



Removal of natural organic matters from aquatic environment by catalytic ozonation processes with silver nanoparticles: Determination of ozonation products

Alper Alver*¹, Aylin Altınışık Tağaç², Ahmet Kılıç¹

¹Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Aksaray University, Aksaray, 68100, Turkey

²Department of Chemistry, Faculty of Science, Dokuz Eylül University, Izmir, 35390, Turkey

Highlights:

- Humic acid solutions are not fully mineralized after catalytic ozonation.
- Intermediate products formed during catalytic ozonation are identified.
- Depending on the aromatics of organic matter, the treatment efficiency varies.

Keywords:

- Natural organic matter
- Humic acid
- Ozone
- Nanoparticle
- Trihalomethane
- Haloacetic acid
- Intermediate.

Article Info:

Research Article
Received: 16.06.2019
Accepted: 24.01.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.578481

Acknowledgement:

We would like to thank Aksaray University Environmental Engineering Department for the support of this publication. Also, we thank Emine BAŞTÜRK for technical support in laboratory studies.

Correspondence:

Author: Alper Alver
e-mail:
alperalver@gmail.com
phone: +90 382 288 3630

Graphical/Tabular Abstract

	Oxidation by-products
Ethylbenzene	4-Heptyloxyphenol
P-Propyltoluene	Hydroxydione
Propanoic acid	(2E)-3-Methyl-2-penten-1-ol
Carboxylic acid	Benzaldehyde
Aminocaproic acid	2,4-dihydroxy-6-(2'-oxoheptyl)benzaldehyde
Hexenoic acid	2-Octyltetrahydrofuran
2-Hydroxyheptanoic acid	Oxolane-2-peroxol
Isopropyl Acetate	Oxirane
Acetonylacetone	
Methyl cyclopropane carboxylate	Spiro[bicyclo[2.2.1]heptane-2,1'-cyclopropane]-5-ene

Table A. Oxidation by-products in humic acid solutions oxidized with the AgNP@MMT/O₃ process

Purpose: In catalytic ozonation processes, the ultimate aim is to oxidize the pollutant to the end product, but as a result of the chain oxidation reactions, some intermediates cannot be oxidized to the end product, and after disinfection of the effluent waters, some toxic/carcinogenic/mutagenic intermediates may occur. This study focuses on the oxidation by-products that occur during the removal of natural organic matter from the aquatic environment through catalytic ozonation processes.

Theory and Methods:

In this study, the treatment of humic acid (HA) solutions that represent natural organic materials in surface waters and prepared synthetically, by montmorillonite enriched with silver-based nanoparticles (AgNP@MMT) catalyzed ozonation processes was investigated. In the treatability experiments, the effects of different doses of catalysts on humic acid degradation were investigated. Also, catalytic ozonation performance was investigated in the presence of tert-butyl alcohol (TBA) known as an organic radical scavenger. After the catalytic ozonation experiments, excess chlorine was added to sub-samples that was taken the reactor effluent and allowed to incubate. Thus, the formation of oxidation by-products has been achieved. Trihalomethane (THM) and Haloacetic Acid (HAA) species formed by the disinfection process with chlorine were analyzed quantitatively and other oxidation intermediates were determined qualitatively.

Results:

Degradation of HA and changes in aliphatic-aromatic structure were observed in treatment studies where catalyst doses were changed. The variability in the removal of DOC depending on the increase in the amount of catalyst was between 67.80-76.61%. Besides, the presence of •OH radicals in heterogeneous catalytic ozonation has been indicated using TBA, known as organic radical scavengers. The formation potential of THM and HAA was decreased by a maximum of 79.50% and 80.40% depending on the catalyst dose and time increase. UV₂₂₀₋₂₇₂ results showed that high molecular weight HAs catalytically degraded to low molecular weight organic compounds. Small molecular weight intermediates resulting from the degradation of HA by catalytic ozonation react with •OH in the medium and form different intermediate product groups. When the structure of the intermediates detected in the environment was examined, it has seen that generally aldehyde, ketone and acid groups were dominant.

Conclusion:

The use of AgNP@MMT catalyst in ozonation of humic substances increased the oxidation of organic compounds in water. When TBA was added, HA degradation performance inhibited by 40-56%. Reactions of low molecular weight DOMs with chlorine resulted in different oxidation intermediates as well as THMs and HAAs. In catalytic ozonation, the removal of DOC was increased due to the increase in catalyst dose, thereby reducing THMFP and HAAFP. In addition, 19 qualitative oxidation by-products were identified.



Gümüş nanopartiküller eşliğinde katalitik ozonlama prosesleri ile sucul ortamdan doğal organik maddelerin giderimi: Ozonlama ürünlerinin belirlenmesi

Alper Alver*¹, Aylin Altınışık Tağaç², Ahmet Kılıç¹

¹Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 68100 Merkez Aksaray, Türkiye

²Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 35390, İzmir, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- Hümik asit çözeltileri katalitik ozonlanma sonrasında tamamen mineralize olmamaktadır
- Katalitik ozonlama sırasında oluşan ara ürünler tanımlanmıştır
- Organik maddenin aromatik yapısına bağlı olarak artırım verimliliği değişmektedir

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 26.04.2019

Kabul: 24.01.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.578481

Anahtar Kelimeler:

Doğal organik madde,
hümk asit,
ozon,
nanopartikül,
trihalometan,
haloasetik asit,
ara ürün

ÖZET

Bu çalışmada, yüzeysel sulardaki doğal organik maddeleri temsilen sentetik olarak hazırlanmış hümk asit (HA) çözeltilerinin gümüş bazlı nanopartiküllerle zenginleştirilmiş montmorillonit (AgNP@MMT) katalizörlüğünde ozonlama prosesleri ile artırılabilirliği araştırılmıştır. Katalizör dozlarının değiştirildiği artırım çalışmalarında doğal organik maddenin (DOM) bozunumu ve alifatik-aromatik yapısındaki değişimleri izlenilmiştir. Katalizör miktarındaki artışa bağlı olarak ÇOK giderimindeki değişkenlik %67,80-76,61 arasında olmuştur. Ayrıca heterojen katalitik ozonlamada •OH radikallerinin varlığı organik radikal harcayıcı olarak bilinen tert bütül alkol (TBA) kullanılarak kanıtlanmıştır. Arıtma işlemi sonrasında çıkış suları klorla dezenfeksiyon işlemine tabi tutulmuş ve oluşan Trihalometan (THM) ve Haloasetik Asit (HAA) türleri kantitatif olarak diğer oksidasyon ara ürünleri ise kalitatif olarak tespit edilmiştir. THM ve HAA oluşum potansiyelleri, katalizör dozu ve süre artışına bağlı olarak maksimum %79,50 ve %80,40 oranında azalmıştır. Katalitik ozonlama ile HA'nın bozunumu sonucunda oluşan küçük molekül ağırlığına sahip ara ürünler, ortamdaki •OH ile tekrar reaksiyona girmekte ve farklı ara ürün gruplarını oluşturmaktadır. Ortamda tespit edilen ara ürünlerin yapısı incelendiğinde genel olarak aldehit, keton ve asit gruplarının baskın olduğu görülmüştür. Analiz sonuçları oluşan en önemli aldehitler arasında Benzaldehit ve 2,4-dihidroksi-6- (2'-oksoheptil) benzaldehit'in olduğunu göstermiştir.

