

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ENDÜSTRİYEL ATIKSULARDAKİ SİLOKSAN  
BİLEŞİKLERİNİN İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE  
GİDERİM POTANSİYELİNİN BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ÖZGÜR DEMİRTAŞ**

**DENİZLİ, OCAK - 2020**

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**ENDÜSTRİYEL ATIKSULARDAKİ SİLOKSAN  
BİLEŞİKLERİNİN İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE  
GİDERİM POTANSİYELİNİN BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ÖZGÜR DEMİRTAŞ**

**DENİZLİ, OCAK - 2020**

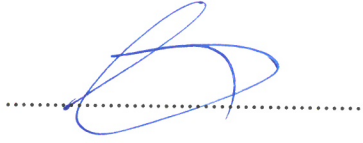
## KABUL VE ONAY SAYFASI

Özgür DEMİRTAŞ tarafından hazırlanan “ENDÜSTRİYEL ATIKSULARDAKİ SİLOKSAN BİLEŞİKLERİNİN İLERİ OKSİDASYON PROSELERİ İLE GİDERİM POTANSİYELİNİN BELİRLENMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 15.01.2020 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

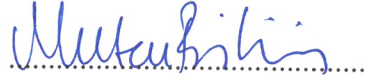
Jüri Üyeleri

İmza

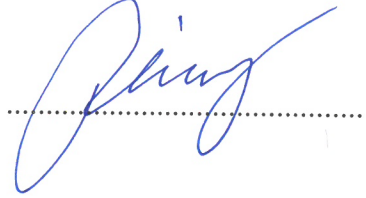
Danışman  
Prof. Dr. Vedat UYAK



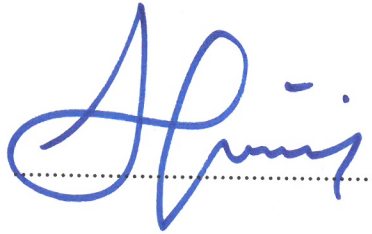
Üye  
Doç. Dr. Meltem BİLİCİ BAŞKAN  
Pamukkale Üniversitesi



Üye  
Prof. Dr. Bestami ÖZKAYA  
Yıldız Teknik Üniversitesi



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 22.01.2020 tarih ve 04/16..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.




Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri  
Koordinasyon Birimi tarafından 2018FEBE067 nolu proje ile desteklenmiştir.**

**Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.**

  
**Özgür DEMİRTAŞ**

## ÖZET

### ENDÜSTRİYEL ATIKSULARDAKİ SİLOKSAN BİLEŞİKLERİNİN İLERİ OKSİDASYON PROSELERİ İLE GİDERİM POTANSİYELİNİN BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZGÜR DEMİRTAŞ

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. VEDAT UYAK)

DENİZLİ, OCAK - 2020

Son yıllarda çevre bilincinin artmasıyla, su ortamında mikrokirleticilerin oluşumu dünya çapında bir sorun haline gelmiştir. Atıksu arıtma tesisleri çıkış sularında bulunan mikrokirleticiler yüzeysel ve yeraltı suyu kaynaklarına taşınarak hem insan hem de diğer canlılar için ciddi sağlık riskleri oluşturmakta ve çevreye karşı tehlike arz etmektedir. Çevresel ortamlarda tespit edilen siloksanlar için atıksu arıtma tesisi deşarjlarının bir kaynak olduğu bilinmektedir. Tipik olarak, siloksan oluşumuyla ilgili çalışmalarda kentsel atıksu arıtma tesislerine odaklanılmıştır. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda petrokimya atıksuyunda siloksan konsantrasyonları araştırılmamıştır. Konvansiyonel fizikokimyasal ve biyolojik arıtma prosesleri ile özellikle petrokimya tesisleri atıksularında bulunan toksik ve kalıcı özellikteki mikrokirleticilerin giderilmesinde yeterli verim elde edilememesi sebebiyle çıkış suyu değerlerinde mikrokirleticiler bakımından istenilen değerlere ulaşamamaktadır. Bu atıksuların istenilen düzeyde arıtılabilmeleri için konvansiyonel arıtma işlemlerinden sonra ileri oksidasyon prosesleri kullanılarak mikrokirletici konsantrasyonlarında istenilen deşarj limitlerinin altına inilmesi önem arz etmektedir.

Bu çalışmada, petrokimya atıksularındaki oktametilsiklotetrasiloksan (D4), dekametilsiklopentasiloksan (D5) ve dodekametilsikloheksasiloksan (D6) halkalı siloksanların varlığı incelenmiş ve ozonlama, perokson yöntemleri ile oksidasyon sonrası bu mikrokirletici bileşiklerin konsantrasyonlarının minimize edilerek çevreye ve canlılara verilen zararın en aza indirilmesi hedeflenmiştir. Petrokimya atıksuyu içerisindeki hedef halkalı siloksanların ortalama konsantrasyonları D4, D5 ve D6 sırasıyla  $1,09 \pm 0,07$ ,  $1,80 \pm 0,07$  ve  $4,46 \pm 0,23$  mg/L tespit edilmiştir. Siloksanların giderim verimliliğinin, 5 dakika temas süresinde uygulanan ozon dozunun artmasıyla önemli ölçüde arttığı sonucuna varılmıştır. Optimum reaksiyon koşulları altında; en yüksek giderim verimleri, 5 dakikalık reaksiyon süresi, 50 mg/L O<sub>3</sub>, 1,5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu ve 11 pH değerinde sağlanmıştır.

**ANAHTAR KELİMELER:** Siloksan, İleri Oksidasyon Prosesleri, Perokson, Mikrokirletici, Ozon

## ABSTRACT

### DETERMINATION OF THE REMOVAL POTENTIAL OF SILOXANE COMPOUNDS IN INDUSTRIAL WASTEWATERS BY ADVANCED OXIDATION PROCESSES

MSC THESIS

ÖZGÜR DEMİRTAŞ

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
ENVIRONMENTAL ENGINEERING  
(SUPERVISOR:PROF. DR. VEDAT UYAK)

DENİZLİ, JANUARY 2020

In recent years, micropollutants in the water has become a worldwide problem with the increasing environmental awareness. The micropollutants in the effluents of wastewater treatment plants are transferred to surface and groundwater sources, posing serious health risks for both human and other living beings and posing a danger to the environment. It is believed that wastewater treatment plant discharges are a source for siloxanes detected in the environment. Typically, studies on siloxane formation have generally focused on urban wastewater treatment plants. To date, siloxane concentrations have not been investigated in any petrochemical wastewater. Conventional physicochemical and biological treatment processes and especially petrochemical plants cannot achieve the desired values in terms of effluent values due to lack of efficiency in removing toxic and persistent micropollutants. In order for these wastewaters to be treated at the desired level, it is important to reduce the pollutant concentrations below the desired discharge limits by using advanced oxidation processes after conventional treatment processes.

In this study, octamethylcyclotetrasiloxane (D4), decamethylcyclopentasiloxane (D5) and dodecamethylcyclohexasiloxane (D6) in petrochemical wastewater was investigated and ozonation, peroxone methods were used to reduce the concentrations of these compounds to the minimum values. D4, D5 and D6 were found  $1,09 \pm 0,07$ ,  $1,80 \pm 0,07$  and  $4,46 \pm 0,23$  mg/L, respectively. During 5 minutes contact time, it was concluded that the removal efficiency increased significantly with increasing ozone dose. Optimum reaction conditions for maximum removal efficiencies were found to be reaction time 5 minutes at pH 11, 50 mg/L O<sub>3</sub> and 1,5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dose.

**KEYWORDS:** Siloxane, Advanced Oxidation Processes, Peroxone, Micropollutant, Ozone

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>iv</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>v</b>
<b>KISALTMA LİSTESİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>vii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Tezin Amacı ve Önemi.....	4
1.2 Siloksanlar ve Fizikokimyasal Özellikleri .....	4
1.3 Siloksanların Çevresel Ortamlarda Oluşumu .....	8
1.4 Siloksanların Toksikite Durumları.....	16
1.5 Atıksulardaki Siloksan Bileşikleri.....	22
1.6 Siloksan Analiz Yöntemleri .....	27
1.7 Siloksan Giderim Yöntemleri.....	35
<b>2. DENEYSEL YAKLAŞIM</b> .....	<b>38</b>
2.1 Gereçler ve Kimyasallar .....	38
2.2 Analitik Yöntemler .....	39
2.2.1 Siloksanların Ekstraksiyon Prosedürü .....	39
2.2.2 Siloksan Bileşiklerinin GC/FID Analiz Prosedürü.....	40
2.2.3 Ozonlama ve Perokson Deneyleri.....	41
<b>3. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRMELER</b> .....	<b>44</b>
<b>4. SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....	<b>49</b>
<b>5. KAYNAKLAR</b> .....	<b>50</b>
<b>6. ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>56</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1: D4, D5 ve D6 halkalı siloksan bileşiklerinin kimyasal yapısı.....	5
Şekil 1.2: Kazan içerisinde silika depozit birikimi .....	24
Şekil 1.3: Motor silindir kafası üzerindeki silika depozit birikimi .....	24
Şekil 1.4: Nehir sisteminde siloksan derişimi .....	25
Şekil 1.5: Siloksanların giderilme eğilimi .....	26
Şekil 2.6: Ultrasonik banyo işlemi .....	39
Şekil 2.7: Santrifüj işlemi.....	39
Şekil 2.8: Ekstraksiyon işlemi sırasında üst faz ayrımı.....	39
Şekil 2.9: GC/FID cihazı için hazırlanan numuneler .....	40
Şekil 2.10: GC/FID cihazı.....	41
Şekil 2.11: Perokson (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) deney düzeneği .....	42
Şekil 2.12: Ozon reaktörü .....	42
Şekil 3.13: Siloksan bileşiklerinin oksidasyonuna pH etkisi .....	44
Şekil 3.14: Siloksan bileşiklerinin oksidasyonuna ozon dozunun etkisi.....	45
Şekil 3.15: Siloksan bileşiklerinin oksidasyonuna temas süresinin etkisi .....	46
Şekil 3.16: Siloksan bileşiklerinin perokson oksidasyonuna H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dozu miktarının etkisi.....	46

# TABLO LİSTESİ

## Sayfa

Tablo 1.1: Siloksanların fiziksel özellikleri .....	6
Tablo 1.2: Ortak siloksanların tanımı .....	7
Tablo 1.3: Yaygın kullanılan halkalı siloksanların suda çözünürlüğü .....	8
Tablo 1.4: Siloksanların atmosferdeki tepkime hızları .....	9
Tablo 1.5: Kişisel bakım ürünlerinde siloksanların kullanım miktarları .....	13
Tablo 1.6: Çeşitli uygulamalarda siloksan tüketimi .....	15
Tablo 1.7: Siloksanların kimyasal ve biyokimyasal özellikleri .....	16
Tablo 1.8: Atmosferik tepkimeler için yarılanma süresi .....	17
Tablo 1.9: D4 için toksikolojik veriler .....	18
Tablo 1.10: Balıklar için kronik değerler .....	19
Tablo 1.11: Bulunduğu ortamda kalıcılık kriterleri .....	19
Tablo 1.12: Biyoakümülyasyon kriterleri .....	20
Tablo 1.13: Çamurda siloksan analizi için kullanılan analitik yöntemlerin özetini .....	31
Tablo 1.14: Siloksanların analizi için iyon seçimi .....	35
Tablo 2.15 Siloksan geri kazanım tablosu .....	40
Tablo 2.16: Deneysel çalışma matrisi .....	43
Tablo 3.17: Hamsuyun karakteristik özellikleri .....	44

## KISALTMA LİSTESİ

<b>HPV</b>	:	Yüksek Üretim Hacimli
<b>İOP</b>	:	İleri Oksidasyon Prosesi
<b>cVMS</b>	:	Halkalı Uçucu Metil Siloksanlar
<b>Kow</b>	:	Oktanöl/Su Ayrıştırma Katsayısı
<b>Koc</b>	:	Organik Karbon Ayrıştırma Katsayısı
<b>HSDB</b>	:	Tehlikeli Maddeler Veri Bankası
<b>EPA</b>	:	Çevre Koruma Ajansı
<b>BAF</b>	:	Biyoakümülyasyon Faktörü
<b>BCF</b>	:	Biyoakümülyasyon Faktörü

## ÖNSÖZ

Atıksu arıtma tesisi deşarjlarının, çevrede tespit edilen siloksanlar için bir kaynak olduğuna inanılmaktadır ve önceki çalışmaların tümü evsel atıksu arıtma tesislerine odaklanmıştır. Bu çalışmada, daha önce üzerine çalışılmamış endüstriyel atıksularından siloksan bileşiklerinin giderimi için bir petrokimya endüstrisi atıksuyunda D4, D5 ve D6 hedef siloksan bileşiklerinin tespit edilerek ozonlama ve perokson oksidasyon yöntemleri ile giderilmesi hedeflenmiştir.

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım sırasında bana değerli vaktini ayıran, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen değerli tez danışmanım Prof. Dr. Vedat UYAK'a ve tüm Pamukkale Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölüm hocalarıma yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve yardımları ile yanımda olduklarından dolayı teşekkür ederim.

# 1. GİRİŞ

Siloksanlar günlük yaşamda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kozmetik, kişisel bakım ürünleri ve sağlık ürünleri gibi tüketici ürünlerine sıklıkla eklenirler. Endüstriyel uygulamalarda da kullanılırlar (Dewil ve diğ. 2006). Son on yılda, artan nüfus ve çeşitli kişisel bakım ürünlerinin mevcudiyeti nedeniyle tüketici ürünlerinin kullanımını büyük ölçüde artırmıştır. Kişisel bakım ürünlerinden yiyecek, içecek, yüksek oranda değiştirilmiş ticari ve endüstriyel maddelere kadar günlük olarak tüketilen çeşitli ürünlerde en yaygın olarak bulunan elementlerden biri silikon ve silikon bazlı bileşiklerdir. Silisyum kendi başına pek çok uygulamada kullanılmaz, ancak siloksanlar imalatta kullanılan çok yaygın bir formudur (Kulkarni 2012).

Siloksanlar, Si atomlarına bağlı alifatik zincirleri olan alternatif Si-O bağları ile oluşurlar. Son yıllarda, yakıt, otomobil, dekoratif ve kozmetik gibi birçok alanda hem halkalı hem de doğrusal yapılı uçucu metil siloksanlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Siloksanlar kararlı yapılarından dolayı çevrede kalıcı olabilmektedirler. Ayrıca organizmalarda biyobirikim riski de taşımaktadırlar. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda halkalı siloksanlar, doğrusal siloksanlara nazaran alıcı ortamda daha sık tespit edilmiştir. Özellikle oktametilsiklotetrasiloksan (D4, D dimetilsiloksan ünitesini ifade eder ve alt simge silikon bağlarının sayısını belirtir), dekametilsiklopentasiloksan (D5) ve dodekametilsikloheksasiloksan (D6) yüksek üretim hacimli (HPV-High Production Volume) kimyasallar olarak görülmektedir. Tipik olarak, siloksanların oluşumu ile ilgili önceki çalışmaların tümü, evsel atıksu arıtma tesislerine odaklanmıştır. Ancak endüstriyel atıksu arıtma tesislerinden alıcı ortamlara deşarj edilen atıksular da siloksanlar için bir kaynak oluşturmaktadır. Atıksu arıtma tesislerinde mevcut konvansiyonel ve ileri arıtma üniteleri, esas olarak sudaki kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI), NH<sub>3</sub>-N, TN, TP ve diğer yaygın organik maddelerin uzaklaştırılmasını hedeflemektedir. Bununla birlikte mevcut atıksu arıtma tesislerinde uygulanan arıtma prosesleri, siloksanlar ve diğer kalıcı organik kirleticiler dahil olmak üzere mikrokirleticilerin giderimi için tasarlanmamıştır. Bu nedenle, atıksulardaki siloksanları gidermek için uygulanabilir bir yöntem bulmak önem arz etmektedir (Kulkarni 2012).

Çok çeşitli tüketici ürünlerinin üretiminde kullanılan siloksanlar, öncelikle atıksu arıtma tesislerine ve sonrasında deşarjlarına kadar iletilirler. Siloksanlar doğal özellikleri nedeniyle, suda kalmak yerine organik maddeye bağlanma eğilimindedirler, çok uçucudurlar ve çok az enerji tatbik edilse bile kolayca gaz halini alırlar (Kulkarni 2012). Siloksanlar, yüksek uçuculuk ve düşük su çözünürlüğü sahip olmaları sebebi ile aktif çamurda birikme eğilimindedirler. Ayrıca siloksanlar, atıksu arıtma tesislerinde anaerobik çürütme proseslerinde sıcaklık artışı ile biyogazda bulunurlar (Appels ve diğ. 2008).

Artan nüfus ve yüksek enerji talebiyle, biyogaz kullanımı, geleneksel fosil yakıtların alternatiflerden biri haline gelmiştir. Yenilenebilir bir enerji olan biyogaz, elektrik ve ısı üretimi için faydalı bir şekilde kullanılabilir. Ayrıca, biyogazın kullanılması, biyogazın atmosfere salınmasını önleyerek küresel ısınma potansiyelini de azaltmaktadır (Mcbean 2008<sup>a</sup>). Son yıllarda, yakıt maliyetlerindeki artış ve yakıtların büyük miktarlarda sera gazı emisyonuna sebep olmaları sebebiyle biyogaz kullanımı öncelikli bir ihtiyaçtır. Biyolojik atıksu arıtma tesislerinde prosten kaynaklanan çamur miktarı çok yüksektir, bu nedenle çamurun azaltılması için tesislerin çoğunda anaerobik çürütme kullanılmaktadır. Anaerobik çürütme işleminde olumlu bir yan ürün olan ve elektrik üretimi için kullanılabilen biyogaz, gaz türbinlerinde, gaz motorlarında veya buhar kazanlarında yakılarak kullanılmaktadır. Siloksanlar, atıksu arıtma tesislerinin anaerobik çürütme proseslerinde üretilen biyogazın elektrik üretiminde kullanımı başlayana kadar hiç dikkat çekmemiştir (Kulkarni 2012).

Biyogaz, atıksu arıtma tesislerinde aktif çamurun ve katı atık depolama alanlarındaki atıkların anaerobik çürütülmesi ile oluşur. Anaerobik çürütme işlemi atıksu arıtma tesislerinde aktif çamur hacmini azaltırken üretilen biyogazın elektrik üretiminde kullanımı ile atıksu arıtma tesislerinin kendi elektrik ihtiyacının büyük bir kısmını karşılayabilir ve bu da işletme maliyetlerini önemli ölçüde azaltır. Bu tür tesislerde elektrik üretimi için kullanılan mekanik birimlerin performansını, biyogaz ve enerji üretiminin maliyetini biyogaz içerisinde bulunan siloksanlar büyük ölçüde etkilemektedir ve bu mekanik birimlerin ölçeklendirilmesinde mutlaka dikkate alınmalıdır. Biyogazın kalitesi, atıksuda bulunan herhangi bir organik veya inorganik kirleticinin varlığına veya yokluğuna, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerine ve

anaerobik çürütme sırasındaki pH, sıcaklık, bekleme süresi ve bunun gibi işletme koşullarına bağlıdır.

