

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SULU ÇÖZELTİLERDEN ALKOLETOKSİLATLARIN KİMYASAL
YÖNTEMLER İLE ARITIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çisem ECER

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SULU ÇÖZELTİLERDEN ALKOLETOKSİLATLARIN KİMYASAL
YÖNTEMLER İLE ARITIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Çisem ECER
501091768**

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Işık KABDAŞLI

HAZİRAN 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501091768 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Çisem ECER**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**SULU ÇÖZELTİLERDEN ALKOLETOKSİLATLARIN KİMYASAL YÖNTEMLER İLE ARITIMI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. N. Işık KABDAŞLI**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. N. Işık KABDAŞLI**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. İdil ARSLAN ALATON

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Miray BEKBÖLET

Boğaziçi Üniversitesi

Teslim Tarihi : **3 Mayıs 2012**

Savunma Tarihi : **8 Haziran 2012**

ÖNSÖZ

Öncelikle tez konumun seçmemde bana yardımcı olan, tezimin her aşamasında bilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam Prof. Dr. Işık KABDAŞLI' ya teşekkür ederim.

Çalışmam esnasında bilgi, deneyim ve görüşleriyle tezime olan önemli katkılarından dolayı sayın hocam Prof. Dr. Olcay TÜNAY'a teşekkür ederim.

Yalnızca tez çalışmam boyunca değil, İstanbul Teknik Üniversitesi'nde bulunduğum süre içerisinde üstesinden gelmek zorunda olduğum her görevde benden destek ve yardımını esirgemeyen, bu süreçte sürekli yeni şeyler öğrenmemi sağlayan değerli ve sevgili hocam Tuğba ÖLMEZ HANCI'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İlgisi ve sevgisiyle yardımını ve desteğini tüm içtenliğiyle göstermiş olan sevgili Emel TOPUZ'a; zor ve stresli günlerime rağmen neşeleriyle bana destek veren oda arkadaşlarım İlker AKMIRZA, Börte KÖSE ve Fatih YILMAZ'a çok teşekkür ederim. çu

Didem BİLEN'e yedi senelik arkadaşlığı, çok zor geçen son bir senem boyunca bana gösterdiği sabır, sevgi ve destek için teşekkür ederim. İyi ki varsın!

Sevgi ve desteklerini yanımda olamasalar da her an hissettiğim annem Betül ACAR'a, babam Necip ECER'e, dedem Necdet ECER'e ve babaannem Anneliese ECER'e sonsuz teşekkürler.

Haziran 2012

Çisem Ecer
(Çevre Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. YÜZEY AKTİF MADDELER.....	3
2.1 Yüzey Aktif Maddelerin Tanımı ve Gelişimi	3
2.2 Yüzey Aktif Maddelerin Yapısı ve Sınıflandırması.....	4
2.2.1 Yüzey aktif maddelerin yapısı	4
2.2.2 Yüzey aktif maddelerin sınıflandırması	6
2.2.2.1 Anyonik yüzey aktif maddeler	6
2.2.2.2 Katyonik yüzey aktif maddeler	7
2.2.2.3 Amfoterik yüzey aktif maddeler	8
2.2.2.4 Noniyonik yüzey aktif maddeler	9
2.3 Alkol Etoksilatlar	15
2.3.1 Alkol etoksilatların genel özellikleri ve üretimleri	15
2.3.2 Alkol etoksilatların kimyasal yapıları	16
2.3.3 Alkol etoksilatların insan ve çevre sağlığı üzerindeki etkileri	19
2.3.4 Alkol etoksilatların biyolojik parçalanabilirlikleri ve oksidasyon özellikleri	22
2.3.5 Alkol etoksilatların arıtılabilirlikleri	25
2.3.5.1 Alkol etoksilatların biyolojik arıtılabilirlikleri ile ilgili yapılmış çalışmalar	25
2.4 Koagülasyon.....	29
2.5 Elektrokoagülasyon.....	31
2.6 Fotokatalitik Oksidasyon	35
2.6.1 Fotokatalitik proses verimine etki eden faktörler.....	38
2.6.1.1 Fotokatalizörün yapısı ve konsantrasyonu	38
2.6.1.2 Substrat konsantrasyonu ve cinsi	39
2.6.1.3 Işık yoğunluğu.....	39
2.6.1.4 Ortamın pH'sı	40
2.6.1.5 Ortamın sıcaklığı.....	40
3. MATERYAL-YÖNTEM.....	41
3.1 Deneysel Çalışmanın Planlanması	41
3.2 Alkol Etoksilat (Brij 30) Model Kirleticisi	42
3.3 Fotokatalitik Oksidanlar (Degussa P25 ve Aeroxide P2)	43
3.4 Deney Düzenekleri.....	43

3.4.1	Elektrokoagülasyon reaktörü.....	43
3.4.2	Fotoreaktör ve ışık kaynağı	44
3.5	Analitik Ölçümler.....	45
3.5.1	Brij 30 ölçümleri	45
3.5.2	TOK ölçümleri	46
3.5.3	pH ölçümleri.....	47
3.6	Analitik Ölçümler Öncesi Uygulanan Ön İşlemler	47
3.7	Deneylerin Yürütülüşü	47
3.7.1	Koagülasyon-flokülasyon deneylerinin yürütülüşü	47
3.7.2	Elektrokoagülasyon deneylerinin yürütülüşü	47
3.7.3	Fotokatalitik oksidasyon deneylerinin yürütülüşü	48
4.	DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	49
4.1	Koagülasyon Deney Sonuçları	49
4.2	Elektrokoagülasyon Deney Sonuçları	50
4.3	TiO ₂ /UV-A Fotokatalitik Oksidasyon Deney Sonuçları	53
4.3.1	Aeroxide PF2 TiO ₂ ile yürütülen fotokatalitik oksidasyonu deney sonuçları	53
4.3.2	Degussa P25 TiO ₂ ile yürütülen fotokatalitik oksidasyon deney sonuçları	56
5.	SONUÇLARIN DEĞERLENDİRMESİ	73
EKLER.....		83

KISALTMALAR

TOK	: Toplam Organik Karbon
YAM	: Yüzey Aktif Madde
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ABS	: Alkil Benzen Sülfonat
AS	: Alkil Sülfat
AES	: Alkil Eter Sülfat
AOS	: Olefin Sülfonat
SAS	: İkincil Alken Sülfonat
DTDMAC	: Ditallow dimetil amonyum klorür
DEEDMAC	: Dihidroksietil dimetil amonyum klorürün ditallow esteri
LDEQ	: 2,3 dihidroksi propanetrimetil amonyum klorürün ditallow esteri
EQ	: Trihidroksietilmetil amonyum klorürün ditallow esteri
AO	: Alkildimetilamin N-oksit
APAO	: Alkilamidopropilamin N-Oksit
Bt	: Alkilbetain
APB	: Alkilamidpropilbetain
AE	: Alkol etoksilatlar
APE	: Alkil fenol etoksilatlar
PEG	: Polietilen glikol
TOFA	: Uzun zincirli yağ asidi
NPE	: Nonil fenol etoksilat
OPE	: Oktifenol etoksilatlar
NP	: Nonilfenol
AB	: Avrupa Birliği
CMC	: Kritik Misel Konsantrasyonu
CAC	: Kritik Çökme Konsantrasyonu
QSAR	: Kantitatif Yapı Aktivite İlişkileri
QSPR	: Kantitatif Yapı Özelliği İlişkileri
LAS	: Lineer alkil benzen sülfonat
LAE	: Lineer alkil etoksilatlar
AOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
PVDF	: Polivinilide diflorit

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Anyonik yüzey aktif maddeler (Barcelo, 2004).	7
Çizelge 2.2: Katyonik yüzey aktif maddeler (Barcelo, 2004).	8
Çizelge 2.3: Amfoterik yüzey aktif maddeler (Barcelo, 2004).	9
Çizelge 2.4: ABD'deki atıksu arıtma tesislerinde alkol etoksilat giderimi (Morral ve diğ., 2005)	29
Çizelge 2.5 : Bazı yarı iletkenlerin pH'sı 1 olan sulu çözeltilerindeki değerlik ve iletkenlik band enerjileri (Sağlam, 2008).	36
Çizelge 3.1 : Brij 30'un kimyasal yapısı ve fizikokimyasal özellikleri (Sciencelab Inc, 2005)	42
Çizelge 4.1: Koagülasyon deney sonuçları.....	49
Çizelge 4.2: 1 ve 1,5 g/L Aerioxide PF2 TiO ₂ dozajında numunenin orijinal pH'sında (pH ₀ ~6) yürütülen deneme sonuçları (10 ve 240 dakika reaksiyon süresi).	55
Çizelge 4.3: 1 ve 1,5 g/L Aerioxide PF2 TiO ₂ dozajında pH 3'de yürütülen deneme sonuçları (10 dakika reaksiyon süresi).....	55
Çizelge 4.4: 1g/L Degussa P25 TiO ₂ dozajında numunenin orijinal pH'sında (pH ₀ ~6) yürütülen deneme sonuçları (15 dakika reaksiyon süresi).	56
Çizelge 4.5: 1,5 g/L Degussa P25 TiO ₂ dozajında numunenin orijinal pH'sında (pH ₀ ~6) yürütülen deneme için sonuçlar (15 dakika reaksiyon süresi).	57
Çizelge 4.6: 1 g/L Degussa P25 TiO ₂ dozajında numunenin orijinal pH'sında (pH ₀ ~6) yürütülen deneme sonuçları (240 ve 480 dakikalık reaksiyon süresi).....	60
Çizelge 4.7: 1,5 g/L Degussa P25 TiO ₂ dozajında numunenin orijinal pH'sında (pH ₀ ~6) yürütülen deneme sonuçları (240 ve 480 dakikalık reaksiyon süresi).....	61
Çizelge 4.8: 1 g/L Degussa P25 TiO ₂ dozajında pH 3'de yürütülen deneme sonuçları (10 ve 15 dakikalık reaksiyon süresi).	63
Çizelge 4.9: 1,5 g/L Degussa P25 TiO ₂ dozajında pH 3'de yürütülen deneme sonuçları (10 ve 15 dakikalık reaksiyon süresi).....	65
Çizelge 4.10: 1 g/L Degussa P25 TiO ₂ dozajında pH 3'de yürütülen deneme sonuçları (60 dakikalık reaksiyon süresi).	67
Çizelge 4.11: 1 g/L Degussa P25 TiO ₂ dozajında pH 3'de yürütülen deneme sonuçları (240 ve 480 dakikalık reaksiyon süresi).....	68
Çizelge 4.12: 1,5 g/L Degussa P25 TiO ₂ dozajında pH 3'de yürütülen deneme sonuçları (240 ve 480 dakikalık reaksiyon süresi).....	69

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Yüzey aktif maddelerin hidrofilik ve hidrofobik kısımları (URL-2).	5
Şekil 2.2: Yaygın olarak kullanılan hidrofobik ve hidrofilik kısımlardan bazıları (Barcelo, 2003).	5
Şekil 2.3: Nonilfenolün kimyasal yapısı (Integrated risk assessment, 2004).	13
Şekil 2.4: Nonilfenol etoksilatın kimyasal yapısı (Kitis ve diğ., 1998).	13
Şekil 2.5: Alkol etoksilatların değişen toksisitesi (Fernandez ve diğ., 2004).	23
Şekil 2.6: Alkol etoksilatların anaerobik bozunma reaksiyonu (Huber ve diğ., 2000).	24
Şekil 2.7: Husmann ünitesi: (A) depolama tankı, (B) havalandırma kanalı, (C) durultucu, (D) hava pompası, (E) deşarj toplama tankı (Symanski ve diğ., 2000).	27
Şekil 2.8: Denitrifikasyon hazneli sürekli akışlı aktif çamur (A) depolama tankı, (B) denitrifikasyon haznesi, (C) havalandırma kanalı, (D) durultucu, (E) deşarj toplama tankı (Symanski ve diğ., 2000).	28
Şekil 2.9: İki elektrotlu bir elektrokoagülasyon hücresinin şematik gösterimi (Cominellis ve Chen, 2010).	33
Şekil 2.10: TiO ₂ üzerinde gerçekleşen fotokatalitik reaksiyonlar (URL-7).	37
Şekil 3.1: Fotorektör ve üç boyunlu quartz reaktör.	44
Şekil 3.2: Fotorektörde gerçekleştirilen ışık yoğunluğu ölçümü.	44
Şekil 3.3: Brij30 kalibrasyon eğrisi ve denklemi (Gülhan, 2012).	46
Şekil 4.1: Kogulan konsantrasyonuna göre Brij 30 ve TOK değişimleri.	50
Şekil 4.2: Farklı akım yoğunluklarında yürütülen elektrokoagülasyon deneylerinde zamana bağlı ölçülen Brij 30 konsantrasyonları.	51
Şekil 4.3: Farklı akım yoğunluklarında yürütülen elektrokoagülasyon deneylerinde zamana bağlı ölçülen TOK konsantrasyonları.	52
Şekil 4.4: Elektrolit içeriğindeki NaCl konsantrasyonuna göre Brij 30 değişimi.	52
Şekil 4.5: Elektrolit içeriğindeki NaCl konsantrasyonuna göre TOK değişimi.	53
Şekil 4.6 : 1 ve 1,5 g/L Aeroxide PF2 TiO ₂ dozajında pH 3’de yürütülen deneyde Brij 30 değişimi.	54
Şekil 4.7: Farklı Degussa P25 TiO ₂ dozajlarında yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinde zamana karşı ölçülen normalize Brij 30 değerleri (t _r = 10 dakika ve pH _{orijinal} ~6).	58
Şekil 4.8: Farklı Degussa P25 TiO ₂ dozajlarında yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinde zamana karşı ölçülen normalize Brij 30 değerleri (t _r = 15 dakika ve pH _{orijinal} ~6).	59
Şekil 4.9: Farklı Degussa P25 TiO ₂ dozajlarında yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinde zamana karşı ölçülen normalize TOK değerleri (t _r = 240 dakika ve pH ₀ = orijinal).	62
Şekil 4.10: Farklı Degussa P25 TiO ₂ dozajlarında yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinde zamana karşı ölçülen normalize TOK değerleri (t _r = 480 dakika ve pH ₀ = orijinal).	62

Şekil 4.11: 1 g/L Degussa P25 TiO ₂ dozajında UV-A ışınımı altında yürütülen denemelerde çözelti pH'sının Brij 30 giderimi üzerine etkisi.	64
Şekil 4.12: Farklı Degussa P25 TiO ₂ dozajlarında yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinde zamana karşı ölçülen normalize Brij 30 değerleri (t _r = 15 dakika ve pH ₀ = 3).	66
Şekil 4.13: Farklı Degussa P25 TiO ₂ dozajlarında yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinde zamana karşı ölçülen normalize Brij 30 değerleri (t _r = 10 dakika ve pH ₀ = 3).	66
Şekil 4.14: 1,5 g/L Degussa P25 TiO ₂ dozajında UV-A ışınımı altında yürütülen denemelerde çözelti pH'sının Brij 30 giderimi üzerine etkisi.	67
Şekil 4.15: Farklı Degussa P25 TiO ₂ dozajlarında yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinde zamana karşı ölçülen normalize TOK değerleri (t _r = 240 dakika ve pH ₀ = 3).	69
Şekil 4.16: Farklı Degussa P25 TiO ₂ dozajlarında yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinde zamana karşı ölçülen normalize TOK değerleri (t _r = 480 dakika ve pH ₀ = 3).	70
Şekil 4.17: Farklı başlangıç pH' larında yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinde zamana karşı ölçülen normalize TOK değerleri (t _r = 240 dakika ve Degussa P25 TiO ₂ = 1 ve 1,5 g/L).	71
Şekil 4.18: Farklı başlangıç pH' larında yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinde zamana karşı ölçülen normalize TOK değerleri (t _r = 480 dakika ve Degussa P25 TiO ₂ = 1 ve 1,5 g/L).	71

SULU ÇÖZELTİLERDEN ALKOLETOKSİLATLARIN KİMYASAL YÖNTEMLER İLE ARITIMI

ÖZET

Düşük köpürme özelliğine sahip, soğuk suda iyi çözünebilen ve bu özellikleri nedeniyle düşük konsantrasyonlarda bile etkili olan noniyonik yüzey aktif maddeler çok geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Noniyonik yüzey aktif maddelerden nonil fenol etoksilatlar kısa süre öncesine kadar yüzey aktif madde pazarının % 80'ini oluşturan türler olarak bu pazarda ciddi bir paya sahiptiler. Sucul ortamda yarattıkları olumsuz etkiler anlaşılan kadar nonil fenol etoksilatlar kağıt, tekstil, deri, gıda, boya gibi bir çok endüstriyi kapsayan geniş bir yelpazede yaygın olarak kullanılmaktaydılar. Ancak 1990'lı yılların başlarında endokrin bozucu ve toksik etkilerinin fark edilmesinin ardından nonil fenol etoksilatların yerine kullanılabilecek başka bir noniyonik yüzey aktif madde arayışına girilmiştir. Geline bu aşamada birinci alternatif olarak toksik etkileri bilinmeyen, yüksek biyolojik bozunurluğa sahip ve yüzey aktif madde olarak uygulamada nonil fenol etoksilatları ikame edebilecek nonil alkol etoksilatlar görülmektedir. Bahsedilen özellikleri nedeniyle nonil alkol etoksilatların üretimleri ve kullanımları gün geçtikçe artmakta ve yaygınlaşmaktadır.

Her ne kadar bilinen herhangi toksik, kanserojenik veya mutajenik etkiye sahip olmasalar da, giderek artan miktarda üretilen ve kullanılan alkol etoksilatların arıtılabilirliklerinin araştırılması ihtiyacı doğmuştur. Literatürde alkol etoksilatların biyolojik olarak arıtılabilirlikleri ile ilgili gün geçtikçe artan sayıda araştırma yer almasına karşın söz konusu yüzey aktif maddelerin fiziko-kimyasal, elektrokimyasal ve fotokimyasal arıtılabilirlikleri ile ilgili sınırlı ve yetersiz sayıda araştırma mevcuttur.

Bu çalışmanın amacı alkol etoksilatlara örnek teşkil etmek üzere seçilen polioksietilen (4) loril eter (Brij 30)'in 20 mg/L konsantrasyonundaki sulu çözeltilerinin koagülasyon, elektrokoagülasyon ve TiO_2 /UV-A fotokatalitik oksidasyon prosesleri esas alınarak fizikokimyasal ve kimyasal yöntemler ile arıtılabilirliğinin incelenmesi ve maksimum Brij 30 ve organik madde (TOK) giderimini sağlayacak en uygun proses reaksiyon koşullarının belirlenmesidir.

Yukarıda belirtilen amaç doğrultusunda yürütülen deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar koagülasyon-flokülasyon ve çelik elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon proseslerinin gerek Brij 30 gerekse organik madde gideriminde istenilen verimi sağlamadığını göstermiştir. İki farklı TiO_2 katalizörü kullanılarak yürütülen fotokatalitik oksidasyon deneylerinde Aeroxide PF2 heterojen katalizörü ile yine istenilen düzeyde giderme verimleri elde edilememiştir. Buna karşılık Degussa P25 TiO_2 heterojen katalizörü kullanılarak yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinde uygun reaksiyon koşulları seçildiğinde gerek Brij 30'un tamamı giderilmiş, gerekse %90 civarında organik madde minerilizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu sonuçlardan hareketle Degussa P25 TiO_2

heterojen katalizörü kullanılarak UV-A ışınımı altında alkol etoksilatları temsil etmek üzere seçilen polioksietilen (4) loril eterin sulu çözeltilerden uygun reaksiyon koşulları seçildiğinde etkin şekilde artırıldığı sonucuna varılmıştır.

TREATMENT OF AQUEOUS ALCOHOL ETHOXYLATES SOLUTION BY CHEMICAL TREATMENT PROCESSES

SUMMARY

Nonionic surfactants have low foaming properties, are highly soluble in cold water and are effective even in very low concentrations in water. Because of these advantages, nonionic surfactants are widely used surface active substances especially in the industries such as leather, food, pulp and paper, cosmetics etc.

Nonylphenol ethoxylates which used to dominate the surfactant market with a consumption rate of 80 %, have been the most preferred nonionic surface active compound. Nonylphenol ethoxylates are functionally used as cleaning and washing agents, surface active agents and foaming agents. The industrial activities use nonylphenol ethoxylates for industrial and institutional cleaning, textile auxiliaries, leather auxiliaries, emulsion polymerization, agricultural pesticides, cosmetics, cleaning products and office products such as correction fluids and ink.

In early 90's the toxic and endocrine disrupting effects of nonylphenol ethoxylates in the aquatic environment have been revealed. Nonylphenol, a breakdown product of nonylphenol ethoxylates, has been shown to mimic the action of the female hormone oestrogen. Concerns have focused on the potential for nonylphenol and nonylphenol ethoxylates to cause feminisation in wildlife, such as fish exposed to nonylphenol and nonylphenol ethoxylates contaminated effluents, as well as being a potential factor in the increasing incidence of reproductive organ disorders and decreasing sperm counts in men. Whereas nonylphenol ethoxylates is reasonably readily degradable, its breakdown product nonylphenol is more persistent. It has been determined that these compounds exhibit the estrogenic activity by mimicking the hormones mentioned. Especially in the aquatic environment, fishes are the most affected organisms. It is known that nonylphenol ethoxylates are also very slowly biodegradable and have bioaccumulating property. After realizing the adverse effects of nonylphenol ethoxylates in the environment, especially in aquatic environment, several countries have been taken act by regulations restricting production and consumption of nonylphenol ethoxylates.

It was necessary to replace nonylphenol ethoxylates with another nonionic surface active agent. At this point alcohol ethoxylates seem to be the most appropriate alternative due to it's high biodegradability, low toxicity, high water solubility and surface active effectiveness. Alcohol ethoxylates are the second largest group of surfactants in terms of manufacture (after linear alkylbenzenesulphonates) and the main group of non-ionic surfactants.

The main area of alcohol ethoxylate application is in the manufacture of washing powders, liquids etc. Alcohol ethoxylates are classified as easily biodegradable surfactants, in contrast to previously used oxyethylated alkylphenols or oxyethylene-oxypropylene block copolymers.

However, the massive stream of alcohol ethoxylates directed into sewage systems and then to sewage treatment, is required strict control in order to prevent pollution of the aquatic environment. A very important chain in this control is the examination of the biodegradability of surfactants prior to their uses in washing powder formulations. After replacing nonylphenol ethoxylates, production and consumption of alcohol ethoxylates have rapidly increased. This progression brought on the requirement of knowledge on the treatability, biodegradability and toxicity properties of alcohol ethoxylates. There are several research on the biodegradability of nonyl alcohol ethoxylates, however there are very little information about the chemical treatability of these compounds.

The purpose of this study is to investigate the treatability of alcohol ethoxylates in aqueous solutions by coagulation, electrocoagulation and TiO_2 /UV-A photocatalytic oxidation processes and to determine the optimum process conditions for the most effective treatment process. As a model nonyl alcohol ethoxylate compound poly(oxyethylene) (4) loryl ether, Brij30 was selected to be used in the experiments. This study consists of seven chapters.

In the first chapter, the purpose and scope of the study was described briefly.

In the second chapter, classification of surfactants, properties of surfactants, a brief explanation about toxicity of nonylphenol ethoxylates, properties of alcohol ethoxylates and treatability of alcohol ethoxylates were defined.

In the third chapter, fundamentals of coagulation and electrocoagulation were defined. Basic chemicals' reactions which occur during these processes were explained.

In the fourth chapter, photochemical oxidation process was described, the fundamentals and basic reactions were explained. The factors which effecting photocatalytic activity were also explained in the end of the chapter.

In the fifth chapter, the materials and methods were introduced which were used during the experimental part of the thesis. Since three different processes were used, three different treatment methods were explained. These processes were: classical coagulation-flocculation process, electrocoagulation process and TiO_2 catalyzed photocatalytic oxidation process. For every process the same analytical analysis were applied to the samples in order to follow the treatment efficiency such as colourimetric surfactant determination and TOC analysis.

In the sixth chapter all of the experimental results were evaluated and discussed.

In the last chapter of the study the results were briefly evaluated and the most important results were stressed by the explanation of importance.

In this experimental study, three different chemical treatment alternatives were evaluated and it was determined that only one of them was suitable to treat model pollutant, Brij 30 compound from its aqueous solution.

The first alternative was classical coagulation-flocculation process derived in different coagulant (FeCl_3) concentrations varying between 100 and 1000 mg/L, in pH 6.5 and 20 mg/L Brij 30 concentration. In this process the least Brij 30 removal was observed with 25% Brij 30 removal in 100 mg/L FeCl_3 dosage and the highest Brij 30 removal efficiency was achieved with 39% in 750 mg/L FeCl_3 dosage. These results showed that coagulation-flocculation process was not practical for removing Brij 30 from its aqueous solution.

The second process was electrocoagulation process using stainless steel electrodes and NaCl as electrolyte. Electrocoagulation experiments were conducted at original pH of 20 mg/L Brij 30 solution (~ 6), various NaCl concentrations (500, 1000, 1500, 2000 mg NaCl/L) and two different current densities (9,3 and 18,6 mA/cm²). When experimental results were evaluated; in 500 mg/L NaCl concentration, current density of 18,6 mA/cm² after 180 minutes 70 % of Brij 30 removal was achieved. In the coagulation-flocultion experiments there was no significant removal result neighter in Brij 30 nor in TOC.

The last but the most effective process was photocatalytic oxidation using TiO₂ as catalyst under UV-A radiation. In this experiments firstly two different TiO₂ types (Degussa P25 and Aeroxide P2) were compared and it was proved that Degussa P25 was significantly more effective than Aeroxide P2 in removing Brij 30 and TOC. The experiments were conducted in 20 mg/L Brij 30 concentrations, in two different pH (original pH ~ 6 and pH= 3) to determine the effect of initial pH, in two different TiO₂ concentrations (1 and 1.5 g/L) to determine the effect of TiO₂ dosages and for the selected test periods (5, 10, 15, 60, 240, 480 minutes). The aim of experiments were to determine the optimum process terms. In these experiments that in the original pH of 20 mg/L Brij 30 solution (~ 6) and 1 g/L Degussa P25 TiO₂ dosage after 15 minutes more than 96% Brij 30 removal was obtained. Under these experimental conditions only after 240 minutes 64% TOC removal was achieved. After increasing the Degussa P25 TiO₂ dosage to 1.5 g/L, after 480 minutes of photocatalytic oxidation TOC removal increased to 86 %. In general after decreasing the pH to 3 resulted in decreases the Brij 30 removal efficiencies.

The experimental results showed that coagulation-flocultion and electrocoagulation processes were not suitable effective treatment methods in removing Brij 30 from aqueous solutions. Additionally very limited organic matter removal efficiencies in terms of TOC could be obtained by applying these processes. The most effective process was photocatalytic oxidation under UV-A radiation from the three different processes. By using photocatalytic oxidation it is possible to remove practically all of the model pollutant and most of the TOC from the water under mentioned conditions. Even in short reaction periods (15 minutes) high rates of Brij 30 removals are achieved but longer experiment periods (240-480 minutes) are needed in order to reach significant TOC removals.

1. GİRİŞ

Noniyonik yüzey aktif maddelerden en yaygın olarak kullanılan tür olan nonil fenol etoksilatlar kısa bir süre öncesine kadar yüzey aktif madde pazarının %80'ini oluşturmakta ve kozmetik, kağıt, tekstil, metal, petrol, boya olmak üzere pek çok endüstride kullanılmaktadırlar. Düşük köpürme özellikleri, yüksek ıslatma özellikleri ve soğuk suda dahi yüksek çözünürlükleri nedeniyle nonil fenol etoksilatlar tercih edilen noniyonik yüzey aktif maddeler arasında yer almaktadır. Ancak bu bileşiklerin toksik ve biyolojik olarak canlı organizmalarda birikicilik özelliklerine ilave olarak yavaş biyolojik bozunma hızları söz konusu bu maddelerin kullanımında bazı yasal düzenlemelerin uygulamaya konmasına yol açmıştır. Özellikle sucul ortamlarda tespit edilen endokrin bozucu etkileri sebebiyle bu bileşiklerin bazı ülkelerde kullanımları ve üretimleri sınırlandırılmıştır. Bu tip uygulamaların yaygınlaşması sonucu daha az toksik ve biyolojik olarak kolay ayrışabilen yüzey aktif madde geliştirilmesi ihtiyacı doğmuştur. Bu ihtiyaca cevap vermek üzere alkol etoksilatların kullanımı gündeme gelmiştir. Ancak bu maddelerin toksikolojik, mutajenik ya da kanserojenik etkileri, sucul ortamdaki davranışları, biyolojik bozunabilirlikleri, toksisiteleri ve arıtılabilirlikleri hakkında yeterli bilgi birikimi mevcut değildir.

Literatüre de bakıldığında alkol etoksilatların aerobik ve anaerobik biyolojik arıtılabilirlikleri üzerine çeşitli çalışmalar bulmak mümkündür. Bu bileşiklerin biyolojik olarak arıtılabilirliklerinin yüksek olduğu bilgisine ve oksijenli ve oksijensiz ortamdaki olası parçalanma yolunun ne olacağına dair birçok çalışma yapılmıştır. Ancak alkol etoksilatların kimyasal arıtılabilirliğine dair literatürde çok kısıtlı sayıda çalışma mevcuttur.

Yukarıda bahsedilen araştırma ihtiyacından hareketle, bu tez çalışmasında alkol etoksilatları örnek teşkil etmek üzere seçilen polioksietilen (4) loril eter (Brij 30)'in sulu çözeltilerinin koagülasyon, elektrokoagülasyon ve $TiO_2/UV-A$ fotokatalitik oksidasyon prosesleri esas alınarak fizikokimyasal ve kimyasal yöntemler ile arıtılabilirliğinin incelenmesi ve maksimum Brij 30 ve organik madde (TOK)

giderimini sağlayacak en uygun proses reaksiyon koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bu bilgilerin ışığında yapılmış olan tez çalışmasında alkol etoksiltların kimyasal yöntemlerle arıtılabilirliği araştırılmıştır. Seçilmiş olan Brij 30 kimyasalının sulu eltisiyle yürütülen deneylerde söz konusu bileşiğin koagülasyon, elektrokoagülasyon ve fotokatalitik oksidasyonla arıtılabilirlikleri araştırılmıştır. Deneysel alışma yedi bölümden oluşmaktadır.

Birinci bölümde çalışmanın amaç ve kapsamı açıklanmıştır.

İkinci bölümde yüzey aktif maddelerin tanımı, sınıflandırılması ve özelliklerinden bahsedilmiş; alkol etoksilatlarla ilgili daha ayrıntılı bilgi verilerek fiziko-kimyasal özellikleri ve arıtılabilirlikleri ile ilgili yapılmış olan çalışmalara yer verilmiştir.

nc bölümde koagülasyon ve elektrokoagülasyon prosesleriyle ilgili temel bilgiler verilmiştir. Bu proseslerin uygulanması sırasında gerçekleşen temel reaksiyonlar ve bu proseslerin uygulama alanları ile ilgili zet bilgi bu bölümde yer almaktadır.

Dördüncü bölümde fotokatalitik oksidasyonun temelleri, oksidasyon sırasında gerçekleşen temel reaksiyonlar ve TiO_2 yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar açıklanmıştır.

Altıncı bölümde deney sonuçları ve sonuçlarla ilgili tartışma yer almaktadır.

Yedinci ve son bölümde deney sonuçlarının bir zeti ve bu sonuçların değerlendirmesi bulunmaktadır.

2. YÜZEY AKTİF MADDELER

2.1 Yüzey Aktif Maddelerin Tanımı ve Gelişimi

Yüzey aktif maddeler (YAM), düşük konsantrasyonlarda bulunması halinde sistemdeki yüzeylere ya da arayüzlere adsorblanarak, belirli bir seviyeye kadar bu yüzeylerin (ya da arayüzlerin) serbest enerjilerini değiştirme özelliğine sahip olan maddelerdir. Arayüzey birbirleriyle karışmayan iki faz arasındaki sınır olarak tanımlanmaktadır. Genellikle hava veya gazdan oluşan yüzey tek bir arayüzey olarak kabul edilmektedirler (Rosen, 2004). Yüzey aktif maddelerin karışmayan fazları birbirinden ayırarak arayüzler üzerinde birikip arayüzdeki gerilimi azaltırlar (Zoler ve Broze, 1999). Bu özellikleri sebebiyle yüzey aktif maddeler; gıda, metalurji, eczacılık, tıp, boya ve cila sanayinin (Barcelo, 2003) yanında evsel ve kişisel temizlik amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Sabunların ve deterjanların içerisinde bulunan ve bir yüzeyin “temizlenmesini” sağlayan etken madde söz konusu yüzey aktif maddelerdir.

