



**T.C.**  
**Uludağ Üniversitesi**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**UV/PEROKSİT (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) PROSESİ İLE  
ATIKSULARDAN NON-İYONİK YÜZEY AKTİF  
MADDENİN (NP-10) UZAKLAŞTIRILMASI**

**Hatice GÜRSES**

**Yüksek Lisans Tezi**



**UV/PEROKSİT (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) PROSESİ İLE  
ATIKSULARDAN NON-İYONİK YÜZEY  
AKTİF MADDEİNİN (NP-10)  
UZAKLAŞTIRILMASI**

Hatice GÜRSES



T.C.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ FEN  
BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

UV/PEROKSİT (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) PROSESİ İLE ATIKSULARDAN NON-İYONİK YÜZEY  
AKTİF MADDENİN (NP-10) UZAKLAŞTIRILMASI

Hatice GÜRSES

Prof.Dr. Seval Kutlu AKAL SOLMAZ

(Danışman)

Prof. Dr. Maurizio CAROTENUTO

Prof. Dr. Giusy LOFRANO

(İkinci Danışmanlar)

Università degli Studi di Salerno

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2016

## TEZ ONAYI

Hatice Gürses tarafından hazırlanan “UV/Peroksit (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Prosesi ile Atıksulardan Non-iyonik Yüzeyaktif Maddenin (NP-10) Uzaklaştırılması” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Teknolojisi Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Seval Kutlu AKAL SOLMAZ

**İkinci Danışmanlar** : Prof.Dr. Maurizio CAROTENUTO

Prof. Dr. Giusy LOFRANO

(Università degli Studi di Salerno)

**Başkan :**

Prof.Dr. Seval K.AKAL SOLMAZ  
U.Ü Mühendislik Fakültesi,  
Çevre Teknolojisi Anabilim Dalı

İmza

**Üye :**

Doç. Dr. Melike YALILI KILIÇ  
U.Ü Mühendislik Fakültesi,  
Çevre Teknolojisi Anabilim Dalı

İmza

**Üye :**

Yrd. Doç.Dr. Aşkın BiRGÜL  
BTU Doğa Bilimleri Mimarlık ve  
Mühendislik Fakültesi

İmza

**Yukarıdaki sonucu onaylarım.**

**Prof. Dr. Ali Osman DEMİR**  
**Enstitü Müdürü**

25.07.2016  
.../.../....(Tarih)

## Bilimsel Etik Bildirim Sayfası

**U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;**

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

**beyan ederim.**

**28/06/2016**

**Hatice GÜRSES**



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### UV/PEROKSİT (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) PROSESİ İLE ATIKSULARDAN NON-İYONİK YÜZEY AKTİF MADDENİN (NP-10) UZAKLAŞTIRILMASI

**Hatice GÜRSES**

Uludağ Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Teknolojisi Anabilim Dalı

**Danışman:** Prof. Dr. Seval Kutlu AKAL SOLMAZ

**İkinci Danışman:** Prof. Dr. Maurizio CAROTENUTO (Università degli Studi di Salerno)

Prof. Dr. Giusy LOFRANO (Università degli Studi di Salerno)

Bu çalışmada bir non-iyonik yüzey aktif madde olan NP-10 (Tergitol) ile çalışılmış ve 100 mg/L olarak hazırlanan çözelti sistem optimizasyonu için UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi gereğince seçilen farklı konsantrasyonlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'ye bağlı olarak (10, 20 ve 100 mg/L) 80 dakikalık bir reaksiyona maruz bırakılmıştır. 10, 20 ve 100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmesine bağlı olarak reaksiyon sonu elde edilen giderim yüzdeleri deiyonize su için sırası ile 88,21; 96,99 ve 97,96 iken kentsel atıksu tesisinden temin edilen atıksu içinse 84,23; 98,46 ve 99,16 olarak bulunmuştur. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> giderim verimleri hesaplanmıştır ve akabinde reaksiyon sonucu maksimum konsantrasyon olan 100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için giderim verimi % 60,66 olarak bulunmuştur. Aynı deneysel koşullar UV-A lambası kullanılarak tekrarlanmış ve UV-A lambanın mineralizasyona ulaşmada yetersiz kaldığı görülmüştür. Radikal tutucu olarak NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ve fitalat çözeltileri ile UV-C/100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi tekrarlanmış ve sadece fitalatın sürüklenme/radikal tutma etkisi gösterdiği görülmüştür. Ekotoksikoloji testleri ise *Daphnia Magna* (Crostacium), *Vibrio Fischieri* (Bakteri) ve *Raphidocelis* (Alg) üzerinde yapılmış ve sonuç olarak en hassas türün *Daphnia Magna* olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** non-iyonik yüzey aktif maddeler, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesi, ileri oksidasyon prosesleri, NP-10, ekotoksikite, spektrofotometrik tayin, çevresel etki değerlendirmesi, fenton oksidasyonu, nonilfenol dekaetoksilat, atıksu arıtma tesisleri, hidroksil iyonu yakalayıcılar, Tergitol.

2016, ix + 74 sayfa.

## ABSTRACT

MSc Thesis

REMOVAL OF NON-IONIC SURFACTANT (NP-10) FROM WASTEWATER WITH  
UV/PEROXIDE (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) PROCESS

**Hatice GURSES**

Uludağ University

Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of  
Environmental Engineering

**Supervisor:** Prof. Dr. Seval Kutlu AKAL SOLMAZ

**Second Supervisor:** Prof. Dr. Maurizio CAROTENUTO (Salerno University)

Prof. Dr. Giusy LOFRANO (Salerno University)

In this study, a nonionic surfactant which is called NP-10 (Tergitol) has been studied and 100 mg/L solution was prepared; for system optimization UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process was applied during 80 minutes with different concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10, 20 and 100 mg/L). Depending on the addition of 10, 20 and 100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, the removal of NP-10 with deionized water is obtained as 88,21; 96,99 and 97,96 percent respectively. Instead, same experimental conditions were applied on urban wastewater and removal results were arrived %84,23; %98,46 and % 99,16. According to experimental analysis, it is resulted that UV-A lamp is not enough for mineralization. Hydroxyl scavengers study was carried out with NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and phatalate. Between these chemicals, just phatalat showed radical scavengers effect. Ecotoxicology tests were conducted on *Daphnia Magna* (Crustacium), *Vibrio Fischieri* (Bacteria) *Raphidocelis* (Alga). As result of these experiments *Daphnia Magna* was found the most sensitive species for the toxic effect.

**Key Words:** nonionic surfactants, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C process, advanced oxidation processes, NP-10, ecotoxicity, spectrophotometric determination, environmental impact assessment, Fenton's oxidation, nonylphenol decaethoxylates, wastewater treatment plants, hydroxyl scavengers, Tergitol.

**2016, ix + 74 pages.**

## TEŞEKKÜR

Öncelikle beni hiç tanımadıkları hâlde güvenip böyle bir çalışmanın parçası olmamı sağladıkları, çoğu zaman bana bir arkadaş kadar yakın davrandıkları ve her daim sonuna kadar yardımlarını esirgemedikleri için Salerno Üniversitesi öğretim üyeleri Sn. Prof. Dr. Maurizio CAROTENUTO ve Sn.Prof. Dr. Giusy LOFRANO'ya; ekotoksikoloji testleri için Sn. Prof. Dr.Giovanni LIBRALATO'ya; akabinde çalışmalarımı her zaman yakından takip edip, bu tez süresince her türlü desteği sağlayan çok değerli danışman hocam Sn. Prof. Dr. Seval Kutlu AKAL SOLMAZ'a teşekkürü borç bilirim.

Tez dönemim boyunca gerek laboratuvarında ve gerekse de laboratuvar dışında beraber olduğum ve bana destek olan tüm arkadaşlarıma teşekkür etmek isterim. Bununla birlikte benim gibi Salerno'da tez sürecinde olan ve birbirimizi anlayıp destek olduğumuz, ailem ve arkadaşlarımdan uzakken bana bir telefon kadar yakın olan Ege Üniversitesi Gıda Mühendisliği Master Öğrencisi arkadaşım Begüm ÖNAL'a ayrıca teşekkür ederim.

Başta beni her zaman destekleyen, küçüklüğümde beri öğretmen olma istediğimi "Öğretmen olacaksın akademisyen olacaksın." diyerek destekleyen ve bugünlere gelmemdeki katkısı herkesten çok olan büyükbabama, beni bu yaşa getiren canım anneme, üzerimde annem kadar emeği olan ve tezimin şekil itibari ile düzenlenmesinde büyük katkısı olan halam Dr. Reşide GÜRSES'e, dualarını eksik etmeyen babaanneme, canım kardeşim Kübra'ya, babama ve beni her daim cesaretlendiren canım ve çok değerli biricik arkadaşım Gizem ÇINAR'a ve aynı zamanda bana kendi ailem gibi davranan çok değerli anne ve babası Nevin-Mehmet ÇINAR'a bu tez nezlinde teşekkürlerimi sunarım.

Master eğitimimin en başından bu yana ihtiyacım olan her türlü konuya anında çözüm getiren, öğrenci işleri ofisine girdiğimde her zaman sevecen ve yardımsever davranan, güleryüzlü ve anlayışlı Fen Bilimleri Enstitüsü Öğrenci İşleri Memuru Büşra GÜNGEÇMEZ'e de ayrıca teşekkür etmek isterim.

Bu süre zarfında e-maillerime anında cevap vermesi bir yana, yapmam gereken her işlemi tek tek anlatıp değerli zamanını benim için harcayan, öğrencileriyle iletişimlerinde her zaman örnek teşkil ettiğine inandığım çok kıymetli hocam Doç. Dr. Güray SALİHOĞLU, benim için yaptıklarınızı asla unutmayacağım, tekrar teşekkür ederim.

28/06/2016



## İÇİNDEKİLER

## SAYFA

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	iii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. YÜZEY AKTİF MADDELER	4
2.1.1. Yüzey Bilimi	4
2.1.2. Yüzey Aktif Maddelerin Yapısı	6
2.1.3. Misel Oluşumu	7
2.1.4. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler	9
2.1.5. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler	9
2.1.6. Non-İyonik Yüzey Aktif Maddeler	10
2.1.7. Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler	11
2.2. Non-İyonik Yüzey Aktif Maddeler	12
2.2.1. Nonil Fenol Etoksilatlar (NPE)	13
2.2.2. NPE Kimyasal Yapısı ve Özellikleri	13
2.2.3. NPE'lerin Üretimi	14
2.2.4.NPE'lerin Kullanımı	14
2.3. Yüzey Aktif Maddelerin Tüketimi	18
2.4. Yüzey Aktif Maddelerin Çevreye Olan Etkileri ve Toksisiteleri	19
2.5. Sucul Ortamdaki Davranış	20
2.6. Atık Bertarafı	23
2.7. NPE'lerin İndirgenmesi ve Elde Edilen Diğer Ürünler	24
2.8. İleri Oksidasyon Prosesleri	27
2.9. İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulama Alanları	28
2.10. İOP Verimini Etkileyen Su Kalitesi Parametreleri	29
2.11. İOP'lerin Sınıflandırılması	31
2.11.1. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri	31
2.11.2. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri	34
2.11.2.1. O <sub>3</sub> /UV Prosesi	34
2.11.2.2. O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Prosesi	34
2.11.2.3. Fenton Prosesi	34
2.11.2.4. Ultraviyole Prosesi	35

2.12. Hidrojen Peroksit–UV Prosesi (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV)	35
2.13. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C Prosesine Etki Eden Faktörler	37
2.13.1. Başlangıç pH'sının Etkisi	37
2.13.2. Kirletici Konsantrasyonunun Etkisi	37
2.13.3. Oksidan (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) Dozunun Etkisi	38
2.13.4. Reaksiyon Süresinin Etkisi	38
2.14. İOP'nin Su ve Atıksu Arıtımındaki Uygulamaları	38
3. MATERYAL-YÖNTEM	40
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	40
3.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Aletler	42
3.3. NP-10 Bileşiminin Yapısı	45
3.4. NP-10 Bileşimine İlişkin H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C Prosesi	45
3.5. Endüstriyel Atıksuya İlişkin H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C Prosesi	46
3.6. Radikal Tutucu Etki Çalışması	46
3.7. Kalan H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Miktarının Belirlenmesi	46
3.8. Ekotoksikite Testleri	47
4.BULGULAR	48
4.1.100 mg/L NP-10 Konsantrasyonu için Yapılan Hesaplar	48
4.2.H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C/NP-10 Prosesinde Optimum H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Konsantrasyonunun Belirlenmesi	50
4.3. Lamba Tipi Seçimi	52
4.4. Atıksuya İlişkin Yapılan Denemeler	54
4.5. Giderilen H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Miktarının Hesabı	55
4.6. Radikal Tutma Çalışması	57
4.7. Ekotoksikoloji Testleri	57
TARTIŞMA VE SONUÇ	62
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	74

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

D	Yoğunluk İfadesi
$e^-$	Yüksek Enerjili Elektron
H	Planck Sabiti
$h^+$	Pozitif Boşluk
Nm	Nanometre
$\nu$	Frekans
Pa	Pascal, Buhar Basınç Birimi
$\Phi$	Kuantum Verimi
$E_i$	254 nm'deki molar absorpsiyon katsayısı

### Kısaltmalar

AB	Avrupa Birliği
APE	Alkilfenoletoksilat
APEO	Alkillenmiş Polietoksilatlar
AE	Alkol Etoksilatlar
Bi	Bizmut
CTAB	Heksametil Amonyum Bromür
CO <sub>2</sub>	Karbondioksit
Co	Kobalt
Cr	Krom
Cu	Bakır
DTAB	Dodesil Trimetilamonyum Bromür
DDAB	Didodesil Dimetilamonyum
DOM	Doğal Organik Madde
DYÜ	Dezenfeksiyon Yan Ürünü
EO	Etilen Oksilat
Fe <sup>2+</sup>	Demir (II) Katyonu
Fe <sup>3+</sup>	Demir (III) Katyonu
FTMA	11-ferrosenylundesiltrimetilamonyum bromür
H <sup>+</sup>	Hidrojen İyonu
HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Hidroperoksil
HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	Peroksil Radikali
H <sub>2</sub> O	Dihidrojen Monooksit, Su
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hidrojen Peroksit
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Hidronyum İyonu
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi

İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
Ir	İridyum
KMK	Kritik Miselleşme Konsantrasyonu
Mn	Mangan
NP	Nonilfenol
NPE	Nonilfenol Etoksilatlar
OH <sup>•</sup>	Hidroksil Radikali
OH <sup>-</sup>	Hidroksil Anyonu
OSPAR	Oslo/Paris Convention (Protection of Marine Environment of the North-East Atlantic)
O <sub>2</sub>	Oksijen
O <sub>3</sub>	Ozon
Pd	Palladyum
Pt	Platin
Ru	Rutenyum
SDBS	Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
SOS	Sodyum Oktil Sülfat
Ti	Titanyum
TiO <sub>2</sub>	Titanyumdioksit
Triton-X 100	Polioksietilen 10 İzooktilsikloheksileter
US	Ultrasound
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultraviöle Işık
UV-A	Yakın Ultraviöle Işık
UV-C	Uzak Ultraviöle Işık
UV-VIS	Ultraviöle ve Görünür Işık
V	Vanadyum
VUV	Vakum Ultraviöle Işık
YAM	Yüzey Aktif Madde
Zn	Çinko

## ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1	Sıvı-buhar ara yüzeyi moleküllerin hareketi	5
Şekil 2.2	Bir yüzey aktif molekülün yapısı	6
Şekil 2.3	Misel oluşumunun şematik gösterimi	7
Şekil 2.4	Hava-su ara yüzeyi	8
Şekil 2.5	Bir anyonik yüzey aktif madde	9
Şekil 2.6	Bir katyonik yüzey aktif madde	9
Şekil 2.7	Bir non-iyonik yüzey aktif madde	10
Şekil 2.8	Bir amfoterik yüzey aktif madde	11
Şekil 2.9	Farklı amfifil parçalarına sahip gemini yüzey aktif maddeler	12
Şekil 2.10	Nonilfenol etoksilatın kimyasal yapısı	13
Şekil 2.11	Nonilfenol etoksilatların biyolojik indirgenme basamakları	26
Şekil 2.12	İleri oksidasyon proseslerinin sınıflandırılması	31
Şekil 2.13	Bir yarı iletkenin uyarılması ile bandlarda gerçekleşen olaylar	33
Şekil 2.14	NP-10 molekülü	39
Şekil 3.1	Çalışmada kullanılan fotoreaktör düzeneğinin şematik şekli	43
Şekil 3.2	Fotokimyasal reaktör düzeneği	43
Şekil 3.3	UV-A düzeneği	44
Şekil 3.4	NP-10 bileşiğinin yapısı	45
Şekil 4.1	100 mg/L NP-10 bileşiğine ait UV-VIS spektrumu	48
Şekil 4.2.	100 mg/L NP-10 bileşiğinin HPLC’de elde edilen karakteristik piki	49
Şekil 4.3	100 mg/L NP-10 bileşiğine ilişkin kalibrasyon grafiği	50
Şekil 4.4	10, 20 ve 100 mg/L’lik H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /100 mg/L NP-10/UV-C prosesi	51
Şekil 4.5	100 mg/L NP-10/UV-A/100 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sistemine ilişkin t=0, 5, 10, 20, 40 ve 80.dakikalarda elde edilen UV-VIS spektrofotometre sonuçları	53
Şekil 4.6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C prosesinin atıksu ve distile suya uygulanması sonucu kalan NP-10 miktarlarının karşılaştırılması	55
Şekil 4.7	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ’ye ilişkin kalibrasyon eğrisi	56
Şekil 4.8	100 mg/L Tergitol, 100 mg/L Tergitol+10/20/100 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C proseslerinin 30 dakikalık biyoluminesans inhibisyonunun <i>Vibrio Fischieri</i> üzerindeki % etkisi	58
Şekil 4.9	100 mg/L Tergitol, 100 mg/L Tergitol+10/20/100 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C proseslerinin <i>Raphidocelis</i> 72 saatlik büyüme inhibisyonu üzerine etkisi	59
Şekil 4.10	100 mg/L Tergitol, 100 mg/L Tergitol+10/20/100 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C (80 dak.) proseslerinin 24 saatlik süreçte <i>Daphna Magna</i> ’nın %50’sinin immobilizasyonu için ölçülen toksisitesi	60

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Çizege 2.1 Nonilfenol etoksilatların endüstriyel kullanımı	16
Çizelge 2.2 Nonilfenol etoksilat kullanımı	17
Çizelge 2.3 Yüzeysel ve atıksulardaki günlük NP ve NPE miktarları	18
Çizelge 2.4 İOP proseslerinin avantaj ve dezavantajları	28
Çizelge 2.5 Bazı oksidanların standart oksijen potansiyelleri	29
Çizelge 2.6 Fotokimyasal spektral sınırlar	36
Çizelge 2.7 Hidroksil radikalleri tarafından okside edilebilen bileşikler	39
Çizelge 3.1 Seçilen non-iyonik yüzey aktif maddenin malzeme güvenlik bilgi formu verilerinden derlenen fizikokimyasal özellikleri	40
Çizelge 4.1 Farklı konsantrasyonlardaki H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilavesi ile reaksiyon sonucu elde edilen % giderim verimlerinin karşılaştırılması	52
Çizelge 4.2 UV-C/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi sonucu atıksuya ilişkin elde edilen giderim yüzdeleri	54
Çizelge 4.3 UV-C prosesi t=0 ve 80 dakika sonucu ölçülen H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> değerleri ve % giderim hesabı	56
Çizelge 4.4 Radikal tutma çalışması sonucu elde edilen NP-10 giderimlerin yüzdeleri	57

## 1. GİRİŞ

Günümüzde gelişen teknoloji, artan nüfus, üretim tüketim ve diğer tüm faaliyetler beraberinde çevresel problemler doğurmuştur. Bu ve bunun gibi birçok olumsuz etken dünyada kuraklık ve akabinde de temiz su kaynaklarına ulaşımı kısıtlı hâle getirmiştir. Bu nedenle temiz su kaynaklarından optimum şekilde yararlanmak ve opsiyonel su kaynaklarını tespit etmek bilim insanları için oldukça önemlidir. Bu konudaki araştırmaların temel konusunu ise elbette ki oluşan atıksuyun arıtımı, geri kazanımı ve tekrar kullanımını oluşturmaktadır.

Hem evsel alanlarda hem de endüstrilerde (deterjan ve temizleyicilerde, kişisel bakım ürünlerinde, pestisit formülasyonlarında, yağ geri kazanımında ayrıca; tekstil, boya, polimer, ilaç, madencilik ve kâğıt endüstrilerinde) yaygın olarak kullanılan yüzey aktif maddeler, çoğunlukla kanalizasyonlara, oradan da atıksu arıtma tesislerine ulaşmaktadırlar (Di Corcia 1998). Ancak, çoğunlukla zor ayrışan yapıda olmalarından ötürü, hiçbir değişime uğramadan, veya sadece kısmen parçalanarak atıksu arıtma tesislerini terk etmekte ve alıcı ortamlara (nehirler, göller, denizler vb.) karışmaktadırlar. Ayrıca, bazı kısmen ayrışma ürünleri de kendilerinden daha toksik ve refrakter nitelikte olabilmektedir. Yüzey aktif maddeler, amfifilik özelliklerinden ötürü, arıtma çamurlarında ve dip sedimentlerinde birikim gösterebilmektedirler. Arıtma çamurlarının anaerobik koşullarda çamur stabilizasyon ve ayrıştırma proseslerine tabi tutulmasına rağmen, yüzey aktif maddelerin bu koşullar altında etkin şekilde parçalanamadığı bilinmektedir. Arıtma çamurunun, iyileştirme amacıyla tarımsal topraklarda kullanılmaları yoluyla da toprağa geçebilmektedirler (Mangas ve ark. 1998, Di Corcia 1998, Scott ve Jones 2000). Yüzey aktif maddeler ve parçalanma ürünlerinin yüzeysel sularda, dip sedimentlerinde ve toprakta değişik konsantrasyonlarda birikim gösterdikleri saptanmıştır (Ying 2006). Bu birikimlerin, sağlık açısından (örneğin, endokrin bozucu olarak davranma potansiyelleri) ve çevresel açıdan her geçen gün büyüyen bir tehlike oluşturması, bu maddeleri içeren atıksuların, alıcı ortamlara verilmeden önce, etkin bir şekilde arıtılmalarını gerekli kılmaktadır (Ikehata ve El- Din 2004).

Non-iyonik 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, kâğıt, 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 non-iyonik 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 sucül 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, sucül ortamdaki davranışları, biyolojik bozunabilirlikleri, toksisiteleri ve arıtılabilirlikleri hakkında yeterli bilgi birikimi mevcut değildir (Ecer 2012).

Atıksularda toksik ve organik yapıda maddelerin bulunması son yıllarda dünyada oldukça önem kazanan bir sorundur. Bu tür atıksuların arıtımında kirleticilerin biyolojik olarak parçalanamamasından ötürü klasik biyolojik arıtma yöntemleri çok etkili olamamaktadır. Fizikokimyasal yöntemler (koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, hava ile sıyırma) ise etkili olabilmelerine rağmen, kirleticinin bir ortamdan başka bir ortama geçirilmesinden dolayı pek tercih edilmemektedir (Çatalkaya ve ark. 2004).

Son yıllarda geleneksel arıtma yöntemlerinin atıksulardaki kirlilikleri deşarj standartlarına ulaştırmada yetersiz kalması ve nitelikli suyun temini, endüstriyel atıksuyun uzaklaştırılması ile artan maliyetler, endüstrileri daha etkin su yönetimi yaklaşımlarına ulaşma konusunda araştırmalara yöneltmiştir. Bu araştırmalar atıksuyun arıtılarak geri kazanımı ve endüstride tekrar kullanımının sağlanması için ileri arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Buna ek olarak ileri arıtma yöntemleri arasında, daha az işletim problemlerine sahip ve diğer ileri arıtma yöntemlerine nazaran daha yüksek arıtma verimini sağlayan ileri oksidasyon prosesleri, son yıllarda endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan yöntemler arasında ön plana çıkmıştır (Gogate ve Pandit 2004a).

İOP yöntemleri oldukça etkili hidroksil radikallerin ( $\text{OH}\cdot$ , redoks potansiyeli  $=2,8\text{V}$ ) (Masten ve ark. 1994) oluşumuna dayalı bir yöntem olup, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmektedir (Esplugas ve ark. 1994). Hidroksil



radikalleri hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan reaksiyona girmektedir (Buxton ve ark. 1988). Hidroksil radikalleri; oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesine, kirlenici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasına, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O gibi son ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır (Legrini ve ark. 1993).

Bu çalışmanın amacı nonil fenol etoksilatlarına örnek teşkil etmek üzere seçilen *nonilfenol deka etoksilat* ticari ismi ile Tergitol'ün (NP-10) 100 mg/L konsantrasyonundaki sulu çözeltilerinin uygun fotokimyasal yöntemler ile arıtılabilirliğinin incelenmesi ve akabinde ekotoksikite testleri ile ve optimizasyon çalışmaları ile en uygun proses reaksiyon koşullarının belirlenmesidir.