Biyogazdaki safsızlıkların varlığı enerji üretim verimliliğini azaltır, yüksek maliyetli işletme ve bakım sorunlarına neden olur. Safsızlıklardan biri, organik bileşikler içeren bir silikon grubunu temsil eden siloksanlardır. Siloksanlar, atıksu arıtma tesislerinde üretilen çamurda yüksek konsantrasyonlarda bulunurlar. Anaerobik çürütme sırasında, siloksanlar çamur parçacıklarından salınır ve biyogazda safsızlık olarak gaz halini alırlar. Biyogazın yanması sırasında, siloksanlar silikata dönüşür ve ekipman iç yüzeylerinde birikinti ve tortular oluştururlar. Bu birikinti ve tortular zamanla brülör ve gaz motorunun aşınmasına, hasar ve servis kesintilerine yol açar. Bu sebeple siloksanların varlığı, biyogaz ile enerji üretimi sırasında işletme ve bakım maliyetlerini arttırır (Zhang 2014).

Biyogazda siloksan miktarına bağlı olarak adsorpsiyon ve absorpsiyon gibi çeşitli giderim yöntemleri geliştirilmiştir, ancak bu yöntemler genel itibariyle yüksek maliyetlidir. Siloksanların konsantrasyonu, biyogaza oranla çamurda yüksek seviyelerde olması sebebi ile siloksanların çamurdan uzaklaştırılmasının incelenmesi esastır (Kulkarni 2012). Siloksanların çamurda ve gaz fazına girmeden önce giderilmesi tam olarak çalışılmamıştır. Siloksanların giderim prosedürünün daha iyi değerlendirilmesi amacıyla, atıksu ve çamur numunelerindeki siloksanların analiz metodları iyileştirilmektedir (Zhang 2014).

Mikrokirleticilerin gideriminde klasik yöntemlerin yetersiz olduğu göz önünde bulundurulursa daha iyi giderim verimleri için ileri oksidasyon prosesleri (İOP), membran prosesleri ve membran biyoreaktörü içeren diğer alternatif arıtma yöntemleri uygulanabilir. İOP'nin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örn. ışınlama dozu) bağlıdır. Yöntemin başlıca avantajları ise, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin (O<sub>3</sub>) kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi ve yüksek enerji kaynağı kullanılmasıdır (Polat 2009).

Ozon (O<sub>3</sub>) oksijenin üç atomlu bir allotropudur. Ozon yüksek oksidasyon potansiyeli sayesinde sudaki her türlü mikrokirleticinin giderilmesinde etkilidir.

Ozonlama ile mikrokirletici gideriminde etkili olan başlıca faktörler: pH, sıcaklık, mekanik karıştırma, çözelti bileşenleri ve ozon dozu olarak sayılabilir. Ozonun materyal ile reaksiyonu ise pH'a son derece bağımlıdır (Alaton ve diğ. 2002).

## 1.1 Tezin Amacı ve Önemi

Atıksu arıtma tesisi deşarjlarının, çevrede tespit edilen siloksanlar için bir kaynak olduğuna inanılmaktadır. Tipik olarak, siloksan oluşumuyla ilgili önceki çalışmaların tümü evsel atıksu arıtma tesislerine odaklanmıştır. Bugüne kadar, hiçbir petrokimya atıksu arıtma birimlerindeki siloksan konsantrasyonları araştırılmamıştır.

Bu çalışmada bir petrokimya endüstrisi atıksuyunda siloksan bileşiklerinin tespit edilmesi ve ileri oksidasyon yöntemi ile giderilmesi hedeflenmektedir. Literatürde bu tür bir atıksuda bulunan siloksan bileşiklerinin giderimine yönelik bir çalışma mevcut değildir. Bu çalışma ile literatürdeki söz konusu bu boşluğun doldurulması temin edilecektir.

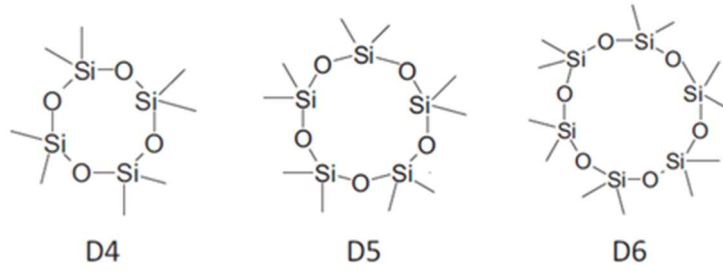
Perokson kullanılarak ileri oksidasyon, tekstil, tabakhane atıksuları, katı atık sızıntı suyu ve atıksudaki bazı kalıcı organik kirleticiler gibi bazı yüksek organik konsantrasyonlu atıksuların arıtımında başarıyla kullanılmıştır. Endüstriyel atıksulardan daha önce giderimi üzerine çalışılmamış siloksan bileşiklerinin perokson ve ozon ile oksidasyon yöntemi kullanılarak atıksudan yüksek oranda giderilmesi öngörülmektedir.

## 1.2 Siloksanlar ve Fizikokimyasal Özellikleri

Siloksanlar, Si atomlarına bağlı alifatik zincirleri olan alternatif Si-O bağları ile oluşurlar. "Siloksan" kelimesi "Silikon, Oksijen ve Alkan" kelimelerinden oluşmaktadır. Siloksanlar, R'nin bir hidrojen atomu veya bir hidrokarbon grubu olduğu  $R_2SiO$  formundaki birimlerden oluşurlar ve aynı zamanda organo siloksanlar olarak da adlandırılmaktadırlar. Siloksanlar, alternatif silikon ve oksijen atomlarından (-Si-O-Si-O-) oluşan dallı veya dalsız omurgalara sahip olabilirler. Bu silikon ve oksijen



atomları, 1,64 +/- 0,03 Å uzunluğunda bir σ-bağı ile bağlanırken; hidrojen veya hidrokarbon (R) ise silikon atomlarına bağlanır (Kulkarni 2012).



**Şekil 1.1:** D4, D5 ve D6 halkalı siloksan bileşiklerinin kimyasal yapısı (Brothers ve diğ. 2016)

Organik zincirlere sahip olan polimerize siloksanlar, yapılarına göre halkalı ve doğrusal olarak kategorize edilirler. Örneğin yaygın kullanılan halkalı siloksanlardan, D4 ve Dekametilsiklopentasiloksan (D5), sırasıyla 296,6 g/mol ve 370,8 g/mol moleküler ağırlığa sahiptir. Moleküler formülü  $C_8H_{24}O_4Si_4$  ve CAS No'su 556-67-2 olan D4 renksiz bir sıvı formunda görünür. Yaygın kullanılan halkalı siloksanların kimyasal yapıları Şekil 1.1'de gösterilmiştir (Kulkarni 2012).

D4 ortalama erime noktası/donma noktası 17-18 °C (63-64 °F) aralığındadır. D4, 175-176 °C (347-349 °F) aralığında kaynama noktasına sahiptir. D4'ün parlama noktası, kapalı kapta 56 °C'dir (133 °F). D4'e ait pH, tutuşma sıcaklığı, otomatik tutuşma sıcaklığı, alt ve üst patlama limiti, buhar basıncı, koku ve koku eşiği ve buharlaşma oranı hakkında veri yoktur. Moleküler formülü  $C_{10}H_{30}O_5Si_5$  ve CAS No'su 541-02-6 olan D5'in ortalama erime noktası/donma noktası bilinmemektedir. D5'in kaynama noktası 13 hPa'da (10 mm Hg) 90 °C'dir (194 °F). D5'in parlama noktası 73 °C'dir (163 °F). Yaygın kullanılan siloksanların fiziksel özellikleri Tablo 1.1'de gösterilmiştir. (Kulkarni 2012).

Tablo 1.2.'de tanımlanan Hekzametilsiklotrisiloksan (D3), D4, D5 ve Dodekametilsikloheksasiloksan (D6) halkalı uçucu metilsiloksanlar, Hekzametildisiloksan (L2), Oktametiltrisiloksan (L3), Dekametiltetrasiloksan (L4), Dodekametilpentasiloksan (L5) doğrusal uçucu metilsiloksanlar yaygın olarak kullanılan uçucu metilsiloksanlardır. Uçucu metilsiloksanların (cVMS), yüksek buhar basınçları, düşük su çözünürlükleri (bkz. Tablo 1.3) ve yüksek Henry Yasası sabitleri vardır. Bu özelliklerden dolayı, D4 silikon polimerlerinin üretimi için saha dışında bir

ara madde olarak kullanılır, aynı zamanda D5 ve D6 temel olarak kişisel bakım ürünlerinde kullanılırlar (Zhang 2014).

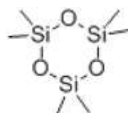
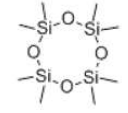
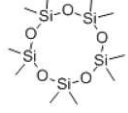
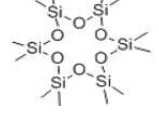
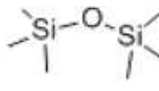
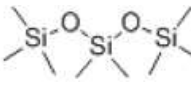
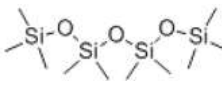
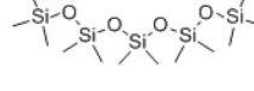
**Tablo 1.1:** Siloksanların fiziksel özellikleri (Kulkarni 2012)

Kısaltma	Bileşik	Moleküler Ağırlık (g/mol)	Kaynama Noktası (C°)	Donma Noktası (C°)	Buhar Basıncı (kPa@25 C°)
D3	Hekzametilsiklotrisiloksan C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	222,46	133,8	63,88	1,14
D4	Oktametilsiklotetrasiloksan C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	296,61	175	17,22	0,13
D5	Dekametilsiklopentasiloksan C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>5</sub>	370,77	210	-43,88	0,05
D6	Dodekametilsikloheksasiloksan C <sub>10</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>6</sub>	445,00	245	-3	0,003
L2	Hekzametildisiloksan C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> Si <sub>2</sub> O	162,4	100	-67	4,12
L3	Oktametiltrisiloksan C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	236,5	152,7	-82	0,52
L4	Dekametiltetrasiloksan C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	310,7	193,8	-68	0,073
L5	Dodekametilpentasiloksan C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	384,8	230	-81	0,009

Organik karbon ayrıştırma katsayısı (K<sub>OC</sub>) su ve tortu veya su ve toprak değişimi arasındaki kimyasal maddelerin transferini tanımlamak için kullanılan fiziksel bir parametredir. K<sub>OC</sub>, toprakta adsorbe edilen bir kimyasal maddenin kütlesi ile topraktaki organik karbon birim kütlesi başına sediment ile denge içindeki çözültideki kimyasal konsantrasyon arasındaki orandır. D4 logK<sub>OC</sub> değeri toprak için 4,22'dir (Miller 2007). D5 logK<sub>OC</sub> değeri doğal topraklar için 5,6-5,7, doğal sedimanlar için 5,2-5,4 ve yapay sedimanlar için 5,4-5,5'dir (Van Egmond ve Sanders 2010). Oktanol / su ayrıştırma katsayısı (K<sub>OW</sub>), n-oktanolün (bir birim hacmindeki polar olmayan bir çözücü) kimyasal madde konsantrasyonu ile bir birim sudaki konsantrasyonun (kutupsal bir çözücü) arasındaki oranı olarak tanımlanır. (Smith ve

diğ. 1988). LogK<sub>OW</sub> değerleri D4 ve D5 için sırasıyla 4,45 ve 5,20'dir (Bruggeman ve diğ. 1984). Yapılan farklı bir çalışmada ise D4 ve D5 için logK<sub>OW</sub> değerleri sırasıyla 7,4 ve 8,07 olarak belirlenmiştir. LogK<sub>OC</sub> ve log K<sub>OW</sub> değerleri 4'ten büyük olması D4 ve D5'in toprağa ve yüksek organik madde içeren tortulara bağlanma eğilimi yüksek olduğunu göstermektedir (Kozerski ve Shawl 2007).

**Tablo 1.2:** Ortak siloksanların tanımı (Kulkarni 2012)

Kısaltma	Adı	CAS#	Yapısı
D3	Hekzametilsiklotrisiloksan	54105-9	
D4	Oktametilsiklotetrasiloksan	55667-2	
D5	Dekametilsiklopentasiloksan	54102-6	
D6	Dodekametilsikloheksasiloksan	54097-6	
L2	Hekzametildisiloksan	10746-0	
L3	Oktametiltrisiloksan	10751-7	
L4	Dekametiltetrasiloksan	14162-8	
L5	Dodekametilpentasiloksan	14163-9	

**Tablo 1.3:** Yaygın kullanılan halkalı siloksanların suda çözünürlüğü (Varaparth ve diğ. 1996)

Bileşik	Çözünürlük (µg/L)
D4	56
D5	17
D6	5

### 1.3 Siloksanların Çevresel Ortamlarda Oluşumu

Siloksanlar tüm çevresel matrislerde bulunur. Siloksanlar sağlıkla ilgili herhangi bir sorun sergilemese de çevresel matrislerdeki varlığı kesinlikle doğal değildir (Kulkarni 2012).

Siloksanlar çoğunlukla atmosfere salınırlar, kişisel bakım ürünü ve sağlık bakım ürünlerinden silanollere ve çeşitli karbonil bileşiklerine ayrıştırılırlar (Muller ve diğ. 1995). Bazıları atıksuya ve dolayısıyla aktif çamur prosesi ile bozunamayacakları atıksu arıtma tesislerine ulaşırlar. Siloksanlar suda çok fazla çözünür değildir fakat organik maddelere adsorbe olma eğilimindedirler. Aktif çamur işleminden sonra, siloksanlar biyogazın içinde, fazla çamurların azaltılması ve biyogaz üretim işleminde çamur çürütücülerine gönderilen çamurda kalırlar (Hayes ve diğ. 2003). Anaerobik çamur çürütme prosesindeki daha yüksek sıcaklıklar nedeniyle, siloksanların çoğu uçar ve biyogazda bulunur (Mcbean 2008).

Kuzey ülkelerinde doğal ortamda siloksanlar üzerinde yapılan çalışmada, farklı yerlerdeki ortam havasındaki siloksanlarla ilgili bildirilen bulgularda, en yüksek halkalı siloksan konsantrasyonlarının, kentsel atıksu arıtma tesislerinin yakınındaki ortam havasında bulunduğunu göstermiştir. Konsantrasyonlar D4 için 0,1-18 µg/m<sup>3</sup>, D5 için 0,1-21 µg/m<sup>3</sup> ve D6 için 0,1 – 0,5 µg/m<sup>3</sup> arasında değişmektedir. Kentsel alandaki ortam havasında 0,1-2 µg/m<sup>3</sup>'e kadar konsantrasyonlar bulunmuştur. Şaşırtıcı bir şekilde, katı atık depolama alanlarının üzerindeki havanın önemli miktarda siloksan içerdiği tespit edilmemiştir. Kentsel atıksu arıtma tesisi hava numuneleri hariç, diğer tüm numuneler 0,1 ile 5 µg/m<sup>3</sup> arasında değişmiştir. Havadaki doğrusal siloksanların konsantrasyonu, analiz edilen tüm numunelerde tespit limitinin altında bulunmuştur. Havadaki siloksanların atmosferik dağılım şekli hala bilinmemektedir. Ancak, atıksu arıtma tesislerinin ve diğer bazı nokta kaynaklarının havada yüksek

konsantrasyonlarda siloksan ürettiği görülmüştür. Kentsel-kırsal kesitler boyunca veya kentsel atıksu arıtma tesislerine uzaklığın artmasıyla daha kapsamlı hava izlemesinin, siloksanların havadaki davranışını anlamak için gerekli olacağı sonucuna varılmıştır (Nordic Ort-amındaki Siloksanlar 2005, ISBN 92-893-1268-8). Genel olarak siloksanların oksidasyon veya foto bozunması gibi herhangi bir kimyasal reaksiyona girmediği varsayılmaktadır. Bu, atmosferdeki siloksanların reaksiyon oranının çok düşük olduğu anlamına gelir. Tablo 1.4 atmosferdeki farklı siloksanların reaksiyon hızı ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molekül}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) hakkında bilgi vermektedir (Kulkarni 2012).

**Tablo 1.4:** Siloksanların atmosferdeki tepkime hızları (Dewil ve diğ. 2005)

Bileşik	O <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>
D3	$<3 \times 10^{-20}$	$<2 \times 10^{-16}$	$<5,2 \times 10^{-11}$
D4	$<3 \times 10^{-20}$	$<2 \times 10^{-16}$	$<1,0 \times 10^{-12}$
D5	$<3 \times 10^{-20}$	$3 \times 10^{-16}$	$<1,5 \times 10^{-12}$

Siloksanların atmosferde oksidasyonu için karmaşık bir yol vardır. Bir siliko-metil radikale (Si-CH<sub>2</sub>), metil grubu siloksanların eklenmesiyle başlayan reaksiyonda, bu radikalın daha sonra atmosferik O<sub>2</sub> ile peroksit radikali (Si-CH<sub>2</sub>OO) reaksiyona girmesi ile devam etmektedir. Si ve O birbirlerine karşı çekme gücüne sahip olduklarından, peroksit ayrıca bir oksikarbona (Si - O - CH<sub>2</sub> - O) ve (Si - O - CH<sub>2</sub> = O) dönüşür. Bu ara maddelerin her ikisi de dengesizdir ve bu nedenle bir silanola (Si-OH) indirgenerek kolayca hidrolize edilir. Aynı işlem, tüm metil grupları, sonuçta reaksiyon ürünleri olarak silikatlara ve CO<sub>2</sub>'ye yol açan Si atomundan ayrılincaya kadar tekrar eder (Dewil ve diğ. 2006). Halkalı siloksanlar çevresel bozunma işlemlerine karşı dirençlidir. Gaz fazındaki siloksanlar, fotolitik kimyasal değişim yoluyla, hidroksil veya nitrat radikali ile veya ozonla reaksiyona sokularak oksidatif bozulmaya uğrarlar. Çevrede halkalı siloksanların ömrünü anlamak için yapılan deney sonuçlarında hesaplanan yarılanma ömrünün, dekametilsiklopentasiloksanın (D5) için 10 gün ve oktametilsiklotetrasiloksanın (D4) için ise 30 gün olduğunu göstermiştir. Moleküler ağırlığının azalması ile çevrede yarılanma süresinin arttığı gözlenmiştir (Grumping 1998).

Siloksanlar ayrıca biyogaz kullanımı ve emisyonu nedeniyle de atmosferde bulunur. Bir biyogaz çalışmasında, alınan biyogaz örneklerinin birinde 4.800-5.100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  D4 ve 600-650  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  D5, diğer bir biyogaz örneğinde 9.400-15.000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  D4 ve 6.300-8.200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  D5 belirlenmiştir (Schweighkofler ve diğ. 2001). Kanada'da yapılan bir çalışmada ise biyogaz örneğinde 210  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  belirlendiği bildirilmiştir (McBean 2008<sup>b</sup>). Siloksanların miktarı, farklı biyogaz üretim süreçleri, farklı arıtma işlemleri, farklı katı atıklar ve atıksular nedeniyle büyük ölçüde değişmektedir (Rasi ve diğ. 2010).