İnsan eliyle üretilmiş ve günümüze kadar gelmiş ilk yüzeyaktif madde olarak bilinen sabun, kimyasal olarak bakıldığında aslen suda çözünmeyen yağ asidi ile bir alkali metalin ya da organik kökün karboksilik asit tuzu oluşturması sonucu meydana gelir. Sözü geçen karboksilik asit tuzu, etkili derecede yüzey aktivitesi üretebilecek seviyede suda çözünmektedir. Alkali metal sabunları 2300 seneden beri kullanılan maddelerdir. İlk sabun üretimi; hayvan yağı ile odun ve diğer bitkilerin potasyumkarbonat içeren küllerinin su ile kaynatılarak yağın serbest yağ asidine dönüştürülerek sabunlaştırılmasıyla üretilmiştir (Myers, 2006). Sabun kullanımı sırasında sert sularda ve yüzeyden arındırılmaya çalışılan kirlerde bulunan bazı alkali metallerle sabunların oluşturdukları bileşiklerin çökmesi ve atıksu tesisatlarında meydana gelen problemlerin neticesinde temizlik maddesi olarak kullanılmak üzere alternatif bir yüzeyaktif madde arayışın başlatılmıştır.

Sentetik deterjanların ilk olarak Birinci Dünya Savaşı zamanında Almanlar tarafından, yağlardan başka amaçlarla faydalanmak için üretilmiş olduğu

bilinmektedir. Bu deterjanlar kısa zincirli alkil naftalen sülfonat tipi olup, propil ya da bütül alkollerin naftalen ile bağlanması ve sülfonasyonu sonucu oluşturulmuşlardır. Yüksek ısılatma özelliğine sahip olan bu ürünler günümüzde de önemli miktarlarda üretilmekte ve tekstil endüstrisinde yardımcı madde olarak kullanılmaktadırlar (URL-1).

1932 yılında, Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD) kullanılmaya başlanan deterjanlar, II. Dünya Savaşı'ndan sonra tüm dünyada yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Önder, 2001). Bu alandaki en önemli kırılma, 1940'larda ABD'nin built deterjanları keşfi ile gerçekleşmiştir (Zoller ve Broze, 1999). Almanya, İngiltere ve ABD'de deterjan alanında gerçekleştirilen çalışmalar neticesinde alkil benzen sülfonatlar'ın (ABS) üretilmesi ile 1950-1965 yıllarından sonraki dönemde piyasadaki tüm deterjanların yarısından fazlasını ABSler oluşturmuştur (Myers, 2006).

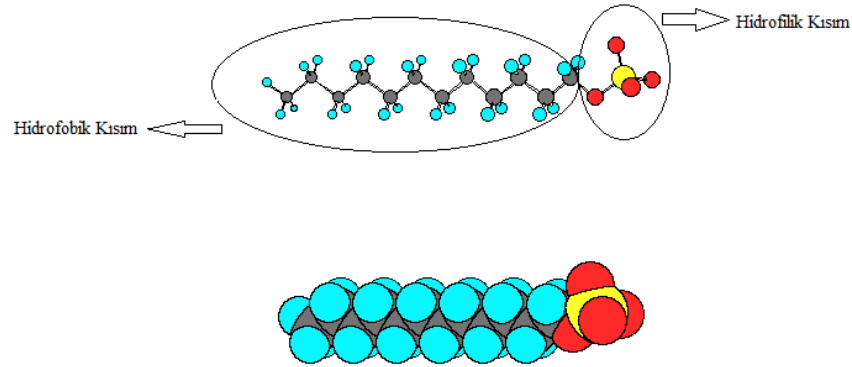
2.2 Yüzey Aktif Maddelerin Yapısı ve Sınıflandırması

2.2.1 Yüzey aktif maddelerin yapısı

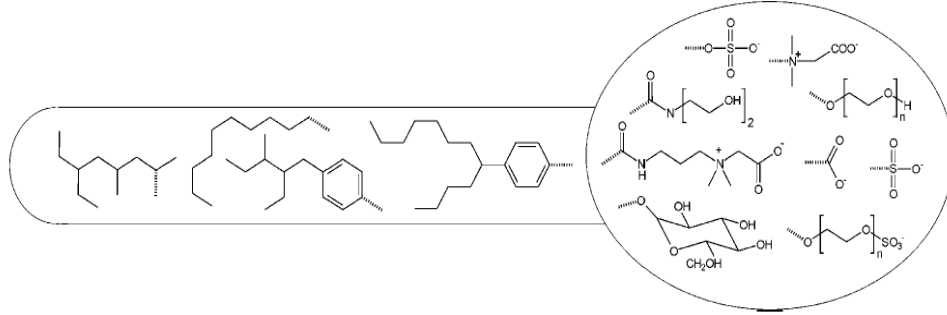
Yüzey aktif maddelerin yapısında hidrofilik (suyu seven) ve hidrofobik (suyu sevmeyen) olmak üzere farklı özelliklere sahip iki temel kısım bulunmaktadır (Şekil 2.1). Yüzey aktif maddelerin hidrofilik kısmı suda çözünmeyi sağlarken hidrofobik kısım, su içerisinde bulunan diğer yüzeylere tutunmaktadır. Hidrofilik grubun su molekülleri tarafından çevrelenmesi, yüzey aktif maddelerin su içerisinde yüksek çözünürlüklere sahip olmalarını sağlayan bir özelliktir. Diğer taraftan hidrofobik kısımlar su molekülleri arasında gerçekleşen güçlü etkileşimler sebebi ile uzaklaştırılmakta ve su ortamından yüzeylere doğru itilmektedir (Barcelo, 2003). Bu tutunma sayesinde diğer yüzeydeki kirletici partiküllerin uzaklaştırılması sağlanabilmektedir.

Hidrofobik kısım genellikle hidrofilik kısma bağlanmış bir lineer veya dallanmış alkil zincirinden oluşmaktadır. Yüzey aktif maddelerde yaygın olarak kullanılan hidrofobik ve hidrofilik kısımlar Şekil 2.2.'de gösterilmiştir (Barcelo, 2003).

Hidrofobik kısımda hidrokarbon zincirine sahip yapılar çoğunlukta olmakla birlikte bazı özel yüzey aktif maddelerin hidrofobik kısımları polidimetilsiloksan veya perflorokarbon gibi hidrokarbon olmayan zincirden oluşmuştur (Broze, 1999).



Şekil 2.1: Yüzey aktif maddelerin hidrofilik ve hidrofobik kısımları (URL-2).



Şekil 2.2: Yaygın olarak kullanılan hidrofobik ve hidrofilik kısımlardan bazıları (Barcelo, 2003).

Hidrofilik grup iyonik ya da yüksek polariteye sahip bir gruptur (Rosen, 2004). Yüksek polariteye sahip gruplara örnek olarak $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{COOMe}$, $-\text{OSO}_3\text{Me}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ polar yapıları verilebilir. Yüksek molekül ağırlıklı yüzey aktifler (proteinler, polivinil, poliacril amid vd) tüm molekül boyunca dağılmış değişken hidrofilik ve hidrofobik molekül gruplar içermektedir (Kruglyakov, 2000).

Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılmasına temel oluşturan yapı hidrofilik gruptur. Hidrofilik grup yüklerine göre, artı yüklü (katyonik), eksi yüklü (anyonik), her iki yüke de sahip (amfoterik) ya da yüksüz (noniyonik) olarak dört farklı sınıfa ayrılmıştır.

2.2.2 Yüzey aktif maddelerin sınıflandırması

Bölüm 2.2.1’de de anlatıldığı üzere yüzey aktif maddelerin hidrofilik kısımlarının sahip olduğu yükler sınıflandırma için temel oluşturmaktadırlar.

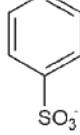
2.2.2.1 Anyonik yüzey aktif maddeler

Anyonik yüzey aktif maddeler, suda iyonlaşarak negatif yüklü organik yüzey aktif iyon oluşturan bir ya da birden fazla fonksiyonel gruba sahiptirler. Bu sınıfta yer alan yüzey aktif maddeler ticari olarak üretilen ve dünya çapında en çok kullanılan ürünlerdir. Anyonik yüzey aktif maddelerin sudaki sertliğe karşı hassas olmaları, sert sudaki kullanımlarını sınırlamaktadır. Sülfonatların magnezyum tuzları, su içerisindeki düşük çözünürlükleri ve kendilerine özgün yüzey özellikleri nedeniyle deterjanların performansını arttırmak için kullanılmaktadırlar (Broze, 1999).

Anyonik yüzey aktif maddelerin negatif yüklü hidrofilik yapılarına örnek olarak: karboksil (RCOO^-M^+), sülfonat (RSO_3^-M^+), sülfat ($\text{ROSO}_3^-\text{M}^+$), fosfat ($\text{ROPO}_3^-\text{M}^+$) (Myers, 2006), sabun (RCOO^-Na^+), alkil benzen sülfonat ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$) (Rosen, 2004) bileşikleri verilebilmektedir. Anyonik yüzey aktif maddelerin genel formülasyonu Çizelge 2.1. de gösterilmiştir.

Anyonik yüzey aktif maddeler fizikokimyasal özellikleri nedeniyle teknoloji ve araştırma alanında birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Anyonik yüzey aktif maddeler ilaç endüstrisi, ziraat, biyoteknoloji, kozmetikte ve diğer endüstriyel proseslerde başarılı olarak uygulanmaktadır (Cserhati ve diğ., 2002).

Çizelge 2.1: Anyonik yüzey aktif maddeler (Barcelo, 2004).

Yüzey aktif madde	Yapı
Sabun	$R-COO^-Na^+$; R: $C_{11}-C_{17}$
Lineer alkil benzen sülfonatlar (ABS)	$CH_3-(CH_2)_x-CH-(CH_2)_y-CH_3$  $x+y: 7-10$
Alkil sülfat (AS)	$C_nH_{2n+1}-O-SO_3^-Na^+$; n: 12-16
Alkil eter sülfat (AES)	$C_nH_{2n+1}-O-(CH_2CH_2O)_m-SO_3^-Na^+$; n: 12-16, m: 0-12
α - Olefin sülfonat (AOS)	$R-CH=CH-CH_2CH_2-SO_3^-Na^+$ ile $R-CHOH-CH_2CH_2-SO_3^-Na^+$ bileşiklerinin ticari karışımı
İkincil alken sülfonatlar (SAS)	$CH_3-CH_2-CH(SO_3^-Na^+)-CH_2-CH_2-[CH_2]_n-CH_2-CH_3$

2.2.2.2 Katyonik yüzey aktif maddeler

İyonik özelliğe sahip bir diğer grup olan katyonik yüzey aktif maddeler, yapılarında sulu çözeltilerinde ortama pozitif yüklü organik iyon veren bir ya da birden fazla fonksiyonel grup bulundurmaktadırlar (Schmitt, 2001). Amfoterik ve nonyönük yüzey aktiflerle uyumlu olan katyonik sınıf, anyonik yüzey aktif maddeler ile genel olarak uyumluluk göstermemektedirler (Aminoksitler bir istisnadır). İlk olarak katyonik yüzey aktif maddelerin, bakteri gelişimini engelleyici özellikleri belirlenmiştir. Katyonik yüzey aktif maddelerin bu özelliği, ticari potansiyelinin 1935 yılında Domagk tarafından farkedilmesine neden olmuştur (Katarzyna ve diğ., 2005). Dodesil dimetil benzil amonyum klorür veya setil trimetil amonyum klorür katyonik yüzey aktif maddeler, günümüzde kullanılan antiseptikler arasında yer almaktadırlar. Katyonik yüzey aktif maddeler, özellikle negatif yüklü çeşitli substratlar üzerinde yüksek kalıcılığa sahiptirler. Bu sebeple yaygın bir biçimde şartlandırıcı olarak kullanılmaktadırlar (Broze, 1999). Katyonik yüzey aktiflerin kullanıldığı diğer alanlar: kozmetik, temizlik, yağ geri kazanımı ile mikro ve mezo porlu yapıların (zeolitlerin) üretimi olarak sıralanabilmektedir (Para ve diğ., 2010).

Katyonik yüzey aktiflerin temsil edici örnekleri azot (N) atomunun dört alkil gruba bağlandığı dördüncü amonyum türevleridir (Barcelo, 2003). Çizelge 2.3.'de bunlara örnek verilmiştir.

Çizelge 2.2: Katyonik yüzey aktif maddeler (Barcelo, 2004).

Yüzey aktif madde	Yapı
Ditallow dimetil amonyum klorür (DTDMAC)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Cl}^-$
Di(hidroksietil) dimetil amonyum klorürün ditalow esteri (DEEDMAC)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Cl}^-$
2,3-dihidroksi-propanetrimetil amonyumklorürün ditalow esteri (LDEQ)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Cl}^-$
Tri(hidoksietil)metil amonyum klorürün ditalow esteri (EQ)	$\begin{array}{c} \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Cl}^-$
Kokamidopropil betain	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O}^-$ n: 6, 8, 10, 12

2.2.2.3 Amfoterik yüzey aktif maddeler

Amfoterik yüzey aktif maddeler, ortam şartlarına göre sulu çözeltilerinde anyonik ya da katyonik özellik gösteren yüzey aktiflerdir. Doğru şartların sağlanması halinde deterjanlarda kullanılan anyonik ve katyonik yüzey aktiflerin hazırlanmasına uygun bileşiklerdir (Schmitt, 2001). Anyonik, katyonik veya nonyonik yüzey aktiflerin ortamda bulunması ile birlikte köpürme ve temizleme özelliğini artırıcı olarak kullanılmaktadırlar. Optimum yüzey aktivitelerinin nötral pH civarında olduğu ve deri ve gözler için diğer deterjanlara göre daha az tahriş edici olduğu için duş jelleri, banyo köpükleri, şampuanlar gibi kişisel bakım ürünlerinde ve evsel kullanım amaçlı üretilen temizlik ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Broze, 1999; Koike ve diğ., 2006). Birçok amfoterik yüzey aktif maddesi çeşidi olmasına rağmen, maliyet ve üretimdeki zorluklar gibi bazı kısıtlayıcı sebepler dolayısıyla pratikte sınırlı türleri kullanılmakta ve üretilmektedir. Bu grubun en önemli üyeleri alkil ve alkilamido betainler ve alkilimidazolin türevleridir (Garcia ve diğ., 2007). Ticari olarak üretilen başlıca amfoterik yüzey aktifler: alkildimetilamin N-oksit (AO),

alkilamidopropilamin N-oksit (APAO), alkilbetain (Bt) ve alkilamidpropilbetain (APB) olarak sıralanabilmektedir. Hidrofobik grupları 8-18 arasında değişen sayıda karbon atomundan oluşan bir lineer alkil zincirinden oluşmaktadır (Koike ve diğ., 2006). Çizelge 2.3’de amfoterik yüzey aktif maddelere örnekler verilmiştir (Barcelo, 2004).

Çizelge 2.3: Amfoterik yüzey aktif maddeler (Barcelo, 2004).

Yüzey aktif	Yapı
Kokamidopropil betain	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ n: 6, 8, 10, 12
Alkildimetilamin N-oksit	$\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{O}^-$ (R : C₈-C₁₈) C₈-C₁₈-AO
Alkilamid propilamin N-oksit	$\text{R}-\text{CONH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{O}^-$ (R : C₇-C₁₇) C₈-C₁₈-APAO
Alkil betain	$\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{COO}^-$ (R : C₈-C₁₈) C₈-C₁₈-Bt
Alkilamidopropilbetain	$\text{R}-\text{CONH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{COO}^-$ (R : C₇-C₁₇) C₈-C₁₈-APB

2.2.2.4 Noniyonik yüzey aktif maddeler

Sulu çözeltilerinde iyonlaşmayan yüzey aktif maddeler noniyonik yüzey aktif maddeler olarak tanımlanmaktadır. Çoğu noniyonik yüzey aktif madde türü, soğuk suda iyi çözünebilen, düşük köpürme özelliğine ve kritik misel konsantrasyonuna sahip bir yapıdadır. Bu nedenle noniyonik yüzey aktifler, düşük konsantrasyonlarda bile etkilidirler (Schmitt, 2001). Bu yüzey aktif maddelerin sudaki çözünürlükleri, yüksek su ilgisine sahip fonksiyonel gruplara sahip olmalarından ileri gelmektedir. Bu polar gruplara polioksietilen (POE veya R—OCH₂CH₂O—) ya da şekerin de dahil olduğu R-poliol grupları örnek verilebilmektedir (Kruglaykov, 2000; Myers, 2006). Noniyonik yüzey aktifler pH ve su sertliğine düşük hassasiyetleri sebebiyle

kullanılırdılar. Yüklü moleküller ile uyumlu olmaları sayesinde diğer iyonik yüzey aktif maddeler ile oluşturulan karışımlarda kolayca kullanılabilirler. Örneğin anyonik yüzey aktif maddelerin kalsiyum ya da magnezyum tuzlarının çözünürlüklerinin sağlanmasında yardımcı olarak kullanılmaktadırlar (Broze, 1999). Noniyonik yüzey aktif maddeler en çok kullanılan sentetik yüzey aktif gruplarından biridir. Avrupa’da tüketilen sentetik yüzey aktiflerin yaklaşık yarısını noniyonik yüzey aktif maddeler oluşturmaktadırlar. Alkol etoksilatlar (AE) ve alkil fenol etoksilatlar (APE) son zamanlarda kullanılan noniyonik yüzey aktiflerin yaklaşık % 74’ünü teşkil etmektedirler (Bizukoje ve Bizukoje, 2006). Kullanılmakta olan noniyonik yüzey aktif maddeler kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmışlardır. Bu sınıflandırmaya göre noniyonik yüzey aktifler, bunların yapıları ve özellikleri aşağıda verilmiştir (Schmitt, 2001, Bölüm 2):

Asit etoksilatlar (PEG esterler)

Bu maddeler Eoların asitlere doğrudan eklenmesi ile üretilmelerine karşın yağ asidi ve polietilen glikol (PEG) esterleri olarak düşünülebilirler. Ana monoester içeriklerinin yanında diester, serbest asit ve serbest PEG içerirler. Bu sınıf uzun zincirli yağ asitlerini (tall oil fatty acids TOFA) de kapsamaktadır. Uzun zincirli yağ asidi, lineer, uzun zincirli, doymamış bir yapıya sahiptir ve suda çözünmeyip eterde çözünen tall yağının distilasyonu ile elde edilmektedir (Schmitt, 2001, Bölüm 2).

Yağ asidi alkanolamidleri

Bu sınıfın en temel örnekleri mono ve dietanolamidlerdir. Sıvı formülasyonların viskozitesinin artırılmasında etkilidirler. Monoetanolamidler ve izopropanolamidler gibi normalde suda çözünmeyen ürünlerde bile diğer yüzey aktiflerden yüksek miktarlarda bulunması halinde viskozite artırıcı olarak kullanılmaktadırlar. Monoetanolamidler diğer yüzey aktiflerce üretilen köpüğün stabilize edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Alkonolamidler diğer yüzey aktiflerin bulunmaması durumunda su sertliğine karşı oldukça hassas olmaları sebebiyle asit ve bazlardan kolayca etkilenebilmektedirler. Genel olarak şampuanlarda ve sıvı sabunlarda kullanılmaktadırlar (Schmitt, 2001, Bölüm 2).

Ticari ürünler, alkolaminlerin yağ asitleri ya da yağ esterleriyle (genellikle trigliseritler) reaksiyonları sonucu oluşan homologların karışımlarıdır. Örnek olarak dietanolamin ile hindistancevizi yağının reaksiyonu ve bu reaksiyon sonucunda gliserinin yanında dietanolamidlerin oluşumu buna örnek teşkil etmektedir. Bazı

esterler ise serbest amin fonksiyonu varken de yokken de oluşturulabilmektedir. Sıkça karşılaşılan alkolaminlerin asitlere oranı 2:1 veya 1:1 olacak şekilde ayarlanmaktadır (Schmitt, 2001, Bölüm 2).

Alkolamid etoksilatlar:

Alkolamidlerin hidroksil gruplarına etilen oksit eklenmesi ile üretilen bileşiklerdir. Alkolamid üretimi sırasında, etanolamin ve yağ asidi safsızlıkları olması halinde etanolamid etoksilar ve etoksile yağ asidi oluşumları söz konusu olabilmektedir. Diğer safsızlıklar: polietilenglikol ve tüm hidroksil içeren safsızlıklardan kaynaklanan yağ asidi esterleri olarak sıralanabilmektedir (Schmitt, 2001, Bölüm 2).

Amin etoksilatlar

Bu bileşikler doğal kaynaklı yağ asitlerinden üretilen aminlerin etoksilasyonu ile elde edilmektedirler (Schmitt, 2001, Bölüm 2).

Polihidroksi bileşiklerinin esterleri

Gliserin, sorbitol ve benzer polifonksiyonel alkollerin yağ asidi esterlerinden oluşan ve gıda emülgatörü olarak kullanılan geniş bir sınıftır. Yağ asitlerinden veya esterifiye olmuş sobitandan (sorbitolün susuzlaştırılmış hali) üretilenlerdir. Çoğu ester ürünleri gliserinlerin mono, di ve triesterlerini; bazı hallerde de temel alkollerin oligomerlerini içeren karışımdır. Çoklu izomerler görülebilir örneğin, sukroz durumunda her bir molekülün esterifikasyona uygun sekiz hidroksil grubu bulunmaktadır ve bunlardan üç adet birincil hidroksil grubu en reaktifleridir. Bir şeker molekülü başına üç veya daha az mol yağ asidi olacak şekilde meydana getirilen sukroz esterler yüzey aktif özelliklere sahiptirler (Schmitt, 2001, Bölüm 2).

Ester etoksilatlar

Etilenoksidin esterifiye olmamış fonksiyonel hidroksil grubuna eklenmesi ile oluşturulmuş esterlerdir. Gıda, kozmetik gibi çeşitli ürünlerde yaygın olarak kullanılan yüzey aktif maddelerdir (Schmitt, 2001, Bölüm 2).

Alkil poliglikosidler

Ticari glikositler glikoz bazlı olup glikosid olarak adlandırılmaktadırlar. Bu bileşikler, alkolün glukoz ile asit katalizörlüğünde doğrudan ya da glukoz yoğunlaştırılması ile meydana getirilmektedirler (Schmitt, 2001, Bölüm 2).

Alkilfenol etoksilatlar

Çoğu ticari ürün lineer alkil grup yerine dallanmış alkil grup içermektedir. Alkil fenol etoksilatların (APE) doğadaki biyolojik bozunma hızı son derece düşüktür. Bu

nedenle ticari ve endüstriyel kullanımları sınırlandırılmıştır. Alkil zinciri genellikle C_8 (diizobütülen), C_9 (propilen trimer) ya da C_{12} (propilen teramer) olmaktadır. Nonilfenol etoksilatlar (NPE) diğer türlere göre çok daha fazla kullanılmakta ve pazarın yaklaşık %80'ini bu tür oluşturmaktadır. Oktifenol etoksilatlar (OPE) pazarın %15'ini oluştururken dinonilfenol ve dodesilfenoletoksilatların her biri %1'lik paya sahiptir. Tüm APE türleri yağlı katıların giderilmesi için son derece uygun olup düşük maliyetlerle üretilmekte ve alkol etoksilatlarından daha verimlidirler (Schmitt, 2001, Bölüm 2).

Alkil zincirinin tipik olarak monodispers olması, hidrofobik grubun basit bir yapıya sahip olmasını gerektirmemektedir. Moleküler ağırlıkça monodispers olsa da özellikle triisopropilen ürünlerinde alkil zincir izomerlerin bir karışımı olabilmektedir. Yüzey aktif madde üretimi, alkilfenolün bir alkali kataliz eşliğinde gerçekleştirilmektedir. Normalde poisson dağılımında etoksitlenmiş oligomerler üretilmektedir. Bu işlem sonucunda etoksitlenmemiş alkilfenoller kalmakta ve bir miktar PEG oluşmaktadır. Etilen oksit, 1,4dioksan ve asetaldehit gibi reaksiyon kalıntıları vakum sıyırması ile uzaklaştırılmaktadırlar (Schmitt, 2001, Bölüm 2).

Tüm nonilfenol etoksilatlar (NPE), nonilfenol (NP) ile etilen oksidin reaksiyonuyla üretilmektedir. Etoksilat zincirinin uzunluğu nonilfenolün etilene oranı ile ya da reaksiyon süresi ile kontrol edilmektedir. Nonilfenol etoksilatlar temizlik ve yıkama malzemesi, yüzey aktif madde ve köpükleştirici olarak kullanılmaktadır. Endüstride nonil fenol; endüstriyel ve genel temizlik amaçlı, tekstil ve deri üretiminde yardımcı madde olarak, emülsiyon polimerizasyonu için, zirai pestisit ve boya üretiminde kullanılmaktadır (Schmitt, 2001, Bölüm 2). Nonil fenolün ve nonilfenol etoksilatın kimyasal yapıları Şekil 2.3 (Integrated risk assessment, 2004) ve Şekil 2.4 (Kitis ve diğ., 1998)' de verilmiştir.

Kullanılan nonilfenol etoksilatın yaklaşık % 37'i düzgün çalışmayan atıksu arıtma tesisleri sebebiyle su ortamına karışmaktadır. % 46 oranında arıtma çamurlarının zirai alanlara dökülmesi ile toprağa karışırken, % 17'lik bir kısmı ancak parçalanmakta ya da yok edilmektedir (URL-3).

NP ve NPE'ların bitkilerin ve hayvanların dokularında birikme eğilimleri vardır. NP'ün aynı zamanda canlı organizmalar için endokrin bozucu etkileri olduğu da

CCCCCCCCCc1ccc(O)cc1

Rc1ccc(cc1)OCCOCCOCCOCCOCCOCCOCCOCCOCCO

Bu etki, sözü geçen kimyasalların çevreye doğrudan verilmesinden ya da bu kimyasallara kirlenmiş olan besinlerin-sıvıların tüketilmesi sonucu ortaya çıkmaktadır (REACH, 2010). Yapılan çalışmalar, NPEOların sucul ortamdaki zehirliliklerinin etoksi sayısına bağlı olduğunu göstermiştir. Moleküldeki EO sayısı azaldıkça sucul zehirlilik de artmaktadır. Etoksilat zincirindeki kısaltmalar, nispeten daha uzun alkil zincirlerine yol açtığından molekülün hidrofobitesi artmaktadır. Hidrofobitedeki artış, sucul ortamdaki zehirliliğin artmasına neden olmaktadır. NPEOlar açısından esas problem ise moleküllerin biyolojik parçalanmaları sonucu oluşan bileşiklerin daha hidrofobik bir yapıya sahip olmalarıdır. Parçalanma sonucu oluşan ve biyolojik olarak zor ayrışabilen bu bileşikler sucul canlılar için son derece toksiktir (Fernandez ve diğ., 2004). NPEOların bir parçalanma ürünü olan NP bileşiğinin insan östrojen reseptörlerine bağlanarak hormon sistemini bozduğu, bunun yanında balıklarda, omurgasızlarda ve memelilerde toksik etkiler yarattığı saptanmıştır (Sharma ve diğ., 2008). NP'ün yaşayan organizmalar üzerinde endokrin bozucu etkiler gösterdiği kanıtlanmıştır. Endokrin bozucu etkiler; bileşiğin canlı bünyesinde hormon taklit edici özelliklerinden dolayı hormonal dengenin

bozulmasıdır (URL-4). Sucul ortamlarda ve doğal ortamda gözlenmiş olan endokrin bozucu etkiler;

- balıklarda ve kuşlarda anormal tiroid faaliyetleri,
- kuşlarda, balıklarda, deniz kabuklularında ve memelilerde doğurganlığın azalması,
- balıklarda, kuşlarda ve sürüngenlerde yumurtlama veriminde düşüş,
- balıklarda, kuşlarda, sürüngenlerde ve memelilerde erkeklik özelliklerinin azalması ve dişileşme,
- balıklarda ve karından bacaklılarda dişilik özelliklerinin azalması ve erkekleşme,
- kuşlarda ve memelilerde bağışıklık sisteminde başkalaşım olarak sıralanabilmektedir (USEPA, 1997).

NP ve NPE'lar 1992 yılında OSPAR Eylem Planı'na, 1998 yılında ise Öncelikli Kimyasal Eylem Listesine dahil edilmişlerdir. Avrupa ülkeleri ilk olarak PARCOM 92/8 ile NP ve NPE'ların evsel ve endüstriyel temizlik ürünü olarak kullanılmalarının kademeli olarak azaltılması konusunda çalışmalara başlamışlardır. Aynı zamanda NP ve NPE'ların diğer kullanılm alanlarında incelenmesine karar verilmiştir (OSPAR, 2009).

Avrupa Birliği'nin 1990'ların ortalarında nonilfenolik bileşiklerin kademeli olarak azaltılmasıyla ilgili anlaşmaları Birleşik Devletler Kimyasal Üreticileri Birliği tarafından sürpriz bir biçimde kabul edilmiştir. USEPA ile birlikte ABD'deki akarsuların ve atıksu arıtma tesislerinin kirlenme derecesinin araştırılmasıyla bu konuda bir çalışmaya öncülük etmiştir.İleriki tarihlerde Su Çerçeve Direktifi (Water Framework Directive (2000/60/EC), 2000) ile nonilfenol ve etoksilatlar birincil tehlikeli atık olarak tayin edilmiştir. Bu maddelerin kullanımları ise Directive 2003/53/EC, 2003 ile düzenlenmiştir. (Soares, 2007).

Yapılan düzenlemelere ve NPEların olumsuz etkilerinin gözler önüne serilmesine rağmen Çin, Hindistan ve bazı Güney Amerika ülkelerinde hala yüksek miktarda nonilfenolik bileşikler kullanmakta, üretilmekte ve söz konusu bileşiklerin kullanımının azaltılması konusunda herhangi bir çaba sarf edilmemektedir. Bunun yanında çoğu Avrupa ülkesinde, Kanada ve Japonya pazarında nonilfenolik

bileşiklerin kullanımı Alkol etoksilatlar (AE) ile ikame edilmeye başlanmıştır. AElar, verimlilikleri henüz NPElara göre daha düşük olmasının yanı sıra çevre sağlığı açısından çok daha güvenilirdirler. Bunun temel sebebi söz konusu bileşiklerin daha hızlı parçalanıyor olmasıdır (Soares ve diğ., 2008). Tüm araştırmalar NPEların AElara göre daha yavaş parçalanma kinetiğine sahip olduğunu göstermektedir. NPEların yavaş parçalanma kinetiklerinin aromatik yapının olumsuz bir etksi olduğu düşünülmektedir (Gidwani ve Deshpande, 2009). Bahsedilen parçalanma kinetiği özelliklerinin yanında AE metabolitlerinin NPE metabolitlerine göre çok daha düşük zehirliliğe sahip oldukları bilinmektedir. Ayrıca NPE alternatifi olacak bir ürünün sucul ortam canlılarına endokrin bozucu etkileri olmaması da istenen bir özelliktir. Bu özelliğe AE bileşikleri sahiptir. NPE ve AE bileşiklerinin özellikleri karşılaştırıldığında; AEların daha az köpürme özelliğine sahip olduğu, sert sulara daha az hassasiyetlerinin bulunduğu, yağ kalıntılarını ve sentetik lifleri etkin bir biçimde sudan uzaklaştırabildikleri, soğuk suda NPElara göre çok daha iyi çalıştıkları, toz ya da sıvı deterjan halinde kullanılabilme özelliklerine sahip oldukları bilinmektedir. AEların NPElar kadar iyi kullanım özelliklerinin olmasının yanında çevre dostu yapıları nedeni ile kullanımları her geçen gün hızla artmaktadır (Hopkins, 2005).

2.3 Alkol Etoksilatlar

Alkol yapılı bileşiklerin etoksilatlandırılması ile meydana getirilmiş olan bir diğer noniyonik deterjan türüdür.

2.3.1 Alkol etoksilatların genel özellikleri ve üretimleri

Alkol etoksilatlar, çamaşır yıkamada en çok kullanılan yüzey aktif madde sınıfıdır. Bu amaçla kullanılan alkol etoksilatlarda etoksilat (EO) zincirinin uzunluğu her ne kadar bazı ürünlerde 30 ya da daha fazla olabilse de genellikle 7-9 arasında değişmektedir. Ticari tüketim amaçlı daha çok birincil alkol etoksilatlar kullanılmaktadır. Ancak ikincil alkol etoksilatların da bu amaçla kullanıldığı görülmektedir (URL-1).

