

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DİKLOFOP METİL’İN İLERİ OKSİDASYON TEKNİKLERİYLE
PARÇALANMA SÜREÇLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Büşra ERDEN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

ARALIK 2022

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DİKLOFOP METİL'İN İLERİ OKSİDASYON TEKNİKLERİYLE
PARÇALANMA SÜREÇLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Büşra ERDEN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof.Dr. İ. Ayhan ŞENGİL

ARALIK 2022

Büşra ERDEN tarafından hazırlanan “Diklofop Metil’in İleri Oksidasyon Teknikleriyle Parçalanma Süreçlerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 01.12.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Dr.Öğr.Prof.Dr.İ.Ayhan ŞENGİL (Danışman) Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof.Dr.Abdil ÖZDEMİR Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Dr.Öğr.Üyesi Berna KIRIL MERT Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Doç.Dr.Ömer Hulusi DEDE Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Dr.Öğr.Üyesi N.Pınar TANATTI Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “Diklofop Metil’in İleri Oksidasyon Teknikleriyle Parçalanma Süreçlerinin İncelenmesi” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim. (01/12/2022).

Büşra ERDEN





Kızım Defne ve oğlum Efe'ye



TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli danışman hocam Sayın Prof.Dr.İ.Ayhan ŞENGİL'e tüm emekleri için teşekkürlerimi sunarım.

Tez İzleme Komitesi'nde bulunan kıymetli hocalarım Sayın Prof.Dr.Abdil ÖZDEMİR ve Dr.Öğr.Üyesi Berna KIRIL MERT'e yapıcı katkılarından ve yol göstermelerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Dostlarım Dr.Öğr.Üyesi N.Pınar TANATTI, Arş.Gör.Dr.Gamze KATIRCIOĞLU SINMAZ ve Arş.Gör.Meryem AKSU'ya her türlü yardımları için sonsuz teşekkür ederim.

İyi ve kötü günümde her zaman yanımda olan maddi manevi desteklerini esirgemeyen değerli babam Osman G.SUROĞLU, annem Makbule SUROĞLU, kardeşim Burak SUROĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Sevgili eşim Sadık ERDEN, kızım Defne ERDEN ve oğlum Efe ERDEN'e yanımda oldukları ve bana güvendikleri için çok teşekkür ederim.

Bu çalışma 2012-50-02-044 No'lu proje numarası ile SAÜ BAPK tarafından desteklenmiştir.

Büşra ERDEN



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxiii
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amaç ve Özgünlüğü	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Pestisitler Hakkında Genel Bilgi	3
2.1.1. Pestisitlerin sınıflandırılması	7
2.2. Herbisitler Hakkında Genel Bilgi	8
2.3. Diklofop-metil (DKM)	9
2.3.1. DKM'in fiziksel ve kimyasal özellikleri	9
2.3.2. DKM'in kullanım alanları	10
2.3.3. DKM'in çevresel durumu	11
2.3.4. DKM ile ilgili önceki yıllarda yapılmış bazı bilimsel çalışmalar	13
2.4. Klorlu Pestisitlerin Sulardan Uzaklaştırma Yöntemleri	18
2.5. İleri oksidasyon prosesleri	19
2.5.1. Klorlu pestisitlerin ileri oksidasyon prosesleri arıtımı ile ilgili önceki yıllarda yapılmış bazı bilimsel çalışmalar	20
2.5.2. Elektro Fenton prosesi	36
2.5.3. Foto Fenton prosesi	38
2.5.4. Peroksi elektrokoagülasyon prosesi	39
3. MATERYAL VE YÖNTEM	43
3.1. Çalışılan Pestisit ve Sentetik Atık Suyun Hazırlanması	43
3.2. Kullanılan Kimyasallar	43
3.3. Kullanılan Araç ve Gereçler	43
3.4. Deneysel Tasarımlar	44
3.4.1. Diklofop metil ölçüm yöntemi belirlenmesi (GC-MS)	44
3.4.2. Kalibrasyon çözeltilerin hazırlanması ve grafiğinin çizilmesi	45
3.4.3. Ekstraksiyon çalışmaları	48
3.4.4. Elektro Fenton deneyleri	49
3.4.5. Foto Fenton deneyleri	51
3.4.6. Peroksi Elektrokoagülasyon deneyleri	52
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	55

4.1. Elektro Fenton ile Diklofop Metil Arıtımı.....	55
4.1.1. İletkenlik etkisi	55
4.1.2. pH'ın etkisi	56
4.1.3. O ₂ dozu etkisi.....	58
4.1.4. Akım Yoğunluğunun Etkisi	60
4.1.5. Sürenin Etkisi.....	62
4.2. Foto Fenton ile Diklofop Metil Arıtımı	64
4.2.1. pH'ın etkisi	64
4.2.2. H ₂ O ₂ etkisi	65
4.2.3. Fe ⁺² dozu etkisi	67
4.2.4. Işık şiddetinin etkisi	69
4.2.5. Sürenin etkisi	71
4.3. Peroksi Elektrokoagülasyon ile Diklofop Metil Arıtımı.....	72
4.3.1. İletkenlik etkisi	72
4.3.2. pH'ın etkisi	72
4.3.3. H ₂ O ₂ etkisi	74
4.3.4. Akım yoğunluğunun etkisi.....	76
4.3.5. Sürenin etkisi	78
4.4. Elektro Fenton, Foto Fenton ve Peroksi Elektrokoagülasyon Prosesleri İçin Oksidasyon Kinetiğinin İncelenmesi	79
4.4.1. Elektro Fenton prosesi oksidasyon kinetiğinin incelenmesi	80
4.4.2. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi oksidasyon Kinetiğinin incelenmesi	92
4.5. Elektro Fenton, Foto Fenton ve Peroksi Elektrokoagülasyon Prosesleri İçin Elektriksel Enerji Tüketim Hesapları	98
4.5.1. Elektro Fenton prosesi için elektriksel enerji tüketim hesapları	98
4.5.2. Foto Fenton prosesi için elektriksel enerji tüketim hesapları	99
4.5.3. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için elektriksel enerji tüketim hesapları.....	99
4.6. Elektro Fenton, Foto Fenton ve Peroksi Elektrokoagülasyon Prosesleri İçin Maliyet Hesapları.....	100
4.6.1. Elektro Fenton prosesi için maliyet hesabı	101
4.6.2. Foto Fenton prosesi için maliyet hesabı	101
4.6.3. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için maliyet hesabı	102
4.7. Diklofop Metil Gideriminde Oluşabilen Ara Ürünlerin İncelenmesi	102
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	105
KAYNAKLAR	109
ÖZGEÇMİŞ	123

KISALTMALAR

AB	: Avrupa Birliği
AOPP	: Ariloksifenoksi Propiyonik Asit Pestisitleri
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
ÇKS	: Çevresel Kalite Standartları
DDE	: Dikloro Difenil Dikloroetilen
DDT	: Dikloro Difenil Trikloroetan
DF	: Diklorofenoksi Fenol
DK	: Diklofop
DKM	: Diklofop Metil
EF	: Elektro Fenton
EPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
FAO	: Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
GC/ECD	: Gaz Kromatografisi Elektron Tutma Detektörü
GC/MS	: Gaz Kromatografisi Kütle Spektrofotometresi
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HRAC	: Herbisit Direnç Eylem Komitesi
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KOK	: Kalıcı Organik Kirleticiler
LC/MS	: Sıvı Kromatografi Kütle Spektrometresi
NF	: Nanofiltrasyon
ROS	: Oksitleyici Radikal Türler
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
TOK	: Toplam Organik Karbon
UV	: Ultraviyole
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü



SİMGELER

A	: Amper
°C	: Santigrad derece
C₀	: Başlangıç DKM Konsantrasyonu (mg/L)
c	: t Zamanında Sulu Fazda kalan DKM Konsantrasyonu (mg/L)
C_e	: Konsantrasyon Katsayısı (mg/L)
cm²	: Santimetre Kare
da	: Dekar
dak	: Dakika
dm³	: Desimetre Küp
E	: Elektriksel Enerji (Wh)
g	: Gram
I	: Akım (A)
J	: Joule
k	: Oksidasyon Hız Sabiti (zaman ⁻¹)
k₁	: Oksidasyon Hız Sabitini (L /mg.dak)
kGy	: Kilogray
kJ	: Kilojoule
kP	: Kilopaskal
kWh	: Kilowatt Saat
L	: Litre
LD50	: %50 Öldürücü Doz
M	: Molarite
m	: Metre
mA	: Miliamper
mbar	: Milibar
mJ	: Milijoule
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre

nm	: Nanometre
R²	: Regresyon Katsayısı
rpm	: Dakikadaki Devir Sayısı
sa	: Saat
t	: Zaman
t_{1/2}	: Yarı Ömür
t_p	: Proses Zamanı
U	: Hücre Voltajı (V)
V	: Volt
Wh	: Watt Saat
µg	: Mikrogram

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Bazı klorlu pestisitler giderimi üzerine geçmiş yıllarda yapılmış ileri oksidasyon çalışmaları	34
Tablo 2.1. (Devam) Bazı klorlu pestisitler giderimi üzerine geçmiş yıllarda yapılmış ileri oksidasyon çalışmaları	35
Tablo 3.1. Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması	45
Tablo 3.2. Faklı çözücü ve çözücü hacimleri-GS/MS ölçüm sonuçları	49
Tablo 4.1. İletkenlik-akım ilişkisi	55
Tablo 4. 2. Elektro Fenton prosesi için pH'ın diklofop metil giderimi üzerine etkisi	57
Tablo 4. 3. Elektro Fenton prosesi için O ₂ dozunun diklofop metil giderimi üzerine etkisi	59
Tablo 4.4. Elektro Fenton prosesi için akım yoğunluğunun diklofop metil giderimi üzerine etkisi	61
Tablo 4.5. Elektro Fenton prosesi için sürenin diklofop metil giderimi üzerine etkisi	63
Tablo 4.6. Foto Fenton prosesi için pH'ın diklofop metil giderimi üzerine etkisi	64
Tablo 4.7. Foto Fenton prosesi için H ₂ O ₂ miktarının diklofop metil giderimi üzerine etkisi	66
Tablo 4.8. Foto Fenton prosesi için Fe ⁺² dozunun diklofop metil giderimi üzerine etkisi	68
Tablo 4.9. Foto Fenton prosesi için ışık şiddetinin diklofop metil giderimi üzerine etkisi	70
Tablo 4.10. Foto Fenton prosesi için sürenin diklofop metil giderimi üzerine etkisi	71
Tablo 4.11. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için pH'ın diklofop metil giderimi üzerine etkisi	73
Tablo 4.12. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için H ₂ O ₂ miktarının diklofop metil giderimi üzerine etkisi	75
Tablo 4.13. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için akım yoğunluğunun diklofop metil giderimi üzerine etkisi	77
Tablo 4.14. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için sürenin diklofop metil giderimi üzerine etkisi	78
Tablo 4.15. Elektro Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının birinci derece kinetik model hesaplamaları	81
Tablo 4.16. Elektro Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının ikinci derece kinetik model hesaplamaları	82
Tablo 4.17. Elektro Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo birinci derece kinetik model hesaplamaları	83
Tablo 4.18. Elektro Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo ikinci derece kinetik model hesaplamaları	84
Tablo 4.19. Elektro Fenton prosesi için Pseudo ikinci derece kinetik modelin katsayıları	85

Tablo 4.20. Elektro Fenton prosesi için Pseudo ikinci derece kinetiğine göre hesaplanan deneysel ve teorik diklofop metil giderim yüzdesi değerleri	85
Tablo 4.21. Foto Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının birinci derece kinetik model hesaplamaları	86
Tablo 4.22. Foto Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının ikinci derece kinetik model hesaplamaları	87
Tablo 4.23. Foto Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo birinci derece kinetik model hesaplamaları	88
Tablo 4.24. Foto Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo ikinci derece kinetik model hesaplamaları	89
Tablo 4.25. Foto Fenton prosesi için Pseudo ikinci derece kinetik modelin katsayıları	90
Tablo 4.26. Foto Fenton prosesi için Pseudo ikinci derece kinetiğine göre hesaplanan deneysel ve teorik diklofop metil giderim yüzdesi değerleri	91
Tablo 4.27. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi ile giderim sonuçlarının birinci derece kinetik model hesaplamaları	92
Tablo 4.28. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi ile giderim sonuçlarının ikinci derece kinetik model hesaplamaları	93
Tablo 4.29. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo birinci derece kinetik model hesaplamaları	94
Tablo 4.30. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo ikinci derece kinetik model hesaplamaları	95
Tablo 4.31. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için Pseudo ikinci derece kinetik modelin katsayıları	96
Tablo 4.32. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için Pseudo ikinci derece kinetiğine göre hesaplanan deneysel ve teorik diklofop metil giderim yüzdesi değerleri	97
Tablo 4.33. Elektro Fenton prosesinde elektriksel enerji tüketimi (DKM=20mg/L, V=100ml, A=0,1 A, Akım yoğunluğu=2,660mA/cm ² , pH=11, O ₂ dozu=8 L/dak, NaCl=0,75 g/L)	98
Tablo 4.34. Foto Fenton prosesinde elektriksel enerji tüketimi (DKM=20mg/L, V=100ml, Işık şiddeti=18watt, pH=11, H ₂ O ₂ dozu=100 g/L, Fe ⁺² dozu=100 mg/L)	99
Tablo 4.35. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesinde elektriksel enerji tüketimi (DKM=20mg/L, V=100ml, pH=5, H ₂ O ₂ dozu=500 g/L, NaCl=0,75 g/L, Akım=0,1 A, Akım yoğunluğu=2,660mA/cm ²)	100
Tablo 4.36. Elektro Fenton prosesinin maliyet analizi	101
Tablo 4.37. Foto Fenton prosesinin maliyet analizi	101
Tablo 4.38. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesinin maliyet analizi	102

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Pestisitlerin çevresel döngüsü (Göktürk 2007).....	5
Şekil 2.2. Pestisitlerin sucul çevreki kaynakları ve döngüsü (Akdoğan 2012).....	5
Şekil 2.3. Diklofop metil'in kimyasal yapısı (Gomathi Devi and Krishnamurthy 2009)	10
Şekil 2.4. Kiral herbisit olan DKM ve ester formu olan DKM'nin kimyasal yapısı (Cai ve ark., 2008).....	13
Şekil 2.5. Elektro fenton prosesi (Qiang ve ark., 2003).....	38
Şekil 2.6. Peroksi elektrokoagülasyon prosesi (Qiang et al. 2003)	40
Şekil 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan GC/MS cihazı	44
Şekil 3.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan diklofop metil standardı.....	44
Şekil 3.3. 1 mg/L kalibrasyon çözeltisine ait kromatogram	46
Şekil 3.4. 5 mg/L kalibrasyon çözeltisine ait kromatogram	46
Şekil 3.5. 10 mg/L kalibrasyon çözeltisine ait kromatogram	46
Şekil 3.6. 25 mg/L kalibrasyon çözeltisine ait kromatogram	46
Şekil 3.7. 50 mg/L kalibrasyon çözeltisine ait kromatogram	47
Şekil 3.8. 75 mg/L kalibrasyon çözeltisine ait kromatogram	47
Şekil 3.9. 100 mg/L kalibrasyon çözeltisine ait kromatogram	47
Şekil 3.10. Kalibrasyon grafiği ve denklemi	48
Şekil 3.11. Etil asetat, diklorometan ve tert-butil metil eter kullanılarak ekstrakte edilen numunlerin Karşılaştırmalı kromatogramlar	49
Şekil 3.12. Elektro-Fenton deneyinin laboratuvar ortamındaki düzeneği	50
Şekil 3.13. Kesikli Foto-Fenton reaktörü a.) Önden görünüş b.) Üstten görünüş A. Reaktör düzeneği, B. Kuvars cam reaktör, C. UV lambalar, D,E. Hava girişi F. Debimetre G. Karıştırıcı, H. Numune alma noktası I. Buz Banyosu, K. Açma kapatma butonları	51
Şekil 3.14. Foto-Fenton deneyinin laboratuvar ortamındaki düzeneği.....	52
Şekil 3.15. Elektrokoagülatör (1: kesikli reaktör 2: dc güç kaynağı, 3; bipolar elektrotlar, 4: magnetik karıştırıcı) (Tanattı 2015).....	53
Şekil 3.16. Peroksi elektrokoagülasyon deneyinin laboratuvar ortamındaki düzeneği	53
Şekil 4.1. İletkenlik-akım ilişkisi grafiği	56
Şekil 4.2. Elektro Fenton prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine pH'nın etkisi ($C_0=20\text{mg/L}$, O_2 dozu 2 g/L akım= $0,1\text{A}$, $NaCl=0,75\text{g/L}$, $t=5\text{dak}$)	57
Şekil 4.3. Elektro Fenton prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine O_2 dozunun etkisi ($C_0=20\text{mg/L}$, $pH=11$, akım= $0,1\text{A}$, $NaCl=0,75\text{g/L}$, $t=5\text{dak}$).....	59
Şekil 4.4. Elektro Fenton prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ($C_0=20\text{mg/L}$, $pH=11$, O_2 dozu= 8L/dak , $NaCl=0,75\text{g/L}$, $t=5\text{dak}$)	61
Şekil 4.5 Elektro Fenton prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine sürenin etkisi ($C_0=20\text{mg/L}$, $pH=11$, O_2 dozu= 8L/dak , akım= $0,1\text{ A}$, $NaCl=0,75\text{g/L}$)	63

Şekil 4.6. Foto Fenton prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine pH'ın etkisi ($C_0=20\text{mg/L}$, Fe^{+2} dozu= 100mg/L , $\text{H}_2\text{O}_2=0,5\text{g/L}$, ışık şiddeti= 18watt , $t=5\text{dak}$)	65
Şekil 4.7. Foto Fenton prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine H_2O_2 'nin etkisi ($C_0=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=11$, Fe^{+2} dozu= 100mg/L , ışık şiddeti= 18watt , $t=5\text{dak}$)	66
Şekil 4.8. Foto Fenton prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine Fe dozunun etkisi ($C_0=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=11$, $\text{H}_2\text{O}_2=0,5\text{g/L}$, ışık şiddeti= 18watt , $t=5\text{dak}$).....	68
Şekil 4.9. Foto Fenton prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine ışık şiddeti etkisi ($C_0=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=11$, $\text{H}_2\text{O}_2=0,5\text{g/L}$, Fe^{+2} dozu= 100mg/L , $t=5\text{dak}$).....	70
Şekil 4.10. Foto Fenton prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine sürenin etkisi ($C_0=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=11$, $\text{H}_2\text{O}_2=100\text{g/L}$, Fe^{+2} dozu= 100mg/L , ışık şiddeti= 18watt)	72
Şekil 4.11. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine pH'ın etkisi ($C_0=20\text{mg/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2=500\text{mg/L}$, akım= $0,1\text{A}$, $\text{NaCl}=0,75\text{g/L}$, $t=5\text{dak}$).....	74
Şekil 4.12. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine H_2O_2 miktarının etkisi ($\text{pH}=5$, $C_0=20\text{mg/L}$, akım= $0,1\text{A}$, $\text{NaCl}=0,75\text{g/L}$, $t=5\text{dak}$).....	75
Şekil 4.13. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ($\text{pH}=5$, $C_0=20\text{mg/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2=500\text{mg/L}$, $\text{NaCl}=0,75\text{g/L}$, $t=5\text{dak}$).....	77
Şekil 4.14. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine sürenin etkisi ($C_0=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=5$, $\text{H}_2\text{O}_2=500\text{mg/L}$, $\text{NaCl}=0,75\text{g/L}$, akım= $0,1\text{A}$)	79
Şekil 4.15. Elektro Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının birinci derece kinetik model grafiği.....	81
Şekil 4.16. Elektro Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının ikinci derece kinetik model grafiği.....	82
Şekil 4.17. Elektro Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo birinci derece kinetik model grafiği.....	83
Şekil 4.18. Elektro Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo ikinci derece kinetik model grafiği.....	84
Şekil 4.19. Elektro Fenton prosesi için Pseudo ikinci derece kinetiğine göre diklofop metil giderim verimleri	86
Şekil 4.20. Foto Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının birinci derece kinetik model grafiği.....	87
Şekil 4.21. Foto Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının ikinci derece kinetik model grafiği.....	88
Şekil 4.22. Foto Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo birinci derece kinetik model grafiği.....	89
Şekil 4.23. Foto Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo ikinci derece kinetik model grafiği.....	90
Şekil 4.24. Foto Fenton prosesi için Pseudo ikinci derece kinetiğine göre diklofop metil giderim verimleri	91
Şekil 4.25. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi ile giderim sonuçlarının birinci derece kinetik model grafiği.....	93
Şekil 4.26. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi ile giderim sonuçlarının ikinci derece kinetik model grafiği.....	94

Şekil 4.27. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo birinci derece kinetik model grafiği.....	95
Şekil 4.28. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo ikinci derece kinetik model grafiği.....	96
Şekil 4.29. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için Pseudo ikinci derece kinetiğine göre diklofop metil giderim verimleri.....	97
Şekil 4.30. Ara ürün inceleme çalışmalarında vakumlu etüvde numunenin suyunun uçurulma işlemi	103
Şekil 4.31. Suyu uçurulan numunenin durumu.....	103
Şekil 4.32. Ara ürünlere ait kromatogram	104





DİKLOFOP METİL'İN İLERİ OKSİDASYON TEKNİKLERİYLE PARÇALANMA SÜREÇLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Klorlu pestisitler yüzeysel sulara ve yer altı sularına karışan ve tüm canlı ekosistemi için toksik, kanserojenik ve mutajenik etkilere sahip olan kimyasal maddelerdir. Tarımsal faaliyetler sırasında açığa çıkan bu toksik klorlu pestisitler kimyasal olarak kararlı yapıya sahip olmaları ve bundan dolayı abiyotik ve/veya biyotik süreçler yoluyla kolayca parçalanabilen moleküller olmamalarından ötürü zor parçalanmaktadırlar. Bu maddelerin arıtımı kimyasal çöktürme, koagülasyon ve flokülasyon, biyolojik oksidasyon ve diğer temel konvansiyonel su ve atık su arıtma teknikleri gibi konvansiyonel arıtma prosesleriyle tam olarak gerçekleşmemektedir. Konvansiyonel arıtma prosesleri bu kimyasalların istenilen seviyelere düşürülmesinde etkili olmamakta, sadece belirli pestisitlerin belirli bir oranda ortamdan uzaklaştırılması için kullanılmaktadırlar. Bu kimyasal maddelerin çevresel alıcı ortama verilmeden önce, flordan sonra en güçlü oksidan madde olan, organiklerin mineralizasyonunda hızlı ve seçici olmayan reaksiyonları mümkün kılan hidroksil radikallerin üretimine dayanan ileri oksidasyon prosesleriyle zararsız ürünlere dönüştürülmeleri veya mineralizasyonların sağlanması gerekmektedir. Bu tez çalışmasında hakkında literatürde yapılmış çalışmaların kısıtlı olduğu klorlu bir pestisit olan diklofop metil herbisitinin su ortamından giderim verimleri ileri oksidasyon proseslerinden olan Elektro Fenton, Foto Fenton ve Peroksi Elektrokoagülasyon ile laboratuvar ortamında GC-MS cihazı kullanılarak araştırılmıştır. Proseslerin diklofop metil giderimi üzerine etkileri araştırılırken; Elektro Fenton prosesi için iletkenlik, pH, akım yoğunluğu, sisteme verilen O₂ miktarı, süre, Foto Fenton prosesi için pH, Fe⁺² miktarı, H₂O₂ miktarı, ışık şiddeti, süre, Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için iletkenlik pH, H₂O₂ miktarı, akım ve süre parametreleri incelenmiştir. Her proses için ayrı ayrı kinetik, enerji tüketimi ve maliyet hesapları yapılmıştır. Oluşan ara ürünler hakkında fikir sahibi olunmuştur. Belirlenen optimum şartlar altında Elektro Fenton prosesi ile 30 dakikalık reaksiyon sonucunda %89,55, Foto Fenton prosesi ile 20 dakikalık reaksiyon sonucunda %41,85, Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi ile 25 dakikalık reaksiyon sonucunda %79,2 diklofop metil giderme verimine ulaşılmıştır. Her üç proses de Pseudo ikinci derece kinetik modeline uyum sağlamıştır. Giderilen diklofop metil miktarı ve maliyet değerlerine bakıldığında en ekonomik prosesin Peroksi Elektrokoagülasyon olduğu sonucuna varılmıştır.



INVESTIGATION OF DICLOFOP METHYL'S DEGRADATION PROCESS BY ADVANCED OXIDATION TECHNIQUES

SUMMARY

In the century we live in, the population is increasing day by day, so people need more food and beverage. In order to meet this need, it is necessary to expand the agricultural areas. Harmful organisms (insects, plant pathogens, weeds, mollusks, birds, mammals, fish, worms, etc.) must be prevented and kept under control in order to achieve maximum production in agricultural areas. For this, pesticide mixtures, which are chemicals consisting of different substance contents, are used for agricultural control. Chlorinated pesticides mix with surface and ground waters and have toxic, carcinogenic, and mutagenic effects on all living ecosystems. These toxic chlorinated pesticides, which are released during agricultural activities, are difficult to decompose since they have a chemically stable structure and can not easily degrade molecules through abiotic and biotic processes. These substances cannot be completely treated with conventional wastewater treatment processes such as chemical precipitation, coagulation and flocculation, biological oxidation, and other basic conventional wastewater treatment techniques. Conventional treatment processes are insufficient to reduce concentrations of these chemicals to the standards limit values. Still, they are used to remove some specific pesticides at a certain rate. These chemicals must be converted into harmless products or mineralized by advanced oxidation processes based on the production of hydroxyl radicals, the strongest oxidant after fluorine, and enable rapid and non-selective reactions in the mineralization of organics, before discharge to the receiving environment. Advanced oxidation processes have different mechanisms, such as photochemical and electrochemical reactions. Advanced oxidation processes are divided into three main classes. These are (i) processes based on the methodology applied for the production of oxidizing radicals ($\text{OH}^\cdot$, $\text{HO}_2^\cdot$, $\text{O}^\cdot$), (ii) processes according to whether oxidation processes occur by UV and/or Vis light radiation, and (iii) processes that depend on whether oxidation processes use a single phase or heterogeneous catalysts. Diclofop-methyl herbicide (2-[4-(2,4-dichlorophenoxy)phenoxy]-propionate) with the chemical formula $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_4$ is an aryloxyphenoxy propionic acid in the phenoxy acid herbicide group. It is a post-emergence herbicide and a graminicide commonly used to suppress weed growth in crop fields. Diclofop methyl is a broad-spectrum pesticide used in wheat, barley, soybean, peanut, lentil, onion, rapeseed, beet, wild oat, and other crop fields to control weed growth to improve and improve agricultural production. Aryloxy phenoxy propionate is a specific herbicide that inhibits the synthesis of fatty acids by reducing the activity of acetyl CoA carboxylase (ACCase) in herbaceous plants. Diclofop methyl is named with different trade names in agricultural applications, is a colorless and odorless crystalline substance. Diclofop methyl has a molecular weight of 341.20 g/mol, a melting point of 39–41 °C, a boiling point of 173–175 °C at 0.1 mbar, and a vapor pressure of 3.4×10^{-7} mbar at 20 °C and 1.5×10^{-5} mbar at 30 °C mbar. Diclofop methyl solubility in common organic solvents is 40 g for acetone, 50 g for xylene, and 40 g for methanol per 100 ml. Its solubility in water is approximately 50 mg/L at 22 °C. In this thesis, the removal of

diclofop methyl herbicide from the aquatic environment with the Electro Fenton, Photo Fenton and Peroxy Electrocoagulation processes, which are advanced oxidation processes, was investigated using GC-MS. For each process, kinetic models, energy consumption, and cost analysis were calculated separately. When the literature is examined, it is seen that the studies on this subject are quite limited. Diclofop methyl solutions used in this thesis were prepared between 1 mg/L and 100 mg/L concentrations. The calibration curve was drawn with the determined GC-MS temperature program and the equation of the curve was determined. The R^2 value was found to be 0.9992. As a result of the extraction studies, it was decided to use ethyl acetate as the solvent in a 1:1 volume ratio. A vortex device was used for 1 min for the complete mixing of the sample and the solvent. After waiting for 15 minutes, the upper phase was taken into a vial and measurements were made with the temperature program determined in the GC-MS. While investigating the effects of processes on diclofop methyl removal, the effects of certain parameters for the processes were investigated. For the Electro Fenton process, effects of conductivity, pH, current density, amount of O_2 supplied to the system, and time parameters were examined. Similarly, for the Photo Fenton process; The effects of pH, Fe^{+2} amount, H_2O_2 amount, light intensity, and time parameters were investigated. For the Peroxy Electrocoagulation process; conductivity, pH, H_2O_2 amount, current, and time parameters were investigated. As a result of the experimental studies on the removal of diclofop methyl with the Electro Fenton process, optimum values were found as pH= 11, O_2 dose= 8 L/min, current density= 2.66 mA/cm², NaCl= 0.75 g/L. With the determined optimum values, 89.55% diclofop methyl removal rate was achieved due to the reaction time of 30 minutes. As a result of the experimental studies on the removal of diclofop methyl with the Photo Fenton process, the optimum values were found to be pH=11, H_2O_2 = 100 g/L, Fe^{+2} dose= 100 mg/L, light intensity= 18 watts. With the optimum determined values, 41.85% diclofop methyl removal rate was achieved as a result of the reaction time of 20 minutes. As a result of the experimental studies on the removal of diclofop methyl with the Peroxy Electrocoagulation process, pH= 5, H_2O_2 = 500 mg/L, current density= 2.66 mA/cm², NaCl= 0.75 g/L were found as optimum values. With the optimum determined values, 79.2% diclofop methyl removal rate was achieved as a result of the reaction time of 25 minutes. Kinetic model calculations were made for oxidation studies using Electro Fenton, Photo Fenton, and Peroxy Electrocoagulation processes. All three processes were suitable for the pseudo-second-order kinetic model, and R^2 values were calculated as 0.9861, 0.9988, 0.9882 for ElectroFenton, PhotoFenton, and Peroxy Electrocoagulation processes, respectively. Electricity consumption and cost values for 1 m³ diclofop methyl removal were calculated for all three processes. As a result of the electricity consumption study, 8.1 kWh/m³ for the Electro Fenton process, 60 kWh/m³ for the Photo Fenton process, and 10.125 kWh/m³ for the Peroxy Electrocoagulation process were obtained. As a result of the cost analysis study, 1570.289 \$/m³ for the Electro Fenton process, 46.769 \$/m³ for the Photo Fenton process, and 51.641 \$/m³ for the Peroxy Electrocoagulation process were determined. In order to have information about the intermediate products, the peaks in the chromatogram obtained in the study were investigated. It was concluded that the initial peaks were not similar to diclofop methyl fragments because their isotope distributions were completely different, so they could be products caused by pollution or by gas phase decomposition products. Molecules that lost their chlorine such as phenoxycyclohexatriene ($C_{12}H_9O^*$), methyl (CH_3^*), 2-(2-Phenoxyethoxy) benzoate ($C_{15}H_{13}O_4^*$), 1,3-Dioxolane ($C_{10}H_{11}O_4^*$) were

observed in the following periods. 1-Chlorodibenzo-p-dioxin ($C_{12}H_7ClO_2^*$), dichlorophenoxy-diol ($C_{12}H_7Cl_2O_2^*$), 2-Chloro-2,2-diphenylacetic acid ($C_{14}H_{11}Cl_2O_2^*$), 5-Chloro-2-(4-chlorophenoxy) phenol ($C_{12}H_8Cl_2O_2^*$), 2-Chloro-3-(4-hydroxybutoxy) naphthoquinone ($C_{14}H_{13}ClO_4^*$), diethylhexylphthalate ($C_{24}H_{38}O_4^*$) intermediate products were formed. Considering the removal amount of diclofop methyl, energy consumption, and the cost analysis of all processes, the most economical process was the Peroxy Electrocoagulation.



1. GİRİŞ

Özellikle tarımsal etkinlikler sırasında açığa çıkan ve hemen hemen tamamı tüm canlılar için toksik, kanserojenik ve mutajenik etkiye sahip olan klorlu pestisitler, yüzeysel sulara ve yeraltı sularına karışmaktadır. Bu bileşikler biyolojik olarak zor parçalandıkları ve mikroorganizmalar üzerinde toksik etkiye sahip oldukları için konvansiyonel arıtma prosesleriyle arıtılmaları mümkün değildir. Bu maddeler çok düşük miktarlarda dahi uzun vadede insan vücudunda ve canlı sistemlerinde birikebilmekte, ciddi sağlık sorunlarına yol açabilmektedir. Konvansiyonel yöntemlerle giderilemeyen bu toksik klorlu pestisitlerin çevresel alıcı ortamlara verilmeden önce zararsız ürünlere dönüştürülmeleri veya mineralizasyonları için ileri oksidasyon yöntemleri kullanılmaktadır (Poyatos ve ark., 2010).

1.1. Çalışmanın Amaç ve Özgünlüğü

Bu tez çalışmasının amacı, peroksi-elektrokoagülasyon, Elektro-Fenton, Foto-Fenton (UV/fenton) ileri oksidasyon teknikleriyle, literatürde üzerinde fazla çalışma yapılmamış olan ve ülkemizde tarım ilaçları üreticisi firmalar tarafından değişik adlar altında üretilip piyasaya arz edilen Diklofop-metil içerikli herbisitinin arıtım veriminin araştırılması, reaksiyon kinetiklerinin hesaplanması, enerji tüketim ve maliyet değerlerinin belirlenmesi ve oluşan ara ürünler hakkında fikir sahibi olunmasıdır.

Literatür incelendiğinde diklofop metil'in su ortamından giderimiyle ilgili çalışmaların kısıtlı olduğu görülmüştür. Çalışmanın özgünlüğü çalışılan pestisit olan Diklofop metil'in su ortamından giderimi üzerine şimdiye kadar uygulanmamış olan ileri oksidasyon yöntemlerinden Elektro Fenton, Foto Fenton (UV-Fenton) ve Peroksi Elektrokoagülasyon proseslerini uygulamak, prosesleri etkileyen parametreleri inceleyerek optimum değerleri bulmak ve giderim süreçlerini ortaya koyarak literatüre katkı sağlamaktır.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Pestisitler Hakkında Genel Bilgi

Yaşadığımız yüzyılda gün geçtikçe nüfus artmakta bununla paralel olarak insanların yiyecek içecek ihtiyacı artmaktadır. Bu talep doğrultusunda tarım yapılan alanların genişletilmesi zorunlu hale gelmektedir. Tarım alanlarında maksimum üretimin yapılabilmesi için zararlı organizmaların (böcekler, bitki patojenleri, yabani otlar, yumuşakçalar, kuşlar, memeliler, balıklar, solucanlar vb.) engellenmesi ve kontrol altında tutulması, gıda maddelerinin dayanım süresinin arttırılması gerekliliği açığa çıkmakta ve bunun için tarımsal mücadele için değişik madde içeriklerinden oluşan kimyasallar olan pestisit karışımları kullanılmaktadır (Senthilnathan ve ark., 2020). Pestisit kelime olarak yabancı kaynaklı olup, pest=zararlı, cide =öldürücü olmak üzere zararlı öldürücü anlamında bir bileşik kelimedir. Amerikan Çevre Koruma Ajansı'na (EPA) göre ise pestisitler bitki zararlılarını önleyen, tahrip eden, geri püskürten ya da azaltan bir madde veya maddeler karışımıdır. Geçmişten günümüze pestisit kullanımının yaygınlaşmasındaki ana etkenler ekonomik olması ve engellenmesi istenilen zararlıların sebep olduğu olumsuz etkileri minimum düzeylere indirebilmesidir.

Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) pestisitlerin taşınması gereken özellikleri güvenilir olması, faydalı organizmalara herhangi bir zararının olmaması, ticaret sırasında olumsuz bir sonuca yol açmaması gibi belli esaslara bağlamıştır ve bu özelliklerin tayini için standart metotlar düzenlenmiştir (A.Akdoğan, 2012).

Pestisitler yani tarım ilaçları ticari olarak üretilmekte ve yapıları üç ana unsurdan oluşmaktadır. Bunlar pestisitinin içerisinde ana unsur olan öldürücü maddeyi içeren etkili madde, etkili maddeyi taşıyarak kimyasal bileşiklerle tepkimeye girmeyen dolgu maddesi ve bitkilere olumsuz etkileri azaltmaya yönelik olarak pestisitinin etkinliğini ve dayanıklılığını sağlayan maddelerdir.

Dünyamızda yaygın olarak herbisit, insektisit ve fungusitlerinin kullanıldığı bilinmesinin yanı sıra her bölgede kullanılan pestisitler tür ve miktarları farklılık göstermektedir. Bu farklılık bölgede mücadele edilmesi istenen zararlıların çeşidi ve yoğunluğu, iklim şartları, ülkenin gelişmişlik düzeyi gibi etkenlere bağlı olmaktadır (Katip 2019). Pestisitlerin suyu kirletme potansiyelini etkileyen unsurları şu şekilde sıralanabilmektedir : (i) fizikokimyasal özellikleri (suda çözünürlük, polarite, uçuculuk, pKa değeri, lipofiliklik, vb.) (ii) uygulama alanı ile su rezervuarı arasındaki coğrafi mesafe, (iii) çevresel koşullar (sıcaklık, nem vb.), (iv) toprağın türü ve fizikokimyasal özellikleri (organik madde içeriği, pH, toprak dokusu vb.) (v) büyüyen bir mahsulün varlığı ve (vi) pestisit kimyasalını uygulamak için kullanılan yöntemlerdir (Vagi ve Petsas, 2020).

Bilinçsiz pestisit kullanımı neticesinde bu tarım kimyasalları çevreye yayılabilmekte ve tüm ekosisteme doğrudan ya da dolaylı olarak toksik etki meydana getirebilmektedir. Tarım faaliyetlerinin yapıldığı alanların yakınlarında ve pestisit üreten veya kullanan endüstri kuruluşlarının deşarjlarını yaptıkları su yollarında yer alan yüzeysel ve yeraltı su kaynaklarında pestisit kalıntılarına rastlanmaktadır. Yapılmış ve yapılmakta olan bir çok bilimsel çalışmada pestisit kontaminasyonunun su kaynaklarındaki olumsuz etkisini ve bu olumsuz etkilerin bitki hayvan ve insan için zararlarını vurgulamaktadır (Zaouak ve ark., 2020). Uygulama sırasında püskürtülen pestisitlerin bir kısmı buharlaşmakta, diğer kısmı bitkiye ve toprağa nüfuz etmektedir. Buharlaşan kısım hava hareketleri neticesinde yeryüzüne tekrar ulaşarak hedefte olmayan organizmaların bünyesine girerek kalıntı oluşturmakta ve toksisiteye neden olmaktadır. Pestisitlerin hedefinde bulunan organizmalara %0,1'inin ulaşmakta olduğu, kalan kısmının ise bir şekilde canlı organizmaların besin zincirine dahil olarak akut ve kronik rahatsızlıklara sebep olduğu ve çevreyi kirlettiği belirlenmiştir (Akdoğan, 2012). Organik pestisitlerin alıcı ortamlara dolaylı girdilerinin (suyun fiziksel süreçlerine taşınan) olması dışında, bu toksik maddelerin su kütlelerine kazara pestisit dökülmeleri gibi doğrudan girdileri de söz konusu olmaktadır. Her yıl kıyı su havzalarında milyonlarca ton aktif pestisit maddesi uygulanmaktadır. Bu nedenle, su ortamları (nehirler, göller, deniz) doğrudan ve dolaylı pestisit girdileri almakta, bu da habitatı kaçınılmaz olarak pestisitlere maruz bırakmakta ve böylece fizyolojilerini etkilemektedir (Vagi ve Petsas, 2020). Pestisitlerin çevresel döngüsü Şekil 2.1.'de,

kalitesi yönetimi ve sürdürülebilirlik konularına büyük bir vurgu yapılarak pestisitler, farmasötik ilaçlar, kişisel bakım ürünleri, endüstriyel bileşikler gibi insan ve ekosistemleri olumsuz yönde etkileyen doğal veya inatçı antropojenik sentetik kirleticilerin giderimine yönelik çalışmalar sürdürülmektedir (Ribeiro ve ark., 2015).

Pestisitlerin çoğunluğu kimyasal olarak kararlı yapıya sahiptirler ve bundan dolayı abiyotik ve/veya biyotik süreçler yoluyla kolayca parçalanabilen moleküller olmamaktadırlar. Kalıcı organik kirleticiler (KOK'lar) sınıfına aittirler. Kimyasal çöktürme, koagülasyon ve flokülasyon, biyolojik oksidasyon ve diğer temel konvansiyonel su ve atık su arıtma teknikleri bu kimyasalları istenilen seviyelere düşürülmesinde etkili olmamakta, sadece belirli pestisitlerin belirli bir oranda uzaklaştırılması için kullanılmaktadırlar. Bu problemi ortadan kaldırmak için yüksek oranda reaktif ve oksitleyici radikal türlerin (ROS) yerinde üretilmesine ve bu güçlü radikallerin organik toksik maddelerin molekülleri ile etkileşime girerek kirleticilerin aşamalı olarak bozundurulması esasına dayanan farklı ileri oksidasyon prosesleri (İOP) geliştirilerek bunlar ile ilgili araştırmalar yapılmaya başlanmış ve bu proseslerin kararlı organik kirletici bileşiklerin uzaklaştırılmasında umut verici ve etkili yöntemler olduğu sonucuna varılmıştır. Çevresel matrislerde (su, atık su, toprak, meyve, sebze vb.) kullanılan pestisitlerin uzaklaştırılmasında; UV uygulamaları, Fenton ve Foto-Fenton bazlı işlemler, TiO_2 , ZnO , SnO_2 gibi farklı yarı iletken fotokatalizör kullanılan heterojen fotokataliz yöntemleri, sono-kimyasal, elektrokimyasal ve termal olmayan teknolojiler gibi ileri oksidasyon yöntemleri çalışılmaktadır. Sonuç olarak, bu prosesler ana bileşiklerinden daha zararsız ve biyolojik olarak bozunabilir ara ürünlere dönüşmesine yol açmaktadır. İlgili mevcut literatüre göre, optimize edilmiş koşullar altında birçok durumda organik substratların karbon dioksit (CO_2), su (H_2O) ve inorganik asitlere neredeyse tam mineralizasyonu gerçekleştirilmiştir (Poyatos ve ark., 2010).

Dünya çapında pestisitlerden kaynaklı günümüzde ve gelecekte olması muhtemel risklere karşı uluslararası düzenleyici kuruluşlar tarafından çeşitli direktifler ve standartlar hazırlanmıştır. Avrupa Birliği (AB), pestisitler (organik herbisitler dahil) için izin verilen maksimum konsantrasyonun tek tek tür için $0.10 \mu g/L$ ve türlerin toplamı için $0.50 \mu g/L$ olduğunu belirlemiştir (Quintana ve ark., 2007). AB Su Çerçeve Direktifi 2000/60/EC ile Avrupa'daki yüzey suları ve yer altı suları kirleticileri kontrol

altına alınması hedeflenmiştir. İyi durumda olması gereken bir su kütlesi; metaller, pestisitler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, organoklor bileşikler ve endokrin bozucular ve diğer organik bileşikler içeren 2000/60/EC direktifinin ekinde yer almakta olan öncelikli kirleticiler için Çevresel Kalite Standartlarını (ÇKS) karşılamalıdır. Sonraki dönemde 2008/105/EC Direktifi hazırlanmıştır. Her iki direktif de beş yıl sonra 2013/39/EU Direktifi ile değiştirilmiştir bunu 2015/495/EU Direktifi izlemiştir (Vagi ve Petsas, 2020).