Removal of natural organic matters from aquatic environment by catalytic ozonation processes with silver nanoparticles: Determination of ozonation products

H I G H L I G H T S

- Humic acid solutions are not fully mineralized after catalytic ozonation
- Intermediate products formed during catalytic ozonation are identified
- Depending on the aromatics of organic matter, the treatment efficiency varies

Article Info

Research Article

Received: 16.06.2019

Accepted: 24.01.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.578481

Keywords:

Natural organic matter,
humic acid,
ozone,
nanoparticle,
trihalomethane,
haloacetic acid,
intermediate

ABSTRACT

In this study, the treatment of humic acid (HA) solutions that represent natural organic materials in surface waters and prepared synthetically by montmorillonite enriched with silver-based nanoparticles (AgNP@MMT) catalyzed ozonation processes was investigated. Degradation of natural organic matter and changes in aliphatic-aromatic structure were observed in treatment studies where catalyst doses were changed. The variability in the removal of DOC depending on the increase in the amount of catalyst was between 67.80-76.61%. In addition, the presence of OH radicals in heterogeneous catalytic ozonation, has been indicated using tert-butyl alcohol (TBA), known as organic radical scavengers. Trihalomethane (THM) and Haloacetic Acid (HAA) species formed by the disinfection process with chlorine were analyzed quantitatively and other oxidation intermediates were determined qualitatively. The formation potential of THM and HAA was decreased by a maximum of 79.50% and 80.40% depending on the catalyst dose and time increase. Small molecular weight intermediates resulting from the degradation of HA by catalytic ozonation react with •OH in the medium and form different intermediate product groups. When the structure of the intermediates detected in the environment was examined, it has seen that generally aldehyde, ketone and acid groups were dominant. Analysis results showed that the most important aldehydes were benzaldehyde and 2,4-dihydroxy-6-(2'-oxoheptyl)benzaldehyde

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Tüm yüzeysel ve yeraltı su kaynakları bünyesinde doğal organik maddeleri (DOM) ihtiva etmektedir; bu maddeler su arıtımında, özellikle dezenfeksiyon gibi temel işlemlerin davranışlarını pek çok yönden etkileyebilirler. DOM'ların klorla reaksiyonu sonucunda dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) oluşmaktadır ve bu sebeple dezenfeksiyon yan ürünü öncülere olarak isimlendirilirler [1]. DYÜ'ler tehlikeli mikro kirleticilerdir ve US EPA listesinde zehirli ve öncelikli tehlikeli kirleticiler olarak sınıflandırılmışlardır [2]. Dünya Sağlık Örgütü bazı DYÜ'lerin içme sularındaki varlığı için sınır değerler belirlemiştir. Toksisiteleri, tehlikeli karakterleri ve çevre üzerindeki artan toplumsal kaygıları nedeniyle DYÜ'lerin içme suyu şebekesine karışmadan önce uzaklaştırılmaları gerekmektedir. DYÜ'lerin oluşumuna sebep olan iki ana etken dezenfektan ve DOM'lardır. DYÜ'leri gidermek için de öncülere olan DOM'ları gidermek en mantıklı çözümdür. DOM'ların giderilmeleri için yapılarının bilinmesi önemlidir fakat bu konuda çok az bilgi mevcuttur. Sucul ortamda DOM'ların %95'i çözünür formda bulunmaktadır ve bu çözünür formun büyük bir kısmını hümkik asitler oluşturmaktadır.

Güçlü bir oksidan/dezenfektan olarak bilinen ozon, kirli sulardaki toksik organik bileşikleri parçalamada yaygın olarak kullanılır. Ozon, organik ve inorganik bileşikler en kararlı oksidasyon durumlarına oksitleyebilmektedir. Pratikte ozon ikili, üçlü ve aromatik bağların ayrılmasında çok etkilidir, fakat tekli bağlarla alifatik bileşiklere karşı çok düşük reaktivite gösterir. Düşük reaktivitesi ve seçiciliğinden dolayı ozonun organik kirleticilerin gideriminde kullanımı sınırlıdır ve içme suyundaki pek çok mikro kirleticiler ozona karşı dirençlidir. Ayrıca ozon, uzun reaksiyon periyotlarında sudaki brom iyonları ile reaksiyona girerek karsinogen olduklarından şüphelenilen bromat türleri oluşturma potansiyeline de sahiptir. Sucul ortamdaki hümkik asitlerin ozonla oksidasyonu sırasında Fe^{2+} ve Ag^{2+} gibi geçiş metallere kullanılmasıyla serbest radikal türlerinin oluşumu sağlanır ve reaksiyonlar katalizlenir. Heterojen katalizörlerin oluşturulmasında kil, montmorillonit, tüf, ponza vb. birçok destek materyali kullanılmaktadır [3, 4]. Katalitik ozonlama prosesleri, tekil ozonlamaya göre çözünmüş organik karbon (ÇOK) giderim verimliliğini arttırmada, yani DYÜ oluşumunu azaltmada daha etkililerdir. İleri oksidasyon proseslerinde sadece ozon ve hidrojen peroksit gibi birincil oksidanlar değil, hidroksil radikalleri gibi ikincil oksidanlar da kullanılır. Bu prosesler, su ve atık su arıtımlarında hem kimyasal oksidasyonun gücünü artırmak hem de ozon oksidasyonunun seçiciliğinin üstesinden gelmek için geliştirilmiş olup uygulanmaktadır [5, 6]. Oksidanlarla birlikte sıvı veya katı katalizörlerin kullanılmasına katalitik oksidasyon prosesleri denilmektedir. Katalitik oksidasyon prosesleri eskiden beri ilaçlar [7], pestisitler [8], fenoller [9], aromatik hidrokarbonlar [10] ve organik asitler [11, 12] gibi ozona karşı dirençli bileşiklerin degradasyonunda kullanılmaktadır. Aktif karbonlar [13], α -FeOOH [14] ve TiO_2 [15, 16] gibi etkin olduğu bilinen birçok katalizör hem

katalitik etkileri hem de adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle oksidasyon proseslerinde kullanılmaktadır. İleri oksidasyon proseslerinden olan katalitik ozonlama proseslerinin temeli hidroksil radikali üretmeye dayanmaktadır [17-19]. Bu radikal reaksiyonları seçici olmadığından dolayı rekabetli reaksiyonlar birbirini engelleyebilmektedir. Bu nedenle oluşan zincirleme reaksiyonlar, kirleticinin tamamı son ürüne okside olmadan tamamlanabilmekte ve istenmeyen oksidasyon ara ürünleri oluşabilmektedir [20]. Bu oksidasyon ara ürünlerinin dezenfeksiyon işlemine tabi tutulması sonrasında ise daha toksik/karsinogenik/mutajenik ara ürünler meydana gelebilmektedir [21]. Katalitik ozonlama prosesleri üzerine literatürde yapılan birçok çalışmada "hedef kirleticilerin" giderim verimliliği ve giderim maliyeti üzerine yoğunlaşmış olsa da oluşan ara ürünler çoğu çalışmada takip edilmemiştir. Muellner [22] ve Plewa [23] tarafından gerçekleştirilen çalışmada yönetmeliklerce düzenlenmiş getirilmeyen DYÜ'lerin sitotoksik ve genotoksik etkileri belirlenmiştir. Bu sebeple katalitik ozonlama proseslerinin nihai bertaraf yöntemi olarak kullanılabilirliği halen sorgulanmaktadır. Ayrıca katalitik prosesler katalizörün cinsi, hedef kirleticiler ve çözeltinin pH değeri gibi parametrelerden etkilenmektedir ve bu nedenle reaktif ara ürünleri izlemek için etkili yöntemler geliştirmek zordur. Kozari, Paloglou [24], atık suların ozon ve ozon/hidrojen peroksit sistemleri ile çeşitli deneysel koşullar altında haloasetonitrillerin, halonitrometanların ve haloopropanların oluşum potansiyellerini araştırmışlardır. DYÜ'lerden kaynaklanabilecek olası riskleri sitotoksikite ve genotoksikite hesaplamalarıyla tahmin edilmeye çalışmışlardır. Yüksek ozon dozları sitotoksikiteyi ve arıtılmış atık suların genotoksikitesini azaltmıştır. Bromid varlığı, bromo-DBP oluşumunu, sitotoksikite ve genotoksikiteyi arttırmıştır. Atık sulardaki partikül fraksiyonu DBP'lerin oluşumuna ve sonuç olarak toksisitelerine önemli ölçüde katkıda bulunmuştur.