Bu tip malzemeler çoğunlukla KOH katalizörlüğünde yağ alkolüne etilen oksit ilavesi ile gerçekleştirilir. Alkolü başlatan kısım olan ve çoğunlukla belirli bir aralıkta değişen alkil uzunluklarında ve hemen hemen her zaman lineerdir. Eğer ürün

belli başlı bazı önlemler alınmaksızın üretilirse, etoksilasyon reaksiyonundan sonra ortamda etoksile olmamış alkoller kalabilmektedir. Katalizör ya da reaktör ısı eşanjöründeki sızıntılar gibi, ortamda herhangi bir su kaynağı bulunması halinde reaksiyon sonucundapolietilen glikol (PEG) oluşumu da söz konusu olabilmektedir. Serbest alkolün ve PEG'ün yüzey aktif özelliği olmadığından ortamdaki varlıkları arzu edilmemektedir. Bu üretim esnsında filtrasyon veya ekstraksiyon ile uzaklaştırılmamışsa ortamda serbest baz ya da tuz formunda katalizörün de bulunması olasıdır. Tüm polimerlerde olduğu gibi reaksiyona girmemiş monomer kalmamasına dikkat edilmelidir (URL-1).

En önemli yüzey aktif özellikleri ortalama EO sayısı ve başlangıç alkol zincirinin ortalama uzunluğu tarafından belirlenmektedir (URL-1).

2.3.2 Alkol etoksilatların kimyasal yapıları

Literatürde lineer alkol etoksilatları genel kimyasal yapılarını ifade etmek için kullanılan çeşitli formülasyolar bulunmaktadır. Bunlar aşağıda özetlenmiştir.

- HERA (2009), raporuna göre alkol etoksilatların yapısı $C_{x-y}AE_n$ şeklinde ifade edilmektedir. 'C' karbon zinciri dağılımını ifade etmektedir. AElar $C_8 - C_{18}$ arasında karbon sayısına sahip olabilmekte ve alkole (A) bağlı bir de etilen oksit (E) kısmını bünyelerinde bulundurmaktadırlar.
- $C_nH_{2n+1}-O-(CH_2CH_2O)_m-H$; $n= 10-16$, $m= 0-9$ (Barcelo, 2003; McAvoy ve diğ, 2005).
- $CH_3(CH_2)_mO(CH_2CH_2O)_nH$ ($m=7-17$, $n=1-25$) (Hober ve diğ., 2000)
- $CH_3-(CH_2)_m-O-(CH_2CH_2O)_nH$ ($m=11-17$, $n=1-22$) (Dicorcia, 1998)
- $CH_3(CH_2)_n(OCH_2CH_2)_yOH$, ($n=11-15,17$ ve $y=0-18$) (Morall ve diğ, 2005)

AE bileşiklerinin zincir uzunlukları bileşikte yer alan karbon sayısına ve etoksilat sayısına göre değişiklik göstermektedir. Bu nedenle AEların fizikokimyasal özellikleri geniş bir yelpazede incelenmektedir. Her ne kadar AE homologlarının belirli özellikleri ile ilgili az bilgiye sahip olunsada alkoller ($EO=0$ homologları) için geniş veriler bulunmaktadır. Çoğu durumda bileşiğin alkol bilgisini kullanarak spesifik fizikokimyasal özelliklerinin üst ve alt limitlerini, kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerini belirlemek mümkündür (HERA, 2009). İkili su-etoksile

noniyonik sistem, genellikle belirgin iki çözünürlük özelliği göstermektedir. Bunlardan birincisi genellikle oda sıcaklığı altında görülen düşük çözünürlük aralığıdır ve “üst çözünürlük sıcaklığı” olarak sınırlandırılmaktadır.

Üst çözünürlük aralığı ise termodinamik sebeplerden ötürü kapalı bir çevirim şeklindedir. Bu nedenle hem üst çözünürlük sıcaklığı hem de alt çözünürlük sıcaklığınca sınırlandırılmaktadır. Alt çözünürlük sıcaklığı daha çok “Bulutlanma Noktası” (Clouding point) olarak bilinmektedir (Broze, 1999).

Etoksile noniyoniklerin bulutlanma noktası özelliklerinin temeli henüz tam olarak anlaşılabilmiş değildir. Ancak artan sıcaklık ile birlikte çözünürlükte görülen düşüş, çözücü benzeri moleküller ve yüzey aktifin dehidrasyonu arasındaki kuvvetli çekim ile açıklanmaktadır. Bu davranışı açıklayabilecek diğer termodinamik sebepler aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir (Broze, 1999):

- Birinci modele göre; etilen oksit zincirleri su molekülleri tarafından çevrelenmiştir, sıcaklıktaki yükselme istenmeyen bir entropi dağılımı oluşturarak bu kuvvetli yapının kırılımına sebep olmaktadır.
- İkinci modelde etilenglikol grupları içeren sistemlerde su molekülleri ile etilenglikol grupları arasında hidrojen bağı oluşmaktadır ve bu bağlar yaklaşık 7 kcal/mol’lük enerjiye sahiptir. Bu tip bağlar sıcaklığa karşı oldukça hassastırlar ve sıcaklık ile kolaylıkla parçalanabilmektedirler.
- Son modele göre ise sıcaklık artışı ile çözünürlükte görülen düşüş, etilen glikol zincirlerinde gerçekleşen yapısal değişimlerin sıcaklığın bir fonksiyonu olması ile açıklanmaktadır. Düşük sıcaklıklarda, en yüksek dipol momente sahip olan suda çözünen kısım tercih edilmektedir. Bunun yanında daha yüksek sıcaklıklarda daha düşükdipol momente sahip olan ya da dipol momenti sıfır olan ve daha düşük çözünürlüğe sahip olan kısımlar enerjisel olarak daha tercih edilmektedir.

Etoksilat türevlerinin su içerisindeki çözünürlükleri hidrofil-lipofil dengesine ve sıcaklığa bağlıdır. Bileşikteki etilen oksitsayısı (EO) ve karbon sayısı (C) baz alınarak bileşiğin sudaki çözünürlüğü ile ilgili çok basit bir genelleme yapılabilmektedir. Bileşikteki EO/C oranı 1/3 ise düşük çözünürlük, 1/2 ise iyi, 3/2 ise çok yüksek çözünürlük özelliğine sahip olduğu söylenebilmektedir (Broze, 1999).

Molekül ağırlığı ile kaynama ve erime noktaları alkil zinciri uzunluğu ve etoksilat moleküllerinin artışıyla artmaktadır. Biyokonsantrasyon faktörü ve oktanol-su dağılım katsayısı, artan alkil zinciri uzunluğu ve azalan etoksilat sayısı ile artmaktadır. Tüm homologlar 0,4 ile 0,86 arasında değişen, yüksek biyolojik bozunurluk özelliğine sahiptirler. Adsorpsiyon katsayısı alkil zincir uzunluklarında gözlenen artışla artmaktadır. Ancak etoksilat sayılarındaki değişimin herhangi bir etkisi görülmemiştir. Adsorpsiyon değerleri, 10 ila 2660000 L/kg arasında değişmektedir.

Erime sıcaklığı, Avrupa Birliği (AB) risk yönetiminde bahsi geçen maddenin oda sıcaklığında katı ya da sıvı halde bulunmasının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Daha düşük etoksilat homologuna sahip alkollerin daha yüksek erime sıcaklıklarına sahip olmaları düşük etoksilat homologların kristal yapılarının çok daha kolay disosiye olması ile açıklanabilmektedir (HERA, 2009).

Genel olarak noniyonik yüzey aktif maddeler için buhar basıncı bilgileri henüz bilinmemektedir. Bazı alkol etoksilatların analizi sonucunda bu bileşiklerin buhar basınçlarının oldukça düşük olduğu saptanmıştır. Buhar basıncı özellikle uzun zincirli alkol etoksilatlar için düşüktür. Bu veriler alkol etoksilat bileşiklerinin yüksek kaynama sıcaklıklarına sahip oldukları bilgisi ile örtüşmektedir. Bu bilgilere ek olarak yüzeyaktif maddeler suda çözünür oldukları için Henry sabitlerinin de düşük olması beklenmektedir. Sonuç olarak bu yüzey aktif maddelerin buharlaşma miktarlarının ihmal edilebilecek düzeyde olduğu kabul edilmektedir (HERA, 2009).

Oktanol-su sabiti, K_{ow} , çevresel risk yönetimi açısından son derece önemli bir parametre olup AB risk yönetiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Maddelerin canlı organizmaların bünyesinde birikme eğilimi ve eko-toksikite ilişkileri de $\log K_{ow}$ değerlerine dayanarak hesaplanabilmektedir. Ancak yüzey aktif maddelerin K_{ow} değerinin ölçümü, yüzey aktif maddelerin yağ/su sisteminde tercihen arayüzlerde bulunmaları sebebi ile son derece zordur. K_{ow} değerleri uzun zincirli alkoller için hesaplanabilirken diğer AE homologları için mevcut değildir. Çizelgede yer alan verilerin dışında kalan diğer AE homologları için K_{ow} değerinin aynı uzunluktaki alkollerden bir miktar daha düşük olması beklenmektedir. Zira EO grubu aynı zincir uzunluğundaki AE homologlarının sudaki çözünürlüklerini arttırmaktadır (HERA, 2009). Her bir alkol etoksilatın fizikokimyasal özelliği bileşiğin lipofilik alkil zincir uzunluğuna ve hidrofilik etoksilat moleküllerine bağlıdır. Bu sebeple bütünsel bir

yaklaşım ile alkoletoksilat risk yönetimi yapılmak istendiğinde her bir homolog ayrı ayrı incelenmelidir. Aşağıda fizikokimyasal özellikler özetlenmiştir ancak her bir homolog için kısıtlı sayıda veri bulunmaktadır (HERA, 2009):

- Görünüm: renksiz ya da sarı sıvı (C₁₁EO-bulanık)
- Kaynama noktası: 182°C (C₁₂EO₄); 186°C (C₁₂EO₅); 230°C (C₁₂EO₆); 283°C (C₁₂EO₉); 183°C (C₁₄EO₄); 193°C (C₁₆EO₄); 214°C (C₁₈EO₄)
- Erime noktası: 16°C (C₁₂EO₃); 25°C (C₁₄EO₃); 32°C (C₁₆EO₃); 42°C (C₁₈EO₃); 26°C (C₁₂EO₆);
- Özgül ağırlık: 0,7686-0,8703 (C₁₂EO₁); 0,8991 (C₁₂EO₂); 0,9265 (C₁₂EO₃); 0,9502 (C₁₂EO₄); 0,9668 (C₁₂EO₅); 1,0370 (g/mL, 20°C); 1,0780 (g/mL, 25°C); 1,1420 (g/mL, 25°C)
- Oktanal-su dağılım katsayısı (log K_{ow}): 3,45 (C₁₀EO₈); 4,53 (C₁₂EO₈); 5,61 (C₁₄EO₈); 5,91 (C₁₄EO₅); 5,01 (C₁₄EO₁₄)
- Absorpsiyon ve desorpsiyon /K_{oc} (organik karbon-su dağılım katsayısı): 12 L/kg (C₆EO₆, 25°C)
- Suda çözünürlük: >1% (>10 g/L) (C₁₂EO-belirsiz)
- Kritik misel konsantrasyonu (CMC): 4,4 mM (C₁₁EO₉); [CMC: 6,5×10⁻⁵ mol/L, kritik çökme konsantrasyonu (CAC): 2,3×10⁻⁵ mol/L]

2.3.3 Alkol etoksilatların insan ve çevre sağlığı üzerindeki etkileri

Alkol etoksilatların, lineer alkilbenzen sülfonatlar ve nonilfenol etoksilatlar gibi diğer yüzey aktif maddelere göre çok daha hızlı bir biçimde biyolojik olarak parçalanabiliyor oldukları ve bu bileşiklere kıyasla çok daha düşük zehirliliğe sahip oldukları bilinmektedir (Meng ve Lin, 2007). Kıyaslandıkları yüzey aktif maddelere oranla düşük zehirliliğe sahip olmalarına rağmen çevresel riskleri ve zehirlilikleri, yüksek miktarlarda üretilmeleri ve kullanılmaları sebebi ile önemlidir (Belanger ve diğ., 2005).

Birçok kaynakta alkol etoksilatların sucul zehirliliklerini saptamak için kantitatif yapı-aktivite ilişkileri (Quantitative structure-activity relationships, QSAR) yönteminin kullanıldığı belirtilmiştir. QSAR yöntemi aşağıda özetlenmiştir (URL-6): Bir molekülün doğada nasıl davranacağını bu molekülün yapısından anlamak

mümkündür. Örneğin karbon sayısı bir ile dört arasında olan küçük moleküller (metan-CH₄, etan-C₂H₆, propan-C₃H₈, butan-C₄H₁₀)oda sıcaklığında gaz halinde bulunmaktadır.

Moleküldeki karbon sayısı arttırıldıkça maddenin yapısı önce sıvı hale (hekzan, altı karbon atomuna sahip bir sıvı C₆H₁₄) daha sonra da katı hale (oktadekan, bir katı, C₁₈H₃₈) dönüşmektedir (URL-6).

Metan (CH₄) bileşiğine bir oksijen atomu eklenmesi halinde oluşan molekül sıvı halde metanol olarak bilinen metanole (CH₃OH) dönüşmektedir. Bir moleküle klor atomu, azot atomu ya da herhangi başka bir atom eklenmesi durumunda işlemin molekülün davranışında nasıl bir etkisi olabileceği öngörülebilmektedir. Bu öngörü sadece bileşiğin fiziksel hali ile sınırlı değildir. Aynı zamanda ne kadar zehirli olduğu ve biyolojik olarak parçalanabilirliği ile de ilgilidir (URL-6).

Matematik ile kimyayı bir arada kullanan bu bilim dalı Sayısal Kimya olarak bilinmektedir. Bu bilim dalında Kantitatif Yapı Özelliği İlişkileri (Quantitative Structure Property Relationships-QSPRs) ya da Kantitatif Yapı Aktivite İlişkileri (Quantitative Structure Activity Relationships QSARs) denen ilişkiler üzerine çalışılmaktadır (URL-6).

QSPR ve QSAR yöntemlerini oluşturan araçlar ve yaklaşımlar birbirine benzemektedir. Bunlardan hangisinin kullanılacağı sudaki çözünürlük gibi fiziksel bir özelliğin mi yoksa alglere hatta insanlara zehirlilik gibi kimyasal bir aktivitenin mi öngörülmeğe çalışıldığına bağlıdır. Biliminsanları bu bilgiyi bir kimyasalın hangi aşamada doğaya karıştığını veya bir kimyasalın zehirliliğini öngörmek için kullanmaktadırlar. QSAR ve QSPR'ler bir kimyasalın akıbetini ya da etki değerlerini bu molekülün kimyasal yapısına dayanarak öngörmeye yarayan yöntemler oldukları için bu yöntemlerin kullanımları hızlı ve ucuzdur (URL-6).

QSAR ve QSPR'ler laboratuvar çalışmalarıyla elde edilmiş olan herhangi bir veriye ihtiyaç duymadan bir bileşiğin zehirlilik, akıbet ve biyolojik parçalanabilirlik gibi temel özelliklerini anlamaya yarayan araçlardır. Zehirlilik, akıbet ve biyolojik bozunurluk bilgileri aracılığıyla bazı bileşiklerin çevre ve insan sağlığı üzerine etkilerinin öngörülmesi mümkün olmaktadır (URL-6).

Alkol etoksilatların çevresel risk yönetimi ile ilgili en önemli adım 1990'larda Hollanda'da ticari olarak kullanılmakta olan lineer alkilbenzen sülfonat (LAS), AE,

alkol etoksisülfonat (AES) ve sabun olmak üzere dört sınıf yüzeyaktif maddenin önceliklendirilerek risk yönetim çalışmalarına başlanması ile atılmıştır. Çalışmalar sonunda Hollanda pazarında bu dört ana yüzey aktif maddenin ihmal edilebilecek riske sahip oldukları ve pazarda kullanımlarına devam edilebileceği sonucuna varılmıştır (Belagner ve diğ., 2006).

Geniş bir yelpazede yer alan ve reaktif olmayan organik bileşikler narkoz etkisiyle aktivitede bulumaktadırlar. Yani organizma içerisindeki belirli reseptörlerle etkileşime girmek yerine zehirlilikleri, bileşiğin yağlı dokulara tutunma kabiliyetlerine bağlıdır. Bu özellik bileşiğin oktanol/su dağılım katsayısına bağlı olan hidrofobitesi ile açıklanmaktadır. Alkol etoksilatların zehirliliklerinin belirlenmesi amacıyla bu bileşiğin *Daphnia magna* üzerindeki akut etkileri ile QSAR metodu ile öngörölmüş etkilerinin karşılaştırıldığı çalışmalar yürütölmüştür. *Daphnia magna* doğal sularda yaygın olarak bulunan ve önemli bir balık besini olan bir organizmadır. Çeşitli kimyasalların, bileşiklerin ve atıksu içeriklerinin zehirliliklerine hassasiyetleri sebebi ile tercih edilmektedirler (Roberts ve diğ., 2006). Belirtilen özelliklerinin yanında laboratuvar koşulları altında inkübasyonlarının kolay olması ve yılın her mevsiminde istenilen organizma yaşı üzerinde toksik etkilerin ölçölebilmesi sebebi ile bu canlılar akut zehirlilik tayininde yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Adema, 1978).

Alkol etoksilatların çevresel etkilerini daha iyi anlamak için bu bileşiklerin arıtma çalışmaları sırasında ve sonrasında biyolojik olarak bozunurluklarının bilinmesi gerekmektedir. Biyolojik bozunma hem bu bileşiklerin arıtma çalışmaları sırasında hem de sucul ortama karışmaları sonrasında gerçekleşmektedir. Biyolojik bozunma sırasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda oluşan yan ve nihai ürünler bu bileşiklerin canlılar üzerindeki etkilerini belirleyecek temel unsur olarak önem taşımaktadır.

Meng ve Lin (2007) çalışmalarında her ne kadar yapılmış olan ekotoksikoloji araştırmaları son derece önem taşımaktaysa da kapsamlı bir risk yönetimi açısından AEların kullanımları sonrasında homolog bileşiklerinin büyük ölçüde değişimleri sebebiyle bu çalışmaların yetersiz kaldıklarını vurgulamışlardır. Araştırmacılar AEların doğadaki bozunmaları sonucunda genellikle kendilerinden çok farklı yapılar kazandıklarını, örneğin etoksilat sayılarının sıfıra kadar düşebildiğini ve alkoletoksilat türevi alkollerin oluşumunun gerçekleşebildiğini belirtmişlerdir.

Yapılmış olan birçok QSAR çalışmaları oktanol/su dağılım katsayısına ve etoksilat sayılarına dayanmaktadır. Çalışma sonuçları alkol etoksilat bileşiklerinin zehirliliklerinin artan alkil uzunluğuyla arttığını ve artan etoksilat sayısı ile azaldığını göstermiştir (Ren, 2007).

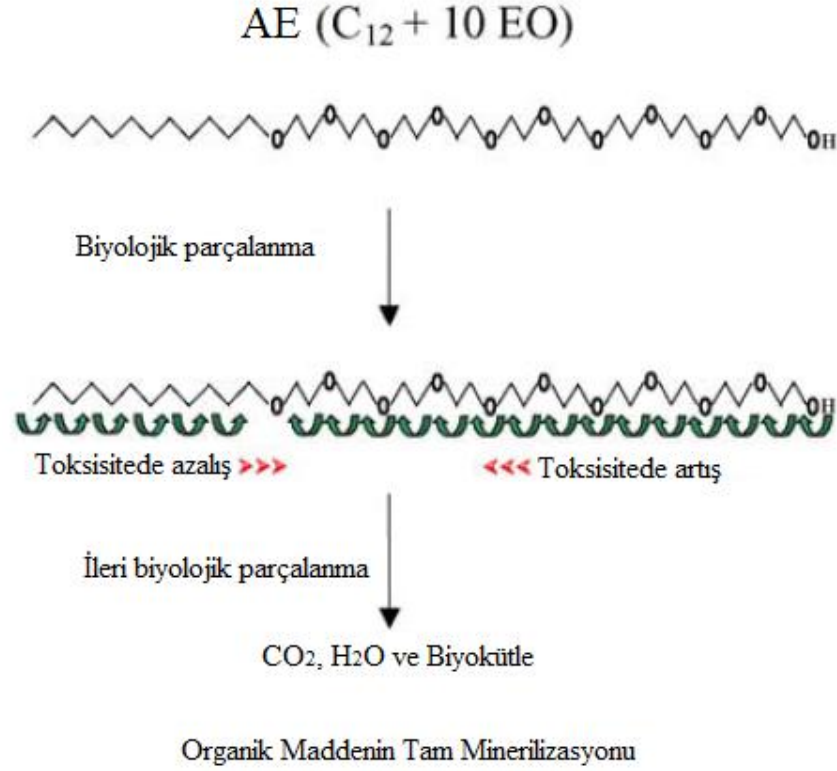
2.3.4 Alkol etoksilatların biyolojik parçalanabilirlikleri ve oksidasyon özellikleri

Alkol poliglikol eterlerin biyolojik bozunurlukları incelendiğinde, alkol etoksilatın her iki ucundan da bozunmanın gerçekleştiği ve alkil zincirindeki bozunmanın polietilen glikol kısmında gerçekleşen bozunmayla kıyaslandığında daha hızlı olduğu saptanmıştır. Bozunma reaksiyonu ve bozunmayla birlikte alkol etoksilat bileşiğinde değişen toksite özellikleri Şekil 2.5’de örnek bir AE bileşiği için gösterilmiştir (Fernandez ve diğ., 2004).

Alkol etoksilatların bozunabilirlikleri ile ilgili yapılan çalışmalar sonucunda iki adet birincil bozunma mekanizmasının etkin olduğu saptanmıştır. Bunlardan ilki yüzey aktif maddenin moleküller arası makaslanması (scissioning) ve polietilen glikol ile alkol oluşumuna yol açan alkil zincirinin ω - ve β - oksidasyonuna maruz kalması şeklinde çalışmaktadır. Diğer araştırmaların gösterdiği başka bir yol ise ilk adım olarak lineer AE’nin oksidatif merkez parçalanması, bunu takiben karboksile haldeki polietilen glikol’ün parçalanması şeklinde gerçekleşmektedir. Tüm çalışmalar, alkol etoksilatların parçalanması sırasında alkol oluşumu meydana geldiğini göstermiştir (Wind ve diğ., 2005).

Alkol etoksilatların biyolojik parçalanması sonucu oluşumuna en çok rastlanan yan ürünler serbest alkoller ve PEG’dir. Bu ara ürünler, merkez makaslanması (central scissioning) sonucu meydana gelmektedir. Merkez makaslanmasına alternatif oksidasyon yolları: alkil kısmın ω -oksidasyonu ve etoksilat kısmının ω -oksidasyonu şeklindedir. Bunlardan ilki alkil kısmının kılınmasına yol açarken diğeri etoksilat kısmının kılınmasına neden olmaktadır. Etoksilat kısmının ω -oksidasyonu, alkilfenol etoksilatların biyolojik parçalanmaları sırasında belirlenmiştir. Alkol etoksilatların merkez makaslanmasından doğan serbest alkollerin ileri biyolojik parçalanması hızlı ve tamamlanan bir parçalanma olarak meydana gelmektedir. Bu görüş alkol etoksilat parçalanması çalışmaları sırasında serbest alkollere rastlanmaması gerçeğine dayandırılarak doğrulanmaktadır. Alkol etoksilat parçalanmasının bir diğeri ürün

olan PEG, karboksile PEG oluşumuna yol açacak şekilde nihai oksidasyona uğrayabilmektedir (Szymanski ve diğ., 2000).

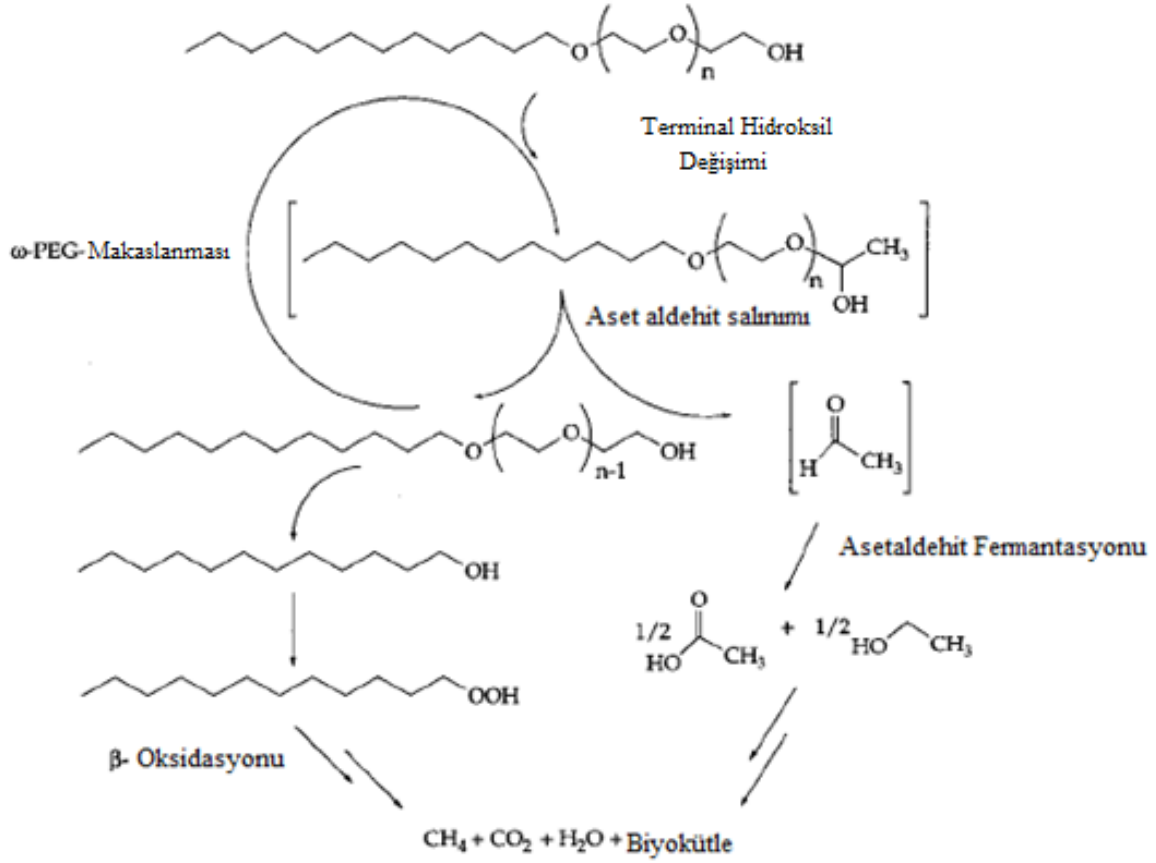


Şekil 2.5: Alkol etoksilatların değişen toksisitesi (Fernandez ve diğ., 2004).

Huber ve diğ., (2000) lineer alkol etoksilatların anaerobik bakteriler tarafından biyolojik parçalanmasının araştırılması sırasında elde edilen sonuçlarda, Steber ve Wierich tarafından öne sürülen ve baskın olarak aerobik reaksiyonlarda görülen merkez makaslanması yolu ile bir bozunma mekanizmasının gözlenmediğini belirtmişlerdir. Anaerobik bozunma sırasında gerçekleştiği düşünülen reaksiyonlar Şekil 2.6'da gösterilmiştir (Huber ve diğ., 2000).

Alkol etoksilatlar, hem laboratuvar koşullarında hem de saha koşullarında aerobik şartlarda biyolojik olarak hızlı ve nihai bir şekilde parçalanabilmektedirler. Lineer alkol etoksilatlar, hidrofilik-hidrofobik arayüzdeki eter bağının hidrolizi ile biyolojik olarak bozunmaktadır. Bu reaksiyonu takiben alkil ve etoksilat zinciri omega (ω) ile oksidasyona uğramakta ve alkil zincirinden çok az metabolit bırakarak ya da hiç metabolit bırakmadan oksidasyonunu tamamlamaktadır (Müller, 2000). Alkol etoksilatlar, düşük çözünürlükleri, düşük buhar basınçları, yüksek oktanol-su dağılım

katsayıları ve askıda katılara yüksek adsorpsiyon oranları sebebiyle anaerobik faza çoğunlukla ulaşabilmektedirler.



Şekil 2.6: Alkol etoksilatların anaerobik bozunma reaksiyonu (Huber ve diğ, 2000).

Atıksu artma tesislerinde atıksulardan yüksek oranda alkol etoksilat giderimi elde edilebildiği görülmüştür. Ancak bu giderimin tam oksidasyon ile gerçekleştiğinden emin olunmalı ve alkol etoksilatların anaerobik ortamdaki oksidasyonu dikkatli bir biçimde incelenmelidir (Müller, 2000).

Anaerobik PEG indirgenmesi sırasında ilk tanımlanabilen metabolitin asetaldehit olduğu sonucuna ulaşılmış; araştırmacılar indirgenme yolunun hidroksil grubu değişim reaksiyonu ile gerçekleştiğini öne sürmüşlerdir. Bu değişim reaksiyonunu daha sonrasında etoksi zincirinin kademeli olarak asetaldehit makaslanmasının takip ettiği belirtilmiştir (Huber, 2000).

2.3.5 Alkol etoksilatların arıtılabilirlikleri

2.3.5.1 Alkol etoksilatların biyolojik arıtılabilirlikleri ile ilgili yapılmış çalışmalar

Prensip olarak lineer alkol etoksilatlar (LAE), diğer noniyonik yüzey aktiflere benzer şekilde atıksulardan biyolojik oksidasyon gibi klasik arıtma metotlarıyla veya ozon ile oksidasyon, aktif karbon adsorpsiyonu gibi ileri arıtım yöntemleriyle uzaklaştırılabilmektedirler. LAElar, hidrofobik-hidrofilik bağın bulunduğu eter zincirinin hidrolizi ve ardından iki kısmın oksidasyonu yoluyla parçalanmaktadırlar. Yapılan çalışmalar söz konusu hidroliz ile birincil parçalanmanın %99 oranına kadar gerçekleşebildiğini ortaya koymuştur. Buna rağmen noniyonik yüzeyaktiflerin nihai oksidasyonlarının yüksek parçalanma verimi ile gerçekleşmesi düşük oranlarda olabilmektedir (Mezzanotte ve diğ., 2001).

Szymański ve diğerleri (2002), alkol etoksilatların die-away test koşulları altında biyolojik bozunmasını incelemişlerdir. Yürüttükleri deneysel çalışmada 10 mg/L $C_{12}E_{10}$ içeren numuneler ve Szamoty (Polonya) evsel atıksu arıtma tesisinden alınmış aktif çamur aşısı kullanmıştır söz konusu deneysel çalışmada 1, 2, 3, 5, 7, 9, 12 ve 20. günlerde alınmış numulere bozunmadan kalan yüzeyaktif maddenin, biyotransformasyon yan ürünleri olan kısa zincirli etoksilatların ve uzun zincirli poli etilen glikollerin miktarları saptanmıştır. Yürütülen deneyler sonucunda numunelerde yüksek oranda (% 98,5) birincil biyolojik bozunma ve yüksek konsantrasyonlarda kısa zincirli etoksilatlar ile polietilen glikol tespit edilmiştir. Yüksek oranda birincil biyolojik bozunma, yaklaşık % 10 oranında deneyin başında ve yaklaşık % 90 oranında deneyin altıncı ve onikinci günleri arasında olmak üzere iki adımda gerçekleşmiştir (Szymański ve diğ., 2002).

Lineer alkol etoksilatların anaerobik koşullar altında biyolojik bozunma mekanizmalarının incelendiği bir çalışmada yaklaşık dokuz etoksilata sahip bir teknik dodekanol etoksilat, $C_{12}(EO)_9$ ve tek etoksimer sayısına sahip olan $C_{12}(EO)_8$ bileşikleriyle deneyler yürütülmüştür. $C_{12}(EO)_9$ bileşiği ile yürütülen deneylerde, 40 mg/L yüzeyaktif madde konsantrasyonunda çalışılmıştır. 25 gün içerisinde yüzeyaktif madde % 97,5 çözünmüş organik karbon giderimiyle tamamen mineralize olmuştur. Alkol etoksilat zincirinin kısalmasını daha iyi inceleyebilmek için yürütülen diğer bir deneyde saf (> % 98) $C_{12}(EO)_8$ bileşiği 40 mg/L başlangıç

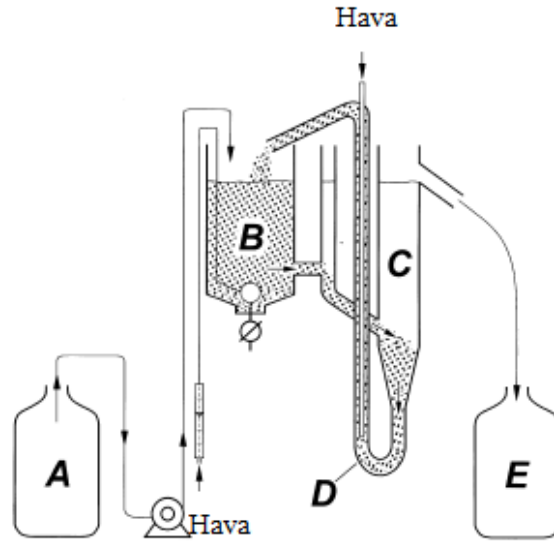
konsantrasyonu ile çalışılmıştır. Diğer bir deney, olası bir yüzeyaktif madde inhibisyonunu engellemek amacıyla 5 mg/L yüzeyaktif madde konsantrasyonunda, aynı şartlar altında gerçekleştirilmiştir. 5 mg/L yüzeyaktif madde konsantrasyonu ile gerçekleştirilen deneyde yaklaşık 22 günün sonunda yüzeyaktif maddenin tamamen giderildiği ($> \% 99$) belirlenmiştir. 40 mg/L yüzeyaktif madde konsantrasyonu ile yürütülmüş olan deneyde ise benzer bir giderim mekanizması görülmesine rağmen yüzeyaktif maddenin inhibitör etkisi sebebiyle tam minerilizasyon gecikmiştir. Bu denemede ancak 50 günlük inkübasyon sonunda tam minerilizasyon gerçekleşmiştir (Huber ve diğ., 2000).