Çeşitli kimyasal yapıdaki pestisitlerden ülkemizde yaklaşık olarak 30000 ton/yıl miktarında kullanılmakta olup sebze-meyve üretiminin yoğun olarak yapıldığı Akdeniz ve Ege bölgelerinde kullanılan pestisit miktarı Türkiye ortalamasının üzerinde bir değerdedir (Akdoğan, 2012). Bitki koruma faaliyetleriyle ilgili olan ilk ulusal mevzuatımız 1957 yılında 6968 sayılı Zirai Mücadele ve Zirai karantina Kanunu” (R.G. 9615, 24.5.1957) adıyla yayınlanmıştır ve günümüzde de yürürlükte olan bir kanundur. 1959 senesinde Ankara Zirai Mücadele İlaç ve Aletleri Enstitü Kalıntı Analiz Laboratuvarı’nda pestisit kalıntıları incelenmeye ve çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. 1958 ve 1999 yıllarında hazırlanan ve yürürlüğe koyulmuş olan tüzük ve yönetmelikler sayesinde de pestisitlerin satışıyla ve kullanımıyla ilgili olan uluslararası standartlara uyması sağlanmıştır (Gürkan, 2007). Avrupa Birliği Direktifleri baz alınarak ülkemizde ise Ocak 2005 tarih 11-25697 sayılı Resmi gazetede yayınlanan “Türk Gıda Kodeksi Gıdalarda Maksimum Bitki Koruma Ürünleri Kalıntı Limitleri Tebliği” hazırlanmış ve kullanılmaya başlanmıştır. Pestisit maksimum kalıntı limitleri hazırlanırken Avrupa Birliği, Birleşmiş milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve EPA’nın hazırladığı limit değerler direktiflerinden yararlanılmıştır (Akdoğan, 2012). Avrupa Birliği’ne aday olan Türkiye, Yüzey Suyu Kalite Yönetmeliği’nde içerisinde pestisitlerin önemli bir yer tuttuğu 250 spesifik kirletici ve bunların Çevresel Kalite Standartlarını belirlemiştir (Resmî Gazete, 10/08/2016 No: 29797).

2.1.1. Pestisitlerin sınıflandırılması

Pestisitler kimyasal yapı ve özellikleri, elde edildikleri kaynak türü ve etki ettikleri zararlı çeşitleri gibi birçok farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır. Pestisitler etkilediği canlı grubuna göre (herbisit= yabancı otları öldüren, insektisit= böcekleri öldüren,

akarisit= akarları ve örümcekleri öldüren, fungusit= fungusları öldüren,avisit= kuşları öldüren, rodentisit= kemirgenleri öldüren vs...), etkilediği canlının biyolojik dönemine göre (larvisit= larva öldüren, ovisit= yumurta öldüren, ovalarvisit= hem yumurta hem larva öldüren vs...), zararlılara etki yollarına göre (mide zehiri, solunum zehiri, temas zehiri vs...), toksik özelliklerine göre (fiziksel zehirler, sinir sistemi zehirleri, protoplazma zehirleri, solunum zehirleri vs...), kullanma tekniğine göre (doğrudan kullanım, su veya organik çözücü ile seyreltilerek kullanım vs...), etkili madde gruplarına göre (canlı kökenli olanlar, anorganik yapıda olanlar, sentetik organik yapıda olanlar vs...), formülasyonlarına göre (su ile seyreltilip kullanılanlar, doğrudan kullanılanlar, tohum ilaçları, toz ilaçlar, aerosoller, tabletler, granüller, akıcı konsantre ilaçlar, kuru tohum ilaçları, zehirli yemler, gübre karışımları vs...), kontrol ettikleri zararlıların bulundukları yerlere göre (kültür bitkilerindeki zararlılara karşı,orman zararlılarına karşı, kerestelerin korunması için, karasinek ve sivrisinek gibi hastalık taşıyıcılarına karşı, hayvan ve insanlardaki dış parazitlere karşı, ev böceklerine karşı kullanılanlar vs...) olarak sınıflandırılmaktadır. (Akdoğan, 2012).

2.2. Herbisitler Hakkında Genel Bilgi

Dünyadaki pestisit kullanımının yaklaşık olarak %47'sini bitkileri yabani otların zararlarından korumak için kullanılan herbisitler oluşturmakta ve sonrasında insektisit (%29) ve fungusitler (%19) gelmektedir (Mengüç, 2018) . Herbisitler, nüfus artışı nedeniyle tahıl için yeni talepleri karşılamaya yardımcı olmak için tasarlanmıştır ve üretimi dünya çapında yılda 55 tondan fazladır(X. Li ve ark., 2018). Türkiye'deki yıllık maliyeti 230-250 milyon dolar olan 33000 tonluk pestisit tüketiminin yaklaşık %24'lük bölümünü herbisitler oluşturmaktadır (Mengüç, 2018). 2016 yılı verilerine göre kültür bitkilerinde ve endüstri bitkilerinde kullanılan ruhsatlı herbisitler, mevcut herbisitlerin %57'sini oluşturmaktadır (Torun, 2017a).

Herbisitler bileşimindeki etkin madde gruplarına göre, fenoksi bileşikler, karbamatlar, üre bileşikleri, anilinler, diazinler, benzonitriller, benzoik asitler, amino fosfonatlar vs. olarak sınıflandırılmaktadır. Tez çalışmamızda su ortamından uzaklaştırılmak istediğimiz diklofop metil herbisiti fenoksi asit bileşiği sınıfındandır.

Herbisitler türleri, ortamın pH değeri, sıcaklık, nem gibi özelliklerine bağlı olarak besin zincirinde ve çevrede dirençli kimyasallar olduklarından ötürü konu üzerine

yapılan çalışmalar çeşitlidir ve sayıca fazladır (Tadeo ve ark., 2000). Herbisitler hidroliz, biyodegradasyon, fotoliz gibi etkileşimlerle çevresel ortamlarda parçalanmakta ve bu parçalanma sonucunda oluşan ara ürünler ile daha dirençli ve toksik maddelere dönüşerek zararları katlanarak artmaktadır (Scribner ve ark., 2000).

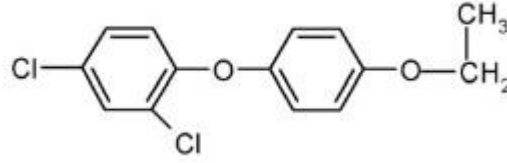
Herbisitlerin; uygulama dozuna, sıklığına dikkat edilmeden ve uygun olmayan farklı herbisitlerle karışımların hazırlanarak bilinçsiz kullanılması insanlar, sıcakkanlı hayvanlar, balıklar, böcekler, arılar, toprak mikroorganizmaları, toprakta bulunan omurgasız hayvanlar ve bitkiler başta olmak üzere canlılara doğrudan ve dolaylı olarak negatif etkileri söz konusu olmaktadır.

Bu vahim durumun önlenmesi için, yapılmış ve yapılmakta olan bilimsel çalışmalar ışığında kimyasal mücadele konusunda gereken düzenlemeler yapılmalı, kontrollü ve doğru uygulamalar hayata geçirilmeli, ülkemizin ve gezegenimizin flora ve faunası korunmalıdır.

2.3. Diklofop-metil (DKM)

2.3.1. DKM'in fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kimyasal formülü $C_{10}H_{14}Cl_2O_4$ olan fenoksi asit herbisit grubundan olan Diklofop-metil (DKM; 2-[4-(2,4-diklorofenoksi)fenoksi]- propiyonat) bir ariloksifenoksi propiyonik asit (AOPP) çıkış sonrası herbisitidir ve ekin tarlalarında yabancı otsuların büyümesini bastırmak için yaygın olarak kullanılan bir graminisittir (Gu ve ark., 2010; Jinling ve ark., 2010; X. Li ve ark., 2018; Seebunrueng ve ark., 2020). Ariloksi-fenoksi-propiyonat (AOPP), asetil CoA karboksilazın (ACCCase) otsu bitkilerdeki aktivitesini azaltarak yağ asitlerinin sentezini engelleyen tipik bir otsu ot öldürücüdür (Xu ve ark., 2020). Uygulamada farklı ticari isimlerle adlandırılmakta olan DKM, moleküler formüle sahip renksiz, kokusuz bir kristaldir. Molekül ağırlığı: 341.20 g/mol; erime noktası: 39–41 °C; kaynama noktası: 0.1mbar'da 173–175 °C; buhar basıncı: 20 °C 'de 3.4×10^{-7} mbar ve 30 °C 'de 1.5×10^{-5} mbar'dır. Yaygın organik çözücülerdeki çözünürlükleri 100 ml'de, aseton için 40 g, ksilen için 50 g, metanol için 40 g'dır. Sudaki çözünürlüğü 22 °C'de yaklaşık 50 mg/L'dir (Devi ve Krishnamurthy, 2009). Diklofop-metil'in kimyasal yapısı Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Diklofop metil'in kimyasal yapısı (Gomathi Devi and Krishnamurthy 2009)

2.3.2. DKM'in kullanım alanları

Klorlu bir pestisit olan DKM, küresel olarak fazla miktarda kullanılmakta olan fenoksi asit herbisitlerinden biridir (Seebunrueng ve ark., 2020). Nitrofenoller ve klorlu fenoller endüstriyel işlemlerde ve tarım kimyasallarında büyük miktarlarda kullanılmasının yanı sıra fenoksi herbisitler veya organofosforlu pestisitler fotolitik veya metabolik bozunmasının bir sonucu olarak veya içme suyu arıtma ünitelerindeki doğal hümk maddelerin klorlanmasından da medyana gelebilmektedirler (Quintana ve ark., 2007).

DKM, tarımsal üretimi iyileştirmek ve geliştirmek için yabancı otların büyümesinin kontrol altında tutulması amacıyla buğday, arpa, soya fasulyesi, yer fıstığı, mercimek, soğan, kolza, pancar, yabancı yulaf, ve diğer mahsul tarlalarında kullanılmakta olan geniş spektrumlu bir pestisittir (Cao ve ark., 2020).

Doğru herbisit rotasyonu planlamasında kullanılan kimyasal grupları sınıflandırma sistemi olan HRAC (Herbisit Direnç Eylem Komitesi) çerçevesinde Türkiye'de kullanılmakta olan ruhsatlı herbisitler içerisinde DKM bulunmaktadır. HRAC tarafından, ariloksifenoksi propionat kimyasal sınıfına ait olan DKM, etki mekanizmaları Asetil CoA ve Karboksilaz (ACCCase) Enzimi Engelleyici olan herbisitler grubuna (Grup A) dahil edilmiştir ve Türkiye'de en fazla miktarda kullanılan herbisit grubunun Grup A olduğu ifade edilmiştir (Torun, 2017b).

DKM, T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü Bitki Koruma Ürünleri Daire Başkanlığı tarafından ruhsatı verilmiş olan Illomet 28 EC, Almaksan, Efdal Dorpen 28 EC, Hektaş Horizon EC, Illoxan 28 EC, Salqueen, Fenoxalin 28 EC, Illofob 28 EC, Baroc 28 EC, Metroxan 28 EC ticari isimlerine sahip kimyasallar olarak kullanılmakta ve belirlenen doz (150-200 ml/da) ve süre aralıklarıyla hedef bitkilere uygulanmaktadır.

Son yıllarda, DKM'in de içerisinde yer aldığı AOPP herbisitlerinin, yüksek verimlilik özellikleri ve mahsul sonrası güvenli etkisi nedeniyle küresel herbisit pazarında büyük bir paya sahip olmasının yanında bu tür herbisitlerin uzun süreli uygulanması sonucunda potansiyel tehlikeler ortaya çıkardığı bilinmektedir (Xu ve ark., 2020).

2.3.3. DKM'in çevresel durumu

Yüksek polariteleri ve suda yüksek çözünürlükleri özelliklerine sahip fenoksi asit herbisitleri ve bu herbisitlerden biri olan DKM, hasat yapılan tarım alanlarından salınabilmekte, doğrudan yüzey ve yeraltı sularına kirletebilmektedir ve bazı fenoksi asitlerin düşük dozları bile insan ve diğer canlıların sağlığına negatif etki gösterebilmektedir. Birçok ülkede kullanımı serbest olan DKM, WHO tarafından orta derecede toksik olarak sınıflandırılmıştır. Diklofop-metil için oral LD50 değeri 200-2000 mg/kg ağırlık şeklinde belirlenmiştir Çevre Koruma Ajansı (EPA), içme suyundaki fenoksi asit herbisitlerin maksimum kirletici seviyesini 30–100 µg L-1 olarak, AB Direktifi 86/362/EEC, insani tüketimde kullanılan tahıllarda bazı fenoksi asitlerin maksimum kalıntı seviyeleri 0,050 mg/kg olarak sınırlandırılmıştır (Seebunrueng ve ark., 2020).

ABD Çevre Koruma Ajansının (2000) tatlı su balıkları ve omurgasızlar için oldukça toksik olduğunu belirttikleri DKM, ester bağının bölünmesi yoluyla hızla herbisit formuna, diklofop (2-[4-(2,4-diklorofenoksi)]-fenoksi propiyonik asit, Diklofop (DK)'a hidrolize olmakta ve hem DKM hem de DK formu bitişik topraklara, yüzey sularına, derin olmayan yer altı sularına taşınabilmektedir (Cai ve ark., 2009). DKM'in olası bir endokrin bozucu ve kanserojen olduğunu belirtilmiştir (Petit ve ark., 1997; Palut ve ark., 2001). DKM ve DK düşük çözünürlüğe sahip olması nedeniyle gerekli beklenen etkinin elde edilebilmesi amacıyla bitkiler üzerine daha fazla püskürtülmekte ve ekolojik riskleri daha da arttırılmış olmaktadır (Cai ve ark., 2009).

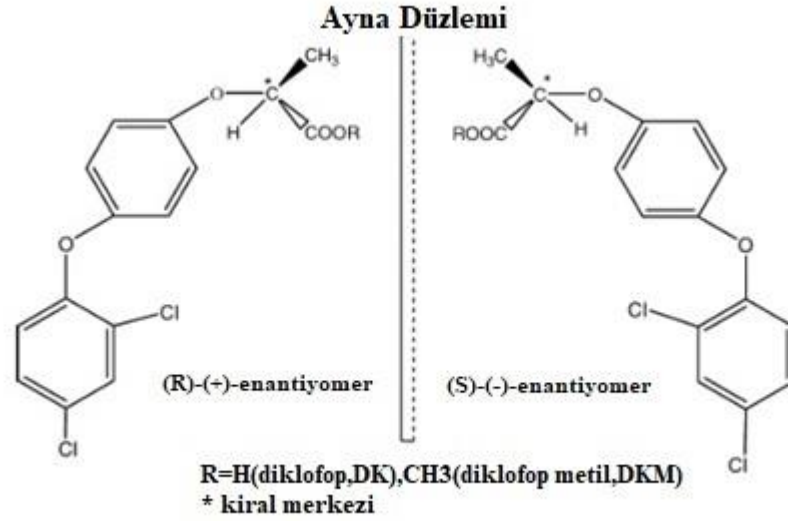
Nemli topraklarda öncelikle yapraklar ve kısmen kökler yoluyla emilen DKM; bitkinin, asetil CoA karboksilazı (ACCCase) inhibe etmekte, hücre zarını tahrip etmekte ve akabinde asimilatların köklere yer değiştirmesini önleyerek protoplast membranlarına zarar vermektedir. Bunun sonucu olarak klorofil sentezini ve fotosentezi bastırarak, sürgen dokularda (meristem) büyümeyi inhibe etmekte olan bir yağ asidi sentezi intihibörü olarak görev yapmaktadır (Gu ve ark., 2010).

Genellikle herbisitlerin bitkiye uygulanması esnasında önemli bir oranı bitkiden ziyade toprağa nüfuz etmekte, bu oran DKM uygulamasında yaklaşık %73 civarında olmaktadır. DKM'nin %15 kadarı uygulama sırasında hidrolize olmakta, %85 kadarı uygulamadan sonraki 24 saat içinde hidrolize olmaktadır ve DKM hızlı olarak aktif formu olan asidi diklofop'a (DKM; 2-[4-(2,4 diklorofenoksi)fenoksi]propiyonik asit) hidroliz olmaktadır (Gu ve ark., 2010; Jinling ve ark., 2010). Alkali su koşulları altında, diklofop metil, diklofop metile göre suda nispeten yüksek bir çözünürlüğe sahip olan diklofop aside hızla hidrolize olur ve bu da onu çökeltme olaylarından sonra su sistemlerine girmeye daha yatkın hale getirmektedir. Bu nedenle, diklofop asidin yüzey sularında önemli miktarlarda bulunması muhtemeldir (Ye ve ark., 2014).

Canlı sistemlerde farklı özelliklere sahip enantiyomerler veya stereoizomerlerin karışımından oluşan kiral pestisitler, kullanılmakta olan pestisitlerin %25'inden fazlası oluşturmaktadır. Genellikle tek bir bileşik olarak görülen kiral pestisitler çevreye rasemik form veya bir stereoizomer karışımı olarak salınmakta ve salınan bu farklı enantiyomerlerin ya da stereoizomerlerin biyoaktivite, toksisite, metabolizma ve bozunma davranışları da birbirinden farklılık gösterdiğinden hedef olmayan organizmalar üzerine zararlı etkileri de söz konusu olabilmektedir (Gu ve ark., 2010). DK ve DKM'un endokrin bozucu olduğu ve kanserojen etki gösterebileceği bildirilmiştir (Petit ve ark., 1997; Palut ve ark., 2001).

AOPP herbisitlerinin ticari formları, bitkilere alımlarını arttırmak için ana asitlerin esterleridir. Ester türevlerinin, bitkisel dokular ve toprak bakterilerinin varlığında hızlı hidrolize uğrayarak karşılık gelen serbest asidi verdiği gösterilmiştir (D'Ascenzo ve ark., 1998). DK ve DKM'nin her ikisi de asimetrik olarak bulunan karbon atomu ve bir çift enantiyomerden oluşan kiral pestisitlerdir. Mutlak konfigürasyonları, R-enantiyomerlerinin (+) dönüşü ve S-enantiyomerlerinin (-) dönüşü ile doğrulanmıştır. Genel olarak, AOPP herbisitlerinin R-(+)-enantiyomerleri, herbisit olarak aktiftir ve ilgili rasemik karışımlardan yaklaşık iki kat daha aktiftir. R-enantiyomerinin darı ve yulaflara karşı rasemik karışımdan yaklaşık iki kat daha aktif olduğunu ortaya çıkarılmıştır (Union ve ark., 1997). Başka bir çalışmada DKM ve DKM'nin S-(-)-enantiyomerlerinin, R-(+)-enantiyomerlerinden üç katlı su yosunu için daha güçlü bir toksisite oluşturduğunu göstermiştir (Cai ve ark., 2008). Ayrıca (R)-(+)-diklofop-metilin, (S)-(-)-enantiyomerine göre yapraktan uygulama ile önemli ölçüde daha

yüksek herbisidal aktivite gösterdiği, ancak toprak uygulamasına göre daha az fark gösterdiği bildirilmiştir (Gu ve ark., 2010). Kiral herbisit olan DKM ve ester formu olan DKM'nin kimyasal yapısı Şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Kiral herbisit olan DKM ve ester formu olan DKM'nin kimyasal yapısı (Cai ve ark., 2008)

2.3.4. DKM ile ilgili önceki yıllarda yapılmış bazı bilimsel çalışmalar

Literatür incelendiğinde farklı ortamlarda bulunan diklofop metil'in belirlenmesi ve giderilmesine yönelik çalışmalar kısıtlıdır. Özellikle çalışmamızın konusu olan su ortamından giderimi konusunda yapılmış çalışmalar çok çok azdır. Bu da çalışmamızın özgünlüğünü göstermekle birlikte literatüre bu açıdan katkı sağlanması amaçlanmıştır. Önceki yıllarda yapılmış bilimsel çalışmaların başlıcaları aşağıda verilmektedir:

Lawrance ve ark., piston akışlı homojen izotropik sistem şeklinde bir model tasarlayarak (2,4 m çapında, 4,6 m yüksekliğinde, 65 ton ağırlığında) doymamış bölgeden (3,3 m kalınlığında) kararlı durum koşulları altında su geçirerek, geçen suyun tahmini geçiş süresini 25-30 gün olduğunu varsaymışlardır. Ana iyonlar, metaller, pH, alkalinite, CO₂, N₂, O₂, CH₄ gibi parametreleri izleyerek yaklaşık olarak 130-150 gün sonra sistemin kimyasal olarak kararlı duruma yaklaştığını belirlemişlerdir. Diklofop zemin yüzeyine uygulanmış ve 0,08, 0,22, 0,36 ve 0,54 m derinliklerde örnekleyicilerle tespit edilmiştir. Bununla birlikte, uygulamadan hemen sonra 0,08 m, 4 gün sonra 0,54 m ve 12 gün sonra 0,22 ve 0,36 m'de tespit edilerek tercihlili akış

yollarının varlığı gösterilmiştir. Yaptıkları gözlemler neticesinde uygulamadan sonraki 35 gün içinde diklofop'un tüm numune derinliklerinde dağıldığını belirterek sistem içindeki diklofop dağılımını açıklamışlardır. Diklofop asidi metabolitine hidrolizi nedeniyle, herbisit in hareketliliğinin etkin bir şekilde arttığını gözlemlemişlerdir. Modelin, tarımsal kimyasalların çevresel kemodinamiğini değerlendirmek için makul bir model olduğunu belirtmişlerdir (Lawrence ve ark., 1995).

Smith-Grenier ve ark., Manitoban topraklarından izole edilen *Chryseomonas luteola* ve *Sphingomonas paucimobilis* saf kültürleri, gaz kromatografi analizleri ile karbon ve enerji kaynağı olarak diklofop-metil (metil-2- [4-(2,4 diklorofenoksi) fenoksi] propanoat) kullanabildiğini ispatlamışlardır. Aktif olarak büyüyen bir *C. luteola* kültürünün $1.5 \mu\text{g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ diklofop-metili ayrıştırarak 71 sa içinde tamamen diklofop aside ve 4-(2,4-diklorofenoksi) fenole, *Sphingomonas paucimobilis* kültürünün $1.5 \mu\text{g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ diklofop-metili ayrıştırarak 54 sa içinde tamamen diklofop aside dönüştürdüğünü belirtmişlerdir. Bifazik bir büyüme modelinin, organizmaların diklofop asidi 4-(2,4-diklorofenoksi)fenol ve 2,4-diklorofenol ve (veya) fenole indirgeyebildiğini, organizmaların hiçbirisi 2,4-diklorofenol'ü tek karbon ve enerji kaynağı olarak kullanamadığını göstermişlerdir (Smith-Grenier ve Adkins, 1996).

D'Ascenzo ve ark. çalışmalarında içerisinde diklofop'un da bulunduğu, herbisit esterleri olarak ticarileştirilen arilfenoksi propiyonik bir sınıf herbisit in sulu numunelerde Carbograph-1 kartuşu kullanılarak katı faz ekstraksiyonu (SPE) yapıldıktan sonra ölçümlerin pnömatik destekli elektrosprey sıvı kromatografi-kütle spektrometresi (LC-MS) kullanılarak hızlı, kesin ve doğru bir şekilde yapılabildiğini göstermişlerdir (D'Ascenzo ve ark., 1998).

Lagana ve ark., Ariloksifenoksi propiyonik asit herbisitleri olan diklofop, fluazifop, clodinafop, quizalofop, fenoxaprop, haloxyfop'ın içme, kaynak ve yeraltı sularından ekstaksiyonu amacıyla yeni bir yöntem önermişlerler. Düşük ng/l konsantrasyon aralığında bulunan pestisitleri, Carbograph 1 kartuşu kullanarak katı faz ekstraksiyonu ile pH ayarlaması yapılmadan büyük su örneklerinden verimli bir şekilde ekstrakte edebilmeyi başarmışlar ve sudan %90 ila %98 aralığında geri kazanmışlardır (Lagana ve ark., 1998).

Qasem ve ark. tarafından buğday (*Triticum durum* Desf.) ve yabani yulaf (*Avena sterilis* L.) üzerinde diklofop metil'in de içerisinde olduğu bazı herbisitlerin etkinliğini değerlendirmek için 2 yıl boyunca saha deneyleri yapılmış ve diklofop metil'in başarılı bir şekilde yabani yulaf üzerine kontrol sağladığı gözlemlenmiştir. Katı faz ekstraksiyonuna farklı bir yenilik katmak amacıyla önerilen dispersif sıvı sıvı mikro ekstraksiyonunun kullanıldığı bir çalışmada farklı sebzelerde (patates, domates, soğan, sarımsak, kereviz, turp, pancar, havuç) bazı pestisitlerin (metalaksil, haloksifop-r-metil, klodinafop-propargil, diklofop-metil ve bromopropilat) eser konsantrasyonlarının ekstraksiyonu ve zenginleştirilmesi incelenmiş ve sonuçlar gaz kromatografisi alev iyonizasyonu ile tespit edilmiştir (Qasem, 2007).

Cai ve ark. yaygın olarak kullanılmakta olduğunu belirttikleri diklofop metil ve seçtikleri ana dönüşüm ürünlerinin *Chlorella vulgaris* alg kültüründe bozunma ve toksisite deneylerini gerçekleştirerek DKM toksisitesinin zamanla nasıl değiştiğini ve yeni bozunma ürünlerinin oluşumlarıyla ilişkisini incelemişlerdir. DKM'in alg hücrelerinin yüzeyine hızlı bir şekilde adsorbe olmasıyla diklofop'a (DK) hidroliz edildiği ve DKM'nin hücrelerde 4-(2,4-diklorofenoksi) fenol'e (DF) daha fazla bozunduğunu göstermişlerdir. Alg kültürünün 96 saat boyunca bu bileşiklere maruz bırakılması sonucunda gerçekleştirdikleri toksisite deneyleri sonucunda ise DK'nin DKM'den yaklaşık on kat daha az toksik olduğunu, DF'nin ise en toksik bozunma ürünü olduğunu belirtmişlerdir (Cai ve ark., 2009).

Gomathi Devi ve ark. çalışmalarında diklofop metil'in sulu ortamda UV ışığı ile aydınlatılan $TiO_2/BaTiO_3$ fotokatalizör partikülleri üzerinde bozunması sırasında ortaya çıkan ara ürünler olan 4-[(2,4) diklorofenoksi]fenoksi]etan, (2,4-diklorofenoksi)fenol, 2,4-diklorofenol, 2,4-diklorobenzen, fenol ve asetik asit maddelerini Gaz kromatografisi-Kütle spektrofotometresi (GC-MS) ile, ana ve ara ürünlerdeki konsantrasyon artış ve azalışlarını UV spektrofotometresi ile tespit etmişler, ara ürünlerdeki fonksiyonel gruplar hakkındaki bilgileri ile IR-spektroskopisinden elde ederek reaksiyon kinetiklerini araştırmışlardır. Kullanılan $BaTiO_3$ fotokatalizörünün yüzey atomlarının uygun koordinat ortamında bulunması, oksitin uygun redoks özellikleri ve yüzeyinin uygun oksidasyon durumundan dolayı TiO_2 katalizöründen daha verimli olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Diklofop metil'in tam mineralizasyonu 2 saat içinde gerçekleşmiştir (Devi ve Krishnamurthy, 2009).

Jinling ve ark. diklofop-metil (DKM) ve ana metaboliti diklofop'un (DK) aerobik ve anaerobik koşullar altında toprakta bozunmasını enantiyo seçici HPLC kullanarak incelemişler. Aerobik veya anaerobik koşullar altında, karşılık gelen asit diklofopa (DK) hızlı hidroliz gözlenmiş ve sonuç olarak iki toprakta da DKM'nin bozunmasının enantioselektif olmadığını ve hesaplanan yarı ömürlerin iki toprak da 1 günden az olduğu belirtilmiştir. DKM enantiyomerlerinin (S-(-)-DKM, R-(+)-formu) hesaplanan $t_{1/2}$ değerleri, aerobik inkübasyon deneyleri için sırasıyla 8.7 ile 43.3 gün arasında ve anaerobik inkübasyon deneyleri için 14.7 ile 77.0 gün arasında değişmektedir (Jinling ve ark., 2010).

Tankiewicz ve ark., sulu numunelerde farklı kimyasal gruplardan halihazırda kullanılan içerisinde diklofop metil'i de içeren 16 pestisiti belirlemek için basit ve solventsiz bir çoklu kalıntı yöntemi olan Doğrudan Daldırma Katı Fazlı Mikroekstraksiyon'u (DI-SPME) optimize ederek nehir, deniz, kanal ve yağmur kaynaklarından alınan doğal su numunelerinin analizinde bu yöntemi başarıyla uygulamışlar ve yöntemlerinin seçici ve duyarlı olduğunu ispatlamışlardır. Kantitatif belirleme için kütle spektrometrisi ile birleştirilmiş gaz kromatografisi (GC-MS) kullanmışlardır. Yöntemin, sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE) ve katı faz ekstraksiyonu (SPE) gibi geleneksel tekniklerden daha basit, daha düşük maliyetli ve daha az emek gerektiren bir numune hazırlama tekniği olduğunu ifade etmişlerdir (Tankiewicz ve ark., 2013).

Luo ve ark., dağılımlı manyetik katı faz ekstraksiyonunun yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)-diyot dizi dedektörü ve ultra-yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (UHPLC)-üçlü kuadropol kütle spektrometresi (MS/MS) ile birleştirilmesiyle, çevresel suda bulunan 4 farklı ariloksifenoksi-propionat herbisitleri ve (AOPPs) polar asit metabolitlerinin (Diklofop-metil, diklofop asit, scyhalofop-butil, cyhalofop asit, kuizalofop-p-etil, kuizalofop, haloksifop-metil ve haloksifop asit) eş zamanlı tayini için güvenilir, hassas, hızlı ve çevre dostu bir analiz prosedürü geliştirdiklerini ifade etmişlerdir. Sorbent olarak imidazolyum tuzu bazlı iyonik sıvılar ile modifiye edilmiş karbon nanotüpler kullanılmıştır. Sorbent miktarı, çözelti pH'ı, ekstraksiyon süresi ve elüsyon solventinin hacmi gibi faktörler araştırılmıştır. Yöntemlerinin 2 mL'ye yakın metanol kullanılması nedeniyle çevre dostu olduğunu,

iyi doğrusallık, tekrarlanabilirlik ve daha düşük tespit limitleri elde edilebileceğini belirtmişlerdir (Luo ve ark., 2014).

Farajzadeh ve ark. çalışmalarında yüksek duyarlı yeni bir analitik yöntem geliştirilmesi amacıyla, büyük hacimli bir atıksuyu dar çaplı bir borunun içerisinde dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonunu yöntemini uygulayarak numunenin içerisinde bulunan pestisitleri yüksek oranda yoğunlaştırdıkları yeni bir katı faz ekstraksiyon yöntemi olarak önermişlerdir. Patates, domates, soğan, sarımsak, kereviz, turp, pancar ve havuç gibi farklı sebzelerdeki metalaksil, haloaksifop-r-metil, klodinafop-propargil, diklofop-metil ve bromopropilat pestisitlerinin eser konsantrasyonlarının ekstraksiyonu ve yüksek zenginleştirilmesi için çözücü olarak asetonitril kullandıkları yeni yöntemin akabinde ölçümleri alev iyonizasyon dedektörlü gaz kromatografisi ile yaparak ekstraksiyon verimini etkileyen parametreleri araştırmışlardır. Bu yöntemin, vakum pompasının ortadan kaldırılması ve sorbent koşullandırma aşaması gibi geleneksel SPE yöntemine kıyasla bazı ayrıcalıklı avantajları vardır. Önerdikleri yöntem ile geleneksel SPE yöntemine kıyasla solvent miktarında azalma ve zaman gibi bazı ayrıcalıklı avantajların olduğunu belirtmişlerdir (Farajzadeh ve ark., 2017).

Li ve ark., üç herbisitini aynı anda belirlenmesi için yüksek performanslı sıvı kromatografi-diyot dizisi tespiti ile birleştirilmiş manyetik katı faz ekstraksiyonuna dayalı yeni bir analitik yöntem kurmuşlardır. Buğday unu örneklerinden bifenoks, diklobenil ve diklofop metil tayini için morfolojisi, yapısı ve manyetik özelliklerini karakterize ettikleri ekstrakt ile kurdukları yöntemi kullanarak karmaşık matris örneklerinden iz polar herbisitlerin seçici tayinini gerçekleştirerek bu yöntemin büyük potansiyellere sahip olduğunu belirtmişlerdir (W. kui Li ve ark., 2018).

Zaouak ve ark. çalışmalarında diklofop metilin sulu çözeltileri 1 kGy'den 8 kGy'ye kadar farklı dozlarında ışınlama ile gama radyasyonuna maruz bırakılarak suyun dezenfekte edilmesini amaçlamışlardır ve buldukları sonuçlar ışığında bu yöntemin umut verici bir yöntem olduklarını ifade etmişlerdir. Radyasyon dozlarının UV-görünür spektroskopisi, pH, toplam inorganik karbon ve kinetik çalışma üzerindeki etkileri incelenmişler ve sonuç olarak TOC giderme verimliliği 8 kGy'de %97 ve DKM bozunma sürecinin pseudo birinci dereceden kinetiğine uymakta olduğunu göstermişlerdir. 4-(2,4-diklorofenoksi) fenol, 2-hidroksi-propanoik asit metil ester,

2,4-diklorofenol, 1,4-hidrokinon, kinon, 2-kloro-1,4-hidrokinon gibi çeşitli bozunma yan ürünleri ve 1,2,4-benzentrioli, gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC/MS) ile tanımlayarak ve radyasyon sürecinin suyun radyoliziyle üretilen hidroksil radikalini içeren molekülün parçalanmasıyla başladığını kanıtlamışlardır. Önerdikleri DKM mineralizasyon mekanizması ile, aromatik ara ürünlerin oluşumu ve aromatik halkaların açılmasıyla aromatiklerin alifatik karboksilik asitlere dönüştürülmesi dahil olmak üzere birkaç adımı içerdiğini belirterek son olarak alifatik karboksilik asitlerin karbon dioksit ve suya mineralizasyonunun meydana geldiğini ifade etmişlerdir (Zaouak ve ark., 2020).

2.4. Klorlu Pestisitlerin Sulardan Uzaklaştırma Yöntemleri

Yüzeysel sularda mevcut bulunan veya daha sonra içme suyu arıtma sistemlerinde oluşan klorlu organik bileşikler, içerdikleri klor gruplarının mikroorganizmalar üzerinde toksik etkiye sahip olmasından dolayı konvansiyonel fiziksel-kimyasal arıtma prosesleri esnasında (koagülasyon/flokülasyon, çöktürme ve filtrasyon) sudan uzaklaştırılmaz veya zararsız türlere dönüştürülemez. Bu sorunun ortadan kaldırılması amacıyla pestisitlerin sulardan uzaklaştırılması konusunda araştırmacılar geçmişten günümüze kadar çeşitli yöntemlerle çalışmalar yaparak değerlendirmeler yapmışlardır. Literatürdeki giderim yöntemleri incelendiğinde araştırmacılar; ceviz kabuğu ve karpuz kabuğu (Memon ve ark., 2008), hindistan cevizi kabuğu (Ignatowicz, 2011), gübre (Gupta ve ark., 2006), muz sapı aktif karbon (Salman ve ark., 2011), atık kauçuk lastikler (Gupta ve ark., 2011) gibi doğal adsorbanlar kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarının doğal atıklardan üretilmiş adsorban kullanılmasından dolayı ekonomik olduğunu ve yaklaşık olarak %70-99 arasında pestisit uzaklaştırma verimlerinin elde edilebildiğini belirtmişlerdir.

Pestisitlerin sudan uzaklaştırılmasında mikroorganizmaların etkinliği yani biyolojik arıtma çalışmaları literatürde incelenmiştir. Uygun şartlar altında mikroorganizmaların pestisitleri parçalayabileceği belirtilmekle birlikte bazı pestisitlerin yüksek miktarlarının mikroorganizmalar için toksik etki gösterdiği, karmaşık kimyasal yapılarından dolayı biyolojik bozunmaya karşı dirençli oldukları, ve sıcaklık, pH, besin maddesi gibi çevresel faktörlerin olumsuz etki göstermesi nedeniyle biyolojik giderimin mümkün olamayacağı belirtilmiştir (Feakin ve ark., 1994; Singh ve ark.,

2006; Anwar ve ark., 2009; Zhang ve Pagilla, 2010a; Mir-Tutusaus ve ark., 2014; Deng ve ark., 2015). Refrakter toksik organik maddenin biyolojik sistemdeki mikroorganizmaları tahrip etmesi durumunda bu kirleticileri içeren suyun önce kimyasal oksidasyona tabi tutularak uygun bir seviyeye kadar muamelesinin ardından geriye kalan kirleticilerin biyolojik sistemle bertaraf edilmesinin daha uygun olabilmektedir (Eren, 2018).

Klorlu pestisitlerin çevresel alıcı ortamlara atılmadan önce zararsız ürünlere dönüştürülmeleri veya mineralizasyonları için; yüksek oksidan özelliklere sahip hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanan, arasında ozonlama, Fenton, Elektro-Fenton, Foto-Fenton, UV/H₂O₂, titanyum dioksit ve O₃/H₂O₂ ile kombinasyonları ile ileri arıtma proseslerine gereksinim olduğu son zamanlarda yapılan çalışmalarda ortaya koyulmakta ve pestisitlerin sudan uzaklaştırılmasında en etkili yöntemler oldukları belirtilmektedir (Oturan ve Aaron, 2014).

2.5. İleri oksidasyon prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri fotokimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar gibi farklı mekanizmalara sahip olsalar da ortak amaç Flor oksidanından sonra en iyi elektrokimyasal oksidasyon potansiyeline (2.8V) sahip olan oksidan OH radikallerini üretmektir (Andreozzi ve ark., 1999; Li ve ark., 2022)

İleri oksidasyon prosesleri üç ana sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar (i) oksitleyici radikallerin (OH[•], HO₂[•], O[•]) üretimi için uygulanan metodolojiye dayalı olan, (ii) oksidasyon işlemlerinin UV ve/veya Vis ışık ışınlamı ile oluşup oluşmadığına göre ve (iii) oksidasyon işlemlerinin tek bir fazda mı yoksa heterojen katalizörlerden mi yararlandığına bağlı olan proseslerdir (Vagi ve Petsas, 2020).

Kullanılan metodolojiden bağımsız olarak, tüm ileri oksidasyon proseslerinin ana mantığı;

İleri oksidasyon prosesleri → Seçici olmayan radikallerin üretimi → Uzaklaştırılmak istenen organik pestisite saldırı → CO₂ + H₂O + inorganik iyonlar şeklindedir.

Kirleticilerin bozunma şekli ve süresi ortamdaki aktif bileşiklere göre değişmekte olduğu için, her aktif bileşiğin bozunması için çalışılan ileri oksidasyon prosesinin mekanizmasına göre optimum koşullar oluşturulmalıdır. pH, H₂O₂ miktarı, katalizör

miktarları (kullanılan katalizöre bağılı olarak Fe^{+2}), akım yoğunluğu, ışık şiddeti, süre ve kirleticilerin başlangıç konsantrasyonu gibi parametreler incelenmeli ve en iyi ve kesin sonuçları elde etmek için her parametrenin sistematik açıklaması ve analizi yapılmalıdır.

Organik klorlu pestisitler doğada en yaygın olarak kullanılmış olan ve kalıcı özellikleri nedeniyle de çevrede birikim yapan grubu meydana getirirler. Gerçi kalıcı özellikte organik klorlu pestisitlerden başka tarım ilaçları da bulunmaktadır. Örneğin cıvalı ve arsenikli pestisitler de parçalanmayan ve doğada birikim yapan çeşitlerdir. Fakat bunlar tarımda çok yaygın olarak kullanılmadıkları için organik klorlular düzeyinde sorun olmamaktadır. Bu nedenle çalışmamızda pestisit olarak klorlu bir pestisit seçilmiştir.

2.5.1. Klorlu pestisitlerin ileri oksidasyon prosesleri arıtımı ile ilgili önceki yıllarda yapılmış bazı bilimsel çalışmalar

Literatür incelendiğinde farklı tür pestisitlerin ileri oksidasyon yöntemleriyle parçalanmasının incelenmesi konusunda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan önemli görülenleri aşağıda açıklanmakta ve Tablo 2.1.'de verilmektedir.

Ormad ve ark., klorobenzen, DDT ve bunların metabolitleri ve diğer organoklorlu bileşikler ihtiva eden dikofol ve tetradifon pestisitlerinin üretiminden gelen atık suyun O_3 ve O_3/H_2O_2 ile oksidasyonundan elde ettikleri sonuçları çalışmalarında ortaya koymuşlardır. Oksidasyon prosesleri bazik ortamda (pH 9.4) düşük dozajda ($0-1,5 \text{ g } O_3 \text{ g}^{-1}$ başlangıç TOK) ozon kullanılarak ve $0,5 \text{ H}_2O_2/O_3$ molar oranıyla H_2O_2 varlığında gerçekleştirilmiştir. Arıtım boyunca, birçok bileşik giderilmiş (diklorobenzofenon, tetradifon, klorobenzen, triklorobenzen) ve farklı ozonlama temas sürelerinde konsantrasyonlarındaki değişim gözlenmiştir. DDE gibi diğer bileşikler pratik olarak sabit bir şekilde kalmıştır. Atıksuda birinci ozonlama yan ürünlerini, özellikle klorofenoller, oluşumu numunenin O_3 ile etkileşim süresine dayanarak gaz kromatografisi- kütle spektrometresi (GC/MS) ve gaz kromatografisi-elektron tutma detektörü (GC-ECD) analizleri yoluyla araştırılmıştır. o-klorofenol, p-klorofenol, benzemetanol, n-klorohidroksibenzaldehit, n-klorobenzemetanol, klorobenzoik asit vb. hızlı ve seçici olmayan oksidasyon mekanizmasına sahip OH radikalleri sayesinde arıtım süresince oluşmuştur (Ormad ve ark., 1997).

Brillas ve ark., anilinin parçalanmasını fotokataliz ve elektrokimyasal şartlar altında asidik ortamda ($\text{pH} \approx 3$) anodik oksidasyon, TiO_2 ile fotokataliz, Elektro-Fenton ve FotoElektro-Fenton prosesleriyle araştırmışlardır. Her prosesteki substrat mineralizasyonunun verimi anilin çözeltisindeki toplam organik karbonun azalmasıyla karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir. Fe^{+2} ve H_2O_2 'in rolü özel olarak vurgulanmıştır. Elektro-Fenton hızlı anilin mineralizasyonu sağlamıştır. UVA ışınması mineralizasyonu daha da hızlandırmıştır. Foto Elektro-Fenton işlemi, 100 mA'da 100 mg/L anilin solüsyonlarının 6 saatlik elektrolizinden sonra TOK 'un %92'sini yok etmeye izin vermiştir. pH 3'te fotokataliz ile bozunma, Elektro-Fenton ve FotoElektro-Fenton işlemlerinden daha yavaş gerçekleşmiştir. TiO_2 ile yapılan fotokataliz prosesin başlangıç aşamalarında anilin parçalanmasını arttırmıştır. Uzun ışınma zamanında zıt etkiler meydana gelmiştir (Brillas ve ark., 1998).

Sanz-Asensio ve ark., sulu ve susuz ortamda (hekzan ve metanol) ethiofencarb ın [2-ethylthiometil (fenil)-N-metilkarbamat] karşılaştırmalı foto bozunma kinetik çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Sulu numuneler ışınlamadan sonra izobutil metil keton ile ekstakte edilmiştir. Ethiofencarb ve metabolitleri sırasıyla azot-fosfor belirlemesi ve MS ile birleştirilmiş GC tarafından analiz edilmiştir. Bozunma kinetiklerinin solvent polaritesine bağlı olduğu bulunmuştur. En hızlı pestisit transformasyonu sulu ortamda ve en yavaş olarak da hekzanda gözlenmiştir. Foto ürünlerinin ayrıca solvante bağlı olduğu sonucu çıkarılmıştır. Pestisitlerin kinetik foto bozunmasının solvent ortamına bağlı olduğu ve kinetiklerin ortamdaki bağımsız olarak birinci dereceden hız eşitliğine uyduğu tespit edilmiştir. Solvent ortamına bağlı olarak pestisitlerin toplam bozunmasında ışınlama süreleri $t_{\text{su}} < 30\text{sa}$, $t_{\text{metanol}} < 50\text{sa}$, $t_{\text{hekzan}} < 98\text{sa}$ olduğu bulunmuştur. Sulu çözeltide karbon sülfür zincirinin foto ayrılması ana ürün olarak 2-(metil)fenil-N-metilkarbamat verdiği halde methanol ve hekzan çözeltileri farklı foto ürünler vermiştir. Sonuçlar ethiofencarb bozunmasının zamana karşı üstel olarak meydana geldiğini göstermiştir (Sanz-Asensio ve ark., 1999).

Zaleska ve arkadaşları, 40 mg/dm³ linden, p, p'-DDT ve metoksiklor içeren sulu çözeltilerin farklı parçalanma ürünleri meydana getiren UV/ TiO_2 / O_2 sistemiyle foto parçalanmasını incelemişlerdir. Toz haline getirilmiş anataz ve rutil (TiO_2) ve cam boşluklu mikrosfer üzerine anataz destekli fotokatalizörler kullanılmıştır. Pestisitlerin parçalanma dereceleri değerlendirilmiş ve oksidasyon ürünleri elektron tutan

dedektörlü gaz kromatografisi (GC-ECD) ve kütle spektroskopisi dedektörü (GC-MS) tarafından tanımlanmıştır. Cam mikrosfer üzerine desteklenmiş anataz varlığında 30 dakikalık ışınlamadan sonra incelenen pestisitlerin %68'den %90'a kadar giderimi sağlanmıştır. En düşük verim katalizör olarak rutil kullanımında elde edilmiştir. Prosesin 150 dakikası γ -HCH için %50, DDT için %85 ve metoksiklor için %99'dan daha çok giderim ile sonuçlanmıştır (Zaleska ve ark., 2000).

