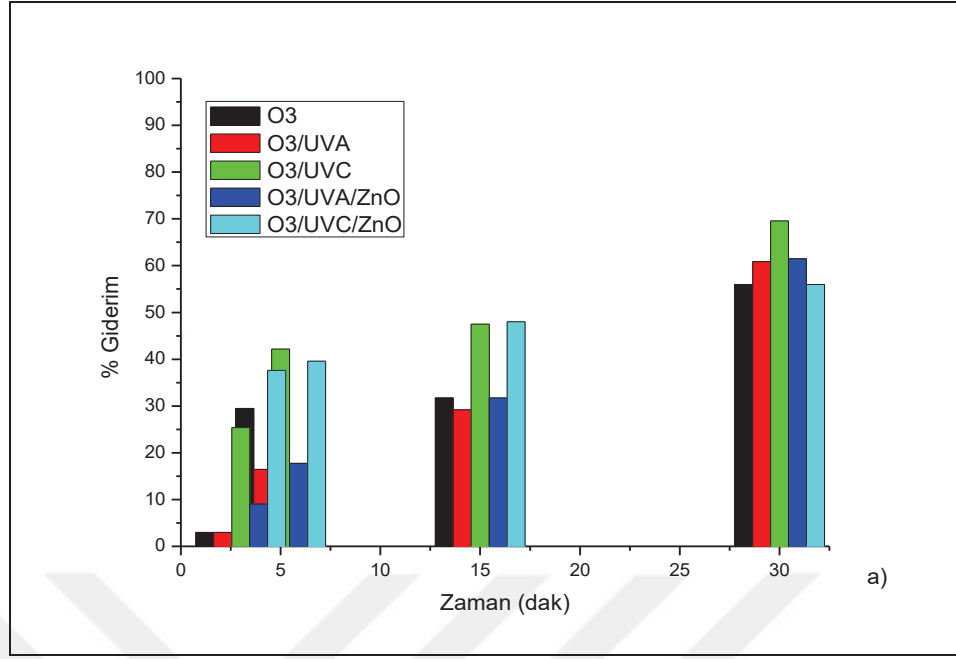
Bölüm 3.1'de detaylı olarak anlatılan OSB atıksu arıtma tesisi çıkış suyundan karakterizasyon ve arıtılabilirlik amaçlı örnekleme yapılmıştır.

##### **4.4.1. Atıksu ile yürütülen arıtılabilirlik çalışmaları**

Sentetik çözeltiler ile yürütülen çalışmalarda ozon ile oksidasyona dayalı arıtım prosesleri için uygun proses şartları belirlenmiştir. Bu proses şartları, 26.10.2020 tarihli örnekleme kullanılarak gerçek atıksuya uygulanmıştır.

Atıksu arıtılabilirlik çalışmaları; 1 L atıksu hacminde, 2 ve 5 ppm ozon dozlarında, atıksuyun kendi pH değerinde (7,80-7,90 arası), 2x8W UVC ve UVA ışık etkisi altında, 0,1 g ZnO katalizörü ilavesi ve 30 dakikalık reaksiyon süresinde O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesleri uygulanarak yürütülmüştür. Proseslerin etkinlikleri KOİ, TOK ve absorban parametreleri üzerinden değerlendirilmiştir.

Atıksu ile O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UVA, O<sub>3</sub>/UVC, O<sub>3</sub>/UVA/ZnO ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO proses şartlarında yapılan arıtılabilirlik çalışmaları sonuçlarına ait KOİ ve TOK giderim verimleri Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'de verilmiştir.



Şekil 4.28. KOİ giderim verimleri; a) 2 ppm ozon, b) 5 ppm ozon dozu (UVA ve UVC= 2x8 W, 0,1g ZnO, t= 30 dak, pH=7,80-7,90 arası)

Şekil 4.28.a ve 4.28.b'ye göre; O<sub>3</sub> oksidasyon prosesinde ozon dozunun 2 ppm'den 5 ppm'e yükselmesi KOİ giderim verimleri üzerinde olumlu yönde etki etmiş ve %56'dan %84'e artmıştır. 2 ppm ozon dozunda yapılan O<sub>3</sub> prosesinde 30. dakikada elde edilen KOİ verimine, 5 ppm ozon dozunda yapılan deneyde yaklaşık olarak 5. dakikada ulaşılmıştır. O<sub>3</sub> oksidasyon prosesinde, ozon dozundaki artışın KOİ giderim verimi ve reaksiyon süresi üzerinde olumlu yönde bir etkisinin olduğu görülmüştür.

Li ve diğ. (2018), endüstriyel atıksuyun ileri arıtım çalışmalarında ozonlama ile 5 mg/dak O<sub>3</sub> gaz konantrasyonunda, 180 dakikada, %51,5 KOİ giderim verimine ulaşmışlardır. Malik ve diğ. (2019), nano katalize ozonlama ile farmasötik endüstriyel atık suyun arıtılması çalışmalarında 0,8 g/sa O<sub>3</sub> dozu ile 120 dakikalık ozonlama sonunda maksimum %25,18 KOİ giderimine ulaşmışlardır. Literatür ile karşılaştırıldığında, bu çalışmada düşük ozon dozunda daha kısa sürede daha yüksek KOİ giderimi elde edilmiştir. Atıksuyun ozonlanması; sudaki inatçı organik bileşikler, düşük moleküler ağırlıklı biyolojik olarak parçalanabilen organik bileşiklere dönüştürmekte ve atık suyun biyolojik olarak parçalanabilirliğinin artmasına katkıda bulunmaktadır (Contreras ve diğ., 2003; Gottschalk ve diğ., 2000).

Fotolitik ozon oksidasyon proseslerinde, 2 ppm ozon dozunda O<sub>3</sub>/UVA (%61) ve O<sub>3</sub>/UVC (%70) proseslerinin KOİ giderim verimleri üzerinde, O<sub>3</sub> prosesine göre daha etkili oldukları belirlenmiştir. UV ışığı ozonun ayrışmasını hızlandırabildiği için O<sub>3</sub>/UV proseslerinde yüksek verimler elde edilmektedir. Ozon, 320 nm'nin altındaki UV radyasyonunu absorblar ve su ile reaksiyona girerek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oluşturur. Daha sonra H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'den •OH radikali oluşur ve atıksuyun mineralizasyonunu artırır (Liao ve diğ., 2016). 5 ppm ozon dozunda ise O<sub>3</sub>/UVA ve O<sub>3</sub>/UVC proseslerinde %52 ve %63 KOİ giderim verimleri bulunmuştur. Ozon dozundaki artışın, atıksuyun fotolitik ozon prosesleri ile mineralizasyonunu azaltan yönde etkilediği görülmüştür. Her iki ozon dozunda da UVC lamba ile yapılan deneylerde UVA'ya göre daha iyi giderim verimleri elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre atıksuyun mineralizasyonunda UVC ışığın UVA'ya göre daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Literatürde UVC ve UVA ışıkla yapılan çalışma sonuçlarına göre; kısa dalga boylu UVC ışığının UVA'ya göre etkinliği daha fazladır (Gmurek ve diğ., 2019; Xu ve diğ., 2019; Patidar ve Srivastava, 2021). UVA lambası (365 nm) bir UVC kaynağı kadar etkili değildir, çünkü ozon molekülü bu bölgede absorbe edilmediğinden •OH etkili bir şekilde üretilmemektedir (Gmurek ve diğ., 2019).

Fotokatalitik ozon prosesinde ise; 2 ppm ozon dozunda ve ZnO katalizörü ile yapılan O<sub>3</sub>/UVA/ZnO oksidasyon prosesine ait KOİ giderim verimi %62 olarak bulunmuştur. Bu proses şartı, O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVA proseslerine göre az da olsa giderim verimlerinde artışa neden olmuştur. O<sub>3</sub>/UVC/ZnO oksidasyon prosesinde ise düşük ozon dozunda etkili bir KOİ mineralizasyonuna ulaşamamıştır. 30 dakikalık



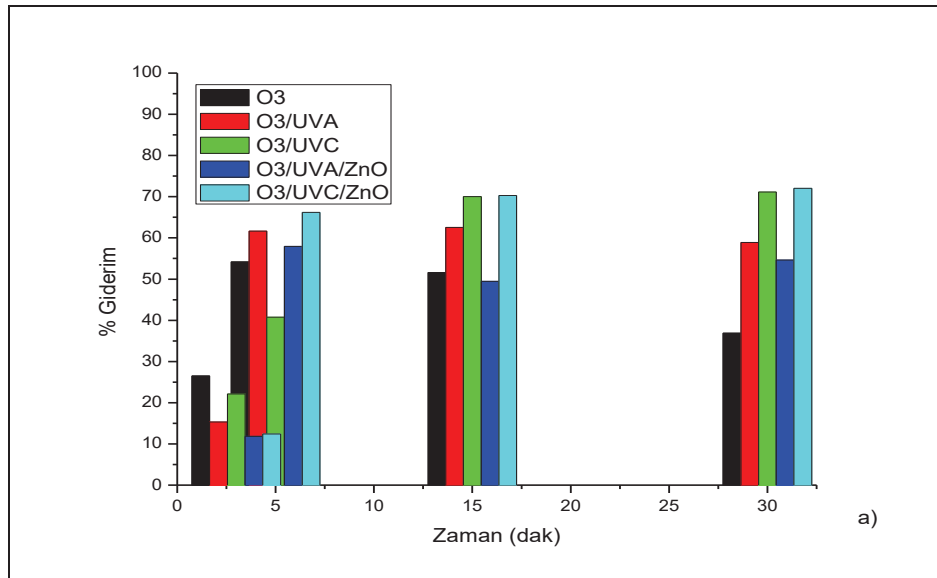
reaksiyon sonunda O<sub>3</sub> prosesi ile aynı KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Düşük ozon dozunda KOİ giderimi için O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesine göre O<sub>3</sub>/UVA/ZnO prosesinin daha etkili olduğu görülmüştür. Quiñones ve diğ. (2015) çalışmalarında TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/ışık prosesleri ile %70 KOİ giderimine ulaşmışlardır. 5 ppm ozon dozunda ise O<sub>3</sub>/UVA/ZnO ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO oksidasyon proseslerinde sırasıyla %58 ve %82 KOİ giderim verimleri belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre yüksek ozon dozunda O<sub>3</sub>/UVA/ZnO prosesinin etkinliğinin azaldığı, O<sub>3</sub>/UVC/ZnO oksidasyon prosesinin etkinliğinin ise arttığı görülmüştür. Chávez ve diğ. (2019), karışık endüstriyel atıksuyun sıralı aerobik biyolojik oksidasyon-ozon bazlı İOP'ler ile arıtımı çalışmalarında; uygulanan ozon dozunu 0,6'dan 0,9 g/L.sa' e arttırdıklarında, solar fotokatalitik ozonlama ile KOİ gideriminde (%64'den %84'e) artışa yol açtığını belirlemişlerdir. Çalışmada katalizör olarak kullanılan ZnO, geniş bant aralıklı bir yarı iletken olduğundan elektromanyetik spektrumun UV bölgesindeki ışığı absorbe etmektedir. Yarı iletken katalizörün etkinleştirilmesi için, gelen ışığın ışıma enerjisinin yarı iletkenin bant aralığı enerjisine eşit veya bundan daha büyük olması gerekir. Işığın enerjisi dalga boyuyla ilişkilidir ve daha yüksek ışık enerjisi daha kısa dalga boyuna sahiptir. ZnO'da bir elektronu valans bandından iletim bandına yükseltmek için (3.37 eV'lık toplu bant aralığı ile), 368 nm (UVA) veya daha az dalga boyunda radyasyon gereklidir (Weldegebréal, 2020). Bu çalışma ile kısa dalga boyuna sahip olan UVC ışık altında ZnO katalizörün etkinliğinin daha iyi olduğu belirlenmiştir. 5 ppm ozon dozunda O<sub>3</sub>/UVC ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO proseslerine ait KOİ verim sonuçlarına göre ZnO katalizörünün kullanılması reaksiyona olumlu yönde etki etmiş ve atıksuyun mineralizasyonunda arttırmıştır. Sakthivel ve diğ., (1999), ZnO için yüksek katalitik verimlilik bildirmişlerdir. Poullos ve diğ. (2000), Auramine O'nun yarı iletken oksitlerin varlığında fotokatalitik oksidasyonu çalışmalarında, ZnO ile mineralizasyon sürecinin daha hızlı olduğunu bulmuşlardır. Chakrabarti ve Dutta (2004), ZnO yarı iletken katalizörü kullanarak atık suda model tekstil boyalarının fotokatalitik bozunması çalışmalarında, ZnO'nun yüksek bir fotokatalitik potansiyeli olduğunu ve boyanın fotodegradasyonu için etkili bir katalizör olduğunu belirtmişlerdir. Zyoud ve diğ. (2015), sudaki organik kirleticilerin tam mineralizasyonu için ZnO nano partiküllerinin yararlı bir katalizör olduğunu tespit etmişlerdir. Literatürde ZnO katalizörü kullanılarak yapılan katalitik-



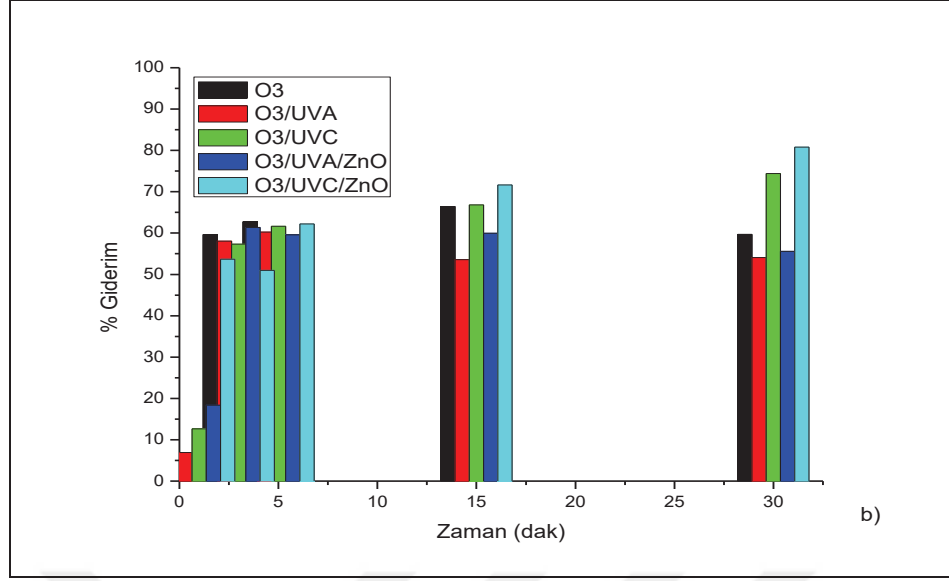
fotokatalitik çalışma sonuçlarına göre ZnO katalizörünün etkinliği ve mineralizasyonu hızlandırarak arttırdığı belirlenmiştir.

Şekil 4.28.a'ya göre; 2 ppm ozon dozunda 30 dakikalık reaksiyon boyunca en iyi KOİ giderim verimleri  $O_3/UVC > O_3/UVA/ZnO > O_3/UVA > O_3/UVC/ZnO > O_3$  proseslerinde bulunmuştur. Düşük ozon dozunda  $O_3/UVC$  prosesinin atıksuyun mineralizasyonu üzerine etkinliğinin daha fazla olduğu belirlenmiştir. 2 ppm ozon dozunda  $O_3$  prosesinin KOİ'yi gidermede çok etkili olmadığı, diğer proseslerle birleştirilmesinin KOİ giderimi üzerine daha etkili oldukları görülmüştür. Bernal-Martínez ve diğ. (2010), endüstriyel atıksuların arıtımında elektrokimyasal ve ozonlama proseslerinin sinerjisini araştırdıkları çalışmalarında; sadece ozonlama prosesi ile %60 KOİ giderimi elde ederken, entegre elektrokimyasal ozon prosesi ile %84 KOİ giderimi elde etmişlerdir. Sadece ozonlama prosesinin, endüstriyel atıksulardaki kalıcı organik bileşikleri ve dolayısıyla KOİ'yi azaltmada o kadar etkili olmadıklarını, ozonlama ile elektrokimyasal prosesin birleştirilmesinin KOİ azaltma etkinliğini büyük ölçüde arttırdığını belirlemişlerdir.

Şekil 4.28.b'ye göre; en iyi KOİ giderim verimleri sırasıyla  $O_3 > O_3/UVC/ZnO > O_3/UVC > O_3/UVA/ZnO > O_3/UVA$  proses şartlarında, 5 ppm ozon dozunda ve 30 dakikada belirlenmiştir. Ozon ve fotokatalitik ozon prosesleri, atıksuyun KOİ mineralizasyonu üzerinde en etkili oksidasyon prosesleri olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.29. TOK giderim verimleri; a) 2 ppm ozon, b) 5 ppm ozon dozu (UVA ve UVC= 2x8 W, 0,1g ZnO, t= 30 dak, pH= 7,80-7,90 arası)



Şekil 4.29. (Devam) TOK giderim verimleri; a) 2 ppm ozon, b) 5 ppm ozon dozu (UVA ve UVC= 2x8 W, 0,1 g ZnO, t= 30 dak, pH= 7,80- 7,90 arası)

Şekil 4.29.a ve 4.29.b'ye göre; 30 dakikalık reaksiyon süresinde yapılan O<sub>3</sub> oksidasyon prosesinde TOK giderim verimleri 2 ppm ve 5 ppm ozon dozlarında sırasıyla %37 ve %60 olarak belirlenmiştir. Bu proses şartında ozon dozundaki artış verimler üzerinde olumlu yönde etki etmiştir. Chávez ve diğ. (2019), çalışmalarında ozon dozunu artırmanın TOK giderim verimlerinde (%60'dan %70'e) artışa neden olduğunu tespit etmişlerdir. Li ve diğ. (2018), sadece ozonlama ile %31,6 TOK verimine 5 mg/dak O<sub>3</sub> gaz konantrasyonunda ve 180 dakikada elde etmişlerdir. 2 ppm ve 5 ppm ozon dozlarında yapılan oksidasyon çalışmalarının 5. ve 15. dakikalarında 30.dakikaya göre daha yüksek TOK giderim verimleri görülmüştür. 2 ppm ozon dozunda ozon jeneratörünün çalışma süreleri 5., 15. ve 30. dakikalar için sırasıyla 160 sn, 614 sn ve 696 sn olarak belirlenmiştir. Aynı dakikalarda 5 ppm ozon dozunda belirlenen jeneratör çalışma süreleri ise 252 sn, 672 sn ve 1307 sn'dir. Ozon prosesinde, reaksiyon süresinin uzaması TOK mineralizasyonunu azaltmıştır. Bu durumun; reaksiyon süresine bağlı olarak üretilen ozon gazının kompleks atıksu içeriğindeki yan ürün oluşumunu arttırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

O<sub>3</sub>/UVA ve O<sub>3</sub>/UVC fotolitik ozon proseslerinde, 2 ppm ozon dozunda sırasıyla %59 ve %71 TOK giderim verimleri elde edilmiştir. O<sub>3</sub> prosesine göre fotolitik ozon proseslerinin TOK mineralizasyonunda daha etkili oldukları belirlenmiştir. 5 ppm

ozon dozunda O<sub>3</sub>/UVA ve O<sub>3</sub>/UVC proseslerinde TOK giderim verimleri ise %54 ve %74 olarak bulunmuştur. Bu ozon dozunda, O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVA proseslerine göre O<sub>3</sub>/UVC oksidasyon prosesinin etkinliği daha fazla olmuştur. TOK giderim verimlerine göre de UVC ışığının UVA'ya göre daha etkili olduğu kanıtlanmıştır. Bu sonuçlara göre farklı ozon dozlarında yapılan, O<sub>3</sub>/UVC fotolitik ozon prosesinin atıksuyun TOK mineralizasyonuna olumlu yönde etki ettiği tespit edilmiştir.

O<sub>3</sub>/UVA/ZnO ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO fotokatalitik ozon oksidasyon proseslerinde, 2 ppm ozon dozunda 30 dakikalık reaksiyon sonunda %55 ve %72 TOK giderim verimleri elde edilmiştir. O<sub>3</sub>/UVA/ZnO prosesi, O<sub>3</sub> prosesine göre TOK giderim verimleri üzerinde etkili olmuştur. O<sub>3</sub>/UVA prosesine göre etkinliği daha az bulunmuştur. O<sub>3</sub>/UVA/ZnO oksidasyon çalışmasında 5. dakikada %58 TOK verimi elde edilmiş, süre uzadıkça verimlerde düşüş olmuştur. O<sub>3</sub>/UVA/ZnO prosesinde reaksiyon süresinin uzaması TOK mineralizasyonuna olumsuz etki etmiştir. 5 ppm ozon dozunda %56 ve %81 TOK giderim verimleri sırasıyla O<sub>3</sub>/UVA/ZnO ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO proseslerinde belirlenmiştir. O<sub>3</sub>/UVA/ZnO oksidasyon prosesinde 3. dakikada %61 giderim verimi elde edilmiştir, sürenin uzaması bu şartlarda TOK verimlerinde yine düşüşe neden olmuştur. O<sub>3</sub>/UVA/ZnO prosesi O<sub>3</sub> prosesine göre atıksu arıtımında çok etkili olmamıştır. O<sub>3</sub>/UVA prosesine göre az da olsa verimde iyileşme gözlenmiştir. O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC oksidasyon proseslerine kıyasla, O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinin etkinliğinin arttığı görülmüştür. O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde ZnO katalizörünün kullanılması \*OH oluşumunu iyileştirerek daha iyi katalitik etki elde edilmiştir. 2 ppm ve 5 ppm ozon dozlarında yapılan fotokatalitik ozon oksidasyon çalışma sonuçlarına göre, O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesi ile atıksuyun TOK mineralizasyonunun arttığı tespit edilmiştir. Quiñones ve diğ. (2015), belediye atıksu arıtma tesisi ikincil çıkış suyunda yaptıkları çalışma ile solar fotokatalitik ozonlama proseslerinin, \*OH radikallerinin artması nedeniyle TOK giderimi açısından sadece ozonlama ve fotokatalitik oksidasyon sistemlerinden daha verimli olduğunu göstermişlerdir. Chávez ve diğ. (2019), solar fotokatalitik ozonlama ile ozon bazlı İOP arıtım çalışmalarında; ozon dozununun artmasının TOK giderimine olumlu etki ederek verimlerin %60'dan %70'e yükseldiğini belirlemişlerdir.

Şekil 4.29.a'ya göre; 2 ppm ozon dozunda 30 dakikalık reaksiyon boyunca en iyi TOK giderim verimleri ise sırasıyla  $O_3/UVC/ZnO > O_3/UVC > O_3/UVA > O_3/UVA/ZnO > O_3$  proseslerinde bulunmuştur.

Şekil 4.29.b'ye göre ise de; en iyi TOK giderim verimleri 5 ppm ozon dozunda sırasıyla  $O_3/UVC/ZnO > O_3/UVC > O_3 > O_3/UVA/ZnO > O_3/UVA$  proses şartlarında 30 dakikalık reaksiyon sonunda belirlenmiştir.

KOİ ve TOK giderim verimlerine göre; atıksuyun mineralizasyonunda en etkili prosesler olarak ozon (5 ppm) ve fotokatalitik ozon proseslerinin ( $O_3/UVC/ZnO$  (2 ve 5 ppm)) olduğu tespit edilmiştir. Literatürde yapılan atıksu çalışmalarına göre de fotokatalitik ozon prosesleri,  $\cdot OH$  radikallerinin oluşumuna önemli ölçüde yol açtıkları için, KOİ ve TOK mineralizasyonunda en verimli oksidasyon prosesleri olarak belirlenmiştir (Malik ve diğ., 2020; Chávez ve diğ., 2019; Gimeno ve diğ., 2016; Moreira ve diğ., 2016; Quiñones ve diğ., 2015).

Farklı ozon dozları ile çalışıldığından, proseslerin karşılaştırılması giderilen KOİ ve TOK konsantrasyonları üzerindende yapılmıştır (Tablo 4.25).

