

Ozon ve fotokatalitik oksidasyonun doğal organik maddelerin üçdeğerli katyonlar ile etkileşimi üzerine etkileri

Miray BEKBÖLET*, Sibel ŞEN KAVURMACI

Boğazici Üniversitesi, Çevre Bilimleri Enstitüsü, 34342, Bebek, İstanbul, Türkiye

Özet

Doğal organik maddenin (DOM) ana altgrubunu oluşturan hümik asitler (HA), temel olarak heterojen ve polidispers makromoleküllerden oluşmaktadır. Bu maddelerin özellikle dezenfeksiyon yan ürünü oluşturma gibi bazı olumsuz özellikler göstermeleri, içme suyu arıtımında karşılaşılan en önemli problem olarak değerlendirilmektedir. Bu çalışmada, humik maddelere ozon oksidasyonu, fotokatalitik oksidasyon ve bu iki oksidasyon sisteminin arka arkaya uygulanmasıyla geliştirilen ardışık oksidasyon sistemi uygulanmış, ardından da üç değerlikli katyonlarla (Al(III) ve Fe(III)) kompleks oluşturma kapasiteleri değerlendirilmiştir. Oksidasyon sistemlerinin uygulanmasının humik asitlerin kompleks oluşturma verimlilikleri üzerine olan etkileri, UV görünür bölge parametrelerine (UV₂₅₄ ve Renk₄₃₆) ve ÇOK (çözünmüş organik karbon) içeriklerine göre normalize edilmiş Al(III) ve Fe(III) dozları şeklinde değerlendirilmiştir. Ham HA için her iki parametrede de 0.23 ve 0.93 gibi yüksek Al(III)/ÇOK ve Fe(III)/ÇOK oranlarına ulaşılmıştır. Bu dozlar, Al(III) için %95 UV₂₅₄, %98 Renk₄₃₆ ve Fe(III) için %94 UV₂₅₄, %94 Renk₄₃₆ giderim verimliliği sağlamıştır. Al(III) ve Fe(III) kullanarak fotokatalitik reaksiyona sokulmuş hümik asit için elde edilen giderim verimlilikleri, ozon oksidasyonu uygulanmış hümik asit çözeltilerinden daha yüksektir. Ham HA için olduğu gibi, ardışık oksidasyon sistemi için de ön oksidasyon uygulanmış formlara bağlı olarak, Fe(III)/ÇOK ve Al(III)/ÇOK oranlarında çok önemli değişimler elde edilmiştir. Ardışık olarak oksitlenmiş hümik asit numunesi için Al(III)/ÇOK aralığı 0.13 – 0.38 bulunmuş ve bu dozlar %27 - %64 UV₂₅₄ ve %34 - %74 Renk₄₃₆ giderimleri sağlamıştır. En düşük organik madde giderim verimliliği, başlangıçtaki hümik asit konsantrasyonundan bağımsız olarak, UV₂₅₄ ve Renk₄₃₆ cinsinden her iki üçdeğerli katyon içinde, ardışık olarak oksitlenmiş hümik asitte gözlemlenmiştir. Ham ve oksitlenmiş HA'nın moleküler boyut dağıtım profillerinin etkisi de belirlenmiş ve parametrelerle açıklanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Hümik asit, ozon oksidasyonu, fotokatalitik oksidasyon, üçdeğerli katyonlar.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Miray BEKBÖLET. bekbolet@boun.edu.tr; Tel: (212) 359 70 12.

Makale metni 06.01.2010 tarihinde dergiye ulaşmış, 27.09.2010 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.08.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Bekbolet, M., Şen Kavurmacı, S., (2011) 'Ozon ve fotokatalitik oksidasyonun doğal organik maddelerin üçdeğerli katyonlar ile etkileşimi üzerine etkileri', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 21: 1, 3-12" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

The effect of ozonation and photocatalytic oxidation on the trivalent cation complexation properties of natural organic matter

Extended abstract

Comprising of a continuum of simple organic molecules to highly polymeric complex organic compounds, natural organic matter (NOM) is introduced to aquatic environment from both allochthonous and autochthonous sources. Humic acids (HA) which constitute the major subgroup of natural organic matter (NOM) are mainly composed of heterogeneous and polydisperse macromolecules. The main significant concern related to the presence of humic material in drinking water reservoirs is its reactivity with oxidants during water treatment. Oxidative treatment of NOM is mainly achieved by the application of ozone as a pre- and/or post treatment agent to aid in other unit operations. Ozone attacks high molecular weight organic molecules, cleaving aromatic units and unsaturated double (Rekhow et al., 1986). Heterogeneous photocatalysis using titanium dioxide as a semiconductor is one of the advanced oxidation processes that could be applied to drinking waters (Uyguner and Bekbolet, 2007). The degradation of the substrates proceeds through a free-radical mechanism utilizing reactive oxygen species (ROS) generated through the adsorption of light ($E \geq E_{bg} = 3.2$ eV). The main advantage of photocatalysis is the non-selective oxidation mechanism which is even capable of reaching to the total mineralization of the organic compounds. Application of a sequential oxidation system composed of ozonation followed by photocatalysis would also bring further substantial effects on the humic structure. Selective and nonselective oxidation mechanisms could result in a certain degree of mineralization bringing about a recalcitrant DOC (Dissolved organic carbon) fraction. For sequential oxidation, 50% reduction in $Color_{436}$ was obtained by applying ozone and the preozonated humic acid solutions were then oxidized photocatalytically.

Humic substances could bind to metal ions such as aluminum and iron through chelation between the carboxylic/phenolic groups of humic fractions and the central cation (Manahan, 2004). Upon addition of trivalent cations (Fe(III) and/or Al(III)), humic acid macromolecules undergo shrinkage and contraction leading to aggregate formation via intramo-

lecular and intermolecular attractive forces. Considering the reactivities of the humic moieties towards the common trivalent cations during physico-chemical treatment of drinking water, different pre-oxidation conditions could exhibit various changes in humic acid structure leading to diverse reactivities towards the trivalent cations.