Saltmıras ve ark., sulu pestisit atıklarının parçalanması için geliştirilen hidroksil radikali oksidasyon prosesi olan Anodik Fenton Arıtımını atrazin, yedi parçalanma ürünü ve formüle edilmiş atrazin ürününün parçalanmasında uygulamışlardır. Ana parçalanma bileşiği 3 dakikada ortaya çıkmıştır. Formüle edilmiş atrazinin %70'i 3 dakika içerisinde parçalanmıştır. AFT, atrazinin parçalanmasında ümit verici ve gelecek vadeden bir metot olduğu, kirletilmiş suların ve atıksuların arıtım ve/veya ön arıtım metodu olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Saltmıras ve Lemley, 2002).

Wang ve ark., klasik Fenton ve elektrokimyasal Fenton arıtımından daha fazla avantaja sahip yeni bir teknoloji olan Anodik Fenton arıtımını NaCl, KCl ve Na₂SO₄ elektrolitlerini kullanarak diazinonun oksidasyonunda araştırmışlardır. Anodik yarı hücresinde NaCl konsantrasyon seviyesi ve iki yarı hücre arasındaki konsantrasyon oranı sırasıyla 0.04 M ve 4:1 (katodik/anodik) olarak optimize edilmiştir. Diazonun oksidasyonunda aktivasyon enerjisi 12.6 ± 0.6 kJ mol⁻¹ olarak tahmin edilmiştir. Diazonun oksidasyon prosesinde ara ürün olarak oluşmuştur (Wang ve Lemley, 2002).

Ventura ve ark., sulu çözeltilerde Fenton reaktifinin elektrokimyasal olarak üretilmesiyle oluşan etkili ve sürekli OH iyonunu atrazinin parçalanmasında başarılı olarak uygulamışlardır. Oksijenin hidrojen peroksit'e eş zamanlı indirgenmesiyle birlikte, Fe⁺³ 'ün indirgenmesiyle yerinde Fe⁺² üreten ve bu iki reaktifin ayrıca hidroksil radikalleri üretmek için birlikte reaksiyona girdiği bu Elektrokimyasal sistemin, klasik Fenton sistemiyle kıyaslandığında avantajlarının olduğu görülmüştür (Ventura ve ark., 2002).

Parra ve ark., askıda ve destekli TiO₂ kullanılan heterojen fotokatalizle atrazinin parçalanmasını araştırmışlardır. Katalizör ve atrazin konsantrasyonu, pH, ışık yoğunluğu ve sıcaklık gibi reaksiyonu etkileyen parametreler incelenmiş ve atrazinin

giderimi için optimum şartlar tanımlanmıştır. Atrazinin parçalanması ve toplam mineralizasyonu sırasıyla HPLC ve TOK ile gözlenmiştir. Atrazin askıda ve destekli sistemlerin ikisinde de parçalanmıştır fakat muhtemelen kararlı ürün olan siyanürik asidin oluşumu nedeniyle tam mineralizasyonu gözlenmemiştir. Atrazinin parçalanma reaksiyonunda aktivasyon enerjisi $2.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Başlangıç parçalanma hızı ve başlangıç atrazin konsantrasyonu arasındaki Langmuir tipi ilişki fotokatalitik reaksiyonlarında adsorpsiyonun rol oynadığını göstermiştir. Fotokatalitik parçalanma sonuçlarından TiO_2 üzerine atrazin adsorpsiyonunun pseudo denge sabiti, karanlıkta ölçülen denge sabitinden 3 kat daha büyük olduğu bulunmuştur. Hesaplanan adsorpsiyon sabitlerindeki farklılık ışınlama altında TiO_2 yüzeyinde adsorpsiyon alanları oluşumunun değişimi ile ilişkili olabileceği sonucuna varılmıştır (Parra ve ark., 2004).

Kusvuran ve ark., ileri oksidasyon prosesleri olan Fenton, UV/Fenton, UV/ H_2O_2 , UV/ Fe^{+2} proseslerini Na-montmorillonit ve aktif karbon üzerine adsorplanmış aldrinin parçalanması için uygulamışlardır. UV/Fenton tekniğinde aldrin'in %95'i Na-montmorillonitte'den uzaklaştırılırken, aktif karbonda %50 bozunma gözlemlenmiştir. Her iki sorbent için UV/Fenton sisteminin en etkili teknik olduğunu gözlemlenmişlerdir. UV/ Fe^{+2} deneylerinde kil minerali aldrinin parçalanmasında fotokatalitik aktivite sergilemiştir ve H_2O_2 oksidantı yokluğuna rağmen %90 parçalanma elde edilmiştir. İleri oksidasyon prosesleri, aktif karbon üzerine adsorbe edilmiş aldrinin parçalanmasında az etkinlik göstermiştir. Bunun nedeni, aktif karbon yapısındaki fenil gruplarının $\text{OH}^\bullet$ radikalleriyle tepkimeye girmeleridir. Bunun sonucunda aldrinin parçalanma seviyesi düşmektedir. (Kusvuran ve Erbatur, 2004).

Garcia-Molina ve ark., ileri oksidasyon prosesi olan ıslak peroksit oksidasyon uygulamasını toksik ve düşük biyolojik parçalanabilirliği olan 4-klorofenol ve 2,4-diklorofenol içeren çözeltilerin arıtımı için değerlendirmişlerdir. Sıcaklık, hidrojen peroksit dozu ve başlangıç klorofenol konsantrasyonu etkisini katalist yokluğunda çalışmışlardır. Sonuçlar 4-klorofenol ve 2,4-diklorofenol'ün atıksudan tamamen giderilebileceğini göstermiştir. 100°C 'de, 2,5 mL H_2O_2 , 500 ppm başlangıç 4-klorofenol konsantrasyonunda 90 dakika sonra sırasıyla %72,3 TOK ve %100 4-klorofenol giderimi sağlanmıştır. Aynı şartlar altında 500 mg/L 2,4- diklorofenol

başlangıç konsantrasyonuyla %59 TOK ve %100 2,4- diklorofenol giderimi sağlamıştır (García-Molina ve ark., 2005).

Rodriguez ve ark., 50 mg/L konsantrasyonunda suda çözünmüş dikloroetan, diklorometan ve triklorometan gibi farklı biyolojik olarak bozunmayan klorlu solventlerin arıtımında aerobik ve anaerobik şartlarda titanyum dioksit fotokatalizi (200 mg TiO₂/L) ve Foto-Fenton (2 ve 56 mg/L demir) metodlarını uygulamışlardır. Foto-Fenton bu bileşikler için en uygun arıtım olarak bulunmuştur. Bu kapsamda biyolojik olarak bozunmayan klorlu solventlerin parçalanmasıyla ilgili olarak olan arıtım zamanı, sıcaklık, hidrojen peroksit tüketimi ve ana bileşiklerin uçuculukları gibi işletme parametreleri incelenmiştir (Rodríguez ve ark., 2005).

Farre ve ark., biyorefrakter pestisitler olan alachlor, atrazine, chlorfenvinfos, diuron, isoproturon ve pentachlorophenolün bozunmasında ileri oksidasyon prosesleri olan fotofenton/ozon ve TiO₂-fotokataliz/ozon birleşik sistemlerini kullanmışlardır. Oluşturulan OH radikaliyle reaksiyonu sonucunda organik moleküllerin oksidasyonunun meydana geldiği farklı pestisitlerin parçalanma prosesi, fotofenton/ozon ve TiO₂-fotokataliz/ozon uygulandığında sırasıyla birinci ve sıfırıncı derece kinetiklerini izlemiştir. Geleneksel ozon + UV ile birlikte bu iki ileri oksidasyon prosesi, farklı pestisit sulu çözeltilerinde TOK indirgenmesinin artırılmasında kullanılmıştır. Pestisit sulu çözeltilerine fotofenton/ozon, TiO₂-fotokataliz/ozon ve ozon+UV sistemlerinin güçlü TOK indirgenmesi sağlamıştır. Atrazine için ozon+UV arıtımı TOK indirgenmesine neden olmamış, fotofenton/ozon ve TiO₂-fotokataliz/ozon sistemlerinin kullanılmasıyla da düşük değerlerde TOK azalımı gözlenmiştir. Pestisit bozunmasında en iyi sonuçlar fotofenton/ozon ile elde edilmiştir. Atrazine ve alachlor sulu çözeltileri haricinde fotofenton/ozon sistemiyle arıtılmış pestisit çözeltileri toksinden arındırılamamıştır. Atrazine ve alachlor sulu çözeltilerinde sırasıyla 2 ve 3 saatlik arıtmadan sonra toksin arındırılmasına erişilememiştir (Farré ve ark., 2005),.

Badawy ve ark., fenitrothion, diazinon ve profenofos gibi substratları içeren organik fosforun parçalanmasında Fenton reaksiyonu, UV/H₂O₂ ve Foto-Fenton prosesinin kombinasyonlarını uygulamışlardır. Başlangıç pH'ı, KOİ/H₂O₂ oranı, Fe(II)/H₂O₂ oranı ve optimum işletme şartlarının tanımlanması için foto katalizör türü gibi

parametreler araştırılmıştır. Kinetik çalışmalar, çalışılan modeldeki maddelerin parçalanma hızının birinci dereceden olduğunu ve hesaplanan reaksiyon sabitlerinin çalışılan parametrelerden etkilendiğini göstermiştir. Oksidasyon prosesleri, kullanılan maddelerin karışımının parçalanmasının, pestisit üreten kuruluşların gerçek atıksularını temsil etmesi için optimum işletme şartlarında tekrarlanmıştır. Özgül enerji tüketimi, fotokimyasal proseslerin karşılaştırılmasında değerlendirilmiştir. Oksidasyon hızı pH, reaksiyon zamanı, $\text{KOİ}/\text{H}_2\text{O}_2$ oranı, $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ oranı, demir tuzu miktarı ve değerliğinden etkilenmiştir. İncelenen substratlar için en iyi parçalanmayı sağlayan optimum işletme şartları Fenton arıtımı için pH 3, $\text{KOİ}/\text{H}_2\text{O}_2=4.4/1$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}=100:1$, Foto-Fenton arıtımı için pH 3, $\text{KOİ}/\text{H}_2\text{O}_2=2.2/1$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}=50:1$ olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçlar, Foto-Fenton reaksiyonunun asidik şartlar altında en etkili ve ekonomik arıtım metodu olduğunu göstermiştir (Badawy ve ark., 2006).

Lafi ve ark., ileri oksidasyon prosesleri ve biyolojik arıtma proseslerini birleştirerek sulu çözeltilerden pestisit ve daha sonra KOİ giderimini araştırmışlardır. O_3 ve O_3/UV oksidasyon sistemleri ile 210 dakikada sırasıyla %90 ve %100'lük Deltamethrin pestisiti giderimine ulaşmışlardır. O_3 'ün UV radyasyonu ile birleştirilerek kullanımı pestisit parçalanmasını arttırmıştır. O_3/UV sistemi çözelti pH'ı 4'ün üzerinde ise %20'ye kadar KOİ giderebilmiştir. pH artışı pestisit giderim hızını ve giderim miktarını arttırmıştır. O_3/UV sisteminde pestisit parçalanması ve KOİ giderimi pseudo birinci derece kinetiğini takip etmiştir ve bu modelin parametreleri değerlendirilmiştir. Biyolojik arıtma uygulamasıyla farklı tür besleme çözeltilerinden KOİ giderimi araştırılmıştır. O_3/UV sistemiyle arıtılmış atıksu biyoreaktöre beslendiği zaman %95'ten daha fazla KOİ giderimine ulaşılmıştır (Lafi ve Al-Qodah, 2006).

Perez ve ark., 50, 25 ve 30 mg/L olarak suda çözünmüş olan alachlor, atrazine ve diuronu $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$, TiO_2 ve $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ arıtımlarıyla foto bozunmalarını araştırmışlardır. Çalışmalar pilot tesis ölçeğinde solar enerji ile birleşik parabolik kolektör fotoreaktör kullanılarak sürdürülmüştür. Uygulanan tüm ileri oksidasyon prosesleri arıtım verimliliğinin değerlendirilmesi amacıyla TOK mineralizasyon oranıyla karşılaştırılarak çalışılmıştır. Arıtım zamanının fonksiyonu olarak ana bileşik yok oluşu, anyon serbest bırakımı ve oksidant tüketimi tartışılmıştır. Fe^{+2} ve Fe^{+3} kullanımı ışıklandırma altında reaksiyon hızı üzerine etki göstermediği ve 10 ya da 55

mg/L demir kullanılan çözeltilerin benzer olduğu görülmüştür. $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, TiO_2 'den daha hızlı reaksiyon gösterdiği ve foto Fentonla kıyaslandığında da benzer özellik gösterdiği belirtilmiştir (Pérez ve ark., 2006).

Saritha ve ark., toplu ilaç ve pestisit atıklarında büyük ölçüde bulunan 4-kloro-2-nitrofenol'ün çeşitli ileri oksidasyon prosesleri kullanılarak parçalanmasını araştırmışlardır. Değişken pH, peroksit konsantrasyonu, demir konsantrasyonu ve TiO_2 miktarı gibi başlangıç optimizasyon çalışmaları sonrasında UV, H_2O_2 , UV/ H_2O_2 , Fenton, UV/Fenton ve UV/ TiO_2 gibi çeşitli ileri oksidasyon prosesleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Çalışılan bileşiklerin parçalanması KOİ giderimi ve bileşik giderimi kullanılarak spektrofotometrik metotlar ve HPLC ile değerlendirilmiştir. Parçalanma eğilimi şu sırayı takip etmiştir: UV/Fenton > UV/ TiO_2 > UV/ H_2O_2 > Fenton > H_2O_2 > UV. Foto-Fentonla sağlanan en iyi giderim için elde edilen optimum şartlar başlangıç 4C-2-NP konsantrasyonu 100mg/L, pH=3, başlangıç reaktant konsantrasyonları 30mg/L Fe^{+2} ve 100mg/L H_2O_2 'tir. En ucuz maliyet H_2O_2 ile elde edilmiştir. Hız sabiti k'nın tahmininde birinci derece kinetik eşitliği kullanılarak kinetik sabitler değerlendirilmiştir. Bu çalışmada biyolojik iyileştirmeden önce UV/Fenton prosesinin başarılı bir ön arıtma olabileceğini ispatlanmıştır (Saritha ve ark., 2007).

Kiss ve ark., s-triazine türü pestisitlerin fotolitik bozunmasını araştırmışlardır. Bazı durumlarda çevresel yükleme ve toksik karakter kanıtlanmış olsa dahi pestisitlerin bozunma reaksiyon mekanizmaları henüz meydana çıkarılmamıştır. 254 nm dalgaboyunda ışık yayan suya daldırılabilir özel bir UV ışık kaynağı fotobozunmayı gerçekleştirmek amacıyla uygulanmıştır. Numunenin ışınlanmasından sonra parçalanma ürünlerinin ayrılması kolon kromatografisiyle gerçekleşmiştir. Parçalanma türlerinin tanımlanması GC/MS tekniğiyle gösterilmiştir. Numunenin ışınlanmasının takibinde bozunma ürünleri SPE kolon kromatografisiyle ayrılmıştır. Elektron iyonizasyonu kütle spektrofotometresi bozunma türlerinin saptanmasında kullanılmıştır. Dört farklı s-triazine türündeki pestisitlerin tamamının fotolitik bozunmalarına çalışılmıştır. Çalışılan dört pestisit her biri fotolitik bozunma eğilimi göstermiştir. Çalışılan pestisitlerin bozunmasında birbirinden farklı kinetik davranışlar gösterdiği gözlenmiştir. Prometryn, terbutryn, simazine ve atrazinin fotobozunma kinetikleri meydana çıkarılmıştır. İki paralel bozunma yolu sonucunda dört parçalanma

türü saptanmıştır. Her pestisit alkil grubunun ayrılmasından önce thio metil grubu kaybına uğramıştır. Uygulanan şartlar altında diaminasyon meydana gelmemiştir. Fotoparçalanma ile ilgili olan kinetik davranış s-triazine türü pestisitler incelenerek kıyaslandığında önemli farklılıklar göstermiştir. Prometryn terbutryndan 10 kat daha hızlı olarak ayrılmıştır. Pestisitlerin fotolitik parçalanma mekanizmalarının doğru reaksiyonlarını açığa çıkaran bu çalışma sadece pestisitlerin çevresel davranışlarının anlanması için değil aynı zamanda muhtemel toksik parçalanma ürünlerinin tanımlanmasıyla mümkün çevresel risk faktörlerinin belirlenmesini desteklemiştir (Kiss ve ark., 2007).

Segura ve ark., atıksudan imidacloprid giderimini siyah ışık lambalarıyla homojen Foto-Fenton reaksiyonlarını kullanarak yaptıkları deneysel çalışmalarla açıklamışlardır. Çok değişkenli deney tasarımı, proses performansında giriş Fe(II) ve H₂O₂ konsantrasyonlarının etkisinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Başlangıç demir konsantrasyonu proses kinetiğinde kilit rol oynarken, H₂O₂ konsantrasyonu oksidasyon prosesinin derecesini direk olarak etkilemiştir. İmidacloprid parçalanması iki özgün kinetik düzen yoluyla ilerlemiştir. Başlangıç aşamasında hızlı imidacloprid indirgenmesi ve bunu takip eden aşamada tam giderime kadar yavaş oksidasyon prosesi gerçekleşmiştir. Optimum şartlar altında 1 dakikadan daha kısa süren bir arıtmadan sonra %50'den fazla imidacloprid parçalanması görülmüştür. Tüm hidrojen peroksitin tüketilmesinden sonra %65'e kadar TOK giderimi ve %80'e kadar KOİ giderimi gözlenmiştir (Segura ve ark., 2008).

Ormad ve ark., İspanya'da içme suyu tesislerinde yaygın olarak kullanılan arıtım yöntemlerinin Ebro Nehri havasında saptanmış 44 pestisit parçalanmasındaki etkinliği üzerine çalışmışlardır. Çalışılan pestisitler : alachlor, aldrin, ametryn, atrazine, chlorfenvinfos, chlorpyrifos, pp0-DDD, op0-DDE, op0-DDT, pp0-DDT, desethylatrazine, 3,4-dichloroaniline, 4,40-dichlorobenzophenone, dicofol, dieldrin, dimethoate, diuron, a-endosulphan, endosulphansulphate, endrin, a-HCH, b-HCH, c-HCH, d-HCH, heptachlor, heptachlor epoxide A, heptachlor epoxide B, hexachlorobenzene, isodrin, 4-isopropylaniline, isoproturon, metholachlor, methoxychlor, molinate, parathion metil, parathion ethyl, prometon, prometryn, propazine, simazine, terbuthylazine, terbutryn, tetradifon and trifluralin'dir. Uygulanan teknikler: klor ve ozonla ön oksidasyon, alüminyum sülfat ile kimyasal

çöktürme ve aktif karbon adsorpsiyonudur. Klorla oksidasyon çalışılan pestisitlerin %60'ını gidermiş olmasına rağmen bu teknik ile koagülasyon-flokülasyon-çöktürme proseslerinin birleşimi daha etkili olmuştur. Bu artımın dezavantajı trihalometanların oluşumudur. Ozonla oksidasyon çalışılan pestisitlerin %70'ini gidermiş olmasına rağmen bu teknik ile koagülasyon-flokülasyon-çöktürme proseslerinin birleşimi prosesin verimini arttırmamıştır. Aktif karbon adsorpsiyonu ile birleşimi %90 giderim sağlamıştır. Bu tekniğin çalışılan pestisitlerin parçalanmasında en etkili teknik olduğu bulunmuştur (Ormad ve ark., 2008).

Özcan ve ark., karbamat pestisiti olan prothamın sulu çözeltiden giderimini Elektro-Fenton prosesiyle gerçekleştirmişlerdir. Prothamın parçalanma kinetikleri pseudo birinci dereceden parçalanmayla açıklanmıştır. Protham ile OH^- arasındaki ikinci dereceden reaksiyon kinetiğinin mutlak hız sabiti $(2.2 \pm 0.20) \times 10^9 \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak saptanmıştır. Prothamın mineralizasyonu TOK giderimiyle takip edilmiştir. Optimum Fe^{+3} konsantrasyonu 300 mA'da 0.5 mM olarak bulunmuştur. 0,25 mM protham çözeltisinin başlangıç TOK'unun %94'ü, $3,33 \text{ dm}^{-1}$ olan katot alanının çözelti hacmine oranı ile optimum şartlarda 8 saatte giderilmiştir. Maksimum mineralizasyon akım verimi değerleri 0,5 mM Fe^{+3} varlığında 60 mA'de elde edilmiştir. Elektro-Fenton arıtımı süresince çeşitli parçalanma ürünleri oluşmuştur. Bu ara ürünler HPLC, LC-MS, GC-MS ve iyon kromatografisi analizleriyle tanımlanmıştır. Elektro-Fenton prosesinin sudaki rekrakter bileşiklerin toksikliğinin gideriminde ekonomik ve çevre dostu olduğu sonucuna varılmıştır (Özcan ve ark., 2008).

Martinez ve ark., sulu sistemlerde düşük konsantrasyonlu chlorbromuron herbisitinin giderimi karbon katot ve platin anottan oluşmuş Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirmişlerdir. Toplam organik karbon giderim veriminin hücre gerilimi, çözelti pH'ı ve başlangıç herbisit konsantrasyonundan etkilendiği gözlemlenmiştir. Chlorbromuron parçalanmasının süresince %90 olan TOK giderimi birinci derece kinetiğe uyduğu belirtilmiştir (Martínez ve Bahena, 2009).

Jain ve ark., ayırık ve birleşik prosesler olarak fotoliz, fotokataliz ve jackfruit meyvesi kabuğu karbonu üzerine adsorpsiyon prosesleriyle atrazinin giderimini araştırmışlardır. Uygulanan deney şartlarında jackfruit meyvesi kabuğu karbonu makul bir zaman içerisinde atrazinin tamamen giderimini sağlayamamıştır. Diğer

tarafından UV ışını (254nm) ve TiO_2 ile parçalanmada oluşan ara ürünlerin ve yan ürünlerin toksik olduğu bulunmuştur. JPC ile 254nm UV ışını ve TiO_2 'nin kombinasyonu atrazinin giderimini ve özellikle organik maddelerin mineralizasyonunu arttırdığı bulunmuştur. Mineralizasyon prosesi TOK ölçümüyle takip edilmiştir. JPC, parçalanma prosesinde adsorban ve katalist olarak davranmıştır. Adsorpsiyon ve parçalanma prosesleri kombinasyonu yoluyla atrazinin toplam mineralizasyonuna makul bir zamanda erişilmiştir. Bundan dolayı etkili, uygun maliyetli ve çevre dostu su arıtım metodu olduğu belirtilmiştir (Jain ve ark., 2009).

Li ve ark., sulu fazda ılıman koşullar altında Fenton reaktifiyle 2,3,6-trimetilfenol oksidasyonu araştırılmıştır. 45 °C'de 3 saatte 2,3,6-trimetilfenolün %100 dönüşümünde yaklaşık %99,9 seçicilikte 2,3,6-trimetilbenzokinon elde edilmiştir. Farklı katalizörlerin performansı, katalizör konsantrasyonu etkisi, reaksiyon zamanı ve sıcaklığı gibi farklı parametreler araştırılmıştır. Fenton reaktifi 2,3,6-trimetilfenolün seçici oksidasyonunda etkili olmuştur. Çalışılan katalitik sistemin en önemli avantajı organik solventsiz şartları haricinde toksik olmaması, ucuz olması ve suda çözünebilmesidir (Y. Li ve ark., 2009).

Li ve ark., laboratuvar ölçekli çalışmalarında Fenton reaktifi kullanılarak atıksudan triazophos pestisitinin katalitik oksidasyonu konusunu araştırmışlardır. Sentezlenmiş atıksu ve pestisit firmasından alınan gerçek endüstriyel triazophos pestisit atıksuyu sıralı olarak incelenmiştir. Sentezlenmiş ve gerçek endüstriyel triazophos pestisit atıksuyu numunelerinde KOİ değerleri sırasıyla 3242 ve 3418 mg/L'dir ve bu atıksu numunelerindeki triazophos konsantrasyonu ağırlıkça %0.06'dır. Sentezlenmiş atıksudan KOİ gideriminde $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 dozajı, pH değeri ve karıştırma süresini kapsayan reaksiyonu etkileyen parametreler değerlendirilmiştir ve pH=4, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dozajı 2,5 g/L ve %30'luk H_2O_2 çözeltisinden 100 mL/L ve 90 dakikalık çalkalama zamanı şartları altında %96,3'lük KOİ giderim verimine ulaşılmıştır. Sonuçlar ayrıca optimum reaksiyon şartlarında sentezlenmiş atıksudaki nitrojenin %71.2'sinin ve fosforun %68.5'inin sırasıyla NO_3^- ve PO_4^{3-} 'e dönüştüğünü göstermiştir. pH=4'de arıtılan gerçek endüstriyel atıksuda $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dozajı 5 g/L ve %30'luk H_2O_2 çözeltisinden 75 mL/L ve 90 dakikalık çalkalama zamanı optimum şartları altında %85.4 KOİ giderimine ulaşılmıştır. Fenton reaktifiyle oksidasyonun

optimum reaksiyon şartlarında triazophos atıksuyunun arıtımı için etkili olduğu sonucuna varılmıştır (R. Li ve ark., 2009).

Yüksel ve ark., peroksi elektrokoagülasyon prosesi ile ticari deterjan formülasyonunda kullanılan sodyum dodesil sülfat yüzey aktif maddesinin atıksuyunun arıtımını araştırmışlardır. Sulu sürfaktan çözeltisinin elektrokimyasal oksidasyonunu kesikli elektroliz deneyleri ile çalışılmıştır. Deneylerle pH, hidrojen peroksit miktarı, akım yoğunluğu, elektroliz süresi, iletkenlik ve sürfaktan konsantrasyonu parametrelerinin etkilerini incelenmiştir. Demir anodu ve hidrojen peroksit kullanılarak sodyum dodesil sülfat giderimi başlangıç pH'ı, akım yoğunluğu, NaCl miktarı ve başlangıç konsantrasyonundan etkilenmiştir. Deneysel sonuçlar sulu fazdan sodyum dodesil sülfat'ın peroksi elektrokoagülasyon metoduyla etkili bir şekilde giderildiğini göstermiştir. Kesikli deney sonuçları 60mg/L başlangıç konsantrasyonuyla %81.6 sodyum dodesil sülfat giderim verimine ulaşıldığını göstermiştir. Optimum akım yoğunluğu $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$, optimum pH 5 ve optimum elektroliz süresi 10 dakika olarak bulunmuştur. Ortalama enerji tüketimi $1.63\text{ kWh}/\text{kgSDS}$ 'dır. Sonuçlar sodyum dodesil sülfat giderim hızı için en iyi korelasyonu pseudo ikinci derece eşitliğinin sağladığını göstermiştir (Yüksel ve ark., 2009).

Zhang ve ark., pestisit endüstrisi atık suyunun arıtılmasında nanofiltasyon (NF) ve Foto-Fenton reaktifi kullanılan ileri oksidasyon prosesi birleşimini laboratuvar ortamında araştırmışlardır. Çalışmanın ilk aşamasında pestisit üretimi atık suyunda model substrat olan malathionun ($10\text{mg}/\text{L}$) arıtımında yüksek kalitede çıkış suyu üretimi amacıyla ($0,1\text{ mg}/\text{L}$ 'den daha az) NF ve AOP ayrı ayrı uygulanmıştır. Üç tip kullanılan NF membranlarında (NF-A, NF90 ve NF270), NF270 en geniş su akışına sahip olmasına rağmen istenen çıkış konsantrasyonuna ulaşamamıştır. NF90 ve NF-A malathion konsantrasyonunu $0.06\text{ mg}/\text{L}$ 'ye indirebilmiştir fakat düşük akış hızını sağlamıştır. AOP deneyleri malathion: $\text{H}_2\text{O}_2=1:100$ ve $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe(II)}=40:1$ olan optimum giriş kimyasal oranlarının belirlenmesi için $\text{pH}=3$ 'de yürütülmüştür. Deneyler optimum şartlar altında istenen çıkış için reaksiyon zamanının belirlenmesinde farklı giriş malathion konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Farklı giriş konsantrasyonlarında ($1, 10$ ve $33\text{ mg}/\text{L}$) malathion giderimi sırasıyla 1, 2,25 ve 3 saat sürmüştür. Çalışmanın ikinci aşamasında her arıtımın özgül enerji tüketimi NF-İOP birleşiminin ekonomik fizibilite değerlendirilmesi için belirlenmiştir. İOP

birleştirilmiş proseslerde önemli derecede enerji tüketmekte, bundan dolayı NF arttırılarak tüketimin azaltılması gerektiği belirtilmiştir (Zhang and Pagilla 2010).

Abdessalem ve ark., üç pestisit karışımının (chlortoluron, carbofuran ve bentazon) karşılaştırmalı çalışmasını Foto-Fenton ve Elektro-Fenton prosesleriyle araştırmışlardır. Foto-Fenton prosesi için başlangıç katalizör (Fe^{+3}) konsantrasyonu ve hidrojen peroksit dozajı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Optimum işletme şartları altında TOK değişimi her iki proses için de araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Foto-Fenton arıtımında sadece 2 sa sonunda %90'dan fazla TOK giderimi sağlandığı halde Elektro-Fenton arıtımında 8 saate ihtiyaç duyulduğunu göstermiştir. Buna rağmen, maliyetler kıyaslandığında Foto-Fenton prosesi Elektro-Fenton prosesinden daha pahalıdır. Arıtım süresince pestisit konsantrasyonundaki değişim HPLC tarafından belirlenmiştir. Açığa çıkan klor, sülfat, nitrat ve amonyum iyonları gibi inorganik iyonlar tespit edilmiş ve kinetik değişimleri iyon kromatografik analizleriyle ölçülmüştür (Abdessalem ve ark., 2010).

Shawaqfeh ve ark., UV lambaları ve güneş radyasyonu kullanılan ileri oksidasyon teknolojilerini Vydine pestisiti sulu çözeltisi arıtımı için araştırmıştır. Bir grup deney, 254 nm ve 350 nm dalga boyundaki UV ışığı radyasyonu kullanılarak yürütülmüştür. Diğer benzer grup mart ve haziran ayları süresince güneş radyasyonu kullanılarak yürütülmüştür. Pestisit konsantrasyonu, TOK mineralizasyonu, KOİ ve BOİ deneysel ölçümleri izlenmiş ve kaydedilmiştir. Sonuçlar UV₂₅₄ radyasyonu ya da haziran ayı güneş radyasyonunun UV₃₅₀ radyasyonu ya da mart ayı güneş radyasyonundan daha etkili olduğunu göstermiştir. UV₂₅₄ ve haziran ayı güneş radyasyonu kullanılarak sırasıyla %50 ve %32 pestisit giderimine ulaşılmıştır. UV₃₅₀ ve mart ayı güneş radyasyonu kullanılmasıyla da %20 pestisit giderimine ulaşılmıştır. Foto Fenton prosesinde UV₂₅₄ kullanımı ile %95'den daha fazla pestisit giderimi sağlanmıştır. TiO₂ varlığında vydine'nin foto parçalanma hızı şu sırayı takip etmiştir: UV₂₅₄>Sol-haziran>Sol-mart>UV₃₅₀. pestisit fotokatalitik reaksiyonları pseudo birinci derece kinetiğini takip etmiştir. Foto-Fenton ve TiO₂ tüm organik maddeleri 230 dakikada mineralleştirmiştir (Shawaqfeh ve Al Momani, 2010). Chelme-Ayala ve ark., arıtılmış su ve iki doğal suda bromoxynil ve trifluralinin foto parçalanmasını sadece UV radyasyonu ve UV-H₂O₂ kombinasyonu ile araştırmışlardır. Sonuçlar 253.7nm monokloromatik UV ışınıyla direkt fotoliz altında, farklı deneysel şartlarda

bromoxynil için 9.15×10^{-5} - 6.37×10^{-4} cm² J⁻¹ ve trifluralin için 7.63×10^{-3} - 1.47×10^{-2} cm² mJ⁻¹ aralığında akışa dayalı hız sabitlerinde parçalanma hızının birinci dereceden kinetikleri takip ettiğini göstermiştir. Her doğal suda 8.8×10^{-4} M H₂O₂ ve 333 ve 188 mJ cm⁻² UV dozu varlığında bromoxynil ve trifluralin için %90 parçalanma gözlenmiştir (Chelme-Ayala ve ark., 2010).

Wei ve ark., tehlikeli ve biyorefrakter olan bir çeşit asetanilit herbisiti olarak kullanılan pretilachlorun laboratuvarında sentetik olarak hazırlanan atıksuyunda anot olarak Sb katkılı Ti/SnO₂ elektrodu ve katot olarak paslanmaz çelik kullanılarak elektrokimyasal parçalanmasını gerçekleştirmişlerdir. Pretilachlor parçalanmasına akım yoğunluğu etkisi araştırılmıştır ve pretilachlorun parçalanma yolu temel parçalanma ara ürünlerinin analiziyle gösterilmiştir. 60 dakikalık arıtma zamanında pretilachlor ve TOK giderimi, 20 mA cm⁻² akım yoğunluğu, 60 mg L⁻¹ pretilachlor başlangıç konsantrasyonu, 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ dozu, pH 7.2 ve enerji tüketiminin 15.8 kWh m⁻³ olduğu şartlar altında sırasıyla %98.8 ve %43.1'dir. Pretilachlor parçalanmasındaki başlıca reaksiyonlar olan hidroksilasyon, oksidasyon, deklorlama, C-O ve C-N bağı kırılması sonucunda dokuz temel ara ürün oluşmuştur (Wei ve ark., 2011).

Yahiaoui ve ark., çalışmalarında silindir şeklinde konsantrik bipolar demir elektrotlarıyla donatılmış elektrokimyasal reaktörle kirletilmiş yer altı suyundan metribuzin pestisitinin giderimini araştırmışlardır. Akım yoğunluğu, pH, metribuzin başlangıç konsantrasyonu, tuz konsantrasyonu gibi deneysel parametrelerinin optimizasyonu değerlendirilmiştir. %89'a kadar kirletici giderimi bulunmuştur. Bu elektrokimyasal prosesin UV oksidasyonu ile birleştirilerek oluşturulan proseste kirletici giderimi %95'e ulaşmıştır. Bununla birlikte sonuçlar hidrojen peroksit ilavesinin bulanıklığı arttırmasından dolayı proses performansını azaltabileceğini göstermiştir. Bu prosesin metribuzin gideriminde ön arıtım tekniği olarak başarılı bir şekilde çalıştırılabileceği sonucuna varılmıştır (Yahiaoui ve ark., 2011).

Gozzi ve ark. , sülfonilüre herbisit sınıfına ait olan chlorimurom-etil'in bozunmasını Fenton, foto Fenton ve ozonlama ile gerçekleştirmiştir. Kullanılan deney koşullarında, foto Fenton bozunması başlangıç H₂O₂ ve Fe⁺² konsantrasyonundan etkilenmiştir. Ozonlama ile bozunma durumunda en iyi sonuçlara ozonun UV ve H₂O₂ ile birleştirilmiş olarak kullanılmasıyla ulaşılmıştır. İleri oksidasyon prosesleri

alışmaları arasında en iyi sonucu mineralizasyonla da ilgili olarak foto Fenton sergilemiştir. Chorimurom-etil bozunmasında 90 dak reaksiyon sonrasında %85'den daha fazla bozunma başarılmıştır. Elde edilen sonuçlara dayanarak foto Fenton sistemi pestisit içeren atıksuların arıtımında uygulanabilen önemli bir teknik olduğu belirtilmiştir (Gozzi ve ark., 2012).

Autin ve ark., laboratuvarında ayarlanmış su ve doğal yüzey suyunda metaldehid pestisitinin UV/H₂O₂ ve UV/TiO₂ ile foto bozunma kinetiklerine çalışmışlardır. Deneyler koşutlanmış ışın demeti yöntemi olarak UVC ışınımı kullanılarak laboratuvar ölçekli test şeklinde gerçekleştirilmiştir. Metaldehid laboratuvarında ayarlanmış suda optimize edilmiş dozda kullanıldığında her iki proses tarafından da aynı oranda (UV/H₂O₂ ve UV/TiO₂ için sırasıyla 0.0070 ve 0.0067 cm² mJ⁻¹) bozunmaya uğramıştır. Oksidant ve metaldehid arasındaki oran H₂O₂ için 254 nm'de düşük foton absorpsiyon etkisinden dolayı oldukça fazladır. Fakat doğal sularda arka plandaki organik maddelerin varlığı bozunma hızını ciddi bir şekilde etkilemektedir. UV/H₂O₂ tarafından gerçekleştirilen bozunmanın pseudo birinci derece hız sabiti yavaşlarken (0.0020 cm² mJ⁻¹), arka plandaki organik maddelerin TiO₂ yüzeyindeki aktif alanları tıkaması nedeniyle UV/TiO₂ prosesi için (k'=0.00007 cm² mJ⁻¹) bozunma tamamen engellenmiştir (Autin ve ark., 2012).

Babuponnusami ve ark., çalışmalarında Fenton, elektro-Fenton, sono-elektro-Fenton ve foto-elektro-Fenton arıtım metotlarının fenol bozunması üzerine performanslarını kıyaslamışlardır. Hidrojen peroksit konsantrasyonu, Fe⁺² konsantrasyonu, akım yoğunluğu, başlangıç fenol konsantrasyonu ve çözelti pH'ı gibi işletme parametrelerinin etkisi çalışılmıştır. Sonuçlar Fenton reaktifiyle UV ışınlaması ve elektrolizin eş zamanlı kullanımı ile daha iyi performans göstermiştir. Bozunma verimleri şu sırada elde edilmiştir: foto-elektro-Fenton>sono-elektro-Fenton>elektro-Fenton>Fenton. Fenolün tüm bozunması foto-elektro-Fenton ve sono-elektro-Fenton prosesleriyle gerçekleştiği halde foto-elektro Fenton prosesinin 30 dak içerisinde fenol giderimini ve %64.19 mineralizasyonu tamamladığı gösterilmiştir. Sono-E+elektro-Fenton prosesinde 40 dak sonra fenol belirlenmemiş ve optimum şartlarda gözlenen mineralizasyon %67.93 oranında olmuştur. Fenton ve elektro-Fenton proseslerinde fenol bozunması ve mineralizasyon için daha fazla zamana ihtiyaç duyulmuştur. Fenol bozunma kinetikleri çalışılmış ve her proses için karşılaştırması yapılmıştır. Sonuçlar

sono-elektro Fenton ($k_{ap}=0.0683 \text{ dak}^{-1}$) ve foto-elektro Fenton ($k_{ap}=0.0934 \text{ dak}^{-1}$) prosesleri için yüksek hız sabiti değerlerini göstermiştir (Babuponnusami ve Muthukumar, 2012).

Bazı klorlu pestisitlerin sudan uzaklaştırılması konusunda literatürde yapılmış olan ileri oksidasyon çalışmaları Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Bazı klorlu pestisitler giderimi üzerine geçmiş yıllarda yapılmış ileri oksidasyon çalışmaları

Pestisit	Arıtım yöntemi	Kaynaklar
Aldrin	Fenton Foto-fenton	(kusvuran ve erbatur, 2004)
Aniline	Fotokataliz Elektro-fenton Foto-fenton	(brillas ve ark., 1998)
Antimicrobial chlorophene	Elektro-fenton	(sirés, garrido, ve ark., 2007)
Aromatik pestisitler Mcpp,2,4d,cpmp 2,4dp, 2,4,5-t	Elektro-fenton Foto-fenton	(aaron ve oturan, 2001)
Atrazine	Anodik fenton Elektro-fenton Katalitik oksidasyon Fotokatalitik ve fotolitik degradasyon Fotokatalitik degradasyon	(saltmiras ve lemley, 2002) (ventura ve ark., 2002) (chan ve chu, 2003) (jain ve ark., 2009) (parra ve ark., 2004)
Clofibric acid	Elektro-fenton Foto-fenton	(sirés, arias, ve ark., 2007)
Chlorinated paraffins	Fotooksidasyon	(koh ve thiemann, 2001)
Chlorbromuron urea	Elektro-fenton	(martínez ve bahena, 2009)
Chlorophenols (pcp, 4-cp, 2,4-dcp,2,4,6- tcp)	Fenton Elektro-fenton	(pera-titus ve ark., 2004) (yuan ve lu, 2005)
2-chlorophenol	Katalitik ıslak oksidasyon	(chaliha ve bhattacharyya, 2008)
2-chlorophenol 4-chlorophenol	Foto- fenton	(de ve ark., 1999)
3-chlorophenol (3-cp)	Aktif karbon oksidasyonu	(el-sheikh ve ark., 2007)

Tablo 2.1. (Devam) Bazı klorlu pestisitler giderimi üzerine geçmiş yıllarda yapılmış ileri oksidasyon çalışmaları

PESTİSİT	ARITIM YÖNTEMİ	KAYNAKLAR
4-chlorophenol (4-CP)	Islak peroksit oksidasyonu Foto-Fenton Oksidasyon	(García-Molina ve ark., 2005) (García-Molina ve ark., 2007) (Gelder ve ark., 2001) (J. M. Li ve ark., 2009)
Chloroxylenol	Elektrokimyasal oksidasyon Elektro-Fenton	(Skoumal ve ark., 2008)
2-chloro-2-metilphenol	Elektro-Fenton FotoElektro-Fenton	(Irmak ve ark., 2006)
4-chloro-2-metil phenoxyacetic acid (MCPA)	Radyokatalitik degradasyon	(Bojanowska-Czajka ve ark., 2007)
Chlortoluron	Elektro-Fenton	(Abdessalem ve ark., 2008)
DDT p,p'-DDT	Kimyasal oksidasyon Fenton oksidasyonu Fotodegradasyon Fotokatalitik degradasyon Fenton oksidasyonu	(Krajčovič ve ark., 1999) (Boussahel ve ark., 2007) (Jang ve ark., 2005) (Zaleska ve ark., 2000) (Dalla Villa ve Pupo Nogueira, 2006)
Diazinon	Anodik Fenton	(Wang ve Lemley, 2002)
1,2- dichloroethane (DCA)	Elektrokimyasal Degradasyon	(Bejankiwar ve ark., 2005)
Dinitrotoluene	Elektro-Fenton	(Chen ve Lin, 2009)
Dichlorvos	Fenton ayırıcı UV radyasyonu Ozon Foto-Fenton	(Lu ve ark., 1997) (Lu ve ark., 1999) (Francisco J Real, F Javier Benitez, 2007)
Dicamba	Anodik oksidasyon Elektro-Fenton Foto-Fenton	(Brillas ve ark., 2003)
Dichloroethane Dichloromethane Trichloromethane	Foto- Fenton Foto kataliz	(Rodríguez ve ark., 2005)
2,4-dichlorophenol	Elektrokimyasal oksidasyon Elektrokimyasal degradasyon	(Wang ve Wang, 2008)
Diuron	Elektro-Fenton	(Oturam ve ark., 2008)
Fenitrothion	Fentons ayırıcı Foto-Fenton	(Badawy ve ark., 2006)
Glyphosate herbicide	Elektrokimyasal oksidasyon	(Aquino Neto ve de Andrade, 2009)
Lindane	Fotokatalitik degradasyon Aktif çamur	(Zaleska ve ark., 2000) (Senthilnathan ve Philip, 2010) (Antonarakis ve ark., 2010) (Kipopoulou ve ark., 2004)
Malathion	Foto-Fenton Nanofiltrasyon	(Zhang and Pagilla 2010)
Metil-parathion	Elektrokimyasal oksidasyon	(Arapoglou ve ark., 2003) (Muff ve ark., 2009)
Mexhoxychlor	Fotokatalitik degradasyon	(Zaleska ve ark., 2000)
Nonylphenol polyethoxylate	Elektrokoagülasyon Elektrokimyasal-Fenton	(Martins ve ark., 2006)

Tablo 2.1. (Devam) Bazı klorlu pestisitler giderimi üzerine geçmiş yıllarda yapılmış ileri oksidasyon çalışmaları

Pestisit	Arıtım yöntemi	Kaynaklar
4-nitrophenol	Elektro-fenton	(zhang ve ark., 2007)
P-nitrophenol (pnp)	Islak elektrokatalitik	
P-chlorophenol (pcp)	oksidasyon	(dai ve ark., 2008)
P-nitrophenol (pnp)	Islak hava oksidasyonu	(borrás ve ark., 2004)
	Elektro oksidasyon	
Nitrotoluene	Uv katalizliğinde fenton	
	oksidasyonu	(z.m.li, p.j.shea, 1997)
Pentachlorophenol	Fenton ayırıcı	(oturan ve ark., 2001)
	Elektro-fenton	(zimbron ve reardon, 2009)
Phenyl-urea	Elektro-fenton	
	Fotokatalitik oksidasyon	(losito ve ark., 2008)
Phenoxy herbicide	Oksidasyon	(bukowska ve ark., 2008)
Propham	Elektro-fenton	(özcan ve ark., 2008)
Trichloroacetic acid (tca)	Mikrobiyolojik oksidasyon	(matucha ve ark., 2003)
Sulfonylurea	Fotokatalitik	(maurino ve ark., 1999)
2,4,6-trichlorophenol (tcp)	Katalitik oksidasyon	(lomnicki ve ark., 2003)
2,3,6-trimetilphenol	Fenton ayırıcı	
2,3,5-trimetilbenzoquinone		(y. Li ve ark., 2009)
Tri ve perchloroethene (tce,pce)	Ozon ve hidrojen peroksit	(sunder ve hempel, 1997)
Tce	oksidasyonu	(crittenden ve ark., 1997)
	Fotokatalitik oksidasyon	(knauss ve ark., 1999)
	Katalitik oksidasyon	(huang ve ark., 2002)
		(yeh ve ark., 2003)
		(gutiérrez-ortiz ve ark., 2003)
Vydine	Fotokatalitik oksidasyon	(shawaqfeh ve al momani, 2010)

2.5.2. Elektro Fenton prosesi

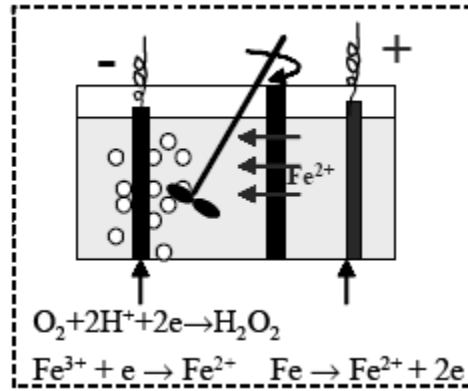
İleri oksidasyon prosesleri içerisinde elektrokimyasal temelli ileri oksidasyon prosesleri düşük maliyetleri, toksik kimyasal reaktif madde ilavesine gerek duymaması ve kalıcı organik kirleticilerin gideriminde yüksek etkinlik göstermeleri sebebiyle son yıllarda yapılan çalışmalarda ilgi çeken bir su arıtım prosesidir. Bu prosesler, flordan sonra en güçlü oksidan madde olan, organiklerin mineralizasyonunda hızlı ve seçici olmayan reaksiyonları mümkün kılan hidroksil radikallerin elektrokimyasal yolla üretimine dayanmaktadır (Nidheesh ve

Gandhimathi, 2014). Proseste enerji kaynağı olarak elektrik kullanılmakta olup genel süreçte ikincil bir kirlilik oluşmamaktadır (Jiang ve Zhang, 2007).