Biyogaz ile karşılaştırıldığında, iç ve dış havadaki siloksan konsantrasyonları çok daha düşüktür. Kozmetik ve kişisel bakım ürünlerinin yaygın kullanımı, iç mekanların havalarındaki tipik siloksan kaynaklarıdır (Gouin ve diğ. 2013). ABD'deki idari ofislerin iç ortam havasında 39,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , veri merkezlerinin iç ortam havasında 26,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ve telekomünikasyon ofislerinin iç ortam havasında 7,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  D5 konsantrasyonları tespit edilmiştir (Shields ve diğ. 1996). İsveç'te 400 evin iç ortam havasında yapılan incelemede ortalama 9,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  D4, 9,7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  D5 ve 7,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  D6 konsantrasyonları tespit edilmiştir (Kaj ve diğ. 2005<sup>b</sup>). Kanada'da, laboratuvar dışında ve analitik laboratuvar iç havasında 0,1-0,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ve temiz laboratuvarlarda ise 0,03  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  civarında D4 konsantrasyonları tespit edilmiştir. D5 konsantrasyonları analitik laboratuvarlarda 14  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , laboratuvar dışı yerlerde 9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  olarak belirlenmiştir. Atıksu arıtma tesislerine yakın yerlerde ve kapalı binalarda daha yüksek siloksan konsantrasyonlarının bulunduğu sonucuna varılmıştır (Steer ve diğ. 2008). Difüzyon nedeniyle, dış havadaki siloksan konsantrasyonları iç havadakilerden daha düşüktür. 1970'lerin ortalarında D4'ün ABD atmosferinde eser miktarlarda belirlendiği bildirilmiştir (Pellizzari ve diğ. 1976). Çin'den gelen hava örneklerinde iz konsantrasyonda D5 tespit edilmiştir. Kentsel ve endüstriyel alanlardan, düzenli depolama ve atıksu arıtma tesislerinden, banliyö ve orman parkından alınan hava örnekleri birbirleriyle karşılaştırıldığında; en yüksek D3 ve D4 konsantrasyonları endüstriyel alanlarda ölçülmüştür. Orman parkı dışındaki bu alanların hepsinde siloksan oluşumları tespit edilmiştir (Wang ve diğ. 2001). ABD'deki Chicago bölgelerinde dış hava siloksan konsantrasyonları ölçülmüş ve kentsel, banliyö ve kırsal alanlarda sırasıyla 54  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 17  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ve 9,7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  D4 ve 210  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 52  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 18  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  D5 tespit edilmiştir (Yucuis ve diğ. 2013).

Geçtiğimiz yıllarda hem halkalı siloksanlar hem de doğrusal siloksanlar, sanayi uygulamaları alanında, örneğin yakıt, otomobil, dekoratif ve kozmetik endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Siloksanlar kararlı karakterlerinden dolayı çevrede kalıcı olabilmektedirler. Siloksanlar ayrıca organizmalarda biyobirikim riski taşırlar. Şimdiye kadar halkalı siloksanlar, doğrusal siloksanlardan alıcı ortamda daha sık tespit edilmiştir. Özellikle D4, D5 ve D6 yüksek üretim hacimli kimyasallar olarak görülmektedir. Tipik olarak, siloksanların oluşumu ile ilgili önceki çalışmaların tümü, evsel atıksu arıtma tesislerine odaklanmıştır. Ancak endüstriyel atıksu arıtma tesislerinden alıcı ortamlara deşarj edilen sular da siloksanlar için bir kaynak oluşturmaktadır. Genel olarak atıksu arıtma tesislerinde mevcut konvansiyonel ve ileri arıtma üniteleri, esas olarak sudaki KOI, NH<sub>3</sub>-N, TN, TP ve diğere yaygın organik maddelerin uzaklaştırılmasını hedeflemektedir. Bununla birlikte mevcut atıksu arıtma tesislerinde uygulanan arıtma prosesleri, siloksanlar ve diğere kalıcı organik kirleticiler dahil olmak üzere mikrokirleticilerin giderimi için tasarlanmamıştır. Bu nedenle, atıksulardaki siloksanları gidermek için uygulanabilir bir yöntem bulmak önem arz etmektedir. Şimdiye kadar, atıksulardaki siloksanların belirlenmesi için birçok çalışma yapılmış fakat siloksanların giderilmesi üzerine özellikle biyogaz ve arıtma çamuruna odaklanılmış, atıksularda siloksanların giderilmesi üzerine az sayıda çalışma yapılmıştır. Konvansiyonel atıksu arıtma prosesleri siloksanları kısmen giderebildiğinden, atıksu arıtma tesisi çıkış suları alıcı ortam için başlıca siloksan kaynaklarından (Zhang 2014).

Siloksanlar, elverişli özellikleri nedeniyle çeşitli ticari uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Siloksanlar genellikle doğada viskoelastiktir; bu, uzun akış zamanlarında (veya yüksek sıcaklıklarda); bala benzer viskoz bir sıvı görünümündedir. Bununla birlikte, kısa akış zamanlarında (veya düşük sıcaklıklarda); kauçuğa benzer elastik bir katı gibi davranır. Bu özellik Siloksanların herhangi bir yüzeyi kaplamasını sağlar. Sert, uzun ömürlü oldukları için motor yalıtımı ve rulmanlar yağlayıcılarında kullanılırlar. Siloksanlar yapıştırılmış halde kalır ve stresi ve hareketi emer ve yapıyı güçlü ve güvenli tutar. Esnek doğası gereği, küçük ve orta ölçekli depremlerden kaynaklanan hasar ve fiziksel zararları azaltmaya yardımcı olur. Silikonlar malzemenin su sebebi ile çürümesine, korozyona ve bozulmaya karşı korunmasına yardımcı olur. Verimli yalıtım özellikleri nedeniyle Siloksanlar enerji verimliliğini artırır. Siloksanlar benzersiz yapışkanlık ve dayanıklılık özelliklerine

sahiptir. Siloksanlar, çok gözenekli, gözeneksiz, hassas materyaller veya sert materyaller olsun çoğu malzemeye bağlanır. Siloksanlar, beton, cam, granit, mermer, alüminyum, çelik ve plastik gibi malzemelere yapışırlar. Siloksanlar, orijinal malzemenin bütünlüğünü kaybetmeden, ufalanan cephelere, zayıflamış yapılara ve ek parçaların bozulmalarına karşı mukavemet ve geçirgenliği geri kazandırabilirler. Siloksanlar, hava geçirmez contalar üretmekte ve hava koşullarına karşı hassas olan herhangi bir düzeneğe koruma sağlayabilmektedir. Siloksanlar aşındırıcı, piroforik değildirler. Siloksanlar, yüksek ve düşük sıcaklık kararlılığı, mükemmel elektrik ve ısı yalıtımı, güç, esneklik ve esneklik, nem direnci, kimyasal stabilite, ultraviyole direnci ve diğer çevresel koruma ve ayrıca geniş bir malzeme yelpazesine yapışma ve koruma sergilerler. Siloksanlar biyoyumlu malzeme olarak bilinir. İnsan vücudu, Siloksanların varlığına şiddetle tepki vermez. Siloksanlar bakteri barındırmaz ve kolayca sterilize edilebilir. Siloksanlar, losyonları ve kremleri yumuşatır ve pürüzsüzleştirir. Siloksanlar, alerjik ajanlarla aynı özellikleri gösterir. Siloksanlar, donma/çözünme döngüleri, yağlar, benzin, tuz spreyi ve asit yağmuru, kimyasal saldırı gibi bir kerede birçok zararlı koşullara dayanır. Aynı zamanda kirlilik, yaya trafiği, kazalar gibi olumsuz koşullarda ve nem, güneş ışığı gibi doğal koşullarda stabil olmayı da başarır. Siloksanlar su itici özelliklere ve nefes alabilirliğe sahiptir. Aynı zamanda kayma önleyici ve köpüklenme önleyici özellikleri vardır. Siloksan bazlı maddeler, yayılabilirliği artırır, uçucu ve soğuma olmayan özelliklere sahiptir (Kulkarni 2012).

Uzun zamandır tıp dünyası tarafından verimli, çok yönlü ve biyoyumlu malzemeler olarak tanınırlar ve bu nedenle sağlık hizmetlerinde kullanılırlar. Tipik uygulamalardan bazıları tıbbi bakım, diş bakımı, bebek bakımı, ilaçlar, yaraların tedavisi, protezler vs.dir. Günümüzde kişisel bakım sektöründe silikonlar ve siloksanlar önemli bir rol oynamaktadır. Formülasyonlara üstün estetik ve teknik özellikler sunarak yumuşaklık, lüks doku ve uzun süre kalıcı, koruyucu etkiler gibi yüksek performanslı duyuşal faydalar sağlarlar. Silikon bazlı kişisel bakım ürünlerinin, nemlendiricilerin aktifliklerini daha uzun süre mevcut tutar ve cilt yüzeyinin yumuşaklığı ve canlılığı için kullanılır. Silikon bileşiklerin kullanımı, batma, lekelenme özellikleri, geniş sıcaklık aralığında etkinlik, sudaki tüm özelliklerin kalıcılığı, çok yönlülük ve kimyasal stabilite nedeniyle kişisel bakım ürünlerinde çok popülerdir. Kişisel bakım ve ev ürünlerinde halkalı ve doğrusal siloksan konsantrasyonunu belirlemek için bir anket yapılmış ve tüm siloksanlar arasında D5



oluşumunun en yüksek olduğu tespit edilmiştir. Amerika Birleşik Devletleri'nde 19-65 yaş grubundaki kadınlar için kişisel bakım ve tüketici ürünlerinden halkalı ve doğrusal siloksanlara maruz kalma profilleri Tablo 1.5'te verilmektedir (Kulkarni 2012).

Siloksanlar, mühendislik alanındaki sızdırmazlık malzemeleri ve yapıştırıcılarda, inşaat sızdırmazlık malzemeleri ve yapıştırıcılarda, duvar kaplamalarında, endüstriyel kaplamalarda, su geçirmez yapıştırıcılarda etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Bu ürünlerin yapımında kullanımı, yüksek maliyet tasarrufu, dayanıklılık ve esneklik nedeniyle yüksek tüketici yararı nedeniyle artmaktadır (Kulkarni, 2012).

**Tablo 1.5:** Kişisel bakım ürünlerinde siloksanların kullanım miktarları (Horri ve diğ. 2008)

<b>Kullanım Tipi</b>	<b>Kullanımı Miktarı (g/gün)</b>	<b>D4 <math>\mu\text{g/gün}</math></b>	<b>D5 <math>\mu\text{g/gün}</math></b>	<b>D6 <math>\mu\text{g/gün}</math></b>	<b>D7 <math>\mu\text{g/gün}</math></b>	<b>L4-L14 <math>\mu\text{g/gün}</math></b>
Şampuan	12,8	198	335	333	214	0,87
Şaç Şekillendirici	13,8	712	162.000	1.310	104	22
Vücut Şampuanı	14,5	0	0	0	0	22
Vücut Losyonu	8,7	7,4	4,0	1	0	0,4
Yüz Kremi	2,1	75	43.400	6.100	53	49.900
Ruj	0,024	0,13	0,17	0,098	0,039	14,000
Sıvı Fondöten	0,67	91	27.400	14.400	100	3

Silikon, yapı malzemelerinde aşırı gerilmelere, yapısal hareketlere karşı koruma sağlar. Silikon bileşikleri, ulaştırma endüstrilerinin geliştirilmesinde kritik rol oynamıştır. Aşırı yüksek sıcaklıklara, neme, tuzlara ve çeşitli yakıtlara maruz kalmaya dayanırlar. Güçlerini ve yapışkanlık özelliklerini korurlar ve aracın uzun süre boyunca güvenle çalışmasını sağlarlar. Hava yastıkları, havacılık ve havacılık malzemeleri, hava akımı sensörleri, otomotiv kaplamaları, otomotiv rüzgâr kalkanları ve güneşliklerinde, elektronik parçalar da siloksanlar içerir. Ayrıca araba koltuklarında, ateşleme parçalarında, radyatörlerde, lastiklerde transmisyonlar şeklinde kullanılırlar.

Artan elektronik endüstrisi eğilimi ile yüksek seviyelerde siloksan içeren ürünlere talep artmaktadır. Silikonlar yüksek hassasiyetli devreleri, yarı iletkenleri ve cihazları ısıya, kontaminasyona ve kazara hasarlara karşı korur ve elektrik beslemesinin sürekliliğini sağlamaya yardımcı olur. Kauçuk endüstrisi, sıcaklık stabilitesi, esneklik, yırtılma mukavemeti, uzun süreli çekme dayanımı, uzama, atıllık gibi elverişli özelliklerden dolayı önemli silikon ve siloksan bileşiklerinin tüketicisidir (Kulkarni 2012).

Avrupa Silikonlar Merkezi, “Mutfakta silikonların destekleyici bir rol oynayamayacağı bir uygulama yok” demiştir ve bu kullanım silikonların pişirme kabını esnek, yapışkan olmayan, gözenekli olmayan bir yüzeyde (ki bunlar iyice temizlenebilir) yapmasından kaynaklanmaktadır. Silikon ürün yüzeyi, yiyeceklerin tadını etkilemez veya herhangi bir tat veya kokuyu geride bırakmaz. Silikonlar aşırı sıcaklıklara dayandıkları için, gıda kalitesi üzerinde herhangi bir etkisi olmadan fırından sofraya ve dondurucuya geçebilirler. Modifiye siloksanlar, boyaların formülasyonunda değerli katkılardır. Su geçirmez boyaların temeli olarak silikonlar kullanılır. Bina cephelerini korumak için uygulanan su geçirmez kalın kaplama işlemlerinde de kullanılırlar. Silikon dolgu macunları ve yapıştırıcıların güçlü ve esnek ürünler olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca tarım ve gıda, çamaşır deterjanı, yumuşatıcı, cila ve yüzey temizleyici gibi ev temizlik çözümlerinde, demir, ocak ve fırın gibi pek çok ev aletinde, güneş kollektöründe, oyuncak imalatında, kulak tıkacında kullanılır. Silikonlar ve siloksanlar, bitmeyen uygulama listesine sahiptir. Çeşitli uygulamalarda siloksan tüketimleri Tablo 1.6’da verilmiştir. (Kulkarni 2012).

Siloksanların atıksudan tamamen gideriminin zorluğu sebebi ile atıksu arıtma tesislerinden yüzey suyu kütlelerine deşarj edilebilirler (Mueller ve diğ. 1995) ABD’deki atıksu arıtma tesislerinin deşarjında D4’ün 0,06-0,41 µg/L aralığında olduğu tespit edilmiştir (Kaj ve diğ. 2005<sup>b</sup>). Doğu İngiltere’deki iki nehirde yapılan ölçümlerde D5, 0,01-0,029 µg/L aralığında tespit edilmiştir (Sparham ve diğ. 2008). Kanada’da bir nehirde yapılan ölçümlerde ise D4, 0,009-0,023 µg/L aralında, D5 0,027-1,48 µg/L aralığında bulunmuştur (Wang ve diğ. 2012).

**Tablo 1.6:** Çeşitli uygulamalarda siloksan tüketimi (Kulkarni 2012)

Uygulama Alanı	Tüketim (ton/yıl)	Yüzdelik Dilim	Kullanılan Siloksan Tipi
İnşaat için kullanılan sızdırmazlık maddeleri	920	29	Elastomer
Boyalar, mürekkepler ve kaplamalar	200	6	Reçine, elastomer
Kozmetik ve tuvalet malzemeleri	240	8	Sıvı, uçucu sıvı
Balmumu, cilalar v etemizlik maddeleri	100	3	Sıvı
Mekanik akışkanlar ve ısı transfer akışkanları	50	1,6	Sıvı, elastomer
Tekstil uygulamaları	380	12	Sıvı, elastomer
İşlem yardımcıları	470	15	Sıvı
Kağıt kaplama	210	7	Sıvı
Sağlık hizmetleri	110	4	Elastomer, sıvı
Silikon elastomerlerin diğer kullanımları	390	13	Elastomer
Silikon sıvıların diğer kullanımları	50	1,6	Sıvı
<b>TOPLAM</b>	<b>3.120</b>	<b>100</b>	

Siloksanlar, su ortamında çok yavaş bozunmaya uğramaları sebebiyle balıklarda biyolojik olarak birikme eğilimindedir (Brooke ve diğ. 2009). Ren Nehri gibi atıksu arıtma tesislerinin deşarjlarının ulaştığı çeşitli yüzey sularında yaşayan balıklarda D5 tespit edilmiştir (Brooke ve diğ. 2009). Yüzey suları ile iletilen atıksu deşarj noktalarından uzak diğer su kütlelerinde yaşayan balıklarda da siloksanlar tespit edilmiştir. Örneğin, Baltık Denizi'ndeki atıksu arıtma tesisi deşarjlarından doğrudan atıksu almayan birçok yerdeki ringalarda sırasıyla 10, 200 ve 40 ng/g lipid ağırlık konsantrasyonlarında D4, D5 ve D6 belirlenmiştir (Kierkegaard ve diğ. 2012). Büyük miktarlarda D5 kullanımına bağlı olarak, D5 yaygın kullanılan siloksanlar arasındaki

ana kirleticilere sahiptir ve İsviçre’de bir göldeki levreklerin ıslak ağırlıklarında 0,8-14,4 ng/g D5 mevcut olduğu tespit edilmiştir (Kierkegaard ve diğ. 2013). Siloksanların insanlara biyoakümülyasyonu, siloksanların bulaştığı balık tüketimiyle de gerçekleşebilir (Zhang 2014).

#### 1.4 Siloksanların Toksikite Durumları

Kararlı karakterleri nedeniyle, siloksanlar çevrede kalıcı olabilirler. Siloksanlar ayrıca organizmalarda biyolojik olarak birikme riskine sahiptir. Siloksanların fiziksel özellikleri, ticari ürünlerde yaygın olarak kullanılan bir element olmalarını sağlar. Siloksanların kimyasal özellikleri, çevrede kalıcı olmalarının nedenidir. Atmosferde, siloksanlar buhar ve partikül formunda bulunabilir. Tablo 1.7, yaygın olarak bulunan halkalı ve doğrusal siloksanların bazılarının kimyasal özellikleri hakkında bilgi vermektedir (Kulkarni 2012).

**Tablo 1.7:** Siloksanların kimyasal ve biyokimyasal özellikleri (Kulkarni 2012)

Bileşik	Molekül Ağırlığı (g/mol)	$W_{sol}$ (mg/l)	$V_P$ (mm Hg) (25 C°)	H (Atm m <sup>3</sup> /mol) (25 C°)	Log Kow	BCF (L/Kg)	Koc
D3	222,5	-	-	-	-	-	-
D4 <sup>a</sup>	296,6	0,9	1	0,42	-	12.400	2,85x10 <sup>4</sup>
D5 <sup>b</sup>	370,8	0,24 <sup>b</sup> , 0,017 <sup>c</sup>	0,2 <sup>b,c</sup>	0,4 <sup>b</sup> , 0,3 <sup>c</sup>	5,7 <sup>b</sup> , 5,2 <sup>c</sup>	5.300 <sup>a</sup>	1,6x10 <sup>4b</sup>
D6 <sup>a</sup>	444,9	-	-	-	-	-	-
L2 <sup>a</sup>	162,4	2	42	4,5	4,2	900	4,6x10 <sup>3</sup>
L3 <sup>a</sup>	236,5	-	-	-	-	-	-
L4 <sup>a</sup>	310,7	-	-	-	-	-	-
L5 <sup>a</sup>	384,8	3,1 x 10 <sup>-4,c</sup>	0,102 <sup>c</sup>	0,79 <sup>c</sup>	6 <sup>c</sup>	-	-

Tehlikeli Maddeler Veri Bankası, 2004<sup>a</sup>, Avrupa Kimyasallar Bürosu, 2005<sup>b</sup>, Syracuse Araştırma Şirketi, 2005<sup>c</sup>

Atmosferdeki siloksanlar buhar fazındayken, hidroksil radikalleri ile de reaksiyona girebilirler. Havadaki hidroksil radikalleriyle reaksiyon için yarı ömür sürelerini Tehlikeli Maddeler Veri Bankası (HSDB) 2004 yılında araştırmıştır. Havada

buhar fazında olan bir doğrusal siloksan L2, iki halkalı siloksan D4 ve D5 bulunmaktadır. Hidroksil radikalleri ile tepkimeleri için yarı ömür periyodu Tablo 1.8’de verilmektedir.