Bu çalışmada içme suyu kaynaklarında bulunan doğal organik maddeleri temsilen sentetik olarak hazırlanmış hümkik asit çözeltilerinin gümüş bazlı nanopartiküllerle zenginleştirilmiş montmorillonit ($AgNP@MMT$) eşliğinde katalitik ozonlama prosesleri ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Arıtım sonrasında çıkış suları klorlanarak oluşan ara ürünleri belirlenmiş ve tespit edilen ara ürünlerin doğal organik maddenin alifatik ve aromatik yapısı ile ilişkilendirilmesine dair bir strateji geliştirilmiştir. Tekil ozonlamanın ve katalitik ozonlamada katalizör dozu değişiminin doğal organik maddenin bozunumu ve ara ürün oluşumu üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Malzemeler (Materials)

Hedef organik kirleticiler olarak belirlenen hümkik asit (HA) çözeltileri Sigma Aldrich (Darmstadt, Almanya) marka sodyum tuzundan (H16752) hazırlanmıştır. Yüzeysel sularda bulunan organik madde konsantrasyonları dikkate alınarak belirlenen HA konsantrasyonları, toz halindeki hümkik asitin

0,1 N NaOH çözeltisi kullanılarak çözdürülmesiyle hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan Aldrich HA'nın bazı fiziksel özellikleri literatürde belirtilmiştir [25]. Hazırlanan çözeltiler 0,45 µm gözenek boyutlu filtre kağıdından süzülerek deneylerde kullanılmıştır. 10 mg L⁻¹ HA çözeltisi, 3,722 ± 0,281 mg L⁻¹ ÇOK olarak karakterize edilmiştir. Stok çözeltilerin hazırlanmasında ve seyreltmeler için kullanılan ultra saf su (≥18 MΩ-cm) Milli-Q Reference (Darmstadt, Almanya) cihazı ile üretilmiştir. Gaz kromatografisi (GC) analizlerinde çözücü olarak Metil tersiyer butil eter (Sigma-Aldrich Co. LLC., Almanya) kullanılmıştır. H₂SO₄, NaOH ve Na₂S₂O₃ gibi çalışmada kullanılan diğer kimyasal maddeler analitik veya daha yüksek saflıkta tercih edilmiştir. Montmorillonit Fluka'dan (A.B.D.) tedarik edilmiştir ve özellikleri daha önce yapılan çalışmalarımızda özetlenmiştir [26]. Gümüş nitrat ise (%99,98) Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından satın alınmıştır. Katalizörün sentezlenmesi içeren tüm basamaklarda deiyonize su kullanılmıştır.

2.2. Katalizörün Hazırlanması (Preparation of Catalyst)

H₂SO₄ ile aktive edilmiş (MMT-KSF) kil çözeltisi, kil tabakalarının ayrılması için 3 saat oda sıcaklığında saf su içerisinde bekletilmiştir. Ag⁺ iyonunun derişimi 25 mg L⁻¹ olacak şekilde AgNO₃ eklenerek 3 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Üç saatin sonunda karışım liyofilizatörde kurutulmuş katalizör hazırlanmıştır.

2.3. Deneysel İşlem (Experimental Procedure)

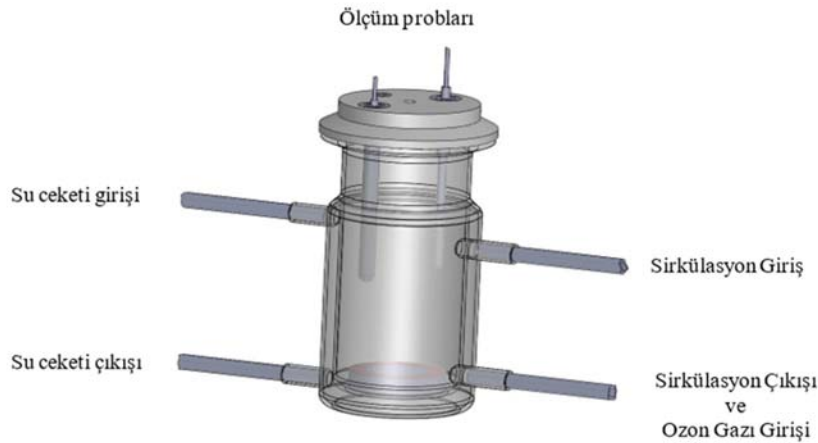
Reaktörün tamamı camdan ve bağlantı noktaları ise teflon malzemeden üretilmiştir. Ozon ile deney düzeneğinde kullanılan malzemelerin reaksiyona girmesini engellenmek amacıyla tüm parçalar cam, 316-çelik ve teflon materyallerden seçilmiştir. Deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 1'de verilmiştir.

Ozonlama deneylerinde, oksijen tüpünden çıkan gaz nem tutucudan geçirildikten sonra debimetre tarafından sağlanan kontrollü akışla PRO DO 20 marka ozon jeneratörüne

(PRODA Grup, Türkiye) beslenerek istenilen konsantrasyonlarda ozon gazı üretilmiştir. Üretilen ozon gazı yine debimetre kullanılarak 0,333 g/dk akış hızında reaktör içerisindeki PTFE poröz difüzör vasıtası ile sucul ortamda çözdürülmüştür. 1 litre hacmindeki ozon reaktöründen kaçan ozon gazının absorbe edilmesinde, reaktörü takip eden ve içinde %10'luk KI çözeltisi bulunan 2 adet seri bağlı 250 ml hacmindeki gaz yıkama şişeleri kullanılmıştır. Ozonlama deneylerinde, sucul ortamda ozon istenilen seviyeye geldikten sonra hümik asit çözeltisi ortama ilave edilmiş ve sistem kesikli olarak sucul ortamdaki ozon gazı tükenene kadar işletilmiştir. Reaktörde tam karışım, hızı ayarlanabilir mekanik karıştırıcı ile sağlanmıştır. Sucul ortamda çözülmüş ozon gazı konsantrasyonları, ASTM D7677 standartına uygun olarak seçici membran metodu ile çalışan Jumo Aquis 500 AS (Jumo GmbH & Co, Almanya) ozon analizörü ile gerçekleştirilmiştir [27]. Kullanılan ozon analizörünün doğruluk testleri SM 4500-O₃ B İndigo Metodu [28] ile karşılaştırılmalı olarak gerçekleştirilmiştir ve kullanımı uygun bulunmuştur. Deneyler sırasında zamana karşı alınan örneklere 0,025 M susuz sodyum sülfid (Na₂SO₃) ilave edilerek ozonun aktivitesi durdurulmuş ve santrifüjlenerek UV₂₂₀, UV₂₅₄, UV₂₇₂ ve ÇOK analizleri gerçekleştirilmiştir. Reaktör içerisindeki çözülmüş ozon, sıcaklık ve pH değerleri sürekli olarak takip edilmiştir. Diğer parametrelerin zaman içindeki değişimini takip etmek için her 2 dakikada bir ozon reaktöründen örnekler (10 mL) alınmıştır. Alınan örnekler Standart Metotlar 5710 B'ye göre hazırlanan 5 mg/mL'lik stok sodyum hipoklorit çözeltisi ile klorlanarak inkübasyona bırakılmıştır [28]. Klorlama inkübasyon sonrasında ortama eklenen klorun sınırlayıcı etki yaratmadığını kontrol etmek amacıyla bakiye klor Sigma Aldrich Quantofix klor test kitleri ile analiz edilmiştir.

2.4. Ekstraksiyon Metodu (Extraction Procedure)

Su örneklerindeki bileşiklerin ekstraksiyonu, literatürde belirtilen metotların modifiye edilmesi ile gerçekleştirilmiştir [29, 30]. 25 mL örnek, Supelclean LC-C18 katı faz ekstraksiyon kartuşu ve Oasis HLB kartuşlarından geçirilmiştir. Kartuşlar, 10'ar mL metil



Şekil 1. Deney düzeneği (Experimental set-up)

terşeri butil eter (MTBE), metanol ve su ile şartlandırılmıştır ve örnekler, akış hızı 3-5 mL/dk olacak şekilde kartuşlardan geçirilmiştir. Katı faz ekstraksiyon kartuşlarına absorbe olan bileşenler, 10 mL MTBE kullanılarak ekstrakte edilmiş ve susuz sodyum sülfat kullanılarak susuzlaştırılmıştır. Daha sonra alınan örnekler yüksek saflıkta azot gazı ile 100 µL olacak şekilde konsantre edilmiştir. Son olarak örnekler, hekzan kullanılarak 500 µL'ye tamamlanarak GC-MS için hazır hale getirilmiştir. Kontrol örnekleri aynı deneysel koşullarda analiz edilmiştir.

2.5. Analitik Metotlar (Analytical Methods)

Su örneklerindeki toplam organik karbon (çözünmüş organik karbon) miktarı Standart Metotlar 3510 B'de tanımlanan yüksek sıcaklıkta yakma metoduna göre Shimadzu TOC-VCPN/TNM-1 cihazı (Tokyo, Japonya) kullanılarak saptanmıştır [28]. Toplam organik karbon; toplam karbon ve inorganik karbon farkı alınarak hesaplanmıştır.