The aim of this study was to evaluate the effects of the oxidative pre-treatment schemes applied by ozonation, TiO_2 (Degussa P-25) mediated photocatalysis and sequential oxidation using ozonation followed by TiO_2 mediated photocatalysis on the complexation efficiencies of humic acids with trivalent cations. The induced alterations in pre-oxidized humic acid solutions were assessed in relation to the changes in the UV-vis spectroscopic properties (UV_{254} and $Color_{436}$) and DOC (Dissolved organic carbon). First order rate constants for the photocatalytic oxidation were 1.88×10^{-2} and $1.39 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ based on $Color_{436}$ and UV_{254} , respectively, under the specified experimental conditions (Bekbolet et al., 1998; Bekbolet et al., 2002). Jar tests were performed using appropriate concentrations of trivalent cations (alum, Al(III) and ferric chloride, Fe(III)) that were added to raw and treated humic acid solutions (pH=5.5).

Sequential oxidation effect was found to be significantly different than both of the pre-oxidation systems for both of the trivalent cations. Higher Al(III)/DOC and Fe(III)/DOC ratios were attained for raw HA as 0.225 and 0.933 for both of the parameters. At this loading conditions 95% UV_{254} and 98% $Color_{436}$ removals for Al(III) application and 94% removal for both of UV_{254} and $Color_{436}$ was attained for Fe(III) application. However, Al(III)/DOC range was determined as 0.13 - 0.38 mg/mg presenting removal efficiencies as 27% - 64% for UV_{254} and 34% - 74% for $Color_{436}$ for sequentially oxidized humic acid sample respectively. In addition, for sequentially oxidized humic acid sample, 22% - 78% for UV_{254} and 33% - 80% for $Color_{436}$ removal efficiencies were determined upon application of 1.30 - 2.59 mg/mg Fe(III)/DOC respectively. The reasons for these changes were attributed to the alterations in the molecular structure of humic acid due to ozonation and photocatalysis.

Keywords: Humic acid, ozonation, photocatalytic oxidation, trivalent cations.

Giriş

Çözünmüş organik maddeler (ÇOM); basit organik maddeler ve yüksek polimerik yapıda kompleks organik maddeler bütününden oluşan kaynaklardan su ortamına katılırlar. (ör: hümik maddeler.) Humik maddeler doğal olarak suda bulunan organik maddelerin %50'sini veya daha fazlasını oluştururlar. Canlıların veya yaprakların mikrobiyolojik olarak parçalanması sonucu içme suyu kaynaklarına karışan bu maddelerin %40-80'i suda çözünmüş formda bulunurlar. Molekül yapıları çok kompleks olan humik maddelerin bir kısmını humik (HA) ve fulvik asitler (FA) oluşturur (Thurman, 1986). Humik maddelerin temel fonksiyonel grupları molekül yapısına göre azalan sırayla karboksilik, fenolik ve alkolik hidroksil, kinin ve ketonik karboksilik ve de fenolik hidroksil grupları şeklinde karakterize edilmiştir. Hümik asitler, su ortamında elektrostatik ağırlık taşıyan polielektrolitik özellikler gösterdikleri için, makroiyon gibi davranış gösterirler. Doğal su şartlarında, çoğunlukla karboksilik grupların ve kısmen de fenolik grupların ayrışmaları nedeni ile baskın yük negatif olmaktadır (Rook, 1977; Leenheer ve Croué, 2003).

İçme suyu rezervuarlarında bulunan hümik maddenin varlığına yönelik gözlenen problem, suyun arıtılması sürecindeki reaktiviteleridir. Özellikle klorlama sırasında klor ile reaksiyona girerek kanserojen bileşikler oluşturmaları (Rook, 1974) nedeniyle içme suyunda karşılaşılan en büyük problemlerden biri olarak tanımlanmaktadır. Humik asitlerin biyolojik olarak parçalanması çok zordur. Ozon oksidasyonu, ozon/ H_2O_2 , TiO_2/UV , $TiO_2/UV/H_2O_2$ (Wang ve Hsien, 2000) ileri oksidasyon arıtma yöntemlerinin yanısıra biyofiltrasyon. (Melin ve Odegaard, 1999), adsorpsiyon, membran ayırma prosesleri de (Thorsen, 1999) humik asitlerin içme sularından uzaklaştırılması için kullanılan yöntemler olarak literatürde yer almaktadır.

Alüminyum sülfat ve demir klorür koagülantları doğal organik maddeleri (DOM) iki genel mekanizma ile giderebilmektedir. Birinci mekanizmada DOM, alüminyum ve demir hidroksit flokları üzerinde adsorbe edilir. Hümik asit makromolekülleri üzerine üçdeğerli katyonların

eklenmesiyle (Fe(III) ve/veya Al(III)), intramoleküler ve intermoleküler çekimsel güçler vasıtasıyla flok oluşumu gerçekleşir. Etkili destabilizasyon mekanizması, yük nötralizasyonu ve fonksiyonel grup bağlanmaları ile açıklanabilir. İkinci mekanizma da ise çözünmeyen kompleksler oluşturularak, flokların su ortamından uzaklaştırılması sağlanır (USEPA, 1998, Amirtharaj, 1990). Genel net etki ise koagülasyon olarak da açıklanabilir.

Doğal organik maddenin (DOM) ozon oksidasyonu ile oksidatif arıtılması temelde, ozonun diğer arıtma ünitelerinde ön ve/veya son arıtma ajanı olarak uygulanmasıyla elde edilir. Ozon, aromatik birimler ile doymamış çift bağlar ile reaksiyona girerek, yüksek moleküler ağırlıklı organik moleküllerin oksidasyonunu sağlar. Böylece organik maddenin moleküler boyut dağılımı, UV absorbanı (254 nm ve/veya 280 nm) ve emisyon floresansı değerleri azalır (Rekhow vd., 1986). Ayrıca nötr pH ortamında (doğal koşullarda) hem doğrudan ozon oksidasyonu hem de kısmen dolaylı ($HO\cdot$ radikallerinin formasyonu ile) oksidasyon oluşabilir (Staehelin ve Hoigné, 1985). Ozon ile oksidasyon moleküler seçiciliğe ve bozunma hızlarına bağlı olarak, inorganik ve organik maddeleri oksidasyon düzeylerine göre oksitlemekte ve nadiren tam mineralizasyon sağlanmaktadır (Hung, 1994).