## **2. KURAMSAL TEMELLER**

Çok amaçlı temizleyiciler deterjanlar, yağ çözücüler, diğer çözücüler (solventler), yüzey aktif maddeler ve dezenfektanlar gibi birçok farklı türde içerik kullanabilir. Formülasyondaki her madde ürünü etkin kılmak için temizleme özelliğinin yanında farklı görevler üstlenir; yüzey gerilimini azaltan yüzey aktif maddeler, suyun sertliğini azaltan çözülmüş veya askıdaki maddeler (çözücüler) veya güzel koku veren esanslar gibi (US Environmental Protection Agency 2012).

Her yıl dünya nüfusu yaklaşık 80 milyon artmakta, bu da yılda yaklaşık 64 milyar metreküp temiz su ihtiyacının doğmasına neden olmaktadır (UNESCO 2009). Evsel atık su dünyada gelişmekte olan birçok ülkede bir alıcı su kütesinin büyük kirlilik kaynaklarından biridir. Evsel atık sular da her türlü temizlik amaçlı kullanılan deterjanlar neticesinde önemli miktarda yüzey aktif madde içermektedir (Ainsworth 1994).

Yüzey aktif maddeler günlük hayatta kullandığımız bir çok ürünün önemli girdilerinden biridir (deterjanlar, kozmetik ürünleri vb.). Bir çok endüstriyel proseste ve uygulamada da örneğin petrol geri kazanımında, tekstil proseslerinde, metal teknolojisinde, medikal uygulamalarda, tarım ve yiyecek uygulamalarında; son yıllarda gelişen biyoteknoloji, elektronik baskı, manyetik kayıt gibi ileri teknoloji alanlarında önemli rol oynayan maddelerdir (Kye-Hong 2001).

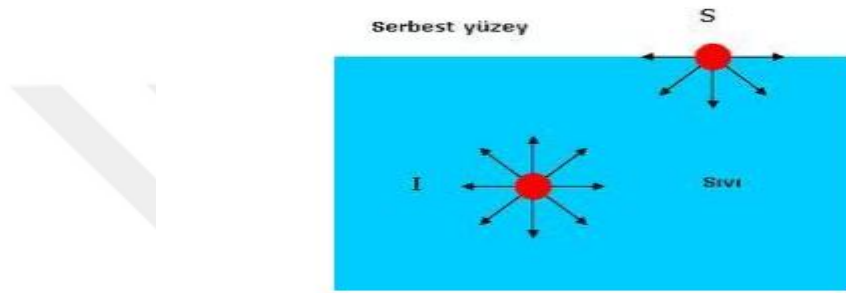
## **2.1. YÜZEY AKTİF MADDELER**

### **2.1.1. Yüzey Bilimi**

Bütün sıvılarda, şiddeti sıvının türüne göre değişen moleküllerarası çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) bulunmaktadır. Sıvılarda iç kısımlarda (sıvının çeşitli derinliklerinde bulunan) moleküller çevresindeki komşu moleküller tarafından her yönden eşit olarak, diğer bir ifadeyle küresel simetrik şekilde, çekim kuvvetlerinin etkisi altında bulunurlar. Böylece sıvı içerisindeki bir moleküle etkiyen kuvvetler birbirlerini dengeler (Hiemenz 1986). Oysa sıvının yüzeyinde bulunan bir molekül (sıvı- buhar ara yüzeyi göz önüne alındığında) buhar fazındaki yoğunluk sıvı fazdan düşük olduğundan, sadece yüzeyin altındaki moleküller tarafından sıvının içerisine doğru çekilirler. Sıvı içerisindeki moleküller, yüzeydekilere göre daha fazla çekim kuvvetinin etkisi altında bulduklarından potansiyel enerjileri, yüzeydeki

moleküllerin potansiyel enerjilerinden daha düşüktür. Genel bir ifade ile cisme etki eden kuvvetler ne kadar fazla ise cismin potansiyel enerjisi o denli düşük olur.

Şekil 2.1’de buhar ile temasta bulunan bir sıvı sistemi görülmektedir. Sıvının iç kısmındaki molekülleri yüzeye çıkararak sıvının serbest yüzeyini artırmak için, sıvı molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetlerine karşı iş yapar. Böylece sıvının yüzey bölgesinin molar serbest enerjisi, sıvının diğer kısmının molar serbest enerjisinden yüksektir. Thomas Young 1805 yılında sıvı yüzeyinin mekanik özelliklerinin, yüzey üzerine gerilmiş hayali bir zarın mekanik özellikleri ile ilişkilendirilebileceğini göstermiştir.

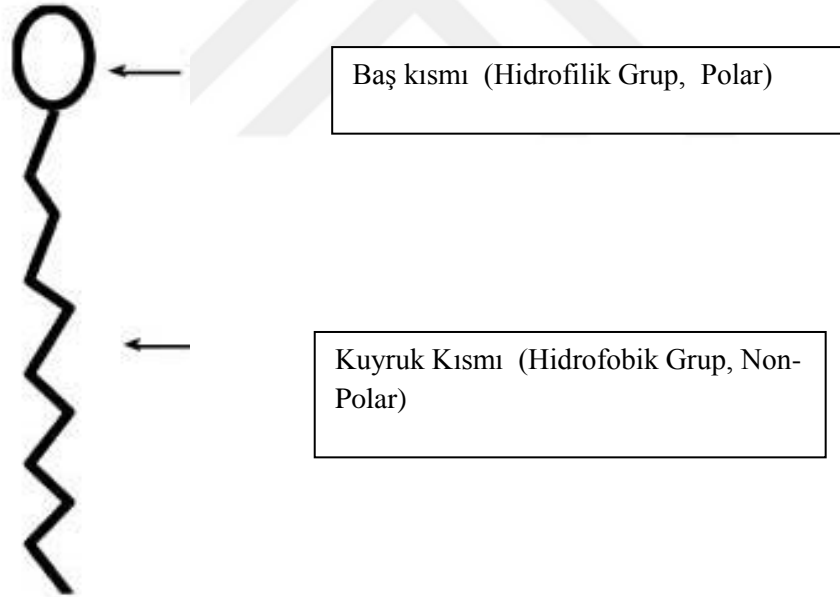


**Şekil 2.1.** Sıvı-buhar ara yüzeyi moleküllerin hareketi (Anonim 2004)

Böylece sıvı yüzeyi moleküler arasında mevcut olan kohezyon kuvvetlerinin sonucunda, bir bakıma gerilmiş hayali bir zar gibi daima büzülme ve mümkün olan en küçük yüzeyi almak isteyen 1 molekül kalınlığında çok ince zar gibi düşünülebilir.

### 2.1.2. Yüzey Aktif Maddelerin Yapısı

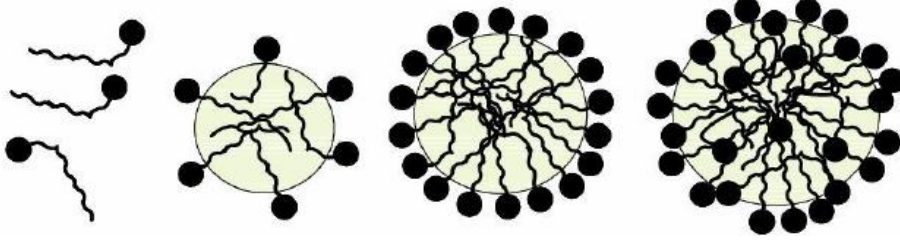
Yüzey aktif madde teriminin kökeni İngilizce karşılığı olan *surface active agent* sözcüklerinin harflerinden oluşan bir kısaltma olan **surfactant** (*surfaktan*) kelimesinden gelmektedir. Yüzey aktif maddeler amfipatik doğaya sahip organik bileşiklerdir, yani bir hidrofobik grubu (kuyruk) ve bir de hidrofilik grup (baş) içermektedir (Schramm 2000). Bu nedenle, hem organik çözücüler ve hem de suda çözünebilirler. Sahip oldukları bu yapı sayesinde sıvı/hava ara yüzeyine adsorblanarak yüzey gerilimini düşürürken çözelti içerisinde de çeşitli türde kümeleşmelerin oluşmasını sağlarlar. Bu özelliklerinden dolayı çok geniş bir uygulama alanına sahiptirler (Zhao ve Zhu 1995). Çözelti içerisindeki yüzey aktif madde derişimi arttıkça yüzey gerilimi azalmakta ve bu azalma limit bir değere kadar devam etmektedir. Sabunların ve deterjanlarda bulunan ve bir yüzeyin temizlenmesini sağlayan etken maddeler yüzey aktif maddelerdir.



Şekil 2.2. Bir yüzey aktif molekülün yapısı

### 2.1.3. Misel Oluşumu

Yüzey aktif madde moleküllerinin hidrofobik kısımlar iç bölgede, hidrofilik kısımlar ise dış yüzeyde su ile temas hâlinde olacak şekilde meydana getirdikleri kümeleşmeler misel adını almaktadır. Miselleşme olayı şekilde görülmektedir.



Şekil 2.3. Misel oluşumunun şematik gösterimi

Sulu çözeltilerde surfaktanların davranışı, hidrofobik kısmının çözeltilerden ayrılma ve hidrofilik kısmının çözeltilere doğru yönelme eğilimi ile tayin edilir. Bu çift yönlü eğilim, ara yüzeylerde surfaktanların adsorpsiyonu ve miseller gibi agregatların oluşumunu sağlamaktadır (Holmberg ve ark. 2003).

Limit yüzey gerilimine ulaşmayı sağlayan yüzey aktif madde derişimine kritik miselleşme konsantrasyonu (KMK) denir ve yüzey aktif maddeler KMK üzerindeki derişimlerde çözeltilerde çeşitli kümeleşmeler (misel, vezikül, solucan miseller) meydana getirirler.

KMK, surfaktantların uygulama alanlarında ve surfaktant seçiminde oldukça önemlidir. Kullanım alanları geniş olan surfaktantlar misel oluşumu dışında; ıslatma, temizleme, köpük verme, emülsiyon etme ve flotasyon gibi fonksiyonel özelliklere de sahiptirler. Örneğin, surfaktant çözeltilerinin suda çözünmeyen maddeleri çözme ve çözündürme özelliği KMK' da başlar ve misel konsantrasyonu arttıkça artar. Ayrıca, KMK' da deterjanların temizleme ve köpürme yetenekleri maksimumdur (Rosen 1989).

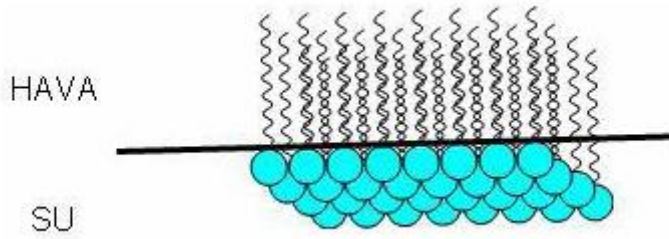
Yüzey aktif maddeler suya ilave edildiğinde hidrofobik kısım suyun dışında olacak şekilde yerleşirler. Yüzey aktif madde konsantrasyonu arttığında ise misel oluşumu gözlenmeye başlar. Misel oluşumu akabinde bu maddeler etkisini göstermeye başlar.

Su içerisinde kendi kendine organize olabilen yüzey aktif maddelerin en önemli karakteristik özelliği uzun hidrokarbon zincirlerine ve polar gruplarına sahip olmasıdır. Uzun hidrokarbon

zinciri molekülün suyu sevmeyen (hidrofobik) kısmını oluşturur ve yüzey aktif özelliği sağlar, polar grup ise molekülün suyu seven (hidrofilik) kısmını oluşturur ve suda çözünmeyi sağlar.

Yüzey aktif maddeler etkin bir şekilde sıvıların yüzey gerilimini azaltabilir. Bu maddelerin aktiviteleri bir molekülde hem hidrofilik hem de hidrofobik parçaya sahip amfifilik yapıları nedeniyle (Başar ve ark. 2004).

Yüzey aktif maddeleri diğer amfifillerden ayıran temel özellik hava-su ara yüzeyine adsorplanarak yüzey gerilimini düşürebilmeleridir (Şekil 2.4).



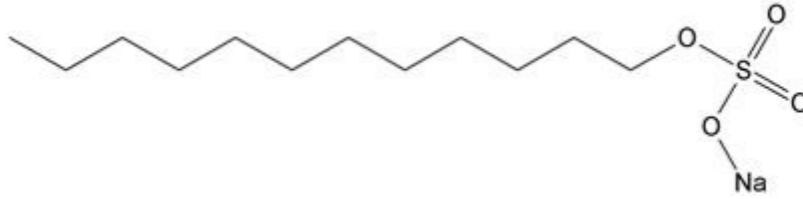
**Şekil 2.4.** Hava-su ara yüzeyi (Anonim 2003)

Surfaktant moleküllerinin, hidrofobik grupları sudan uzakta su/hava ara yüzeylerinde ve hidrofilik grupları da çözelti içinde adsorplanır. Bunun bir sonucu olarak, ara yüzeydeki su moleküllerinin bazıları hidrokarbon veya polar olmayan gruplar ile yer değiştirir. Ara yüzeyde surfaktant moleküllerinin adsorpsiyonu sonucu su molekülleri arasındaki etkileşim kuvveti azalır ve çözeltinin yüzey geriliminde bir düşme meydana gelir (Geçgel 2008).

Yüzey aktif maddeler hidrofilik grubun doğasına bağlı olarak, dört gruba ayrılmıştır:

#### **2.1.4. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler**

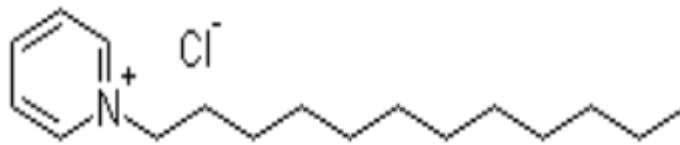
Suda çözüldüklerinde hidrofilik grup negatif yük taşır. Anyonik yüzey aktif maddeleri iyi ve kararlı köpük ajanlarıdır ama ortamın tuz konsantrasyonundan, pH değişiminden ve su sertliğinden etkilenirler (Rosen 1989). Anyonik yüzey aktif madde olarak sodyum oktil sülfat (SOS), sodyum dodesil sülfat (SDS), sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) gibi yüzey aktif maddeleri sayabiliriz (Tondre 2001).



Şekil 2.5. Bir anyonik yüzey aktif madde (Sodyum Dodesil Sülfat)

### 2.1.5. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler

Suda çözüldüklerinde hidrofilik grup pozitif yük taşır. Katyonik yüzey aktif maddeleri non-iyonik ve amfoterik yüzey aktif maddeleri ile birlikte bulunabilirler, pozitif yük taşıdıklarından çoğu katı yüzeye sıkıca adsorbe olabilirler. Birçok türü anyonik yüzey aktif maddeler ile birlikte bulunamazlar, ortamın tuz konsantrasyonundan etkilenirler, anyonik ve noniyoniklere göre daha pahalıdır, deterjan özellikleri zayıftır.



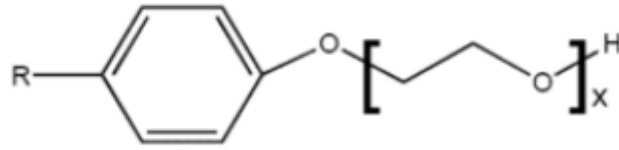
Şekil 2.6. Bir katyonik yüzey aktif madde (Dodesilpridinyum Klorür)

Dodesil trimetil amonyum bromür (DTAB), heksametil amonyum bromür (CTAB), 11-ferrosenylundeciltrimetilamonyum bromür (FTMA), didodesildimetilamonyum bromür (DDAB) yüzey aktif maddeleri de katyoniktir (Tondre 2001).

### 2.1.6. Non-İyonik Yüzey Aktif Maddeler

İyonik olmayan (non-iyonik) surfaktan, polar grup olarak bir polieter ya da polihidroksil birimi içermektedirler. Non-iyoniklerin büyük çoğunluğunda polar grup, etilen oksitin polimerizasyonu ile elde edilen, oksitilen birimleri içeren polieterdir. Burada kullanılan "poli-" ön eki çokça yapılan bir adlandırma hatasıdır. Dispersantlar gibi bazı surfaktanlar sıklıkla çok daha fazla oksitilen zinciri içerse de, polar zincirdeki tipik oksitilen birimi sayısı beş-on arasında değişmektedir. İkinci büyük surfaktan grubudurlar. Genellikle bütün surfaktanlar ile uyumludurlar. Sert suya duyarlı değildirler. Sıvı, toz deterjanlarda ve çeşitli endüstriyel alanlarda da kullanılan yağ alkolü etoksilatları en önemli non-iyonik surfaktandırlar. İyonik surfaktanların aksine fizikokimyasal özellikleri elektrolit eklenmesi ile önemli bir değişim göstermez (Holmberg K. ve ark. 2002).

Baş gruplarında yük olmayan yüzey aktif maddelerdir. Tüm yüzey aktif maddelerle bir arada bulunabilirler. Non-iyonik yüzey aktif maddeleri ortamın tuz oranından bağımsızdırlar. Bu yüzey aktif maddeler su sertliğine, çok değerlikli metalik katyonlara ve yüksek tuz konsantrasyonuna karşı dayanıklıdırlar, su ve hidrokarbon içeren organik çözücülerde çözünebilirler. Genellikle iyonik yüzey aktif maddelerinden daha düşük konsantrasyonlarda misel oluştururlar. Bu nedenlerden dolayı yaygın şekilde kullanılırlar (Ravey 1994).

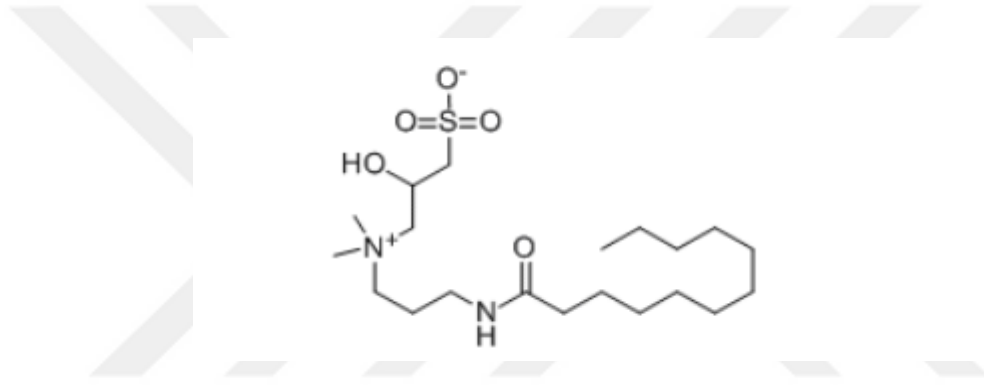


**Şekil 2.7.** Bir non-iyonik yüzey aktif madde (Polioksietilen 10 İsooktilsikloheksil Eter (Triton-X 100))



### 2.1.7. Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler

Baş gruplarında hem negatif hem de pozitif yük bulduran yüzey aktif maddelerdir. Amfoterik yüzey aktif maddelerin toplam yükü sıfır olduğundan non-iyoniklerle benzerlikler gösterebilirler. Göz ve deriyi diğer türlere göre daha az tahriş ederler. Yapıları gereği pozitif ve negatif yüzeylere hidrofobik film tabakası oluşturmadan adsorblanırlar. Amfoterik yüzey aktif maddeler diğer tüm yüzey aktif maddelerle bir arada bulunabilirler, tuz konsantrasyonundan etkilenmezler. Çoğu organik çözücüde çözünmezler ve pH değişimlerinden etkilenirler. N-alkil betainler,  $\beta$ -N alkilaminopropionik asitler, N-alkil- $\beta$ -iminodipropionik asitleri bu gruba örnek verebiliriz (Rosen 1989).



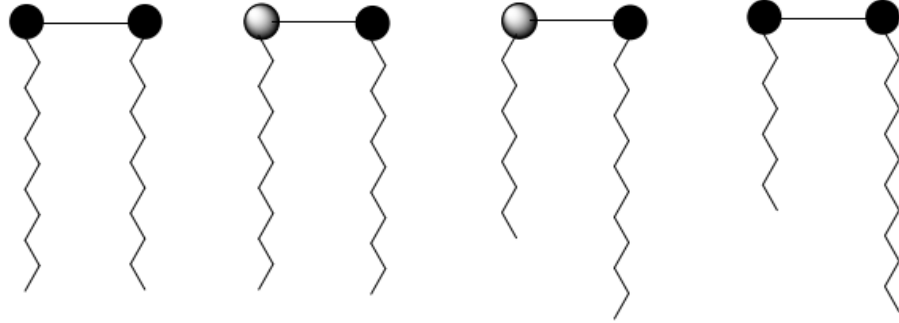
**Şekil 2.8.** Bir amfoterik yüzey aktif madde (Kokamidopropil Hidroksisultain)

Yapılan son çalışmalara göre bu sıralamaya aynı zamanda Gemini (ikizler) yüzey aktif maddeler grubu da eklenebilir.

İki monomerik surfaktantın bir bağlantı ile birbirine bağlanması sonucunda gemini surfaktantlar elde edilir. Gemini surfaktantlar, iki özdeş ya da farklı amfifil kısımlardan oluşan yeni bir sınıf surfaktant tipini temsil etmektedir (Menger ve Littau 1993).

Şekil 2.9’da gösterildiği gibi farklı amfifil parçaların birleştirilmesinden sentezlenir. Ayrıca bu iki amfifil parçayı birbirine bağlayan kimyasal grupta farklı uzunlukta ve yapıdadır. Gemini surfaktantların bu yapısı sayesinde farklı gemini surfaktantların sentezinin gerçekleştirilebilmesini sağlamaktadır. Gemini surfaktantlar, trimerik, tetramerik ve oligomerik surfaktantların sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılabilir. Bu nedenle gemini surfaktantlar çok büyük bir potansiyele sahiptir.

Ancak trimerik, tetramerik ve oligomerik surfaktantlar, gemini surfaktantlar gibi büyük bir potansiyele sahip değildir. Çünkü başlangıç maddeleri sınırlıdır (Raoul ve Jiding 2005).



**Şekil 2.9.** Farklı amfifil parçalarına sahip gemini yüzey aktif maddeler

Bir sıvı içerisinde az miktarda dahi bulunması durumunda surfaktantlar yüzey gerilimini bozabilir. Bu özellik hidroflik (polar olmayan) ve absorbant kısmın (polar) aynı molekül içinde bulunması sonucu gerçekleşebilir.

Bu çalışmanın gidişatı nedeniyle non-iyonik yüzey aktif maddeler üzerinde durulacaktır.

## 2.2. Non-İyonik Yüzey Aktif Maddeler

Sert sularda yüzey aktif madde özelliklerini korumaları ve geniş bir pH aralığında stabilize olmaları nedeniyle non-iyonik surfaktantlar yüzey aktif madde kategorisinin önemli bir kısmını oluşturur. Bununla birlikte yapısında bulundurduğu dipol-dipol etkileşimleri sayesinde non-iyonik surfaktantlar kuvvetli bir afiniteye sahiptir.

Non-iyonik yüzey aktif maddelerin temel özellikleri (ve avantajları) ise:

- Diğer yüzey aktif maddeler ile olan uygunluk;
- Düşük köpürme eğilimi;
- İyi dağılma özellikleri;

- Yüksek sıcaklıkta çözelti içinde çökelme (yüzey aktif maddenin tipik "bulutluluk noktası" olarak adlandırılır). (Lacasse ve Baumann 2004)

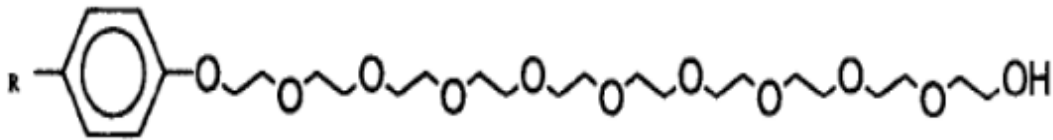
Molekülün hidrofilik kısmı iyonik yüke sahip değildir. Sulu ortamda çözündükleri ve dağıldıkları zaman yüklü tanecik oluşturmazlar. Hidrofilik eğilimleri, su molekülleri ile hidrojen bağı yapıp yapmadıklarına bağlıdır. Uzun bir hidrofobik alkil grup ile yüksek polariteli nötral grup veya grupların birleştirilmesiyle sülfat, sülfonat veya karboksilat anyonları oluşurlar (Galioğlu 1991).

Bu bağlamda non-iyonik surfaktantların önemli bir grubunu oluşturan nonilfenol etoksilatlar irdelenecektir.

### 2.2.1. Nonil Fenol Etoksilatlar (NPE)

Normal koşullar altında NPE'ler yağimsı sıvılar veya mumsu katılar şeklinde , renksizden açık turuncu renge kadar değişen bir aralıkta bulunabilir. NPE'ler kimyasal açıdan kararlı olup reaksiyona yatkınlıkları çok azdır. Sudaki çözünürlükleri değişkendir fakat çoğu organik çözücülerde çözünebilir.