Spektrofotometrik ölçümler 1 cm'lik kuvars hücreye sahip Shimadzu UV-1280 UV-VIS spektrofotometre cihazı (Tokyo, Japonya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerde girişime sebep olabilecek yüzer maddeler 0,45 µm membran filtreden süzülerek ve santrifüjlenerek elimine edilmiştir. Bu ölçümler, oksidasyon sırasında DOM'un alifatik ve aromatik yapısında meydana gelen değişiklikleri göstermek için zamana bağlı olarak alınan her örnekte gerçekleştirilmiştir. UV₂₅₄ değerinin hümkik maddeler gibi yüksek moleküler ağırlığına sahip organik maddelerin hidrofobikliğinin ve alifatik içeriğinin tespitinde kullanılan önemli bir temsil edici parametre olduğu ortaya konulmuştur [31]. UV₂₂₀ değeri ise okside olmuş organik madde fraksiyonlarının molekül ağırlığı dağılımını göstermektedir [32]. Bunun yanında UV₂₇₂ değeri, DOM molekülü ile klor arasındaki reaksiyonlar sırasında fenolik ve hidroksil gibi fonksiyonel gruplar içeren aromatik yapıların bozulmasına karşılık DOM'un UV absorpsiyonunda meydana gelen kayıpları göstermektedir [33]. Klorlanmış çıkış suyu

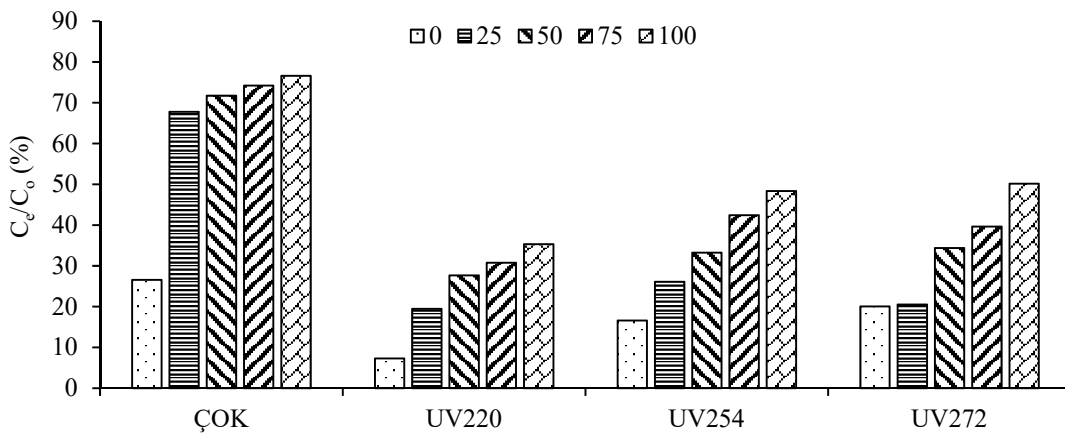
örneklerinde oksidasyon ara ürünlerinin kalitatif analizi, Shimadzu GC QP2010 Plus/MS cihazı ve Restek marka RTX-5 (60m*0,25mm*0,10µm) analitik kolonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta (%99,99) helyum gazı kullanılmış olup gaz akış debisi 1 mL/dk'ya ayarlanmıştır. 2 µL hacimdeki örneğin enjeksiyonu splitless moda ve enjektör sıcaklığı 280 °C olarak gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık programı, 40 °C'de başlayarak 3 dk. sabit tutulmuş ve sonrasında dakikada 2,5 °C artışla 260 °C'ye yükseltilmiş ve 5 dk. sabit tutulmuştur. İyon kaynağı sıcaklığı 260 °C olarak ayarlanmıştır. Kütle spektrumları 20 spektrum/sn. hızında 45-450 m/z aralığında taranmış olup çözücü kesme süresi 3 dk. olarak ayarlanmıştır.

Veri işlemleri Shimadzu GC-MS Solution yazılımında gerçekleştirilmiştir. Shimadzu GCMS Solution yazılımı parametrelerin benzerlik-tersinirlik oranlarını ve kütüphanede bulunan diğer bileşiklerle karşılaştırmalarını otomatik olarak yapmaktadır. Benzerlik ve tersinirlik değerleri %0-99,99 aralığında değişen kütle spektral eşleşme faktörleridir; değerlerin yüksek olması daha iyi bir eşleşme anlamına gelmektedir. "Benzerlik" terimi tespit edilen tüm kütlelerle kütüphane benzerliğinin ne kadar iyi eşleştiğini ve "tersinirlik" terimi ise kütüphanede bulunan kütle spektrumları ile tespit edilen kütle spektrumlarının ne kadar iyi eşleştiğini gösterir. Bu çalışmada, NIST-08 ve Wiley kütüphanesi kullanılmıştır [34, 35].

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. DOM Giderimi (Removal of DOM)

Artılabilirlik deneylerinde, farklı katalizör dozlarının hümkik asit parçalanmasına olan etkileri ortamdaki UV₂₂₀, UV₂₅₄, UV₂₇₂ ve ÇOK konsantrasyonları takip edilerek araştırılmıştır. İlk olarak HA konsantrasyonu 10 mg L⁻¹, ortam pH'sı 6,78 ve ozon dozu 10 mg L⁻¹ ayarlandıktan sonra



Şekil 2. Katalitik ozonlamada katalizör dozuna bağlı olarak parametrelerin değişimleri (t: 15 m, pH: 6,78, HA: 10 mg L⁻¹, O₃: 10 mg L⁻¹, ÇOK: 3,80 mg L⁻¹, UV₂₂₀: 1,198 Abs., UV₂₅₄: 1,410 Abs. ve UV₂₇₂: 2,358 Abs.)
The change of parameters according to catalyst dosage in catalytic ozonation (t: 15 dk., pH: 6.78, HA: 10 mg L⁻¹, O₃: 10 mg L⁻¹, DOC: 3.80 mg L⁻¹, UV₂₂₀: 1,198 Abs., UV₂₅₄: 1,410 Abs., UV₂₇₂: 2,358 Abs.)

25 ile 100 mg L⁻¹ aralığında değişen katalizör dozlarının parçalanma verimliliğine etkileri incelenmiştir. Tekil ozonlamanın yanı sıra katalizör dozunun etkisine bağlı olarak takip edilen parametrelerdeki değişimler Şekil 2'de gösterilmiştir. Katalitik ozonlama sırasında ortam pH'sı artış göstermektedir fakat değişimler %10 altında kaldığı için göz ardı edilmiştir. Katalitik ozonlama deneyleri sonrasında reaktör çıkış sularına fazla miktarda klor eklenip inkübasyona bırakılmıştır. Böylelikle oksidasyon yan ürünlerinin oluşumu sağlanmıştır.

Şekil 2'de görüldüğü gibi giderilen ÇOK'un gramı başına ozon tüketimi ortama katalizör ilavesiyle azalmaktadır. Katalizör miktarındaki artışa bağlı olarak ÇOK giderimindeki değişkenlik %67,80-76,61 arasında olmuştur. Aynı ortam koşulları altında ÇOK gideriminin ozonlama sistemine bir katalizör ilave edildiğinde tekil ozonlamadan önemli ölçüde daha büyük olduğu da görülmektedir. Tekil ozonlama yapıldığında %73,45'lik ÇOK içeriği ortamda kalmaktadır, katalizör varlığında ise aynı 10 mg O₃/3,80 mg başlangıç ÇOK oranı için ortamda kalan ÇOK %23,39'a kadar düşmektedir. Ortamdaki DOM'un moleküler ozon ve/veya •OH ile okside olmakta ve DOM'un uyarılmış 3'lü hali (³DOM) oluşmaktadır [36]. Aromatik ketonlar ve diğer karbonil içeren gruplar (örn., kumarin ve kromon kısımları) ³DOM'un oluşumunda tetikleyicidirler. ³DOM, tekli oksijen ve hidroperoksil/süperoksit gibi fotokimyasal reaktif oksijen türlerinin öncüsü olarak bilinir ve hidroksil radikallerinin de öncüsü olduğu düşünülmektedir [37]. Aktive edilmiş DOM'un daha küçük moleküllere bozunduğu ve bu moleküllerin halen UV ışığını adsorplama kapasitesi olduğundan UV değişimlerinin (organik maddenin yapısındaki değişimlerin) az olduğu düşünülmektedir. AgNP@MMT/O₃ katalizinde, hidroksil radikalleri DOM bozulmasını arttırmakta ve DOM'un daha küçük moleküllere dönüşümünü hızlandırmaktadır [38]. DOM'un tamamen mineralizasyonu (ÇOK analiziyle belirlenirse) ancak refrakter bileşiklerin varlığı ve/veya üretimi nedeniyle uzun işlem sürelerinden sonra elde edilebilir [39, 40]. Bu nedenle, katalitik ozonlama ile arıtım uygulanması sonucunda DOM'un yapısında ve moleküler özelliklerinde değişiklikler meydana gelmekte ve ekonomik ölçütler gözetildiği için çoğu zaman nihai mineralizasyonu sağlanamamaktadır.