Yarı iletken olan titanyum dioksit (TiO_2) ile gerçekleştirilen heterojen fotokataliz, içme sularına uygulanabilecek gelişmiş oksidasyon süreçlerinden biridir (Uyguner ve Bekbolet, 2007). TiO_2/UV fotokatalitik oksidasyon prosesi temel olarak solar enerji ($h\nu$) ile TiO_2 yüzeyinde elektron (e^-) ve boşluk (h^+) çiftinin ayrılarak katalizör yüzeyinde çok güçlü bir oksitleyici olan hidroksil radikalini ($HO\cdot$) oluşturulmasına ve bu yüzeyde adsorplanmış maddeler ile çeşitli reaksiyonlar vermesi prensibine dayanmaktadır. Substratların degradasyonu ışığın absorblanması ile üretilen ($E \geq E_{bg}=3,2$ eV) reaktif oksijen türlerini (ROS) kullanan serbest radikallerin mekanizması ile ilerler. Fotokatalizin başlıca avantajı, organik bileşenlerin toplam mineralizasyonuna dahi ulaşabilen selektif olmayan oksidasyon mekanizması sayesinde. Ayrıca ozon ve fotokatalitik oksidasyon sistemlerinin arka arkaya

uygulanmasıyla geliştirilen ardışık oksidasyon sisteminin uygulanması hümik yapıda önemli ölçüde etkili olmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, üçdeğerli katyonların, (örneğin Al(III) ve Fe(III)), ozon, fotokatalitik ve ardışık oksidasyon sistemlerinin uygulanmasıyla elde edilmiş olan ham, ozonlanmış, fotokatalitik ve ardışık oksitlenmiş hümik asitlerle olan reaktivitesinin araştırılmasıdır.

Materyal ve metot

Stok çözelti (1000 mg/L), hümik asit sodyum tuzunun (Aldrich, AHA) damıtılmış/deiyonize su içerisinde çözülmesiyle hazırlanmıştır. Bu stok çözülden damıtılmış/deiyonize suyla yapılan uygun seyreltmeler yoluyla da hümik asit çözeltileri (20-50 mg/L) hazırlanmıştır. Sırasıyla 436 nm ve 254 nm'deki absorpsiyon ölçümleri tarafından belirlenmiş olduğu üzere Renk₄₃₆ (m⁻¹) ve UV₂₅₄ (m⁻¹) olarak tanımlanan UV görünür bölge spektroskopik parametrelerinin değerlendirilmesi için Perkin Elmer Lambda 35 UV görünür bölge Spektrofotometresi kullanılmıştır. Fotokatalizör olarak Titanium Dioksit Degussa P-25 (kristal büyüklüğü: 20-30 nm, BET yüzeyi alanı: 55 ± 15 m²/g, kristal yapısı: %70 anataz ve %30 rutile, ortalama toplam partikül çapı: gözenekli değil) kullanılmıştır. Fotokataliz deneylerinde 0.25 mg/mL TiO₂ kullanılmıştır. ÇOK içerikleri, Teledyne-Tekmar Apollo 900 yanma tipi TOC analizörü kullanılarak belirlenmiştir.

Al(III) ve Fe(III) çözeltileri (%10), sırasıyla Al₂(SO₄)₃.18H₂O ve FeCl₃.6H₂O kristalleri kullanılarak hazırlanmıştır. Üçdeğerli katyon dozajları, Al(III) ve Fe(III) için sırasıyla, 10-50 mg/L ve 40-80 mg/L arasındadır.

Ozon oksidasyonu deneyleri seramik bir difüzörle donatılmış olan kesikli silindirik cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. 3.5 mg O₃/mg C oranındaki uygulamalı ozon dozajı tanıtılıp, laboratuvar ölçeği ozon jeneratörü (PCI GL-1) kullanılmıştır. Belirtilen deney koşulları altında, 6.5 dakikalık temas süresinde %50 Renk₄₃₆ giderimi sağlanmış ve bu temas süresi içerisinde elde edilen UV₂₅₄ giderimi yaklaşık olarak %35'dir (Kerc vd., 2003).

Fotokatalitik oksidasyon deneyleri daha önceden belirtilmiş olan deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Bekbolet vd., 1998; 2002). UVA ışık kaynağı olarak kullanılan 125 W'lık siyah ışıklı florasan lamba 320-440 nm'lik spektruma sahip olup 365 nm'de maksimum emisyon göstermekte ve bu emisyon değerinde I₀= 2.84× 10⁻⁶ E/dk.'lık ışık yoğunluğu sağlamaktadır. Belirtilen deney koşulları altında 50 mg/L hümik asitin fotokatalitik oksidasyonuna dair elde edilen birinci derece hız sabiti değerleri Renk₄₃₆ ve UV₂₅₄ için sırasıyla 1.88×10⁻² dk.⁻¹ ve 1.39× 10⁻² dk.⁻¹ olarak elde edilmiştir (Bekbolet vd., 2002).

Hümik asitlerin ardışık oksidasyonu, ozonlama ve fotokatalizden oluşan bileşik bir sistem içerisinde incelenmiştir. Ozonlama, hümik asit çözeltilerinin kısmi oksidasyonu için fotokataliz öncesinde bir ön oksidasyon adımı olarak kullanılmış, sonrasında daha önceki bölümde belirtildiği üzere, oksitlenmiş olan bu hümik asit çözeltisi fotokatalitik yöntemle tekrar oksitlenmiştir (Bekbolet vd., 1998; Kerc vd., 2004).

Jar testi deneyleri

Jar test deneyleri, ham ve oksitlenmiş hümik asit çözeltilerine eklenmiş olan üçdeğerli katyonların belirli konsantrasyonları kullanılarak gerçekleştirilmiştir (pH=5.5). 120 devir/dk.'da 2 dakikalık hızlı bir karıştırma, sonrasında 30 devir/dk.'da 20 dakikalık bir yavaş karıştırma uygulanmış ve ardından 60 dakika çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. UV₂₅₄ ve Renk₄₃₆ ölçümleri öncesinde, çözeltiler 0.45 µm membran filterlerden süzülerek berrak supernatantlar elde edilmiştir.