Şekil 2.10 Bir nonilfenol etoksilatın yapısını göstermektedir.



Şekil 2.10. Nonilfenol etoksilatın kimyasal yapısı (Kitis ve ark. 1998)

### 2.2.2. NPE Kimyasal Yapısı ve Özellikleri

NPE'ler fenolik oksijen ve hidrofobik nonil grubun orto-, meta- veya para- pozisyonunda bağlanmış hidrofilik polietilen glikol (etoksilat) zincirden oluşur (John ve White 1998). Teknik nonifenol (izononilfenol) bir dizi izomer ve homolog karışımıdır. Alkil grup 9:1 dağılımı ile para (p) veya orto (o) pozisyonunda bağlanır. Dallanma çeşitli pozisyonlarda

mümkündür. Zincirdeki bağlı etilenoksit sayısı 1'den 50'ye kadar değişebilir ve bu da  $NPE_n$  simgesi ile gösterilir (n: zincirdeki bağlı etilenoksit sayısı).

NPE'ler alkilfenoletoksilat (APE) olarak bilinen surfaktant kategorisinin geniş bir kısmını oluşturur. NPE'ler maliyet-etkinlik ve çoklu uygulamalardaki yüksek performansları nedeniyle oldukça etkin surfaktantlar olarak kabul edilir (EPA 2012). Nonilfenol ve nonilfenol etoksilatlar geniş alkilfenol ve alkilfenoletoksilat gruplu non-iyonik surfaktantların geniş bir kısmını oluşturur. Bu maddeler yüksek miktarlarda üretilir ve kullanımı ile birlikte sucul çevreye yüksek oranlarda deşarj edilir.

### **2.2.3. NPE'lerin Üretimi**

Nonilfenol etoksilatlar Avrupa'nın birçok değişik bölgesindeki birçok firma tarafından üretilmektedir, bunların arasında 10 büyük üretim sahası olduğu düşünülmektedir. Üreticiler ve üretim yerleri açıkça belirtilmese de bazı önemli endüstriyel firmalar tarafından çok amaçlı etoksilasyon bölgelerinde nonilfenol etoksilatlar üretildiği bilinmektedir. AB'nin genellikle merkezi Almanya'da olan büyük şirketlerde (BASF, Hoechst and Huls) tüm etoksilasyon kapasitesinin yıllık 1 300 000 ton olduğu tahmin edilmektedir. Bununla birlikte nonilfenol etoksilat üretiminin büyük bir kısmı ihraç edilmektedir. Talebe bağlı olarak yıllık ihracatta dalgalanmalar görülebilir (Leisewitz 1997, EU 1999).

### **2.2.4. NPE'lerin Kullanımı**

Yüzey aktif özellikleri nedeniyle NPE'ler yaygın endüstriyel (özellikle kâğıt hamur, kâğıt ve tekstil), ticarî ve evsel (yüzey temizleyici, yağlayıcı madde, şampuanlar, deterjanlar ve diğer ürünler gibi) kullanımı mevcuttur (CEPA 1999). Kullanım sonrası bertarafında ise atıksu arıtma sistemlerine ve dolayısıyla da alıcı ortama ulaşırlar (Soares ve ark. 2008). Fenol halkasına bağlanmış nonil grubu ( $C_9H_{19}$ ) çok dallıdır. Bu özelliği nedeniyle kimyasal madde değişik izomerik formlar şeklinde adlandırılabilir. Düz zincirli moleküller yerine evsel ve endüstriyel kimyasallar dallanmış NP izomer karışımlarını içerir. Bu nedenle, atıksuda ve kanalizasyonda bulunan kirleticiler bu izomerlerin karışımı olarak bulunur.

Non-iyonik yüzey aktif maddeler; deterjanlar, temizleyiciler, yağ sökücüler, kuru temizleme kimyasalları, petrol dispersanları, emülsifiye ediciler, ıslatıcılar, yapıştırıcılar, ev içi böcek

ilâçları dâhil tarım ilâçları, kozmetik ürünleri, kâğıt ve tekstil işleme prosesleri, ön yıkama, metal işleme sıvıları, petrol sahası kimyasalları, boyalar, kaplamalar ve toz kontrolü ajanları gibi yaygın kullanım ve uygulama alanlarına sahiptir. Daha önce de belirtildiği gibi NPE'ler hidrofilik (su çeken) ve hidrofobik (sudan kaçınan) olmak üzere iki kısma sahiptir. Hidrofilik baş kısmı suya ve hidrofobik kuyruk kısmı ise yağ ve gres gibi az çözünen moleküllere saldırır. Bu özellik aynı anda suya ve hidrofobik maddelere atak yapılmasını sağlar, bu nedenle NPE'lerin yukarıda belirtilen özellikler nedeniyle yaklaşık %80 oranında tüketimi mevcuttur. Bunlara ek olarak diğer kullanım alanları sıralanacak olursa:

- 1) Kauçuk ve plastikler için fosfat antioksidanlar,
- 2) Madeni yağ katkıları içeren çeşitli kullanımlar.

Bu kullanımlar toplam tüketimin %10'luk kısmını oluşturmaktadır (ICIS 2007).

Çoğu nonilfenol etoksilatlar düşük yüzey gerilimi gösterir; bu özellik nedeniyle de durulama, temizlik ve dağılım amaçları için çok iyi ıslatma ajanları olarak kabul edilir. Daha ayrıntılı bilgi Çizelge 2.1'de verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Nonilfenol etoksilatların endüstriyel kullanımı (CEFIC 1996)

<b>AB’de Endüstriyel Kullanımı (1994)</b>	<b>Yıllık Kullanım (ton/yıl)</b>	<b>Nonilfenol Olarak Kullanımı (ton/yıl)</b>	<b>%</b>
<b>Kamu Kurumları (Temizlik)</b>	22700	8770	36,7
<b>Deri Proses Endüstrisi</b>	6300	2450	10,2
<b>Tarım endüstrisi</b>	4900	1750	7,9
<b>Tekstil Proses Endüstrisi</b>	4800	1650	7,8
<b>Polimer Endüstrisi</b>	4700	1900	7,6
<b>Kimya Endüstrisi (Sentez)</b>	4600	1650	7,4
<b>Boya,Cila ve Vernik</b>	4000	1400	6,5
<b>Kâğıt hamuru, Kâğıt ve Mukavva Sanayii</b>	800	280	1,3
<b>Elektrik/Elektronik Mühendisliği</b>	100	30	0,2
<b>Metal Arıtma ve İşleme</b>	100	30	0,2
<b>Mineral Yağ ve Yakıt Endüstrisi</b>	100	30	0,2
<b>Fotoğrafçılık Endüstrisi</b>	100	30	0,2
<b>İnşaat ve Mekanik Mühendisliği</b>	100	30	0,2
<b>Diğer</b>	8500	3000	13,8
<b>Toplam</b>	61800	23000	100

Yukarıda görüldüğü üzere NPE’lerin endüstriye kullanımları gözönüne alınırsa kamu kurum ve kuruluşlarında temizlik amaçlı oluşan tüketimin %36,7 oranla birinci sırada olduğu görülmektedir. Daha sonra bunu deri proses endüstrisi azımsanamayacak bir oran olan %10,2 ile takip etmektedir. Tarım, tekstil proses, polimer ve Kimya endüstrileri yaklaşık %7’şer bir oranla listenin ilk sıralarında yerlerini almaktadır. Bunu %6,5 oranla boya, cila ve vernik

endüstrisi takip etmekle birlikte kâğıt hamuru, kâğıt ve mukavva sanayi ise %1,3'lük bir orana sahip olmaktadır. Tablonun son kısımlarını % 0,2'lik oranla elektrik-elektronik mühendisliği, metal arıtma ve işleme, mineral yağ ve yakıt endüstrisi, fotoğrafçılık endüstrisi ve inşaat ve mekanik mühendisliği alanları almaktadır.

**Çizelge 2.2.** Nonilfenol etoksilat kullanımı (CEFIC 1996, EU 1999)

<b>AB'de Fonksiyonel Kullanımı</b>	<b>%</b>
<b>Yüzey Aktif Ajan</b>	46,1
<b>Yıkama /Islatma Ajanı</b>	44,7
<b>Köpürtme Ajanı</b>	2,8
<b>Yüzdürme Ajanı</b>	1,7
<b>Yapı Malzemeleri ve Katkı Maddeleri</b>	1,4
<b>Kozmetik</b>	1,5
<b>Toz Tutucular</b>	1,4
<b>Ara ürün</b>	0,2
<b>Bitki Koruyucular, Tarım</b>	0,1
<b>Diğer</b>	0,1

Aşağıda verilen bir diğer tabloda (Çizelge 2.3) ise yüzeysel ve atıksulardaki günlük NP ve NPE miktarlarını kg cinsinden vermiştir.

**Çizelge 2.3.** Yüzeysel ve atıksulardaki günlük NP ve NPE miktarları (ECHA 2002)

<b>Kullanım</b>	<b>NP [kg/gün] Yüzeysel Sular</b>	<b>NPE[kg/gün] Atık Sular</b>
<b>Nonilfenoletoksilatlar – NPE</b>		
<b>NPE Üretimi (Serbest NPE)</b>	152	526
<b>Formülasyon</b>	13,3	533
<b>Tarım</b>	30,8	1,233
<b>Kimya Endüstrisi</b>	3	120
<b>Elektrik Mühendisliği</b>	0,03	1,15
<b>Endüstriyel ve Kurumsal Temizlik</b>	1276	51041
<b>Deri Prosesleri</b>	174	6962
<b>Metal Ekstraksiyon</b>	35	1402
<b>Mineral ve Fuel-Oil</b>	0,25	10
<b>Fotoğraf Endüstrisi</b>	4,58	183
<b>Polimer Endüstrisi</b>	0,06	2,22
<b>Kâğıt Hamuru, Kâğıt ve Mukavva</b>	49,3	1973

<b>Tekstil Prosesleri (devam)</b>	419	16767
<b>Çizelge 2.3. (devam)</b>		
<b>Boya, Cila ve Vernikler;</b>		
-Üretim	1,23	
-Kullanım	4	49,3160
İnşaat Mühendisliği	0,57	22,9
Diğer Uygulamalar (ithalat dahil)	677	27074
<b>Ara toplam</b>	2840	108060
<b>Toplam</b>	2979	108060

NP: Nonilfenol, NPE'nin bir indirgenme ürünü

Buna göre yüzeysel ve atıksulardaki yüksek NP ve NPE veren alanların bir değerlendirmesi yapılırsa;

NP: En önemli kaynak olan NPE üretimini plastik stabilizatörler ve fenol/formaldehit reçine üretimi takip etmektedir (çok daha düşük emisyon değerleri ile).

NPE: Endüstriyel ve kurumsal temizlik, tekstil ve deri işleme prosesleri ile ve kâğıt hamuru, kâğıt ve mukavva endüstrisi.

### 2.3. Yüzey Aktif Maddelerin Tüketimi

Dünya'da iyileşen yaşam koşulları ve daha az gelişmiş 3. dünya ülkelerinden hammadde elde edilmesiyle popülasyonun artmasına bağlı olarak surfaktant kullanımı da artmaktadır. Elden ele kullanımı artan surfaktant kullanımı beraberinde bu maddeyi bertaraf etme problemleri de getirmektedir. Daha gelişmiş ülkeler bunu acı deneyimler sonucu öğrenmiştir, çünkü ekosistemin absorpsiyonu ve indirgenmiş atık ürünler olan diğer surfaktantlar belirlenen maddenin potansiyel faydasını önemli ölçüde etkilemiştir (Myers 2006).

Dünya genelinde yıllık surfaktant tüketimi gitgide artmaktadır. 2008 yılında Batı Avrupa'da tüketilen toplam surfaktant miktarı (sabun hariç) 2980 Mt olarak belirlenmiştir. Avrupa Yüzey Aktif Maddeler ve Organik Araürünleri Komitesi tarafından yayınlanan istatistiklere göre bu değerden 1413 Mt non-iyonik yüzey aktif maddeler; 1222 Mt anyonik, 254 Mt katyonik ve 93 Mt ise amfoterik yüzey aktif maddeler olarak belirlenmiştir (CESIO 2008).



Bununla birlikte 1970'li yıllarda tüketilen YAM'ın % 71'i anyonik, % 23.3'ü non-iyonik, % 5.5'i katyonik ve % 0.2'si amfoterik YAM'dan oluşmaktaydı. 2000'li yıllarda ise tüketilen YAM'ın % 73'ü anyonik, % 23.6'sı non-iyonik, % 1.4'ü katyonik ve % 2'si amfoterik YAM olmuştur. Yüzey aktif maddelerin yıllık tüketimleri ise her yıl giderek artmaktadır. Tüketim miktarları, 1990 yılında 9840000 ton, 1995 yılında 10262000 ton olan YAM tüketimi, 2000 yılında 12616000 ton olarak belirlenmiştir (Atıcı 2006).

#### **2.4. Yüzey Aktif Maddelerin Çevreye Olan Etkileri ve Toksisiteleri**

Nonilfenoletoksilatların insan sağlığı üzerindeki etkileri hakkında çok az delil mevcuttur. Bununla birlikte yüksek miktarda maruz kalınması hâlinde nonilfenol etoksilatlar akciğerlerde, sindirim sisteminde, cilt ve gözlerde tahrişe neden olmaktadır (SEPA 2011).

Yapılan çalışmalar yüzey aktif madde sınıflarının toksisiteleri arasında farklılık olduğunu göstermiştir.

Katyonik yüzey aktif maddeler, tüm yüzey aktif madde sınıfları içerisinde, büyük farkla en yüksek toksisiteye sahip olanlardır (UBA 2001). Test organizmasına türüne göre toksik etki değişmekte olup, EC<sub>50</sub> değerleri: anyonik yüzey aktif maddeler için 0,0025–300 mg/L; non-iyonik yüzey aktif maddeler 0,3–200 mg/L olarak çok geniş aralıklarda verilmiştir (Liwarska-Bizukojc ve ark. 2005).

Son zamanlarda birçok ülkedeki büyük firmalar, çevre koruma örgütleri ve bilimsel çevreler NPE'lerin ve diğer alkilenmiş polietoksilatların (APEO) metabolitlerini sağlığa zararlı olarak tanımlamıştır.

Bu maddeler sucul ve karasal çevreye girdikleri andan itibaren çevreye anında veya uzun dönemli negatif etkiler yaratabilirler (Anonim 1999, Anonim 2002, Environment Canada 2002, USEPA 2004).

Hatta bazı firmalar gönüllü olarak APEO bazlı kimyasalların uygulamalarını ve masif üretimini durdurmuştur. Bununla birlikte APEO'ların teknik ve ekonomik nedenlerle yerine başka kimyasallar geçemeyeceği birçok endüstri uygulamalarında kullanımına devam edilmektedir.

Birçok ülkede NPE kullanımına sınırlamalar getirilmiştir. Ayrıca bu yüzey aktif maddeler, Çerçeve Direktifi kapsamında öncelikli olarak düzenlenmeleri hedeflenen Öncelikli Tehlikeli Maddeler Listesi'nde yer almaktadırlar (IPPC 1996).

## **2.5. Sucul Ortamdaki Davranış**

Sucul ortamda nonilfenoletoksilatların davranışları; içeriğinin çözünülebilirlik, hidrofobiklik ve uçuculuk özelliklerinin tespiti ile belirlenebilir. Sulu çözeltilerdeki surfaktant çözünürlüğü ise hidrofobik alkil (kuyruk) kısmı ile hidrofilik (baş) kısmın çözücü ile olan etkileşimi sonucu gerçekleşir. Buna ek olarak, baş ve kuyruk kısımlarının etkileşimi neredeyse birbirinden bağımsızdır, çünkü solvent etkileşimleri oldukça kısa ömürlüdür. Yine de, hidrofobik grubun katkısı kuyruk kısmının uzaması ile daha da baskın hâle gelir, böylelikle surfaktant molekülünün sudaki çözünürlüğü azalmış olur (Tanford 1980).

Yüzey aktif madde için tatlı su organizmaları ile yapılan toksisite deneylerinde (EC<sub>50</sub>-48 saatlik); katyonik>anyonik>non-iyonik, şeklinde toksisite etkisi bulunmuştur (Singh ve ark. 2002).

Yapılan çalışmalar, NPE'lerin sucul ortamdaki zehirliliklerinin etoksi sayısına bağlı olduğunu göstermiştir. Moleküldeki EO sayısı azaldıkça sucul zehirlilik de artmaktadır. Etoksilat zincirindeki kısalmalar, nispeten daha uzun alkil zincirlerine yol açtığından molekülün hidrofobitesi artmaktadır. Hidrofobitedeki artış, sucul ortamdaki zehirliliğin artmasına neden olmaktadır. NPE'ler 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 ark. 2004).

Anyonik, katyonik ve non-iyonik yüzey aktif maddeler için akuatik toksisite ile ilgili literatür verileri geniş oranda mevcuttur. Lewis (1991), yüzey aktif maddelerin suda yaşayan hayvanlara kronik ve subletal toksisitelerini özetlemiş ve anyonik ve non-iyonik yüzey aktif maddelerin konsantrasyonlarının genelde 0.1 mg/L'den daha yüksek olduğunda kronik toksisite etkilerinin olduğunu bulmuştur.

Nonilfenol için 20 °C'deki buhar basıncı 7-10 Pa olarak ölçülmüştür. Bu değerlerden de anlaşılacağı üzere nonilfenolün su ve topraktan buharlaşması oldukça güçtür. Nonilfenoletoksilatlar içinse buhar basıncı değerleri mevcut değildir. Nonilfenolün düşük uçuculuğu ve yüksek moleküler ağırlığı ve nonilfenoletoksilatların sudaki iyi çözünürlüğü nedeniyle, nonilfenoletoksilatların buhar basınçlarının da düşük olabileceği beklenmektedir (EU 1999, KEMI 1994).

Yeşil alg *Dunaliella sp* üzerinde yapılan toksisite deneylerinde EC<sub>50</sub>-24 saatlik; C12LAS için 3.5 mg/L, alkil trimetilamonyum klorit (TMAC) için 0.79 mg/L, dialkil dimetil amonyum klorit için 18 mg/L ve alkil benzil dimetil amonyum klorid (BDMAC) için 1.3 mg/L olarak bulunmuştur (Utsunomiya ve ark. 1977).

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 dişi özelliklerinin azalması ve erkekleşme,
- kuşlarda ve memelilerde bağışıklık sisteminde başkalaşım olarak sıralanabilmektedir (USEPA 1997).

Özellikle, non-iyonik yüzey aktif madde grubundan olan APE ve çok kullanılan nonilfenol etoksilatlar (NPE), ciddi çevresel problemlere yol açmaktadır. APE, etoksi grubunun adım adım uzaklaşmasıyla parçalanmaktadır. Bu parçalanma sırasında oluşan lipofilik karakterlerinden ve düşük biyolojik parçalanabilirliklerine bağlı olarak biyoakümülyasyon

gösteren alkil fenoller oluşmaktadır. Alkil fenoller (özellikle de nonil ve oktil fenoller) su yaşamına toksik etki yapmaktadırlar. Bu maddelerin suda yaşayan türlerde endokrin sistemi bozarak, üremeyi etkiledikleri raporlanmıştır (IPPC 2003, Porter ve Hayden 2004, Liwarska-Bizukojc ve ark. 2005).

NPE yüzey aktifinin üretiminde, hammadde olarak pek çok NP izomerinden yararlanılmaktadır. NPE'nin, özellikle temizlik ürünlerinde yaygın kullanımından ötürü, büyük bir kısmı kanalizasyon sistemlerine deşarj edilmekte ve sonrasında ise atıksu arıtma tesislerine ulaşmaktadır. Yapılan çalışmalarda sudan başka sediment, hava ve besinlerde (örn, balık) de NP'ye rastlanmıştır. Anaerobik şartlar altında, kanalizasyonlarda, sedimentlerde, atıksu arıtma tesislerindeki bir kısım ünitelerde, NPE, NP'ye dönüşmektedir. NP'nin toprak partiküllerine yüksek affinitesi ve çevrede östrojen davranışları kanıtlanmıştır. Genelde NP, sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Bu durum, NP'nin düşük çözünürlüğü ve hidrofobik özelliğinden ileri gelmektedir. Biyokütle ve sedimentlerde ise nispeten daha yüksek konsantrasyonlarda NP saptanmıştır. NP'nin oldukça yüksek oktanol-su dağılım katsayısı (log Kow değeri = 4.48; Bu değer, antrasen ve diğer PAH ile aynıdır), hidrofobik yapısının bir göstergesidir ve NP'nin çevresel davranışını ve taşınımını etkilemektedir (Porter ve Hayden 2004).

NPE'de etoksilat zinciri hidrofilik özellik göstermektedir. Etoksilat zinciri kısaltıldıkça, hidrofobisite artmaktadır. Hidrofobisitenin artmasıyla da madde daha zor ayrışır ve toksik hâle gelmektedir. NPE'deki etoksilat zincirinin adım adım tükenmesiyle oluşan NP, anaerobik şartlar altında parçalanmaya karşı oldukça dirençlidir. Buna karşın aerobik olarak kısmen parçalanabilmektedir (Porter ve Hayden, 2004).

Bazı ülkeler, NPE'nin kullanımına sınırlamalar getirmiştir. Avrupa ülkeleri 1980'li yıllardan itibaren NPE'nin kullanımı konusunda kısıtlamalar ve yasaklar getirmiştir. Ancak ABD, hâlen NPE'nin kullanımına izin vermektedir. Bu yüzey aktif madde türü "öncelikli tehlikeli maddeler" listesinde yer almaktadır ve ayrıca "su çerçeve direktifi" (WFD) altında öncelikli olarak denetlenmesi hedeflenen bir maddedir (IPPC 2003, Porter ve Hayden 2004).

## 2.6. Atık Bertarafı

Nonilfenol etoksilatlar temizlik maddeleri içinde deterjan ya da yüzey aktif madde olarak genellikle sıvı formda bulunur, endüstriyel proseslerde ise yardımcı veya boya ve cila gibi birçok endüstriyel ve ticari üründe katkı maddesi olarak kullanılır. Bu surfaktantlar için kullanımdan sonraki aşama genellikle kanalizasyona boşaltmaktır.

Diğer bertaraf yöntemleri ise depolama veya boya ve endüstriyel atık gibi nonilfenol etoksilat içeren ürünün yakılması şeklinde olabilir, böylece herbiri için ayrı ve uygun bertaraf metodu kullanılır.

Nonilfenol etoksilat atıklarını yakma metodu ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda bu maddenin ciddi emisyonlara yol açtığı görülmüştür. Yine bu atıkların düzenli depolama alanlarında depolanması koşulunda ise anaerobik şartlarda nonilfenol etoksilatların katıya bağlanmış hâlde büyük oranda nonilfenollere dönüşeceği beklenmektedir (TemaNord 1996, EU 1999).

NP ve NPE'ler 1992 yılında OSPAR Eylem Planı'na, 1998 yılında ise Öncelikli Kimyasal Eylem Listesi'ne dâhil edilmişlerdir. Avrupa ülkeleri ilk olarak PARCOM 92/8 ile NP ve NPE'lerin evsel ve endüstriyel temizlik ürünü olarak kullanılmalılarının kademeli olarak azaltılması konusunda çalışmalara başlamışlardır. Aynı zamanda NP ve NPE'lerin diğer kullanım 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 WFD (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 2008).

Yapılan düzenlemelere ve NPE'lerin olumsuz etkilerinin gözler önüne serilmesine rağmen Çin, Hindistan ve bazı Güney Amerika ülkelerinde hâlâ 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. AE'ler, verimlilikleri henüz NPE'lere göre daha düşük olmasının yanı sıra çevre sağlığı açısından çok daha güvenilirdirler. Bunun temel sebebi söz konusu bileşiklerin daha hızlı parçalanıyor olmasıdır (Soares ve ark. 2008).

Tüm araştırmalar NPE'lerin AE'lere göre daha yavaş parçalanma kinetiğine sahip olduğunu göstermektedir. NPE'lerin yavaş parçalanma kinetiklerinin aromatik yapının olumsuz bir etkisi 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; AE'lerin daha az köpürme özelliğine sahip olduğu, sert sulara daha az hassasiyetlerinin bulunduğu, yağ kalıntılarını ve sentetik lifleri etkin bir biçimde sudan uzaklaştırabildikleri, soğuk suda NPE'lere göre çok daha iyi çalıştıkları, toz ya da sıvı deterjan hâlinde kullanılabilme özelliklerine sahip oldukları bilinmektedir. AE'lerin NPE'ler kadar iyi kullanım özelliklerinin olmasının yanında çevre dostu yapıları nedeni ile kullanımları her geçen gün hızla artmaktadır (Hopkins 2005).