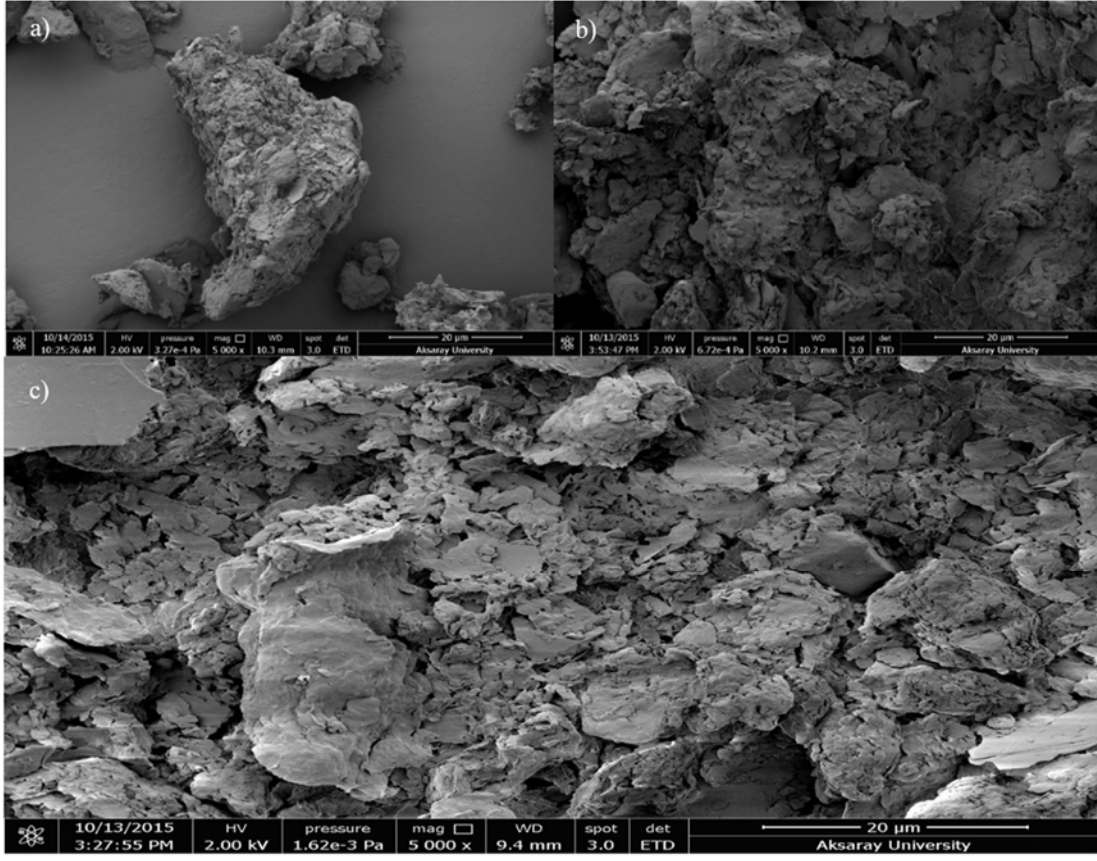
UV₂₂₀, UV₂₅₄ ve UV₂₇₂ parametrelerindeki değişime kıyasla organik madde seviyesindeki değişimler düşünüldüğünde ilk bileşiklerden daha fazla alifatik yapıya sahip ürünlerin oluştuğu ve kısmi bir mineralizasyon olduğu söylenebilir. THM ve HAA sonuçları dezenfeksiyon yan ürünlerinin öncüsü olarak bilinen organik maddenin azalmasına bağlı olarak azalmaktadır. 254 nm.'de UV absorbansı temel olarak C=C veya C=O bağları içeren organik bileşiklerin veya aromatik fonksiyonel grupların varlığını göstermektedir [40]. UV₂₅₄'ün azalması aynı zamanda •OH radikalleri için daha duyarlı olan ve daha yüksek aromatiklik ile karakterize edilen DOM kaybını ifade etmektedir. Ozon ile Ag²⁺ geçiş metali arasındaki zincirlenme reaksiyonlar ozonun katalizör yüzeyinde ayrışmasıyla başlamaktadır. Katalizörün ham haline kıyasla ozonla muamele edilmiş iken ve DOM'u

adsorbe etmiş iken ki yüzey yapısının da meydana gelen değişimleri tespit etmek amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiştir ve değişimler Şekil 3'de verilmiştir.

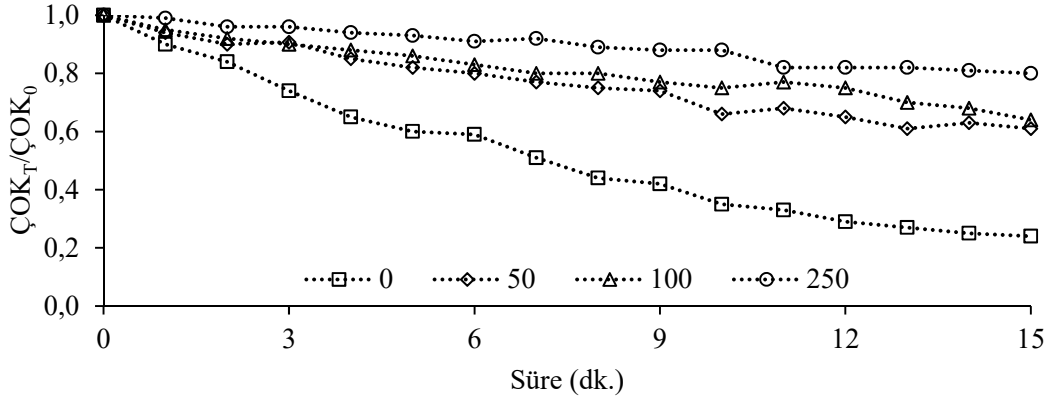
Şekil 3'te görüldüğü üzere, ham AgNP@MMT yüzeyinde düzgün olmayan partikül büyüklüğüne sahip birçok gözenekli yapı olduğu gözlemlenebilir. AgNP@MMT, heterojen katalizör olarak kullanıldıktan sonra ise yüzey morfolojisi açıkça değişmektedir. Şekil 3'ten, AgNP@MMT üzerindeki parçacıkların kenarlarının, heterojen bir katalizör olarak kullanıldıktan sonra daha pürüzsüz ve belirgin bir şekilde şekillendiği görülebilir. Ayrıca daha fazla gözenekli olduğu da söylenebilir. DOM'u adsorbe ettikten sonra ise AgNP@MMT yüzeyinde porların dolduğu ve DOM'un katalizör yüzeyini sardığı görülmektedir. Bir •OH radikal zincirinin oluşması için (1) bir elektronu O₃'e transfer eden ve en sonunda •O₃⁻ ile •OH radikallerini üreten bir başlatıcı ve (2) •OH'ı (seçici olmayan bir oksidan) •O₂⁻'ye dönüştüren bir promotör olması gereklidir [41]. Doğal ve artılmış sularla bulunması muhtemel olan bu promotörler diğer bileşiklere göre O₃ ile seçici olarak reaksiyona girmektedir. Gümüş iyonlarının ozonla reaksiyona girerek •O₂⁻ radikalini oluşturduğu böylelikle ayrışma zincirini başlattığı düşünülmektedir. •O₂⁻ radikali türleri, ozonit anyonu olan •O₃⁻ radikalini oluşturmak için bir elektronunu başka bir ozon molekülüne aktarmaktadır [42]. Bu anyon ise hemen •OH radikallerine dönüşmektedir. Gümüş iyonları, •OH radikal üretimi için O₃ ile birlikte etkisizdir fakat aromatiklerdeki benzilik hidrojenin ekstrakte edilebilirliğini kolaylaştırmaktadır. Bu çalışma AgNP@MMT/O₃ sisteminin, sucul ortamda hümik asitin oksidasyon işlemini başlatabilen uygun bir •OH radikal kaynağı olduğunu göstermiştir. •OH radikallerinin AgNP@MMT/O₃ prosesi ile DOM gideriminde etkinliğini ispatlamak amacıyla ortama 50-250 µM aralığında organik radikal harcayı tersiyer bütıl alkol (TBA) ilave edilerek ÇOK takip edilmiştir. TBA'nın hidroksil radikali ile reaksiyon hız sabiti 6,0 x 10⁸ M⁻¹ s⁻¹ iken moleküler ozon ile 3,0 x 10⁻³ M⁻¹ s⁻¹'dir. Buna ek olarak TBA, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı katalizör yüzeyinde adsorplanamamaktadır [43, 44]. Şekil 4'te gösterildiği gibi aynı işletim koşullarında TBA'nın varlığı organik moleküllerle reaksiyona giren •OH radikallerinin oluşumunu azalttığı için AgNP@MMT/O₃ prosesinde DOM giderimini engellemektedir.