Deneyisel sonuçlar

Üçdeğerli katyonlar (Al(III) ve Fe(III)) ile oksitlenmiş ve ham hümik asit karışımlarının ilişkileri yapısal ve biçimsel özelliklerine göre değişim göstermektedir. Öncelikle bu oksidasyon sistemlerinin hümik asit üzerine olan etkileri UV görünür bölge spektroskopik özellikleri ve ÇOK'daki değişikliklere göre normalize edilerek belirlenmiş ve Tablo 1'de gösterilmiştir.

Belirtildiği şekilde oksitlenen hümik asit numunelerini elde etmek için, indirgenmiş UV görünür

Tablo 1. Ham ve oksitlenmiş hümik asit numunelerinin özellikleri

	ÇOK mg/L	UV ₂₅₄ m ⁻¹	Renk ₄₃₆ m ⁻¹	SUVA L/m.mg	SReA L/m.mg
Hümik Asit					
20 mg/L-50 mg/L	7.22-18	45.9-118	11.0-23.8	6.36-6.56	1.52-1.32
Aritma şekli	Hümik asit: 50 mg/L				
Ozon oksidasyonu	12.1	81	12.7	6.69	1.05
Fotokatalitik oksidasyon	13.1	91	11.9	6.95	0.908
Ardışık oksidasyon	6.48	52	6.26	8.02	0.966

bölge parametrelerine ve ÇOK içeriklerine göre, ham hümik asit çözeltisine ozonlama ve fotokataliz uygulanmıştır. Spesifik UV absorbansı (SUVA) ve spesifik renk (SReA), ÇOK değerlerine göre normalize edilmiş, UV₂₅₄'ü ve Renk₄₃₆'yü göstermektedir. SUVA'nın hümik maddelerin aromatik yapısıyla orantılı olduğu bilinmekte ve aynı zamanda SUVA DOM'un reaktivitesini tahmin etmek için kullanılmaktadır (Archer ve Singer, 2006). Deneysel bulgulara göre, UV₂₅₄ ve Renk₄₃₆ ve ÇOK giderim verimlerinin oksidasyon yöntemlerine göre farklılık göstermelerine rağmen, SUVA değerlerinde bir miktar artış sağlanmış ise de SReA değerleri değişmemiştir.

Ham hümik asit ve Al(III)-Fe(III) reaksiyon sistemi

pH'a bağlı olarak kısmi anyonik özellikler gösteren hümik asit (karboksilik gruplar için pK_a =3-5 ve fenolik gruplar için pK_a =8-10), üçdeğerli katyonlara yönelik güçlü bir eğilim göstermektedir. Üçdeğerli katyonların reaktivitesi, numunelerdeki organik madde içeriğine bağlı olarak, UV görünür bölge parametreleri cinsinden Şekil 1a-b ve 2a-b'de gösterilmiştir.

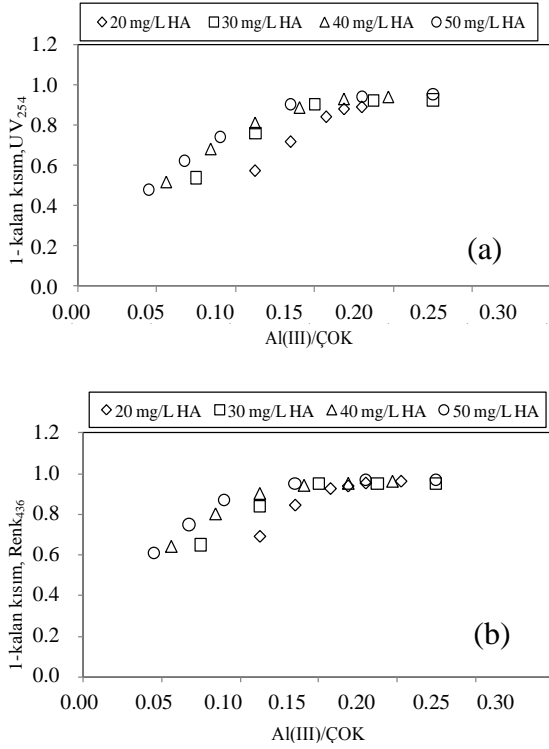
Hümik asit çözeltisine artımlı olarak Al(III) eklenmesinin etkisi, her iki parametre için de başlangıçtaki HA'nın organik karbon içeriğine bağlı olarak uyumludur. Üçdeğerli katyonlarla UV absorbe eden merkezler renk oluşturan merkezlerle yaklaşık olarak aynı reaktiviteyi göstermişlerdir. %48 ve %60 UV₂₅₄ ile %61 ve %69 Renk₄₃₆ giderimine ulaşmak için gerekli Al(III)/ÇOK değerleri 0.05 ve 0.11 olarak belirlenmiştir.

Bununla beraber, %89-95 UV₂₅₄ ve %95-97 Renk₄₃₆ gibi daha yüksek giderim şartlarına ulaşmak için gerekli dozaj 0.18 Al(III)/ ÇOK'dur. Sis-

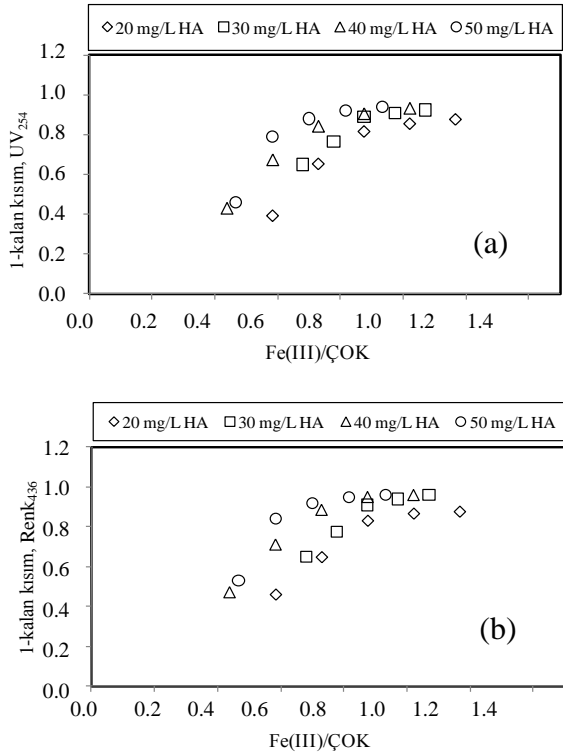
temin bütününde elde edilen giderim verimi, hümik asit konsantrasyonunun başlangıç değerinden bağımsız olarak, 0.15 Al(III)/ÇOK dozunda elde edilen sabit giderim verimine ulaşana kadar düzenli bir artış göstermiştir.