Tablo 4.25. Giderilen KOİ ve TOK konsantrasyonları

Ozon dozu (ppm)	Proses	Başlangıç KOİ konsantrasyonu (mg/L)	Giderilen KOİ konsantrasyonu (mg/L)	Başlangıç TOK konsantrasyonu (mg/L)	Giderilen TOK konsantrasyonu (mg/L)
2	$O_3$		122		9,25
	$O_3/UVA$		133		14,75
	$O_3/UVC$		153		17,75
	$O_3/UVA/ZnO$		135		13,75
	$O_3/UVC/ZnO$		122		18,00
5	$O_3$	218	183	25	15,00
	$O_3/UVA$		113		13,50
	$O_3/UVC$		137		18,50
	$O_3/UVA/ZnO$		126		14,00
	$O_3/UVC/ZnO$		179		20,25

Tablo 4.25'e göre ozon dozunun 2 ppm'den 5 ppm'e artması  $O_3$  ve  $O_3/UVC/ZnO$  oksidasyon proseslerine olumlu etki ederek giderilen KOİ konsantrasyonlarının 1,5 kat artmasına neden olmuştur.  $O_3/UVA$ ,  $O_3/UVC$  ve  $O_3/UVA/ZnO$  proseslerinde ise giderilen KOİ konsantrasyonları 0,9 kat artmıştır. Ozon dozundaki artışın giderilen

TOK konsantrasyonları üzerine en yüksek etkisi 1,6 ve 1,1 kat artışla yine O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO proseslerinde elde edilmiştir. TOK sonuçlarına göre O<sub>3</sub>/UVC ve O<sub>3</sub>/UVA/ZnO proseslerinde 1 kat ve O<sub>3</sub>/UVA prosesinde ise en düşük etki ile 0,9 kat artış görülmüştür. Bu sonuçlara göre de atıksuyun arıtılabilirliğinde en etkili proseslerin 5 ppm ozon dozunda O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO oksidasyon proseslerinin olduğu bir kez daha belirlenmiştir.

2 ppm sabit ozon dozunda O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO proseslerinin etkinlikleri birbiri ile karşılaştırıldığında giderilen KOİ konsantrasyonlarının aynı olduğu, ancak giderilen TOK konsantrasyonunun O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde iki kat arttığı görülmektedir. 5 ppm ozon dozunda ise yine O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde giderilen TOK konsantrasyonunda 1,35 kat artış olmuştur.

#### 4.4.2. Hedef EDC'lerin arıtılabilirliğinin incelenmesi

Atıksu arıtılabilirlik çalışması sonuçlarına göre; 5 ppm ozon dozunda O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesleri, 2 ppm ozon dozunda ise O<sub>3</sub>/UVC/ZnO oksidasyon prosesleri uygun prosesler olarak belirlenmiştir. Bu proses şartlarında atıksu arıtımı uygulanarak, ham ve arıtılmış atıksuda hedef EDC konsantrasyon analizleri TÜBİTAK laboratuvarlarında yaptırılmış ve analiz sonuçları Tablo 4.26 ve Tablo 4.27'de verilmiştir.

Tablo 4.26. Ham ve arıtılmış atıksuda EDC konsantrasyonları

Mikrokirleticiler	LOD (ppb)	Kirlenici değerleri (ppb)				Cihaz
		Ham atıksu	O <sub>3</sub> (5 ppm)	O <sub>3</sub> /UVC/ZnO (5 ppm)	O <sub>3</sub> /UVC/ZnO (2 ppm)	
1 Bisfenol A	0,1	0,1025	0,6676	<0,1	<0,1	LC-MSMS
2 Diklofenak	0,02	0,855	0,1734	<0,02	<0,02	LC-MSMS
3 Triklosan	0,05	0,0096*	0,0066*	0,0092*	0,0114*	LC-MSMS
4 PAH (Toplam)	0,01	Herbir konjener için Tablo 4.28'de ayrıca verilmiştir.				GC-MSMS
5 PCB (Toplam)	0,001					GC-MSMS

\*Numunelerde, standart LOD değerinin altında olmasına rağmen kirlenici konsantrasyonları belirlenebilmiştir.

Tablo 4.27. Ham ve arıtılmış atıksuda belirlenen PAH konjenerleri

Mikrokirleticiler	LOD (ppb)	PAH ve PCB Kirleticileri (ppb)				Cihaz	
		Ham atıksu	O <sub>3</sub> (5ppm)	O <sub>3</sub> /UVC/ZnO (5 ppm)	O <sub>3</sub> /UVC/ZnO (2 ppm)		
<b>16 adet PAH konjeneri için analiz sonuçları (ppb):</b>							
1	Benzo(a)piren	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	GC-MSMS
2	Antrasen	0,01	0,0198	0,0089	0,0035	0,0134	GC-MSMS
3	Dibenz(a,h)antrasen	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	GC-MSMS
4	Naftalin	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	GC-MSMS
5	Benz(a)antrasen	0,01	0,0365	0,0133	0,0136	0,0151	GC-MSMS
6	Asenaftilen	0,01	0,0167	0,0169	0,0143	0,0167	GC-MSMS
7	Benzo(b)floranten	0,01	0,0366	0,0094	0,0164	0,0139	GC-MSMS
8	Asenaften	0,01	0,0177	0,0233	0,0192	0,0229	GC-MSMS
9	Benzo(k)floranten	0,01	0,0536	<0,01	0,0287	0,0256	GC-MSMS
10	Floren	0,01	0,0009	0,0006	0,0005	0,0007	GC-MSMS
11	Indeno(1.2.3.cd)piren	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	GC-MSMS
12	Fenantren	0,01	0,0114	0,0022	0,0019	0,0021	GC-MSMS
13	Krisen	0,01	0,038	0,0027	0,0071	0,0065	GC-MSMS
14	Floranthene	0,01	0,0225	<0,01	<0,01	<0,01	GC-MSMS
15	Benzo(g,h,i)perilen	0,01	0,0023	<0,01	<0,01	<0,01	GC-MSMS
16	Piren	0,01	0,017	<0,01	0,0021	0,0044	GC-MSMS

Tablo 4.26, ozon prosesi sonuçlarına göre; arıtım sonrası BPA değerinde artış söz konusudur. Bunun nedeni olarak dışarıdan taşıma kabı vs. aracılığıyla bir bulaşma olduğu düşünülmektedir. DCF ve TCS kirleticileri için ise sırasıyla %80 ve %31 giderim verimlerine ulaşılmıştır. Akkurt ve Oğuz (2019), atıksu arıtma tesislerinde mikro kirleticilerin arıtılabilirliği çalışmalarında ozonlama ile DCF ve TCS bileşiklerinin %90'ın üzerinde arıtma verimleriyle giderildiklerini belirlemişlerdir. Huber ve diğ. (2005), kentsel atıksu çıkışında farmasötiklerin ozonlanması çalışmalarında 2 mg/L'den yüksek ozon dozunda DCF kirletici maddesinin %90'ından fazlasını uzaklaştırmışlardır. Chen ve diğ. (2012) çalışmalarıyla ozonlama prosesi sonunda TCS kirleticisini tespit edememişlerdir. Fotokatalitik ozon

oksidasyon proseslerinde ise; 2 ppm ve 5 ppm ozon dozlarında yapılan arıtım sonrasında BPA ve DCF kirleticilerine ait değerler analiz yapılan cihazın ölçüm limitlerinin altında kalmıştır. BPA için %90, DCF için ise yaklaşık %97'nin üzerinde giderim verimi olduğu ve TCS kirleticisi için ise her iki ozon şartında da verimlerin düşük olduğu belirlenmiştir. Gimeno ve diğ. (2016), TiO<sub>2</sub> katalizörü kullanarak güneş ışığı ile yaptıkları fotokatalitik ozon prosesi ile atksu arıtma tesisinin ikincil biyolojik atık suyunda olan DCF'nin %80-100 aralığında bozunduğunu belirlemiştir. Akkurt ve Oğuz (2019), O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile BPA'nın %78'in üzerinde, DCF ve TCS kirleticilerinin ise %99'un üzerinde bozunduğunu tespit etmişlerdir. Literatür ile karşılaştırıldığında, OSB arıtma tesisi çıkış suyunda yapılan ozon ve fotokatalitik ozon proses çalışmalarının BPA ve DCF kirleticilerinin bozunmasında etkili oldukları, TCS'nin bozunması için ise bu proseslerin geliştirilmesi gerektiği tespit edilmiştir.

Tablo 4.27, PAH sonuçları toplam PAH değeri üzerinden değerlendirilmiş ve ham atıksuda 0,273 µg/L olarak bulunmuştur. Bu değerler ozon prosesinde 0,0773 µg/L ve fotokatalitik ozon proseslerinde ise 0,1073 µg/L (5 ppm) ve 0,1213 µg/L (2 ppm) olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UVC/ZnO (5 ppm) ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO (2 ppm) oksidasyon proseslerinde sırasıyla, %72, %61 ve %56 giderim verimleri elde edilmiştir.

Belirlenen PAH konjenerleri ayrı ayrı değerlendirildiğinde ise; Benzo(a)piren, Dibenz (a,h)antrasen, Naftalin ve Indeno(1.2.3.cd)piren'in ham atıksuda ve arıtılmış suda limit değerlerin altında kaldığı belirlenmiştir. Antrasen'in O<sub>3</sub> prosesi ile %55, O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesi ile 5 ppm ozon dozunda %82 ve 2 ppm ozon dozunda ise %32 giderim verimi elde edilmiştir. Benz(a)antrasen için %64, %63 ve %59 verimlere sırasıyla O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UVC/ZnO 5 ppm ve 2 ppm ozon dozlarında ulaşılmıştır. Asenaften'in 5 ppm ozon dozunda O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde %14'lük giderimi, ham atıksu değerine göre O<sub>3</sub> proses şartında biraz artış olduğu ve 2 ppm ozon dozunda fotokatalitik ozon proses sonucunun ise ham atıksu ile aynı değerde olduğu belirlenmiştir. Benzo(b)floranten için ozon prosesi, 5 ppm ve 2 ppm ozon dozunda fotokatalitik ozon proseslerinde sırasıyla %74, %55 ve %62 giderim verimleri elde edilmiştir. Asenaften sonucuna göre; ozon ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesleri sonrasında bu değerlerde artış olduğu görülmüştür. Benzo(k)floranten için ozon prosesinde %81,



O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesi için 5 ppm ozon dozunda %47 ve 2 ppm ozon dozunda ise yaklaşık %52 giderim verimleri belirlenmiştir. Floren için %33 verime ozon prosesinde, %44 ve %22 giderim verimlerine ise 5 ppm ve 2 ppm ozon dozlarında yapılan fotokatalitik ozon proseslerinde ulaşılmıştır. Fenantren için sırasıyla %81, %83 ve %82 verimlere ozon ve fotokatalitik ozon proseslerinde elde edilmiştir. Krisen için O<sub>3</sub> prosesinde %93, O<sub>3</sub>/UVC/ZnO (5 ppm) prosesinde %81 ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO (2 ppm) prosesinde ise %83 giderim verimi belirlenmiştir. Floranthene için her üç proses şartında limit değerinin altında sonuçlar elde edilmiş, yaklaşık olarak %56'lık bir giderim verimi belirlenmiştir. Benzo(g,h,i)perilen için de ozon ve fotokatalitik ozon prosesleri ile limit değerinin altında sonuçlar görülmüştür. Piren için O<sub>3</sub> prosesinde limit değerinin altında bir sonuç belirlenmiş, fotokatalitik ozon proseslerinde ise 5 ppm ozon dozunda %88 ve 2 ppm ozon dozunda ise %74 giderim verimi hesaplanmıştır. PAH konjenerlerine ait verilere ve toplam PAH değerlerine göre 5 ppm ozon dozunda yapılan O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO oksidasyon proseslerinin atıksuyun arıtılabilirliğinde daha etkili oldukları belirlenmiştir. PAH'ların fotodegradasyonunda katalizör olarak ZnO kullanılan çok az çalışma yayınlanmıştır (Vela ve diğ., 2012). Vela ve diğ. (2012), doğal güneş ışığı altında heterojen fotokataliz ile yeraltı sularından PAH'ların uzaklaştırılması çalışmalarında; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ile birlikte ZnO ve TiO<sub>2</sub> yarı iletkenleri kullanarak, PAH'lardan; benzo [a] piren, benzo [b] floranten, benzo [ghi] perilen, benzo [k] floranten, floranten ve inden [1,2,3-cd] piren'i araştırmışlardır. Özellikle ZnO/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> fotokatalitik deneylerinin, fotolitik testlere kıyasla PAH'ların eliminasyonunu güçlü bir şekilde iyileştirdiğini, reaksiyon oranlarını önemli ölçüde arttırdığını ve ZnO ve TiO<sub>2</sub> sistemleri için sırasıyla 7-15 dakika ve 18-76 dakika aralığında %90 oranında bozulmanın olduğunu belirlemişlerdir. Woo ve diğ. (2009), çalışmalarında seçilen 5 PAH'ın; naftalin, asenafetilen, fenantren, antrasen ve benzo [a] antrasen'in fotokatalitik bozunma verimliliğini incelemişler ve 60 dakikada %90'ın üzerinde giderim verimleri elde etmişlerdir. Kou ve diğ. (2010), çalışmalarında GaN:ZnO'nun PAH'ların fotodegradasyonu için iyi bir aktiviteye sahip olduğunu belirlemişler ve fenantren> benzo [a] antrasen> antrasen> asenaften'in sırasıyla 1, 3, 6 ve 8 saat sonunda tam bozunduğunu bulmuşlardır.

PCB konjenerleri ham suda ve arıtılmış numunelerde analiz ölçüm limitlerinin altında kaldığı için tespit edilememiştir.

Hedef EDC'lerin atıksudan arıtımında O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO oksidasyon proseslerinin etkili oldukları görülmektedir. Bu çalışma sonuçlarına göre; ozon ve fotokatalitik ozon prosesleri, klasik arıtma yöntemleri ile arıtım yapan arıtma tesisi çıkış sularındaki EDC'lerin giderimleri için önerilmektedir.

#### 4.4.3. Reaksiyon kinetiklerinin belirlenmesi

Atıksu ile yapılan çalışmalara ait KOİ ve TOK sonuçları kullanılarak, proseslerin sıfıncı, birinci ve ikinci derece kinetik hız modellerine göre uygunluğu değerlendirilmiştir. Hesaplamalara ait sonuçlar Tablo 4.28'de verilmiştir.

Tablo 4.28. Atıksu KOİ ve TOK giderim kinetikleri

<b>Sıfıncı dereceden reaksiyon kinetiği (Zero-order)</b>					
	<b>Ozon dozu (ppm)</b>	<b>Proses</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>k<sub>0</sub>((mg/L).dak<sup>-1</sup>)</b>	<b>t<sub>1/2</sub> (dak)</b>
<b>KOİ</b>	5	O <sub>3</sub> /UVC	0,884	6,136	20,86
		O <sub>3</sub> /UVA/ZnO	0,909	4,751	23,57
		O <sub>3</sub>	0,898	2,554	25,06
	2	O <sub>3</sub> /UVA	0,987	2,928	24,59
		O <sub>3</sub> /UVA/ZnO	0,985	5,383	23,78
<b>Birinci dereceden reaksiyon kinetiği (First-order)</b>					
			<b>R<sup>2</sup></b>	<b>k<sub>1</sub> (dak<sup>-1</sup>)</b>	<b>t<sub>1/2</sub> (dak)</b>
<b>KOİ</b>	5	O <sub>3</sub>	0,911	0,071	9,75
		O <sub>3</sub> /UVA	0,847	0,027	25,76
		O <sub>3</sub> /UVC	0,951	0,036	19,47
		O <sub>3</sub> /UVA/ZnO	0,963	0,030	23,18
		O <sub>3</sub> /UVC/ZnO	0,891	0,064	10,81
	2	O <sub>3</sub>	0,935	0,028	25,02
		O <sub>3</sub> /UVA	0,981	0,030	23,33
<b>TOK</b>	2	O <sub>3</sub> /UVC	0,917	0,042	16,42
		O <sub>3</sub> /UVA/ZnO	0,989	0,031	22,65
	2	O <sub>3</sub> /UVC	0,867	0,051	13,72

Tablo 4.28. (Devam) Atıksu KOİ ve TOK giderim kinetikleri

		İkinci dereceden reaksiyon kinetiği (Second-order)			
		R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> ((mg/L) <sup>-1</sup> .dak <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dak)	
KOİ	5	O <sub>3</sub>	0,919	7,702	0,001
		O <sub>3</sub> /UVA	0,844	1,397	0,003
		O <sub>3</sub> /UVC	0,980	2,314	0,002
		O <sub>3</sub> /UVA/ZnO	0,994	2,013	0,002
		O <sub>3</sub> /UVC/ZnO	0,983	6,806	0,001
	2	O <sub>3</sub>	0,967	3,241	0,002
		O <sub>3</sub> /UVA	0,942	3,284	0,002
		O <sub>3</sub> /UVC	0,943	3,579	0,001
		O <sub>3</sub> /UVA/ZnO	0,975	1,865	0,002
		O <sub>3</sub> /UVC/ZnO	0,843	2,270	0,002
TOK	5	O <sub>3</sub> /UVC/ZnO	0,904	0,006	6,52
	2	O <sub>3</sub> /UVC	0,894	0,005	10,30

Tablo 4.28; atıksu ile 5 ppm ozon dozunda yapılan ozon bazlı oksidasyon proseslerine ait KOİ sonuçlarının sıfırıncı derece reaksiyon hız kinetiğine uygunluğu değerlendirilmiş ve R<sup>2</sup> değeri 0,909 olan O<sub>3</sub>/UVA/ZnO prosesi k<sub>0</sub>= 4,751 (mg/L).dak<sup>-1</sup> değeri ile sıfırıncı derece kinetiğe uygun olarak belirlenmiştir. 2 ppm ozon dozunda ise O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UVA ve O<sub>3</sub>/UVA/ZnO proseslerine ait verilerin sıfırıncı dereceye uygun olduğu bulunmuştur. Her iki ozon dozunda yapılan çalışmalara ait TOK sonuç verilerinin ise sıfırıncı derece kinetiğe uyumlu olmadığı tespit edilmiştir. 5 ppm ozon dozunda en düşük yarılanma süresi t<sub>1/2</sub>= 20,86 dak ile O<sub>3</sub>/UVC prosesinde; 2 ppm ozon dozunda ise t<sub>1/2</sub>= 23,78 dak ile O<sub>3</sub>/UVA/ZnO prosesinde elde edilmiştir.

5 ppm ozon dozunda, 30 dakikalık reaksiyon süresinde yapılan deneylerin KOİ sonuçlarından; O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UVA, O<sub>3</sub>/UVC, O<sub>3</sub>/UVA/ZnO ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO oksidasyon proseslerine ait verilerin birinci derece kinetik hız modeline daha iyi uyum gösterdiği belirlenmiştir. TOK sonuçlarında ise proseslerin birinci derece kinetiğe uygun olmadığı bulunmuştur. 2 ppm ozon dozunda yapılan deneylere ait KOİ sonuçlarına göre; O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UVA, O<sub>3</sub>/UVC ve O<sub>3</sub>/UVA/ZnO oksidasyon proseslerine ait veriler birinci derece kinetiğe uyum göstermiştir. TOK sonuçlarında ise sadece O<sub>3</sub>/UVC

oksidasyon prosesine ait veriler birinci derece kinetiğe uymuştur. Reaksiyon hız sabitlerine göre yarılanma süreleri ( $t_{1/2}$ )'de hesaplanmıştır. En düşük yarılanma süresi 5 ppm ozon dozunda KOİ sonuçlarına göre  $O_3$  ve  $O_3/UVC/ZnO$  proseslerinde sırasıyla  $t_{1/2}= 9,75$  dak ve  $t_{1/2} = 10,81$  dak olarak bulunmuştur. 2 ppm ozon dozunda yapılan deneyler için hesaplanan en düşük yarılanma ömrü ise  $O_3/UVC$  prosesinde sırasıyla, KOİ için  $t_{1/2} = 16,42$  dak, TOK için ise  $t_{1/2} = 13,72$  dak olarak belirlenmiştir. 2 ppm ve 5 ppm ozon dozlarında yapılan diğer oksidasyon proseslerine ait TOK sonuçları birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyum göstermemiştir. Quiñones ve diğ. (2015),  $O_3$ ,  $O_3/ışık$ ,  $TiO_2/O_3/ışık$ ,  $Fe(III)/O_3/ışık$  ve  $Fe(III)/H_2O_2/O_3/ışık$  oksidasyon çalışmalarının yalancı birinci derece kinetiğe uygun olduğunu belirlemişler ve en düşük yarılanma süresini 34 dakika olarak  $Fe(III)/H_2O_2/O_3/ışık$  fotokatalitik ozon prosesinden elde etmişlerdir. Yang ve diğ. (2020), endüstriyel su arıtımında  $UV/O_3$  proses uygulamaları çalışmalarında  $O_3$  ve  $UV/O_3$  proses kinetiklerinin birinci derece reaksiyon kinetiği ile uyumlu ve bozunma hız sabiti değerlerinin ise yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

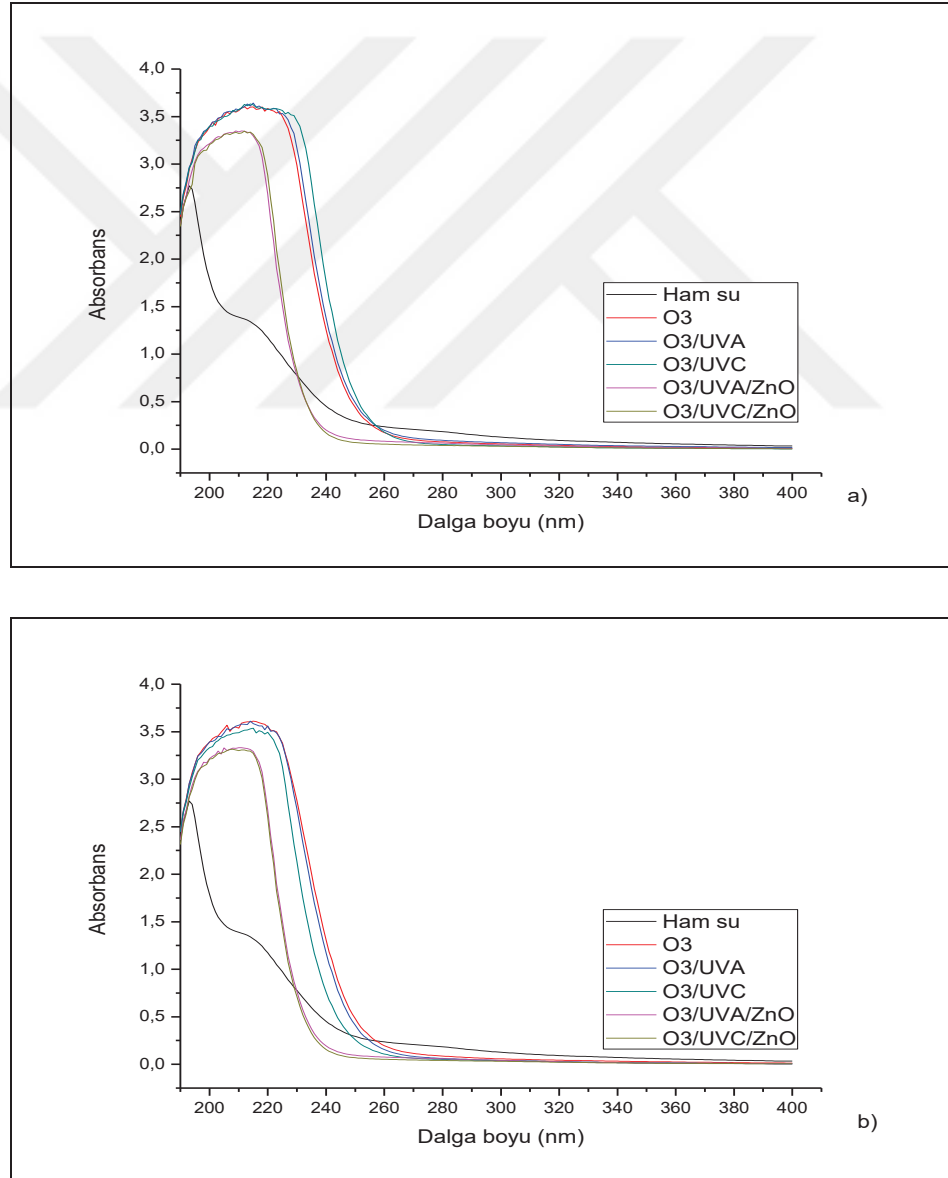
KOİ sonuçları ikinci derece reaksiyon kinetiğine göre de değerlendirilmiştir. Her iki ozon dozunda yapılan tüm oksidasyon proseslerine ait verilerin bu kinetiğe uyumlu olduğu ve reaksiyonların hızlı gerçekleştiği belirlenmiştir. En yüksek k hız sabiti; 5 ppm ozon dozunda  $O_3$  ve  $O_3/UVC/ZnO$  oksidasyon proseslerinde sırasıyla  $k_2= 7,702$   $(mg/L)^{-1}.dak^{-1}$  ve  $k_2= 6,806$   $(mg/L)^{-1}.dak^{-1}$  olarak bulunmuştur. Proseslere ait yarılanma süreleri  $t_{1/2} = 0,001\sim 0,003$  dak aralığında bulunarak, tüm oksidasyon şartlarında bozunmanın çok hızlı olduğu tespit edilmiştir. TOK sonuçlarına göre;  $O_3/UVC/ZnO$  (5 ppm) ve  $O_3/UVC$  (2 ppm) proseslerine ait verilerin ikinci dereceden reaksiyon kinetiği ile uyumlu, hız sabitlerinin  $k_2= 0,006$   $(mg/L)^{-1}.dak^{-1}$  ve  $k_2= 0,005$   $(mg/L)^{-1}.dak^{-1}$  olduğu ve TOK bozunmasında bu proseslerin reaksiyon hızlarının çok yavaş olduğu belirlenmiştir. Yarılanma süreleri ise sırasıyla  $t_{1/2} = 6,52$  dak ve  $t_{1/2} = 10,30$  dak olarak hesaplanmıştır. Yarılanma sürelerinin uzun olması, bozunmanın yavaş gerçekleştiğini göstermektedir.