3.2. Kantitatif Analizler (Quantitative Analysis)

Ozonlanmış ve ozonlanmamış hümik asit çözeltileri klorlanarak dezenfeksiyon yan ürünlerinin başlıca grupları olan THM ve HAA'ları oluşturma potansiyelleri belirlenmiştir. Katalizör dozu ve süre değişimine bağlı olarak elde edilen sonuçlar Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir. 2001 yılında Chiang vd. DOM'ların ozonla oksidasyonu üzerine yaptıkları çalışmada ozonun öncelikle büyük molekül ağırlıklı organik maddeleri hedef aldığı ve bunları daha küçük molekül ağırlıklı organik maddelere dönüştürdüğü ortaya konulmuştur [45]. Oluşan bu küçük molekül ağırlığına sahip organik maddeler üzerinde dezenfektan/oksidan maddelerin (klor) etkileri daha fazla



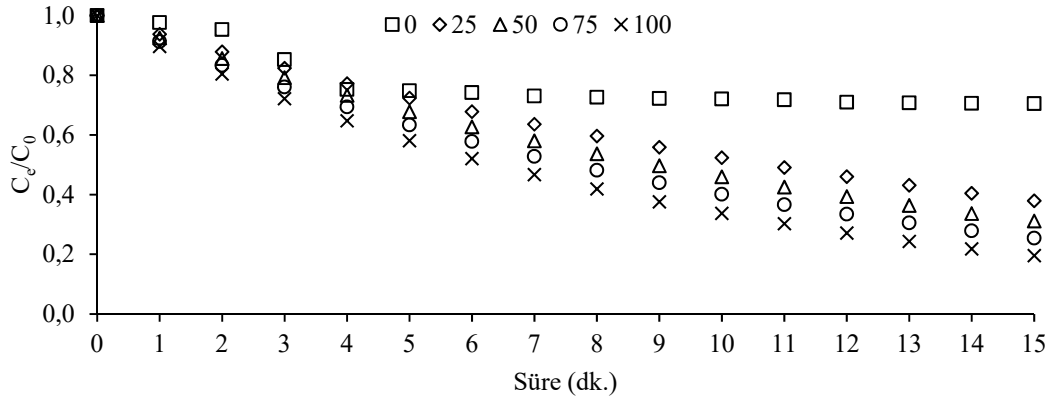
Şekil 3. AgNp@MMT katalizörünün SEM görüntüleri a) ham b) ozonlama sonrası ve c) DOM adsorpsiyonu sonrası SEM images of AgNp@MMT catalyst are (a) raw (b) after ozone and (c) after DOM adsorption.



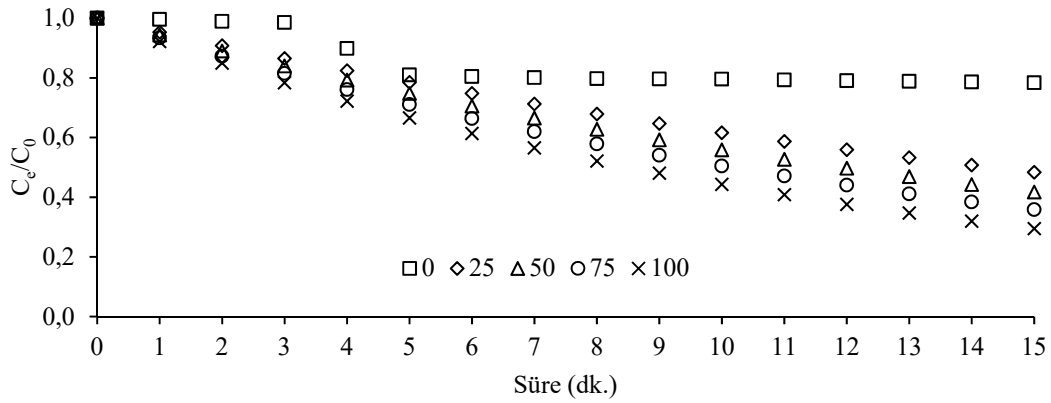
Şekil 4. TBA'nın katalitik ozonlama prosesi üzerine etkisi (HA: 10 mg L⁻¹, Katalizör: 0,050 g L⁻¹, O₃: 10 mg L⁻¹)
Effect of TBA on catalytic ozonation process (HA: 10 mg L⁻¹, Catalyst: 0.050 g L⁻¹, O₃: 10 mg L⁻¹)

olmakta ve daha fazla dezenfeksiyon yan ürünü oluşmaktadır. Bu sebeple DOM oksidasyonu için kullanılan oksidasyon yöntemlerinde nihai mineralizasyonun eldesi önemlidir, aksi halde dezenfeksiyon işlemi sonrasında daha fazla endişe verici bileşenlerin oluşması ve daha fazla kirleticinin şebekeye ulaşması ihtimalleri vardır. THM'ler, sucul sistem içerisinde bulunan HAA'ların serbest klor ile parçalanması ve parçalanma ürünlerinin serbest klor ile tekrar reaksiyona girerek bozulmasıyla oluşmaktadır [20,

46]. THMOP ve HAAOP, katalizör dozu ve süre artışına bağlı olarak azalmıştır. Bununla birlikte, HAAOP yüksek katalizör dozlarında kayda değer miktarlarda azalsa da ara ürün olarak bilinen bu gruplar ozonun zincirleme kimyasal oksidasyon reaksiyonları sırasında sürekli olarak oluştuğundan dolayı 10 dk.'dan düşük sürelerde yeterince azalmamıştır ve süre artışına bağlı olarak bir süre sonra sabit kalmıştır. Bu süre sonrasında çıkış sularında ülkemizde uygulanan THM limit değerlerine ulaşılabilmiştir.



Şekil 5. AgNp@MMT/O₃ sistemi ile HAA oluşum potansiyelinin azalımı (HAA₀: 263,632 µg L⁻¹)
HAAFP reduction with AgNp@MMT/O₃ system (HAA₀: 263,632 µg L⁻¹)



Şekil 6. AgNp@MMT/O₃ sistemi ile THM oluşum potansiyelinin azalımı (THM₀: 158,907 µg L⁻¹)
THMFP reduction with AgNp@MMT/O₃ system (THM₀: 158,907 µg L⁻¹)

3.3. Kalitatif Analizler (Qualitative Analysis)

Ozonlama sonrası çözeltideki ÇOK seviyelerinin azalması, hümitik asitlerin kısmen uçucu ürünlere ve nihai ürün olan CO₂'ye indirgenmiş olduğunu göstermiştir. Çalışmanın bu basamağında, sucul ortamda kalan oksidasyon yan ürünleri GC/MS ile kalitatif olarak analiz edilmiş ve kütüphaneler yardımıyla tanımlanmaya çalışılmıştır.

Tablo 1'de ham hümitik asit çözeltisinin, hümitik asit çözeltisinin 15 dk. boyunca ozonlanması sonrasında ve hümitik asit çözeltisinin AgNp@MMT katalizörü eşliğinde 15 dakika boyunca ozonlanması sonrasında ortamdaki DOM miktarına karşılık fazla miktarda klorlanma neticesinde oluşan bileşenler GC/MS ile tanımlanmış ve sınıflandırılmıştır. Analiz edilen örneklerde tespit edilen bileşenlerin seviyesini tahmin etmek amacıyla pik alanları ölçüt olarak kullanılmıştır.

Ozonla kimyasal oksidasyonun tipik sonucu olan ara ürünler bilinen iki mekanizma ile oluşmaktadır: (I) ozon çözünmüş maddelerle doğrudan reaksiyona girebilmekte veya (II) •OH radikalleri gibi ikincil oksidanlar oluşturmak üzere

ayrışmakta ve bu oksidanlar daha sonra ozon tüketimi ile birlikte bir dizi radikal zincir reaksiyonuna yol açabilmektedir [31]. Ozon molekülü, hümitik asitler gibi kompleks aromatik bileşikler üzerinde oldukça seçici etki göstermektedir. Reaksiyon mekanizması ortamda bulunan bileşenlerin doğasına ve ortam koşullarına bağlıdır.