Düşük Al(III) dozajlarında, hidrolize edilmiş Al türleri pH 6 değerinde, seçici olarak karboksilik gruplara bağlanabilmektedirler. (Kazpard vd., 2006). Al türleri hümik asit fonksiyonel grupları ile moleküller arası mikro-ortamların oluşturulmasına katkıda bulunmakta ve böylece daha yüksek giderim oranları elde edilmesini sağlamaktadır.

Gözlemlenen Fe(III) dozajlarının düşük hümik asit konsantrasyonlarında birbirlerinden farklı olduğu bulunmuştur (Şekil 2a-b). Ham HA için ulaşılan UV₂₅₄ giderim verimliliği 0.47 ve 0.93'lük Fe(III)/DOC dozajları için %45 ve %94'tür. Aynı dozlar için elde edilen Renk₄₃₆ giderim verimliliği ise %48 ve %94'tür. Artan giderim verimleri eğilimi, 0.93 Fe(III)/ÇOK için %85 UV₂₅₄ ve %87 Renk₄₃₆, 1.02 Fe(III)/ÇOK için %94 UV₂₅₄ ve %96 Renk₄₃₆ giderim verimlerine ulaşmıştır. Bununla birlikte, yüksek dozajlar söz konusu olduğunda, esnek hümik ağıın sarmal bir biçime doğru yeniden yapılanmasının eşlik ettiği bir nötralizasyon/kompleksleşme katarsızlık mekanizması hakim olabilmektedir (Siélichi vd., 2008). Genel olarak, operasyonel parametrelere bağlı olarak, Al(III) veya Fe(III) kullanımıyla organik karbon gideriminin verimli bir şekilde gerçekleştirilmesi için kesin bir kural ortaya konamamaktadır. Ayrıca hümik asitler, kaynağa bağlı olup türlerine göre farklı yapısal değişiklikler gösterdiğinden literatürde de farklı sonuçların bildirildiği anlaşılmaktadır (Siélichi vd., 2008; Jung vd., 2005; Kazpard vd., 2006).



Şekil 1. Al(III) ile hümkik asitlerin UV_{254} (a) ve $Renk_{436}$ (b) değerlerine göre giderim profilleri (HA: Hümkik asit)



Şekil 2. Fe(III) ile hümkik asitlerin UV_{254} (a) ve $Renk_{436}$ (b) değerlerine göre giderim profilleri (HA: Hümkik asit)

Ozon oksidasyonunun hümkik asitlerin Al(III)-Fe(III) ile reaksiyonları üzerine etkileri

O_3 'ün elektrofilik reaksiyonu doğrudan, yoğun aromatik iskeletteki olefinik yapılar ve alkolik fonksiyonel gruplar gibi hümkik maddedeki electron yüklü fonksiyonel gruplara yöneliktir. O_3 ve $HO\cdot$ radikalleri ($E^0=2.80$ V) ile model bileşenlerin reaksiyonlarındaki hız sabitleri, kimyasal yapıya (örneğin; olefinik yapıya) ve fonksiyonel grup içeriğine (ör: R-OH, R-COOH, R-NH₂) bağlıdır (Singer, 1990). Alkil grupların varlığı yavaşlatma etkisi gösterebilir ve aril gruplar da hem teşvik eden hem de inhibite eden etkiler gösterebilirler. Oksidasyondan en çabuk etkilenen merkezler, tercihen tek karbon, karbon karbon bağları ve karbon hidrojen bağları ile devam eden ikili ve üçlü bağlardır (Hoigné, 1998; von Gunten, 2003).

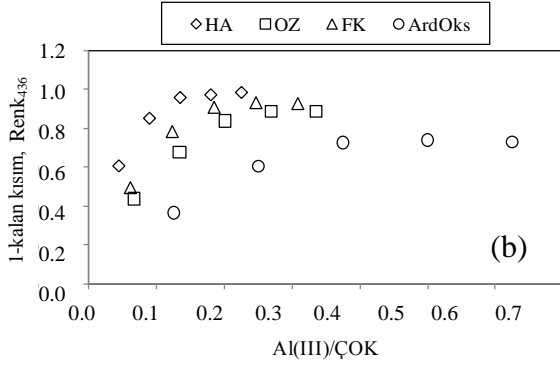
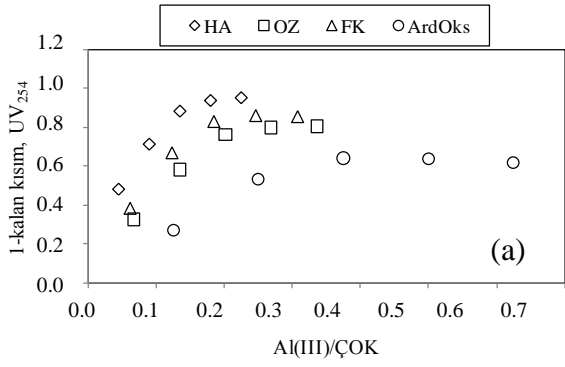
Hümkik asitlerin çeşitli kimyasal özellikler (HA_i ; HA_1 , HA_2 , $HA_3...$) gösteren genel oksidasyon reaksiyonları aşağıdaki örnekle gösterilmiştir (Reaksiyon 1). Reaksiyon sonucu oluşan oksitlenmiş hümkik fonksiyonel grupları ve radikal hümkik kasyonları bir sonraki reaksiyonların oluşmasını sağlamaktadırlar.