KOİ verileri ile yapılan kinetik çalışmalarına göre; 5 ppm ozon dozunda uygulanan bütün proseslerin ve 2 ppm ozon dozunda ise  $O_3$ ,  $O_3/UVA$ ,  $O_3/UVC$  ve  $O_3/UVA/ZnO$  oksidasyon proseslerinin birinci ve ikinci derece reaksiyon kinetikleri ile uyumlu oldukları belirlenmiştir.

TOK sonuçlarına göre ise 2 ppm ozon dozunda, O<sub>3</sub>/UVC proses verileri birinci ve ikinci derece kinetikler ile uyumlu bulunmuştur.

#### 4.4.4. Atıksu UV-Vis spektrum taraması

Atıksu ile yapılan ozon, fotolitik ozon ve fotokatalitik ozon proseslerinin kirleticilerin bozunması üzerine etkinlikleri absorban UV-Vis spektrum taramaları ile değerlendirilmiştir. Farklı ozon bazlı İOP yöntemleri ile 5 ppm ve 2 ppm ozon dozlarında yapılan deneysel çalışmalara ait numunelerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları Şekil 4.30’da gösterilmiştir.



Şekil 4.30. Atıksu UV-Vis absorban spektrumu a) O<sub>3</sub>= 5 ppm, b) O<sub>3</sub>= 2 ppm (V= 1 L atıksu, UVA, UVC= 2x8W, ZnO= 0,1 g/L, t= 30 dak)

Şekil 4.30.a ve Şekil 4.30.b'ye göre atıksu ile yapılan O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UVA ve O<sub>3</sub>/UVC oksidasyon şartlarında, 30 dakikalık bozunma süresi ile 190-260 nm dalga boylarındaki absorbands bantlarında artış olduğu gözlenmiştir. Atıksudan türetilen ara ürünler absorbands artışına neden olabilir. Bu proses şartlarında 260 nm ve üzeri dalga boylarındaki absorbands bantlarında ise ham atıksu absorbands pikine göre azalmalar olduğu ve bu bantların giderek kayboldukları belirlenmiştir. Bu sonuçlar atıksuyun zamanla küçük moleküler ara ürünlere dönüştüğünü göstermektedir. O<sub>3</sub>/UVA/ZnO ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO fotokatalitik ozon oksidasyon proseslerine ait absorbands bantlarında ise 190-230 nm dalga boylarında artış görülmektedir. Bu absorbands artışları diğer proses şartlarına göre daha azdır. Absorbans artışları ara ürünlerin oluştuğunu göstermektedir. 230 nm ve üzeri dalga boylarında fotokatalitik ozon bozunma reaksiyonlarına ait absorbands bantları azalmakta ve zamanla bu bantlar kaybolmaktadır. En iyi UV-Vis absorbands spektrum sonuçları, O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde görünmekte ve bu durum mineralizasyon sonuçları ile de örtüşmektedir.

#### 4.4.5. Proseslerin maliyet açısından değerlendirilmesi

Çalışmada, arıtım maliyetini etkileyen proses faktörleri baz alınarak farklı deneysel koşullara ait KOİ ve TOK konsantrasyon sonuçlarına göre birim giderilen kirlenici başına elektrik enerjisi, E<sub>EO</sub> değerleri Denklem (3.4) eşitliğine göre hesaplanmış ve Tablo 4.29'da verilmiştir. Maliyet hesaplarında ozon jeneratörü ve UV lambaların enerji tüketimleri ile katalizör birim fiyatları dikkate alınmıştır. Ozon jeneratörünün enerji tüketimi 780 Watt/sa'dır. Ozon üretim maliyetleri, her deney koşulu için jeneratörün çalışma süresine göre belirlenmiştir. UV lambaların enerji tüketimi (2 x 8 watt) 16 watt'tır. ZnO katalizörünün 0,1 g miktarının tutarı 1,2744 TL'dir. Bu veriler kullanılarak arıtımın toplam maliyet değerleride hesaplanmıştır (Tablo 4.30).

Tablo 4.29. Atıksu arıtımının elektrik enerjisi maliyeti

Prosesler	Ozon dozu (ppm)	Ozon jeneratör çalışma süresi	O <sub>3</sub> jeneratör enerji tüketimi (kWh)	UV lamba enerjisi (Watt)	UV lamba enerji tüketimi (kWh)	KOİ			TOK		
						E <sub>EO</sub> (kWh/m <sup>3</sup> )	E <sub>EO</sub> (TL/m <sup>3</sup> )	E <sub>EO</sub> * (€/m <sup>3</sup> )	E <sub>EO</sub> (kWh/m <sup>3</sup> )	E <sub>EO</sub> (TL/m <sup>3</sup> )	E <sub>EO</sub> * (€/m <sup>3</sup> )
O <sub>3</sub>	5	21 dak 47 sn	0,283	0	0,000	356	82	7,9	711	164	15,8
O <sub>3</sub> /UVA		21 dak 42 sn	0,282	2x8	0,008	910	210	20,3	860	199	19,1

Tablo 4.29. (Devam) Atıksu arıtımının elektrik enerjisi maliyeti

O <sub>3</sub> /UVC		25 dak 5 sn	0,326	2x8	0,008	774	179	17,2	571	132	12,7
O <sub>3</sub> /UVA/ZnO	5	20 dak 30 sn	0,267	2x8	0,008	730	169	16,2	771	178	17,2
O <sub>3</sub> /UVC/ZnO		17 dak 47 sn	0,231	2x8	0,008	321	74	7,1	331	77	7,4
O <sub>3</sub>		11 dak 36 sn	0,151	0	0,000	424	98	9,4	753	174	16,8
O <sub>3</sub> /UVA		12 dak 37 sn	0,164	2x8	0,008	421	97	9,4	444	103	9,9
O <sub>3</sub> /UVC	2	23 dak 51 sn	0,310	2x8	0,008	608	140	13,5	592	137	13,2
O <sub>3</sub> /UVA/ZnO		17 dak 52 sn	0,232	2x8	0,008	571	132	12,7	692	160	15,4
O <sub>3</sub> /UVC/ZnO		20 dak 43 sn	0,269	2x8	0,008	777	179	17,3	501	116	11,2

\*22.06.2021 tarihli Merkez Bankası döviz kuru 1 € = 10,3722 TL olarak alınmıştır.

Tablo 4.30. Atıksu arıtım maliyeti

Prosesler	Ozon dozu (ppm)	Ozon jeneratör çalışma süresi	O <sub>3</sub> jeneratör enerji tüketimi (TL)	UV lamba enerji tüketimi (TL)	0,1 g katalizör ücreti (TL)	Toplam maliyet (TL/m <sup>3</sup> )	Toplam maliyet (€/m <sup>3</sup> )*	TL/giderilen mg/L KOİ	TL/giderilen mg/L TOK
O <sub>3</sub>		21 dak 47 sn	0,065	0,0000	0,0000	65	6,3	0,36	4,33
O <sub>3</sub> /UVA		21 dak 42 sn	0,065	0,0018	0,0000	67	6,4	0,59	4,95
O <sub>3</sub> /UVC	5	25 dak 5 sn	0,075	0,0018	0,0000	77	7,4	0,56	4,15
O <sub>3</sub> /UVA/ZnO		20 dak 30 sn	0,062	0,0018	1,2744	1338	129	10,62	95,59
O <sub>3</sub> /UVC/ZnO		17 dak 47 sn	0,053	0,0018	1,2744	1329	128,1	7,43	65,64
O <sub>3</sub>		11 dak 36 sn	0,035	0,0000	0,0000	35	3,4	0,29	3,78
O <sub>3</sub> /UVA		12 dak 37 sn	0,038	0,0018	0,0000	40	3,8	0,30	2,70
O <sub>3</sub> /UVC	2	23 dak 51 sn	0,072	0,0018	0,0000	74	7,1	0,48	4,16
O <sub>3</sub> /UVA/ZnO		17 dak 52 sn	0,054	0,0018	1,2744	1330	128,2	9,85	96,74
O <sub>3</sub> /UVC/ZnO		20 dak 43 sn	0,062	0,0018	1,2744	1338	129	10,97	74,34

\*22.06.2021 tarihli Merkez Bankası döviz kuru 1 € = 10,3722 TL olarak alınmıştır.

Tablo 4.29'da, atıksuyun giderilen kirletici başına elektrik enerji tüketimleri, KOİ ve TOK konsantrasyon sonuçlarına göre ayrı ayrı hesaplanmıştır. KOİ konsantrasyonlarından hesaplanan E<sub>EO</sub> sonuçlarına göre en düşük enerji tüketimi; 321 kWh/m<sup>3</sup> enerji tüketimi ve 74 TL/m<sup>3</sup> (7,1 €/m<sup>3</sup>) maliyeti ile 5 ppm ozon dozunda O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde ve 421 kWh/m<sup>3</sup> enerji tüketimi ve 97 TL/m<sup>3</sup> (9,4 €/m<sup>3</sup>) maliyet ile 2 ppm ozon dozunda O<sub>3</sub>/UVA prosesinde elde edilmiştir. En yüksek enerji tüketimleri ise 5 ppm ozon dozunda 910 kWh/m<sup>3</sup> olarak ve 210 TL/m<sup>3</sup> (20,3



€/m<sup>3</sup>) maliyet ile O<sub>3</sub>/UVA fotolitik ozon prosesinde bulunmuştur. 2 ppm ozon dozunda ise en yüksek enerji tüketimi ve maliyeti O<sub>3</sub>/UVC/ZnO oksidasyon prosesinde 777 kWh/m<sup>3</sup> ve 179 TL/m<sup>3</sup> (17,3 €/m<sup>3</sup>) olarak belirlenmiştir. TOK konsantrasyonlarından hesaplanan E<sub>EO</sub> sonuçlarına göre ise; 5 ppm ozon dozunda 331 kWh/m<sup>3</sup> ile en düşük enerji tüketimi ile 77 TL/m<sup>3</sup> (7,4 €/m<sup>3</sup>) maliyet, O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde elde edilmiştir. 2 ppm ozon dozunda ise 444 kWh/m<sup>3</sup> enerji tüketimi ve 103 TL/m<sup>3</sup> (9,9 €/m<sup>3</sup>) maliyet ile O<sub>3</sub>/UVA prosesinde en düşük enerji tüketimine ulaşılmıştır. En yüksek E<sub>EO</sub> değerleri; 5 ppm ozon dozunda O<sub>3</sub>/UVA prosesinde 860 kWh/m<sup>3</sup> enerji tüketimi ve 199 TL/m<sup>3</sup> (19,1 €/m<sup>3</sup>) maliyet değeri olarak bulunmuştur. 2 ppm ozon dozunda ise O<sub>3</sub> prosesinde 753 kWh/m<sup>3</sup> ve 174 TL/m<sup>3</sup> (16,8 €/m<sup>3</sup>) en yüksek enerji tüketimi ve maliyeti olarak belirlenmiştir.

Atıksu arıtımında kullanılan oksidasyon proseslerinin E<sub>EO</sub> değerlerine ait KOİ ve TOK sonuçlarına göre; 5 ppm ozon dozunda yapılan, O<sub>3</sub>/UVC/ZnO fotokatalitik ozon prosesi en düşük enerji tüketim ve maliyet değerlerine sahip proses olarak tespit edilmiştir. Literatürde yapılan E<sub>EO</sub> enerji tüketim değerlerine göre; Singh ve diğ. (2019), çalışmalarında gelişmekte olan kirleticilerin (Emerging contaminants-EC'ler) ve patojenlerin uzaklaştırılması için E<sub>EO</sub> değerinin 20 ile 86 kWh/m<sup>3</sup> arasında değiştiğini ve EC'lerin kontamine sudan arıtılması için işletme maliyetinin 4,3 \$/m<sup>3</sup> kadar düşük olduğunu tespit etmişlerdir. Arıtma için kullanılan reaktör sistemlerinin enerji verimliliği karşılaştırmasında; reaktör konfigürasyonunun, arıtma koşullarının, su parametrelerinin, kirletici türünün ve konsantrasyonunun çok önemli olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada kullanılan atıksu karışık endüstrinin bir arada üretim yaptığı OSB arıtma tesisi çıkış suyu olduğu ve daha dirençli kirleticileri içerdiği için literatüre göre enerji tüketim değerleri yüksek bulunmuştur. Çalışma sonucuna göre ise; genel olarak ozon dozuna, UV ışık etkisine ve reaksiyon süresine bağlı olarak enerji tüketimleri ve maliyet değerlerinin arttığı tespit edilmiştir.

Tablo 4.30'a göre ise; 5 ppm ozon dozunun kullanıldığı deneysel çalışmalarda en yüksek KOİ ve TOK giderim verimleri O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO oksidasyon proseslerinde elde edilmiştir. Bu proseslerin arıtımın toplam maliyeti 65 TL/m<sup>3</sup> (6,3 €/m<sup>3</sup>) ve 1329 TL/m<sup>3</sup> (128,1 €/m<sup>3</sup>) olarak hesaplanmıştır. Bu ozon dozunda yapılan oksidasyon çalışmalarına ait en düşük arıtım maliyetide O<sub>3</sub> prosesinde görülmüştür. Bu proseslerde giderilen KOİ ve TOK konsantrasyonlarına ait arıtım maliyetleri ise;

O<sub>3</sub> prosesinde 0,36 TL/giderilen mg/L KOİ ve 4,33 TL/giderilen mg/L TOK ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde ise 7,43 TL/giderilen mg/L KOİ ve 65,64 TL/giderilen mg/L TOK olarak belirlenmiştir. 2 ppm ozon dozuna ait çalışmalarda ise en yüksek KOİ ve TOK giderim verimleri O<sub>3</sub>/UVC ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO proseslerinde belirlenmiş, arıtım maliyetleri sırası ile 74 TL/m<sup>3</sup> (7,1 €/m<sup>3</sup>) ve 1338 TL/m<sup>3</sup> (129 €/m<sup>3</sup>) bulunmuştur. Bu şartların giderilen KOİ ve TOK konsantrasyonlarına göre ise; fotolitik ozon prosesinde 0,48 TL/giderilen mg/L KOİ ve 4,16 TL/giderilen mg/L TOK ve fotokatalitik ozon prosesinde ise 10,97 TL/giderilen mg/L KOİ ve 74,34 TL/giderilen mg/L TOK olarak maliyetleri tespit edilmiştir. En düşük arıtım maliyeti O<sub>3</sub> prosesinde 35 TL/m<sup>3</sup> (3,4 €/m<sup>3</sup>) olarak belirlenmiştir. Ozon dozunun artması hem KOİ ve TOK giderim verimlerinin artmasına hem de arıtım maliyetlerinin artmasına neden olmuştur. Prosesler arasında ozon ve fotolitik ozon proseslerinin arıtım maliyetleri düşük bulunmuştur. ZnO katalizör kullanılan çalışmalarda ise malzemenin pahalılığı nedeniyle arıtım maliyetleri önemli ölçüde artmıştır. Quiñones ve diğ. (2015), %99 EDC'lerin giderilmesini amaçladıklarında TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/ışık prosesi haricinde ozon kullanımını içeren proseslerin 0,32 €/m<sup>3</sup> ile 0,38 €/m<sup>3</sup> arasında değişen maliyetlerle en ekonomik prosesler olduğunu belirtmişlerdir. Arıtma hedefleri %20 TOK giderimi olduğunda ise; demir veya demir ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılan solar fotokatalitik ozonlama proseslerinin 0,46 €/m<sup>3</sup> ve 0,44 €/m<sup>3</sup> ile en düşük işletme maliyetine sahip olduğunu, TiO<sub>2</sub> katalizör olarak kullanıldığı zaman ise bu malzemenin pahalı olmasından dolayı arıtım maliyetinin 1,25 €/m<sup>3</sup>'e arttığını tespit etmişlerdir. Bu atıksu çalışması ile yapılan maliyet değerlendirmesi sonucunda literatür ile benzer sonuçlar belirlenmiştir. Fotokatalitik ozon prosesleri ile diğer oksidasyon proseslerine göre yüksek giderim verimleri elde edilmesine rağmen, bu proseslerde katalizör kullanımının maliyet artışına neden olduğu görülmüştür. Katalizör kullanım ömrü uzatılarak, bu prosesler daha ekonomik hale getirilebilir.

#### **4.4.6. Fitotoksisite test sonuçlarının değerlendirilmesi**

OSB artıma tesisi çıkış numunesinde ve bu atıksu ile yapılan İOP deneylerine ait 30. dakika arıtılmış numuneler ile yapılan *Lepidium sativum* toksisite testi sonucunda % inhibisyon ve çimlenme değerleri hesaplanmıştır (Tablo 4.31). % inhibisyon değerleri kontrol grubu test sonucuna göre belirlenmiştir.

Tablo 4.31. Atıksu *Lepidium sativum* toksisite testi inhibisyon değerleri ve çimlenme indeksi

Kontrol numunesi		Saf su				Seyreltme suyu			
Ozon dozu (ppm)	Numune	İnhibisyon değerleri (%)		Çimlenme indeksi (GI) (%)		İnhibisyon değerleri (%)		Çimlenme indeksi (GI) (%)	
		Kök	Gövde	Kök	Gövde	Kök	Gövde	Kök	Gövde
-	Ham su	19,12	-7,58	80,88	107,58	0,90	-75,41	90,48	160,16
	O <sub>3</sub>	-14,71	-8,59	120,17	113,76	-40,54	-77,05	134,43	169,35
	O <sub>3</sub> /UVA	9,19	-20,20	99,46	131,65	-11,71	-95,08	111,71	195,08
5 ppm	O <sub>3</sub> /UVC	17,65	-36,87	82,35	136,87	-0,90	-122,95	92,13	203,56
	O <sub>3</sub> /UVA/ZnO	11,40	-16,16	92,82	121,69	-9,01	-88,52	104,27	180,33
	O <sub>3</sub> /UVC/ZnO	-17,65	-37,37	134,45	157,00	-44,14	-122,95	150,41	232,64
	O <sub>3</sub>	-12,87	3,03	112,87	96,97	-38,74	-57,38	126,67	143,69
	O <sub>3</sub> /UVA	1,84	32,83	93,49	63,97	-20,72	-9,84	104,97	95,51
2 ppm	O <sub>3</sub> /UVC	-37,13	-4,55	156,72	119,48	-68,47	-70,49	175,79	177,90
	O <sub>3</sub> /UVA/ZnO	-4,78	-35,86	114,76	148,80	-28,83	-121,31	128,83	221,31
	O <sub>3</sub> /UVC/ZnO	-18,01	-33,33	134,87	152,38	-45,05	-116,39	151,35	225,80

Tablo 4.31’de, saf su ve kimyasallarla hazırlanan seyreltme suyu kontrol numuneleri olarak kullanılmış ve kontrol numunelerine ait verilerle hesaplamalar yapılmıştır. Saf su kontrol numunesine ait veriler kullanılarak yapılan hesaplamalara göre; O<sub>3</sub>/UVC/ZnO oksidasyon proseslerinde her iki ozon şartında da *Lepidium sativum* kök ve gövde uzunlukları için negatif inhibisyon değerleri gözlenmiştir. Bu durum bitkide büyümenin gerçekleştiğini göstermektedir. *Lepidium sativum* kök uzunluğu için en yüksek inhibisyon değeri %19,12 olarak ham atıksu numunesi ile yapılan çalışma sonucunda belirlenmiştir. Arıtılmış numunelerde *Lepidium sativum* kök uzunluklarına ait inhibisyon değerleri 5 ppm ozon dozu çalışmalarında O<sub>3</sub>/UVA, O<sub>3</sub>/UVC ve O<sub>3</sub>/UVA/ZnO ve 2 ppm ozon dozuna ait çalışmalarda ise O<sub>3</sub>/UVA prosesinde daha yüksek bulunmuştur. *Lepidium sativum* gövde uzunlukları için en yüksek inhibisyon değerleri 2 ppm ozon dozunda O<sub>3</sub> (%3,03) ve O<sub>3</sub>/UVA (%32,83) proseslerinde elde edilmiştir. Ham atıksuda ve diğer proses şartlarında, *Lepidium sativum* gövde uzunlukları için genelde negatif inhibisyon değerleri belirlenmiştir. Bu değerler bitkinin büyümesinde pozitif yönde hareketlilik olduğunu ve atıksuların *Lepidium sativum*’un gövde gelişimi üzerinde çok toksik etki göstermediğini belirtmektedir. Ham atıksu çimlenme indeks verileri baz alınarak yapılan değerlendirmeye göre bütün oksidasyon prosesleri kökün çimlenmesine olumlu

yönde etki etmiştir. Gövdenin çimlenmesinde ise 2 ppm O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVA prosesleri dışında tüm oksidasyon proseslerinde çimlenmenin olduğu tespit edilmiştir. Bu proseslerde çimlenme indeksleri sırasıyla %96,97 ve %63,97'ye azalmıştır. Çimlenme indeksi azalınca, yüksek büyüme inhibisyonuna neden olur (Rizzo ve diğ., 2015). Aydın ve Kara (2006), organize sanayi atıksularının zehirliliğini *Lepidium sativum* bitkisini kullanarak araştırdıkları çalışmalarında da çimlendirilen tohumların kök büyümelerinde azalmalar olduğunu bulmuşlardır. Rizzo ve diğ. (2009), heterojen fotokatalitik bozunma çalışmalarında UV ışınlama sonrasında çimlenme indeksinde ciddi azalma olduğunu ve bu durumun *Lepidium sativum* tohumları için toksik olan oksidasyon ara ürünlerin oluşumunu gösterdiğini belirtmişlerdir. Yapılan bu çalışma ile de benzer sonuçlar elde edilmiş; O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVA oksidasyon prosesleri en yüksek büyüme inhibisyonunun ve en az çimlenme indeksinin olduğu prosesler olarak belirlenmiştir. Malik ve diğ. (2019), ozonlamaya dayalı endüstriyel atıksuyun arıtılması çalışmalarında ise ıspanak tohumları ile toksisite testleri yapmışlar ve O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/Fe<sup>+2</sup>, O<sub>3</sub>/nZVI prosesleri ile ön arıtılmış atık suyun %56-82 aralığında toksisite giderimi gösterdiğini görmüşlerdir. 5 ppm ozon dozunda en yüksek çimlenme indeksi O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde kökte %134,45 ve gövdede %157 olarak bulunmuştur. 2 ppm ozon dozunda ise O<sub>3</sub>/UVC prosesinde %156,72 kök, %119,48 gövde ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde ise kökte ve gövdede sırasıyla %134,87 ve %152,38 olarak en yüksek %GI değerleri tespit edilmiştir.

Seyreltme suyu kontrol numunesi verilerine göre ise; her iki ozon şartında yapılan oksidasyon proseslerine ait *Lepidium sativum* toksisite test sonuçlarında, hem kök hemde gövde için inhibisyon değerleri negatif olarak belirlenmiştir. Elde edilen düşük inhibisyon değerleri bitkide büyümenin olduğunu göstermektedir. En yüksek inhibisyon değeri %0,90 olarak ham atıksu ile yapılan toksisite test ölçüm sonucunda belirlenmiştir. *Lepidium sativum* gövde uzunlukları için 2 ppm ozon dozunun kullanıldığı O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UVA ve O<sub>3</sub>/UVC proseslerinde ham suya göre yüksek inhibisyon değerleri bulunmuştur. Farklı oksidasyon prosesleri ile arıtılmış numunelerin *Lepidium sativum* kök uzunlukları ve filizlenen tohum sayısına göre hesaplanan çimlenme indeksleri ile ham atıksu verileri karşılaştırıldığında, uygulanan oksidasyon proseslerinin kök çimlenmesine pozitif etki ettiği görülmüştür. Kökte en yüksek çimlenme indeksi; 5 ppm ozon kullanımında %150,41 olarak O<sub>3</sub>/UVC/ZnO

fotokatalitik ozon prosesinde, 2 ppm ozon dozunda ise %175,79 ve %151,35 ile O<sub>3</sub>/UVC ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO fotolitik ozon ve fotokatalitik ozon proseslerinde elde edilmiştir. Gövdede ise O<sub>3</sub>/UVC/ZnO oksidasyon prosesinde 5 ppm ve 2 ppm ozon dozlarında en yüksek çimlenme indeksleri %232,64 ve %225,80 olarak belirlenmiştir. 2 ppm ozon dozunda yapılan O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVA proseslerinin çimlenme indeksleri ise ham atıksuya göre daha düşük bulunmuştur. Bu prosesler ile yapılan arıtımın gövde çimlenmesi üzerinde olumsuz etki ettiği tespit edilmiştir. Atıksu ile yapılan çalışma sonuçlarına göre EC<sub>50</sub> ve toksik birim değerleri hesaplanamamıştır. Aydın ve Kara (2006), organize sanayi atıksularının fitotoksik seviyelerini belirledikleri çalışmalarında EC<sub>50</sub> değerlerini tespit edememişlerdir.