Bu yöntemde hem Fe^{+2} hem de H_2O_2 elektrokimyasal olarak üretilir. Burada grafit ve demir elektrodlar kullanılır. H_2O_2 , çözülmüş oksijenin indirgenmesiyle, Fe^{+2} , demir anodun oksidasyonu veya Fe^{+3} nın oksidasyonu ile üretilir. H_2O_2 , grafit veya kafes gibi camsı karbon katot üzerinde oksijenin iki elektronla indirgenmesi sonucu katodik bölümde oluşur. Anot bölümünde ise suyun oksidasyonu sonucu moleküler oksijen üretilir (Qiang ve ark., 2003).

Elektro fenton prosesin (EF) reaksiyonlarını inceleyecek olursak, O_2 iki elektron indirger ve katot yüzeyinde sürekli H_2O_2 üretimi meydana gelir. Bu da yöntemin geleneksel Fenton yönteminden farkı ve avantajıdır. Katot yüzeyinde sürekli bir şekilde üretilmekte olan H_2O_2 , dışarıdan sisteme ilave edilen Fe^{+2} ile reaksiyona girerek geleneksel Fenton reaksiyonu oluşmaktadır (Jiang ve Zhang, 2007). EF prosesinde hidroksil radikalının üretiminin sürekli ve kontrol edilebilir olması ve katotta meydana gelen reaksiyonla demir katalizörünün tekrar oluşması önemli avantajlardır (Oturun, 2000; Brillas ve ark., 2009). Şekil 2.5.'de Elektro fenton yöntemi verilmiştir.





Şekil 2.5. Elektro fenton prosesi (Qiang ve ark., 2003)

Tehlikeli organik bileşiklerin zararsız ürünlere dönüştürülmesinde hem konvansiyonel Fenton hem de elektrokimyasal Fenton yöntemleri geniş ölçüde kullanılmaktadır. Herbisit, pestisit ve insektisit içeren atıksuların detoksifiye edilmesinde ve petrokimyasal atık suların biyolojik atıklarının arıtılmasında bu proses uygulanmıştır (Qiang ve ark., 2003).

2.5.3. Foto Fenton prosesi

Bu yöntemde , Fenton reaksiyon ortamı UV ışığına maruz bırakılır. Böylece en ileri oksidasyon reaksiyonları gerçekleşebilmektedir. Fenton reaktifi ve ışık enerjisi arasında temel olarak iki reaksiyon oluşmaktadır.



İlk reaksiyon klasik Fenton reaksiyonudur. Burada hidroksil radikalleri üretilmektedir. İkinci reaksiyon ise Foto Fenton reaksiyonudur. Burada da hidroksil radikalleri üretilmekte ve Fe^{+2} Fe^{+3} 'e oksitlenmektedir. İkinci reaksiyon aslında su ile Fe^{+2} arasında UV radyasyonu olduğu zaman gerçekleşen bir reaksiyondur. Buradaki ışığın dalga boyu 300-650 nm arasında olmalıdır. Bu reaksiyonda da hidroksil radikalleri oluşmakta ve Fe^{+3} , Fe^{+2} 'ye indirgenmektedir. Bu yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları art arda meydana gelmektedir (Tokumura ve ark., 2008). Serbest radikal, organik kirleticileri su, karbon dioksit ve inorganik iyonlara oksitlemekte ve mineralize etmektedir (Zhang and Pagilla 2010).

Aşağıda proses reaksiyonları verilmektedir (Oturan ve Aaron, 2014):



Foto Fenton yöntemi pestisitler, antibiyotikler, boyalar, klorofenoller ve diğer klorlu bileşikler, çöp sızıntı suları gibi kirlilik ihtiva eden atıksuların arıtılması konusunda bir çok çalışmada araştırılmakta olan ve başarılı sonuçlara ulaşılmasını sağlayan bir yöntemdir (Oturan ve Aaron, 2014).

2.5.4. Peroksi elektrokoagülasyon prosesi

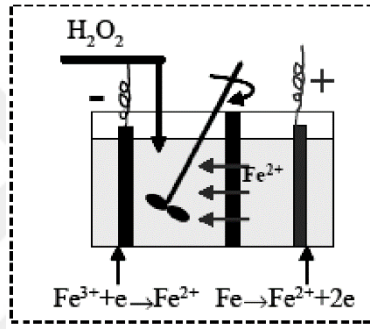
Hem demir iyonlarını hem de hidrojen peroksiti içeren Peroksi elektrokoagülasyon yöntemi, klasik Fenton yönteminin elektrokimyasal bir modifikasyonudur.

Konvansiyonel fenton prosesinde hem H_2O_2 hem de Fe^{+2} + reaksiyon ortamına dışarıdan eklenir. Halbuki peroksi-elektrokoagülasyonda H_2O_2 dışarıdan ilave edilirken, Fe^{+2} elektrokimyasal olarak yerinde, demir anodun oksidasyonu veya Fe^{+3} 'ün oksidasyonu ile üretilir. Yani, Fe^{+2} üretimi için fazladan demir eklemek yerine bir demir anot kullanılmaktadır. Katotta OH^- iyonları üretilmektedir. Elektrolitik hücrenin kurulumuna bağlı olarak katotta Fe^{+2} sürekli olarak üretilmektedir. Fe^{+2} ve H_2O_2 arasındaki reaksiyonun bir sonucu olarak, hidroksil radikalleri [$\text{OH}^\cdot$] (Fenton reaktifleri) oluşmaktadır. Reaksiyonları, reaksiyon 2.14 ve 2.15'te gösterilmiştir Reaksiyon 2.16'da görüldüğü gibi H_2O_2 ile Fe^{+2} arasındaki reaksiyon selektif olmayan

kuvvetli oksitleyici ajan olan hidroksil radikallerini üretmektedir (Boysan ve Çavunt, 2021).



Şekil 2.6.'da peroksi-elektrokoagülasyon yöntemi görülmektedir (Yüksel ve ark., 2009).



Şekil 2.6. Peroksi elektrokoagülasyon prosesi (Qiang et al. 2003)

Reaksiyon sürecinde, organik kirleticiler hem Elektro-Fenton hem de elektrokoagülasyon kombinasyonu ile parçalanmaktadır. (Brillas ve ark., 2009). Zamanla elektrolitik sistemdeki Fe^{+3} iyonlarının konsantrasyonunun artması nedeniyle $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökeltileri oluşmaktadır. Kirleticiler, hidroksil radikalleri ile homojen bozunma ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökeltisi ile pıhtılaşma reaksiyonlarının birleşik etkisi ile giderilmektedir (Brillas ve Casado, 2002). Üretilen Fe^{+3} iyonları, karşılık gelen hidroksitleri ve/veya polihidroksitleri üretmek için hemen başka spontan reaksiyonlara girecektir. Bu hidroksitler/polihidroksitler/polihidroksimetallik bileşikler, dağılmış/çözünmüş ve ayrıca pıhtılaşmaya/adsorpsiyona neden olan karşı iyonlarla güçlü bir afiniteye sahiptir (Khataee ve ark., 2009). Bu yöntemde sulara bulunmakta olan tüm organik maddeler hidroksil radikalleri tarafından mineralizasyona kadar parçalanmaktadır (Ahmadzadeh ve Dolatabadi, 2018).

Kirleticilerin uzaklaştırılmasındaki prensibi pıhtılaşma, adsorpsiyon, çökeltme ve flotasyon giderme mekanizmalarından bir veya daha fazlasına dayanmakta olan

elektrokoagülasyon prosesi, elektrik alanının varlığından dolayı en küçük kolloid partikülleri uzaklaştırma avantajına sahip, basit, hızlı, ucuz, kolay uygulanabilir ve çevre dostu bir prosestir. Reaksiyon sonucunda düşük miktarda çamur oluşmakta olup bu çamur, metal oksitler veya hidroksitler içerdiğinden dolayı kolayca çökelebilen ve susuzlaştırılabilen bir yapıda olmaktadır. Alüminyum elektrotlar genellikle su arıtımında, demir elektrotlar ise atık su arıtımında kullanılmaktadır. Bu tekniklerde ikincil su kirliliği olasılığı yoktur. Kirleticilerin, geleneksel elektrokoagülasyon yönteminde ayırma prosesi (separasyon) ile, peroksi elektrokoagülasyon yönteminde ise bozunma prosesiyle uzaklaştırılması bu iki yöntemin uzaklaştırma mekanizmalarının farklı olduğunu göstermektedir (Brillas ve Casado, 2002; Khataee ve ark., 2009; Martínez-Huitle ve Brillas, 2009; Nidheesh, 2018).

Literatürde bu yöntemle deterjan suyu ,mezbaha atıksuyu, sızıntı suyu, yağhane atıksuyu, anilin içeren atıksu ve sentetik boya içeren tekstil atıksuları gibi farklı atıksuların incelendiği görülmektedir (Boysan ve Çavunt, 2021).



3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Çalışılan Pestisit ve Sentetik Atık Suyun Hazırlanması

Yapılan deneysel çalışmalarda sentetik atık su numunesinin hazırlanması için kullanılan, UPAC ismi Metil 2-(4-(2,4-Diklorofenoksi)fenoksi)propionat; 2-[4-(2,4-Diklorofenoksi)-fenoksi]propanoik asit metil ester, kimyasal adı metil 2-[4-(2,4-Diklorofenoksi)fenoksi]propanoat olan diklofop metil ($C_{16}H_{14}Cl_2O_4$) standardı Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Belirli miktarda tartılan diklofop metil ilk olarak çözücü olarak kullanılan asetonitril (C_2H_3N) ile çözündürülmüş, akabinde belirlenen hacimde ultra saf su ile tamamlanarak belirlenen konsantrasyonlarda sentetik atıksu numunesi hazırlanmıştır (Farajzadeh ve ark., 2016).

3.2. Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup asetonitril (C_2H_3N), etil asetat ($C_4H_8O_2$), diklorometan (CH_2Cl_2), tert-butil metil eter ($C_5H_{12}O$) sodyum hidroksit (NaOH), hidroklorik asit (HCl), sodyum klorür (NaCl), hidrojen peroksit (H_2O_2 -%35), demir-II-sülfat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), Merck markadır. GC-MS kalibrasyonu için Sigma-Aldrich marka Diclofop-methyl kalibrasyon standardı kullanılmıştır.

3.3. Kullanılan Araç ve Gereçler

Deneylerde kullanılan cihazlar ve markaları şu şekilde sıralayabiliriz: Etüv Heraeus marka, vakumlu etüv Nüve marka EV 018 model, pHmetre Hanna marka HI 2221 model, hassas terazi AND marka GR-200 model, karıştırıcı MTops Marka HS33 model, saf su cihazı Merck Millipore marka Direct -Q 5 UV model, vortex karıştırıcı Labtech marka LVM-202 model, oksijen tüpü Habaş markadır. Yıldırım Electronics marka Y-0012 model güç kaynağı kullanılmıştır. Ölçümler GC-MS SHIMADZU marka QP 2010 model GC/MS cihazı ile yapılmıştır.

3.4. Deneysel Tasarımlar

3.4.1. Diklofop metil ölçüm yöntemi belirlenmesi (GC-MS)

Fenoksi asit herbisitlerin miktarlarını belirlemek için yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) kapiler elektroforez ve gaz kromatografisi gibi kromatografik yöntemler kullanılarak hassas ve eş zamanlı analizler yapılabilmektedir (Seebunrueng ve ark., 2020). Çalışmamızda ölçümler Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Su ve Atıksu Laboratuvarında bulunan Şekil 3.1.'de verilen Shimadzu marka QP 2010 GC/MS cihazı ECD dedektörü ile yapılmıştır. GC-MS kalibrasyonu için Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi Sigma-Aldrich Marka Diclofop-methyl kalibrasyon standardı kullanılmıştır. GC-MS cihazında diklofop metil analizi için Restek marka Rtx-CLPesticides2 (30 m, 0.32 mm ID, 0.25 μ m) kolon kullanılmaktadır.



Şekil 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan GC/MS cihazı



Şekil 3.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan diklofop metil standardı

Kullanılan GC-MS sıcaklık programı şöyledir; 80 °C'de bekleme olmadan çalışmaya başlanır, 5 dakika beklenir, ardından 20 °C /dk artışla 150 °C'ye çıkılarak 2 dakika beklenir. Bunu takiben 30 °C /dk hızla 225 °C maksimum sıcaklığa ulaşıp 17 dakika beklemenin ardından program sonlandırılır. Kullanılan metotta enjeksiyon sıcaklığı:

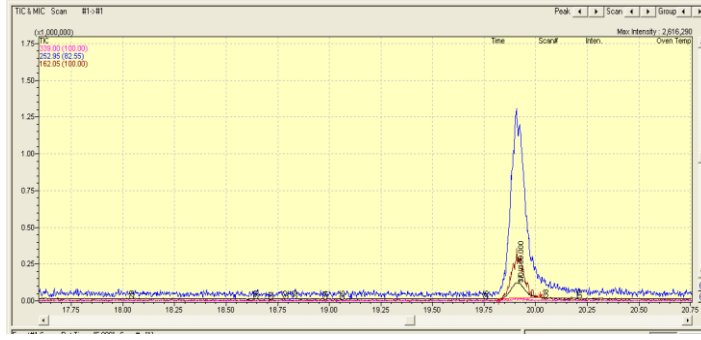
225 °C, iyon kaynağı sıcaklığı: 220 °C ve, arayüz sıcaklığı 175 °C'dır. MS taşıyıcı gazı Helyum'dur ve kolon basıncı (kPa): 120 ,toplam akış (mL/dk): 62,8 olarak kullanılmıştır. Sıralanan bu değerlerin değişik versiyonları denenmiş ama en uygun sıcaklık programının bu şekilde olması kararına varılmıştır.

3.4.2. Kalibrasyon çözeltilerin hazırlanması ve grafiğinin çizilmesi

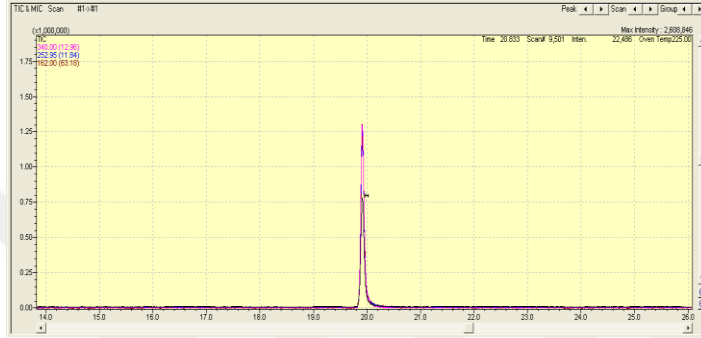
4 mg diklofop metil standardı hassas terazide tartılarak 40 mL etil asetat ile tamamlanmıştır. 100 mg/L konsantrasyonuna sahip olan bu diklofop metil stok çözeltisinden 3'er mL hacminde 1-5-10-25-50-75-100 mg/L konsantrasyonlarına sahip kalibrasyon için kullanılacak çözeltiler hazırlanmıştır. GC-MS cihazında belirlenen sıcaklık programı ile numunelerin üç tekrarlı olacak şekilde analizleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.1.'de kalibrasyon çözeltilerinin nasıl hazırlandığı açıklanmıştır. Ölçümlere ait kromatogramlar Şekil 3.3., Şekil 3.4., Şekil 3.5., Şekil 3.6., Şekil 3.7., Şekil 3.8. ve Şekil 3.9.'da gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması

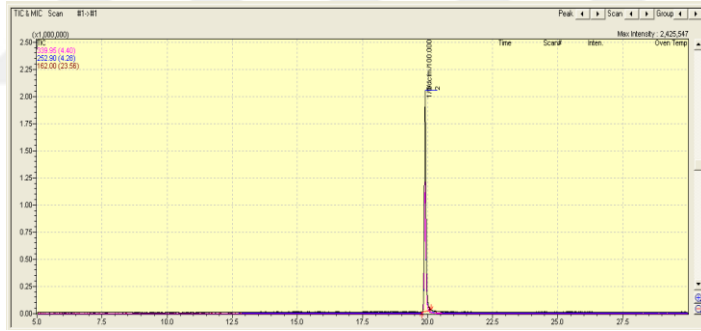
Hazırlanacak konsantrasyon (mg/L)	Hazırlanacak toplam hacim (µL)	Stok alınacak hacim (µL)	çözeltiden hacim (µL)	İlave Etil Asetat hacmi (µL)
1	3000	30		2970
5	3000	150		2850
10	3000	300		2700
25	3000	750		2250
50	3000	1500		1500
75	3000	2250		750
100	3000	3000		0



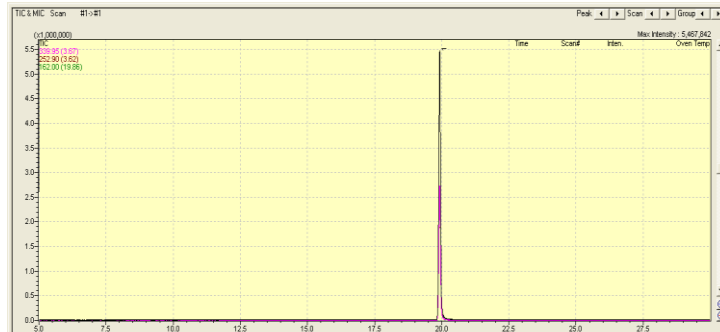
Şekil 3.3. 1 mg/L kalibrasyon çözeltisine ait kromatogram



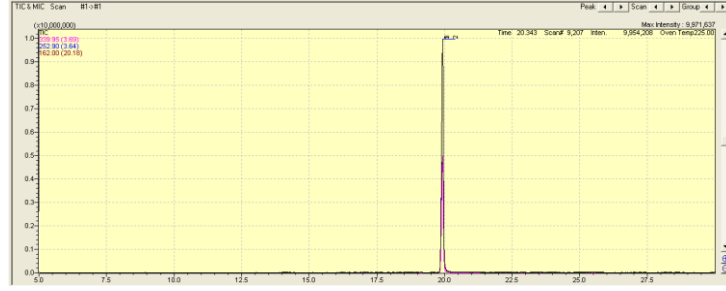
Şekil 3.4. 5 mg/L kalibrasyon çözeltisine ait kromatogram



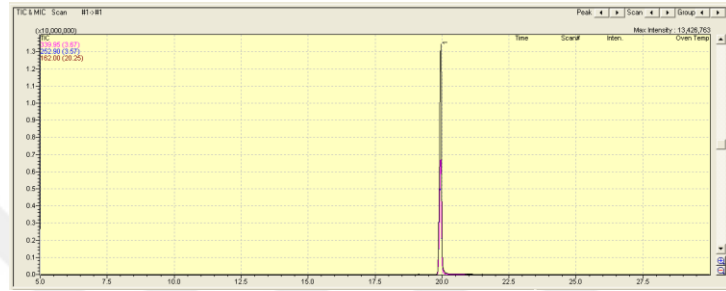
Şekil 3.5. 10 mg/L kalibrasyon çözeltisine ait kromatogram



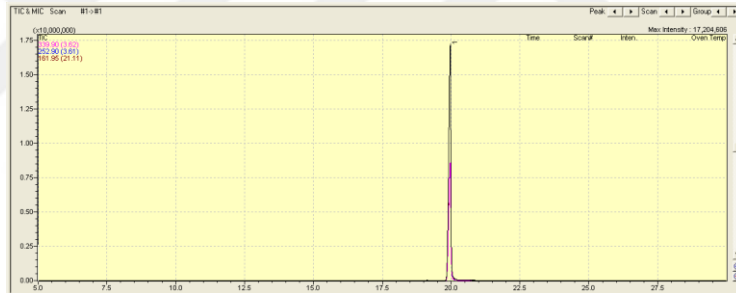
Şekil 3.6. 25 mg/L kalibrasyon çözeltisine ait kromatogram



Şekil 3.7. 50 mg/L kalibrasyon çözeltisine ait kromatogram



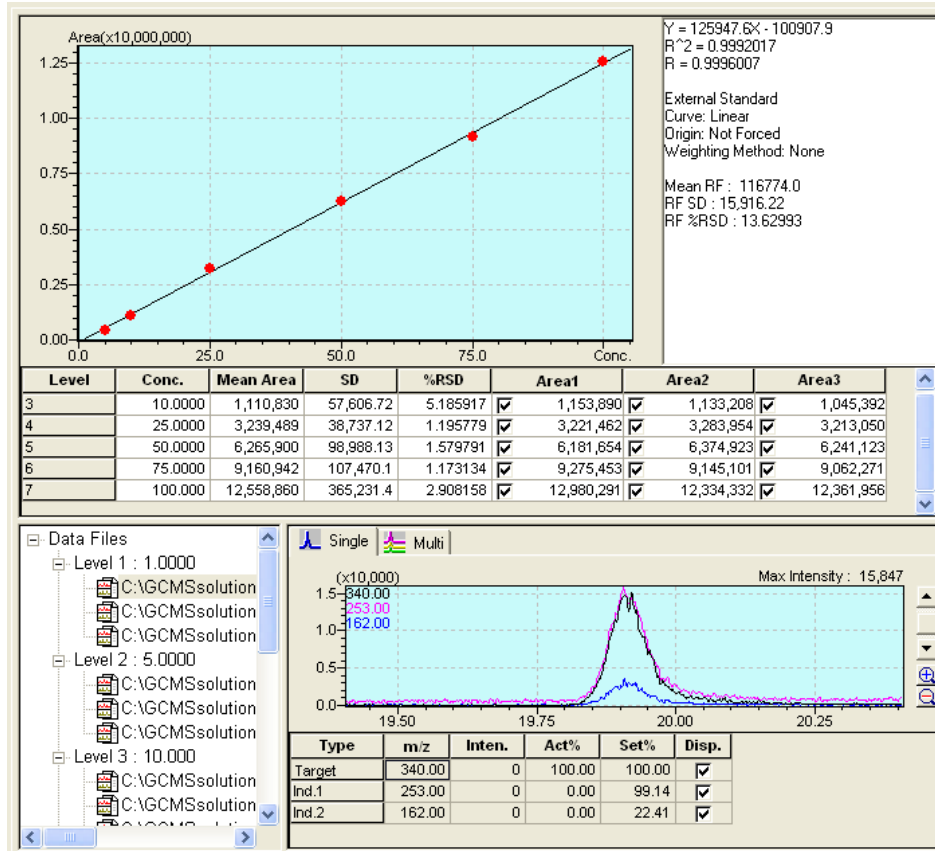
Şekil 3.8. 75 mg/L kalibrasyon çözeltisine ait kromatogram



Şekil 3.9. 100 mg/L kalibrasyon çözeltisine ait kromatogram

GC-MS cihazında oluşturulan, 1 mg/L ile 100 mg/L arasında çizilen kalibrasyon eğrisi ve kalibrasyon denklemi Şekil 3.10.'da verilmektedir. Kalibrasyon eğrisinden elde edilen doğrunun R^2 değeri 0,9992017 olarak bulunmuştur. Ayrıca doğrudan elde edilen Denklem 17'de verilmiştir. Çalışmada diklofop metil gideriminin hesaplanmasında bu kalibrasyon denkleminin kullanılmasının uygun olduğu kabul edilmiştir

$$\text{Diklofop metil konsantrasyonu } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{Alan} + 1000907}{125947,6} \quad (3.1)$$

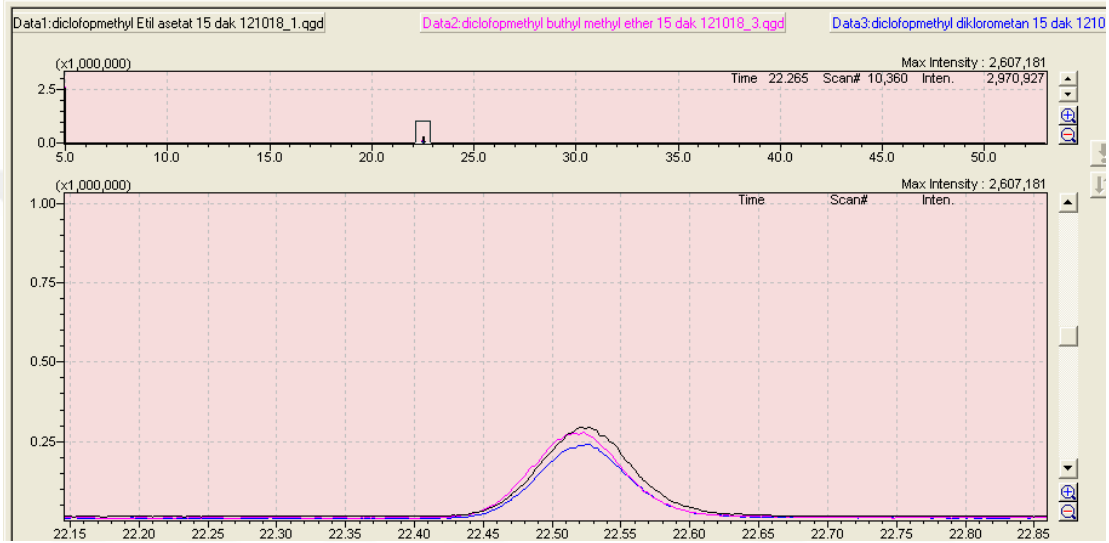


Şekil 3.10. Kalibrasyon grafiği ve denklemleri

3.4.3. Ekstraksiyon çalışmaları

12,5 mg diklofop metil hassas terazide tartıldıktan sonra 1 mL asetonitril kullanılarak çözdürülmüş, 250 mL'ye saf su ile tamamlanarak 50 mg/L konsantrasyonuna sahip diklofop metil çözeltisi hazırlanmıştır. Çözücü maddeye karar vermek amacıyla yapılan deneyler bu çözelti ile yapılmıştır. Çözücü olarak etil asetat, diklorometan ve tert-butil metil eter kimyasalları kullanılmıştır. Ekstraksiyon çalışmasında 3 mL diklofop metil çözeltisine aynı miktarda etil asetat, diklorometan ve tert-butil metil eter çözeltisi ayrı ayrı ilave edilmiş, 1 dak vortex cihazında çözeltilerin reaksiyonunu hızlandırmak amacıyla karıştırılmış ve faz ayrımı için 15 dakika beklenmiştir. 15. dakika sonunda diklofop metilin bulunduğu faz alınmıştır. Çözücü olan maddelerin özgül ağırlıkları dikkate alınarak etil asetat'ın ve tert-butil metil eter'in kullanıldığı numunede üst faz, diklorometanın kullanıldığı numunede alt faz 2 mL hacmindeki viallere konulmuş, belirlenen sıcaklık programında GC-MS cihazında ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Üç çözücü ile ayrı ayrı ekstrakte edildikten sonra ölçümü yapılan diklofop metil konsantrasyonları yakın olmakla birlikte çözücü olarak en yüksek

konsantrasyon değerini veren (51,21 mg/L) etil asetatın çözücü olarak kullanılması uygun görülmüştür (de Pinho ve ark., 2010). Karşılaştırmalı kromatogramlar Şekil 3.11.'de verilen karşılaştırmalı kromatogramlar ve Tablo 3.2.'de verilen ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde bundan sonraki deneysel çalışmalarda ölçümü yapılmak istenen numunenin GC-MS'e verilmesinden önce yapılması gereken ekstraksiyon işlemlerinde 1:1 hacim oranında etil asetat ilavesi, 1 dak. vortex cihazında karıştırma ve faz ayrımı için 15 dakika bekleme aşamalarının takip edilmesine karar verilmiştir.



Şekil 3.11. Etil asetat, diklorometan ve tert-butil metil eter kullanılarak ekstrakte edilen numunelerin Karşılaştırmalı kromatogramlar

Tablo 3.2. Farklı çözücü ve çözücü hacimleri-GS/MS ölçüm sonuçları

DCFM Numunesi-Çözücü Hacimleri	10 ppm DCFM standart çözeltisinin GC-MS ölçüm sonuçları
5 mL Numune-5 mL Etil Asetat	9,20 ppm
5 mL Numune-5 mL Diklorometan	7,27 ppm
5 mL Numune-7,5 mL Etil Asetat	4,29 ppm
5 mL Numune-7,5 mL Diklorometan	5,59 ppm

3.4.4. Elektro Fenton Deneyleri

Elektro-Fenton prosesi ile diklofop metil'in su ortamından arıtım çalışmalarında; pH, akım yoğunluğu, sisteme verilen O₂ miktarı ve süre parametrelerinin etkileri incelenerek optimum değerler belirlenmiştir (Brillas ve ark., 2009; Nidheesh ve Gandhimathi, 2012; Dominguez ve ark., 2018). Elektro-Fenton yönteminde kullanılan demir ve grafit elektrotlar 13cm x 4,5cm x 0,2 cm boyutunda olup 4 adet elektrot

bipolar şekilde aralarında 1,5 cm mesafe ile bağlanmıştır. Kullanılan elektrotların toplam temas eden yüzey alanı $37,6 \text{ cm}^2$ 'dir. 4 adet elektrot reaktör olarak kullanılan 250 mL hacminde cam beherin içerisine yerleştirilmiştir. Katot olarak grafit elektrot kullanılmıştır. Güç kaynağı maksimum 0-30 V ve 0,5 A arasında çalışacak şekilde seçilmiştir. Elektro-Fenton çalışmalarında pH 3-11, akım 0,02- 0,12 A, O_2 debisi 1-10 L/dak ve reaksiyon süresi 1-50 dak. arasında seçilerek incelenmiştir. Şekil 3.12.'de Elektro-Fenton deneyinin laboratuvar ortamındaki düzeneği gösterilmektedir.

Çalışılacak maksimum akım değeri için iletkenliği sağlayan sodyum klorür konsantrasyonunun 0,75 g/L olmasına karar verilmiştir.

Deneylerden sonra anot ve katot olarak kullanılan plakalar 1:1 hacim oranında hazırlanan seyreltik HCl çözeltisi ile yıkanarak reaksiyon sürecinde yüzeyinde oluşan oksit tabakalar ve kalıntılar temizlenmiş, zaman ve enerji kaybı minimum düzeye düşürülmesi sağlanmıştır. Yıkama işleminden sonra elektrotlar saf sudan geçirilerek temizlenmiş ve sonraki deneye hazır hale getirilmiştir.



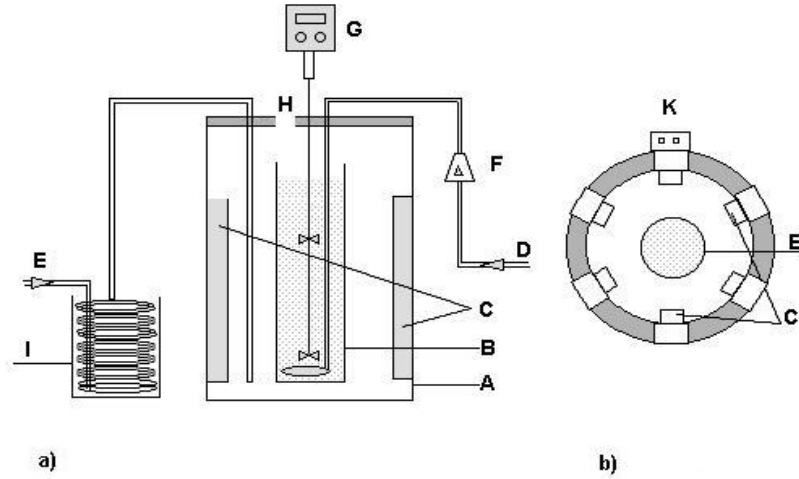
Şekil 3.12. Elektro-Fenton deneyinin laboratuvar ortamındaki düzeneği

3.4.5. Foto Fenton Deneyleri

Foto-Fenton prosesi ile diklofop metil'in su ortamından arıtım çalışmalarında; pH, Fe^{+2} miktarı, H_2O_2 miktarı, ışık şiddeti ve süre parametrelerinin etkileri incelenerek optimum değerler belirlenmiştir (Abdessalem ve ark., 2010).

Foto-Fenton deneyinde kullanılan UV reaktörü kesikli tipte dizayn edilmiştir. Foto reaktörün dış kısmı 300 mm yüksekliğinde 100 mm çapında silindirik yapıda olacak şekilde parlak krom çelikten imal edilmiştir. Silindirin iç yüzeyine 6 adet olacak şekilde eşit aralıklarla her biri 6 watt ışık şiddetine sahip UV lambalar (254 nm) yerleştirilmiştir. Her bir lambanın açma kapama düğmesi ayrı ayrıdır ve bu sayede ışık şiddeti artırılıp azaltılarak istenen ışık şiddeti altında deneysel çalışma yapılabilmesine olanak sağlanmaktadır. Numunenin koyulacağı cam kuvars reaktör, çevresinde bulunan 6 UV lambasından eşit mesafede olacak şekilde tam oraya yerleştirilmiştir. Buz banyosu ile reaktörün ısınmasının önüne geçilmesi amaçlanmıştır.

Foto-Fenton çalışmalarında pH 3-11, H_2O_2 miktarı 0,05-3 g/L, Fe^{+2} miktarı 25-200 mg/L, ışık şiddeti 6-36 watt, süre 1-20 dak. arasında seçilerek incelenmiştir. Şekil 3.13. ve Şekil 3.14.'de Foto-Fenton deney düzenekleri verilmiştir.



Şekil 3.13. Kesikli Foto-Fenton reaktörü a.) Önden görünüş b.) Üstten görünüş A. Reaktör düzeneği, B. Kuvars cam reaktör, C. UV lambalar, D,E. Hava girişi F. Debimetre G. Karıştırıcı, H. Numune alma noktası I. Buz Banyosu, K. Açma kapatma butonları



Şekil 3.14. Foto-Fenton deneyinin laboratuvar ortamındaki düzeneği

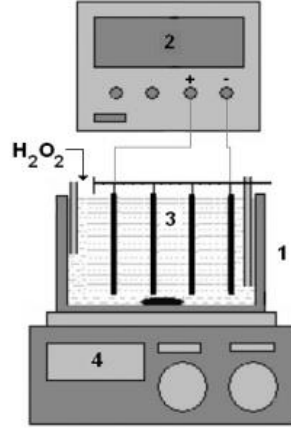
3.4.6. Peroksi Elektrokoagülasyon Deneyleri

Peroksi elektrokoagülasyon yönteminde anot ve katot olarak kullanılan demir elektrotlar 13cm x 4,5cm x 0,2cm boyutunda olup 4 adet elektrot bipolar şeklinde aralarında 1,5 cm mesafe olacak şekilde, reaktör olarak kullanılan 250 mL hacmindeki cam beherin içerisine yerleştirilmiştir. Kullanılan elektrotların çözeltiye temas eden toplam yüzey alanı 37,6 cm²'dir. Güç kaynağı maksimum 0-30 V ve 0,5A arasında çalışacak şekilde seçilmiştir.

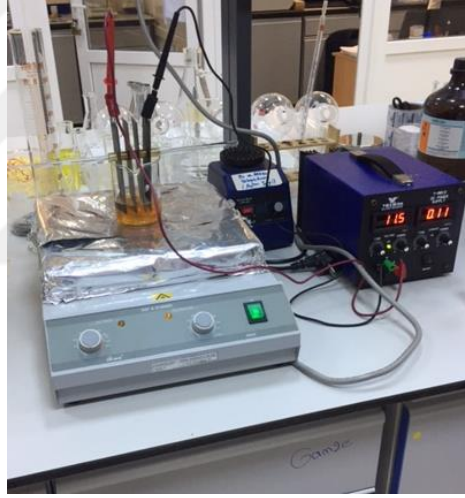
Peroksi elektokoagülasyon prosesi ile diklofop metil'in su ortamından arıtım çalışmalarında; pH, H₂O₂ miktarı, akım ve süre parametrelerinin etkileri incelenerek optimum değerler belirlenmiştir (Brillas ve Casado, 2002; Benhadji ve Ahmed, 2019). Deneysel çalışmalarda pH 3-11, H₂O₂ miktarı 100-1000 mg/L, akım 0,02-0,1 A, süre 1-25 dak. arasında seçilerek incelenmiştir.

Çalışılacak maksimum akım değeri için iletkenliği sağlayan sodyum klorür konsantrasyonunun 0,75 g/L olmasına karar verilmiştir.

Şekil 3.15. ve Şekil 3.16.'da Peroksi elektrokoagülasyon deney düzenekleri verilmiştir.



Şekil 3.15. Elektrokoagülatör (1: kesikli reaktör 2: dc güç kaynağı, 3; bipolar elektrotlar, 4: magnetik karıştırıcı) (Tanattı 2015)



Şekil 3.16. Peroksi elektrokoagülasyon deneyinin laboratuvar ortamındaki düzeneği

Deneylerden sonra anot ve katot olarak kullanılan demir plakalar 1:1 hacim oranında hazırlanan seyreltik HCl çözeltisi ile yıkanarak reaksiyon sürecinde yüzeyinde oluşan oksit tabakalar temizlenmiş zaman ve enerji kaybı minimum düzeye düşürülmüştür. Yıkama işleminden sonra saf sudan geçirilerek sonraki deneye hazırlanmıştır.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI

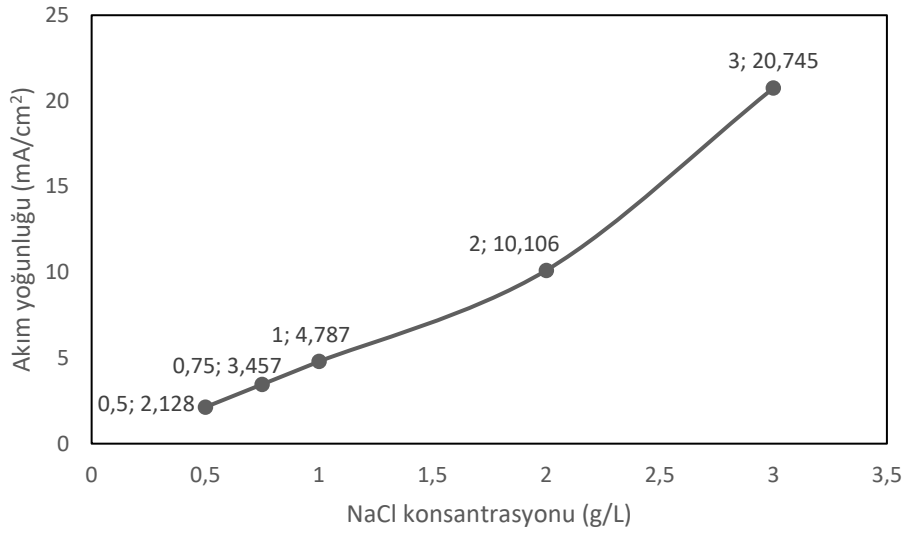
4.1. Elektro Fenton ile Diklofop Metil Arıtımı

4.1.1. İletkenlik etkisi

100 ml hacminde 20 mg/L konsantrasyonunda diklofop metil çözeltisi hazırlanmış, reaktöre alınmıştır. Sodyum klorür 0,5 , 0,75 , 1, 2 ve 3 g/L konsantrasyonunda olacak şekilde hassas terazide tartılarak çözeltiye ilave edilmiştir. Elektrotlar da çözeltinin içerisinde bulunduğu reaktöre yerleştirilip güç kaynağına bağlandıktan sonra, güç kaynağının voltaj ve akımını ayarlayan kontrol düğmeleri maksimum seviyeye getirilerek, istenen akım değerlerine hangi dozda sodyum klorür ile ulaşılabilirdiği tespit edilmiştir. Tüm deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır. Tablo 4.1. ve Şekil 4.1.'de iletkenlik-akım arasındaki ilişki verilmiştir.

Tablo 4.1. İletkenlik-akım ilişkisi

NaCl konsantrasyonu (g/L)	Akım (A)	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)
0,5	0,08	2,127
0,75	0,13	3,457
1	0,18	4,787
2	0,38	10,106
3	0,78	20,745



Şekil 4.1. İletkenlik-akım ilişkisi grafiği

Elektrokimyasal proseslerde iletkenliği yetersiz olan çözeltilere elektrolitik ilavesi gerekmektedir. NaCl elektroliti çözeltinin iletkenliğini sağlamakta ve elektron transferini hızlandırmaktadır (Jiang ve Zhang, 2007). Grafikten görüldüğü üzere çalışılması planlanan maksimum akım değeri olan 0,12 A için iletkenliği sağlayan sodyum klorür konsantrasyon 0,75 g/L olması nedeniyle yapılacak elektrokimyasal deneylerde bu doz sodyum klorür kullanılmasına olmasına karar verilmiş, fazladan elektrolitik madde ilave edilmeyerek ekstra maliyetin önüne geçilmesi amaçlanmıştır.