## **2.7. NPE'lerin İndirgenmesi ve Elde Edilen Diğer Ürünler**

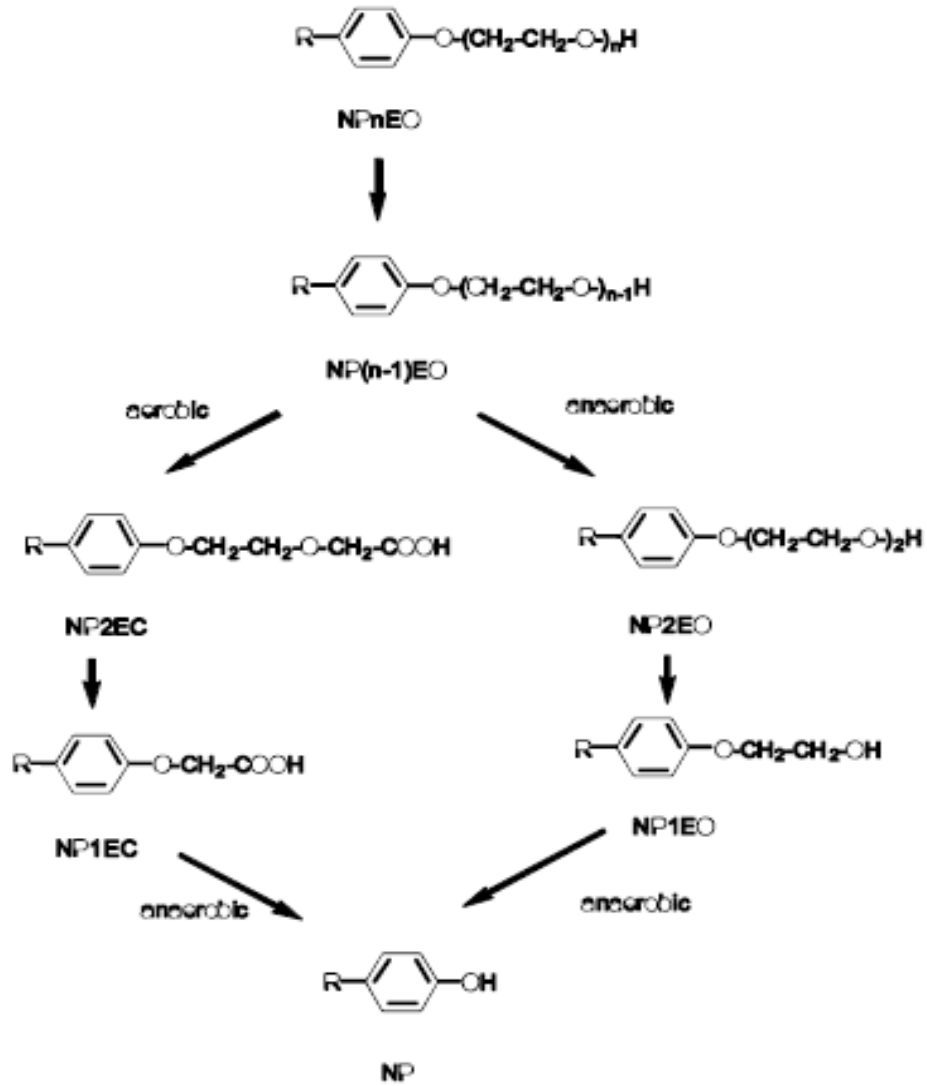
Tüm nonilfenol etoksilatlar (NPE), nonilfenol (NP) ile etilen oksidin reaksiyonuyla üretilmektedir. Etoksilat zincirinin uzunluğu nonilfenolün etilene oranı ile ya da reaksiyon süresi ile kontrol edilmektedir. Nonilfenol etoksilatlar temizlik ve yıkama malzemesi, yüzey aktif madde ve köpükleştirici olarak 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).

NPE'lerin aerobik/anaerobik biyotransformasyonu sonucu oluşan ürünlerin orijinal yüzey aktif maddeye nazaran daha fazla inhibitörük ve östrojenik etkiye sahip olduğu görölmüştür (Isidori ve ark. 2006, Quinn ve ark. 2006, TenEyck ve Markee 2007). Yukarıda belirtilen NPE'ye ilişkin kısıtlamalara nazaran bu ürünler birçok endüstriyel proseste ekonomik ve teknik nedenlerden dolayı yerine başka bir kimyasal geçemeyeceği durumlarda hâlâ kullanımına devam edilmektedir. NPE ve indirgeme ürünlerinin ise evsel ve endüstriyel kullanım sonucu hâlâ su kanaklarına deşarj edildiği görölmektedir (Ying ve ark. 2002, Chiu ve ark. 2010).

Nonilfenoller biyolojik olarak kolayca parçalanamaz ve yüzey sularında veya toprak ve sedimentlerinde indirgenmesi aylar ve hatta daha da uzun zaman alır. Biyolojik olmayan indirgenme ihmal edilebilir ölçüdedir. Biyokonsantrasyon ve biyolojik birikim çevresine nazaran 10 ila 1000 kat daha büyük iç organlara sahip olan suda yaşayan organizmalar ve kuşlar için önemlidir. Nonilfenoller atıksu arıtma tesislerinde etkin bir şekilde bertaraf edilemezler.

Nonilfenollerin (NPE'lerin birinci dereceden indirgenme ürünleri) biyoakülümasyonu ve istikrarlılığı nedeniyle belli uzaklıklara taşınma imkânı vardır, bu nedenledir ki potansiyel küresel etkileri mevcuttur (UK Environment Agency 2011).

Şekil 2.11 Nonilfenol etoksilatların biyolojik indirgenme basamaklarını göstermektedir.



**Şekil 2.11.** Nonylfenol etoksilatların biyolojik indirgenme basamakları (Ball 1989)

Burada n yapıya bağlı etilenoksit sayısını göstermek üzere, aerobik ve anaerobik şartlarda nonilfenol etoksilatların son ürün olan NP'ye kadarki indirgenme basamakları verilmiştir.

NPE'lerin atıksudan giderimi için daha evvel de belirtildiği üzere diğer arıtma sistemleri farklı sebeplerden dolayı yetersiz kaldığından, bu çalışma kapsamında, ileri oksidasyon proseslerinden bahsedilecektir.



## 2.8. İleri Oksidasyon Prosesleri

Günümüzde, su ve atık sularda bulunan toksik maddeler ve bu maddelerin ortamdaki uzaklaştırılması önemli bir problem teşkil etmektedir. Bu bağlamda kullanılan bazı geleneksel yöntemler kirletici gideriminde etkin olmamakla beraber farklı problemlere yol açmaktadır. Bu nedenle ileri arıtma proseslerine başvurulmuştur. Bu yöntemlerin kullanılmasında ise çok düşük kirletici seviyelerinde istenen verim elde edilememekte veya proses maliyeti artmaktadır. Üstüne; birçok ileri arıtma prosesi arıtımda etkili olmasına rağmen, kirleticiler yalnızca bir ortamdaki diğerine transfer etmekte veya bertaraf edilmesi gereken diğer atıklar oluşmaktadır (örn. adsorpsiyon, iyon değişimi). Bir diğer proses olan biyolojik bozunma prosesinde birçok toksik karışım mikroorganizmalara karşı öldürücü olması yanında bazı kimyasal maddelerin biyolojik olarak bozunması sonucunda ise daha toksik ürünlerin meydana gelebilmesi nedeniyle yöntemin uygulanabilirliği sınırlıdır. Bundan dolayı, son yıllarda toksik maddelerin zararsız bileşenlere dönüşümünün sağlandığı prosesler ile ilgili araştırmalar sürdürülmektedir (Akbal ve Balkaya 2002).

Günümüzde, toksik organik kirleticilerin giderimi için ileri oksidasyon proseslerinin (İOP) kullanımı büyük ilgi uyandırmaktadır. İOP'ler verimli olmaları, seçici olmaları ve geniş kullanıma sahip olmaları nedeniyle, ümit verici bir yöntem olarak görünmektedirler (Auguliano ve ark. 1990).

İOP'de hidroksil radikallerinin organik madde oksidasyonundan sorumlu başlıca reaktif ara ürünler olduğu düşünülmektedir (Glaze ve ark. 1993). Hidroksil radikalleri (OH<sup>\*</sup>), suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girerler (Sedlak ve Andren 1991). Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidandırılar (Zepp ve ark. 1987).

OH<sup>\*</sup> radikali oldukça reaktiftir ve biyolojik olarak bozunmayan birçok doğal ve sentetik organik bileşiklerin oksidatif olarak parçalanma reaksiyonlarını gerçekleştirebilme, bu bileşikler CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya mineralize etme özelliğine sahip, seçici olmayan bir radikaldir (Buxton ve ark. 1988, Kim ve ark. 1997).

Tam mineralizasyon sonucu kirletici organik madde CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O gibi son ürünlerin oluşturur. Bu gruptaki proseslerin ortak özelliği radikal oluşumunu sağlayarak kirleticilerin mineralizasyonunu sağlamak, kirletici maddeyi tamamen gidermek ve oksidasyon yan ürünlerini de tehlikesiz ve kendiliğinden parçalanabilir formlara dönüştürmektir.

Aşağıdaki çizelgede İOP proseslerinin avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

**Çizelge 2.4.** İOP proseslerinin avantaj ve dezavantajları (Akın ve Alaton 2009)

<b>İOP</b>	
<b>Avantajları</b>	<b>Dezavantajları</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Güçlü oksidan olan OH<sup>•</sup> radikallerinin oluşumu</li> <li>• Kısa arıtım süreleri (çok hızlı reaksiyonlar; en fazla birkaç saat, genelde dakikalar mertebesinde)</li> <li>• Genellikle çamur/gaz emisyonu oluşturmaması</li> <li>• Birçok farklı moleküler yapıda organik ve inorganik kirletici için etkin olması</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• OH<sup>•</sup> radikallerinin seçici olmayışı, hedeflenmeyen organikleri de oksitlemesi ve radikal tutucu etkilere (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) maruz kalması</li> <li>• pH, sıcaklık, reaksiyon süresi kontrolü gerekliliği</li> <li>• KOİ &lt; 1000mg/L konsantrasyonlar-da etkili olabilmesi</li> <li>• Bulanıklıktan (türbidite, AKM) etkilemesi</li> <li>• Yüksek işletme maliyetinin olması (elektrik enerjisi, UV lambaların değişim masrafı)</li> </ul>

## 2.9. İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulama Alanları

İOP, endüstriyel atıksuların arıtımında, içme suyunun dezenfeksiyonunda, dezenfeksiyona dayanıklı mikroorganizmaların gideriminde, yeraltı ve yüzeysel suların arıtımında, atıksuların yeniden kullanımında, pestisitler, endokrin bozucu kimyasallar, farmasötikler ve biyotoksinler gibi mikrokirleticilerin, biyolojik olarak zor ayrışan/ayrışmayan bileşiklerin oksidasyonunda veya mineralizasyonunda, ultra saflıkta su üretiminde, evsel ve endüstriyel çamurların minimizasyonunda, sızıntı sularının arıtımı uygulanabilmektedir (Parsons 2004).

O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, VUV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton, foto-Fenton, sonokimyasal oksidasyon (Ultrasound/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Ultrasound/O<sub>3</sub> vb), fotokataliz prosesi gibi kombine ileri

oksidasyon proseslerinin yüksek oksidasyon kapasitesine sahip radikal üretimi yapan prosesler olduğu belirtilmektedir (Legrini ve ark. 1993, Zhou ve ark. 2002, Gogate ve Pandit 2004a, Gogate ve Pandit 2004b, Yonar 2005).

Çizelge 2.5'te bazı oksidanların standart oksidasyon potansiyelleri verilmiştir (Pera-Titus ve ark. 2004). Çizelge 2.5'te görüldüğü gibi en yüksek oksitleme gücüne sahip oksidan flordür. Ancak bu gaz yüksek toksik etkisinden dolayı su arıtımında kullanılamaz. Bu sebeple en güçlü oksidanın OH<sup>\*</sup> olduğu söylenebilir.

**Çizelge 2.5.** Bazı oksidanların standart oksijen potansiyelleri (Pera-Titus ve ark. 2004)

Oksidan	Standart Oksidasyon Potansiyeli (volt)
Flor	3,03
Hidroksil Radikali	2,80
Atomik Oksijen	2,42
Ozon	2,07
Hidrojen Peroksit	1,77
Hipokloröz Asit	1,49
Klor	1,36
Brom	1,09

Hedef kirletici için kullanılacak İOP prosesinin verimi, prosesin OH<sup>\*</sup> üretim verimi ile doğru orantılıdır. Ozon ve hidrojen peroksit gibi oksidanların tek başına kullanıldığı kimyasal oksidasyon teknolojilerinin bozunma hızları İOP ile karşılaştırıldığında daha düşüktür (Echigo ve ark. 1996, Weavers ve ark. 1998, Freese ve ark. 1999, Fung ve ark. 2000, Zwinter ve Krimmel 2000, Gogate ve ark. 2002). Bu oksidanların birlikte kullanıldığı hibrit arıtma teknikleri, daha kısa arıtma süreleri sağlar (Weavers ve ark. 2000, Fung ve ark. 2000, Gogate ve ark. 2002).

Aynı zamanda hidroksil radikallerinin (OH<sup>\*</sup>) hız sabitleri ozon, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ya da UV radyasyonu ile karşılaştırıldığında daha büyük olup, oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmede, bunlar diğerlerine göre daha az seçicidirler. Hidroksil radikalleri (OH<sup>\*</sup>) oldukça reaktif bir yapıya sahiptirler ve en yaygın kullanılan reaktiflerdir (Parsons 2004).

## 2.10. İOP Verimini Etkileyen Su Kalitesi Parametreleri

**Alkalinite:** Hidroksil radikaller seçici olmadıkları için hedef kirletici dışında organik ve inorganik bileşikler de okside ederler. Hem karbonat hem de bikarbonat oluşan hidroksil

radikalleri tüketir ve sonuçta karbonat radikalleri oluşur. Oluşan bu radikaller de organik ve inorganikler ile reaksiyona girebilir ancak reaksiyon hızları oldukça düşüktür (Hoigne' ve Bader 1976, AWWARF 1998).

**Doğal organik madde (DOM):** DOM; makro-moleküler hümik yapılar, küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, proteinler, yağlar, karboksilik asitler, amino asitler, karbonhidratlar ve hidrokarbonlar gibi organik maddeleri içeren heterojen bir karışımdır (Aiken ve ark. 1985, McKnight ve Aiken 1998). Sulardaki doğal ve insan kaynaklı organik maddeler, OH<sup>•</sup>'ı tüketerek İOP verimini düşürür. Yüksek DOM konsantrasyonları, oluşan OH<sup>•</sup> miktarını azaltacağı için hedef kirleticinin giderim verimini de azaltır.

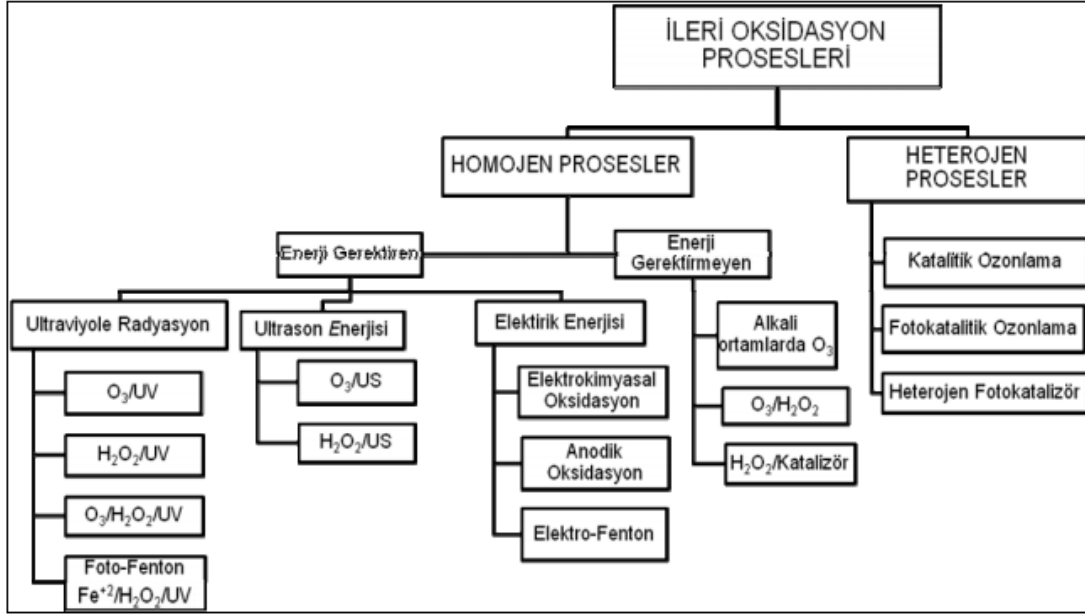
**Nitrat ve nitrit:** Hidrojen peroksit ve UV foto-oksidasyonu sonucu OH<sup>•</sup> oluşur. Su kaynağında UV absorbe edebilen bileşiklerin bulunması, hidroksil radikallerin üretimini azaltır ve daha az OH<sup>•</sup> oluştuğu için oksidasyon verimi de düşer. Nitrit ve nitrat, sırasıyla 230-240 nm ve 300-310 nm arasında UV ışığını absorplar. Yüksek nitrat veya nitrit konsantrasyonlarının bulunması (>1 mg/L) hâlinde, UV tabanlı İOP'lerin verimi önemli ölçüde azalmaktadır (Kitis ve ark. 2009).

**Fosfat ve sülfat:** Su kaynaklarında fosfat ve sülfat genellikle düşük konsantrasyonlardadır ancak OH<sup>•</sup> tüketici olduklarından dolayı girişim yaparlar. OH<sup>•</sup> ile reaksiyonları oldukça yavaş olduğundan ozon/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV sistemleri için bu iyonların etkisi ihmal edilebilir. Ancak TiO<sub>2</sub> katalizörü kullanıldığı sistemlerde sülfat organik kirleticilerin bozunmasını önemli miktarda azaltmıştır (Crittenden ve ark. 1996).

**Bulanıklık:** Bulanıklık sudaki ışık geçirimsizliğini azaltır. UV ışığının absorplanması azaldığından daha az OH<sup>•</sup> üretilmesine sebep olacaktır.

## 2.11. İOP'lerin Sınıflandırılması

Kullandığı yöntemine göre İOP'lerin sınıflandırılması aşağıdaki şekilde (Şekil 2.12) verilmiştir.



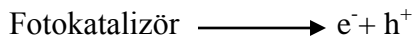
Şekil 2.12. İleri oksidasyon proseslerinin sınıflandırılması

### 2.11.1. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Heterojen fotokatalitik oksidasyon, sudaki organik kirliliklerin giderimi için ümit verici yeni alternatif bir yöntem olarak bilinmektedir. Bu tepkimenin gerçekleşmesi için üç bileşene gerek vardır: uygun dalga boyunda foton yayan ışın, katalizör yüzeyi (genellikle yarı iletken madde) ve güçlü bir oksitleyici ajan (genellikle oksijen).

Heterojen fotokatalitik proses fotonun enerjisi fotokatalizörün band aralık enerjisine eşit ya da daha büyük olduğu zaman başlayıp moleküler uyarılma ile sonuçlanmaktadır. Bu olay sonucunda, katalizörün yüksek enerjili iletkenlik bandında hareketli elektronların ve düşük enerjili değerlik bandında pozitif boşlukların üretildiği gözlenmektedir.

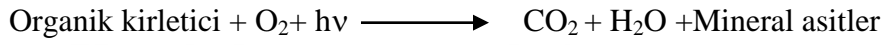
UV



Fotokatalitik tepkime; bir seri kimyasal tepkimeden oluşmakta ve başlangıç adımı elektron-boşluk çiftinin oluşumu olarak verilmektedir. Ancak elektron ve elektron-boşluk yeniden birleşimi gerçekleşirse proseste verim azalmakta ve fotondan sağlanan enerji boşuna harcanmaktadır. Bu nedenle elektron - boşluk yeniden birleşmesi fotokatalitik prosesin verimini sınırlayan en önemli faktörlerden birisi olarak bilinmektedir (Lasa ve ark. 2005).

Heterojen fotokatalitik oksidasyonla organik kirleticilerin giderimi aşağıdaki eşitlikle gösterilmektedir:

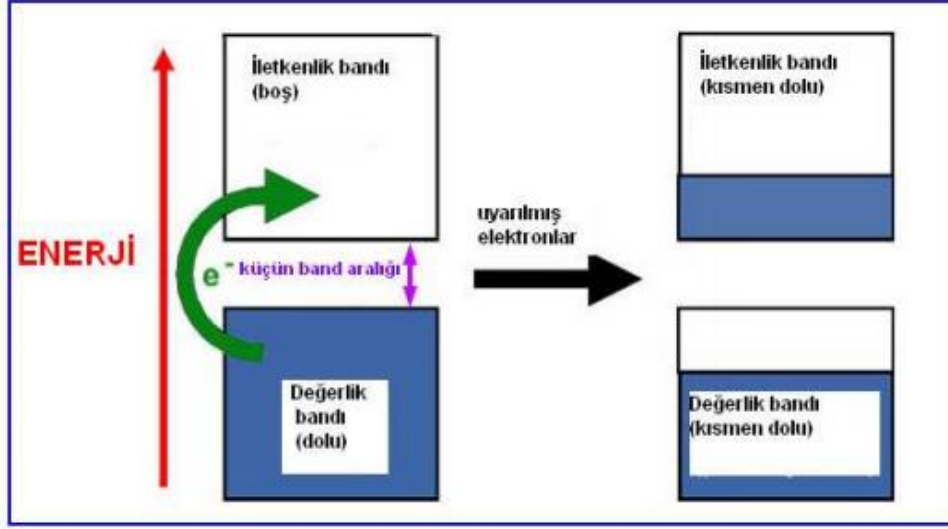
Yarı iletken



Bu proseste, organik kirleticiler, yarı iletken maddelerde UV ışını etkisiyle oluşturulan hidroksil radikali ile CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve mineral asitler gibi toksik olmayan ürünlere dönüştürülmektedir (Kartal 2000).

Bir fotokatalitik tepkimede şu adımlar gerçekleşmektedir:

- a) Bir yarı iletkenin uygun enerji ile uyarılarak yarı iletkende elektron-boşluk çiftlerinin oluşturulması,
- b) Oluşan elektron-boşluk çiftlerinin ayrılması (Şekil 2.13),
- c) Ayrılan elektron-boşluk ile redoks tepkimelerinin gerçekleştirilmesi,
- d) Tepkime ürünlerinin oluşması ve yüzeyin rejenerasyonu.



**Şekil 2.13.** Bir yarı iletkenin uyarılması ile bandlarda gerçekleşen olaylar (Anonim, 2008)

Fotokatalitik oksidasyonda katalizör olarak çeşitli soy metaller (Ru, Pt, Ir ve Pd) ve bazı metal oksitler (Cu, Mn, Co, Cr, Ti, Bi, V ve Zn) kullanılabilir.

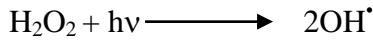
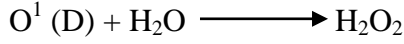
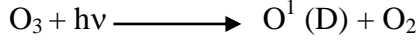
Endüstriyel uygulamalar için katalizörde aranan özellikler aşağıdaki gibidir:

- Yüksek aktivite,
- Yüksek sıcaklıkta kararlılık,
- Zehirlenmeye karşı direnç,
- Mekanik kararlılık ve aşınmaya karşı direnç,
- Her türlü maddede uygulanabilme,
- Fiziksel ve kimyasal kararlılık (Pirkanniemi ve Sillanpää 2002).

## 2.11.2. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

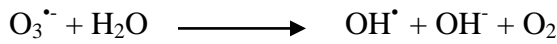
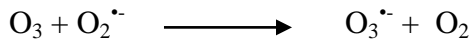
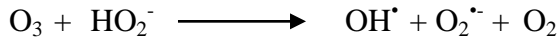
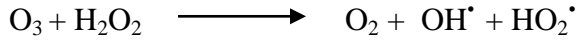
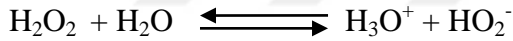
### 2.11.2.1. O<sub>3</sub>/UV Prosesi:

Sistemin tepkimeleri aşağıdaki gibidir.



### 2.11.2.2. O<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Prosesi :

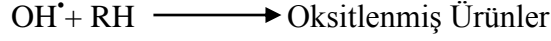
O<sub>3</sub>'ün oksitleme kapasitesi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında artırılabilir. O<sub>3</sub> suya ilave edildiği zaman kompleks zincir tepkimelere katılıp, OH<sup>•</sup> ve O<sub>2</sub><sup>•</sup> oluşumuyla sonuçlanmaktadır. O<sub>3</sub> gibi OH<sup>•</sup> ve O<sub>2</sub><sup>•</sup> de kirlilikleri oksitlemektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de O<sub>3</sub> gibi çözültide OH<sup>•</sup> oluşumunu arttırmaktadır. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sistemiyle çok daha hızlı ve ucuz giderim gerçekleştirilmektedir. Sistemin tepkimeleri aşağıdaki gibidir: (Kartal 2000, Gogate ve Pandit 2004)



### 2.11.2.3. Fenton Prosesi:

Fe<sup>2+</sup> iyonlarının H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile asidik ortamda meydana getirdikleri katalitik reaksiyon, yüzyılı aşkın bir süredir Fenton prosesi olarak bilinmektedir (Walling 1975, Fenton 1894, Barbeni ve ark. 1987). OH<sup>•</sup> radikali, Fe<sup>2+</sup> iyonları ile, aşağıda verilen reaksiyonlarda görüldüğü üzere H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tepkimesinden oluşmakta ve daha sonra da OH<sup>•</sup> radikalleri de organik kirleticilerle çok hızlı, seçici olmayan zincirleme reaksiyonlara girmektedir.