Ozon bazlı oksidasyon prosesleri ile arıtılmış numunelerde yapılan *Lepidium sativum* toksisite test sonuçlarına göre; 5 ppm ve 2 ppm ozon dozunda O<sub>3</sub>/UVC/ZnO fotokatalitik ozon prosesinde her iki kontrol grubunda da en iyi inhibisyon değerleri ve çimlenme indeksi belirlenmiştir. Bu sonuca göre fotokatalitik ozon prosesleri ile arıtılmış numunelerin *Lepidium sativum* bitki büyümesine olumlu etki ettiği ve toksik etki etmediği tespit edilmiştir. Rueda-Marquez ve diğ. (2020), gerçek atıksuların toksisitesini azaltmak için fotokataliz uygulamalarını araştırdıkları çalışmalarıyla da genel olarak, fotokatalitik ozonlamanın, atıksu toksisitesinin azaltılmasında etkili olduğunu bulmuşlardır. Mecha ve diğ. (2017), UV/O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> çalışmalarıyla, fotokatalitik ozonlama uygulamasından sonra toksisitenin önemli ölçüde azaldığını belirlemişlerdir. Quiñones ve diğ. (2015), farklı İOP'ler tarafından ikincil çıkış suyundaki EDC'lerin bozunmasına ait numunelerinin *Daphnia magna*'ya karşı toksisitesini belirlemişler ve TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/ışık prosesinde O<sub>3</sub>/ışık'ye göre daha az inhibisyon değeri tespit etmişlerdir. Fotokatalitik ozon prosesinin fitotoksitesini hakkında literatür ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında; karışık endüstrilerin bir arada üretim yaptığı bir OSB'ye ait arıtma tesisi çıkış suyunda karşılaşılabilecek EDC'lerin belirlenmesi ve ozona dayalı prosesler, fotokatalitik ozon ve fotokatalitik oksidasyon yöntemleri ile arıtılabilirliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Çalışmada, konvansiyonel arıtma tesisleri çıkış sularında potansiyel EDC'lerin alıcı ortamdaki su kaynaklarına girmeden önce canlı organizmalar üzerindeki olumsuz etkilerinin azaltılması hedeflenmiş ve yapılan çalışmalarla bu hedefe ulaşılmıştır.

Gerçek atıksu çalışmaları için; sanayinin yoğun olduğu ve çeşitli sektörlerde üretim yapan firmaların yer aldığı Kocaeli ilinin Gebze ilçesinde bulunan ve klasik yöntemlerle arıtım yapan bir OSB seçilmiştir. Bu OSB'de üretim yapan firmalar göz önünde bulundurularak arıtma tesisi çıkış suyunda olabilecek EDC'lerin belirlenmesi için mevsimsel örneklemeler yapılmış ve BPA, DCF, TCS, PAH ve PCB kirleticileri hedef EDC'ler olarak belirlenmiştir.

Ozon ve fotokatalitik oksidasyon yöntemlerinin etkinliğini belirleyebilmek için BPA, DCF ve TCS sentetik çözeltileri ile çalışılmış ve bulunan en iyi arıtım şartları ile gerçek atıksu çalışmaları yapılmıştır. Tüm bu çalışmalar 4 adımda yürütülmüştür.

BPA sentetik çözeltileri ile yapılan çalışma sonuçlarına göre;

- Ön deneme çalışmalarından elde edilen verilerden;  $O_3/UV/ZnO$  ve  $O_3/UV$  oksidasyon prosesleri,  $KOİ$  ve TOK giderim verimlerine göre BPA'nın mineralizasyonunda en iyi prosesler olarak belirlenmiştir. BPA'nın 5 mg/L ve 10 mg/L düşük başlangıç konsantrasyonlarında  $KOİ$  giderim verimleri sırasıyla fotokatalitik ozon prosesleri için %52 ile %90 ve fotolitik ozon prosesleri için ise %52 ile %62'dir. TOK giderim verimlerinde ise her iki konsantrasyon şartındada  $O_3/UV/ZnO$  prosesi ile tam mineralizasyon elde edilirken;  $O_3/UV$  prosesinde ise verimler sırasıyla %100 ve %51 olarak belirlenmiştir.



- Taguchi deneysel tasarımına göre ZnO katalizörü ile yapılan katalitik ozon ve fotokatalitik ozon prosesleriyle 9'lu deney şartında %95'in üzerinde BPA etken madde giderim verimlerine minimum 15 dakikada maksimum 105 dakikada ulaşılmıştır. S/N oranlarına göre ise en iyi faktör kombinasyonları 10 mg/L BPA konsantrasyonunda fotokatalitik ozon prosesinde belirlenmiştir. ANOVA analizi sonuçlarına göre; faktör parametrelerinin BPA giderimine tek başına etki etmedikleri görülmüştür.

- BPA etken madde giderim verimleri değerlendirildiğinde; O<sub>3</sub> prosesi ile maksimum %63'lük verim 30. dakikada elde edilirken; ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yarı iletken nano-toz katalizörler kullanılarak yapılan katalitik ve fotokatalitik ozon proseslerinde ise sırasıyla %85'in ve %98'in üzerinde verimlere 15. dakikada ulaşılmıştır. Kullanılan katalizörlerin ve UV ışığının, BPA bozunmasına olumlu etki ettiği ve daha kısa sürelerde daha yüksek verimlerin olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle diğer çalışmalar için reaksiyon süresinin 30 dakika olmasına karar verilmiştir.

- BPA etken madde giderim sonuçlarına I. derece reaksiyon hız kinetiği uygulanmıştır. ZnO ile yapılan katalitik ve fotokatalitik ozon prosesleri ve In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile yapılan fotokatalitik ozon prosesleri I. dereceden kinetik ile uyumlu bulunmuş ve k hız sabit değerleri için yakın değerler elde edilmiştir. Bu proseslere ait yarılanma süreleride hesaplanmış ve  $t_{1/2} = 3,71$  dak ile  $t_{1/2} = 9,43$  dak arasında değişen değerler belirlenmiştir. 5 mg/L BPA konsantrasyonunda ve 5 ppm ozon dozunda yapılan O<sub>3</sub> proses çalışma verileride I. dereceden hız kinetiğine uyumlu bulunmuş, bu prosesin en düşük k hız sabitine ve en yüksek yarılanma süresine sahip olduğu görülmüştür. BPA'nın bozunması; O<sub>3</sub> prosesi ile daha yavaş gerçekleşirken, katalitik ve fotokatalitik ozon prosesleri ile daha hızlı gerçekleştiği belirlenmiştir. KOİ ve TOK sonuçlarında farklı dereceden reaksiyon kinetikleri uygulanmış ve genel olarak daha fazla sayıda proses şartının I. dereceden ve ikinci dereceden reaksiyon kinetiklerine uyduğu görülmüştür.

- UV-Vis absorbans spektrum taramalarında UVC ışık etkisinin yanı sıra gün ışığına yakın UVA ışığının etkisinde araştırılmıştır. Bu sonuçlara göre; 5 ppm ozon dozunda yapılan O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde en düşük absorbans bandı elde edilmiş ve



bu proses en iyi proses olarak belirlenmiştir. O<sub>3</sub>/UVA/ZnO prosesinde ise 2 ppm ozon dozunda 5 ppm'e göre daha düşük absorpsiyon değerleri elde edilmiştir. Bu nedenle, gerçek atıksu çalışmalarında 2 ppm ozon dozu ile UVA ışığı kullanılarak da deneyler yürütülmüştür.

- BPA'nın oksidasyon prosesleri ile artırılabilirliğinde kirletici başına tüketilen elektrik enerjisi, E<sub>EO</sub>; BPA'nın başlangıç konsantrasyonuna, yüksek ozon dozuna, yüksek UV ışık şiddetine ve uzun reaksiyon süresine bağlı olarak artmakta ve tüketilen enerjiye bağlı olarak maliyet değerleride artmaktadır. En düşük BPA artım maliyetlerine O<sub>3</sub> prosesinde ve ZnO katalizörü kullanılan katalitik ve fotokatalitik oksidasyon proseslerinde erişilmiştir.

- BPA çözeltilerinin artım öncesi ve sonrası toksisitesini belirlemek için *Lepidium sativum* bitkisi ile fitotoksikite testi yapılmış ve test sonuçları Persoone ve diğ., (1993) belirlediği toksik birim (TB) sınıfına göre değerlendirilmiştir. Buna göre 10 mg/L konsantrasyonunda BPA çözeltisinin bitki kökünde toksik etki gösterdiği belirlenmiştir. O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesleri ile 30 dakikalık artım ile kökteki toksik etkinin azalarak devam ettiği, gövdede ise toksik sınıfta olmadığı bulunmuştur.

DCF sentetik çözeltileri çalışma sonuçlarına göre;

- DCF mineralizasyonu açısından en iyi proseslerin; O<sub>3</sub>/UV/ZnO, O<sub>3</sub>/UV ve O<sub>3</sub> prosesleri olduğu belirlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonunun 5 mg/L'den 10 mg/L'ye artması KOİ giderim verimlerinin düşmesine, TOK giderim verimlerinin ise artmasına neden olmuştur. KOİ giderim verimleri konsantrasyonlara göre sırasıyla; fotokatalitik ozon prosesinde %74'ten %55'e, fotolitik ozon prosesinde %75'ten %51'e ve ozon prosesinde ise %77'den %44'e düşmüştür. TOK giderim verimleri ise konsantrasyonlara ve proseslere göre sırasıyla; O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesi ile %66'dan %68'e, O<sub>3</sub>/UV prosesi ile %64'ten %100'e ve O<sub>3</sub> prosesi ile %64'ten %94'e artmıştır.

- DCF etken madde giderim verimlerini belirlemek için Taguchi deneysel tasarımı ile ZnO ve In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörleri kullanılarak katalitik ve fotokatalitik ozon proseslerinde çalışmalar yapılmıştır. ZnO katalizör kullanımında deney no 2 şartı

hariç tüm deney şartlarında 5.dakikadan itibaren % 95'in üzerinde ve  $\text{In}_2\text{O}_3$  kullanımında ise deney no 3 hariç 4. dakikadan itibaren tüm şartlarda %90'ın üzerinde etken madde giderim verimlerine ulaşılmıştır. 30 dakikalık reaksiyon sonunda ise her iki katalizör kullanımındada DCF'nin tam bozunduğu belirlenmiştir. 10 mg/L DCF konsantrasyonunda, 5 ppm ozon dozunda  $\text{O}_3/\text{ZnO}$  ve  $\text{O}_3/\text{UV}/\text{In}_2\text{O}_3$  proseslerinin S/N oranlarına göre en iyi kombinasyonlar olduğu tespit edilmiştir. DCF etken madde giderimlerinde faktör parametrelerinin tek başına etkili olmadıkları, iki parametrenin birlikte daha etkili olduğu ANOVA sonuçlarına göre belirlenmiştir.

- %100 DCF etken madde giderim verimlerine,  $\text{O}_3$  prosesi ile 30. dakikada ulaşılrken;  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  katalizörlerin kullanıldığı katalitik ozon prosesleri ile maksimum 10. dakikada ve fotokatalitik ozon proseslerinde ise 3 dakika gibi daha kısa sürelerde ulaşılmıştır.  $\text{In}_2\text{O}_3$  ve  $\text{ZnO}$  katalizörleri DCF'nin tam bozunmasında en etkili katalizörler olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre; katalizör ve UV ışık kullanımı, ozon prosesine kıyasla DCF'nin bozunma reaksiyonlarını hızlandırarak etken madde giderim verimlerinin artmasına neden olmuştur.

- DCF'nin etken madde konsantrasyon değerlerinin I. dereceden hız kinetiğine uygunluğu değerlendirilmiş ve bütün konsantrasyon şartlarında  $\text{O}_3/\text{ZnO}$  ve  $\text{O}_3/\text{UV}/\text{ZnO}$  prosesleri I. dereceden kinetik ile uyumlu bulunmuştur. Katalitik ozon prosesi için 5 mg/L, 10 mg/L ve 20 mg/L DCF konsantrasyonlarında yarılanma süreleri ise sırasıyla;  $t_{1/2} = 1,31$  dak,  $t_{1/2} = 0,62$  dak ve  $t_{1/2} = 2,03$  dak olarak belirlenmiştir. Fotokatalitik ozon prosesinde ise yarılanma süreleri; 5 mg/L için  $t_{1/2} = 1,79$  dak, 10 mg/L için  $t_{1/2} = 0,97$  dak ve 20 mg/L için ise  $t_{1/2} = 1,71$  dak'dır. 5 mg/L başlangıç konsantrasyon şartlarında tüm katalizörler ile yapılan katalitik ozon proseslerine ait verilerin I. dereceden reaksiyon kinetiğine uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Etken madde giderim sonuçlarından belirlenen yarılanma sürelerine göre, DCF'nin kararlılığının az olduğu ve buna bağlı olarak DCF'nin bozunmasının hızlı gerçekleştiği belirlenmiştir.  $\text{KOİ}$  ve  $\text{TOK}$  giderim sonuçlarına uygulanan kinetik modellerine göre daha fazla proses şartlarının, hem birinci hemde ikinci dereceden reaksiyon kinetiklerine uyumlu olduğu görülmüştür.

- DCF çözeltileri ile yürütülen UV-Vis spektrum tarama sonuçlarına göre; uygulanan oksidasyon proseslerinde 190-240 nm dalga boylarında ham suya göre absorbans bantlarında artış olduğu, 240-320 nm dalga boylarında ise ham suya göre absorbans bantlarının azalarak kayboldukları belirlenmiştir. 190-240 nm bantlarındaki artışlar yan ürün oluşumunu göstermektedir. En küçük absorbans bantları ise 240 nm üzeri dalga boylarında O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde tespit edilmiştir. UVA dalga boyu tarama sonuçlarına göre ise 5 ppm'e kıyasla 2 ppm ozon dozunun absorbans bantları daha düşük bulunmuş ve gerçek atıksu uygulamalarında UVA ışık ile 2 ppm ozon dozunda çalışmaların yapılması belirlenmiştir.

- DCF'nin arıtımında tüketilen elektrik enerjisi (E<sub>EO</sub>) oksidasyon proseslerine bağlı olarak; konsantrasyon, UV ışık şiddeti ve ozon dozu artışı ile artmakta ve bu artış kullanılan enerji maliyetinin artmasına neden olmaktadır. En yüksek DCF giderim verimlerinin elde edildiği; ozon, fotolitik ozon ve fotokatalitik ozon proseslerinde en düşük arıtım maliyet değerleri belirlenmiştir. Katalizörler arasında en uygun maliyetli olan ZnO katalizörün kullanımında ise en düşük arıtım maliyeti 1279 TL/m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır.

- 10 mg/L DCF çözeltisi, *Lepidium sativum* bitkisinin kök ve gövdesinde toksik etki göstermiştir. O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO oksidasyon prosesleri ile 30 dakikalık arıtım sonunda yapılan fitotoksisite testlerine göre ise; bu proseslerle arıtımın bitki kökünde toksik etki yapmadığı, kökün büyümesini ve çimlenmesini hızlandırdığı belirlenmiştir. Bitki gövdesinde ise toksik etkinin devam ettiği tespit edilmiştir.

TCS sentetik çözeltileri ile yapılan çalışmalara göre;

- Ön deneme çalışmalarına göre; 5 mg/L ve 10 mg/L TCS başlangıç konsantrasyonlarında, O<sub>3</sub>/UV/ZnO, O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV proseslerinin KOİ ve TOK giderimleri için en etkili prosesler oldukları belirlenmiştir. Bu proseslerle 5 mg/L TCS konsantrasyonunda %58-54 aralığında KOİ ve %25-43 aralığında ise TOK giderim verimleri; 10 mg/L TCS konsantrasyonunda ise %72-65 aralığında KOİ ve %50-75 aralığında ise TOK giderim verimlerine ulaşılmıştır. Böylelikle başlangıç konsantrasyonunun artması verimleri olumlu yönde etkilemiş ve TCS'nin mineralizasyonunu arttırmıştır. TCS'nin İOP yöntemleri ile arıtımı sonucu

çözeltideki klor iyonlarının değişimi incelenmiş ve 30 dakikalık artım sonunda TCS'nin bozunması ile klor iyonlarının arttığı belirlenmiştir.

- Taguchi deneysel tasarımı ile TCS etken madde giderimlerini belirlemek için; ZnO ve In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörleri kullanılmış ve O<sub>3</sub>/ZnO, O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prosesleri ile çalışmalar yapılmıştır. ZnO katalizör kullanımı ile deney no 1 ve In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör kullanımında ise deney no 6 dışında diğer şartlarda 3. dakikadan sonra %90'ın üzerinde etken madde giderimi belirlenmiş ve maksimum 10. dakikada ise TCS'nin %100 giderimine ulaşılmıştır. 10 mg/L TCS konsantrasyonunda, 10 ppm ozon dozunda ve 2x8 W UVC ışık etkisinde fotokatalitik ozon prosesleri her iki katalizör içinde S/N oranlarına göre en iyi kombinasyonlar olarak belirlenmiştir. ZnO katalizörü kullanılan proseslerde parametrelerin tek başına etkilerinin az olduğu, ikili etkileşimlerin TCS'nin gideriminde daha belirleyici olduğu; In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü kullanılanlarda ise süre parametresinin verimler üzerinde etkili olduğu ANOVA analizleri ile belirlenmiştir.

- O<sub>3</sub> prosesi ile 5 mg/L başlangıç TCS konsantrasyonunda, 5 ppm ozon dozunda %100 TCS etken madde giderim verimlerine 3 dakikalık reaksiyon süresinde ulaşılmıştır. TCS'nin artımında ozon bazlı en uygun oksidasyon proseslerinin belirlenmesi için katalitik ve fotokatalitik ozon proseslerinde de çalışmalar yapılmıştır. Sonuçlara göre; In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZnO katalizörleri reaksiyonlara olumlu etki ederek, hem katalitik hemde fotokatalitik ozon proseslerinde TCS'nin bozunmasının daha kısa sürelerde gerçekleşmesini sağlamışlardır. Özellikle O<sub>3</sub>/UV/ZnO fotokatalitik ozon prosesinde 2 dakikada TCS'nin tam bozunması gerçekleşmiştir. Bu prosesin TCS'nin artımı için en iyi yöntem olduğu ve ZnO katalizörün ise en etkili katalizör olduğu belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan bütün katalizörlerin UV ışık ile etkinliklerinin arttığı ve daha yüksek giderim verimlerinin elde edildiği tespit edilmiştir.

- TCS etken madde giderim sonuçlarına I. dereceden reaksiyon kinetiği uygulanmış ve farklı konsantrasyon şartlarında O<sub>3</sub>/UV/ZnO, O<sub>3</sub>/ZnO, O<sub>3</sub>/UV/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/CuO ve O<sub>3</sub>/UV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidasyon proseslerinin I. dereceden hız kinetiği ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. En yüksek hız sabiti  $k = 2,014 \text{ dak}^{-1}$  ve en düşük hız sabiti ise  $k = 0,106 \text{ dak}^{-1}$  olarak sırasıyla O<sub>3</sub>/ZnO ve O<sub>3</sub>/UV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proseslerinde

bulunmuştur. Bu proseslerin yarılanma süreleri ise  $t_{1/2} = 0,34$  dak ile en kısa ve  $t_{1/2} = 6,54$  dak ile en uzun değerler olarak belirlenmiştir. Uygulanan ozon bazlı oksidasyon proses sonuçlarına göre; TCS'nin bozunmasının hızlı gerçekleştiği ve kararlılığının düşük olduğu belirlenmiştir. KOİ ve TOK verilerinin farklı dereceden reaksiyon kinetiklerine uygunluğu da değerlendirilmiş ve sonuçta çok az prosesin kinetik modellere uyduğu belirlenmiştir. KOİ ve TOK konsantrasyonları verileri ise kinetik modellere uygunluk açısından tam olarak yorumlanamamıştır. Sadece 10 mg/L TCS başlangıç konsantrasyonunda O<sub>3</sub> prosesine ait KOİ verileri ikinci dereceden kinetiğe uyumlu, TOK verilerinin ise O<sub>3</sub>/UV/ZnO prosesinde hem birinci hemde ikinci dereceden reaksiyon kinetiklerine uyum gösterdiği tespit edilmiştir.

- TCS çözeltileri ile yapılan oksidasyon proses çalışmalarına UV-Vis spektrum taraması da yapılmış ve UV ışığın etkisini belirleyebilmek için farklı dalga boyundaki UVA ve UVC ışıklar kullanılmıştır. Ham suya göre O<sub>3</sub>/UVA ve O<sub>3</sub>/UVA/ZnO proseslerinde 190-230 nm absorban bantlarının arttığı, 230-400 nm bantlarında ise zamanla bu bantların azaldığı belirlenmiştir. Spektrum sonuçlarından; O<sub>3</sub>/UVC/ZnO, O<sub>3</sub>/UVC ve O<sub>3</sub> oksidasyon proseslerinin en iyi prosesler olduğu ve bu durumun mineralizasyon sonuçları ile de örtüştüğü görülmüştür.
- TCS'nin oksidasyon proseslerine ait elektrik enerji tüketimleri, E<sub>EO</sub>; kullanılan ozon dozuna ve UV'nin etkisine göre artmaktadır. Yüksek ozon dozu ve UV ışık enerjisi daha fazla enerji tüketilmesine neden olarak, enerji maliyetlerini arttırmaktadır. TCS'nin en yüksek verimlerinin elde edildiği O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV ve O<sub>3</sub>/UV/ZnO proseslerinde, en düşük arıtım maliyetleri belirlenmiştir. O<sub>3</sub>/UV/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prosesi TCS'nin arıtımında çok etkili olsada, katalizörler arasında en pahalı katalizör In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olduğu için bu proses şartının birim arıtım maliyet değeri en yüksek bulunmuştur. Bu nedenle O<sub>3</sub>/UV/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prosesi maliyet açısından ekonomik olmadığı için önerilmemektedir.
- 10 mg/L TCS çözeltisi *Lepidium sativum* tere bitkisinin kökünde toksik etki yaparken; gövdesinde ise hafif toksik etki göstermektedir. Bu çözeltinin ozon ve fotokatalitik ozon prosesleri ile 30 dakikalık arıtım çalışmaları sonrasında fitotoksisite testleri yapılmıştır. Test sonuçlarına göre; her iki prosesinde bitki gövdesinde hafif toksik etki yaptığı; kökte ise O<sub>3</sub> prosesinde toksik etkinin azalarak

devam ettiği, O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde ise toksisitenin azalarak hafif toksik etkide olduğu belirlenmiştir. Böylelikle fotokatalitik ozon prosesi ile arıtımın etkili olduğu ve TCS'nin toksisitesinin azalmasını sağladığı tespit edilmiştir.

Atıksu çalışma sonuçlarına göre ise;

- 5 ppm ozon dozunda O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UVC/ZnO ve O<sub>3</sub>/UVC oksidasyon proseslerinde sırasıyla en yüksek KOİ giderim verimleri %84, %82 ve %63; en yüksek TOK giderim verimleri ise %60, %81 ve %74 olarak bulunmuştur. 2 ppm ozon dozunda ise O<sub>3</sub>/UVC ve O<sub>3</sub>/UVA/ZnO proseslerinde %70 ve %62 olarak en yüksek KOİ verimleri; O<sub>3</sub>/UVC/ZnO ve O<sub>3</sub>/UVC proseslerinde ise %72 ve %71 TOK verimleri elde edilmiştir. En yüksek verimlerin elde edildiği sonuçlara göre; 5 ppm ozon dozunda O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesleri ve 2 ppm ozon dozundada yine O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesi atıksuyun mineralizasyonu için en etkili prosesler olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlardan; 2 ppm'e göre 5 ppm ozon dozunun atıksu arıtımı için daha etkili olduğu ve UVA'ya göre de UVC ışığının etkinliğinin daha fazla olduğu görülmüştür.

- Belirlenen ozon ve fotokatalitik ozon proses şartlarında tekrar atıksu arıtımı yapılmış ve atıksudaki hedef EDC'lerin konsantrasyonları incelenmiştir. O<sub>3</sub> prosesi ile; DCF için %80, TCS için %31 ve toplam PAH için %72'lik giderim verimleri belirlenmiştir. 5 ppm ozon dozunda yapılan O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesi ile; BPA için >%90, DCF için >%97, TCS için %4,2 ve toplam PAH için %61'lik verimler bulunmuştur. 2 ppm ozon dozundaki fotokatalitik ozon prosesleri ile BPA ve DCF kirleticileri için 5 ppm ozon dozu ile aynı sonuçlar belirlenirken, toplam PAH için ise %56'lık giderim verimleri belirlenmiştir. Buna göre; BPA'nın arıtımında 5 ppm ve 2 ppm ozon dozundaki fotokatalitik ozon proseslerinin, DCF'nin arıtımında O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO proseslerinin, TCS'nin ve toplam PAH'ın arıtımında ise ozon ve fotokatalitik ozon (5 ppm ozon dozu) proseslerinin daha etkili oldukları tespit edilmiştir. Atıksudaki PCB değerleri ölçüm limitlerinin altında olduğu için bu kirletici ile ilgili değerlendirme yapılamamıştır.