**Tablo 1.8:** Atmosferik tepkimeler için yarılanma süresi (HSDB 2004)

<b>Bileşik</b>	<b>Yarılanma Süresi (Gün)</b>	<b>Referans</b>
L2	12	Tehlikeli Maddeler Veri Bankası (HSDB 2004)
D4	16	Tehlikeli Maddeler Veri Bankası (HSDB 2004)
D5	10	Tehlikeli Maddeler Veri Bankası (HSDB 2004)

Genel olarak, yüksek moleküler ağırlıklı siloksanlar hesaplanan  $K_{OW}$  değerinden daha yüksek, düşük moleküler ağırlıklı siloksanlar ise hesaplanan  $K_{OW}$  değerinden daha düşük biyolojik konsantrasyon faktörlerine sahiptir. Bununla birlikte pratikte, büyük moleküler ağırlıklı siloksanların hücre zarları boyunca emilimi, büyük boyutlarından dolayı sınırlandırılabilir. L2'nin cildi tahriş edici olduğu ve D4'ün Avrupa'daki R62 “olası doğurganlığın olası riskleri” ve R53'ün “su ortamında uzun süreli olumsuz etkilere neden olabileceği” olarak sınıflandırıldığı görülmüştür (Kulkarni 2012). USEPA, 2003 yılında siloksan D5'in potansiyel kanserojen olduğuna dair bazı kanıtlar bulmuştur. D4 konsantrasyonlarını ve çeşitli organizmalar üzerindeki etkilerini gösteren D4 için ekolojik bir toksisite çalışması yapılmıştır. İncelenen etki, hareketsizlik, büyüme, ölüm oranı, üreme, sarhoşluk, bir sonuç olarak kaydedilen çoklu etkiler olmuştur. Tablo 1.9, D4 için eko-toksikolojik verileri göstermektedir (ABD EPA 2003).

Sağlıklı limnik ekosistemlerini temsil eden, yaygın olarak bulunan bir zooplankton olan Su Bitleri (*Daphnia magna*) için en düşük gözlemlenen etki konsantrasyonunun  $1,7 \mu\text{g/l}$  olduğu görülebilir. Bu çalışmayı desteklemek için, ABD EPA'nın PBT Profiler yazılımı kullanılarak, siloksanların sucul ortamdaki uzun vadeli etkisini anlamak için yapılan balık deneylerinin sonuçları Tablo 1.10'da gösterilmektedir (Lassen ve diğ. 2005).

**Tablo 1.9:** D4 için toksikolojik veriler (ABD EPA 2012)

Bilimsel isim	Son Nokta	Etki	Süre (gün)	Kons. (µg/l)
<i>Opposum Shrimp / Americamysis bahia</i>	NOEC	IMBL	14	9,1
<i>Midge/ Chironomus tentans</i>	NOEC	GRO	14	>15
<i>Midge/ Chironomus tentans</i>	NOEC	MOR	14	15
<i>Sheepshead minnow / Cyprinodon variegatus</i>	NOEC	MOR	14	6,3
<i>Water Flea (Daphnia magna)</i>	NOEC	IMBL	48	>15
<i>Water Flea (Daphnia magna)</i>	NOEC	REP	21	1,7-15
<i>Rainbow trout, Donaldson trout / (Oncorhynchus mykiss)</i>	LC50	MOR	14	10, 8,5-13
<i>Rainbow trout, Donaldson trout / (Oncorhynchus mykiss)</i>	LOEC	MOR	14	6,9
<i>Rainbow trout, Donaldson trout / (Oncorhynchus mykiss)</i>	NOEC	MOR	14	<=4,4
<i>Rainbow trout, Donaldson trout / (Oncorhynchus mykiss)</i>	NOEC	NOC, MULT	93	4,4
<i>Water Flea (Daphnia magna)</i>	-	ITX. IMBL	21	1,7-15

NOEC: Gözlemlenen Etki Konsantrasyonları yok, IMBL: İmmobilizasyon, GRO: Büyüme, MOR: Ölüm, REP: Üreme, ITX: Zehirlenme, NOC, MULT: Bir sonuç olarak kaydedilen birden fazla etki

Siloksanlar, 1974 yılında yapılan yoğun bir çalışmadan sonra ABD Çevre Koruma Ajansı tarafından Kalıcı, Biyobirikimli ve Toksik (PB&T) olarak ilan edildi. Danimarka Çevre Bakanlığı, 2002 yılında siloksanlar hakkında bazı önemli bilgiler hakkında bir belge yayınladı. Bu belge, siloksanların artan tüketimine ve bunların çevreye olan kaderlerine ışık tutuyor (Lassen ve diğ. 2005). Kanada Çevre Bakanlığı, deponi gazı ve atıksudaki siloksanları içeren bölgelerin analizini genişletmiş ve DOW

Chemical şirketi ile balıklardaki uçucu metil siloksanlar hakkında uluslararası bir laboratuvar çalışması başlatmışlardır (Kulkarni 2012).

**Tablo 1.10:** Balıklar için kronik değerler (Lassen ve diğ. 2005)

Bileşik	Balık için Kronik Değer (mg/L)
D4	0,058
D5	0,021
L2	0,062
L3	0,028

Kalıcılık, bir maddenin doğal ortamda bulunduğu sürenin uzunluğu ile ilgilidir. Kalıcılığın en yaygın ölçüsü, bir maddenin belirli bir ortamdaki (hava, su, tortu, toprak) orijinal konsantrasyonunun yarısına indirgenmesi için gereken yarı ömrü veya süresidir. Yaygın kullanılan D5'in bulunduğu ortamda kalıcılık kriterleri Tablo 1.11'de gösterilmiştir. (Kulkarni 2012).

**Tablo 1.11:** Bulunduğu ortamda kalıcılık kriterleri (Kulkarni, 2012)

Kalıcılık Kriterleri	
Bulunduğu Yer	D5 Yarılama Ömrü
Su	38 gün
Tortu	340 gün
Toprak	340 gün

Biyoakümülyasyon, maddeyle kontamine olmuş gıda kaynaklarının ve/veya doğrudan çevre ortamdan (örn. su, çökelti) tüketilmesi yoluyla maddelerin biyota tarafından alınımı gösterir. Bir maddenin biyolojik biriktirme özelliğini belirlemek için atıfta bulunabilecek üç özellik Tablo 1.12'de listelendiği gibi düşünülmüştür. En önemlisi, Biyoakümülyasyon Faktörü (BAF), bir organizma içindeki (dokusunda), etraftaki ortama maruz bırakma yoluyla veya beslendiği kontamine organizmaların yutulması yoluyla alınmış madde miktarıdır. Biyokonsantrasyon faktörü (BCF), içinde bulunduğu kontamine ortama maruz kaldıktan sonra alınmış bir organizma içindeki bir madde miktarıdır. Ve belirli bir maddenin oktanol-su ayrıştırma katsayısının

(logK<sub>OW</sub>) bir kütlesi olan, bir maddenin, oktanol fazına (lipid vekil) ne kadar girdiğine bağlı olarak biyobirikim potansiyeli gösterilmesini sağlayan bir laboratuvar türevi değerdir (Kulkarni 2012).

**Tablo 1.12:** Biyoakümülyasyon kriterleri (Kulkarni 2012)

Parametre	Limit	D4	D5
BAF	5.000	-	-
BCF	5.000	1.700	5.300
log K <sub>OW</sub>	5	5,1	5,7

Siloksanlar, Tablo 1.12'deki kriterlere dayanarak, Kanada Çevre Bakanlığı tarafından hazırlanan toksik maddeler listesine dahil edilmiştir.

Kişisel ve sağlık bakım ürünlerinin kullanılmasıyla insanların siloksanlara maruz kaldıkları açıktır. Bununla birlikte, insanın siloksanlara maruz kalmasının tartışılması, insan üzerindeki görünür zararsızlıklarından ziyade, çevre güvenliğini değerlendirme girişimi olmalıdır. Hayvanlar üzerinde yapılan kontrollü çalışmalar, siloksanların yorgunluk veya insan cildindeki tahrişten sorumlu olmadığını göstermiştir. Başka bir çalışmada dört insan gönüllüye 7.530 mg %6 silikon dioksit ve %94 polidimetilsiloksan (1000 cSt) karışımı 10 gün boyunca verilmiş ve bağırsaklarda absorpsiyonu görülmemiştir. Öte yandan, mesleki çalışmalar sırasında, çeşitli siloksanların üretiminde kullanılan bazı bileşiklerin oldukça toksik olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, yaygın olarak kullanılan siloksanların kendileri mesleki maruziyet koşulları altında tehlikeli olarak kabul edilmemektedir. Epidemiyolojik çalışmalarda siloksanlar, belgelendirilmiş geniş bir yan etki sendromu ile sonuçlanmamıştır ve bu nedenle, terimin en katı anlamında garantili bir epidemiyolojik araştırma yapılmamıştır. Talbot ve Meade tarafından 1971'de rutin klinik antikoagülan prosedürü sırasında ilginç bir çalışma bildirilmiştir, warfarin veya fenindion ile tedavi gören bazı hastalarda trombotest (trombozun önlenmesinde kullanılan antikoagülan miktarının kontrolünde kullanılan protrombin kompleksinin fonksiyonel sağlamlığı için bir test) yüzdeleri artmıştır. Araştırmadan sonra tüm hastalar polidimetilsiloksan içeren bir yağda pişirilmiş patates cipsi tükettiklerini belirtmişlerdir. Bu ürünü 7 gün boyunca diyetten çıkardıktan sonra, trombotest yüzdesi antikoagülan değişmeden normale dönmüştür. Bu sonuçlar, alım yoluyla tüketilen



siloksanların insan vücudu üzerinde olası olumsuz etkilerini göstermektedir (Kulkarni 2012).

Atıksular ile siloksanlar yüzey sularına deşarj edilebilirler. Su kütlelerinde, siloksanlar suda düşük çözünürlükleri nedeniyle organizmalar için çok az toksisite sergilerler (Wang ve diğ. 2013). Siloksanların büyük moleküler boyutu organizma tarafından alınımı azaltsada zamanla biyolojik olarak birikmektedir. Çevre ve organizmalar arasındaki denge doğrudan biyolojik konsantrasyon faktörü (BCF) ile temsil edilebilir. Yapılan bir çalışmada, Japon balıklarının maruz kaldıkları D4, D5 ve D6 için biyolojik konsantrasyon faktörleri 1.090 L/kg, 1.010 L/kg ve 1.200 L/kg olarak belirlenmiştir (Oppenhuizen ve diğ. 1987). Başka bir çalışmada *Pimephales promelas* balıkları için yapılan çalışmada biyolojik konsantrasyon faktörleri D4 için 184-10.000 L/kg (Annelin ve Frye 1989) ve 12.400 L/kg (Fackler ve diğ. 1995), 4.450 L/kg (Parrott ve diğ. 2013), D5 için 13.300 L/kg ve D6 için 1.660 L/kg (Drottat 2005<sup>a</sup>) olarak tespit edilmiştir. Bu araştırmalar, D4 ve D5 için BCF değerlerinin 2.000'den büyük olduğunu, D4 ve D5'in biyolojik olarak birikimini göstermiştir (BCF > 2000) (Avrupa Komisyonu 2010). Siloksanların biyoakümülyasyon özelliğinin bir sonucu olarak, siloksanlar sucul hayvanlarda toksik özellik gösterirler (Wang ve diğ. 2012). D4'ün toksisitesi incelendiğinde sonuçlar D4'ün, diğer organizmaları etkilemezken, çok düşük konsantrasyonlarda (15 µg/L) bazı su canlıları için toksik olabileceğini göstermiştir. Gökkuşuğı alabalıklarının D4'e 10 µg/L'de en hassas tür olduğu görülmüştür (Sousa ve diğ. 1995). D5'in düşük su çözünürlüğü (17 µg/L) sebebiyle maruz kalan balık ve su piresi için toksisite sınırının altında kaldığı bildirilmiştir (Giesy ve diğ. 2011). D6'nın, 49 günlük akış testi koşulları altında, *Pimephales promelas* balıkları üzerinde hiçbir biyolojik olumsuz etki göstermediğini bildirmiştir. Analiz edilen D6 konsantrasyonunun 4.6 µg/L olduğu ve bunun da suda çözünürlük sınırına (5 µg/L) yakın olduğu görülmüştür (Drottat ve diğ. 2005).

Tortularda ve toprakta siloksanlar, bu ortamlarda bulunan organizmalar için toksik özellik gösterir. Tortu toksisitesi üzerine yapılan bir çalışma hem yüzeyde hayatta kalma hem de ortaya çıkma için gözlenmeyen etki-konsantrasyon değeri (NOEC) 44 µg/L olarak bildirmiştir. Sediment ortamında, 6,5-355 µg/L D4 konsantrasyon aralığında, organizmalarda maksimum konsantrasyona maruz

kalanların gelişiminde istatistiksel olarak anlamlı bir azalma görülmüştür (Krueger ve diğ. 2008<sup>b</sup>).

Siloksanlar suda önemli düzeyde tespit edilmeye başlandığından, içme suyu düzenlemeleri için İngiltere Çevre Ajansı ve Kanada Çevre Değerlendirme Ajansı tarafından değerlendirilmekte ve Çevre Kanada ve Sağlık Kanada tarafından çevreye zararlı olarak tanımlanmaktadır. Avrupa Komisyonu, D4'ü üreme toksisitesi için Kategori 3 olarak sınıflandırmıştır. Dow Corning Corporation tarafından D5'in 2 yıllık bir kronik toksisite ve kanserojenlik çalışmasında potansiyel bir kanserojen etki gösterdiği belirlenmiştir (US EPA 2009). Bu 2 yıllık araştırmada, 344 sıçandan 60 erkek ve 60 dişi sıçan, haftada 5 gün, günde 6 saat boyunca 450 mg/g<sup>3</sup> D5 bulunan buhar konsantrasyonlarına maruz bırakılmıştır. 450 mg/g<sup>3</sup> D5'e maruz kalan dişi sıçanlarda, 2 yıllık maruz kalmadan sonra istatistiksel olarak anlamlı uterus tümörlerinde artış görülmüştür (US EPA 2009).

D4'ün insan sağlığı üzerindeki etkisi için gönüllüler üzerinde yapılan çalışmada düşük konsantrasyonlarda immünolojik bir etkisi olmadığı bildirilmiştir. Bu çalışmada, 12 gönüllü (8 erkek ve 4 kadın) 1 saat boyunca 122 µg/L D4'e maruz bırakılmış ve kan örnekleri numunelerden hemen önce, hemen sonra ve 1, 6, 24 saat sonra alınmıştır. Bu çalışma ile, solunum ile D4'e maruz kalınmasının immünotoksik veya enflamatuar etkilerinin bulunmadığı sonucuna varılmıştır (Looney ve diğ. 1998).

### **1.5 Atıksulardaki Siloksan Bileşikleri**

Günümüzde siloksanlarla ilgili asıl sorunlarla kamu hizmetlerinde, tesislerde ve endüstrilerde kullanılan çeşitli araçların ve ekipmanların operasyonlarında karşılaşılmaktadır. Son zamanlarda, yasalar kuru temizleme endüstrisini klorofloro çözücülerin kullanılmasından siloksanlar gibi daha çevre dostu ürünlere geçmeye teşvik etmiştir. Tüm uygulamalarda yaygın olarak kullanılan siloksan kullanımı nedeniyle, atıksu akıntılarında daha yüksek konsantrasyonlarda siloksan bulunduğu açıktır. Daha önce belirtildiği gibi, siloksanlar nispeten daha yüksek K<sub>OW</sub> değerlerine sahiptir ve dolayısıyla atıksudaki organik katı maddeler gibi parçacıklara tutturma eğilimi daha yüksektir. Bu, atıksu arıtımı sırasında oluşan çamurda siloksan birikimine neden olur. Günümüzde çoğu atıksu arıtma tesisi fazla aktif çamuru anaerobik olarak

çürütmeye, biyogaz üretmeye ve bu gazı ısı ve elektrik üretimi için kullanmaya meyillidir. Çamurda biriken siloksanlar uçucu olduklarından, anaerobik çürüme sırasında çamur partikülünden ayrılırlar ve biyogazda bir safsızlık olarak kalırlar. Biyogazın yakılması veya herhangi bir faydalı amaç için kullanılmasıyla birlikte siloksanlar silikon okside ve stabil katı amorf bileşiklere dönüştürülür. Siloksan tabakası, gazı kullanan her ekipmanda, motor gibi aletlerde, kazanlarda oluşur. Siloksanlar ısı ve elektrik yalıtkanlarıdır ve bu nedenle kazanların ve yangın borularının ısı aktarma verimini azaltır. Genel olarak üretilen biyogaz, kış aylarında çürütücüyü ısıtmak için kullanılır ve siloksanların birikmesi, biyogaz talebini ve dolayısıyla ısıtma maliyetlerini artırır. Siloksan bakımından zengin gaz motorlarda kullanıldığında, yanma odasındaki silikon oksit birikimi nedeniyle motorun etkinliği çarpıcı biçimde düşer. Bu tür durumlarda vanaların, pistonların, piston segmanlarının, gömleklerin, silindir kafalarının ve bujilerin ve turboşarjların daha büyük hasar görmesini önlemek için motorların sık sık izlenmesi ve onarılması gerekir (Kulkarni 2012).

Atıksu arıtma tesislerinde biyogazın içeriğinde bulunan siloksanlar, biyogaz arıtma sistemlerinin bu safsızlık dikkate alınarak tasarlanmaması nedeniyle çeşitli mekanik birimlerin performansını etkiler. Biyogazın yanması sırasında, kazanlarda, siloksanlar, Şekil 1.2'de gösterildiği gibi caminkine benzer kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olan aşındırıcı mikro kristalli silikaya dönüştürülür. Bu malzeme, mekanik birimlerin yüzeyinde birikir ve bu birikinti zamanla kalınlaşır. İlk olarak, bu tortunun sertliği gaz motoru yüzeylerinin aşınmasına yol açar. Daha sonra siloksanlar ısı ve elektrik yalıtkanları oldukları için, kazanların ve yangın borularının ısı transfer verimlerini azaltır. Bu tabaka nedeniyle, aynı enerji üretimini karşılamak için biyogaz talebi artar. Birikinti (bkz Şekil 1.3), hassas motor parçalarının aşırı ısınmasına neden olur ve bujilerin çalışmasını engeller. Ciddi motor hasarına ve çalışma süresinin kısalmasına neden olur (Appels ve diğ. 2008). Son olarak, valflerin, piston segmanlarının, gömleklerin, silindir kafasının, bujilerin ve turboşarjların zarar görmesini önlemek için motorların sık sık izlenmesi, temizlenmesi ve onarımı gerekir. Enerji üretimi için biyogazdan yararlanan birçok atıksu arıtma tesisi bu sorunlarla karşı karşıya kalmaktadır. Trecatti'de (İngiltere), büyük bir motor arızası, 200 saatlik çalışma sırasında  $400 \text{ mg/m}^3$ 'ten daha az uçucu siloksan mevcudiyetinden kaynaklanmıştır (Griffin 2004).