Sürekli düzende çalıştırılan bir aktif çamur sisteminde alkol etoksilatların biyolojik bozunurlukları incelenmiştir. Bu çalışmada temsil edici alkol etoksilat olarak $C_{12}EO_{10}$ (yaklaşık 10 etoksilat sayısına sahip) bileşiği kullanılmıştır. Biyolojik parçalanma deneyleri için iki farklı reaktör kullanılmıştır. Bunlardan ilki olan Husmann reaktörü; pleksiglas havalandırma ve durultucu haznelere sahip karıştırıcılı ve havalandırmalı bir sistemdir (Şekil 2.7). Bu sistem ile 55 günden daha uzun bekletme sürelerinde çalışılmıştır. $C_{12}EO_{10}$ bileşiği yürütülen deneyler süresince oldukça düşük ve istikrarlı bir seviyede kalmıştır. Bu durum $\% 96,8 \pm 0,5$ verimle gerçekleşen yüksek birincil bozunmanın göstergesidir. Söz konusu deneysel çalışma esnasında yüksek konsantrasyonda serbest yağ asitleri ve polietilen glikol tüm deney boyunca gözlemlenmiştir. Serbest yağ asidi konsantrasyonu ilk 10 gün süresince azalmış ve bunu takip eden 15-55.günler arasında nispeten stabil kalmıştır. (Symanski ve diğ., 2000).

İkinci reaktör ise denitrifikasyon hazneli sürekli düzende çalıştırılan aktif çamur reaktörüdür (Şekil 2.7). Denitrifikasyon hazneli sürekli akışlı aktif çamur sisteminde gerçekleştirilen deneylerde Husmann reaktöründen elde edilenlere benzer sonuçlara ulaşılmıştır. Ancak söz konusu sistem denitrifikasyon prosesini de gerçekleştirdiği için Husman reaktöründen $\% 20$ daha yüksek verimler elde edilmesini mümkün kılmıştır. Bunun nedeni ise denitrifikasyon içeren sistemin daha uzun hidrolik bekletme süresi ile çalıştırılmış olması ile izah edilmiştir.

Uzun zincirli PEG konsantrasyonları 24. günde $\% 20$ 'den daha fazla düşmüştür. Çok daha uzun hidrolik bekletme süresi sebebiyle denitrifikasyon haznesi olan reaktörden alınan sonuçlar yağ asitlerinin diğer reaktöre göre daha yüksek oranda giderilmesini

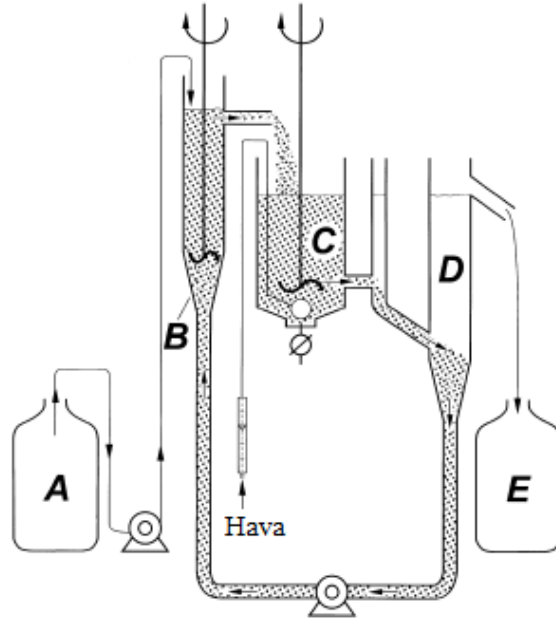
sağlamıştır. Buna rağmen yağ asitlerinin % 25'i, merkez makaslanması için hesaplanmış olan kadarı, artırılmış sudan giderilememiştir (Symanski ve diğ., 2000).



Şekil 2.7: Husmann ünitesi: (A) depolama tankı, (B) havalandırma kanalı, (C) durultucu, (D) hava pompası, (E) deşarj toplama tankı (Symanski ve diğ., 2000)

Sürekli akışlı reaktörde alkol etoksilatların merkez makaslanması, hakim giderim mekanizması olmuştur. Yağlı alkol etoksilatlar yüksek oranda (% 95'in üzerinde) giderilmişken, çıkış suyunun yüksek konsantrasyonda serbest yağ asidi ve polietilen glikol içerdiği görülmüştür (Symanski ve diğ., 2000).

Alkol etoksilatların soymetaller katalizörlüğü eşliğinde alkilpoliglikol karboksilik aside oksidasyonunu araştıran bir çalışmada; etoksile n-birincil ve ikincil alifatik alkollerin ve etoksile alkilfenollerin % 90'ın üzerinde bir verimle kendilerine karşılık gelen karboksilik asitlere dönüştüğü belirlenmiştir. Oksidasyon, oksijenli ortamda, bir baz (NaOH, KOH, NaHCO₃) eşliğinde, paladyum ve platinyum katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve etoksil zincirinde belirgin bir bozunma elde edilmiştir. Bu çalışmada rodyum ve rutenyumun reaksiyonlar sırasında kataliz etkisinin daha az olduğu saptanmıştır. Düşük miktarlarda (Rh : % 80; Ru : % 60) parçalanma ve bir miktar etoksil zinciri bozunması sağlanabilmiştir (Zlatanov ve diğ., 2009). Morral ve diğ. (2005), ABD'de atıksulardaki alkol etoksilatların giderimiyle ilgili yaptıkları çalışmada ABD'de bulunan çeşitli şehirlerin atıksu arıtma tesislerinden numuneler almışlar ve bu numunelerde alkol etoksilatların miktarlarını ölçmüşlerdir.



Şekil 2.8: Denitrifikasyon hazneli sürekli akışlı aktif çamur (A) depolama tankı, (B) denitrifikasyon haznesi, (C) havalandırma kanalı, (D) durultucu, (E) deşarj toplama tankı (Symanski ve diğ., 2000).

Elde edilen. bu analizlerin sonuçları Çizelge 2.4.'de verilmiştir. Çizelgenin ilk sütununda numunenin alınmış olduğu atıksu arıtma tesisinde uygulanan arıtma yöntemine göre bazı kısaltmalar verilmiştir. Buna göre LA:lagün; OD:ön çöktürmesiz yüzey havalandırmalı oksidasyon havuzu; TF-ön çöktürmeli damlatmalı filtre; AS:difüzörlü havalandırmalı ve ön çöktürmeli konvansiyonel aktif çamur sistemi; RBC:döner biyolojik disk olarak tanımlanmıştır. Çizelge 2.4'de konsantrasyonlar $\mu\text{g/L}$ cinsinden verilmiştir (Morral ve diğ., 2005).

Çizelge 2.4: ABD’deki atıksu arıtma tesislerinde alkol etoksilat giderimi (Morral ve diğ., 2005)

Numunenin Alındığı Atıksu Arıtma Tesisi	Şehir	Numune	Kısa Yağ Asidi $C_{12-15}E_0$	Uzun Yağ Asidi $C_{16-18}E_0$	Kısa Alkol Etoksilat $C_{12-15}E_{0-18}$	Kısa Etoksilat $C_{12-15}E_{1-18}$	Tüm Etoksilatlar $C_{12-18}E_{1-18}$	Toplam Alkol Etoksilat $C_{12-18}E_{0-18}$
LA	San Benito	Giriş	297	92,7	634	338	1470	1860
		Çıkış	1,98	2,44	3,1	1,12	5,9	10,3
		% Giderim	99,3	97,4	99,5	99,7	99,6	99,4
	Rosehill, KS	Giriş	67,5	35,4	256	189	208	311
		Çıkış	1,09	2,2	1,83	0,74	5,13	8,42
		% Giderim	98,4	93,8	99,3	99,6	97,5	97,3
OD	Rockawa Valley, N	Giriş	249	181	1360	1110	1190	1620
		Çıkış	0,74	0,78	4,04	3,3	3,92	5,44
		% Giderim	99,7	99,6	99,7	99,7	99,7	99,7
	Opelika, AL	Giriş	702	394	1320	617	617	1713
		Çıkış	0,31	0,45	0,72	0,41	0,53	1,29
		% Giderim	100	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
TF	Oskaloosa, IA	Giriş	499	354	2030	1530	1820	2670
		Çıkış	1,97	2,3	8,23	5,69	7,31	11,6
		% Giderim	99,6	99,4	99,6	99,6	99,6	99,6
	Sedalia, MO	Giriş	532	315	2160	1630	1870	2717
		Çıkış	4,92	8,56	6,79	1,87	2,15	15,6
		% Giderim	99,1	97,3	99,7	99,9	99,9	99,4
AS	Lodi, CA	Giriş	205	169	415	210	286	660
		Çıkış	0,22	0,35	0,4	0,88	0,35	0,92
		% Giderim	99,9	99,8	99,9	99,6	99,9	99,9
	Durham, OR	Giriş	92,9	133	503	410	497	723
		Çıkış	0,22	0,6	0,28	0,06	1,04	1,86
		% Giderim	99,8	99,5	99,9	100	99,8	99,7
RBC	St. Clairsville, OH	Giriş	157	77,3	569	412	1260	1490
		Çıkış	0,006	0,007	3,17	3,1	4,1	4,23
		% Giderim	100	99,9	99,4	99,2	99,7	99,7
Ortalama	Tüm Tesisler	Giriş	311	195	1030	716	1020	1530
		Çıkış	1,28	1,97	3,47	2,19	3,97	7,22
		% Giderim	99,6	99	99,7	99,7	99,6	99,5

2.4 Koagülasyon

Koagülasyon, birçok reaksiyonu ve kütle değişim adımlarını içeren kompleks bir fiziko-kimyasal prosestir. Proses ardışık üç ayrı adımdan oluşmaktadır. Kogülan oluşumu, partikül destabilizasyonu ve iç partiküllerin çarpışması sonucu flok oluşumunun başlaması olarak sıralanabilir. Koagülan oluşumu, partikül destabilizasyonu ve koagülan-kirletici etkileşimi tipik olarak su veya atıksuya eklenmiş olan kimyasalın çözelti içerisinde homojen dağılımını takiben gerçekleşmekte ve hızlı karıştırma boyunca devam etmektedir. Flokların oluşmasını sağlayan iç partiküllerin çarpışması, hızlı karıştırma sürecinde başlamakta ancak baskın olarak flokülasyon prosesinde gerçekleşmektedir (Letterman ve diğ., 1999).

Partiküllerin destabilizasyonunun amaçlandığı koagülasyon uygulamasında su veya atıksu içerisinde elektriksel yüke sahip olan kolloidal maddelerin (1µm-1nm büyüklüğündeki maddelerin), sahip oldukları yüklerinden kaynaklanan stabil durumun bozulması sağlanmaktadır.

Kolloidal parçacıkların sahip oldukları yükler nedeni ile birbirlerine tutunup birleşmeleri mümkün olmamakta, bu sebeple flok oluşumu gerçekleşmemektedir. Partiküllerin etrafında, iç kısımda partikülün sabit yükünün bulunduğu bir sabit tabaka ve sabit tabakanın etrafında bir yaygın tabaka olmak üzere iki yük tabakası bulunmaktadır. Bu iki tabakanın meydana getirdiği toplam yük tabakasına çift tabaka olarak isimlendirilmektedir. İki partikül arasında bulunan yüklerin oluşturduğu elektriksel kuvvet zeta potansiyeli olarak adlandırılmaktadır (Tünay, 2011).

Destabilizasyon mekanizmaları aşağıdaki gibi açıklanmaktadır :

Çift Tabakanın Sıkıştırılması: Ortama ilave edilen zıt yüklü iyonlar çift tabakaya girmektedir. Çift tabakada zıt yüklü iyonların derişiminin artması çift tabaka kalınlığını azaltarak zeta potansiyelinin düşmesine neden olmaktadır. Böylece benzer tanecikler arasında itme kuvvetleri azalmakta ve destabilizasyon sağlanmaktadır (Dereci, 2010).

Adsorbsiyon ile Yük Nötralizasyonu: Koagülan olarak su ortamına eklenen bazı kimyasallar kolloid parçacık yüzeyine adsorb olabilmektedirler. Parçacık üzerine adsorbe olan kimyasal eğer kolloidal parçacığın elektriksel yüküne zıt yük taşıyorsa parçacığın yükünü nötrleştirmekte ve durağan halini bozmaktadır. Hidrolize olmuş Al (III) ve Fe (III) bileşikleri adsorbsiyon yöntemiyle koagülasyonda yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Dereci, 2010).

Flok İçinde Hapsetme: Belirli metal tuzları $[Al_2(SO_4)_3.18H_2O, FeCl_3.6H_2O]$ suya eklendiğinde, metal hidroksit $(Al(OH)_3$ ve $Fe(OH)_3$) formunda hızlı flok oluşumu gözlenmektedir. Kolloid parçacıklar ya bu flokların çekirdeğini oluşturarak ya da flok yığınları içerisinde kalarak durağan halden çıkarmakta ve bir sonraki aşama olan çöktürme sırasında uzaklaştırılmaktadırlar. Flok içerisinde tutulmanın önemli bir dezavantajı düşük kolloid konsantrasyonunda bu yöntemin etkili olamayaşadır (Dereci, 2010).

Tanecikler Arasında Köprü Oluşumu: Bu tip pıhtılaştırmada organik polimerler kullanılmaktadır. Nişasta, selüloz, polisakkaritler ve protein içeren birçok doğal

bileşikler ve sentetik polimerler oldukça işlevsel polimerlerdir. Polimer molekülü tanecik yüzeyinde reaksiyona girebilecek reaktif gruplar içermektedir. Söz konusu polimerler ortama ilave edildiğinde reaktif gruplar tanecik yüzeyinde tutulmaktadır. Polimer molekülünde bulunan uyumlu uçlar partikül ile temas ettiğinde uyumlu uçlar bunların yüzeyinde adsorblanmaktadır. Polimerin serbest ucu başka bir uyumlu tanecikle temas ederse bu uç da yüzeyde tutulmakta ve köprü meydana getirmektedir. Polimerin serbest ucu başka bir tanecikle temas edemezse, bu uç aynı tanecik yüzeyinde tutulmakta ve köprü oluşumu gerçekleşmemektedir. Bu durumda tanecik yeniden stabil bir hal almaktadır. Aşırı polimer ilavesi sonucu tanecik yüzeyinde birden fazla uç tutunacağından köprü oluşumu gerçekleşmemekte ve partikül destabilizasyonu sağlanamamaktadır. Uzun süreli karışırtmalar neticesinde flok partikülü parçalanmakta ve parçalanmış floklar yeniden stabil duruma dönüşmektedir (Dereci, 2010).

Koagülasyon uygulaması genel olarak atıksuların birincil arıtımında kullanılmaktadırlar. Bu nedenle havalandırmadan sonra su sertliğine neden olan Ca^{+} ve Mg^{2+} iyonlarının çöktürülmesi için kireç ilavesi ile pH yükseltilmektedir. Alüminyum gibi ek koagülanlar koloidal maddelerin jelatinimsi hidroksit yapısında sudan uzaklaştırılmasını sağlamak için kullanılmaktadırlar. Ayrıca koagülasyon ve flokülasyonu desteklemek amacıyla aktif silika veya polielektrolitler eklenebilmektedir (Rajeshvar ve Ibanez, 1997). Koagülasyon aynı zamanda organik kirleticilerin sulardan uzaklaştırılmasında etkili bir biçimde kullanılabilir. Burada esas faktörler su pH'sı, koagülan dozajı ve giderilecek olan organiklerin kimyasal yapısıdır.

Tanımlanmış olan önemli mekanizmalar; kolloid destabilizasyonu, çöktürme ve kopresipitasyon (birlikte çöktürme)dir. Sonuncu mekanizmada, organik maddeler oluşan çökeltinin kafesi üzerine tutunarak adsorplanmaktadırlar. Kireçle fülvik asit gideriminde kopresipitasyon ana mekanizma olarak işlev görmektedir (Rajeshvar ve Ibanez, 1997).

2.5 Elektrokoagülasyon

Kimyasal koagülasyonda koagülan oluşturmak amacıyla arıtılacak ortama kimyasal madde eklenirken; elektrokoagülasyonda uygun anot materyalinin elektrolitik oksidasyonu sonucu gerekli koagülanın oluşumu sağlanmaktadır. Bu proseste yüklü

iyon türleri ile anottan çözülmüş olan metal iyonları metal hidroksit floklarını oluşturmaktadırlar (Delipınar, 2007).

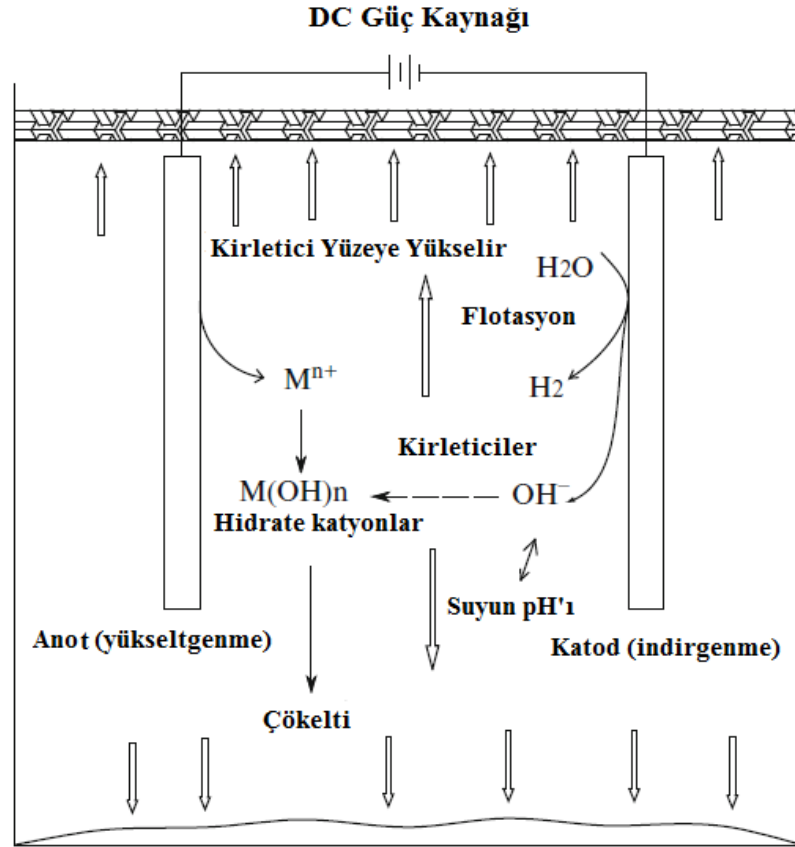
Elektrokoagülasyon askıda, emülsifiye ya da çözülmüş haldeki kirleticilerin su ortamına elektriksel akım verilerek ortamdan uzaklaştırılma prosesi olarak tanımlanmaktadır. En basit haliyle, bir elektrokoagülasyon reaktörü elektrolitik bir hücreye bir anot ve bir katot yerleştirilmesi ile oluşturulmaktadır. İletken metal malzemeleri genel olarak kurban (çözünen) elektrotlar olarak bilinmektedir ve bu elektrotlar aynı ya da farklı malzemelerden (anot ve katot) meydana gelebilmektedir (Emamjomeh ve Sivakumar, 2007).

Elektrokoagülasyon uygulanan çözeltiler içerisinde proses süresince genellikle elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrooksidasyon olmak üzere üç farklı mekanizmanın birlikte gerçekleştiği düşünülmektedir (Delipınar, 2007).

Elektrokoagülasyon prosesinin kirleticileri uzaklaştırmadaki prensibi koagülasyon, adsorpsiyon, çöktürme ve flotasyon giderme mekanizmalarının biri veya birkaçına dayandığı, alüminyum ve demir gibi metal anotların anodik çözünmeye uğraması ve hidrolizi ile çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitlerin oluşması şeklindedir. Bu elektrotlardan çözünen metal iyonları ortam koşullarına göre metal-hidroksit komplekslerini oluşturmakta ve kirleticileri adsorplayarak koagüle olmaktadır. Elektrokoagülasyon prosesinin genellikle birbiri takip eden;

- elektrolitik oksidasyonda çözünen elektrot ile koagülen türlerin oluşumu,
- kirleticilerin destabilizasyonu, partikülsüspansiyonu ve emülsiyonların kırılması,
- destabilize edilmiş fazlarda flokların toplanması

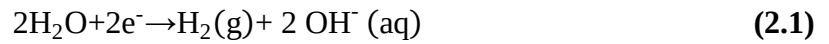
Olmak üzere birbirini takip eden üç aşamada gerçekleştiği kabul edilmektedir. Kalsik koagülasyon-flokülasyon uygulamalarına kıyasla elektrokoagülasyon, elektriksel alanın varlığından dolayı en küçük kolloid tanecikleri uzaklaştırabilme avantajına sahiptir. Ayrıca oluşan çamur, temel olarak metal oksitleri veya hidroksitleri içermesiyle kolay çökebilir ve susuzlaştırılabilir bir yapı sergilemektedir (Özyoner ve diğ., 2011). Bir anot ve bir katottan oluşmuş en basit elektrokoagülasyon sistemi ve proses sırasında sistem içerisinde gerçekleşmekte olan reaksiyonlar Şekil 2.9.'daki gibi gösterilebilmektedir (Cominellis ve Chen, 2010):



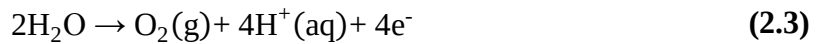
Şekil 2.9: İki elektrotlu bir elektrokoagülasyon hücresinin şematik gösterimi (Cominellis ve Chen, 2010).

Demir elektrotların kullanıldığı bir elektrolitik sistemde oksidasyon sonucu demir (II) ve demir (III) hidroksit oluşumu gerçekleşmektedir. Demir elektrotların kullanılması halinde sistem içerisinde gerçekleşmekte olan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Kurt ve diğ, 2008):

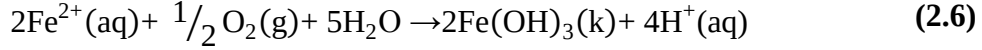
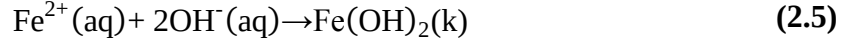
Katotta gerçekleşen reaksiyonlar;



Anotta gerçekleşen reaksiyonlar;

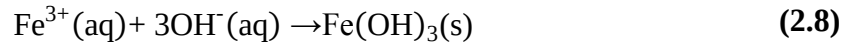
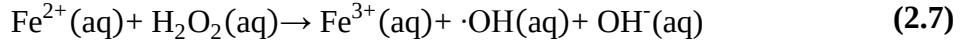


Katod çevresinde OH⁻ iyonu konsantrasyonu arttığı için zamanla ortamın pH'sında bir yükselme meydana gelmektedir. Bu sırada anot çözünerek aşağıdaki reaksiyonlar neticesinde çözeltiye demir (II) iyonları verecektir;



Denklem 2.1 suyun elektrolizi sırasında gerçekleşen katodik reaksiyonu göstermektedir. Bu reaksiyon sırasında hidroksil iyonlarının ortama katılması sonucunda pH artmaktadır. Buna ek olarak katod elektrotta gerçekleşen kuvvetli gaz çıkışı Denklem 2.1 ve 2.2'de gösterildiği üzere hidrojen oluşumunun bir göstergesidir.

Hidroksil alkalinitesinin varlığında gerçekleşen demir çözünmesi sonucunda ortamda Fe(OH)₂ ve Fe(OH)₃ flokları oluşmaktadır (Denklem 2.5 ve 2.6). Ayrıca elektroliz hücresine H₂O₂ gibi oksidan formları eklenmesi halinde Fe⁺² iyonları Fe⁺³ iyonlarına dönüşerek (Denklem 2.7) kahverengimsi Fe(OH)₃ flokları oluşturacaktır (Denklem 2.8). Denklem 2.7'de olduğu görülen hidroksil radikali ortamda baskın olan yüksek pH sebebiyle herhangi bir ileri fenton oksidasyonuna dönüşmeyecektir.



Elektrokoagülasyon, minimum miktar ve sayıda kimyasal ihtiyacı, dayanıklı ve kompakt makine teçhizat yapısı ve klasik bir atıksu artıma tesisinde bulunan, büyük alanlar kaplayan ve işletilmesi çok daha zor olan prosesleri ikame etme kapasitesi nedeniyle dikkat çeken ve kullanımının yaygınlaşması amacıyla üzerinde durulan bir prostestir. Bilinen elektrokoagülasyon teknikleriyle ağır metal, atık yağ, polimerik atıklar, florür, askıda katı madde, kimyasal ve mekanik cila atıkları, arsenik, nitrat, fenolik atıklar, lignin ve EDTA gibi arıtıma dayanıklı organikler içeren atıksularla; gıda endüstrisinden kaynaklanan, tekstil faaliyetleri sonucu oluşan atıksuların, organik madde içeren düzenli depolama tesisi sızıntı sularının arıtılması konularında yoğun olarak çalışılmaktadır. Bir başka uygulama yaklaşımı da içme sularının arıtılması alanındadır (Mollah ve diğ., 2004).

2.6 Fotokatalitik Oksidasyon

Son yirmi yılda, güçlü oksitleyicilerle (katalitik tetikleyiciler) UV ya da UV'ye yakın dalga boylarında ışığın kombinasyonu ile uygulanan ileri oksidasyon prosesleri (AOP), dayanıklı organik kirleticilerin ve zenobiyotiklerin gideriminde kullanılmaktadırlar (Arslan ve diğ. 2000). AOP'ler yüksek reaktiviteye sahip radikal türlerinin, özellikle $\cdot\text{OH}$ radikalının ışık, kimyasal ya da diğer tür enerjilerle yerinde üretilmesine dayanmaktadır (Gaya ve Abdullah, 2008).

Fotokatalitik reaksiyonda, ışın yoluyla uyarılmış bir elektron, yarı geçirgen fotokatalizörün dolu valans bandından;boş ve geçirgen banda, absorplanmış foton enerjisi ($h\nu$) olarak geçiş yapmaktadır. Elektronun geçiş yaptığı geçirgen bant, yarıgeçirgen bantla aynı (TiO_2 için 3,2 eV) veya daha yüksek enerjiye sahiptir. Böylece elektron, yarıgeçirgen fotokatalizörün bant aralığını, ardında boş bir valans bandı bırakarak arttırmaktadır. Gerçekleşen reaksiyon sonucundaelektron-boşluk çifti ($e^- - h^+$) oluşmaktadır. Işık yoluyla meydana gelmiş olan boşluklar daha sonra adsorplanmış kirleticilerle reaksiyona girerek bu bileşikleri hidroksil radikallerinin oluşumuyla oksitlemektedirler. İletim bandında bulunan, ışıkla üretilmiş elektronlar adsorplanmış oksijenle reaksiyona girerek reaktif oksijen türlerini üretecek olan reaktif radikalleri oluşturmaktadırlar(Gaya ve Abdullah, 2008; Toor ve diğ., 2004).

Fotokatalitik proseslerde katalizör olarak chalcogenid adı verilen TiO_2 , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS , vs. gibi metal oksitler ve sülfidler kullanılmaktadır (Sağlam, 2008). Katalizör olarak kullanılmakta olan çeşitli yarı iletkenlerin pH'sı 1 olan sulu çözeltilerindeki elektrokimyasal özellikleri Çizelge 2.5'de verilmektedir. Heterojen AOP'lerin arasında titanium dioksit (TiO_2) aracılığıyla gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon, gelecek vaad eden bir alternatif olarak görülmektedir.

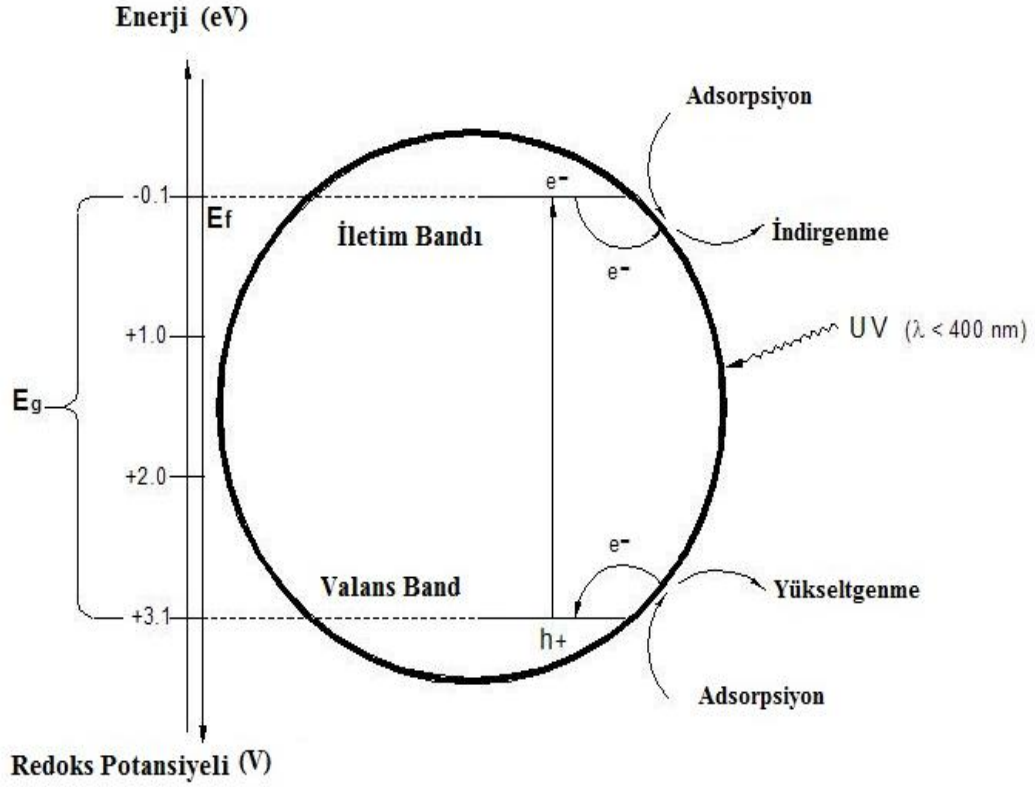
Zira TiO_2 'in UV'ye yakın dalgaboyundaki ışıktaki optik absorpsiyonu, UV-C ile yürütülen (O_3/UV ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ gibi) ve daha kısa dalgaboylarına ($\lambda < 300 \text{ nm}$) ihtiyaç duyan, dolayısıyla güneş ışımasını kullanamayan diğer fotokatalitik yöntemlere göre bu metodu daha üstün kılmaktadır. Tüm bunlara ek olarak TiO_2 ile yürütülen fotokataliz diğer AOP tiplerine göre pH ve ortamın tuzluluğuna karşı daha düşük hassasiyete sahiptir (Arslan ve diğ. 2000). Günümüze kadar yapılan çalışmalar göstermiştir ki titanyum oksit en iyi kuantum verimini ve buna bağlı olarak en iyi

fotokatalitik performansı göstermiştir. Kristal formu, doğal (tabii titandioksit ve brokite) veya yapay (TiO_2 – B, TiO_2 – H) titanyum oksitlerin en aktifidir.

Çizelge 2.5 :Bazı yarı iletkenlerin pH'sı 1 olan sulu çözeltilerindeki değerlik ve iletkenlik band enerjileri (Sağlam, 2008).