- KOİ verileri ile yapılan kinetik çalışma sonuçlarına göre; 5 ppm ozon dozunda yapılan O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO proseslerinin birinci ve ikinci dereceden



reaksiyon kinetiklerine uyum gösterdiği, birinci dereceden reaksiyon hız sabit değerlerinin düşük ( $k= 0,071 \text{ dak}^{-1}$  ve  $k= 0,064 \text{ dak}^{-1}$ ) ve yarılanma sürelerinin uzun ( $t_{1/2}= 9,75 \text{ dak}$  ve  $t_{1/2}= 10,81 \text{ dak}$ ) olduğu; ikinci dereceden hız sabit değerlerinin ise en yüksek ( $k= 7,702 \text{ (mg/L)}^{-1}.\text{dak}^{-1}$  ve  $k= 6,806 \text{ (mg/L)}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ ) ve buna bağlı olarak yarılanma sürelerinde en kısa olduğu ( $t_{1/2}= 0,001 \text{ dak}$ ) belirlenmiştir. TOK verilerine göre ise 5 ppm ozon dozunda, O<sub>3</sub>/UVC/ZnO proses verilerinin ikinci dereceden reaksiyon kinetikleri ile uyumlu olduğu bulunmuştur.

- Atıksu UV-Vis absorbans spektrum sonuçlarına göre; her ik ozon dozunda yapılan ozon bazlı oksidasyon proseslerinde ham suya göre, 190- 260 nm dalga boylarında, ara ürünlerin oluşumuna bağlı olarak absorbans bantlarının arttığı, 260 nm üzeri dalga boylarında ise bu bantların azalarak kayboldukları belirlenmiştir. En iyi UV-Vis sonuçları 5 ppm ozon dozunda O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde görülmüştür ve mineralizasyon sonuçlarında bu durumu doğrulamaktadır.

- Atıksu arıtımının KOİ ve TOK sonuçlarından hesaplanan E<sub>EO</sub> değerlerine göre en düşük enerji tüketimi; 5 ppm ozon dozunda, 2x8W UV ışık şiddetinde uygulanan O<sub>3</sub>/UVC/ZnO fotokatalitik ozon prosesinde KOİ için 321 kWh/m<sup>3</sup> ve TOK için ise 331 kWh/m<sup>3</sup> olarak tespit edilmiştir. En düşük arıtım maliyeti 5 ppm ozon dozu uygulanan O<sub>3</sub> prosesinde 65 TL/m<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir. O<sub>3</sub> prosesine alternatif olarak, en yüksek giderim verimlerinin elde edildiği O<sub>3</sub>/UVC/ZnO prosesinde ise UV enerji ve katalizörden kaynaklı maliyet değerleri yüksek bulunmuştur.

- İOP'ler ile arıtım sonrasında Lepidium sativum toksisite testleride yapılmış ve böylelikle atıksuyun yeniden kullanılabilirliğinin değerlendirilmesi sağlanmıştır. Başlangıçta ham atıksuyun kökte pozitif, gövdede ise negatif inhibisyon değerlerine sahip olduğu ve bu pozitif inhibisyonun kök büyümesini engellediği belirlenmiştir. 30 dakikalık arıtım sonrasında ise; O<sub>3</sub> proseslerinden 5 ppm ozon dozunda yapılan şartın Lepidium sativum bitki kök ve gövdesi üzerine negatif inhibisyon yaptığı ve bitkinin çimlenmesini arttırdığı görülmüştür. Fotolitik ozon proseslerinde 2 ppm ozon dozunda O<sub>3</sub>/UVA prosesinde gövdede inhibisyonun arttığı ve çimlenmenin ise azaldığı belirlenmiştir. Bu proses şartı, Lepidium sativum tohumları için toksik etki yapmaktadır. 5 ppm ve 2 ppm ozon dozlarında O<sub>3</sub>/UVC/ZnO fotokatalitik ozon



proseslerinde ise en yüksek negatif inhibisyon ve en yüksek çimlenme değerlerine ulaşılmıştır. Böylelikle fotokatalitik ozon prosesleri ile arıtılmış atıksuların *Lepidium sativum* tere tohumlarına toksik etki yapmadığı tespit edilmiştir. Fotokatalitik ozon prosesinin atıksuyun toksisitesinin azaltılmasında en etkili proses olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışma sonuçlarına göre klasik artıma tesisi çıkış suyunda EDC'lerin mikrogram seviyelerinde var olduğu ve bu kirleticilerin bitkiler üzerinde toksik etkide olduğu görülmektedir. O<sub>3</sub> prosesi genel olarak birçok kirleticinin ve atıksuyun arıtımında etkili bir İOP yöntemi olarak uygulanmaktadır. Yapılan bu çalışma ile BPA, DCF ve TCS kirleticilerinin mineralizasyonunda O<sub>3</sub> proseslerinin özellikle kirleticilerin düşük konsantrasyonlarında ve literatüre kıyasla düşük ozon dozlarında, etkili bir arıtım yöntemi olduğu görülmüştür. Sadece ozonlama prosesleri ile arıtımın toksik etki yaptığı literatür çalışmalarında belirtilmektedir. Bu nedenle O<sub>3</sub> prosesine alternatif arıtım yöntemlerinin belirlenmesi için, bu tezde fotolitik ozon, katalitik ozon, fotokatalitik ozon ve fotokatalitik oksidasyon yöntemleri ile hedef EDC'lerin arıtılabilirliğide çalışılmıştır. Fitotoksiste testi sonucunda hedef EDC'lerin toksik etkide oldukları ve O<sub>3</sub> prosesleri ile arıtımları sonucunda da toksik etkilerinin azalarak devam ettiği belirlenmiştir. O<sub>3</sub>/UVC/ZnO fotokatalitik ozon prosesi, hem sentetik çözeltilerde hem de atıksu uygulamalarında en yüksek KOİ ve TOK giderim verimlerinin elde edildiği ve kısa reaksiyon sürelerinde tam bozunmanın gerçekleştiği en etkili proses olarak belirlenmiştir. Ayrıca fitotoksiste test sonuçlarındanda, fotokatalitik ozon proseslerinin arıtım sonunda toksisite değerlerinin toksik sınıftan hafif toksik sınıfa azaldığı görülmüştür. Katalitik ozon proseslerinde ise kullanılan bütün katalizörlerin etken madde giderim verimlerinde ve kirleticilerin düşük konsantrasyonlarında TOK gideriminde daha iyi sonuçlar tespit edilmiştir. Kullanılan katalizörlerden ZnO ve In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörleri katalitik ve fotokatalitik ozon proseslerinde en etkili katalizörler olarak tespit edilmişlerdir. Bu katalizörlerin UV ışık altında etkinliklerinin arttığı ve kısa sürelerde yüksek giderim verimlerinin elde edildiği görülmüştür. Sentetik çözeltilerin yüksek konsantrasyonlarında fotolitik ozon proseslerinde daha iyi mineralizasyon ve etken madde giderim sonuçlarına ulaşılmıştır. Fotolitik ozon proseslerinin atıksuyun mineralizasyonunda O<sub>3</sub> prosesine yakın değerlerde etkili prosesler oldukları

belirlenmiştir. ZnO katalizörü ile yapılan fotokatalitik oksidasyon proseslerinde ise düşük konsantrasyonlarda, katalitik ozon proseslerine yakın giderim verimleri elde edilmiş ve verimler O<sub>3</sub> proseslerinde elde edilen sonuçlardan düşüktür. Foto oksidasyon proseslerinde kullanılan UVC ışığının UVA ışığına göre verimler üzerinde daha yüksek etki gösterdiği tespit edilmiştir. Tüm bu proseslerin, sentetik çözeltiler ve atıksu ile yapılan çalışma sonuçlarının birinci dereceden reaksiyon kinetiklerine uyduğu görülmektedir. Ayrıca bu proses çalışmalarının arıtım maliyetlerinin O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC proseslerinde daha düşük olduğu, katalitik ve fotokatalitik ozon proseslerinde ise kullanılan katalizör maliyetine bağlı olarak, birim arıtım maliyetlerinin de yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu kapsamda en iyi katalizör olarak belirlenen ve daha ekonomik olan ZnO katalizörü ile çalışmalar yapılmıştır.

Maliyeti azaltmak için enerjiden tasarruf yapmak gereklidir. Bunun için UV ışık kaynağı olarak güneş enerjisi veya daha az enerji tüketen ekonomik lambaların kullanımı ve ozon jeneratörün çalışmasında tüketilen enerjinin azaltılması için ise yine güneş enerjisinin kullanımı önerilmektedir. Maliyetin artmasında en önemli katkısı olan katalizörlerin tüketiminin azaltılmasının sağlanmasında gerekmektedir. Bu nedenle kullanılan heterojen katalizörlerin tekrar kullanılabilirliğinin verimler üzerine etkisi araştırılabilir veya maliyet olarak daha uygun katalizörlerin kullanılması teşvik edilebilir. Bu kapsamda arıtım sonrasında kullanılan katalizörlerin karakterizasyonunun belirlenmesi gereklidir. Ayrıca çalışmaların küçük hacimde yapılmasında maliyetlerin yüksek çıkmasına neden olabilir. Yerinde pilot ölçekli arıtma uygulanarak hem arıtma performansı hem de maliyeti değerlendirilebilir.

Çalışmada belirlenen hedef kirleticilerin iki veya daha fazlasını içeren sentetik çözeltiler hazırlanarak oksidasyon çalışmaları genişletilebilir. Böylelikle oksidasyon proseslerinin aynı anda çoklu kirleticiler üzerindeki etkinliği izlenebilir.

Oksidasyon çalışmaları sonrasında hem sentetik çözeltilerde hem de atıksuda oluşabilecek yan ve son ürünler tespit edilerek, toksik etkileri belirlenebilir. Arıtım sonrasında yapılan fitotoksisite testine alternatif testler yapılarak alıcı ortamlardaki canlı organizmalara olan toksik etkileri daha kapsamlı araştırılabilir. Bitkiler üzerine

toksisite çalışıldı. Sucul ortamda yaşayan canlılar üzerine farklı toksisite çalışmaları genişletilebilir.

OSB arıtma tesisi çıkış suyunda olabilecek farklı EDC'ler belirlenerek, çalışma geliştirilebilir. Çalışma kapsamında etkili prosesler olarak belirlenen O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UVC/ZnO oksidasyon prosesleri, klasik yöntemlerle arıtım yapan OSB arıtma tesislerinin çıkış sularındaki EDC'lerin giderimleri için önerilmektedir. Böylelikle arıtılmış suyun kalitesi artırılarak farklı amaçlarla yeniden kullanılabilirliği araştırılabilir.

Belirli bir alanda ihtisaslaşmış veya karışık endüstrilerin bir arada üretim yaptığı OSB'lerin arıtma tesislerinin çıkışlarında olabilecek EDC'lerin izlenmesi, bu EDC'lerin arıtımına yönelik arıtma tesislerinin yeniden planlamalarının teşvik edilmesi ve hatta yönetmeliklerle zorunlu hale getirilmesi önerilmektedir.

Bu doktora tez çalışmasında yapılan çalışmalar bir bütün olarak ele alındığında; ozon, fotokatalitik ozon ve fotokatalitik oksidasyon proseslerinin EDC arıtımına yönelik kullanımı için yenilikçi bir yaklaşım olacağı ve literatüre önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir. Ayrıca bu tez çalışmasının çıktıları sanayinin yoğun olduğu Gebze bölgesindeki su kaynaklarının sürdürülebilirliği ve OSB arıtma tesislerinin yönetiminin planlanmasında da faydalı olacaktır.

## KAYNAKLAR

Abo R., Kummer N. A., and Merkel B.J., Optimized Photodegradation of Bisphenol A in Water Using ZnO, TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> Photocatalysts Under UV Radiation as a Decontamination Procedure, *Drink. Water Eng. Sci.*, 2016, **9**, 27–35.

Adamakis I.D.S., Panteris E., Cherianidou A., Eleftheriou E.P., Effects of Bisphenol A on the Microtubule Arrays in Root Meristematic Cells of *Pisum Sativum* L., *Mutat. Res.*, 2013, **750** (1–2), 111–120.

Ahmad M.I., Usman A., Ahmad M., Computational Study Involving Identification of Endocrine Disrupting Potential of Herbicides: Its Implication in TDS and Cancer Progression in CRPC Patients, *Chemosphere*, 2017, **173**, 395–403.

Ahmadi M., Rahmani H., Takdastan A., Jaafarzadeh N., & Mostoufi A., A Novel Catalytic Process for Degradation of Bisphenol A from Aqueous Solutions: A Synergistic Effect of nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Alg-Fe on O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Process Safe. Environ. Protect.*, 2016, **104**, 413–421.

Aguinaco A., Beltrán F.J, García-Araya J.F., Oropesa A., Photocatalytic Ozonation to Remove the Pharmaceutical Diclofenac from Water: Influence of Variables, *Chem. Eng. J.*, 2012, **189-190**, 275-282.

Alexander H.C., Dill D.C., Smith L.W., Guiney P.D., Dorn P., Bisphenol A: Acute Aquatic Toxicity, *Environ. Toxicol. Chem.*, 1988, **7**(1), 19–26.

Ali I., Liu B., Farooq M.A., Islam F., Azizullah A., Yu C., Su W., Gan Y., Toxicological Effects of Bisphenol A on Growth and Antioxidant Defense System in *Oryza Sativa* as Revealed by Ultrastructure Analysis, *Ecotoxicol. Environ. Safe.*, 2016, **124**, 277–284.

Akkurt Ş., Oğuz M., Atıksu Arıtma Tesislerinde Mikro Kirleticilerin Arıtılabilirliği, *KSÜ Müh. Bilim. Dergisi*, 2019, **22**(2).

Al-Kuhaili M.F., Saleem M., Durrani S.M.A., Optical Properties of Iron Oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Thin Films Deposited by the Reactive Evaporation of Iron, *J. Alloys Comp.*, 2012, **521**, 178–182.

Alvares A.B., Diaper C., Parsons S.A., Partial Oxidation by Ozone to Remove Recalcitrance from Wastewaters – A review, *Environ. Technol.*, 2001, **22**, 409–427.

Ameta R.K., Chohadia A., Jain A., Punjabi P.B., Fenton and Photo-Fenton Processes, in: S.C. Ameta, R. Ameta (Eds.), *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Chapter 3, Academic Press, London, 49–87, 2018.

Amor C., Marchão L., Lucas M.S. and Peres J.A., Application of Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Recalcitrant Agro-Industrial Wastewater: A Review, *Water*, 2019, **11**, 205.

Andersen H.R., Hansen K.M.S., Hey T., Ledin A., Photochemical Treatment of Estrogenic Chemicals, 2008, [https://www.academia.edu/20812049/Photochemical\\_treatment\\_of\\_estrogenic\\_chemicals](https://www.academia.edu/20812049/Photochemical_treatment_of_estrogenic_chemicals).

Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R, Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery, *Catal. Today*, 1999, **53**(1),51–59.

Annamalai J., Namasivayam V., Endocrine Disrupting Chemicals in the Atmosphere: Their Effects on Humans and Wildlife, *Environ. Int.*, 2015, **76**, 78–97.

Anonymous, Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Polychlorinated Terphenyls (PCTs) Health and Safety Guide No: 68. IPCS International Programme on Chemical Safety, *World Health Organization*, GENEVA, 52, 1992.

APHA, Standart Methods for Examination of Water and Wastewater, 21st ed. Washington, DC, American Public Health Association, 2005.

Asghar A., Raman A.A.A., Daud W.M.A.W., Advanced Oxidation Processes for In-situ Production of Hydrogen Peroxide/Hydroxyl Radical for Textile Wastewater Treatment: A review, *J. Clean. Prod.*, 2015, **87**, 826-838.

Atalay S. and Ersöz G., Novel Catalysts in Advanced Oxidation of Organic Pollutants, *SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability*, 2016. DOI 10.1007/978-3-319-28950-2\_1.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), ToxFAQs: Polychlorinated Biphenyls, Adres: <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts17.pdf>, 2001.

Augugliaro V., Litter M., Palmisano L., Soria J., The Combination of Heterogeneous Photocatalysis with Chemical and Physical Operations: A Tool for Improving the Photoprocess Performance, *J. Photochem. Photobiol. C*, 2006, **7**(4), 127–144.

Azarpira H., Sadani M., Abtahi M., Vaezi N., Rezaei S., Atafar Z., Mohseni S.M., Sarkhosh M., Ghaderpoori M., Keramati H., Pouya R.H., Akbari A., Fanai V., Photocatalytic Degradation of Triclosan with UV/iodide/ZnO Process: Performance, Kinetic, Degradation Pathway, Energy Consumption and Toxicology, *J. Photochem. & Photobiol. A: Chem.*, 2019, **371**, 423-432.

Aydın M.E., Kara G., An Investigation on the Toxicity of Sewage, *Fresen. Environ. Bull.*, 2004, **13**, 1444-1448.

Aydın M.E., Kara G., Organize Sanayi Atıksularının Zehirliliği, *S.Ü. Müh.-Mim. Fak. Derg.*, 2006, **21**, 3-4.

Avetta P., Fabbri D., Minella M., Brigante M., Maurino V., Minero C., Pazzi M., Vione D., Assessing the Phototransformation of Diclofenac, Clofibric Acid and

Naproxen in Surface Waters: Model Predictions and Comparison with field data, *Water Res.*, 2016, **105**, 383-394.

Baird W.M., Hooven L.A., & Mahadevan B., Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbon DNA Adducts and Mechanism of Action, *Environ. Mol. Mutagen.*, 2005, **45**(23), 106-114.

Ballesteros-Gomez A., Rubio S., Analytical Methods for the Determination of Bisphenol A in Food, *J. Chromatogr. A*, 2009, **1216**, 449–469.

Banerjee A., Pickard's Manual of Operative Dentistry, United States: Oxford University Press Inc., New York., 89, ISBN 978-0-19-957915-0, 2011.

Bartels P., Tümpling Jr. W., Solar Radiation Influence on the Decomposition Process of Diclofenac in Surface Waters, *Sci. Total Environ.*, 2007, **374**, 143–155.

Bashiri H., Rafiee M., Kinetic Monte Carlo Simulation of 2,4,6-trichloro Phenol Ozonation in the Presence of ZnO Nanocatalyst, *J. Saudi Chem. Soc.*, 2014. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2014.11.001>

Begum A., Gautam S.K., Endosulfan and Lindane Degradation Using Ozonation, *Environ. Technol.*, 2012, **33**(7-9), 943–949.

Beltrán F.J., Rivas J., Alvarez P.M. and Alonso M.A., A Kinetic Model for Advanced Oxidation of Aromatic Hydrocarbons in Water: Application to Phenanthrene and Nitrobenzene, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, **38**, 4189–4199.

Beltrán F.J., Rivas F.J., Montero-de-Espinosa R., Catalytic Ozonation of Oxalic Acid in an Aqueous TiO<sub>2</sub> Slurry Reactor, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2002, **39**, 221-231.

Beltrán F.J., Rivas F.J., Montero-de-Espinosa R., Ozone-Enhanced Oxidation of Oxalic Acid in Water with Cobalt Catalysts. 2. Heterogeneous Catalytic Ozonation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**, 3210–3217.

Beltrán F.J., Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems, Lewis Publishers, New York, Washington, D.C, 2004.

Beltrán F.J., Rivas F.J., Montero-de-Espinosa R., Iron Type Catalysts for the Ozonation of Oxalic Acid in Water, *Water Res.*, 2005, **39**, 3553–3564.

Beltrán F.J., Pocostales P., Alvarez P., Oropesa A., Diclofenac Removal from Water with Ozone and Activated Carbon, *J. Hazard. Mater.*, 2009a, **163**, 768-776.

Beltrán F.J., Aguinaco A., García-Araya J.F., Mechanism and Kinetics of Sulfamethoxazole Photocatalytic Ozonation in Water, *Water Res.*, 2009b, **43**(5), 1359–1369.

Beltrán F.J., Pocostales J.P., Alvarez P.M., Jaramillo J., Mechanism and Kinetic Considerations of TOC Removal from the Powdered Activated Carbon Ozonation of Diclofenac Aqueous Solutions, *J. Hazard. Mater.*, 2009c, **169**, 532-538.



Beltrán F.J., Aguinaco A., García-Araya J.F., Kinetic Modelling of TOC Removal in the Photocatalytic Ozonation of Diclofenac Aqueous Solutions, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2010, **100**, 289-298.

Bernal-Martínez L.A., Barrera-Díaz C., Solís-Morelos C., Natividad R., Synergy of Electrochemical and Ozonation Processes in Industrial Wastewater Treatment, *Chem. Eng. J.*, 2010, **165**, 71–77.

Blinova L., Use the Freshwater Algae and Duckweeds for Phytotoxicity Testing, *Environ. Toxicol. I*, 2004, **9**(4), 425-428.

Biń A.K., and Sobera-Madej S., Comparison of the Advanced Oxidation Processes (UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>) for the Removal of Antibiotic Substances During Wastewater Treatment, *Ozone: Sci. & Eng.*, 2012, **34**, 136–139.

Bolton J.R., Ultraviolet Applications Handbook, 3rd Edition, Publisher: ICC Lifelong Learn Inc., ISBN: 978-0-9685432-2-1, 2010.

Bolton J.R., Bircher K.G., Tumas W., Tolman C.A., Figures-Of-Merit for the Technical Development and Application Of Advanced Oxidation Technologies for Both Electric- and Solar-Driven Systems, *Pure Appl. Chem.*, 2001, **73**(4), 627–637.

Bowerman W.W., Best D.A., Grubb T.G., Sikarskie J.G., Giesy J.P., Assessment of Environmental Endocrine Disruptors in Bald Eagles of the Greay Lakes, *Chemosphere*, 2000, **41**(10), 1569-1574.

Broséus R., Vincent S., Aboulfadl K., Daneshvar A., Sauvé S., Barbeau B., Prévost M., Ozone Oxidation of Pharmaceuticals, Endocrine Disruptors and Pesticides During Drinking Water Treatment, *Water Res.*, 2009, **43**, 4707–4717.

Burd G.I., Dixon D.G., and Glick B.R., Plant Growth-promoting Bacteria that Decrease Heavy Metal Toxicity in Plants, *Can. J. Microbiol.*, 2000, **46**(3), 237–245.

Bustos-Terrones Y., Rangel-Peraza J.G., Sanhouse A., Bandala E.R., Torres L.G., Degradation of Organic Matter from Wastewater Using Advanced Primary Treatment by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/UV in a Pilot Plant, *Phys. Chem. Earth*, 2016, **91**, 61-67.

Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., Critical View of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms, Hydroxyl Radicals (-OH/O-) in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, **17**, 513-886.

Canosa P., S. Morales, I. Rodriguez, E. Rubi, R. Cela, M. Gomez, Aquatic Degradation of Triclosan and Formation of Toxic Chlorophenols in Presence of low Concentrations of Free Chlorine, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, **383**, 1119–1126.

C.D.A., Copper Development Association, Uses of Copper Compounds: Other Copper Compounds, *Retrieved*, 2007-01-27, 2007.

Chakrabarti S., Dutta B.K., Photocatalytic Degradation of Model Textile Dyes in Wastewater Using ZnO as Semiconductor Catalyst, *J. Hazard. Mater.*, 2004, **B112**, 269–278.



Chatterjee D. and Dasgupta S., Visible Light Induced Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews*, 2005, **6** (2-3), 186-205.

Chávez A.M., Gimeno O., Rey A., Pliego G., Oropesa A.L., Álvarez P.M., Beltrán F.J., Treatment of Highly Polluted Industrial Wastewater by Means of Sequential Aerobic Biological Oxidation-Ozone Based AOPs, *Chem. Eng. J.*, 2019, **361**, 89–98.

Chen X., Richard J., Liu Y., Dopp E., Tuerk J., Bester K., Ozonation Products of Triclosan in Advanced Wastewater Treatment, *Water Res.*, 2012, **46**, 2247- 2256.

Chen S., H. Zhang, S. Li, Investigation of Mechanism Involved in TiO<sub>2</sub> and Photo-Fenton Photocatalytic Degradation of Emerging Contaminant Sucralose in Aqueous Media, *Procedia Environ. Sci.*, 2016a, **31**, 753–757.

Chen W., Li X., Pan Z., Ma S., Li L., Effective Mineralization of Diclofenac by Catalytic Ozonation Using Fe-MCM-41 Catalyst, *Chem. Eng. J.*, 2016b, **304**, 594-601.