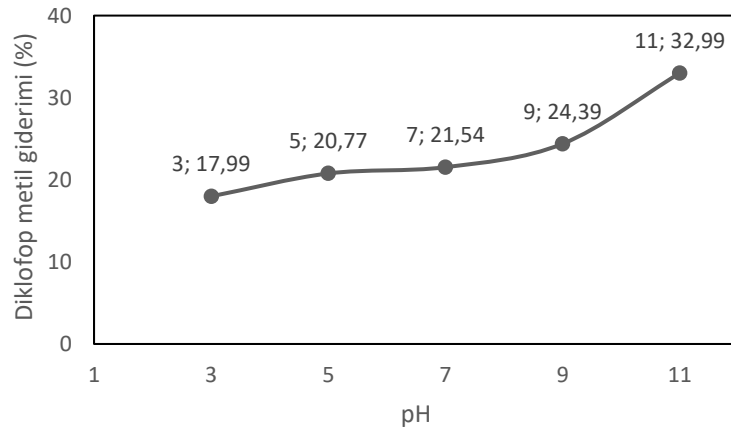
4.1.2. pH'ın etkisi

20 mg/L konsantrasyonunda 100 mL olarak hazırlanan diklofop metil çözeltisinin pH'ı sülfürik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri ile 3'e getirilmiştir. Prosesi etkileyen parametrelerden O₂ dozu 2 g/L, NaCl konsantrasyonu 0,75 g/L, akım değeri 0,1 A olarak sabit tutulmuştur. Akım yoğunluğu 2,66 mA/cm²'dir. 250 mL'lik cam reaktöre alınan numunelere 3 adet demir elektrot ve 1 adet grafit elektrottan oluşan elektrot düzeneği yerleştirilerek elektrotlar güç kaynağına bağlanmıştır. Karıştırma hızı 200 rpm olarak ayarlanan manyetik karıştırıcı üzerine alınan reaktör düzeneğinde sisteme oksijen verilerek reaksiyon başlatılmıştır. 5 dak. sonra güç kaynağı kapatılmış, numune reaktörden otomatik pipet yardımıyla 3 mL hacminde çekilmiş, etil asetat ile ekstraksiyon basamağının gerçekleştirilmesi için 20 mL hacmindeki cam viallere alınmıştır. Alınan 3 mL numune üzerine 3 mL etil asetat ilave edildikten sonra vortex

cihazında 1 dak. karıştırılmış, 15 dakika faz ayrımı için beklenmiş ve akabinde üst faz otomatik pipet yardımıyla çekilerek 2 mL hacmindeki cam viallere aktarılmıştır. Aynı işlemler pH'ı 5, 7, 9 ve 11 olarak ayarlanan çözeltiler için de yapılmıştır. Tüm numunelerin analizi GC-MS cihazında belirlenmiş olan sıcaklık programı ile gerçekleştirilmiştir. Her deney üç tekrarlı olarak yapılmış, diklofop metil yüzde giderim değerleri ortalama alınarak hesaplanmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır. pH değerlerinin diklofop metil giderimine etkilerinin incelendiği deneylerin sonuçları Tablo 4. 2. ve Şekil 4.2.'de verilmiştir.

Tablo 4. 2. Elektro Fenton prosesi için pH'ın diklofop metil giderimi üzerine etkisi

pH	O ₂ dozu (L/dak)	Akım (Amper)	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	NaCl kons. (g/L)	Başlangıç diklofop metil kons. (mg/L)	5.dak diklofop metil kons. (mg/L)	% Giderim (5.dak)
3	2	0,1	2,66	0,75	20	16,40	17,99
5	2	0,1	2,66	0,75	20	15,85	20,77
7	2	0,1	2,66	0,75	20	15,69	21,54
9	2	0,1	2,66	0,75	20	15,12	24,39
11	2	0,1	2,66	0,75	20	13,40	32,99



Şekil 4.2. Elektro Fenton prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine pH'ın etkisi (C₀=20mg/L, O₂ dozu 2 g/L akım=0,1A, NaCl=0,75g/L,t=5dak)

Fenton reaksiyonlarının; oluşan metal hidroksitler, kullanılan solventler, ortamın pH'ı ve oksitlenmesi istenen organik maddelerin yapısı gibi parametrelere bağlı olarak

birbiriyle rekabet halinde olduğu literatürde belirtilmiş ve Fenton kimyasının hala tartışmalı olduğu belirtilmektedir (Martínez ve Bahena, 2009).

Şekil 4.2’de 5 dak. reaksiyon süresi sonunda pH arttıkça diklofop metil giderim yüzdesinin artış gösterdiği görülmektedir. pH 3’te %17,99 giderim sağlanmışken pH 11’de bu giderim %32,97 değerine ulaşmaktadır. Diğer proses parametreleri olan O₂ dozu, akım yoğunluğu ve sürenin diklofop metil giderimine etkilerinin araştırıldığı deneylerde çözeltinin pH’nın 11 olmasına karar verilmiştir.

pH 3 ile 11 aralığında Fe(OH)_{n(katı)} oluşmakta, arıtılması istenen organik madde ligand görevi görerek sulu demire bağlanmakta ve bunun neticesinde de organik maddelerin kompleksasyonla ya da koagülasyonla giderilebildiği literatürde belirtilmiştir (Yüksel, 2009). Yüksek pH değerlerinde demir hidroksit kompleksleri çökmekte ve bu komplekslerin üzerinde pıhtılaşma ve adsorpsiyon mekanizmalarının diklofop metilin uzaklaştırılmasından etkili olduğu düşünülmektedir (Venu ve ark., 2014).

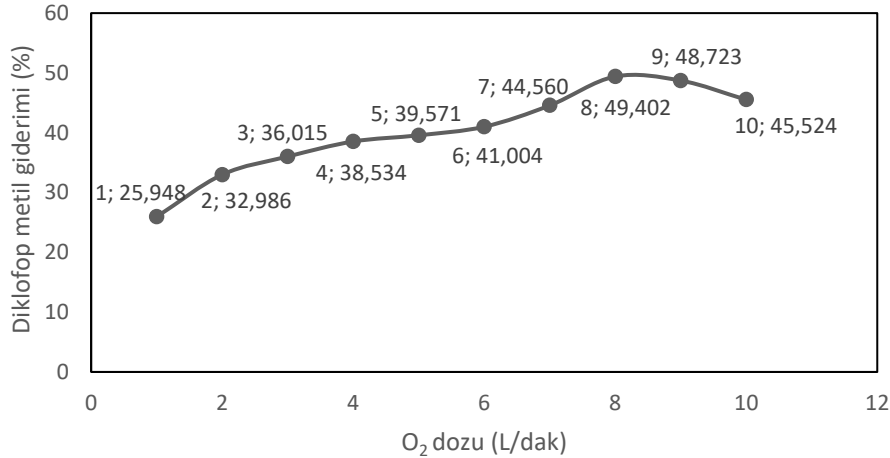
4.1.3. O₂ dozu etkisi

250 mL hacmindeki reaktörün içerisine 20 mg/L konsantrasyonunda 100 mL hacminde diklofop metil çözeltisi eklenmiştir. Prosesi etkileyen parametrelerden pH 11, NaCl konsantrasyonu 0,75 g/L, akım yoğunluğu değeri 2,660 mA/cm² (akım değeri 0,1 A) olarak sabit tutulmuştur. Reaktöre 3 adet demir elektrot ve 1 adet grafit elektrottan oluşan elektrot düzeneği yerleştirilerek elektrotlar güç kaynağına bağlanmıştır. Karıştırma hızı 200 rpm olarak ayarlanan manyetik karıştırıcı üzerine alınan reaktör düzeneğinde sisteme 1 L/dak miktarında oksijen verilerek reaksiyon başlatılmıştır. 5 dak. sonra güç kaynağı kapatılmış, numune reaktörden otomatik pipet yardımıyla 3 ml hacminde çekilmiş, etil asetat ile ekstraksiyon basamağının gerçekleştirilmesi için 20 mL hacmindeki cam viallere alınmıştır. Alınan 3 mL numune üzerine 3 mL etil asetat ilave edildikten sonra vortex cihazında 1 dak. karıştırılmış, 15 dakika faz ayrımı için beklenmiş ve akabinde üst faz otomatik pipet yardımıyla çekilerek 2 mL hacmindeki cam viallere aktarılmıştır. Aynı işlemler oksijen dozu 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ve 10 L/dak değerlerinde sabit tutulup, diğer parametre değerleri değiştirilmeyerek ayrı ayrı oda sıcaklığında yapılmıştır. Tüm numunelerin analizi, üç tekrarlı olarak GC-MS cihazında belirlenmiş olan sıcaklık programı ile

gerçekleştirilmiştir. O₂ dozu değerlerinin diklofop metil giderimine etkilerinin incelendiği deney sonuçları Tablo 4.3. ve Şekil 4.3.'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Elektro Fenton prosesi için O₂ dozunun diklofop metil giderimi üzerine etkisi

O ₂ dozu (L/dak)	pH	Akım (Amper)	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	NaCl kons. (g/L)	Başlangıç diklofop metil kons. (mg/L)	5.dak Diklofop metil kons. (mg/L)	% Giderim (5.dak)
10	11	0,1	2,660	0,75	20	10,895	45,524
9	11	0,1	2,660	0,75	20	10,255	48,723
8	11	0,1	2,660	0,75	20	10,120	49,402
7	11	0,1	2,660	0,75	20	11,088	44,560
6	11	0,1	2,660	0,75	20	11,799	41,004
5	11	0,1	2,660	0,75	20	12,086	39,571
4	11	0,1	2,660	0,75	20	12,293	38,534
3	11	0,1	2,660	0,75	20	12,797	36,015
2	11	0,1	2,660	0,75	20	13,403	32,986
1	11	0,1	2,660	0,75	20	14,810	25,948



Şekil 4.3. Elektro Fenton prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine O₂ dozunun etkisi (C₀=20mg/L, pH=11, akım=0,1A, NaCl=0,75g/L,t=5dak)

Elektro-fenton deney çalışmalarında sisteme belirli bir debi ile (L/dak) gaz fazında oksijen verilmektedir. Gaz fazında bulunan oksijen sistem içerisinde su fazına geçmektedir. Katot olarak kullanılan grafit elektrot yüzeyinde adsorplanan çözünmüş oksijenden H₂O₂ oluşmaktadır. Daha sonra H₂O₂ ile anotda meydana gelen demir iyonu arasındaki reaksiyonla hidroksil radikalleri oluşumu ve ortamda bulunan

giderilmesi istenen organik kirleticilerin hidroksil radikalleriyle bozunması reaksiyonları gerçekleşmektedir.

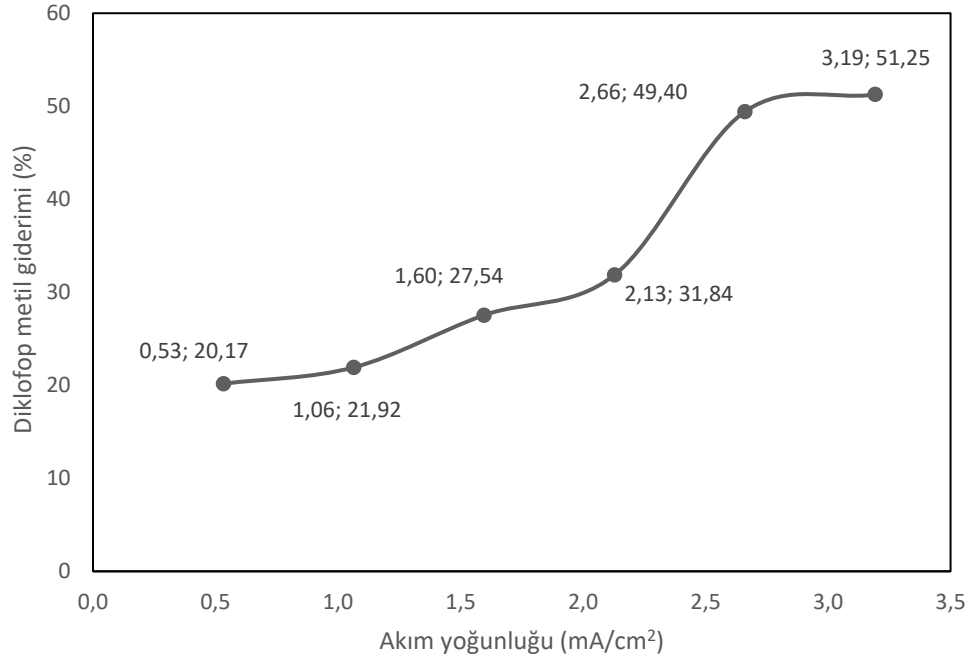
Şekil 4.3.'de 1 L/dak O₂ ilavesinde en düşük diklofop metil giderim verimi elde edildiği, 8 L/dak O₂ ilavesinde ise en yüksek giderim verimi olan %49,40 değerine ulaşıldığı görülmektedir. Bu noktadan sonra O₂ dozunun daha fazla arttırılmasının giderim verimine bir etkisi olmamıştır. Optimum O₂ dozunun 8 L/dak olması uygun görülmüştür.

4.1.4. Akım Yoğunluğunun Etkisi

Akım miktarının diklofop metil giderimi üzerine olan etkilerinin incelenme aşamasında ilk olarak 20 mg/L diklofop metil 100 mL hacminde hazırlanmıştır. pH 11, başlangıç, O₂ dozu 8 L/dak, NaCl konsantrasyonu 0,75 g/L değerleri sabit tutulmuştur. Numune cam reaktöre alınmış, elektrot düzeneği yerleştirilerek 0,02 A değerine sabitlenen güç kaynağı çalıştırılarak 200 rpm hızındaki karıştırıcı üzerinde reaksiyon başlatılmış ve 5 dak. sonunda güç kaynağı kapatılarak reaksiyon durdurulmuştur. 3 mL hacminde numune alınarak ekstaksiyon aşamasına geçilmiştir. 1:1 hacminde etil asetat ilavesi ile ekstrakte edilmiştir. Vortex cihazında 1 dak. karıştırma, 15 dakika bekleme sonrası üst fazdaki numune alınarak GC-MS cihazında analizi gerçekleştirilmiştir. Aynı işlemler üç tekrarlı olarak akım değerleri 0,04, 0,06, 0,08, 0,1, 0,12 A olacak şekilde ayrı ayrı yapılmıştır. Akım yoğunluğu, uygulanan akım miktarının, kullanılan elektrotların toplam temas eden yüzey alanı olan 37,6 cm²'ye bölünmesi ile elde edilmiştir. Uygulanan akımlar için akım yoğunlukları sırasıyla 3,191, 2,660, 2,128, 1,596, 1,064, 0,532 mA/cm²'dir. Tüm deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır. Akım yoğunluğunun diklofop metil giderimine etkilerinin incelendiği deney sonuçları Tablo 4.4. ve Şekil 4.4.'te verilmiştir.

Tablo 4.4. Elektro Fenton prosesi için akım yoğunluğunun diklofop metil giderimi üzerine etkisi

Akım	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	O ₂ dozu (L/dak)	pH	NaCl kons. (g/L)	Başlangıç diklofop metil kons. (mg/L)	5.dak diklofop metil kons. (mg/L)	% Giderim (5.dak)
0,12	3,19	8	11	0,75	20	9,55	52,26
0,1	2,66	8	11	0,75	20	10,12	49,40
0,08	2,13	8	11	0,75	20	13,63	31,84
0,06	1,60	8	11	0,75	20	15,62	21,92
0,04	1,06	8	11	0,75	20	15,97	20,17
0,02	0,53	8	11	0,75	20	14,49	27,54



Şekil 4.4. Elektro Fenton prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi (C₀=20mg/L, pH=11, O₂ dozu=8L/dak, NaCl=0,75g/L,t=5dak)

Şekil 4.4. incelendiğinde akım yoğunluğu arttıkça diklofop metil gideriminin arttığı görülmektedir. 0,5 mA/cm² olan akım yoğunluğunda giderim %27,54 iken 3,191 mA/cm² akım yoğunluğunda bu değer %52,26 e çıkmıştır. Bunun nedeni, yüksek akımlarda H₂O₂ konsantrasyonunun ve Fe⁺² iyonlarının elektrojenerasyonu daha fazla olması, ortamda daha fazla hidroksil radikallerin oluşması ve organik kirleticinin bu radikaller ile daha fazla bozunmasıdır. Başka bir neden, yüksek akım altında anotta

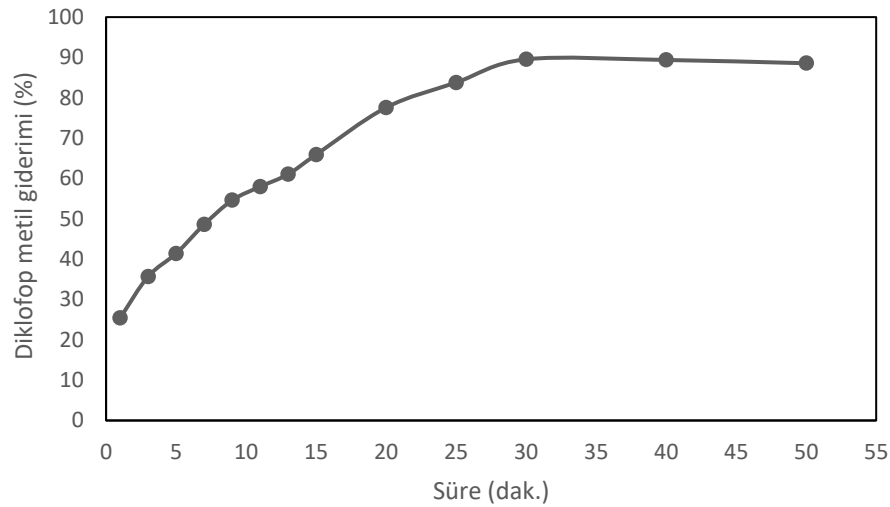
oluşan demir türleri miktarı artmakta, dolayısıyla sistemde $\text{Fe}(\text{OH})_{n(\text{kati})}$ medyana gelmesiyle daha fazla çamur oluşmasıdır (Brillas ve Casado, 2002; Yüksel, 2009; Venu ve ark., 2014) Sisteme uygulanan voltajın veya akımın artmasıyla, organik maddenin bozulması başlangıçta artmakta, sonrasında yan reaksiyonlar ve polarizasyon nedeniyle kararlı ve daha da kötü olma eğilimi göstermektedir (Jiang ve Zhang, 2007). Akım yoğunluğunun artmasıyla paralel olarak sistemde üretilen kabarcık oluşum hızı artmakta, hidrojenle flotasyonla da organik kirleticiler giderilebilmektedir (Yüksel, 2009). Akım değerleri kıyaslandığında giderim oranlarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. Maliyet artışı ve çamur oluşumu dikkate alındığında optimum akım yoğunluğu değerinin $2,660 \text{ mA/cm}^2$ olmasına karar verilmiştir.

4.1.5. Sürenin Etkisi

Optimum pH, O_2 dozu, akım yoğunluğu değerlerine karar verildikten sonra süreye bağlı olarak diklofop metil giderim yüzdeleri incelenmiştir. 20 mg/L konsantrasyonunda 100 mL hacminde diklofop metil çözeltisi hazırlanmıştır. pH 11, başlangıç diklofop metil konsantrasyonu 20 mg/L , O_2 miktarı 8 L/dak , akım yoğunluğu $2,660 \text{ mA/cm}^2$, NaCl konsantrasyonu $0,75 \text{ g/L}$, karıştırma hızı 200 rpm değerleri sabit tutulmuştur. 100 mL hacminde 20 mg/L konsantrasyonunda diklofop metil çözeltisi cam reaktöre alınmış, elektrot düzeneği yerleştirilerek $0,1 \text{ A}$ değerine sabitlenen güç kaynağı çalıştırılarak karıştırıcı üzerinde reaksiyon başlatılmış $1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 20, 25, 30, 40$ ve 50 . dakikalarda 3 ml hacminde alınan numuneye $1:1$ hacminde etil asetat ilave edilerek Vortex cihazında 1 dak. karıştırılmıştır. 15 dak. sonrası üst fazdaki numune alınarak GC-MS cihazında analizi gerçekleştirilmiştir. Deneyler üç tekrarlı olarak yapılmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır. Sürenin diklofop metil giderimine etkilerinin incelendiği deney sonuçları Tablo 4.5. ve Şekil 4.5.'de verilmiştir.

Tablo 4.5. Elektro Fenton prosesi için sürenin diklofop metil giderimi üzerine etkisi

Süre (dak)	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	O ₂ dozu (L/dak)	pH	NaCl kons. (g/L)	Başlangıç diklofop metil kons. (mg/L)	Süreye bağlı diklofop metil kons. (mg/L)	% Giderim
Başlangıç	2,66	8	11	0,75	20		
1	2,66	8	11	0,75	20	14,92	25,41
3	2,66	8	11	0,75	20	12,86	35,70
5	2,66	8	11	0,75	20	11,72	41,41
7	2,66	8	11	0,75	20	10,29	48,57
9	2,66	8	11	0,75	20	9,08	54,59
11	2,66	8	11	0,75	20	8,41	57,97
13	2,66	8	11	0,75	20	7,79	61,04
15	2,66	8	11	0,75	20	6,82	65,91
20	2,66	8	11	0,75	20	4,48	77,58
25	2,66	8	11	0,75	20	3,24	83,79
30	2,66	8	11	0,75	20	2,09	89,55
40	2,66	8	11	0,75	20	2,13	89,38
50	2,66	8	11	0,75	20	2,29	88,56

**Şekil 4.5.** Elektro Fenton prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine sürenin etkisi (C₀=20mg/L, pH=11, O₂ dozu=8L/dak, akım=0,1 A, NaCl=0,75g/L)

Şekil 4.5.'te görüldüğü gibi diklofop metil giderimi ilk 25 dakikada hızlı bir artış göstermiş, sonrasında yavaş bir artışın ardından sabit kalmıştır. 1. dakikada %25,41 olan giderim 30. dakikada %89,55'a ulaşmıştır. İleri oksidasyon proseslerinin amacı suda bulunan organik kirleticinin bileşenlerini CO₂, H₂O, mineral asit ve tuzlar gibi basit, nispeten zararsız ve inorganik moleküllere dönüştürmektir. Belirli bir süreden sonra giderimin durağan kalmasının nedeni, kirleticinin bu süre içerisinde dönüştüğü

maddelerin Fe^{+3} ile oluşturdıkları komplekslerin Fe^{+2} ve H_2O_2 ile mineralize olmalarının zorlaşmasıdır (Brillas ve Casado, 2002).

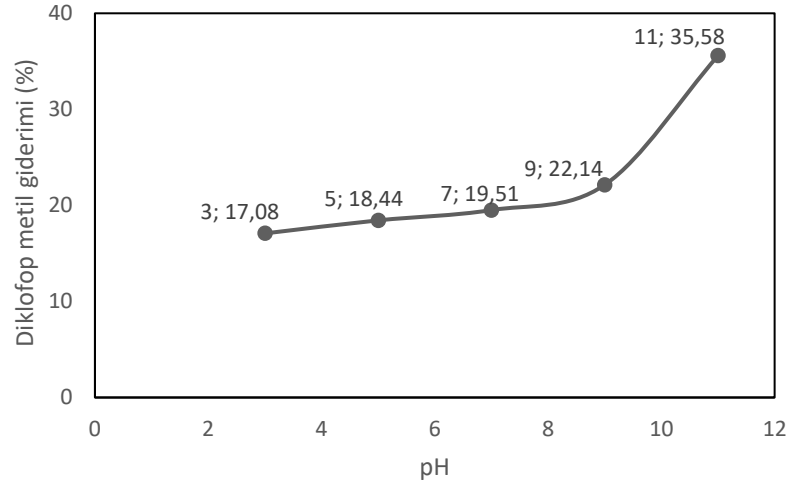
4.2. Foto Fenton ile Diklofop Metil Arıtımı

4.2.1. pH'ın Etkisi

20 mg/L konsantrasyonunda 100 mL hacminde diklofop metil çözeltisi hazırlandıktan sonra sülfürik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri ile pH'ı 3 olarak ayarlanmıştır. Prosesi etkileyen parametrelerden H_2O_2 miktarı 0,5 g/L, Fe^{+2} dozu 100 mg/L, ışık şiddeti 18 watt, süre 5 dakika olarak sabit tutulmuştur. Numuneye belirlenen miktarda Fe^{+2} ve H_2O_2 ilave edildikten sonra numune cam kuvars reaktöre aktarılarak 6 adet UV lambasının orta kısmına yerleştirilmiştir. Reaktör düzeneğimizde kullandığımız UV lambalar 254 nm'dir ve her biri 6 watt ışık şiddetindedir. 3 adet UV lambası açılarak 18 watt ışık şiddeti sağlanmış ve 5 dak. sürecek olan reaksiyon başlatılmıştır. Reaktörün ısınmasının önüne geçilmesi adına sisteme soğuk hava verilmiştir. Soğuk hava buz yatağındaki bakır borudan hava geçirilerek sağlanmıştır. 5 dakikanın sonunda 3 mL numune otomatik pipet yardımıyla alınarak 3 mL etil asetat ilave edilmiş, 20 mL cam vial içerisinde ekstakte edilme aşamasına geçilmiştir. 1 dak vortex cihazında çalkalama sonrası 15 dakika faz ayrımı için beklenerek üst faz çekilerek GC-MS cihazında analizi gerçekleştirilmiştir. Aynı işlemler pH 5, 7, 9, 11 için tekrar edilmiştir. Her deney üç tekrarlı olarak yapılmış, diklofop metil yüzde giderim değerleri ortalama alınarak hesaplanmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır. pH değerlerinin diklofop metil giderimine etkilerinin incelendiği deney sonuçları Tablo 4.6. ve Şekil 4.6.'da verilmiştir.

Tablo 4.6. Foto Fenton prosesi için pH'ın diklofop metil giderimi üzerine etkisi

pH	Fe^{+2} dozu (mg/L)	H_2O_2 dozu (g/L)	Işık şiddeti (watt)	Başlangıç diklofop metil kons. (mg/L)	5. dak diklofop metil kons. (mg/L)	% Giderim (5.dak)
3	100	0,5	18	20	16,58	17,08
5	100	0,5	18	20	16,31	18,44
7	100	0,5	18	20	16,10	19,51
9	100	0,5	18	20	15,57	22,14
11	100	0,5	18	20	12,88	35,58



Şekil 4.6. Foto Fenton prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine pH'ın etkisi ($C_0=20\text{mg/L}$, Fe^{+2} dozu= 100mg/L , $\text{H}_2\text{O}_2=0,5\text{g/L}$, ışık şiddeti= 18watt , $t=5\text{dak}$)

Şekil 4.6.'da görüldüğü gibi 5 dak. reaksiyon süresi sonunda pH arttıkça diklofop metil giderim yüzdesinin artış gösterdiği görülmektedir. pH 3'te %17,083 diklofop metil giderimi sağlanmışken pH 11'de bu giderim %35,583 değerine ulaşmıştır. Bundan sonraki deneylerde çözelti pH'ı 11 olarak hazırlanacaktır. Çözeltide; yüksek pH değerlerinde kolloidal demir(III) oksid-hidroksiller sarımsı kahverengi bir renge sahip olarak çökmektedirler ve bu komplekslerin üzerinde pıhtılaşma ve adsorpsiyonun diklofop metilin uzaklaştırılmasından etkili olduğu düşünülmektedir (Venu ve ark., 2014).

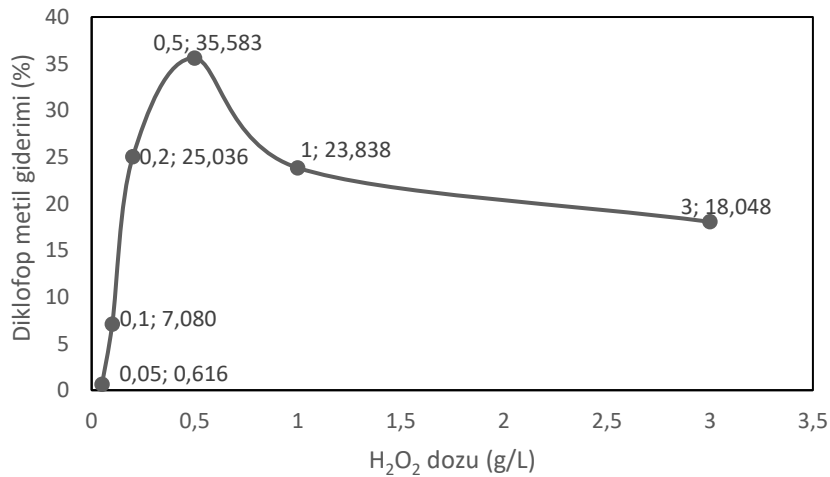
4.2.2. H_2O_2 Etkisi

20 mg/L konsantrasyonunda 100 mL hacminde diklofop metil çözeltisi hazırlandıktan sonra sülfürik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri ile belirlenmiş optimum pH olan 11'e ayarlanmıştır. Prosesi etkileyen parametrelerden Fe^{+2} dozu 100 mg/L, ışık şiddeti 18 watt, süre 5 dakika olarak sabit tutulmuştur. Numuneye belirlenen miktarda Fe^{+2} ve 0,05 g/L H_2O_2 ilave edildikten sonra cam kuvars reaktöre aktarılarak, UV lambaların orta kısmına numune yerleştirilerek 3 adet UV lambası açılarak 18 watt ışık şiddeti sağlanmış ve 5 dak. sürecek olan reaksiyon başlatılmıştır. Reaktörün ısınmasının önüne geçilmesi adına sisteme soğuk hava verilmiştir. Soğuk hava buz yatağındaki bakır borudan hava geçirilerek sağlanmıştır. 5 dakikanın sonunda 3 mL numune

otomatik pipet yardımıyla alınarak 3 mL etil asetat ilave edilmiş, 20 mL cam vial içerisinde ekstakte edilme aşamasına geçilmiştir. 1 dak vortex cihazında çalkalama sonrası 15 dakika faz ayrımı için beklenerek üst faz çekilerek GC-MS cihazında analizi gerçekleştirilmiştir. Aynı işlemler 0,1, 0,2, 0,5, 1 ve 3 g/L H₂O₂ ilavesi ile ayrı ayrı üçer tekrarlı olarak yapılmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır. H₂O₂ dozunun diklofop metil giderimine etkilerinin incelendiği deney sonuçları Tablo 4.7. ve Şekil 4.7.'de verilmiştir.

Tablo 4.7. Foto Fenton prosesi için H₂O₂ miktarının diklofop metil giderimi üzerine etkisi

H ₂ O ₂ dozu (g/L)	Fe ⁺² dozu (mg/L)	pH	Işık şiddeti (watt)	Başlangıç diklofop metil kons. (mg/L)	5. dak diklofop metil kons. (mg/L)	% Giderim (5.dak)
0,05	100	11	18	20	19,877	0,616
0,1	100	11	18	20	18,584	7,080
0,2	100	11	18	20	14,993	25,036
0,5	100	11	18	20	12,883	35,583
1	100	11	18	20	15,232	23,838
3	100	11	18	20	16,390	18,048



Şekil 4.7. Foto Fenton prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine H₂O₂'nin etkisi (C₀=20mg/L,pH=11, Fe⁺² dozu=100mg/L,ışık şiddeti=18watt,t=5dak)

Foto-Fenton prosesinde organik madde hızla bozunmaya başlar bunun nedeni başlangıçta çözeltiye H₂O₂ ve Fe⁺² katılmasından kaynaklanmaktadır ve UV ışığı

ışması, daha fazla hidroksil radikalının oluşmasını sağlamaktadır (Abdessalem ve ark., 2010). Şekil 4.7.'de görüldüğü gibi sisteme H₂O₂ ilavesi ile diklofop metil giderim verimi belirli bir noktaya kadar artmış, daha sonra azalma söz konusu olmuştur. Bunun nedeni eşitliklerde de gösterildiği gibi H₂O₂ ve OH[•] reaksiyona girer ve reaksiyon sonucunda perhidroksil radikali (HO₂[•]) üretilir. Perhidroksil radikali (HO₂[•]) de bir oksidan maddedir fakat oksidasyon potansiyeli hidroksil radikali ile kıyaslandığında daha azdır (Jiang ve Zhang, 2007). Hidroksil radikali, H₂O oluşturmak için HO₂[•] ile reaksiyona girebilir ve aynı zamanda (HO₂[•]) 'ye dimerleşebilmektedir (Zhang ve Pagilla, 2010b). H₂O₂, hidroksil radikallerinin oluşumunu engellemekte yani inhibe etmekte, dolayısıyla radikallerin ortamda azalmasına bağlı olarak organik maddenin oksitlenmesinin azalması sonucu giderim verimi düşmektedir (Ebru Çokay, 2006). Sonuç olarak H₂O₂ miktarının belli bir noktadan sonra arttırılmasının arıtım verimi açısından bir önemi bulunmamaktadır . En yüksek giderme verimini sağlayan optimum H₂O₂ dozu 0,5 g/L olarak seçilmiştir.



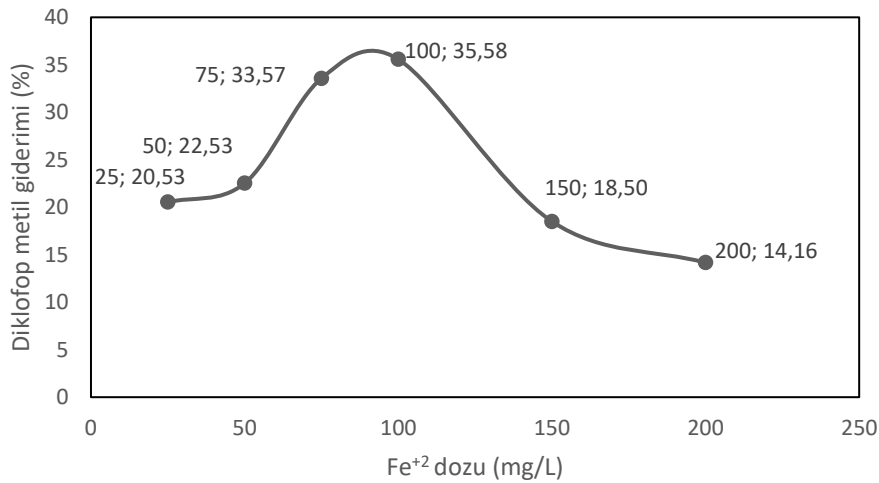
4.2.3. Fe⁺² Dozu Etkisi

20 mg/L konsantrasyonunda 100 mL hacminde diklofop metil çözeltisi sülfürik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri ile optimum arıtım verimini veren pH olan 11'e ayarlanmıştır. Prosesi etkileyen parametrelerden optimum H₂O₂ 0,5 g/L olarak belirlenip çözeltiliye ilave edilmiştir. Işık şiddeti 18 watt, süre 5 dakika olarak sabit tutulmuştur. Numuneye 25 mg/L Fe⁺² ilave edildikten sonra cam kuvars reaktöre aktarılarak, UV lambaların orta kısmına numune yerleştirilerek 3 adet UV lambası açılarak 18 watt ışık şiddeti sağlanmış ve 5 dak. sürecek olan reaksiyon başlatılmıştır. Reaktörün ısınmasının önüne geçilmesi adına sisteme soğuk hava verilmiştir. Soğuk hava buz yatağındaki bakır borudan hava geçirilerek sağlanmıştır. 5 dakikanın sonunda reaktörden alınan 3 mL numune, 3 mL etil asetat ile 20 mL cam vial içerisinde

ekstakte edilmek üzere 1 dak vortex cihazında çalkalanmış akabinde 15 dakika faz ayrımı için beklenerek üst faz çekilerek GC-MS cihazında analizi gerçekleştirilmiştir. Aynı işlemler 50, 75, 100, 150, 200 mg/L Fe^{+2} ilavesi ile ayrı ayrı üçer tekrarlı olarak yapılmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır. Fe dozunun diklofop metil giderimine etkilerinin incelendiği deney sonuçları Tablo 4.8. ve Şekil 4.8. verilmiştir.

Tablo 4.8. Foto Fenton prosesi için Fe^{+2} dozunun diklofop metil giderimi üzerine etkisi

Fe^{+2} dozu (mg/L)	H_2O_2 dozu (g/L)	Işık şiddeti (watt)	pH	Başlangıç diklofop metil kons. (mg/L)	5. dak diklofop metil kons. (mg/L)	% Giderim (5.dak)
25	0,5	18	11	20	15,89	20,53
50	0,5	18	11	20	15,49	22,53
75	0,5	18	11	20	13,29	33,57
100	0,5	18	11	20	12,88	35,58
150	0,5	18	11	20	16,30	18,50
200	0,5	18	11	20	17,17	14,16



Şekil 4.8. Foto Fenton prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine Fe dozunun etkisi ($C_0=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=11$, $\text{H}_2\text{O}_2=0,5\text{g/L}$, ışık şiddeti=18watt, $t=5\text{dak}$)

Şekil 4.8.'de görüldüğü üzere Fe^{+2} dozu arttıkça diklofop metil giderimi bir noktaya kadar artmış daha sonra giderimde azalma söz konusu olmuştur. UV ışığı etkisiyle, eşitlikte gösterildiği gibi Fe^{+3} indirgenerek Fe^{+2} 'yi üretmekte ve yeni $\text{OH}^\bullet$ oluşumundan dolayı prosesin etkinliği belirli bir demir dozuna kadar artmaktadır. Prosesin etkinliğinin azalmasının nedeni belirli bir değerin üzerinde demir eklenmesi, demir hidroksit bileşiklerinin oluşmasını sağlamakta ve bu oluşum da bulanıklığı

arttırmaktadır. Bulanıklık, fotoliz için gerekli olan UV ışığının geçirgenliğini engellendiği için giderim verimi düşüş göstermektedir. Ayrıca eşitlikte gösterildiği gibi oksidasyonu sağlayan hidroksil radikalleri Fe^{+2} ile reaksiyona girerek tükenmektedir (Zhang ve Pagilla, 2010b). En yüksek giderme verimini sağlayan optimum Fe^{+2} dozu 100 mg/L olarak seçilmiştir.



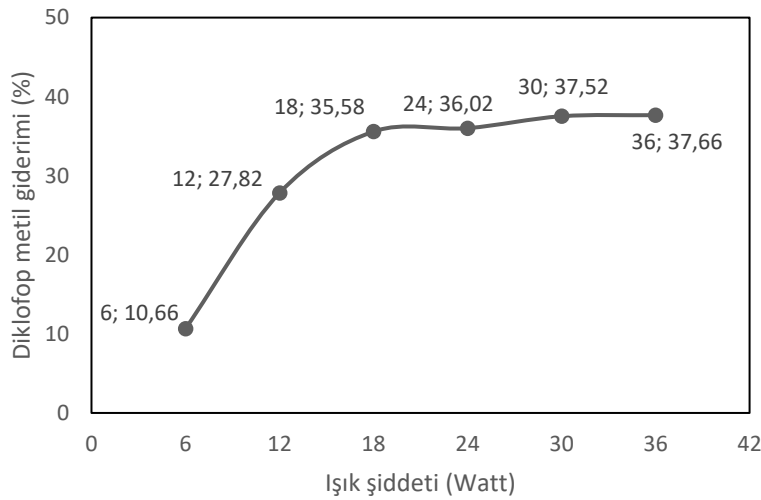
4.2.4. Işık Şiddetinin Etkisi

Işık şiddetinin etkisinin incelendiği deneysel çalışmalarda ilk olarak 20 mg/L konsantrasyonunda 100 mL hacminde diklofop metil çözeltisi sülfürik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri ile optimum arıtım verimini veren pH olan 11'e ayarlanmıştır. Prosesi etkileyen parametrelerin optimum belirlenen değerleri olan 0,5 g/L H_2O_2 , 100 mg/L Fe^{+2} dozu ve süre 5 dakika olarak sabit tutulmuştur. Numuneye 100 mg/L Fe^{+2} ve 0,5 g/L H_2O_2 ilave edildikten sonra cam kuvars reaktöre aktarılarak, UV lambaların orta kısmına numune yerleştirilerek 1 adet UV lambası açılarak 6 watt ışık şiddeti sağlanmış ve 5 dak. sürecek olan reaksiyon başlatılmıştır. Reaktörün ısınmasının önüne geçilmesi adına sisteme soğuk hava verilmiştir. Soğuk hava buz yatağındaki bakır borudan hava geçirilerek sağlanmıştır. 5 dakikanın sonunda reaktörden alınan 3 mL numune, 3 mL etil asetat ile 20 mL cam vial içerisinde ekstakte edilmek üzere 1 dak vortex cihazında çalkalanmış akabinde 15 dakika faz ayrımı için beklenerek üst faz çekilerek GC-MS cihazında analizi gerçekleştirilmiştir. Aynı işlemler 6, 18, 24, 30 ve 36 watt ışık şiddetinde ayrı ayrı üçer tekrarlı olarak yapılmıştır.

Tüm deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır. Işık şiddetinin diklofop metil giderimine etkilerinin incelendiği deney sonuçları Tablo 4.9. ve Şekil 4.9.'da verilmiştir.

Tablo 4.9. Foto Fenton prosesi için ışık şiddetinin diklofop metil giderimi üzerine etkisi

Işık şiddeti (watt)	Fe ⁺² dozu (mg/L)	H ₂ O ₂ dozu (g/L)	pH	Başlangıç diklofop metil kons. (mg/L)	5. dak diklofop metil kons. (mg/L)	% Giderim (5.dak)
6	100	0,5	11	20	17,87	10,66
12	100	0,5	11	20	14,44	27,82
18	100	0,5	11	20	12,88	35,58
24	100	0,5	11	20	12,80	36,02
30	100	0,5	11	20	12,50	37,52
36	100	0,5	11	20	12,47	37,66



Şekil 4. 9. Foto Fenton prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine ışık şiddeti etkisi (C₀=20mg/L,pH=11, H₂O₂=0,5g/L ,Fe⁺² dozu=100mg/L,t=5dak)

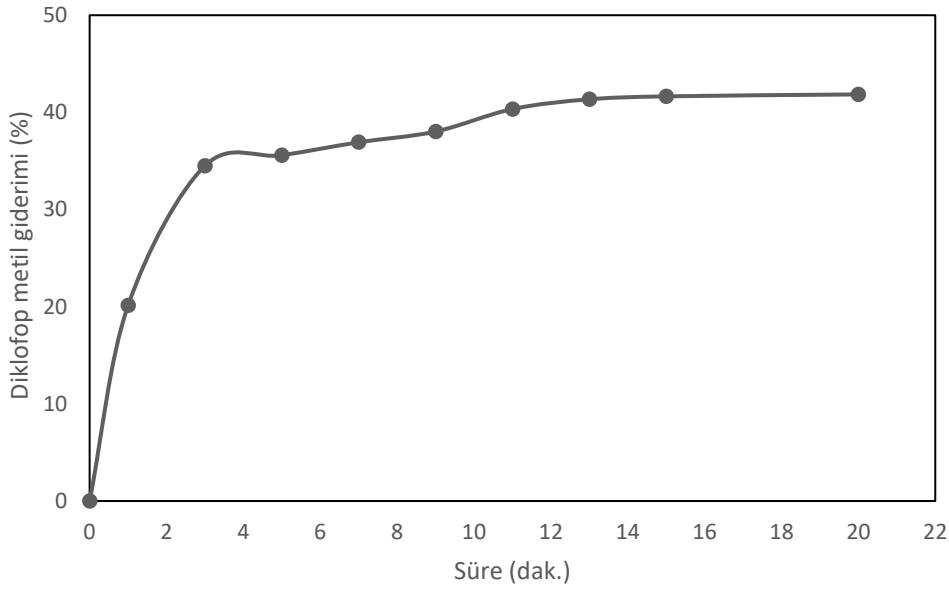
Şekil 4.9.'da görüldüğü gibi ışık şiddetinin artmasıyla diklofop metil giderimi belirli bir yere kadar artmış daha sonra sabitlenmiştir. UV gücünün artması H₂O₂'nin fotolizini arttırmaktadır. Fe⁺³ daha fazla indirgenerek ortamdaki Fe⁺² iyonları artmaktadır. Dolayısıyla hem hidrojen peroksitin fotolizi hem de Fe⁺²'nin hidrojen peroksit ile reaksiyonu neticesinde ortamda daha fazla hidroksil radikalleri oluşmakta ve uzaklaştırılması istenen organik kirleticiler bu radikallerle etkileşime girerek giderim miktarları artmaktadır (Shanthi ve ark., 2012; Malakootian ve ark., 2016). 18 watt ışık şiddetinden sonra giderimde fazla bir değişiklik olmadığı için enerji maliyeti açısından optimum giderim verimini veren ışık şiddeti 18 watt olarak belirlenmiştir.