Fenton arıtımı, oksidasyon ve koagülasyonu birleştirmiş olma avantajını taşımaktadır. Bu yöntem atıksuda bulunan kirleticilerin oksidasyon yoluyla arıtımının yanı sıra koagülasyon yoluyla da ikinci bir giderimi sağlamaktadır. Oksidasyon ve koagülasyonu birleştiren Fenton arıtımı bu sebepten ötürü çift arıtım etkisine sahiptir (Gülkaya 2000).

#### 2.11.2.4. Ultraviyole Prosesi

Ultraviyole radyasyonu (UV) ile dezenfeksiyon son yıllarda Kuzey Amerika ve Avrupa'daki gelişmiş ülkelerde gerek içme suyu gerekse de atıksu arıtma tesislerinde artan sayıda uygulamalarla önemli bir teknoloji konumuna gelmiştir. Son yıllarda UV prosesi konfigürasyonlarındaki gelişmeler, maliyetlerin diğer konvansiyonel kimyasal dezenfektanlarla (klor gibi) rekabet edebilir hâle gelmesi, ve en önemlisi olarak içme suyu arıtımında dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) mevzuatlarının daha sıkılaştırılması ile UV dezenfeksiyonu özellikle gelişmiş ülkelerde artarak uygulanmaktadır (Qualls ve Johnson 1985, AWWA 1991, NSF 1991, Awad 1993, Darby ve ark. 1995, Malley ve ark. 1995, USEPA 1999).

UV proseslerinden bu çalışmanın içeriği gereği olarak  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  proseslerine değinilecektir.

#### 2.12. Hidrojen Peroksit–UV Prosesi ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )

Fotokimyasal proseslerin gerçekleşmesi için gerekli olan temel iki parametreden birincisi ışık diğeri de bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek maddedir. Fotokimyadaki genel dalga boyu aralığı 100-1000 nm'dir. 1000 nm'den daha fazla dalga boyuna sahip olan fotonların enerjisi absorplandığında kimyasal değişime sebep olamayacak kadar düşüktür ve 100 nm'den düşük dalga boyundaki fotonların enerjisi de iyonizasyona ve radyasyona neden olacak kadar (radyasyon kimyası) yüksektir. Tüm fotonların dalga boyu sınırları Çizelge 2.6'da görüleceği üzere spesifik olarak adlandırılan bantlara bölünmüştür (Bolton 2001).

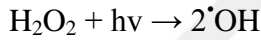
**Çizelge 2.6.** Fotokimyasal spektral sınırlar (Bolton 2001)

Sınır Adı	Dalga Boyu Sınırı (nm)	Dalga Sayısı Aralığı (1/cm)	Enerji Aralığı (kJ/Einstein)
<b>Yakın infrared</b>	700-1000	10000-14286	120-171
<b>Görünür ışık</b>	400-700	14286-25000	171-299
<b>Ultraviyole</b>			
<b>UV-A</b>	315-400	25000-31746	299-380
<b>UV-B</b>	280-315	31746-35714	380-427
<b>UV-C</b>	200-280	35714-50000	427-598
<b>Vakum-UV(VUV)</b>	100-200	50000-100000	598-1196

UV ışınlanması altında, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin fotolizi sonucunda iki adet hidroksil radikali oluşmaktadır. Oluşan radikaller daha sonra organik kirleticilerle reaksiyona girer veya bir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parçalanma-oluşma döngüsüne uğrar (Crittenden ve ark. 1999).

Temel H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotoliz reaksiyonları, bunların ürünlerinin reaksiyonları ve hız sabitleri aşağıdaki gibidir:

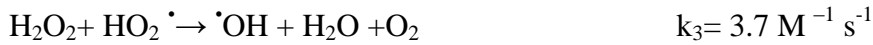
Başlama:



$\Phi_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.5$  (Kuantum verimi, kirletici tarafından absorblanan fotonların mol sayısı başına dönüştürülen /giderilen kirleticinin mol sayısı)

$$\epsilon_i = 19.6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ (254 nm'deki molar absorpsiyon katsayısı)}$$

İlerleme:



Sonlanma:



İleri Oksidasyon;

Kirletici +  $\cdot\text{OH} \rightarrow$  Ürünler ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{inorganik bileşikler}$ )

Burada net hidroksil radikali oluşumu; 1.denklem, 2.denklem ve 4. denklemden türetilbilir (Lee ve ark. 2004, Han ve ark. 2004).

## **2.13. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C Prosesine Etki Eden Faktörler**

### **2.13.1. Başlangıç pH'sının Etkisi**

Başlangıç pH'sının H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C proses verimi üzerindeki etkisi arıtılan atıksuyun türüne göre farklılık göstermektedir.

Galindo ve Kalt (1998), pH etkisini çalıştıkları 3 farklı kirletici üzerinde değerlendirmişler, en uygun pH aralığını 10.5 olarak bulmuşlar ve bu değerden sonra reaksiyon hızlarının önemli ölçüde düştüğünü görmüşlerdir.

Cisneros ve ark. (2002) ise, pH 2.5, 7.5 ve 11'de çalışmışlardır ve artan pH ile verimin arttığını raporlamışlardır. Bir başka çalışmada, ise en yüksek verim pH 3'te, en düşük verim pH 9'da olduğu görülmüştür (Azbar ve ark. 2004). Benitez ve ark. (2005), yaptıkları çalışmada en düşük ayrışma verimini pH 2'de ve en yüksek verimi ise pH 9'da elde etmişlerdir.

Alaton ve Balcıoğlu (2001), yaptıkları çalışmada pH'nin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesinde arıtma performansını etkilemediğini bildirmişlerdir. Sanz ve ark. (2003) de bir yüzey aktif madde ile pH 2.2-7 aralığında çalışmışlar ve başlangıç pH değerinin proses üzerinde bir etkisinin olmadığını raporlamışlardır.

### **2.13.2. Kirletici Konsantrasyonunun Etkisi**

Kirletici konsantrasyonu artarken, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun sabit kalması oksidasyon verimini düşürmektedir (Alaton ve Balcıoğlu 2001).

### **2.13.3. Oksidan (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Dozunun Etkisi**

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C proses kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi ile ilgili farklı çalışmalar mevcuttur (Aleboye ve ark. 2003, Kurbus ve ark. 2003).

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin bu parçalanma-oluşma döngüsü Benitez ve ark. (1996)'nın belirttiği gibi, arıtma süresince sabite yakın bir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunu ifade etmek için kullanılmıştır. Daha öncekilerde görüldüğü gibi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hidroksil radikalleri için işe yarayıcı bir rol oynar. Burada dikkat edilmesi gereken durum, aşırı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunun radikal parçalanmalarını engelleyebilir olmasıdır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerin aşırı artırılmasının reaksiyonların artmasına katkısının olmadığı da bir çalışmada bulunmuştur (Ravina ve ark. 2002).

### **2.13.4. Reaksiyon Süresinin Etkisi**

Yapılan çalışmalarda, atıksuyun oksidasyonunun tamamlanıncaya kadar reaksiyon süresinin proses verimini arttırdığı görülmüştür. (Hwang ve ark. 2003, Kurbus ve ark. 2003).

## **2.14. İOP'nin Su ve Atıksu Arıtımındaki Uygulamaları**

Birçok farklı organik maddeler hidroksil radikaller sayesinde giderilebilir ya da parçalanabilir (Çizelge 2.7). İOP'ler kentsel veya endüstriyel atıksu arıtımında aşağıdaki amaçlar için kullanılabilir.

- 1) organik (KOİ) içeriğın azaltımı
- 2) spesifik mikrokirletici giderimi
- 3) çamur arıtımı
- 4) kararlı organiklerin biyolojik parçalanabilirliğinin artırılması
- 5) renk ve koku giderimi

**Çizelge 2.7.** Hidroksil radikalleri tarafından okside edilebilen bileşikler (Bigda 1995)

<b>Bileşikler</b>	
<b>Asitler</b>	Formik, glükonik, laktik, malik, propiyonik, tartarik
<b>Alkoller</b>	Benzil, tert-butil, etanol, etilen glikol, isopropanol, metanol
<b>Aldehitler</b>	Asetaldehit, benzilaldehit, formaldehit, glikoksal, trikloroasetaldehit
<b>Aromatikler</b>	Benzen, klorobenzen, klorofenol, diklorofenol, p-nitrofenol, fenol, toluen, triklorofenol, ksilen, trinitrotoluen
<b>Aminler</b>	Anilin, dietilamin, dimetilformamid, EDTA, propanediamin, n-propilamin
<b>Boyalar</b>	Antrakinon, diazo, monoazo
<b>Eterler / Ketonlar</b>	Tetrahidrofuran, dihidroksiaseton, metil, etil, keton

### 3. MATERYAL-YÖNTEM

Bu bölümde çalışılan non-iyonik madde ile ilgili yapılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesine ilişkin deneyler öncelikle saf su üzerinde yapılmıştır. Daha sonra aynı deneysel koşulların evsel ve 1000 mg/L KOİ'ye karşılık gelecek şekilde sentetik olarak hazırlanmış suya ayrı ayrı uygulanarak sonuçların değerlendirilmesi, hidroksil yakalayıcı olarak adlandırılan bazı maddelerin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C işlemi öncesi sisteme ilave edilerek elde edilen sonuçların yorumu ve en son kısımda ise belirtilen yüzey aktif maddeye ilişkin ekotoksikite testlerine yer verilmiştir.

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylelerin yürütülmesi sırasında non-iyonik yüzey aktif maddelerden nonilfenol etoksilatları temsil etmek üzere kimyasal bileşik olarak C<sub>35</sub>H<sub>64</sub>O<sub>11</sub> ticari ismi ile Tergitol (NP-10) seçilmiştir. Bahsi geçen yüzey aktif madde Sigma – ALDRICH Co., USA tarafından temin edilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Seçilen non-iyonik yüzey aktif maddenin malzeme güvenlik bilgi formu verilerinden derlenen fizikokimyasal özellikleri

Ürün Adı	Tergitol (NP-10 Tipi)
Görünüm	Saydam-renksizden soluk sarıya değişen renk, sıvı
Kimyasal Yapı	C <sub>35</sub> H <sub>64</sub> O <sub>11</sub>
Sinonimleri	Nonilfenol etoksilat, NPE, Polietilen glikol monononilfenileter
pH	5 – 8
Bulutluluk Noktası	60-65 ° C
Yoğunluk (g/mL)	1,06622
Molekül Ağırlığı (g/gmol)	661.2
Cas	127087-87-0
Lot No.	#MKBL0917V

Deneysel işlemlerde kullanılan diğer kimyasal maddeler; KI (Titolchimica), Amonyum molibdat tetrahidrat (Fluka), Katalaz (Sigma), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Sigma – ALDRICH, Perdrogen, 30% w/w) ve DPD Toplam Klor Reaktifi (Hach), HPLC için saf su CHROMOSOLV Plus Sigma – ALDRICH ), HPLC için metanol (VWR Chemicals-izokratik değerde), NaCl (Carlo Erba), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Carlo Erba), KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Sigma – ALDRICH), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Carlo Erba) analitik saflıkta idi.

### ***Tergitol Çözeltisi***

Yüzey aktif madde olarak birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılan Tergitol'e ilişkin yapılan çalışmalarda bu yüzey aktif maddenin 100 mg/L konsantrasyonlu çözeltisi hazırlanarak, tüm deneysel işlemlerde bu değer korunmuştur.

Bahsi geçen bileşiğe ilişkin hazırlanan çözelti örneklerinde madde yapısı gereği bileşiğin mikropipetle istenen miktarının çekilememesi nedeniyle hacim yerine kütle bazında ölçüm yapılarak işlemler yürütülmüştür. 25 °C sıcaklığında 1 L çözelti hazırlamak için 0,106 g madde tartılmış ve deneysel koşullarda saf su kullanılarak hazırlanmıştır.

### ***%20'lik KI çözeltisi***

25 °C sıcaklığında deneysel koşullarda 50 ml'lik balon jodede hazırlanmıştır.

### ***Amonyum Molibdat Çözeltisi***

25 °C sıcaklığında deneysel koşullarda 100 ml'lik balon jodede hazırlanmıştır. Bu çözelti hazırlanırken öncelikle 40 mg Amonyum molibdat tetrahidrat tartılarak 2,79 ml'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde çözülmüş, daha sonra da 100 ml'lik balon jodede hacme tamamlanmıştır.

### ***Katalaz Çözeltisi***

0,1 g/L olacak şekilde hazırlanmıştır. Bunun için 5 mg katalaz tartılarak 25 °C sıcaklığında deneysel koşullarda 50 ml'lik balon jodede hacme tamamlanmıştır. Elde edilen bu çözelti 2 mL'lik eppendorf tüplerine alınarak buzlukta muhafaza edilmiş, her analiz öncesi ihtiyaç duyulan miktarda tüp oda koşullarına geldikten sonra kullanılmıştır. Bu çözelti hazırlama işlemi haftalık olarak tekrarlanmıştır.

### ***DPD Toplam Klor Reaktifi İçeriği***

Karboksilat tuzu (NJTSRN 80100131 – 5001)

N-N-dimetil-p-fenilendiamin (NJTSRN 80100131 -5002)

KI (7681-11-0), Sodyum fosfat, Dibazik (7558-794)

### ***500mg/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> içeren Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çözeltisi***

Bunun için 0,7396 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tartılarak çözelti balon jodede hacme tamamlanmıştır.

### ***10mg/L PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> içeren KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> Çözeltisi***

Bunun için 0,0143 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> tartılarak çözelti balon jodede hacme tamamlanmıştır.

### ***1000mg/L Cl<sup>-</sup> içeren NaCl Çözeltisi***

Bunun için 1,649 g NaCl tartılarak çözelti balon jodede hacme tamamlanmıştır.

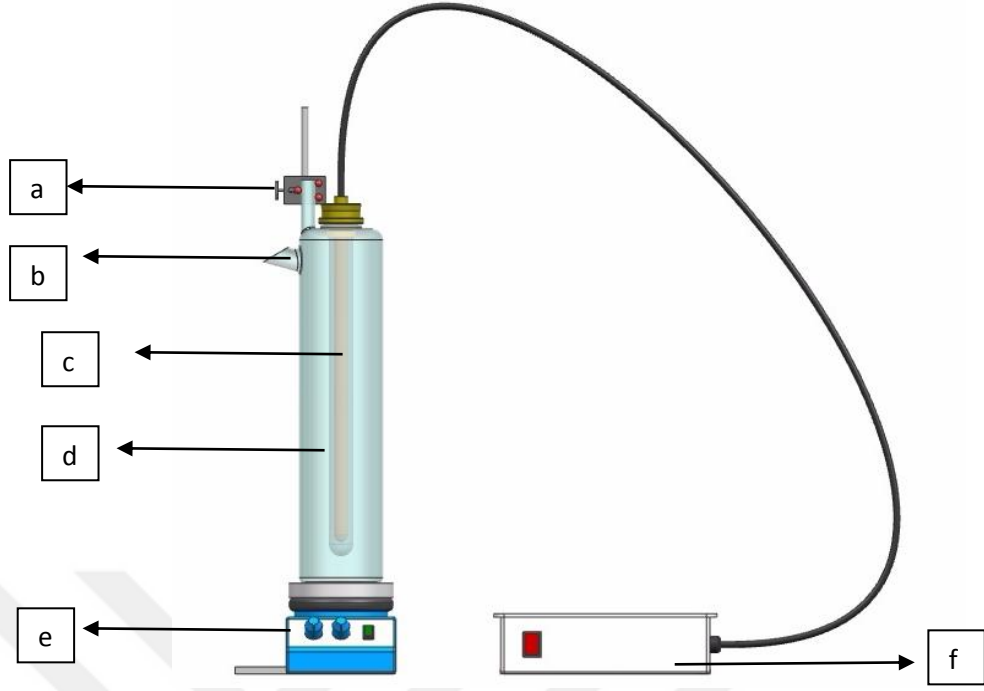
### ***300mg/L CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> içeren Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Çözeltisi***

Bunun için 1,4300 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O tartılarak çözelti balon jodede hacme tamamlanmıştır.

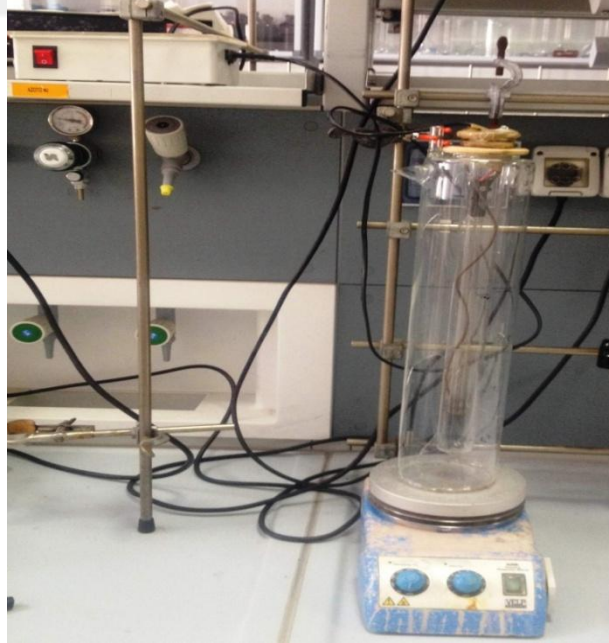
## **3.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Aletler**

**1. UV-C Reaktörü:** Bu sistemde 3250 ml kapasiteli, dikey konumlandırılmış Batch tipi silindirik, camdan yapılmış fotoreaktör kullanılmıştır. Reaktörün üst kısmında reaktanı beslemek için bir giriş ve belirli periyotlarda örnek almaya olanak sağlayan bir açıklık bulunmaktadır. UV-C ışık kaynağı 16W gücünde, düşük basınçlı civa buharlı lamba (UV emisyonu 5,3W/55,2µW/cm<sup>2</sup>, Novus, İtalya) bir kuvarz tüple kaplıdır ve fotoreaktörün merkezine konumlandırılmıştır. Bu şekildeki sistem çözeltiliye daldırılmıştır. Deneysel işlemler esnasında reaktör alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Bu sisteme ilişkin şekiller Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de ayrıntılı olarak verilmiştir.





**Şekil 3.1.** Çalışmada kullanılan fotoreaktör düzeneğinin şematik şekli a. Sistemi sabitlemek için kullanılan aparat; b. Numune alma musluğu; c. UV-C Lamba d. UV-C reaktörü; e. Manyetik karıştırıcı; f. Enerji üreticisi (starter)



**Şekil 3.2.** Fotokimyasal reaktör düzeneği

**2. UV-A Reaktörü:** NP-10/UV-A/TiO<sub>2</sub> ve NP-10/UV-A/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri 125W black light fluorescent lamp (BLF) ile gerçekleştirilmiştir. UV-A reaktörü Şekil 3.3’de görülmektedir.



**Şekil 3.3.** UV- A düzeneği

**3. HPLC Cihazı:** Bu bağlamda Thermo Spectra System SCM1000 model HPLC cihazı kullanılmıştır. NP-10’un ayrımı için Thermo C18 ters fazlı kolon kullanılmıştır. Sıcaklık 22°C, Autosampler enjeksiyon hacmi 40µL, Floresans Dedektör (FLD) 230-300 nm aralığında ayarlanmıştır. NP-10 analizi metanol:su (90:10 hacim/hacim) ve akış oranı ise 1.0 mL/dk olarak belirlenmiştir.

**4. UV-Vis Spektrofotometresi:** Varian Cary-50 Xenon lamba UV-VIS Spektrofotometresi kullanılmıştır.

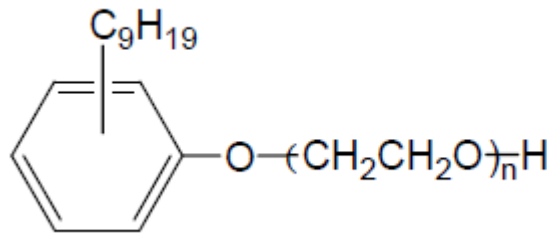
**5. Fluorescence Spektrofotometresi:** Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer kullanılmıştır.

**6. Manyetik Karıştırıcı:** ARE Heating Magnetic Stirrer, VELP Scientifica kullanılmıştır.

**7. Analitik terazi:** Tüm ölçümler Precisa XB 220 A analitik terazi ile uygun ortam koşullarında gerçekleştirilmiştir.

**8. Deneylerde kullanılan cam ve diğer malzemeler:** 50-100 ve 1000 ml lik balon jojeler, falkon tüp, beher, huni, pipet, mezür, spatül, damlalık, HPLC için vialler, otomatik mikropipet (10-100 µl, 100-1000µl, 1000-5000µl). (Salerno Üniversitesi Çevre Bilimleri Fakültesi, Laboratorio Chimico di Didattico ve Laboratorio di Valutazione e Controllo Ambientale Salerno –İTALYA)

**3.3. NP-10 Bileşiğinin Yapısı:** Şekil 3.4'te NP-10 bileşiğinin yapısı görülmektedir.



**Şekil 3.4.** NP – 10 bileşiğinin yapısı

#### **3.4. NP-10 Bileşiğine İlişkin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ UV-C Prosesi**

Bu çalışma kapsamında NP10'un sulu çözeltilerinin arıtılabilirliği heterojen ileri oksidasyon prosesi olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C ile irdelenmiştir.

Deneysel işlemin başında homojen bir ileri oksidasyon yöntemi olan TiO<sub>2</sub>/UV-A yöntemi ele alınmış olsa da, UV-A uygulaması sonrasında analiz etmek istenen çözeltilerden TiO<sub>2</sub>'nin uzaklaştırılması gerçekleştirilen filtrasyon işlemi (MILEXHA-MF-Millipore MCE Membrane REF:SLHAD33SS LOT:RSEA08092 tipi filtre) sonunda filtrenin NP-10 bileşiğini adsorbe ettiği UV-VIS ve Floresans Spektrofotometresi ile yapılan çalışmalarda absorban değerlerinin düşmesi sonucu karar verilmiştir. Bunun üzerine farklı tipte filtreler, süzme düzeneği ve santrifüj işlemi denenmiştir. Yine de belli bir sonuca ulaşılamadığından deneysel işleme ilişkin bu bölüme devam edilememiştir.

Her bir deneysel işlem 80 dakika sürmüştür. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C ile yapılan denemelerde 10, 20 ve 100 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi sisteme eklenmiştir. UV-C prosesi öncesi ve t = 5, 10, 20, 40 ve 80. dakikalarda örnekler alınarak gerek UV-VIS ve gerekse de HPLC cihazlarında okunarak % giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Sadece UV-C etkisini görmek için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin hiç

eklenmediği bir deney ve aynı zamanda NP-10 bileşiği hazırlanıp 80 dakika reaktöre konulup UV-C ışını olmadan ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmeden etkileri görmek amacı ile başka bir deney de yapılmıştır. Bu hesaplamalar ve diğer tüm grafiksel işlemlerde gerek Excel ve gerekse de OriginPro 8.1 bilgisayar programında yararlanılmıştır.

### **3.5. Atıksuya ilişkin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C Prosesi**

Bu çalışma kapsamında İtalya Salerno iline ait Nocera ilçesinde bir kentsel atıksu arıtma tesisinin çıkış suyu temin edilmiştir.

Atıksuya ilişkin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C sisteminde 10 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmıştır ve sonuçlar Fluorescence spektrofotometresinde ve HPLC cihazında analiz edilmiştir.

### **3.6. Radikal Tutucu Etki Çalışması**

Bu çalışma kapsamında 100 mg/L NP-10 çözeltisi 100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile beraber UV-C reaktörüne alınıp radikal tutucu/yakalayıcı olarak adlandırılan bazı bileşikler (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, fitalat ve KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) eklenmiştir. 80 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır.

### **3.7. Kalan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Miktarının Belirlenmesi**

Bu amaç doğrultusunda 100 mg/L NP-10 çözeltisi hazırlanıp UV-C reaktörüne konulmuştur. İlk önce 10 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sisteme eklenmiş ve t= 0 ve 80. dakikalarda alınan 10 ml'lik örneklerde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kalıntı analizi yapılmıştır (Hach 2014).

Bunun için çözeltiler falkon tüpe alınarak her bir çözeltiliye 3 damla % 20'lik KI ve 3 damla amonyum molibdat çözeltisi eklenmiştir. Reaktiflerin reaksiyona girmesi için 6 dakikalık bir süre zarfında belli aralıklarla çalkalanarak beklenmiştir. İçeriğindeki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak çözelti farklı tonlarda sarı renk almıştır. Daha sonra bu çözeltiye DPD TOTAL 25-mL klor toz karışımı (her biri mini paketler hâlinde) eklenmiştir ve iyice çalkalanmıştır. Pembe renk oluşumu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığını göstermektedir. 30 saniyelik reaksiyon süresinden hemen sonra UV-VIS Spektrofotometrede 200-800 nm aralığında değerler okunmuştur.