Chen F., An W., Liu L., Liang Y., Cui W., Highly Efficient Removal of Bisphenol A by a Three-Dimensional Graphene Hydrogel-AgBr@rGO Exhibiting Adsorption/Photocatalysis Synergy, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2017, **217**, 65-80.

Cheng X., Deng X., Wang P., Liu H., Coupling TiO<sub>2</sub> Nanotubes Photoelectrode with Pd Nano-particles and Reduced Graphene Oxide for Enhanced Photocatalytic Decomposition of Diclofenac and Mechanism Insights, *Sep. Purif. Technol.*, 2015, **154**, 51-59.

Clara M., Strenn B., Gans O., Martinez E., Kreuzinger N., Kroiss H., Removal of Selected Pharmaceuticals, Fragrances and Endocrine Disrupting Compounds in a Membrane Bioreactor and Conventional Wastewater Treatment Plants, *Water Res.*, 2005, **39**, 4797-4807.

CRC El kitabı, *Handbook of Chemistry and Physics*, 72nd edn, CRC Press, Boca-Raton, FL, 1991.

Crisp T.M., Clegg E.D., Cooper R.L., Wood W.P., Anderson D.G., Baetcke K.P., Hoffmann J.L., Morrow M.S., Rodier D.J., Schaeffer J.E., Touart L.W., Zeeman M.G., Patel Y.M., Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis, *Environ. Health Perspect.*, 1998, **106** (Suppl 1), 11–56.

Cooper C., and Burch R., An Investigation of Catalytic Ozonation for the Oxidation of Halocarbons in Drinking Water Preparation, *Water Res.*, 1999, **33**, 3695-3700.

Cooper W.J. and Song W., Advanced Oxidation Degradation of Diclofenac. IAEA: N. p., Report of the 2nd RCM on Radiation Treatment of Wastewater for Reuse with Particular Focus on Wastewaters Containing Organic Pollutants, Working Material| 191 p. International Atomic Energy Agency, Division of Physical and Chemical Sciences, Vienna (Austria), 2012, Web. [http://www-naweb.iaea.org/napc/iachem/working\\_materials/RC-1188-2-report.pdf](http://www-naweb.iaea.org/napc/iachem/working_materials/RC-1188-2-report.pdf).

Contreras S., Rodriguez M., Momani F.A., Sans S., Esplugas S., Contribution of the Ozonation Pretreatment to the Biodegradation of Aqueous Solution of 2,4-Dichlorophenol, *Water Res.*, 2003, **37**, 3164–3171.

Çetinkaya S., Endokrin Çevre Bozucular ve Ergenlik Üzerine Etkileri, *Dicle Tıp Dergisi*, 2009, **36**, 59-66.

Çokay E., Şengül F., Toksik Kirleticilerin İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtımı, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2006, **8(2)**, 1-9.

Çokay E., Öztamer M., Degradation of Triclosan by Photo-Fenton Like Oxidation, *Dokuz Eylül University-Faculty of Eng. J. Sci. Eng.*, 2017, **19**, 583-598.

Dann A., Hontela A., Triclosan: Environmental Exposure, Toxicity and Mechanisms of Actio, *J. Appl. Toxicol.*, 2011, **31(4)**, 285-311.

Damstra T., Barlow S., Bergman A., Kavlock R., Van der Kraak G., *REPIDISCA-Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors*, International programme on chemical safety, World Health Organization. Retrieved 2009-03-14, 2002.

Darbre P., The History of Endocrine-Disrupting Chemicals, *Curr. Opin. Endocr. Metab. Res.*, 2019, **7**, 26–33.

Darbre P., *Endocrine Disruption and Human Health*, New York: Elsevier/Academic Press; Overview of EDCs: Sources, Mechanisms and Implications for Human Health, 2015.

Deborde M., Rabouan S., Duguet J.P., Legube B., Kinetics of Aqueous Ozone Induced Oxidation of Some Endocrine Disruptors, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**, 6086–6092.

De Liedekerke, M., 2.3. *Zinc Oxide (Zinc White): Pigments, Inorganic*, 1" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim., 2006.

Devare M., Bahadır M., Biological Monitoring of Landfill Leachate Using Plants and Luminescent Bacteria, *Chemosphere*, 1994, **28(2)**, 261-271.

Diamanti-Kandarakis E, Bourgignon J.P, Giudice L.C., Hauser R., Prins G.S., Soto A.M., Zoeller T., Gore A.C., Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement, *Endocr. Rev.*, 2009, **30**, 293–342.

Doğan M., Yumrutaş O., Saygideğer S.D., Korkunc M., Gulnaz O., Sokmen A., Effects of Bisphenol A and Tetrabromobisphenol A on Chickpea Roots in Germination Stage, *Am.-Eurasian J. Agric. Environ. Sci.*, 2010, **9**, 186–192.

Domínguez J.R., González T., Palo P., Cuerda-Correa E.M., Fenton + Fenton-like Integrated Process for Carbamazepine Degradation: Optimizing the System, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51(6)**, 2531–2538.

ECB, European Chemicals Bureau, *European Union Risk Assessment Report 4,4'-Isopropylidenediphenol(Bisphenol-A)*, Einesc No: 201-245-8 Office for Official Publications of the European Communities, 2003.

EPA, *Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes*, CERI U.S. Government Printing Office, Ohio, US, 2-1, 2-2, 1998.

Esplugas S., Bila D.M., Krause L.G.T., Dezotti M., Ozonation and Advanced Oxidation Technologies to Remove Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) and Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Water Effluents, *J. Hazard. Mater.*, 2007, **149**(3), 631–642.

European komisyon, Report of the Proceedings of the European Workshop on the Impact of Endocrine Disrupters on Human Health and Wildlife, Weybridge, UK. Report EUR17549 of the environment and climate change research programme of DGXII of the european commission, 1996.

Feito R., Valcárcel Y., Catalá M., Biomarker Assessment of Toxicity with Miniaturised Bioassays: Diclofenac as a Case Study, *Ecotoxicology*, 2012, **21**, 289–296.

Fierro J.L.G., *Metal Oxides: Chemistry & Applications*, CRC Press, p. 182. ISBN 978-0824723712, 2006.

Forsyth J.B., Hull S., The Effect of Hydrostatic Pressure on the Ambient Temperature Structure of CuO, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1991, **3**, 5257-5261.

Fu P., Feng J., Yang T., Yang H., Comparison of Alkyl Xanthates Degradation in Aqueous Solution by the O<sub>3</sub> and UV/O<sub>3</sub> Processes: Efficiency, Mineralization and Ozone Utilization, *Miner. Eng.*, 2015, **81**, 128–134.

Fürhacker M., Scharf S., Weber H., Bisphenol A: Emissions from Point Sources, *Chemosphere*, 2000, **41**(5), 751–756.

Gao Y., Ji Y., Li G., An T., Mechanism, Kinetics and Toxicity Assessment of OH-initiated Transformation of Triclosan in Aquatic Environments, *Water Res.*, 2014, **49**, 360-370.

García-Araya J.F., Beltrán F.J. and Aguinaco A., Diclofenac Removal from Water by Ozone and Photolytic TiO<sub>2</sub> Catalysed Processes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2010, **85**, 798–804.

Gardoni D., Vailati A., Canziani R., Decay of Ozone in Water: A review, *Ozone Sci. Eng.*, 2012, **34**(4), 233–242.

García-Espinoza J.D., Robles I., Gil V., Becerril-Bravo E., Barrios J.A., Godínez L.A., Electrochemical Degradation of Triclosan in Aqueous Solution. A study of the Performance of an Electro-Fenton Reactor, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019, **7**(4), 103228.

Garay-Rodríguez L.F., Zermeño B., López de la O K.A., Leyva E., Moctezuma E., Photocatalytic Degradation of Bisphenol A: Kinetic Studies and Determination of the Reaction Pathway, *J. Appl. Res. Technol.*, 2018, **16**, 334-345.

Glaze W.H., Drinking-water Treatment with Ozone, *Environ. Sci. Technol.*, 1987, **21**(3), 224-230.

Glaze W.H. and Kang J-W., Advanced Oxidation Processes. Test of a Kinetic Model for the Oxidation of Organic Compounds with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor, *Indus. & Eng. Chem. Res.*, 1989, **28**(11), 1580 – 1587.

Gimeno O., García-Araya J.F., Beltrán F.J., Rivas F.J., Espejo A., Removal of Emerging Contaminants from a Primary Effluent of Municipal Wastewater by Means of Sequential Biological Degradation-solar Photocatalytic Oxidation Processes, *Chem. Eng. J.*, 2016, **290**, 12-20.

Gmurek M., Gomes J.F., Martins R.C., Quinta-Ferreira R.M., Comparison of Radical-driven Technologies Applied for Paraben Mixture Degradation: Mechanism, Biodegradability, Toxicity and Cost Assessment, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2019, **26**, 37174-37192.

Gong J., Liu Y., Sun X., O<sub>3</sub> and UV/O<sub>3</sub> Oxidation of Organic Constituents of Biotreated Municipal Wastewater, *Water Res.*, 2008, **42**(4-5), 1238-1244.

Gore A.C., Crews D., Doan L.L., La Merrill M., Patisaul H., Zota A., *Introduction to Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs)*, A Guide for Public Interest Organizations and Policy-Makers, Endocrine Society Hormone Science to Health, 2014.

Gore A.C., Chappell V.A., Fenton S.E., Flaws J.A., Nadal A., Prins G.S., Toppari J., Zoeller R.T., EDC-2: The Endocrine Society's Second Scientific Statement on Endocrine-Disrupting Chemicals, *Endocr. Rev.*, 2015, **36**(6), 593-602.

Gottschalk C., Libra J.A., Saupe A., *Ozonation of Water and Wastewater – A Practical Guide Understanding Ozone and Its Application*. Second ed. Wiley-VCH, Germany, 2000.

Gracia R., Aragues J.L., Ovelleiro J.L., Study of the catalytic Ozonation of Humic Substances in Water and their Ozonation Byproducts, *Ozone Sci. Eng.*, 1996, **18**, 195-208.

Gracia R., Cortes S., Sarasa J., Ornad P., Ovelleiro J.L., TiO<sub>2</sub>-catalysed Ozonation of raw Ebro River Water, *Water Res.*, 2000, **34**, 1525-1532.

Gray N.F., *Ozone Disinfection*, In: Percival SL, Yates MV, Williams DW, Chalmers RM, Gray NF (eds) *Microbiology of waterborne diseases*, 2nd edn. Academic Press, London, pp 599-615, 2014.

Greedan J.E., Magnetic Oxides, In King, R. Bruce. *Encyclopedia of Inorganic chemistry*, New York: John Wiley & Sons, 1994.

Greenwood N.N., Earnshaw A., Chemistry of the Element, 2nd ed., Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.

Grilo T.F., Rosa R., Intersexuality in Aquatic Invertebrates: Prevalence and Causes, *Sci. Total Environ.*, 2017, **592**, 714–728.

Gupta S., Effect of Nutrients and Plant Density on Growth and Yield of Garden Cress (*Lepidium sativum* L.), Ph.D. Thesis Bangalore: University of Agricultural Sciences, 2006.

Gültekin I., Destruction of Endocrine Disrupting Compounds In Water By Advanced Oxidation Processes:A Study With Ultrasound, Ozone and Various Combin., Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul, 2008.

Halden R.U., Paul D.H., Co-occurrence of Triclocarban and Triclosan in U.S. Water Resources, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**(6), 1420–1426.

Hama Aziz K.H., Miessner H., Mueller S., Kalass D., Moeller D., Khorshid I., M. Rashid M.A., Degradation of Pharmaceutical Diclofenac and Ibuprofen in Aqueous Solution, a Direct Comparison of Ozonation, Photocatalysis, and Non-thermal Plasma, *Chem. Eng. J.*, 2017, **313**, 1033-1041.

Hammad H.M., Zia F., Bakhat H.F., Fahad S., Ashraf M.R., Wilkerson C.J., Shah G.M., Nasim W., Khosa I., Shahid M., Uptake and Toxicological Effects of Pharmaceutical Active Compounds on Maize, *Agric. Ecosyst. Environ.*, 2018, **258**, 143–148.

Harrison P.T., Humfrey C.D., Litchfield M., Peakall D., Shuker L.K., *Environmental Oestrogens: Consequences to Human Health and Wildlife*, IEH assessment, Medical Research Council, Institute for Environment and Health, Archived from *the original (PDF)* on 2011-09-28, Retrieved, 2009-03-14, 1995.

Heberer T., Occurrence, Fate and Removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment: A Review of Recent Research Data, *Toxicol. Lett.*, , 2002, **131**, 5–17.

Hernández-Alonso M.D., Coronado J.M., Javier Maira A., Soria J., Loddo V., Augugliaro V., Ozone Enhanced Activity of Aqueous Titanium dioxide Suspensions for Photocatalytic Oxidation of Free Cyanide Ions, *Appl. Catal. B*, 2002, **39**(3), 257–267.

Hernández-Leal L., Temmink H., Zeemann G., Buisman C.J., Removal of Micropollutants from Aerobically Treated Grey Water Via Ozone and Activated Carbon, *Water Res.*, 2011, **45**, 2887-2896.

Hernandezbattez A., Gonzalez R., Viesca J., Fernandez J., Diazfernandez J., MacHado A., Chou R., Riba J., CuO, ZrO and ZnO Nanoparticles as Antiwear Additive in oil Lubricants, *Wear.*, 2008, **265**(3–4), 422–428.



Holst R.W., Ellwanger T.C., *Pesticide Assessment Guidelines*, Subdivision J. Hazard Evaluation: Nontarget Plants, USEPA, Washington, DC, EPA-54019-82-020, 1982.

Hordern B.K., Ziólek M., Nawrocki J., Catalytic Ozonation and Methods of Enhancing Molecular Ozone Reactions in Water Treatment, *Appl. Catal. B Environ.*, 2003, **46**, 639–669.

Hordern B.K., Andrzejewski P., Dabrowska A., Czaczyk K., Nawrocki J., MTBE, DIPE, ETBE and TAME Degradation in Water Using Perfluorinated Phase as Catalysts for Ozonation Process, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, **51**, 51-66.

Hoshiyama N., Dabwan A.H., Katsumata H., Suzuki T., Furukawa M., Kaneco S., Enhanced Photocatalytic Degradation of Bisphenol A in Aqueous Solution by Ag-Doping ZnO, *Open J. Inorganic Non-Metallic Mater.*, 2016, **6**, 13-17.

Housecroft C.E., Sharpe A.G., *Chapter 22: D-block Metal Chemistry: The first Row Elements*, Inorganic Chemistry, 3rd ed., Pearson., p. 716, 2008.

[https://en.wikipedia.org/wiki/Iron\(III\)\\_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Iron(III)_oxide), (Ziyaret tarihi: 28 Aralık 2018).

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>, (Ziyaret tarihi: 23 Nisan 2020).

Huang C.P., Dong C., Tang Z., Advanced Chemical Oxidation: Its Present Role and Potential Future in Hazardous Waste Treatment, *Waste Manag.*, 1993, **13**(5-7), 361-377.

Huang A., Cao L., Chen J., Spiess F.J., Suib S.L., Obee T.N., Hay S.O., Freihaut J.D., Photocatalytic Degradation of Triethylamine on Titanium dioxide Thin Films, *J. Catal.*, 1999, **188**, 40-47.

Huang Y., Degradation of Water Borne Contaminants By Ozone and Hydrogen Peroxide, Doctor of Philosophy, The University of Utah, Department of Civil and Environmental Engineering, 2010.

Huang Y., Yang T., Liang M., Wang Y., Xu Z., Zhang D., Li L., Ni-Fe Layered Double Hydroxides Catalized Ozonation of Synthetic Wastewater Containing Bisphenol A and Municipal Secondary Effluent, *Chemosphere*, 2019, **235**, 143-152.

Huber M.M., Göbel A., Joss A., Hermann N., Löffler D., McArdell C.S., Ried A., Siegrist H., Ternes T.A., von Gunten U., Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**(11), 4290-4299.

Hunt P.A., Sathyanarayana S., Fowler P.A., Trasande L., Female Reproductive Disorders, Diseases, and Costs of Exposure to Endocrine Disrupting Chemicals in the European Union, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 2016, **101**, 1562–1570.

Iovino P., Chianese S., Canzano S., Prisciandaro M., Musmarra D., Photodegradation of Diclofenac in Wastewaters, *Des. Water Treat.*, 2017, **61**, 293–297.

Iovino P., Chianese S., Prisciandaro M., Musmarra D., Triclosan Photolysis: Operating Condition Study and Photo-oxidation Pathway, *Chem. Eng. J.*, 2019, **377**, 121045.

Irmak S., Erbatur O., Akgerman A., Degradation of 17[ $\beta$ ]-estradiol and Bisphenol A in Aqueous Medium by Using Ozone and Ozone/UV Techniques, *J. Hazard. Mater.*, 2005, **126**, S54–S62.

İmren C., Ölmez Hancı T., Kabdaşlı I., Tünay O. ve Arslan Alaton İ., Peroksimonosülfat (okson)/UV-C Fotokimyasal Prosesi ile Dimetil fitalatın Giderimi, *İtü Dergisi/e Su Kirlenmesi Kontrolü*, 2010, **20**, 39-47.

Janecka B., Fijalkowski K., *Using Lepidium Sativum as a test Phytotoxicity from lead/zinc Spoils and Soil Conditioners*. Soil Chemical Pollution, Risk Assessment, Remediation and Security: Part of the Series NATO Science for Peace and Security, Springer-Verlag, Dordrecht, pp 177–182, 2008.

Janoszka B., Warzecha L., Blaszczyk U., & Bodzek D., Organic Compounds Formed in Thermally Treated High-protein Food, Part I: Polycyclic aromatic hydrocarbons, *Acta Chromatographica*, 2004, **14**, 115-128.

Jin X., Peldszus S., Huck P.M., Reaction Kinetics of Selected Micropollutants in Ozonation and Advanced Oxidation Processes, *Water Res.*, 2012, **46**, 6519-6530.

Jing L., Chen B., Wen D., Zheng J., Zhang B., Pilot-scale Treatment of Atrazine Production Wastewater by UV/O<sub>3</sub>/Ultrasound: Factor Effects and System Optimization, *J. Environ. Manag.*, 2017, **203**, 182-190.

Jobling S., Reynolds T., White R., Parker M.G., Sumpter J.P., A Variety of Environmentally Persistent Chemicals, Including some Phthalate Plasticizers, are Weakly Estrogenic, *Environ. Health Perspect.*, 1995, **103**(6), 582-587.

Johar M.A., Afzal R.A., Alazba A.A., Manzoor U., Photocatalysis and Bandgap Engineering Using ZnO Nanocomposites, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2015, Available from: <http://dx.doi.org/10.1155/2015/934587>.

Johnson A.C., Sumpter J.P., Removal of Endocrine Disrupting Chemicals in Activated Sludge Treatment Works, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**, 4697–4703.

Jones O.A.H., Voulvoulis N., Lester J.N., Human Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Process, *Critical reviews in Environ. Sci. Technol.*, 2005, **35**, 401-427.

Jouany J.M., Introduction to Meeting on Endocrine Disruptors, *Ecotoxicol.*, 2000, **9**, 19-20.

Jourshabani M., Dominic J.A., Achari G., Shariatinia Z., Synergetic Photocatalytic Ozonation Using Modified Graphitic Carbon Nitride for Treatment of Emerging Contaminants Under UVC, UVA and Visible Irradiation, *Chem. Eng. Sci.*, 2019, **209**, 115181.



Karat I., Advanced Oxidation Processes for Removal of COD from Pulp and Paper mill Effluents. A Technical, Economical and Environmental Evaluation., Master of Science Thesis, Royal Institute of Technology, Industrial Ecology, 2013.

Kasprzyk-Hordern B., Ziólek M., Nawrocki J., Catalytic Ozonation and Methods of Enhancing Molecular Ozone Reactions in Water Treatment, *Appl. Catal. B Environ.*, 2003, **46**, 639–669.

Kay A., Cesar I., Grätzel M., New Benchmark for Water Photooxidation by Nanostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films, *J. American Chem. Society*, 2006, **128**, 15714-15721.

Katsumata H., Kawabe S., Kaneco S., Suzuki T., Ohta K., Degradation of Bisphenol A in Water by the Photo-Fenton Reaction, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 2004, **162**, 297-305.

KwarciaK-Kozłowska A., Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products by Ozonation, Advance Oxidation Processes, and Membrane Separation, *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Manag. Treat. Technol.*, 2019, 151-171.

Keen O.S., Thurman E.M., Ferrer I., Dotson A.D., Linden K.G., Dimer Formation during UV Photolysis of Diclofenac, *Chemosphere*, 2013, **93**(9), 1948–1956.

Kelly B.C., Ikonomou M.G., Blair J.D., Morin A.E., Gobas F.A.P.C., Food Web-Specific Biomagnification of Persistent Organic Pollutants, *Science*, 2007, **317**(5835), 236–239.

Kenney C.W., Uchida L.A., Use of Copper (II) oxide as Source of Oxygen for Oxidation Reactions, *Retrieved*, 1986, 2007-06-29.

Keykavoos R., Mankidy R., Ma H., Jones P., Soltan J., Mineralization of Bisphenol A by Catalytic Ozonation Over Alumina, *Sep. Purif. Technol.*, 2013, **107**, 310–317.

Khataee A., Pons M.-N., Zahraa O., Photocatalytic Degradation of Three Azo Dyes Using Immobilized TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on Glass Plates Activated by UV light Irradiation: Influence of Dye Molecular Structure, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **168**(1), 451-457.

Kiejna A., Pabisiak T., Surface Properties of Clean and Au or Pd Covered Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (0001), *J. Physics: Condensed Matter*, 2012, **24**, 095003.

Kim S., Eom S., Kim H.J., Lee J.J., Choi G., Choi S., Kim S., Kim S.Y., Cho G., Kim Y.D., Suh E., Kim S.K., Kim S., Kim G.H., Moon H.B., Park J., Kim S., Choi K., Eun S.H., Association Between Maternal Exposure to Major Phthalates, Heavy Metals, and Persistent Organic Pollutants, and the Neurodevelopmental Performances of their Children at 1 to 2 years of age- CHECK cohort study, *Sci. Total Environ.*, 2018, **624**, 377–384.

King P.D.C., Veal T.D., Fuchs F., Wang Ch.Y., Payne D.J., Bourlange A., Zhang H., Bell G.R., Cimalla V., Ambacher O., Egdell R.G., Bechstedt F., McConville C.F.,

Band Gap, Electronic Structure, and Surface Electron Accumulation of Cubic and Rhombohedral In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Physical Review B*, 2009, **79**, 205211.

Klein A.W., Goedicke J., Klwin W., Herrchen M., Kördel W., Environmental Assessment of Pesticides Under Directive 91/414/EEC, *Chemosphere*, 1993, **26**(5), 979-1001.

Klingshirn C., ZnO: Material, Physics and Applications, *Chem. Phys. Chem*, 2007, **8**(6), 782–803.

Koffyberg F.P., Benko F.A., A Photoelectrochemical Determination of the Position of the Conduction and Valence Band Edges of p-type CuO, *J. Appl. Phys.*, 1982, **53**(2), 1173.

Kosera V.S., Cruz T.M., Chaves E.S., Tiburtius E.R.L., Triclosan Degradation by Heterogeneous Photocatalysis Using ZnO Immobilized in Biopolymer as Catalyst, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 2017, **344**, 184-191.

Kuo C.Y., Hsin Wu C., Photocatalytic Degradation of Bisphenol A in a Visible Light/TiO<sub>2</sub> System, *Desalination*, 2010, **256**, 37-42.

Kumar R., Umar A., Kumar G., Akhtar M.S., Wang Y., Kim S.H., Ce-doped ZnO Nanoparticles for Efficient Photocatalytic Degradation of Direct red-23 dye, *Ceramics International*, 2015, **41**(6), 7773–7782.

Kumar S.G., Rao K.S.R.K., Zinc Oxide Based Photocatalysis: Tailoring Surface-bulk Structure and Related Interfacial Charge Carrier Dynamics for Better Environmental Applications, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 3306–3351.

Kummerová M., Zezulkaa S., Babula P., Tríska J., Possible Ecological Risk of two Pharmaceuticals Diclofenac and Paracetamol Demonstrated on a Model Plant *Lemna minor*, *J. Hazard. Mater.*, 2016, **302**, 351–361.

Kwack S.J., Kwon O., Kim H.S., Kim S.S., Kim S.H., Sohn K.H., Lee R.D., Park C.H., Jeung E.B., An B.S., Park K.L., Comparative Evaluation of Alkylphenolic Compounds on Estrogenic Activity in Vitro and in Vivo, *J. Toxicol. Environ. Health, Part A*, 2002, **65**, 419-431.

Lambourne R., Strivens A.T., *Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*, 2nd Edition, William Andrew Inc., ISBN 978-1-884207-73-0, 1999.

Lashuk B., Yargeau V., A review of Ecotoxicity Reduction in Contaminated Waters by Heterogeneous Photocatalytic Ozonation, *Sci. Total Environ.*, 2021, **787**, 147645.