4.2.5. Sürenin Etkisi

Sürenin etkisinin incelendiği deneysel çalışmalarda ilk olarak 20 mg/L konsantrasyonunda 100 mL hacminde diklofop metil çözeltisi sülfürik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri ile optimum arıtım verimini veren pH olan 11'e ayarlanmıştır. Prosesi etkileyen parametrelerin optimum değerleri olan 0,5 g/L H₂O₂, 100 mg/L Fe dozu ve ışık şiddeti 18 watt olarak sabit tutulmuştur. Numuneye 100 mg/L demir ve 0,5 g/L H₂O₂ ilave edildikten sonra cam kuvars reaktöre aktararak, UV lambaların orta kısmına numune yerleştirilerek 3 adet UV lambası açılarak 18 watt ışık şiddeti sağlanmış ve 1,3,5,7,9,11,13,15,20 dakika sürecek olan reaksiyonlar başlatılmıştır. Reaktörün ısınmasının önüne geçilmesi adına sisteme soğuk hava verilmiştir. Soğuk hava buz yatağındaki bakır borudan hava geçirilerek sağlanmıştır. Belirlenen her dakikanın sonunda reaktörden alınan 3 mL numune, 3 mL etil asetat ile 20 mL cam vial içerisinde ekstakte edilmek üzere 1 dak vortex cihazında çalkalanmış akabinde 15 dakika faz ayrımı için beklenerek üst faz çekilerek GC-MS cihazında analizi gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır. Sürenin diklofop metil giderimine etkilerinin incelendiği deney sonuçları Tablo 4.10. ve Şekil 4.10.'da verilmiştir.

Tablo 4.10. Foto Fenton prosesi için sürenin diklofop metil giderimi üzerine etkisi

Süre (dak.)	Fe ⁺² dozu (mg/L)	H ₂ O ₂ dozu (g/L)	pH	Işık şiddeti (watt)	Başlangıç diklofop metil kons. (mg/L)	Süreye bağlı diklofop metil kons. (mg/L)	Süreye bağlı % giderim
0	100	0,5	11	18	20	20	0
1	100	0,5	11	18	20	15,98	20,12
3	100	0,5	11	18	20	13,10	34,51
5	100	0,5	11	18	20	12,88	35,58
7	100	0,5	11	18	20	12,62	36,92
9	100	0,5	11	18	20	12,39	38,03
11	100	0,5	11	18	20	11,93	40,34
13	100	0,5	11	18	20	11,73	41,35
15	100	0,5	11	18	20	11,67	41,65
20	100	0,5	11	18	20	11,63	41,85



Şekil 4.10. Foto Fenton prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine sürenin etkisi ($C_0=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=11$, $\text{H}_2\text{O}_2=100\text{g/L}$, Fe^{+2} dozu= 100mg/L , ışık şiddeti= 18watt)

Şekil 4.10.'da görüldüğü gibi diklofop metil giderimi ilk 3 dakikada hızlı bir artış göstermiş, sonrasında yavaş bir artış sergileyerek akabinde sabit kalmıştır. 1. Dakikada %20,12 olan giderim 20. Dakikada %41,85'e ulaşmıştır. Belirli bir süreden sonra giderimin stabil kalmasının nedeni, kirleticinin bu süre içerisinde dönüştüğü maddelerin Fe^{+3} ile oluşturdukları komplekslerin Fe^{+2} ve H_2O_2 ile mineralize olmalarının zorlaşmasıdır (Brillas ve Casado, 2002).

4.3. Peroksi Elektrokoagülasyon ile Diklofop Metil Arıtımı

4.3.1. İletkenlik Etkisi

Bölüm 4.1.1.'de açıklandığı üzere çalışılması planlanan maksimum akım değeri olan 0,12 A için iletkenliği sağlayan sodyum klorür konsantrasyonunun 0,75 g/L olmasına karar verilmiştir.

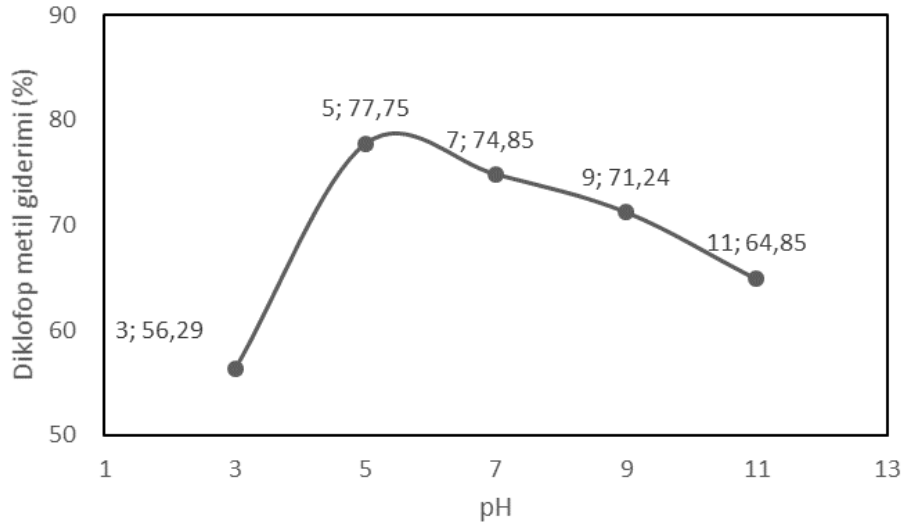
4.3.2. pH'ın Etkisi

100 mL hacminde 20 mg/L konsantrasyonunda diklofop metil içeren sentetik atık su numuneleri pH değerleri 3, 5, 7, 9, ve 11 olacak şekilde ayrı ayrı hazırlanmıştır. Prosesi etkileyen parametrelerden H_2O_2 konsantrasyonu 500 mg/L, NaCl

konsantrasyonu 0,75 g/L, akım değeri 0,1 A olarak sabit tutulmuştur. 250 ml'lik cam reaktöre alınan numunelere elektrot düzeneği yerleştirilerek demir elektrotlar güç kaynağına bağlanmıştır. Karıştırma hızı 200 rpm olarak ayarlanmış manyetik karıştırıcı üzerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. 5 dak. sonra güç kaynağı kapatılmış, numune reaktörden otomatik pipet yardımıyla 3 ml hacminde çekilmiş, etil asetat ile ekstraksiyon basamağının gerçekleştirilmesi için 20 ml hacmindeki cam viallere alınmıştır. 3 mL numune üzerine 3 mL etil asetat ilave edildikten sonra vortex cihazında 1 dak. karıştırılmış, akabinde 15 dakika faz ayrımı için beklendikten sonra üst faz otomatik pipet yardımıyla çekilerek 2 mL hacmindeki cam viallere aktarılmıştır. GC-MS cihazında belirlenmiş olan sıcaklık programı ile analizi gerçekleştirilmiştir. Her deney üç tekrarlı olarak yapılmış, diklofop metil yüzde giderim değerleri ortalama alınarak hesaplanmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır. pH değerlerinin diklofop metil giderimine etkilerinin incelendiği deney sonuçlar Tablo 4.11. Şekil 4.11.'de verilmiştir.

Tablo 4.11. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için pH'ın diklofop metil giderimi üzerine etkisi

pH	H ₂ O ₂ Kons. (mg/L)	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	Akım (Amper)	NaCl Kons. (g/L)	Başlangıç Diklofop metil kons. (mg/L)	5.dak Diklofop metil kons. (mg/L)	% Giderim (5.dak)
3	500	2,660	0,1	0,75	20	8,74	56,29
5	500	2,660	0,1	0,75	20	4,45	77,75
7	500	2,660	0,1	0,75	20	5,03	74,85
9	500	2,660	0,1	0,75	20	5,75	71,24
11	500	2,660	0,1	0,75	20	7,03	64,85



Şekil 4.11. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine pH'nın etkisi ($C_0=20\text{mg/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2=500\text{mg/L}$, akım= $0,1\text{A}$, $\text{NaCl}=0,75\text{g/L}$, $t=5\text{dak}$)

Elektrokoagülasyon proseslerinin organik kirletici giderimindeki verimini etkileyen en önemli parametrelerden birinin pH olduğu literatürde belirtilmiştir. pH'nın 2 ile 5 arasında olduğu ortamda Fe^{2+} iyonlarının ve organik kirleticilerin varlığında H_2O_2 'nin katalitik bozunmasıyla OH radikallerinin oluştuğu gözlenmiştir (Boysan ve Çavunt, 2021). Düşük pH değerlerinde demir türleri, H_2O_2 ile kararlı kompleksler oluşturarak katalizörlerin deaktivasyonuna yol açmaktadırlar. Yüksek pH değerlerinde daha düşük verim, H_2O_2 'nin kararsızlığından ve demir-III-hidroksit komplekslerinin oluşumundan kaynaklanır. Bu, çözeltide hidroksil radikali üretiminin azalmasına ve dolayısıyla giderim verimliliğinde azalmaya yol açar (Nidheesh ve Gandhimathi, 2014). Yüksek pH'larda $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökeceğinden H_2O_2 'in H_2O ve O_2 'e bozunmasına sebep olur (Şengil ve Özacar, 2006). Şekil 4.11.'de görüldüğü gibi en yüksek giderimin sağlandığı pH 5'tir. Prosesi etkileyen parametrelerin incelenmesi deneylerinde pH 5 olacak şekilde sabit tutulacaktır.

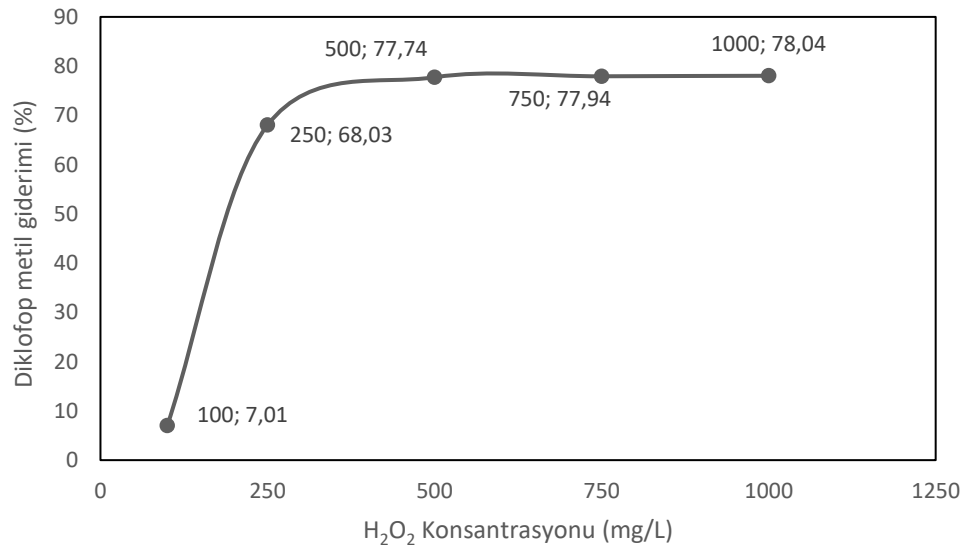
4.3.3. H_2O_2 Etkisi

En yüksek giderim verimi pH 5'te gerçekleşmiştir. Bu nedenle H_2O_2 miktarının diklofop metil giderimi üzerine olan etkilerinin incelenmesinde pH 5, başlangıç diklofop metil konsantrasyonu 20 mg/L , akım $0,1\text{ A}$, NaCl konsantrasyonu $0,75\text{ g/L}$, karıştırma hızı 200 rpm değerleri sabit tutulmuştur. Cam reaktöre alınan 100 mL hacmindeki numunelere sırayla $100, 250, 500, 750, 1000\text{ mg/L}$ H_2O_2 ilave edilerek

deneyler ayrı ayrı yapılmıştır. Elektrot düzeneği yerleştirilerek demir elektrotlar 0,1 A'ye ayarlanan güç kaynağına bağlandıktan sonra karıştırıcı üzerinde reaksiyon başlatılmış ve 5 dak. sonunda güç kaynağı kapatılarak reaksiyon durdurulmuştur. 3 mL hacminde alınan numuneye aynı hacimde etil asetat ilavesi ile ekstrakte edilmiştir. Vortex cihazında 1 dak. karıştırma, 15 dakika bekleme basamaklarından sonra numunenin GC-MS cihazında analizi gerçekleştirilmiştir. Deneyler üç tekrarlı olarak yapılmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır. H₂O₂ miktarının diklofop metil giderimine etkilerinin incelendiği deney sonuçları sonuçları Tablo 4.12. ve Şekil 4.12.'de verilmiştir.

Tablo 4.12. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için H₂O₂ miktarının diklofop metil giderimi üzerine etkisi

H ₂ O ₂ kons. (mg/L)	pH	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	Akım (Amper)	NaCl kons. (g/L)	Başlangıç Diklofop metil kons. (mg/L)	5.dak Diklofop metil kons. (mg/L)	% Giderim (5.dak)
100	5	2,660	0,1	0,75	20	18,60	7,01
250	5	2,660	0,1	0,75	20	6,39	68,03
500	5	2,660	0,1	0,75	20	4,45	77,74
750	5	2,660	0,1	0,75	20	4,41	77,94
1000	5	2,660	0,1	0,75	20	4,39	78,04



Şekil 4.12. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine H₂O₂ miktarının etkisi (pH=5, C₀=20mg/L, akım=0,1A, NaCl=0,75g/L,t=5dak)

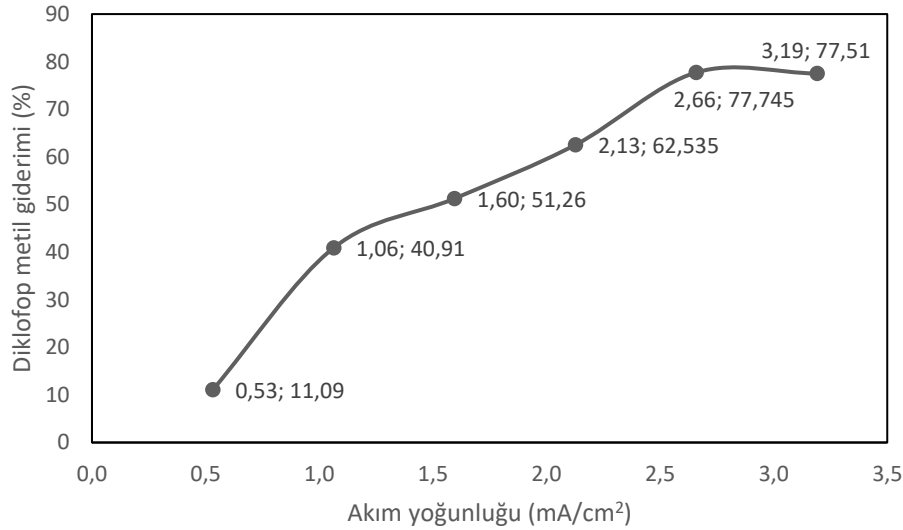
Şekil 4.12.'de görüldüğü üzere H_2O_2 ilavesi ile diklofop metil giderimi belirli bir H_2O_2 dozuna kadar artış göstermiştir. H_2O_2 ilavesi ile proseste daha fazla hidroksil radikali oluşmakta ve pıhtılaştırıcılar tarafından adsorbe edilemeyen organik maddeleri oksitlemektedir (Bashir ve ark., 2019). Şekil 4.12.'de gösterildiği gibi 500 mg/L H_2O_2 ilavesinden sonra giderim oranında fazla bir değişiklik olmamıştır. Bunun nedeni de sistem için belirlenen optimum bir dozdan daha fazla H_2O_2 ilave edilirse H_2O_2 hidroksil radikalleriyle reaksiyona girerek, ortamdaki hidroksil radikallerini azaltmakta bunun yerine daha az reaktif olan Hidroperoksil radikallerini üretmektedir. Dolayısıyla giderim verimi artmamaktadır (Ghanbari ve Moradi, 2015). Optimum H_2O_2 dozunun 500 mg/L olmasına karar verilmiştir.

4.3.4. Akım Yoğunluğunun Etkisi

Akım miktarının diklofop metil giderimi üzerine olan etkilerinin incelenme aşamasında pH 5, başlangıç diklofop metil konsantrasyonu 20mg/L, H_2O_2 miktarı 500 mg/L, NaCl konsantrasyonu 0,75 g/L, karıştırma hızı 200 rpm değerleri sabit tutulmuştur. 100 mL hacminde 20 mg/L konsantrasyonunda diklofop metil çözeltisi cam reaktöre alınmış, elektrot düzeneği yerleştirilerek 0,02 A değerine sabitlenen güç kaynağı çalıştırılarak karıştırıcı üzerinde reaksiyon başlatılmış ve 5 dak. sonunda güç kaynağı kapatılarak reaksiyon durdurularak numune alınarak ekstaksiyon aşamasına geçilmiştir. 3 mL hacminde alınan numuneye aynı hacimde etil asetat ilavesi ile ekstrakte edilmiştir. Vortex cihazında 1 dak. karıştırma, 15 dakika bekleme sonrası üst fazdaki numune alınarak GC-MS cihazında analizi gerçekleştirilmiştir. Aynı işlemler akım değerleri 0,02, 0,04, 0,06, 0,08, 0,1, 0,12 A değerleri için de ayrı ayrı yapılmıştır. Akım yoğunluğu, uygulanan akım miktarının, kullanılan elektrotların toplam temas eden yüzey alanı olan 37,6 cm²'ye bölünmesi ile elde edilmiştir. Belirlenen amper değerlerindeki akım yoğunlukları sırası ile 3,191, 2,660, 2,128, 1,596, 1,064 ve 0,532 mA/cm²'dir. Deneyler üç tekrarlı olarak oda sıcaklığında yapılmıştır. Akım miktarının diklofop metil giderimine etkilerinin incelendiği deney sonuçları Tablo 4.13. ve Şekil 4.13.'de verilmiştir.

Tablo 4.13. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için akım yoğunluğunun diklofop metil giderimi üzerine etkisi

Akım (Amper)	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	pH	H ₂ O ₂ kons. (mg/L)	NaCl kons. (g/L)	Başlangıç Diklofop metil kons. (mg/L)	5.dak Diklofop metil kons. (mg/L)	% Giderim (5.dak)
0,12	3,19	5	500	0,75	20	4,50	77,51
0,1	2,66	5	500	0,75	20	4,45	77,75
0,08	2,13	5	500	0,75	20	7,49	62,54
0,06	1,60	5	500	0,75	20	9,75	51,26
0,04	1,06	5	500	0,75	20	11,82	40,92
0,02	0,53	5	500	0,75	20	17,78	11,10



Şekil 4.13. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi (pH=5, C₀=20mg/L, H₂O₂=500mg/L, NaCl=0,75g/L,t=5dak)

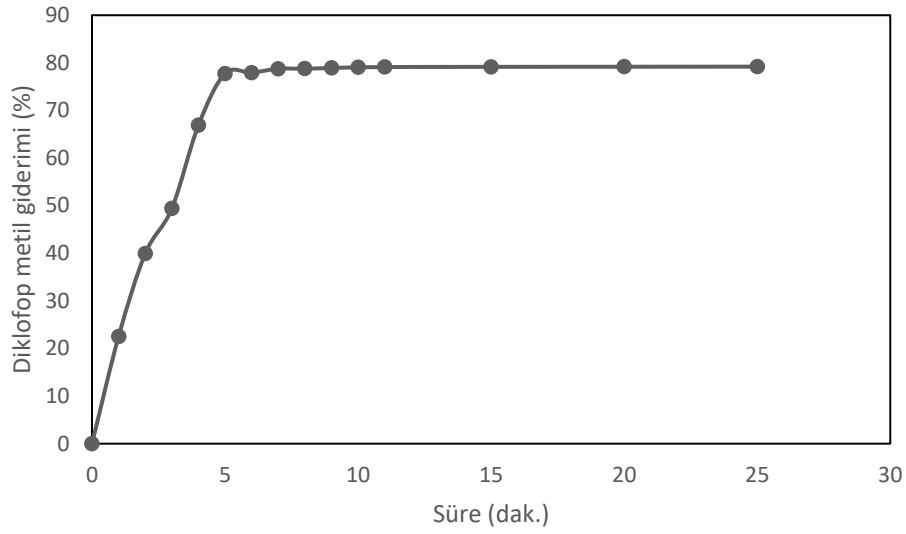
Şekil 4.13.'de görüldüğü gibi akım yoğunluğu arttıkça diklofop metil giderim verimi artmakta ve bir noktadan sonra sabitlenmektedir. Bunun nedeni uygulanan akım arttıkça H₂O₂ ve hidroksil radikalının üretim oranlarındaki artıştır. Yüksek akım değerlerinde demirin anodik çözünmesi artmakta ve daha fazla Fe⁺² ve Fe(OH)_{n(katı)} meydana gelmektedir. Gerekenden fazla akım yoğunluğu uygulanması maliyet yönünden artışa sebep olmakta ve sistemde meydana gelen çamur miktarı artabileceği için deneysel çalışmamızda optimum akım yoğunluğu 2,66 mA/cm² olarak seçilmiştir (Yüksel, 2009).

4.3.5. Sürenin Etkisi

Optimum pH, H₂O₂ miktarı, akım değerlerine karar verildikten sonra süreye bağlı olarak diklofop metil giderim yüzdeleri incelenmiştir. pH 5, başlangıç diklofop metil konsantrasyonu 20mg/L, H₂O₂ miktarı 500 mg/L, akım 0,1 A, NaCl konsantrasyonu 0,75 g/L, karıştırma hızı 200 rpm değerleri sabit tutulmuştur. 100 mL hacminde 20 mg/L konsantrasyonunda diklofop metil çözeltisi cam reaktöre alınmış, elektrot düzeneği yerleştirilerek 0,1 A değerine sabitlenen güç kaynağı çalıştırılarak karıştırıcı üzerinde reaksiyon başlatılmış 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 15, 20, 25. Dakikalarda 3 mL hacminde alınan numuneye 1:1 hacminde etil asetat ilave edilerek Vortex cihazında 1 dak. karıştırılmıştır. 15 dak. sonrası üst fazdaki numune alınarak GC-MS cihazında analizi gerçekleştirilmiştir. Deneyler üç tekrarlı olarak oda sıcaklığında yapılmıştır. Sürenin diklofop metil giderimine etkilerinin incelendiği deney sonuçları Şekil 4.14 ve Şekil 4.14.'de verilmiştir.

Tablo 4.14. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için sürenin diklofop metil giderimi üzerine etkisi

Süre (dak.)	pH	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	Akım	H ₂ O ₂ kons. (mg/L)	NaCl kons. (g/L)	Başlangıç diklofop metil kons. (mg/L)	Süreye bağlı diklofop metil kons. (mg/L))	Süreye bağlı % giderim
0	5	2,66	0,1	500	0,75	20	20	0
1	5	2,66	0,1	500	0,75	15,50	22,50	22,495
2	5	2,66	0,1	500	0,75	12,02	39,91	39,905
3	5	2,66	0,1	500	0,75	10,12	49,39	49,390
4	5	2,66	0,1	500	0,75	6,62	66,89	66,885
5	5	2,66	0,1	500	0,75	4,45	77,75	77,745
6	5	2,66	0,1	500	0,75	4,41	77,94	77,935
7	5	2,66	0,1	500	0,75	4,25	78,76	78,755
8	5	2,66	0,1	500	0,75	4,25	78,77	78,765
9	5	2,66	0,1	500	0,75	4,22	78,93	78,925
10	5	2,66	0,1	500	0,75	4,19	79,05	79,050
11	5	2,66	0,1	500	0,75	4,18	79,12	79,115
15	5	2,66	0,1	500	0,75	4,17	79,16	79,155
20	5	2,66	0,1	500	0,75	4,16	79,18	79,180
25	5	2,66	0,1	500	0,75	4,16	79,20	79,200



Şekil 4.14. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için Diklofop metil giderimi üzerine sürenin etkisi ($C_0=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=5$, $\text{H}_2\text{O}_2=500\text{mg/L}$, $\text{NaCl}=0,75\text{ g/L}$, $\text{akım}=0,1\text{A}$)

Hidroksil radikalının ömrü bir kaç nanosaniyedir yani çok kısadır ve sadece oluştukları yerde reaksiyona girebilmektedir. Reaksiyonun ilk dakikalarında organik kirleticinin yoğun olarak bulunduğu ortamda, kirletici molekülleri ile hidroksil radikalleri arasındaki çarpışma ihtimali çok yüksek olduğu için giderim yüzdesi artmaktadır. Belirli bir noktadan sonra giderimde yavaşlama olmakta ve sabit kalmaktadır (Nidheesh ve Gandhimathi, 2014) . Şekil 4.14.’de görüldüğü gibi ilk 5 dakikada giderim hızlı olmakta sonrasında sabitlenmektedir.

4.4. Elektro Fenton, Foto Fenton ve Peroksi Elektrokoagülasyon Prosesleri İçin Oksidasyon Kinetiğinin İncelenmesi

Tez çalışması kapsamında diklofop metil gideriminin incelendiği Elektro Fenton, Foto Fenton ve Peroksi Elektrokoagülasyon prosesleri için ayrı ayrı birinci derece, ikinci. derece, Pseudo birinci derece, Pseudo ikinci derece kinetik model hesapları yapılmıştır ve regresyon katsayı değerleri ile oksidasyon kinetiklerinin hangi kinetik modele uyum sağladığı belirlenmiştir.

Birinci mertebe denklemi Denklem 4.7’de verilmektedir. C_0 , başlangıç diklofop metil konsantrasyonunu (mg/L); C , t zamanında giderilen diklofop metil konsantrasyonunu (mg/L); k , oksidasyon hız sabitini (1/dak); t , süreyi (dak) ifade etmektedir.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k \cdot t \quad (4.7)$$

İkinci mertebe denklemi Denklem 4.8’de verilmektedir. C_0 , başlangıç diklofop metil konsantrasyonunu (mg/L); C , t zamanında giderilen diklofop metil konsantrasyonunu (mg/L); k , oksidasyon hız sabitini (1/dak); t , süreyi (dak) ifade etmektedir.

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k \cdot t \quad (4.8)$$

Pseudo birinci mertebe denklemi Denklem 4.9’da verilmektedir. C , t zamanında sulu fazda kalan diklofop metil konsantrasyonu (mg/L), C_e konsantrasyon katsayısı (mg/L); k_1 , oksidasyon hız sabitini (L /mg.dak); ifade etmektedir.

$$\log(C_e - C) = \log C_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (4.9)$$

Pseudo ikinci mertebe denklemi Denklem 4.10’da verilmektedir. C , t zamanında sulu fazda kalan diklofop metil konsantrasyonu (mg/L), C_e konsantrasyon katsayısı (mg/L); k_2 , oksidasyon hız sabitini (L /mg.dak); ifade etmektedir (Tanattı, 2015).

$$\frac{t}{C} = \frac{1}{k_2 C_e^2} + \frac{1}{C_e} t \quad (4.10)$$

4.4.1. Elektro Fenton Prosesi Oksidasyon Kinetiğinin İncelenmesi

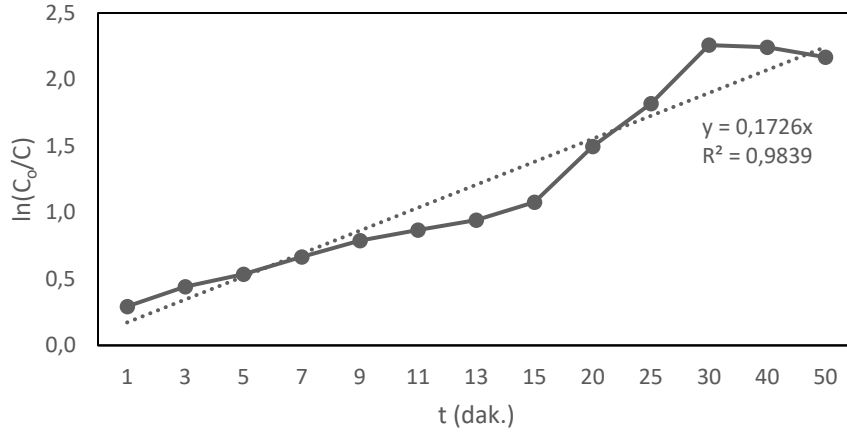
Diklofop metil’in Elektro Fenton prosesi ile giderimi Bölüm 4.1.’de incelenmiş ve oksidasyon kinetiğinin hangi kinetik model ile uyum sağladığının belirlenmesi amacıyla birinci derece, ikinci derece, pseudo birinci derece, pseudo ikinci derece kinetik model hesaplamaları yapılarak incelenmiştir.

Elektro Fenton prosesi ile diklofop metil gideriminin incelenmesi sonucunda zamana bağlı olarak çözeltide kalan diklofop metil konsantrasyon değerlerine göre

hesaplanmış birinci derece kinetik model değerleri Tablo 4.15.'de, bu değerlere göre çizilen grafik Şekil 4.15.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.15. Elektro Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının birinci derece kinetik model hesaplamaları

t (dak.)	C ₀	C	ln(C ₀ /C)
1	20	14,918	0,293
3	20	12,861	0,442
5	20	11,719	0,535
7	20	10,286	0,665
9	20	9,082	0,789
11	20	8,407	0,867
13	20	7,792	0,943
15	20	6,819	1,076
20	20	4,484	1,495
25	20	3,242	1,820
30	20	2,090	2,258
40	20	2,125	2,242
50	20	2,288	2,168

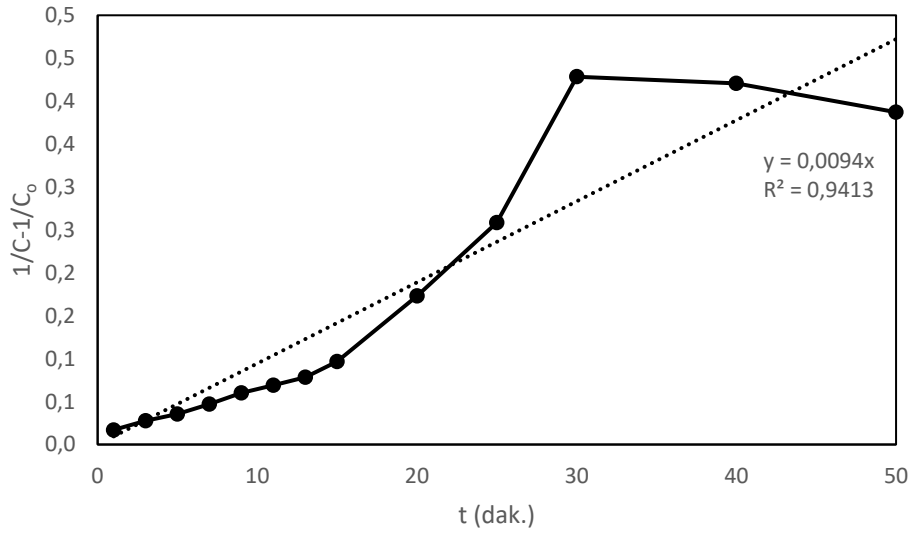


Şekil 4.15. Elektro Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının birinci derece kinetik model grafiği

Elektro Fenton prosesi ile diklofop metil gideriminin incelenmesi sonucunda zamana bağlı olarak çözeltide kalan diklofop metil konsantrasyon değerlerine göre hesaplanmış ikinci derece kinetik model değerleri Tablo 4.16.'da, bu değerlere göre çizilen grafik Şekil 4.16.'da gösterilmiştir.

Tablo 4.16. Elektro Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının ikinci derece kinetik model hesaplamaları

t (dak.)	C ₀	C	1/C ₀	1/C	1/C-1/C ₀
1	20	14,918	0,05	0,067	0,017
3	20	12,861	0,05	0,078	0,028
5	20	11,719	0,05	0,085	0,035
7	20	10,286	0,05	0,097	0,047
9	20	9,082	0,05	0,110	0,060
11	20	8,407	0,05	0,119	0,069
13	20	7,792	0,05	0,128	0,078
15	20	6,819	0,05	0,147	0,097
20	20	4,484	0,05	0,223	0,173
25	20	3,242	0,05	0,308	0,258
30	20	2,090	0,05	0,478	0,428
40	20	2,125	0,05	0,471	0,421
50	20	2,288	0,05	0,437	0,387

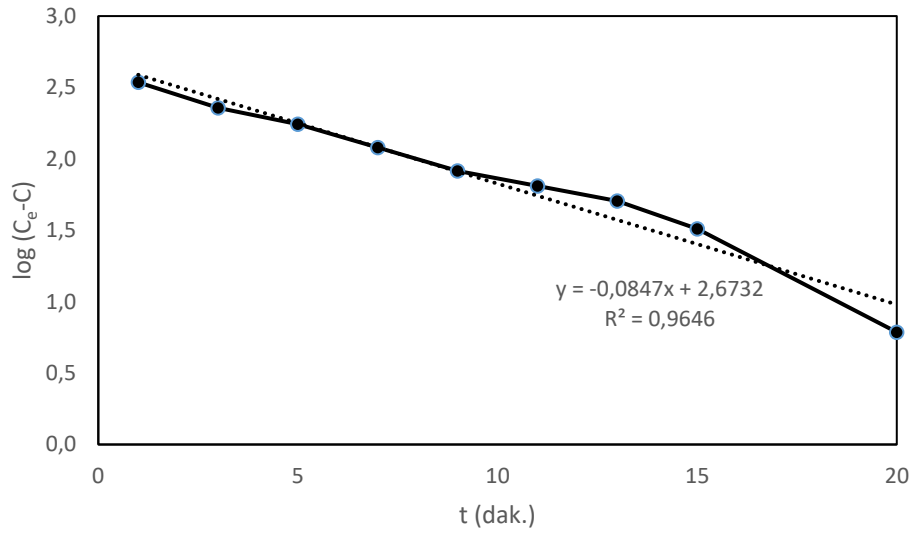


Şekil 4.16. Elektro Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının ikinci derece kinetik model grafiği

Elektro Fenton prosesi ile diklofop metil gideriminin incelenmesi sonucunda zamana bağlı olarak giderilen diklofop metil konsantrasyon değerlerine göre hesaplanmış Pseudo birinci derece kinetik model değerleri Tablo 4.17., bu değerlere göre çizilen grafik Şekil 4.16.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.17. Elektro Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo birinci derece kinetik model hesaplamaları

t (dak.)	C ₀	C _t	C=C ₀ -C _t	log (C _e -C)
1	20	14,918	5,082	2,536
3	20	12,861	7,139	2,358
5	20	11,719	8,281	2,244
7	20	10,286	9,714	2,079
9	20	9,082	10,918	1,916
11	20	8,407	11,593	1,811
13	20	7,792	12,208	1,705
15	20	6,819	13,181	1,511
20	20	4,484	15,516	0,787
25	20	3,242	16,758	-0,047
30	20	2,090	17,910	
40	20	2,125	17,875	
50	20	2,288	17,712	

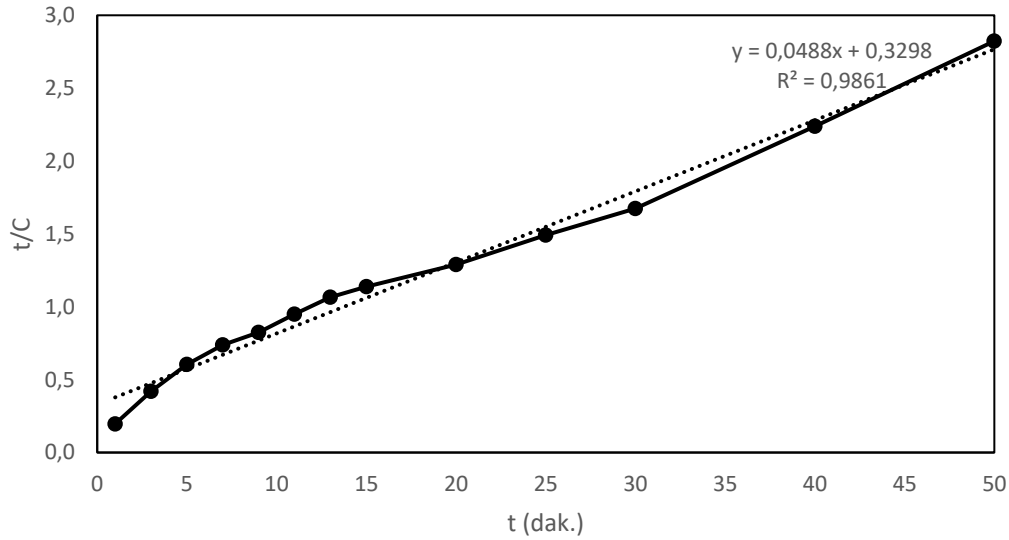


Şekil 4.17. Elektro Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo birinci derece kinetik model grafiği

Elektro Fenton prosesi ile diklofop metil gideriminin incelenmesi sonucunda zamana bağlı olarak giderilen diklofop metil konsantrasyon değerlerine göre hesaplanmış Pseudo ikinci derece kinetik model değerleri Tablo 4.18’de, bu değerlere göre çizilen grafik Şekil 4.18.’de gösterilmiştir.

Tablo 4.18. Elektro Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo ikinci derece kinetik model hesaplamaları

t (dak.)	C ₀	C _t	C=C ₀ -C _t	t/C
1	20	14,918	5,082	0,197
3	20	12,861	7,139	0,420
5	20	11,719	8,281	0,604
7	20	10,286	9,486	0,738
9	20	9,082	10,918	0,824
11	20	8,407	11,593	0,949
13	20	7,792	12,208	1,065
15	20	6,819	13,181	1,138
20	20	4,484	15,516	1,289
25	20	3,242	16,758	1,492
30	20	2,090	17,910	1,675
40	20	2,125	17,875	2,238
50	20	2,288	17,712	2,823



Şekil 4.18. Elektro Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo ikinci derece kinetik model grafiği

Yapılan kinetik hesaplamalardan ve bu hesaplamalardan bulunan değerlere göre çizilen grafiklerden elde edilen grafik denklemlerinden görüldüğü üzere regresyon katsayısı (R^2) değeri birinci derece kinetik model için 0,9839, ikinci derece kinetik model için 0,9413, Pseudo birinci derece kinetik model için 0,9646, Pseudo ikinci derece kinetik model için 0,9861 olarak bulunmuştur. Elektro Fenton prosesi ile

oksidasyon kinetiğine, R^2 değerleri içerisinde 1'e en yakın katsayıyı veren Pseudo ikinci derece kinetik modelinin uyum sağladığı görülmüştür.

Uyum sağlayan Pseudo ikinci derece kinetik modeline göre hesaplanan C_e , konsantrasyon katsayısı (mg/L); k_2 , oksidasyon hız sabitini (L /mg.dak) ve R^2 değerleri Tablo 4.19.'da verilmiştir.

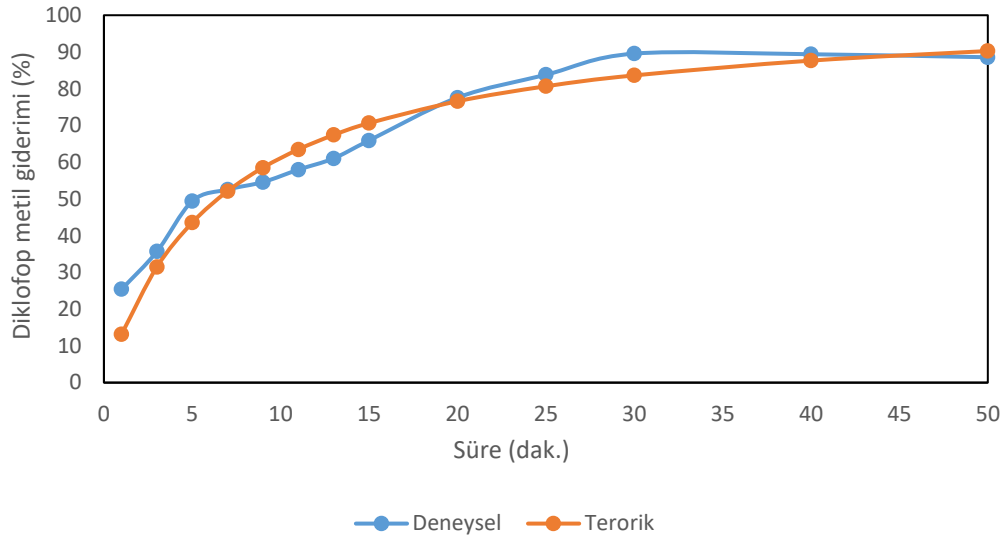
Tablo 4.19. Elektro Fenton prosesi için Pseudo ikinci derece kinetik modelin katsayıları

$1/C_e$	0,0488
C_e	20,4918
$1/k_2C_e^2$	0,3298
$1/k_2$	138,4876
k_2	0,007221
R^2	0,9861

Pseudo ikinci derece kinetiği kullanılarak teorik C_t değerleri hesaplanarak deneysel ve teorik diklofop metil giderim yüzdeleri belirlenerek, değerler Tablo 4.20.'de verilmiştir. Şekil 4.19.'da gösterilen, deneysel ve teorik giderim yüzde değerleri kullanılarak çizilen grafik incelendiğinde Pseudo ikinci derece kinetiğinin Elektro Fenton ile diklofop metil giderimi kinetiğine uyum sağladığı göstermiştir.

Tablo 4.20. Elektro Fenton prosesi için Pseudo ikinci derece kinetiğine göre hesaplanan deneysel ve teorik diklofop metil giderim yüzdesi değerleri

t (dak.)	Deneysel diklofop metil giderimi (%)	Teorik diklofop metil giderimi (%)
1	25,409	13,207
3	35,696	31,499
5	49,402	43,569
7	52,568	52,130
9	54,592	58,518
11	57,965	63,466
13	61,040	67,413
15	65,907	70,635
20	77,579	76,581
25	83,790	80,656
30	89,549	83,621
40	89,375	87,650
50	88,560	90,259



Şekil 4.19. Elektro Fenton prosesi için Pseudo ikinci derece kinetiğine göre diklofop metil giderim verimleri

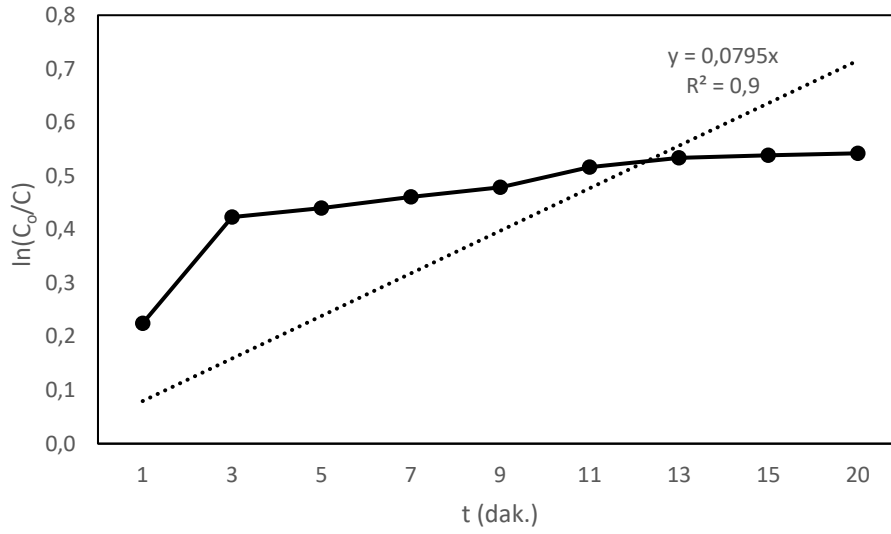
4.4.2. Foto Fenton Prosesi Oksidasyon Kinetiğinin İncelenmesi

Diklofop metil'in Foto Fenton prosesi ile giderimi Bölüm 4.2.'de incelenmiş ve oksidasyon kinetiğinin hangi kinetik model ile uyum sağladığının belirlenmesi amacıyla birinci derece, ikinci derece, pseudo birinci derece, pseudo ikinci derece kinetik model hesaplamaları yapılarak incelenmiştir.

Foto Fenton prosesi ile diklofop metil gideriminin incelenmesi sonucunda zamana bağlı olarak çözeltide kalan diklofop metil konsantrasyon değerlerine göre hesaplanmış birinci derece kinetik model değerleri Tablo 4 21.'de, bu değerlere göre çizilen grafik Şekil 4.20.'de gösterilmiştir.