Şekil 1.2: Kazan içerisinde silika depozit birikimi (Dewil ve diğ. 2006)



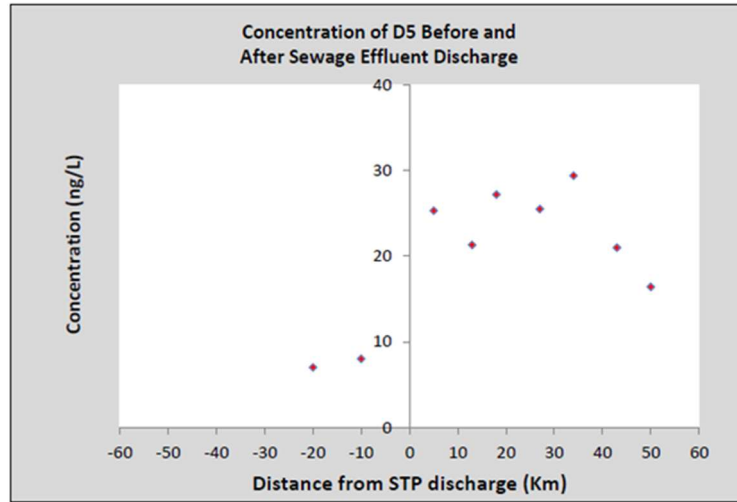
Şekil 1.3: Motor silindir kafası üzerindeki silika depozit birikimi

Kuzey ülkelerinde doğal ortamda siloksanlar üzerinde yapılan çalışmada, farklı yerlerdeki ortam havasındaki siloksanlarla ilgili bulgular, en yüksek halkalı siloksan konsantrasyonlarının, kentsel atıksu arıtma tesislerinin yakınında bulunan ortam havasında bulunduğunu göstermiştir. Kentsel atıksu arıtma tesisi hava numuneleri hariç, diğer tüm numuneler 0,1 ile 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  arasında değişmiştir. Havadaki doğrusal siloksanların konsantrasyonu, analiz edilen tüm numunelerde tespit limitinin altında çıkmıştır. Havadaki siloksanların atmosferik dağılım şekli hala bilinmemektedir. Ancak, atıksu arıtma tesislerinin ve diğer bazı nokta kaynaklarının havada yüksek konsantrasyonlarda siloksan ürettiği gözlenmiştir. Çalışma, kentsel-kırsal kesitler boyunca veya kentsel atıksu arıtma tesislerine uzaklığın artmasıyla daha kapsamlı hava izlemesinin, siloksanların havadaki davranışını anlamak için gerekli olacağı sonucuna varmıştır. Genel olarak siloksanların oksidasyon veya foto bozunması gibi herhangi bir kimyasal reaksiyona girmediği varsayılmaktadır. Bu, atmosferdeki

siloksanların reaksiyon oranının çok düşük olduğu anlamına gelir (Nordic Ortamında Siloksanlar 2005, ISBN 92-893-1268-8).

Daha önce gördüğümüz gibi, siloksanlar çok düşük suda çözünürlüğe ve çok yüksek  $K_{oc}$ 'a (10.000 ila 600.000) sahiptir. Bu özellik nedeniyle siloksanlar, yüzey suyu da dahil olmak üzere sudaki organik maddelere çok sıkı bağlanma eğilimindedir. Çin ve İskandinav ülkelerindeki nehir sistemlerindeki siloksan konsantrasyonlarını incelemek için birçok araştırma yapılmıştır. Ayrıca Amerika Birleşik Devletleri'nde, büyük göllerde siloksan ve organo-silikon konsantrasyonlarını incelemek için bazı çalışmalar yapılmıştır. D5 konsantrasyonları, kentsel atıksu arıtma tesisi deşarj noktasından çeşitli uzaklıklarda, Nene nehrinden alınan numunelerde ölçülmüştür (Kulkarni 2012).

Şekil 1.4.'de, Nene Nehri'ndeki siloksan konsantrasyonunun, atıksu arıtma tesisi atıksu boşaltma noktasından sonra şiddetli bir şekilde arttığı açıkça görülmektedir. Bu nedenle, konsantrasyonlar düşük olmasına rağmen, siloksanlar, atıksu deşarjları nedeniyle yüzey sularında sona ermektedir (Sparham ve diğ. 2008).

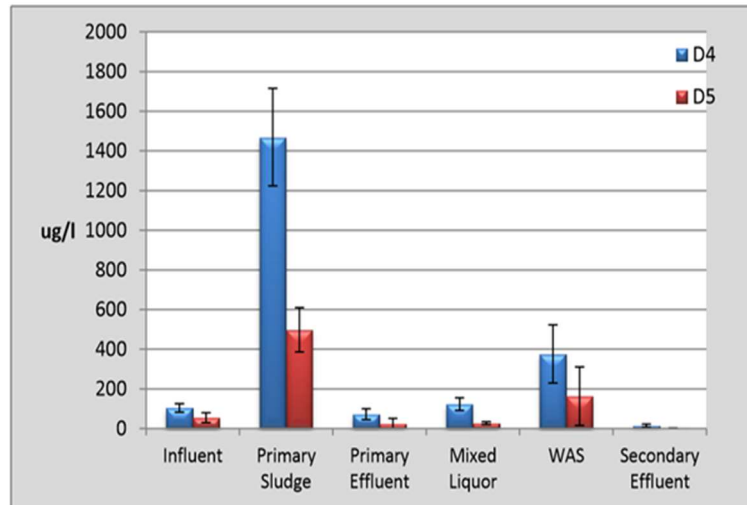


Şekil 1.4: Nehir sisteminde siloksan derişimi (Sparham ve diğ. 2008)

Kişisel bakım ürünlerinin kullanıldığını ve kullanılan suda siloksanların deşarjını gösteren atıksuda hem halkalı hem de doğrusal siloksanların önemli miktarları gözlenmiştir. Halkalı siloksanların konsantrasyonu, doğrusal siloksanların konsantrasyonundan yaklaşık 100 kat daha yüksektir. Yine su numuneleri, D5 tüm

halkalı ve doğrusal siloksanlar arasında baskın olan siloksan olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, bu oranlar ve konsantrasyonlar farklı konumlar için değişmiştir. Bununla birlikte, L2'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri, suda diğer siloksanlardan daha fazla çözünür olduğunu fakat aynı zamanda daha uçucu olduğunu da göstermiştir. (Kaj ve diğ. 2007). Japonya'daki nehirlerin sularındaki silikonların dağılımları incelenmiştir ve siloksan konsantrasyonları 2 ila 54,2 ppb arasında değişmiştir. BOİ/KOİ ve siloksanlar arasında korelasyon kurulmuş ve yüksek BOİ/KOİ konsantrasyonlu sularda siloksan konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Bu gerçek, su ortamındaki siloksanların antropojenik kaynaklardan geldiğini desteklemektedir (Watanabe ve diğ. 1988).

Aktif çamur prosesi ile işletilen pilot atıksu arıtma tesisindeki D4 ve D5 konsantrasyonları, aktif maddenin abartılı miktarlarda sürekli dozlanması ve biyogaz, atıksu, çamur gibi çeşitli matrislerdeki emisyonların ölçülmesiyle araştırılmıştır. Şekil 1.5, pilot atıksu arıtma tesisinde D4 ve D5'in giderim eğilimini göstermektedir. Şekilden anlaşılacağı üzere, aktif çamurda siloksan konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu açıktır. Bunun nedeni, siloksanların hidrofobik olmaları ve atıksuyun arıtılması sırasında tortu ile bağlanma eğilimlerinin yüksek olmasıdır. Ön çökeltim havuzu, havalandırma havuzu ve son çökeltim havuzu üzerindeki hava örneklerinde ölçülen çok düşük konsantrasyonlar, arıtım hattında meydana gelen uçucu madde miktarını temsil eder. Bazı atıksu arıtma tesislerinde çamurda 300-500 mg/kg'a kadar siloksan konsantrasyonunun gözlemlendiği gözlemlenmiştir (Parker ve diğ. 1999).



Şekil 1.5: Siloksanların giderilme eğilimi (Parker ve diğ. 1999)

Siloksanlar, arıtma çamuru döküm alanları ve vahşi atık depolama alanlarının yayılması dahil olmak üzere doğrudan ve dolaylı yollardan toprağa geçerler. Evsel arıtma çamuru numunelerindeki konsantrasyon 602-2.360 ng/g.kuru çamur arasında değişmektedir. Halkalı siloksanların her zaman doğrusal siloksanlardan daha yüksek konsantrasyonlarda olduğu bulunmuştur. Halkalı siloksanlar arasında, D5 ise çamur numunelerinde baskın bileşik olarak görülmüştür. Siloksanlar, 250°C'de yaklaşık 0,002 ila 0,056 mg/L suda çok düşük çözünürlük göstermektedir. Düşük su çözünürlüğü, siloksanların, atıksuyun arıtılması sırasında çamur (hücre dışı polimerik maddeler) üzerine adsorpsiyon yoluyla sulu fazdan kısmen uzaklaştırılacağını göstermektedir (Zhang ve diğ. 2011).

## 1.6 Siloksan Analiz Yöntemleri

Siloksanlar; toprak, çamur, gaz ve su gibi birçok matriste çeşitli yöntemler kullanılarak ölçülmüştür. Siloksanlar, yüzey suyundaki sedimentlere ve atıksudaki çamura yüksek tutunma eğilimine sahiptirler. Bu matrislerde çok yüksek konsantrasyonlarda biriktirilirlere ve bu nedenle konsantrasyonlarını çamur veya sedimentlerde ölçmek uygundur. Siloksanların katı matrislerden ekstraksiyonu ve tespiti için aşağıdaki adımları açıklanmıştır: 50 gram polipropilen tüp içine 5 gram sediment veya 1 gram çamur (daha önce dondurularak kurutulmuş ve homojenize edilmiş) ve taşıyıcı standart olarak 500 ng M4Q eklenmiştir. 1 saat bekletmenin ardından, 25 ml etil asetat/n-heksan (1: 1 h / h) karışımı eklenmiştir. 30 dakika çalkalandıktan ve 3000 rpm'de 5 dakika santrifüjlendikten sonra, çözücü tabaka yuvarlak tabanlı bir şişeye aktarılmıştır. Ekstraksiyon iki kez daha tekrarlanmış ve ekstraktlar yuvarlak dipli şişede birleştirilmiştir. Ekstrakt döner buharlaştırma ile yaklaşık 2-3 ml'ye konsantre edilmiş, 5 ml izotan ilave edilmiş ve hafif bir azot akımı altında yaklaşık 1 ml'ye konsantre edilmiştir. Ekstrakt, ayrıca, 12 ml diklorometan / n-heksan (1: 4 h/h) ile elüt edilen bir silika jel dolgulu cam kolondan geçirilerek arıtılmıştır. Elüt konsantre edilmiş ve 10 ng PCB-30, gaz kromatografisi kütle spektrometrisi analizi için bir iç standart olarak arttırılmıştır. Siloksanlar GC'nin bileşenlerinde ve kromatografi kolonunun durağan fazında bulunduğundan, enstrümantal arka planı azaltmak için çeşitli adımlar atılmıştır. Doğrusal ve halkalı siloksanların konsantrasyonu, bir Agilent 5973 MSD ile arayüzlenmiş Agilent 6890

GC ile belirlenmiştir. GC'de, 0,25 mm iç çapa ve 0,25 µm film kalınlığına sahip 30m Rxi-5MS silis kolonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk fırın sıcaklığı 200° C'de enjeksiyon yapılmıştır. Sütun fırın sıcaklığı, 2 dakika boyunca 40 °C'de tutulmuş ve dakikada 20 °C artırılarak 220 °C'ye ve sonrasında dakikada 50°C artırılarak 280°C'ye yükseltilmiş ve bu sıcaklıkta 10 dakika boyunca tutulmuştur. Son olarak 300°C'de 5 dakika çalıştırılmıştır. MS, elektron etki seçimli iyon izleme modunda çalıştırılmıştır (Zhang ve diğ. 2011).

Toprakta siloksan analizi yapılmak üzere yapılan bir çalışmada; İspanya'da tarım alanlarından alınan yüzey toprağı örneklenmiştir. Alınan toprak örnekleri kuru havada kurutularak 2 mm elek ile elenmiş ve -18°C'de dondurulmuş cam kaplarda saklanmıştır. Test edilen toprak örneklerinin özellikleri pH 7,69, TOK %0,97 ve %44,34 kum, %37,44 silt ve %18,22 kil içermektedir. Uyarlanan ekstraksiyon metodu, küçük kolonlarda sonikasyon destekli ekstraksiyona dayanan pestisit analizine benzemektedir. Cam kolonun ucuna 2 cm çapında dairesel iki filtre kağıdı yerleştirilmiş ve kağıt filtre üzerine bir tabaka olarak susuz sodyum sülfat (2 g) eklenmiştir. Daha sonra elenmiş toprak 5 g tartılmış ve kolona yerleştirilmiştir. Geri kazanım çalışması için, toprak numuneleri daha önce 10, 20 ve 50 ng/g'lık nihai konsantrasyonlara ulaşmak için IS olarak siloksan ve M4Q karışımı ile eklenmiş ve çözücü buharlaşmasına izin vermek için 2 saat boyunca oda sıcaklığında bırakılmıştır. Toprak örnekleri, oda sıcaklığında bir ultrasonik su banyosunda 15 dakika boyunca 5 ml n-heksan ile ekstrakte edilmiştir. Banyodaki su seviyesi, bir tüp rafında dik olarak desteklenen ve 1 yönlü stopcocks ile kapatılan sütunların içindeki ekstraktif çözücü seviyesine eşit olacak şekilde ayarlanmıştır. Ekstraksiyondan sonra, kolonlar çok kutuplu bir vakum manifolduna yerleştirilerek ve çözücü dereceli tüplerde toplanmıştır. Toprak numuneleri 5 ml heksan ile tekrar ekstrakt edilmiştir. Ekstraktif çözücü toplanmış ve ek solvent varsa toprak örnekleri 1 ml ile yıkanmıştır. 10 ml'lik tüplerde toplanan toplam ekstrakt yaklaşık 1 ml hacme kadar hafif bir azot gazı ile konsantre edilmiştir. Ekstrakt daha sonra GC/MS cihazı ile analiz edilmiştir. Her analizden önce, giriş 30 dakika boyunca 300°C'de ısıtılarak temizlenmiş ve her dört numuneden sonra işlemsel boşluklar analiz edilmiştir. Bu boşluklarda hiçbir siloksan tespit edilmemiştir. Ek olarak, standart ve n-heksanın kalite kontrolleri, enstrümental arka plan ve kararlılığı kontrol etmek için dört numune çalışmasından sonra analiz edilmiştir. Seçili iyon izleme modu kullanılmıştır (Sanchez-Brunete ve diğ. 2010).



Toprak ve çamur numunelerindeki siloksan konsantrasyonları belirlemek amacıyla yapılan farklı bir çalışmada; eş zamanlı çözücü yoğunlaşma-büyük hacimli enjeksiyon-GC/MS (CSR-LVI-GC/MS) analiz metodu uygulanmıştır. Ekstraksiyon prosedürü; ilk olarak 0,5 g numune 4°C'de gece boyunca bekletilmiştir ve sonrasında 2 g susuz sodyum sülfat ile 3 saat karıştırılmıştır. Daha sonra 0,2 g aktif Cu içeren 3 mL n-heksan ile 10 dakika boyunca çalkalanmıştır. Son olarak, 3500 rpm'de 10 dakika santrifüj edilmiştir. GC&T analizi için J&W DB-5MS ayırma kolonu (60m x 0,25 mm, 0,25 um film kalınlığı) kullanılmıştır. GC enjektörü ilk olarak 60°C sıcaklıkta 5 dakika, daha sonra 15 dakika boyunca dakikada 10°C artırarak 285°C'e kadar ısıtılmıştır. Bu analiz yöntemi, iyi doğrusalığa ( $R > 0.9993$ ) ve %80 ila %100 arasında değişen geri kazanımlara ulaşmıştır. Bu çalışma ile çamur örneklerinde 2.528- 5,070 ng/g kuru ağırlık D4, 2,106-82,112 ng/g kuru ağırlık D5 ve 1,840-11,935 ng/g kuru ağırlık D6 elde edilmiştir. Kentsel toprak örneklerinde D5 ve D6 konsantrasyonları sırasıyla 11-30 ng/g kuru ağırlık ve 7,2-47 ng/g kuru ağırlık arasında değişmiştir. Kentsel toprak örneklerinde D4 konsantrasyonları tespit sınırı altında kalmıştır (Companion-Damas ve diğ. 2012).

İkincil atıksu arıtma tesislerinde oluşan çamur örneklerinde D4 ve D5 miktarlarının belirlenmesi için yapılan başka bir çalışmada; çamurdaki siloksanlar, n-heksan ile ekstrakt edilmiştir. Daha sonra siloksanlar, bir FID detektörü ile birleştirilmiş bir Varian 3400 gaz kromatografisi ile analiz edilmiştir. Ayırma için VF- MS kolonu kullanılmıştır. Enjektör port sıcaklığı 125°C'e ayarlanmıştır. İlk fırın sıcaklığı 60°C'de 4 dakika tutulmuştur. Bundan sonra sıcaklık dakikada 8°C olmak üzere doğrusal olarak 250°C'ye yükseltilmiştir. Bu sıcaklık 15 dakika daha muhafaza edilmiştir. Detektör sıcaklığı 250°C'ye ayarlanmıştır. D4 ve D5 konsantrasyonları sırasıyla 0,9 mg/g kuru ağırlık ve 0,58 mg/g kuru ağırlık olarak tespit edilmiştir (Dewil ve diğ. 2007).

Belçika'da bulunan tam ölçekli bir atıksu arıtma tesisinde, anaerobik çürütme prosesinde kullanılan aktif çamurda artan siloksan varlığının, üretilen biyogaz ile enerji kullanımını engellediği görülmüştür ve aktif çamur örneklerinde siloksan miktarlarını tespit etmek amacı ile bir çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmada, çamurun kuru katı içeriği standart yöntemle göre belirlenmiştir. Çamur daha sonra deney için bilinen miktarlarda D4 ve D5 ile karıştırılmıştır. Çamur ve siloksanlar,

10 dakika boyunca yavaşça karıştırılmıştır. Daha sonra siloksanların çamura tamamen adsorpsiyonunu sağlamak için 24 saat 40°C'de bekletilmiştir. Homojenize edilmiş çamur numunelerinin ardından kalibre edilmiş bir şişeye 50 ml çamur ilave edilmiş ve ekstraksiyon için 10 ml n-heksan eklenmiştir. Çamur-heksan karışımı, 10 dakika boyunca yüksek hızda vorteks ile karıştırılmıştır. Ekstraktlar daha sonra 4400 rpm'de (yaklaşık 8.900 x g) 5 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. N-heksan ve su karışmadığından, santrifüjleme sırasında bir faz ayrımı elde edilmiştir. Ekstrakte siloksan içeren n-heksanın üst fazı emme pipeti ile alınmıştır. Siloksanların analizi, FI dedektör ile birleştirilmiş 8200 oto örnekleyicili bir Varian 3400 GC kullanılarak yapılmıştır. Ayırıştırma, bir Varian FactorFour VF-1MS kolonunda gerçekleştirilmiştir. Enjektör port sıcaklığı, 125°C'ye ayarlanmıştır. İlk fırın sıcaklığı 60°C'de 4 dakika tutulmuştur. Bundan sonra, sıcaklık dakikada 8°C olmak üzere doğrusal olarak 250°C'ye yükseltilmiştir. Cihaz, bu sıcaklıkta 15 dakika daha tutulmuştur. Detektör sıcaklığı 250°C'ye ayarlanmıştır. Ekstrakte edilen tüm bileşiklerin bir sonraki enjeksiyondan önce kolondan ayrıldığını doğrulamak için numune başına yüksek uç sıcaklığı ve uzatılmış elüsyon süresi uygulanmıştır. N-heksan çözeltilisine bilinen D4 ve D5 konsantrasyonları enjekte edilerek bir kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. D4 ve D5 için sırasıyla 5,539 dk ve 9,034 dk retansiyon süresi gözlenmiştir. (Dewil ve diğ. 2007). Tablo 1.13'te, çamur matrisinde siloksan analizleri için kullanılan bazı metotlar özetlenmiştir.