Lavecchia R., Zuorro A., Experimental Study of the Inclusion of Triclosan in Hydroxy propyl- $\beta$ -cyclodextrins, 9th International Conference on Chem. and Process Eng., IcheaP-9, Rome, Italy, 2009, **17**, 1083-1088.

Lee M.M., Endocrine Disrupters, A Current Review of Pediatric Endocrinology, 2007, 109-18.

Lee K.M., Lai C.W., Ngai K.S., Juan J.C., Recent Developments of Zinc Oxide Based Photocatalyst in Water Treatment Technology: A Review, *Water Res.*, 2016, **88**, 428–448.

Legrini O., Olivers E., Braun A.M., Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Res.*, 1993, **93**, 671-698.

Lewis Michael A., Use of Freshwater Plants for Phytotoxicity Testing: A Review, *Environ. Pollut.*, 1995, **87**, 319-336.

Levy C.W., Roujeinikova A., Sedelnikova S., Baker P.J., Stuitje A.R., Slabas A.R., Rice D.W., Rafferty J.B., Molecular Basis of Triclosan Activity, *Nature*, 1999, **398**(6726), 383-384.

Li L., Zhu W., Zhang P., Chen Z., Han W., Photocatalytic Oxidation and Ozonation of Catechol Over Carbon-blackmodified nano-TiO<sub>2</sub> Thin Films Supported on Al sheet, *Water Res.*, 2003, **37**(15), 3646–3651.

Li L., Zhu W., Chen L., Zhang P., Chen Z., Photocatalytic Ozonation of Dibutyl Phthalate Over TiO<sub>2</sub> Film, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2005, **175**(2–3), 172–177.

Li X., Chen W., Ma L., Wang H., Fan J., Industrial Wastewater Advanced Treatment Via Catalytic Ozonation with an Fe-based Catalyst, *Chemosphere*, 2018, **195**, 336-343.

Li M., Xu G., Guan Z., Wang Y., Yu H., Yu Y., Synthesis of Ag/BiVO<sub>4</sub>/rGO Composite with Enhanced Photocatalytic Degradation of Triclosan, *Sci. Total Environ.*, 2019, **664**, 230–239.

Li L., Toxicity Evaluation and By-products Identification of Triclosan Ozonation and Chlorination, *Chemosphere*, 2021, **263**, 128223.

Liao G., Zhu D., Zheng J., Yin J., Lan B., Li L., Efficient Mineralization of Bisphenol A by Photocatalytic Ozonation with TiO<sub>2</sub>-graphene Hybrid, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2016, **67**, S300–S305.

Linden K.G., Mohseni M., 2.8—*Advanced Oxidation Processes: Applications in Drinking Water Treatment A2*, In: Satinder A (ed) *Comprehensive Water Quality and Purification*, Elsevier, Waltham, pp 148–172, 2014.

Lister A.L., van der Kraak G.J., Endocrine Disruption: Why is it so Complicated, *Water Qual. Res. J. Can.*, 2001, **36**, 175–190.

Liu H., Cao X., Liu G., Wang Y., Zhang N., Li T., Tough R., Photoelectrocatalytic Degradation of Triclosan on TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays and Toxicity Change, *Chemosphere*, 2013, **93**, 160-165.

Liu B., Qiao M., Wang Y., Wang L., Gong Y., Guo T., Zhao X., Persulfate Enhanced Photocatalytic Degradation of Bisphenol A by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanosheets Under Visible Light Irradiation, *Chemosphere*, 2017, **189**, 115-122.

Loures C.C.A., Alcântara M.A.K., Filho I.H.J., Teixeira A.C.S.C., Silva F.T., Paiva T.C.B., Samanamud G.R.L., Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications, *Int. Rev. Chem. Eng.*, 2013, **5**(2), 102–120.

Loffredo E., Eliana G.C., Traversa A., Senesi N., Potential of Various Herbaceous Species to Remove the Endocrine Disruptor Bisphenol A from Aqueous Media, *Chemosphere*, 2010, **80**(11), 1274–1280.

Lu T., Chen Y., Liu M., Jiang W., Efficient Degradation of Evaporative Condensing Liquid of Shale gas Wastewater Using O<sub>3</sub>/UV Process, *Process Safety and Environ. Protec.*, 2019, **121**, 175-183.

Ma J., Graham N.J.D., Degradation of Atrazine by Manganese-catalyzed Ozonation-Influence of Radical Scavengers, *Water Res.*, 2000, **34**, 3822-3828.

Maharana D., Niu J., Rao N.N., Xu Z., Shi J., Electrochemical Degradation of Triclosan at a Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/Ce-PbO<sub>2</sub> Anode, *Clean-Soil, Air, Water*, 2015, **43**(6), 958–966.

Malakootian M., Gharaghani M.A., Dehdarirad A., Khatami M., Ahmadian M., Heidari M.R., Mahdizadeh H., ZnO Nanoparticles Immobilized on the Surface of Stones to Study the Removal Efficiency of 4-nitroaniline by the Hybrid Advanced Oxidation Process (UV/ZnO/O<sub>3</sub>), *J. Mol. Struct.*, 2019, **1176**, 766-776.

Malati M.A., The Photocatalysed Removal of Pollutants from Water, *Environ. Technol.*, 1995, **16**(11), 1093-1099.

Malik S.N., Khan S.M., Ghosh P.C., Vaidya A.N., Kanade G., Mudliar S.N., Treatment of Pharmaceutical Industrial Wastewater by Nano-catalyzed Ozonation in a Semi-batch Reactor for Improved Biodegradability, *Sci. Total Environ.*, 2019, **678**, 114–122.

Malik S.N., Ghosh P.C., Vaidya A.N., Mudliar S.N., Hybrid Ozonation Process for Industrial Wastewater Treatment: Principles and Applications: A review, *J. Water Process Eng.*, 2020, **35**, 101193.

Marčiulionienė D., Montvydienė D., Kazlauskienė N., Svecevičius G., Comparative Analysis of the Sensitivity of Test-organisms of Different Phylogenetic Level and Live Stages to Heavy Metals, *Environ. Chem. Physics* (Vilnius, Lithuania), 2002, **24**(2), 73-78.

Marčiulionienė D., Montvydienė D., Karlavičienė V., Hogland W., *Lepidium Sativum* L. as Test-organism for Assessment of Environmental Pollution, Kalmar ECO-TECH'05 and The Second Baltic Symposium on Environmental Chemistry, Kalmar, Sweden, November 28-30, 2005.

Marezio M., Refinement of the Crystal Structure of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at two Wavelengths, *Acta Crystallogr.*, 1966, **20**(6), 723–728.

Marston C.P., Pereira C., Ferguson J., Fischer K., Hedstrom O., Dashwood W.M., Baird W.M., Effect of a Complex Environmental Mixture from Coal tar Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) on the Tumor Initiation, PAH–DNA Binding and Metabolic Activation of Carcinogenic PAH in Mouse Epidermis, *Carcinogenesis*, 2001, **22**(7), 1077-1086.

Martins R.C., Cardoso M., Dantas R.F, Sans C., Esplugas S., Quinta-Ferreira R.M, Catalytic Studies for the Abatement of Emerging Contaminants by Ozonation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2015, **90**, 1611-1618.

McGinnis D., Toxicological Profile of Triclosan in the Aquatic Environment, Department of Marine and Environmental Systems, Florida Institute of Technol., 2008.

Mecha A.C., Onyango M.S., Ochieng A., Momba M.N.B., Ultraviolet and Solar Photocatalytic Ozonation of Municipal Wastewater: Catalyst Reuse, Energy Requirements and Toxicity Assessment, *Chemosphere*, 2017, **186**, 669-676.

Mecha A.C., Onyango M.S., Ochieng A., Momba M.N.B., Inactivation of Waterborne Pathogens in Municipal Wastewater Using Ozone, In: Mujtaba IM, Majazi T, Amosa MK (eds) *Water Management: Social and Technological Perspectives*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, pp 275–287, 2018.

Mecha A.C., Chollom M.N., Photocatalytic Ozonation of Wastewater: A Review, *Environ. Chem. Letters*, 2020, **18**, 1491–1507.

Mecha A.C., Onyango M.S., Ochieng A., Fourie C.J.S., Momba M.N.B., Synergistic Effect of UV–Vis and Solar Photocatalytic Ozonation on the Degradation of Phenol in Municipal Wastewater: A Comparative Study, *J. Catal.*, 2016, **341**, 116–125.

Meers E., Ruttens A., Hopgood M., Lesage E., Tack F.M.G., Potential of *Brasica Ropa*, *Helianthus Annuis* and *Zea Mays* for Phytoextraction of Heavy Metals from Calcareous Degraded Sediment Derived Soils, *Chemosphere*, 2005, **61**, 561–572.

Mehrjouei M., Müller S., Möller D., A review on Photocatalytic Ozonation used for the Treatment of Water and Wastewater, *Chem. Eng. J.*, 2015, **263**, 209–219.

Mena E., Rey A., Acedo B., Beltrán F.J., Malato S., On Ozone-photocatalysis Synergism in Black-light Induced Reactions: Oxidizing Species Production in Photocatalytic Ozonation Versus Heterogeneous Photocatalysis, *Chem. Eng. J.*, 2012, **204–206**, 131–140.

Meunier L., Canonica S., von Gunten U., Implications of Sequential use of UV and Ozone for Drinking Water Quality, *Water Res.*, 2006, **40**(9), 1864–1876.

Mezcua M., Gómez M.J., Ferrer I., Aguera A., Hernando M.D., Fernández-Alba A.R., Evidence of 2,7/2,8-dibenzodichloro-p-dioxin as a Photodegradation Product of Triclosan in Water and Wastewater Samples, *Anal. Chim. Acta*, 2004, **524**(1-2), 241–247.



Moreira N.F.F., Orge C.A., Ribeiro A.R., Faria J.L., Nunes O.C., Pereira M.F.R., Silva A.M.T., Fast Mineralization and Detoxification of Amoxicillin and Diclofenac by Photocatalytic Ozonation and Application to an Urban Wastewater, *Water Res.*, 2015, **87**, 87-96.

Moreira N.F.F., Sousa J.M., Macedo G., Ribeiro A.R., Barreiros L., Pedrosa M., Faria J.L., Pereira M.F.R., Castro-Silva S., Segundo M.A., Manaia C.M., Nunes O.C., Silva A.M.T., Photocatalytic Ozonation of Urban Wastewater and Surface Water Using Immobilized TiO<sub>2</sub> with LEDs: Micropollutants, Antibiotic Resistance Genes and Estrogenic Activity, *Water Res.*, 2016, **94**, 10–22.

Morrison R.T., Boyd R.N., Organic Chemistry, Allyn and Bacon, Newton, MA, 1983.

Mota A.L.N., Albuquerque L.F., Beltrame L.T.C., Chiavone-Filho O., Machulek A. Jr., Nascimento C.A.O., Advanced Oxidation Processes and Their Application in the Petroleum Industry: A review, *Braz. J. Pet. Gas.*, 2008, **2**(3), 122–142.

Mu C., Zhang Y., Cui W., Liang Y., Zhu Y., Removal of Bisphenol A Over a Separation Free 3D Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-graphene Hydrogel via an Adsorption-Photocatalysis Synergy, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2017, **212**, 41-49.

Munoz M., de Pedro Z.M., Casas J.A., Rodriguez J.J., Triclosan Breakdown by Fenton-like Oxidation, *Chemical Eng. J.*, 2012, **198–199**, 275–281.

Munter R., Advanced Oxidation Processes - Current Status and Prospects, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 2001, **50**(2), 59-80.

Musa K.A.K., Eriksson L.A., Photodegradation Mechanism of the Common Non-steroid Anti-inflammatory Drug Diclofenac and its Carbazole Photoproduct, *Physical Chemistry Chem. Phys.*, 2009, **22**.

Musara C., Maroyia A., Cheikhyoussefb N., Cheikhyousse A., *Cold Pressed Garden Cress (Lepidium sativum L.) Seed Oil*, Cold Pressed Oils, 2020, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818188-1.00043-8>.

Mvula E., von Sonntag C., Ozonolysis of Phenols in Aqueous Solution, *Org. Biomol. Chem.*, 2003, **1**, 1749–1756.

Naddeo V., Belgiorno V., Ricco D., Kassinos D., Degradation of Diclofenac During Sonolysis, Ozonation and their Simultaneous Application, *Ultrasonic Sonochem.*, 2009, **16**, 790-794.

Nakada N., Shinohara H., Murata A., Kiri K., Managaki S., Sato N., Takada H., Removal of Selected Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) and Endocrine-Disrupting Chemicals (EDCs) during Sand Filtration and Ozonation at a Municipal Sewage Treatment Plant, *Water Res.*, 2007, **41**, 4373–4382.

Nawrocki J., Kasprzyk-Hordern B., The Efficiency and Mechanisms of Catalytic Ozonation, *Appl. Catal. B Environ.*, 2010, **99**, 27–42.

Nehdi I.A., Sbihi H., Tan C.P., Al-Resayes S.I., Garden Cress (*Lepidium sativum* Linn.) Seed oil as a Potential Feedstock for Biodiesel Production, *Bioresource Technol.*, 2012, **126**, 193–197.

Nghiem L.D., Schäfer A.I., Adsorption and Transport of Trace Contaminant Estrone in NF/RO Membranes, *Environ. Eng. Sci.* (invited special issue paper), 2002, **19**(6), 441-451.

Nghiem L.D., Schäfer A.I., Waite T.D., Adsorptive Interactions Between Membranes and Trace Contaminants, *Desalination*, 2002, **147**, 269-274.

NICNAS (National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme), *Priority Existing Chemical Assessment Report* No.30, Triclosan, Australian Government, 2009.

Ning B., Graham N., Zhang Y., Nakonechnyc M., El-Din M.G., Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals by Ozone/AOPs, *Ozone Sci. Eng.*, 2007, **29**, 153–176.

Oh W.D., Dong Z., Lim T.T., Generation of Sulfate Radical Through Heterogeneous Catalysis for Organic Contaminants Removal: Current Development, Challenges and Prospects, *Appl. Catal. B Environ.*, 2016, **194**, 169–201.

Oppenländer T., *Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*, John Wiley, Inc., ISBN 3527305637, Chichester, U.K., 2003.

Orhon K.B., Koc Orhon A., Dilek F.B., Yetis U., Triclosan Removal from Surface Water by Ozonation-Kinetics and by-products Formation, *J. Environ. Manag.*, 2017, **204**, 327-336.

Ostroumov S.A., Toxicity Testing of Chemicals without Use of Animals, *Russian J. General Chem.*, 2016, **86**(13), 2933-2941.

Ölmez-Hancı T., Arslan-Alaton İ., Genç B., Bisphenol A Treatment by the Hot Persulfate Process: Oxidation Products and Acute Toxicity, *J. Hazard. Mater.*, 2013, **263**, 283-290.

Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H., A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices, *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**(4), 041301.

Pachhade K., Sandhya S., Swaminathan K., Ozonation of Reactive Dye, Procion red MX-5B Catalyzed by Metal Ions, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **167**, 313–318.

Pan W.J., Xiong C., Wua Q.P., Liu J.X., Liao H.M., Chen W., Liu Y.S., Zheng L., Effect of BPA on the Germination, Root Development, Seedling Growth and leaf Differentiation under Different Light Conditions in *Arabidopsis Thaliana*, *Chemosphere*, 2013, **93**(10), 2585–2592.



Parsons S., *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, ISBN: 1 84339 017 5, London, UK, 2004.

Paraskeva P., Graham N., Treatment of a Secondary Municipal Effluent by Ozone, UV and Microfiltration: Microbial Reduction and Effect on Effluent Quality, *Desalination*, 2005, **186**, 47-56.

Patidar R., Srivastava V.C., Evaluation of the Sono-assisted Photolysis Method for the Mineralization of Toxic Pollutants, *Sep. Purif. Technol.*, 2021, **258**, 117903.

Patil A. B., Patil K. R., Pardeshi S. K., Enhancement of Oxygen Vacancies and Solar Photocatalytic Activity of Zinc Oxide by Incorporation of Nonmetal, *J. Solid State Chem.*, 2011, **184**(12), 3273–3279.

Pavel V.L., Sobariu D.L., Diaconu M., Stătescu F., Gavrilescu M., Effects of Heavy Metals Lepidium sativum Germination and Growth, *Environ. Eng and Manag. J.*, 2013, **12**(4), 727-733.

Peng J., Zhang Y., Zhang C., Miao D., Li J., Liu H., Wang L., Gao S., Removal of Triclosan in a Fenton-like System Mediated by Graphene Oxide: Reaction Kinetics and Ecotoxicity Evaluation, *Sci. Total Environ.*, 2019, **673**, 726–733.

Pengyi Z., Fuyan L., Gang Y., Qing C., Wanpeng Z., A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O<sub>3</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV and O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 2003, **156**, 189–194.

Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M.A., Giménez J., Esplugas S., Degradation of Chlorophenols by Means of Advanced Oxidation Processes: A General Review, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, **47**(4), 219–256.

Perez A.L., De Saylor M.A., Slocombe A.J., Lew M.G., Unice K.M., Donovan E.P., Triclosan Occurrence in Freshwater Systems in The United States (1999-2012): A Meta Analysis, *Environ. Toxicol. Chemistry*, 2013, **32**(7), 1479-1487.

Persoone G., Goyvaerts M., Janssen C., De Coen W., Vangheluwe M., Cost-effective Acute Hazard Monitoring of Polluted Waters and Waste Dumps with the aid of Toxkits, Final Report, Commission of the European Communities, ACE 89/BE 2/D3.p 142, 1993.

Persoone G., Marsalek B., Blinova I., Törökne A., Zarina D., Manusadzianas L., Nalecz-Jawecki G., Tofan L., Stepanova N., Tothova L., Kolar B., A Practical and User-Friendly Toxicity Classification System with Microbiotests for Natural Waters and Wastewaters, *Environ. Toxicol.*, 2003, **18**(6), 395-402.

Peyton G.R., Glaze W.H., Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 1. General Principles and Oxidation of Tetrachloroethylene, *Environ. Sci. Technol.*, 1982a, **16**, 448-453.

Peyton G.R., Glaze W.H., Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 2. Natural Trihalomethane Precursors, *Environ. Sci. Technol.*, 1982b, **16**, 454-458.

Peyton G.R., Glaze W.H., Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 3. Photolysis of Aqueous Ozone, *Environ. Sci. Technol.*, 1988, **22**, 761-767.

Peternel I.T., Koprivanac N., Lončarić Božić A.M., Kušić H.M., Comparative Study of UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO and photo-Fenton Processes for the Organic Reactive dye Degradation in Aqueous Solution, *J. Hazard. Mater.*, 2007, **148**, 477-484.

Phillips R., *Sources and Applications of Ultraviolet Radiation*, Academic Press Inc., New York, 1983.

Pichat P., *Photocatalytic Degradation of Pollutants in Water and Air: Basic Concepts and Applications*, in: M.A. Tarr (Ed.), *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York/Basel, pp. 77-119, 2003.

Piera E., Calpe C.J., Brillas E., Domenech X., Peral J., 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid Degradation by Catalyzed Ozonation: TiO<sub>2</sub>/UVA/O<sub>3</sub> and Fe(II)/UVA/O<sub>3</sub> Systems, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2000, **27**(3), 169-177.

Pines D.S., Reckhow D.A., Effect of Dissolved Cobalt(II) on the Ozonation of Oxalic Acid, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**, 4046-4051.

Piramanayagam S.N., Perpendicular Recording Media for Hard Disk Drives, *J. Appl. Physics*, 2007, 102, 011301.

Pocostales P., Álvarez P., Beltrán F.J., Catalytic Ozonation Promoted by Alumina-based Catalysts for the Removal of some Pharmaceutical Compounds from Water, *Chem. Eng. J.*, 2011, **168**, 1289-1295.

Poulios I., Avranas A., Rekliti E., Zouboulis A., Photocatalytic Oxidation of Auramine O in the Presence of Semiconducting Oxides, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2000, **75**, 205-212.

Prengle H.W., Experimental Rate Constants and Reactor Considerations for the Destruction of Micropollutants and Trihalomethane Precursors by Ozone with Ultraviolet Radiation, *Environ. Sci. Technol.*, 1983, **17**, 743-747.

Prokop Z., Hankova L., Jeřábek K., Bisphenol A Synthesis –Modeling of Industrial Reactor and Catalyst Deactivation, *React. Funct. Polym.*, 2004, **60**, 77-83.

Prosser R., Liessemore L., Solomon K.R., Sibley P.K., Toxicity of Biosolids-Derived Triclosan and Triclocarban to Six Crop Species, *Environ. Toxicol. Chemistry*, 2014, **9999**, 1-9.

Qiang Z., Dong H., Zhu B., Qu J., Nie Y., A Comparison of Various Rural Wastewater Treatment Processes for the Removal of Endocrine-Disrupting Chemicals (EDCs), *Chemosphere*, 2013, **92**, 986–992.

Quiñones D.H., Álvarez P.M., Rey A., Beltrán F.J., Removal of Emerging Contaminants from Municipal WWTP Secondary Effluents by Solar Photocatalytic Ozonation. A Pilot-scale Study, *Sep. Purif. Technol.*, 2015, **149**, 132–139.

Rabiet M., Togola A., Brissaud F., Seidel J.L., Budzinski H., Elbaz-Poulichet F., Consequences of Treated Water Recycling as Regards Pharmaceuticals and Drugs in Surface and Ground Waters of a Medium-sized Mediterranean Catchment, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**, 5282–5288.

Rafqah S., Wong-Wah-Chung P., Nelieu S., Einhorn J., Sarakha M., Phototransformation of Triclosan in the Presence of TiO<sub>2</sub> in Aqueous Suspension: Mechanistic Approach, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, **66**, 119-125.

Raizada P., Kumari J., Shandilya P., Singh P., Kinetics of Photocatalytic Mineralization of Oxytetracycline and Ampicillin Using Activated Carbon Supported ZnO/ZnWO<sub>4</sub>, *Desalin. Water Treat.*, 2017, **79**, 204–213.

Rajeswari R., Kanmani S., A study on Synergistic Effect of Photocatalytic Ozonation for Carbaryl Degradation, *Desalin.*, 2009, **242**(1), 277–285.

Rao Y.F., Chu W., A new Approach to Quantify the Degradation Kinetics of Linuron with UV, Ozonation and UV/O<sub>3</sub> Processes, *Chemosphere*, 2009, **74**, 1444–1449.

Rauf M.A., Ashraf S.S., Fundamental Principles and Application of Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Dyes in Solution, *Chem. Eng. J.*, 2009, **151**, 10-18.

Reiss R., Mackay N., Habig C., Griffin J., An Ecological Risk Assessment for Triclosan in Lotic Systems Following Discharge from Wastewater Treatment Plants in The United States, *Environ. Toxicol. Chem.*, 2002, **21**(11), 2483–2492.

Ren Y.Z., Franke M., Anschuetz F., Ondruschka B., Ignaszak A., Braeutigam P., Sonoelectrochemical Degradation of Triclosan in Water, *Ultrason. Sonochem.*, 2014, **21**, 2020–2025.

Reza K.M., Kurny A.S.W., Gulshan F., Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO<sub>2</sub>: A review, *Appl. Water Sci.*, 2017, **7**, 1569-1578.

Richardson S.D., Thruston A.D., Caughran T.V., Chen P.H., Collette T.W., Floyd T.L., Schenck K.M., Lykins B.W., Sun G., Majetich G., Identification of New Ozone Disinfection Byproducts in Drinking Water, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**(19), 3368-3377.

Richardson H.W., Copper Compounds in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

Rizzo L., Mericb S., Guida M., Kassinos D., Belgiorno V., Heterogenous Photocatalytic Degradation Kinetics and Detoxification of an Urban Wastewater

Treatment Plant Effluent Contaminated with Pharmaceuticals, *Water Res.*, 2009, **43**, 4070 – 4078.

Rizzo L., Fiorentino A., Grassi M., Attanasio D., Guida M., Advanced Treatment of Urban Wastewater by Sand Filtration and Graphene Adsorption for Wastewater Reuse: Effect on a Mixture of Pharmaceuticals and Toxicity, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2015, **3**, 122–128.

Rodríguez E.M., Fernández G., Álvarez P.M., Beltrán F., TiO<sub>2</sub> and Fe(III) Photocatalytic Ozonation Processes of a Mixture of Emergent Contaminants, *Water Res.*, 2012, **46**, 152-166.

Roefer P., Synder S., Zegers R.E., Rexing D.J., Frank J.L., Endocrine –Disrupting Chemicals in a Source Water, *Journal of AWWA*, 2000, **92**(8), 52-58.

Rokhina E.V., Virkutyte J., *Advanced Catalytic Oxidation of Emerging Micropollutants*, In: Virkutyte, J., Varma, R.S., Jegatheesan, V. (Eds.), *Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater. Integrated Environmental Technology Series*. IWA Publishing, London, pp. 360–424, 2010.