Tablo 4 21. Foto Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının birinci derece kinetik model hesaplamaları

t (dak.)	C ₀	C	ln(C ₀ /C)
1	20	15,976	0,225
3	20	13,099	0,423
5	20	12,883	0,440
7	20	12,616	0,461
9	20	12,394	0,478
11	20	11,932	0,517
13	20	11,730	0,534
15	20	11,670	0,539
20	20	11,630	0,542

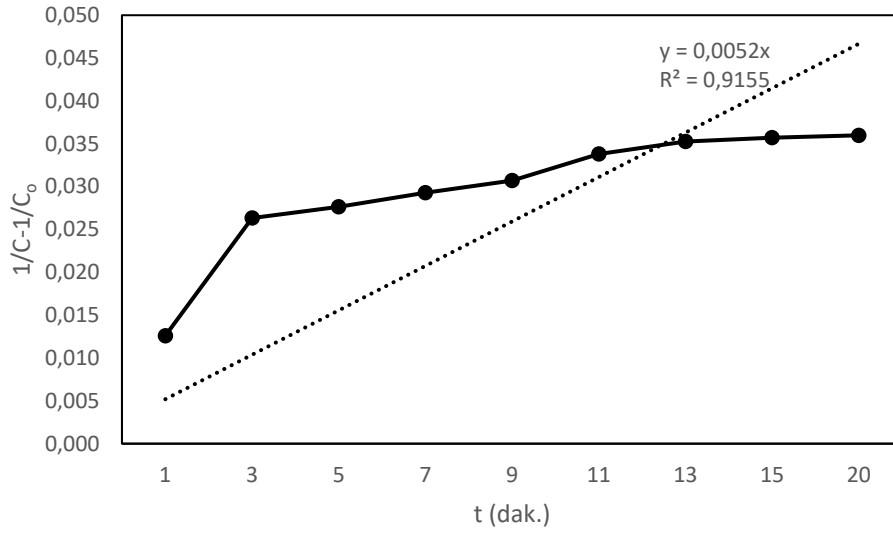


Şekil 4.20. Foto Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının birinci derece kinetik model grafiği

Foto Fenton prosesi ile diklofop metil gideriminin incelenmesi sonucunda zamana bağlı olarak çözeltide kalan diklofop metil konsantrasyon değerlerine göre hesaplanmış ikinci derece kinetik model değerleri Tablo 4.22’de, bu değerlere göre çizilen grafik Şekil 4.21.’de gösterilmiştir.

Tablo 4.22. Foto Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının ikinci derece kinetik model hesaplamaları

t (dak.)	C ₀	C	1/C ₀	1/C	1/C-1/C ₀
1	20	15,976	0,05	0,063	0,013
3	20	13,099	0,05	0,076	0,026
5	20	12,883	0,05	0,078	0,028
7	20	12,616	0,05	0,079	0,029
9	20	12,394	0,05	0,081	0,031
11	20	11,932	0,05	0,084	0,034
13	20	11,730	0,05	0,085	0,035
15	20	11,670	0,05	0,086	0,036
20	20	11,630	0,05	0,086	0,036

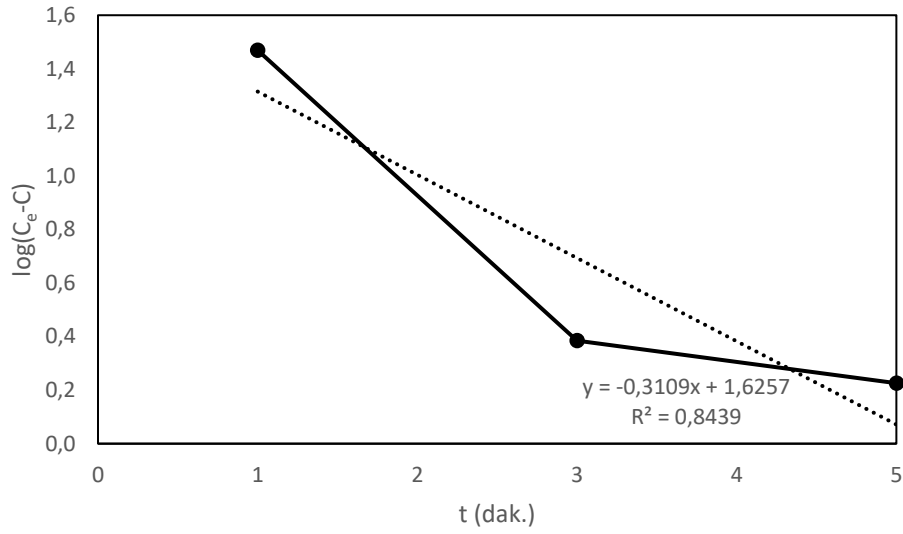


Şekil 4.21. Foto Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının ikinci derece kinetik model grafiği

Foto Fenton prosesi ile diklofop metil gideriminin incelenmesi sonucunda zamana bağlı olarak giderilen diklofop metil konsantrasyon değerlerine göre hesaplanmış Pseudo birinci derece kinetik model değerleri Tablo 4.23.'de, bu değerlere göre çizilen grafik Şekil 4.22'de gösterilmiştir.

Tablo 4.23. Foto Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo birinci derece kinetik model hesaplamaları

t (dak.)	C ₀	C _t	C=C ₀ -C _t	log (C _e -C)
1	20	15,976	4,024	1,469
3	20	13,099	6,901	0,384
5	20	12,883	7,117	0,226
7	20	12,616	7,384	-0,014
9	20	12,394	7,606	-0,269
11	20	11,932	8,068	-1,199
13	20	11,730	8,270	-2,299
15	20	11,670	8,330	-3,218
20	20	11,630	8,370	

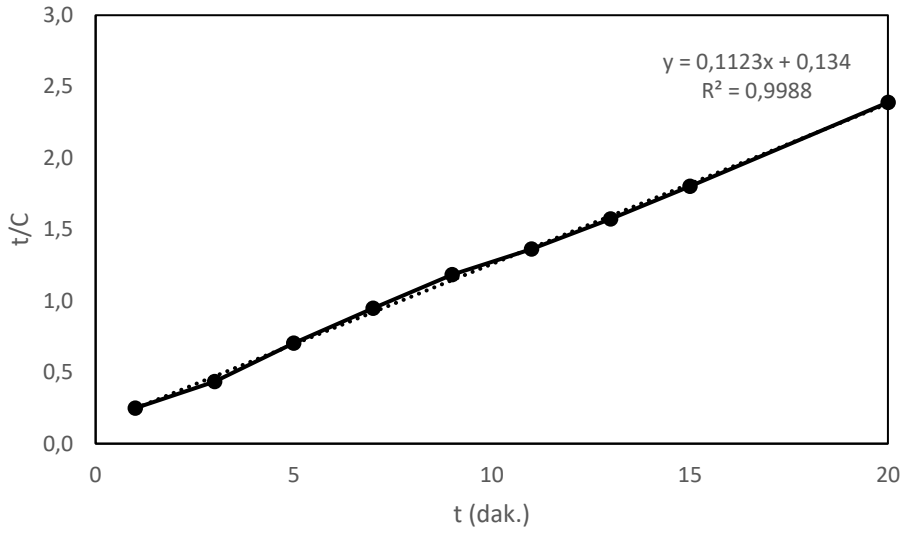


Şekil 4.22. Foto Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo birinci derece kinetik model grafiği

Foto Fenton prosesi ile diklofop metil gideriminin incelenmesi sonucunda zamana bağlı olarak giderilen diklofop metil konsantrasyon değerlerine göre hesaplanmış Pseudo ikinci derece kinetik model değerleri Tablo 4.18’de, bu değerlere göre çizilen grafik Şekil 4.18.’de gösterilmiştir.

Tablo 4.24. Foto Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo ikinci derece kinetik model hesaplamaları

t (dak.)	C ₀	C _t	C=C ₀ -C _t	t/C
1	20	15,976	4,024	0,249
3	20	13,099	6,901	0,435
5	20	12,883	7,117	0,703
7	20	12,616	7,384	0,948
9	20	12,394	7,606	1,183
11	20	11,932	8,068	1,363
13	20	11,730	8,270	1,572
15	20	11,670	8,330	1,801
20	20	11,630	8,370	2,389



Şekil 4.23. Foto Fenton prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo ikinci derece kinetik model grafiği

Yapılan kinetik hesaplamalardan ve bu hesaplamalardan bulunan değerlere göre çizilen grafiklerden elde edilen grafik denklemlerinden görüldüğü üzere regresyon katsayısı (R^2) değeri birinci derece kinetik model için 0,9, ikinci derece kinetik model için 0,9155, Pseudo birinci derece kinetik model için 0,8439, Pseudo ikinci derece kinetik model için 0,9988 olarak bulunmuştur. Foto Fenton prosesi ile oksidasyon kinetiğine, R^2 değerleri içerisinde 1'e en yakın katsayıyı veren Pseudo ikinci derece kinetik modelinin uyum sağladığı görülmüştür.

Uyum sağlayan Pseudo ikinci derece kinetik modeline göre hesaplanan C_e , konsantrasyon katsayısı (mg/L); k_2 , oksidasyon hız sabitini (L /mg.dak) ve R^2 değerleri Tablo 4.25. Foto Fenton prosesi için Pseudo ikinci derece kinetik modelin katsayıları Tablo 4.25.'de verilmiştir.

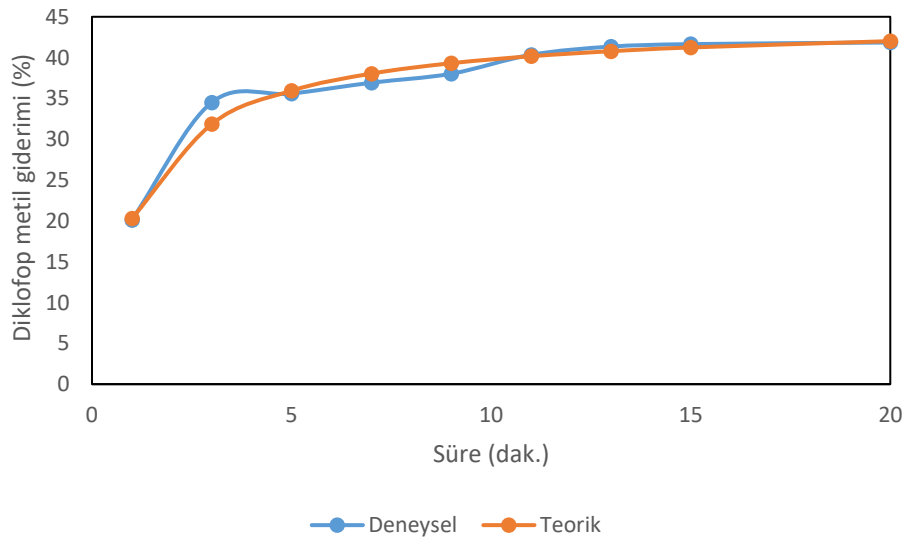
Tablo 4.25. Foto Fenton prosesi için Pseudo ikinci derece kinetik modelin katsayıları

$1/C_e$	0,1123
C_e	8,90472
$1/k_2 C_e^2$	0,134
$1/k_2$	10,6254
k_2	0,094114
R^2	0,9988

Pseudo ikinci derece kinetiği kullanılarak teorik C_t değerleri hesaplanarak deneysel ve teorik diklofop metil giderim yüzdeleri belirlenerek, değerler Tablo 4.26.'da verilmiştir. Şekil 4.24.'de gösterilen, deneysel ve teorik giderim yüzde değerleri kullanılarak çizilen grafik incelendiğinde Pseudo ikinci derece kinetiğinin Foto Fenton ile diklofop metil giderimi kinetiğine uyum sağladığı göstermiştir.

Tablo 4.26. Foto Fenton prosesi için Pseudo ikinci derece kinetiğine göre hesaplanan deneysel ve teorik diklofop metil giderim yüzdesi değerleri

t (dak.)	Deneysel diklofop metil giderimi (%)	Teorik diklofop metil giderimi (%)
1	20,121	20,300
3	34,507	31,854
5	35,583	35,945
7	36,922	38,039
9	38,028	39,312
11	40,342	40,167
13	41,348	40,780
15	41,650	41,243
20	41,851	42,017



Şekil 4.24. Foto Fenton prosesi için Pseudo ikinci derece kinetiğine göre diklofop metil giderim verimleri

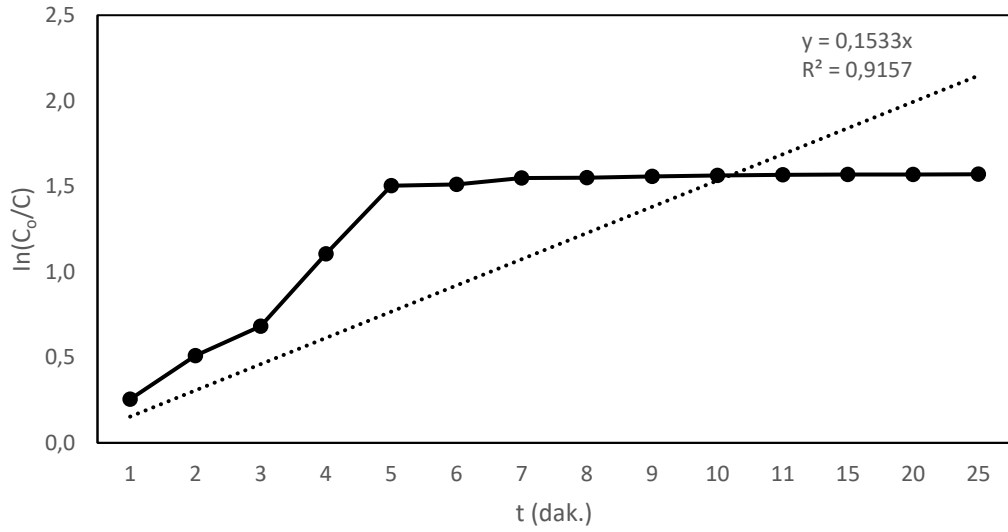
4.4.2. Peroksi Elektrokoagülasyon Prosesi Oksidasyon Kinetiğinin İncelenmesi

Diklofop metil'in Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi ile giderimi Bölüm 4.3.'de incelenmiş ve oksidasyon kinetiğinin hangi kinetik model ile uyum sağladığının belirlenmesi amacıyla birinci derece, ikinci derece, pseudo birinci derece, pseudo ikinci derece kinetik model hesaplamaları yapılarak incelenmiştir.

Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi ile diklofop metil gideriminin incelenmesi sonucunda zamana bağlı olarak çözeltide kalan diklofop metil konsantrasyon değerlerine göre hesaplanmış birinci derece kinetik model değerleri Tablo 4.27'de, bu değerlere göre çizilen grafik Şekil 4. 25.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.27. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi ile giderim sonuçlarının birinci derece kinetik model hesaplamaları

t (dak.)	C ₀	C	ln(C ₀ /C)
1	20	15,501	0,255
2	20	12,019	0,509
3	20	10,122	0,681
4	20	6,623	1,105
5	20	4,451	1,503
6	20	4,413	1,511
7	20	4,249	1,549
8	20	4,247	1,550
9	20	4,215	1,557
10	20	4,19	1,563
11	20	4,177	1,566
15	20	4,169	1,568
20	20	4,164	1,569
25	20	4,16	1,570

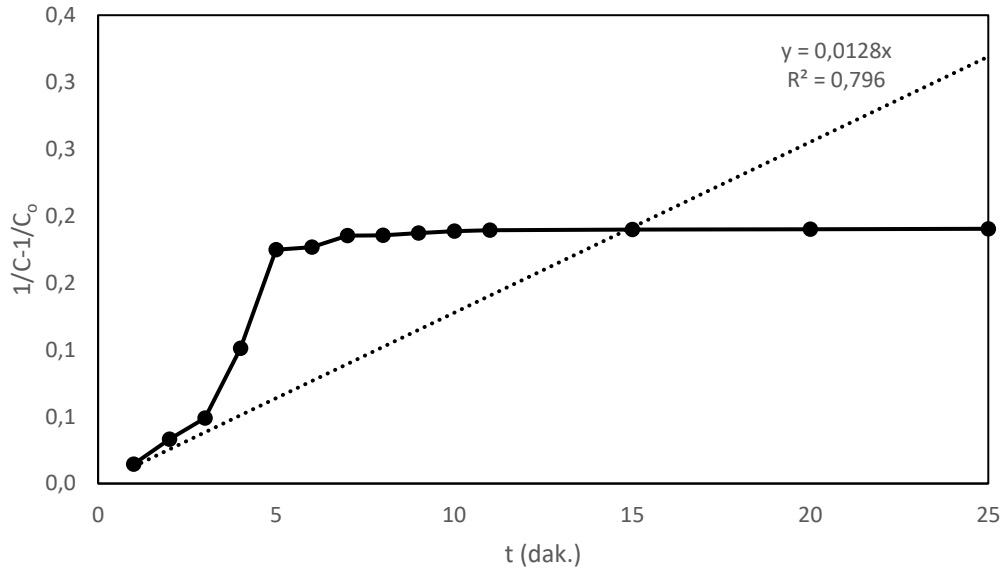


Şekil 4. 25. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi ile giderim sonuçlarının birinci derece kinetik model grafiği

Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi ile diklofop metil gideriminin incelenmesi sonucunda zamana bağlı olarak çözeltide kalan diklofop metil konsantrasyon değerlerine göre hesaplanmış ikinci derece kinetik model değerleri Tablo 4.28’de, bu değerlere göre çizilen grafik Şekil 4.26’da gösterilmiştir.

Tablo 4.28. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi ile giderim sonuçlarının ikinci derece kinetik model hesaplamaları

t (dak.)	C ₀	C	1/C ₀	1/C	1/C-1/C ₀
1	20	15,501	0,05	0,065	0,015
2	20	12,019	0,05	0,083	0,033
3	20	10,122	0,05	0,099	0,049
4	20	6,623	0,05	0,151	0,101
5	20	4,451	0,05	0,225	0,175
6	20	4,413	0,05	0,227	0,177
7	20	4,249	0,05	0,235	0,185
8	20	4,247	0,05	0,235	0,185
9	20	4,215	0,05	0,237	0,187
10	20	4,19	0,05	0,239	0,189
11	20	4,177	0,05	0,239	0,189
15	20	4,169	0,05	0,240	0,190
20	20	4,164	0,05	0,240	0,190
25	20	4,16	0,05	0,240	0,190

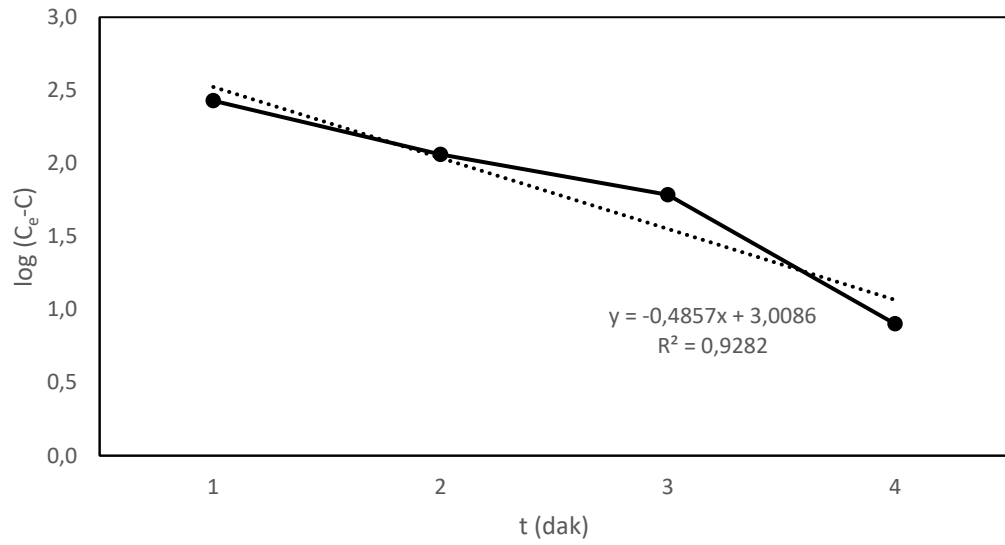


Şekil 4.26. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi ile giderim sonuçlarının ikinci derece kinetik model grafiği

Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi ile diklofop metil gideriminin incelenmesi sonucunda zamana bağlı olarak giderilen diklofop metil konsantrasyon değerlerine göre hesaplanmış Pseudo birinci derece kinetik model değerleri Tablo 4.29’da, bu değerlere göre çizilen grafik Şekil 4.27’de gösterilmiştir.

Tablo 4.29. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo birinci derece kinetik model hesaplamaları

t (dak.)	C ₀	C _t	C=C ₀ -C _t	log (C _e -C)
1	20	15,501	4,499	2,428
2	20	12,019	7,981	2,062
3	20	10,122	9,878	1,785
4	20	6,623	13,377	0,901
5	20	4,451	15,549	-1,234
6	20	4,413	15,587	-1,374
7	20	4,249	15,751	-2,419
8	20	4,247	15,753	-2,442
9	20	4,215	15,785	-2,900
10	20	4,19	15,81	-3,507
11	20	4,177	15,823	-4,075
15	20	4,169	15,831	-4,711
20	20	4,164	15,836	-5,521
25	20	4,16	15,84	

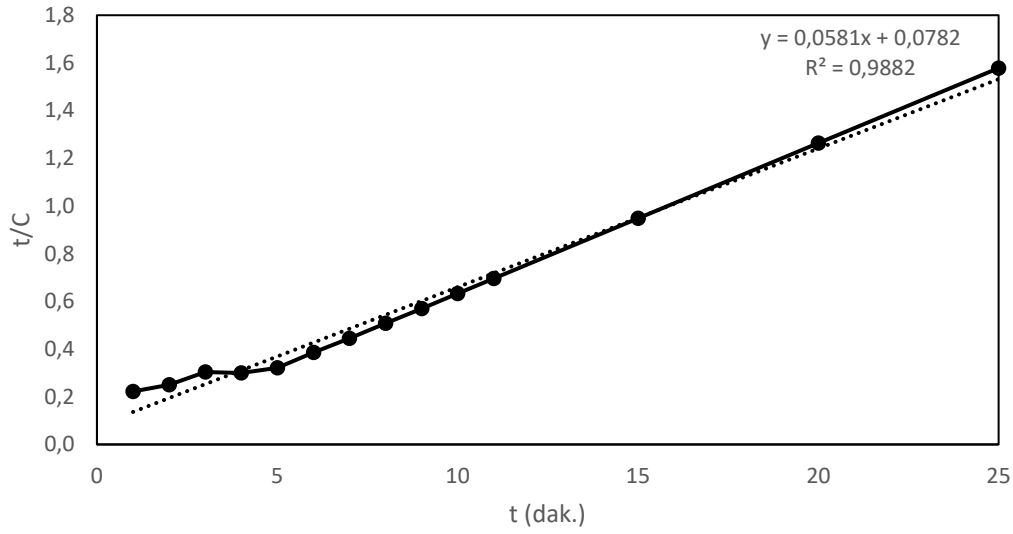


Şekil 4.27. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo birinci derece kinetik model grafiği

Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi ile diklofop metil gideriminin incelenmesi sonucunda zamana bağlı olarak giderilen diklofop metil konsantrasyon değerlerine göre hesaplanmış Pseudo ikinci derece kinetik model değerleri Tablo 4.30.'da, bu değerlere göre çizilen grafik Şekil 4.28'de gösterilmiştir.

Tablo 4.30. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo ikinci derece kinetik model hesaplamaları

t (dak.)	C ₀	C _t	C=C ₀ -C _t	t/C
1	20	15,501	4,499	0,222
2	20	12,019	7,981	0,251
3	20	10,122	9,878	0,304
4	20	6,623	13,377	0,299
5	20	4,451	15,549	0,322
6	20	4,413	15,587	0,385
7	20	4,249	15,751	0,444
8	20	4,247	15,753	0,508
9	20	4,215	15,785	0,570
10	20	4,19	15,81	0,633
11	20	4,177	15,823	0,695
15	20	4,169	15,831	0,948
20	20	4,164	15,836	1,263
25	20	4,16	15,84	1,578



Şekil 4.28. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi ile giderim sonuçlarının Pseudo ikinci derece kinetik model grafiği

Yapılan kinetik hesaplamalardan ve bu hesaplamalardan bulunan değerlere göre çizilen grafiklerden elde edilen grafik denklemlerinden görüldüğü üzere regresyon katsayısı (R^2) değeri birinci derece kinetik model için 0,9157, ikinci derece kinetik model için 0,796, Pseudo birinci derece kinetik model için 0,9282, Pseudo ikinci derece kinetik model için 0,9882 olarak bulunmuştur. Peroksi Elektrokogülasyon prosesi ile oksidasyon kinetiğine, R^2 değerleri içerisinde 1'e en yakın katsayıyı veren Pseudo ikinci derece kinetik modelinin uyum sağladığı görülmüştür.

Uyum sağlayan Pseudo ikinci derece kinetik modeline göre hesaplanan C_e , konsantrasyon katsayısı (mg/L); k_2 , oksidasyon hız sabitini (L /mg.dak) ve R^2 değerleri **Tablo 4.25**. Foto Fenton prosesi için Pseudo ikinci derece kinetik modelin katsayıları Tablo 4.31.'de verilmiştir.

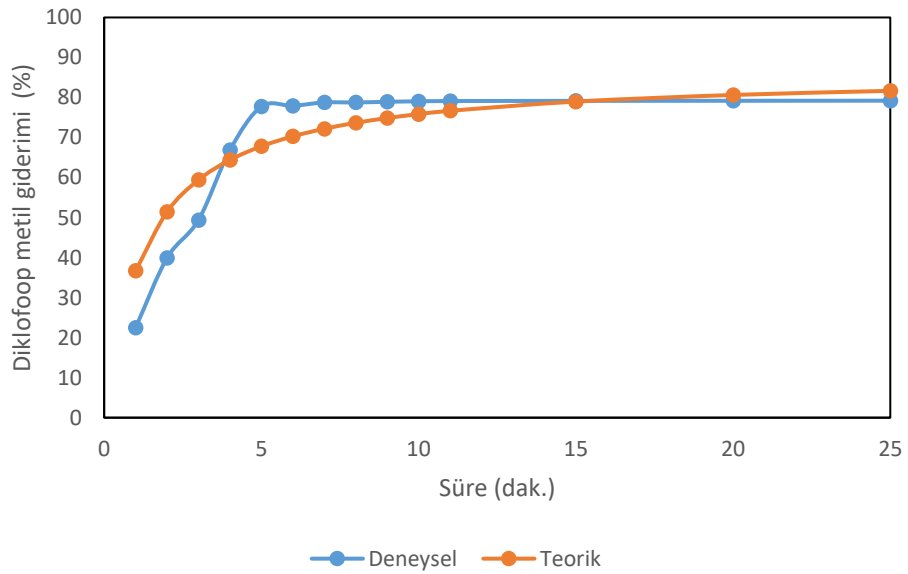
Tablo 4.31. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için Pseudo ikinci derece kinetik modelin katsayıları

$1/C_e$	0,0581
C_e	17,2117
$1/k_2 C_e^2$	0,0782
$1/k_2$	23,16618
k_2	0,043166
R^2	0,9882

Pseudo ikinci derece kinetiği kullanılarak teorik C_t değerleri hesaplanarak deneysel ve teorik diklofop metil giderim yüzdeleri belirlenerek, değerler Tablo 4.32.'de verilmiştir. Şekil 4.29.'da gösterilen, deneysel ve teorik giderim yüzde değerleri kullanılarak çizilen grafik incelendiğinde Pseudo ikinci derece kinetiğinin Peroksi Elektrokoagülasyon ile diklofop metil giderimi kinetiğine uyum sağladığı göstermiştir.

Tablo 4.32. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için Pseudo ikinci derece kinetiğine göre hesaplanan deneysel ve teorik diklofop metil giderim yüzdesi değerleri

t (dak.)	Deneysel diklofop metil giderimi (%)	Teorik diklofop metil giderimi (%)
1	22,495	36,68379
2	39,905	51,44033
3	49,39	59,40594
4	66,885	64,3915
5	77,745	67,8058
6	77,935	70,29053
7	78,755	72,17983
8	78,765	73,66483
9	78,925	74,86275
10	79,05	75,84951
11	79,115	76,67643
15	79,155	78,97231
20	79,18	80,63216



Şekil 4.29. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için Pseudo ikinci derece kinetiğine göre diklofop metil giderim verimleri

4.5. Elektro Fenton, Foto Fenton ve Peroksi Elektrokoagülasyon Prosesleri İçin Elektriksel Enerji Tüketim Hesapları

Elektro Fenton, Foto Fenton, Peroksi Elektrokoagülasyon proseslerinin belirlenen optimum parametre değerlerinde 1 kg diklofop metil giderimi için elektriksel enerji tüketim değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamaları yaparken yararlanılan formül aşağıda verilmektedir.

$$E = UIt_p \quad (4.11)$$

Elektriksel enerjinin hesaplandığı 4.11 formülünde E, elektriksel enerji (Wh); U, hücre voltajını (V); I, akımı (A); ve t_p , proses zamanını ifade etmektedir (Tanattı, 2015).

4.5.1. Elektro Fenton prosesi için elektriksel enerji tüketim hesapları

Bölüm 4.1’de açıklanan Elektro Fenton prosesinin deneysel çalışmaları neticesinde belirlenen optimum koşullar altında 1 kg diklofop metil giderimi için hesaplanan elektriksel enerji tüketim değerleri Tablo 4.33.’de verilmiştir.

Tablo 4.33. Elektro Fenton prosesinde elektriksel enerji tüketimi (DKM=20mg/L,V=100ml,A=0,1A,Akım yoğunluğu=2,660mA/cm²,pH=11, O2 dozu=8 L/dak, NaCl=0,75 g/L)

t (dak.)	Volt	Wh/100ml	Wh/L	Giderilen DKM (mg/L)	Wh/mg DKM	kWh/mg DKM	kWh/g DKM	kWh/kg DKM
1	14,3	0,024	0,238	5,082	0,047	0,00005	0,047	46,898
3	14,3	0,072	0,715	7,139	0,100	0,00010	0,100	100,154
5	14,3	0,119	1,192	8,281	0,144	0,00014	0,144	143,904
7	15,5	0,181	1,808	9,714	0,186	0,00019	0,186	186,157
9	15,5	0,233	2,325	10,918	0,213	0,00021	0,213	212,951
11	15,5	0,284	2,842	11,593	0,245	0,00025	0,245	245,119
13	16,2	0,351	3,510	12,208	0,288	0,00029	0,288	287,516
15	16,2	0,405	4,050	13,181	0,307	0,00031	0,307	307,260
20	16,2	0,540	5,400	15,516	0,348	0,00035	0,348	348,028
25	16,2	0,675	6,750	16,758	0,403	0,00040	0,403	402,793
30	16,2	0,810	8,100	17,910	0,452	0,00045	0,452	452,261
40	16,2	1,080	10,800	17,875	0,604	0,00060	0,604	604,196
50	16,2	1,350	13,500	17,712	0,762	0,00076	0,762	762,195

Elektro Fenton prosesinde optimum şartlarda (pH=11, O₂ dozu=8 L/dak, Akım=0,1 A, NaCl=0,75 g/L) 30 dakikalık elektroliz süresinde diklofop metil giderme verimi %89,55 olup enerji tüketimi 452,261 kWh/kg DKM olarak bulunmuştur.

4.5.2. Foto Fenton prosesi için elektriksel enerji tüketim hesapları

Bölüm 4.2’de açıklanan Foto Fenton prosesinin deneysel çalışmaları neticesinde belirlenen optimum koşullar altında 1 kg diklofop metil giderimi için hesaplanan elektriksel enerji tüketim değerleri Tablo 4.34’de verilmiştir.

Tablo 4.34. Foto Fenton prosesinde elektriksel enerji tüketimi (DKM=20mg/L, V=100ml, Işıık şiddeti=18watt, pH=11, H₂O₂ dozu=100 g/L, Fe⁺² dozu=100 mg/L)

t	watt	Wh/100ml	Wh/L	Giderilen DKM (mg/L)	Wh/mg DKM	kWh/mg DKM	kWh/g DKM	kWh/kg DKM
1	18	0,3	3	4,024	0,746	0,0007	0,746	745,500
3	18	0,9	9	6,901	1,304	0,0013	1,304	1304,082
5	18	1,5	15	7,117	2,108	0,0021	2,108	2107,726
7	18	2,1	21	7,384	2,844	0,0028	2,844	2843,869
9	18	2,7	27	7,606	3,550	0,0036	3,550	3550,000
11	18	3,3	33	8,068	4,090	0,0041	4,090	4090,025
13	18	3,9	39	8,270	4,716	0,0047	4,716	4716,058
15	18	4,5	45	8,330	5,402	0,0054	5,402	5402,174
20	18	6	60	8,370	7,168	0,0072	7,168	7168,269

Foto Fenton prosesinde optimum şartlarda (pH=11, H₂O₂ dozu=100 g/L, Fe⁺² dozu=100 mg/L, ışıık şiddeti=18 watt) 20 dakikalık fotoliz süresinde diklofop metil giderme verimi %41,85 olup enerji tüketimi 7168,269 kWh/kg DKM olarak bulunmuştur.

4.5.3. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için elektriksel enerji tüketim hesapları

Bölüm 4.3’de açıklanan Peroksi Elektrokoagülasyon prosesinin deneysel çalışmaları neticesinde belirlenen optimum koşullar altında 1 kg diklofop metil giderimi için hesaplanan elektriksel enerji tüketim değerleri Tablo 4.35’de verilmiştir.

Tablo 4.35. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesinde elektriksel enerji tüketimi (DKM=20mg/L,V=100ml, pH=5, H₂O₂ dozu=500 g/L, NaCl=0,75 g/L, Akım=0,1 A, Akım yoğunluğu=2,660mA/cm²)

t (dak.)	Volt	Wh/100ml	Wh/L	Giderilen DKM (mg/L)	Wh/mg DKM	kWh/mg DKM	kWh/g DKM	kWh/kg DKM
1	24,4	0,041	0,407	4,499	0,090	0,00009	0,0904	90,390
2	24,4	0,081	0,813	7,981	0,102	0,00010	0,1019	101,909
3	24,4	0,122	1,220	9,878	0,124	0,00012	0,1235	123,507
4	24,4	0,163	1,627	13,377	0,122	0,00012	0,1216	121,602
5	24,4	0,203	2,033	15,549	0,131	0,00013	0,1308	130,769
6	24,4	0,244	2,440	15,587	0,157	0,00016	0,1565	156,541
7	24,4	0,285	2,847	15,751	0,181	0,00018	0,1807	180,729
8	24,4	0,325	3,253	15,753	0,207	0,00021	0,2065	206,522
9	24,3	0,365	3,645	15,785	0,231	0,00023	0,2309	230,915
10	24,3	0,405	4,050	15,810	0,256	0,00026	0,2562	256,167
11	24,3	0,446	4,455	15,823	0,282	0,00028	0,2816	281,552
15	24,3	0,608	6,075	15,831	0,384	0,00038	0,3837	383,741
20	24,3	0,810	8,100	15,836	0,511	0,00051	0,5115	511,493
25	24,3	1,013	10,125	15,840	0,639	0,00064	0,6392	639,205

Peroksi Elektrokoagülasyon prosesinde optimum şartlarda (pH=5, H₂O₂ dozu=500 g/L, NaCl=0,75 g/L, Akım=0,1 A) 25 dakikalık elektroliz süresinde diklofop metil giderme verimi %79,2 olup enerji tüketimi 639,205 kWh/kg DKM olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak elektrik tüketim değerleri; Elektro Fenton prosesi için %89,55 diklofop metil giderimine ulaşılan 30 dakikalık reaksiyon sonucunda 8,1 kWh/m³ DKM, Foto Fenton prosesi için %41,85 diklofop metil giderimine ulaşılan 20 dakikalık reaksiyon sonucunda 60 kWh/m³ DKM, Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için %79,2 diklofop metil giderimine ulaşılan 25 dakikalık reaksiyon sonucunda 10,125 kWh/m³ DKM olarak hesaplanmıştır. Giderilen diklofop metil miktarı ve tüketilen elektrik enerjisi değerlerine bakıldığında en ekonomik prosesin Elektro Fenton olduğu sonucuna varılmıştır.

4.6. Elektro Fenton, Foto Fenton ve Peroksi Elektrokoagülasyon Prosesleri İçin Maliyet Hesapları

Tez çalışmamızda diklofop metil gideriminin incelendiği her üç proses için maliyeti etkileyen parametreler belirlenmiştir. Bu parametrelerin 1 m³ diklofop metil içeren atık

su başına tüketim miktarı ayrı ayrı hesaplanarak birim fiyatları üzerinden dolar bazında toplam maliyet analizleri yapılmıştır. Bu hesaplar yapılırken 15.09.2022 tarihli dolar kuru değeri kullanılmıştır (1 \$ = 18,26 TL).

4.6.1. Elektro Fenton prosesi için maliyet hesabı

Elektro Fenton prosesinde maliyeti etkileyen parametreler olan elektrik enerjisi, oksijen miktarı, NaCl miktarı ve NaOH miktarının m³ atıksu başına tüketilen değerleri hesaplanmış ve toplam maliyet hesabı yapılarak Tablo 4.36’da verilmiştir. Prosesin toplam maliyeti 1570,289 \$/m³ olarak bulunmuştur.

Tablo 4.36. Elektro Fenton prosesinin maliyet analizi

Parametre	Tüketim miktarı	Birim fiyat (\$)	Maliyet (\$)
Elektrik enerjisi	8,1 kWh/m ³	0,068	0,551
O ₂	2,4 L/m ³	650,4	1560,79
NaCl	0,75 kg/m ³	11,75	8,813
NaOH	0,016 kg/m ³	8,452	0,135
Toplam maliyet			1570,289 \$/m ³

4.6.2. Foto Fenton prosesi için maliyet hesabı

Foto Fenton prosesinde maliyeti etkileyen parametreler olan elektrik enerjisi, Fe⁺² miktarı, NaOH miktarı ve H₂O₂ miktarının m³ atıksu başına tüketilen değerleri hesaplanmış ve toplam maliyet hesabı yapılarak Tablo 4.37’de verilmiştir. Prosesin toplam maliyeti 46,769 \$/m³ olarak bulunmuştur.

Tablo 4.37. Foto Fenton prosesinin maliyet analizi

Parametre	Tüketim miktarı	Birim fiyat (\$)	Maliyet (\$)
Elektrik enerjisi	60 kWh/m ³	0,068	4,08
Fe ⁺²	0,496 kg/m ³	11,4	5,654
NaOH	0,016 kg/m ³	8,452	0,135
H ₂ O ₂	1,260 L/m ³	29,29	36,9
Toplam maliyet			46,769 \$/m ³

4.6.3. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için maliyet hesabı

Peroksi Elektrokoagülasyon prosesinde maliyeti etkileyen parametreler olan elektrik enerjisi, H_2O_2 miktarı, NaCl miktarı ve HCl miktarının m^3 atıksu başına tüketilen değerleri hesaplanmış ve toplam maliyet hesabı yapılarak Tablo 4.37’de verilmiştir. Prosesin toplam maliyeti $51,641 \text{ \$/m}^3$ olarak bulunmuştur.

Tablo 4.38. Peroksi Elektrokoagülasyon prosesinin maliyet analizi

Parametre	Tüketim miktarı	Birim fiyat (\$)	Maliyet (\$)
Elektrik enerjisi	10,125 kWh/ m^3	0,068	0,688
H_2O_2	1,260 L/ m^3	29,29	36,9
NaCl	0,75 kg/ m^3	11,75	8,813
HCl	0,2 L/ m^3	26,2	5,24
Toplam maliyet			51,641 $\text{\$/m}^3$

Sonuç olarak maliyet değerleri; Elektro Fenton prosesi için %89,55 diklofop metil giderimine ulaşılan 30 dakikalık reaksiyon sonucunda $1570,289 \text{ \$/m}^3$ DKM, Foto Fenton prosesi için %41,85 diklofop metil giderimine ulaşılan 20 dakikalık reaksiyon sonucunda $46,769 \text{ \$/m}^3$ DKM, Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için %79,2 diklofop metil giderimine ulaşılan 25 dakikalık reaksiyon sonucunda $51,641 \text{ \$/m}^3$ DKM olarak hesaplanmıştır. Giderilen diklofop metil miktarı ve maliyet değerlerine bakıldığında en ekonomik prosesin Peroksi Elektrokoagülasyon olduğu sonucuna varılmıştır.

4.7. Diklofop Metil Gideriminde Oluşabilen Ara Ürünlerin İncelenmesi

Diklofop metil gideriminde proses sonunda oluşan yan ürünler hakkında fikir sahibi olabilmek adına bir dizi çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada Elektro Fenton prosesi ile 20 dak. giderimi yapılmış ve %77,579 giderimin elde edildiği diklofop metil içeren numune santrifüj edildikten sonra bir behere alınarak içerisinde bulunan su 40°C ’ye ayarlanmış vakumlu etüv içerisinde uçurulmuştur. Uçurma işlemi Nüve marka EV018 model vakumlu etüv ile gerçekleştirilmiştir. Uçurma işlemi sırasında ve sonrasında numunenin durumu Şekil 4.30 ve

Şekil 4.31.'de gösterilmiştir. Uçurulan numune, etil asetat ilavesinden sonra vortex cihazı ile tam karışım sağlanarak vial e alınmıştır. Numunenin, tüm deneylerde kullanılmış olan sıcaklık program ile GC-MS cihazında ölçümü gerçekleştirilmiştir.

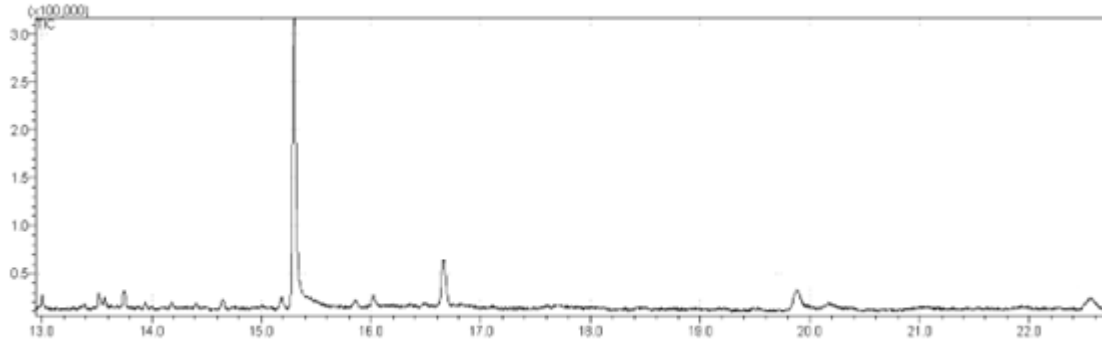


Şekil 4.30. Ara ürün inceleme çalışmalarında vakumlu etüvde numunenin suyunun uçurulma işlemi



Şekil 4.31. Suyu uçurulan numunenin durumu

GC-MS cihazında yapılan ölçüm sonucuna ait kromatogram Şekil 4.32.'de verilmiştir.



Şekil 4.32. Ara ürünlere ait kromatogram

Kromatogramda görülen her bir pikin kütle spektrumları ayrı ayrı incelenmiştir. Başlangıçtaki piklerin izotop dağılımları tamamen farklı olması nedeniyle Diklofop metil fragmentlerine benzemediği, dolayısıyla kirlilik kaynaklı ya da gaz fazında parçalanma ürünleri tarafından oluşturulan ürünler olabileceği, süre ilerledikçe fenoksisikloheksatrien ($C_{12}H_9O^*$), metil (CH_3^*), 2-(2-Fenoksietoksi)benzoat ($C_{15}H_{13}O_4^*$), 1,3-Dioksolan ($C_{10}H_{11}O_4^*$) gibi klorlarını kaybetmiş molekül parçaları, 1-Klorodibenzo-p-dioksin ($C_{12}H_7ClO_2^*$), diklorofenoksil-diol ($C_{12}H_7Cl_2O_2^*$), 2-Kloro-2,2-difenilasetik asit ($C_{14}H_{11}Cl_2O_2^*$), 5-Kloro-2-(4-klorofenoksi)fenol ($C_{12}H_8Cl_2O_2^*$), 2-Kloro-3-(4-hidroksilbutoksi)naphthokuinon ($C_{14}H_{13}ClO_4^*$), Dietilheksilftalat ($C_{24}H_{38}O_4^*$) gibi ara ürünlerin açığa çıktığı sonucuna varılmıştır. 19,875. sn'de görülen pik diklofop metil'e aittir. Yan ürünlerden bazıları Zaouak ve ark. ile Gomathi Devi ve ark. çalışmalarında buldukları ara ürünler ile benzerlik göstermektedir (Gomathi Devi ve Krishnamurthy, 2009; Zaouak ve ark., 2020).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sigma Aldrich firmasından temin edilen diklofop metil standardı belirlenen miktarda hassas terazide tartılarak asetonitril ile çözdürüldükten sonra su ile tamamlanarak belirlenen konsantrasyonda hazırlanan sentetik atıksu numunesine Elektro Fenton, Foto Fenton, Peroksi Elektrokoagülasyon prosesleri uygulanarak diklofop metil giderimine etkileri araştırılmıştır.