**Tablo 1.13:** Çamurda siloksan analizi için kullanılan analitik yöntemlerin özeti (Kulkarni 2012)

Referans	Solvent	Tip	Kolon	Sıcaklık Profili
Horri ve Kannan 2008	Etil asetat : Hekzan (1:1)	GC/MS İyon İzleme	Silika ayırma kolonu (Rxi- MS 30 m; 0,25 mm; 0,25 µm)	40°C'de 2 dakika, dakikada 20°C arttırılarak 220°C'ye, dakikada 5°C arttırılarak 280°C yükseltilmiş. (10 dakika boyunca tutulmuş). Son olarak 5 dakika boyunca 300°C'de çalıştırılmıştır.
Dewil ve diğ. 2007	Hekzan	GC/FID	Varian FactorFour VF-1MS ayırma kolonu	Enjektör sıcaklığı 125°C'ye set edilmiştir. İlk fırın sıcaklığı 4 dakika boyunca 60°C tutulmuştur. Sıcaklık dakikada 8°C arttırılarak 250°C'ye yükseltilmiş ve 15 dakika tutulmuştur. Detektör sıcaklığı 250°C'ye ayarlanmıştır.
Sparham ve diğ. 2008	Aseton	GC/MS	İtrotereftalik asit modifiyeli polietilen glikol kolonu (J&W DB-FFAP 30 m; 0,25 mm; 0,25 µm), kolonda taşıyıcı gaz olarak 1,5 mL/dak sabit akış debisinde yüksek saflıkta helyum kullanılmıştır.	4 dakika boyunca 50°C tutulmuş dakikada 2°C arttırılarak 200°C'ye yükseltilmiş ve bu sıcaklıkta 5 dakika tutulmuştur.
Sánchez-Brunete ve diğ. 2010	Hekzan + Ultrasonik Su Banyosu	GC/MS Elektron İyonlaşma	Polar olmayan sabit faz olarak %5 fenil polisiloksan silika ayırma kolonu (ZB- MS 30 m; 0,25 mm; 0,10 µm).	2 dakika boyunca 40°C tutulmuş, daha sonra dakikada 100°C arttırılarak 220°C'ye yükseltilmiş ve bu sıcaklıkta 1 dakika süreyle tutulmuştur, toplam analiz süresi 21 dakika ve dengeleme süresi 2 dakika sürmüştür.
Zhang ve diğ. 2011	Hekzan + Aseton	GC/MS	Silika ayırma kolonu (Rxi- MS 30 m; 0,25 mm; 0,25 µm)	2 dakika boyunca 40°C tutulmuş sonrasında önce dakikada 20°C arttırılarak 220°C'ye, bu sıcaklıktan da dakikada 5°C arttırılarak 280°C'ye yükseltilmiş ve 10 dakika boyunca bekletilmiştir. Son olarak 5 dakika boyunca 300°C'de çalıştırılmıştır.

Çin'deki ev tozu siloksanların analizi için yapılan bir çalışmada; elektrikli süpürgelerden toz toplanmıştır. Toplanan tozlardan, saç ve evcil hayvan kılları gibi toz olmayan parçacıklar alınmıştır ve 500 µm'lik bir elek ile elenmiştir. 300 ila 500 mg toz numunesi tartılarak ve iç standart olarak 100µl 1ppm M4Q ile karıştırılmıştır. Ekstraksiyon prosedüründe, ilk olarak elenmiş toz parçacıkları 15 dakika boyunca 5 ml n-heksan ile çalkalanmıştır. Çalkalamadan sonra örnekler 4000 rpm'de 5 dakika santrifüjlenmiş ve çözücü tabaka düz tabanlı bir şişeye aktarılmıştır. Örnekler üç kez etil asetat/n-heksan karışımıyla (1:1) tekrar ekstrakte edilmiştir. İlk iki ekstraksiyondan sonra ekstraksiyon verimliliğini doğrulamak için, numuneler gece boyunca 5 ml solvent karışımında bekletilmiştir. Her bir ekstraksiyon döner bir buharlaştırıcı kullanılarak 1-2 ml'ye konsantre edilmiş ve daha sonra 0,2 g sodyum sülfat ve 0,5 g silika jel ile tepkimeye sokulmuş bir katı faz özütleme kartuşundan geçirilerek artılmıştır. 6 ml n-heksan ve 5 ml diklorometan/n-heksan (1:1) karışımı kartuşta seyreltilmiştir. Fraksiyon bir polipropilen tüpte toplanmış ve GC/MS analizi için hafif bir azot akımı altında 500 µl'ye konsantre edilmiştir. Dairesel ve doğrusal siloksanlar GC-MS ile tanımlanmış ve ölçülmüştür. Ölçüm, 0,25 mm iç çapa, 0,25 µm film kalınlığına sahip bir 30 m DB-5 MS kolonu ile gerçekleştirilmiştir. 2 µL numune ekstraktı, 200°C'de enjekte edilmiş ve ilk fırın sıcaklığı 2 dakika boyunca 40°C sıcaklıkta tutulmuştur. Daha sonra dakikada 20°C artırılarak önce 220°C'ye ve sonra dakikada 5°C artırılarak sıcaklık 280°C'ye yükseltilmiş ve bu sıcaklıkta 10 dakika süreyle bekletilmiştir. Son olarak, 5 dakika boyunca 300 °C'de bekletilmiştir. MS, elektron darbesiyle seçilen iyon izleme modunda çalıştırılmıştır. Kalite kontrol için analiz yapan personel siloksan içeren herhangi bir el losyonu kullanmamaya özen göstermiştir (Lu ve Kannan 2010).

Gaz fazında D5 belirlenmesi için tarif edilen bir yöntemde, nispeten yüksek bir örnekleme hızı ile sorbent Isolute ENV+ 'ın yüksek tuzak verimine dayanmıştır. Küçük bir miktar sorbent (10 mg), az miktarda n-heksan (0,1-0,6 ml) ile yıkanarak başka bir işlem yapmadan bir GC/MS cihazına enjekte edilmiştir. Bu yöntemle sağlanan miktar tayini limiti düşüktür (~0,3 ng/m<sup>3</sup>) ve ölçülen konsantrasyon güvenilirdir. İsveç havasında ölçülen konsantrasyonlar, 4 aylık bir süre boyunca 0,7-8 ng/m<sup>3</sup> arasında değişmiştir. Örnekleme seri halinde monte edilmiş iki adet 10 mg ENV+ kartuş kullanılarak yapılmıştır. Hava bir diyafram pompası kullanılarak çekilmiştir (GASTMAA-V109-HD, Gas Manufacturing, Inc., MI, ABD). Akış hızları

0,9- 3,0 L/dak arasında değişmiştir. ENV+ kartuşları örneklemeden önce 6ml heksan ile yıkanmıştır. Ekstraksiyondan önce, 35 µl 2 ng/µl 13C-D5 çözeltisi spike edildikten sonra kartuşlar 0,6 ml n-heksan ile doğrudan bir GC şişesine yıkanmıştır. Elektron iyonizasyonu (EI) kullanarak bir MD800 MS detektörüne (Fisons Instruments SpA) bağlı bir Trace GC Ultra'da (Thermo Electron Corp.) analiz yapılmıştır. GC, Merlin microseal® septum ile geniş hacimli split enjektör (Thermo Electron Corp.) ile donatılmıştır. 220°C enjektör sıcaklığında ekstraktın 5 µl'si enjekte edilmiştir. 13C-D5 dahili standart olarak kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrisi, konsantrasyon aralığı 0,53- 80 pg/µl olan 9-11 standart ile oluşturulmuştur. Kaliteyi kontrol etmek için, her numune ve yedeklemeye boş bir alan eşlik etmiştir. Boş alan ve numuneler, birkaç saniye boyunca boş kartuşlardan hava pompalanması dışında aynı şekilde muamele edilmiştir. Numune, yedek ve boş alan paralel olarak hazırlanmış ve ekstrakt edilmiştir. Ekstrakt veriminin %96 olduğu görülmüştür (Kierkegaard ve diğ. 2010).

Siloksanlar doğada hidrofobik olmalarına rağmen, bir dereceye kadar sulu matrislerde bulunurlar. Gazı kromatografisi ve kütle spektrometrisi kullanılarak nehir suyu ve atıksu arıtma tesisindeki atıksudaki D5 analizi için yapılan bir çalışmada; geri kazanım ölçümü sağlamak ve numunelerin arka plan D5 seviyelerini içerebilecek laboratuvar havasına maruz kalmasını önlemek için numunelere boşluklarına dahili standart eklemeleri yapılmıştır. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi dereceli spiking çözeltilerinin hazırlanmasında aseton ve ultra saf su kullanılmıştır. 20 mm bütül/PTFE kıvrımlı kapaklı 20 ml cam şişeleri kullanılmıştır. Hem flakonlar hem de kapaklar herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Yöntem geliştirme ve doğrulama, HP 7694 otomatik örnekleyicide gerçekleştirilmiştir. Her bir flakon, ısıtılmış bölgeye taşınmış ve 10 dakika boyunca 80°C'de dengelenmesine izin verilmiştir. Isıtma aşaması sırasında numune mekanik titreşim ile karıştırılmıştır. Şişe daha sonra başlangıç sıcaklığı 220°C'de tutulan Agilent Technologies'den 5973 kütle spektrometrik bir detektör ile donatılmış bir 6890 gaz kromatografisi üzerine (3 ml) helyum ile basınçlandırılmıştır. J&W DB-FFAP, 30 m, 0,25 mm iç çap, 0,25µm film kalınlığında kolon ve taşıyıcı gaz olarak 1,5 ml/dak akış hızında helyum kullanılmıştır. İlk fırın sıcaklığı 4 dakika boyunca 50°C'de tutulmuş sonrasında sıcaklık dakikada 20°C arttırılarak 200°C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 5 dakika süreyle tutulmuştur. Kalibrasyon standartları, ultra saf suyun asetonunda D5 standart çözeltisi ile karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Nehir suyunda ve atıksu akıntısındaki halkalı uçucu

metil siloksanlar D5'in analizi için bir ana GC/MS yöntemi kullanımı basittir ve 10 ng/l miktar sınırına sahiptir. Analiz edilen tüm örnek tipleri için dahili standart geri kazanım oranı %71-125 aralığında gözlenmiştir. Geri kazanım çalışmasındaki değişkenliğin, gerçek bir matris etkisinden ziyade enstrümantal kayma nedeniyle olduğuna ve dahili standardın geri kazanımının, atıksu için bile mükemmel (~ %90) oranda olduğu kanısına varılmıştır. Headspace-GC/MS yöntemi ile sudaki siloksanların analizi için yapılan başka bir çalışmada, bu yöntem için ekstraksiyon gerekli görülmemiştir, çünkü siloksanlar üst boşluğa uçarak girişte MS ile birleştirilmiş GC üzerine basınçlandırılmıştır. Ultra saf su ve 20 mL cam şişeler kullanılmıştır. İlk olarak, numune denge için 10 dakika 80°C'ye ısıtıldı. Daha sonra 250°C sıcaklığa sahip GC enjektörü yoluyla 3 mL baş boşluğu enjekte edildi. İlk sıcaklık 4 dakika 40°C'de tutulduktan sonra fırın dakikada 8°C artırılarak 200°C'ye ısıtılmış ve 5 dakika süresince tutulmuştur. Son olarak fırın dakikada 20°C artırılarak 250°C'ye ısıtılmıştır. MS detektörü, tekli iyon izlemesi kullanılarak çalıştırılmıştır. Dahili standart olarak [13C5] dekametilsiklopentasiloksan (13C5-D5) kullanılmıştır. Bu çalışmada, daha doğru sonuç veren siloksan bazlı olmayan polietilen glikol bazlı sabit faz DB-Wax kolonu kullanılmıştır. Nehir örneklerinde <10-30,6 ng/L, arıtılmış atıksu örneklerinde ise 31-400 ng/L D5 konsantrasyonları tespit edilmiştir (Sparham ve diğ. 2008).

Siloksanların su içindeki konsantrasyonlarını ölçmek için aynı zamanda HS- PME (headspace-solid phase microextraction) ve GC/MS kullanılan analiz yöntemi de uygulanmıştır. Uygulamada, 20 mL su numunesi, PTEF kaplı paslanmaz çelik bir karıştırma çubuğu (10 mm x 5 mm) içeren siyah Viton septa ile donatılmış bir 40 mL vidalı kapaklı cam viyal içerisine alınmıştır. Numuneler, 3 dakikalık vorteks karıştırmasından sonra 10 dakika boyunca 25°C'de su banyosunda bekletilmiştir. Daha sonra numuneler, 750 rpm'lik sabit bir manyetik çalkalama hızı kullanılarak 40 dakika boyunca 25°C'de 65 µm-PDMS/DVB fiber kullanılarak ekstrakt edilmiştir. Daha sonra fiberler, GC enjektör portunda 5 dakika boyunca 240°C sıcaklığa maruz bırakılmıştır. DB-5 MS (60 m x 0,25 mm İ.D, 0,25 µm film kalınlığı) erimiş silika ayırma kolonu kullanılmıştır. GC fırını, ilk olarak 40°C'de 2 dakika boyunca tutulmuştur. Sonrasında dakikada 10°C sıcaklık artırılarak 250°C'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 5 dakika tutulmuştur. Helyum gazı akış hızı 1 ml/dak ve dahili standart M4Q kullanılmıştır. Aseton ise stok çözelti için çözücü olarak kullanılmıştır. Bu

yöntem ile, iyi doğrusallık ( $R > 0.999$ ) ve doğrusal siloksanlar için 0,01 ila 0,74 ng/L, halkalı siloksanlar için 18-34 ng/L gibi düşük miktarlarda ölçüm limitleri elde edilmiştir. Bu çalışma numune alınan iki nehir suyunda 22,9 ng/L ve 58,5 ng/L D5 konsantrasyonları ve bunlardan bir nehrin sularında ise 21,2 ng/L D6 konsantrasyonu tespit edilmiştir (Companioni-Damas ve diğ. 2011).

Kütle spektrometresi (MS), siloksanları tespit etmek için en yaygın kullanılan yöntemdir, çünkü bileşikleri karakterize etmek, tanımlamak ve ölçmek için kullanılır ve doğru sonuçlar verir. D4 ve D5'in kütle şarj oranları (m/z) Tablo 1.14'de gösterilmektedir.

**Tablo 1.14:** Siloksanların analizi için iyon seçimi (Zhang 2014)

Bileşik	İyon Seçimi (m/z)
D4	133,281
D5	267,355
M4Q	281,369

## 1.7 Siloksan Giderim Yöntemleri

Çevresel matrislerdeki siloksanlar sağlık, ekolojik sorunlardan çok daha büyük operasyonel sorunlara neden olmaktadır. Atıksu arıtma tesislerinde; birincil çamurun ve fazla aktif çamurun stabilizasyonu için uygulanan anaerobik çürütme prosesleri sonucunda oluşan biyogazdan elektrik üretimi yapılmaktadır. Atıksu arıtımında enerji optimizasyonu için atıksudan yenilenebilir enerji üretme potansiyelini kullanmak ve artırmak oldukça önemlidir. Bu sebeple biyogaz içerisindeki siloksanların giderimi gerekmektedir (Zhang 2014).

Fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler dahil olmak üzere siloksanları biyogazdan uzaklaştırmak için birkaç yöntem vardır. Aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon, toplam siloksan konsantrasyonunu 0,1 mg/m<sup>3</sup>'e kadar giderim sağlayabilmektedir (Rossol ve diğ. 2003). Polietilen glikol dimetil eter gibi çözücüler, biyogazdaki siloksanların %99'unu giderebilen potansiyele sahiptirler.

(Wheless ve Pierce 2004). Sülfürik asit (konsantrasyon  $\geq$ %48) ve nitrik asit ( $\geq$ %65 konsantrasyon) D5 için %95'ten daha fazla giderim etkinliğine sahiptir (Schweighkofler ve diğ. 2001). -70 °C altında sıcaklıklar kullanılarak (kriyojenik ayırma), biyogazdaki uçucu siloksanları yoğunlaştırılması ile %93,3 giderim verimleri elde edilebilmektedir (Hagmann ve diğ. 2001). Sıcaklığı düşürmek için çok fazla enerjiye ihtiyaç duyulduğundan, bu yöntem yüksek konsantrasyonda siloksan içeren biyogazlar için daha uygundur. Siloksanların giderilmesi biyolojik bozunma ile de mümkündür, ancak bozunma işleminde düşük giderim verimliliğine ulaşmak bile aylar alır (Xu ve diğ. 2012). Peroksidasyon siloksanların aktif çamurdan uzaklaştırılmasında kullanılan bir yöntemdir (Appels ve diğ. 2008).

Belçika'daki bir tam ölçekli atıksu arıtma tesisinden alınan aktif çamur örneklerinde yapılan bir çalışmada, siloksan içeriğinin fazla aktif çamurdan giderimi için bazı peroksidasyon yöntemleri kullanılmıştır. Yöntem, siloksanların daha düşük moleküler ağırlıklı siloksanlara, silikonlara ve silikalara parçalanmasını ve siloksanların bağlı olduğu hücre dışı polimerik maddenin parçalanmasını ve böylece çürütme işleminden önce uçucu hale gelmelerini amaçlamıştır. Çalışmada, etkili bir giderim oranı gözlenmiştir. Çalışılan peroksidantlar, fenton reaktantlar ile peroksimonosülfat (POMS) ve dimetildioksiran (DMDO) içermiştir. Hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Çeşitli organik ve inorganik kirleticileri, güçlü oksidatif kuvveti ile oksitleyebilir. POMS ( $H_2SO_5$ , peroksimonosülfat) oksidatif kapasitesi nedeniyle sayısız endüstriyel işlemlerde kullanılmaktadır. Dioksiranlar, oksijenin transferi ve kalıcı organik moleküllerin oksidasyonu için kullanılabilir çok güçlü oksitleyici ajanlardır. Çamur numuneleri, atıksu arıtma tesisinin son çökeltim havuzlarından alınmıştır. Çamur numuneleri işlemde önce 4 saat boyunca laboratuvarında bekletilmiştir. Çamura, bilinen miktarlarda D4 ve D5 eklenmiştir. Çamur siloksan karışımı, 10 dakika boyunca yavaşça karıştırılmış ve siloksanların çamur floklarına tamamen adsorpsiyonunu sağlamak için 40°C'de 24 saat saklanmıştır. Fenton işlemi, ortam sıcaklığında ve basıncında 2 L çamur içeren bir seri reaktör içinde gerçekleştirilmiştir. Çamurun pH'ı ilk önce  $H_2SO_4$  kullanılarak 3'e ayarlanmıştır.  $Fe^{2+}$  katalizörü  $FeSO_4$  formunda ve 0,07 g  $Fe^{2+}$ /g  $H_2O_2$  oranında eklenmiştir. Karışım, reaksiyon sırasında hafifçe karıştırılmıştır. Oksidasyon reaksiyon gazlarını serbest bırakmış ve reaksiyon süresi, gaz üretimi duruncaya kadar geçen süre olarak kabul edilmiştir. 60 dakika süren



reaksiyonun ardından çamur  $\text{Ca(OH)}_2$  kullanılarak nötrale edilmiştir. POMS kullanımı için, reaktörde 2 ml çamur, 100 ml deiyonize su içinde çözülmüş 10 gram katı peroksimonosülfat (POMS) ile pH ayarlaması yapılmaksızın muamele edilmiştir. DMDO kullanımı için, 100 ml deiyonize suya 4,2 g sodyum bikarbonat ve daha sonra 10 g peroksimonosülfat üçlü tuzu (Ozon©) ilave edilmiştir. Siloksan konsantrasyonları Dewil ve diğ. (2007)'de verilen yöntemle ölçülmüştür. En yüksek D4 giderim veriminin %85 oranında DMDO ile, D5 giderim verimlerinin ise kullanılan tüm oksidanlar için %40-50 arasında stabil kaldığı görülmüştür (Appels ve diğ. 2008).