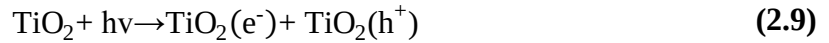
Yarı İletken	Değerlik Bandı (E_{0vb})	İletkenlik Bandı (E_{0cb})	Işık Enerjisi (eV)	Dalga Boyu (nm)
TiO_2	+3,0	-0,1	3,1	380
SnO_2	+4,1	+0,3	3,8	318
SnO			3,95	
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	390
Fe_3O_4			0,2	
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	336
WO_3	+3,0	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	-0,4	2,5	497
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	730
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	887
GaP	+1,3	-1,0	2,3	540
Fe_2O_3	2,2	+0,2	2,0	
PbO			2,8	

Kristal formu termodinamik olarak doğal titan dioksitten daha az stabil olsa da kristalin oluşumu kinetik olarak daha düşük sıcaklıkta ($<600^\circ\text{C}$) tercih edilir. Bu düşük sıcaklık, yüksek yüzey alanını, adsorpsiyon ve kataliz için aktif yerlerin daha yüksek bir yüzey yoğunluğunu açıklayabilir (Sağlam,2008). Fotokatalitik oksidasyon esnasında TiO_2 yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar Şekil 2.10' da verilmiştir.



Şekil 2.10: TiO₂ üzerinde gerçekleşen fotokatalitik reaksiyonlar (URL-7).

Gaya (2008), TiO₂ ile yapılan bir fotokataliz reaksiyonu sırasında basit olarak aşağıdaki reaksiyonların gerçekleştiğinin yaygın olarak kabul edildiğini belirtmiştir:



TiO₂ katalizörlüğünde gerçekleştirilen fotokataliz yoluyla atıksulardan uçucu organik karbon (TCE, kloroform, etil benzen, nitrobenzen), poliklorlu bifeniller, pestisitler herbisitler (alaklor, atrazin, propazin), boya bileşikleri, antibiyotik, fenol gibi bir çok kirletici giderilirken; bu prosesle mikroorganizmaları giderme verimi sebebiyle içme suyu dezenfeksiyonu da yaygın olarak uygulanmaktadır (EPA, 1998). Tipik bir fotokatalitik reaksiyon sırasında gerçekleşebilecek reaksiyonlar aşağıda sıralanmıştır.

Her reaksiyonun yanında ilgili reaksiyonun gerçekleşme süresi yazılarak oksidasyonun dinamiğinin daha iyi anlaşılmasının sağlanmasına çalışılmıştır. Reaksiyon süresince su ortamından ara yüzeye doğru reaktanların yüzeye taşınımı ve reaktanların adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Ara yüzeyden su ortamına doğru ise ürünlerin desorpsiyonu ve yüzeyden ürün transferi olmaktadır. İlk yedi reaksiyon (a, b, c, d, e, f, g) yarı iletken içerisinde gerçekleşen çok hızlı reaksiyonlardır. Sonraki dört reaksiyon (h, i, j, k) ara yüzde gerçekleşmektedir (Friedmann, 2010).

- | | |
|---|-----------|
| (a) $\text{TiO}_2 \rightarrow e_{\text{CB}}^- + h_{\text{VB}}^+$ | (fs) |
| (b) $e_{\text{CB}}^- + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \leftrightarrow \{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\cdot\}$ | (100 ps) |
| (c) $e_{\text{CB}}^- + >\text{Ti}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ti}^{\text{III}}$ | (10 ns) |
| (d) $h_{\text{VB}}^+ + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow \{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\cdot^+\}$ | (250 ns) |
| (e) $e_{\text{CB}}^- + \{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\cdot^+\} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ | (100 ns) |
| (f) $h_{\text{VB}}^+ + \{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\cdot^+\} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ | (10ns) |
| (g) $e_{\text{CB}}^- + h_{\text{VB}}^+ \rightarrow hv$ | (ps-10µs) |
| (h) $h^+ + \text{CH}_3\text{O(a)}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{O(a)} + hv$ | (ps-1ns) |
| (i) $\{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\cdot^+\} + \text{elektron vericisi} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{oksidasyon ürünleri}$ | 100 ns |
| (j) $e_{\text{CB}}^- + \text{Pt} \rightarrow e_{\text{tr}}^- [\text{Pt}]$ | ps |
| (k) $\{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{O}_2^{\cdot-}$ | ms |

2.6.1 Fotokatalitik proses verimine etki eden faktörler

Fotokatalitik yöntemlerde proses verimine etki eden faktörler fotokatalizörün yapısı ve konsantrasyonu, substrat cinsi ve başlangıç konsantrasyonu, ışık yoğunluğu, reaksiyon pH'ı ve reaksiyon sıcaklığı olarak sıralanabilmektedir (Başar, 2009).

2.6.1.1 Fotokatalizörün yapısı ve konsantrasyonu

TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesi; kristal cinsi, yüzey alanı, parçacık boyutu dağılımı, gözeneklilik, bant boşluğu, yüzeydeki hidroksil yoğunluğu gibi yarı iletkenin

yüzeyine ve pek çok yapısal özelliğine göre değişim göstermektedir (Metinyurt, 2011).

Yapılmış olan çalışmalarda belirli bir seviyeye kadar fotokatalizörün kütlesinin reaksiyon kinetiğiyle doğru orantılı olduğu ancak belirli bir seviyeden sonra reaksiyon kinetiğinin fotokatalizör kütlesinden bağımsızlaştığı bulunmuştur (Sağlam, 2008).

2.6.1.2 Substrat konsantrasyonu ve cinsi

Fotokatalizör yüzeyine iyi adsorplanabilen organik maddelerin giderim verimlerinin fotokatalitik proseslerde daha yüksek olduğu bilinmektedir. Örneğin nonilfenol, fenole oranla katalizör yüzeyine çok daha fazla bağlandığı için çok daha hızlı parçalanmaktadır. Fotokatalitik yükseltgenme sırasında substrat konsantrasyonunun zamanla değişimi fotonik etkiye bağlıdır. Fotokatalizörün substrat konsantrasyonuna yetecek kadar aktif bölgeye sahip olmaması halinde katalizör yüzeyinde oluşan radikal miktarı sabit olsa da yüksek konsantrasyonlardaki substratın parçalanmasına imkân tanımamaktadır. Bu nedenle artan substrat konsantrasyonu ile degradasyon hızı azalabilmektedir (Metinyurt, 2011).

2.6.1.3 Işık yoğunluğu

Fotokatalitik reaksiyon verimliliği yüksek oranda fotokatalizörde absorplanan ışığa bağlıdır. Literatürde artan ışık yoğunluğuyla birlikte degradasyonda da artışın meydana geldiği rapor edilmektedir. Bununla birlikte ışığın yapısı reaksiyon mekanizmasını etkilememektedir (Gaya, 2007). Işık kaynağı olarak fotokatalitik oksidasyon proseslerinde farklı dalga boylarına sahip üç yapay tip UV lamba seti kullanılmaktadır.

Uluslararası Aydınlatma Komisyonu'nun (The International Commission on Illumination – CIE) sınıflandırmasına göre dalga boyu dağılımı aşağıdaki şekilde verilmektedir (Sağlam, 2008):

- UV-A 315 – 400 nm
- UV-B 280 – 315 nm
- UV-C 100 – 280 nm.

2.6.1.4 Ortamın pH'sı

pH değışimleri fotokatalizörün yüzey yükü, hidrofilikliği, kirleticinin net yükü, adsorpsiyon durumu ve üretilen hidroksil miktarını etkilediğinden fotokataliz reaksiyonunun verimi ortamın pH'sı ile doğrudan ilişkilidir. Fotokatalizörün yüzey yükü, oluşacak topakların boyutunu da belirlediğinden, pH reaksiyon hızına doğrudan etkili bir parametre olarak ele alınmaktadır. TiO_2 yüzeyi asidik ortamda ($\text{pH} < 6,9$) pozitif yüklü; bazik ortamda ($\text{pH} > 6,9$) negatif yüklüdür. TiO_2 düşük pH'larda daha yüksek oksitleme etkinliğine sahiptir. Ancak çok düşük pH'larda ortamdaki fazla hidrojen radikali reaksiyon hızını düşürebilmektedir. pH ayrıca sudaki organik kirleticilerin yükleri üzerinde etkisi olduğu için de önem taşımaktadır. pH'ın değışmesiyle kirleticiler iyonik forma geçebilmektedirler (Metinyurt, 2011).

2.6.1.5 Ortamın sıcaklığı

Fotokatalitik aktivitenin reaksiyon sıcaklığına bağıllığını araştıran birçok deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda genel olarak reaksiyon ortamının sıcaklığındaki artışın yük taşıyıcıların tekrar birleşmesini ve adsorplanmış reaktif türlerin desorpsiyonunu arttırdığı sonucuna varılmıştır. Bu etkilerin sonucu olarak artan sıcaklık ile birlikte fotokatalitik aktivitede bir azalış söz konusu olmaktadır (Gaya, 2007).

3. MATERYAL-YÖNTEM

3.1 Deneysel Çalışmanın Planlanması

Noniyonik deterjanlarda yüzey aktif madde olarak uzun süre yaygın olarak kullanılmış olan nonil fenol etoksilatların endokrin bozucu etkilerinin fark edilmesinin ardından bu maddelerin üretimleri ve kullanımları yasal düzenlemeler çerçevesinde kısıtlamış, bazı ülkelerde durdurulmuştur. Bu gelişmenin neticesinde noniyonik deterjanlarda kullanılmak üzere yeni bir yüzey aktif madde arayışına başlanmış ve nonil fenol etoksilatları ikame etmek üzere alkol etoksilat kullanımı gündeme gelmiştir. Nonil fenol etoksilatlarla kıyaslandığında daha yüksek biyolojik bozunurluğa ve daha düşük zehirliliğe sahip olduğu bilinen alkol etoksilatların zehirlilik, sucul ortamdaki davranışları, doğaya karıştıktan sonraki akıbetleri ve arıtılabilirlikleri üzerine çalışmalar gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Ancak yapılan çalışmalar ağırlıklı olarak alkol etoksilatların aerobik ve anaerobik biyolojik yollarla giderimi üzerine odaklanmıştır. Literatür araştırması bu bileşiklerin kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle arıtmaları üzerine yeterli bilgi birikiminin olmadığını ve araştırma ihtiyacı olgunu ortaya koymuştur. Söz konusu bilgi eksikliğini gidermek amacıyla gerçekleştirilmiş olan bu tez çalışması kapsamında söz konusu bileşiklerin koagülasyon, elektrokoagülasyon ve $TiO_2/UV-A$ prosesleri ile arıtımı incelenmiştir. Deneylerin yürütülmesi sırasında noniyonik yüzey aktif maddelerden alkol etoksilatları temsil etmek üzere kimyasal bileşik olarak $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH$; Brij 30 seçilmiştir. Her ne kadar çözünürlükleri ile ilgili suda çözünür olduğuna dair bilgi verilmişse de gerçekleştirilen ön denemelerde bu kriterin sağlanmadığı tespit edilmiştir. 50 mg/L'ye kadar değişik Brij 30 konsantrasyonlarında hazırlanan numuneler üzerinde yürütülen yüzey aktif madde ölçümlerinden 20 mg/L en uygun Brij 30 konsantrasyonu olarak belirlenmiş ve deneysel çalışmada bu konsantrasyon esas alınmıştır.

Bu çalışma kapsamında Brij 30'un sulu çözeltilerinin arıtılabilirliği üç farklı proses kullanılarak araştırılmıştır. Bu proseslerden ilki klasik koagülasyon ve flokülasyon uygulamasıdır. Söz konusu uygulamada elektrokoagülasyon denemelerinin çelik

elektrotlarla gerçekleştirildiğinden hareketle koagülan olarak $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında Brij 30'un çelik elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon ile arıtımı araştırılmıştır.

Deneysel çalışmanın son aşamasında ise Degussa P25 TiO_2 (Aeroxide P25) ve UV-A kombinasyonu ile fotokatalitik arıtımı incelenmiş ve Degussa P25 tipi TiO_2 etkinliği bir diğer TiO_2 tipi olan Aeroxide PF2 ile yürütülen deneylerle doğrulanmıştır. Fotokatalitik oksidasyon çalışmaları kapsamında katalizör dozajının etkisinin anlaşılması amacıyla 1 ve 1,5 g/L Degussa P25 TiO_2 dozajlarında deneyler yürütülmüştür. Giderim verimine pH'nın etkisinin anlaşılması için $\text{pH} = 3$, $\text{pH}_{\text{orijinal}} \sim 6$ ve $\text{pH} = 9$ 'da deneyler yapılması planlanmıştır. Ancak model kirleticinin sulu çözeltisinin $\text{pH} = 9$ 'da sabit bir pH değerli elde edilememesi nedeniyle yalnızca iki başlangıç pH değerinde (orijinal $\text{pH} \sim 6$ ve $\text{pH} = 3$) deneyler yürütülmüştür.

3.2 Alkol Etoksilat (Brij 30) Model Kirleticisi

Renkisiz-açık sarı, kokusuz, tatsız ve oda şartlarında sıvı formda olan poli(oksietilen)(4)loril eter, model kirletici olarak seçilmiştir ve ticari ismi Brij 30 olarak bilinmektedir.

İnsanlar ve hayvanlar üzerinde herhangi bir kronik etkisi bilinmeyen Brij 30'un hayvanlar üzerindeki akut oral toksisitesi (LD_{50}) 8600 mg/kg'dır. Model kirletici olarak seçilmiş olan Brij 30'a ait kimyasal yapı ve fizikokimyasal özellikler, Çizelge 5.1'de verilmiştir (Sciencelab Inc, 2005)

Çizelge 3.1 : Brij 30'un kimyasal yapısı ve fizikokimyasal özellikleri (Sciencelab Inc, 2005)

Parametre	Alkol etoksilat (Brij 30)
Tanımı	Non-iyonik
Sinonim	Poli(oksietilen)(4)loril eter
CAS Numarası	9002-92-0
Molekül Ağırlığı (g/mol)	Yaklaşık 362
Moleküler Formülü	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$
pH	5,5-7,5 (100 g/L'de)
Erime ve Donma Noktası	41-45 °C
Kaynama Noktası	100 °C (1,013 hPa'da)
Buhar Basıncı	< 1 hPa (20°C'de)
Yoğunluğu (g/cm ³)	0,95 (25°C'de)
Sudaki Çözünürlüğü	Çözünür
Parlama Noktası	113°C

3.3 Fotokatalitik Oksidanlar (Degussa P25 ve Aeroxide P2)

Fotokatalitik oksidasyon deneylerinin yürütülüşü sırasında iki farklı TiO_2 türü ile çeşitli denemeler yürütülmüş ve bu oksidanlar arasından model kirletici ve organik madde giderimi açısından daha etkin olan TiO_2 türü ile deneylere devam edilmiştir. Bu fotokatalitik oksidanlardan biri pratikte ve yapılmış olan çalışmalarda daha az uygulama örneklerine rastlanan Aeroxide P2 ve diğeri fotokatalitik oksidasyon ile yapılmış bir çok çalışmada kullanılan Degussa P25 tipi TiO_2 türleridir.

Deneylerde kullanılmış TiO_2 türlerinden birincisi olan Aeroxide PF2 hakkında literatürde kısıtlı bilgi bulunmaktadır. Ancak kısıtlı kaynaklardan elde edilen veriler doğrultusunda sözü geçen oksidanın $57 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına, $\sim 30\%$ içeriğine ve $1-3$ oranında Fe_2O_3 içeriğine sahip olduğu (Ziebel, 2008) bilgisine ulaşılmıştır.

Gerek fotokatalitik oksidasyon ile ilgili yapılmış olan literatür çalışmalarında gerekse fotokatalitik deneylerde model kirletici ve organik madde giderimi açısından etkinliği kanıtlanmış olan Degussa P25 TiO_2 20-50 nm kristal büyüklüğüne, $50 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına ve 70% anataz - 30% rutil kristal dağılımına, $<0,01\%$ Fe_2O_3 içeriğine sahiptir (Wu, 2006).

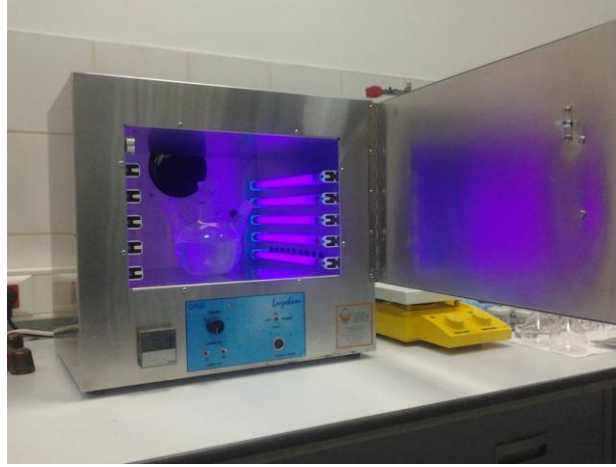
3.4 Deney Düzenekleri

3.4.1 Elektrokoagülasyon reaktörü

Elektrokoagülasyon deneyleri $12,5 \times 12,5 \times 30$ cm boyutunda, dikdörtgen kesitli ve pleksiglas maddesinden yapılmış 10 L toplam hacimli bir elektrokoagülatör kullanılarak yürütülmüştür. Her birinin yüzey alanı $33,59 \text{ cm}^2$ olan 8 adet silindirik paslanmaz çelik elektrot elektrokoagülatörün tabanına 3 mm açıklıklarla monopolar olarak bağlanmış bir düzende yerleştirilmiştir. Elektrokoagülasyon ünitesinde güç kaynağı olarak maksimum 60 volt ve 20 A akımda çalışan bir XFR 60-20 1200 Watt serisi kullanılmıştır (Samuk, 2011). Deneyler süresince reaktör içerisinde tam karışımı sağlamak amacıyla 750 rpm'lik bir hızla çalışan manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

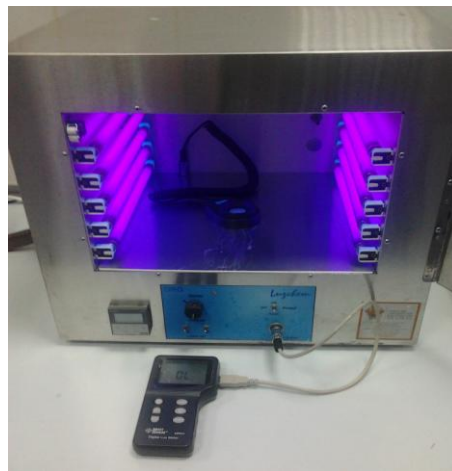
3.4.2 Fotoreaktör ve ışık kaynağı

Fotokatalitik oksidasyon deneylerini yürütmek için üç boyunlu balon reaktör kullanılmıştır. Işık geçirgenliğinin en yüksek seviyede sağlanabilmesi için üç boyunlu reaktör materyali olarak quartz kullanılması uygun bulunmuştur. Fotokatalitik oksidasyon prosesi; ortalama $\sim 6,94 \text{ W/m}^2$ ışık şiddeti altında, UV-A ışığı eşliğinde ORG Luzchem fotoreaktörü içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 3.1: Fotoreaktör ve üç boyunlu quartz reaktör.

Tam karışımın sağlanması amacıyla fotoreaktörün bünyesinde bulunan karıştırıcıdan faydalanılmıştır. Her deneyden yaklaşık 30 dakika önce reaktör içerisinde bulunan ve 400-320 nm dalgaboyları arasında ışımaya yapan UV-A lambaları açılarak ışınların deney başlangıcına kadar sabit duruma gelmesi sağlanmıştır. Her bir deney öncesinde ve sonrasında reaktör içerisindeki ışık yoğunluğu ölçülmüş ve ortalamaları alınarak deneyin yürütülmüş olduğu fotokatalitik şartlar belirlenmiştir (Şekil 5.2).



Şekil 3.2: Fotoreaktörde gerçekleştirilen ışık yoğunluğu ölçümü.

3.5 Analitik Ölçümler

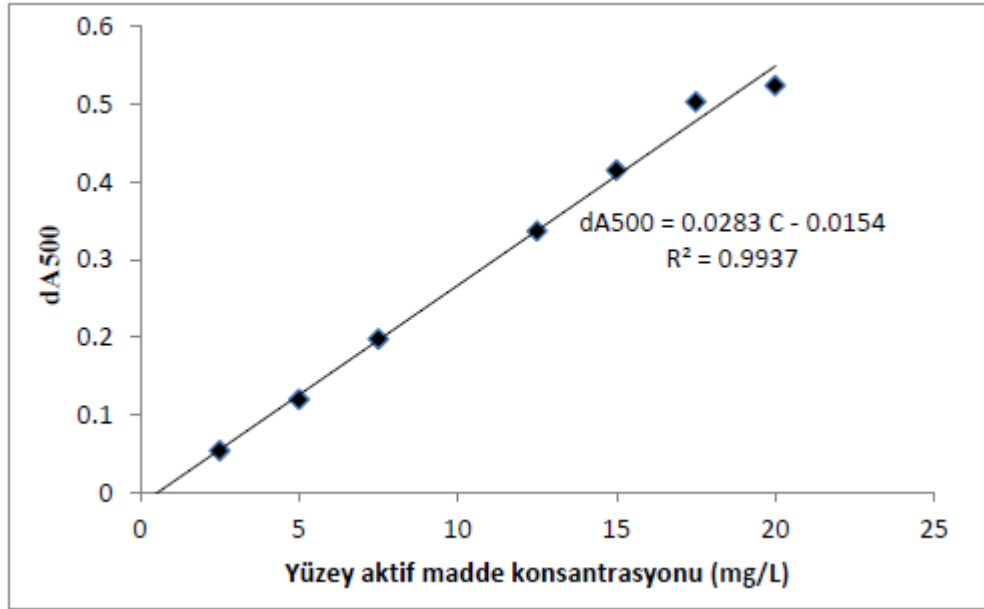
3.5.1 Brij 30 ölçümleri

Brij 30 model kirleticisi ölçümleri Pharmacia LKB-Novaspek II marka spektrofotometrede 1 cm'lik ışık yoluna sahip quartz küvetler kullanılarak yapılmıştır. UV spektroskopisi taramaları işlemi Baleux tarafından önerilen iyodin-iyodat analizi (I-I analizi) ile (Baleux, 1972) gerçekleştirilmiştir.

I-I analizi sulu non-iyonik çözeltilerin belirlenmesi için hızlı ve tekrarlanabilir bir yöntem sağlamaktadır. Yüzey aktif madde yapısının sistematik incelenmesi için analizin uygulama aralığı 10^{-6} - 10^{-3} MEO olarak rapor edilmiştir. MEO yüzey aktif madde molekülündeki etilen oksit birimleri sayısının molar yüzey aktif madde konsantrasyonu ile çarpımı olarak belirtilmiştir. I-I analizini sınırlayan faktör hümik asit girişimidir ve bu girişim mevcut hümik asitlerin konsantrasyonuna bağlı olduğu belirtilmiştir. Bu analizin başlıca faydaları düşük düzeylerdeki yüzey aktif madde sorpsiyonu ölçümüne izin veren bir yöntem olması, uygulama kolaylığı ve yüksek doğruluk sağlamasıdır. En çok uygulanan analiz Baleux (1972) tarafından önerilmiştir. Bu analizde iyodin ve potasyum iyodat reaktifleri sulu yüzey aktif madde çözeltisine eklenmekte ve daha sonra yüzey aktif madde konsantrasyonunu belirlemek için 500 nm'de absorbans değişimi ölçülmektedir. Baleux bu analizin 1-20 mg/L yüzey aktif madde konsantrasyonları için geçerli olduğunu belirtmiştir. Baleux tarafından geliştirilen bu yöntemin iyodin-iyodat çözeltisi eklenmiş alkil ve polioksietilen zincir içeren non-iyonik yüzey aktif maddelerin absorbans spektrumundaki değişimi ölçülmektedir. Bu yöntem iki basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamakta, 10 mL sulu non-iyonik yüzey aktif madde çözeltisine 0.25 mL iyodin iyodat (100 mL suda 1 g iyodat ve 2 g potasyum iyodat) eklenmektedir. Oda sıcaklığında 5 dakika beklendikten sonra 500 nm dalga boyunda optik yoğunluk ölçülmektedir. Sonuçlar baz çözelti (saf su ve iyodin-iyodat çözeltisi) ile yüzey aktif madde çözeltisi (yüzey aktif madde ve iyonin-iyodat çözeltisi) arasındaki absorbans değişimlerini belirten dA500 olarak kaydedilmektedir. Ancak, iyodin-iyodat çözeltisi eklendikten sonra 5 dakikalık bekleme sonucunda spektrofotometrede yüzey aktif madde ölçümünde dengeye ulaşmak için bu sürenin yeterli olmadığı belirtildiğinden dengeye ulaşmak için gerekli süre 30 dakika olarak verilmektedir (Baleux, 1972; Brown ve Jaffe, 2001). Brij 30 model kirleticisinin spektrofotometre kalibrasyon

eğrisinin oluşturulması için farklı konsantrasyonlarda (0-2,5-5-7,5-10-12,5-15-17,5-20 mg/L) Brij 30 içeren standart çözeltiler kullanılmaktadır.

Hazırlanan standart çözeltilerden 10 mL alınmış ve bu çözeltilere 0.25 mL iyodin-iyodat çözeltisi eklenmektedir. Oda sıcaklığında 30 dakika bekletildikten sonra UV spektroskopisi taramaları yapılmaktadır. Her konsantrasyona karşılık gelen absorbans değerleri kaydedilmektedir. Sonuçlar baz çözelti (saf su ve iyodin-iyodat çözeltisi) ile yüzey aktif madde çözeltisi (yüzey akyif madde ve iyodin-iyodat çözeltisi) arasındaki 500 nm dalga boyunda absorbans değişimlerini belirten dA500 olarak hesaplanmaktadır. Her bir standart için hesaplanan bu absorbans değerleri ile kalibrasyon eğrisi çizilmektedir. Bu prosedür uygulanarak elde edilen kalibrasyon eğrisi ve denklemi (Şekil 5.1) 0.9937 korelasyon katsayısı (R^2) ile denklemde de gösterildiği şekilde hesaplanmıştır (Gülhan, 2012).



Şekil 3.3: Brij30 kalibrasyon eğrisi ve denklemi (Gülhan, 2012).

3.5.2 TOK ölçümleri

Yürütülen koagülasyon, elektrokogülasyon ve fotokatalitik oksidasyon deneylerinin tümünde mineralizasyonun takibi için alınan numuneler üzerinde TOK ölçümleri gerçekleştirilmiştir. TOK ölçümleri için Shimadzu TOC-V CPN TOK ölçüm cihazı kullanılmıştır.

3.5.3 pH ölçümleri

Deneysel çalışmalarda pH ölçümleri için Thermo Orion marka 720A+ model pH-metre kullanılmıştır.

3.6 Analitik Ölçümler Öncesi Uygulanan Ön İşlemler

Deneyler esnasında alınan numuneler üzerinde TOK ve Brij 30 analizleri yürütülmeden önce özellikle kolorimetrik ölçümde girişimlerin engellenmesi için numuneler filtrasyon işleme tabi tutulmuştur. Filtre seçiminde kullanılan filtrelerin deterjan ve TOK analizlerine girişim yapmıyor özellikte olmasına dikkat edilmiştir. Söz konusu analizlere herhangi bir girişim yapmadığı saptanmış olan hidrofilik polivinilidee diflorit (PVDF) tipi filtrelerin kullanılması uygun bulunmuştur. Bu amaçla Millipore marka, 0,45µm por çapına ve 33mm filtre çapına sahip şırınga ucu filtreler kullanılmıştır.

3.7 Deneylerin Yürütülüşü

3.7.1 Koagülasyon-flokülasyon deneylerinin yürütülüşü

20 mg/L Brij 30 içeren numuneler üzerinde yürütülen koagülasyon-flokülasyon deneylerinde koagülan olarak FeCl_3 kullanılmıştır. Bu uygulamalar 100 ila 1000 mg/L arasında değişen koagülan dozajlarında pH 6'da gerçekleştirilmiştir. pH ayarında NaOH çözeltisi kullanılmıştır. 250 mL'lik beherlerde 200 mL numune kullanılarak yürütülen koagülasyon-flokülasyon uygulamaları koagülan ilavesi ve pH ayarlamasını takiben 5 dakika hızlı karıştırma ve 30 dakika yavaş karıştırma işlemlerine maruz bırakılmıştır. Karıştırma işlemi manyetik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir. Yavaş karıştırma sonunda numuneler berrak üst faz oluşana kadar bekletilmiştir. Oluşan üst fazdan alınan numuneler şırınga ucu filtrelerden geçirilerek filtrasyona tabi tutulmuşlardır.

3.7.2 Elektrokoagülasyon deneylerinin yürütülüşü

Çelik elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon uygulamaları, 20 mg/L Brij 30 içeren numuneler üzerinde numunenin orijinal pH'sında yürütülmüştür. Bu uygulamalarda elektrolit olarak NaCl kullanılmıştır. Elektrokoagülasyon uygulamaları 9,3 ve 18,6 mA/cm² iki farklı akım yoğunluğunda ve 500 ile 2000

mg/L arasında değişen elektrolit konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Deney esnasında belirli zaman dilimlerinde alınan numuneler, berrak st faz oluşumu gözlendikten sonra şiringa ucu filtrelerden geçirilerek pH, TOK ve Brij 30 lmleri için hazırlanmıştır.

3.7.3 Fotokatalitik oksidasyon deneylerinin yürütülüşü

Fotokatalitik oksidasyon deneyleri 20 mg/L Brij 30 içeren numuneler üzerinde, ortalama $\sim 6,94 \text{ W/m}^2$ UV-A ışık şiddeti altında yrtlmştir. Bu denemelerde Degussa P25 ve Aeroxide PF2 olmak üzere iki farklı heterojen katalizör 1 ve 1,5 g/L dozajlarında kullanılmıştır. Söz konusu uygulamalar numunenin orijinal pH'sı olan 6 ve asidik pH'ları karakterize etmek üzere pH 3'de başlatılmış ve proses esnasında pH düzeltmesi yapılmamıştır. pH 3'de gerçekleştirilen denemelerde numunenin pH'ı H_2SO_4 (Merck) zltisi ile ayarlanmıştır. Fotokatalitik oksidasyon denemeleri 400 mL numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Deneylerin yürütülüşü esnasında quartz reaktöre alınan numunelere belirlenen dozajlarda TiO_2 katalizörü eklenmiştir. Daha sonra reaktör 10 dakika ultrasonik banyoda bekletilerek heterojen katalizörün zlti içerisinde dağılımı sağlanmıştır. Ardından 20 dakika boyunca reaktör karanlık bir ortamda manyetik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılmıştır. Yapılan uygulama adsorpsiyon periyodu olarak adlandırılmaktadır. Bu işlem bitiminde alınan numuneler sıfırncı (0') dakika numunesi olarak adlandırılmış ve diğer numuneler üzerinde gerçekleştirilen tüm ölçümler bunlar üzerinde de yrtlmştir. Böylece deney boyunca model kirleticinin ve TOK'un deneyin başından itibaren adsorpsiyon, desorpsiyon ve oksidasyon aşamaları incelenebilmiştir.

Adsorpsiyon periyodunu takiben reaktör, fotokatalitik oksidasyon uygulamasının gerçekleştirildiği düzeneğe yerleştirilmiş ve UV-A ışınımına maruz bırakılmıştır. Belirlenen zaman dilimlerinde numuneler alınmış ve bu numuneler şiringa ucu filtrelerden geçirildikten sonra pH, Brij 30 ve TOK ölçümlerine tabi tutulmuştur. Fotokatalitik oksidasyon uygulamaları süresince reaktör içerisindeki zlti hacmi azalışının reaksiyonu etkilememesi için sınırlı sayıda (en fazla beş adet) ve miktarda (en fazla 25 mL) numune alınmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

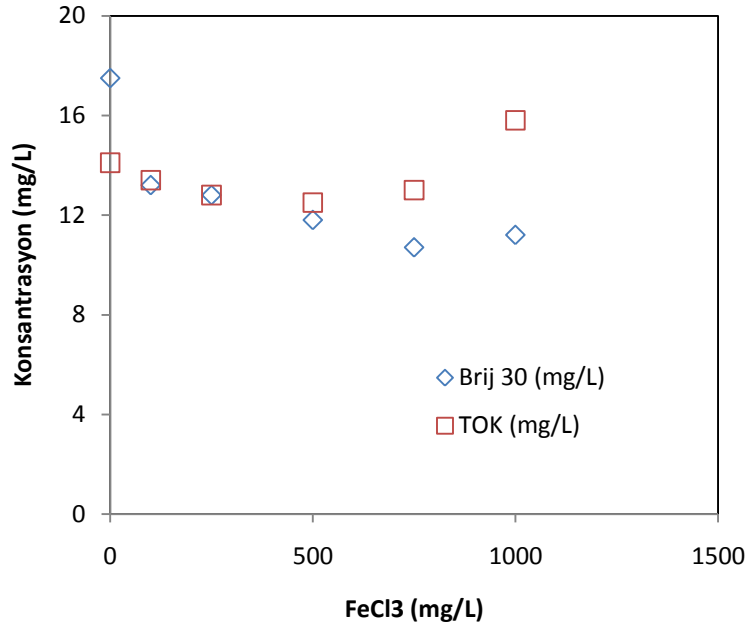
4.1 Koagülasyon Deney Sonuçları

20 mg/L Birj 30 içeren numuneler üzerinde 100 ila 1000 mg/L arasında değişen FeCl_3 dozajlarında pH=6,5’da gerçekleştirilen koagülasyon sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir:

Çizelge 4.1: Koagülasyon deney sonuçları.