Ozon, hümitik asit üzerine elektrofilik atağı sonucunda aromatik halkanın açılmasına yol açmaktadır. Dolayısıyla reaksiyonun ilk adımı aromatik halkanın hidroksilasyonudur ve ilk adımda ozon tüketimi önemlidir. Bir sonraki adım ise çok daha yavaştır ve muhtemelen daha az miktarda ozon tüketmektedir. İkinci adım ise aromatik halkanın parçalanmasıyla oluşan asit ve aldehit tipindeki doymamış alifatiklerin ozonlanması ile ilgilidir. Son adım ise ozon tarafından daha uzun sürede bozunabilen doymuş oksijenli ürünlerin oksidasyonu ile ilgilidir. Özetlemek gerekirse, ozon çift bağları hedef almakta ve aromatik halkaları parçalamaktadır. Böylelikle alkoller, aldehitler, karbonil bileşiklerini veya karboksilik asitleri meydana getiren alkil gruplarının oluşmasını sağlamakta ve okside etmektedir. Bu grupların oksidasyonu sonrasında ise genel olarak asitlerin ve esterlerin oluşmasını sağlamaktadır. Tablo 1'de

Tablo 1. AgNp@MMT/O₃ sistemiyle okside edilmiş hümik asit çözeltilerinde yer alan bileşenlerin GC/MS ile tanımlanması (Identification of the components contained in the humic acid solutions oxidized with AgNp@MMT/O₃ system by GC/MS)

Bileşik	% Değişim		
	Sentetik Su	Tekil Ozonlama	AgNp@MMT/O ₃
Aromatik Bileşenler			
Etilbenzen	100,00	-	-99,79
P-propiltolüyen	100,00	-	-
Asitler ve Esterler			
Propanoik asit	100,00	-70,17	7,08
Karboksilik asit*	100,00	-2,99	332,19
Aminokaproik asit	100,00	-98,66	-87,37
Heksenoik asit	-	-	100,00
2-Hidroksiheptanoik asit	100,00	238,06	620,28
İzopropil Asetat	-	-	100,00
Asetonilaseton	100,00	161,73	34,50
Metil siklopropan karboksilat	100,00	-92,72	-79,20
Alkoller ve Fenoller			
4-Heptiloksifenol	100,00	769,27	54,09
Hidroksidion	100,00	-44,34	-32,86
(2E) -3-Metil-2-penten-1-ol	-	-	100,00
Ketonlar ve Aldehitler			
Benzaldehit	100,00	-98,43	-92,98
2,4-dihidroksi-6- (2'-oksoheptil) benzaldehit	100,00	-92,66	-74,03
Furanlar			
2-Oktiltetrahidrofuran	100,00	-90,06	-82,42
Karışık			
Oksolan-2-peroksol	100,00	-80,27	-97,04
Oksiran	100,00	-92,21	-96,52
Spiro[bisiklo[2.2.1]heptan-2,1'-siklopropan] - 5-en	-	-	100,00

* Metilester T-3-Metil-t-2-fenil-r-1-siklopropan karboksilik asit'i ve Trisiklo Dimetilester [4.1.1.0 (2,5)] oktan-3-ekzo, 4-ekzo-dikarboksilik asit'i içermektedir.

görüldüğü gibi katalitik ozonlama sonrasında asit oluşumu artmıştır. Ozonun ortamda hızlıca tükenmesi sonrasında birçok ara ürün meydana gelebilmekte ve bu ürünlerin oksidasyonunu sağlayacak ozon dozunun ortamda bulunmaması neticesinde nihai mineralizasyon eksik kalmaktadır.

Dolaylı etki ise ozonun su içinde ayrışmasıyla oluşan •OH radikallerinin hızlı ve seçici olmayan oksidasyon mekanizması nedeniyle meydana gelmektedir. •OH radikalleri, çok fazla reaktif olmasından dolayı hümik ve diğer çözülmüş organik maddeler tarafından karşılıklı olarak tüketilmektedir. Sucul ortamda ayrılan ozonun yaklaşık yarısı en reaktif oksidan olan •OH radikaline dönüştürülür. •OH radikalleri, organik çözücüler üzerindeki H bağlarını kopartma, ikili bağlara COH ekleme veya bir elektronlarını transfer ederek reaksiyon göstermektedir. Oluşan radikaller, daha sonra peroksi radikalleri oluşturmak üzere kolayca oksijen molekülüne eklenebilmektedirler. Bu tür peroksi radikalleri, peroksitler, aldehitler, asitler, hidrojen peroksit vs. üretmek için daha fazla reaksiyona giren birçok tür kararsız ara madde oluşturarak birbirleriyle her oranda birleşebilmektedirler.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Hümik maddelerin ozonlanmasında AgNp@MMT katalizörünün kullanılması organik bileşiklerin sudaki oksidasyonunu arttırmaktadır. Aynı çalışma koşulları altında, yalnızca ozonla elde edilen ÇOK giderimlerine kıyasla ortama ozonun yanısıra katalizör ilavesi ile ÇOK giderim verimliliğini arttırmaktadır. Tek başına ozon kullanıldığında %73,45'lik ÇOK içeriği ortamda kalmaktayken katalizör kullanıldığında bu değer %23,39'a kadar düşmektedir.

AgNp@MMT/O₃ prosesinde •OH radikallerinin etkin olduğu düşünüldüğü için ortama organik radikal harcayıcı TBA eklenmiş ve ÇOK giderim verimlilikleri takip edilmiştir. Katalitik ozonlama prosesine 50 µM dozunda TBA'nın uygulanması HA degradasyon performansını %40 oranında engellerken, 250 µM dozunda bu oran %56'ya yükselmektedir. AgNp@MMT/O₃ prosesinde meydana gelen •OH'lar HA degradasyonunu gerçekleştirmektedir dolayısıyla bu proseste meydana gelen inhibisyon etkisi fazla olmaktadır. Katalitik ozonlama deneyleri sırasında UV₂₂₀₋₂₇₂ sonuçlarına bağlı olarak yüksek molekül ağırlıklı

HA'ların düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklere dönüşmesi HA'ların katalitik olarak bozunduğunu göstermektedir. Bu bozunma sonucu oluşan düşük molekül ağırlıklı DOM'ların terminal dezenfektan olarak kullanılan klor ile reaksiyonları sonucunda THM ve HAA'ların yanı sıra farklı oksidasyon ara ürünleri de oluşmaktadır. Katalizör dozunun artışına bağlı olarak ortamdaki ÇOK'un giderimi artmakta ve bu sayede THMOP ve HAAOP sırasıyla %79,50 ve %80,40 oranında azalmaktadır.