Aynı işlemler 20 ve 100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için tekrarlanarak sonuçlar değerlendirilmiştir.

### 3.8. Ekotoksisite Testleri

Ekotoksisite testleri 100 mg/L olarak hazırlanan NP-10 çözeltileri UV-C reaktörüne konulmuştur. Yine 10, 20 ve 100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenerek t=0 ve 80 dakikalarda alınan örneklerde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kalıntısı tespit edildikten sonra H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonuna göre hesaplanmış uygun miktarda katalaz 500 ml'lik çözeltilere eklenip uygun saklama koşulları altında ekotoksikoloji testi için Napoli Federico II Üniversitesi Ekotoksikoloji Laboratuvarları'na gönderilmiştir.

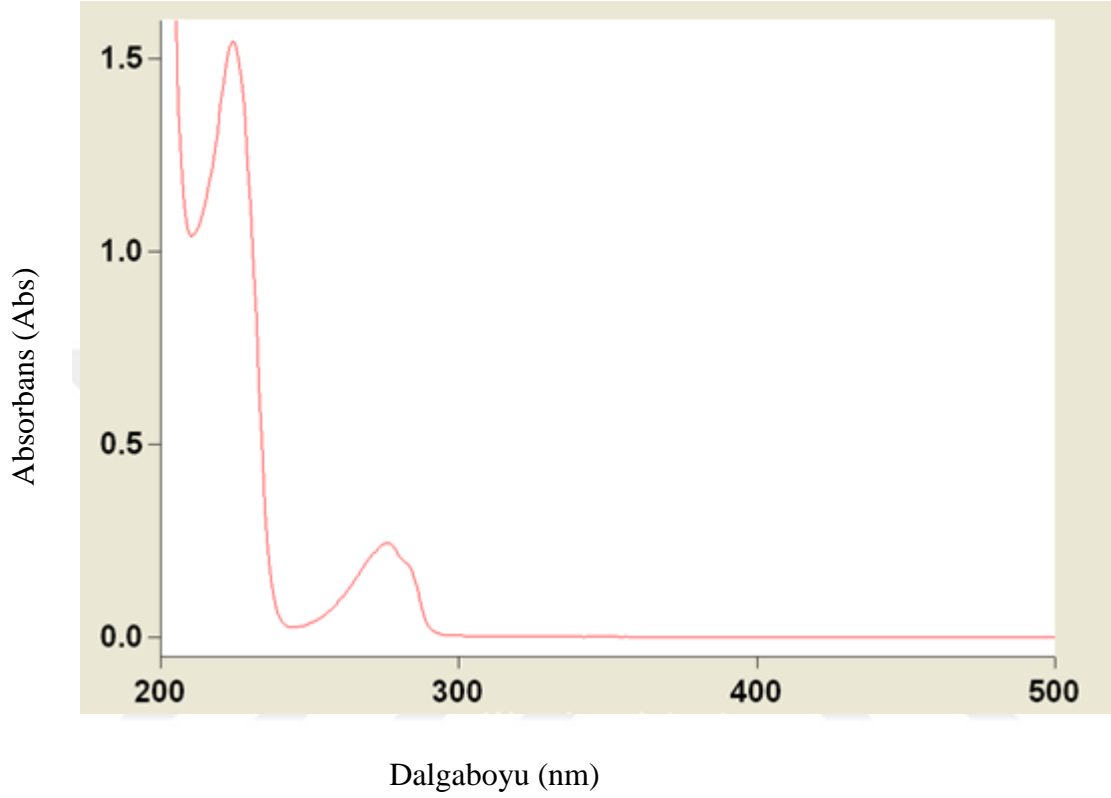
Aynı şekilde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 10, 50, 100, 200 ve 400 mg/L olacak şekilde 100 mg/L NP-10 çözeltisine eklenerek reaksiyon süresi 30 dakika olacak şekilde ayarlandıktan sonra t=0 ve 30. dakikalarda alınan örneklerde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kalıntısı tespit edilmiş, 30 dakika sonundaki örneklerden 500'er mL alınarak uygun miktarda katalaz koruması altında uygun saklama koşulları altında ekotoksikoloji testi için Napoli Federico II Üniversitesi Ekotoksikoloji Laboratuvarları'na gönderilmiştir.

Kullanılmadan kalan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin ekotoksisite ölçümleri esnasında pozitif girişim yapması nedeniyle sığır karaciğerinden elde edilen aktivitesi 2000-5000 ünite/mg-prob olan (20°C'de 100 µL katalaz 214 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bozar) olan Fluka marka katalaz enzim yardımıyla bozdurulmuştur.

#### 4. BULGULAR

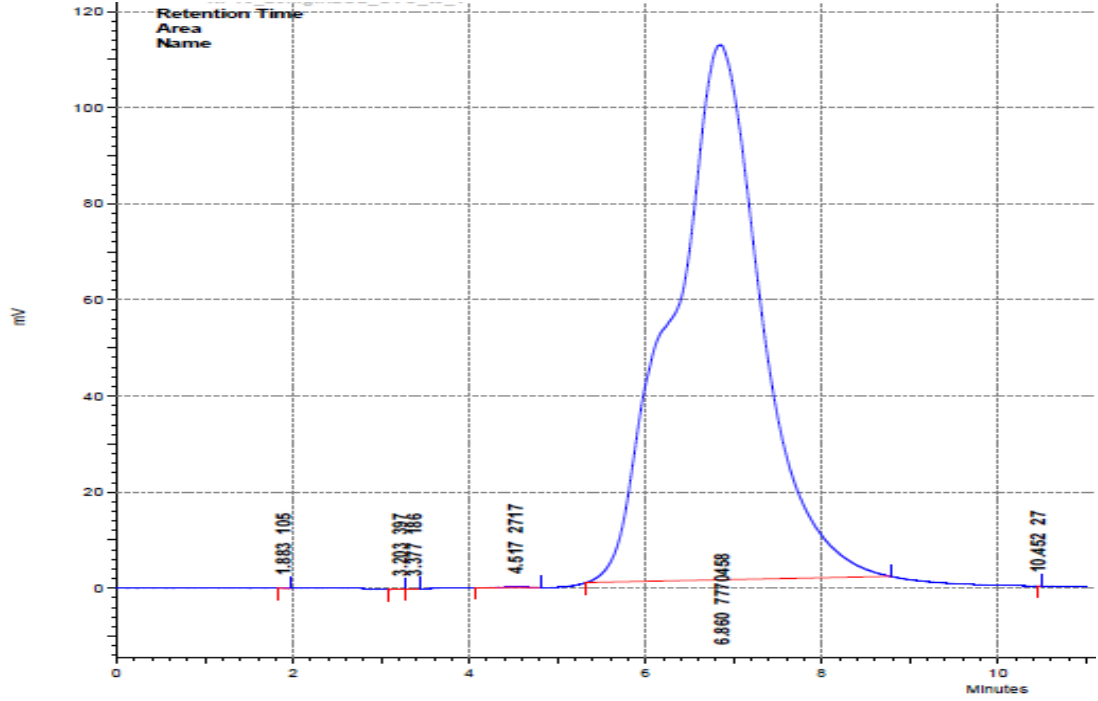
##### 4.1. 100 mg/L NP-10 Konsantrasyonu İçin Yapılan Hesaplar

100 mg/L NP-10 bileşimine ait UV-VIS ve HPLC spektrumları aşağıdaki gibidir.



**Şekil 4.1.** 100 mg/L NP-10 bileşimine ait UV-VIS spektrumu

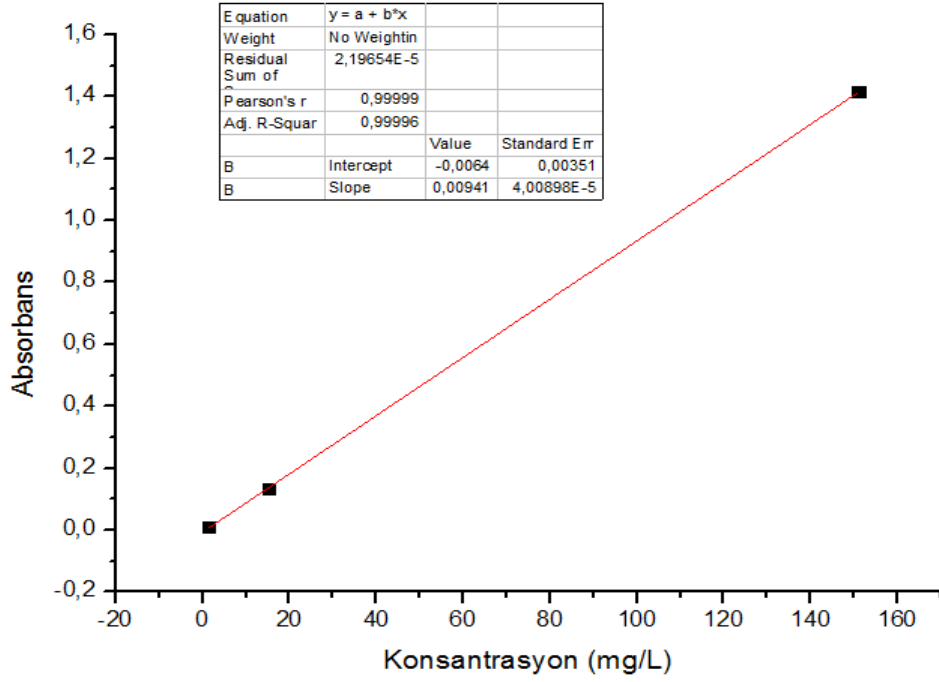
Şekil 4.1'den hareketle NP-10 bileşimine ilişkin karakteristik absorpsiyon pikinin 224 nm'de olduğu görülmüştür. 250 nm civarında neredeyse 0'dan itibaren artmaya başlayan absorbans, dalga boyunun maksimum olduğu 224 nm'de 1,5 seviyesine ulaşmıştır ve bileşiğe ilişkin karakteristik piki verdikten sonra da tekrar düşüşe geçmiştir. Bu dalga boyunda artık reaksiyon gerçekleşmeye başlamıştır ve sulu çözeltideki bileşen de bir pik yaparak ortaya çıkmıştır.



**Şekil 4.2.** 100 mg/L NP-10 bileşiğinin HPLC’de elde edilen karakteristik piki

Şekil 4.2’den hareketle 200-500 nm aralığında yapılan ölçüm sonucu NP-10’un alıkonma zamanının 7. dakikada olduğu görülmektedir.

100 mg/L NP-10’un farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerinin UV-VIS spektrofotometresinde okunan absorbans değerlerine karşı elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 4.3’de verilmiştir.

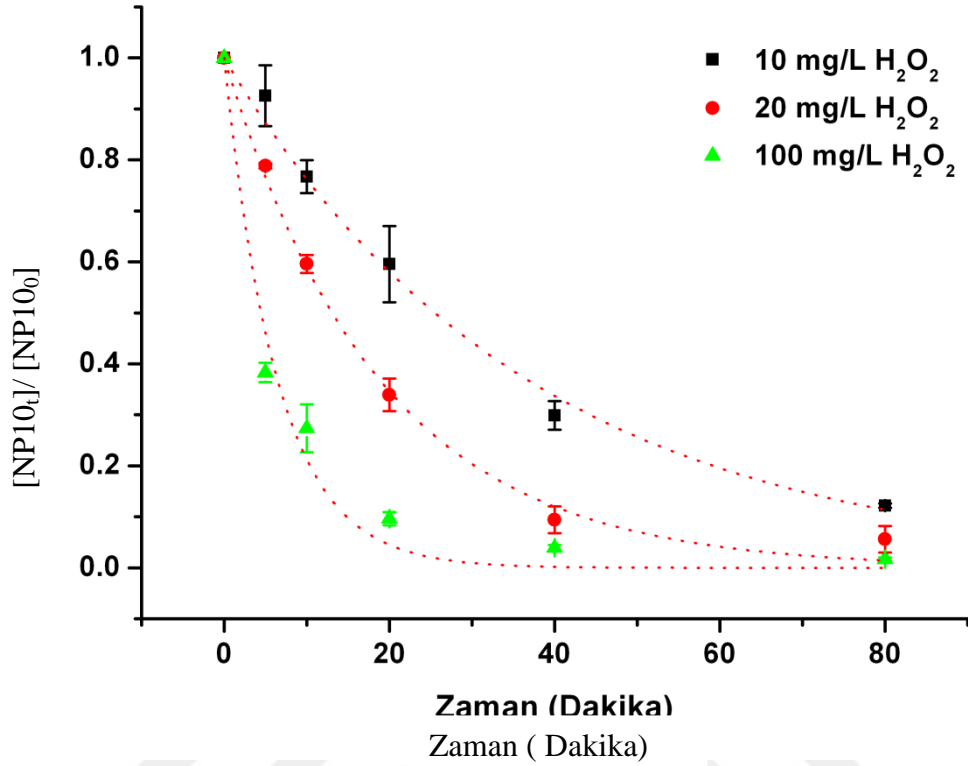


Şekil 4.3. 100 mg/L NP-10 bileşiğine ilişkin kalibrasyon grafiği

#### 4.2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C/ NP-10 Prosesinde Optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Konsantrasyonunun Belirlenmesi

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin ortamdaki varlığı, bahsi geçen fotokatalitik reaksiyonunun etkili bir reaktifi olan OH<sup>-</sup> radikallerinin oluşması açısından önemli bir parametredir. Bu parametrenin etkisini görmek ve optimum koşulların belirlenmesi için yapılan bütün deneylerde çözeltiler UV-C ışınına maruz bırakılmıştır. 10, 20 ve 100 mg/L'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin 100 mg/L olarak hazırlanan NP-10 bileşiğine ayrı ayrı eklenmesi ve 80'er dakikalık reaksiyon süresi sonucu 3 prosese ilişkin analiz sonuçları Şekil 4.4'te verilmiştir. Bu deneysel işlem esnasında t= 0, 5, 10, 20, 40 ve 80. dakikalarda 5'er mL örnek alınarak analiz edilmiştir.





Şekil 4.4. 10, 20 ve 100 mg/L 'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / 100 mg/L NP-10 /UV-C Prosesi

Çalışma kapsamında elde edilen değerler tüm yüzey aktif maddeler için model denklemlerinin deneysel sonuçların tahmininde oldukça hassas olduğuna işaret etmektedir. Regresyon katsayısı ( $R^2$ ), bağımlı değişkenlerin değerlerinin değişimlerinin, deneysel faktörlerle ve etkileşimleriyle ne derecede açıklanabileceğini gösteren ve bir değerine yakınlığı ile tahminlerin doğruluğunu sınavan bir ölçümdür (Jianfeng ve ark. 2007, Aleboye ve ark. 2008). Buna istinaden 10, 20 ve 100 mg/L'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi sonucunda gerçekleştirilen deneysel işlemlerin sonucunda elde edilen  $R^2$  değerleri sırası ile 0,9925; 0,9959 ve 0,9893 olarak bulunmuştur. Deneysel işlemlerde elde edilen k değerleri ise sırası ile 0,02718; 0,053 ve 0,1548 olarak bulunmuştur. Yalnızca H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin ve yalnızca UV-C ışının uygulandığı ayrı ayrı 2 deney daha yapılmıştır fakat her iki bileşenin NP-10 bileşiğinin mineralizasyonunda yalnız başına kaydedeğer etkileri olmadığı gözlemlenmiştir. Bu durumun sebebi, söz konusu yüzey aktif maddenin 254 nm'de fazla UV ışığı absorplamamasından kaynaklanmaktadır.

Tepkime kinetiği fizikokimyasal açıdan incelendiğinde ise,  $R^2 > 0,99$  olması sebebi ile Yalancı (Pseudo) birinci dereceden tepkime tepkime kinetiğine uyduğu görülmüştür.

Farklı konsantrasyonlarda eklenen  $H_2O_2$  bileşiğine ilişkin farklı dakikalarda alınan örneklerin HPLC’de elde edilen verileri ve giderim verimleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Farklı konsantrasyonlardaki  $H_2O_2$  ilavesi ile reaksiyon sonucu elde edilen % giderim verimlerinin karşılaştırılması

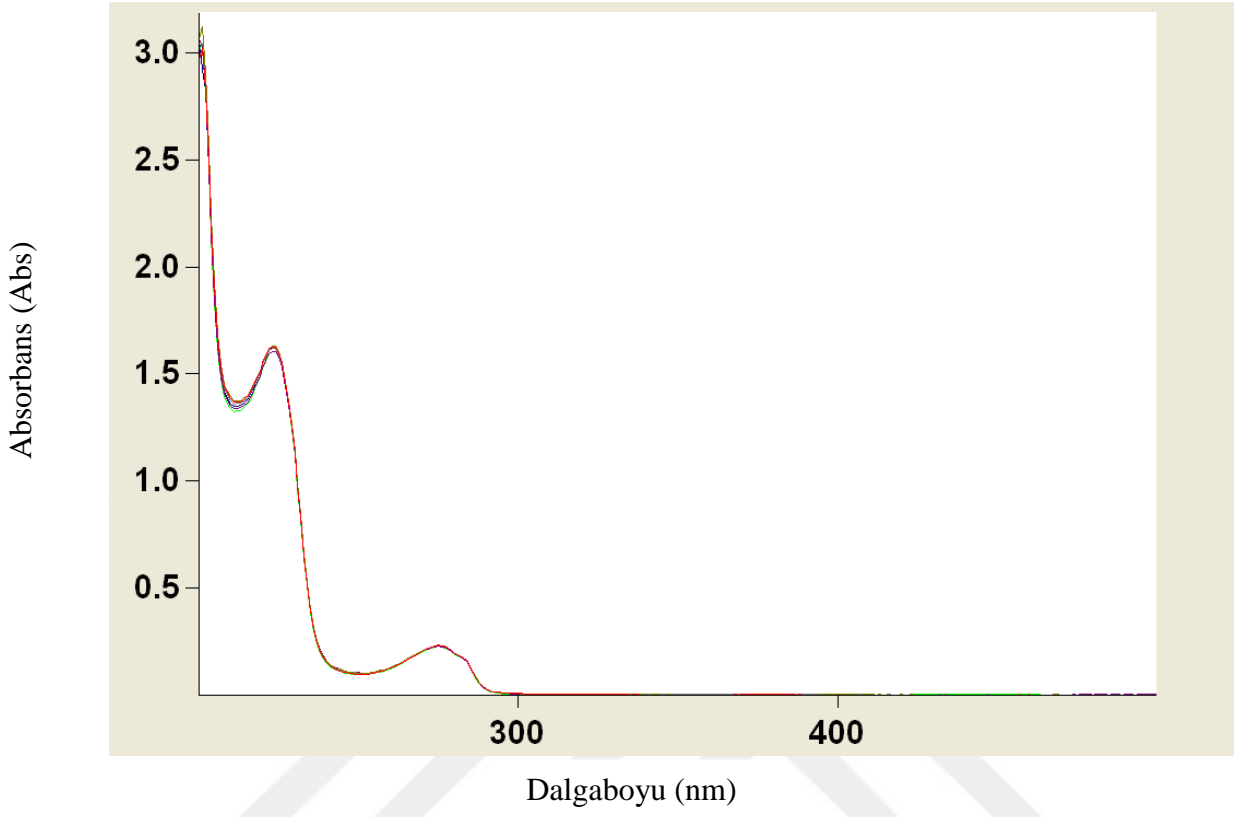
t	100 mg/L NP-10			20 mg /L $H_2O_2$ + UV-C			100 mg /L $H_2O_2$ +UV-C		
	HPLC pik alanı	% Giderim		HPLC pik alanı	% Giderim		HPLC pik alanı	% Giderim	
0	180755	-		1807895	-		1813057	-	
5	1565397	13,3826		1433720	20,6686		729343	59,6436	
10	1327532	26,5443		1108854	38,6443		411291	77,2422	
20	940954	47,9346		556048	69,2324		151667	91,6079	
40	48928	72,9298		122693	93,2110		62420	96,5461	
80	13075	88,2100		54450	96,9871		36833	97,9619	

Yukarıdaki çizelgeden (Çizelge 4.1) de görüldüğü üzere  $H_2O_2$  konsantrasyonunun artması ile yaklaşık % 98 oranında bir giderim verimine ulaşılmıştır. Muruganadham ve Swaminathan (2004) artan  $H_2O_2$  dozu ile artım performansında bir artış gözlemlenmişler ancak 30 mM  $H_2O_2$  konsantrasyonundan sonra giderim veriminde düşme meydana gelmiştir. Bu durumu  $H_2O_2$ ’nin radikal tutucu olarak davranması ile açıklamışlardır.

Beltran ve diğ. (1996) ve Glaze ve diğ. (1995) yine çalışmalarında aşırı  $H_2O_2$  fazlası ile giderim veriminde azalma elde etmişlerdir.

### 4.3. Lamba Tipi Seçimi

Bu amaçla bir önceki aşamada gerçekleştirilen deneysel koşullar tekrar sağlanarak sisteme ilk önce UV-A ışını gönderilmiştir.  $H_2O_2$  miktarı olarak ise UV-C sisteminde maksimum giderimin elde edildiği değer olan 100 mg/L dikkate alınmıştır. Belirli periyotlarda alınan örnekler UV-VIS Spektrofotometrede okunduğunda kaydedeğer bir giderimin elde edilmediği gözlenmiştir ve spektruma ilişkin değerler şekil 4.5’te verilmiştir.



**Şekil 4.5.** 100 mg/L NP-10/UV-A/100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sistemine ilişkin t=0, 5, 10, 20, 40 ve 80. dakikalarda elde edilen UV-VIS spektrofotometre sonuçları

Şekil 4.5'te görüldüğü gibi zamanın artması NP-10 bileşiğinin degradasyonu için UV-A ışığı ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin yeterli olmadığını göstermiştir. Buradan da anlaşılacağı gibi, UV-C lamba tipinde zamana karşı elde edilen giderim verimlerinin dikkate alınabilir düzeyde olduğu görülmüştür. Bunun sebebi ise UV-C ışığının dalga boyu etkisi UV-A' ya göre sağladığı enerji nedeniyle daha fazla olmasına bağlanabilir.

Deneysel işlemin tekrarlanabilirliğinin ispatı açısından tüm deneysel işlemler 2 defa yapılmış ve sonuçların birbiri ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

#### 4.4. Atıksuya İlişkin Yapılan Denemeler

Analiz edilecek olan atıksuya ilişkin çıkış suyu KOİ değeri hesabı yapılmış (ASTM 1995) ve 25 mg O<sub>2</sub>/L olarak bulunmuştur.

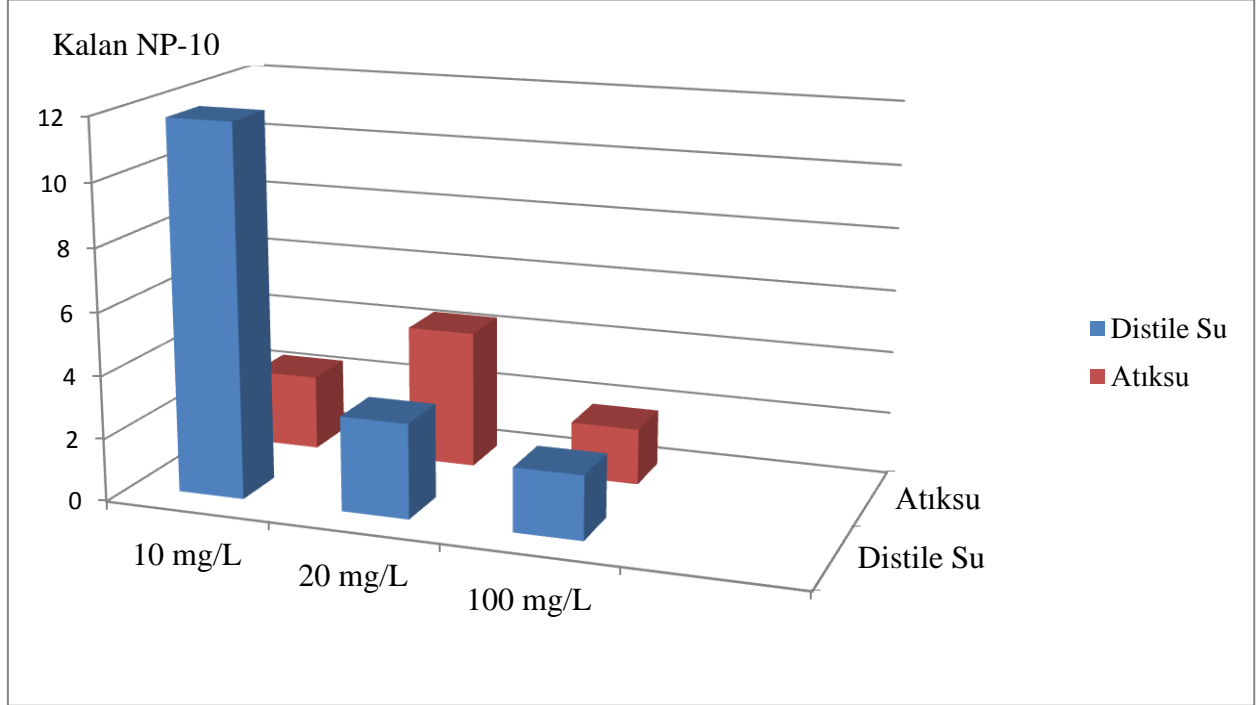
Bu bağlamda tüm değişkenler sabit tutularak (100 mg/L çözelti, 10, 20 ve 100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV-C) Nocera ilçesinden alınan kentsel atıksuya uygulanmıştır. Bunun için t=0 ve t=80 dakikalar için yapılan HPLC ölçümleri sonucu elde edilen değerler ise aşağıdaki çizelgede (Çizelge 4.2) verilmiştir.