FeCl_3 (mg/L)	Brij 30		TOK	Çamur (mg AKM/L)
	(mg/L)	%	(mg/L)	
0	17,5		14,1	-
100	13,2	25	13,4	100
250	12,8	27	12,8	100
500	11,8	32	12,5	-
750	10,7	39	13,0	400
1000	11,2	36	15,8	-

Çizelge 4.1’den de görüldüğü üzere farklı FeCl_3 dozajlarında yürütülen koagülasyon-flokülasyon deneylerinden elde edilen TOK konsantrasyonları arasında bir uyumsuzluk söz konusudur. Bununla birlikte, bu uygulamada %10 mertebesinde TOK giderimleri elde edilmiştir. Brij 30 giderimleri açısından bir değerlendirme yapıldığında, 750 mg/L’ye kadar artan FeCl_3 dozajlarında Brij 30 giderim veriminde %14’lük bir iyileşme tespit edilmiştir. Zira 200 mg/L FeCl_3 dozajında %24’lük bir giderim elde edilirken, FeCl_3 dozajı 750 mg/L’ye çıkarıldığında giderim verimi %38’e ulaşmıştır. FeCl_3 dozajının 750 mg/L’den 1000 mg/L’ye arttırılması Brij 30 gideriminde ilave bir iyileşme sağlamamıştır. Bu nedenle 750 mg/L FeCl_3 dozajının bir optimum değere karşı geldiği söylenebilmektedir (Şekil 4.1). Elde edilen bu sonuçlardan hareketle klasik koagülasyon-flokülasyon yöntemiyle Brij 30 gideriminin tatmin edici bir performans sergilemediği ve etkin bir arıtma yöntemi olamayacağı görüşüne varılmıştır.

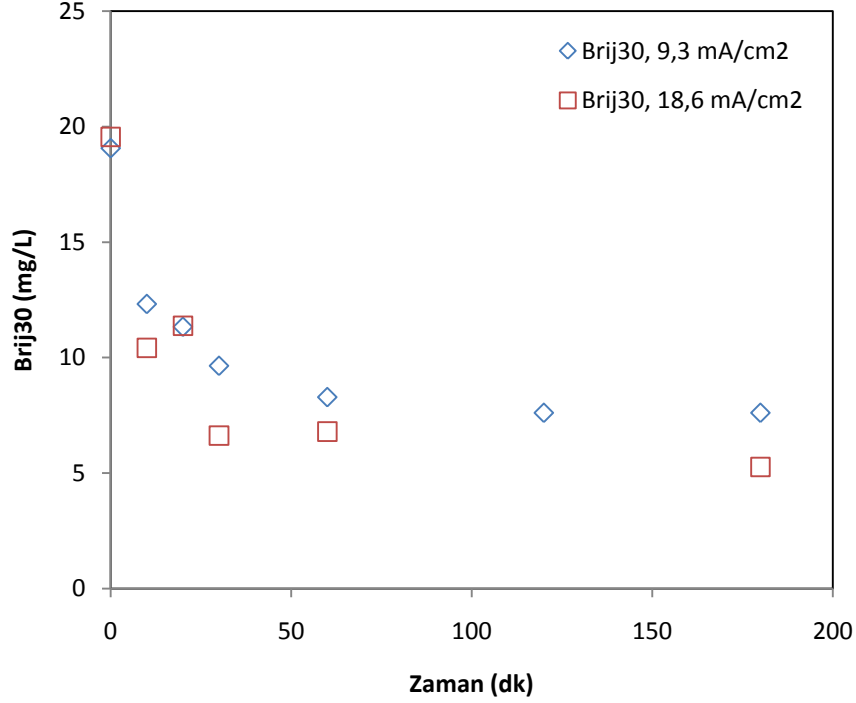


Şekil 4.1: Kogulan konsantrasyonuna göre Brij 30 ve TOK değişimleri.

4.2 Elektrokoagülasyon Deney Sonuçları

Bu çalışma kapsamında yürütülen elektrokoagülasyon uygulamalarında elektrolit olarak etkinliği bilinen NaCl ve elektrot malzemesi olarak yüksek verimlerin elde edildiği paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmıştır. Söz konusu uygulamalar 500 mg/L NaCl konsantrasyonlarında numunenin orijinal pH'sında gerçekleştirilmiştir. 500 mg/L NaCl konsantrasyonunda iki farklı akım yoğunluğunda 20 mg/L Brij 30 ile yürütülen elektrokoagülasyon deneylerinde zamana karşı ölçülen Brij 30 ve TOK konsantrasyonları Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Bu denemelerden elde edilen sonuçlar toplu olarak EK A'da verilmiştir. Şekil 4.2'de görüldüğü üzere 180 dakikalık reaksiyon süresi sonunda Brij30 konsantrasyonunda belirgin bir azalma meydana gelmiştir. 9,3 mA/cm² akım yoğunluğunda Brij 30 konsantrasyonu 180 dakikalık reaksiyon sonunda 7,6 mg/L'ye düşürülmüştür. 18,6 mA/cm² akım yoğunluğunda ise çıkış Brij 30 konsantrasyonu 5,3 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu denemelerde %70 civarında Brij 30 giderimi elde edilmiştir. TOK giderimleri açısından bir değerlendirme yapıldığında, her iki akım yoğunluğunda da oldukça sınırlı TOK giderimlerinin elde edildiği Şekil 4.3'de görülmektedir. 500 ile 2000 mg/L arasında değişen NaCl konsantrasyonlarında, 18,6 mA/cm² akım yoğunluğunda numunenin orijinal pH'sında yürütülen elektrokoagülasyon

deneylerinde zamana karşı ölçülen Brij 30 konsantrasyonları Şekil 4.4’de, TOK konsantrasyonları ise Şekil 4.5’de verilmiştir. EK B’de bu denemelerden elde edilen sonuçları görülmektedir.

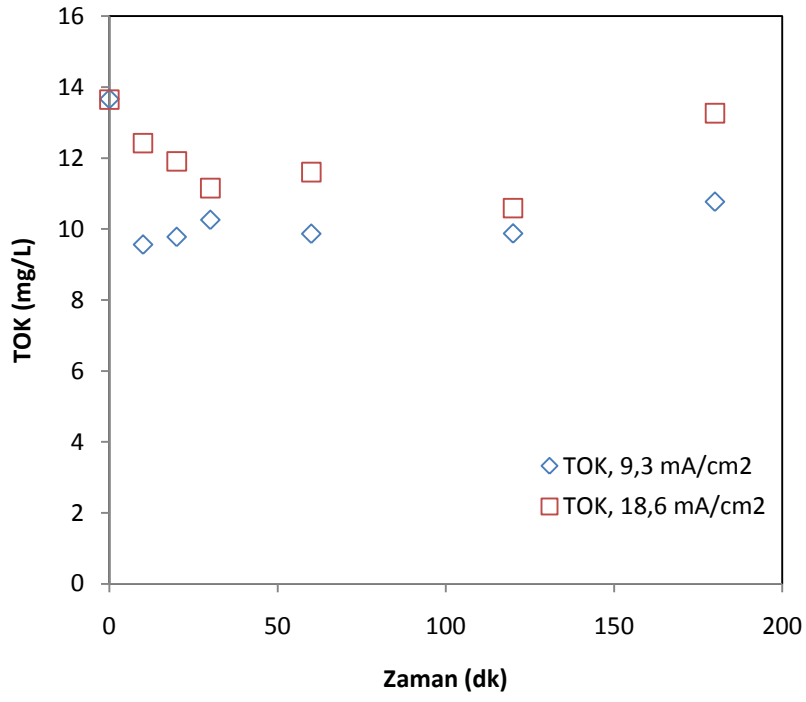


Şekil 4.2: Farklı akım yoğunluklarında yürütülen elektrokoagülasyon deneylerinde zamana bağlı ölçülen Brij 30 konsantrasyonları.

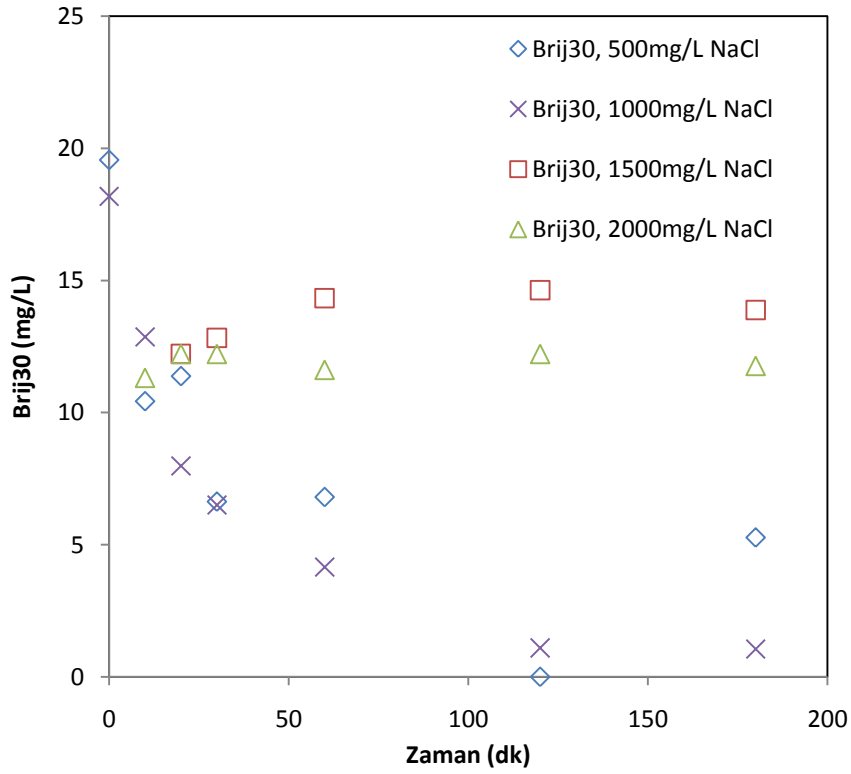
Şekil 4.4 incelendiğinde 1000 mg/L NaCl konsantrasyonunda yürütülen elektrokoagülasyon denemeleri dışındaki diğer deneylerde çıkış deterjan konsantrasyonlarının 5 ila 10 mg/L arasında değişim gösterdiği görülmektedir.

Zaman bazında ölçülen TOK konsantrasyonlarının ise aynı seviyelerde olduğu ancak reaksiyon süresince salınım gösterdiği söylenebilmektedir.

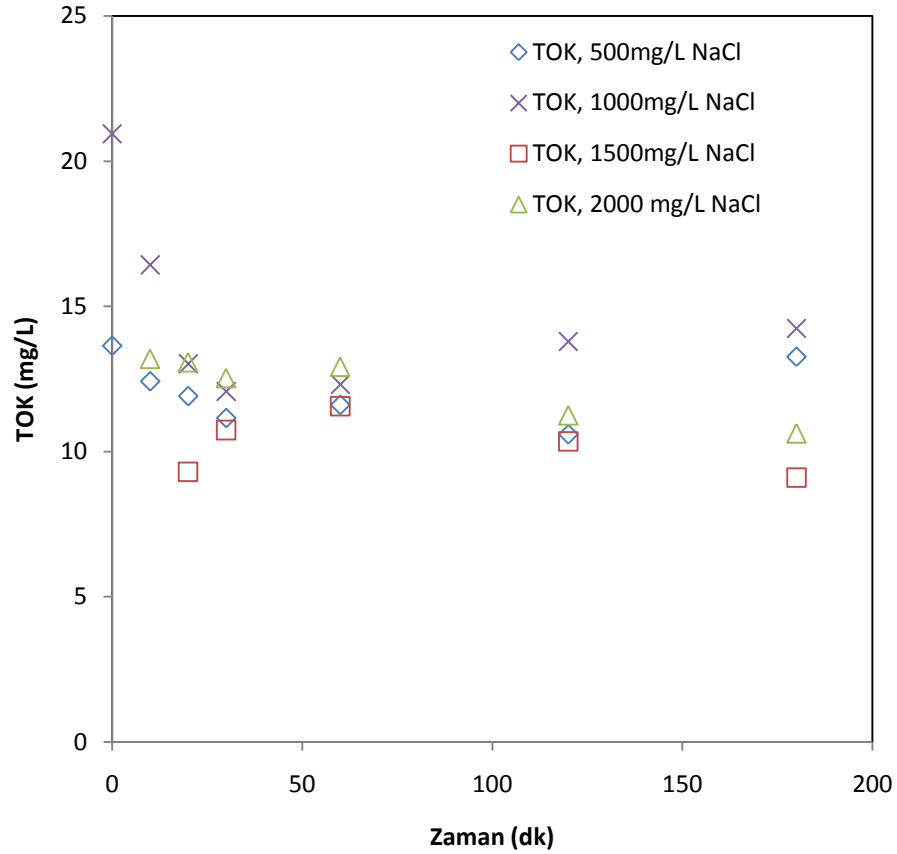
Elde edilen bu sonuçlardan hareketle elektrokoagülasyon uygulamasının çelik elektrotlarla yürütülmesinde, uygulamada bazı problemler olduğu görüşüne varılmıştır. Bu problemler, zamana bağlı ölçülen TOK konsantrasyonlarında salınımlar olmasıdır. Aynı işletme koşullarında tekrarlanan elektrokoagülasyon uygulamalarında farklı TOK konsantrasyonlarının ölçülmüş olması, yine yüzey aktif madde ölçümlerinde zamana bağlı verilerdeki tutarsızlıklar nedeniyle elektrokoagülasyon prosesinin daha kapsamlı ele alınmasına karar verilmiştir ve çalışmalar TiO_2 /UV-A fotokatalitik oksidasyon prosesi üzerine yoğunlaştırılmıştır.



Şekil 4.3: Farklı akım yoğunluklarında yürütülen elektrokoagülasyon deneylerinde zamana bağlı ölçülen TOK konsantrasyonları.



Şekil 4.4:Elektrolit içeriğindeki NaCl konsantrasyonuna göre Brij 30 değişimi.



Şekil 4.5: Elektrolit içeriğindeki NaCl konsantrsyonuna göre TOK değişimi.

4.3 TiO₂/UV-A Fotokatalitik Oksidasyon Deney Sonuçları

Daha önce de değinildiği üzere fotokatalitik oksidasyon uygulamaları iki farklı TiO₂ türü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunlardan ilki Aeroxide PF2 diğeri Degussa P25'dir. Farklı katalizör dozajlarında ve farklı başlangıç pH'larında yürütülen fotokatalitik oksidasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.3.1 Aeroxide PF2 TiO₂ ile yürütülen fotokatalitik oksidasyonu deney sonuçları

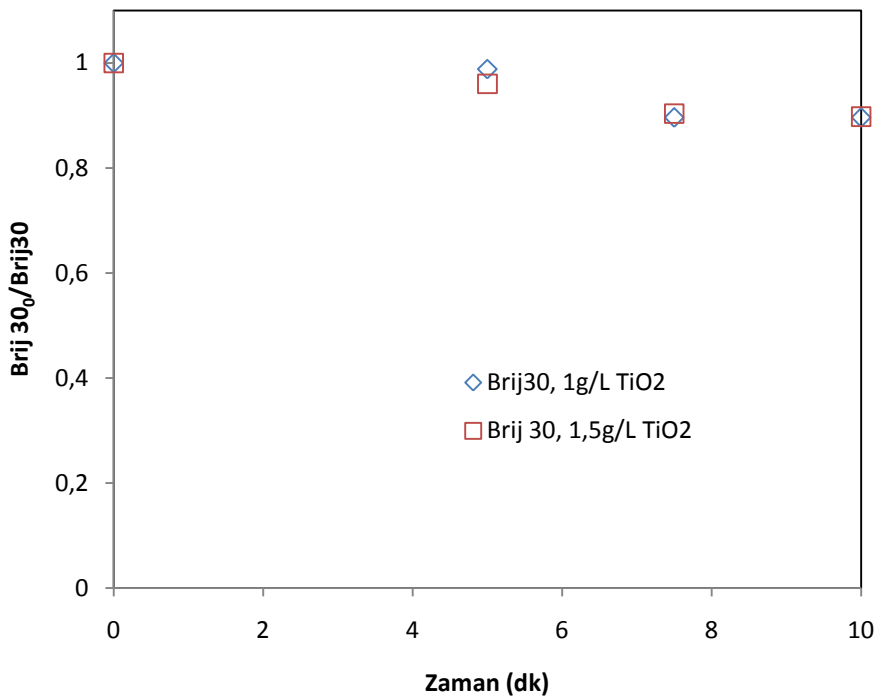
20 mg/L Brij 30 içeren numuneler üzerinde, numunenin orijinal pH'sında, 1 g/L ve 1,5 g/L Aeroxide P2 TiO₂ dozajlarında UV-A ile kombine yürütülen fotokatalitik oksidasyon deney sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

İki farklı Aeroxide PF2 TiO₂ dozajında numunenin orijinal pH'sında yürütülen 10 dakikalık fotokatalitik deneylerde ancak %40 mertebelerinde Brij 30 giderimi elde edilmiştir. Bu reaksiyon süresi sonunda TOK ise %50 mertebesinde giderilmiştir. 1 g/L Aeroxide PF2 TiO₂ dozajında yürütülen denemenin 240 dakikaya uzatılması

sonucunda %92 verimle çıkış Brij 30 konsantrasyonu 1,4 mg/L'ye düşürülmüştür. Bu uygulamada TOK giderimi ise %40 olarak elde edilmiştir.

20 mg/L Brij 30 konsantrasyonunda pH 3'de 1 ve 1,5 g/L Aeroxide PF2 TiO₂ kullanılarak yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'de verilmiştir. Sonuçların grafiksel ifadesi Şekil 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.3'den de görüldüğü üzere fotokatalitik oksidasyon uygulamasının pH 3'de başlatılmasıyla %19 mertebesinde Brij30 giderimi elde edilmiştir. TOK giderimlerinde ise belirgin bir azalma tespit edilmiştir. Çizelge 4.2 ve 4.3 karşılaştırıldığında, çözelti başlangıç pH'sının 6,5'dan 3'e düşürülmesinin gerek Brij 30 gerekse TOK giderim verimleri üzerinde olumsuz yönde rol oynadığı söylenebilmektedir. Brij 30 gideriminde %10'luk bir azalma, TOK gideriminde ise %45'lik bir düşüş olması bu görüşü desteklemektedir. Bu veriler ışığında Aeroxide PF2 TiO₂ katalizörü için en uygun reaksiyon koşullarının, numunenin başlangıç pH'sı ve 1 g/L katalizör dozu olduğu söylenebilmektedir. Bununla birlikte söz konusu katalizörün Brij 30 arıtımında beklenen düzeyde başarılı olmadığı görüşüne varılmaktadır.



Şekil 4.6 : 1 ve 1,5 g/L Aeroxide PF2 TiO₂ dozajında pH 3'de yürütülen deneyde Brij 30 değişimi.

Çizelge 4.2: 1 ve 1,5 g/L Aeroxide PF2 TiO₂ dozajında numunenin orijinal pH'sında(pH₀ ~6) yürütülen deneme sonuçları (10 ve 240 dakika reaksiyon süresi).

Süre (dk)	pH	Brij 30		TOK	
		Konsantrasyon (mg/L)	Giderim (%)	Konsantrasyon (mg/L)	Giderim (%)
1 g/L Aeroxide PF2 TiO ₂					
Orijinal	6,4	19,9	-	16,7	-
0	6,4	13,7	31	10,3	38
5	6,9	11,4	43	8,9	47
7,5	6,9	11,3	43	9,3	44
10	6,4	11,4	43	8,3	50
1,5 g/L Aeroxide PF2 TiO ₂					
Orijinal	6,4	19,9	-	16,7	-
0	5,3	14,2	28	10,4	38
5	5,9	12,5	37	9,3	45
7,5	5,8	11,6	41	8,7	48
10	5,6	12,0	39	8,5	49
1 g/L Aeroxide PF2 TiO ₂					
Orijinal	5,9	19,9	-	16,5	-
0	5,4	15,5	22	11,8	29
60	5,6	10,1	49	9,5	43
150	5,7	5,5	72	9,8	41
240	5,6	1,4	93	10,0	40

Çizelge 4.3: 1 ve 1,5 g/L Aeroxide PF2 TiO₂ dozajında pH 3'de yürütülen deneme sonuçları (10 dakika reaksiyon süresi).

Süre (dk)	pH	Brij 30		TOK	
		Konsantrasyon (mg/L)	Giderim (%)	Konsantrasyon (mg/L)	Giderim (%)
1 g/L TiO ₂					
Orijinal	3,1	19,2	-	13,6	-
0	3,1	17,3	10	13,1	4
5	3,1	17,1	11	13,8	-
7,5	3,2	15,5	19	12,4	9
10	3,2	15,5	19	13,4	2
1,5 g/L TiO ₂					
Orijinal	3,1	19,2	-	13,6	-
0	3,1	17,6	8	12,5	8
5	3,2	16,9	12	12,8	6
7,5	3,1	15,9	17	12,1	11
10	3,1	15,8	18	12,9	5

4.3.2 Degussa P25 TiO₂ ile yürütülen fotokatalitik oksidasyon deney sonuçları

20 mg/L Brij 30 içeren numuneler üzerinde numunenin orijinal pH'sında (pH₀ ~6) 1 ve 1,5 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajında UV-A ışması altında yürütülen fotokatalitik oksidasyon deney sonuçları Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'de verilmiştir. 1 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajında zamana bağlı ölçülen Brij 30 konsantrasyonları incelendiğinde, 15 dakikalık reaksiyon süresi sonunda Brij 30'un pratik olarak tamamen giderildiği Çizelge 4.4'den görülmektedir. Artan reaksiyon süresiyle Brij 30 giderim verimleri artmaktadır. 15 dakikalık reaksiyon süresinde gerçekleştirilen bu uygulamalarda pH değişiminin pratik olarak ihmal edilebilecek düzeyde olduğu söylenebilmektedir. Buna karşılık TOK konsantrasyonlarında zamana bağlı olarak artışların meydana geldiği Çizelge 4.4'de görülmektedir. Bu artışlar ise hem heterojen katalizör olan Degussa P25 tipi TiO₂'in kendi bünyesinden hem de model kirleticinin desorpsiyonu sonucu çözeltiye organik madde salınımlarının olduğuna işaret etmektedir. Degussa P25 TiO₂ katalizörünün kendi bünyesinde bulunan ve desorpsiyonla çözeltiye geçen organik madde miktarının saptanması amacıyla bir şahit deney yürütülmüştür. Söz konusu şahit deney distile suya 1 g/L Degussa P25 TiO₂ ilavesiyle, Brij 30 sulu çözeltisinin orijinal pH'sı olan pH₀ ~6'da gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.4: 1g/L Degussa P25 TiO₂ dozajında numunenin orijinal pH'sında (pH₀ ~6) yürütülen deneme sonuçları (15 dakika reaksiyon süresi).

Süre (dk)	pH	Brij 30		TOK	
		Konsantrasyon (mg/L)	Giderim (%)	Konsantrasyon (mg/L)	Giderim (%)
Orijinal	6	21,4	-	14,6	-
0	6,1	13,2	38	9,1	38
1	-	9,6	55	9,2	37
3	5,9	5,6	74	-	-
5	5,8	3,7	83	10,7	27
Orijinal	6,2	21,1	-	19,7	-
0	6,1	16,9	20	10,6	46
5	5,9	4,2	80	11,5	42
7,5	5,9	2,4	89	11,6	41
10	5,8	0,7	97	12,1	39
Orijinal	6,0	20,9	-	14,1	-
0	6,1	12,5	40	9,1	35
10	6,1	0,3	99	11,7	17
15	6,0	0,0	100	12,6	10

Bu deneme aynı deney prosedürü kullanılarak, sadece UV-A ışınımı kullanılmadan yürütülmüştür. Söz konusu denemede 15 dakika reaksiyon süresi sonunda heterojen katalizörden çözeltiye 1,3 mg/L TOK'un salındığı belirlenmiştir. Bu organik madde konsantrasyonunun Çizelge 4.4'de 15 dakika reaksiyon süresi sonunda ölçülen 12,6 mg/L TOK konsantrasyonuna katkıda bulunduğu söylenebilmektedir. Çizelge 4.5'de 20 mg/L Brij 30 konsantrasyonunda ve çözeltinin orijinal pH'sında ($pH_0 \sim 6$), 1,5 g/L Degussa P25 TiO_2 dozajında yürütülen fotokatalitik oksidasyon sonuçları verilmiştir.

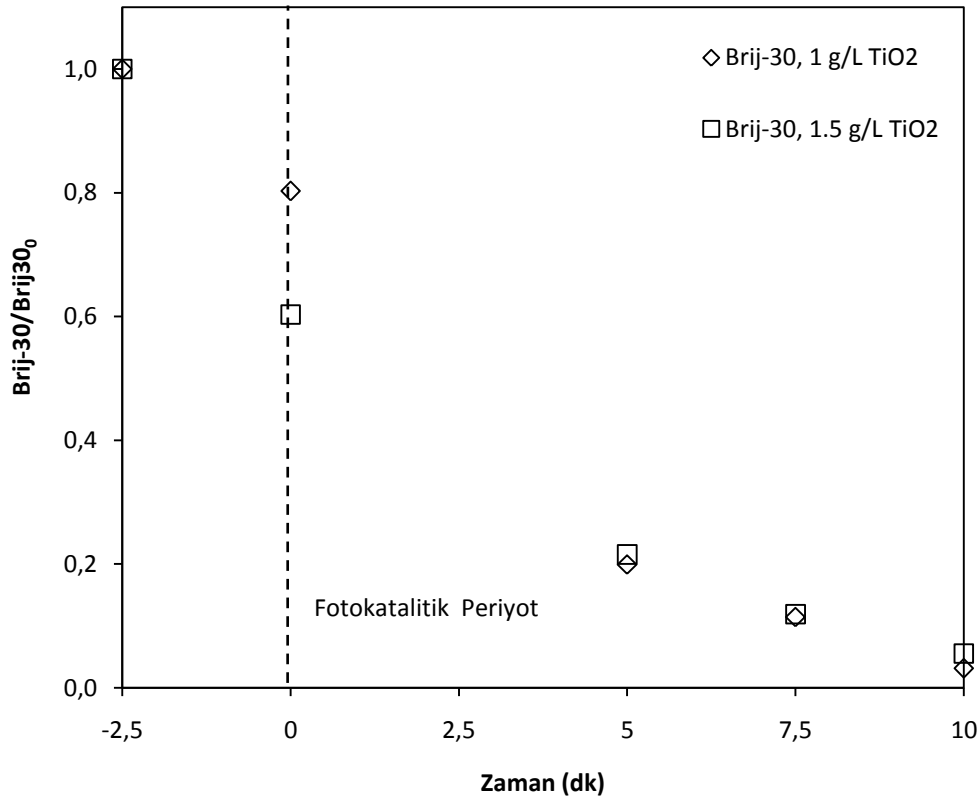
Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'de verilen deney sonuçları değerlendirildiğinde, ilk dikkat çeken husus Degussa P25 TiO_2 dozajının artışıyla reaksiyon pH'sındaki belirgin değişimdir. UV-A ışığı olmaksızın gerçekleştirilen ilk 30 dakikalık karanlıkta karıştırma periyodunda çözelti pH'sında yaklaşık 0,5-0,6 birimlik bir azalma söz konusu olmuştur. Bunu takip eden ve UV-A ışığıyla yürütülen 15 dakikalık reaksiyon süresinde ise pH düşüşü 0,3 birime karşılık gelmektedir.

Çizelge 4.5: 1,5 g/L Degussa P25 TiO_2 dozajında numunenin orijinal pH'sında ($pH_0 \sim 6$) yürütülen deneme için sonuçlar (15 dakika reaksiyon süresi).

Süre (dk)	pH	Brij 30		TOK	
		Konsantrasyon (mg/L)	Giderim (%)	Konsantrasyon (mg/L)	Giderim (%)
Orijinal	5,9	19,3	-	14,1	-
0	5,3	11,7	40	7,6	46
5	5,2	4,2	78	9,7	31
7,5	5,2	2,3	88	10,1	29
10	5,0	1,1	95	11,2	21
Orijinal	5,9	23,7	-	15,5	-
0	5,4	11,4	52	9,5	39
5	5,2	5,4	77	9,8	37
10	5,2	3,0	87	10,9	29
15	5,1	1,4	94	10,7	31

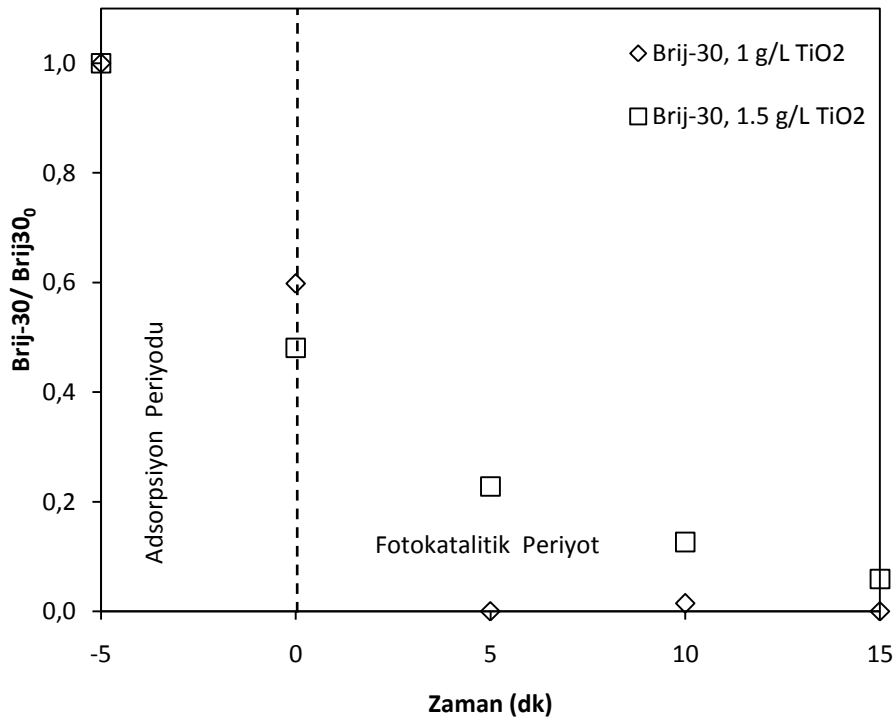
1,5 g/L Degussa P25 TiO_2 dozajının kullanımıyla, artan reaksiyon süresinde TOK giderimlerinde iyileşmeler söz konusu olmuştur. Ancak Brij 30 giderme verimleri %95 mertebesi ile sınırlı kalmıştır. 1 ve 1,5 g/L Degussa P25 TiO_2 dozajlarında 10 ve 15 dakikalık reaksiyon sürelerinde zamana karşı ölçülen normalize Brij 30 değerleri sırasıyla Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Şekil 4.6'dan da görüldüğü üzere Degussa P25 TiO_2 dozajındaki artış, 10 dakikalık reaksiyon

süresi sonunda TOK giderimi üzerinde belirgin bir rol oynamamıştır. Diğer taraftan reaksiyon süresinin 15 dakikaya uzatılması durumunda Degussa P25 TiO_2 dozajındaki 0,5 g/L'lik artışın Brij 30 giderim veriminde %5'lik bir azalmaya neden olduğu söylenebilmektedir. Çizelge 4.4 ve 4.5'den de görüldüğü gibi 10 ve 15 dakikalık reaksiyon süreleri esnasında TOK konsantrasyonlarında sürekli bir artış söz konusudur. Bu ise desorpsiyon periyodunun halihazırda tamamlanmadığı hususuna işaret etmektedir. Bu nedenle daha uzun reaksiyon sürelerinde fotokatalitik oksidasyon uygulamaları gerçekleştirilmiştir. 1 g/L Degussa P25 TiO_2 dozajında numunenin orijinal pH'sında uzatılmış reaksiyon sürelerinde yürütülen fotokatalitik oksidasyon deney sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir. Çizelge 4.6'da verilen sonuçlar incelendiğinde desorpsiyon periyodunun 60 dakika ile sınırlandırılmış olduğu görülmektedir. Zira 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda ölçülen TOK konsantrasyonunun; orijinal numunenin TOK konsantrasyonu ve TiO_2 'in kendi bünyesinden salınan TOK konsantrasyonlarının toplamına tekabül ettiği söylenebilmektedir.



Şekil 4.7: Farklı Degussa P25 TiO_2 dozajlarında yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinde zamana karşı ölçülen normalize Brij 30 değerleri ($t_r = 10$ dakika ve $\text{pH}_{\text{orijinal}} \sim 6$).