## 2. DENEYSEL YAKLAŞIM

Bu çalışma PAÜ Çevre Mühendisliği İçme Suyu Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada öncelikle bir petrokimya endüstrisinden alınmış atıksu örnekleri karakterize edilmiş ardından bu atıksularda ozon (O<sub>3</sub>) ve perokson (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) oksidasyon deneyleri farklı işletme koşullarında gerçekleştirilmiş ve optimum işletme koşulları belirlenmiştir.

### 2.1 Gereçler ve Kimyasallar

Bu çalışma kapsamında gerekli deney düzeneğinin kurulması ve analizler için aşağıda belirtilen cihaz, ekipman ve kimyasallar kullanılmıştır.

- Cam ozon reaktörü
- Ozon jeneratörü
- Oksijen konsantratörü
- Gaz Kromatografi (GC) cihazı
- Santrifüj cihazı
- Ultrasonik banyo
- Siloksan standartları
- Aseton
- Hekzan
- Sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- Peroksit

## 2.2 Analitik Yöntemler

### 2.2.1 Siloksanların Ekstraksiyon Prosedürü

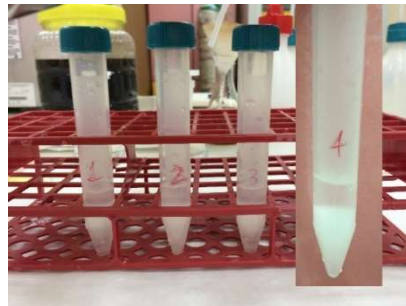
Siloksan bileşiklerinin atıksudan ayırma işleminde; Reiner ve Kannan (2006) tarafından açıklanan prosedür izlenmiştir. Bir tüp içerisine atıksu numunesinden 1mL ve hekzan solventinden 1 mL alınarak ultrasonik banyoda 15 dakika boyunca bekletilip karışım sağlanmıştır. Sonrasında 3500 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmeye bırakılmıştır. Santrifüj sonrası üst faz (hekzan fazı) ayrı bir tüpe aktarılarak, ekstraksiyon prosedürü 3 kez tekrarlanmıştır. Analiz öncesinde ayrı bir tüpte toplanan üst faz üzerine 1,0 gram  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ilave edilerek olası su girişimi engellenmiştir.



Şekil 2.6: Ultrasonik banyo işlemi



Şekil 2.7: Santrifüj işlemi



Şekil 2.8: Ekstraksiyon işlemi sırasında üst faz ayrımı



Şekil 2.9: GC/FID cihazı için hazırlanan numuneler

Uçucu siloksanların, GC/FID için hazırlanan analiz prosedürüne uygun bir biçimde Hekzan fazına transfer edilmesi için ekstraksiyon prosedürü parametreleri kalibrasyon eğrileri belirlenen ve miktarları bilinen standart siloksanların ultrasaf suya eklenmesi ile belirlenmiştir. Ekstraksiyon prosedürü verimliliği de bu aşamada test edilmiştir.

Siloksan bileşiklerinin ekstraksiyon sonrasında GC/FID ile analizinde geri kazanım oranlarını belirlemek amacıyla aseton içinde çözülmüş siloksan standartları ultrasaf su ile seyreltilerek ekstraksiyon prosedürü uygulanmış ve GC/FID cihazına verilmiştir. Geri kazanım oranları ve ölçüm sonuçları Tablo 2.15'te sunulmuştur.

Tablo 2.15 Siloksan geri kazanım tablosu

Parametre	Standart	Ölçülen Değer	Geri Kazanım Oranı
D4 (mg/L)	50,00	46,86	% 93,7
D5 (mg/L)	50,00	47,97	% 95,9
D6 (mg/L)	50,00	47,43	% 94,9

### 2.2.2 Siloksan Bileşiklerinin GC/FID Analiz Prosedürü

Uçucu siloksan bileşiklerinin analizi işleminde PAÜ Çevre Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Agilent 7890N marka gaz kromatografi (GC) cihazı kullanılmıştır. Ölçüm yönteminin kalibrasyon eğrisi siloksan kalibrasyon standartları ve GC/FID için hazırlanan analiz prosedürü ile gerçekleştirilmiştir. Neochema firmasından aseton içinde çözülmüş siloksan standartları temin edilmiştir. Kalibrasyon eğrileri 5 -100 µg/mL konsantrasyon aralığında (5 – 20 – 50 – 100 µg/mL) 4 noktadan geçecek şekilde çizilmiştir. Kalibrasyon korelasyon değerleri hedef siloksan bileşikleri için %99 olarak tespit edilmiştir.



**Şekil 2.10:** GC/FID cihazı

Örnek numuneler cihaz ünitesinde bulunan bir oto sampler ünitesi kullanılarak 5 µL örnek split modunda enjekte edilmiştir. Uçucu siloksan bileşiklerinin analizi bir ayırma kolunu (HP-5 30 m; 0,32 mm; 0,25 µm) ve alev iyonlaşma detektörü (FID) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm ekstrakte edilen bileşiklerin bir sonraki numune koyulmadan önce kolondan ayrıldığı garanti etmek için yüksek sıcaklık ve numune başına uzatılmış elüsyon süreleri uygulanmıştır. Kolonda taşıyıcı gaz olarak 1,5 mL/dak sabit akış debisinde yüksek saflıkta helyum kullanılmıştır. Enjektör sıcaklığı 250°C'ye set edilmiştir. GC sıcaklık programı ise; fırın ilk sıcaklığı 50°C'de 1 dakika olarak çalıştırılmış, ardından bu sıcaklık; dakikada 10°C artarak 300°C'ye yükseltilmiş ve bu sıcaklık değerinde 2 dakika beklenmesi sağlanmıştır. Her bir örnek numune için gerçekleştirilecek analiz süresi yaklaşık olarak 20 dakika belirlenmiştir. Bunun dışında dedektör maksimum sıcaklığı 300°C ve kolon sıcaklığı 250°C olarak ayarlanmıştır (Brothers ve diğ. 2016).

### **2.2.3 Ozonlama ve Perokson Deneyleri**

Ozonlama ve perokson deneyleri toplam hacmi 1 L olan kapalı, silindirik, Pyrex camdan imal edilmiş bir reaktör içerisinde gerçekleştirilmiş olup 500 mL atıksu örnekleri ile çalışılmıştır. Yürütülen ozonlama ve perokson deney düzeneği Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



Şekil 2.11: Perokson (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) deney düzeneği

Ozonlama ve perokson deneylerinde Tablo 2.16’da gösterildiği gibi farklı pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu, ozon dozu ve temas süresi aralıklarında çalışılmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon için gerekli olan ozon, Plusmed PM-KN04 oksijen konsantratörü ve Sabo SLC-25 marka ozon jeneratörü kullanılarak sağlanmıştır. Kullanılan oksijen miktarı 2 mg/L olup ozon dozu miktarı ise ozon jeneratöründen optimizasyon deneylerine göre ayarlanmıştır. Ozon reaktörün (bkz. Şekil 2.12) dibine yerleştirilen ve ozonun düzgün kabarcıklar halinde dağılmasını sağlayacak bir difüzör kullanılmıştır.



Şekil 2.12: Ozon reaktörü

Deneyel çalışma kapsamında ozonlama ve perokson yöntemi ile arıtma konfigürasyonlarının arıtma performansları aşağıdaki parametreler baz alınarak belirlenmiştir. Söz konusu parametrelerin ölçümüne yönelik detaylar Tablo 2.16’da sıralanmıştır.

**Tablo 2.16:** Deneysel çalışma matrisi

<b>Deney seti</b>	<b>pH</b>	<b>O<sub>3</sub> dozu (mg/L)</b>	<b>Süre (dk)</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu (mg/L)</b>
<b>I</b>	<b>4</b>	34	5	0
	<b>7</b>	34	5	0
	<b>9</b>	34	5	0
	<b>11</b>	34	5	0
<b>II</b>	11	<b>34</b>	5	0
	11	<b>50</b>	5	0
	11	<b>67</b>	5	0
	11	<b>84</b>	5	0
<b>III</b>	11	34	<b>2</b>	0
	11	34	<b>5</b>	0
	11	34	<b>7</b>	0
	11	34	<b>10</b>	0
<b>IV</b>	11	34	5	<b>0,5</b>
	11	34	5	<b>1,0</b>
	11	34	5	<b>1,5</b>
	11	34	5	<b>2,0</b>

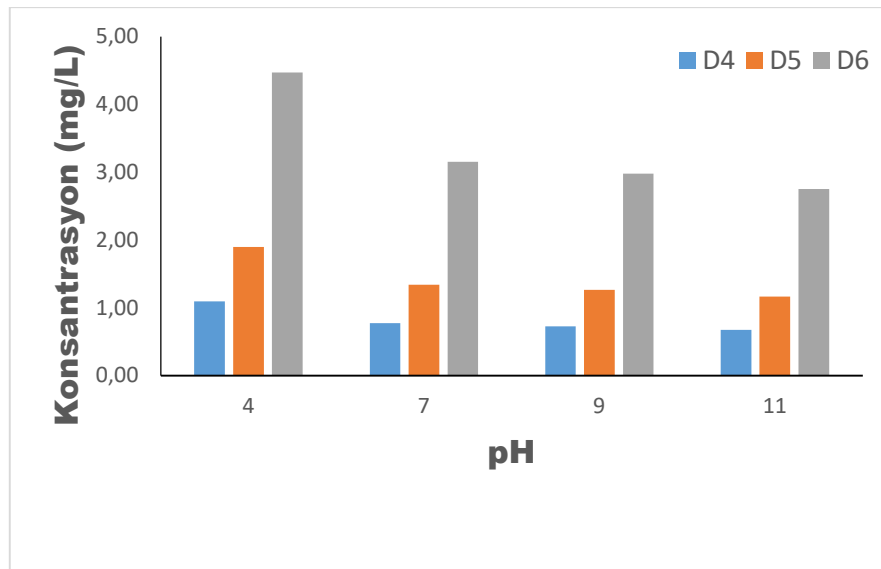
### 3. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRMELER

Çalışma kapsamında bir petrokimya endüstrisinden alınmış atıksu örnekleri karakterize edilmiş ve tespit edilen hedef siloksanların konsantrasyonları Tablo 3.17’de özetlenmiştir.

**Tablo 3.17:** Hamsuyun karakteristik özellikleri

Parametre	Ölçüm Sonucu
pH	2,86 ± 0,34
İletkenlik (µS/cm)	3400 ± 45,0
KOİ (mg/L)	1340 ± 15,0
D4 (mg/L)	1,09 ± 0,07
D5 (mg/L)	1,80 ± 0,07
D6 (mg/L)	4,46 ± 0,23

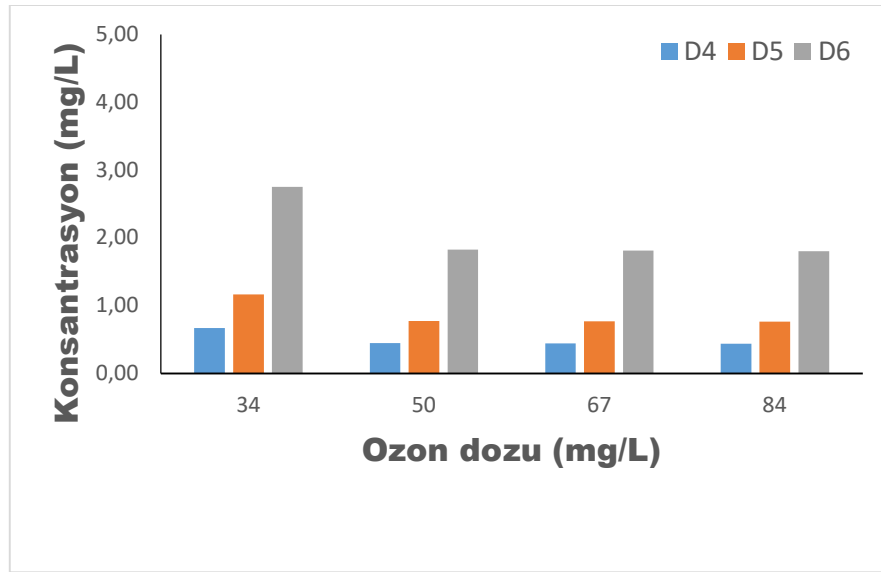
Ozonlama deneylerinde, farklı pH değerlerinde ozon ile oksidasyon verimini tespit etmek amacı için hazırlanan 500 mL hacimli numuneler sırasıyla 4, 7, 9, ve 11 pH değerlerinde 34 mg/L ozon dozu ile temas ettirilmiş ve 5 dakika ozonlamaya tabi tutulmuştur. Bu deneylerin sonucunda D4, D5 ve D6 siloksan bileşikler sırasıyla pH 4’te 1,09, 1,90 ve 4,47 mg/L, pH 7’de 0,77, 1,34 ve 3,15 mg/L, pH 9’da 0,73, 1,26 ve 2,98 mg/L ve pH 11’de 0,67, 1,17 ve 2,75 mg/L olarak bulunmuştur. Siloksan bileşiklerinin oksidasyonuna pH parametresinin etkisi Şekil 3.13’te belirtilmiştir.



**Şekil 3.13:** Siloksan bileşiklerinin oksidasyonuna pH etkisi

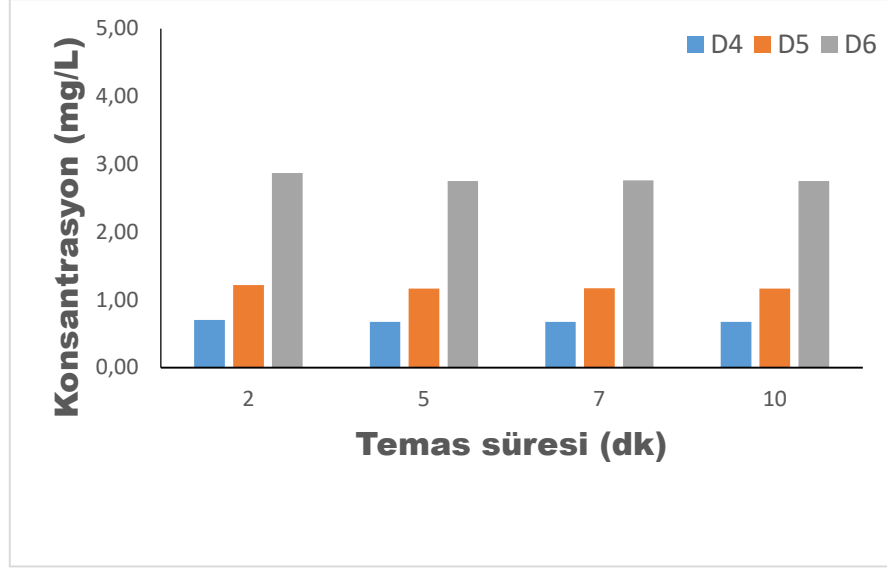


Farklı ozon dozlarında, oksidasyon verimini tespit etmek amacı ile pH 11 değerinde hazırlanan numunelere sırasıyla 34, 50, 67 ve 84 mg/L ozon dozları ile 5 dakika ozonlama yapılmıştır. Yapılan bu deneylerin sonucunda D4, D5 ve D6 siloksan bileşikleri sırasıyla 34 mg/L dozda 0,67, 1,17 ve 2,75 mg/L, 50 mg/L dozda 0,45, 0,77 ve 1,83 mg/L, 67 mg/L dozda 0,44, 0,77 ve 1,81 mg/L ve 84 mg/L dozda 0,44, 0,76 ve 1,80 mg/L olarak bulunmuştur. Siloksan bileşiklerinin oksidasyonuna ozon dozunun etkisi Şekil 3.14'te belirtilmiştir.



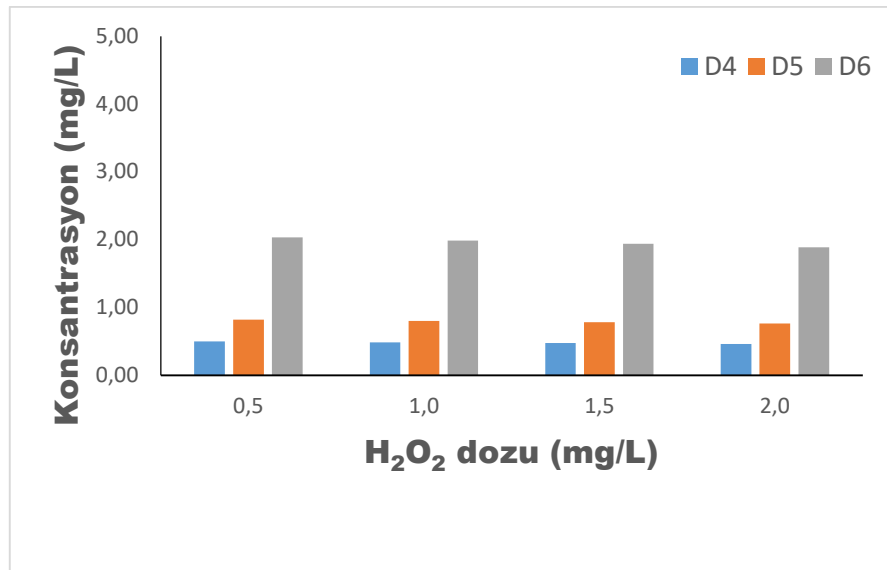
Şekil 3.14: Siloksan bileşiklerinin oksidasyonuna ozon dozunun etkisi

Farklı temas sürelerinde, ozon ile oksidasyon verimini tespit etmek amacı ile pH 11 değerinde hazırlanan numuneler 34 mg/L ozon dozu ile sırasıyla 2, 5, 7 ve 10 dakika ozonlamaya tabi tutulmuştur. Oksidasyon sonrası D4, D5 ve D6 siloksan bileşikleri sırasıyla 2 dakikada 0,70, 1,22 ve 2,87 mg/L, 5 dakikada 0,67, 1,17 ve 2,75 mg/L, 7 dakikada 0,68, 1,17 ve 2,76 mg/L ve 10 dakikada 0,67, 1,17 ve 2,75 mg/L olarak bulunmuştur. Siloksan bileşiklerinin oksidasyonuna temas süresinin etkisi Şekil 3.15'te gösterilmiştir.



Şekil 3.15: Siloksan bileşiklerinin oksidasyonuna temas süresinin etkisi

Oksidasyon deneylerinde, farklı peroksit değerlerinde perokson ile oksidasyon verimini tespit etmek amacı pH 11 değerinde ve sırasıyla 0,5, 1,0, 1,5 ve 2,0, mg/L  $H_2O_2$  dozu ilavesi ile hazırlanan numuneler 5 dakika boyunca 34 mg/L ozon dozu ile temas ettirilerek ozonlamaya tabi tutulmuştur. Analiz sonuçları D4, D5 ve D6 siloksan bileşikleri sırasıyla 0,5 mg/L dozda 0,50, 0,82 ve 2,03 mg/L, 1,0 mg/L dozda 0,49, 0,80 ve 1,98 mg/L, 1,5 mg/L dozda 0,47, 0,78 ve 1,94 mg/L ve 2,0 mg/L dozda 0,46, 0,76 ve 1,89 mg/L olarak bulunmuştur. Siloksan bileşiklerinin perokson oksidasyonuna  $H_2O_2$  dozu miktarının etkisi Şekil 3.16’da belirtilmiştir.