Ozon oksidasyonu uygulanmış HA için, 0.067-0.27 aralığındaki Al(III)/ÇOK dozajlarında sırasıyla %33 - %80 UV_{254} ve %44 - %89 $Renk_{436}$ giderimleri sağlanmıştır. Ayrıca, 0.697 - 1.39 arasındaki Fe(III)/DOC dozajlarında %29 - %84 UV_{254} ve %37 - %90 $Renk_{436}$ giderim verimleri elde edilmiştir.

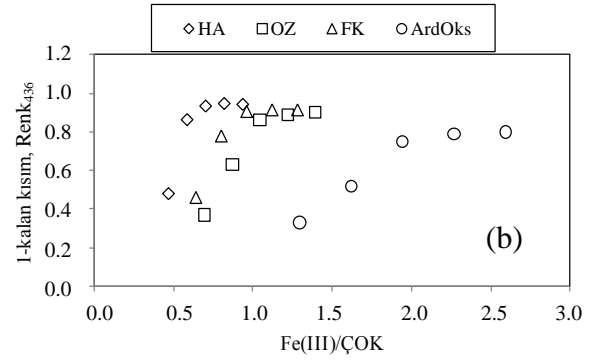
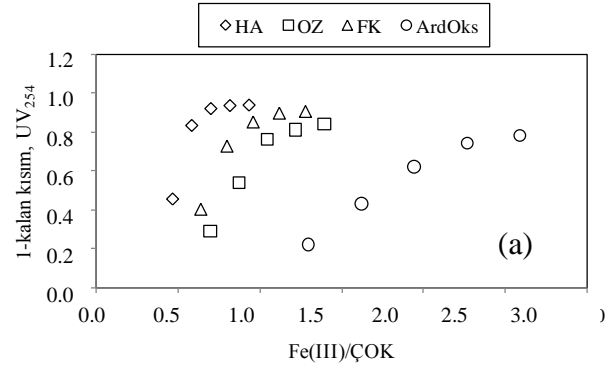
Ham HA için moleküler boyut dağılımları UV görünür bölge parametrelerinde görüldüğü üzere, büyük molekül boyutundan düşük molekül boyutuna doğru azalan bir eğilim göstermektedir. Ozon oksidasyonu, oldukça düşük 3-10 kDA fraksiyonu (%3) haricinde karşılaştırmalı olarak düzenli bir moleküler boyut dağılımı göstermiş, fotokatalitik ve ardışık oksidasyon da <3kDA fraksiyonunda belirgin bir artışa neden olmuştur (Kerc vd., 2004).

Oksitlenmiş hümkik asitlerin Al(III) ve Fe(III) ile etkileşimi karşılaştırmalı olarak Şekil 3a-b ve 4a-b'de sunulmuştur.



Şekil 3. Al(III) ile ham ve oksitlenmiş hümkik asitlerin UV_{254} (a) ve $Renk_{436}$ (b) değerlerine göre giderim profilleri

(HA: Hümkik asit, Oz: Ozon oksidasyonu, FK: Fotokatalitik oksidasyon, ArdOks: Ardışık Oksidasyon)

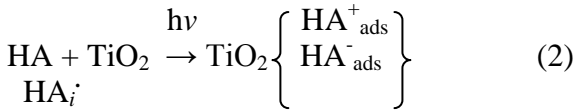


Şekil 4. Fe(III) ile ham ve oksitlenmiş hümkik asitlerin UV_{254} (a) ve $Renk_{436}$ (b) değerlerine göre giderim profilleri

(HA: Hümkik asit, Oz: Ozon oksidasyonu, FK: Fotokatalitik oksidasyon, ArdOks: Ardışık oksidasyon)

Fotokatalitik oksidasyonun hümkik asitlerin Al(III)-Fe(III) ile reaksiyonları üzerine etkileri

Fotokatalitik oksidasyon mekanizması, TiO_2 yüzey odaklı tepkimeler dizininin takip ettiği ışık enerjisinin absorpsiyonu ile başlatılacaktır (e_{CB}^- , h_{VB}^+).



Oluşturulan redoks çifti ile hümkik fonksiyonel grupların doğrudan yüzey tepkimeleri oksitlenmiş veya indirgenmiş HA olarak görülecektir.

HA fonksiyonel gruplarının HO^\cdot radikalleriyle oksidasyonu nedeniyle oluşan karbon merkezli radikallerin O_2 ile tepkimeye girerek süperoksit radikallerin oluşumuna neden olması dolayısıyla zincirleme radikal reaksiyonlar şeklinde açıklanabilmektedir.

Fotokatalizdeki en önemli adım, su ortamında birlikte bulunan oksidize olmuş ve olmamış hümkik fraksiyonların adsorpsiyonudur. Etkin parametreler, pH'a bağımlı TiO_2 yüzey özelliklerinin ($pH_{zpc}=6.3$) yanısıra, oksitlenmiş ve yüksek derecede hidroksillenmiş hümkik fonksiyonel gruplarının deprotonasyon kapasitesidir (Uyguner ve Bekbolet, 2007).

Fotokatalitik olarak oksitlenen hümkik asitlerin 0.06 – 0.25 aralığındaki Al(III)/ÇOK dozajları için %38 - %86 UV_{254} ve %50 - %93 $Renk_{436}$ giderimlerine ulaşılmıştır. Bu örneklerle 0.639 – 1.28 aralığındaki Fe(III)/DOC dozajları ile sırasıyla %40 - %90 UV_{254} ve %46 - %92 $Renk_{436}$ giderim verimleri elde edilmiştir.