60 dakikaya karşı gelen desorpsiyon periyodunun sonunda model kirleticinin pratik olarak tamamına yakınının giderilmiş olduğu Çizelge 4.6'dan da görülmektedir. Reaksiyon süresinin 60 dakikadan 240 dakikaya uzatılması yaklaşık %65 organik madde minerilizasyonuna karşılık gelmektedir. Ancak reaksiyon süresinin 240 dakikadan 480 dakikaya uzatılması, çalışılan Degussa P25 TiO_2 dozajı (1 g/L) için ek bir organik madde giderimine neden olmamış ve pratik olarak birbirine yakın çıkış TOK konsantrasyonları elde edilmiştir. 20 mg/L Brij 30 konsantrasyonu ile 1,5 g/L Degussa P25 TiO_2 dozajında numunenin orijinal pH'sında 240 ile 480 dakikalık fotokatalitik oksidasyon denemelerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7'de görülmektedir. Degussa P25 TiO_2 dozajının 1 g/L konsantrasyonundan 1,5 g/L konsantrasyonuna arttırılması TOK için tanımlanan desorpsiyon süresinde herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır (Çizelge 4.7). 1 g/L Degussa P25 TiO_2 konsantrasyonunda 60 dakika süre sonunda ulaşılan TOK konsantrasyonu 14,9 mg/L olarak elde edilirken; aynı zaman dilimi sonunda 1,5 g/L Degussa P25 TiO_2 dozajında bu değer 15 mg/L olarak ölçülmüş olması da bu görüşü desteklemektedir. Degussa P25 TiO_2 dozajının 1,5 g/L'ye çıkarılması, uzatılan reaksiyon sürelerinde pH'da belirgin düşüslere neden olmuştur.



Şekil 4.8: Farklı Degussa P25 TiO_2 dozajlarında yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinde zamana karşı ölçülen normalize Brij 30 değerleri ($t_r= 15$ dakika ve $\text{pH}_{\text{orijinal}} \sim 6$).

Karanlık adsorpsiyon periyodunda başlangıç pH'sında yaklaşık 1,4 birimlik bir pH düşüşü meydana gelirken takip eden fotokataliz oksidasyon sürelerinde pH değişimleri ihmal edilebilecek düzeydedir. Bununla birlikte reaksiyon süresince ulaşılan pH değerleri 1 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajıyla yürütülen deneylerde ölçülen değerlere göre daha asidik karakterdedir. Uzatılmış reaksiyon sürelerinde ulaşılan çıkış TOK konsantrasyonları; 1,5 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajında 240 dakika için 2,7 mg/L, 480 dakika için ise 2,1 mg/L olarak bulunmuştur (Çizelge 4.7).

Bu sonuçlar, Çizelge 4.6'da verilen 1 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajıyla yürütülen deney sonuçlarıyla karşılaştırıldığında heterojen katalizör dozajındaki artışın Brij 30 gideriminde önemli bir rol oynamadığı, ancak organik madde giderimleri üzerinde iyileştirici bir etki yarattığı söylenebilmektedir. Sözü edilen etkiler Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'dan görülmektedir.

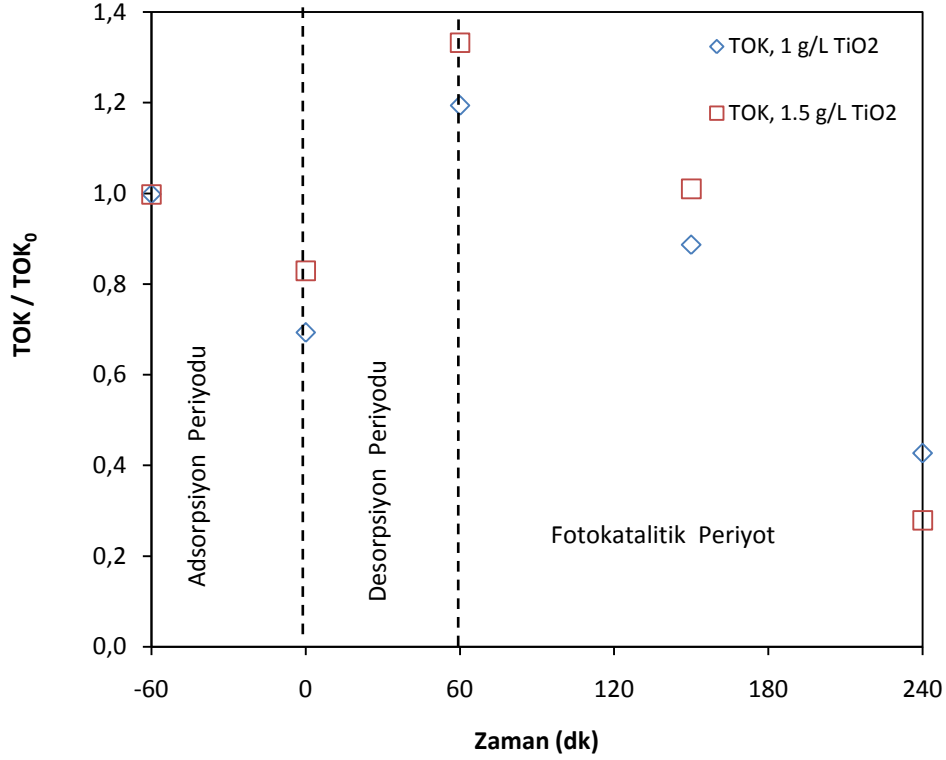
Çizelge 4.6: 1 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajında numunenin orijinal pH'sında (pH₀ ~6) yürütülen deneme sonuçları (240 ve 480 dakikalık reaksiyon süresi).

Süre (dk)	pH	Brij 30		TOK
		Konsantrasyon (mg/L)	Giderim (%)	Konsantrasyon (mg/L)
1g/L TiO ₂				
Orijinal	6,02	20,9	-	13,6
0	6,3	12,6	40	8,2
60	5,4	0,0	100	14,9
150	5,5	0,0	100	9,2
240	6,3	0,0	100	4,8
Orijinal	6,1	23,0	-	13,6
0	5,3	14,8	36	8,9
240	5,8	0,1	100	4,9
360	6,3	-	-	4,7
480	6,2	-	-	4,8

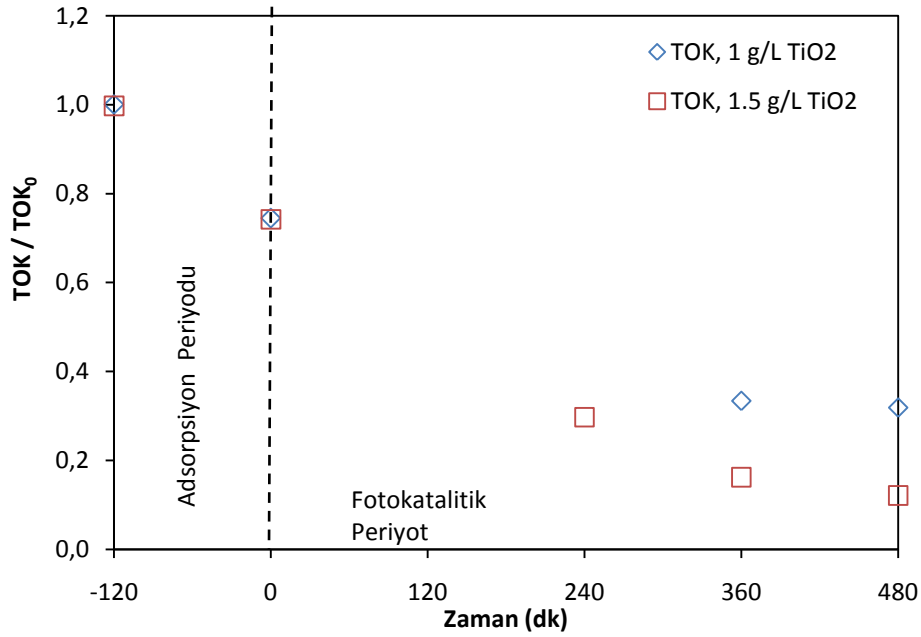
Çizelge 4.7: 1,5 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajında numunenin orijinal pH'sında (pH₀ ~6) yürütülen deneme sonuçları (240 ve 480 dakikalık reaksiyon süresi).

Süre (dk)	pH	Brij 30		TOK	
		Konsantrasyon (mg/L)	Giderim (%)	Konsantrasyon (mg/L)	Giderim (%)
Orijinal	6,2	21,6	-	12,9	-
0	4,8	21,6	0	10,1	22
60	4,6	0,4	98	15,0	-
150	4,7	0,5	98	6,4	50
240	4,7	0,4	98	2,7	79
Orijinal	6,4	21,9	-	16,0	-
0	5	21,9	0	11,6	28
240	4,7	0,6	97	2,9	82
360	4,8	0,5	98	3,1	81
480	4,8	0,4	98	2,1	87

Asidik pH koşullarını temsil etmek üzere seçilen pH 3'de 20 mg/L Brij 30 içeren numune kullanılarak 1 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajında UV-A ışınımı altında 10 ve 15 dakikalık kısa reaksiyon sürelerinde yürütülen fotokatalitik oksidasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.9: Farklı Degussa P25 TiO₂ dozajlarında yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinde zamana karşı ölçülen normalize TOK değerleri ($t_r = 240$ dakika ve $pH_0 =$ orijinal).



Şekil 4.10: Farklı Degussa P25 TiO₂ dozajlarında yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinde zamana karşı ölçülen normalize TOK değerleri ($t_r = 480$ dakika ve $pH_0 =$ orijinal).

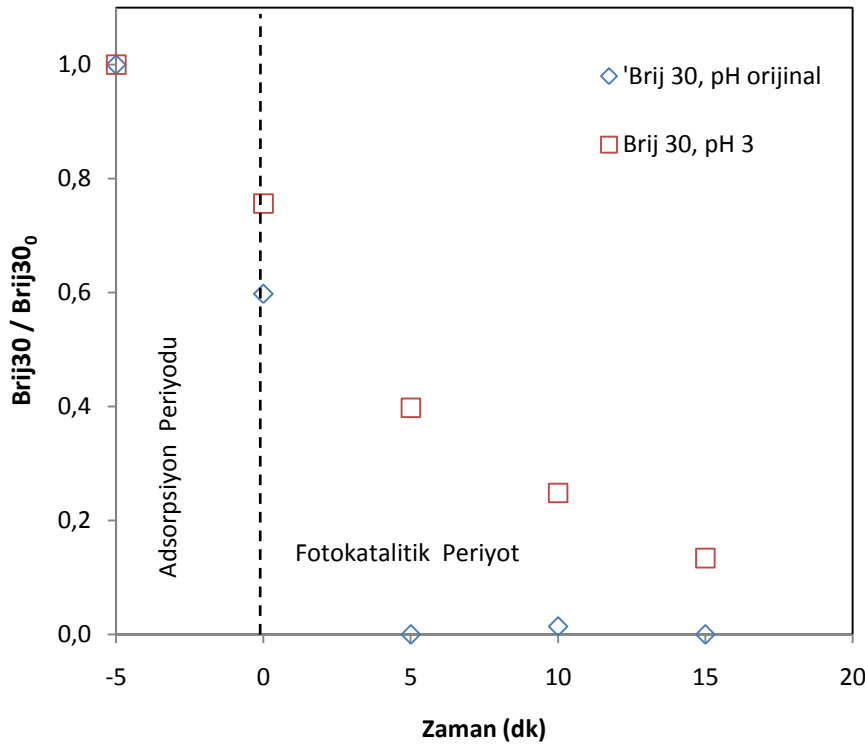
Çizelge 4.8: 1 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajında pH 3’de yürütülen deneme sonuçları (10 ve 15 dakikalık reaksiyon süresi).

Süre (dk)	pH	Brij 30		TOK
		Konsantrasyon (mg/L)	Giderim (%)	Konsantrasyon (mg/L)
Orijinal	3,1	20,1	-	13,9
0	3,1	14,4	28	10,0
5	3,1	7,9	61	11,0
7,5	3,1	6,4	68	11,3
10	3,1	5,2	74	10,9
Orijinal	3,1	20,1	-	13,9
0	3,1	15,2	25	10,1
5	3,1	8,0	60	10,0
10	3,2	5,0	75	11,5
15	3,2	2,7	87	10,0

Çizelge 4.8’de de verildiği üzere çalışılan reaksiyon süreleri bazında çözelti pH’sında değişim olmadığı görülmektedir. 1 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajında 15 dakikalık reaksiyon süresi sonunda Brij 30 konsantrasyonu %87 verimle 2,7 mg/L’ye düşürülmüştür. Elde edilen bu sonuç aynı heterojen Degussa P25 TiO₂ dozajında, numunenin orijinal pH’sında yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemesinden elde edilen sonuç ile karşılaştırıldığında başlangıç pH’sının 3’e düşürülmesinin Brij 30 gideriminde %30’luk bir azalmaya neden olduğu söylenebilmektedir. pH’nın 3’e düşürülmesi ile Brij 30 gideriminde gözlenen azalmalar Şekil 4.10’da da görülmektedir.

pH 3’de gerçekleştirilmiş olan fotokimyasal oksidasyon denemelerinde TOK giderimleri incelendiğinde çözeltiye desorpsiyon yoluyla organik madde geçişinin orijinal pH’da yürütülen deneylere nazaran daha yavaş gerçekleştiği söylenebilmektedir.

pH 3’de 20 mg/L Brij 30 numunesi üzerinde 1,5 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajında UV-A ışınımı altında 15 dakikaya kadar uzatılan kısa reaksiyon sürelerinde yürütülen fotokatalitik oksidasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9’da verilmiştir.



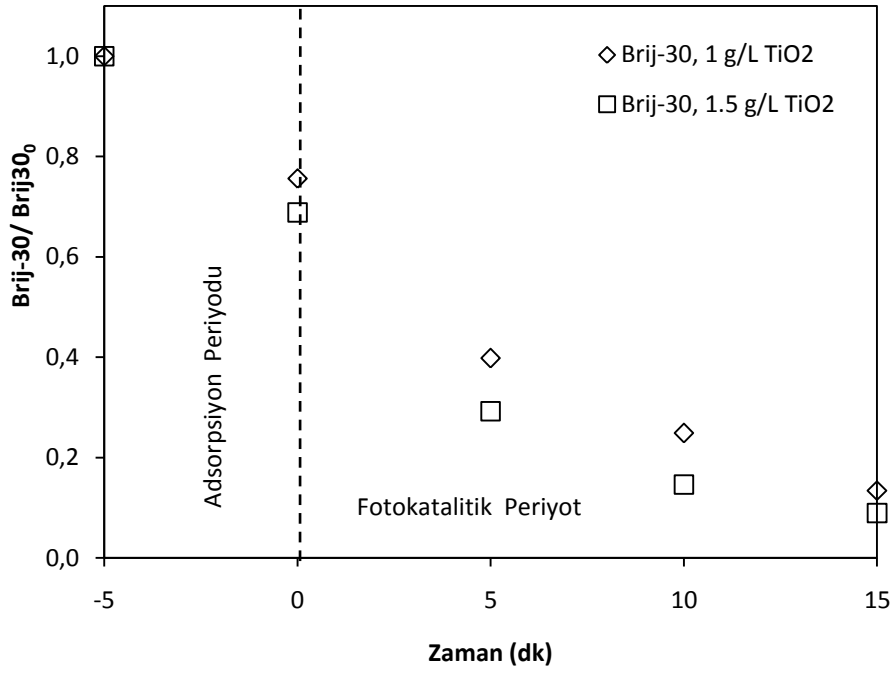
Şekil 4.11: 1 g/L Degussa P25 TiO_2 dozajında UV-A ışınımı altında yürütülen denemelerde çözelti pH'sının Brij 30 giderimi üzerine etkisi.

pH 3'de başlatılan fotokatalitik oksidasyon denemelerinde Degussa P25 TiO_2 dozajının 1 g/L'den 1,5 g/L'ye çıkarılması ile 15 dakikalık reaksiyon süresi sonunda Brij 30 konsantrasyonu 1,9 mg/L'ye düşürülmüştür. Aynı Degussa P25 TiO_2 dozajında numunenin orijinal pH'sında yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinde Brij 30 konsantrasyonunun %87 verimle 2,7 mg/L'ye indirildiği düşünüldüğünde heterojen katalizör dozajındaki artışın yaklaşık %5'lik bir iyileşmeye neden olduğu Şekil 4.10'dan da görülmektedir. 10 dakikalık reaksiyon süresi için bu iyileşme %10 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.11).

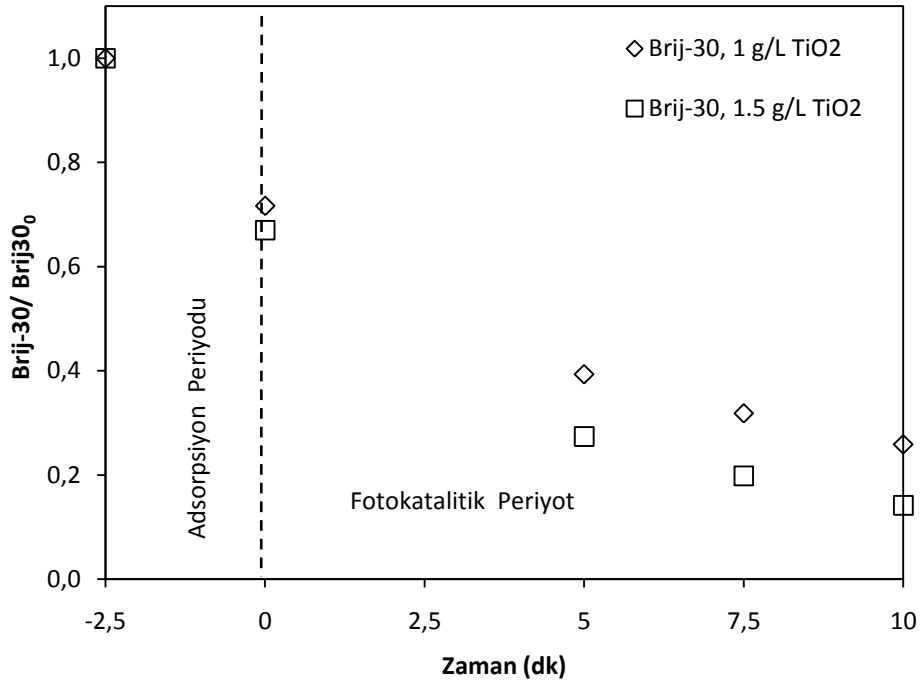
Çözelti pH'sının fotokatalitik oksidasyon prosesi ile Brij 30 giderme verimi üzerine etkisini belirlenmek amacıyla Şekil 4.13 düzenlenmiştir. Şekil 4.13'den de görüldüğü üzere başlangıç pH'sının 3'e düşürülmesinin Brij 30 gideriminde sadece %3'lük bir azalmaya neden olduğu söylenebilmektedir. Bu noktadan hareketle söz konusu katalizör dozajında yürütülen fotokatalitik oksidasyon uygulamasının numunenin orijinal pH'sında yürütülmesinin proses verimi üzerinde daha etkili olduğu görüşüne varılmaktadır.

Çizelge 4.9: 1,5 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajında pH 3’de yürütülen deneme sonuçları (10 ve 15 dakikalık reaksiyon süresi).

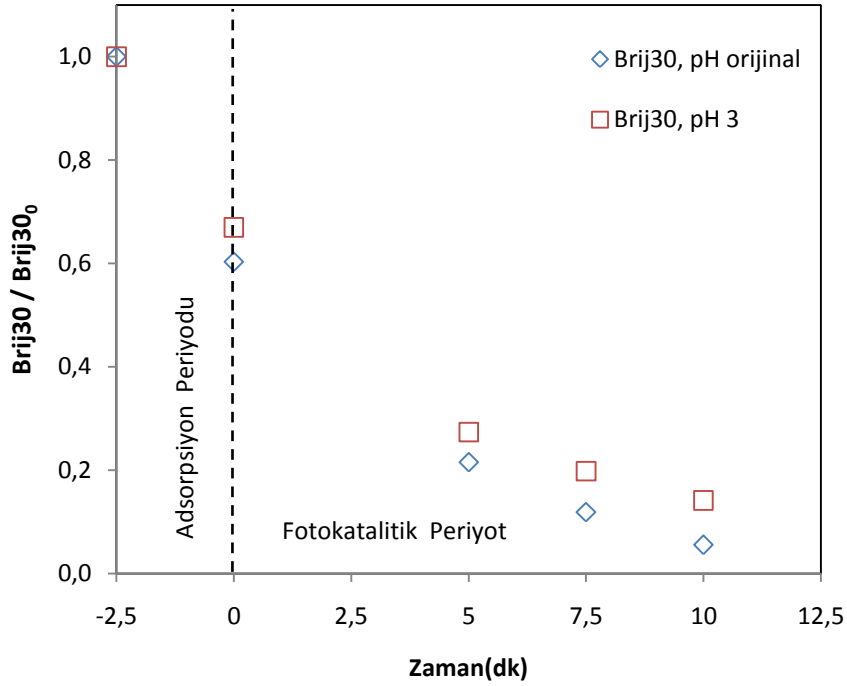
Süre (dk)	pH	Brij 30		TOK
		Konsantrasyon (mg/L)	Giderim (%)	Konsantrasyon (mg/L)
Orijinal	3,1	21,2	-	11,5
0	3,2	14,2	33	10,0
5	3,2	5,8	73	10,7
7,5	3,2	4,2	80	10,3
10	3,2	3,0	86	10,9
Orijinal	3,1	21,2	-	11,5
0	3,2	14,6	31	8,6
5	3,2	6,7	69	10,6
10	3,2	3,1	85	10,8
15	3,2	1,9	91	12,1



Şekil 4.12: Farklı Degussa P25 TiO_2 dozajlarında yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinde zamana karşı ölçülen normalize Brij 30 değerleri ($t_r = 15$ dakika ve $\text{pH}_0 = 3$).



Şekil 4.13: Farklı Degussa P25 TiO_2 dozajlarında yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinde zamana karşı ölçülen normalize Brij 30 değerleri ($t_r = 10$ dakika ve $\text{pH}_0 = 3$).



Şekil 4.14: 1,5 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajında UV-A ışınımı altında yürütülen deneylerde çözelti pH'sının Brij 30 giderimi üzerine etkisi.

pH 3'de 20 mg/L Brij 30 numunesi kullanılarak 1 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajında UV-A ışınımı altında 60 dakikaya kadar uzatılan reaksiyon sürelerinde yürütülen fotokatalitik oksidasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.10: 1 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajında pH 3'de yürütülen deneme sonuçları (60 dakikalık reaksiyon süresi).

Süre (dk)	pH	Brij 30		TOK
		Konsantrasyon (mg/L)	Giderim (%)	Konsantrasyon (mg/L)
Orijinal	3,2	21,0	-	15,1
0	3,1	21,0	0	10,4
15	3,0	1,5	93	13,1
30	3,1	0,4	98	15,0
60	3,0	0,5	98	16,6

Çizelge 4.10 incelendiğinde fotokatalitik oksidasyon denemesinin yaklaşık ilk 30 dakikalık diliminde model kirleticinin tamamına yakın kısmının giderildiği görülmektedir. Bu deneylerde zamana bağlı olarak TOK konsantrasyonlarında

belirlenen artışların desorpsiyon periyodunun halihazırda devam ettiğine işaret etmektedir.

20 mg/L konsantrasyonunda model kirletici içeren numune üzerinde pH 3’de 1 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajında 240 ile 480 dakikalar arasındaki reaksiyon sürelerinde yürütülmüş olan fotokatalitik oksidasyon deney sonuçları Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11: 1 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajında pH 3’de yürütülen deneme sonuçları (240 ve 480 dakikalık reaksiyon süresi).

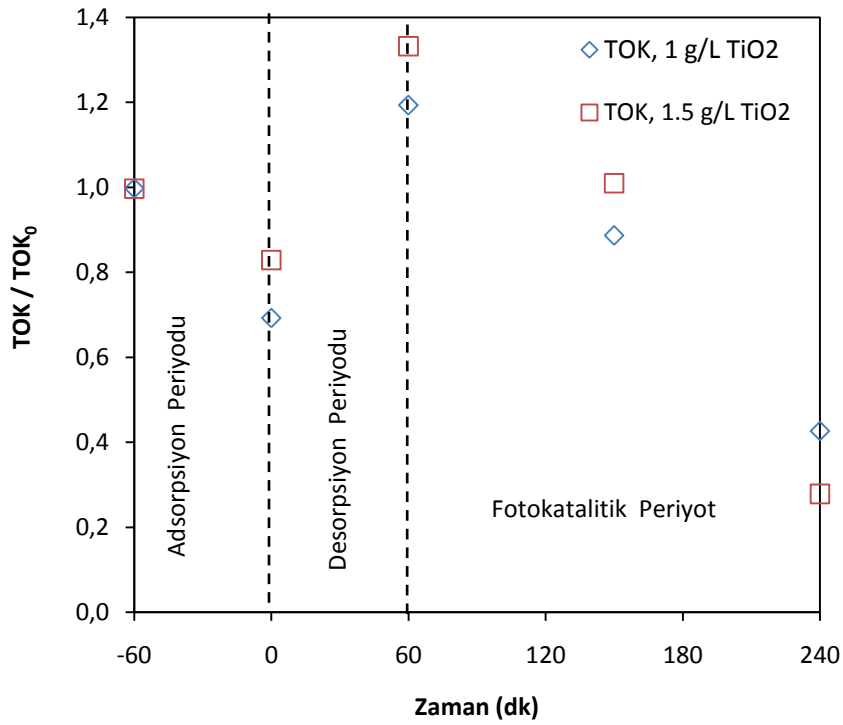
Süre (dk)	pH	Brij 30		TOK	
		Konsantrasyon (mg/L)	Giderim (%)	Konsantrasyon (mg/L)	Giderim (%)
Orijinal	3,1	20,1	-	13,9	-
0	3,1	20,1	0	9,6	31
60	3,0	0,8	96	16,6	-
150	3,1	0,4	98	12,3	11
240	3,1	0,6	97	5,9	57
Orijinal	2,9	18,8	-	13,2	-
0	3	18,8	0	9,8	26
360	3	0,4	98	4,4	67
480	3	0,5	97	4,2	68

Fotokatalitik oksidasyon denemesinde reaksiyon süresinin 240 dakikaya uzatılması %57 organik madde mineralizasyonuna imkan tanımıştır. Bu reaksiyon süresinin iki kat artırılması TOK giderme veriminde %11’lik bir iyileşmeye neden olmuştur. Zamana bağlı olarak ölçülen TOK konsantrasyonları incelendiğinde pH 3’de yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemesinde de desorpsiyon periyodunun 60 dakika ile sınırlı olduğu görüşüne varılmaktadır. Bu desorpsiyon periyodunun sonunda model kirleticinin pratik olarak tamamının giderildiği Çizelge 4.11’den de görülmektedir. Gerek organik madde gerek ise model kirletici için 1 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajında pH 3’de yürütülen denemeler için yapılan değerlendirmeler heterojen katalizör dozajının 1,5 mg/L’ye çıkartılması durumu için de benzerlik göstermektedir (Çizelge 4.12).

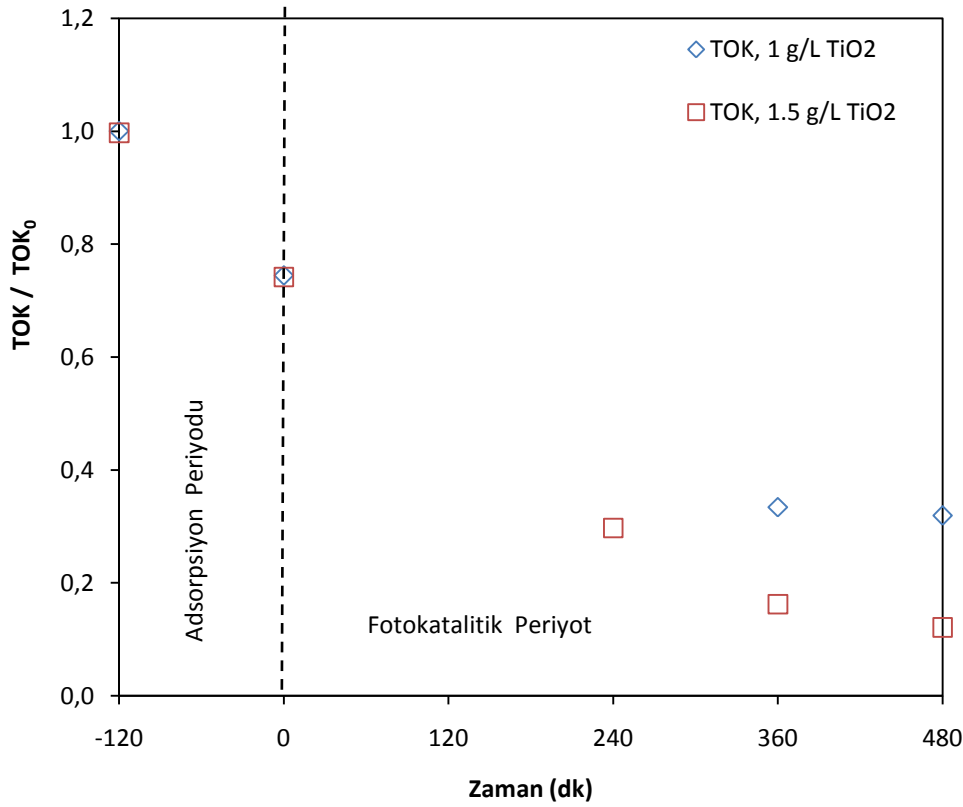
Çizelge 4.12: 1,5 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajında pH 3’de yürütülen deneme sonuçları (240 ve 480 dakikalık reaksiyon süresi).

Süre (dk)	pH	Brij30		TOK	
		Konsantrasyon (mg/L)	Giderim (%)	Konsantrasyon (mg/L)	Giderim (%)
Orijinal	3,1	21,2	-	11,5	-
0	3,1	14,7	31	9,5	17
60	3,0	1,6	93	15,3	-
150	3,1	1,3	94	11,6	-
240	3,1	1,4	93	3,2	72
Orijinal	3,2	20,0	-	11,5	-
0	3,1	13,7	31	8,5	26
240	3,1	0,9	96	3,4	70
360	3,2	0,6	97	1,9	84
480	3,1	0,8	96	1,4	88

20 mg/L Brij 30 konsantrasyonunda, pH 3’de, 1 ve 1,5 g/L Degusa TiO₂ dozajlarında gerçekleştirilmiş olan 240 ve 480 dakikalık denemelerde zamana bağlı olarak elde edilen normalize TOK değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’den de görülebilmektedir.



Şekil 4.15: Farklı Degussa P25 TiO₂ dozajlarında yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinde zamana karşı ölçülen normalize TOK değerleri ($t_r=240$ dakika ve $pH_0=3$).

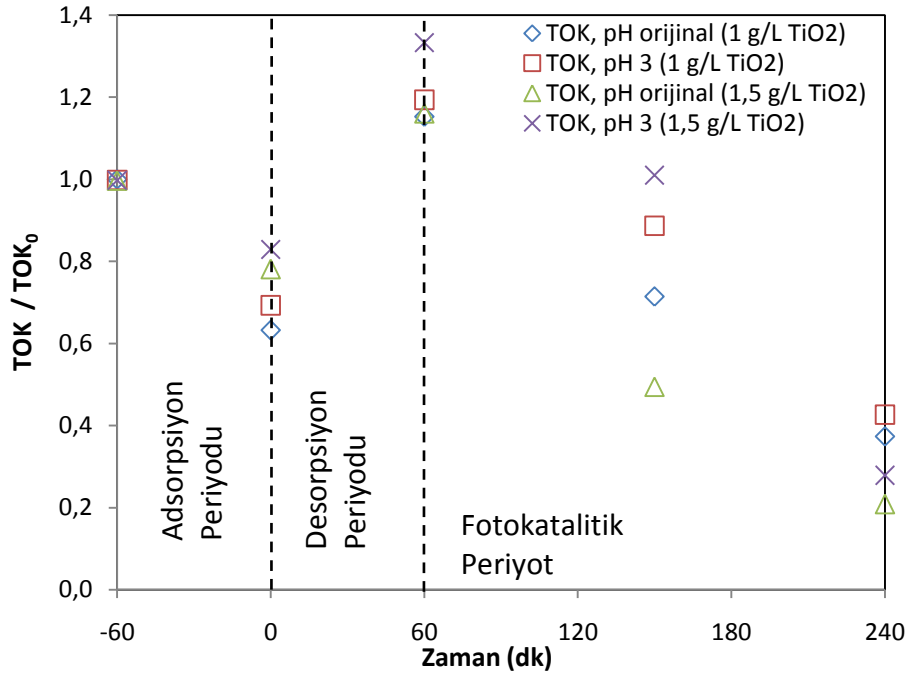


Şekil 4.16: Farklı Degussa P25 TiO₂ dozajlarında yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinde zamana karşı ölçülen normalize TOK değerleri ($t_r= 480$ dakika ve $pH_0= 3$).