**Çizelge 4.2.** UV-C / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi sonucu atıksuya ilişkin elde edilen giderim yüzdeleri

<b>10 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
<b>Zaman(min)</b>	<b>HPLC Alanı</b>	<b>Pik</b>	<b>%Giderim</b>	<b>NP-10<sub>80</sub>/NP-10<sub>0</sub></b>
0	625853	---	---	1
80	98667	---	84,23479635	0,157652037
<b>20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
<b>Zaman(min)</b>	<b>HPLC Alanı</b>	<b>Pik</b>	<b>%Giderim</b>	<b>NP-10<sub>80</sub>/NP-10<sub>0</sub></b>
0	5688073	---	---	1
80	87560	---	98,4606386	0,015393614
<b>100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
<b>Zaman(min)</b>	<b>HPLC Alanı</b>	<b>Pik</b>	<b>%Giderim</b>	<b>NP-10<sub>80</sub>/NP-10<sub>0</sub></b>
0	6037034	---	---	1
80	50964	---	99,15581062	0,008441894

Buna istinaden atıksu ve distile su ile proses sonucu kalan NP-10 miktarları Şekil 4.6.da verilmiştir ve görüldüğü gibi 100 mg/L atıksuya ilişkin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilâvesi ile % 99,15 değerinde

bir giderim verimi sağlanmıştır. Kirleticinin degradasyonu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin fotolizi ile üretilen hidroksil radikallerine bağlıdır (Namboodri ve Walsh 1996, Arslan ve Balcıoğlu 1999).



**Şekil 4.6.** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesinin atıksu ve distile suya uygulanması sonucu kalan NP-10 miktarlarının karşılaştırılması

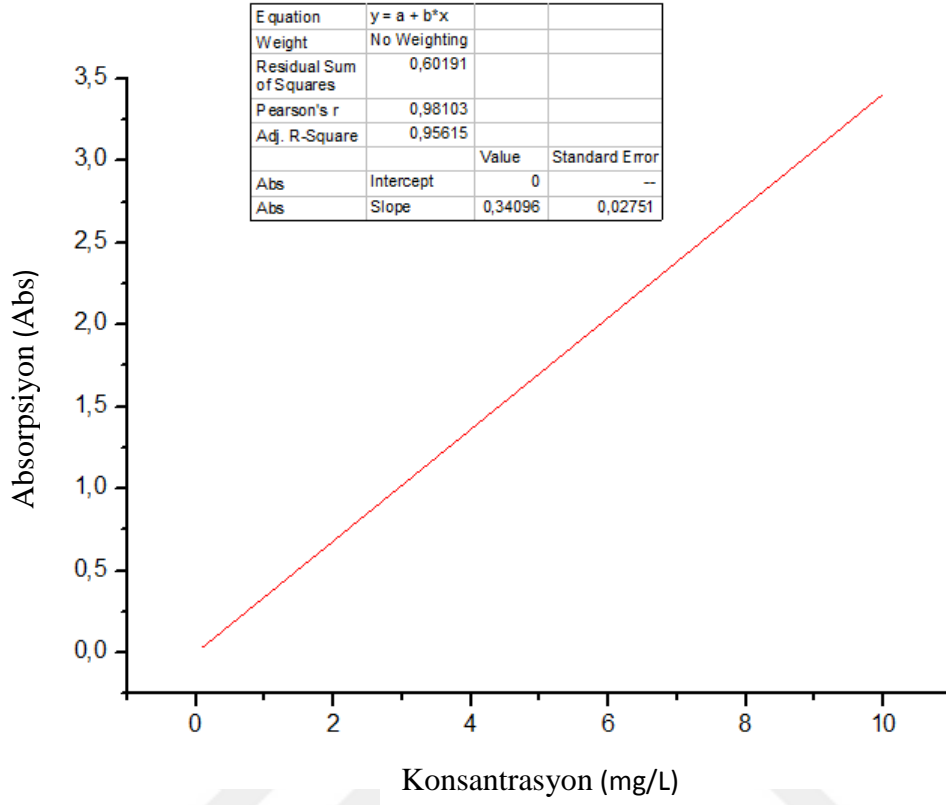
#### 4.5. Giderilen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Miktarının Hesabı

Bu bağlamda ise 100 mg/L olarak hazırlanan NP-10 çözeltilerine sırası ile 10, 20 ve 100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmiş ve proses öncesi ve sonrası olmak üzere çözeltilerde bulunan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı analiz edilmiştir.

Giderilen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aşağıda verilen bağıntı ile (Pagano ve ark. 2008) hesaplanmıştır. Burada i ve f sembolleri sırasıyla ilk ve son konsantrasyonu ifade etmektedir.

$$\text{Giderilen H}_2\text{O}_2 = 100 * ([\text{H}_2\text{O}_2]_i - [\text{H}_2\text{O}_2]_f) / [\text{H}_2\text{O}_2]_i )$$

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'ye ilişkin kalibrasyon eğrisi Şekil 4.7'deki gibidir.



**Şekil 4.7.** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'ye ilişkin kalibrasyon eğrisi

Kalibrasyon eğrisine ve bir önceki sayfada verilen eşitliğe istinaden giderilen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarları % cinsinden Çizelge 4.3'de verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** UV-C prosesi t=0 ve 80 dakika sonucu ölçülen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> değerleri ve % giderim hesabı

10 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			20 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			100 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
t=0	t=80	%Giderim	t=0	t=80	%Giderim	t=0	t=80	%Giderim
1,370	0,723	47,19	0,490	0,218	55,41	0,462	0,181	60,65

Bu sonuçlar OH<sup>-</sup> radikalleriyle Brand ve arkadaşları (1998) tarafından önerilen yüzey aktif maddelerin oksidasyon mekanizmaları ile ilgili önerdikleri sonuçlarla uyum göstermektedir. .Bu araştırmacılara göre aslında yüzey aktif maddenin hidrofobik grubu ile etoksi grubu arasındaki zincir OH<sup>-</sup>radikallerinin en çok atak yaptığı kısımdır. Bununla birlikte düşük

konsantrasyonlardaki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durumunda OH<sup>·</sup> radikalleri yüzey aktif maddeye etki etmek için yeterli olmamaktadır, onlar tercihen etoksi gruplarına saldırmak için tüketilecektir.

Deneysel işlemin bir sonraki aşamasında ise atıksuda 1000 mg/L KOİ'ye karşılık gelecek şekilde 852 mg/L Fitalat çözeltisi hazırlanmıştır. UV-C/100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi uygulandığında ise yalnızca %17 oranında giderim elde edilmiştir ve bu nedenle bu sistemin yüksek konsantrasyonlu KOİ içeren sularda yeterli olmadığı şeklinde bir sonuca varmak mümkün olabilmektedir. Bu durumda fitalat bir radikal tutucu etki göstermiştir.

#### 4.6. Radikal Tutma Çalışması

Bu çalışma kapsamında İtalya'daki su kirliliği kontrol yönetmeliğine göre atıksuda deşarj kriterlerinin sağlandığı maksimum değerler seçilip hazırlanan ve 1000 mg/L Cl<sup>-</sup> içeren NaCl, 500 mg/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> içeren Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 300 mg/L CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> içeren Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve 10 mg/L PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> içeren KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> çözeltilere ayrı ayrı UV-C/100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi 80 dakika boyunca uygulandığında floresans spektrofotometrede elde edilen sonuçlar aşağıdaki çizelgede (Çizelge 4.4) verilmiştir. Buna göre ;

**Çizelge 4.4.** Radikal tutma çalışması sonucu elde edilen NP-10 giderimlerin yüzdeleri

	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaCl	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
<b>%NP-10 Giderimi</b>	99,10	98,75	99,12	98,76

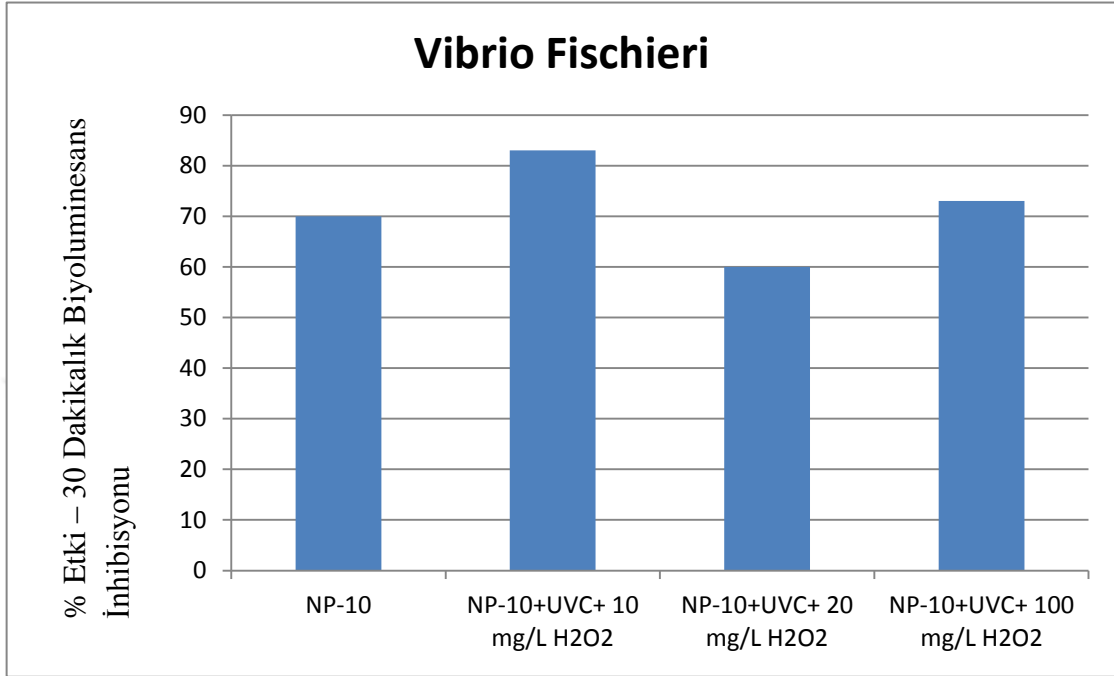
Bu sonuçlara istinaden eklenen hiçbir bileşik radikal tutma etkisi göstermemiştir. Sadece bir önceki aşamada fitalat ile yapılan denemede ise bu etki gözlenmiştir.

Alnaizy ve Akgerman (2000) molar oranları bazında değerlendirmiş ve artan kirletici konsantrasyonu ile KOİ gideriminde düşme gözlemlemiştir.

#### 4.7. Ekotoksikoloji Testleri

Literatüre göre, anyonik ve non-iyonik yüzey aktif maddelerin sırasıyla, 0.0025-300 mg/L ve 0.3- 200 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda suda bulunması, suda yaşayan bir kısım organizmalar için toksik etkiler oluşturabilmektedir. Özellikle bazı non-iyonik yüzey aktif maddeler çok toksik olabilmektedir (LC<sub>50</sub> < 1mg/L) (Liwarska-Bizokojc 2005).

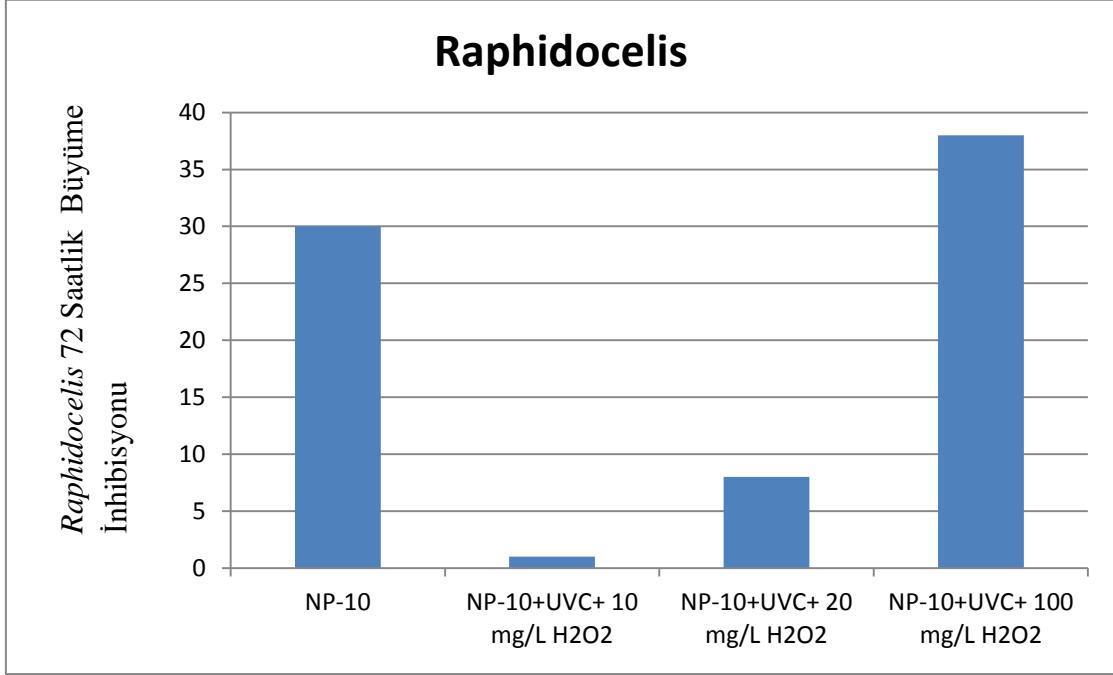
Ekotoksikoloji testleri 3 ayrı tür üzerinde denenmiştir. Bunlar *Daphnia Magna* (Crustacea), *Vibrio Fischieri* (Bakteri) ve *Raphidocelis* (Alg)'dir. Bu türlere ilişkin yapılan ekotoksisite test sonuçları aşağıdaki gibidir.



**Şekil 4.8.** 100 mg/L NP-10, 100 mg/L NP-10+10/20/100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C proseslerinin 30 dakikalık biyoluminesans inhibisyonunun *Vibrio Fischieri* üzerindeki % etkisi

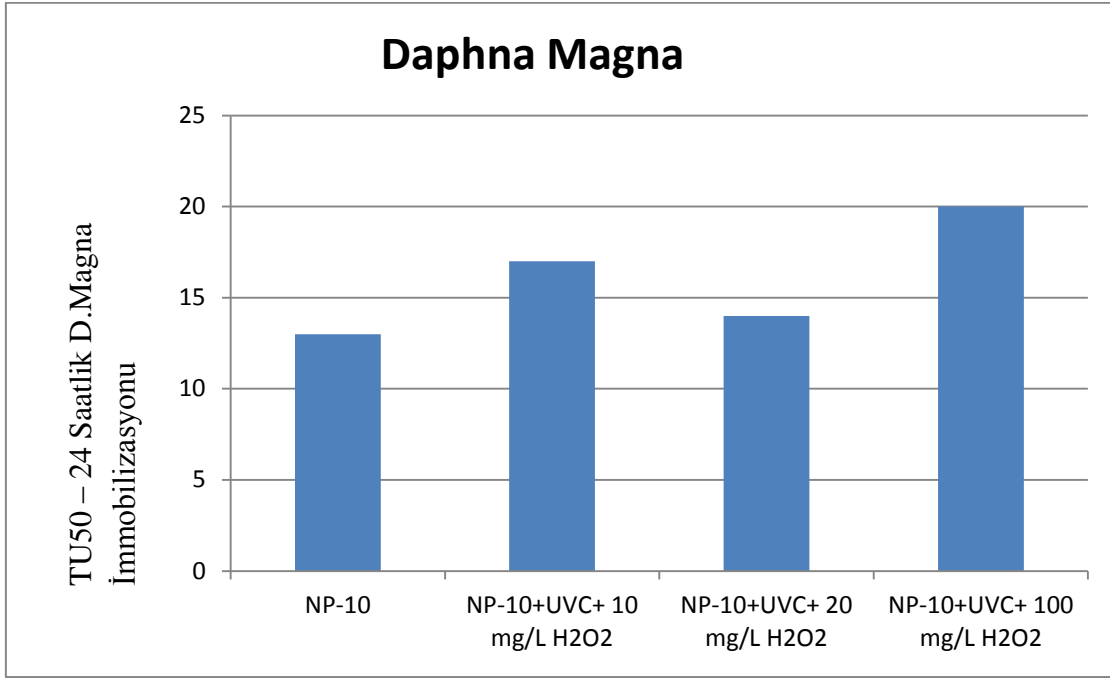
Şekil 4.8'e istinaden NP-10 sonuçları ile NP-10/UV-C/10 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve NP-10/UV-C/20 mg/L H<sub>2</sub>O ve NP-10/UV-C/100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pik alanları birbirine oldukça yakındır , sonuçlar arasında ciddi bir fark bulunmaması nedeniyle toksisite etkisi hemen hemen aynı olarak düşünülebilir. Toksisite etkisi ise ortalama olarak % 70 civarındadır ve bu canlı türü için toksiktir.





**Şekil 4.9.** 100 mg/L NP-10, 100 mg/L NP-10+10/20/100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C proseslerinin *Raphidocelis* 72 saatlik büyüme inhibisyonu üzerine etkisi

Şekil 4.9'dan da görüldüğü üzere NP-10'un hiç bir proses görmemiş 100 mg/L'lik çözeltisinin büyüme inhibisyonu üzerinde etkisi %30 iken 100 mg/L Tergitol + 10 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesi sonunda ise neredeyse hiç bir inhibisyon etkisi gözlenmemektedir. Fakat peroksit konsantrasyonunun artışına bağlı olarak artan bir inhibisyon görülmektedir. Bunun sebebi ise H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> artışına bağlı olarak meydana gelen ve daha toksik olan bazı biyolojik indirgenme ürünleri (NP) olabileceği düşünülmektedir. Başlangıçta düşük oksidan dozu kısa EO zincirlerine yol açmaktadır ve NPE'ler bilinen en az biyodegradasyona uğrayan ve daha hidrofobik yapıya sahip bileşikler olarak bilinmektedir (Mc Leese ve ark. 1981, Ahel ve ark.1994).



**Şekil 4.10.** 100 mg/L NP-10, 100 mg/L NP-10+10/20/100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C (80 dak.) proseslerinin 24 saatlik süreçte *Daphna Magna*'nın %50'sinin immobilizasyonu için ölçülen toksisitesi

Yukarıdaki şekilde (Şekil 4.10) bulunan grafik istatistiksel açıdan incelendiğinde ise saf NP-10 çözeltisi ile 10 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenip 80 dakika UV-C prosesi uygulanan ile neredeyse aynı etkiyi göstermiştir. Bununla birlikte NP-10 + 10 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV-C (80 dak.) ile NP-10 saf çözeltisi, NP-10 + 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve NP-10 + 100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> arasında da çok bir fark yoktur. Esasen yapı olarak Şekil 4.8 ile hemen hemen aynı yapıda olup sadece grafik alanlarının oranları farklıdır. Ekotoksosite testleri gereği seyreltme faktörleri de gözönünde bulundurulduğunda *Daphna Magna* toksisite açısından diğerlerine nazaran daha hassastır.

Karcı ve ark. (2013) benzer bir çalışmada NP-10 bileşiğinin akut toksisitesine ilişkin *Vibrio Fischieri* üzerinde (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C, Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ve foto-Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C)) teknolojileri kullanmış ve karşılaştırma yapmıştır. Araştırılan üç arıtma prosesi ekotoksikolojik açıdan genel bir karşılaştırmaya tabi tutulduğunda, 120 dakikalık arıtma sonunda en yüksek inhibisyon değerinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesinde kaydedildiği görülmüştür.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesinde (sırasıyla 1.24 ve 32 mgL<sup>-1</sup>) daha yüksek konsantrasyonlarda aldehit ve karboksilik asit tespit edilmesinin, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesinde görülen daha yüksek inhibisyon etkisine (% 24 bağıl inhibisyon) yol açtığı sonucuna varılmıştır.



## TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada evsel ve endüstriyel olarak yaygın kullanım alanı olan non-iyonik bir yüzey aktif madde olan NP-10'un  $H_2O_2/UV-C$  prosesi ile fotokimyasal arıtılabilirliği incelenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında  $H_2O_2/UV-C$  prosesi ile tam bir oksidasyon gerçekleştirilmesi durumundaki en uygun fotokimyasal arıtma koşulları için uygun  $H_2O_2$  konsantrasyonu belirlenmiştir. Bunun akabinde elde edilen sonuçlar atıksuya uygulanarak sonuçlar yorumlanmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında  $H_2O_2/UV-C$  prosesi sonucunda ekotoksosite sonuçlarına yer verilmiştir.

$H_2O_2/UV-C$  prosesine istinaden UV-A ve UV-C tip lambalar kullanılmıştır, fakat UV-A lambanın bu bileşiğin mineralizasyonu için yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır. Bunun sebebi ise UV-C ışığının dalga boyu etkisi UV-A'ya göre sağladığı enerji nedeniyle daha fazla olmasına bağlanabilir. Bu prosese ilişkin 10, 20 ve 100 mg/L'lik  $H_2O_2$  distile su ile hazırlanan 100 mg/L Tergitol çözeltisine eklenerek 80 dakikalık UV-C lambası ile muamele edilmiştir. Elde edilen giderim verimleri sırası ile % 88,2; % 96,99 ve % 97,96 şeklindedir. Aynı işlem atıksuya (düşük KOİ ye sahip) uygulandığı takdirde % 84,23; % 98,46 ve % 99,45 oranında bir giderim elde edilmiştir. Daha sonra en yüksek verimin elde edildiği 100 mg/L  $H_2O_2$  konsantrasyonu dikkate alınarak KOİ değeri 1000 mg/L'ye karşılık gelecek bir fitalat çözeltisi hazırlanmıştır. Fakat giderim verimi sadece % 17 gibi bir değerde kalmıştır. Bu durum ise fitalatın radikal tutucu etkisinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Buna göre sistemin düşük KOİ içeren atıksularda daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca tek başına fotokimyasal arıtm biyolojik arıtma için uygun olmayan şartlarda bir alternatif olarak düşünülebilir.

UV-C/ $H_2O_2$  prosesi sonunda elde edilen bileşikler sadece  $OH^{\bullet}$  radikalleri olduğundan ortama radikal tutucu etki yapan bileşikler 1000 mg/L  $Cl^-$  içeren NaCl, 500 mg/L  $SO_4^{2-}$  içeren  $Na_2SO_4$ , 300 mg/L  $CO_3^{2-}$  içeren  $Na_2CO_3$  ve 10 mg/L  $PO_4^{3-}$  içeren  $KH_2PO_4$  eklenmiştir. Fakat bunlar radikal tutucu etki göstermemiştir. Onun yerine yüksek KOİ elde etmek için kullanılıp, hazırlanan fitalat çözeltisi radikal tutucu etki yaratmıştır.

Deneysel işlemin devamında *Daphnia Magna* (Crustacea), *Vibrio Fischieri* (Bakteri) ve *Raphidocelis* (Alg)'ya ilişkin yapılan toksisite testlerinde en duyarlı türün *Daphnia Magna* olduğu tespit edilmiştir. *Raphidocelis* ile ilgili yapılan denemelerde ise artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonuna bağlı olarak artan toksisitenin sebebinin ilerleyen dakikalarda sistemde oluşabilecek ve daha toksik olan biyodegradasyon ürünü ve yan ürün (NP) kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



## KAYNAKLAR

- Ahel, M., Giger, W. ve Koch, M. 1994.** Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment. I. Occurrence and transformation in sewage treatment. *Water Res.* 28, 1131±1141.
- Aiken, G. R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L., MacCarthy, P. 1985.** An introduction to humic substances in soil, sediment, and water, In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*, eds., G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, ve P. MacCarthy, pp. 1-9, John Wiley & Sons, New York, NY
- Ainsworth, S. J. 1994.** Soaps and detergents. *Chem. Eng. News* 72(4), 34±59.
- Akbal, F., Balkaya N. 2002.** Toksik organik kirleticilerin gideriminde ileri oksidasyon teknolojileri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Derleme Yazısı, 2002/4
- Akın, A. ve Alaton, I. A. 2009.** Bir tekstil yüzeyaktif maddesinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV-C prosesleri ile artırılabilirliğinin yanıt yüzey yöntemiyle modellenmesi ve optimizasyonu, İTÜ, Yüksek Lisans Tezi.
- Aleboye, A., Aleboye, H., Moussa, Y. 2003.** “Critical” effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange, *Dyes Pigments*, 57, 67-75.
- Alnaizy, R. ve Akgerman, A. 2000.** Advanced oxidation of phenolic compounds, *Advances in Environmental Research*, 4, 233-244.
- Arslan, I. and Balcioglu, I.A. 1999.** Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study, *Dyes Pigments*, 43, 95-108.
- Arslan-Alaton, I., Balcioglu, I. A. 2001.** Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolysed Reactive Black 5, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141, 247-254.
- Anonim, 1999.** APE Research Council, Safety of APEs, web page, Alkylphenols & Ethoxylates Research Council, Washington DC,. Available at <http://www.aperc.org/bulletin/bulletin01-13-99.cfm>.
- Anonim, 2002.** Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau, European Union Risk Assessment Report: 4-Nonylphenol (branched) and nonylphenol, Second Priority List, Volume 10, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- Anonim, 2003.** <http://www.ngo.grida.no/wwfnep/Publication/briefings/Nonylphenol.pdf>.

**Anonim,2004.**<http://atanesa.atauni.edu.tr/AtaNesADosya/dosya//2735/Y%C3%9CZEY%20GER%C4%B0L%C4%B0M%C4%B04.htm>).

**Anonim, 2008.** www.chemistry.wustl.edu.tr.,2008

**American Society for Testing and Materials, 1995.** Standard test methods for chemical oxygen demand (dichromate oxygen demand) of water. D1252-95, ASTM Annual Book of Standards. American Soc. Testing & Materials, Philadelphia, Pa.

**Atıcı, O. G. 2006.** Yüzey aktif maddeler, İTÜ Matbaası Yayını, İstanbul.

**Auguliario, V., Davi, E., Polmisano, L., ve ark. 1990.** Influence of Hydrogen Peroxide on the Kinetics of Phenol Photodegradation in Aqueous Titanium Dioxide Dispersion, Applied Catalysis, 65, 101-116

**Awad, J. 1993.** Ultraviolet Disinfection for Water Reuse. Planning, Design, and Operation of Effluent Disinfection Systems. Proc. of WEF Specialty Conference, Whippany, New Jersey.

**AWWA, 1991.** Guidance Manual for Compliance with the Filtration and Disinfection Requirements for Public Water Systems Using Surface Water Sources, Denver, CO, USA.

**AWWARF, 1998.** Effect of Bicarbonate Alkalinity on Performance of Advanced Oxidation Processes, Prepared by: Peyton G. R., Bell O. J., Girin E., LaFavre M. H. and Sanders J., Denver.

**Azbar, N., Yonar, T., Kestioglu, K., 2004.** Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, Chemosphere, 55, 35-43.

**Ball, H. A., Reinhard M., McCarty, P. 1989.** Biotransformation of halogenated and nonhalogenated octylphenol polyethoxylate residues under aerobic and anaerobic conditions. Environ. Sci. Technol., 23, 951-961 (in EU (1999)).

**Benitez, F. J., Real, F. J., Acero, J. L., Leal, A. I., Garcia, C., 2005.** Gallic acid degradation in aqueous solutions by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment, Fenton's reagent and the photo-Fenton system, Journal of Hazardous Materials, B126, 31-39.

**Bolton, J. R. 2001.** Ultraviolet Applications Handbook, Bolton Photosciences Inc., Edmonton, Canada, p. 40.

**Beltran, F.J., Ovejera, G. ve Rivas, J. 1996.** Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 3. UV radiation combined with hydrogen peroxide, Ind. Eng. Chem. Res., 35, 883-890.

**Benitez, E. J., Beltran-Heredia, J., Acero, R. L., Gonzalez, T. 1996.** Degradation of Protocatechuic Acid by Two Advanced Oxidation Processes: Ozone/UV Radiation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV Radiation, Water Res., 30, 1597- 1604.

**Benitez, F.J., Real, F., J., Acero, J.L., Leal, A.I., Garcia, C. 2005.** Gallic acid degradation in aqueous solutions by UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment, Fenton's reagent and the photo-Fenton system, *Journal of Hazardous Materials*, B126, 31-39.

**Bigda, R. 1995.** Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Progr.*, 91, 62-66.

**Basar, C.A., Karagunduz, A., Cakici, A., Keskinler, B. 2004.** Removal of surfactants by powdered activated carbon and microfiltration, *Water Res.* 38, 2117-2124, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2004.02.001>. 15087193.

**Brand, N., Mailhot, G. and Bolte, M. 1998.** Degradation photoinduced by Fe(III): Method of alkylphenol ethoxylates removal in water. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2715-2720 (1998).

**Buxton, G. V., Greenstock C.L., Helman, W.P., Ross, A.B. 1988.** Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17,513-886.

**CEFIC, 1996.** Survey of nonylphenol and nonylphenol ethoxylate production, use, life cycle emission and occupational exposures in EU (1999).

**CEPA, 1999.** Canada Environmental Protection Act, Priority Substances List Assessment Report-Nonylphenol and Its Ethoxylates, Environment Canada, Health Canada.

**CESIO, 2008.** European Committee of Surfactants and their Organic Intermediates Statistics. <http://www.cefic.be/cesio>, 2008.

**Chiu, T.Y., Paterakis, N., Cartmell, E., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N. 2010.** A critical review of the formation of mono- and dicarboxylated metabolic intermediates of alkylphenolpolyethoxylates during wastewater treatment and their environmental significance, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 40, 199-238.

**Cisneros, R.L., Espinoza, A.G., Litter, M.I. 2002.** Photodegradation of an azo dye of the textile industry, *Chemosphere*, 48, 393-399.

**Crittenden, J. C., Zhang, Y., Hand, D. W., Perram, D. L., Marchand, E. G. 1996.** Solar Detoxification of Fuel Contaminated Groundwater using Fixed-Bed Photocatalysts. *Water Environ. Res.*, 68 (3), 270-278.

**Crittenden, J. C., Hu, S., Hand, D.W. and Gren, S. A. 1999.** A Kinetic Model for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV Process in a Completely Mixed Batch Reactor, *Water Research*, 33, 2315-2328.

**Çatalkaya, E. Ç., Bali, U., Sengül F. 2004.** Fenol'ün Fotokimyasal Yöntemlerle Parçalanması ve Mineralizasyonu, *SKKD*, 14, 3, 31-41.

**Di Corcia, A. 1998.** Characterization of surfactants and their biointermediates by liquid chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatography*, A 794, 165-185.



**Darby, J., Heath, M., Jacangelo, J., Loge, F., Swaim, P., Tchobanoglous, G. 1995.** Comparison of UV Irradiation to Chlorination: Guidance for Achieving Optimal UV Performance, Project 91-WWD-1, Water Environment Research Foundation, VA, USA.

**Ecer, Ç. 2012.** Sulu Çözeltilerden Alkiletoksilatların Kimyasal Yöntemlerle Ayrımı, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

**ECHA ECB, 2002.** EU Chemical risk assessment report, 4 nonylphenol (branched) and nonylphenol. Available at: <http://echa.europa.eu/documents/10162/43080e23-3646-4ddf-836b-a248bd4225c6>.

**Echigo, S., Yamada, H., Matsui, S., Kawanishi, S., Shishida, K. 1996.** Comparison between O<sub>3</sub>/VUV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, VUV and O<sub>3</sub> processes for the decomposition of organophosphoric acid triesters. *Water Sci. Technol.*, 34, 81-88.

**Elworthy, P. H., Florence, A.T., Macfarlane, C.B., 1968.** Solubilization by Surface Active Agents, Chapman and Hall Ltd., 124-145.

**Environment Canada, 2002.** Canadian environmental quality guidelines for nonylphenol and its ethoxylates (water, sediment, and soil), Scientific Supporting Document, Ecosystems Health: Science-based Solutions Report 1–3, National Guidelines and Standards Office, Environmental Quality Branch, Environment Canada, Ottawa, Canada.

**EPA, 1998.** Guidelines for Ecological Risk Assessment, EPA/630/R-95/002F April 1998.

**Esplugas, S., Yue, P. L., Pervez, M. I. 1994.** Degradation of 4-chlorophenol by Photolytic Oxidation, *Wat. Res.*, 28-6, 1323-1328.

**EU, 1999.** European Union. Risk assessment of 4-nonylphenol (branched) and nonylphenol. Final Draft Report, September.

**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.

**Freese, S.D., Nozaic, D., Pryor, M.J., Trollip, D.L., Smith, R.A. 1999.** Comparison of ozone and hydrogen peroxide ozone for the treatment of eutrophic water. *Water Sci. Technol.*, 39(10-11), 325-333.

**Fung, P.C., Sin, K.M., Tsui, S.M. 2000.** Decolorization and degradation kinetics of reactive dye wastewater by a UV/ultrasonicyperoxide system, *J.Soc.Dyes Colorist.*, 116, 170-173.

**Galindo, C., Kalt, A. 1998.** UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of monoazo dyes in aqueous media: A kinetic study, *Dyes and Pigments*, 40, 27-35.

**Galioglu, A. O. 1991.** Yüzey Aktif Maddeler, İTÜ-Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1-19.

**Gidwani, A., Deshpande, S. 2009.** Alternative to alkyl phenol ethoxylates in Emulsion Polymerization & Pigment Dispersion. Paintindia Vol. 59 Issue 7, p. 103.

**Glaze, W. H., Kenneke, J. F., Ferry, J. L. 1993.** Chlorinated Byproducts from the TiO<sub>2</sub>-Mediated Photodegradation of Trichloroethylene and Tetra Chloroethylene in Water", Environ. Sci. Technol., 27, 27, 177-184.

**Glaze, W.H., Kong, J. and Lay, Y. 1995.** Advanced oxidation processes, Akinetic model for the oxidation of 1,2-dibromo 3-chloro propane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation, Ind. Eng. Chem. Res., 34, 2314-2323.

**Gogate, P.R., Mujumdar, S., Pandit, A.B. 2002.** A sonophotochemical reactor for the removal of formic acid from wastewater. Ind.Eng.Chem. Res., 41 (14), 3370-3378.

**Gogate, P. R. and Pandit, A. B. 2004a.** A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions, Advances in Environmental Research, 8, 501-551.

**Gogate, P. R. and Pandit, A. B. 2004b.** A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods, Advances in Environmental Research, 8, 553-597.

**Gülkaya, İ., Sürücü, G., Dilek, F.B. 2000.** Halı Fabrikası Boyalı Atıksularının FentonOksidasyonu ile Arıtımı. 1. Ulusal Çevre Kirliliği Kontrolü Sempozyumu Bildiriler Kitabı. 4-6 Ekim, 2002, Ankara, 202-208.

**Hach, 2014.** Determination of Peracetic Acid (PAA) and Hydrogen Peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in Water, Application Note, pp. 1,2.

**Han, D.H., Cha, S.Y. ve Yang, H.Y. 2004.** Improvement of oxidative decomposition of aqueous phenol by microwave irradiation in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process and kinetic study, Wat. Res., 38, 2782- 2790.

**Hiemenz, P.C. 1986.** Principle of Colloid and Surface Chemistry, 2 nd edition, Markel Dekker, New York.

**Hoigne, J., Bader, H. 1976.** The Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation Processes in Aqueous Solution Water Res., 10, 377-386.

**Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B. and Lindman, B. 2002.** Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, Ltd.

**Homberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B. and Lindman, B. 2003.** Surfactants and polymers in aqueous solution 2<sup>nd</sup> edition. John Wiley & Sons Ltd, 259, İngiltere.

**Hopkins, E. 2005.** Nonylphenol Ethoxylates: A Safer Alternative Exists to This Toxic Cleaning Agent, Sierra Club.

**Hwang, S., Bouwer, E., Larson, S.L. 2003.** Decolorization of alkaline TNT hydrolysis effluents using UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Haz. Mat., 108, 61-67.

**ICIS, 2007.** Nonylphenol. <http://www.icis.com/Articles/2007/06/25/4503346/nonylphenol.html>. June 25.

**Ikehata, K., El-Din, M. 2004.** Degradation of Recalcitrant Surfactants in Wastewater by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review, *Ozone: Science and Engineering*, 26, 327–343.

**IPPC, 1996.** Council Directive 96/61/EC of September 9th 1996 concerning the Integrated Pollution Prevention Control (IPPC) in the Textile Industry, *Official Journal* 257, 10/10/1996P, 0026-0040, Brussels.

**IPPC, 2003.** Guidance for the Textile Sector, S6.05/2,12/07/02, Bristol.

**Isidori, M., Lavorgna, M., Nardelli, A., Parrella, A. 2006.** Toxicity on crustaceans and endocrine disrupting activity on *Saccharomyces cerevisiae* of eight alkylphenols, *Chemosphere* 64, 135–143.

**John, D.M., White, G.F. 1998.** Mechanism for biotransformation of nonylphenol polyethoxylates to xenobiotic estrogens in *Pseudomonas putida*, *J. Bacteriol.*, 180(17): 4332-4338.

**Karacı, A., Arslan-Alaton, I., Bekbölet, M. 2013.** Advanced oxidation of nonionic surfactant: Examination of the degradation products – Acute toxicity relationship, *Araştırma Makalesi, Sigma* 31, 508-516.

**Kartal, Ö.E. 2000.** Karıştırmalı üç fazlı süspansiyonlarda organik maddelerin fotokatalitik oksidasyonu. Doktora tezi. Ankara Üniversitesi, 103 s., Ankara.

**KEMI, 1994.** Kemikalieinspektionen. Swedish Chemicals Inspectorate. Chemical fact sheet Nonylphenol (09-89).

**Kim, S.M., Geissen, S.U., Vogelpohl, A. 1997.** Landfill leachate treatment by a photo-assisted Fenton reaction, *Wat. Sci. Tech.* 35(4),239-248.

**Kitis, M., Yigit, N.Ö., Koseoglu, H., Bekaroglu, S.S. 2009.** Su ve Atıksu Arıtımında İleri Arıtma Teknolojileri- Arıtılmış Atıksuların Geri Kullanımı, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Çevre Görevlisi Eğitimi Ders Notları, pp. 28.

**Kitis, M., Adams, C. D., Daigger, G. T. 1998.** The effects of fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants. *Water Research* Volume 33, Issue 11, August 1999, Pages 2561-2568, U.S.A.

**Kurbus, T., Slokar, Y. M., Le Marechal, A. M., Voncina, D. B. 2003.** The use of experimental design for the evaluation of the influence of variables on the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV treatment of model textile waste water, *Dyes and Pigments*, 58, 171-178.

- Kye Hong, Kong-Un, K., Kyung-Hee, L., Noh-Hee, J. 2001.** Mixed Micellization of Anionic Amonium Dodecyl Sulfate and Cationic Octadecyl Trimetil Ammonium Chloride, Bull. Korean Chem. Soc., 22 (9), 1009-1014.
- Lacasse, K., Baumann W. 2004.** Textile Chemicals: Environmental Data and Facts, pg.152, Springer, Germany.
- Lee, Y., Lee C. ve Yoon, J. 2004.** Kinetic and mechanism of DMSO (dimethylsulfoxide) degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, Wat. Res., 38, 2579-2588.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M. 1993.** Photochemical Processes for Water Treatment, Chem. Rev., 93, 671-698.
- Lewis, M. A. 1991.** Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals: a review and risk assessment. Water Res., 25, 101-113.
- Leisewitz, A and Schwarz, W. 1997.** Stoffströme endokrin wirksamer Industriechemikalien. Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Forschungsbericht 106 01 076. Dezember 1997.
- Liwarska-Bizokojc, E., Miksch, Korneliusz, Malachowska-Jutz, A. ve Kalka, J. 2005.** Acute toxicity and genotoxicity of five selected anionic and noionic surfactants, Chemosphere, 58, 1249-1253.
- Malley, Jr., J. P, Shaw, J. P., Ropp, J. R. 1995.** Evaluations of Byproducts by Treatment of Groundwaters with Ultraviolet Irradiation. AWWARF and AWWA, Denver, CO, USA.
- Mangas, E., Vaquero, M. T., Comellas, L. and Broto-Puig, F. 1998.** Analysis and fate of aliphatic hydrocarbons, linear alkylbenzenes, polychlorinated biphenyls and plicyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge amended soils, Chemosphere, 36, 61-73.
- Masten, S. J., Davies, S. H. R., 1994.** The Use of Ozonation to Degrade Organic Contaminants in Wastewaters, Env.Sci.Technol., 28, 180A-185A.
- McKnight, D. M., Aiken, G. R. 1998.** Sources and age of aquatic humus, In: Aquatic Humic Substances: Ecology and Biogeochemistry, eds., D. O. Hessen and L. J. Tranvik, Ecological Studies, 133, 9-39, Springer-Verlag, Berlin.
- McLeese, D. W., Zitko, V., Sergeant, D. B., Burrige, L. ve Metcalfe, C. D. 1981.** Lethality and accumulation of alkylphenols in aquatic fauna, Chemosphere 10, 723± 730.
- Menger, F. M. ve Littau, C. A. 1993.** Gemini Surfactants: A New Class of Self Assembling Molecules, J. Am. Chem. SOC. 115, 10083-10090.
- Muruganandham, M. and Swaminathan, M. 2004.** Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV– H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, Dyes Pigments, 62, 269-275.

**Myers, D. 2006.** Surfactants Science and Technology, Part 1.6, pg 21-22, Third Edition, Canada.

**Namboodry, C. G. ve Walsh, W. K. 1996.** Ultraviyoleet/hydrogen peroxide system for decolorization spent reactive dye bath wastewater, Am. Dyest. Rep., 85, 15-25.

**NSF (National Science Foundation), 1991.** NSF Standard 55: Ultraviolet Water Treatment Systems. Ann Arbor, MI, USA.

**OSPAR Comission, 2009.** Background document on nonylphenol/nonylphenol ethoxylates, Update 2009 Sweden.

**Servos, M. 1999.** Review of aquatic toxicity, estrogenic responses and bioaccumulation of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates, Water Qual. Res. J. Can. 34, pp. 123-177.

**Parsonss, S. 2004.** Advanced Oxidation Processes For Water and Wastewater Treatment. The International Water Association (IWA), London

**PANNA (Pesticide Action Network North America), 2001.** Nonylphenol Etoxylates. Accessed 9/30/2011. UK Environment Agency.

**Pera-Titus, M., Molina, V., Banos, M. A., Gimenez, J., Esplugas, S. 2004.** Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. Appl. Catal. B-Environ., 47, 219-256.

**Pirkanniemi, K., Sillanpaa, M. 2002.** Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: A review. Chemosphere 48, 1047-1060.

**Porter, A., Hayden, N. 2001.** Processes Affecting the Fate of Nonylphenol During Wastewater Treatment: In Proceedings of 2<sup>nd</sup> International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water, The National Groundwater Association, Minneapolis, MN., October 9-11.

**Porter, A. J., Hayden, N. J. 2004.** Nonylphenol in the environment: A critical review, University of Vermont Dept. Of Civil and Environmental Engineering, Burlington VT 05405.

**Qualls, R.G., Johnson, J.D. 1985.** Modeling and Efficiency of Ultraviolet Disinfection Systems. Water Res., 19(8), 1039-1046.

**Pagano, M., Lopez, A., Volpe, A., Mascolo, G. ve Ciannarella, R. 2008.** Oxidation of Nonionic Surfactants by Fenton and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV Process, Environmental Technology, 29:4, 423- 433.

**Raoul, Z., Jiding X. 2005.** Gemini Surfactant Synthesis, Interfacial and Solution Phase Behavior, and Applications, Marcel Dekker Inc, New York.

**Ravina, M., Campanella, L. ve Kiwi, J. 2002.** Accelerated mineralization of the drug diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor. Water Res., 36, 3553-3560.

**Ravey, J. C., Stebe, M. J. 1994.** Properties of fluorinated non-ionic surfactant-based systems and comparison with non-fluorinated systems, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 84, 11-31.

**REACH Annex XVII, 2010.** Restrictions nonylphenol and its ethoxylates guidance note.

**Rosen, M. J. 1989.** *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley and Sons, New York.

**Sanz, J., Lombrana, J. I., de Luis, A. M., Varona, F. 2003.** UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> chemical oxidation for high loaded effluents: A degradation kinetic study of LAS surfactant wastewaters, *Environmental Technology*, 24 (7), 903- 911.

**Sedlak, D. L., Andren, A. W. 1991.** "Aqueous-Phase Oxidation of Polychlorinated Biphenyls by Hydroxyl Radicals", *Environ. Sci. Technol.*, 25, 25, 1419-1427.

**Scott, M. J., Jones, M. N. 2000.** The Biodegradation of Surfactants in the Environment, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1508, 235-251.

**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 , 1033–1049.

**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.

**Schmitt, T. M. 2001.** *Analysis of surfactants*, second edition revised and expanded, BASF Corporation Wyandotte, Michigan, ISBN: 0-8247-0449-5.

**Schramm, L. L. 2000.** *Surfactants: Fundamentals and applications in the petroleum industry*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.

**SEPA, 2011.** Scottish Environment Protection Agency. Accessed 9/22/2011.

**Soares, A., Guieysse, B., Jefferson, B., Cartmell, E., Lester, J. N. 2008.** *Environ. Int.* 34, 1033-1049.

**TemaNord, 1996.** *Chemicals with Estrogen-like Effects*. Nordic Council of Ministers, Copenhagen 1996. ISBN 92 9120 918 X.

**TenEyck, M. C., Markee, T. P. 2007.** Toxicity of nonylphenol, nonylphenol monoethoxylate, and nonylphenol diethoxylate and mixtures of these compounds to *Pimephales promelas* (fathead minnow) and *Ceriodaphniadubia*, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 53, 599 -606.

**Tondre, C., Caillet, C. 2001.** Properties of the amphiphilic films in mixed cationic/anionic vesicles: a comprehensive view from a literature analysis, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 115-134.

**UBA, 2001.** BAT Reference Document-Germany.

**US EPA, 1999.** Ambient aquatic life water criteria for nonylphenol– draft, EPA 822-R-03-029, United States Environmental Protection Agency, Washington DC, 2004. Available at <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/nonylphenol/draft-nonylphenol.pdf>. USEPA, Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual. EPA 815-R-99-014, Office of Water, Cincinnati, OH.

**UNESCO, 2009.** The United Nations World Water Development Report 3: water in a Changing World. World Water Assessment Programme, 1-349. UNESCO-Publishing and Earthscan, London.

**US Environmental Protection Agency, 2012.** DfE's Standard and Criteria for Safer Chemical Ingredients. August 20, <http://www.epa.gov/dfe/pubs/projects/gfcp/index.htm#Standard>

**U.S. Environmental Protection Agency, 2012.** Design for the Environment Program. DfE Alternatives Assessment for Nonylphenol Ethoxylates. May 2012. <http://www.epa.gov/dfe/pubs/projects/npe/aa-for-NPEs-final-version5-3-12.pdf>, Accessed: 7/11/2012.

**Weavers, L.K., Ling, F.H., Hoffmann, M.R. 1998.** Aromatic compound degradation in water using a combination of sonolysis and ozonolysis. *Environ.Sci.T echnol.*, 32, 2727-2733.

**Weavers, L.K., Malmstadt, N., Hoffmann, M.R. 2000.** Kinetics and mechanism of pentachlorophenol degradation by sonication, ozonation and sonolytic ozonation. *Environ. Sci. Technol.*, 34(7), 1280-128.

**Ying G.-G., Williams B., Kookana R. 2002.** Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates-a review, *Environ. Int.* 28, 215-2.

**Ying, G.-G. 2006.** Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment, *Environment International*, 32, 417-431.

**Yonar, T. 2005.** Fotokimyasal Oksidasyon Yöntemiyle Organik Kirliliklerin Giderilmesi ve Bu Yöntemin Küçük Yerleşim Bölgelerinden Kaynaklanan Atıksulara Uygulanması, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Bursa, 194 s.

**Zepp, R. G., Hoigne, J., Bader, H. 1987.** Nitrate-Induced Photooxidation of Trace Organic Chemicals in Water, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 443-450.

**Zhao, G. X., Zhu, B. Y. 1995.** Surfactant Adsorption and Aggregation, *J. Dispersion Science and Technology*, 16(5), 305-332.

**Zhou, H. and Smith, D. W. 2002.** Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment, *J. Environ. Eng. Sci.*, 1, 247-26.

**Zwinter, C., Krimmel, F. H. 2000.** Oxidative treatment of pharmaceuticals in water, *Water Res.*34, 1881.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hatice GÜRSES  
Doğum Yeri ve Tarihi : Ankara, 16/09/1990  
Yabancı Dili : İngilizce (İleri Düzey) , İtalyanca (İleri Düzey)

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Bahçelievler Deneme Lisesi ( YDA Lise ),2008  
Lisans : Uludağ Üniversitesi Fen Ed. Fak. Kimya Bölümü, 2013  
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi Müh. Fakültesi Çevre Mühendisliği,  
: Università degli Studi di Salerno ( Tez Aşaması), 2016

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : ÇEDFEM Mühendislik Hizmetleri, Çevre Analiz Laboratuvarı,  
Analist, 2015 (6 ay)  
İletişim (e-posta) : gurses.hatice90@gmail.com