Bu çalışmada ozonlanmış içme sularında oluşan oksidasyon yan ürünlerin kapsamlı bir şekilde araştırılması sonucu önemli kazanımlar elde edilmiştir. Hüyük asit çözeltileri ozonlamadan önce ve sonra klorlanarak GC/MS ile kalitatif olarak analiz edilmiştir. Kalitatif analizler sonucunda 19 adet oksidasyon yan ürünü (Tablo 1) tanımlanmıştır. Ozonlamadan sonra aromatik bileşiklerin konsantrasyonları büyük ölçüde azalırken, oksidasyon işleminde tahmin edildiği gibi asitlerde artış tespit edilmiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Aksaray Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ne bu yayının oluşmasında verdiği destekler için teşekkür ederiz. Ayrıca laboratuvar çalışmalarında verdiği teknik destek için Dr. Emine Baştürk'e teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Li C., Wang D., Xu X., Wang, Z., Formation of known and unknown disinfection by-products from natural organic matter fractions during chlorination, chloramination, and ozonation, *Science of The Total Environment*, 587, 177-184, 2017.
2. Environmental Protection Agency. Contaminant Candidate List 4. <https://www.epa.gov/ccl/contaminant-candidate-list-4-ccl-4-0>. Yayın tarihi Ekim 5, 2018. Erişim tarihi Haziran 10, 2019.
3. Bel T., Arslan C., Baydoğan N., Production of PMMA/microsphere/montmorillonite nanocomposite, PMMA/microsphere/halloysite nanocomposite by atom transfer radical polymerization technique and comparison of mechanical properties, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (2), 688-700, 2019.
4. Altınten A., Orman, F., Temperature controlled synthesis of polystyrene/clay nanocomposites and their characterizations, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (2), 303-312, 2017.
5. Bayhan Y.K., Değermenci G.D., Investigation of kinetic and removal of organic matter from cosmetic wastewaters by fenton process, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (1), 181-188, 2017.
6. Palas B., Ersöz G., Atalay S., Investigation of the kinetics of the micropollutant removal by using environmentally friendly wastewater treatment methods: Fenton like oxidation of methylene blue in the presence of LaFeO₃ perovskite type of catalysts, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (4), 1181-1191, 2017.
7. Bing J., Hu C., Zhang L., Enhanced mineralization of pharmaceuticals by surface oxidation over mesoporous γ -Ti-Al₂O₃ suspension with ozone, *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 118-126, 2017.
8. Liu Y., Wang S., Gong W., Chen Z., Liu H., Bu Y., Zhang Y., Heterogeneous catalytic ozonation of p-chloronitrobenzene (pCNB) in water with iron silicate doped hydroxylation iron as catalyst, *Catalysis Communications*, 89, 81-85, 2017.
9. Vosoughi M., Fatehifar E., Derafshi S., Rostamizadeh M., High efficient treatment of the petrochemical phenolic effluent using spent catalyst: Experimental and optimization, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2), 2024-2031, 2017.
10. Bai H., Zhou J., Zhang H., Tang G., Enhanced adsorbability and photocatalytic activity of TiO₂-graphene composite for polycyclic aromatic hydrocarbons removal in aqueous phase, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 150, 68-77, 2017.
11. Gao G., Shen J., Chu W., Chen Z., Yuan L., Mechanism of enhanced diclofenac mineralization by catalytic ozonation over iron silicate-loaded pumice, *Separation and Purification Technology*, 173, 55-62, 2017.
12. Alver A., Karaarslan M., Kılıç A., The catalytic activity of the iron-coated pumice particles used as heterogeneous catalysts in the oxidation of natural organic matter by H₂O₂, *Environmental Technology*, 37 (16), 2040-2047, 2016.
13. Faria P., Órfão J., Pereira M., Catalytic ozonation of sulfonated aromatic compounds in the presence of activated carbon, *Applied Catalysis B: Environmental*, 83 (1), 150-159, 2008.
14. Rao G., Zhao H., Chen J., Deng W., Jung B., Abdel-Wahab A., Batchelor B., Li Y., FeOOH and Fe₂O₃ co-grafted TiO₂ photocatalysts for bisphenol A degradation in water, *Catalysis Communications*, 97, 125-129, 2017.
15. Kwon D.W., Kim G.J., Won J.M., Hong S.C., Influence of Mn valence state and characteristic of TiO₂ on the performance of Mn-Ti catalysts in ozone decomposition, *Environmental Technology*, 38 (22), 1-53, 2017.
16. Kopaç T., Kulaç E., Investigation of the interactions and adsorption of ovalbumin with titanium dioxide and zirconia surfaces, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (2), 489-497, 2017.
17. Dewil R., Mantzavinos D., Poulios I., Rodrigo M.A., New perspectives for advanced oxidation processes, *Journal of Environmental Management*, 195, 93-99, 2017.
18. Baştürk E., Alver A., Modeling azo dye removal by sono-fenton processes using response surface methodology and artificial neural network approaches, *Journal of Environmental Management*, 248, 109300, 2019.

19. Argun M.E., Alver A., Karatas, M., Optimization of landfill leachate oxidation at extreme conditions and determination of micropollutants removal, *Desalination and Water Treatment*, 90, 130-138, 2017.
20. Alexandrou L., Meehan B.J., Jones O.A., Regulated and emerging disinfection by-products in recycled waters, *Science of the Total Environment*, 637, 1607-1616, 2018.
21. Chhipi-Shrestha G., Rodriguez M., Sadiq R., Unregulated disinfection by-products in drinking water in Quebec: A meta analysis, *Journal of Environmental Management*, 223, 984-1000, 2018.
22. Muellner M.G., Wagner E.D., McCalla K., Richardson S.D., Woo Y.-T., Plewa M.J., Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: are nitrogen-containing DBPs more toxic?, *Environmental Science & Technology*, 41 (2), 645-651, 2007.
23. Plewa M.J., Wagner E.D., Muellner M.G., Hsu K.M., Richardson S.D., Comparative mammalian cell toxicity of N-DBPs and C-DBPs, *ACS Symposium Series*, 995 (3), 36-50, 2008.
24. Kozari A., Paloglou A., Voutsas D., Formation potential of emerging disinfection by-products during ozonation and chlorination of sewage effluents, *Science of The Total Environment*, 700, 134449, 2020.
25. Turkay O., Inan H., Dimoglo A., Experimental and theoretical investigations of CuO-catalyzed ozonation of humic acid, *Separation and Purification Technology*, 134, 110-116, 2014.
26. Altınışık A., Seki Y., Yurdakoc K., Preparation and characterization of chitosan/KSF biocomposite film, *Polymer Composites*, 30 (8), 1035-1042, 2009.
27. Conshohocken P. A., ASTM standards, ASTM International, Pennsylvania, A.B.D., 2004.
28. Water Environmental Federation, Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association, Washington, A.B.D., 1989.
29. Li C., Wang D., Li N., Luo Q., Xu X., Wang Z., Identifying unknown by-products in drinking water using comprehensive two-dimensional gas chromatography–quadrupole mass spectrometry and in silico toxicity assessment, *Chemosphere*, 163, 535-543, 2016.
30. Bu Q., Wang D., Wang Z., Gu J., Identification and ranking of the risky organic contaminants in the source water of the Danjiangkou reservoir, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 8 (1), 42-53, 2014.
31. Alver A., Kılıç A., Catalytic ozonation by iron coated pumice for the degradation of natural organic matters, *Catalysts*, 8 (5), 219, 2018.
32. Świetlik J., Dąbrowska A., Raczyk-Stanisławiak U., Nawrocki J., Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone, *Water Research*, 38 (3), 547-558, 2004.
33. Chi-Wang L., Korshin G.V., Benjamin M.M., Monitoring DBP formation with differential UV spectroscopy, *American Water Works Association Journal*, 90 (8), 88, 1998.
34. The National Institute of Standards and Technology. Standard Reference Data Program: Mass spectral library. <https://www.nist.gov>. Yayın tarihi 2008. Erişim tarihi Kasım 11, 2019.
35. Wiley. Mass Spectral Library. <https://www.wiley.com>. Yayın tarihi 2007. Erişim tarihi Kasım 11, 2019.
36. Wang H., Zhu Y., Hu C., Hu X., Treatment of NOM fractions of reservoir sediments: Effect of UV and chlorination on formation of DBPs, *Separation and Purification Technology*, 154, 228-235, 2015.
37. Pichat P., *Photon-involving Purification of Water and Air*, MDPI Press, Basel, Switzerland, 2018.
38. He Y., Sutton N.B., Rijnaarts H.H., Langenhoff A.A., Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO₂ photocatalysis under simulated solar irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 182, 132-141, 2016.
39. Mayer B.K., Daugherty E., Abbaszadegan M., Disinfection byproduct formation resulting from settled, filtered, and finished water treated by titanium dioxide photocatalysis, *Chemosphere*, 117, 72-78, 2014.
40. Meng Y., Wang Y., Han Q., Xue N., Sun Y., Gao B., Li Q., Trihalomethane (THM) formation from synergic disinfection of biologically treated municipal wastewater: Effect of ultraviolet (UV) irradiation and titanium dioxide photocatalysis on dissolve organic matter fractions, *Chemical Engineering Journal*, 303, 252-260, 2016.
41. Staehelin J., Hoigne J., Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, *Environmental science & technology*, 19 (12), 1206-1213, 1985.
42. Paillard H., Legube B., Bourbigot M., Lefebvre E., Iron and manganese removal with ozonation in the presence of humic substances, *Ozone: Science & Engineering*, 11 (1), 93-113, 1989.
43. Halliwell B., Gutteridge J.M., *Free radicals in biology and medicine*, Oxford University Press, New Jersey, A.B.D., 2015.
44. Von Gunten U., Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Water Research*, 37 (7), 1443-1467, 2003.
45. Chiang P.-C., Chang E., Liang C., NOM characteristics and treatabilities of ozonation processes, *Chemosphere*, 46 (6), 929-936, 2002.
46. Chowdhury S., Champagne P., McLellan P.J., Models for predicting disinfection byproduct (DBP) formation in drinking waters: a chronological review, *Science of the Total Environment*, 407 (14), 4189-4206, 2009.