Rosal R., Rodriguez A., Perdigon-Melon J.A., Petre A., Garcia-Calvo E., Gomez M.J., Aguera A., Fernandez-Alba A.R., Occurrence of Emerging Pollutants in Urban Wastewater and their Removal Through Biological Treatment Followed by Ozonation, *Water Res.*, 2010, **44**, 578-588.

Rosenfeldt E.J., Linden K.G., Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 5476-5483.

Rosenfeldt E.J., Linden K.G., Canonica S., von Gunten U., Comparison of the Efficiency of •OH Radical Formation During Ozonation and the Advanced Oxidation Processes O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Water Res.*, 2006, **40**(20), 3695-3704.

Roy R., *A Primer on the Taguchi Method*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.

Rubin M.B., The History of Ozone VI, Ozone of Silca Gel (“dry ozone”) (1), *Bull. Hist. Chem.*, 2008, **33**(2), 68–75.

Rueda-Marquez J.J., Levchuk I., Ibañez P.F., Sillanpää M., A Critical Review on Application of Photocatalysis for Toxicity Reduction of Real Wastewaters, *J. Cleaner Produc.*, 2020, **258**, 120694.

Sable S.S., *Development of Novel Catalytic Materials for Removal of Emerging Organic Pollutants by Advanced Oxidation Processes*, Doctorate Thesis, Universitat Rovira I Virgili, 2014.

Sakthivel S., Neppolian B., Palanichamy M., Arabindoo B., Murugesan V., Photocatalytic Degradation of Leather Dye, Acid Green 16 Using ZnO in the Slurry and Thin Film Forms, *Indian J. Chem. Technol.*, 1999, **6**, 161–165.

Salt D.E, Blaylock M., Kumar N.P.B.A., Dushenkov V., Ensley B.D., Chet I., Raskin I., Phytoremediation: A Novel Strategy for the Removal of Toxic Metals from the Environment Using Plants, *Bio/Technology*, 1995, **13**(5), 468-474.

Santiago-Morales J., Gómez M.J., Herrera S., Fernández-Alba A.R., García-Calvo E., Rosal R., Oxidative and Photochemical Processes for the Removal of Galaxolide and Tonalide from Wastewater, *Water Res.*, 2012, **46**, 4435–4447.

Santos J.L., Aparicio I., Alonso E., Callejón M., Simultaneous Determination of Pharmaceutically Active Compounds in Wastewater Samples by Solid Phase Extraction and High-performance Liquid Chromatography with Diode Array and Fluorescence Detectors, *Analytica Chimica Acta*, 2005, **550**(1-2), 116-122.

Sarkhosh M., Sadani M., Abtahi M., Azarpira H., Alidadi H., Atafar Z., Rezaei S., Mohseni S.M., Vaezi N., Fakhri Y., Keramati H., Photo-biological Degradation of Bisphenol A, UV/ZnO/Iodide Process at the Center of Biological Reactor, *J. Photochem. & Photobiol. A: Chem.*, 2019, **374**, 115–124.

Sathishkumar P., Meena R.A.A., Palanisami T., Ashokkumar V., Palvannan T., Gu F.L., Occurrence, Interactive Effects and Ecological Risk of Diclofenac in Environmental Compartments and Biota - A review, *Sci. Total Environ.*, 2020, **698**, 134057.

Sauleda R., Brillas E., Mineralization of Aniline and 4-chlorophenol in Acidic Solution by Ozonation Catalyzed with Fe<sup>+2</sup> and UVA Light, *Appl. Catal. B Environ.*, 2001, **29**, 135-145.

SCCS, Scientific Committee on Consumer Safety, Opinion on Triclosan Antimicrobial Resistance, European Union, 2010.

Shahidi D., Roy R., Azzouz A., Advances in Catalytic Oxidation of Organic Pollutants-prospects for Thorough Mineralization by Natural Clay Catalysts, *Appl. Catal. B Environ.*, 2015, **174–175**, 277–292.

Shang N.C., Chen Yi-H., Ma H.-W., Lee Chi-W., Chang C.-H., Yu Yue-H., Lee C.-H., Oxidation of Methyl Methacrylate from Semiconductor Wastewater by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/UV Processes, *J. Hazard. Mater.*, 2007, **147**, 307–312.

Shanle E.K., Xu W., Endocrine Disrupting Chemicals Targeting Estrogen Receptor Signaling: Identification and Mechanisms of Action, *Chem. Res. Toxicol.*, 2011, **24**(1), 6-19.

Sharma S., Ruparelia J.P., Patel M.L., A General Review on Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment, Institute of Technol., Nirma University, Ahmedabad, 382–481, 2011.

Sharrer M., Summerfelt S., Ozonation Followed by Ultraviolet Irradiation Provides Effective Bacteria Inactivation in a Freshwater Recirculating System, *Aquacult. Eng.*, 2007, **37**, 180-191.



Shekoohiyan S., Rahmania A., Chamack M., Moussavi G., Rahmanian O., Alipour V., Giannakis S., A novel CuO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO Composite for Visible-light Assisted Photocatalytic Oxidation of Bisphenol A: Kinetics, Degradation Pathways, and Toxicity Elimination, *Sep. Purif. Technol.*, 2020, **242**, 116821.

Shinpon W., Fumihide S., Katsuyuki N., A Synergistic Effect of Photocatalysis and Ozonation on Decomposition of Formic Acid in an Aqueous Solution, *Chem. Eng. J.*, 2002, **87**(2), 261–271.

Shiraga M., Kawabata T., Li D., Shishido T., Komaguchi K., Sano T., Takehira K., Memory Effect-enhanced Catalytic Ozonation of Aqueous Phenol and Oxalic Acid Over Supported Cu Catalysts Derived from Hydrotalcite, *Appl. Clay Sci.*, 2006, **33**, 247–259.

Shirvanimoghaddam K., Czech B., Abolhasani M.M., Naebe M., Sustainable Periodically Patterned Carbon Nanotube for Environmental Application: Introducing the Cheetah Skin Structure, *J. Cleaner Produc.*, 2018, **179**, 429-440.

Sievers M., 4.13—Advanced Oxidation Processes, A2, In: Peter W (ed) Treatise on water science, Elsevier, Oxford, pp 377–408, 2011.

Siitonen J., Paperitehtaan Poistoveden Otsonointi, Bachelor Thesis, Lappeenranta Technical University, 2007.

Silva D.B., Cruz-Alcalde A., Sans C., Giménez J., Esplugas S., Performance and Kinetic Modelling of Photolytic and Photocatalytic Ozonation for Enhanced Micropollutants Removal in Municipal Wastewaters, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2019, **249**, 211–217.

Singer H., Muller S., Tixier C., Pillonel L., Triclosan: Occurrence and Fate of a Widely Used Biocide in The Aquatic Environment: Field Measurements in Wastewater Treatment Plants, Surface Waters, and Lake Sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**(23), 4998–5004.

Singh R.K., Philip L., Ramanujam S., Continuous Flow Pulse Corona Discharge Reactor for the Tertiary Treatment of Drinking Water: Insights on Disinfection and Emerging Contaminants Removal, *Chem. Eng. J.*, 2019, **355**, 269-278.

Sirés I., Oturan N., Oturan M.A., Rodríguez R.M., Garrido J.A., Brillas E., Electro-Fenton Degradation of Antimicrobials Triclosan and Triclocarban, *Electrochimica Acta*, 2007, **52**(17), 5493–5503.

Snyder S.A., Wert E.C., Rexing D.J., Zegers R.E., Drury D.D., Ozone Oxidation of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Surface Water and Wastewater, *Ozone: Sci. Eng.*, 2006, **28**, 445–460.

Solomon G.M., Schettler T., Environment and Health:6.Endocrine Disruption and Potential Human Health Implications, *Canadian Med. Assoc. J.*, 2000, **1116**, 1467-1474.

Son H., Khim J., Zoh K., Degradation of Triclosan in the Combined Reaction of Fe<sup>2+</sup> and UV-C: Comparison with the Fenton and Photolytic Reactions, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 2010, **29**(4), 415–420.

Song X., Ren C., Zhao Q., Su B., Simultaneous Removal of Cr (VI) and Triclosan from Aqueous Solutions Through Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoscale-Activated Persulfate Oxidation, *Chem. Eng. J.*, 2020, **381**, 122586.

Sonne C., Dyck M., Rig t F.F., Jensen J.E.B., Hyldstrup L., Letcher R.J., Gustavson K., Gilbert M.T.P., Dietz R., Penile Density and Globally Used Chemicals in Canadian and Greenland Polar Bears, *Environ. Res.*, 2015, **137**, 287–291.

Spina F., Cordero C., Schilir  T., Sgorbini B., Pignata C., Gilli G., Bicchi C., Varese G.C., Removal of Micropollutants by Fungal Laccases in Model Solution and Municipal Wastewater: Evaluation of Estrogenic Activity and Ecotoxicity, *J. Clean. Prod.*, 2015, **100**, 185-194.

Spongberg A.L., Witter J.D., Pharmaceutical Compounds in the Wastewater Process Stream in Northwest Ohio, *Sci. Total Environ.*, 2008, **397**, 148 – 157.

Staples C.A., Dorn P.B., Klecka G.M., O’block S.T., Harris L.R., A Review of the Environmental Fate, Effects and Exposures of Bisphenol A, *Chemosphere*, 1998, **36**, 2149-2173.

Stevens-Garmon J., Drewes J.E., Khan S.J., McDonald J.A., Dickenson E.R.V., Sorption of Emerging Trace Organic Compounds onto Wastewater Sludge Solids, *Water Res.*, 2011, **45**, 3417-3426.

Suarez S., Dodd M.C., Omil F., Gunten U., Kinetics of Triclosan Oxidation by Aqueous Ozone and Consequent Loss of Antibacterial Activity: Relevance to Municipal Wastewater Ozonation, *Water Res.*, 2007, **41**, 2481 – 2490.

Sun C., Dudley S., McGinnis M., Gan J., Hydrogen Peroxide Mediates Triclosan-Induced Inhibition of Root Growth in Wheat Seedlings, *Environ. Pollut.*, 2018, **243**, 472-479.

Sundrarajan M., Vishnu G., Joseph K., Ozonation of Light-shaded Exhausted Reactive Dye Bath for Reuse, *Dyes and Pigments*, 2007, **75**(2), 273-278.

Swietlik J., Dabrowska A., Raczyk-Stanislawiak U., Nawrocki J., Reactivity of Natural Organic Matter Fractions with Chlorine Dioxide and Ozone, *Water Res.*, 2004, **38**, 547-558.

Tabb M.M., Blumberg B., New Models of Action for Endocrine Disrupting Chemicals, *J. Mol. Endocrinol.*, 2006, **20**, 475-482.

Tan L., Wang S., Wang Y., He M., Liu D., Bisphenol A Exposure Accelerated the Aging Process in the Nematode *Caenorhabditis Elegans*, *Toxicol. Letters*, 2015, **235**(2), 75–83.



Tay K.S., Rahman N.Abd., Bin Abas Mhd.R., Degradation of Bisphenol A by Ozonation: Rate Constants, Influence of Inorganic Anions, and by-products, *Maejo Int. J. Sci. Technol.*, 2012, **6**(1), 77-94.

Ternes T.A., Occurrence of Drugs in German Sewage Treatment Plants and Rivers, *Water Res.*, 1998, **32**, 3245–3260.

Ternes T.A., Meisenheimer M., McDowell D., Sacher F., Brauch H.J., Haist-Gulde B., Preuss G., Wilme U., Zulei-Seibert N., Removal of Pharmaceuticals During Drinking Water Treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**(17), 3855–3863.

Tian Y.S., Jin X.F., Fu X.Y., Zhao W., Han H.J., Zhu B., Liu M., Yao Q.H., Microarray Analysis of Differentially Expressed Gene Responses to Bisphenol A in Arabidopsis, *J. Toxicol. Sci.*, 2014, **39**(4), 671–679.

Trapido M., Veressinina Y., Munter R., Kallas J., Catalytic Ozonation of m-Dinitrobenzene, *Ozone Sci. Eng.*, 2005, **27**, 359–363.

Toor R., Mohseni M., UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> based AOP and its Integration with Biological Activated Carbon Treatment for DBP Reduction in Drinking Water, *Chemosphere*, 2007, **66**, 2087-2095.

Tongur S., Yıldız S., Yıldırım R., Bazı İlaç Gruplarının Su Ortamına Olan Etkilerinin Akut Toksikite Testleri ile Değerlendirilmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Cilt 23, Özel Sayı, 71-75, 2019.

Tongur S., Yıldırım R., Acute Toxicity Assessment of Antibiotics in Water by Luminescence Bacteria and *Lepidium Sativum*, *Procedia Earth and Planetary Sci.*, 2015, **15**, 468-473.

Tsai W.T., Lee M.K., Su T.Y., Chang Y.M., Photodegradation of Bisphenol-A in a Batch TiO<sub>2</sub> Suspension Reactor, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **168**, 269-275.

Turpeinen R., Pansar-Kallio M., Kairesalo T., Role of Microbes in Controlling the Speciation of Arsenic and Production of Arsines in Contaminated Soils, *Sci. Total. Environ.*, 2002, **285**, 133-145.

Umar M., Roddick F., Fan L., Aziz H.A., Application of Ozone for the Removal of Bisphenol A from Water and Wastewater – A review, *Chemosphere*, 2013, **90**, 2197–2207.

USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, Method 610 -PNAs. EPA-600/4-84-063, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, 1984.

USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, Toxic Substances Control Act Test Guidelines; Final Rules, Federal Register 50: 797.1050, 797.1075 and 797.1060 (see also Technical Support Document), Washington, D.C., 1985.

USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effect Assessment and Analysis, Office of Research and Development, Risk Assessment Forum, Washington, D.C., 1997.

USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, Endocrine Disrupter Screening and Testing Advisory Committee (EDSTAC), Final Report., Washington, D.C., 1998.

USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory: Endocrine Disrupting Chemicals, Washington, D.C., 2001a.

USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, Welcome to the Global Endocrine Disrupting Research Inventory, Washington, D.C., 2001b.

USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, Polycyclic Organic Matter, Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 2002.

Vasseur P., Ferard J.F., Babut M., The Biological Aspects of the Regulatory Control of Industrial Effluents in France, *Chemosphere*, 1991, **22**, 625-33.

Vassiliev A., Lidon F., Scotti P., Da Graca M., Yordanov I., Cadmium Induced Changes in Chloroplast Lipids and Photosystem Activities in Barely Plants, *Biology of Plants*, 2004, **48**, 153-156.

Vela N., Martínez-Menchón M., Navarro G., Pérez-Lucas G., Navarro S., Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Groundwater by Heterogeneous Photocatalysis Under Natural Sunlight, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 2012, **232**, 32-40.

Venkatadri R., Peters R.W., Chemical Oxidation Technologies: Ultraviolet Light/hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide-assisted Photocatalysis, *J. Hazard. Mater.*, 1993, **10**, 107-149.

Virkutyte J., Varma R.S., Jegatheesan V., Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater, 1st Edition, ISBN: 9781843393160, IWA Publishing, London, UK, 2010.

Visser M.J., Cold, Clear, and Deadly, Retrieved, 2012-04-14, 2012.

Vogna D., Marotta R., Napoltano A., Andreozzi R., d'Ischia M., Advanced Oxidation of the Pharmaceutical Drug Diclofenac with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Ozone, *Water Res.*, 2004, **38**, 414-422.

Vosylieniğ M.-Z., Marėiulionienė D., Kazlauskienė N., Montvydienė D., Sveceviğius G., The Use of Biological Test Complex for the Water Toxicity Assessment, Lithuanian Society of Metaloecology. Vilnius. p. 16, 2003.

Wadhwa S, Panwar M.S., Agrawal A., Saini N., Patidar L.N., A Review on Pharmacognostical Study of *Lepidium Sativum*, *Advance Res. in Pharmaceuticals and Biolog.*, 2012, **2(IV)**, 316-323.

Walsh, A., Da Silva J.L.F., Wei S.-H., Körber C., Klein A., Piper L.F.J., DeMasi A., Kevin E. Smith, Panaccione G., Torelli P., Payne D.J., Bourlange A., Egdell R.G., Nature of the Band Gap of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Revealed by First-Principles Calculations and X-Ray Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100(16)**, 167402.

Walker C.H., *Organic Pollutants: An Ecotoxicological Perspective*, CRC Press, London, 2008.

Wang J., Bi Y., Pfister G., Henkelmann B., Zhu K., Schramm K.W., Determination of PAH, PCB, and OCP in Water from the Three Gorges Reservoir Accumulated by Semipermeable Membrane Devices (SPMD), *Chemosphere*, 2009, **75**(8), 1119-1127.

Wang S., Zhu Z., He J., Yue X., Pan J., Wang Z., Steroidal and Phenolic Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) in Surface Water of Bahe River, China: Distribution, Bioaccumulation, Risk Assessment and Estrogenic Effect on Hemiculter Leucisculus, *Environ. Pollut.*, 2018, **243**, 103–114.

Wang R., Ma X., Liu T., Li Y., Song L., Tjong S.C., Cao L., Wang W., Yu Q., Wang Z., Degradation Aspects of Endocrine Disrupting Chemicals: A review on Photocatalytic Processes and Photocatalysts, *Appl. Catal. A: General*, 2020, **597**, 117547.

Weatherly L.M., Kennedy R.H., Shim J., Gosse J.A., A Microplate Assay to Assess Chemical Effects on RBL-2H3 Mast Cell Degranulation: Effects of Triclosan without Use of an Organic Solvent, *J. Vis. Exp.*, 2013, 81, 50671.

Weber C.I., Peltier W.H., Norberg-King T.J., Horning W.B., Kessler F.A., Menkedick J.R., Neiheisel T.W., Lewis P.A., Klemm D.J., Pickering Q.H., Robinson E.L., Lazorchak J.M., Wymer L.J., Freyberg R.W., Short-term Methods for Estimating the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater Organisms, US Environmental Protection Agency, 600/4-891001, Environmental Monitoring Systems Laboratory, Cincinnati, OH, 1989.

Wei T.Y., Wan Chi-C., Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Phenol on TiO<sub>2</sub> Surface, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1992, **69**(2), 241-249.

Weldegebrerial G.K., Synthesis Method, Antibacterial and Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles for Azo Dyes in Wastewater Treatment: A review, *Inorg. Chem. Commun.*, 2020, 120, 108140.

Wenzl T., Simon R., Anklam E., Kleiner J., Analytical Methods for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Food and the Environment Needed for New food Legislation in the European Union, *Trends in Analytical Chem.*, 2006, **25**(7), 716-725.

Wong-Wah-Chung P., Rafqah S., Voyard G., Sarakha M., Photochemical Behaviour of Triclosan in Aqueous Solutions: Kinetic and Analytical Studies, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 2007, **191**(2-3), 201-208.

Woo O.T., Chung W.K., Wong K.H., Chow A.T., Wong P.K., Photocatalytic Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Intermediates Identification and Toxicity Testing, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **168**, 1192-1199.

Wu C.H., Kuo C.Y., Chang C.L., Homogeneous Catalytic Ozonation of C.I. Reactive Red 2 by Metallic Ions in a Bubble Column Reactor, *J. Hazard. Mater.*, 2008, **154**(1-3), 748–755.

Wu Q., Shi H., Adams C.D., Timmons T., Ma Y., Oxidative Removal of Selected Endocrine-disruptors and Pharmaceuticals in Drinking Water Treatment Systems, and Identification of Degradation Products of Triclosan, *Sci. Total Environ.*, 2012, **439**, 18-25.

Wundram M., Selmar D., Bahadir M., Representative Evaluation of Phytotoxicity - Reliability and Peculiarities, *Angew Bot*, 1997, **71**, 139-143.

Xia C., Jia Y., Tao M., Zhang Q., Tuning the Band Gap of Hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Sulfur Doping, *Physics Letters A*, 2013, **377**(31-33), 1943-1947.

Xiao H., Liu R., Zhao X., Qu J., Effect of Manganese ion on the Mineralization of 2,4-dichlorophenol by Ozone, *Chemosphere*, 2008, **72**, 1006–1012.

Xiao C., Wang L., Zhou Q., Huang X, Hazards of Bisphenol A (BPA) Exposure: A Systematic Review of Plant Toxicology Studies, *J. Hazard. Mater.*, 2020, **384**, 121488.

Xu A., Brillas E., Han W., Wang L., Sirés I., On the Positive Effect of UVC light During the Removal of Benzothiazoles by Photoelectro-Fenton with UVA Light, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2019, **259**, 118127.

Yang, L., Hu C., Nie Y., Qu J., Catalytic Ozonation of Selected Pharmaceuticals Over Mesoporous Alumina-supported Manganese Oxide, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**(7), 2525–2529.

Yang S., Song Y., Chang F., Wang K., Evaluation of Chemistry and Key Reactor Parameters for Industrial Water Treatment Applications of the UV/O<sub>3</sub> Process, *Environ. Res.*, 2020, **188**, 109660.

Yatmaz H.C., Akyol A., Bayramoglu M., Kinetics of the Photocatalytic Decolorization of an Azo Reactive Dye in Aqueous ZnO Suspensions, *Indus. Eng. Chem. Res.*, 2004, **43**(19), 6035-6039.

Yu J.C., Kwong T.Y., Luo Q., Cai Z., Photocatalytic Oxidation of Triclosan, *Chemosphere*, 2006, **65**, 390–399.

Yuval A., Eran F., Janin W., Oliver O., Yael D., Photodegradation of Micropollutants Using V-UV/UV-C Processes; Triclosan as a Model Compound, *Sci. Total Env.*, 2017, **601–602**, 397–404.

Zadeh C.M., Saify A., Shalika H., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHS) along the Eastern Caspian Sea Coast, *Global J. Environ. Res.*, 2010, **4**(2), 59-63.

Zhao L., Ma J., Sunb Z., Zhai X., Catalytic Ozonation for the Degradation of Nitrobenzene in Aqueous Solution by Ceramic Honeycomb-supported Manganese, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2008, **83**, 256–264.

Zhao L., Ma J., Sunb Z., Zhai X., Mechanism of Heterogeneous Catalytic Ozonation of Nitrobenzene in Aqueous Solution with Modified Ceramic Honeycomb, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2009, **89**, 326–334.

Zhang H., Chen G., Bahnemann D.W., Photoelectrocatalytic Materials for Environmental Applications, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 5089-5121.

Zhang W., Zhou L., Deng H., Ag Modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composites with Enhanced Visible-light Photocatalytic Activity for Diclofenac Degradation, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2016, **423**, 270-276.

Zhang H., He Y., Lai L., Yao G., Lai B., Catalytic Ozonation of Bisphenol A in Aqueous Solution by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MnO<sub>2</sub> Magnetic Composites: Performance, Transformation Pathways and Mechanism, *Sep. Purif. Technol.*, 2019, **245**, 116449.

Zhou H., Smith D.W., Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment, *J. Environ. Eng. Sci.*, 2002, **1**, 247–264.

Zúñiga-Benítez H., Aristizábal-Ciro C., Peñuela G.A., Heterogeneous Photocatalytic Degradation of the Endocrine-Disrupting Chemical Benzophenone-3: Parameters Optimization and by-products Identification, *J. Environ. Manage.*, 2016, **167**, 246–258.

Zúñiga-Benítez H., Peñuela G.A., Methylparaben Removal Using Heterogeneous Photocatalysis: Effect of Operational Parameters and Mineralization/Biodegradability Studies, *Env. Sci. Pollut.*, 2017, **24**, 6022–6030.

Zyoud A., Zu'bi A., Helal M.H.S., Park D., Campet G., Hilal H.S., Optimizing Photo-mineralization of Aqueous Methyl Orange by Nano-ZnO Catalyst Under Simulated Natural Conditions, *J. Environ. Health Sci. Eng.*, 2015, **13**, 46.

## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

**Topkaya E.**, Arslan A., Yatmaz H. C., Diclofenac Degradation by Ozone-Based Oxidation Processes: PROMETHEE Method, Kinetic and Cost-Effectiveness Study., *Ozone: Sci. Eng.*, 2021, **43**(2), 136–146.

**Topkaya E.**, Arslan A., Investigation of Bisphenol A Solutions Treatability by Using Ozone Based Oxidation Processes, *4th International Conference on Environmental Science and Technology- ICOEST*, Kiev, Ukrayna, 19-23 Eylül 2018.

**Topkaya E.**, Arslan A., Treatability of Bisphenol A Aqueous Solutions with Advanced Oxidation Processes By Based on Ozonation, *3.International Conference on Civil and Environmental Engineering-ICOCEE*, İzmir, Türkiye, 24-27 Nisan 2018.

## ÖZGEÇMİŞ

Eylem TOPKAYA; İlk, Orta ve Lise eğitimini Gebze’de tamamladı. 2004-2009 yılları arasında Uludağ Üniversitesi, Mühendislik - Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü lisans eğitiminden mezun oldu. 2011 yılında başladığı Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü (GYTE), Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans eğitimini 2014 yılında bitirdi. 2014 yılı Şubat ayında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda Doktora eğitimine başladı. 2013 yılı Eylül ayından beri Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