Hümkik asitlerin yüksek moleküler boyut fraksiyonu içeriği, hümkik kısımların fotokataliz sırasında TiO_2 üzerine adsorplanması sırasında sterik etki yapmasına neden olmaktadır. Bunun

yanı sıra, hümik asitlerin seçici yada seçici olmayan oksidasyon yöntemleri ile oksitlenmesi, daha düşük moleküler ağırlık fraksiyonların oluşumuna yol açabilmektedir. Al(III)/Fe(III) talepleriyle, yüksek moleküler ağırlıklı fraksiyonların öncelikle giderilmesi sağlanmaktadır. Hümik asitlerin oksitlenmesine bağımlı olarak azalan moleküler boyut dağılım fraksiyonları mevcut organik birimlerin Al(III)/Fe(III) gereksinimini arttırmıştır. Al(III) ve Fe(III) kullanarak fotokatalitik olarak reaksiyona sokulmuş hümik asit için elde edilen giderim verimlilikleri, ozon oksidasyonu uygulanmış hümik asit çözeltilerinden daha yüksektir.

Ardışık oksidasyonun hümik asitlerin Al(III)-Fe(III) ile reaksiyonları üzerine etkileri

Fotokataliz öncesinde ozonlama uygulanması sonucu, kısmen oksitlenmiş hümik moleküllerini kapsayan bir karma reaksiyon matriksinin oluşmasına neden olmaktadır. Hümik maddenin, oksitleyici maddelere göre çeşitli reaktiviteler gösteren farklı organik fonksiyonel grupların bir bileşkesi olduğu düşünüldüğünde, nihai kompleks karışımın ardışık oksidasyon sistemi tarafından oksitlenmiş karmaşık hümik fraksiyonların bir bileşkesi olacağı düşünülmektedir.

Buna göre, ardışık oksidize edilmiş hümik asit numunesi için Al(III)/ÇOK aralığı 0.13 – 0.38 bulunmuş ve bu dozlar %27 - %64 UV₂₅₄ ve %34 - %74 Renk₄₃₆ giderimlerini sağlamaktadır. Bu hümik asit numuneleri için kullanılan Fe(III)/ÇOK aralığı ise 1.30 – 2.59'dir ve bu aralıkta %22 - %78 UV₂₅₄ ve %34 - %74 Renk₄₃₆ giderim verimleri elde edilmiştir. En düşük organik madde giderim verimliliği, başlangıçtaki hümik asit konsantrasyonundan bağımsız olarak, UV₂₅₄ ve Renk₄₃₆ cinsinden her iki üçdeğerli katyon için, ardışık olarak oksitlenmiş hümik asitte gözlemlenmiştir.

Hümik asitlere uygulanan ön-oksidasyon adımlarının etkileri, organik madde içeriğinin giderimi açısından değerlendirilebileceği gibi, moleküler boyut dağılım özelliklerinde meydana getirdiği yapısal ve şekilsel değişikliklerle de değerlendirilebilir (Uyguner ve Bekbölet, 2007; Espinoza vd., 2009). Örneklerin tümünde tespit

edilen moleküler boyut dağılım profilleri >30kDa'dan <3kDa'ya kadar farklılık göstermektedir (Kerc vd., 2003).

Ardışık oksidasyon sisteminde, ozon oksidasyonu uygulanmış hümik fraksiyondan oluşan substrat, <3kDa fraksiyonuna doğru şiddetli bir değişikliğe neden olabilecek farklı bir adsorpsiyon durumu oluşturabilmektedir. Ham HA için olduğu gibi, ardışık oksidasyon sistemi için de ön oksidasyon uygulanmış formlara bağlı olarak, Fe(III)/ÇOK ve Al(III)/ÇOK oranlarında çok önemli değişimler elde edilmiştir. Ardışık oksitlenmiş hümik fraksiyonların bileşimi, çoğunlukla yüksek oranda hidroksile edilmiş hümik kısımlardan oluşmaktadır. Reaksiyon ortamının pH'ına bağlı olarak, oluşan grupların deprotonasyonu üçdeğerli katyonlar için yeni reaksiyon merkezleri yaratabilir, bununla birlikte, azaltılmış ÇOK içerikleri, düşük giderim verimliliğine götürebilecek ters etkiler ortaya koyabilmektedir.

Üretilmiş reaktif oksijen türlerinin (HO·/HO₂·) olası reaktivitesi, hümik asit molekülünün hidroksilasyon, dekarboksilasyon ve depolimerizasyon yollarıyla yapısal değişime uğramasına neden olabilmekte ve bu durum, daha az hidrofobik, emici ve aromatik fraksiyonlar üretebilmektedir. Moleküler boyut dağılımında gözlenen, fonksiyonel gruplardaki, hidrofobisite ve yük yoğunluklarındaki olası değişiklikler, elde edilen giderim verimliliklerinin azalmasında etkili olabilecek en önemli faktörler olarak açıklanmışlardır (Espinoza vd., 2009; Chiang, vd. 2002).

Uygulanan oksidasyon yöntemleri nedeniyle çeşitli moleküler boyut fraksiyonlarında hümik asit örnekleri oluşmakta ve bu örneklerin üçdeğerli katyonlarla etkileşim mekanizmaları değişiklik göstermektedir. Bu oksidasyon mekanizmalarına bağlı olarak beklenen yapısal değişiklikler, Fe(III) veya Al(III) kompleksleşme kapasitelerinde de benzer eğilimlere yol açan farklı reaktivitelere yol açabilmektedir.

Sonuçlar

Bu çalışmada, ham ve oksidasyona uğramış hümik asidin Al(III)/Fe(III) ile etkileşimleri

araştırılmıştır. Oksidasyon sislemleri ozon oksidasyonu, fotokatalitik oksidasyon ve fotokataliz öncesinde ozonlama uygulanan ardışık oksidasyon yöntemleri olarak uygulanmıştır. Hümik asit giderim verimliliği uygulanan sisteme bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bu farklılığın sebepleri, ozonlama ve fotokataliz nedeniyle hümik asidin moleküler yapısındaki değişikliklerdir. Ardışık oksidasyon uygulanmış humik asit örneklerinin, ozon ve fotokatalitik oksidasyon sistemlerinin tek tek kullanıldığı örneklere göre üçdeğerli katyonlarla etkileşiminin oldukça farklı olduğu bulunmuştur. Uygulanan farklı oksidasyon mekanizmalarına bağlı olarak, beklenen oksidize hümik yapı, Al(III)/Fe(III) kompleksleşme tepkimelerine yönelik olarak oldukça benzer etkiler göstermiştir. Büyük oranda düşük moleküler ağırlık fraksiyonlarından (%82 <3kDa fraksiyon) oluşan ardışık oksidasyon uygulanmış hümik asit, açıkça daha düşük Al(III)/ÇOK gereksinimleri göstermiştir, ancak diğer humik asit örneklerine göre daha düşük giderim verimleri elde edilmiştir. Ayrıca aynı giderim verimine ulaşmak için ardışık oksidasyon uygulanmış hümik asitlerin Fe(III)/ÇOK gereksinimi Al(III)/ÇOK değerine göre oldukça yüksektir.