GC-MS cihazında sıcaklık programının belirlenmesi aşamasında farklı denemeler yapılarak en uygun sıcaklık programının şu şekilde olmasına karar verilmiştir: 80 °C’de bekleme olmadan çalışmaya başlanmış, 5 dakika beklenmiş, ardından 20 °C /dk artışla 150 °C’ye çıkılarak 2 dakika beklenmiştir. Bunu takiben 30 °C /dk hızla 225 °C maksimum sıcaklığa ulaşıp 17 dakika beklemenin ardından program sonlandırılmıştır. Kullanılan metotta enjeksiyon sıcaklığı: 225 °C, ion source sıcaklığı: 220 °C ve ,interface sıcaklığı 175 °C’dir. MS taşıyıcı gazı Helyum’dur ve kolon basıncı (kPa): 120 ,toplam akış (mL/dk): 62,8 olarak kullanılmıştır.

Belirlenen sıcaklık programı ile diklofop metil konsantrasyonu 1 mg/L ile 100 mg/L arasında olacak şekilde kalibrasyon eğrisi çizilerek doğrunun denklemi belirlenmiş ve bu doğrunun R^2 değeri 0,9992017 olarak bulunmuştur.

Ekstraksiyon çalışmaları sonucunda çözücü olarak 1:1 hacim oranında etil asetatın kullanılmasına karar verilmiştir. Vial içerisine alınan numune ile çözücünün tam karışımı için 1 dak vortex cihazında karıştırma işleminin sağlanmış, 15 dak. bekleme sonunda üst faz alınarak GC-MS cihazında belirlenen sıcaklık programı ile ölçümler yapılmıştır.

Proseslerin diklofop metil giderimi üzerine etkileri araştırılırken; Elektro Fenton prosesi için iletkenlik, pH, akım yoğunluğu, sisteme verilen O₂ miktarı, süre, Foto Fenton prosesi için pH, Fe⁺² miktarı, H₂O₂ miktarı, ışık şiddeti, süre, Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için iletkenlik pH, H₂O₂ miktarı, akım ve süre parametreleri incelenmiştir.

Diklofop metilin Elektro Fenton prosesi ile gideriminde yapılan deneysel çalışmalar sonucunda optimum değerler olarak bulunan pH=11, O₂ dozu=8 L/dak, akım yoğunluğu = 2,66 mA/cm², NaCl=0,75g/L değerleri için 30 dakikalık reaksiyon sonucunda %89,55 giderim oranına ulaşılmıştır.

Diklofop metilin Foto Fenton prosesi ile gideriminde yapılan deneysel çalışmalar sonucunda optimum değerler olarak bulunan pH=11, H₂O₂=100g/L, Fe⁺² dozu=100mg/L, ışık şiddeti=18 watt değerleri için 20 dakikalık reaksiyon sonucunda %41,85 giderim oranına ulaşılmıştır.

Diklofop metilin Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi ile gideriminde yapılan deneysel çalışmalar sonucunda optimum değerler olarak bulunan pH=5, H₂O₂=500mg/L, akım yoğunluğu = 2,66 mA/cm², NaCl=0,75 g/L değerleri için 25 dakikalık reaksiyon sonucunda %79,2 giderim oranına ulaşılmıştır.

Elektro Fenton, Foto Fenton ve Peroksi Elektrokoagülasyon prosesleri için kinetik model hesaplamaların yapıldığı ve regresyon katsayı değerleri ile oksidasyon kinetiklerinin hangi kinetik modele uyum sağladığının belirlenmesi çalışmalarında her üç prosesin oksidasyon kinetiğinin Pseudo ikinci derece kinetik modeline uyum sağladığı sonucuna varılmıştır. R² değerleri Elektro Fenton, Foto Fenton ve Peroksi Elektrokoagülasyon prosesleri için sırasıyla 0,9861, 0,9988, 0,9882 olarak hesaplanmıştır.

Elektrik tüketim değerlerinin hesaplanması çalışmasının sonucu olarak Elektro Fenton prosesi için %89,55 diklofop metil giderimine ulaşılan 30 dakikalık reaksiyon sonucunda 8,1 kWh/m³ DKM, Foto Fenton prosesi için %41,85 diklofop metil giderimine ulaşılan 20 dakikalık reaksiyon sonucunda 60 kWh/m³ DKM, Peroksi Elektrokoagülasyon prosesi için %79,2 diklofop metil giderimine ulaşılan 25 dakikalık reaksiyon sonucunda 10,125 kWh/m³ DKM değerleri elde edilmiştir. Giderilen diklofop metil miktarı ve tüketilen elektrik enerjisi değerleri açısından en ekonomik prosesin Elektro Fenton olduğu sonucuna varılmıştır.

Maliyet hesaplanması çalışmasının sonucu olarak Elektro Fenton prosesi için %89,55 diklofop metil giderimine ulaşılan 30 dakikalık reaksiyon sonucunda 1570,289 \$/m³ DKM, Foto Fenton prosesi için %41,85 diklofop metil giderimine ulaşılan 20 dakikalık reaksiyon sonucunda 46,769 \$/m³ DKM, Peroksi Elektrokoagülasyon

prosesi için %79,2 diklofop metil giderimine ulaşılan 25 dakikalık reaksiyon sonucunda 51,641 \$/m³ DKM değerleri elde edilmiştir. Giderilen diklofop metil miktarı ve maliyet değerlerine bakıldığında en ekonomik prosesin Peroksi Elektrokoagülasyon olduğu sonucuna varılmıştır.

Ara ürünler hakkında bilgi sahibi olunması için yapılan çalışmada elde edilen koromatogramdaki pikler incelendiğinde Başlangıçtaki piklerin izotop dağılımları tamamen farklı olması nedeniyle Diklofop metil fragmentlerine benzemediği, dolayısıyla kirlilik kaynaklı ya da gaz fazında parçalanma ürünleri tarafından oluşturulan ürünler olabileceği, süre ilerledikçe fenoksisikloheksatrien (C₁₂H₉O[•]), metil (CH₃[•]), 2-(2-Fenoksietoksi)benzoat (C₁₅H₁₃O₄[•]), 1,3-Dioksolan (C₁₀H₁₁O₄[•]) gibi klorlarını kaybetmiş molekül parçaları, 1-Klorodibenzo-p-dioksin (C₁₂H₇ClO₂[•]), diklorofenoksil-diol (C₁₂H₇Cl₂O₂[•]), 2-Kloro-2,2-difenilasetik asit (C₁₄H₁₁Cl₂O₂[•]), 5-Kloro-2-(4-klorofenoksi)fenol (C₁₂H₈Cl₂O₂[•]), 2-Kloro-3-(4-hidroksilbutoksi) naphthokuinon (C₁₄H₁₃ClO₄[•]), Dietilheksilftalat (C₂₄H₃₈O₄[•]) gibi ara ürünlerin açığa çıktığı sonucuna varılmıştır.

Literatürde diklofop metilin su ortamından giderimi konusunda yapılan çalışmalar sınırlıdır. Farklı ileri oksidasyon teknikleri kullanılarak diklofop metilin su ortamından arıtımı konusunda çalışmalar yapılarak bu boşluk kapatılabilir.



KAYNAKLAR

- A.Akdoğan (2012) “Pestisitlerin Önemi ve Ekosisteme Etkileri”, *Academic Food Journal*, 10(1), 125–132.
- Aaron, J. J. ve Oturan, M. A. (2001) “New photochemical and electrochemical methods for the degradation of pesticides in aqueous media. Environmental applications”, *Turkish Journal of Chemistry*, 25(4), 509–520.
- Abdessalem, A. K., Bellakhal, N., Oturan, N., Dachraoui, M. ve Oturan, M. A. (2010) “Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes”, *Desalination*, 250(1), 450–455.
- Abdessalem, A. K., Oturan, N., Bellakhal, N., Dachraoui, M. ve Oturan, M. A. (2008) “Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 78(3–4), 334–341.
- Ahmadzadeh, S. ve Dolatabadi, M. (2018) “Modeling and kinetics study of electrochemical peroxidation process for mineralization of bisphenol A; a new paradigm for groundwater treatment”, *Journal of Molecular Liquids*, 254, 76–82.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. ve Marotta, R. (1999) “Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery”, *Catalysis Today*, 53(1), 51–59.
- Antonarakis, S., Triantis, T. M., Papaconstantinou, E. ve Hiskia, A. (2010) “Photocatalytic degradation of lindane by polyoxometalates: Intermediates and mechanistic aspects”, *Catalysis Today*, 151(1–2), 119–124.
- Anwar, S., Liaquat, F., Khan, Q. M., Khalid, Z. M. ve Iqbal, S. (2009) “Biodegradation of chlorpyrifos and its hydrolysis product 3,5,6-trichloro-2-pyridinol by *Bacillus pumilus* strain C2A1”, *Journal of Hazardous Materials*, 168(1), 400–405.
- Aquino Neto, S. ve de Andrade, A. R. (2009) “Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA® compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect”, *Electrochimica Acta*, 54(7), 2039–2045.
- Arapoglou, D., Vlyssides, A., Israilides, C., Zorpas, A. ve Karlis, P. (2003) “Detoxification of methyl-parathion pesticide in aqueous solutions by electrochemical oxidation”, *Journal of Hazardous Materials*, 98(1–3), 191–199.
- Autin, O., Hart, J., Jarvis, P., MacAdam, J., Parsons, S. A. ve Jefferson, B. (2012) “Comparison of UV/H₂O₂ and UV/TiO₂ for the degradation of metaldehyde: Kinetics and the impact of background organics”, *Water Research*, 46(17), 5655–5662.
- Babuponnusami, A. ve Muthukumar, K. (2012) “Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes”, *Chemical Engineering Journal*, 183, 1–9.

- Badawy, M. I., Ghaly, M. Y. ve Gad-Allah, T. A. (2006) “Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater”, *Desalination*, 194(1–3), 166–175.
- Bashir, M. J., Lim, J. H., Abu Amr, S. S., Wong, L. P. ve Sim, Y. L. (2019) “Post treatment of palm oil mill effluent using electro-coagulation-peroxidation (ECP) technique”, *Journal of Cleaner Production*, 208(2019), 716–727.
- Bejankiwar, R., Lalman, J. A., Seth, R. ve Biswas, N. (2005) “Electrochemical degradation of 1,2-dichloroethane (DCA) in a synthetic groundwater medium using stainless-steel electrodes”, *Water Research*, 39(19), 4715–4724.
- Benhadji, A. ve Ahmed, M. T. (2019) “Detergent Removal from Rinsing Water by Peroxi Electrocoagulation Process”, *International Journal of Environmental and Ecological Engineering*, 13(10), 607–610.
- Bojanowska-Czajka, A., Drzewicz, P., Zimek, Z., Nichipor, H., Nałecz-Jawecki, G., Sawicki, J., Kozyra, C. ve Trojanowicz, M. (2007) “Radiolytic degradation of pesticide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA)-Experimental data and kinetic modelling”, *Radiation Physics and Chemistry*, 76(11–12), 1806–1814.
- Borrás, C., Laredo, T., Mostany, J. ve Scharifker, B. R. (2004) “Study of the oxidation of solutions of p-chlorophenol and p-nitrophenol on Bi-doped PbO₂ electrodes by UV-Vis and FTIR in situ spectroscopy”, *Electrochimica Acta*, 49(4), 641–648.
- Boussahel, R., Harik, D., Mammar, M. ve Lamara-Mohamed, S. (2007) “Degradation of obsolete DDT by Fenton oxidation with zero-valent iron”, *Desalination*, 206(1–3), 369–372.
- Boysan, F. ve Çavunt, A. (2021) “Investigation of bisphenol a removal using peroxy electrocoagulation method”, *Desalination and Water Treatment*, 222, 426–433.
- Brillas, E., Baños, M. Á. ve Garrido, J. A. (2003) “Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton”, *Electrochimica Acta*, 48(12), 1697–1705.
- Brillas, E. ve Casado, J. (2002) “Aniline degradation by Electro-Fenton® and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment”, *Chemosphere*, 47(3), 241–248.
- Brillas, E., Mur, E., Sauleda, R., Sánchez, L., Peral, J., Domènech, X. ve Casado, J. (1998) “Aniline mineralization by AOP's: Anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 16(1), 31–42.
- Brillas, E., Sirés, I. ve Oturan, M. A. (2009) “Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry”, *Chemical Reviews*, 109(12), 6570–6631.
- Bukowska, B., Rychlik, B., Krokosz, A. ve Michałowicz, J. (2008) “Phenoxyherbicides induce production of free radicals in human erythrocytes: Oxidation of dichlorodihydrofluorescein and dihydrorhodamine 123 by 2,4-D-Na and MCPA-Na”, *Food and Chemical Toxicology*, 46(1), 359–367.

- Cai, X., Liu, W. ve Sheng, G. (2008) “Enantioselective degradation and ecotoxicity of the chiral herbicide diclofop in three freshwater alga cultures”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(6), 2139–2146.
- Cai, X., Ye, J., Sheng, G. ve Liu, W. (2009) “Time-dependent degradation and toxicity of diclofop-methyl in algal suspensions”, *Environmental Science and Pollution Research*, 16(4), 459–465.
- Cao, Z., Huang, Y., Xiao, J., Cao, H., Peng, Y., Chen, Z., Liu, F., Wang, H., Liao, X. ve Lu, H. (2020) “Exposure to diclofop-methyl induces cardiac developmental toxicity in zebrafish embryos”, *Environmental Pollution*, 259, 113926.
- Chaliha, S. ve Bhattacharyya, K. G. (2008) “Catalytic wet oxidation of 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol in water with Mn(II)-MCM41”, *Chemical Engineering Journal*, 139(3), 575–588.
- Chan, K. H. ve Chu, W. (2003) “The system design of atrazine oxidation by catalytic oxidation process through a kinetic approach”, *Water Research*, 37(16), 3997–4003.
- Chelme-Ayala, P., El-Din, M. G. ve Smith, D. W. (2010) “Degradation of bromoxynil and trifluralin in natural water by direct photolysis and UV plus H₂O₂ advanced oxidation process”, *Water Research*, 44(7), 2221–2228.
- Chen, W. S. ve Lin, S. Z. (2009) “Destruction of nitrotoluenes in wastewater by Electro-Fenton oxidation”, *Journal of Hazardous Materials*, 168(2–3), 1562–1568.
- Crittenden, J. C., Liu, J., Hand, D. W. ve Perram, D. L. (1997) “Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water”, *Water Research*, 31(3), 429–438.
- D’Ascenzo, G., Gentili, A., Marchese, S. ve Daniela Perret (1998) “Determination of arylphenoxypropionic herbicides in water by liquid chromatography-electrospray mass spectrometry”, *Journal of Chromatography A*, 813(2), 285–297.
- Dai, Q., Lei, L. ve Zhang, X. (2008) “Enhanced degradation of organic wastewater containing p-nitrophenol by a novel wet electrocatalytic oxidation process: Parameter optimization and degradation mechanism”, *Separation and Purification Technology*, 61(2), 123–129.
- Dalla Villa, R. ve Pupo Nogueira, R. F. (2006) “Oxidation of p,p'-DDT and p,p'-DDE in highly and long-term contaminated soil using Fenton reaction in a slurry system”, *Science of the Total Environment*, 371(1–3), 11–18.
- De, A. K., Chaudhuri, B., Bhattacharjee, S. ve Dutta, B. K. (1999) “Estimation of (·)OH radical reaction rate constants for phenol and chlorinated phenols using UV/H₂O₂ photo-oxidation”, *Journal of Hazardous Materials*, 64(1), 91–104.
- Deng, S., Chen, Y., Wang, D., Shi, T., Wu, X., Ma, X., Li, X., Hua, R., Tang, X. ve Li, Q. X. (2015) “Rapid biodegradation of organophosphorus pesticides by *Stenotrophomonas* sp: G1”, *Journal of Hazardous Materials*, 297, 17–24.

- Dominguez, C. M., Oturan, N., Romero, A., Santos, A. ve Oturan, M. A. (2018) "Optimization of electro-Fenton process for effective degradation of organochlorine pesticide lindane", *Catalysis Today*, 313(October 2017), 196–202.
- Ebru Çokay, F. Ş. (2006) "Toksik kirleticilerin ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı", *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8(2), 1–9.
- El-Sheikh, A. H., Al-Degs, Y. S., Newman, A. P. ve Lynch, D. E. (2007) "Oxidized activated carbon as support for titanium dioxide in UV-assisted degradation of 3-chlorophenol", *Separation and Purification Technology*, 54(1), 117–123.
- Eren, Z. (2018) "Su Kaynaklarındaki İlaç Kalıntılarının İleri Oksidasyon Yöntemleri ile Arıtlabilirliğinin İncelenmesi", *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 6(3), 1–1.
- Farajzadeh, M. A., Afshar Mogaddam, M. R. ve Aghanassab, M. (2016) "Deep eutectic solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction", *Analytical Methods*, 8(12), 2576–2583.
- Farajzadeh, M. A., Yadeghari, A. ve Khoshmaram, L. (2017) "Combination of dispersive solid phase extraction and dispersive liquid-liquid microextraction for extraction of some aryloxy pesticides prior to their determination by gas chromatography", *Microchemical Journal*, 131, 182–191.
- Farré, M. J., Franch, M. I., Malato, S., Ayllón, J. A., Peral, J. ve Doménech, X. (2005) "Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation", *Chemosphere*, 58(8), 1127–1133.
- Feakin, S. J., Blackburn, E. ve Burns, R. G. (1994) "Biodegradation of s-triazine herbicides at low concentrations in surface waters", *Water Research*, 28(11), 2289–2296.
- Francisco J Real, F Javier Benitez, J. L. A. and M. G. (2007) "Removal of diazinon by various advanced oxidation processes", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 82(5), 566–574.
- García-Molina, V., Kallas, J. ve Esplugas, S. (2007) "Wet oxidation of 4-chlorophenol. Kinetic study", *Chemical Engineering Journal*, 126(1), 59–65.
- García-Molina, V., López-Arias, M., Florczyk, M., Chamarro, E. ve Esplugas, S. (2005) "Wet peroxide oxidation of chlorophenols", *Water Research*, 39(5), 795–802.
- Gelder, Â. De, Smits, J. M. M., Gal, A. W. ve Spek, A. L. (2001) "Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study", 21(Cl), 41–47.
- Ghanbari, F. ve Moradi, M. (2015) "A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: Electrical energy consumption and biodegradability improvement", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 499–506.
- Göktürk, F. A. (2007) "Pestisit endüstrisi atıksularının fenton prosesi ile arıtımı", *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi*.

- Gomathi Devi, L. ve Krishnamurthy, G. (2009) "TiO₂/BaTiO₃-assisted photocatalytic mineralization of diclofop-methyl on UV-light irradiation in the presence of oxidizing agents", *Journal of Hazardous Materials*, 162(2–3), 899–905.
- Gozzi, F., Machulek, A., Ferreira, V. S., Osugi, M. E., Santos, A. P. F., Nogueira, J. A., Dantas, R. F., Esplugas, S. ve de Oliveira, S. C. (2012) "Investigation of chlorimuron-ethyl degradation by Fenton, photo-Fenton and ozonation processes", *Chemical Engineering Journal*, 210, 444–450.
- Gu, X., Lu, Y., Wang, P., Dang, Z. ve Zhou, Z. (2010) "Enantioselective degradation of diclofop-methyl in cole (*Brassica chinensis* L.)", *Food Chemistry*, 121(1), 264–267.
- Gupta, V. K., Ali, I., Suhas ve Saini, V. K. (2006) "Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes", *Journal of Colloid and Interface Science*, 299(2), 556–563.
- Gupta, V. K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S. ve Nayak, A. (2011) "Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire", *Water Research*, 45(13), 4047–4055.
- Gutiérrez-Ortiz, J. I., López-Fonseca, R., Aurrekoetxea, U. ve González-Velasco, J. R. (2003) "Low-temperature deep oxidation of dichloromethane and trichloroethylene by H-ZSM-5-supported manganese oxide catalysts", *Journal of Catalysis*, 218(1), 148–154.
- Huang, K. C., Hoag, G. E., Chheda, P., Woody, B. A. ve Dobbs, G. M. (2002) "Chemical oxidation of trichloroethylene with potassium permanganate in a porous medium", *Advances in Environmental Research*, 7(1), 217–229.
- Ignatowicz, K. (2011) "A mass transfer model for the adsorption of pesticide on coconut shell based activated carbon", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54(23–24), 4931–4938.
- Irmak, S., Yavuz, H. I. ve Erbatur, O. (2006) "Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes", *Applied Catalysis B: Environmental*, 63(3–4), 243–248.
- Jain, S., Yamgar, R. ve Jayaram, R. V. (2009) "Photolytic and photocatalytic degradation of atrazine in the presence of activated carbon", *Chemical Engineering Journal*, 148(2–3), 342–347.
- Jang, S. J., Kim, M. S. ve Kim, B. W. (2005) "Photodegradation of DDT with the photodeposited ferric ion on the TiO₂ film", *Water Research*, 39(10), 2178–2188.
- Jiang, C. C. ve Zhang, J. F. (2007) "Progress and prospect in electro-Fenton process for wastewater treatment", *Journal of Zhejiang University: Science A*, 8(7), 1118–1125.
- Jinling, D., Peng, X. U., Peng, W., Yuele, L. U., Dahai, L. U. ve Zhiqiang, Z. (2010) "Environmental behavior of the chiral aryloxyphenoxypropionate herbicide diclofop-methyl and diclofop: Enantiomerization and enantioselective degradation in soil", *Environmental Science and Technology*, 44(6), 2042–2047.

- Katıp, A. (2019) “Araştırma Makalesi / Research Article Bursa İli Tarımsal Pestisit Kullanımının Değerlendirilmesi”, 8(1), 197–205.
- Khataee, A. R., Vatanpour, V. ve Amani Ghadim, A. R. (2009) “Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO₂, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: A comparative study”, *Journal of Hazardous Materials*, 161(2–3), 1225–1233.
- Kipopoulou, A. M., Zouboulis, A., Samara, C. ve Kouimtzis, T. (2004) “The fate of lindane in the conventional activated sludge treatment process”, *Chemosphere*, 55(1), 81–91.
- Kiss, A., Rapi, S. ve Csutorás, C. (2007) “GC/MS studies on revealing products and reaction mechanism of photodegradation of pesticides”, *Microchemical Journal*, 85(1), 13–20.
- Knauss, K. G., Dibley, M. J., Leif, R. N., Mew, D. A. ve Aines, R. D. (1999) “Aqueous oxidation of trichloroethene (TCE): A kinetic analysis”, *Applied Geochemistry*, 14(4), 531–541.
- Koh, I. O. ve Thiemann, W. (2001) “Study of photochemical oxidation of standard chlorinated paraffins and identification of degradation products”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 139(2–3), 205–215.
- Krajčovič, J., Čík, G., Végh, D. ve Šeršēn, F. (1999) “Synthesis of the copolymer of 2,3-di(1-tridecyl)thieno[3,4-b]pyrazine with 3-dodecylthiophene using the chemical oxidation with iron trichloride”, *Synthetic Metals*, 105(2), 79–84.
- Kusvuran, E. ve Erbatur, O. (2004) “Degradation of aldrin in adsorbed system using advanced oxidation processes: Comparison of the treatment methods”, *Journal of Hazardous Materials*, 106(2–3), 115–125.
- Lafi, W. K. ve Al-Qodah, Z. (2006) “Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions”, *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 489–497.
- Laganà, A., Fago, G. ve Marino, A. (1998) “Determination of aryloxyphenoxypropionic acid herbicides in water using different solid-phase extraction procedures and liquid chromatography-diode array detection”, *Journal of Chromatography A*, 796(2), 309–318.
- Lawrence, J. R., Hendry, M. J., Zanyk, B. N. ve Wolfaardt, G. M. (1995) “Transport and fate of the herbicide diclofop-methyl in a large-scale physical model”, *Journal of Contaminant Hydrology*, 19(1), 69–83.
- Li, J. M., Meng, X. G., Hu, C. W., Du, J. ve Zeng, X. C. (2009) “Oxidation of 4-chlorophenol catalyzed by Cu(II) complexes under mild conditions: Kinetics and mechanism”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 299(1–2), 102–107.
- Li, R., Yang, C., Chen, H., Zeng, G., Yu, G. ve Guo, J. (2009) “Removal of triazophos pesticide from wastewater with Fenton reagent”, *Journal of Hazardous Materials*, 167(1–3), 1028–1032.

- Li, S., Yang, Y., Zheng, H., Zheng, Y., Jing, T., Ma, J., Nan, J., Leong, Y. K. ve Chang, J. S. (2022) "Advanced oxidation process based on hydroxyl and sulfate radicals to degrade refractory organic pollutants in landfill leachate", *Chemosphere*, 297(March), 134214.
- Li, W. kui, Zhang, H. xia ve Shi, Y. ping (2018) "Simultaneous determination of bifenox, dichlobenil and diclofop methyl by hollow carbon nanospheres enhanced magnetic carboxylic multi-walled carbon nanotubes", *Analytica Chimica Acta*, 1011, 40–49.
- Li, X., Ke, M., Zhang, M., Peijnenburg, W. J. G. M., Fan, X., Xu, J., Zhang, Z., Lu, T., Fu, Z. ve Qian, H. (2018) "The interactive effects of diclofop-methyl and silver nanoparticles on *Arabidopsis thaliana*: Growth, photosynthesis and antioxidant system", *Environmental Pollution*, 232, 212–219.
- Li, Y., Zhang, P., Wu, M., Liu, W., Yi, Z., Yang, M., Zhang, J., Zhang, G. ve Bai, Z. (2009) "An effective oxidation of 2,3,6-trimethylphenol to 2,3,5-trimethylbenzoquinone using Fenton's reagent under mild conditions", *Chemical Engineering Journal*, 146(2), 270–274.
- Lomnicki, S., Lichtenberger, J., Xu, Z., Waters, M., Kosman, J. ve Amiridis, M. D. (2003) "Catalytic oxidation of 2,4,6-trichlorophenol over vanadia/titania-based catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 46(1), 105–119.
- Losito, I., Amorisco, A. ve Palmisano, F. (2008) "Electro-Fenton and photocatalytic oxidation of phenyl-urea herbicides: An insight by liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry", *Applied Catalysis B: Environmental*, 79(3), 224–236.
- Lu, M. C., Chen, J. N. ve Chang, C. P. (1997) "Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorvos insecticide with Fenton's reagent", *Chemosphere*, 35(10), 2285–2293.
- Lu, M. C., Chen, J. N. ve Chang, C. P. (1999) "Oxidation of dichlorvos with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst", *Journal of Hazardous Materials*, 65(3), 277–288.
- Luo, M., Liu, D., Zhao, L., Han, J., Liang, Y., Wang, P. ve Zhou, Z. (2014) "A novel magnetic ionic liquid modified carbon nanotube for the simultaneous determination of aryloxyphenoxy-propionate herbicides and their metabolites in water", *Analytica Chimica Acta*, 852, 88–96.
- Malakootian, M., Jaafarzadeh, N. ve Dehdarirad, A. (2016) "Efficiency investigation of photo-fenton process in removal of sodium dodecyl sulphate from aqueous solutions", *Desalination and Water Treatment*, 57(51), 24444–24449.
- Martínez-Huitle, C. A. ve Brillas, E. (2009) "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review", *Applied Catalysis B: Environmental*, 87(3–4), 105–145.
- Martínez, S. S. ve Bahena, C. L. (2009) "Chlorbromuron urea herbicide removal by electro-Fenton reaction in aqueous effluents", *Water Research*, 43(1), 33–40.

- Martins, A. F., Wilde, M. L., Vasconcelos, T. G. ve Henriques, D. M. (2006) "Nonylphenol polyethoxylate degradation by means of electrocoagulation and electrochemical Fenton", *Separation and Purification Technology*, 50(2), 249–255.
- Matucha, M., Forczek, S. T., Gryndler, M., Uhlířová, H., Fuksová, K. ve Schröder, P. (2003) "Trichloroacetic acid in Norway spruce/soil-system I. Biodegradation in soil", *Chemosphere*, 50(3), 303–309.
- Maurino, V., Minero, C., Pelizzetti, E. ve Vincenti, M. (1999) "Photocatalytic transformation of sulfonylurea herbicides over irradiated titanium dioxide particles", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 151(1–2), 329–338.
- Memon, G. Z., Bhanger, M. I., Akhtar, M., Talpur, F. N. ve Memon, J. R. (2008) "Adsorption of methyl parathion pesticide from water using watermelon peels as a low cost adsorbent", *Chemical Engineering Journal*, 138(1–3), 616–621.
- Mengüç, Ç. (2018) "Herbisit Toksisitesi ve Yabancı Otlara Karşı Alternatif Mücadele Stratejileri Çağlar MENGÜÇ", *Turkish Journal of Weed Science*, 21(1), 61–73.
- Mir-Tutusaus, J. A., Masis-Mora, M., Corcellas, C., Eljarrat, E., Barceló, D., Sarrà, M., Caminal, G., Vicent, T. ve Rodríguez-Rodríguez, C. E. (2014) "Degradation of selected agrochemicals by the white rot fungus *Trametes versicolor*", *Science of the Total Environment*, 500–501, 235–242.
- Muff, J., Andersen, C. D., Erichsen, R. ve Soegaard, E. G. (2009) "Electrochemical treatment of drainage water from toxic dump of pesticides and degradation products", *Electrochimica Acta*, 54(7), 2062–2068.
- Nidheesh, P. V. (2018) "Removal of organic pollutants by peroxicoagulation", *Environmental Chemistry Letters*, 16(4), 1283–1292.
- Nidheesh, P. V. ve Gandhimathi, R. (2012) "Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview", *Desalination*, 299, 1–15.
- Nidheesh, P. V. ve Gandhimathi, R. (2014) "Electrolytic removal of Rhodamine B from aqueous solution by peroxicoagulation process", *Environmental Science and Pollution Research*, 21(14), 8585–8594.
- Orçun Gürkan (2007) *Avrupa Birliği'nde bitki koruma ve alanındaki gelişmelere ve Türkiye*.
- Ormad, M. P., Miguel, N., Claver, A., Matesanz, J. M. ve Ovelleiro, J. L. (2008) "Pesticides removal in the process of drinking water production", *Chemosphere*, 71(1), 97–106.
- Ormad, P., Cortés, S., Puig, A. ve Ovelleiro, J. L. (1997) "Degradation of organochloride compounds by O₃ and O₃H₂O₂", *Water Research*, 31(9), 2387–2391.
- Oturan, M. A. (2000) "Ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2,4-D", *Journal of Applied Electrochemistry*, 30(4), 475–482.

- Oturan, M. A. ve Aaron, J. J. (2014) “Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577–2641.
- Oturan, M. A., Oturan, N., Lahitte, C. ve Trevin, S. (2001) “Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton’s reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 507(1–2), 96–102.
- Oturan, N., Trajkovska, S., Oturan, M. A., Couderchet, M. ve Aaron, J. J. (2008) “Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process ‘electro-Fenton’”, *Chemosphere*, 73(9), 1550–1556.
- Özcan, A., Şahin, Y. ve Oturan, M. A. (2008) “Removal of protham from water by using electro-Fenton technology: Kinetics and mechanism”, *Chemosphere*, 73(5), 737–744.
- Palut, D., Ludwicki, J. K., Kostka, G., Kopeć-Szlęzak, J., Wiadrowska, B. ve Lembowicz, K. (2001) “Studies of early hepatocellular proliferation and peroxisomal proliferation in Wistar rats treated with herbicide diclofop”, *Toxicology*, 158(3), 119–126.
- Parra, S., Stanca, S. E., Guasaquillo, I. ve Ravindranathan Thampi, K. (2004) “Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(2), 107–116.
- Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M. A., Giménez, J. ve Esplugas, S. (2004) “Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 47(4), 219–256.
- Pérez, M. H., Peñuela, G., Maldonado, M. I., Malato, O., Fernández-Ibáñez, P., Oller, I., Gernjak, W. ve Malato, S. (2006) “Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 64(3–4), 272–281.
- Petit, F., Le Goff, P., Cravédi, J. P., Valotaire, Y. ve Pakdel, F. (1997) “Two complementary bioassays for screening the estrogenic potency of xenobiotics: Recombinant yeast for trout estrogen receptor and trout hepatocyte cultures”, *Journal of Molecular Endocrinology*, 19(3), 321–335.
- de Pinho, G. P., Neves, A. A., de Queiroz, M. E. L. R. ve Silvério, F. O. (2010) “Optimization of the liquid-liquid extraction method and low temperature purification (LLE-LTP) for pesticide residue analysis in honey samples by gas chromatography”, *Food Control*, 21(10), 1307–1311.
- Poyatos, J. M., Muñoz, M. M., Almecija, M. C., Torres, J. C., Hontoria, E. ve Osorio, F. (2010) “Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art”, *Water Air Soil Pollution*, 205, 187–204.
- Qasem, J. R. (2007) “Chemical control of wild-oat (*Avena sterilis* L.) and other weeds in wheat (*Triticum durum* Desf.) in Jordan”, *Crop Protection*, 26(8), 1315–1324.
- Qiang, Z., Chang, J. H. ve Huang, C. P. (2003) “Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes”, *Water Research*, 37(6), 1308–1319.

- Quintana, J. B., Rodil, R., Muniategui-Lorenzo, S., López-Mahía, P. ve Prada-Rodríguez, D. (2007) “Multiresidue analysis of acidic and polar organic contaminants in water samples by stir-bar sorptive extraction-liquid desorption-gas chromatography-mass spectrometry”, *Journal of Chromatography A*, 1174(1–2), 27–39.
- Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F. R. ve Silva, A. M. T. (2015) “An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU”, *Environment International*, 75, 33–51.
- Rodríguez, S. M., Gálvez, J. B., Maldonado Rubio, M. I., Ibáñez, P. F., Gernjak, W. ve Alberola, I. O. (2005) “Treatment of chlorinated solvents by TiO₂ photocatalysis and photo-Fenton: influence of operating conditions in a solar pilot plant”, *Chemosphere*, 58(4), 391–398.
- Salman, J. M., Njoku, V. O. ve Hameed, B. H. (2011) “Bentazon and carbofuran adsorption onto date seed activated carbon: Kinetics and equilibrium”, *Chemical Engineering Journal*, 173(2), 361–368.
- Saltmiras, D. A. ve Lemley, A. T. (2002) “Atrazine degradation by anodic Fenton treatment”, *Water Research*, 36(20), 5113–5119.
- Sanz-Asensio, J., Plaza-Medina, M., Martínez-Soria, M. T. ve Pérez-Clavijo, M. (1999) “Study of photodegradation of the pesticide ethiofencarb in aqueous and non-aqueous media, by gas chromatography-mass spectrometry”, *Journal of Chromatography A*, 840(2), 235–247.
- Saritha, P., Aparna, C., Himabindu, V. ve Anjaneyulu, Y. (2007) “Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2-nitrophenol”, *Journal of Hazardous Materials*, 149(3), 609–614.
- Scribner, E. A., Thurman, E. M. ve Zimmerman, L. R. (2000) “Analysis of selected herbicide metabolites in surface and ground water of the United States”, *Science of the Total Environment*, 248(2–3), 157–167.
- Seebunrueng, K., Phosiri, P., Apitanagotinon, R. ve Srijaranai, S. (2020) “A new environment-friendly supramolecular solvent-based liquid phase microextraction coupled to high performance liquid chromatography for simultaneous determination of six phenoxy acid herbicides in water and rice samples”, *Microchemical Journal*, 152.
- Segura, C., Zaror, C., Mansilla, H. D. ve Mondaca, M. A. (2008) “Imidacloprid oxidation by photo-Fenton reaction”, *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), 679–686.
- Şengil, I. A. ve Özacar, M. (2006) “Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes”, *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 1197–1205.
- Senthilnathan, J. ve Philip, L. (2010) “Photocatalytic degradation of lindane under UV and visible light using N-doped TiO₂”, *Chemical Engineering Journal*, 161(1–2), 83–92.

- Senthilnathan, J., Younis, S. A., Kwon, E. E., Surenjan, A., Kim, K. H. ve Yoshimura, M. (2020) "An efficient system for electro-Fenton oxidation of pesticide by a reduced graphene oxide-aminopyrazine@3DNI foam gas diffusion electrode", *Journal of Hazardous Materials*, 400(April), 123323.
- Shanthi, M., Ginish, E. ve Rajamanickam, D. (2012) "Optimization of the heterogeneous photo Fenton degradation of a model pollutant, benzyl alcohol using UV/ZnO process", *Usak University Journal of Material Sciences*, 2(2), 123–136.
- Shawaqfeh, A. T. ve Al Momani, F. A. (2010) "Photocatalytic treatment of water soluble pesticide by advanced oxidation technologies using UV light and solar energy", *Solar Energy*, 84(7), 1157–1165.
- Singh, B. K., Walker, A. ve Wright, D. J. (2006) "Bioremedial potential of fenamiphos and chlorpyrifos degrading isolates: Influence of different environmental conditions", *Soil Biology and Biochemistry*, 38(9), 2682–2693.
- Sirés, I., Arias, C., Cabot, P. L., Centellas, F., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M. ve Brillas, E. (2007) "Degradation of clofibric acid in acidic aqueous medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton", *Chemosphere*, 66(9), 1660–1669.
- Sirés, I., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Brillas, E., Oturan, N. ve Oturan, M. A. (2007) "Catalytic behavior of the Fe³⁺/Fe²⁺ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene", *Applied Catalysis B: Environmental*, 72(3–4), 382–394.
- Skoumal, M., Arias, C., Cabot, P. L., Centellas, F., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M. ve Brillas, E. (2008) "Mineralization of the biocide chloroxylenol by electrochemical advanced oxidation processes", *Chemosphere*, 71(9), 1718–1729.
- Smith-Grenier, L. L. ve Adkins, A. (1996) "Degradation of diclofop-methyl by pure cultures of bacteria isolated from Manitoban soils", *Canadian Journal of Microbiology*, 42(3), 227–233.
- Sunder, M. ve Hempel, D. C. (1997) "Oxidation of tri- and perchloroethene in aqueous solution with ozone and hydrogen peroxide in a tube reactor", *Water Research*, 31(1), 33–40.
- Tadeo, J. L., Sánchez-Brunete, C., Pérez, R. A. ve Fernández, M. D. (2000) "Analysis of herbicide residues in cereals, fruits and vegetables", *Journal of Chromatography A*, 882(1–2), 175–191.
- Tanattı, N. P. (2015) *Biyodizel atıksularının elektrokoagülasyon ve ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtılabilirliği*. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Tankiewicz, M., Morrison, C. ve Biziuk, M. (2013) "Multi-residue method for the determination of 16 recently used pesticides from various chemical groups in aqueous samples by using DI-SPME coupled with GC-MS", *Talanta*, 107, 1–10.
- Tokumura, M., Nakajima, R., Znad, H. T. ve Kawase, Y. (2008) "Chemical absorption process for degradation of VOC gas using heterogeneous gas-liquid photocatalytic oxidation: Toluene degradation by photo-Fenton reaction", *Chemosphere*, 73(5), 768–775.

- Torun, H. (2017a) "Herbisitler ve Türkiye'dek ruhsatlı herbisitlerin güncel durumu", *Turkish Journal of Weed Science*, 22(1), 61–68.
- Torun, H. (2017b) "Herbisitler ve Türkiye'deki ruhsatlı herbisitlerin güncel durumu", *Turkish Journal of Weed Science*, 20(2), 61–68.
- Union, I., Pure, O. F. ve Chemistry, A. (1997) "Pesticides report 37: Chirality in synthetic agrochemicals: Bioactivity and safety consideration (Technical Report)", *Pure and Applied Chemistry*, 69(9), 2008–2025.
- Vagi, M. C. ve Petsas, A. S. (2020) "Recent advances on the removal of priority organochlorine and organophosphorus biorecalcitrant pesticides defined by Directive 2013/39/EU from environmental matrices by using advanced oxidation processes: An overview (2007-2018)", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(1).
- Ventura, A., Jacquet, G., Bermond, A. ve Camel, V. (2002) "Electrochemical generation of the Fenton's reagent: Application to atrazine degradation", *Water Research*, 36(14), 3517–3522.
- Venu, D., Gandhimathi, R., Nidheesh, P. V. ve Ramesh, S. T. (2014) "Treatment of stabilized landfill leachate using peroxicoagulation process", *Separation and Purification Technology*, 129, 64–70.
- Wang, H. ve Wang, J. (2008) "Electrochemical degradation of 2,4-dichlorophenol on a palladium modified gas-diffusion electrode", *Electrochimica Acta*, 53(22), 6402–6409.
- Wang, Q. ve Lemley, A. T. (2002) "Oxidation of diazinon by anodic Fenton treatment", *Water Research*, 36(13), 3237–3244.
- Wei, J., Feng, Y., Sun, X., Liu, J. ve Zhu, L. (2011) "Effectiveness and pathways of electrochemical degradation of pretilachlor herbicides", *Journal of Hazardous Materials*, 189(1–2), 84–91.
- Xu, Y., Feng, R., Wang, L., Dong, L., Liu, R., Lu, H. ve Wang, C. (2020) "Computational and experimental investigations on the interactions of aryloxy-phenoxy-propionate herbicides to estrogen receptor alpha in zebrafish", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 189(September 2019), 110003.
- Yahiaoui, O., Aizel, L., Lounici, H., Drouiche, N., Goosen, M. F. A., Pauss, A. ve Mameri, N. (2011) "Evaluating removal of metribuzin pesticide from contaminated groundwater using an electrochemical reactor combined with ultraviolet oxidation", *Desalination*, 270(1–3), 84–89.
- Ye, J., Zhang, Y., Chen, S., Liu, C., Zhu, Y. ve Liu, W. (2014) "Enantioselective changes in oxidative stress and toxin release in *Microcystis aeruginosa* exposed to chiral herbicide diclofop acid", *Aquatic Toxicology*, 146, 12–19.
- Yeh, C. K. J., Wu, H. M. ve Chen, T. C. (2003) "Chemical oxidation of chlorinated non-aqueous phase liquid by hydrogen peroxide in natural sand systems", *Journal of Hazardous Materials*, 96(1), 29–51.
- Yuan, S. H. ve Lu, X. H. (2005) "Comparison treatment of various chlorophenols by electro-Fenton method: Relationship between chlorine content and degradation", *Journal of Hazardous Materials*, 118(1–3), 85–92.

- Yüksel, E. (2009) *Elektrofenton yöntemiyle yüzey aktif madde içeren atıksuların arıtılması*. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yüksel, E., Şengil, I. A. ve Özacar, M. (2009) “The removal of sodium dodecyl sulfate in synthetic wastewater by peroxi-electrocoagulation method”, *Chemical Engineering Journal*, 152(2–3), 347–353.
- Z.M.Li, P.J.Shea, S. D. C. (1997) “Nitrotoluene destruction by UV-catalyzed Fenton oxidation”, 36(8), 1849–1865.
- Zaleska, A., Hupka, J., Wiergowski, M. ve Biziuk, M. (2000) “Photocatalytic degradation of lindane, p,p'-DDT and methoxychlor in an aqueous environment”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 135(2–3), 213–220.
- Zaouak, A., Noomen, A. ve Jelassi, H. (2020) “Gamma radiation induced degradation of the phenoxy acid herbicide diclofop-methyl in aqueous solutions”, *Applied Radiation and Isotopes*, 156(November 2019), 108939.
- Zhang, H., Fei, C., Zhang, D. ve Tang, F. (2007) “Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method”, *Journal of Hazardous Materials*, 145(1–2), 227–232.
- Zhang, Y. ve Pagilla, K. (2010a) “Treatment of malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation”, *Desalination*, 263(1–3), 36–44.
- Zhang, Y. ve Pagilla, K. (2010b) “Treatment of malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation”, *Desalination*, 263(1–3), 36–44.
- Zimbron, J. A. ve Reardon, K. F. (2009) “Fenton’s oxidation of pentachlorophenol”, *Water Research*, 43(7), 1831–1840.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Büşra ERDEN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lise** :2001, Sakarya Anadolu Lisesi
- **Lisans** :2005, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
- **Yükseklisans** :2008, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü

ESERLER:

- Tanattı, N.P., Şengil, İ.A., Aksu, H., Mehmetbaşoğlu, M. Ve Erden, B. 2018. Biyodizel Atıksularında MeOH ve KOİ Gideriminin Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Arıtımı, Sakarya University Journal of Science, Vol.22, 600-606.
- Sınmaz, G.K., Erden, B., Şengil, I.A. 2022. Cultivation of Chlorella vulgaris in alkaline condition for biodiesel feedstock after biological treatment of poultry slaughterhouse wastewater, International Journal of Environmental Science and Technology ,1735-1472.
- Aksu, M., Has, M., Tanattı, N.P., Erden, B., Sınmaz, G.K., Boysan, F., Şengil, İ.A. 2022. Assessment of photocatalytic n-TiO₂ /UV and n-TiO₂ /H₂O₂ /UV methods to treat DB 86, RY 145 and AV 90 dye mix containing wastewater, Desalination and Water Treatment, Vol.266, 226-235.