Şekil 3.16: Siloksan bileşiklerinin perokson oksidasyonuna  $H_2O_2$  dozu miktarının etkisi

Bu çalışmada, endüstriyel atıksu kaynağı olan bir petrokimya endüstrisi atıksuyunun içerdiği hedef siloksan bileşiklerinin (D4, D5 ve D6) belirlenmesi ve oksidasyon yöntemleri ile atıksudan uzaklaştırılması incelenmiştir. Literatür incelendiğinde, sudaki çözünürlüğü düşük olan uçucu siloksanların büyük oranda arıtma çamurunun yüzeyine tutunma eğiliminde olduğu ve biyolojik atıksu arıtma tesislerinde oluşan fazla aktif çamur örneklerinde peroksit oksidasyonu yöntemi ile gözle görülür giderim verimlerine ulaşıldığı ve uçucu siloksan bileşiklerini giderme konusunda başarılı olduğu gözlemlenmiştir.

Hidroksil radikal üretiminin, ozon ile oksidasyon işleminde hedef siloksanların giderim verimlerini kontrol ettiği doğrulanmıştır. Halkalı ve doğrusal siloksanlar kimyasal ve biyokimyasal bozunmaya karşı dayanıklı bileşiklerdir. Ancak kullanılan güçlü asit ve bazlar Si-O bağlarının kırılmasını kolaylaştırmaktadır. Yapılan tez çalışması kapsamında siloksanların atıksudan giderimi için yapılan oksidasyon deneylerinde, en yüksek giderim veriminin pH 11 değerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ozonlama deneylerinde D4, D5 ve D6 siloksan bileşiklerinin giderim verimi pH 4'ten pH 11'e doğru artış göstermiş olup, bunun gerekçesinin ozonun suda bozunma hızının yüksek pH değerlerinde daha fazla olduğu ve kullanılan güçlü bazın Si-O bağlarının kırılmasını kolaylaştırdığı şeklinde açıklanmaktadır. Atıksulardaki mikrokirleticilerin ozonlama çalışmalarında yüksek pH değerlerinde ozonun bozunma miktarına bağlı olarak mikrokirletici bileşiklerinin yüksek oksidasyon giderim verimi oranları bu çalışmada benzer şekilde görülmüştür.

Ozonlama deneylerinde hidroksil radikal üretme potansiyeli, uygulanan oksidan miktarına bağlı olarak değişiklik arz etmektedir. Deneylerde, atıksu numunelerinde hedef siloksan bileşiklerinin giderim verimini değerlendirmek için dört farklı O<sub>3</sub> dozu miktarları (34, 50, 67 ve 84 mg/L) uygulanmıştır. Ozonlama çalışmalarında, O<sub>3</sub> dozunun 34 mg/L'den 84 mg/L'ye artırılması siloksan giderim veriminde artmalara neden olmuş ancak O<sub>3</sub> dozunun 50 mg/L'nin üzerine çıkarılması oksidasyon giderim veriminde çok ciddi oranlarda artış sağlamamıştır. Dolayısıyla bu çalışma kapsamında optimum O<sub>3</sub> dozu 50 mg/L olarak seçilmiştir.

Oksidasyon ile giderim mekanizmasında siloksanlar öncelikle daha düşük moleküler ağırlıklı siloksanlara daha sonrasında kısmen silikonlara ve silika (SiO<sub>2</sub>) bileşiklerine okside olduğu rapor edilmektedir. Ozonlama ile ilgili yapılan oksidasyon

çalışmalarına paralel olarak, bu çalışma kapsamında uygulanan temas süresinin artması ile siloksan bileşiklerinin CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüştüğü belirlenmiştir. Yapılan oksidasyon deneyi sonuçlarına göre optimum reaksiyon süresinin 5 dakika olduğu görülmüştür. Temas süresinin 5 dakikanın üzerinde artırılması siloksan giderim verimini ciddi oranda değiştirmemiştir.

Siloksanların oksidasyon reaksiyonu, siliko-metil radikaline (Si-CH<sub>2</sub>), metil grubu siloksanların (Si-CH<sub>2</sub>OO) eklenmesiyle başlayarak ve bu radikalın daha sonra O<sub>3</sub> ile peroksit radikali (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) reaksiyona girmesi ile devam etmektedir. Si ve O birbirlerine karşı çekme gücüne sahip olduklarından, peroksit, kararsız ara ürünlerin silanola (Si-OH) indirgenerek kolayca hidrolize edilmesini sağlamaktadır. Aynı işlem, tüm metil grupları, sonuçta reaksiyon ürünleri olarak silikatlara ve CO<sub>2</sub>'ye yol açan Si atomundan ayrılıncaya kadar tekrar etmektedir. Bu çalışmada, perokson denemelerinde O<sub>3</sub> dozu 50 mg/L ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> doz miktarları ise 0,5, 1,0, 1,5 ve 2,0 mg/L olarak ayarlanmıştır. Perokson denemeleri sonucunda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> doz miktarı artışına paralel olarak her 3 siloksan bileşiğinin giderim veriminin de arttığı gözlemlenmiştir. 1,5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu ile ortalama %57 siloksan giderim verimi elde edilmiştir.

#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışılan hedef siloksanların standartları ile yapılan çalışmalar sonucunda, uçucu siloksanların endüstriyel atıksudan ekstraksiyon metodu ile uygulanabilir bir yöntem ile yüksek geri kazanım oranlarında geri kazanılabildiği gösterilmiştir.

Bu çalışmada petrokimya endüstrisi atıksularından daha önce giderimi üzerine çalışılmamış siloksan bileşiklerinin perokson ve ozon oksidasyon yöntemi kullanılarak giderilebileceği belirlenmiştir.

Oksidasyon işlemi sırasında uçucu siloksan giderim mekanizmasının tam olarak belirlenebilmesi ve daha yüksek giderim verimlerine ulaşılabilmesi için daha detaylı çalışmaların yapılması önerilmektedir.

## 5. KAYNAKLAR

Accettola, F., Guebitz, G. M. and Schoeffner, R., “Siloxane removal from biogas by biofiltration: biodegradation studies,” *Clean Technologies and Environmental Policy*, 10 (2), 211–218, (2008).

Ahrer, W., Accettola, F., Trogisch, S. and Herrero, E., “Hydrogen sulfide and siloxane removal from biogas for its usage in fuel cells,” Rome, (2005).

Alaton, I. A., Kornmüller, A., Jekel, M. R., “Ozonation of spent reactive dye-baths: effects of  $\text{HCO}_3^{-2}/\text{CO}_3^{-2}$  alkalinity”, *Journal of Environmental Engineering*, 128(8): 689-696, (20002).

Appels, L., Baeyens, J. And Dewil, R., “Siloxane removal from biosolids by peroxidation,” *Energy conversion and management*, 49 (10), 2859–2864, (2008).

Badjagbo, K., Roux, M. H., Alae, M., Moore, S. and Sauv, S., “Quantitative analysis of volatile methylsiloxanes in waste-to-energy landfill biogases using direct APCI-MS/MS”, *Environmental science & technology*, 44 (2), 600-605, (2009).

Brooke, D. N., Crookes, M. J., Gray, D., Robertson, S., “Environmental Risk Assessment Report: Decamethylcyclopentasiloxane”, Environment Agency of England and Wales, Bristol, (2009).

Brothers, Jr. H. M., Bovens, E., Bruni, A., Habitz, T. M., Hamachi, T., Han, Y., Ji, Z., Kerbleski, J. J., Letouche, C., Lu, Y. D., Hguyen, R., Rivard, M. L., Qi, X., Shoji, M., Tanaka, T., Tecklenburg Jr., R. E., “A practical gas chromatography flame ionization detection method fort he determination of octamethylcyclotetrasiloxane, decamethylcyclopentasiloxane, and dodecamethylcyclohexasiloxane in silicone emulsions”, *Journal of Chromatography A*, 1441, 116-125, (2016).

Companioni-Damas, E. Y., Santos, F. J., Galceran, M. T., “Analysis of linear and cyclic methylsiloxanes in water by headspace-solid phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry”, *Talanta*, 89, 63-69. (2011).

Companioni-Damas, E. Y., Santos, F. J., Galceran, M. T., “Analysis of linear and cyclic methylsiloxanes in sewage sludges and urban soils by concurrent solvent recondensation-large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry”, *Journal of Chromatography A*, 1268, 150-156. (2012).

Dewil, R., Appels, L. and Baeyens, J., "Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes," *Energy conversion and management*, 47 (13), 1711–1722, (2006).

Dewil, R., Appels, L., Baeyens, J., Buczynska, A. and Van Vaeck, L., "The analysis of volatile siloxanes in waste activated sludge," *Talanta*, 74 (1), 14–19, (2007).

Drottar, K. R., "14C-Decamethylcyclopentasiloxane (14C-D5): Bioconcentration in the Fathead Minnow (*Pimphales promelas*) under Flow-Through Test Conditions.", Dow Corning Corporation, Silicones Environment, Health and Safety Council (SEHSC)", (2005<sup>a</sup>).

EPA Final Report, "Environmental Hazard Assessment of Liquid Siloxanes (Silicones)," Environmental Protection Agency, Office of Toxic Substances, Washington D.C. 20460, 560/2(75), 004, (1974).

Giesy, J. P., Solomon, K., Kacew, S., et al., "Report of the Board of Review for Decamethylcyclopentasiloxane (D5)", Siloxane D5 Board of Review, Ottawa, ON, Canada. 83, (2011).

Gilbert, A. R., Kantor, S. W., "Transient catalysts for the polymerization of organosiloxanes, *Journal of Polymer Science*", 40(136), 35-58, (1959).

Gouin, T., van Egmond, R., Sparham, C., Hastie, C., Chowdhury, N., "Simulated use and wash-off release of decamethylcyclopentasiloxane used in anti-perspirants", *Chemosphere*, 93(5), 726-734, (2013).

Griffin P., "Severn Trent Water Wastewater Treatment Plant at Minworth", In: ST-seminar, (2004).

Grümping, R., Mikolajczak, D. and Hirner, A. V. "Determination of trimethylsilanol in the environment by LT-GC/ICP-OES and GC-MS," *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 361 (2), 133–139, (1998).

Hayes, H. C., Graening, G.J., Saeed, S. and Kao, S., "A summary of available analytical methods for the determination of siloxanes in biogas," in 26TH SWANA landfill gas symposium, (2003).

Hunt, S. M. and George, G.A., "Characterization of siloxane residues from polydimethylsiloxane elastomers by MALDI TOF MS", *Polymer international*, 49 (7), 633-635, (2000).

Kaj, L., Andersson, J., Cousins, A.P., Remberger, M., Brorstrom-Lunden E. and Cato I, "Results from the Swedish National Screening Programme 2004 Subreport 4: Siloxanes," SWEDISH WATER AND AIR POLLUTION RESEARCH LABORATORY-PUBLICATIONS-IVL B, 1643, (2005).

Kierkegaard, A. and McLachlan, M. S., "Determination of decamethylcyclopentasiloxane in air using commercial solid phase extraction cartridges," *Journal of Chromatography A*, 1217 (21), 3557–3560, (2010).

Kierkegaard, A., Bignert, A., McLachlan, M. S., "Bioaccumulation of Decamethylcyclopentasiloxane in Perch in Swedish Lake", *Chemosphere*, 93, 789-793, (2013).

Kozerski, G., "Determination of the 1-Octanol/Water Partition Coefficient of Decamethylcyclopentasiloxane (D5) by the Slow-Stirring Method Using Gas Chromatography and Mass Spectrometry", *Silicones Environmental, Health, and Safety Council (SEHSC)* (cited from the Report of the Assessment for D5 by Environment Canada and Health Canada), (2007).

Krueger, H. O., Thomas, S. T., Kendall, T. Z., "D5: A Prolonged Sediment Toxicity Test with *Chironomus riparius* Using Spiked Sediment", Canada: Wildlife International, LTD, (2008<sup>b</sup>).

Kulkarni, H.V., "Occurrence of cyclo-siloxanes in wastewater treatment plants-Quantification and monitoring", M.Sc. Thesis, Colorado State University, Colorado, (2012).

Lassen, C., Hansen, C. L., Hagen, S. and Maag, J., "Siloxanes - Consumption, Toxicity and Alternatives," Danish Ministry of the Environment: Environmental Protection Agency, Environmental Project, 1031, 2005, (2005).

Lise, A., Jan, B., Raf, D., *Energy Convers, Manage.*, 49, 2859-2864, (2008).

Looney, R. J., Frampton, M. W., Byam, J., Kenaga, C., Speers, D. M., Cox., C, Mast, R., Klykken, P. C., Morrow, P. E., Utell, M. J., "Acute Respiratory Exposure of Human Volunteers to Octamethylcyclotetrasiloxane (D4): Absence of Immunological Effects", *Toxicological Science*, 44, 214-220, (1998).

Lu, K., Yuan, T., Yun, S. H., Wang, W., Wu, Q. And Kannan, K., "Occurrence of cyclic and linear siloxanes in indoor dust from China, and implications for human exposures," *Environmental science & technology*, (2010).

McBean, E. A., "Siloxanes in biogases from landfills and wastewater digesters", *Canadian Journal of Civil Engineering*, 35, 431-436, (2008<sup>a</sup>).



McBean, E. A, "NRC Research Press. Retrieved from NRC Research Press", <http://www.nrcresearchpress.com/doi/pdf/10.1139/L07-144>, (2008<sup>b</sup>).

Mueller, J. A., Di Toro, D. M. And Maiello, J. A., "Fate of octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS) in the atmosphere and in sewage treatment plants as an estimation of aquatic exposure," *Environmental toxicology and chemistry*, 14 (10), 1657–1666, (1995).

Oshita, K., Ishihara, Y., Takaoka, M., Takeda, N., Matsumoto T., Morisawa, S. And Kitayama, A., "Behaviour and adsorptive removal of siloxanes in sewage sludge biogas," *Water Science and Technology*, 61 (8), 2003, (2010).

Parker, W. J., Shi, J., Fendinger, N. J., Monteith, H. D. and Chandra, G., "Pilot plant study to assess the fate of two volatile methyl siloxane compounds during municipal wastewater treatment", *Environmental Toxicology and chemistry*, 18 (2), 172-181, (1999).

Pellizzari, E. D., Bunch, J. E., Berkley, R. E., McRae, J., "Determination of trace hazardous organic vapor pollutants in ambient atmospheres by gas chromatography/mass spectrometry/computer", *Analytical Chemistry*, 48, 803-807, (1976).

Polat, H., "Dezenfeksiyon amaçlı ozon kullanımı", *Sümae Yunus Araştırma Bülteni*", 9:2, Haziran, (2009).

Popat, S. C. And Deshusses, M. A., "Biological removal of siloxanes from landfill and digester gases: Opportunities and challenges," *Environmental science & technology*, 42 (22), 8510–8515, (2008).

Rasi, Lehtinen, J., Rintala, J., "Determination of organic silicon compounds in biogas from wastewater treatments plants, landfills, and co-digestion plants", *Renewable Energy*, 35, 2666-2673, (2010).

Reiner, J. L., Kannan, K., *Chemosphere*. 62, 867-873, (2006)

Sánchez-Brunete, C., Miguel, E., Albero, B. And Tadeo, J. L., "Determination of cyclic and linear siloxanes in soil samples by ultrasonic-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry," *Journal of Chromatography A*, (2010).

Shields H. C., Fleischer, D. M., Weschler, C.J., "Comparisons among VOCs measured in three types of US commercial buildings with different occupant densities", *Indoor Air*, 6, 2-7, (1996).

Sousa J., McNamara, P. C., Putt, A. E., Machado, M. W., Surprenant, D. C., Hamelink, J. L., Kent, D. J., Silberhorn, E. M., Hobson, J. F., “Effects of octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS) on freshwater and marine organisms”, *Environmental toxicology and chemistry*, 14, 1639-1647, (1995).

Sparham, C., Van Egmond, R., O’Connor, S., Hastie, C., Whelan, M., Kanda, R. and Franklin, O., “Determination of decamethylcyclopentasiloxane in river water and final effluent by headspace gas chromatography/mass spectrometry,” *Journal of Chromatography A*, 1212 (1-2), 124-129, (2008).

Steer A, M., Smyth, S. A., “Measurement of volatile methylsiloxanes in air by thermal desorption GC/MS”, Alae, M., Steer, H. (Eds.), *First Annual Workshop on Organosilicon Compounds in the Environment. Aquatic Ecosystem Protection Research Division, Water Science and Technology Directorate, Environment Canada, Burlington, Canada, (2008).*

US EPA, “Siloxane D5 in Drycleaning Applications Fact Sheet”, Retrieved from EPA: <http://www.epa.gov/oppt/dfe/pubs/garment/d5fs3.pdf>, (2009).

US EPA, “Opportunities for Combined Heat and Power at Wastewater Treatment Facilities: Market Analysis and Lessons from the Field”, (2011).

Van Egmond, R., Sanders, D., “Investigations into the effect of ageing on the bioavailability of decamethylcyclopentasiloxane in artificial and natural sediments”, Poster presentation at SETAC Europe 20th Annual Meeting, Seville, 23-27 May (2010).

Wang, L., Z., Zhao, Y., M., Fu, J., F., Hazard, J., *Mater.*, 160, 608-613, (2008).

Wang, D. G., Norwood, W., Alae, M., Byer, J. D., Brimble, S., “Review of recent advances in research on the toxicity, detection, occurrence and fate of cyclic volatile”, *Chemosphere*, (2012).

Wang D. G., Steer, H., Tait, T., Williams, Z., Pacepavicius, G., Young, T., Ng, T., Smyth, S. A., Kinsman, L., Alae, M., “Concentrations of Cyclic Volatile Methylsiloxanes in Biosolid Amended Soil, Influent, Effluent, Receiving Water, and Sediment of Wastewater Treatment Plants in Canada”, *Chemosphere*, 93(5), 766-773, (2013).

Wang, X. M., Lee, S. C., Sheng, G. Y., Chan, L. Y., Fu, J. M., Li, X. D., Min, Y. S., Chan, C. Y., “Cyclic organosilicon compounds in ambient air in Guangzhou, Macau and Nanhai”, *Pearl River Delta, Applied Geochemistry*, 16, 1447-1454, (2001).

Watanabe, N., Nagase, H. and Ose, Y., “Distribution of silicones in water, sediment and fish in Japanese rivers,” *Science of the total environment*, 73 (1- 2), 1-9, (1988).

Water Environment Research Fundation, “Barriers to Biogas Use for Renewable Energy”, Retrieved from Werf.org: <https://www.werf.org/a/ka/Search/ResearchProfile.aspx?ReportId=OWSO11C10>, (2012).

Yucuis, R. A., Stanier, C. O., Hornbuckle, K. C., “Cyclic siloxanes in Air, including Identification of High Levels in Chicago and Distinct Diurnal Variation”, *Chemosphere*, 92, 905-910, (2013).

Zhang, Y., “Analysis of octamethylcyclotetrasiloxane and decamethylcyclopentasiloxane in wastewater, sludge and river samples by headspace gas chromatography/mass spectrometry”, M.Sc. Thesis, Colorado State University, Colorado, (2014).

Zhang, Z., Qi, H., Ren, N., Li, Y., Gao, D. and Kannan, K., “Survey of Cyclic and Linear Siloxanes in Sediment from the Songhua River and in Sewage Sludge from Wastewater Treatment Plants, Northeastern China,” *Archives of environmental contamination and toxicology*, 60 (2), 204–211, (2011).

## 6. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Özgür DEMİRTAŞ

Doğum Yeri ve Tarihi : 03.07.1977

Lisans Üniversite : İstanbul Üniversitesi  
Çevre Mühendisliği Bölümü

Elektronik posta : ozgurdemirtas@hotmail.com

İletişim Adresi : 1200 Evler Mah. 2027 Sok. No:7 D:3  
Merkezefendi/DENİZLİ