Semboller

DOM: Doğal organik maddeler

ÇOM: Çözünmüş organik maddeler

ÇOK: Çözünmüş organik karbon

HA: Hümik asit

FA: Fulvik asit

Teşekkür

Yazarlar, Boğaziçi Üniversitesi Araştırma Fonuna Proje No: 08Y101D sağlanan finansal destek için teşekkür ederler.

Kaynaklar

Amirtharaj, A., (1990). *Coagulation processes. Destabilization, mixing, and flocculation in Pottious*, F.W., eds, AWWA, *Water Quality & Treatment*, 6th edition, McGraw-Hill, New York.

Archer, A.D. ve Singer, P.C., (2006). Impact of SUVA and enhance coagulation on the removal of total organic halide precursors, *Journal of American Water Work Association*, , **98**, 97-107.

Bekbolet, M., Boyacıoğlu, Z. ve Özkaraova, B., (1998). The influence of solution matrix on the photocatalytic removal of color from natural waters, *Water Science and Technology*, **38**, 155-162.

Bekbolet, M., Suphandag, S.A. ve Uyguner, C.S., (2002). An investigation of the photocatalytic efficiencies of TiO₂ powders on the decolourisation of humic acids, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, **148**, 121-128.

Chiang, P.C., Chang, E.E. ve Liang, C.H., (2002). NOM characteristics and treatabilities of ozonation processes, *Chemosphere*, **46**, 929-936.

Espinoza, L.A.T. ve Haseborg, E.T., (2009). Investigation of the photocatalytic degradation of brown water natural organic matter by size exclusion chromatography, *Applied Catalysis B: Environmental*, **87**, 56-62.

Hoigné, J., (1998). Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes in Hubrec J., eds, *The Handbook of Environmental Chemistry Quality and Treatment of Drinking Water*, Springer, 83-141, Berlin.

Hung, Y.S., (1994). Decolorization of mono-azo dyes in wastewater by advanced oxidation process. A case study of acid red 1 and acid yellow 23, *Chemosphere*, **29**, 2597-2607.

Jung, A.-V., Chanudet, V., Ghanbaja, J., Lartiges, B.S. ve Bersillon, J.-L., (2005). Coagulation of humic substances and dissolved organic matter with a ferric salt : An electron energy loss spectroscopy investigation, *Water Research*, **39**, 3849-3862.

Kazpard, V., Lartiges, B.S., Frochot, C., d'Espinose de la Caillerie, J.B., Viriot, M.L., Portal, J.M., Görner, T. ve Bersillon, J.L., (2006). Fate of coagulant species and conformational effects during the aggregation of a model of a humic substance with Al₁₃ polycations, *Water Research*, **40**, 1964-1974.

Kerç, A. ve Bekbölet, M., (2003). Effect of partial oxidation by ozonation on the photocatalytic degradation of humic acids, *International Journal of Photoenergy*, **5**, 75-80.

Kerç, A., Bekbölet, M. ve Saatçı, A.M., (2004). Effects of oxidative treatment techniques on molecular size distribution of humic acids, *Water Science and Technology*, **49**, 7-12.

Leenheer, J.A. ve Croué, J.P., (2003). Characterizing aquatic dissolved organic matter, *Environmental Science and Technology*, **37**, 18-26.

Manahan, S.E., (2004). *Environmental chemistry*, Lewis Publishers, MI, USA.

- Melin, E.S. ve Odegaard, H., (1999). Biofiltration on ozonated humic water in expanded clay aggregate filters, *Water Science and Technology*, **40**, 165-172.
- Rekhow, D.A., Singer, P.C. ve Trusell, R.R., (1986). *Ozone as a coagulant aid in Annual AWWA Conference Proc.*; AWWA, Colorado, USA.
- Rook, J.J., (1974). Formation of haloforms during chlorination of natural waters, *Water Treatment Examination*, **23**, 234-243.
- Rook, J.J., (1977). Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters, *Environmental Science and Technology*, **11**, 478-482.
- Siéliéchi, J.M., Lartiges, B.S., Kayem, G.J., Hupont, S., Frochot, C., Thieme, J., Ghanbaja, J., d’Espinose de la Caillerie, J.B., Barrès, O., Kamga, R., Levitz, P. ve Michot, L.J., (2008). Changes in humic acid conformation during coagulation with ferric chloride: Implications for drinking water treatment, *Water Research*, **42**, 2111-2123.
- Singer, P.C., (1990). Assessing ozonation research needs in water treatment, *Journal of American Water Work Association*, **82**, 78-88.
- Staehelin, J. ve Hoigné, J., (1985). Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, *Environmental Science and Technology*, **19**, 1206-1213.
- Thorsen, T., (1999). Membrane filtration of humic substances-state of the art, *Water Science and Technology*, **40**, 105-112.
- Thurman, E.M., (1986). *Organic geochemistry of natural waters*, Dordrecht: Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers.
- USEPA, (1998). *National primary drinking water regulations: Disinfectants and disinfection by-products: Final Rule*, 40 CFR part 9, 141, 142.
- Uyguner, C.S. ve Bekbolet, M., (2007). *A review on the photocatalytic degradation of humic substances* in Nikolau, A., Selcuk, H. ve Rizzo, L., eds, *Control of Disinfection By-Products in Drinking Water Systems* NOVA Science Publishers Inc., 419-446, NY.
- von Gunten, U., (2003). Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Water Research*, **37**, 1443-1467.
- Wang, G. ve Hesien, S., (2000). Hong C. Destruction of HA in water by UV light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide, *Water Research*, **34**, 3882-3887.