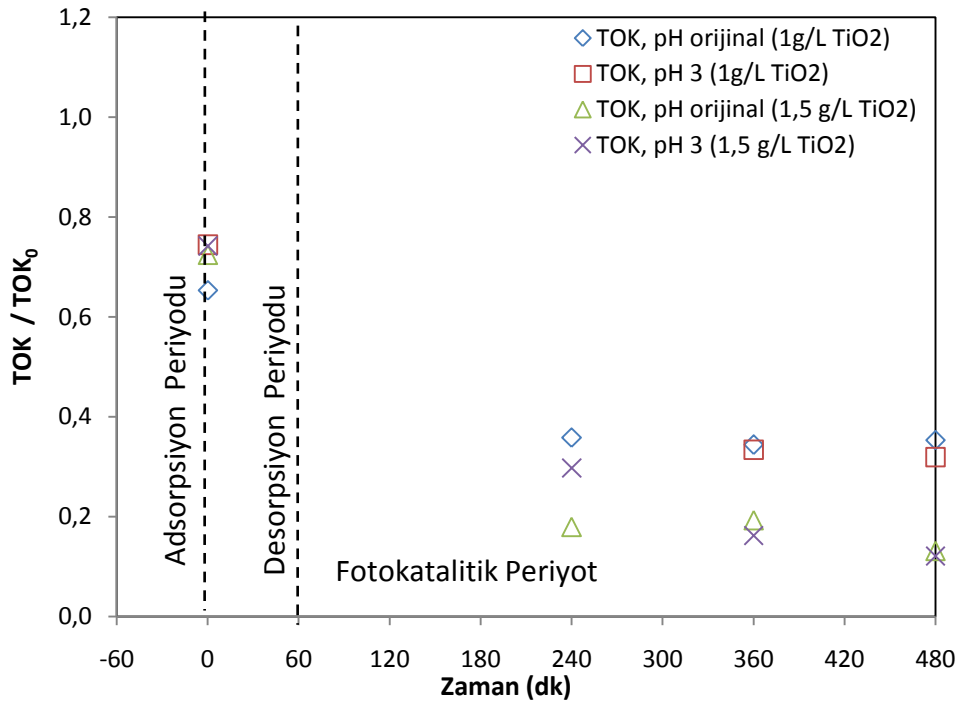
Başlangıç pH'sının proses verimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 1 ve 1,5 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajında 240 ve 480 dakikalık reaksiyon sürelerinde yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinden elde edilen normalize TOK değerleri Şekil 4.16 ve 4.17'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Her iki şekilden de görüldüğü üzere, 1 ve 1,5 Degussa P25 TiO₂ dozajlarında, gerek model kirletici gerek organik madde giderimi oksidasyon denemelerinin yürütüldüğü pH değerinden bağımsızdır. Bu nedenle pH ayarı için ilave bir kimyasal ihtiyacın gerek duyulmadan numunenin orijinal pH'sı korunarak fotokatalitik oksidasyon uygulamasının yürütülmesi mümkündür.

Alkol etoksilatları örnek teşkil etmek üzere seçilen Brij 30 içeren ve sentetik olarak hazırlanmış örnekler üzerinde farklı başlangıç pH larında ve Degussa P25 TiO₂ dozajlarında UV-A ile kombine olarak yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinden elde edilen sonuçların genel bir değerlendirmesi yapıldığında; bu çalışma kapsamında kullanılan tüm reaksiyon koşullarında başlangıç maddesinin % 90'ın üzerindeki verimlerle etkin olarak giderildiği ancak oluşan ara ürünlerin

mineralizasyonda proses parametrelerinin seçiminin önem taşıdığı sonucuna varılmaktadır.



Şekil 4.17: Farklı başlangıç pH' larında yürütülen fotokatalitik oksidasyon deneylerinde zamana karşı ölçülen normalize TOK değerleri ($t_r=240$ dakika ve Degussa P25 $TiO_2 = 1$ ve $1,5$ g/L).



Şekil 4.18: Farklı başlangıç pH' larında yürütülen fotokatalitik oksidasyon deneylerinde zamana karşı ölçülen normalize TOK değerleri ($t_r=480$ dakika ve Degussa P25 $TiO_2 = 1$ ve $1,5$ g/L).

Fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında oluşan ara ürünlerin yüksek verimler ile mineralizasyonu ancak 480 dakikaya uzatılmış reaksiyon sürelerinde, başlangıç pH sının 6 ve 1,5 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajında yürütölen fotokatalitik oksidasyon prosesi ile mümkün olabilmektedir. Bu sonuğtan hareketle, söz konusu reaksiyon koşullarının gerek Brij 30 gerekse oluşan ara ürünleri giderimi için en uygun proses şartları olduğu söylenebilmektedir.

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRMESİ

Nonil fenol etoksilatların toksik ve endokrin bozucu etkilerinin farkedilmesini takiben üretimlerinin ve kullanımlarının kısıtlanması, söz konusu yüzey aktif maddeleri ikame edecek başka bir noniyonik yüzey aktif madde arayışına yol açmıştır. Gittikçe artan üretimleri ve kullanımları nedeniyle nonil alkol etoksilatlar, her ne kadar toksik etkileri bilinmese de arıtılabilirlikleri, olası toksisiteleri ve çevredeki davranışları açısından incelenmesi gereken bileşiklerdir. Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen literatür incelemesi nonil alkol etoksilatların kimyasal, elektrokimyasal ve ileri oksidasyon yöntemleriyle arıtılabilirlikleri konusunda yeterli bilgi birikimi olmadığını ortaya koymuştur. Bu bilgi boşluğunu gidermek amacıyla gerçekleştirilen bu çalışma ile nonil alkol etoksilatların sulu çözeltilerden kimyasal yöntemlerle arıtılabilirliklerinin incelenmesi ve uygun arıtma prosesinin optimum işletme şartlarının saptanması hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda yürütülen deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Deneyler, 20 mg/L Brij30 konsantrasyonunda sulu çözeltilerle yürütülmüştür. Deneysel çalışmanın birinci aşamasında, elektrokoagülasyon uygulamasının çelik elektrodlar kullanılarak yürütüleceğinden hareketle karşılaştırma yapabilmek amacıyla, FeCl_3 ile koagülasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada farklı elektrolit konsantrasyonlarında ve farklı akım yoğunluklarında elektrokoagülasyon deneyleri yürütülmüştür. Son olarak iki farklı TiO_2 türünün etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Ardından etkinliği ispatlanmış olan Degussa P25 TiO_2 katalizörlüğünde orijinal ve pH 3 olmak üzere iki farklı başlangıç pH'sında, 1 ve 1,5 g/L olmak üzere iki farklı Degussa P25 TiO_2 dozajlarında ve 5 ila 480 dakika arasında değişen reaksiyon sürelerinde UV-A ışınımı altında fotokatalitik oksidasyon denemeleri yürütülmüştür. Gerçekleştirilmiş olan deneylerin verimleri kolorimetrik YAM tayiniyle Brij30 gideriminin hesaplanması ve TOK ölçümleri yoluyla takip edilmiştir.

- 20 mg/L Brij30 içeren numuneler ile 100 ila 1000 mg/L arasında değişen FeCl_3 dozajlarında pH 6,5'da gerçekleştirilen koagülasyon denemelerinden

elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, yaklaşık %25 Brij30 giderimiyle en düşük arıtım veriminin 100 mg/L FeCl₃ dozajında, %39 Brij30 giderimiyle ise en yüksek verimin 750 mg/L FeCl₃ dozajıyla sağlandığı tespit edilmiştir. Denenen tüm FeCl₃ dozajlarından ise yaklaşık aynı seviyelerde (% 10) TOK giderimleri elde edilmiştir. Bu veriler doğrultusunda model kirleticinin sucül ortamdan koagülasyon prosesi ile etkin bir verimle arılamayacağı sonucuna varılmıştır.

- 20 mg/L Brij30 içerecek şekilde sentetik olarak hazırlanan örnekler üzerinde numunenin kendi pH'sında, farklı elektrolit konsantrasyonlarında (500–2000 mg NaCl/L) ve 9,3 ve 18,6 mA/cm² olmak üzere iki farklı akım yoğunluğunda elektokoagülasyon denemelerinde; model kirletici için en yüksek giderme verimi (% 70) 500 mg NaCl/L elektrolit konsantrasyonunda, 18,6 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilmiştir. Bu uygulamada çıkış model kirletici konsantrasyonu 5,3 mg/L'ye düşürülmüştür. Bununla birlikte yürütülen tüm elektrokoagülasyon deneylerinde sınırlı TOK giderimleri elde edilmiştir. Bu veriler ışığında çelik elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon uygulamasının istenilen düzeyde model kirletici arıtımını gerçekleştiremediği sonucuna varılmıştır.
- Yürütülmüş olan fotokatalitik oksidasyon deneyleri sonucunda öncelikle Aeroxide PF2 ve Degussa P25 TiO₂ katilizörlerinin etkinlikleri karşılaştırılmış; Brij30 ve TOK giderim verimleri göz önünde bulundurularak Degussa P25 tipi TiO₂'in model kirleticinin fotokatalitik gideriminde etkin bir biçimde kullanılabileceği görüşüne varılmıştır.
- Aeroxide PF2 ile numunenin orijinal pH'sında yürütülen 10 dakikalık fotokatalitik deneylerde ancak %40 mertebelerinde Brij 30 giderimi elde edilmiştir. Bu reaksiyon süresi sonunda TOK ise %50 mertebesinde giderilmiştir. 1 g/L Aeroxide PF2 TiO₂ dozajında yürütülen denemenin 240 dakikaya uzatılması sonucunda %92 verimle çıkış Brij 30 konsantrasyonu 1,4 mg/L'ye düşürülmüştür. Bu uygulamada TOK giderimi ise %40 olarak elde edilmiştir. Çözelti başlangıç pH'sının 6,5'dan 3'e düşürülmesinin gerek Brij 30 gerekse TOK giderim verimleri üzerinde olumsuz yönde rol oynadığı saptanmıştır.

- Degussa P25 TiO₂ ile yürütülen tüm fotokatalitik oksidasyon denemelerinde adsorpsiyon periyodunun 60 dakika ile sınırlı kaldığı söylenebilmektedir.
- Numunenin kendi pH'sında başlatılan ve 1 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajında yürütülen fotokatalitik oksidasyon deneylerinin tümünde ilk 15 dakikanın sonunda % 96'nın üzerinde Brij30 giderim verimlerine ulaşılmış ve pratik olarak model kirleticinin tamamı giderilmiştir. Söz konusu deney koşullarında ancak 240 dakika sonunda % 65 mertebesinde TOK giderimi elde edilmiş ve bu sürenin 480 dakikaya uzatılmasının organik madde gideriminde belirgin bir artışa yol açmadığı saptanmıştır. Aynı koşullarda ancak bu kez 1,5 g/L TiO₂ katalizör dozajında yürütülen deney sonuçları değerlendirildiğinde, katalizör dozajındaki artışın 480 dakikanın sonunda %87'ye varan TOK giderimlerini mümkün kıldığı tespit edilmiştir.
- pH 3'de her iki Degussa P25 TiO₂ dozajında yürütülen deney sonuçları incelendiğinde Brij 30 gideriminde bir miktar düşüşün söz konusu olduğu söylenebilmektedir. Bunun yanı sıra pH 3'de 1,5 g/L TiO₂ dozajında yürütülmüş olan deneylerde 480 dakikanın sonunda % 87'nin üzerinde TOK giderim veriminin elde edildiği saptanmıştır. pH 3'de yürütülen deneylerde Degussa P25 TiO₂ dozajının 1 g/L'den 1,5 g/L'ye çıkarılması ile 15 dakikalık reaksiyon süresi sonunda Brij 30 konsantrasyonu 1,9 mg/L'ye düşürülmüştür. Aynı Degussa P25 TiO₂ dozajında numunenin orijinal pH'sında 15 dakika yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemelerinde heterojen katalizör dozajındaki artışın yaklaşık %5'lik bir iyileşmeye neden olduğu; 10 dakikalık reaksiyon süresi için bu iyileşmenin %10 mertebesinde olduğu belirlenmiştir.
- Degussa P25 TiO₂ ile yürütülen deneylerde pH'ın giderim verimlerine etkisine bakıldığında; 1 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajında 15 dakikalık reaksiyon süresi sonunda Brij 30 konsantrasyonu %87 verimle giderildiği; elde edilen bu sonuç aynı heterojen Degussa P25 TiO₂ dozajında, numunenin orijinal pH'sında yürütülen fotokatalitik oksidasyon denemesinden elde edilen sonuç ile karşılaştırıldığında başlangıç pH'sının 3'e düşürülmesinin Brij 30 gideriminde %30'luk bir azalmaya neden olduğu saptanmıştır. pH 3'de gerçekleştirilmiş olan fotokimyasal oksidasyon denemelerinde TOK giderimleri incelendiğinde çözeltiye desorpsiyon yoluyla organik madde

geçişinin orijinal pH'da yürütülen deneylere nazaran daha yavaş gerçekleştiği söylenebilmektedir.

- pH 3'de yürütülen fotokatalitik oksidasyon deneylerinde reaksiyon süresinin 240 dakikaya uzatılmasının %57 organik madde giderimi sağladığı; bu reaksiyon süresinin iki kat arttırılmasının TOK giderme veriminde %11'lik bir iyileşmeye neden olduğu saptanmıştır.
- Gerek Brij 30 gerekse oluşan ara ürünlerinin Degussa P25 TiO₂ ve UV-A ile kombine fotokatalitik prosesi ile giderimi için en uygun reaksiyon koşulları: başlangıç pH₀' sı 6, 1,5 g/L Degussa P25 TiO₂ dozajı ve 480 dakika olarak belirlenmiştir.
- Deney sonuçları değerlendirildiğinde; Degussa P25 TiO₂/UV-A fotokatalitik oksidasyonunun Brij30 yüzey aktif maddesinin artırımında etkin bir proses olduğu söylenebilmektedir.

KAYNAKLAR

- Adema, D. M. M.** (1978). *Daphnia magna* as a test animal in acute and chronic toxicity tests. *Hydrobiologia* Volume 59, Number 2 (1978), 125-134, DOI: 10.1007/BF00020773.
- Arslan, İ., Balcıoğlu, I. A. Ve Bahnemann, D. W.** (2000). Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 26 193–206.
- Barcelo', D.** (2003). Wilson & Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry Volume XL: Analysis and Fate of Surfactants in the Aquatic Environment, Spain.
- Belanger, E., Dorn, P. B., Toy, R., Boeije, G., Marshall, S. J., Wind, T., Van Compernelle, R., Zeller, D.** (2005). Aquatic risk assessment of alcohol ethoxylates in North America and Europe, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 64 (2006) 85–99.
- Belanger, S.E., Boeije, G., Federle, T.W., McAvoy, D.C., Morrall, S.W., Eckhoff, W.S., Dunphy, J.C., Itrich, N.R., Price, B.B., Matthijs, E.** (2006). Foreword special issue on the environmental risk assessment of alcohol ethoxylate nonionic surfactant, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 64 (2006) 1–2.
- Bizukojc, E. L. ve Bizukojc, M.,** (2006). The influence of the selected nonionic surfactants on the activated sludge morphology and kinetics of the organic matter removal in the flow system, Poland.
- Broze, G.** (1999). Hand Book of Detergents, Part A: Properties, Colgate-Palmolive Research and Developement, Inc. Milmort, ISBN:0-8247-1417-2, Belgium.
- Comninellis, C. ve Chen, G.,** (2010), *Electrochemistry for the Environment*, ISBN 978-0-387-36922-8 e-ISBN 978-0-387-68318-8 DOI 10.1007/978-0-387-68318-8, Springer.
- Cserhati, T., Forgacs, E., Oros, G.** (2002). Biological activity and environmental impact of anionic surfactants.
- Delipınar, Ş.** (2007). *Maya endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon ile arıtımı*, (yüksek lisans tezi), Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze.
- Dereci, S. E.** (2010). *Ranitidin ve naproksen'in koagülasyon ile giderim özelliklerinin incelenmesi*, (yüksek lisans tezi), Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana.
- Dicorcia, A., Crescenzi C., Marcomini A., Samperi, R.** (1998). Liquid chromatography- electrospray-mass spectrometry as a valuable tool

for characterizing biodegradation intermediates of branched alcohol ethoxylate surfactants, *Environmental Science Technology*, 32 (5), pp 711–718, Italy.

- Emamjomeh, M. M., Sivakumar, M.** (2007). Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes, *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 1663–1679, Australia.
- EPA,** (1998). Advanced photochemical oxidation processes handbook. EPA/625/R-98/004.
- EPA Special Report On Endocrine Disruption.** (1997). United States Office of Research February 1997 Environmental Protection and Development Agency Washington, DC 20460.
- Fernandez, A. M., Held, U., Willing, A., Breuer, W. H.** (2004). New green surfactants for emulsion polymerization. *Elsevier, Progress in Organic Coatings* 53 (2005) 246–255.
- Friedmann, D., Mendive, C., Bahnemann, D.** (2010). TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 398–406.
- Gaya, U. Í., Abdullah, A. H.** (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 1–12.
- Garcia, M. T., Campos, E., Marsal, A., Ribosa.** (2007). Fate and effects of amphoteric surfactants in the aquatic environment. *Environ Int.* 2008 Oct; 34(7):1001-5.
- Gidwani, A., Deshpande, S.** (2009). Alternative to alkyl phenol ethoxylates in Emulsion Polymerization & Pigment Dispersion. *Paintindia* Vol. 59 Issue 7, p103.
- HERA,** (2009). Human & environmental risk assessment on ingredients of European household cleaning products: alcohol ethoxylates, Version 2.0, September 2009.
- Hopkins, E.,** (2005). Nonylphenol Ethoxylates: A Safer Alternative Exists to This Toxic Cleaning Agent, *Sierra Club*.
- Huber, M., Meyer, U., Rys, P.** (2000). Biodegradation mechanisms of linear alcohol ethoxylates under anaerobic conditions, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (9), pp 1737–1741 DOI: 10.1021/es9903680, Zürich.
- Integrated risk assessment: nonylphenol case study report prepared for the who/unep/ilo international programme on chemical** Bontje D.1, Hermens J.1, Vermeire T.2, Damstra T.31.
- Katarzyna, S., Zdziennicka, A., Janczuk, B ve Wojcik, W.** (2005). The properties of mixtures of two cationic surfactants in water at water/air interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* Volume 264, Issues 1–3, 15 August 2005, Pages 147–156.
- Kitis, M., Adams, C. D., Daigger, G. T.** (1998). The effects of fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants. *Water*

- Koike, R., Kitagawa, F., Otsuka, K.** (2006). Simultaneous determination of amphoteric surfactants in detergents by capillary electrophoresis with indirect UV detection. *Journal of Chromatography A*, 1139 (2007) 136–142.
- Kurt, U., Gönüllü, M. T. ve Varınca, K.** (2008). Treatment of domestic wastewater by electrocoagulation in a cell with Fe–Fe electrodes, Turkey. *Environmental Engineering Science* Volume 25, Number 2.
- Kruglaykov, P. M.** (2000). Hydrophile-lipophile balance of surfactants and solid particles: physicochemical aspects and applications. ISBN: 0 444 50257 2.
- Letterman, R. D., Amitharajah, A. Ve O’Melia, C. R..** (1999). *Water Quality And Treatment: A Handbook of Community Water Supplies American Water Works Association*, ISBN 0-07-001659-3, Chapter 6: Coagulation and Flocculation.
- Meng, Y. Ve Lin, B.** (2007). A feed-forward artificial neural network for prediction of the aquatic ecotoxicity of alcohol ethoxylate. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 71 (2008) 172–186.
- Metinyurt, D.** (2011). Salisilik asit ile yüzey modifikasyonu yapılmış TiO₂ fotokatalizörü kullanılarak 4-nitrofenolün heterojen fotokatalitik degradasyonu (yüksek lisans tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programı, İstanbul .
- Mezanotte, V., Bolzacchini, E., Orlandi, M., Rozzi, A. Ve Rullo, S.** (2001). Anaerobic removal of linear alcohol ethoxylates, *Bioresource Technology* 82 (2002) 151-156.
- Mollah, M. Y. A., Morkovsky, P., Gomes, J. A. G, Kesmez, M., Parga, J ve Cocke, D. L.** (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials* B114 (2004) 199–210.
- Morrall, S. W., Dunphy, J. C., Cano, M. L., Evans, A., McAvoy, D. C., Price, B. P., Eckhoff, W. S.** (2005). Removal and environmental exposure of alcohol ethoxylates in US sewage treatment, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 64 (2006) 3–13.
- Myers, D.** (2006). *Surfactant Science and Technology*, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., Publication.
- OSPAR Comission.** (2009). Background document on nonylphenol/nonylphenol ethoxylates, Update 2009 Sweden.
- Önder, E.** (2001). Yüzey aktif maddelerin elektrokimyasal yöntemlerle sudan uzaklaştırılması (yüksek lisans tezi). Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Eskişehir.
- Özyoner, F., Karagözoğlu, B. ve Atmaca, E.** (2011). İçme suyundan elektrokoagülasyon prosesi ile doğal organik madde giderimi. *Erciyes*

- Para, G., Hamerska-Dudra, A., Wilk, K. A., Warszynski, P.** (2010). Surface activity of cationic surfactants, influence of molecular structure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 365, Issues 1–3, Pages 215–221.
- Rajeshwar, K., ve Ibanez, J. G.** (1997). Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution sensors and abatement. ISBN: 0125762607, *Elsevier Science & Technology Books*.
- REACH Annex XVII.** (2010) Restrictions nonylphenol and its ethoxylates guidance note.
- Ren, S.** (2007). A tiered approach for aquatic risk assessment of alcohol ethoxylates, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 71 (2008) 187–199, USA.
- Roberts, J. F., Marshall, S. J. Ve Roberts, D.W.** (2006). Aquatic toxicity of ethoxylated and propoxylated alcohols to *Daphnia magna*, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 26, No. 1, pp. 68–72, 2007.
- Rosen, M. J.** (2004). Surfactants And Interfacial Phenomena, Third Edition, *John Wiley & Sons, Inc.*, Hoboken, Canada.
- Sağlam, Ç.** (2008). Boyar madde içeren atık suların arıtımında farklı fotokatalitik oksidasyon parametrelerinin araştırılması (yüksek lisans tezi). Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı.
- Samuk, B., Kabdaşlı, I., Karpuzcu, M.** (2011). Alüminyum yüzey işleme endüstrisi proses atıksularından elektrokoagülasyon yöntemiyle florür giderimi. *itiüdergisi/e su kirlenmesi kontrolü* Cilt:21, Sayı:2, 47-56 Kasım 2011.
- Schick, M. J.** (1987). Nonionic Surfactants, Physical Chemistry, New York, ISBN: 0-8247-7530-9.
- Schmitt, T. M.** (2001). Analysis of surfactants, second edition revised and expanded, *BASF Corporation Wyandotte*, Michigan, ISBN: 0-8247-0449-5.
- Sharma, V. K., Anquandah, G. A. K., Nesnas, N.** (2008). Kinetics of the oxidation of endocrine disruptor nonylphenol by ferrate(VI). *Environmental Chemistry Letters*, Volume 7, Issue 2, pp 115-119.
- Sciencelab Inc.** (2005). Material Safety Data Sheet (MSDS) Brij 30.
- Soares, A., Guieysey, B., Jefferson, B., Cartmell, E., Lester, J. N.** (2008). Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environment International* 34 (2008) 1033–1049.
- Special report on environmental endocrine disruption: An effects assessment And analysis EPA Special Report On Endocrine Disruption**, (1997). Prepared for the Risk Assessment Forum U.S. Environmental Protection Agency, Washington.

- Szymanski, A., Wyrwas B., Swit Z., Jaroszynski T. ve Lukaszewski, Z.** (2000). Biodegradation of fatty alcohol ethoxylates in the continuous flow activated sludge test. *Water Research* Volume 34, Issue 16, PII: S0043-1354(00)00157-3, Poland.
- Szymański, A., Bubien, E., Kurosz, T., Molniewics, A. Ve Łukaszewski, Z.** (2002). Biodegradation of fatty alcohol ethoxylates under the conditions of the die-away test. *Polish Journal of Environmental Studies* Vol. 11, No. 4 (2002), 429-433.
- Texter, J.** (2001). Reactions and sythesis in surfactant systems. *Taylor & Francis Group*, ISBN 0-8247-0255-7.
- Toor, A. P., Verma, A., Jotshi, C. K., Bajpai, P. K. Ve Singh, V.** (2004). Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor, *Dyes and Pigments* 68 (2006) 53e60, India.
- Tünay, O.** (2011). Atıksuların Kimyasal Arıtımı Ders Notları, İTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü.
- Wind, T., Stephenson, R. J., Eadsforth, C. V., Sherren, A., Toy, R.** (2005). Determination of the fate of alcohol ethoxylate homologues in a laboratory continuous activated-sludge unit study, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 64 (2006) 42–60.
- Wu, Z., Wang, H., Liu, Y ve Gu, Z.** (2007). Photocatalytic oxidation of nitric oxide with immobilized titanium dioxide films synthesized by hydrothermal method. *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 17–25, China.
- Zana, R.** (2005). Dynamics of Surfactant Self-Assemblies; Micelles, Microemulsions, Vesicles, and Lyotropic Phases. ISBN 0-8247-5822-6 (alk. paper) *Taylor & Francis Group*.
- Ziebell, A.** (2008). Modelling lignin depolymerisation using size exclusion chromatography. Faculty of Life and Social Sciences, Swinburne University of Technology.
- Zlatanov, S., Laskaridis, K. Ve Sagredos, A.** (2009). Oxidation of ethoxylated fatty alcohols to alkylpolyglycol carboxylic acids using noble metals as catalysts. *Grasas y aceites*, 60 (4) ISSN: 0017-3495 DOI: 10.3989/gya.010309.
- Url-1** <http://www.chemistry.co.nz/deterghistorypart2.htm> alındığı tarih : 29.01.12
- Url -2** <http://www.ilpi.com/genchem/demo/tension/> alındığı tarih : 02.02.12
- Url-3** <http://www.ngo.grida.no/wwfnep/Publication/briefings/Nonylphenol.pdf> alındığı tarih : 15.02.12
- Url -4** <http://www.environmentalagency.gov.uk> alındığı tarih : 11.03.12
- Url -5** <http://www.ngo.grida.no/wwfnep/Publication/briefings/Fish.pdf> alındığı tarih : 28.03.12
- Url -6** http://www.scienceinthebox.com/en_UK/safety/qsar_en.html alındığı tarih : 30.03.12

Url -7 <http://yangyang.blog.usf.edu> alındığı tarih : 27.04.12

Url -8 <http://www.caliskancam.com/urundetay.asp?urunno=252> alındığı tarih : 12.04.12

EKLER

EK A : 20 mg/L Brij30 konsantrasyonunda ve 9,3 ve 18,6 mA/cm² akım yoğunluğunda yürütölmüş elektrokogölasyon deneylerinde 500 mg/L NaCl elektrolit konsantrasyonları için deney sonuçları.

EK B : 20 mg/L Brij 30 konsantrasyonunda ve 18,6 mA/cm² akım yoğunluğunda yürütölmüş elektrokogölasyon deneylerinde sırasıyla 500, 1000, 1500 ve 2000 mg/L NaCl elektrolit konsantrasyonları için deney sonuçları.

EK A: 20 mg/L Brij30 konsantrasyonunda ve 9,3 ve 18,6 mA/cm² akım yoğunluğunda yürütülmüş elektrokogülasyon deneylerinde 500 mg/L NaCl elektrolit konsantrasyonları için deney sonuçları.

Çizelge A1 : 20 mg/L Brij30 konsantrasyonunda ve 9,3 mA/cm² akım yoğunluğunda yürütülmüş elektrokogülasyon deneyinde 500 mg/L NaCl elektrolit konsantrasyonu için deney sonuçları.

t (dk)	V	pH	TOK (mg/L)	Brij 30 (mg/L)
Orijinal		6,0	16,6	18,2
0	12	6,0	13,7	19,1
10	11,8	6,8	9,6	12,3
20	11,6	6,5	9,8	11,3
30	11,5	7,5	10,3	9,7
60	10,9	8,6	9,9	8,3
120	10,1	9,1	9,9	7,6
180	9,6	7,6	10,8	7,6

Çizelge A2 : 20 mg/L Brij30 konsantrasyonunda ve 18,6 mA/cm² akım yoğunluğunda yürütülmüş elektrokogülasyon deneyinde 500 mg/L NaCl elektrolit konsantrasyonu için deney sonuçları.

t (dk)	V	pH	TOK (mg/L)	Brij30 (mg/L)	Çamur mg AKM/L
Orijinal		6,0	13,4	18,6	
0	20,9	6,2	13,6	19,6	
10	19,5	10,7	12,4	10,4	
20	18,2	10,8	11,9	11,4	
30	17,1	11,1	11,2	6,6	
60	14,4	11,3	11,6	6,8	
120	14,4	11,6	10,6	-	
180	15,4	11,2	13,3	5,3	9550

EK B: 20 mg/L Brij 30 konsantrasyonunda ve 18,6 mA/cm² akım yoğunluğunda yürütülmüş elektrokogülasyon deneylerinde sırasıyla 500, 1000, 1500 ve 2000 mg/L NaCl elektrolit konsantrasyonları için deney sonuçları.

Çizelge B1 : 20 mg/L Brij 30 konsantrasyonunda ve 18,6 mA/cm² akım yoğunluğunda yürütülmüş elektrokogülasyon deneyinde 500 mg/L NaCl elektrolit konsantrasyonu için deney sonuçları

t (dk)	V	pH	TOK (mg/L)	Brij30 (mg/L)	Çamur mg AKM/L
Orijinal		6,0	13,4	18,6	
0	20,9	6,2	13,6	19,6	
10	19,5	10,7	12,4	10,4	
20	18,2	10,8	11,9	11,4	
30	17,1	11,1	11,2	6,6	
60	14,4	11,3	11,6	6,8	
120	14,4	11,6	10,6	-	
180	15,4	11,2	13,3	5,3	
					9500

Çizelge B2 : 20 mg/L Brij 30 konsantrasyonunda ve 18,6 mA/cm² akım yoğunluğunda yürütülmüş elektrokogülasyon deneyinde 1000 mg/L NaCl elektrolit konsantrasyonu için deney sonuçları

t (dk)	V	pH	TOK (mg/L)	Brij30 (mg/L)	Çamur mg AKM/L
Orijinal		6,1	25,5	16,0	
0	13,1	6,2	20,9	18,2	
10	12,9	7,5	16,4	12,9	
20	12,4	7,95	13,0	8,0	
30	12,1	8,47	12,1	6,5	
60	11,3	9,38	12,3	4,2	
120	10,4	9,56	13,8	1,1	
180	9,9	9,135	14,2	1,0	
					3840

Çizelge B3 : 20 mg/L Brij 30 konsantrasyonunda ve 18,6 mA/cm² akım yoğunluğunda yürütülmüş elektrokogülasyon deneyinde 1500 mg/L NaCl elektrolit konsantrasyonu için deney sonuçları

t (dk)	V	pH	TOK (mg/L)	Brij30 (mg/L)	Çamur mg AKM/L
0	9,9	6,7			
10	9,4	9,5			
20	9,1	9,4	9,3	12,2	
30	8,9	9,2	10,7	12,8	
60	8,3	9,5	11,6	14,3	
120	7,7	10,5	10,4	14,6	
180	9,1	11,1	9,1	13,9	9800

Çizelge B4 : 20 mg/L Brij 30 konsantrasyonunda ve 18,6 mA/cm² akım yoğunluğunda yürütülmüş elektrokogülasyon deneyinde 2000 mg/L NaCl elektrolit konsantrasyonu için deney sonuçları

t (dk)	V	pH	TOK (mg/L)	Brij30 (mg/L)	Çamur mg AKM/L
0	8,4	5,9			
10	7,8	10,9	13,2	11,3	
20	7,7	11,3	13,1	12,2	
30	7,5	11,5	12,5	12,2	
60	7,7	11,8	12,9	11,6	
120	9,2	11,8	11,2	12,2	
180	10,4	11,4	10,6	11,8	10600

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Çisem ECER

Doğum Yeri ve Tarihi: Aydın/13.08.1987

Adres: İTÜ Ayazağa Kampüsü, İnşaat Fak., Çevre Müh. Böl., K325.
Maslak/Ayzağa- İSTANBUL

E-Posta: ecercisem@itu.edu.tr

Lisans: İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü