

**FENTON VE FOTO-FENTON ESASLI PROSESLERLE  
ORGANOFOSFORLU PESTİSİTLERİN GİDERİMİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**Safiye Hilal AZAK**



T.C.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FENTON VE FOTO-FENTON ESASLI PROSESLERLE  
ORGANOFOSFORLU PESTİSİTLERİN GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Safiye Hilal AZAK**

Doç. Dr. Seval Kutlu AKAL SOLMAZ  
(Danışman)

DOKTORA TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2012  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ ONAYI

Safiye Hilal AZAK tarafından hazırlanan “İleri Oksidasyon Prosesleri ile Sulardan Pestisit Gideriminin Araştırılması” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

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

**İkinci Danışman** :

**Başkan** : Doç. Dr. Seval K. AKAL SOLMAZ  
Uludağ Ün. Mühendislik Mimarlık Fakültesi,  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

**Üye** : Prof. Dr. İdil ARSLAN ALATON  
İstanbul Teknik Ün. İnşaat Fakültesi,  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Taner YONAR  
Uludağ Ün. Mühendislik Mimarlık Fakültesi,  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

**Üye** : Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO  
Namık Kemal Ün. Mühendislik Fakültesi,  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

**Üye** : Doç. Dr. Gökhan E. ÜSTÜN  
Uludağ Ün. Mühendislik Mimarlık Fakültesi,  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

**Prof. Dr. Kadri ARSLAN**  
**Enstitü Müdürü**


.././....

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

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

**beyan ederim.**

**17/02/2012**



**Safiye Hilal AZAK**

## ÖZET

Doktora Tezi

### FENTON VE FOTO-FENTON ESASLI PROSESLERLE ORGANOFOSFORLU PESTİSİTLERİN GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

**Safiye Hilal AZAK**

Uludağ Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

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

Organofosforlu yapıda olan Dimetoat ( $C_5H_{12}NO_3PS_2$ , 229,26 g/mol, *0,0-dimetil S-[2-(metilamino)-2-oksoetil]dityofosfat*) ve Monokrotofos ( $C_7H_{14}NO_5P$ , 223,2 g/mol, *Dimetil (E)-1-metil-2-(metilkarbamoil)vinil fosfat*), sucul ortamlar için oldukça toksik, endokrin bozucu kimyasallardır ve insan sağlığı açısından kanserojen olma riski vardır. Dimetoat (DMT) ve Monokrotofos (MCP) pestisitlerinin sudaki çözünürlüklerinin yüksek olması nedeniyle yeraltı sularına sızma potansiyeli oldukça fazladır. Artan su ihtiyacına karşılık bütün dünya ülkelerinde olduğu gibi Türkiye’de de yeraltı suları içmesuyu maksatlı kullanılmakta ve konvansiyonel arıtma sistemleri ile oldukça kompleks organik yapıdaki pestisitlerin giderimi mümkün gözükmemektedir. Fenton prosesleri pestisit gideriminde kendini kanıtlamış olan yöntemlerdir. Bu tez çalışmasında, DMT ve MCP pestisitlerinin giderimi için Fenton, Fenton benzeri, Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proseslerin verimliliği araştırılmıştır. Fenton ve Fenton benzeri proseslerde, proses bağımsız değişkenlerin DMT ve MCP’nin ayrışma ve mineralizasyon davranışı üzerindeki etkileri ve optimum proses koşulları Merkezi Kompozit Dizayn (MKD) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Proses bağımsız değişkenleri etkilerinin analitik olarak birbirleriyle karşılaştırılabilir olması için deneysel çalışma koşulları sabit alınmış ve başlangıç konsantrasyonları pestisit için 0,005-0,094 mM, Fe(II)/Fe(III) için 0,01-0,05 mM,  $H_2O_2$  için 0,05-0,25 mM, TOK için 2-17 mg/L ve reaksiyon süresi için 5-65 dk aralığında değişen proses koşullarında çalışılmıştır. Foto-Fenton prosesi olarak konvansiyonel arıtma proseslerine kolaylıkla adapte olabilecek özellikte, henüz literatürde eş bulunmayan, bu çalışma kapsamında özgün tasarlanan bir fotoreaktör kullanılmıştır. Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proseslerde, DMT ve MCP’nin ayrışma ve mineralizasyon davranışı üzerinde artan UV-A ışık şiddeti etkisinin analitik olarak karşılaştırılabilir olması için MKD kullanılarak belirlenen optimum proses koşullarında çalışılmış, optimum UV ışık şiddeti konvansiyonel optimizasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Bu çalışmada seçilen başlangıç DMT/MCP, Fe(II)/Fe(III) ve  $H_2O_2$  konsantrasyonları için, DMT ve MCP’nin ayrışma verimi ve TOK giderimi üzerinde en önemli etkiye başlangıç pestisit konsantrasyonunun sahip olduğu, Fe(II) ve Fe(III) katalizörlerinin ise Fenton reaksiyonlarını yönlendirici bir etkisi olduğu belirlenmiştir. DMT ve MCP pestisitlerinin ayrışması sonucu açığa çıkan  $PO_4^{3-}$  anyonu ile  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  iyonlarının oluşturduğu  $FeH_2PO_4^+/FeH_2PO_4^{2+}$  kompleksleri, reaksiyon kinetiğini değiştiren geciktirici etkilere neden olmuş, bu etkiler MCP ile çalışılan Fenton ve Fenton benzeri

proseslerde daha fazla görülmüştür. Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri prosesler de ise,  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin UV-A ışınması ile fotolizi DMT ve MCP ayrışma ve mineralizasyon verimini arttırmıştır. Kullanılan UV-A ışık şiddeti miktarının pestisit ayrışma ve mineralizasyon verimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin en etkin fotolizi, çalışılan bütün Foto-Fenton prosesleri için  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde gerçekleşmiştir.  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde ise artan  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  kompleksleri UV-A ışınlarını absorbe ederek uygulanan ışık şiddetinin azalmasına neden olmuştur. Fenton ve Foto-Fenton proseslerinin DMT ve MCP pestisitlerinin ayrışmasında ve TOK gideriminde daha etkin olduğu belirlenmiştir. DMT,  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s'den  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s artan UV-A ışık şiddetlerinde, MCP'ye nazaran daha kısa sürede, daha az enerji tüketerek giderilmiştir. MCP pestisitinin gideriminde Fenton ve Fenton benzeri proseslere nazaran Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proseslerin daha etkin olduğu, Foto-Fenton prosesi ile MCP'nin tamamen yok olmasının ve yüksek oranda mineralizasyonunun mümkün olduğu belirlenmiştir.  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde,  $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2 = 1/5$  molar oranında çalışılan Foto-Fenton prosesi ile 0,024 mM DMT içeren sentetik pestisit çözeltilisinden, DMT 8 dakikada tamamen giderilmiş ve 3 saatlik reaksiyon sonunda TOK konsantrasyonu 2 mg/L'nin altına indirilmiştir.  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde,  $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2 = 1/5$  molar oranında çalışılan Foto-Fenton prosesi ile 0,022 mM MCP içeren sentetik pestisit çözeltilisinden, MCP 20 dakikada tamamen giderilmiş ve 3 saatlik reaksiyon sonunda TOK konsantrasyonu 2 mg/L'nin altına indirilmiştir. Foto-Fenton prosesi ile DMT ve MCP'nin insan sağlığı ve sucul ortam açısından toksik etkilerinin tamamen giderildiği belirlenmiştir. Bu tez çalışması kapsamında tasarlanan fotoreaktörün yüksek bir performans ile çalıştığı bilimsel veriler ile kanıtlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Dimetoat, Monokrotofos, Fenton, Fenton benzeri, Foto-Fenton, Foto-Fenton benzeri

**2012, xvi + 192 sayfa.**

## ABSTRACT

PhD Thesis

### INVESTIGATION OF ORGANOPHOSPHORUS PESTICIDE REMOVAL BY FENTON AND PHOTO-FENTON BASED PROCESSES

**Safiye Hilal AZAK**

Uludağ University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Environmental Engineering

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

Dimethoate ( $C_5H_{12}NO_3PS_2$ , molecular weight of 229,3 g/mol, *O-O-dimethyl S-[2-(methylamino)-2-oxoethyl]dithioatephosphate*) and Monocrotophos ( $C_7H_{14}NO_5P$ , molecular weight of 223,2 g/mol, *Dimethyl (E)-1-methyl-2-(methylcarbamoyl)vinyl phosphate*) are organophosphate pesticides that are highly toxic for aquatic environments. They are also endocrine disrupting chemicals and a possible human carcinogen. Because Dimethoate (DMT) and Monocrotophos (MCP) are highly soluble in water, they have a great potential to leaching into groundwaters. Groundwaters are used as drinking water purposes due to increasing water demand in Turkey such as around the world and conventional treatment systems are not capable to treat the complex organic pesticides. Fenton processes have been proved its efficiency on pesticide removal. Hence in this thesis, the efficiencies of Fenton, Fenton like, Photo-Fenton and Photo-Fenton like processes were investigated to remove pesticides from waters contaminated with DMT and MCP. The interactive effects of process independent variables on pesticide degradation and mineralization behavior and the optimum conditions in the Fenton and Fenton like processes were determined by Central Composite Design (CCD). All the designed experiments were carried out under the same initial concentration ranges for pesticides between 0,005-0,094 mM, Fe(II)/Fe(III) between 0,01-0,05 mM,  $H_2O_2$  between 0,05-0,25 mM, TOC between 2-17 mg/L and the reaction time between 5-65 min in order to compare analytically the interactive effects of process independent variables on DMT and MCP degradation and mineralization behavior with each others. A new designed photoreactor that can be adaptable more easily to conventional treatment processes and something that has not been studied in the past was used as Photo-Fenton process in the experiments. In order to assess the effect of increasing UV-A light intensity on degradation/mineralization efficiency of DMT and MCP, it was studied at the optimum conditions which are determined by CCD. The optimum UV-A light intensity was determined by conventional optimization method. According to optimization data obtained for selected initial concentrations of DMT/MCP, Fe(II)/Fe(III) and  $H_2O_2$  in this study, the initial pesticide concentration has the most important effect on DMT and MCP degradation efficiencies and TOC removals and Fe(II) and Fe(III) catalysts have a driven effects on Fenton reactions. The  $FeH_2PO_4^+/FeH_2PO_4^{2+}$  complexes which are generated between  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  ions and released  $PO_4^{3-}$  are retarded the Fenton reactions and changed the reaction kinetic. The passivation effects of  $FeH_2PO_4^+/FeH_2PO_4^{2+}$  complexes are seen

more significantly in the Fenton and Fenton like processes studied with MCP. The photolysis of  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  complexes takes place under UV-A radiation enhanced the degradation and mineralization efficiencies of DMT and MCP in the Photo-Fenton and Photo-Fenton like processes. It was determined that the amount of applied UV-A light intensity has a significant effect on degradation and mineralization efficiencies of DMT and MCP. The most effective photolysis of  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  complexes are realized at  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A light intensity for each Photo-Fenton process. When the UV-A light intensity increased to  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s, additional  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  complexes absorbed the UV-A radiation so that applied UV-A light intensity was decreased. It was determined that Fenton and Photo-Fenton processes are more effective for degradation of DMT and MCP pesticides and TOC removals than the others. At the UV-A light intensity increased from  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s to  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s, DMT was disappeared in a shorter reaction time consuming lower energy than MCP. It was determined that Photo-Fenton and Photo-Fenton like processes are more satisfactorily on degradation and mineralization of MCP than Fenton and Fenton like processes, and higher mineralization of MCP and its disappearance were possible in Photo-Fenton process. DMT was disappeared in 8 minutes completely and TOC concentration was decreased under 2 mg/L after 3 h of reaction time in Photo-Fenton process studied with a synthetic solution containing 0,024 mM of DMT, applied  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s of UV-A light intensity at 1/5 molar ratio of  $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$ . MCP was disappeared in 20 minutes completely and TOC concentration was decreased under 2 mg/L after 3 h of reaction time in Photo-Fenton process studied with a synthetic solution containing 0,022 mM of MCP, applied  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s of UV-A light intensity at 1/5 molar ratio of  $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$ . Effluents from Photo-Fenton process at the conditions of DMT and MCP was treated 100% determined that toxic effects of DMT and MCP to aquatic environments and human health were eliminated completely. In this thesis, new designed photoreactor was employed in a great performance that was proven with scientific data from literature.

**Key words:** Dimethoate, Monocrotophos, Fenton, Fenton like, Photo-Fenton, Photo Fenton like

**2012, xvi +192 pages.**



## ÖNSÖZ VE/VEYA TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması, 109Y397 nolu ve “Fenton Prosesleri ile Organofosforlu Pestisit Gideriminin Araştırılması” başlıklı proje ile TÜBİTAK Çevre, Atmosfer, Yer ve Deniz Bilimleri Araştırma Grubu tarafından, Hızlı Destek Programı (1002) kapsamında desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK’a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmamda her türlü bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, destek ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Seval Kutlu AKAL SOLMAZ (U.Ü.)’a gösterdiği anlayış ve sabrından dolayı teşekkür ederim.

İş ortamımda çalışmam için her türlü imkanı sunan TÜBİTAK BUTAL Müdürü sayın Prof. Dr. Şeref GÜÇER’e gösterdiği anlayış ve sabrından dolayı teşekkür ederim.

Bu tez çalışmamda bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak destek veren Tez İzleme Komitesi değerli üyeleri sayın Prof. Dr. İdil ARSLAN ALATON (İ.T.Ü.) ve sayın Yrd. Doç. Dr. Taner YONAR (U.Ü.)’a değerli katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Deneysel dizayn çalışmalarına katkı sağlayan sayın Prof. Dr. Cevdet Demir (B.T.Ü.)’e, deneysel çalışmalarına katkı sağlayan proje ekibi çalışma arkadaşlarım sayın Doç. Dr. Gökhan E. ÜSTÜN (U.Ü.) ve sayın Çevre Müh. İbrahim ATAŞ (U.Ü.)’a, deneysel çalışmam esnasında yardımlarını esirgemeyen sayın Çevre Müh. Mecit YILDIZ (U.Ü.)’a, fotoreaktörün imalatı aşamasında her türlü teknik desteğini esirgemeyen sevgili kayınbiraderim sayın Şükrü AZAK’a, fotoreaktörün imalatını yapan sayın İbrahim CEYLAN (Ceylan Kalıp San.)’a, bu çalışmamda her türlü emeği geçen TÜBİTAK-BUTAL Kimya-Çevre Laboratuvarı birim sorumlusu sayın Çevre Müh. Anıl ÇETİNOĞLU’na ve tüm değerli mesai arkadaşlarıma, manevi desteklerini esirgemeyen sayın Orhan OKUMUŞ ve sevgili eşi sayın Nevriye OKUMUŞ’a (Elifanne Anaokulu) teşekkür ederim.

Ayrıca onunla paylaşamadığım zamanları anlayışla karşılayıp, bu tez çalışmamın bitmesini sabırla bekleyen biricik kızım Ayça AZAK’a, gösterdiği sabır ve anlayıştan dolayı sevgili eşim Metin AZAK’a, manevi desteğinden dolayı annem Naime ERENLER’e ve tüm aile bireylerine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmamı, bana doktora eğitimimi tamamlama azmi veren rahmetli babacığım Orhan ERENLER’e sonsuz sevgilerimle atfediyorum. Ruhü şad olsun...

Safiye Hilal AZAK  
17/02/2012

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR	v
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	6
2.1. Pestisitlerin Çevreye Yayılımı	6
2.2. Pestisitlerin Su Ortamlarına Taşınmasında Etken Faktörler	7
2.3. Yüzeysel ve Yer altı Sularında Tespit Edilen Pestisitler	8
2.4. Pestisitlerin Toksik, Kanserojen ve Endokrin Bozucu Etkileri	11
2.5. İçme Sularında Pestisit Kalıntıları ve Yasal Önlemler	13
2.5.1. Uluslar arası uygulamalar	13
2.5.2. Türkiye'deki uygulamalar	14
2.6. Pestisit Giderim Yöntemleri	18
2.6.1. İleri oksidasyon prosesleri	19
2.6.2. Fenton tipi prosesler	20
2.7. Fenton Tipi Prosesler ile Pestisit ve Organik Madde Giderimi Çalışmaları	22
2.8. Fenton Tipi Prosesler ile Pestisit Giderimine Etki Eden Faktörler	30
2.8.1. Reaksiyon çözültisi pH değerinin etkisi	31
2.8.2. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonunun etkisi	32
2.8.3. Fe(II)/Fe(III) konsantrasyonunun etkisi	32
2.8.4. Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> molar oranının etkisi	33
2.8.5. Pestisit konsantrasyonunun etkisi	34
2.8.6. UV-A ışınmasının etkisi	34
2.8.7. Reaksiyon çözültisindeki iyonların etkisi	34
2.9. Fenton Reaksiyonunun Durdurulması	37
3. MATERYAL ve YÖNTEM	39
3.1. Fenton Prosesleri	39
3.2. Foto-Fenton Prosesleri (Fotoreaktör)	39
3.3. Çalışılan Pestisitler	41
3.4. Kullanılan Kimyasallar	42
3.5. Analitik Yöntemler	43
3.5.1. Kimyasal aktinometri yöntemi ile UV ışık şiddetinin belirlenmesi	43
3.5.2. Pestisit konsantrasyonunun belirlenmesi	44
3.5.3. Toplam organik karbon konsantrasyonunun belirlenmesi	44
3.5.4. İyon konsantrasyonlarının belirlenmesi	45
3.5.5. Fe(II) konsantrasyonunun belirlenmesi	45
3.5.6. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonunun belirlenmesi	45
3.5.7. pH ölçümleri	46
3.6. Deneysel Yöntem	46
3.6.1. Fenton reaksiyonunu durdurma yöntemleri	46
3.6.2. Fenton tipi prosesler için deney prosedürü	47

3.6.3. MKD için başlangıç konsantrasyonlarının belirlenmesi	48
3.6.4. Merkezi kompozit dizayn yöntemi	50
3.6.5. Pestisit ayrışma ve mineralizasyon davranışının izlenmesi	53
3.6.6. Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proses koşulları	54
3.6.7. Fotoreaktör için Elektrik Enerjisi Tüketiminin Hesaplanması	56
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	58
4.1. Fenton Reaksiyonunu Durdurma Yönteminin Belirlenmesi	58
4.2. Optimum pH Değerinin Belirlenmesi	60
4.3. DMT Pestisiti için Fenton Prosesi Optimizasyonu	62
4.3.1. Optimizasyon çalışmaları	62
4.3.2. Fe(II) katalizörü ile DMT ayrışma ve mineralizasyon davranışı	69
4.4. DMT Pestisiti için Fenton benzeri Proses Optimizasyonu	73
4.4.1. Optimizasyon çalışmaları	73
4.4.2. Fe(III) katalizörü ile DMT ayrışma ve mineralizasyon davranışı	80
4.5. MCP Pestisiti için Fenton Prosesi Optimizasyonu	83
4.5.1. Optimizasyon çalışmaları	83
4.5.2. Fe(II) katalizörü ile MCP ayrışma ve mineralizasyon davranışı	89
4.6. MCP Pestisiti için Fenton benzeri Proses Optimizasyonu	91
4.6.1. Optimizasyon çalışmaları	91
4.6.2. Fe(III) katalizörü ile MCP ayrışma ve mineralizasyon davranışı	96
4.7. Fenton ve Fenton benzeri Proseslerin Değerlendirilmesi	98
4.8. DMT Pestisitinin Foto-Fenton Reaksiyonu	101
4.9. DMT Pestisitinin Foto-Fenton benzeri Reaksiyonu	106
4.10. MCP Pestisitinin Foto-Fenton Reaksiyonu	112
4.11. MCP Pestisitinin Foto-Fenton benzeri Reaksiyonu	117
4.12. UV-A Işık Şiddeti Etkisinin ve Foto-Fenton Proseslerin Değerlendirilmesi	122
4.13. Fenton ve Foto-Fenton Proseslerinin Değerlendirilmesi	129
4.14. Fotoreaktör Performansının Değerlendirilmesi	132
5. SONUÇ	134
KAYNAKLAR	139
EKLER	156
EK-1. 01 Ocak 2009 tarihinden itibaren imalatı ve ithalatı yasaklanan pestisit bileşikleri	156
EK-2. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) Literatür Araştırması	157
EK-3. DMT ile Fenton prosesi bağımlı değişkenlere ait deneysel (D) ve öngörülen (Ö) veriler (pH=3)	173
EK-4. DMT ile Fenton prosesi DMT ayrışma verimi ( $y_1$ ) için varyans analizi	174
EK-5. DMT ile Fenton prosesi $\Delta$ TOK konsantrasyonu ( $y_2$ ) için varyans analizi	175
EK-6. DMT'nin Fenton reaksiyonu süresince ölçülen konsantrasyonlar ve ayrışma/giderim verimleri (DMT=10 mg/L (0,045 mM), TOK=6,5 mg/L, Fe(II)=4,2 mg/L (0,075 mM), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =7,7 mg/L (0,225 mM), pH=3)	176
EK-7. DMT ile Fenton benzeri prosesi bağımlı değişkenlere ait deneysel (D) ve öngörülen (Ö) veriler (pH=3)	177

EK-8. DMT ile Fenton benzeri proses DMT ayrışma verimi ( $y_1$ ) için varyans analizi	178
EK-9. DMT ile Fenton benzeri proses $\Delta$ TOK konsantrasyonu ( $y_2$ ) için varyans analizi	179
EK-10. DMT'nin Fenton benzeri reaksiyonu süresince ölçülen konsantrasyonlar ve ayrışma/giderim verimleri (DMT=10 mg/L (0,045 mM), TOK=6,9 mg/L, Fe(III)=11,8 mg/L (0,21 mM), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =22,4 mg/L (0,66 mM), pH=3)	180
EK-11. MCP ile Fenton prosesi bağımlı değişkenlere ait deneysel (D) ve öngörülen (Ö) veriler (pH=3)	181
EK-12. MCP ile Fenton prosesi MCP ayrışma verimi ( $y_1$ ) için varyans analizi	182
EK-13. MCP ile Fenton prosesi $\Delta$ TOK konsantrasyonu ( $y_2$ ) için varyans analizi	183
EK-14. MCP'nin Fenton reaksiyonu süresince ölçülen konsantrasyonlar ve ayrışma/giderim verimleri (MCP=10 mg/L (0,045 mM), TOK=11,1 mg/L, Fe(II)=5,9 mg/L (0,10 mM), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =17,9 mg/L (0,52 mM), pH=3)	184
EK-15. MCP ile Fenton benzeri prosesi bağımlı değişkenlere ait deneysel (D) ve öngörülen (Ö) veriler (pH=3)	185
EK-16. MCP ile Fenton benzeri proses MCP ayrışma verimi ( $y_1$ ) için varyans analizi	186
EK-17. MCP ile Fenton benzeri proses $\Delta$ TOK konsantrasyonu ( $y_2$ ) için varyans analizi	187
EK-18. MCP'nin Fenton benzeri reaksiyonu süresince ölçülen konsantrasyonlar ve ayrışma/giderim verimleri (MCP=10 mg/L (0,045 mM), TOK=10 mg/L, Fe(III)=6,7 mg/L (0,12 mM), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =22,4 mg/L (0,66 mM), pH=3)	188
ÖZGEÇMİŞ	189

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

### Açıklama

$C_0$	Kirletici Giriş (başlangıç) konsantrasyonu
$C$	Kirletici Çıkış (son) konsantrasyonu
% C	Ayrışma Verimi
einstein/s	UV-A Işık Şiddeti
$HO^{\bullet}$	Hidroksil radikalı
$HO_2^{\bullet}$	Hidroperoksil radikali
$kWh/m^3$	1 m <sup>3</sup> kirletici içeren sudan 1. dereceden bir büyüklükle giderilen kirletici için 1 saatte tüketilen elektrik enerjisi
$kWh/kg$	1 kg kirleticinin giderimi için 1 saatte tüketilen elektrik enerjisi
$k_{görülen}$	1.dereceden (pseudo-first order) görülen hız sabiti
$k$	Ayrışma reaksiyonu hız sabiti
$r^2$	Korelasyon katsayısı
$R^2$	Belirleme katsayısı (model)
$t$	Reaksiyon ve/veya UV-A ışınma süresi
$x_1$	Başlangıç Pestisit Konsantrasyonu Bağımsız Proses Değişkeni
$x_2$	Başlangıç Fe(II)/Fe(III) Konsantrasyonu Bağımsız Proses Değişkeni
$x_3$	Başlangıç H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Konsantrasyonu Bağımsız Proses Değişkeni
$x_4$	Başlangıç Reaksiyon Süresi Bağımsız Proses Değişkeni
$y_1$	Pestisit ayrışma verimi Bağımlı Proses Değişkeni
$y_2$	Giderilen Toplam Organik Karbon (TOK) Konsantrasyonu Bağımlı Proses Değişkeni
$\Delta TOK$	Giderilen Toplam Organik Karbon konsantrasyonu

### Kısaltmalar

### Açıklama

DMT	Dimetoat
df	Serbestlik Derecesi (model)
dk	dakika
$E_{EO}$	Elektrik Enerjisi Tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )
$E_{EM}$	Elektrik Enerjisi Tüketimi (kWh/kg)
GAC	Granüler aktif karbon
GC-MS	Gaz kromatografi-kütle spektrometresi
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hidrojen peroksit
HPLC	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografi
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
L	Litre
LOD	Dedeksiyon limiti
mg	miligram
MCP	Monokrotofos
MKD	Merkezi Kompozit Dizayn
P	UV-A Lamba Gücü

PAC	Toz aktif karbon
POP	Kalıcı Organik Kirleticiler
s	saniye
SPE	Katı faz ekstraksiyonu
TOK	Toplam Organik Karbon
UNEP	Birleşmiş Milletler Çevre Programı
UV	Ultraviöle ışınması
W	UV-A Lamba Güç Birimi
YYM	Yanıt Yüzey Metodolojisi

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Pestisit-çevre etkileşimi	6
Şekil 3.1. Fotoreaktörün şematik görünümü	40
Şekil 3.2. UV-A lambalarının yerleşimleri	41
Şekil 3.3. Başlangıç TOK konsantrasyonları	50
Şekil 3.4. Çalışılan UV-A ışık şiddetleri arasındaki linearite ( $\times 10^{-6}$ einstein/s)	56
Şekil 4.1. pH değerinin pestisit ayrışma verimine etkisi (DMT=MCP=0,049 mM, Fe(II)=Fe(III)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, t=35 dk)	60
Şekil 4.2. DMT konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin DMT ayrışma verimine etkisi (Fe(II) = 0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,15 mM, pH = 3)	63
Şekil 4.3. DMT konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin TOK konsantrasyonu giderimine etkisi (Fe(II) = 0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,15 mM, pH = 3)	64
Şekil 4.4. Fe(II) ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonlarının DMT ayrışma verimine etkisi (DMT = 0,049 mM, reaksiyon süresi = 65 dk, pH = 3)	65
Şekil 4.5. Fe(II) ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonlarının DMT ayrışma verimine etkisi (DMT = 0,049 mM, reaksiyon süresi = 65 dk, pH = 3)	66
Şekil 4.6. DMT Fenton reaksiyonu (DMT=10,5 mg/L, TOK=6,5 mg/L, Fe(II)=4,2 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =7,7 mg/L, pH=3)	69
Şekil 4.7. DMT Fenton reaksiyonunda görülen başlangıç hızları (DMT=10,5 mg/L, TOK=6,5 mg/L, Fe(II)=4,2 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =7,7 mg/L, pH=3)	70
Şekil 4.8. DMT konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin DMT ayrışma verimine etkisi (Fe(III) = 0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,15 mM, pH = 3)	75
Şekil 4.9. DMT konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin TOK konsantrasyonu giderimine etkisi (Fe(III) = 0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,15 mM, pH = 3)	76
Şekil 4.10. Fe(III) ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonlarının DMT ayrışma verimine etkisi (DMT = 0,049 mM, reaksiyon süresi = 65 dk, pH = 3)	77
Şekil 4.11. Fe(III) ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonlarının TOK konsantrasyonu giderimine etkisi (DMT = 0,049 mM, reaksiyon süresi = 65 dk, pH = 3)	78
Şekil 4.12. DMT Fenton benzeri reaksiyonu (DMT=10,5 mg/L, TOK=6,9 mg/L, Fe(III)=11,8 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =22,4 mg/L, pH=3)	81
Şekil 4.13. MCP konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin MCP ayrışma verimine etkisi (Fe(II) = 0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,15 mM, pH = 3)	85
Şekil 4.14. MCP konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin TOK konsantrasyonu giderimine etkisi (Fe(II) = 0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,15 mM, pH = 3)	85
Şekil 4.15. Fe(II) ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonlarının MCP ayrışma verimine etkisi (MCP = 0,049 mM, reaksiyon süresi = 65 dk, pH = 3)	86
Şekil 4.16. Fe(II) ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonlarının TOK konsantrasyonu giderimine etkisi (MCP = 0,049 mM, reaksiyon süresi = 65 dk, pH = 3)	87

Şekil 4.17. MCP Fenton reaksiyonu (MCP=10 mg/L, TOK=11,1 mg/L, Fe(II)=5,9 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =17,9 mg/L, pH=3)	89
Şekil 4.18. MCP konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin MCP ayrışma verimine etkisi (Fe(III) = 0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,15 mM, pH = 3 )	93
Şekil 4.19. MCP konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin TOK konsantrasyonu giderimine etkisi (Fe(III) = 0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,15 mM, pH = 3)	93
Şekil 4.20. Fe(III) ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonlarının MCP ayrışma verimine etkisi (MCP = 0,049 mM, reaksiyon süresi = 35 dk, pH = 3)	95
Şekil 4.21. Fe(III) ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonlarının TOK konsantrasyonu giderimine etkisi (MCP = 0,049 mM, reaksiyon süresi = 35 dk, pH = 3)	95
Şekil 4.22. MCP Fenton benzeri reaksiyonu (MCP=10 mg/L, TOK=10 mg/L, Fe(III)=6,7 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =22,4 mg/L, pH=3)	97
Şekil 4.23. Fenton ve Fenton benzeri prosesler ile DMT ve MCP ayrışması (pH=3, Fe(II)=0,03 mM, Fe(III)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, Fenton prosesinde DMT=0,024 mM, MCP=0,022 mM, Fenton benzeri proste DMT=0,018 mM, MCP=0,015 mM)	99
Şekil 4.24. Fenton ve Fenton benzeri prosesler ile TOK giderimi (pH=3, Fe(II)=0,03 mM, Fe(III)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, Fenton prosesinde DMT=0,024 mM, MCP=0,022 mM, Fenton benzeri proste DMT=0,018 mM, MCP=0,015 mM)	99
Şekil 4.25. UV-A ışık şiddetine bağlı olarak görülen DMT giderimi (DMT=0,024 mM, Fe(II)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, pH=3)	101
Şekil 4.26. UV-A ışık şiddetinin DMT ayrışma verimine etkisi (DMT=0,024 mM, Fe(II)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, pH=3, t=5 dk)	102
Şekil 4.27. DMT için görülen Foto-Fenton prosesi reaksiyon kinetiği (DMT=0,024 mM, Fe(II)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, pH=3)	102
Şekil 4.28. DMT ayrışma reaksiyonu k (1/dk) değerleri (DMT=0,024 mM, Fe(II)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, pH=3, t=5 dk)	103
Şekil 4.29. UV-A ışık şiddetine bağlı olarak görülen TOK giderim verimleri (TOK=4 mg/L, DMT=0,024 mM, Fe(II)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, pH=3)	104
Şekil 4.30. UV-A ışık şiddetinin TOK giderimine etkisi (TOK= 4 mg/L, DMT=0,024 mM, Fe(II)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, pH=3, t=3 saat)	104
Şekil 4.31. UV-A ışık şiddetine bağlı olarak açığa çıkan PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ve NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (DMT=0,024 mM, Fe(II)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, pH=3)	105
Şekil 4.32. UV-A ışık şiddetine bağlı olarak görülen DMT giderimi (DMT=0,018 mM, Fe(III)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, pH=3)	106
Şekil 4.33. UV-A ışık şiddetinin DMT ayrışma verimine etkisi (DMT=0,018 mM, Fe(III)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, pH=3, t=5 dk)	107
Şekil 4.34. DMT için görülen Foto-Fenton benzeri prosesi reaksiyon kinetiği (DMT=0,018 mM, Fe(III)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, pH=3)	108
Şekil 4.35. DMT ayrışma reaksiyonu k (1/dk) değerleri (DMT=0,018 mM, Fe(III)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, pH=3, t=5 dk)	108



Şekil 4.36. UV-A ışık şiddetine bağlı olarak görülen TOK giderim verimleri (TOK=4 mg/L, DMT=0,018 mM, Fe(III)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, pH=3)	109
Şekil 4.37. UV-A ışık şiddetinin TOK giderimine etkisi (TOK= 4 mg/L, DMT=0,018 mM, Fe(III)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, pH=3, t=3 saat)	110
Şekil 4.38. UV-A ışık şiddetine bağlı olarak açığa çıkan PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ve NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (DMT=0,018 mM, Fe(III)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, pH=3)	110
Şekil 4.39. UV-A ışık şiddetine bağlı olarak görülen MCP giderimi (MCP=0,022 mM, Fe(II)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, pH=3)	112
Şekil 4.40. UV-A ışık şiddetinin MCP ayrışma verimine etkisi (MCP=0,022 mM, Fe(II)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, pH=3, t=5 dk)	113
Şekil 4.41. MCP için görülen Foto-Fenton prosesi reaksiyon kinetiği (MCP=0,022 mM, Fe(II)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, pH=3)	113
Şekil 4.42. MCP ayrışma reaksiyonu k (1/dk) değerleri (MCP=0,022 mM, Fe(II)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, pH=3, t=5 dk)	114
Şekil 4.43. UV-A ışık şiddetine bağlı olarak görülen TOK giderim verimleri (TOK=6 mg/L, MCP=0,022 mM, Fe(II)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, pH=3)	115
Şekil 4.44. UV-A ışık şiddetinin TOK giderimine etkisi (TOK=6 mg/L, MCP=0,022 mM, Fe(II)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, pH=3, t=3 saat)	116
Şekil 4.45. UV-A ışık şiddetine bağlı olarak açığa çıkan PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ve NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (MCP=0,022 mM, Fe(II)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, pH=3)	116
Şekil 4.46. UV-A ışık şiddetine bağlı olarak görülen MCP giderimi (MCP=0,015 mM, Fe(III)=0,05 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,05 mM, pH=3)	117
Şekil 4.47. UV-A ışık şiddetinin MCP ayrışma verimine etkisi (MCP=0,015 mM, Fe(III)=0,05 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,05 mM, pH=3, t=5 dk)	118
Şekil 4.48. MCP için görülen Foto-Fenton benzeri prosesi reaksiyon kinetiği (MCP=0,015 mM, Fe(III)=0,05 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,05 mM, pH=3)	119
Şekil 4.49. MCP ayrışma reaksiyonu k (1/dk) değerleri (MCP=0,015 mM, Fe(III)=0,05 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,05 mM, pH=3, t=5 dk)	119
Şekil 4.50. UV-A ışık şiddetine bağlı olarak görülen TOK giderim verimleri (TOK=5 mg/L, MCP=0,015 mM, Fe(III)=0,05 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,05 mM, pH=3)	120
Şekil 4.51. UV-A ışık şiddetinin TOK giderimine etkisi (TOK=5 mg/L, MCP=0,015 mM, Fe(III)=0,05 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,05 mM, pH=3, t=3 saat)	121
Şekil 4.52. UV-A ışık şiddetine bağlı olarak açığa çıkan PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ve NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (MCP=0,015 mM, Fe(III)=0,05 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,05 mM, pH=3)	121
Şekil 4.53. Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proses ile DMT ve MCP ayrışması (t= 5 dk, pH=3, Fe(II)=Fe(III)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, Foto-Fenton prosesinde DMT=0,024 mM, MCP=0,022 mM, Foto-Fenton benzeri proseste DMT=0,018 mM, MCP'nin Foto-Fenton benzeri prosesinde MCP=0,015 mM, Fe(III)=0,05 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,05 mM)	123

- Şekil 4.54. Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proses ile TOK giderimi (t=3 saat, pH=3, Fe(II)=Fe(III)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, Foto-Fenton prosesinde DMT=0,024 mM, TOK=4 mg/L, MCP=0,022 mM, TOK=6 mg/L, Foto-Fenton benzeri processte DMT=0,018 mM, TOK=4 mg/L, MCP'nin Foto-Fenton benzeri prosesinde MCP=0,015 mM, TOK=5 mg/L, Fe(III)=0,05 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,05 mM) 123
- Şekil 4.55. Fenton ve Foto-Fenton proseslerinde görülen DMT ayrışma verimleri (a) ve  $\Delta$  TOK miktarları (b), (pH=3, Fe(II)=Fe(III)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, Fenton prosesinde DMT=0,024 mM, Fenton benzeri processte DMT=0,018 mM, UV-A=16x10<sup>-6</sup> einstein/s) 129
- Şekil 4.56. Fenton ve Foto-Fenton proseslerinde görülen MCP ayrışma verimleri (a) ve  $\Delta$  TOK miktarları (b), (pH=3, Fe(II)=Fe(III)=0,05 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,05 mM, Fenton prosesinde MCP=0,022 mM, Fenton benzeri processte MCP=0,015 mM, UV-A=16x10<sup>-6</sup> einstein/s) 130

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Su, pestisit ve toprak karakteristiğine bağlı yer altı suyu kirlenme potansiyeli	7
Çizelge 2.2. Pestisitlerin topraktan yer altı suyuna ulaşma potansiyeli için tanımlanan SNVs	8
Çizelge 2.3. Pestisit bileşikleri ve konsantrasyonları	9
Çizelge 2.4. Biwa gölü pestisit bileşikleri ve konsantrasyonları	11
Çizelge 2.5. Türkiye’de sularındaki pestisitler ile ilgili yasal uygulamaların değerlendirilmesi	17
Çizelge 2.6. İleri Oksidasyon Prosesleri	20
Çizelge 3.1. Pestisitlerin kimyasal yapıları ve özellikleri	41
Çizelge 3.2. Toksikolojik özellikler	42
Çizelge 3.3. UV-A lambalarının yerleşim düzeni	43
Çizelge 3.4. Reaksiyon durdurma yöntemleri	47
Çizelge 3.5. Proses bağımsız değişkenlerinin kodlanmış ve gerçek değerleri	53
Çizelge 3.6. Sürekli ölçüm için Fenton ve Fenton benzeri proses koşulları (pH=3)	54
Çizelge 3.7. Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proses koşulları (pH=3)	55
Çizelge 3.8. Uygulanan UV-A ışık şiddetleri	55
Çizelge 4.1. Fenton reaksiyonu durdurma yöntemlerine göre ölçülen MCP konsantrasyonları (MCP=0,045 mM, Fe(II)=0,01 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,10 mM, pH=3)	58
Çizelge 4.2. Farklı pH değerleri için MCP pestisiti hidroliz hızları	59
Çizelge 4.3. DMT Fenton reaksiyonu optimizasyon çalışması sonuçları (pH=3)	67
Çizelge 4.4. DMT Fenton benzeri reaksiyonu optimizasyon çalışması sonuçları (pH=3)	79
Çizelge 4.5. MCP Fenton reaksiyonu optimizasyon çalışması sonuçları (pH=3)	88
Çizelge 4.6. MCP Fenton benzeri reaksiyonu optimizasyon çalışması sonuçları (pH=3)	96
Çizelge 4.7. Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri prosesler ile DMT ve MCP pestisitlerinin giderimleri için elektrik enerjisi tüketimleri $E_{EO}$ (kWh/m <sup>3</sup> ) (pH=3, Fe(II)=Fe(III)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, Fenton prosesinde DMT=0,024 mM, MCP=0,022 mM, Fenton benzeri prosesinde DMT=0,018 mM, MCP’nin Fenton benzeri prosesinde MCP=0,015 mM, Fe(III)=0,05 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,05 mM)	125
Çizelge 4.8. Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri prosesler ile DMT ve MCP pestisitlerinin giderimleri için elektrik enerjisi tüketimleri $E_{EM}$ (kWh/kg) (pH=3, Fe(II)=Fe(III)=0,03 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,15 mM, Fenton prosesinde DMT=0,024 mM, MCP=0,022 mM, Fenton benzeri prosesinde DMT=0,018 mM, MCP’nin Fenton benzeri prosesinde MCP=0,015 mM, Fe(III)=0,05 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,05 mM)	125

Çizelge 4.9. Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri prosesler ile TOK giderimleri için elektrik enerjisi tüketimleri  $E_{EO}$  (kWh/m<sup>3</sup>) (pH=3, Fe(II)=Fe(III)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, Fenton prosesinde DMT=0,024 mM, TOK=4 mg/L, MCP=0,022 mM, TOK=6 mg/L, Fenton benzeri proseste DMT=0,018 mM, TOK=4 mg/L, MCP'nin Fenton benzeri prosesinde MCP=0,015 mM, TOK=5 mg/L, Fe(III)=0,05 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,05 mM)

126

## 1.GİRİŞ

Tarım bütün dünya ülkeleri için en önemli beslenme kaynağıdır. Tarımsal ürünlerin artan dünya nüfusuna yetebilmesi için, gittikçe azalan tarımsal alanlardan daha fazla ürün alabilme kaygısı tarımsal ilaçların (pestisitler) kullanımını kaçınılmaz kılmaktadır. Pestisitlerin bilinçsiz kullanımı nedeni ile çevreye yayılımı neticesinde birçok toprak, göl, nehir ve dere yatağı, yeraltı ve yüzeysel su kaynağı örneklerinde pestisit kirliliği tespit edilmiştir (Hippe ve ark. 1997, Yalvaç ve ark. 2004, Gilliom 2007, Arias-Estevez ve ark. 2008, Clark ve ark. 1999, Laetz ve ark. 2009, Tsuda ve ark. 2009). Özellikle içme suyu maksatlı kullanılan yüzeysel ve yeraltı sularında pestisitlerin tespit edilmesi, bu konuya verilen önemi arttırmıştır.

Türkiye'nin Güney Marmara Bölgesi Nilüfer çayı havzasında yerleşik olan Bursa, kuzeyinde Gemlik ilçesinden Mudanya ilçesine kadar uzanan Marmara Denizi, İznik gölü ve batısında yer alan Uluabat gölü ile oldukça zengin yeraltı ve yüzeysel su kaynaklarına sahiptir. Bursa merkez ve civar ilçelerinde 2008 yılında tarımsal amaçlı 1 915 000 kg katı formda, 1 124 000 L sıvı formda olmak üzere çeşitli tipte pestisit kullanılmıştır (Anonim 2009a). Bu pestisitler arasında, Bursa merkez, Gürsu, Mudanya ve Gemlik ilçelerinde yaygın olarak tarımı yapılan zeytin, armut, şeftali ve elma yetiştiriciliğinde yıl içerisinde en fazla ve yoğun olarak kullanılan pestisitlerin, organofosfor bileşikleri içeren Dimetoat (DMT) ve Monokrotofos (MCP) aktif maddeli insektisitler (böcek öldürücüler) olduğu tespit edilmiştir. Sucul ortam için çok tehlikeli ve insan sağlığı açısından kanserojen, endokrin bozucu ve merkezi sinir sistemi bozucu etkileri olan DMT ve MCP pestisitlerinin sudaki çözünürlüğü çok yüksektir. DMT'nin yeraltı ve yüzeysel sulara karıştığı Gilliom (2007) ile Arias-Estevez ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmalarda tespit edilmiştir. Dolayısıyla DMT ve MCP'nin, Bursa merkezinden geçen ve civardaki diğer dere kolları ile birleşerek tüm Bursa'yı dolaşan Nilüfer deresine ve diğer yeraltı su kaynaklarına ulaşma riski oldukça yüksektir. Gün geçtikçe artan nüfusa paralel olarak gündeme gelen beslenme ve su ihtiyacına karşı, ileriki yıllarda DMT ve MCP pestisitleri ile kirlenmiş su kaynaklarının Bursa ve civarındaki diğer il ve ilçelerin içme suyunu karşılamak amacıyla kullanımı gerekebilir. Bu durumda DMT ve MCP pestisitleri Bursa kenti ve yaşayan halk için potansiyel bir tehlike oluşturmaktadır.

İleriki yıllarda karşımıza çıkabilecek bu çevresel probleme karşı önlem alabilmek amacıyla bu çalışma kapsamında DMT ve MCP pestisitlerinin ileri arıtma yöntemleri ile giderimi araştırılmıştır. Literatürden görüldüğü üzere, DMT pestisitinin ayrışarak sulardan giderimi ve mineralizasyonu için fotokatalitik prosesler (Evgenidou ve ark. 2005, 2006, Chen ve ark. 2007, 2010, Marin ve ark. 2011), solar fotokatalitik prosesler (Oller ve ark. 2005, 2006, 2007, Arques ve ark. 2007), solar Foto-Fenton prosesleri (Martin ve ark. 2008, 2009, Zapata ve ark. 2009a, 2009b, Soler ve ark. 2011), Fenton ve Fenton benzeri prosesler (Evgenidou ve ark. 2007), Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri prosesler (Nikolaki ve ark. 2005, Evgenidou ve ark. 2004, 2007, Marin ve ark. 2011), nanofiltrasyon prosesi (Ahmad ve ark. 2008, 2009) ve klorlama, ozonlama, aktif karbon, kimyasal çöktürme prosesleri (Ormad ve ark. 2008) denenmiştir. MCP pestisitinin ayrışarak sulardan giderimi ve mineralizasyonu için ozonlama prosesi (Ku ve ark. 1998), ozon ve UV/ozon prosesleri (Ku ve ark. 2000), fotokatalitik prosesler (Hua ve ark. 1995, Ku ve Jung 1998, Avasarala ve ark. 2011) ve sonofotokatalitik proses (Madhavan ve ark. 2010) uygulanmıştır.

Literatürde araştırması yapılan prosesler arasında, pestisitlerin ayrışarak sulardan giderimi ve mineralizasyonu için Fenton tipi proseslerin (Fenton, Fenton benzeri, Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri prosesler) en etkin ileri oksidasyon yöntemi olduğu görülmektedir (Diagne ve ark. 2009, Üstün ve ark. 2010, Chen ve ark. 2010, Masomboon ve ark. 2010, 2011, Lu ve ark. 2011, Oturan ve ark. 2011, Marin ve ark. 2011, Bensalah ve ark. 2011). Bu yoğun çalışmalar arasında MCP pestisiti için henüz Fenton tipi proseslerin uygulanmadığı ve DMT pestisitinin Fenton tipi prosesler ile giderimi üzerine çok az araştırma bulunduğu dikkati çekmektedir. Bu nedenle, bu çalışma kapsamında Bursa kenti için bölgesel önem arzeden DMT ve MCP pestisitlerinin Fenton tipi (Fenton, Fenton benzeri, Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri prosesler) ileri oksidasyon prosesleri (İOP) ile ayrışma ve mineralizasyon verimliliğinin araştırılması amaçlanmaktadır.

Diğer yandan Foto-Fenton çalışmalarında günümüze kadar yayınlanan eserlerin çoğunda kullanılan deney düzeneklerinde farklılık olmadığı görülmektedir (Tamimi ve ark. 2008, Kassinos ve ark. 2008, 2009, Diagne ve ark. 2009, Ay ve ark. 2009, Arslan-Alaton ve ark. 2009, 2010, Kim ve ark. 2010, Zhang ve Pagilla 2010, Oturan ve ark.

2011, Lu ve ark. 2011). Foto-Fenton prosesi olarak kullanılan fotoreaktörlerin performansı bilimsel olarak kanıtlanmıştır. Ancak gün geçtikçe artan pestisit kirliliğine karşı önlem alabilmek amacıyla deneysel ölçekte kullanılan Foto-Fenton proseslerin gerçek boyuta taşınması gereklidir. Bunların konvansiyonel arıtma tesislerine adaptasyonu için pilot-ölçekte ve/veya gerçek boyutta uygulanabilir proses tasarımlarına ihtiyaç vardır. Pratikte uygulamaya yönelik fotoreaktör tasarımlarını içeren Foto-Fenton proseslerin organik madde giderim performanslarının araştırıldığı bilimsel çalışmalar literatüre de zenginlik katacaktır.

Literatürde görülen bu boşluğu doldurmak amacıyla bu çalışma kapsamında, önceki çalışmalarda kullanılan fotoreaktör düzeneklerinden tamamen farklı, pilot-ölçek ve gerçek boyuta taşınabilir kolaylıkta yeni bir fotoreaktör tasarlanmıştır. Silindirik kuvarz cam olan reaksiyon kabının dış tarafına eşit mesafelerle sıralanmış 6 adet UV lambası içeren bu fotoreaktör bir çiçek görünümüne sahiptir. Farklı bir tasarım olan fotoreaktörün, literatürde yer alan Fenton tipi İOP'lerine bir yenilik katacağı ve farklı proses tasarımlarının organik madde giderim performansının araştırılacağı bilimsel çalışmalara bir altyapı oluşturacağı düşünülmektedir. Dolayısıyla, bu çalışma kapsamında yeni tasarlanan fotoreaktörün pestisit ayrışma ve mineralizasyon verimliliği, literatürde yer alan diğer fotoreaktör performansları ile karşılaştırılarak bilimsel çalışmalarda ve pratikte uygulanabilirliği de araştırılmıştır.

Fotoreaktör performansının ve UV ışık şiddetinin pestisit ayrışma ve mineralizasyon verimlerine etkisinin bilimsel verilerle karşılaştırılabilir olması için öncelikle Fenton ve Fenton benzeri prosesler ile DMT ve MCP'nin ayrışma ve mineralizasyon davranışı belirlenmiştir. Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonlarda DMT ve MCP'nin ayrışma ve mineralizasyon verimlerine etki eden proses bağımsız değişkenlerin ve önem derecelerinin belirlenmesinde Yanıt Yüzey Metodolojisi (YYM) ve Merkezi Kompozit Dizayn (MKD) yöntemi kullanılmıştır. MKD, Fenton tipi proseslerin optimizasyonunda bilimsel olarak doğrulanmış olan bir yöntemdir (Çatalkaya ve Kargı 2007, 2009, Ay ve ark. 2009, Arslan Alaton ve ark. 2009, 2010, Wu ve ark. 2010a, Almeida ve ark. 2011). Böylece, bir çok sayıda proses bağımsız değişkeninin aynı anda etkileri daha kısa sürede ve deney sayısının azalması nedeniyle daha ekonomik olarak belirlenebilmektedir.

Proses bağımsız değişkenleri etkilerinin değerlendirilmesinde 3-boyutlu grafikler kullanılarak Fenton ve Fenton benzeri prosesler için bu çalışmada seçilen konsantrasyon aralıklarında en fazla pestisit ayrışması ve mineralizasyonunun görüldüğü optimum proses koşulları belirlenmiştir.

Optimum Fenton ve Fenton benzeri proses koşullarında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ile Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonlar süresince Fe(II)/Fe(III), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve özellikle PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> konsantrasyonları da izlenerek DMT ve MCP'nin ayrışma ve mineralizasyon davranışı açıklanmıştır. Organofosforlu yapıda olan pestisitlerin Fenton ve Fenton benzeri prosesler ile gideriminde, pestisit ayrışması ile açığa çıkan PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> anyonlarının Fenton reaksiyonunu olumsuz yönde etkilediği literatür çalışmalarında ortaya konmuştur (Hua ve ark. 1995, Lu ve ark. 1997, Ikehata ve El-Din 2006, Klamerth ve ark. 2009, Madhavan ve ark. 2010). Bu nedenle pestisit ayrışması ile açığa çıkan PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> konsantrasyonları ölçülerek olumsuz etkiler belirlenmiştir. DMT ve MCP için Fenton ve Fenton benzeri proseslerde, proses bağımsız değişkenlerinin proses bağımlı değişkenler üzerindeki etkilerinin MKD ile değerlendirildiği bir çalışma olmaması nedeniyle bu optimizasyon çalışması sonuçlarının da literatüre ve bundan sonraki çalışmalara fayda sağlayacağı düşünülmektedir.

UV-A ışımalarının DMT ve MCP'nin ayrışma ve mineralizasyonuna etkisinin değerlendirilebilmesi için, bulunan optimum Fenton ve Fenton benzeri proses koşullarında bu çalışma kapsamında tasarlanan fotoreaktör deney düzeneği ile Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proses deneyleri gerçekleştirilmiştir. Fotoreaktör performansının uzun reaksiyon sürelerinde değerlendirilebilmesi için bu çalışmada, DMT ve MCP pestisitlerinin mineralizasyonu üzerinde durulmuştur. Son yıllarda yapılan çalışmalarda Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proseslerin organik madde mineralizasyonu amacıyla kullanıldığı görülmektedir (Jorda ve ark. 2011, Oturan ve ark. 2011).

Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proses deneylerinde, UV-A ışımaları altında görülen DMT ve MCP ayrışma ve mineralizasyon davranışındaki değişimlerinin karşılaştırılabilir olması için Fenton reaksiyonları ile bulunan optimum proses şartlarında çalışılmıştır. Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proseslerde tek bir proses



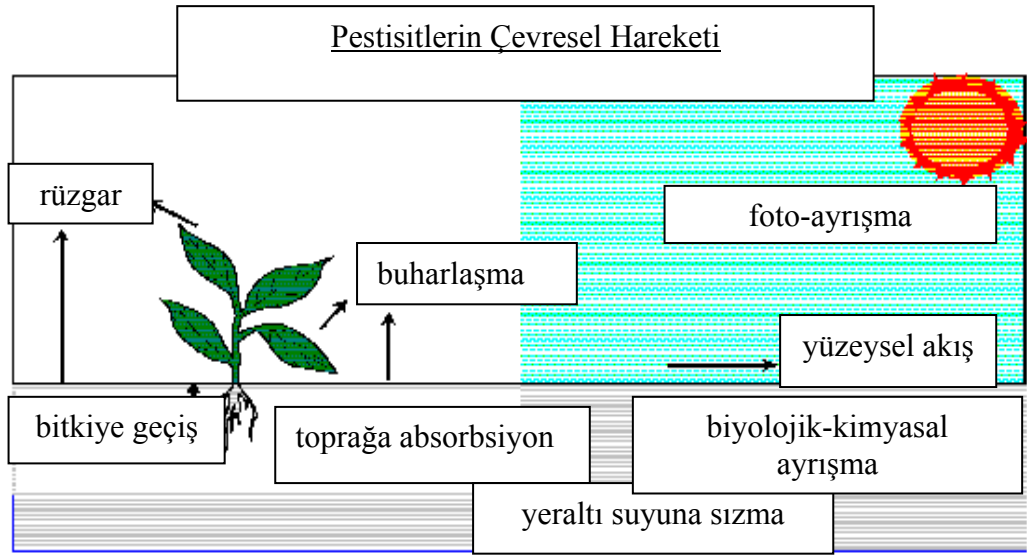
bağımsız değişkeninin (UV-A ışık şiddeti) etkisi konvansiyonel optimizasyon uygulanarak, değişen UV-A ışık şiddetleri (einstein/s) için araştırılmıştır. Literatürde UV-A ışık şiddetindeki artışın pestisit ayrışma ve mineralizasyon verimleri üzerindeki etkilerinin araştırıldığı çalışma sayısının çok az olması (Hermosilla ve ark. 2009, Masomboon ve ark. 2010) nedeniyle bu çalışmadan elde edilen sonuçların da literatüre zenginlik katacağı düşünülmektedir.

Bu çalışma kapsamında DMT ve MCP ile gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonunda, Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri reaksiyonlardan (ışıklı Fenton prosesleri) elde edilen sonuçlar, Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonlardan (karanlık Fenton prosesleri) elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılarak, özgün bir tasarım olan fotoreaktörün performansı değerlendirilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında tasarlanan fotoreaktörün literatürde bir benzerinin olmaması nedeniyle çalışmanın bilimsel yayın kalitesinin artacağı düşünülmektedir.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Pestisitlerin Çevreye Yayılımı

Pestisitler hava, toprak, su gibi farklı çevresel ortamlar arasında sürekli geçiş yapabilen oldukça kompleks bir çevresel harekete sahiptirler. Kerle ve ark. (2007) pestisitlerin çevreye yayılımında etkin olan mekanizmaları (Şekil 2.1) buharlaşma, hidroliz, absorpsiyon/adsorbsiyon, fotokimyasal oksidasyon, kimyasal oksidasyon, mikrobiyal ayrışma, enzimatik ayrışma, rüzgar, yüzeysel akış ve yeraltına sızma ile taşınma hareketleri olarak tanımlamışlardır.



**Şekil 2.1.** Pestisit-çevre etkileşimi (Kerle ve ark. (2007)'dan değiştirilerek alınmıştır)

Pestisitler çok uzun yıllar bozunmadan toprakta kalabildiği gibi, uzun mesafelere de taşınabilmektedirler. Kullanım alanlarından çok uzaktaki su ortamlarında tespit edilmesi, organoklorlu bir pestisit olan DDT'nin dünyanın her tarafına yayılmış olması ve yüzeysel su yataklarında ve balıklarda tespit edilmesi (Kolpin ve ark. 1998), birçok organoklorlu pestisitlerin yasaklanmış olmasına rağmen 20 yıl sonra bile yüzeysel sularda halen tespit ediliyor olması (Arias-Estevez ve diğ. 2008), bunların uzun yıllar ekosistem içerisinde bozunmadan kalabildiğinin ve etkilerinin devam ettiğinin bir göstergesidir.

## 2.2. Pestisitlerin Su Ortamlarına Taşınmasında Etken Faktörler

Pestisitler genellikle tarımsal alanlardaki bilinçsiz uygulamalardan (Erol ve ark. 1998), pestisitlerle kirlenmiş malzemelerin yıkama sularının direkt olarak toprağa boşaltılması ya da pestisit üretim tesislerinden kaynaklanan atıksuların alıcı ortamlara deşarjı sonucu doğaya bulaşmaktadır (Ikehata ve El-Din 2005a,b 2006).

Her pestisitün yüzeysel ve yeraltı sularına taşınımı olmayabilir. McBride (1989), yeraltı suyunun pestisitler ile kirlenme potansiyelinin Çizelge 2.1’de verilen su, pestisit ve toprak karakteristiğine bağlı olarak düşük ya da yüksek olduğunu ifade etmiştir.

**Çizelge 2.1.** Su, pestisit ve toprak karakteristiğine bağlı yeraltı suyu kirlenme potansiyeli (McBride 1989)

	Yeraltı sularının pestisit ile kirlenme riski	
	Düşük risk	Yüksek risk
Pestisit özellikleri		
Suda çözünürlüğü	düşük	yüksek
Toprakta absorpsiyonu	yüksek	düşük
Dayanıklılığı (yarı-ömrü)	düşük	yüksek
Toprak özellikleri		
Toprak yapısı	kil	kum
Organik madde içeriği	yüksek	düşük
Gözeneklilik	az ve küçük	çok ve geniş
Yeraltı suyu derinliği	derin (> 30 metre)	sığ (< 6 metre)
Su hacmi		
Yağmur/sulama	seyrek aralıklarla az miktarda	sık aralıklarla fazla miktarda

Pestisitlerin yüzeysel ve yeraltı sularına taşınımı ile ilgili olarak 1985 yılında Kaliforniya Çevre Koruma Dairesi (EPA) tarafından (Anonim 2009b), pestisit kirliliğini önleme yasası (PCPA) oluşturulmuştur. Bu yasanın amacı, içmesuyu temini için kullanılabilir yeraltı suyu kaynaklarının pestisit ile kirlenmesinin önlenmesidir. 1989 yılında PCPA yasası kapsamında, pestisitlerin suda çözünürlüğüne, toprak absorpsiyon katsayısına (Koc), hidroliz süresine, aerobik ve anaerobik toprak ortamlarında kalıcılığına (dayanıklılığına) bağlı olarak topraktan yeraltı suyuna ulaşma potansiyeli

özel sayısal değerler (SNVs) ile ifade edilmiş ve bu değerler (Çizelge 2.2) en son 1993 yılında güncellenmiştir.

**Çizelge 2.2.** Pestisitlerin topraktan yeraltı suyuna ulaşma potansiyeli için tanımlanan SNVs (Anonim 2009b)

Pestisit özellikleri	SNVs
Suda çözünürlüğü	> 3 mg/L
Toprak Absorpsiyon Katsayısı (Koc)	< 1900 cm <sup>3</sup> /g
Hidrolyz Yarı-Ömrü	> 14 gün
Aerobik Toprakta Yarı-Ömrü	> 610 gün
Anaerobik Toprakta Yarı-Ömrü	> 9 gün

Pestisitlerin kullanıldıkları bölgede ve çevresinde fiziksel ve kimyasal yapılarına (suda çözünürlüğü, toprak absorpsiyonu, dayanıklılığı), bölgenin coğrafik özelliklerine (eğim ve yüzeysel akış, toprak yapısı, infiltrasyon hızı, flora-fauna özellikleri, yeraltı suyu seviyesi, yüzeysel su kaynakları, vb.), bölgenin iklimsel özelliklerine (yağış sıklığı, şiddeti, etkin rüzgar hızları ve yönleri, atmosferik dispersiyon özelliği, vb.), mevsimsel kullanım miktarlarına, sıklığına ve uygulama şekline, kullanıcıların bilgi ve eğitim düzeyine bağlı olarak toprağa, yeraltı ve yüzeysel sulara geçme potansiyelleri oldukça fazladır (Arias-Estevez ve ark. 2008). Pestisit kullanılan tarımsal alanlarda ve yakın bölgelerinde yapılan araştırmalar neticesinde birçok toprak, göl, nehir ve dere yatağı, yeraltı ve yüzeysel su örneklerinde ve sucul ortamlarda yaşayan canlılarda yüksek konsantrasyonlarda pestisit tespit edilmiştir (Kolpin ve ark. 1998, Gilliom 2007).

### 2.3. Yüzeysel ve Yeraltı Sularında Tespit Edilen Pestisitler

Amerika'da 1993-2001 yılları arasında, Bölgesel Su Kalitesinin Değerlendirilmesi Programı (NAWQA) kapsamında, 51 su havzasında yüzeysel ve yeraltı sularında pestisit kirliliği araştırılmıştır. Kolpin ve ark. (1998), 1993-1995 yılları arasında 20 su havzasında 41 farklı sahada bulunan toplam 1012 kuyu ve 22 memba kaynağından su numuneleri alarak 46 adet pestisit bileşiğinin analizini yapmışlardır. Su numuneleri, 3:1 hegzan-2-propan karışımı bulunan katı-faz ekstraksiyon (SPE) kolonundan geçirildikten sonra ekstrakte olan pestisitler azot gazı altında konsantre hale getirilmiştir. 25 herbisit (bitki yok edici), 17 insektisit (böcek ilacı), 2 herbisit ayrışma ürünü ve 2 insektisit ayrışma ürünü kapiler kolonlu gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile ölçülmüştür. 46 pestisit için dedeksiyon limiti (LOD) 0,001 ile 0,018 µg/L aralığında

değişmektedir. GC-MS ölçüm tekniği kullanılarak kuyu ve memba sularında tespit edilen pestisitler ve maksimum konsantrasyonları Çizelge 2.3’de özetlenmiştir.

**Çizelge 2.3.** Pestisit bileşikleri ve konsantrasyonları (Kolpin ve ark. 1998)

Pestisit bileşiği	GC-MS dedeksiyon limiti (µg/L)	Maksimum ölçülen konsantrasyon (µg/L)
Alaklor	0,002	0,550
Atrazin	0,001	3,600
Benfelyuralin	0,002	0,004
Butilat	0,002	0,002
Siyenazin	0,004	0,520
DCPA	0,002	10,000
EPTC	0,002	0,450
Etafelyuralin	0,004	0,090
Linyuron	0,002	0,029
Metolaklor	0,002	5,400
Metribyuzin	0,004	0,300
Molinat	0,004	0,000
Napropamid	0,003	0,014
Pebyulat	0,004	0,052
Pendimetalin	0,004	0,012
Prometon	0,018	40,000
Pronamid	0,003	0,052
Propaklor	0,007	0,004
Propanil	0,004	0,015
Simazin	0,005	1,300
Tebyutyiyuron	0,010	0,350
Terbasil	0,007	0,330
Tiobenkarp	0,002	0,002
Trialat	0,001	0,002
Trifelyuralin	0,002	0,014
Azinfos-metil	0,001	0,000
Karbaril	0,003	0,021
Karbofuran	0,003	1,300
Klorpirifos	0,004	0,006
Dayzinon	0,002	0,077
Dieldrin	0,001	0,045
Disulfoton	0,017	0,000
Etoprop	0,003	0,009
Fonofos	0,003	0,009
Lindan	0,004	0,000
Malatyon	0,005	0,004
Paratyon-etil	0,004	0,000
Paratyon-metil	0,006	0,000
cis-permetrin	0,005	0,007
Forat	0,002	0,000
Proparjit	0,013	0,009
Terbiyufos	0,013	0,008
p,p-DDE	0,006	0,006
Dietilatrazin	0,002	2,600
2,6-dietilanilin	0,003	0,085
α-HCH	0,002	0,059

46 pestisit bileşiminin 39'u sığ yeraltı sularında tespit edilmiştir. En fazla rastlanılan pestisitler ise atrazin (% 38,2), dietilatrazin (% 34,2), simazin (% 18), metolaklor (% 14,6) ve prometon (% 13,9)'dur.

Daha sonra bu çalışma 1996-1998 yılları arasında 16 su havzası ve 1998-2001 yılları arasında 15 su havzası için genişletilmiş ve su numuneleri birçoğu halen kullanımda olan 75 pestisit bileşimi ve 8 ayırma ürünü için, nehir yatağı sedimentleri ve balıklar ise birçoğu çok uzun süre kullanılmayan 32 organoklorlu pestisit bileşimi için GC-MS ölçüm tekniği ile analiz edilmiştir (Gilliom 2007). En sıklıkla ve 0,1 µg/L'nin üzerinde bir konsantrasyonda rastlanılan pestisitler asetoklor, alaklor, atrazin, bentazon, bromasil, karbaril, karbofuran, klorpirifos, siyenzin, 2,4-D, daktal, dietilatrazin, dayzinon, dieldrin, dayron, EPTC, malatyon, metolaklor, metribuzin, molinet, norfelyurezon, prometon, simazin, tebyutyuron ve trifelyuralindir.

1991-1997 yılları arasında Meksika'da Missisipi nehir havzasındaki tarımsal alanlarda sıklıkla kullanılan, suda çözünürlüğü ve hareketliliği yüksek, insan sağlığı açısından kanserojen olma riski olan bazı pestisitlerin bölgedeki nehirler ile Meksika körfezine taşınıp taşınmadığı araştırılmıştır (Clark ve ark. 1999). Çeşitli nehirlerden karbon-18 kartuju ile alınan su örnekleri, seçilen pestisit bileşimine göre 3:1 hegzan-2-propan veya etil asetat karışımı bulunan SPE kolonu ile ekstrakte edildikten sonra azot gazı altında konsantre hale getirilmiş, kapiler kolonlu GC-MS cihazı ile ölçülmüştür. 1991 ile 1997 yılları arasında Meksika körfezinde, 0,05 ile 0,20 µg/L aralığında değişen konsantrasyonlarda asetoklor, alaklor, ametrin, atrazin, siyenzin, dietilatrazin, diizopropilatrazin, metolaklor, metribuzin, prometon, prometrin, propazin, simazin ve terbutrin bileşikleri tespit edilmiş ve körfeze en fazla ve sıklıkla taşınan pestisitlerin atrazin, metolaklor ve alaklor olduğu belirlenmiştir.

Tsuda ve ark. (2009)'nın Japonya'daki Biwa gölünün sahile yakın iki ayrı bölgesinde pestisit kirliliği için yaptıkları araştırmada, suda tespit edilen pestisitler ve konsantrasyonları Çizelge 2.4'de özetlenmiştir. Biwa gölünün kuzeyinden ve güneyinden alınan su örnekleri (500 mL), Aquasis PLS-3 kolonundan geçirildikten sonra 4 mL diklorometan ile ekstrakte edilmiştir.

Ekstraksiyon örnekleri hava akımı ile buharlaştırılarak 0,5 mL hacime azaltılmış ve içerisine ölçülmek istenen pestisit bileşiğine göre pestisit standartı ilave edilerek GC-MS (iyon yakalayıcı kütle spektrometresi) ile ölçülmüştür.

**Çizelge 2.4.** Biwa gölü pestisit bileşikleri ve konsantrasyonları (Tsuda ve ark. 2009)

Pestisit bileşiği	GC-MS dedeksiyon limiti (µg/L)	Ölçülen konsantrasyon (µg/L)	
		Güney bölgesi (21 örnekte)	Kuzey bölgesi (21 örnekte)
İzopropakarp	0,02	<0,02 - <0,02	<0,02 - <0,02
Fenobyukarp	0,01	<0,01 - 0,04	<0,01 - 0,02
Dayzinon	0,01	<0,01 - 0,28	<0,01 - 0,01
Fenitrotyon	0,02	<0,02 - <0,02	<0,02 - <0,02
Fentyon	0,01	<0,01 - <0,01	<0,01 - <0,01
Diklobenil	0,01	<0,01 - 0,01	<0,01 - 0,01
Pirokiron	0,02	0,02 - 0,53	0,02 - 0,37
Ayprobenfos	0,01	<0,01 - <0,01	<0,01 - <0,01
Fitalid	0,01	<0,01 - 0,02	<0,01 - <0,01
Flutolanil	0,01	<0,01 - 0,06	<0,01 - 0,02
İzoprotiyolan	0,01	0,01 - 0,12	0,01 - 0,06
Propakonazol-1	0,10	<0,10 - <0,10	<0,10 - <0,10
Propakonazol-2	0,10	<0,10 - <0,10	<0,10 - <0,10
Molinat	0,01	<0,01 - 1,40	<0,01 - 0,53
Simazin	0,01	<0,01 - <0,01	<0,01 - <0,01
Propizamid	0,01	<0,01 - <0,01	<0,01 - <0,01
Bromobutid	0,01	0,02 - 5,77	0,03 - 1,90
Simetrin	0,01	0,03 - 3,44	0,03 - 1,11
Alaklor	0,01	<0,01 - 0,02	<0,01 - 0,02
Esprokarp	0,01	<0,01 - 0,44	<0,01 - 0,07
Diyobenkarap	0,01	<0,01 - 0,06	<0,01 - <0,01
Dimetametrin	0,02	<0,02 - 0,13	<0,02 - 0,06
Dimepiperat	0,01	<0,01 - <0,01	<0,01 - <0,01
Pretilaklor	0,01	<0,01 - 0,46	<0,01 - 0,23
Deniklor	0,01	<0,01 - 0,13	<0,01 - 0,03
Piributicarp	0,02	<0,02 - <0,02	<0,02 - <0,02
Anilofos	0,02	<0,02 - 0,10	<0,02 - <0,02
Mifinaset	0,02	<0,02 - 2,65	<0,02 - 0,57
Kafenstrol	0,05	<0,05 - 0,09	<0,05 - 0,08

Biwa gölünün su ortamında, sahile yakın güney bölgesinde 19, kuzey bölgesinde ise 16 pestisit bileşiği GC-MS ölçüm tekniği ile tespit edilmiştir.

#### **2.4. Pestisitlerin Toksik, Kanserojen ve Endokrin Bozucu Etkileri**

Pestisit kalıntılarının toprak, yeraltı suyu ve yüzeysel sular gibi çevresel ortamlarda tespit edilmesi neticesinde bu maddelerin toksikolojik ve kanserojen etkileri üzerine yapılan araştırmalar da hız kazanmıştır (Anonim 2005a, 2006).

Pestisitlerin tehlikelerine göre sınıflandırılması ilk kez Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 1975 yılında yapılan 28. Dünya Sağlık Kongresi'nde kabul edilmiş ve yine aynı tarihte bir ek olarak yayımlanan Kronik 29 adlı rapor içerisinde yayımlanmıştır (Anonim 2005a). 1978 yılında WHO tarafından yayımlanan pestisitlerin tehlikeli olma potansiyellerine göre tavsiye edilen sınıflandırmayı içeren bir kılavuz sürekli revize edilerek 2-3 yıl aralıklarla yayımlanmaktadır.

Pestisitlerin insan sağlığı açısından kanserojen etkileri ise Amerika Çevre Koruma Dairesi (EPA), Pestisit Programlar Ofisi (Office of Pesticide Programs) Sağlık Etkileri Bölümü (Health Effects Division) tarafından araştırılmaktadır (Anonim 2006). Kimyasalların kanserojen olma potansiyelini değerlendiren bir kılavuz ilk kez 1976 yılında EPA tarafından yayımlanmıştır. Bu kılavuzda sadece kanser potansiyeli değerlendirilirken, 1986 yılında yayımlanan kılavuzda pestisitlerin kanser sınıflandırması da yapılmıştır. 1996 yılında kanserojen olma riskinin değerlendirilmesi için yayımlanan kılavuzda daha detaylı bilgiler verilmiştir. Bu kılavuz, kanser araştırmalarındaki bilimsel ilerlemeler nedeni ile tekrar gözden geçirilmiş ve revize edilerek 1999 yılında tekrar yayımlanmıştır. En son haliyle, kanserojen riskinin değerlendirilmesi için önerilen kılavuz (EPA/630/P-03/001B), Mart 2005'de yayımlanmıştır. Bu kılavuz 1986 yılında yayımlanan orijinal kılavuz ve onun 1999 yılında yayımlanan ara final kılavuzu yerine geçmiştir.

1993 yılında endokrin bozucu (EB) teriminin tanımı ile EB kimyasallar üzerine araştırmalar başlamıştır (McKinlay ve ark. 2008). 1996 yılında Avrupa'da düzenlenen insan sağlığı ve doğal yaşam üzerinde endokrin bozucuların etkileri konulu seminerde, EB kimyasal "sağlam bir organizmada veya onun soyunda, zararlı sağlık etkilerine, endokrin fonksiyonlarında ikincil değişimlere neden olan bir dış kaynaklı madde" (McKinlay ve ark. 2008) olarak tanımlanmıştır. 91 farklı pestisit EB veya muhtemelen EB olduğu, İngiltere ve Galler Çevre Dairesi (Environment Agency of England ve Wales), Alman Çevre Dairesi (The German Environment Agency), EB'lar için Avrupa Birliği (AB) Toplum Stratejisi (European Union Community Strategy for EDs), AB Pestisit Eylem Ağı (Pesticide Action Network-PAN), AB Avrupa Merkez Bankası (ECB), Oslo ve Paris Komisyonu (Oslo ve Paris Commission) ve Dünya Doğal Yaşam Fonu (The World Wildlife Fund) tarafından listelenmiştir.



Günümüze kadar yapılan araştırmalar neticesinde EB, toksik ve kanserojen etkilere sahip birçok pestisit kullanım zaman içerisinde yasaklanmış, yeni pestisitler kayıt altına alınmıştır. Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) tarafından, 17 Mayıs 2004 tarihinde yürürlüğe giren Kalıcı Organik Kirleticilere (POP'lara) ilişkin Stockholm Sözleşmesi (Anonim 2011a) kapsamında, kullanımı ya da üretimi yasaklanan veya sınırlandırılan pestisitler aldrin, klordan, dieldrin, endrin, heptaklor, hegzaklorobenzen (HCB), mirex, toksafen ve DDT'dir. Küresel nitelikli bir anlaşma olan Stockholm Sözleşmesi'ne Türkiye'de taraf bir ülkedir. Bu sözleşmenin amacı, insan sağlığını ve çevreyi POP'lardan korumaktır.

23 Kasım 2008 tarihinde TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası tarafından yayınlanan (Anonim 2008), 01 Ocak 2009 tarihi itibarıyla imalatı ve ithalatı ülkemizde yasaklanan pestisit bileşiklerinin bir listesi EK-1'de verilmiştir. Bu listeden görüldüğü üzere, AB'de yasaklı olan ancak ülkemizde ruhsatlı bulunan 135 pestisit bileşiğinin 75 adedi yasaklanmıştır.

## **2.5. İçme Sularında Pestisit Kalıntıları ve Yasal Önlemler**

İçilebilir nitelikteki su kaynaklarının gün geçtikçe tükenmeye ve kirlenmeye başlaması, dünya genelinde yaşanan su sıkıntıları, içme suyu elde edilen veya elde edilmesi planlanan yüzeysel suların kalitesi ile ilgili endişeleri de gündeme getirmiştir. Özellikle tarımla uğraşan ülkelerde pestisitlerden kaynaklanan su kirliliğinin önlenmesi, doğal hayatın ve insan sağlığının korunması için birtakım yasal önlemler alınmış ve alınmaya devam edilmektedir.

### **2.5.1. Uluslararası uygulamalar**

Avrupa Birliği (AB), WHO, Amerika EPA, Kanada, Japonya, Tayvan, Avustralya ve Yeni Zelanda gibi birçok ülkede yüzeysel ve yeraltı sularındaki pestisit kirliliğinin azaltılmasına yönelik politikalar oluşturulmuştur (Hamilton ve ark. 2003). Pestisit kirliliğine karşı alınan yasal önlemler çerçevesinde, insan sağlığının korunması amacıyla içme sularındaki pestisit kalıntıları için birtakım limit değerler konulmuştur. Bu limit değerler, içme sularının yüzeysel ve yeraltı sularından temin edilmesi nedeni ile burada olabilecek pestisitler için de uygulanmaktadır

Sulardaki pestisit kalıntıları için yasal yönetmeliklerde yer alan limit değerler her ülke için su kaynağına (kaynak suyu, yeraltı suyu, göl, nehir), kullanım amaçlarına (içmesuyu, kullanma suyu, sulama suyu, vb.), pestisit kalıntılarının özelliklerine (kullanım amacı, sınıfı, çözünürlüğü, absorpsiyonu, kalıcılığı, çevresel ve insan sağlığı açısından zararlı etkileri, vb) ve pestisit analizinde uygulanacak analitik yöntemlere göre farklılık göstermektedir.

WHO tarafından 0,03 µg/L (aldrin/dieldrin için) ile 300 µg/L (bentazon için) arasında değişen limit değerler verilirken (Anonim 2011b), Amerika EPA tarafından 0,05 µg/L (EDB için) ile 700 µg/L (glifosfat için) arasında değişen limit değerler (Anonim 2009c) verilmiştir. AB İçmesuyu Direktifi'nde (Council Directive 98/83/EC) ise, tek bir pestisit konsantrasyonu için 0,1 µg/L ve pestisitlerin toplam konsantrasyonu için 0,5 µg/L maksimum limit değerler (Anonim 1998) yer almaktadır.

Sulardaki pestisit kalıntıları için her ne kadar limit değerler konulsa bile, Diaz ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışma ile Meksika'da şişelenmiş içme sularında organoklorlu pestisitler tespit edilmiştir. 2007-2008 yılları arasında Meksika'da yapılan bu çalışmada, süpermarketlerde en çok satılan ve tüketilen 6 farklı firmanın sularında organoklorlu pestisitler analiz edilmiş ve 7 farklı pestisit olduğu, özellikle β-HCH içeren pestisit Amerika EPA ve WHO tarafından verilen limit değerleri aştığı bulunmuştur. Meksika yönetmeliklerine göre yasaklanmış olmasına rağmen, *p-p*-DDT, aldrin, endosülfan ve heptaklor içeren pestisitlerin şişelenmiş sularda olduğu saptanmıştır.

### **2.5.2. Türkiye'deki uygulamalar**

Türkiye'de kullanılan tarım ilaçlarının yaklaşık % 47'sini insektisitler, % 24'ünü herbisitler, % 16'sını fungusitler ve % 13'ünü de diğer pestisit grupları oluşturmaktadır. Tarım ilaçları sektörünün en önemli bölümü olan insektisit satışlarının % 47'si pamuk, % 20'si ise meyve pazarında yer almaktadır (Balkaya ve Arslan 2004). İsektisit satışlarında % 40 ile en büyük pazarı içeren organofosfor bileşikli pestisitlerdir. Bunlardan başlıcaları klorpirifos, diazinon, diklorvos, dimetoat, malatyon, metamidofos, metidatyon, monokrotofos ve paratyon metildir. İsektisit satışlarının % 21'ni sentetik piretoidler oluşturmakta olup, en önemlileri arasında sipermetrin, lamda

sialotrin, tralometrin, zeta sipermetrin ve alfa sipermetrin yer almaktadır. Karbamatlar da geniş kullanım alanı bulmaktadır ve en önemlileri arasında karbosülfan, karbaril ve furatyokarb sayılabilir (Balkaya ve Arslan 2004).

Turgut ve ark. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, Toros dağlarından alınan toprak örneklerinde, 1985 yılından beri Türkiye’de kullanımı yasaklı olan DDT, 2009 yılında yasaklanan endosülfan, HCH, klordan ve endrin pestisitlerinin varlığı tespit edilmiştir. Stockholm Sözleşmesi (Anonim 2011a) ile kullanımı yasaklanan bu pestisitlerin yüksek bölgelerde tespit ediliyor olması, su kaynaklarına ulaşma riskini de kuvvetlendirmektedir.

Türkiye’nin Stockholm Sözleşmesi’ne taraf olması ile ülkemizde de sulardaki pestisit kirliliğine karşı yasal önlemler alınmış, AB İçmesuyu Direktifi’nde (Council Directive 98/83/EC) yer alan limit değerler (Anonim 1998) esas alınarak sınırlamalar getirilmiştir. T.C. Sağlık Bakanlığı tarafından, 17.02.2005 tarih ve 25730 nolu Resmi Gazete’de yayımlanan insani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelik (Anonim 2005b) ve Türk Standartları Enstitüsü (TSE) tarafından yayımlanan, TS 266 insani tüketim amaçlı sular (Nisan-2005) standardı (Anonim 2005c) içerisinde, pestisitlerin aktif maddelerinin, parçalanma ya da reaksiyon ürünlerinin kaynak ve içme/kullanma sularında olabilecek maksimum değerleri (limit değer), hem her bir pestisit için (0,1 µg/L), hem de toplamı için (0,5 µg/L) ayrı ayrı verilmiştir. Suda aldrin, dieldrin, heptaklor ve heptaklor epoksit bulunması halinde limit değer 0,03 µg/L’dir. Standartta verilen bu değerler 1.Sınıf sular (kaynak suları), 2.Sınıf 1.Tip sular (işlem görmüş kaynak suları) ve 2.Sınıf 2.Tip sular (içme ve kullanma suları) için geçerlidir.

Türkiye’deki yasal yönetmeliklerde yer alan sulardaki pestisit kalıntısı limit değerleri, diğer ülkeler ile karşılaştırıldığında, WHO ve AB tarafından verilen değerler ile benzerlik gösterdiği, hatta AB’ne göre toplam pestisit konsantrasyonu için daha sıkı limit değerler verildiği görülmektedir (bkz. Bölüm 2.5.1).

AB yasalarına uyum çerçevesinde, çevresel yönetmeliklerde yapılan değişiklikler kapsamında (79/869/AB ile değişik 75/440/AB), 2005 yılı sonundan itibaren içme suyu elde edilen veya elde edilmesi planlanan yüzeysel suların kalitesine dair yönetmelik

(Anonim 2005d) ile pestisitler için sınırlamalar getirilmiştir. 20.11.2005 tarih ve 25999 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe giren bu yönetmelikte yer alan pestisit sınır değerleri için toplam pestisit sınıflandırması altında, özellikle paratyon, BHC (hegzaklorhegzan) ve dieldrin aktif maddeleri için bir kısıtlama yer almaktadır. Yönetmelikte verilen kalite standartları ve uygun arıtma yöntemleri ile pestisitler için verilen limit değerler bir arada değerlendirildiğinde;

- Zorunlu olarak “basit fiziksel arıtma ve dezenfeksiyon ile içilebilir suları” ifade eden A1 kategorisi için toplam pestisit (paratyon, BHC, dieldrin için) konsantrasyonunun 1 µg/L olduğu,
- Zorunlu olarak “fiziksel arıtma, kimyasal arıtma ve dezenfeksiyon ile içilebilir suları” ifade eden A2 kategorisi için toplam pestisit (paratyon, BHC, dieldrin için) konsantrasyonunun 2,5 µg/L olduğu,
- Zorunlu olarak “yoğun fiziksel ve kimyasal arıtma, ileri arıtma ve dezenfeksiyon ile içilebilir suları” ifade eden A3 kategorisi için toplam pestisit (paratyon, BHC, dieldrin için) konsantrasyonunun 5 µg/L olduğu görülmektedir.

Ülkemizdeki yönetmeliklerde arıtma prosesleri tek tek tanımlanmamış, genel olarak verilmiştir. İçmesuyu kalitesi için WHO tarafından yayınlanan klavuzda (Anonim 2011b) ise pestisitlerin 0,1 µg/L konsantrasyonuna kadar granüler aktif karbon (GAC), toz aktif karbon (PAC) ve ozonlama prosesleri ile arıtılabileceği belirtilmektedir. Ülkemizde, içme ve kullanma amacıyla kullanılan veya kullanılması planlanan yüzeysel suların, kategorilere göre verilmiş olan arıtma proseslerinden geçirildikten sonra, insani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelik (Anonim 2005b) ile belirlenmiş olan içme ve kullanma suyu standartlarını sağlaması esastır. İnsani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelik (Anonim 2005b) ile içme suyu elde edilen veya elde edilmesi planlanan yüzeysel suların kalitesine dair yönetmelik (Anonim 2005d) içerisinde pestisitler ile ilgili getirilen sınırlamalar ve bunların bir arada değerlendirmesi Çizelge 2.5’de verilmiştir.

**Çizelge 2.5.** Türkiye’de sulardaki pestisitler ile ilgili yasal uygulamaların değerlendirilmesi (Anonim 2005b, Anonim 2005d)

İçme suyu elde edilen veya elde edilmesi planlanan yüzeysel suların kalitesine dair Yönetmelik (20.11.2005, 25999)			İnsani tüketim amaçlı sular hakkında Yönetmelik (17.02.2005, 25730)			Gereken arıtma verimleri		
Yüzeysel sular için			Kaynak suları, İçme ve Kullanma suları için					
Kategori	Toplam Pestisit (paratyon, BHC, dieldrin) (µg/L)	Zorunlu öngörülen uygun arıtma metodu	Tek Pestisit (µg/L)	Toplam Pestisit (µg/L)	Aldrin, dieldrin, heptaklor, heptaklor epoksit (µg/L)	Tek Pestisit (%)	Toplam Pestisit (%)	aldrin, dieldrin, heptaklor, heptaklor epoksit (%)
A1	1	basit fiziksel arıtma ve dezenfeksiyon	0,1	0,5	0,03	90	50	97
A2	2,5	fiziksel arıtma, kimyasal arıtma ve dezenfeksiyon	0,1	0,5	0,03	96	80	99
A3	5	yoğun fiziksel ve kimyasal arıtma, ileri arıtma ve dezenfeksiyon	0,1	0,5	0,03	98	90	99,5

Not: Verilen limit değerler, pestisit içerdiği aktif madde, parçalanma ya da reaksiyon ürünleri için geçerlidir.

İçme suyu elde edilen ya da planlanan yüzeysel sularda olabilecek tek bir pestisit ya da toplam pestisit miktarlarının içilebilir aşamadaki limit değerlere indirilebilmesi için en iyi şartlarda % 50 verimle, normal şartlarda ise % 90-95'den daha yüksek bir verimle arıtılması gerektiği Çizelge 2.5'den görülmektedir. Ülkemizde için de yüzeysel ve yeraltı sularına ulaşabilecek toksik, kanserojen ve EB özellikteki pestisitlerin giderimi için ileri arıtma yöntemlerinin tanımlanması arzu edilmektedir.

## **2.6. Pestisit Giderim Yöntemleri**

Pestisit gibi kompleks organik kirleticilerin sulardan ya da atıksulardan biyolojik olarak ayrışma yolu ile gideriminin pek mümkün olmadığı (Bishop ve ark. 1968), ancak granül aktif karbon filtrasyonu ile tutulabildiği çeşitli araştırmacılar tarafından görülmüştür (Roy ve Volesky 1977, Feakin ve ark. 1995, Van der Hoek ve ark. 1999, Yeh ve ark. 2002).

Nanofiltrasyon, ters osmoz (Berg ve ark. 1997, Van der Bruggen ve ark. 1998, Boussahel ve ark. 2000, Ahmad ve ark. 2008, 2009, Zhang ve Pagilla 2010), kum filtrasyonu (Lambert ve Graham 1995), aktif karbon adsorpsiyonu (Baldauf 1993, Gicquel ve ark. 1997, Thacker ve ark. 1997, Ormad ve ark. 2008) gibi fiziksel arıtma prosesleri ile ozonlama ve ileri oksidasyon prosesleri (Reynolds ve ark. 1989, Camel ve Bermond 1998, Ikehata ve El-Din 2005a,b, 2006, Ku ve ark. 2007, Ormad ve ark. 2008, Murillo ve ark. 2010, Mico ve ark. 2010, Al Momani ve ark. 2010, Oller ve ark. 2011) gibi kimyasal arıtma proseslerinin, su arıtımı esnasında eser miktardaki pestisit kalıntılarının gideriminde daha verimli olduğu kanıtlanmıştır. Fakat hem fiziksel, hem de kimyasal arıtma yöntemlerinin tek başlarına, pestisitlerin tamamının gideriminde etkin olmamaktadır. Fiziksel arıtma prosesleri ile pestisitler başka bir faza taşınmış ve bu durumda adsorban madde içerisinde daha konsantre halde tutulan pestisitlerin yok edilme gerekliliği ortaya çıkmıştır. Kimyasal arıtma proseslerinin kullanılması halinde pestisit moleküllerinin tamamen ayrışamayıp istenmeyen yan ürünler oluşturduğu görülmüştür. Felsot ve ark. (2003) tarafından, fiziksel ya da kimyasal arıtma yöntemlerinin biyolojik arıtma ile kombinasyonunun daha uygun bir alternatif olduğu önerilmiş, sonraki çalışmalarda pestisitlerin sulardan ve atıksulardan giderimi için fiziksel, kimyasal ve biyolojik giderim proseslerinin kombinasyonları denemiştir (Ormad ve ark. 2008, Al Momani ve ark. 2010, Oller ve ark. 2011).

### 2.6.1. İleri oksidasyon prosesleri

Haines (1988) tarafından organik maddelerin kimyasal oksidasyon yöntemi ile giderimi amacıyla klor, klordioksit, potasyum permanganat, ozon (O<sub>3</sub>) ve hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) gibi çeşitli oksidan maddeler denenmiştir. Ozon dışında diğer kimyasal oksidanların, pestisit gibi oldukça kuvvetli sentetik organik kimyasalları parçalamak için yeterince etkin olmadığı görülmüştür. Ozon diğer oksidanlara nazaran oldukça yüksek bir oksidasyon potansiyeline (2.07 V) (Rodriguez 2003) sahiptir. Buradan hareketle daha güçlü oksidasyon potansiyeline sahip olan ya da oksidasyon potansiyelini arttırıcı kombinasyonlar denenmiştir. O<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile birlikte Fe(II)/Fe(III) tuzları, TiO<sub>2</sub> ve/veya UV ışınması kombinasyonları denenerek, ozondan daha yüksek, seçici olmayarak tüm organik ve inorganik molekülleri parçalayabilecek, oksidasyon potansiyeline sahip (2.8 V) (Rodriguez 2003) hidroksil radikalleri (HO•) oluşturulmuştur (Legrini ve ark. 1993).

Çeşitli kimyasal ve fotokimyasal reaksiyonlar ile yüksek oksidasyon potansiyeline sahip HO• oluşturulan bu prosesler İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) olarak bilinmektedir (Glaze ve ark. 1987). Sulardan/atıksulardan organik madde giderimi amacıyla sıklıkla kullanılan İOP ile burada kullanılan oksidanlar, kimyasallar ve enerji kaynakları Çizelge 2.6'da (Ikehata ve El-Din 2006) verilmiştir.

**Çizelge 2.6.** İleri Oksidasyon Prosesleri (Ikehata ve El-Din 2006)

Prosesler	Oksidanlar	Kimyasallar	Enerji Kaynakları	Notlar
Ozonlama (pH>8)	O <sub>3</sub>	OH <sup>-</sup>	-	-
O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub>	-	UV ışıması	λ = 258–260 nm
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	-
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV ışıması	λ = 258–260 nm
Fenton	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>	-	pH<3 olmalı çamur oluşumu
Fenton benzeri	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>3+</sup>	-	pH<3 olmalı çamur oluşumu
Foto-Fenton	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup> / Fe <sup>3+</sup>	UV ışıması görünür ışımaya güneş ışığı	λ < 400 nm
Foto-Ferrioksalat/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Foto Fe <sup>3+</sup> - şelat/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>3+</sup> , oksalat	görünür ışımaya güneş ışığı	λ < 550 nm
Anodik Fenton	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	demir elektrodu	elektrik akımı	Fenton reak. sadece anodik hücrede olur
Elektro-Fenton	Elektriksel olarak üretilen H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> ve demir elektrodu	elektrik akımı	-
Peroksi-Koagülasyonu	Elektriksel olarak üretilen H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> ve demir elektrodu	elektrik akımı	Demir hidroksitlerle koagülasyon
Fotoelektro-Fenton / Fotoperoksi-Koagülasyon	Elektriksel olarak üretilen H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> ve Fe <sup>2+</sup> veya demir elektrodu	görünür ışımaya güneş ışığı elektrik akımı	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	UV ışıması	λ = 250-254 nm
TiO <sub>2</sub> /UV	-	TiO <sub>2</sub>	görünür ışımaya güneş ışığı	λ < 400 nm

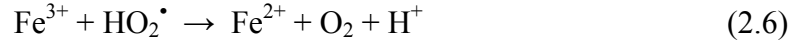
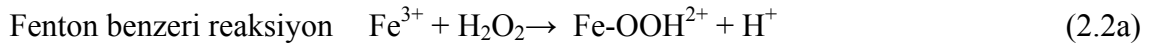
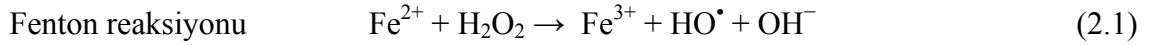
Literatürde yer alan çalışmalardan İOP'nin kompleks yapıdaki organik kirleticiler için en etkin giderim tekniği olduğu ve son yıllarda pestisit içeren su ve atıksuların arıtımında sıklıkla kullanıldığı görülmektedir (Chelme-Ayala ve ark. 2010, Sanches ve ark. 2010, Chong ve ark. 2010, Chen ve ark. 2010, Tomasevic ve ark. 2010, Üstün ve ark. 2010, Murillo ve ark. 2010, Mico ve ark. 2010, Al Momani ve ark. 2010, Oller ve ark. 2011, Masomboon ve ark. 2011, Bensalah ve ark. 2011, Oturan ve ark. 2011, Marin ve ark. 2011, Lu ve ark. 2011).

### 2.6.2. Fenton tipi prosesler

İOP içerisinde en fazla ilgi gören Fenton tipi proseslerdir. Fenton prosesi ilk olarak tartarik asidi dihidroksimaleik aside okside etmek için hidrojen peroksidi demir tuzları



ile karıştırarak kullanan Fenton (1894) tarafından ortaya konulmuştur. Hidrojen peroksitin demir katalizörlüğünde bozunması ile HO• oluşumu, Haber ve Weiss (1934) tarafından da önerilmiş, daha sonraları Walling (1975) tarafından Fenton mekanizması açıklanmıştır. Fenton reaktifi [Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] ve Fenton benzeri reaktif [Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] olarak da adlandırılan (Pignatello 1992) hidrojen peroksit ve demir tuzları karışımı, Fenton ve Fenton benzeri proseslerde HO• oluşumu ile birçok kompleks reaksiyon zincirini başlatmaktadır (Neyens ve Baeyens 2003, Burbano ve ark. 2008).



Fenton reaktifi ile birlikte UV ışımalarının uygulanması durumunda, organik madde ayrışma hızının daha yüksek olduğu görülmüştür (Pignatello 1992, Sun ve Pignatello 1993a,b,c, Ruppert ve ark. 1993). UV ışımaları uygulanarak modifiye edilen Fenton prosesi, Foto-Fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Faust ve Hoigne (1990) tarafından açıklanan Foto-Fenton mekanizmasına göre, UV ışımaları altında Fe<sup>3+</sup> iyonlarının indirgenmesi ile Fe<sup>2+</sup> iyonları fotokimyasal olarak tekrar oluşmaktadır. Yeni oluşan Fe<sup>2+</sup> iyonları H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek ikinci bir HO• ve Fe<sup>3+</sup> iyonu oluşturmakta ve çevrim devam etmektedir.

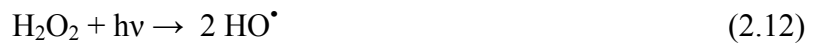
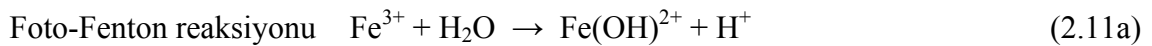


Foto-Fenton prosesleri için ışık kaynağı olarak 200-400 nm dalga boyunda (Huston ve Pignatello 1999) polikromatik Hg lambaları, siyah ışıklı ampuller, floresan lambalar, güneş ışığı gibi görünür ışımaya, UV-A ve UV-C ışık kaynakları kullanılmaktadır (Sun ve Pignatello 1993a,b,c, Malato ve ark. 2003, Segura ve ark. 2008, Diagne ve ark. 2009, Chen ve ark. 2010, Masomboon ve ark. 2010, Lu ve ark. 2011).

Elektro-Fenton prosesinde organik madde ayrışması platinyum, PbO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> veya bor katkılı elmas (BDD)'tan yapılan yüksek oksijen voltajlı anot elektrotun yüzeyinde adsorblanan HO<sup>•</sup> tarafından gerçekleştirilmektedir (Johnson ve ark. 1999, Brillas ve ark. 2003a). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> asidik ortamda grafit, camsi karbon, civa, karbon keçe ve/veya oksijen-difüzyon katot üzerinde dioksijenin iki-elektron indirilmesi ile elektriksel olarak üretilmektedir (Oturun ve Pinson 1995, Oturan ve ark. 1999). Elektro-Fenton prosesinde reaksiyon öncesi katot elektrot oksijen ile doyurulmakta, daha sonra sisteme demir tuzlarının ilavesiyle Fenton reaksiyonu (2.1) başlatılmaktadır.



Elektro-Fenton prosesi, anyon-değiştirici bir membran ile iki yarım hücreye bölünürse Fenton reaksiyonu anodik yarım hücrede meydana gelmektedir. Bu tip Fenton prosesi Anodik Fenton prosesi olarak tanımlanmaktadır (Saltmiras ve Lemley 2001, Wang ve Lemley 2001, 2002a,b, 2003a,b, Wang ve ark. 2004, Brillas ve ark. 2004). Anodik ve katodik Fenton proseslerinin kombinasyonu ise peroksi-koagülasyon prosesi olarak tanımlanmaktadır (Brillas ve ark. 2003d).

Elektro-Fenton (2.13, 2.14, 2.1) proseslerine UV ışımaya kaynağının ilave edilmesi ile (2.11a, 2.11b) organik madde ayrışmasının önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Bu tip Fenton prosesleri Foto elektro-Fenton ve Foto peroksi-koagülasyon prosesi olarak tanımlanmaktadır (Brillas ve ark. 2003b,c).

## **2.7. Fenton Tipi Prosesler ile Pestisit ve Organik Madde Giderimi Çalışmaları**

Fenton tipi proseslerin pestisit içeren su ve atıksuların arıtımında da etkin bir yöntem olduğu 1992 yılından itibaren yapılan çalışmalardan görülmektedir. 1992-2012 yılları arasında yapılan literatür araştırmasının sonuçları tablolar halinde EK 2'de verilmiştir.

Organofosfat sınıfında yer alan pestisitler için çoğunlukla Fenton ve Foto-Fenton prosesleri uygulanmıştır. Son yıllarda sulardan/atıksulardan pestisit giderimi çalışmaları, Fenton, Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri prosesler ile pestisit ayrışma ve mineralizasyon davranışının izlenmesi ve reaksiyon hızlarının belirlenmesi üzerinde yoğunlaşmış, bu çalışmalarda ayrışma ve mineralizasyon verimlerinin yanı sıra kinetik veriler de sunulmuştur.

Ikehata ve El-Din (2006) tarafından Fenton tipi prosesler ile pestisit giderimi üzerine yapılan bir literatür araştırması neticesinde, pestisit ayrışma ve mineralizasyon davranışının pestisit sınıfına veya içerdiği aktif maddeye göre farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonuçları kısaca aşağıda özetlenmiştir :

- Anilin bazlı pestisitlerin Fenton prosesleri ile ayrışması mümkündür.
- Karbamat bileşikli pestisitler Fenton proseslerine karşı çok fazla reaktiftir. En iyi ayrışma verimi Foto-Fenton prosesi ile elde edilmekte, toksisite azalımı ise solar (güneş ışığı altında) Foto-Fenton prosesinde gerçekleşmektedir.
- Klorofenoksi bileşikli pestisitlerin en etkin ayrışması Foto-Fenton ve elektro-Fenton proseslerinde gerçekleşmektedir. Ancak bu sınıfa ait toksisite çalışmasına rastlanılmamıştır.
- Organoklorlu pestisitler, Fenton prosesleri ile çok yavaş ve değişen hızlarda reaksiyon vermektedir. Diğer pestisit grupları ile karşılaştırıldığında bu gruba ait çok fazla çalışma olmamasının nedeni, yüksek toksisiteleri ve çevresel etkilerinden dolayı birçok ülkede yasaklanmış olmasından kaynaklanmaktadır.
- Organofosforlu pestisitler özellikle Foto-Fenton ve elektro-Fenton proseslerinde önemli derecede mineralize olmaktadır. Ancak bu gruba ait çok az kinetik çalışma ve toksisite değerlendirmesi vardır.
- Pridin ve primidin türevli pestisitler Fenton proseslerinde yüksek oranda mineralize olmaktadır. Ancak bu pestisitlerin toksisiteleri de çok fazla bilinmemektedir.
- Triazin bileşikli pestisitler Fenton proseslerine karşı çok fazla reaktiftir.
- Üre bileşikleri içeren pestisitlerin Fenton prosesleri ile ayrışması mümkündür.

Lu ve ark. (1997), diklorvosun Fenton reaksiyonunda Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1/10, 1/20, 1/50 ve 1/100 molar oranlarında çalışmışlar, 60 dakikalık reaksiyon süresinde 1/10 (0,5 mM Fe(II) ve 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ve 1/100 (0,05 mM Fe(II) ve 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) molar oranında pestisit ayrışma verimlerinin sırasıyla % 99,8 ve % 40 oranında olduğunu rapor etmişlerdir.

Rodriguez (2003) tarafından yapılan doktora tez çalışmasında ve literatürde yayınlanan bu çalışmada (Rodriguez ve ark. 2003), nitrobenzen kirleticisi için Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 6,8 - 102,8 aralığındaki molar oranlarında gerçekleştirilen Fenton reaksiyonları sonunda, reaksiyon koşullarının çok dikkatli analiz edilmesine rağmen reaksiyon çözeltisindeki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fazlalığı nedeniyle Fe<sup>2+</sup> iyonlarının 2,6 ile 46 saniye arasında Fe<sup>3+</sup> iyonlarına dönüştüğü ve bu nedenle Fenton reaksiyonunun başlangıcında Fenton benzeri reaksiyona dönüşerek, Fenton benzeri reaksiyon olarak devam ettiği rapor edilmiştir.

Evgenidou ve ark. (2004) da, 10 mg/L DMT için 1 mg/L Fe(III) ve 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanarak gerçekleştirdikleri Foto-Fenton benzeri reaksiyonun ilk 10 dakikasında, DMT'nin 0,17 1/dk hızla % 80 oranında ayrıştığını, 120 dakikalık reaksiyon sonunda DMT'nin tamamen tükenmesine rağmen 6 saatte % 29 oranında mineralizasyon gerçekleştiğini, beklenen değerlere göre % 22 oranında PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve % 35 oranında NO<sub>3</sub><sup>-</sup> anyonlarının açığa çıktığını rapor etmişlerdir.

Nikolaki ve ark. (2005), 0,925 mM Fe(III) ve 242,54 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanarak 12 W UV-C lambası ışması altında uyguladıkları 30 dakikalık Foto-Fenton benzeri reaksiyon sonunda 0,5 ile 2 mM aralığındaki DMT konsantrasyonu için TOK giderim hızının 0,00863 1/dk olduğunu rapor etmişlerdir. 180 dakikalık Foto-Fenton benzeri reaksiyon sonunda % 60 TOK giderimine karşılık % 50 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ve % 40 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> açığa çıktığını gözlemlemişlerdir. Açığa çıkan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> oranı reaksiyonun 120. dakikasından sonra azalma gösterirken, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> artış göstermiştir.

Solar Foto-Fenton prosesi ile 50 mg/L DMT'nin ayrışmasını araştıran Oller ve ark. (2005), reaksiyonun yaklaşık 40. dakikasından sonra açığa çıkan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anyonlarının Fe<sup>3+</sup> iyonları ile kompleks oluşturarak çökmesi nedeni ile PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> konsantrasyonunun gittikçe azaldığını ve 0,5 mg/L civarında sabit kaldığını gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada DMT 4 saatte % 90 oranında mineralize olmuştur.

Evgenidou ve ark. (2007)'nin yaptıkları bir başka çalışmada, 10 mg/L DMT için 1 mg/L Fe(II) ve 40 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanarak gerçekleştirilen 60 dakikalık Fenton reaksiyonu ile DMT'nin % 30 oranında ayrıştığı görülmüştür. Aynı proses koşullarında, 125 W UV-A lambası ışınması altında uygulanan 30 dakikalık Foto-Fenton benzeri reaksiyon sonunda ise DMT'nin ilk 10 dakikada 0,268 l/dk hızla % 90'dan fazla ayrıştığı, 15 dakika sonunda tükendiği ve TOK giderim veriminin 4 saatlik reaksiyon sonunda % 95'e ulaştığı rapor edilmiştir.

Siedlecka ve ark. (2007), H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> içeren reaksiyon çözeltisinde, 0,5 mM metil butil eter (MTBE) için 1 mM Fe(II) ve 7,5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanarak pH 3 değerinde gerçekleştirdikleri Fenton reaksiyonunun başlangıç hızını reaksiyonun ilk 5 dakikası için 0,13 l/dk olarak belirlemişlerdir.

Çatalkaya ve Kargı (2007), 1-25 mg/L dayron, 0,25-56 mg/L Fe(II) ve 1,5-340 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> başlangıç konsantrasyon aralıklarında, Box-Behnken dizayn yöntemini kullanarak Fenton reaksiyonu uygulamışlardır. 20 mg/L dayron için optimum Fe(II) 38 mg/L ve optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 302 mg/L konsantrasyonunda 15 dk da dayron % 98,5 oranında ayrışmış ancak 240 dk sonra ancak % 58 oranında mineralizasyon (TOK giderim verimi) elde edilmiştir.

Segura ve ark. (2008),  $5 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışınması altında, 100 mg/L imidakloprit için pH 2,8 değerinde, 11-40 mg/L Fe(II) ve 98-452 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> başlangıç konsantrasyon aralıklarında, MKD yöntemini kullanarak Foto-Fenton reaksiyonu uygulamışlardır. En fazla TOK azalımının (% 77) optimum Fe(II) 23 mg/L ve optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 393 mg/L konsantrasyonunda gerçekleştiğini, en az reaksiyon süresinin (35 dk) ise optimum Fe(II) 37 mg/L ve optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 170 mg/L konsantrasyonunda gerçekleştiğini rapor etmişlerdir. Bu çalışmada, başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu arttıkça mineralizasyonun arttığı, başlangıç Fe(II) konsantrasyonu arttıkça ayrışma veriminin arttığı ve reaksiyon süresinin azaldığı belirtilmiştir.

Diagne ve ark. (2009) pH 3 değerinde, 0,5 mM Fe(III) ve 20 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında,  $11,2 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-C ışık şiddetinde, 0,2 M metil paratyonun 120 dk tamamen mineralize olduğunu rapor etmişlerdir.

Hermosilla ve ark. (2009) da bu çalışma sonucuna benzer olarak, EDTA ile yaptıkları Foto-Fenton çalışmasında, 60 dakikalık reaksiyon süresince 100 W'lık UV lambası ile TOK gideriminin olmadığını, 450 W'lık UV lambası ile % 40 TOK gideriminin gerçekleştiğini, mineralizasyondaki bu artışın EDTA'nın UV ışığına duyarlı yapısından kaynaklandığını rapor etmişlerdir. Aynı çalışmada oksalik asit, fenol ve 4-nitrofenol için de 450 W'lık UV lambası ile daha yüksek TOK giderim verimleri elde edilmiştir.

Çatalkaya ve Kargı (2009), 0,5-5 mg/L simazin, 0-30 mg/L Fe(II) ve 10-100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> başlangıç konsantrasyon aralıklarında, Box-Behnken dizayn yöntemini kullanarak Fenton reaksiyonu uygulamışlardır. 3 mg/L simazin için optimum Fe(II) 15 mg/L ve optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 55 mg/L konsantrasyonunda simazin 6 dk da tükenmiş ve 15 dk da % 32 mineralizasyon (TOK giderim verimi) elde etmişlerdir.

Ay ve ark. (2009) da,  $4,98 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-C ışması altında, 10-250 mg/L DR 28 azo boyası, 0-100 mg/L Fe(II) ve 100-2000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> başlangıç konsantrasyon aralıklarında, Box-Behnken dizayn yöntemini kullanarak Foto-Fenton reaksiyonu uygulamışlardır. 250 mg/L DR 28 azo boyası için % 100 renk gideriminin optimum Fe(II) 71 mg/L ve optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 715 mg/L konsantrasyonunda gerçekleştiğini ancak en iyi mineralizasyonun (% 97,5) optimum Fe(II) 96,5 mg/L ve optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1550 mg/L konsantrasyonunda gerçekleştiğini rapor etmişlerdir.

Arslan Alaton ve ark. (2009) da benzer olarak sentetik AB 193 azo boya üretim atıksuyunun arıtımı için,  $0,43 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışması altında, 100-300 mg/L KOİ, 0,5-4,5 mM Fe(III), 25-65 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> başlangıç konsantrasyon aralıklarında, 0-60 dk reaksiyon süresi aralığında MKD yöntemini kullanarak Foto-Fenton benzeri reaksiyon uygulamışlardır. 200 mg/L'nin altındaki KOİ konsantrasyonları için elde edilen optimum Fe(III) 1,5 mM, optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35 mM ve optimum reaksiyon süresi 45 dk'dır. Bu proses koşullarında % 98 renk giderimi, % 78 KOİ giderimi ve % 59 TOK giderimi gerçekleşmiştir.

Arslan Alaton ve ark. (2010), naftalen sülfonik asit (H-asit) çözeltisinin arıtımını araştırdıkları bir başka Foto-Fenton benzeri proses çalışmalarında,  $0,43 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışması altında, 150-750 mg/L KOİ, 0,5-2,5 mM Fe(III), 10-50 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> başlangıç konsantrasyon aralıklarında, 6-30 dk reaksiyon süresi aralığında MKD

yöntemini kullanmışlardır. Arıtmak istenen hedef KOİ konsantrasyonuna bağlı olarak farklı optimum Fe(III) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları elde edilmiştir. 150 mg/L hedeflenen KOİ konsantrasyonu için elde edilen optimum Fe(III) 1,2 mM, optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30,8 mM ve optimum reaksiyon süresi 23,3 dk'dır. Bu proses koşullarında % 82 KOİ giderimi ve % 51 TOK giderimi gerçekleşmiştir. H-asidinin birkaç dakika içerisinde çok hızlı giderildiğini, bu nedenle H-asidi ayrışma veriminin proses bağımlı değişken olarak dikkate alınmadığını rapor etmişlerdir.

MKD yöntemi ile ters osmoz prosesinden gelen deponi saha sızıntı suyunda Fenton reaksiyonunun oksidasyon ve koagülasyon etkilerini araştıran Wu ve ark. (2010a), 2-6 pH, 20-180 mM Fe(II) ve 40-320 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> başlangıç konsantrasyon aralıklarında çalışmışlardır. En yüksek toplam KOİ giderimi (% 70,73) için pH 3,05, optimum Fe(II) 137,2 mM, optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 152,7 mM'dır. Oksidasyon etkiler ile en yüksek KOİ giderimi (% 45,6) pH 3,97, optimum Fe(II) 57,1 mM, optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 267,7 mM'dır. Koagülasyon etkiler ile en yüksek KOİ giderimi (% 44,31) pH 2,45, optimum Fe(II) 157,9 mM, optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 61,2 mM'dır. En yüksek mineralizasyon verimi (% 62,54 TOK giderimi) ise pH 3,73, optimum Fe(II) 162,2 mM, optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 288,9 mM konsantrasyonlarında gerçekleşmiştir. Bu optimum proses koşullarında görülen toplam KOİ giderimi % 71,12, oksidasyon etkiler ile KOİ giderimi % 38,76 ve koagülasyon etkiler ile KOİ giderimi % 32,44'dür. Wu ve ark. (2010a) bu çalışmalarında, TOK gideriminin koagülasyon ve oksidasyon ile gerçekleşen giderimleri içerdiğini, başlangıç Fe(II) konsantrasyonu artırıldığında koagülasyon performansının artması ile TOK gideriminin de arttığını ancak Fe(II) konsantrasyonu fazlalığında oksidasyon üzerindeki HO<sup>•</sup> tüketici etkilerin koagülasyon performansındaki artıştan daha önemli olduğunu rapor etmişlerdir.

Masomboon ve ark. (2010) tarafından o-tolidinin Foto-Fenton reaksiyonunda, proses bağımsız değişkenlerin etkileri Box–Behnken dizayn yöntemi ile araştırılmıştır. 0,06 W 12 adet UV-A lambası kullanılarak, 38,1-114,3 W/m<sup>3</sup> aralığında değişen UV-A ışınması altında, 0,1-1,9 mM Fe(II) ve 1-9 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> başlangıç konsantrasyon aralıklarında, % 100 o-tolidin ayrışmasının ve % 74 KOİ gideriminin gerçekleştiği optimum UV-A ışınması 85,7 W/m<sup>3</sup>, optimum Fe(II) 1,2 mM ve optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 8 mM'dır. Artan başlangıç Fe(II) ve başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında o-tolidin ayrışma veriminin

azaldığı görülmüştür. Aynı çalışma içerisinde 1 mM Fe(II) ve 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanarak, 60 dk da, 1 mM o-toluidinin Fenton prosesi ile % 98 ayrıştığı, % 47 KOI giderim verimi elde edildiği, aynı proses şartlarında 114,3 W/m<sup>3</sup> UV-A ışınması uygulandığında Foto-Fenton prosesi ile o-toluidinin tükendiği ve KOI giderim veriminin % 50'nin üzerinde olduğu rapor edilmiştir.

Chen ve ark. (2010), 20 mM DMT'nin sadece 500 W UV-A lambası ışınması altında % 22,32 mineralizasyon olduğunu, 0,3 mol/L Fe(III) ilavesi ile DMT mineralizasyonunun % 31,4 oranına arttığını gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada artan Fe(III) konsantrasyonlarında oluşan demir hidroksil komplekslerinin 290-400 nm dalga boyundaki UV ışınlarını absorbe etmesi nedeniyle uygulanan UV ışık şiddetinin azaldığı da rapor edilmiştir. Benzer sonuçlar Tamimi ve ark. (2008) tarafından da rapor edilmiştir. 0,123 mM metomil pestisiti için 0,5 mM Fe(II) ve 1 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak gerçekleştirilen Fenton reaksiyonunda metomil 60 dk da % 80 ayrışmıştır. 125 W UV-A ışınması altında gerçekleştirilen Foto-Fenton reaksiyonunda ise metomilin 30 dk da tükendiği görülmüştür.

Üstün ve ark. (2010), Fenton ve Fenton benzeri prosesler ile 3-indol butirik asit (IBA)'nın giderimini araştırdıkları çalışmalarında, optimum pH 3 değerinde, 0,5 mM IBA'nın optimum Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,2 mM/0,6 mM molar oranında 0,0058 l/dk hızla % 97 oranında giderildiğini, 0,0015 l/dk hızla % 16,2 oranında mineralize olduğunu ve optimum Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,2 mM/1,0 mM molar oranında ise 0,0032 l/dk hızla % 98 oranında giderildiğini, 0,0107 l/dk % 50 oranında mineralize olduğunu gözlemlemişlerdir.

Madhavan ve ark. (2010) tarafından 0,12 mM MCP, 0,025 mM Fe(III) konsantrasyonları ile pH 2,7 değerinde çalışılan sonolitik (US+Fe<sup>3+</sup>) proses için 15 dakikada % 35, sono-fotokatalitik (US+UV+Fe<sup>3+</sup>) proses için % 91 MCP ayrışma verimi ve Fe<sup>3+</sup> iyonu ile çalışılan fotokatalitik proses için % 51, TiO<sub>2</sub> ile çalışılan fotokatalitik proses için % 35 TOK giderim verimi elde edilmiştir.

Ying-Shih ve ark. (2010), 10 mg/L karbofuran için 1 mg/L Fe(II) ve 100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanarak pH 3 değerinde gerçekleştirdikleri Fenton reaksiyonunun 1. dakikasında % 59, 120 dakikalık reaksiyon sonunda ise % 81 oranında ayrışma verimi elde etmişlerdir.



Masomboon ve ark. (2011), pestisit üretiminde kullanılan 2,6-dimetilanilin Fenton reaksiyonunda, pH 2 değerinde, 0,5-5 mM 2,6-dimetilanilin, 0,25-2 mM Fe(II) ve 5-100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> başlangıç konsantrasyon aralıklarında çalışmışlardır. 2,6-dimetilanilin ayrışma hızının başlangıç 2,6-dimetilanilin konsantrasyonu arttıkça azaldığını, başlangıç Fe(II) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu arttıkça arttığını rapor etmişlerdir. Fenton reaksiyonunda 2 kademeli reaksiyon oluştuğunu, ilk 10 dakika içinde reaksiyonun 1. kademesinde görülen ayrışmanın, 2. kademesinde görülen ayrışmadan daha hızlı olduğunu belirtmişlerdir.

Lu ve ark. (2011) tarafından, optimum 4 mg/L.dk konsantrasyonunda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin sürekli dozlandığı, her biri 60 µW/cm<sup>2</sup> ışık şiddetine sahip 2 adet UV-A lambası içeren bir Foto-Fenton prosesi ile, pH 3 değerinde, 50 mg/l konsantrasyonundaki karbofuranın giderimi için optimum Fe<sup>3+</sup> konsantrasyonunun 35 mg/l olduğu belirlenmiştir. Bu proses koşullarında karbofuranın 0,105 l/dk hızla 30 dk da tükendiği ve 120 dk da % 93 oranında TOK gideriminin olduğu görülmüştür. UV-A ışımaya süresi arttıkça mineralizasyon veriminin de arttığı rapor edilmiştir.

0,17 mM dayron için, pH 3 değerinde, 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda, optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup> 25 molar oranında, 11,2x10<sup>-6</sup> einstein/s UV-C ışık şiddetinde uygulanan bir çalışmada (Oturkan ve ark. 2011), Foto-Fenton görülen reaksiyon hızının 0,32 l/dk ve dayronun HO<sup>•</sup> ile ayrışma hızının 4,7x10<sup>9</sup> l/M.s olduğu belirlenmiştir. Bu proses koşulları altında dayron 10 dakikada tükenmesine rağmen, 5 saatlik Foto-Fenton reaksiyonu sonunda % 95,6 TOK giderimi gerçekleşmiştir.

Bensalah ve ark. (2011) tarafından pH 3,5 değerinde, 1 mM Fe<sup>2+</sup> ve 16 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılan Fenton prosesi ile 0,2 mM mesotronun HO<sup>•</sup> ile ayrışma hızının 8,8x10<sup>9</sup> l/M.s olduğu ve 15 dk da tükendiği, 90 dk da ise % 95'in üzerinde TOK giderimi gerçekleştiği rapor edilmiştir.

Soler ve ark. (2011) tarafından 50 mg/L DMT, karbaril, metidatyon ve metil-oksidimeton içeren suya trietoksisododesil alkol yüzey aktif maddesi ilave edilmiştir. Pestisit karşımını içeren 200 mg/L konsantrasyonundaki çözeltiliye, UV-C ışımaya 30 W/m<sup>2</sup> olan solar simülatör ile 20 mg/L Fe(II) ve 200-500 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak solar Foto-Fenton reaksiyonu uygulanmıştır. Trietoksisododesil alkolün pestisit ayrışma ve

mineralizasyonunu geciktirdiği görülmüştür. Trietoksisododesil alkol ilave edilmeyen pestisit karışımının 300 dk sonra görülen ayrışma oranı % 80 iken, trietoksisododesil alkol ilave edilen pestisit karışımında görülen ayrışma oranı % 40 olmuştur. Trietoksisododesil alkol ilave edilen pestisit karışımında 180 dk da % 10,4, 280 dk da ise ancak % 26,9 oranında mineralizasyon görülmüştür.

Avasarala ve ark. (2011)'nin MCP kullandıkları fotokatalitik proses çalışmalarında, MCP ayrışma oranı oluşan  $PO_4^{3-}$  oranı ile ölçülmüş, MCP'nin kolay ayrışabilen bir yapıda olduğu ve  $PO_4^{3-}$  oluşum hızının MCP ayrışma hızını gösterdiği ifade edilmiştir.

Abdul ve ark. (2012) 10 mg/L metsülfüron metil için 5 mg/L Fe(II) ve 60 mg/L  $H_2O_2$  kullanarak gerçekleştirdikleri Fenton reaksiyonunun ilk 5 dakikasında görülen reaksiyon başlangıç hızının 0,1574 1/dk ve 5 ile 240 dakika arasında görülen reaksiyon final hızının 0,0125 1/dk olduğunu rapor etmişlerdir. Düşük Fe(II) konsantrasyonlarında, Fenton reaksiyonu ile  $Fe^{2+}$  iyonunun  $Fe^{3+}$  iyonuna oksidasyonu nedeniyle reaksiyon çözeltisindeki kalıntı Fe(II) konsantrasyonunun azaldığını ve  $Fe^{2+}$  iyonundan  $Fe^{3+}$  iyonuna dönüşümün durduğunu gözlemlemişlerdir.

Foto-Fenton çalışmalarında günümüze kadar yayınlanan eserlerin çoğunda kullanılan deney düzeneklerinde farklılık olmadığı görülmektedir (Nikoloki ve ark. 2005, Evgenidou ve ark. 2007, Tamimi ve ark. 2008, Segura ve ark. 2008, Diagne ve ark. 2009, Hermosilla ve ark. 2009, Ay ve ark. 2009, Arslan Alaton ve ark. 2009, 2010, Masomboon ve ark. 2010, Chen ve ark. 2010, Oturan ve ark. 2011, Lu ve ark. 2011). Bu çalışmalarda kullanılan fotoreaktör düzeneği benzer olup, UV lambası bir kılıf içerisinde reaksiyon kabının eksenine yerleştirilmiş, su ile soğutulmuş reaksiyon çözeltisinin sıcaklığı sabit tutulmuş ve reaksiyon kabının altına konan bir manyetik karıştırıcı ile reaksiyon çözeltisinin karışımı sağlanmıştır.

## **2.8. Fenton Tipi Prosesler ile Pestisit Giderimine Etki Eden Faktörler**

Fenton tipi prosesler ile sulardan pestisit giderimi için 1992-2012 yılları arasında yapılan deneysel çalışmalardan (bkz. EK 2), pestisitlerin hızlı bir reaksiyonla çok kısa süre içerisinde ayrışarak su ortamından tükendiği ancak ayrışma ürünlerinin son ürünlere dönüşmesinin ( $CO_2$  ve  $H_2O$ ) daha yavaş bir reaksiyonla uzun sürede

gerçekleştiği görülmektedir. Bu çalışmalardan görüldüğü üzere, pestisit ayrışma ve mineralizasyon reaksiyonları pestisit yapısına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bu nedenle Fenton reaksiyonunu başlatmak için kullanılan oksidan miktarı ( $H_2O_2$ ), katalizör miktarı  $[Fe(II)/Fe(III)]$  ve reaksiyon çözeltisinin pH değeri pestisit ayrışma ve mineralizasyon verimini etkileyen en önemli parametrelerdir (Gogate ve Pandit 2004). En iyi ayrışma ve mineralizasyon verimlerinin elde edilmesi için çalışılacak pH değerinin ve başlangıç pestisit konsantrasyonuna bağlı olarak kullanılacak oksidan ve katalizör miktarlarının pestisit yapısına ve çalışma koşullarına göre belirlenmesi gerekmektedir.

### **2.8.1. Reaksiyon çözeltisi pH değerinin etkisi**

Fenton reaksiyonlarının gerçekleşmesinde reaksiyon çözeltisinin pH değeri oldukça önemli bir parametredir (Bishop ve ark. 1968). pH değeri ile oksidasyon potansiyeli arasındaki karşılıklı ilişki (pH=0 için  $E_0=2,8V$  ve pH=14 için  $E_{14}=1,95V$ ) (Kim ve Vogelpohl 1998) nedeniyle pH,  $HO^\bullet$  oksidasyon potansiyeli üzerinde kararlı bir etkiye sahiptir (Badawy ve ark. 2006, Deng ve Englehardt 2006) ve  $Fe(II)/Fe(III)$  konsantrasyonunu ve  $HO^\bullet$  oluşum hızını kontrol eder (Muruganandham ve Swaminathan 2004).

Fenton ve Fenton benzeri proseslerde, demirin düşük pH değerinde daha iyi çözünmesi nedeniyle  $H_2O_2$ 'in katalizlenmesi üzerindeki etkisi daha fazladır. Dolayısıyla en fazla pestisit ayrışmasının görüldüğü optimum pH değeri genellikle 2-4 aralığıdır (Bishop ve ark. 1968, Pignatello ve ark. 2006).

Fenton reaksiyonu esnasında pestisit içeren bir çözeltinin pH değeri 3'ün üzerinde olduğunda  $H^+$  fazlalığı  $H_2O_2$ 'in bozunmasını etkiler (Walling 1975).  $H_2O_2$ , moleküler oksijen ve suya ayrışarak (2.15) (Meeker 1965) oksidasyon potansiyelini kaybeder (Kim ve Vogelpohl 1998) ve demir iyonları ile reaksiyona girerek  $HO^\bullet$  oluşturması oldukça zorlaşır (Kuo 1992, Deng ve Englehardt 2006, Pignatello ve ark. 2006, Üstün ve ark. 2010). Ayrıca, pH>3 değerinde  $Fe^{2+}$  iyonları hızlıca  $Fe^{3+}$  iyonlarına dönüşür (2.1) ve  $Fe^{3+}$  iyonları demir hidroksil komplekslerini (2.2a,b) oluşturur (Pignatello 1992). Demir hidroksil kompleksleri düşük aktiviteye sahiptirler ve  $H_2O_2$  ile reaksiyona girmezler (Bigda 1995, Arnold ve ark. 1995, Lu ve ark. 1999).



Reaksiyon çözeltisinin pH'sı 3'den küçük olduğunda ise, çözeltideki  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin,  $\text{H}^+$  iyonu ile reaksiyonu sonucu oluşan  $\text{H}_3\text{O}_2^+$  iyonu (2.16), hidrojen peroksit elektrolitik bir güç kazandırarak stabilitesini artırır ve  $\text{HO}^\bullet$  oluşumunu önemli derecede azaltır (Kavitha ve Palanivelu 2003, Gülkaya ve ark. 2006, Modirshahla ve ark. 2007).  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile çok yavaş reaksiyona giren  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  oluşması nedeniyle daha az  $\text{HO}^\bullet$  oluşur (Gallard ve ark. 1998) ve  $\text{H}^+$  fazlalığı  $\text{HO}^\bullet$ 'ni tüketici etkilere (2.17) neden olur (Tang ve Huang 1996, Muruganandham ve Swaminathan 2004, Tamimi ve ark. 2008).



Her iki durumda da pestisit ayrışmasının önemli derecede azaldığı gözlenmiştir (Feng ve ark. 2003, Hsueh ve ark. 2005, Üstün ve ark. 2010).

### 2.8.2. $\text{H}_2\text{O}_2$ konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonu  $\text{HO}^\bullet$  oluşumu ile pestisit ayrışmasına ve oluşan yan ürünlerin mineralizasyonuna etki etmektedir (Diagne ve ark. 2009, Üstün ve ark. 2010, Masomboon ve ark. 2010, 2011, Lu ve ark. 2011). Belirli bir pestisit konsantrasyonu için kullanılan başlangıç  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonu arttıkça, ilave üretilen  $\text{HO}^\bullet$  nedeni ile ayrışma verimi de artmaktadır (Tamimi ve ark. 2008). Ancak optimum miktardan daha fazla ortamda bulunan  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}^\bullet$  ile reaksiyona girerek çok daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip olan  $\text{HO}_2^\bullet$  (2.3) oluşmasına neden olur.  $\text{HO}^\bullet$ 'nin  $\text{H}_2\text{O}_2$  tarafından tüketildiği bu durumda pestisit ayrışma verimi azalır (Neyens ve Baeyens 2003, Derbalah ve ark. 2004, Tamimi ve ark. 2008). Ortamda optimum miktardan daha az  $\text{H}_2\text{O}_2$  olması durumunda ise daha az miktarda  $\text{HO}^\bullet$  oluşmasından dolayı pestisit ayrışma ve mineralizasyon verimi düşük olur (Çatalkaya ve Kargı 2007, 2009).

### 2.8.3. Fe(II) / Fe(III) konsantrasyonunun etkisi

Demir iyonları ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ )  $\text{H}_2\text{O}_2$  üzerinde katalitik ayrıştırma etkisine sahiptir (Tamimi ve ark. 2008). Fe(III) katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen Fenton benzeri reaksiyona (2.2a,b) nazaran, Fe(II) katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen Fenton reaksiyonunda

(2.1), HO<sup>•</sup> oluşumu daha hızlı, oluşan miktar daha fazla, organik madde ayrışma verimi daha yüksek ve reaksiyon süresi daha kısadır (Pignatello 1992). Fe<sup>2+</sup> iyonu doğrudan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek HO<sup>•</sup> oluşturur. Fenton benzeri reaksiyonda (2.2a,b) ise Fe<sup>3+</sup> iyonu önce Fe<sup>2+</sup> iyonuna indirgenir, bu nedenle HO<sup>•</sup> oluşumu daha yavaştır (Zapata ve ark. 2009a). Fenton reaksiyonu çok kısa süre içerisinde Fenton benzeri reaksiyona dönüşür (Pignatello 1992, Doong ve Chang 1998). Fe<sup>3+</sup> iyonunun azalımı, Fe<sup>2+</sup> iyonunun azalımından daha düşüktür ve bu ayrışma hızını belirleyen adımdır (Neyens ve Baeyens 2003).

Belirli bir pestisit konsantrasyonu için kullanılan Fe(II)/Fe(III) konsantrasyonu arttıkça, ilave oluşan HO<sup>•</sup> nedeni ile ayrışma verimi de artmaktadır (Diagne ve ark. 2009, Üstün ve ark. 2010, Masomboon ve ark. 2010, 2011, Lu ve ark. 2011). Ancak ortamda optimum miktardan daha fazla Fe(II)/Fe(III) olması durumunda, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> iyonları HO<sup>•</sup> (2.4) ile ve HO<sub>2</sub><sup>•</sup> (2.5 ve 2.6) ile reaksiyona girerek pestisit ayrışma verimini azaltır. Ayrıca, Fe(II)/Fe(III) fazlalığı demir hidroksil çamuru oluşumuna da neden olur (Derbalah ve ark. 2004, Badawy ve ark. 2006, Tamimi ve ark. 2008). Ortamda optimum miktardan daha az Fe(II)/Fe(III) olması durumunda ise Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> iyonlarının hızlıca tüketilmesi nedeniyle H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in ayrışması durur ve pestisit ayrışma ve mineralizasyon verimi düşer (Çatalkaya ve Kargı 2007, 2009).

#### **2.8.4. Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molar oranının etkisi**

Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oranı, pestisit ayrışma/mineralizasyon hızı ve reaksiyon süresi açısından önemlidir (Zhang ve Pagillo 2010, Oturan ve ark. 2011). Başlangıç Fe(II) konsantrasyonuna nazaran H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu az (Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > 2) ise reaksiyon hızlıdır, reaksiyon süresi kısadır ve ayrışma oranı fazladır. Fenton reaksiyonu (2.1) ile oluşan HO<sup>•</sup>, reaksiyon hızının 10 kat daha yüksek olması nedeni ile Fe<sup>2+</sup> iyonu ile (2.4) reaksiyona (3,2x10<sup>8</sup> 1/M.s) girer, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile (2.3) reaksiyona (3,3x10<sup>7</sup> 1/M.s) girmez (Neyens ve Baeyens 2003).

Başlangıç Fe(II) konsantrasyonuna nazaran H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu fazla (Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> < 1) ise reaksiyon yavaştır, reaksiyon süresi uzar ve ayrışma oranı azalır (Tamimi ve ark. 2008). Fenton reaksiyonu (2.1) ile oluşan HO<sup>•</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile (2.3) reaksiyona girer ve HO<sub>2</sub><sup>•</sup> oluşur. İlave oluşan HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> iyonlarının (2.5 ve 2.6) tüketilmesine neden olur

(Neyens ve Baeyens 2003).  $Fe/H_2O_2=1$  ise, Fenton reaksiyonunu (2.1) Fenton benzeri reaksiyon (2.2a,b) takip eder ve iki kademeli bir reaksiyon oluşur. Bu durumda pestisit ile  $HO^\bullet$ 'nin ayrışma reaksiyonu (2.7),  $HO^\bullet$ 'nin  $Fe^{2+}$  iyonu ile (2.4) ve  $H_2O_2$  ile (2.3) reaksiyonunun önüne geçer (Neyens ve Baeyens 2003).

#### **2.8.5. Pestisit konsantrasyonunun etkisi**

Optimum miktarları belirlenen sabit bir  $Fe/H_2O_2$  oranı için oluşan  $HO^\bullet$  miktarı da sabittir. Bu nedenle, aynı optimum şartlarda artan pestisit konsantrasyonuna karşı pestisit ayrışma hızı azalma gösterir (Lucas ve Peres 2006, Modirshahla ve ark. 2007, Tamimi ve ark. 2008, Ghosh ve ark. 2010, Zhang ve Pagillo 2010, Masomboon ve ark. 2011).

#### **2.8.6. UV-A ışımalarının etkisi**

UV-A ışınması kullanılan Foto-Fenton prosesinin pestisit ayrışma verimi Fenton prosesine nazaran daha fazladır (Masomboon ve ark. 2010, Lu ve ark. 2011). Foto-Fenton prosesinde,  $Fe^{3+}$  iyonlarının UV ışınması ile hidrolizi (2.11a,b) ve  $H_2O_2$ 'nin UV ışınması ile fotolizi (2.12) sonucu ilave  $HO^\bullet$  oluşumu sürekli kılınır ve pestisit ayrışma ve mineralizasyon verimi artar (Tamimi ve ark. 2008, Arslan-Alaton ve ark. 2009, Ay ve ark. 2009, Diagne ve ark. 2009, Masomboon ve ark. 2010, Kim ve ark. 2010, Oturan ve ark. 2011, Lu ve ark. 2011).

#### **2.8.7. Reaksiyon çözeltisindeki iyonların etkisi**

Reaksiyon çözeltisinde iyonlar farklı şekilde bulunabilirler. Bunlar pestisit ayrışma ürünleri olarak açığa çıkabilirler, reaksiyon çözeltisinde önceden bulunabilirler ya da pH ayarlamada kullanılan  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ , demir kaynağı olarak kullanılan  $FeSO_4$ ,  $FeCl_3$  gibi kimyasallar nedeniyle reaksiyon çözeltisinde oluşabilirler (Lu ve ark. 1997).

Fenton reaksiyonları, reaksiyon çözeltisinde kalan iyonlara karşı son derece hassastır. Özellikle organofosforlu pestisitlerin ayrışması ile açığa çıkan  $PO_4^{3-}$  iyonlarının, pestisit ayrışma verimi üzerindeki olumsuz etkilerini rapor eden birçok çalışma vardır (Huston ve Pignatello 1999, Oller ve ark. 2005, Ikehata ve El-Din 2006, Klamerth ve ark. 2009, Madhavan ve ark. 2010).

PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> iyonları, pH değeri 3 olan bir çözeltide öncelikli olarak H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> formundadır (Mattel 1952) ve Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> iyonları H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ile kompleks (4.8 ve 4.9) bileşikler oluştururlar (Lu ve ark. 1997, Siedlecka ve ark. 2007, Ratanatamskul ve ark. 2010).



Galal-Gorchev ve Stumm (1963), Luedecke ve ark. (1989), Haas ve ark. (2001) tarafından, Fe<sup>3+</sup> iyonları ile PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anyonunun kimyasal çökmesi üzerine yapılan analitik ve modelleme çalışmalarında, FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup> ve FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> komplekslerinin düşük çözünürlüğe sahip ürünler olması nedeniyle çöktüğü rapor edilmiştir.

Sheriff ve Gehr (2001), UV ışınmasını kontrol ederek düşük basınçlı UV dezenfeksiyon lambalarının tıkanmasını araştırdıkları çalışmalarında, suya fosfor ilave edilmesi durumunda tıkanmanın arttığını ve partikül çökmesinin dominant mekanizma olduğunu rapor etmişlerdir. Bu çalışmada 3 mg/L'nin üzerindeki Fe(III) konsantrasyonlarında ve F:P 5:5 oranında 5 saatte UV ışınmasının % 80 azaldığını, sürekli akış durumunda ise bir günde % 50 azalma olduğunu gözlemlemişlerdir. 3 mg/L Fe(III) ve 5 mg/L P konsantrasyonlarında, ilk 20 dakikada Fe(III)-PO<sub>4</sub> kompleksleri oluşarak çökme meydana gelmiş ve sudaki kalıntı Fe(III) ve P azalmıştır. 20 dakikadan sonra Fe(III)-PO<sub>4</sub> komplekslerinin fotolizi ile sudaki kalıntı Fe(III) ve P artış gösterdiği görülmüştür.

0,226 mM diklorvos pestisitinin Fenton prosesi ile ayrışmasını araştıran Lu ve ark. (1997), reaksiyon çözeltisinde 0,2 M H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> olması durumunda, 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 0,25 mM Fe(II) ile Fenton reaksiyonu uygulamışlardır. Reaksiyonun ilk kademesinde (2.1) Fe<sup>2+</sup> iyonlarının FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup> kompleksi oluşturduğunu ve serbest halde geriye 2,2x10<sup>-3</sup> mM Fe<sup>2+</sup> kaldığını, ikinci kademesinde (2.2a,b) ise Fe<sup>3+</sup> iyonlarının FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> kompleksi oluşturduğunu ve serbest halde geriye 4,1x10<sup>-6</sup> mM Fe<sup>3+</sup> kaldığını rapor etmişlerdir. Ayrıca, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonlarının Fe<sup>3+</sup> iyonları ile kompleks oluşturmaması nedeni ile Fenton reaksiyonunun baskılanmadığını ve diklorvos ayrışmasının inhibe olmadığını da gözlemlemişlerdir. Huston ve Pignatello (1999), mineralizasyon süresince oluşan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anyonunun Fe<sup>3+</sup> iyonları ile kompleks oluşturarak reaksiyon reaktivitesini değiştirdiğini belirtmişlerdir. Siedlecka ve ark. (2007) 0,5 mM MTBE'nin ayrışması

için 7,5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe(II):MTBE 2:1 oranında uyguladıkları Fenton reaksiyonunda, 17 mM Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> inorganik tuzunun ilavesiyle oluşan H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>'in, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> iyonları ile kompleks oluşturarak MTBE ayrışmasını geciktirdiğini gözlemlemişlerdir.

Lu ve ark. (1997) ile Siedlecka ve ark. (2007)'nin yaptıkları her iki araştırmada da Fe<sup>2+</sup> iyonlarının FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup> formunda olduğu ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek serbest radikaller ürettiği, Fe<sup>3+</sup> iyonlarının ise FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> formunda olduğu ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile çok yavaş reaksiyona girdiği ya da hiç girmedikleri rapor edilmiştir. FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup> ve FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> komplekslerinin Fenton reaksiyonunu geciktirdiği ve ayrışma hızını azalttığı görülmüştür.

Klamert ve ark. (2009) 50 mg/L klorfeninfos (C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>4</sub>P) pestisitinin, 0,36 mM Fe(III) ve 2 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları ile gerçekleştirdikleri Foto-Fenton benzeri reaksiyon ile 22 W/m<sup>2</sup> görünür UV ışınması altında açığa çıkan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anyonunun Fe-PO<sub>4</sub> kompleksleri oluşturarak çökmesi nedeni ile reaksiyon çözeltisinde ölçülen PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> konsantrasyonunun (0,02 mM) teorik olarak beklenen konsantrasyonundan (0,15 mM) daha düşük olduğunu ve 0,13 mM PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anyonunun Fe-PO<sub>4</sub> kompleksleri olarak çökeldiğini rapor etmişlerdir. Benzer durum Oller ve ark. (2005) tarafından da gözlenmiş, DMT'nin solar Foto-Fenton reaksiyonunun yaklaşık 40. dakikasından sonra açığa çıkan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anyonlarının Fe<sup>3+</sup> iyonları ile kompleks oluşturarak çökmesi nedeni ile PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> konsantrasyonunun gittikçe azaldığı ve 0,5 mg/L civarında sabit kaldığı rapor edilmiştir.

Fenton reaksiyonlarında, Fe<sup>3+</sup> iyonlarının hedef organik madde veya ayrışma ürünleri ile demir hidroksil kompleksleri oluşturması nedeniyle oksidasyon etkilerin yanı sıra koagülasyon etkilerin de önemli rol oynadığı Wu ve ark. (2010b, 2011) tarafından belirtilmiştir. Demir hidroksil komplekslerinin koagülasyon etkiler ile çökmesi, reaksiyon çözeltisindeki Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> iyonlarının da azalmasına ve Fenton reaksiyonunu geciktirici, durdurucu etkilere neden olmaktadır. Literatürde, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> iyonlarının hedef organik madde veya ayrışma ürünleri ile kompleks oluşturarak azalmasından dolayı organik madde ayrışma ve mineralizasyonunun azaldığını rapor eden benzer çalışmalar vardır (Walling ve Kato 1971, Yoon ve ark. 1998, Kang ve Hwang 2000, Zhang ve ark.



2005, Deng 2007, Pirkanniemi ve ark. 2007, Arslan-Alaton ve ark. 2009, Masomboon ve ark. 2011, Fan ve ark. 2011).

Foto-Fenton reaksiyonlarında ise demir hidroksil komplekslerinin UV ışınması ile hidrolizi (2.11a,b) sonucu ilave HO<sup>•</sup> oluşumu sürekli kılınır (Oturan ve ark. 2011, Lu ve ark. 2011). Ancak demir hidroksil komplekslerinin fotolizi için kuvvetli bir UV ışık şiddeti gerektiği Kim ve Vogelpohl (1998) tarafından belirtilmiştir. Kim ve Vogelpohl (1998) organik kirleticiler ile çalıştıkları Foto-Fenton reaksiyonunda, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin olduğu reaksiyon ortamında Fe<sup>2+</sup> iyonlarının Fenton reaksiyonu (2.1) ile Fe<sup>3+</sup> iyonlarına dönüşerek azaldığını, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tamamen tükendiğinde Fe(II) konsantrasyonunun UV ışınması ile hidrolizi (2.11a,b) sonucu tekrar oluşması nedeniyle % 30 oranında arttığını gözlemlemişlerdir. Tamimi ve ark. (2008) ile Chen ve ark. (2010) tarafından ise artan demir hidroksil komplekslerinin 290-400 nm dalga boyundaki UV ışınlarını absorbe etmesi nedeniyle uygulanan UV ışık şiddetinin azaldığı rapor edilmiştir. Foto-Fenton reaksiyonlarda UV ışık şiddeti ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun reaksiyonu kısıtlayıcı etkisi olduğu önceki çalışmalarda da rapor edilmiştir (Masomboon ve ark. 2010, Oturan ve ark. 2011, Lu ve ark. 2011).

## **2.9. Fenton Reaksiyonunun Durdurulması**

Fenton reaksiyonu ile pestisit ayrışması genellikle çok çabuk gerçekleşmekte ve ayrışma hızı yüksek olmaktadır (Üstün ve ark. 2010). Bu nedenle belirli zaman aralıklarında reaksiyon çözeltisinden alınan numunelerde reaksiyonun anında durdurulması, çalışmanın doğruluğu ve kesinliği açısından oldukça büyük önem taşımaktadır. Karmaşık ve kompleks yapıda olan Fenton reaksiyonlarından görüldüğü üzere (2.1-2.12), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> iyonları ile reaksiyonunun önlendiği koşullarda organik madde ayrışmasını sağlayan HO<sup>•</sup> oluşumu da azalacak ya da önlenecektir. Böylece daha ileri oksidasyon reaksiyonlarının engellendiği ve Fenton reaksiyonunun durduğu kabul edilebilir.

Fenton reaksiyonu genellikle reaksiyon numunelerinin pH değeri NaOH ilavesi ile 9-10 aralığına getirilerek durdurulmuştur (Lu ve ark. 1999, Kwon ve ark. 1999, Ong ve ark. 2001, Kang ve ark. 2002, Wu ve ark. 2010a,b, 2011, Masomboon ve ark. 2010, 2011). Bishop ve ark. (1968) tarafından, bazı durumlarda kalıntı halde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> olduğu ve ileri

reaksiyonların gerçekleştiği görülmüştür. Reaksiyon numunesindeki kalıntı  $H_2O_2$ 'nin analiz süresince diğer organik maddeler ile reaksiyonunu ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) deneyine girişim yapmasını önlemek için  $H_2O_2$ 'nin ayrışmasını ve tamamen giderilmesini sağlayan  $Na_2S_2O_3$  (0,1 N) (Badawy ve ark. 2006, Zhang ve Pagillo 2010) ve  $Na_2SO_3$  (%10, %20) (Kwon ve ark. 1999, Lucas ve Peres 2006, Kassinos ve ark. 2009) ilave edilmiştir.

Arslan-Alaton ve Teksoy (2007) tarafından reaksiyon numunesinin pH değeri 10 civarına ayarlanmış,  $Fe(OH)_3$  formunda çökelen demir iyonları filtrasyon ile giderildikten sonra kalıntı  $H_2O_2$ 'i ayrıştırmak için katalaz kullanılmıştır. Martin ve ark. (2009) tarafından ise reaksiyon numunesinin pH değeri 7'ye ayarlandıktan sonra katalaz kullanılmıştır. Bir kısım araştırmacılar Fenton reaksiyonunu, reaksiyon numunelerinin pH değerini NaOH ilavesi ile 11 civarına getirerek durdurmuş,  $Fe(OH)_3$  formunda çökelen demir iyonları filtrasyon ile giderildikten sonra kalıntı  $H_2O_2$ 'i ayrıştırmak için  $MnO_2$  kullanmışlardır (Akai Solmaz ve ark. 2006, Üstün ve ark. 2007, 2010)

Bir kısım araştırmacılar tarafından Fenton reaksiyonu, reaksiyon numunelerine sadece  $NaHSO_3$  (%40) ilave edilerek durdurulmuştur (Rossetti ve ark. 2002, Rodriguez ve ark. 2005, Siedlecka ve Stepnowski 2005, Bacardit ve ark. 2007, Bayarri ve ark. 2007, Gonzalez ve ark. 2007, Segura ve ark. 2008, Shawaqfeh ve Momani 2010, Bensalah ve ark. 2011)

Muruganandham ve Swaminathan (2004), Arslan-Alaton ve ark. (2009) ile Almeida ve ark. (2011) Fenton reaksiyonu pH 7-8 civarında durdurarak hemen analiz etmişlerdir. Bir kısım araştırmacılar ise daha ileri organik madde oksidasyonunu önlemek için reaksiyon numunelerini hemen analiz etmişlerdir (Kim ve Vogelpohl 1998, Kavitha ve Palanivelu 2003, Modirshahla ve ark. 2007, Çatalkaya ve Kargı 2007, 2009, Ghosh ve ark. 2010, Ay ve ark. 2009, Marin ve ark. 2011, Lu ve ark. 2011).

### **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

#### **3.1. Fenton Prosesleri**

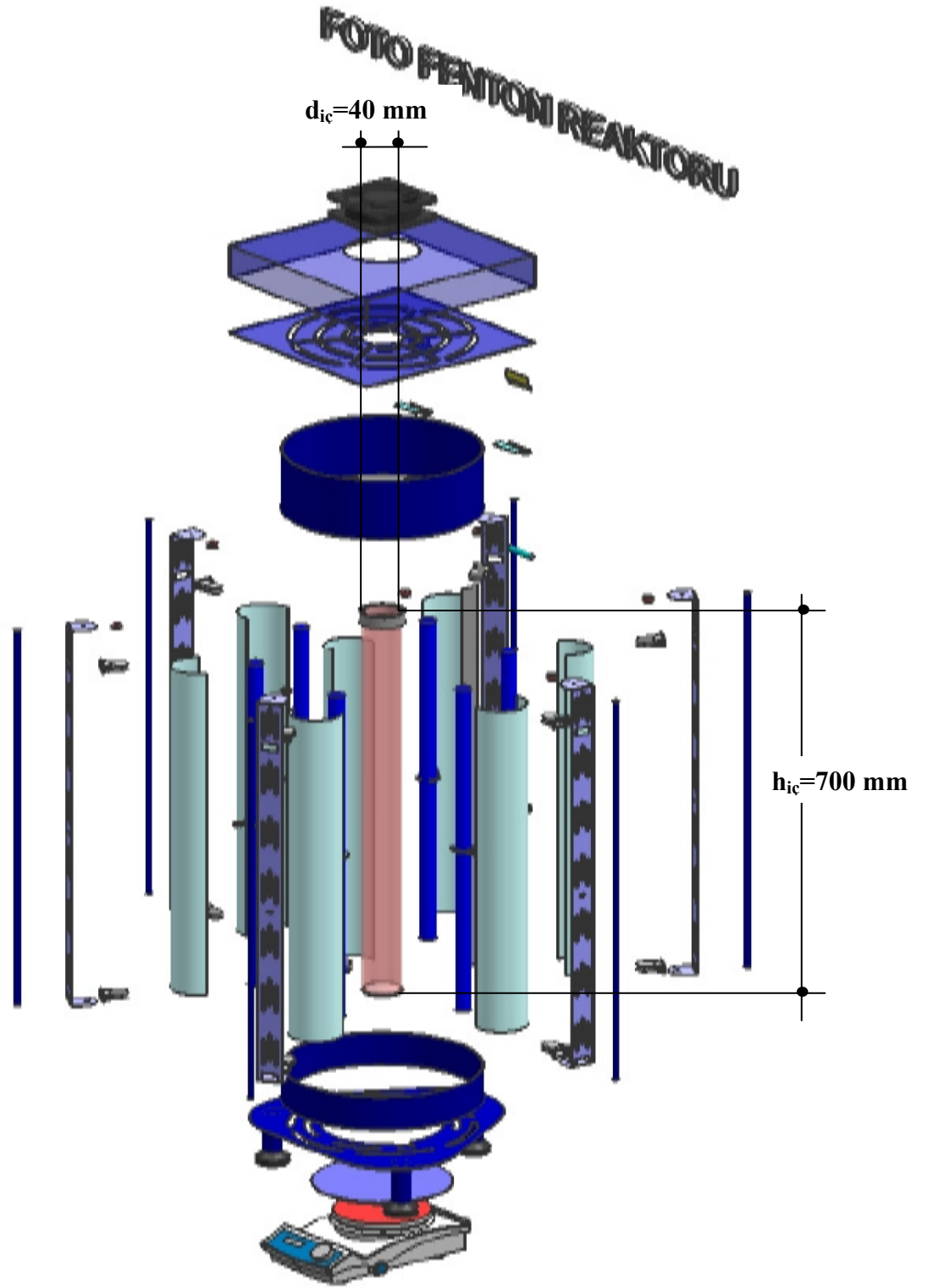
Fenton ve Fenton benzeri proses deneyleri, 500 mL hacimli 8 ayrı beherin 1500 dev/dk hıza kadar aynı anda karıştırılabildiği, hız ayarlı çoklu manyetik karıştırıcı düzeneği ile gerçekleştirilmiştir.

#### **3.2. Foto-Fenton Prosesleri (Fotoreaktör)**

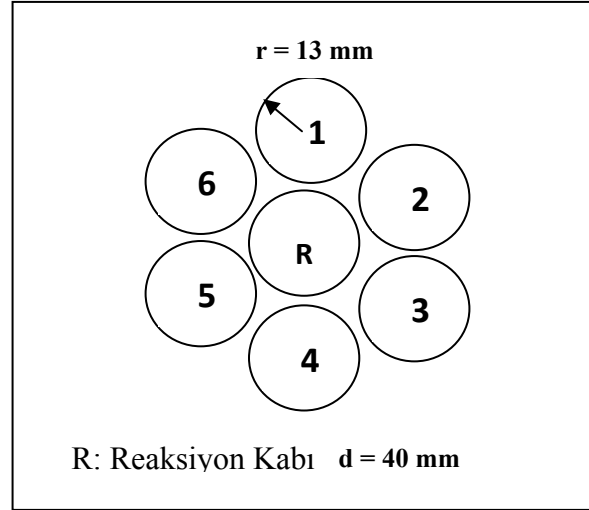
Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proses deneylerinde, Şekil 3.1’de görülen fotoreaktör kullanılmıştır. Silindirik kuvarz cam olan reaksiyon kabının dış tarafına eşit mesafelerle sıralanmış 6 adet UV lambası içeren bu fotoreaktör bir çiçek görünümüne sahiptir. UV ışımından azami verimle faydalanılabilmesi için reaksiyon kabının etrafı paslanmaz 316 kalitede polisajlı malzeme ile kaplanmıştır. Fotoreaktör ile farklı UV ışık şiddetlerinde ve UV lambalarının farklı geometrik yerleşim pozisyonlarında çalışma imkanı vardır (Şekil 3.2).

Karıştırma işlemi, reaktörün altına konulan hız ayarlı manyetik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiş, UV lambalarının ısınmasından dolayı reaksiyon çözeltisinde olabilecek sıcaklık artışına karşı soğutma işlemi reaktörün üst kapağına monte edilen soğutma fanı vasıtasıyla sağlanmıştır. Reaktör içerisinde çözelti sıcaklığı  $22\pm 2$  °C’da korunmuştur. Reaksiyon çözeltisinin konulduğu kuvarz camdan imal edilmiş, portatif 1000 mL hacimli silindirik reaksiyon kabı fotoreaktörün merkezine yerleştirilmiş olup reaktörün üst kapağı numune almaya müsaittir. UV lambalarının kontrolü reaktör muhafazası üzerine monte edilen açma-kapama anahtarları ile yapılmıştır.

UV ışımaya kaynağı olarak nominal gücü 18 W olan, 315 ile 400 nm dalga boyu aralığında geniş bir emisyon spektrumuna sahip, 59 cm boyunda, 2,6 cm çapında Osram L18/73 UV-A Scarab blue floresan lambalar kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Fotoreaktörün şematik görünümü



**Şekil 3.2.** UV-A lambalarının yerleşimleri

### 3.3. Çalışılan Pestisitler

Deneysel çalışmalarda, kimyasal yapısı ve özellikleri Çizelge 3.1’de verilen organofosforlu yapıdaki Dimetoat (DMT) (Cas No 60-51-5) ve Monokrotofos (MCP) (Cas No 6923-22-4) pestisitleri kullanılmıştır. Her iki pestisitinde sudaki çözünürlüğü çok yüksektir. MCP’nin akut toksisitesi DMT pestisitine nazaran daha fazladır (Çizelge 3.2). DMT’nin kronik toksisite için ters etki görülmeyen seviyesi (NOAEL) MCP pestisitine nazaran daha fazla olmasına rağmen teratojen, mutojen ve kanserojen etkilere neden olabilmektedir (Anonim 1993a,b).

**Çizelge 3.1.** Pestisitlerin kimyasal yapıları ve özellikleri (Anonim 1993a,b)

Kimyasal adı (IUPAC)	Dimetoat 0,0-dimetil S-[2-(metilamino)- 2-oksoetil] dityofosfat	Monokrotofos Dimetil (E)-1-metil-2- (metilkarbamol)vinil fosfat
CAS No	60-51-5	6923-22-4
Molekül ağırlığı	229,3 g/mol	223,2 g/mol
Suda çözünürlüğü (21 °C’da)	2 500 mg/L	1 000 000 mg/L
Molekül formülü	$C_5H_{12}NO_3PS_2$	$C_7H_{14}NO_5P$

**Çizelge 3.2.** Toksikolojik özellikler (Anonim 1993a,b)

	DİMETOAT	MONOKROTOFOS
<b>AKUT TOKSİSİTE</b>		
Oral LD <sub>50</sub>	60-387 mg/kg (sıçan) 300 mg/kg (tavşan)	17-20 mg/kg (sıçan)
Dermal LD <sub>50</sub>	353 mg/kg (sıçan) 1000 mg/kg (tavşan)	112-126 mg/kg (sıçan) 354 mg/kg (tavşan)
Soluma LC <sub>50</sub>	1,2 mg/L (4 saat/sıçan)	0,08 mg/L (4 saat)
<b>KRONİK TOKSİSİTE</b>		
Ters etki görülmeyen seviye (NOAEL)	2,8 mg/kg/gün (kedi ve sıçan)	0,005 mg/kg/gün (sıçan)
Teratojenik Etki	Teratojendir	-
Mutojenik Etki	Mutojendir	Mutojen olabilir
Kanserojen Etki	Kanserojen olabilir	-
<b>EKOTOKSİSİTE</b>		
Balıklarda LC <sub>50</sub> (rainbow trout)	6,2 µg/L (96 saat)	7 mg/L (48 saat)
Omurgasızlarda LC <sub>50</sub> (Daphnia manga)	2,5 µg/L (48 saat)	23 µg/L (48 saat)
Kuşlarda LD <sub>50</sub>	22 mg/kg	0,8-6,7 mg/kg
Yeşilbaşlı ördeklerde LD <sub>50</sub>	41,7 mg/kg	4 mg/kg
Arılarda LD <sub>50</sub>	0,12-0,15 µg/arı (24 saat)	28-33 µg/arı

Deneysel çalışmalarda kullanılan DMT ve MCP pestisitleri analitik değerde olup, Dr.Ehrenstorfer Gmb firmasından tedarik edilmiştir. Sentetik pestisit çözeltileri Millipore Gradient A10 (Q-Gard®1, Milli-Q) ultra saf su cihazından alınan ultra saf su ile hazırlanmıştır.

### 3.4. Kullanılan Kimyasallar

Fenton ve Foto-Fenton proses deneylerinde ve çalışmalarda Merck firmasından tedarik edilen FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (% 30, ağırlıkça) çözeltisi ve kimyasallar kullanılmıştır. Reaksiyon çözeltisinin pH değeri 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0,1 M NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. Fenton reaksiyonunun durdurulması ve ileri reaksiyonların önlenmesi için NaHSO<sub>3</sub> (% 40, ağırlıkça) çözeltisi kullanılmıştır. Reaksiyon çözeltilerinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kontrolü Merckoquant peroksit test kağıtları (1-100 mg/L ölçüm aralığı) ile yapılmıştır. Reaksiyon durdurma yönteminin belirlenmesi için yapılan deneysel çalışmalarda ilaveten MnO<sub>2</sub> kimyasalı kullanılmıştır.

Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatograf (HPLC) cihazı ile pestisit analizlerinde analitik değerde asetonitril ve ultra saf su kullanılmıştır. Aktinometri çözeltisinin hazırlanmasında ve analizinde potasyum oksalat, 1,10-fenantrolin, FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, sodyum asetat, sülfürik asit ve etanol kullanılmıştır. Demir iyonu analizlerinde ve kalibrasyon grafiğinin hazırlanmasında 1,10-fenantrolin, hidroklorik asit, amonyum asetat, asetik asit, sülfürik asit, demir amonyum sülfat, potasyum permanganat kullanılmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> analizlerinde ve kalibrasyon grafiğinin hazırlanmasında potasyum hidrojen fitalat, potasyum iyodür, sodyum hidroksit ve amonyum molibdat tetra hidrat kullanılmıştır. Çözeltiler Millipore Gradient A10 (Q-Gard<sup>®</sup>1, Milli-Q) ultra saf su cihazından alınan ultra saf su ile hazırlanmıştır.

### 3.5. Analitik Yöntemler

#### 3.5.1. Kimyasal aktinometri yöntemi ile UV ışık şiddetinin belirlenmesi

Reaksiyon çözeltisine nüfus eden UV-A ışık şiddeti, Parker (1953) tarafından önerilen kimyasal aktinometri yöntemi kullanılarak, UV-A lambalarının farklı geometrik yerleşim pozisyonlarında tekli, ikili, üçlü, dördü, beşli ve altılı çalışma durumlarına göre belirlenmiştir. Çizelge 3.3'deki UV-A lamba numaraları, Şekil 3.2'de verilen yerleşim düzenine göre çalışılan lamba numaralarını göstermektedir.

**Çizelge 3.3.** UV-A lambalarının yerleşim düzeni

UV-A lamba sayısı	Kullanılan UV-A lamba numaraları
1	1
2	1 – 4
3	2 – 4 – 6
4	2 – 3 – 5 – 6
5	1 – 2 – 3 – 4 – 5
6	1 – 2 – 3 – 4 – 5 – 6

Fotoreaktör içerisine 1000 mL aktinometri çözeltisi konulmuştur. İstenilen sayıda ve pozisyonda UV-A lambası açılarak, aktinometri çözeltisi 10 dakika UV ışımaya tabii tutulmuştur. Tam karışımın sağlanması ve ısınma olmaması için, 10 dakika süresince manyetik karıştırıcı ve soğutma fanı çalıştırılmıştır. 10 dakika sonra reaktörden pipetle 10 mL hacminde aktinometri çözeltisi alınarak 25 mL'lik bir behere konulmuş, üzerine 2 mL ağırlıkça % 0,1'lik 1,10-fenantrolin çözeltisi ve 5 mL sülfürik asitli tampon çözelti

ilave edilmiş, ultrasaf su ile hacim 25 mL'ye tamamlanmıştır. Analiz çözeltisi iyice karıştırıldıktan sonra renk oluşumu için 1 saat bekletilmiş, 1 saat sonra 510 nm dalga boyunda, Dr.Lange marka CADAS 50 S model spektrofotometre ile ölçülerek absorbans değeri belirlenmiştir.

### **3.5.2. Pestisit konsantrasyonunun belirlenmesi**

Organofosfor bileşikli DMT ve MCP pestisitlerinin analizi, Standard Metotlar (Anonim 2005e) 6610-B.Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografi (HPLC) yöntemine göre, literatürde yapılan çalışmalar (Ismail ve ark. 2000, Evgenidou ve ark. 2007, Oller ve ark. 2007) esas alınarak yapılmıştır. Pestisit konsantrasyonları Agilent 1200 serisi DAD (diode-array) dedektörlü, otomatik numune enjeksiyonlu, kolon fırınlı, Zorbax Eclipse XDB-C18 kolonlu (4,6 x 150 mm boyutu, 5 µm partikül çapı, Agilent Technologies, Palo Alto, CA) HPLC cihazı ile analiz edilmiştir. Her iki pestisit için de 1-100 mg/L konsantrasyon aralığında hazırlanan standart pestisit çözeltileri literatürde verilen dalga boylarında ve mobil faz karışımında analizlenmiş, pestisit kromatogramlarının ve standart pestisit konsantrasyonuna karşılık gelen alanlarının düzgün olup olmadığı kontrol edilerek okumalar doğrulanmıştır.

DMT, 1 mL/dk akış hızında, % 40 asetonitril + % 60 ultra saf su karışımından oluşan mobil faz ile, 210 nm dalga boyunda, 3,5 dakikada (alikonma zamanı) tayin edilmiştir. MCP ise, 1 mL/dk akış hızında, % 13 asetonitril + % 87 ultra saf su karışımından oluşan mobil faz ile, 218 nm dalga boyunda, 5,2 dakikada tayin edilmiştir. Her iki pestisit türü için de HPLC cihazı ölçüm alt limit değerleri (LOD) 0,1 mg/L'dir. Pestisit analizi öncesi numunelerin pH değeri 6-8 aralığına getirilmiş, 0,45-µm membran filtre (Millipore Millex-HV) ile süzöldükten sonra HPLC cihazına 20 µL hacimde numune enjekte edilmiştir.

### **3.5.3. Toplam organik karbon konsantrasyonunun belirlenmesi**

Numunelerdeki Toplam Organik Karbon (TOK) konsantrasyonu (mg/L), Standard Metotlar (Anonim 2005e) 5310 B. Yüksek Sıcaklıkta Yakma yöntemine göre, Analytik-jena marka, Multi N/C 3100 model TOK cihazı ile analiz edilmiştir. TOK cihazı ölçüm alt limit değeri (LOD) 0,09 mg/L'dir.



TOK analizi öncesi numunelerin pH değeri 6-8 aralığına getirilmiş, 0,45-µm membran filtre (Millipore Millex-HV) ile süzöldükten sonra TOK cihazına 1 mL hacimde numune enjekte edilmiştir.

#### **3.5.4. İyon konsantrasyonlarının belirlenmesi**

Optimum proses şartlarında gerçekleştirilen deneylerde belirli zaman aralıklarında alınan reaksiyon numunelerinde  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  ve  $NO_3^-$  iyonlarının konsantrasyon tayini, TS EN ISO 10304-1/2 yöntemine göre, Waters 432 marka İletkenlik Dedektörlü, otomatik numune enjeksiyonlu, Waters IC-PAK Anion HR (4,6x75 mm) kolonlu İyon Kromatografı (IC) cihazı ile yapılmıştır. IC cihazı ölçüm alt limit değeri (LOD) 0,1 mg/L'dir. İyon analizi öncesi numunelerin pH değeri 6-8 aralığına getirilmiş, 0,45-µm membran filtre (Millipore Millex-HV) ile süzöldükten sonra, 1 mL/dk akış hızında, sodyum borat glukonat çözeltisinden oluşan mobil faz ile IC cihazına 50 µL hacimde numune enjekte edilmiştir.

#### **3.5.5. Fe(II) konsantrasyonunun belirlenmesi**

Fe(II) konsantrasyonu, Standard Metotlar (Anonim 2005e) 3500-Fe B.1,10-Fenantrolin yöntemine göre yapılmıştır. 5 mL test numunesine, 2 mL 1,10-fenantrolin çözeltisi ve 1 mL amonyum asetat tampon çözeltisi ilave edilerek kuvvetlice karıştırılmıştır. Ultrasaf su ile hacim 10 mL'ye tamamlanmış ve renk oluşumu için 5-10 dakika bekletilmiştir. Kavuniçi-kırmızı renk oluşumundan sonra, 510 nm dalga boyunda, Dr.Lange marka CADAS 50 S model spektrofotometre ile ölçülen absorbans değerlerinden  $Fe^{2+}$  iyonu konsantrasyonu tayin edilmiştir.

#### **3.5.6. $H_2O_2$ konsantrasyonunun belirlenmesi**

$H_2O_2$  konsantrasyonunun tayini, literatürde yapılan çalışmalar (Zapata ve diğ. 2009a,b) ışığında hızlı ve pratik olan  $I_3^-$  yöntemine göre yapılmıştır. Balonjoje içerisine konulan numune,  $H_2O_2$  konsantrasyonu 10 mg/L'den az olacak şekilde ultrasaf su ile seyreltilmiştir. Ayrı bir 25 mL'lik balonjoje içerisine 2,5 mL potasyum hidrojen fitalat çözeltisi ve 2,5 mL potasyum iyodür, amonyum molibdat tetra hidrat ve sodyum hidroksit içeren çözelti ilave edilerek karıştırılmış ve üzerine seyreltilmiş reaksiyon çözeltisinden 1 mL ilave edilmiştir.

Hazırlanan ölçüm numunesi ultrasaf su ile 10 mL'ye tamamlanmış ve çözeltinin absorbansı 351 nm dalga boyunda, Dr.Lange marka CADAS 50 S model spektrofotometre ile ölçülerek absorbans değerlerinden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu tayin edilmiştir.

### **3.5.7. pH ölçümleri**

Reaksiyon çözeltilerinin ve numunelerin pH ayarlama işlemleri, Standard Metotlar (Anonim 2005e) 4500-H<sup>+</sup> B. Elektrometrik yöntemine göre, WTW marka pH 526 model pH metre ile yapılmıştır.

## **3.6. Deneysel Yöntem**

### **3.6.1. Fenton reaksiyonunu durdurma yöntemleri**

Bu çalışmada kullanılan MCP ve DMT pestisitleri alkali ortamda kolaylıkla hidrolize olarak bozulabilen bir yapıdadır. Bu nedenle belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde reaksiyonun durdurulması için çözeltinin pH değerinin artırılması etkin bir yöntem olarak gözükmemektedir. Bu çalışmada model olarak seçilen MCP için farklı pH değerlerinde reaksiyon durdurma yöntemleri denenmiştir. Bu yöntemlerin birbirleriyle mukayese edilebilir olması için aynı proses koşullarında, sabit konsantrasyonlarda ve referans su ortamında çalışılmıştır. Ön deneysel çalışmalar ile MCP konsantrasyonunun HPLC cihazı ile izlenebildiği reaksiyon koşulları ve konsantrasyonlar belirlenmiş, referans su ortamı olarak Milipore cihazından alınan ultra saf su kullanılmıştır. Referans konsantrasyonlar MCP pestisiti için 0,045 mM, Fe(II) için 0,01 mM ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için 0,10 mM olarak seçilmiştir.

MCP konsantrasyonunun tayin edilebilir olması amacıyla 30 dakika sürdürülen Fenton reaksiyonu esnasında belirli zaman aralıklarında alınan ve pH değeri 3 olan reaksiyon numuneleri sırasıyla Çizelge 3.4'de verilen yöntemlere göre reaksiyon durdurma işlemine tabii tutulmuştur. Fenton reaksiyonu durdurulduktan sonra test numunelerinde kalıntı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peroksit test kağıtları ile kontrol edilmiştir. Reaksiyonun devam edip etmediğinden emin olmak için durdurma işleminden sonra alınan test numuneleri 5, 30 ve 60 dakika süre ile bekletilmiş ve bekletme süreleri sonunda her bir numunedeki MCP konsantrasyonu ölçülmüştür.

**Çizelge 3.4.** Reaksiyon durdurma yöntemleri

Yöntem No	Uygulanan Yöntemler	Açıklamalar
1	pH > 10	0,1 M NaOH ile
2	pH > 10 + MnO <sub>2</sub> ilavesi	0,1 M NaOH ilave edildikten sonra H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ayrışması ile ileri reaksiyonların önlenmesi için MnO <sub>2</sub> kullanılmıştır
3	pH > 10 + NaHSO <sub>3</sub> (% 40) ilavesi	0,1 M NaOH ilave edildikten sonra H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ayrışması ile ileri reaksiyonların önlenmesi için NaHSO <sub>3</sub> (% 40) kullanılmıştır
4	pH < 1	0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile
5	pH < 1 + NaHSO <sub>3</sub> (% 40) ilavesi	0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ilave edildikten sonra H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ayrışması ile ileri reaksiyonların önlenmesi için NaHSO <sub>3</sub> (% 40) kullanılmıştır
6	pH = 7 + NaHSO <sub>3</sub> (% 40) ilavesi	0,1 M NaOH ilave edildikten sonra H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ayrışması ile ileri reaksiyonların önlenmesi için NaHSO <sub>3</sub> (% 40) kullanılmıştır
7	a - NaHSO <sub>3</sub> (% 40) : 10 µL (pH=5,5)	Farklı miktarlarda NaHSO <sub>3</sub> (% 40) kullanılarak reaksiyon durdurulmuştur
	b - NaHSO <sub>3</sub> (% 40) : 20 µL (pH=5,5)	
	c - NaHSO <sub>3</sub> (% 40) : 30 µL (pH=5,5)	

### 3.6.2. Fenton tipi prosesler için deney prosedürü

Fenton ve Fenton benzeri reaksiyon deneyleri çoklu manyetik karıştırıcı düzeneğinde, oda sıcaklığında (22±2 °C) gerçekleştirilmiştir. İstenilen konsantrasyonda hazırlanan pestisit çözeltisi 100 mL hacimli beher içerisine konularak 1-2 dakika karıştırılmıştır. Fenton deneylerinde pestisit çözeltisine istenilen konsantrasyonda Fe(II) çözeltisi, Fenton benzeri deneylerde ise Fe(III) çözeltisi ilave edilmiştir. Çözeltinin pH değeri 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile 3 civarına ayarlanmıştır. Çözeltiye H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilmesi ile reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon süresince çözelti 350 dev/dk hızda manyetik olarak karıştırılmıştır. Planlanan deney süresi sonunda, reaksiyon 30 µL NaHSO<sub>3</sub> (% 40) çözeltisi ilave edilerek durdurulmuştur. Reaksiyon çözeltilerinde kalıntı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> olup olmadığı Merckoquant peroksit test kağıtları ile kontrol edilmiştir. Reaksiyon çözeltilerinden alınan numunelerde pestisit ve TOK konsantrasyonları ölçülmüştür.

Pestisit ayrışma ve mineralizasyon davranışının belirlenmesi için gerçekleştirilen sürekli ölçüm deneylerinde ise belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde pestisit, TOK, iyon ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), Fe(II) ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonları ölçülmüştür.

Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri reaksiyon deneyleri Şekil 3.2.'de görülen, bu çalışma kapsamında tasarlanan fotoreaktör ile oda sıcaklığında ( $22\pm 2$  °C) gerçekleştirilmiştir. Deneyler öncesi fotoreaktörün UV-A lambası/lambaları açılarak sistemin stabil hale gelmesi için 15 dakika beklenilmiştir. Daha sonra 1000 mL hacimli fotoreaktör içerisine istenilen konsantrasyonda pestisit çözeltisi konularak 1-2 dakika karıştırılmıştır. Foto-Fenton deneylerinde pestisit çözeltisine istenilen konsantrasyonda Fe(II) çözeltisi, Foto-Fenton benzeri deneylerde ise Fe(III) çözeltisi ilave edilmiştir. Çözeltinin pH değeri 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile 3 civarına ayarlanmıştır. Çözeltiye  $\text{H}_2\text{O}_2$  ilave edilmesi ile reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon süresince çözelti 350 dev/dk hızda manyetik olarak karıştırılmıştır. Planlanan deney süresi sonunda, reaksiyon 30  $\mu\text{L}$   $\text{NaHSO}_3$  (% 40) çözeltisi ilave edilerek durdurulmuştur. Reaksiyon çözeltilerinde kalıntı  $\text{H}_2\text{O}_2$  olup olmadığı Merckoquant peroksit test kağıtları ile kontrol edilmiştir. Reaksiyon çözeltisinden belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde pestisit ve TOK konsantrasyonları ölçülmüştür.

### **3.6.3. MKD için başlangıç konsantrasyonlarının belirlenmesi**

Literatürden DMT pestisiti ile çalışılan Fenton tipi proseslerde, 0,045 mM (Evgenidou ve ark. 2004, 2007), 0,2 mM (Chen ve ark. 2010, Soler ve ark. 2011) başlangıç konsantrasyonlarının kullanıldığı belirlenmiştir. Bu çalışmada su ortamından pestisit gideriminin planlanması nedeniyle, her iki pestisit için de çalışılacak konsantrasyonlar literatürle uyumlu olarak 0,005 mM ile 0,094 mM aralığında seçilmiştir. Proses bağımsız değişkeni olarak reaksiyon süresi etkisinin de değerlendirildiği bu çalışmada, seçilen pestisit konsantrasyonunun uzun reaksiyon süreleri için HPLC cihazı ile izlenebilir olmasına da dikkat edilmiştir. 60 dakikalık reaksiyon sonunda, reaksiyon çözeltisinde pestisit konsantrasyonunun ölçülebilir olması için mümkün olduğunca düşük Fe(II)/Fe(III) ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonlarında çalışılmıştır.

Fenton reaksiyonunun genel kimyası üzerine yapılan bir çalışmada (Bishop ve ark. 1968, Walling 1975), son ayrışma ürünlerinin oluşması için 1/10-1/50 molar oranında

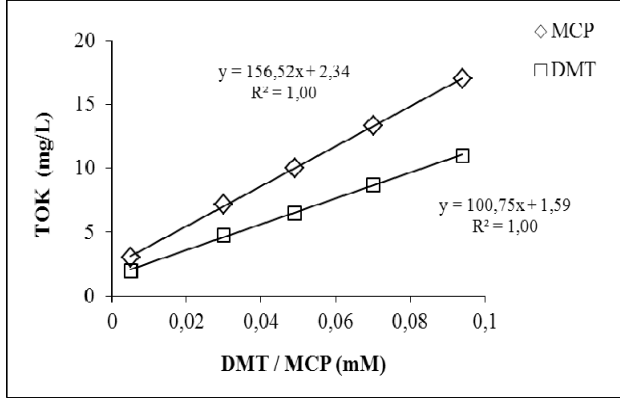
Fe(II)/organik madde ve 1/5-1/25 molar oranında Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanımının ideal olduğu belirtilmektedir. Bu durumda 0,045 mM pestisit konsantrasyonu için 0,005-0,001 mM aralığında Fe(II) konsantrasyonu ve 0,0045-0,0225 mM aralığında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu kullanımı teorik olarak ideal gözükmektedir.

Pratikte uygulamaya yönelik, teorik olarak belirlenen konsantrasyonlar 10 kat yüksek alınarak, 0,01-0,05 mM Fe(II)/Fe(III) ve 0,05-0,25 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyon aralıklarında ve Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1/1, 1/3, 1/5, 1/10 ve 1/25 molar oranlarında ön deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 0,045 mM konsantrasyonundaki DMT ve MCP pestisitlerinin, istenilen Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molar oranlarında 30 dakika süre ile izlenebilir olduğu, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 0,3 mM'a arttırıldığında ayrışma veriminin azaldığı, Fe(II) konsantrasyonu 0,1 mM'a arttırıldığında ise DMT ve MCP'nin tükendiği görülmüştür.

Literatürde verilen deneysel dizayn çalışmalarından da görüldüğü üzere (Arslan Alaton ve ark. 2010, Ay ve ark. 2009, Masomboon ve ark. 2010), 5 ile 60 dakikalık reaksiyon süresi aralığında seçilen konsantrasyonlardan daha yüksek Fe(II) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının kullanılması durumunda çok kısa sürede pestisit tükene olasıdır. Bu durum proses bağımsız değişkenleri etkilerinin ve önem derecelerinin çok etkin değerlendirilememesine yol açabilir. Bu nedenle düşük konsantrasyonlarda çalışılması uygun görülmüştür.

Ön deneysel çalışmalar ile elde edilen veriler ve literatür bilgileri ışığında, 0,005-0,094 mM aralığındaki başlangıç pestisit konsantrasyonları için başlangıç Fe(II) konsantrasyonlarının 0,01-0,05 mM aralığında ve başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının 0,05-0,25 mM aralığında seçilmesi uygun bulunmuştur.

Farklı pestisit başlangıç konsantrasyonlarına karşılık reaksiyon çözeltisinin giriş TOK konsantrasyonları da farklılık göstermiştir. Kullanılan pestisit başlangıç konsantrasyonlarının düşük olması nedeniyle giriş TOK konsantrasyonları da düşük değerlerde ölçülmüştür. DMT ve MCP'nin başlangıç konsantrasyonlarına karşılık ölçülen başlangıç TOK konsantrasyonları Şekil 3.3'den görülmektedir.



**Şekil 3.3.** Başlangıç TOK konsantrasyonları

Evgenidou ve ark. (2004) 50 mg/L DMT için 15 mg/L TOK, Oturan ve ark. (2011) 40 mg/L dayron için 18,4 mg/L TOK, Tomasevic ve ark. (2010) 16,22 mg/L metomil için 6 mg/L TOK, Kassinos ve ark. (2008) 30 mg/L atrazin için 13,5 mg/L TOK, 30 mg/L fenitrotyon için 12 mg/L TOK, 50 mg/L 4-klorfenoksi asetik asit için 27 mg/L TOK ve 50 mg/L 4-klor-2-metilfenoksi asetik asit için 26 mg/L TOK konsantrasyonu ölçmüşlerdir. Bu çalışmada kullanılan pestisit başlangıç konsantrasyonlarına göre ölçülen başlangıç TOK konsantrasyonlarının literatürde çalışılan TOK konsantrasyonları ile uyumludur.

### 3.6.4. Merkezi kompozit dizayn yöntemi

DMT ve MCP pestisitleri ile gerçekleştirilen Fenton ve Fenton benzeri proseslerin reaksiyon koşullarının optimizasyonu ve reaksiyon verimi üzerinde proses bağımlı ve bağımsız değişkenlerin etkilerinin, değişkenler arasındaki etkileşimin belirlenebilmesi için Yanıt Yüzey Metodolojisi (YYM) kullanılarak Merkezi Kompozit Dizayn (MKD) oluşturulmuştur. MKD, konvansiyonel optimizasyon yöntemine nazaran aynı anda birçok değişken işletme parametresi ile daha az sayıda deney yapılmasını mümkün kılan bir optimizasyon yöntemidir. MKD'nin Fenton proseslerinin optimizasyonu için uygun bir yöntem olduğuna dair literatürde birçok örnek yer almaktadır (Çatalkaya ve Kargı 2009, Ay ve ark. 2009, Arslan Alaton ve ark. 2009, 2010, Wu ve ark. 2010a). MKD yöntemiyle, organik madde konsantrasyonu, Fe(II)/Fe(III) konsantrasyonu, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu, UV ışık şiddeti, reaksiyon süresi gibi proses değişkenlerinin organik madde ayrışması ve mineralizasyonu üzerindeki etkileri istatistiksel olarak belirlenebilmektedir.

MKD, başlangıç pestisit konsantrasyonu ( $x_1$ ), başlangıç Fe(II)/Fe(III) konsantrasyonu ( $x_2$ ), başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonu ( $x_3$ ) ve başlangıç reaksiyon süresi ( $x_4$ ) olmak üzere 4 bağımsız proses değişkeni ve -2,-1,0,1,2 olmak üzere 5 seviye içermektedir. Pestisit ayrışma verimi ( $y_1$ ) ve giderilen TOK konsantrasyonu ( $y_2$ ) bağımlı proses değişkenleri olarak seçilmiştir. Deneysel dizayn modeli *2.dereceden polinomial denklem* (3.1) kullanılarak oluşturulmuştur (Almeida ve ark. 2011).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i \neq j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3.1)$$

Deneysel dizayn model denkleminde verilen kodlanmış değerlerden  $y$  değeri *öngörülen bağımlı proses değerini*,  $x_i$  ve  $x_j$  değerleri *öngörülen bağımsız proses değerlerini* ifade etmektedir. Burada  $\beta_0$  *sabit bir değer*,  $\beta_i$  *1. dereceden model katsayısı*,  $\beta_{ii}$  *i faktörünün karesel katsayısı*,  $\beta_{ij}$  *i ve j faktörleri arasındaki etkileşimin lineer model katsayısı*,  $k$  *proses bağımsız değişken sayısı* ve  $\varepsilon$  *rastgele hata değeridir*. Bağımsız proses değişkenlerinin ( $x_1, x_2, x_3$  ve  $x_4$ ), bağımlı proses değişkenleri ( $y_1$  ve  $y_2$ ) üzerindeki etkileri ve birbirleri arasındaki etkileşimler, bu modelin istatistiksel olarak çözümü ile belirlenmiştir.

Deneysel dizaynın istatistiksel olarak çözümü, Design Expert 7.0 bilgisayar programı kullanılarak, % 95 güven aralığında varyans analizi (ANOVA) ile yapılmıştır (Ay ve ark. 2009, Arslan-Alaton ve ark. 2009, 2010, Aybastır ve Demir 2010, Masomboon ve ark. 2010, Wu ve ark. 2010a). Polinomial modelin uygunluğu, modelin belirleme katsayısı ( $R^2$ ) ile değerlendirilmiş ve modelin istatistiksel önemi aynı program içerisinde F-testi (Fisher's F-test) ile kontrol edilmiştir. Optimizasyon deneylerinin saf hata değerinin belirlenmesi için orta seviye olarak kodlanan değerlerdeki reaksiyon koşullarında optimizasyon deneyleri 5 tekrarlı olarak yapılmıştır.

Model terimlerinin önem derecesi program içerisinde hesap edilen olasılık p-değerleri esas alınarak % 95 güven aralığında belirlenmiştir. p-değerinin 0,05'den küçük olması durumunda modelin ya da model parametrelerinin istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli olduğu, p-değerinin 0,1'den büyük olması durumunda ise modelin ya da model parametrelerinin istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli olmadığı kabul edilmektedir. Modelin seçilen dizayn aralığında yürütülebilmesi için yeterli

doğruluk oranının 4'den büyük olması gerekmektedir (Ay ve ark. 2009, Arslan-Alaton ve ark. 2009, 2010, Aybastier ve Demir 2010, Masomboon ve ark. 2010, Wu ve ark. 2010a).

Model denklemindeki pozitif (+) katsayılar, bağımsız proses değişkenlerinin bağımlı proses değişkeni üzerinde pozitif etkisi olduğunu, negatif (-) katsayılar ise negatif etkisi olduğunu göstermektedir (Wu ve ark. 2010a). Burada pozitif etki bağımsız proses değişkeninin miktarı arttıkça bağımlı proses değişkeninin de arttığını, negatif etki ise bağımlı proses değişkeninin azaldığını ifade etmektedir. MKD'da kullanılan 4 farklı bağımsız proses değişkeninin 5 farklı seviye için görülen etkilerinin değerlendirilmesinde 3-boyutlu grafikler kullanılmıştır. Regresyon analizinin yeterliliği, model denkleminde elde edilen öngörülen veriler ile deneysel olarak elde edilen verilerin karşılaştırılması ile kontrol edilmiştir (Arslan Alaton ve ark. 2009, 2010).

Farklı yapılarıdaki pestisitlerin Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonlara karşı gösterdiği ayrışma ve mineralizasyon davranışlarının birbiriyle mukayese edilebilir olması amacıyla aynı konsantrasyon aralıklarında, reaksiyon sürelerinde ve pH 3 değerinde çalışılmıştır. Proses bağımsız değişkenlerinin kodlanmış ve gerçek konsantrasyon ve zaman aralıkları çalışılan her bir proses için Çizelge 3.5'de verilmiştir.



**Çizelge 3.5.** Proses bağımsız değişkenlerinin kodlanmış ve gerçek değerleri

Proses bağımsız değişkenleri		Kodlanmış ve gerçek değerler				
		-2	-1	0	1	2
DMT ile Fenton prosesi						
DMT, mM	x <sub>1</sub>	0,005	0,027	0,049	0,072	0,094
Fe(II), mM	x <sub>2</sub>	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , mM	x <sub>3</sub>	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
Reaksiyon süresi, dk	x <sub>4</sub>	5	20	35	50	65
DMT ile Fenton benzeri proses						
DMT, mM	x <sub>1</sub>	0,005	0,027	0,049	0,072	0,094
Fe(III), mM	x <sub>2</sub>	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , mM	x <sub>3</sub>	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
Reaksiyon süresi, dk	x <sub>4</sub>	5	20	35	50	65
MCP ile Fenton prosesi						
MCP, mM	x <sub>1</sub>	0,005	0,027	0,049	0,072	0,094
Fe(II), mM	x <sub>2</sub>	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , mM	x <sub>3</sub>	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
Reaksiyon süresi, dk	x <sub>4</sub>	5	20	35	50	65
MCP ile Fenton benzeri proses						
MCP, mM	x <sub>1</sub>	0,005	0,027	0,049	0,072	0,094
Fe(III), mM	x <sub>2</sub>	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , mM	x <sub>3</sub>	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
Reaksiyon süresi, dk	x <sub>4</sub>	5	20	35	50	65

Pestisit ayrışma verimleri ve TOK giderim verimleri, reaksiyonun başlangıcında ve reaksiyon durdurulduktan sonra alınan test numunelerinde ölçülen konsantrasyonlar esas alınarak hesap edilmiştir. Giriş TOK konsantrasyonlarının düşük, kullanılan Fe(II)/Fe(III) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının birbirine yakın değerlerde olmasından dolayı optimizasyon deneyleri sonunda birbirine çok yakın değerlerde TOK giderim verimleri elde edilmiştir. Fenton ve Fenton benzeri proseslerde proses bağımsız değişkenlerin TOK giderim verimi üzerindeki etkilerinin daha iyi anlaşılır olması için reaksiyon sonrası çözeltide kalan TOK konsantrasyonları, TOK giderim verimleri ve giderilen TOK konsantrasyonları ( $\Delta$  TOK) dikkate alınarak veri değerlendirmesi yapılmıştır. Pestisit ayrışma verimi ( $y_1$ ) ve giderilen TOK konsantrasyonu ( $y_2$ ) ise proses bağımlı değişkenleri olarak seçilmiştir.

### 3.6.5. Pestisit ayrışma ve mineralizasyon davranışının izlenmesi

Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonlar esnasında görülen DMT ve MCP ayrışma ve mineralizasyon davranışının 120 dakika süresince izlenebilir olması için 0,045 mM

pestisit konsantrasyonunda çalışılması uygun görülmüştür. MKD yöntemi ile optimizasyon deneyleri sonrası 0,045 mM pestisit konsantrasyonu için bulunan optimum Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molar oranlarında, pH 3 değerinde, DMT ve MCP ile 120 dakika süresince Fenton ve Fenton benzeri proses deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel çalışmalarda kullanılan konsantrasyonlar her bir proses için Çizelge 3.6’da verilmiştir.

**Çizelge 3.6.** Sürekli ölçüm için Fenton ve Fenton benzeri proses koşulları (pH=3)

Çalışılan prosesler	DMT	MCP	Fe(II)	Fe(III)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
DMT Fenton prosesi	0,045 mM		0,075 mM		0,225 mM
DMT Fenton benzeri proses	0,045 mM			0,21 mM	0,66 mM
MCP Fenton prosesi		0,045 mM	0,10 mM		0,52 mM
MCP Fenton benzeri proses		0,045 mM		0,12 mM	0,66 mM

Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonlar süresince belirli zaman aralıklarında alınan reaksiyon çözeltilerinde, reaksiyon durdurulduktan sonra DMT/MCP, Fe(II), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TOK, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> konsantrasyonları ölçülmüştür. DMT ile çalışılan Fenton ve Fenton benzeri reaksiyon çözeltilerindeki SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> konsantrasyonları, hem DMT’nin ayrışması ile SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> açığa çıkmasından, hem de reaksiyon pH değerinin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi kullanılarak 3’e ayarlanmasından dolayı çok yüksek değerlerde ölçülmüştür. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi kullanımından kaynaklanan SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> konsantrasyonu analitik olarak belirlenmediği için bu çalışma kapsamındaki değerlendirmelere katılmamıştır. Benzer şekilde Evgenidou ve ark. (2004, 2007) tarafından yapılan çalışmalarda da, yüksek SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> konsantrasyonları nedeni ile SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> değerleri verilmemiştir.

### 3.6.6. Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proses koşulları

Fenton ve Fenton benzeri proseslere nazaran Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proseslerin DMT ve MCP ayrışma ve mineralizasyonu üzerindeki etkilerinin analitik olarak mukayese edilebilir olması için MKD kullanılarak gerçekleştirilen optimizasyon deneyleri ile belirlenen Çizelge 3.7’de verilen optimum proses koşullarında çalışılmıştır. Böylece UV-A ışımalarının ve UV-A ışık şiddetindeki artışın pestisit ayrışma ve mineralizasyon verimi üzerindeki etkileri daha anlaşılır olarak ifade edilebilmiştir.

**Çizelge 3.7.** Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proses koşulları (pH=3)

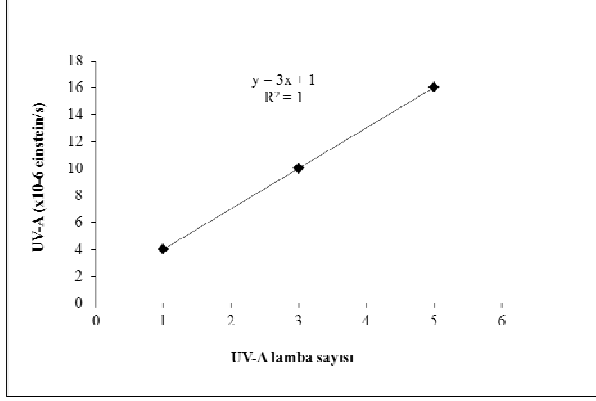
Çalışılan prosesler	DMT	MCP	Fe(II)	Fe(III)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
DMT Foto-Fenton prosesi	0,024 mM		0,03 mM		0,15 mM
DMT Foto-Fenton benzeri proses	0,018 mM			0,03 mM	0,15 mM
MCP Foto-Fenton prosesi		0,022 mM	0,03 mM		0,15 mM
MCP Foto-Fenton benzeri proses		0,015 mM		0,05 mM	0,05 mM

Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri prosesler ile gerçekleştirilen deneylerde proses bağımsız değişkeni olarak sadece UV-A ışık şiddetinin kullanılması nedeni ile deneysel dizayn oluşturulmamış, konvansiyonel optimizasyon ile UV-A ışık şiddetinin etkisi araştırılmıştır. Aktinometrik deneyler esnasında çalışılan UV-A lamba sayısına ve şekilsel pozisyonuna (bkz. Şekil 3.2, Çizelge 3.3) bağlı olarak belirlenen UV-A ışık şiddetleri (einstein/s) Çizelge 3.8’de verilmiştir.

**Çizelge 3.8.** Uygulanan UV-A ışık şiddetleri

UV-A lamba sayısı	Kullanılan UV-A lamba numaraları	UV-A ışık şiddeti (einstein/s)
1	1	$4 \times 10^{-6}$
2	1 – 4	$9 \times 10^{-6}$
3	2 – 4 – 6	$10 \times 10^{-6}$
4	2 – 3 – 5 – 6	$15 \times 10^{-6}$
5	1 – 2 – 3 – 4 – 5	$16 \times 10^{-6}$
6	1 – 2 – 3 – 4 – 5 – 6	$45 \times 10^{-6}$

2 adet UV-A lambası (1 ve 4 nolu) ve 3 adet UV-A lambası (2, 4 ve 6 nolu) ile oluşan UV-A ışık şiddetleri ve 4 adet UV-A lambası (2, 3, 5 ve 6 nolu) ve 5 adet UV-A lambası (1, 2, 3, 4 ve 5 nolu) ile oluşan UV-A ışık şiddetleri birbirine yakın değerlerdedir. Şekil 3.4’den görüldüğü üzere, 1, 3 ve 5 adet UV-A lambası ile reaksiyon çözeltisine nüfus eden UV-A ışık şiddetindeki artış yaklaşık  $r^2=1,0$  korelasyon katsayısı ile lineerlik göstermiştir.



**Şekil 3.4.** Çalışılan UV-A ışık şiddetleri arasındaki linearite ( $\times 10^{-6}$  einstein/s)

6 adet UV-A lambasının birden çalıştırılması durumunda ise UV-A lambalarının sinerjik etkisi ile 4 ve 5 adet UV-A lambası ile oluşan ışık şiddetinden yaklaşık 3 kat daha yüksek UV ışık şiddeti elde edildiği belirlenmiştir. Bu nedenle bu çalışma kapsamında 1 adet ( $4 \times 10^{-6}$  einstein/s), 3 adet ( $10 \times 10^{-6}$  einstein/s), 5 adet ( $16 \times 10^{-6}$  einstein/s) ve en yüksek UV ışık şiddetinin görüldüğü 6 adet ( $45 \times 10^{-6}$  einstein/s) UV-A lambası ile çalışılmıştır.

### 3.6.7. Fotoreaktör için Elektrik Enerjisi Tüketiminin Hesaplanması

Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proses deneylerinde uygulanan farklı UV-A ışık şiddetleri altında gerçekleşen pestisit giderimi için *tüketilen elektrik enerjisi* ( $E_{EO}$ ) ve ( $E_{EM}$ ), çalışılan proses koşullarında aşağıda verilen formüller ile hesap edilmiştir (Yonar ve ark. 2005, Kestioğlu ve ark. 2005). Bolton (2001) tarafından, bu formülasyonun 1. dereceden kinetik izleyen düşük kirletici konsantrasyonları için uygun olduğu ifade edilmiştir.

1 m<sup>3</sup> kirletici içeren suda, 1. dereceden bir büyüklükle C konsantrasyonundaki kirleticinin ayrışması (giderimi) için gereken elektrik enerjisi ( $E_{EO}$ ) (kWh/m<sup>3</sup>);

$$(E_{EO}) = (P * t) / (V * \log(C_0/C)) \quad (3.2)$$

1 kg kirleticinin ayrışması (giderimi) için gereken elektrik enerjisi ( $E_{EM}$ ) (kWh/kg);

$$(E_{EM}) = (1000 * P * t) / (V * (C_0 - C)) \quad (3.3)$$

$P = \text{Güç (kW)} = 18 \text{ W/lamba}$

$t = \text{UV-A ışım süresi (saat)}$

$C_0 = \text{Giriş (başlangıç) konsantrasyonu (mg/L)}$

$C = \text{Çıkış (son) konsantrasyonu (mg/L)} = 0,1 \text{ µg/L}$

Çıkış (son) konsantrasyonu olarak AB İçmesuyu Direktifi'nde (Council Directive 98/83/EC) tek bir pestisit için verilen 0,1 µg/L maksimum limit değeri (Anonim 1998) alınmıştır.

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1. Fenton Reaksiyonunu Durdurma Yönteminin Belirlenmesi

Model olarak seçilen MCP'nin Fenton reaksiyonu, Bölüm 3.6.2 Çizelge 3.4'de verilen yöntemler esas alınarak reaksiyon durdurma işlemine tabii tutulmuştur. Giriş konsantrasyonu 0,045 mM olan MCP'nin, farklı yöntemler ile Fenton reaksiyonu durdurulduktan sonra hemen ölçülen ve 5., 30. ve 60. dakikalarda ölçülen konsantrasyonları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Fenton reaksiyonu durdurma yöntemlerine göre ölçülen MCP konsantrasyonları (MCP=0,045 mM, Fe(II)=0,01 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,10 mM, pH=3)

Yöntem No	Fenton reaksiyonu durdurulduktan sonra ölçülen MCP konsantrasyonları (mM)			
	Hemen	5. dk	30. dk	60. dk
1	-	-	-	-
2	-	-	-	-
3	-	-	-	-
4	0,021	0,021	0,021	0,021
5	0,021	0,021	0,021	0,021
6	0,012	0,012	0,010	0,005
7-a	0,021	0,021	0,018	0,015
7-b	0,021	0,021	0,020	0,019
7-c	0,021	0,021	0,021	0,021

Fenton reaksiyonunun Yöntem 1, 2 ve 3'e göre durdurulduğu (pH>10) bütün deneyler sonunda, MCP'nin alkali ortamda hidrolize olarak yapısının bozulması nedeni ile reaksiyon çözeltisinden alınan test numunelerinde MCP pestisiti tayin edilememiştir (Le ve ark. 1990, Ku ve ark. 1998). Bu durum Yöntem 6'ya göre durdurulan (pH=7) reaksiyon sonrasında ölçülen MCP konsantrasyonlarından da görülmektedir.

10 µL ve 20 µL NaHSO<sub>3</sub> (% 40) ile durdurulan Fenton reaksiyonlarında (Yöntem 7a ve 7b), kullanılan NaHSO<sub>3</sub> (% 40) miktarları reaksiyonun durdurulması için yeterli olmamıştır. 30 µL NaHSO<sub>3</sub> (% 40) kullanıldığında (Yöntem 7c) ise Fenton reaksiyonu durdurulduktan sonra bekletilen test numunelerinde zamanla bir azalma olmadığı görülmüş ve reaksiyonun durdurulması için 30 µL NaHSO<sub>3</sub> (% 40) çözeltisinin yeterli olduğuna karar verilmiştir.

Yöntem 4 ve 5’de verilen prosedüre göre durdurulan Fenton reaksiyonu sonrası da bekletilen test numunelerindeki MCP konsantrasyonlarında zamanla bir azalma olmamıştır ve her üç yöntem (Yöntem 4,5,7c) ile de Fenton reaksiyonunun durduğu kabul edilmiştir.

pH ayarlaması için ilave bir kimyasal ve işlem gerektirmemesi nedeniyle reaksiyon şartlarının etkilenmediği Yöntem 7c’nin, Yöntem 4 ve Yöntem 5’e nazaran Fenton reaksiyonunun durdurulması için en iyi yöntem olduğuna karar verilmiştir. Ayrıca Yöntem 7c hızlı, pratik ve ekonomik bir yöntem olması nedeniyle MKD ile gerçekleştirilecek optimizasyon deneyleri için de uygun bulunmuştur.

MCP’nin ozon prosesi ile farklı pH değerlerinde ayrışma verimini araştıran Ku ve ark. (1998), çözeltinin pH değeri arttıkça MCP hidroliz hızının da arttığını görmüşlerdir (Çizelge 4.2). Benzer deneysel sonuçlar Lee ve ark. (1990) tarafından da rapor edilmiştir.

**Çizelge 4.2.** Farklı pH değerleri için MCP pestisiti hidroliz hızları (Ku ve ark. 1998)

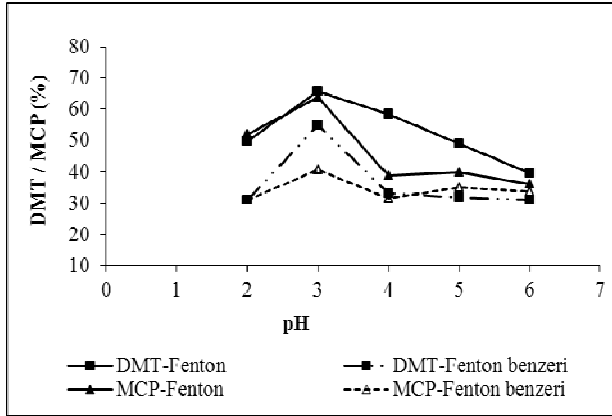
pH	Hidroliz hızı (1/dk)
3	0
5	$8,8 \times 10^{-6}$
7	$6,0 \times 10^{-5}$
9	$7,0 \times 10^{-4}$

Bu durumda Fenton reaksiyonunun durdurulması için literatürde sıklıkla rastlanılan (Lu ve ark. 1999, Kwon ve ark. 1999, Ong ve ark. 2001, Kang ve ark. 2002, Peres ve ark. 2004, Badawy ve ark. 2006, Lucas ve Peres 2006, Akal Solmaz ve ark. 2006, Alaton ve Teksoy 2007, Üstün ve ark. 2007, 2010, Kassinos ve ark. 2009, Zhang ve Pagillo 2010, Wu ve ark. 2010a,b, 2011, Masomboon ve ark. 2010, 2011), yüksek pH değerinde reaksiyon durdurma işlemi etkin bir yöntem olarak gözükmemektedir. Farklı aktif madde içermeleri nedeniyle, reaksiyon numunesi pH değerinin pestisitler üzerindeki etkisi, hedef organik maddenin moleküler yapısına bağlı olarak farklılık gösterebilir (Ku ve ark. 2000). Bir kısım pestisitler asidik ortamda daha stabil olmakta, alkali ortamda ise kolaylıkla hidrolize olarak yapıları bozulmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan MCP ve DMT pestisitlerinin de alkali ortamda kolaylıkla hidrolize olarak bozulabilen bir yapıda olduğu görülmüştür. DMT pestisiti ile yapılan fotokatalitik oksidasyon çalışmalarında reaksiyonun ne şekilde durdurulduğuna dair herhangi bir bilgi bulunmamaktadır (Oller ve ark. 2005, Nikolaki ve ark. 2005, Evgenidou ve ark. 2007). Bu çalışmada her iki pestisit için de 30 µL NaHSO<sub>3</sub> (% 40) çözeltisi ilavesiyle Fenton reaksiyonunun durdurulması uygun bulunmuştur. Segura ve ark. (2008) da, imidakloprit pestisiti ile gerçekleştirilen Foto-Fenton reaksiyonunun durdurulması için 30 µL NaHSO<sub>3</sub> (% 40) çözeltisi kullanmışlardır.

#### 4.2. Optimum pH Değerinin Belirlenmesi

DMT ve MCP ile gerçekleştirilen Fenton reaksiyonları için öncelikle en yüksek oranda pestisit ayrışmasının gerçekleştiği optimum pH değeri belirlenmiştir. 0,049 mM DMT ve MCP konsantrasyonlarında, 0,03 mM Fe(II) ve Fe(III) ile 0,15 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak 35 dk Fenton ve Fenton benzeri reaksiyon deneyleri 5 farklı pH değerinde gerçekleştirilmiştir. 2 ile 6 aralığında değişen pH değerlerinin pestisit ayrışma verimi üzerindeki etkisi Şekil 4.1'den görülmektedir.



**Şekil 4.1.** pH değerinin pestisit ayrışma verimine etkisi (DMT=MCP=0,049 mM, Fe(II)=Fe(III)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, t=35 dk)

pH 2 ile 6 aralığında gerçekleştirilen Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonlarda DMT ve MCP ayrışması kendi içlerinde benzer davranış göstermiştir. Her iki pestisit ve proses için, reaksiyon çözeltisinin pH'sı 2'den 3'e arttırıldığında ayrışma verimi artmış, pH 3'ün üzerinde artan pH değerlerine karşılık verim azalmıştır.



DMT'nin Fenton benzeri reaksiyonunda pH'nın ayrışma verimine etkisi, DMT'nin Fenton reaksiyonunda görülen etkiden daha farklı bir seyir izlemiştir. Reaksiyon çözeltisinin pH'sı 3'den 6'ya kademeli olarak arttırıldığında, Fenton reaksiyonunda ayrışma verimi % 66'dan % 40'a sabit hızla lineer bir azalma göstermiştir. Fenton benzeri reaksiyonda ise pH değeri 3'den 4'e arttırıldığında verim % 55'den % 33'e hızlı bir azalma göstermiş, pH>4 değerlerinde daha fazla DMT ayrışması olmamıştır. Reaksiyon başlangıcında kullanılan Fe(III) katalizörünün doğrudan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile reaksiyona girmeyen demir hidroksil kompleksleri (2.2a,b) oluşturarak çökmesi nedeniyle pH>4 değerlerinde daha fazla DMT ayrışması olmadığı kabul edilebilir. Bu durumda, Fe(III) katalizörünün Fe(II) katalizörüne nazaran, Fenton reaksiyonunun engellenmesi üzerinde daha fazla etkisi olduğu görülmüştür.

MCP'nin ayrışmasında pH 3'ün üzerinde görülen etki, Fenton ve Fenton benzeri proseslere benzerlik göstermekte olup, DMT'nin Fenton benzeri reaksiyonunda görülen etkiye benzer bir seyir izlemiştir. MCP ile gerçekleştirilen Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonlarda, demir hidroksil kompleksleri oluşumunun daha etkin olduğu ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile reaksiyona giren Fe(II)/Fe(III) konsantrasyonunun azalması nedeniyle ayrışma veriminin düştüğü görülmüştür.

Reaksiyon çözeltisinin pH'sı 3'den 2'ye azaltıldığında, DMT ve MCP ile gerçekleştirilen Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonlarda pestisit ayrışma verimleri benzer bir azalma göstermiştir. pH<3 iken, reaksiyon çözeltisindeki H<sup>+</sup> iyonunun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve HO<sup>•</sup> üzerindeki tüketici etkileri (2.16 ve 2.17) pestisit ayrışma veriminde azalmaya neden olmuştur.

DMT ve MCP ile farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen Fenton ve Fenton benzeri reaksiyon deneyleri sonunda, en yüksek pestisit ayrışma verimleri pH 3 değerinde elde edilmiştir. Bu değer literatür verileri ile uyumludur (Üstün ve diğ., 2010, Abdul ve ark. 2012). 2,4-D ve 2,4,5-T pestisitlerinin Fenton, Fenton benzeri ve Foto-Fenton benzeri reaksiyonlar ile ayrışması ve mineralizasyonunu araştıran Pignatello (1992) da, en iyi ayrışmanın pH 2,7-2,8 değerlerinde gerçekleştiğini ve Fenton proseslerine nazaran Fenton benzeri proseslerin reaksiyon çözeltisinin pH değerine karşı daha duyarlı olduğunu rapor etmiştir.

### 4.3. DMT Pesticiti için Fenton Prosesi Optimizasyonu

#### 4.3.1. Optimizasyon çalışmaları

Fenton prosesi için optimizasyon deneylerinden elde edilen proses bağımlı değişkenlere ( $y_1$  ve  $y_2$ ) ait deneysel (D) ve öngörülen (Ö) veriler EK-3'de verilmiştir. Buna göre, DMT'nin Fenton reaksiyonu ile ayrışma verimliliği ( $R^2$  0,95) ve TOK giderimi ( $\Delta$  TOK) ( $R^2$  0,80) için elde edilen model denklemleri (4.1) ve (4.2)'deki gibidir.

$$y_1 = 65,8 - 9,29 x_1 + 6,72 x_2 - 1,46 x_3 + 3,32 x_4 + 3,48 x_1^2 - 1,10 x_2^2 + 0,20 x_3^2 + 0,45 x_4^2 - 0,03 x_1x_2 - 0,60 x_1x_3 - 0,43 x_1x_4 + 0,33 x_2x_3 - 1,51 x_2x_4 + 0,44 x_3x_4 \quad (4.1)$$

$$y_2 = 2,2 + 0,29 x_1 + 0,11 x_2 + 0,008 x_3 + 0,12 x_4 - 0,27 x_1^2 - 0,22 x_2^2 - 0,22 x_3^2 - 0,11 x_4^2 - 0,013 x_1x_2 - 0,09 x_1x_3 + 0,04 x_1x_4 + 0,013 x_2x_3 - 0,063 x_2x_4 + 0,013 x_3x_4 \quad (4.2)$$

Proses bağımsız değişkenlerin ( $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  ve  $x_4$ ) proses bağımlı değişkenler ( $y_1$  ve  $y_2$ ) üzerindeki etkileri ve önem derecelerinin istatistiksel olarak belirlenmesi için yapılan varyans analizi (ANOVA) sonuçları EK-4 ve 5'de verilmiştir.

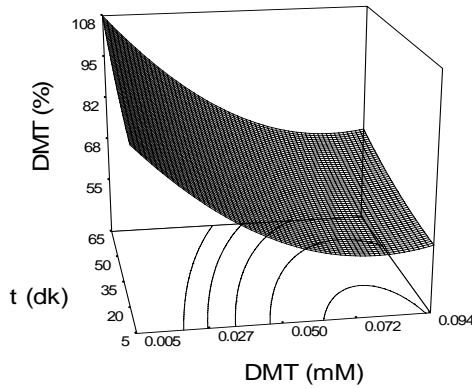
Fenton prosesi ile DMT ayrışması ( $y_1$ ) ve  $\Delta$  TOK konsantrasyonları ( $y_2$ ) için oluşturulan modellerin, istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli olduğu belirlenmiştir. Deneysel veriler ile öngörülen veriler arasındaki modelin belirleme katsayısı ( $R^2$ ) DMT ayrışma verimi için 0,95,  $\Delta$  TOK konsantrasyonu için 0,80'dir. Yeterli doğruluk oranları ise DMT ayrışma verimi için 20,1,  $\Delta$  TOK konsantrasyonu için 6,9'dur. Arslan-Alaton ve ark. (2009)'nın MKD yöntemini kullanarak yaptıkları optimizasyon çalışmasından elde edilen belirleme katsayılarına (KOI için  $R^2=0,7769$  ve TOK için  $R^2=0,8950$ ) benzer olarak, bu çalışmada da elde edilen  $R^2$  değerleri uygun bulunmuştur. Her iki modelin de seçilen dizayn aralığında kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır (Ay ve ark. 2009, Arslan-Alaton ve ark. 2010, Masomboon ve ark. 2010, Wu ve ark. 2010a).

DMT ayrışma verimi ( $y_1$ ) üzerinde başlangıç DMT konsantrasyonunun lineer ( $x_1$ ) ve karesel ( $x_1^2$ ) etkilerinin, başlangıç Fe(II) konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin lineer ( $x_2$  ve  $x_4$ ) etkilerinin istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli olduğu

belirlenmiştir. Başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonu ( $x_3$ ) ve birbirlerini etkileyen proses bağımsız değişkenlerinin ( $x_1x_2$ ,  $x_1x_3$ ,  $x_1x_4$ ,  $x_2x_3$ ,  $x_2x_4$  ve  $x_3x_4$ ) etkileri ve birbirleriyle etkileşimleri istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli bulunmamıştır.

$\Delta$  TOK konsantrasyonu ( $y_2$ ) üzerinde ise başlangıç DMT konsantrasyonunun lineer ( $x_1$ ) ve karesel ( $x_1^2$ ) etkilerinin, başlangıç Fe(II) ve  $H_2O_2$  konsantrasyonlarının karesel ( $x_2^2$  ve  $x_3^2$ ) etkilerinin istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon süresi ( $x_4$ ) ve birbirlerini etkileyen bağımsız proses değişkenlerinin ( $x_1x_2$ ,  $x_1x_3$ ,  $x_1x_4$ ,  $x_2x_3$ ,  $x_2x_4$  ve  $x_3x_4$ ) etkileri ve birbirleriyle etkileşimleri istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli bulunmamıştır.

$y_1$  model denkleminde (4.1) görüldüğü üzere, başlangıç DMT konsantrasyonu ( $x_1$ ) ayrışma verimi ( $y_1$ ) üzerinde en önemli negatif lineer etkiye sahiptir. Başlangıç Fe(II) konsantrasyonu 0,03 mM ve başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonu 0,15 mM iken, başlangıç DMT konsantrasyonunun 0,005 mM'dan 0,094 mM'a arttırılması ile ayrışma verimi 35 dakikalık reaksiyon süresinde % 98'den % 61'e azalmıştır (Şekil 4.2).

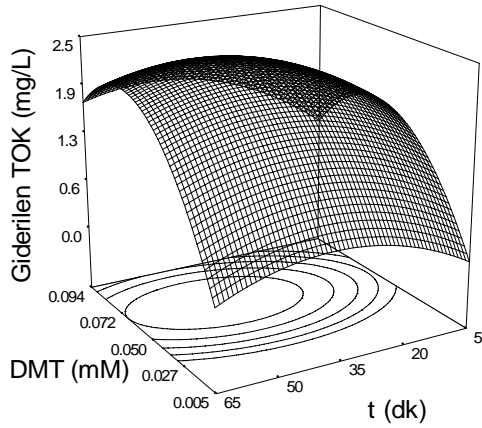


**Şekil 4.2.** DMT konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin DMT ayrışma verimine etkisi (Fe(II) = 0,03 mM,  $H_2O_2$  = 0,15 mM, pH = 3)

Reaksiyon süresi ( $x_4$ ) DMT ayrışma verimi ( $y_1$ ) üzerinde önemli pozitif lineer etkiye sahiptir. Reaksiyon süresinin arttırılması ile DMT ayrışma verimi artmaktadır. Şekil 4.2'den görüldüğü üzere, 0,005 mM başlangıç DMT konsantrasyonu için 5, 35 ve 65 dakikalık Fenton reaksiyonları sonunda görülen ayrışma verimleri sırasıyla % 92, % 98, % 100 olup, 0,094 mM başlangıç DMT konsantrasyonu için ise sırasıyla % 58, % 61 ve

% 68'dir. DMT, reaksiyonunun ilk 5 dakikasında hızlıca ve yüksek oranda ayrılmış, reaksiyonun ilerleyen safhalarında ayrışma hızı azalarak 2 kademeli bir reaksiyon gelişmiştir.

$y_2$  model denkleminde (4.2) görüldüğü üzere, başlangıç DMT konsantrasyonu ( $x_1$ ) TOK konsantrasyonunun gideriminde de en önemli pozitif lineer etkiye sahiptir. Başlangıç Fe(II) konsantrasyonu 0,03 mM ve başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonu 0,15 mM iken çalışılan reaksiyon sürelerinde giderilen TOK ( $\Delta$  TOK) miktarları Şekil 4.3'den görülmektedir.



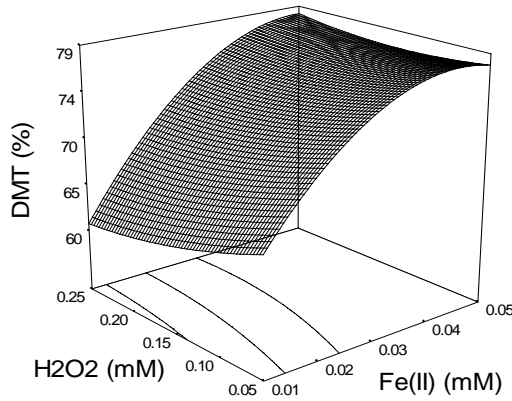
**Şekil 4.3.** DMT konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin TOK konsantrasyonu giderimine etkisi ( $Fe(II) = 0,03$  mM,  $H_2O_2 = 0,15$  mM,  $pH = 3$ )

0,060 mM'a kadar artan başlangıç DMT konsantrasyonları için  $\Delta$  TOK miktarı artmış, 0,060 mM'dan daha yüksek başlangıç DMT konsantrasyonlarında ise azalmaya başlamıştır.  $\Delta$  TOK miktarında görülen artış, başlangıç DMT konsantrasyonu arttıkça hızla azalan pestisit ayrışma oranı (Şekil 4.2) nedeni ile daha az miktarda DMT ayrışma ürünlerinin açığa çıkmasından ve daha az miktarda  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  iyonlarının kompleks oluşturmasından kaynaklanmıştır.

0,005 mM ile 0,094 mM aralığındaki başlangıç DMT konsantrasyonları için 0,03 mM başlangıç Fe(II) ve 0,15 mM başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında 65 dakikaya kadar gerçekleştirilen Fenton reaksiyonunda etkin bir mineralizasyon görülmemiştir (Şekil

4.3). Bu proses koşullarında elde edilen en fazla  $\Delta$  TOK miktarı, 0,060 mM başlangıç DMT konsantrasyonu ve 45 dakikalık bir reaksiyon için 2,3 mg/L olup, TOK giderim verimi % 30'dur.

DMT ayrışma verimi ( $y_1$ ) üzerinde başlangıç Fe(II) konsantrasyonu ( $x_2$ ) önemli pozitif lineer etkiye, başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonu ( $x_3$ ) ise önemli negatif lineer etkiye sahiptir. Başlangıç DMT konsantrasyonu 0,049 mM iken 65 dakikalık bir reaksiyon süresi için, başlangıç Fe(II) konsantrasyonunun 0,01 mM'dan 0,05 mM'a ve başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonunun 0,05 mM'dan 0,25 mM'a artırılması ile DMT ayrışma verimi % 66'dan % 78'e artış göstermiştir (Şekil 4.4).

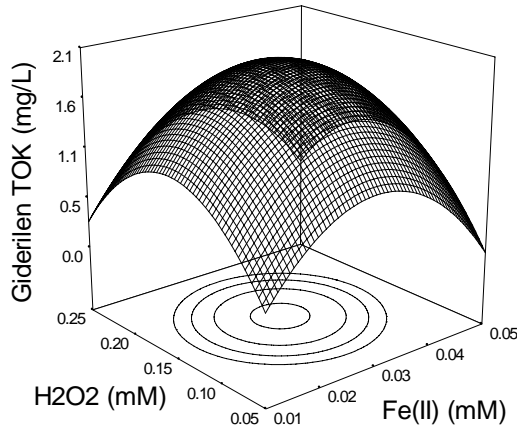


**Şekil 4.4.** Fe(II) ve  $H_2O_2$  konsantrasyonlarının DMT ayrışma verimine etkisi (DMT = 0,049 mM, reaksiyon süresi = 65 dk, pH = 3)

DMT ayrışma verimi üzerinde Fe(II) bağımsız proses değişkeni,  $H_2O_2$  bağımsız proses değişkeninden daha fazla öneme sahiptir. Bu durum  $y_1$  model denklemi (4.1) katsayılarından da anlaşılmaktadır. Fe(II) konsantrasyonunun ( $x_2$ ) etki katsayısı (+6,72),  $H_2O_2$  konsantrasyonunun ( $x_3$ ) etki katsayısı ise (-1,46)'dır. Başlangıç DMT konsantrasyonu 0,049 mM, reaksiyon süresi 65 dakika iken çalışılan bütün başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonları için 0,01 mM'dan 0,05 mM'a artan başlangıç Fe(II) konsantrasyonlarında,  $Fe^{2+}$  iyonu tarafından daha fazla  $H_2O_2$  katalizlenerek ayrıştırılmış ve daha fazla miktarda  $HO^\bullet$  oluşumu ile daha yüksek oranda DMT ayrışma verimi elde edilmiştir.

Aynı reaksiyon koşullarında, çalışılan bütün başlangıç Fe(II) konsantrasyonları için artan başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının DMT ayrışma verimi üzerinde çok fazla etkisi olmadığı gözlenmiştir. Başlangıç Fe(II) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının her ikisi birden arttırıldığında DMT ayrışma verimi artmaktadır. y<sub>1</sub> model denkleminin (4.1) katsayılarından görüldüğü üzere, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonundaki artış DMT ayrışma veriminde azalmaya neden olurken, Fe(II) konsantrasyonundaki artış DMT ayrışma verimini çok daha yüksek oranda arttırmaktadır. Dolayısıyla başlangıç Fe(II) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları birlikte arttırıldığında, DMT ayrışma verimi (+0,33) katsayısı ile artmaktadır. Bu durum Fenton reaksiyonlarında hedef organik madde miktarına bağlı olarak stokiometrik oranda Fe(II) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu kullanımının gerekmesinden kaynaklanmaktadır. Her iki proses bağımsız değişkeninin birlikte arttırılması ile daha yüksek DMT ayrışma verimi elde edilmiştir.

Başlangıç DMT konsantrasyonu 0,049 mM iken 65 dakikalık bir reaksiyon süresi için başlangıç Fe(II) ve başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarındaki artışın TOK konsantrasyonu giderimi (DMT mineralizasyonu) üzerindeki etkisi Şekil 4.5’den görülmektedir.



**Şekil 4.5.** Fe(II) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının TOK konsantrasyonu giderimine etkisi (DMT = 0,049 mM, reaksiyon süresi = 65 dk, pH = 3)

0,01 mM’den 0,03 mM’a artan başlangıç Fe(II) konsantrasyonlarında ve 0,05 mM’den 0,15 mM’a artan başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında  $\Delta$  TOK miktarı artmıştır. 0,03 mM’ın üzerinde artan başlangıç Fe(II) konsantrasyonlarında ve 0,15 mM’ın üzerinde

artan başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında ise daha düşük  $\Delta$  TOK miktarları elde edilmiştir. 65 dakikalık Fenton reaksiyonu için bu çalışmada kullanılan başlangıç DMT, Fe(II) ve  $H_2O_2$  konsantrasyonlarına bağlı olarak en iyi ayrışma verimleri 0,049 mM'ın altındaki başlangıç DMT konsantrasyonlarında, en yüksek  $\Delta$  TOK miktarları (TOK giderimi) ise 0,060 mM başlangıç DMT konsantrasyonunda elde edilmiştir (Çizelge 4.3).

**Çizelge 4.3.** DMT Fenton reaksiyonu optimizasyon çalışması sonuçları (pH=3)

DMT (mM)	TOK (mg/L)	Reaksiyon süresi (dk)	Fe(II) (mM)	$H_2O_2$ (mM)	Fe/ $H_2O_2$	DMT (%)	$\Delta$ TOK (mg/L)
0,049	6,5	65	0,03	0,15	1/5	74	2,0
0,049	6,5	65	0,05	0,15	1/3	77	1,1
0,049	6,5	65	0,03	0,25	1/8	73	1,2
0,049	6,5	65	0,05	0,25	1/5	77	0,4
0,024	4,1	65	0,03	0,15	1/5	90	1,3
0,060	7,7	65	0,03	0,15	1/5	70	2,1

65 dakikalık reaksiyon süresi için en iyi DMT ayrışma ve mineralizasyonunun bir arada görüldüğü optimum proses koşulları 0,024 mM DMT, 0,03 mM Fe(II) ve 0,15 mM  $H_2O_2$  konsantrasyonları için elde edilmiştir. Optimum Fe/ $H_2O_2$  molar oranının 1/5 olduğu bu koşullarda görülen DMT ayrışma verimi % 90,  $\Delta$  TOK miktarı 1,3 mg/L ve TOK giderim verimi % 32'dir.

Değişen başlangıç Fe(II) ve  $H_2O_2$  konsantrasyonları, sabit başlangıç konsantrasyonundaki DMT'nin ayrışma ve mineralizasyon verimi üzerinde farklı etkiler göstermekte ve bu nedenle en iyi ayrışma ve mineralizasyon verimlerinin elde edildiği Fe/ $H_2O_2$  molar oranları değişmektedir. Bu çalışmada elde edilen optimum Fe/ $H_2O_2$  1/5 molar oranı literatür verilerine uygundur (Çatalkaya ve Kargı 2007, 2009, Tamimi ve ark. 2008, Üstün ve ark. 2010, Ying-Shih ve ark. 2010, Masomboon ve ark. 2010).

Başlangıç pestisit konsantrasyonundaki artışa karşın sabit başlangıç konsantrasyonunda Fe(II) ve  $H_2O_2$  kullanıldığında, pestisit konsantrasyonu arttıkça DMT ayrışma verimi azalmaktadır. Literatürde de belirtildiği gibi, Fenton reaksiyonlarında hedef organik maddenin miktarına bağlı olarak stokiometrik oranda Fe(II) ve  $H_2O_2$  konsantrasyonu kullanımı gerekmektedir (Evgenidou ve ark. 2007, Arslan Alaton ve ark. 2009, Masomboon ve ark. 2011).

Fenton reaksiyonunun ilk 5 dakikası içinde, Fe(II) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin hızlı reaksiyonu ile oluşan HO<sup>•</sup> (2.1) yüksek oranda DMT ayrışmasını sağlamış, oluşan Fe<sup>3+</sup> iyonları ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reaksiyonundan daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip HO<sub>2</sub><sup>•</sup> (2.2a,b) oluşması nedeniyle DMT ayrışma hızı yavaşlamıştır (Üstün ve ark. 2010, Ying-Shih ve ark. 2010, Abdul ve ark. 2012). DMT ayrışmasında görülen azalmanın bir diğer nedeni de, DMT'nin ayrışması ile açığa çıkan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> iyonlarının, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> iyonları ile FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup> (2.18) ve FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> (2.19) komplekslerini oluşturmasıdır. Bu kompleksler Fenton reaksiyonunun koagülasyon etkileri ile çökerek reaksiyon çözeltisindeki Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> iyonlarının azalmasına ve Fenton reaksiyonunu geciktirici, durdurucu etkilere neden olmaktadır. Elde edilen bu veriler literatür bilgileri ile uyumludur (Mattel 1952, Lu ve ark. 1997, Sheriff ve Gehr 2001, Siedlecka ve ark. 2007, Evgenidou ve ark. 2007, Wu ve ark. 2010a, Masomboon ve ark. 2011).

DMT konsantrasyonu arttıkça ayrışma verimi azalmakta ve kompleks oluşturmayan serbest Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> iyonlarının miktarı artmaktadır (Pirkanniemi ve ark. 2007). 0,060 mM'a artan başlangıç DMT konsantrasyonlarında, reaksiyon çözeltisinde artan HO<sup>•</sup> (2.1) ile daha etkin bir mineralizasyon gerçekleşmiş, Δ TOK miktarı artmıştır. Reaksiyon çözeltisindeki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve oluşan HO<sup>•</sup>'nin ayrışma ürünleri ile reaksiyona girdiği (2.7 ve 2.10) önceki çalışmalardan bilinmektedir (Siedlecka ve ark. 2007, Masomboon ve ark. 2011, Bensalah ve ark. 2011). 0,060 mM'ın üzerindeki başlangıç DMT konsantrasyonlarında ise Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> iyonlarının çoğunlukla FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup> ve FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> komplekslerinin oluşumunda kullanıldığı ve bu komplekslerin Fenton reaksiyonunu geciktirerek ayrışma ve mineralizasyon hızını azalttığı kabul edilmiştir. Şekil 4.3'den de görüldüğü üzere, başlangıç DMT konsantrasyonu arttıkça daha yüksek TOK giderimi elde etmek için daha uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç vardır. DMT ayrışma verimine nazaran DMT mineralizasyonu uzun reaksiyon sürelerinde düşük oranlarda gerçekleşmiş, literatür verilerine uygun bulunmuştur (Nikolaki ve ark. 2005, Evgenidou ve ark. 2007, Çatalkaya ve Kargı 2007, 2009, Segura ve ark. 2008, Ying-Shih ve ark. 2010).

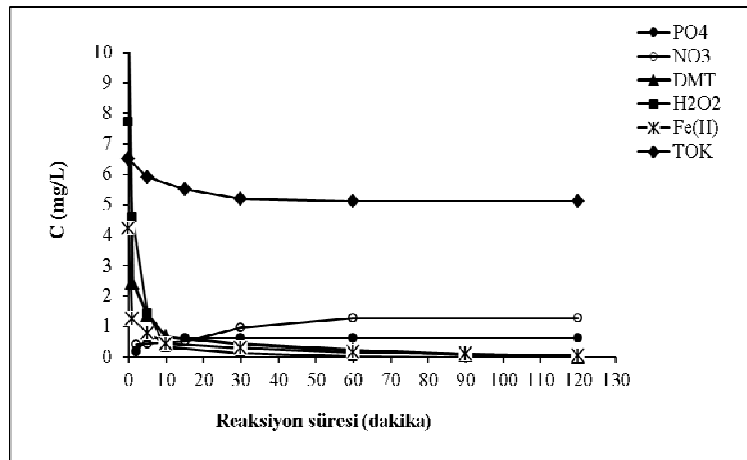
Artan başlangıç Fe(II) konsantrasyonlarında, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> üzerindeki katalitik etkinin de artması ile daha yüksek oranda DMT ayrışma verimi elde edilmiştir. Literatürde Fe(II) konsantrasyonu arttırıldığında katalitik etkinin de arttığını rapor eden çalışmalar vardır



(Evgenidou ve ark. 2007, Çatalkaya ve Kargı 2009, Üstün ve ark. 2010, Bensalah ve ark. 2011). Ancak, çok yüksek miktarda Fe(II) konsantrasyonu kullanılması durumunda demir hidroksil komplekslerinden kaynaklanan çamur oluşumu ve fazla  $Fe^{2+}$  iyonlarının  $HO^{\bullet}$  tüketici etkileri (2.4) nedeniyle ayrışma veriminin azaldığı da rapor edilmiştir. Bu nedenle çok fazla miktarda Fe(II) konsantrasyonu kullanılması tavsiye edilmemektedir (Evgenidou ve ark. 2007, Masomboon ve ark. 2010, 2011). Bu çalışmada da çamur probleminin sakınmak için düşük Fe(II) konsantrasyonlarında çalışılmış dolayısıyla seçilen konsantrasyon aralıkları için başlangıç Fe(II) konsantrasyonundaki artış çok fazla çamur oluşumuna ve  $HO^{\bullet}$  tüketici etkilere neden olmamıştır. Artan başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında ise reaksiyon çözeltisindeki fazla  $H_2O_2$ 'nin  $HO^{\bullet}$  tüketici etkileri (2.3),  $\Delta$  TOK miktarının azalmasına ve TOK giderim veriminin düşmesine neden olmuştur. Bu sonuçlar literatür bilgileri ile uyumludur (Aslan-Alaton ve ark. 2009, Wu ve ark. 2010a, Lu ve ark. 2011, Bensalah ve ark. 2011).

#### 4.3.2. Fe(II) katalizörü ile DMT ayrışma ve mineralizasyon davranışı

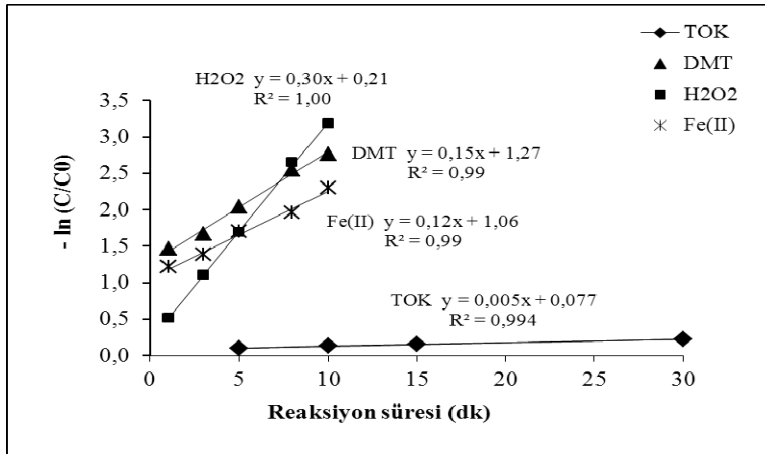
0,045 mM DMT konsantrasyonu için optimum Fe(II)/ $H_2O_2$  1/3 molar oranında, Fe(II) 0,075 mM ve  $H_2O_2$  0,225 mM başlangıç konsantrasyonları esas alınarak pH 3 değerinde çalışılmıştır (bkz. Bölüm 3.6.5, Çizelge 3.6). Gerçekleştirilen deneysel çalışmanın sonuçları EK-6'da verilmiştir. DMT'nin Fenton reaksiyonu süresince Fe(II) ve  $H_2O_2$  kullanımı ile gerçekleşen DMT ayrışması ve TOK giderimi ile açığa çıkan  $PO_4^{3-}$  ve  $NO_3^-$  anyonları Şekil 4.6'dan görülmektedir.



**Şekil 4.6.** DMT Fenton reaksiyonu (DMT=0,045 mM (10 mg/l), TOK=6,5 mg/L, Fe(II)=0,075 mM (4,2 mg/L),  $H_2O_2$ =0,225 mM (7,7 mg/L), pH=3)

Fenton reaksiyonu ile 10 dakikada % 90 oranında Fe(II) ve % 96 oranında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak, DMT % 94 oranında ayrılmış ve yaklaşık % 10-15 oranında TOK giderimi (mineralizasyon) gerçekleşmiştir. Bu andan itibaren 30. dakikaya kadar reaksiyon çok yavaş devam etmiş, reaksiyon çözeltilisindeki Fe(II) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları hemen hemen tükenmiştir (bkz. EK-6). Bu nedenle reaksiyonun 30. dakikasından sonra çok fazla DMT ayrışması ve TOK giderimi olmamış, 120 dakikalık reaksiyon sonunda DMT tükenmesine rağmen ancak % 22 oranında mineralizasyon gerçekleşmiştir.

DMT'nin ayrışması ile açığa çıkan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> iyonlarının, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> iyonları ile oluşturduğu FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup> (2.18) ve FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> (2.19) komplekslerinin Fenton reaksiyonu kinetiğini değiştiren geciktirici etkilerinden (Lu ve ark. 1997, Sheriff ve Gehr 2001, Siedlecka ve ark. 2007) kaynaklanabilecek hataların en aza indirilmesi için kinetik olarak reaksiyon hız sabiti ilk hızlar yöntemi dikkate alınarak ilk 10 dakika için belirlenmiştir (Masomboon ve ark. 2011). Reaksiyon hız sabitleri ve korelasyon katsayıları, Fenton reaksiyonu süresince görülen konsantrasyon azalımının zamana karşı çizilen grafiklerinden elde edilmiştir (Şekil 4.7).



**Şekil 4.7.** DMT Fenton reaksiyonunda görülen başlangıç hızları (DMT=0,045 mM (10 mg/l), TOK=6,5 mg/L, Fe(II)=0,075 mM (4,2 mg/L), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,225 mM (7,7 mg/L), pH=3)

Reaksiyon süresince zamana karşı çizilen -ln (C/C<sub>0</sub>) grafiklerinin korelasyon katsayılarından, Fe(II) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tüketimleri ile DMT ayrışması ve TOK gideriminin 1.dereceden (pseudo-first order) reaksiyon kinetiğine uyduğu görülmektedir.

$-\ln (C/C_0)$  grafiklerinin eğimleri (4.3), 1.dereceden görülen hız sabitini ( $k_{görülen}$ ) vermektedir (Pignatello 1999).

$$\ln (C/C_0) = -k_{görülen} * t \quad (4.3)$$

$k_{görülen}$  = 1.dereceden (pseudo-first order) görülen hız sabiti (1/dk)

$t$  = reaksiyon süresi (dk)

$C_0$  = Giriş konsantrasyonu (mg/L)

$C$  = t. dakikada görülen konsantrasyon (mg/L)

TOK konsantrasyonunun ilk 30 dakikalık reaksiyon süresince azaldığı, 30. dakikadan sonra daha fazla TOK gideriminin olmadığı Şekil 4.6'dan görülmektedir. Bu nedenle TOK giderim hızı ilk 30 dakikalık reaksiyon süresince TOK konsantrasyonunda görülen azalma dikkate alınarak belirlenmiştir.

Fenton reaksiyonunun ilk 10 dakikasında Fe(II) 0,12 1/dk ( $r^2=0,99$ ),  $H_2O_2$  0,3 1/dk ( $r^2=1,0$ ) hızla tüketilerek 0,15 1/dk ( $r^2=0,99$ ) hızla % 94 oranında DMT ayrışması gerçekleşmiştir. Buna karşılık TOK konsantrasyonunun, reaksiyonun ilk 30 dakikasında 0,005 1/dk ( $r^2=0,99$ ) hızla azaldığı ve 1,3 mg/L TOK giderimi ( $\Delta$  TOK), % 20 oranında DMT mineralizasyonu görülmüştür.

Fenton reaksiyonu (2.1) ile DMT'nin ayrışma ve mineralizasyon davranışının izlendiği bu çalışmada da 2 kademeli bir reaksiyon gelişmiş, ilk 10 dakika içinde DMT hızlıca ayrışmış, 10 dakikadan sonra oluşan  $Fe^{+3}$  iyonları ile  $H_2O_2$  reaksiyonu (2.2a,b) ayrışma hızını sınırlayıcı kademe olmuştur (Rodriguez ve ark. 2003, Üstün ve ark. 2010, Masomboon ve ark. 2011, Abdul ve ark. 2012).

$H_2O_2$  konsantrasyonu reaksiyonun 30. dakikasına kadar % 98 oranında tükenmiştir. Fe(II) tüketim hızına ve DMT ayrışma hızına nazaran  $H_2O_2$ 'nin daha hızlı tüketimi,  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  iyonları ile Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonlar için kullanımının yanı sıra,  $H_2O_2$ 'nin DMT ayrışma ürünleri ile rekabet edici (2.10) ve  $HO^\bullet$  tüketici reaksiyonları (2.3) tarafından da kullanıldığını göstermektedir. Benzer sonuçlar Arslan Alaton ve ark. (2009), Ay ve ark. (2009), Üstün ve ark. (2010), Bensalah ve ark. (2011), Abdul ve ark. (2012) tarafından da rapor edilmiştir.

DMT'nin hızlıca ayrıştığı ilk 10 dakika içerisinde  $\text{PO}_4^{3-}$  ve  $\text{NO}_3^-$  anyonlarının oluştuğu ve TOK konsantrasyonunda hızlı bir azalma olduğu Şekil 4.6'dan görülmektedir.  $\text{NO}_3^-$  anyonu,  $\text{PO}_4^{3-}$  anyonuna nazaran daha yavaş bir reaksiyonla oluşmuş, reaksiyonun 15. dakikasından sonra hızla açığa çıkmaya devam etmiş, 60. dakikadan sonra  $\text{NO}_3^-$  konsantrasyonunda 1,28 mg/L'den daha fazla artış görülmemiştir. Açığa çıkan  $\text{NO}_3^-$  anyonu stokiometrik olarak beklenen değerinin yaklaşık olarak % 48'dir.

$\text{PO}_4^{3-}$  anyonunun oluşan  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları ile  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  kompleksi oluşturarak çökmesi, düşük pH değerinde kalıntı  $\text{PO}_4^{3-}$  çözünürlüğünü önemli derecede etkilemiş ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile çok yavaş reaksiyona girmesi ya da hiç girmemesi nedeniyle reaksiyonun 5. dakikasından sonra ölçülen  $\text{PO}_4^{3-}$  konsantrasyonunun 0,6 mg/L'den daha fazla artmadığı görülmüştür. Açığa çıkan  $\text{PO}_4^{3-}$  anyonları stokiometrik olarak beklenen değerinin yaklaşık % 15'dir. Oller ve ark. (2005) ile Klamert ve ark. (2009) tarafından elde edilen sonuçlara benzer olarak, açığa çıkan  $\text{PO}_4^{3-}$  anyonu konsantrasyonu teorik olarak beklenen konsantrasyondan daha düşüktür. Elde edilen bu sonuç literatür verileri ile de uyumludur (Luedecke ve ark. 1989, Lu ve ark. 1997, Sheriff ve Gehr 2001).

Reaksiyonun 10. dakikasından sonra  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonunun çok çok azalması ile koagülasyon etkiler görülmeye başlamış, çökelen  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  kompleksleri nedeniyle  $\Delta$  TOK miktarında artış olmuştur (Şekil 4.6, EK-6). 30. dakikadan sonra reaksiyon çözeltilisinde Fe(II) ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonlarının çok çok azalmasından dolayı  $\Delta$  TOK (TOK giderimi) miktarında daha fazla artış görülmemiştir (Wu ve ark. 2010b, 2011).

Fenton reaksiyonunun 30. dakikasında % 96 oranında ayrışan DMT, 30. ile 120. dakikaları arasında  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$  komplekslerinin  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile reaksiyonu sonucu oluşan serbest radikaller nedeniyle çok düşük hızla ayrışmaya devam etmiş ve 120 dakika sonunda tükenmiştir (Lu ve ark. 1997, Siedlecka ve ark. 2007).

0,045 mM DMT için 0,075 mM Fe(II) ve 0,225 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  kullanarak gerçekleştirilen bu çalışmada, Fenton reaksiyonunun ilk 10 dakikasında DMT 0,15 1/dk hızla % 94 oranında ayrışmış ve TOK konsantrasyonu reaksiyonun 30. dakikasına kadar 0,005 1/dk hızla azalarak, ilk 30 dakikada 1,3 mg/L  $\Delta$  TOK giderimi ve % 20 DMT mineralizasyonu gerçekleşmiştir. 120 dakikalık Fenton reaksiyonu sonunda DMT

tükenmesine rağmen 1,4 mg/L  $\Delta$  TOK ve % 22 oranında mineralizasyon olduğu, stokiometrik olarak beklenen değerlere göre % 15 oranında  $PO_4^{3-}$  ve % 48 oranında  $NO_3^-$  anyonlarının açığa çıktığı görülmüştür. Reaksiyonun ilk 10 dakikasında Fe(II) konsantrasyonu tüketimi ile DMT ayrışmasının birbirine yakın hızlarda olması, Fe(II) konsantrasyonunun DMT ayrışmasında önemli rol oynadığını bir kez daha göstermektedir. MKD yöntemi ile gerçekleştirilen optimizasyon çalışmasında da Fe(II) konsantrasyonunun DMT ayrışma verimi üzerinde önemli etkisi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, Fenton reaksiyonu ile DMT mineralizasyon (TOK giderim) hızının, DMT ayrışma hızından daha düşük olması nedeniyle Fenton reaksiyonunun DMT'nin ayrışmasında daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen bu sonuçlar literatür verileri ile uyumludur (Segura ve ark. 2008, Çatalkaya ve Kargı 2009, Arslan Alaton ve ark. 2009, Ay ve ark. 2009, Üstün ve ark. 2010, Bensalah ve ark. 2011, Abdul ve ark. 2012).

#### 4.4. DMT Pestisiti için Fenton benzeri Proses Optimizasyonu

##### 4.4.1. Optimizasyon çalışmaları

Fenton benzeri proses için optimizasyon deneylerinden elde edilen proses bağımlı değişkenlere ( $y_1$  ve  $y_2$ ) ait deneysel (D) ve öngörülen (Ö) veriler EK-7'de verilmiştir. Buna göre, DMT'nin Fenton benzeri reaksiyon ile ayrışma verimliliği ( $R^2$  0,80) ve TOK giderimi ( $\Delta$  TOK) ( $R^2$  0,86) için elde edilen model denklemleri (4.4) ve (4.5)'deki gibidir.

$$y_1 = 54,97 - 9,37 x_1 + 2,72 x_2 - 0,27 x_3 + 2,25 x_4 + 2,73 x_1^2 - 1,68 x_2^2 - 0,87 x_3^2 - 0,47 x_4^2 + 2,30 x_1x_2 - 1,63 x_1x_3 - 0,70 x_1x_4 - 1,96 x_2x_3 + 0,11 x_2x_4 + 0,42 x_3x_4 \quad (4.4)$$

$$y_2 = 1,70 + 0,325 x_1 + 0,092 x_2 + 0,025 x_3 + 0,183 x_4 - 0,26 x_1^2 - 0,20 x_2^2 - 0,15 x_3^2 - 0,088 x_4^2 + 0,013 x_1x_2 - 0,062 x_1x_3 + 0,088 x_1x_4 - 0,075 x_2x_3 - 0,075 x_2x_4 + 0,075 x_3x_4 \quad (4.5)$$

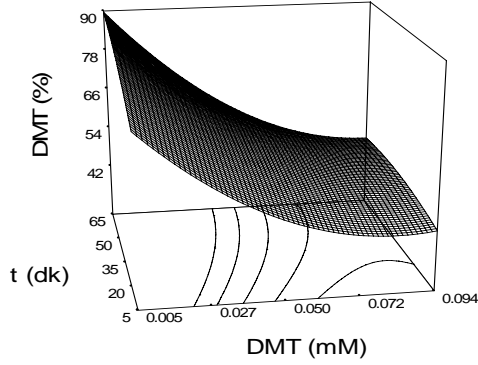
Proses bağımsız değişkenlerin ( $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  ve  $x_4$ ) proses bağımlı değişkenler ( $y_1$  ve  $y_2$ ) üzerindeki etkileri ve önem derecelerinin istatistiksel olarak belirlenmesi için yapılan varyans analizi (ANOVA) sonuçları EK-8 ve 9'da verilmiştir.

Fenton benzeri proses ile DMT ayrışması ( $y_1$ ) ve  $\Delta$  TOK konsantrasyonları ( $y_2$ ) için oluşturulan modellerin, istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli olduğu belirlenmiştir. Deneysel olarak bulunan veriler ile öngörülen veriler arasındaki modelin belirleme katsayısı ( $R^2$ ), DMT ayrışma verimi için 0,80,  $\Delta$  TOK konsantrasyonu için 0,86'dır. Yeterli doğruluk oranları ise DMT ayrışma verimi için 9,3,  $\Delta$  TOK konsantrasyonu için 8,8'dir. Elde edilen  $R^2$  değerleri literatürle uyumludur ve her iki model de seçilen dizayn aralığında kullanılabilir (Ay ve ark. 2009, Arslan-Alaton ve ark. 2010, Masomboon ve ark. 2010, Wu ve ark. 2010a).

DMT ayrışma verimi ( $y_1$ ) üzerinde sadece başlangıç DMT konsantrasyonunun lineer ( $x_1$ ) ve karesel ( $x_1^2$ ) etkilerinin istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli olduğu belirlenmiştir. Başlangıç Fe(III) konsantrasyonu ( $x_2$ ), başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonu ( $x_3$ ), reaksiyon süresi ( $x_4$ ) ve birbirlerini etkileyen proses bağımsız değişkenlerinin ( $x_1x_2$ ,  $x_1x_3$ ,  $x_1x_4$ ,  $x_2x_3$ ,  $x_2x_4$  ve  $x_3x_4$ ) etkileri ve birbirleriyle etkileşimleri istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli bulunmamıştır.

$\Delta$  TOK konsantrasyonu ( $y_2$ ) üzerinde ise başlangıç DMT konsantrasyonunun lineer ( $x_1$ ) ve karesel ( $x_1^2$ ) etkilerinin, başlangıç Fe(III) konsantrasyonu ile başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonu karesel ( $x_2^2$  ve  $x_3^2$ ) etkilerinin ve reaksiyon süresi lineer ( $x_4$ ) etkisinin istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli olduğu belirlenmiştir. Birbirlerini etkileyen diğer bağımsız proses değişkenlerinin ( $x_1x_2$ ,  $x_1x_3$ ,  $x_1x_4$ ,  $x_2x_3$ ,  $x_2x_4$  ve  $x_3x_4$ ) etkileri ve birbirleriyle etkileşimleri istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli bulunmamıştır.

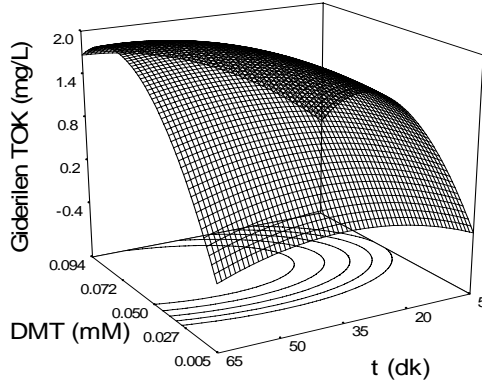
$y_1$  model denkleminde (4.4) görüldüğü üzere, başlangıç DMT konsantrasyonu ( $x_1$ ) DMT ayrışma verimi ( $y_1$ ) üzerinde en önemli negatif lineer etkiye sahiptir. Başlangıç Fe(III) konsantrasyonu 0,03 mM ve başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonu 0,15 mM iken, başlangıç DMT konsantrasyonunun 0,005 mM'dan 0,094 mM'a artırılması ile 5 dakikalık reaksiyon süresi için DMT ayrışma verimi % 76'dan % 44'e, 65 dakikalık reaksiyon süresi için % 90'dan % 47'ye azalmıştır (Şekil 4.8).



**Şekil 4.8.** DMT konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin DMT ayrışma verimine etkisi (Fe(III) = 0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,15 mM, pH = 3)

DMT'nin Fenton reaksiyonunda görülen etkiye benzer olarak (bkz. Bölüm 4.3.1), Fenton benzeri reaksiyonunda da sabit konsantrasyonda kullanılan Fe(III) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile sabit konsantrasyonda oluşan HO<sub>2</sub><sup>•</sup> (2.2a,b) nedeniyle, artan başlangıç DMT konsantrasyonları ayrışma veriminin azalmasına neden olmuştur. Aynı reaksiyon koşullarında 0,049 mM'ın üzerindeki başlangıç DMT konsantrasyonlarında, reaksiyon süresinin arttırılması ile daha fazla DMT ayrışması gerçekleşmemiştir.

y<sub>2</sub> model denkleminde (4.5) görüldüğü üzere, başlangıç DMT konsantrasyonu (x<sub>1</sub>) TOK konsantrasyonunun gideriminde en önemli pozitif lineer etkiye sahiptir. Başlangıç Fe(III) konsantrasyonu 0,03 mM ve başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 0,15 mM iken çalışılan reaksiyon sürelerinde giderilen TOK (Δ TOK) miktarları Şekil 4.9'dan görülmektedir.



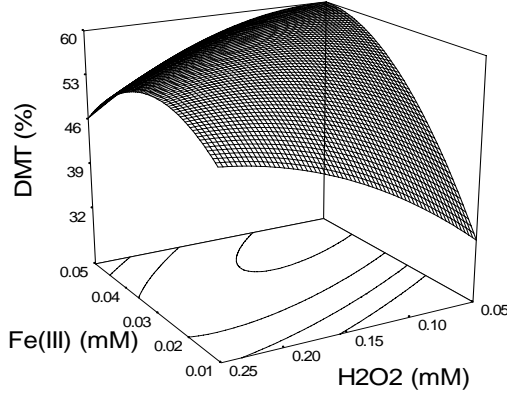
**Şekil 4.9.** DMT konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin TOK konsantrasyonu giderimine etkisi ( $\text{Fe(III)} = 0,03 \text{ mM}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,15 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3$ )

DMT'nin Fenton reaksiyonunda görülen etkiye benzer olarak (bkz. Bölüm 4.3.1), Fenton benzeri reaksiyonunda 0,070 mM'a kadar artan başlangıç DMT konsantrasyonları için  $\Delta$  TOK miktarı artmış, 0,070 mM'dan daha yüksek başlangıç DMT konsantrasyonlarında ise azalmaya başlamıştır. Fenton benzeri reaksiyon süresinin giderilen TOK konsantrasyonu ( $y_2$ ) üzerinde önemli pozitif lineer ( $x_4$ ) etkisi vardır. Reaksiyon süresi arttıkça  $\Delta$  TOK miktarı da (+0,183) katsayı ile artmaktadır.

0,005 mM ile 0,094 mM aralığındaki başlangıç DMT konsantrasyonları için 0,03 mM başlangıç Fe(III) ve 0,15 mM başlangıç  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonlarında 65 dakikaya kadar gerçekleştirilen Fenton benzeri reaksiyonda da etkin bir mineralizasyon görülmemiştir (Şekil 4.9). Bu proses koşullarında elde edilen en fazla  $\Delta$  TOK miktarı, 0,070 mM başlangıç DMT konsantrasyonu ve 55 dakikalık bir reaksiyon için 2,0 mg/L olup, TOK giderim verimi % 23'dür.

DMT ayrışma verimi ( $y_1$ ) üzerinde başlangıç Fe(III) konsantrasyonu ( $x_2$ ) pozitif lineer etkiye sahiptir. Başlangıç DMT konsantrasyonu 0,049 mM iken, 65 dakikalık bir reaksiyon süresi için 0,01 mM'dan 0,03 mM'a artan başlangıç Fe(III) ve 0,05 mM'dan 0,15 mM'a artan başlangıç  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonlarında DMT ayrışma veriminin arttığı Şekil 4.10'dan görülmektedir.





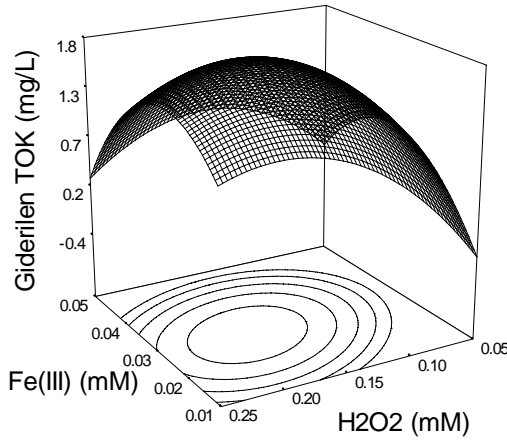
**Şekil 4.10.** Fe(III) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının DMT ayırma verimine etkisi (DMT = 0,049 mM, reaksiyon süresi = 65 dk, pH = 3)

0,03 mM'ın üzerindeki başlangıç Fe(III) ve 0,15 mM'ın üzerindeki başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında DMT ayırma verimleri azalmıştır. Aynı reaksiyon koşullarında başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 0,15 mM'da sabit tutulup başlangıç Fe(III) konsantrasyonu 0,01 mM'dan 0,03 mM'a artırıldığında, ayırma veriminde % 43'den % 55'e artış olmuş ancak başlangıç Fe(III) konsantrasyonunun daha fazla artırılması DMT ayırma verimini (% 54) arttırmamıştır.

y<sub>1</sub> model denkleminde (4.4) görüldüğü üzere, Fe(III) bağımsız proses değişkeni DMT ayırma verimini H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bağımsız proses değişkeninden daha fazla etkilemektedir. Başlangıç Fe(III) konsantrasyonunun (x<sub>2</sub>) etki katsayısı (+2,72), başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun (x<sub>3</sub>) etki katsayısı ise (-0,27)'dir. 65 dakikalık bir Fenton benzeri reaksiyon için, başlangıç DMT konsantrasyonu 0,049 mM ve başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 0,15 mM iken, 0,03 mM'a kadar artan başlangıç Fe(III) konsantrasyonlarının H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> üzerindeki katalitik etkisi nedeni ile DMT ayırma verimleri artmıştır. Ancak 0,03 mM'ın üzerindeki başlangıç Fe(III) konsantrasyonlarında, reaksiyon çözeltisindeki Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> iyonlarının fazlalığı HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/HO<sup>•</sup> tüketici etkilere (2.4.-2.6) neden olmuştur. Aynı reaksiyon koşullarında başlangıç Fe (III) konsantrasyonu 0,03 mM iken, 0,15 mM'ın üzerindeki başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında fazla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun HO<sup>•</sup> tüketici etkileri (2.3) nedeniyle DMT ayırma verimi azalmıştır. Başlangıç Fe(III) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının her ikisi birden arttırıldığı

durumda DMT ayrışma veriminin (-1,96) katsayı ile azaldığı  $y_1$  model denkleminde (4.4) görülmektedir.

Reaksiyon çözeltisinden giderilen TOK ( $\Delta$  TOK) konsantrasyonu ( $y_2$ ) üzerinde, başlangıç Fe(III) ve başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonları önemli negatif karesel ( $x_2^2$ ,  $x_3^2$ ) etkilere sahiptir. Başlangıç DMT konsantrasyonu 0,049 mM iken 65 dakikalık bir reaksiyon süresi için başlangıç Fe(III) ve başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonlarındaki artışın  $\Delta$  TOK konsantrasyonu (DMT mineralizasyonu) üzerindeki etkisi Şekil 4.11'den görülmektedir.



**Şekil 4.11.** Fe(III) ve  $H_2O_2$  konsantrasyonlarının TOK konsantrasyonu giderimine etkisi (DMT = 0,049 mM, reaksiyon süresi = 65 dk, pH = 3 )

0,01 mM'dan 0,03 mM'a artan başlangıç Fe(III) konsantrasyonlarında ve 0,05 mM'dan 0,15 mM'a artan başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında  $\Delta$  TOK miktarı artmıştır. 0,03 mM'ın üzerinde artan başlangıç Fe(III) konsantrasyonlarında ve 0,15 mM'ın üzerinde artan başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında ise daha düşük  $\Delta$  TOK miktarları elde edilmiştir. Sırasıyla 0,03 mM'ın ve 0,15 mM'ın üzerinde artan başlangıç Fe(III) ve  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında, reaksiyon çözeltisindeki  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  iyonları ve  $H_2O_2$  fazlalığının  $HO_2^{\bullet}/HO^{\bullet}$  tüketici etkileri  $\Delta$  TOK miktarının azalmasına ve TOK giderim veriminin düşmesine neden olmuştur.

Bu çalışmada kullanılan Fe(III) katalizörü, Fenton benzeri reaksiyonun koagülasyon performansını arttırmıştır. Reaksiyonun başlangıcında  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  (2.19) komplekslerinin çökmesi  $\Delta$  TOK miktarını arttırmış ancak reaksiyon çözeltisinde kompleks oluşturmayan serbest  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları miktarının azalması nedeniyle reaksiyonun gecikmesine neden olmuştur. Sabit DMT ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  başlangıç konsantrasyonlarında, Fe(III) başlangıç konsantrasyonunun artırılması ile daha fazla DMT ayrışmasının olmadığı ancak koagülasyon etkilerinin arttığı Çizelge 4.4'den görülmektedir.

**Çizelge 4.4.** DMT Fenton benzeri reaksiyonu optimizasyon çalışması sonuçları (pH=3)

DMT (mM)	TOK (mg/L)	Reaksiyon süresi (dk)	Fe(III) (mM)	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mM)	Fe/ $\text{H}_2\text{O}_2$	DMT (%)	$\Delta$ TOK (mg/L)
0,049	6,5	65	0,03	0,15	1/5	57	1,7
0,049	6,5	65	0,05	0,15	1/3	57	0,8
0,018	3,4	65	0,03	0,15	1/5	78	0,6
0,070	8,6	65	0,03	0,15	1/5	49	2,0

Fenton benzeri reaksiyon için bu çalışmada kullanılan başlangıç DMT, Fe(III) ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonlarına bağlı olarak en iyi ayrışma verimleri 0,049 mM'ın altındaki başlangıç DMT konsantrasyonlarında, en yüksek  $\Delta$  TOK miktarları (TOK giderimi) ise 0,070 mM başlangıç DMT konsantrasyonunda elde edilmiştir.

65 dakikalık reaksiyon süresi için oksidasyon ve koagülasyon etkiler dikkate alınarak belirlenen en iyi DMT ayrışma ve mineralizasyonunun bir arada görüldüğü optimum proses koşulları 0,018 mM DMT, 0,03 mM Fe(III) ve 0,15 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonları için elde edilmiştir. Optimum Fe/ $\text{H}_2\text{O}_2$  molar oranının 1/5 olduğu bu koşullarda görülen DMT ayrışma verimi % 78,  $\Delta$  TOK miktarı 0,6 mg/L ve TOK giderim verimi % 18'dir. Elde edilen bu sonuçlar ve optimum Fe/ $\text{H}_2\text{O}_2$  molar oranları literatür verilerine uygundur (Rodriguez ve ark. 2003, Üstün ve ark. 2010, Ying-Shih ve ark. 2010, Masomboon ve ark. 2010).

Bu çalışmada Fenton benzeri reaksiyonun başlangıcında oluşan  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  (2.19) komplekslerinin, Fenton reaksiyonuna nazaran DMT ayrışmasını geciktirmesine rağmen başlangıçta daha fazla TOK giderimi sağladığı görülmüştür. 0,070 mM'dan daha yüksek başlangıç DMT konsantrasyonlarında ise reaksiyon süresi arttıkça  $\Delta$  TOK miktarında artış olmuştur. Ancak 65 dakikalık reaksiyon süresince etkin bir DMT

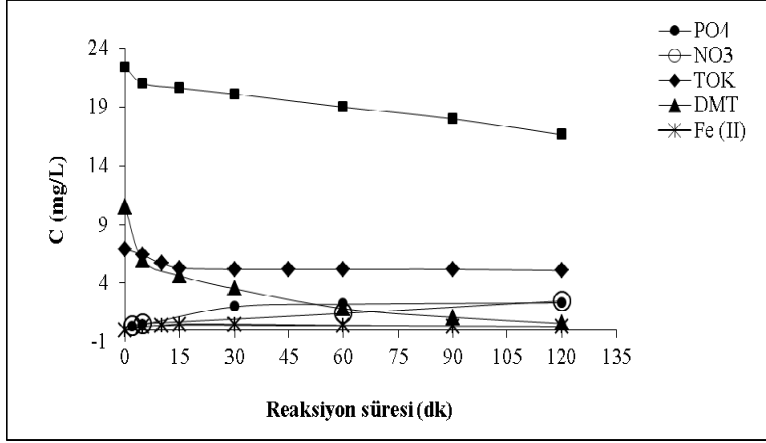
mineralizasyonu gerçekleşmemiştir. Elde edilen bu veriler literatür bilgileri ile uyumludur (Mattel 1952, Lu ve ark. 1997, Sheriff ve Gehr 2001, Nikolaki ve ark. 2005, Evgenidou ve ark. 2007, Siedlecka ve ark. 2007, Segura ve ark. 2008, Çatalkaya ve Kargı 2007, 2009, Wu ve ark. 2010a, Ying-Shih ve ark. 2010, Masomboon ve ark. 2011).

Artan başlangıç Fe(II) konsantrasyonlarında fazla  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  iyonlarının  $HO^{\bullet}$  tüketici etkileri (2.4-2.6) ve artan başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında fazla  $H_2O_2$ 'nin  $HO^{\bullet}$  tüketici etkileri (2.3) nedeniyle DMT ayrışma verimi ve giderilen TOK ( $\Delta$  TOK) miktarı azalmıştır. Bu sonuçlar literatür bilgileri ile uyumludur (Evgenidou ve ark. 2007, Arslan Alaton ve ark. 2009, 2010, Üstün ve ark. 2010, Masomboon ve ark. 2010, 2011, Lu ve ark. 2011, Bensalah ve ark. 2011).

Bu çalışmada, Wu ve ark. (2010a) tarafından elde edilen sonuçlara benzer olarak, TOK azalımının koagülasyon ve oksidasyon etkiler ile gerçekleşen giderimleri içerdiği, başlangıç Fe(III) konsantrasyonu arttırıldığında koagülasyon performansının artması ile TOK gideriminin de arttığı ancak Fe(III) konsantrasyonu fazlalığında oksidasyon üzerindeki  $HO^{\bullet}$  tüketici etkilerin koagülasyon performansındaki artıştan daha önemli olduğu görülmüştür.

#### **4.4.2. Fe(III) katalizörü ile DMT ayrışma ve mineralizasyon davranışı**

0,045 mM DMT konsantrasyonu için optimum Fe(II)/ $H_2O_2$  1/3 molar oranında, Fe(III) 0,21 mM ve  $H_2O_2$  0,66 mM başlangıç konsantrasyonları esas alınarak pH 3 değerinde çalışılmıştır (bkz. Bölüm 3.6.5, Çizelge 3.6). Gerçekleştirilen deneysel çalışmanın sonuçları EK-10'da verilmiştir. DMT'nin Fenton benzeri reaksiyonu süresince Fe(III) ve  $H_2O_2$  kullanımı ile gerçekleşen DMT ayrışması ve TOK giderimi ile açığa çıkan  $PO_4^{3-}$  ve  $NO_3^-$  anyonları Şekil 4.12'den görülmektedir.



**Şekil 4.12.** DMT Fenton benzeri reaksiyonu (DMT=10 mg/L (0,045 mM), TOK=6,9 mg/L, Fe(III)=11,8 mg/L (0,21 mM), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=22,4 mg/L (0,66 mM), pH=3)

Reaksiyon çözeltisinde yapılan ölçümler ile Fe(II) konsantrasyonunun reaksiyonun 1. dakikasından itibaren 15. dakikaya kadar 0,2 mg/L'den 0,5 mg/L'ye arttığı, 15.-30. dakikalar arasında herhangi bir artış ya da azalma olmadığı, 30. dakikadan sonra azalmaya başladığı görülmüştür (bkz. EK-10). Fenton benzeri reaksiyon için kullanılan 11,8 mg/L başlangıç Fe(III) konsantrasyonundan, Fe<sup>3+</sup> iyonlarının Fe<sup>2+</sup> iyonlarına indirgenmesiyle ulaşılabilen maksimum Fe(II) konsantrasyonu 0,5 mg/L'dir. Fe<sup>3+</sup> iyonları % 4 oranında Fe<sup>2+</sup> iyonlarına dönüşmüştür.

DMT'nin Fenton benzeri reaksiyon (2.2a,b) ile ayrışması, Fenton reaksiyonu (2.1) ile görülen ayrışmaya nazaran daha yavaş ve kademeli bir reaksiyon izlemiştir (Şekil 4.12). Ayrışma reaksiyonunun başlangıcında elde edilen ayrışma veriminin daha düşük olmasının nedeni HO<sub>2</sub>'nin HO'ne nazaran daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip olmasıdır (Pignatello, 1992). Reaksiyonun 5. dakikasından sonra DMT ayrışması yavaşlamış ve yaklaşık 60. dakikaya kadar sabit hızla devam etmiştir. 60. dakikadan sonra ise DMT ayrışmasının gittikçe yavaşladığı görülmüştür.

Reaksiyonun 30. dakikasından sonra Fe(II) konsantrasyonunun azalmaya başlaması, reaksiyon çözeltisinde serbest Fe<sup>3+</sup> iyonlarının kalmadığını, tamamının FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> kompleksleri ile çökeceğini göstermektedir. Bu andan itibaren açığa çıkan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> konsantrasyonunda da daha fazla artış görülmemiştir. 120 dakikalık reaksiyon sonunda açığa çıkan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anyonları (2,3 mg/L) stokiometrik olarak beklenen değerinin yaklaşık

% 56'sıdır ve Klamert ve ark. (2009) tarafından elde edilen sonuçlara benzer olarak, teorik olarak beklenen konsantrasyondan daha düşüktür.

$\text{NO}_3^-$  anyonu,  $\text{PO}_4^{3-}$  anyonuna nazaran daha yavaş bir reaksiyonla oluşmuş (Evgenidou ve ark. 2004, 2007, Nikolaki ve ark. 2005), reaksiyonun 5. dakikasından sonra sabit bir hızla açığa çıkmaya devam etmiştir (Şekil 4.13). 120 dakikalık reaksiyon sonunda ölçülen  $\text{NO}_3^-$  konsantrasyonu 2,5 mg/L olup, stokiometrik olarak beklenen değerinin yaklaşık % 93'üdür.

0,045 mM DMT için 0,21 mM Fe(III) ve 0,66 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  kullanarak gerçekleştirilen bu çalışmada, Fenton benzeri reaksiyonun 30. dakikasına kadar % 66 oranında DMT ayrışması ve 1,7 mg/L ( $\Delta$  TOK) TOK giderimi, % 24 oranında DMT mineralizasyonu gerçekleşmiştir. Reaksiyonun 30. dakikasından sonra DMT ayrışması Fenton reaksiyonu ve  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$  komplekslerinin  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile reaksiyonu sonucu oluşan serbest radikaller ile devam etmiştir. Reaksiyon çözeltisindeki  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonu fazlalığı da  $\text{HO}^\bullet$ 'ni tüketici etkilere (2.3) neden olarak  $\text{H}_2\text{O}_2$  tüketimini arttırmış, DMT ayrışmasını ve TOK giderimini yavaşlatmıştır. 120 dakikalık reaksiyon sonunda ayrışma verimi % 94'e ulaşmıştır.  $\Delta$  TOK miktarında çok fazla artış olmamış, stokiometrik olarak beklenen değerlere göre % 56 oranında  $\text{PO}_4^{3-}$  ve % 93 oranında  $\text{NO}_3^-$  anyonlarının açığa çıktığı görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar literatür verileri ile uyumludur (Evgenidou ve ark. 2004, 2007, Arslan Alaton ve ark. 2009, 2010, Wu ve ark. 2010, Chen ve ark. 2010, Bensalah ve ark. 2011, Lu ve ark. 2011).

Masomboon ve ark. (2011) tarafından da belirtildiği üzere, Fe(III) ve  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin reaksiyonu ile  $\text{Fe}^{2+}$  iyonlarının tekrar oluşum hızının (0,002 L/mol.s), tüketim hızından (63 L/mol.s) çok daha yavaş olması nedeniyle  $\text{Fe}^{2+}$  iyonlarının çok hızlı tüketildiği ve çok yavaş tekrar oluştuğu görülmüştür. Bu nedenle, bu çalışmada  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin Fenton benzeri reaksiyon kinetiğini değiştiren olumsuz etkileri (Lu ve ark. 1997, Sheriff ve Gehr 2001, Siedlecka ve ark. 2007) daha fazla görülmüş ve kinetik bir değerlendirme yapılmamıştır.

## 4.5. MCP Pestisiti için Fenton Prosesi Optimizasyonu

### 4.5.1. Optimizasyon çalışmaları

Fenton prosesi için optimizasyon deneylerinden elde edilen proses bağımlı değişkenlere ( $y_1$  ve  $y_2$ ) ait deneysel (D) ve öngörülen (Ö) veriler EK-11’de verilmiştir. Buna göre, MCP’nin Fenton reaksiyonu ile ayrışma verimliliği ( $R^2$  0,93) ve TOK giderimi ( $\Delta$  TOK) ( $R^2$  0,60) için elde edilen model denklemleri (4.6) ve (4.7)’deki gibidir.

$$y_1 = 63,8 - 9,39 x_1 + 6,27 x_2 - 1,54 x_3 + 2,35 x_4 + 3,87 x_1^2 - 0,87 x_2^2 - 0,72 x_3^2 + 0,65 x_4^2 - 0,98 x_1x_2 - 0,92 x_1x_3 - 0,45 x_1x_4 - 0,45 x_2x_3 - 1,17 x_2x_4 + 0,98 x_3x_4 \quad (4.6)$$

$$y_2 = 7,0 + 0,075 x_1 + 0,35 x_2 + 0,27 x_3 + 0,375 x_4 - 1,21 x_1^2 - 0,57 x_2^2 - 0,56 x_3^2 - 0,46 x_4^2 + 0,13 x_1x_2 + 0,54 x_1x_3 + 0,13 x_1x_4 - 0,06 x_2x_3 + 0,13 x_2x_4 + 0,16 x_3x_4 \quad (4.7)$$

Proses bağımsız değişkenlerin ( $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  ve  $x_4$ ) proses bağımlı değişkenler ( $y_1$  ve  $y_2$ ) üzerindeki etkileri ve önem derecelerinin istatistiksel olarak belirlenmesi için yapılan varyans analizi (ANOVA) sonuçları EK-12 ve 13’de verilmiştir.

Fenton prosesi ile MCP ayrışması ( $y_1$ ) için oluşturulan modelin, istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli olduğu belirlenmiştir. Deneysel veriler ile öngörülen veriler arasındaki modelin belirleme katsayısı ( $R^2$ ) 0,93, yeterli doğruluk oranı ise 17,4’dür. MCP ayrışması ( $y_1$ ) için oluşturulan modelin  $R^2$  değeri uygun bulunmuştur ve seçilen dizayn aralığında kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır (Ay ve ark. 2009, Arslan-Alaton ve ark. 2010, Masomboon ve ark. 2010, Wu ve ark. 2010a).

$\Delta$  TOK konsantrasyonu için oluşturulan modelin ise istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli olmadığı,  $R^2$  değerinin 0,60 olduğu belirlenmiştir. Bu durumda model parametrelerinin azaltılması ya da seçilen dizayn aralıklarının genişletilmesi uygun olabilir. Ancak  $\Delta$  TOK konsantrasyonu için oluşturulan  $y_2$  modelinin yeterli doğruluk oranı 4’dür ve kabul edilebilir sınırdan çıkması nedeni ile seçilen dizayn aralığının kullanılabilir olduğu görülmektedir.

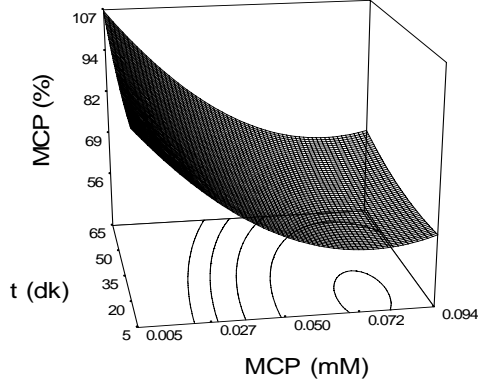
MCP ayrışma oranının oluşan  $PO_4^{3-}$  oranını gösterdiği (Avasarala ve ark. 2011) dikkate alındığında, bu çalışmada  $PO_4^{3-}$  anyonundan kaynaklanan olumsuz etkilerin, DMT'nin Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonlarında görülen olumsuz etkilerden daha fazla olduğu kabul edilebilir. Bu nedenle MCP'nin Fenton reaksiyonunda TOK giderimi ( $\Delta$  TOK konsantrasyonu) için elde edilen deneysel veriler ile öngörülen veriler birbirleriyle uyumlu çıkmamıştır.

MCP ayrışma verimi ( $y_1$ ) üzerinde başlangıç MCP konsantrasyonunun lineer ( $x_1$ ) ve karesel ( $x_1^2$ ) etkilerinin, başlangıç Fe(II) konsantrasyonu ( $x_2$ ) ve reaksiyon süresinin ( $x_4$ ) lineer etkilerinin istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli olduğu belirlenmiştir. Başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonu ( $x_3$ ) ve birbirlerini etkileyen proses bağımsız değişkenlerinin ( $x_1x_2$ ,  $x_1x_3$ ,  $x_1x_4$ ,  $x_2x_3$ ,  $x_2x_4$  ve  $x_3x_4$ ) etkileri ve birbirleriyle etkileşimleri istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli bulunmamıştır.

$\Delta$  TOK konsantrasyonu ( $y_2$ ) üzerinde ise sadece başlangıç MCP konsantrasyonunun karesel ( $x_1^2$ ) etkisinin istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli olduğu belirlenmiştir. Başlangıç Fe(II) konsantrasyonu ( $x_2$ ), başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonu ( $x_3$ ), reaksiyon süresi ( $x_4$ ) ve birbirlerini etkileyen diğer bağımsız proses değişkenlerinin ( $x_1x_2$ ,  $x_1x_3$ ,  $x_1x_4$ ,  $x_2x_3$ ,  $x_2x_4$  ve  $x_3x_4$ ) etkileri ve birbirleriyle etkileşimleri istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli bulunmamıştır.

$y_1$  model denkleminde (4.6) görüldüğü üzere, başlangıç MCP konsantrasyonu ( $x_1$ ) ayrışma verimi ( $y_1$ ) üzerinde en önemli negatif lineer etkiye sahiptir. Başlangıç Fe(II) konsantrasyonu 0,03 mM ve başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonu 0,15 mM iken, başlangıç MCP konsantrasyonunun 0,005 mM'dan 0,094 mM'a arttırılması ile 5 dakikalık reaksiyon süresi için MCP ayrışma verimi % 94'den % 60'a, 65 dakikalık reaksiyon süresi için % 100'den % 66'ya azalmıştır (Şekil 4.13).

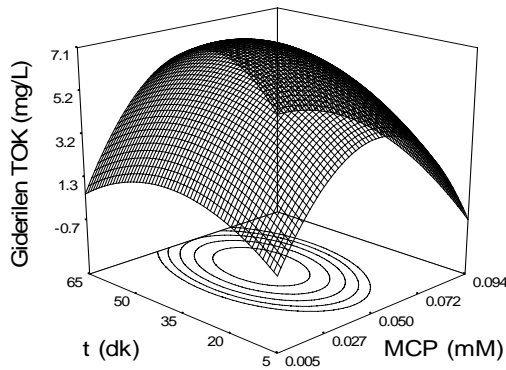




**Şekil 4.13.** MCP konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin MCP ayrışma verimine etkisi ( $\text{Fe(II)} = 0,03 \text{ mM}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,15 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3$ )

DMT'nin Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonlarından elde edilen sonuçlara benzer olarak, başlangıç MCP konsantrasyonundaki artış MCP ayrışma veriminin azalmasına neden olmuştur. Reaksiyon süresi ( $x_4$ ), MCP ayrışma verimi ( $y_1$ ) üzerinde önemli pozitif lineer etkiye sahiptir. Reaksiyon süresinin arttırılması ile MCP ayrışma verimi artmaktadır.

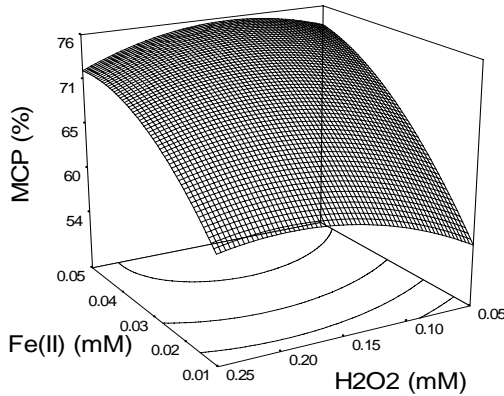
$y_2$  model denkleminde (4.7) görüldüğü üzere, başlangıç MCP konsantrasyonu ( $x_1$ ) TOK konsantrasyonunun gideriminde en önemli negatif karesel etkiye sahiptir. Başlangıç  $\text{Fe(II)}$  konsantrasyonu  $0,03 \text{ mM}$  ve başlangıç  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonu  $0,15 \text{ mM}$  iken çalışılan reaksiyon sürelerinde giderilen TOK ( $\Delta \text{TOK}$ ) miktarları Şekil 4.14'den görülmektedir.



**Şekil 4.14.** MCP konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin TOK konsantrasyonu giderimine etkisi ( $\text{Fe(II)} = 0,03 \text{ mM}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,15 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3$ )

DMT'nin Fenton (bkz. Bölüm 4.3.1) ve Fenton benzeri (bkz. Bölüm 4.4.1) reaksiyonlarında görülen etkiye benzer olarak, 0,049 mM'a kadar artan başlangıç DMT konsantrasyonları için  $\Delta$  TOK miktarı artmış, 0,049 mM'dan daha yüksek başlangıç DMT konsantrasyonlarında ise azalmaya başlamıştır. 0,005 mM ile 0,094 mM aralığındaki başlangıç MCP konsantrasyonları için 0,03 mM başlangıç Fe(II) ve 0,15 mM başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında 65 dakikaya kadar gerçekleştirilen Fenton reaksiyonunda etkin bir mineralizasyon görülmüştür.

MCP ayrışma verimi ( $y_1$ ) üzerinde başlangıç Fe(II) konsantrasyonu ( $x_2$ ) önemli pozitif lineer etkiye sahiptir. Başlangıç MCP konsantrasyonu 0,049 mM iken, 65 dakikalık bir reaksiyon süresi için 0,01 mM'dan 0,03 mM'a artan başlangıç Fe(II) ve 0,05 mM'dan 0,15 mM'a artan başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında MCP ayrışma veriminin arttığı Şekil 4.15'den görülmektedir.

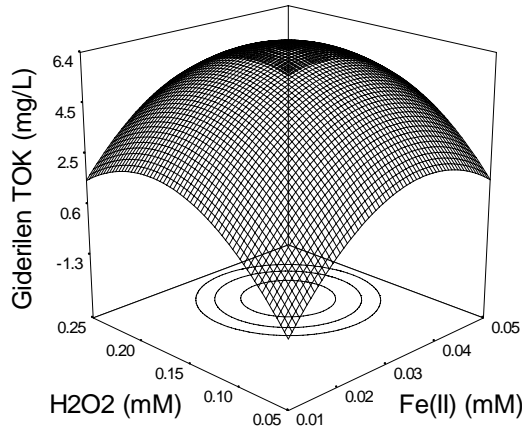


**Şekil 4.15.** Fe(II) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının MCP ayrışma verimine etkisi (MCP = 0,049 mM, reaksiyon süresi = 65 dk, pH = 3)

0,03 mM'ın üzerindeki başlangıç Fe(II) ve 0,15 mM'ın üzerindeki başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında ise MCP ayrışma verimleri azalmıştır. Aynı reaksiyon koşullarında başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 0,15 mM'da sabit tutulup başlangıç Fe(II) konsantrasyonu 0,01 mM'dan 0,05 mM'a arttırıldığında, ayrışma verimi % 60'dan % 75'e artmıştır.  $y_1$  model denkleminde (4.6) görüldüğü üzere, Fe(II) bağımsız proses değişkeni MCP ayrışma verimini H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bağımsız proses değişkeninden daha fazla etkilemektedir. Başlangıç Fe(II) konsantrasyonunun ( $x_2$ ) etki katsayısı (+6,27), başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun ( $x_3$ ) etki katsayısı ise (-1,54)'dür.

65 dakikalık bir Fenton reaksiyonu için, başlangıç MCP konsantrasyonu 0,049 mM ve başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonu 0,15 mM iken, 0,03 mM'a kadar artan başlangıç Fe(II) konsantrasyonlarının  $H_2O_2$  üzerindeki katalitik etkisi nedeni ile MCP ayrışma verimleri de artmıştır. Ancak 0,03 mM'ın üzerindeki artan Fe(II) konsantrasyonlarında, reaksiyon çözeltisindeki  $Fe^{2+}$  iyonlarının fazlalığı  $HO^\bullet$  tüketici etkilere (2.4) neden olmuştur. Aynı reaksiyon koşullarında başlangıç Fe (II) konsantrasyonu 0,03 mM iken, 0,15 mM'ın üzerindeki başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında ise fazla  $H_2O_2$  konsantrasyonunun  $HO^\bullet$  tüketici etkileri (2.3) nedeniyle MCP ayrışma verimi azalmıştır. Başlangıç Fe(II) ve  $H_2O_2$  konsantrasyonlarının her ikisi birden arttırıldığı durumda MCP ayrışma veriminin (-0,45) katsayı ile azaldığı  $y_1$  model denkleminde (4.6) görülmektedir.

Başlangıç MCP konsantrasyonu 0,049 mM iken 65 dakikalık bir reaksiyon süresi için başlangıç Fe(II) ve başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonlarındaki artışın TOK konsantrasyonu giderimi (MCP mineralizasyonu) üzerindeki etkisi Şekil 4.16'dan görülmektedir.



**Şekil 4.16.** Fe(II) ve  $H_2O_2$  konsantrasyonlarının TOK konsantrasyonu giderimine etkisi (MCP = 0,049 mM, reaksiyon süresi = 65 dk, pH = 3)

0,01 mM'dan 0,03 mM'a artan başlangıç Fe(II) konsantrasyonlarında ve 0,05 mM'dan 0,15 mM'a artan başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında  $\Delta$  TOK miktarı artmıştır. 0,03 mM'ın üzerinde artan başlangıç Fe(II) konsantrasyonlarında ve 0,15 mM'ın üzerinde artan başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında ise daha düşük  $\Delta$  TOK miktarları elde edilmiştir.

Başlangıç MCP konsantrasyonu 0,049 mM iken 65 dakikalık bir reaksiyon süresi için en yüksek  $\Delta$  TOK miktarı (6 mg/L), 0,03 mM başlangıç Fe(II) ve 0,15 mM başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında elde edilmiş, % 60 oranında TOK giderimi gerçekleşmiştir. Bu esnada görülen MCP ayrışma verimi % 70'dir. MCP'nin ayrışması ile büyük bir kısmının mineralize olduğu görülmektedir. Bu durumda Avasarala ve ark. (2011) tarafından elde edilen literatür verileri bu çalışma ile de doğrulanmış, MCP'nin Fenton reaksiyonunda da kolay ayrışabilen bir yapıda olduğu ve ayrışma ürünlerinin çok çabuk mineralize olduğu (TOK gideriminin) belirlenmiştir.

65 dakikalık Fenton reaksiyonu için bu çalışmada kullanılan başlangıç MCP, Fe(II) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarına bağlı olarak en iyi ayrışma verimleri ve en yüksek  $\Delta$  TOK miktarları (TOK giderimi) 0,049 mM'ın altındaki başlangıç DMT konsantrasyonlarında elde edilmiştir (Çizelge 4.5).

**Çizelge 4.5.** MCP Fenton reaksiyonu optimizasyon çalışması sonuçları (pH=3)

MCP (mM)	TOK (mg/L)	Reaksiyon süresi (dk)	Fe(II) (mM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	MCP (%)	$\Delta$ TOK (mg/L)
0,049	10,0	65	0,03	0,15	1/5	70	6,0
0,049	10,0	65	0,05	0,15	1/3	75	4,8
0,049	10,0	65	0,03	0,25	1/8	69	4,8
0,049	10,0	65	0,05	0,25	1/5	72	3,5
0,022	5,8	65	0,03	0,15	1/5	90	3,8

65 dakikalık reaksiyon süresi için oksidasyon ve koagülasyon etkiler dikkate alınarak belirlenen en iyi MCP ayrışma ve mineralizasyonunun bir arada görüldüğü optimum proses koşulları 0,022 mM MCP, 0,03 mM Fe(II) ve 0,15 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları için elde edilmiştir. Optimum Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molar oranının 1/5 olduğu bu koşullarda görülen MCP ayrışma verimi % 90,  $\Delta$  TOK miktarı 3,8 mg/L ve TOK giderim verimi % 66'dır.

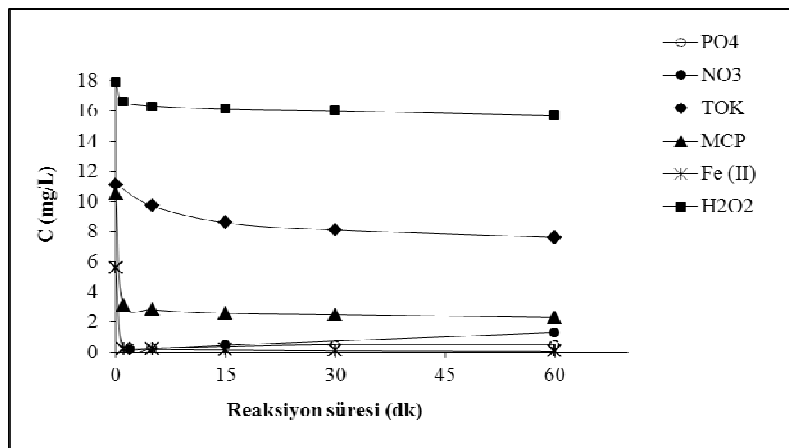
Değişen başlangıç Fe(II) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları, sabit başlangıç konsantrasyonundaki DMT'nin ayrışma ve mineralizasyon verimi üzerinde farklı etkiler göstermiştir. Artan başlangıç Fe(II) konsantrasyonlarında fazla Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> iyonlarının HO<sup>•</sup> tüketici etkileri (2.4-2.6) ve artan başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında fazla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin HO<sup>•</sup> tüketici etkileri (2.3) nedeniyle DMT ayrışma verimi ve giderilen TOK ( $\Delta$  TOK) miktarı azalmıştır. Bu çalışmadan elde edilen veriler ve optimum Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1/5

molar oranı literatür verilerine uygundur (Evgenidou ve ark. 2007, Çatalkaya ve Kargı 2007, 2009, Tamimi ve ark. 2008, Arslan Alaton ve ark. 2009, 2010, Üstün ve ark. 2010, Ying-Shih ve ark. 2010, Masomboon ve ark. 2010, 2011, Lu ve ark. 2011, Bensalah ve ark. 2011).

Avasarala ve ark. (2011), MCP ayrışma oranını reaksiyon çözeltisindeki  $PO_4^{3-}$  konsantrasyonu ile ölçmüşlerdir. Bu durumda MCP'nin ayrıştığı oranda  $PO_4^{3-}$  oluşmuş ve  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  iyonları ile  $FeH_2PO_4^+$  (2.18) ve  $FeH_2PO_4^{2+}$  (2.19) komplekslerine dönüşmüştür. Dolayısıyla bu komplekslerden kaynaklanan Fenton reaksiyonunu geciktirici etkiler daha fazla görülmüştür. Elde edilen bu veriler literatür bilgileri ile uyumludur (Mattel 1952, Lu ve ark. 1997, Sheriff ve Gehr 2001, Siedlecka ve ark. 2007, Wu ve ark. 2010a, Masomboon ve ark. 2011).

#### 4.5.2. Fe(II) katalizörü ile MCP ayrışma ve mineralizasyon davranışı

0,045 mM MCP konsantrasyonu için optimum Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1/5 molar oranında, Fe(II) 0,10 mM ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,52 mM başlangıç konsantrasyonları esas alınarak pH 3 değerinde çalışılmıştır (bkz. Bölüm 3.6.5, Çizelge 3.6). Gerçekleştirilen deneysel çalışmanın sonuçları EK-14'de verilmiştir. MCP'nin Fenton reaksiyonu süresince Fe(II) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanımı ile gerçekleşen MCP ayrışması ve TOK giderimi ile açığa çıkan  $PO_4^{3-}$  ve  $NO_3^-$  anyonları Şekil 4.17'den görülmektedir.



Şekil 4.17. MCP Fenton reaksiyonu (MCP=10 mg/L (0,045 mM), TOK=11,1 mg/L, Fe(II)=5,9 mg/L (0,10 mM), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=17,9 mg/L (0,52 mM), pH=3)

Fenton reaksiyonu başlar başlamaz % 70 oranında MCP ayrışması gerçekleşmiş ancak Fe(II) konsantrasyonunun % 96 oranında tükendiği (bkz. EK-14) görülmüştür. MCP ayrışması, TOK ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarındaki azalma birbirleriyle benzerlik göstermektedir. Avasarala ve ark. (2011) tarafından da belirtildiği üzere, MCP'nin kolay ayrışabilen bir yapıdadır. Ancak ayrışan MCP oranına nazaran daha düşük oranda mineralizasyon görülmesinin nedeni Fe(II) konsantrasyonunun tükenmesi ile Fenton reaksiyonunun durmuş olmasıdır.

Fenton reaksiyonu başlangıcında hemen hemen MCP ayrışmasına yakın oranda açığa çıkması beklenen PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anyonlarının reaksiyon çözeltisinde ölçülen konsantrasyonları çok düşüktür. PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> konsantrasyonunun reaksiyonun 30. dakikasına kadar çok düşük hızla artış gösterdiği ve 30. dakikadan sonra reaksiyonun durması nedeni ile daha fazla PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anyonu oluşmadığı gözlenmiştir. 60 dakikalık reaksiyon sonunda açığa çıkan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anyonu stokiometrik olarak beklenen değerinin yaklaşık % 12'sidir. Klamerth ve ark. (2009) tarafından da açıklandığı üzere, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anyonu FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> kompleksleri oluşturarak çökelmiştir. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> anyonu ise reaksiyon süresince sabit bir hızla açığa çıkmıştır. 60 dakikalık reaksiyon sonunda ölçülen NO<sub>3</sub><sup>-</sup> konsantrasyonu 1,3 mg/L olup, stokiometrik olarak beklenen değerinin yaklaşık % 46'sıdır.

0,045 mM MCP için 0,10 mM Fe(II) ve 0,52 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanarak gerçekleştirilen bu çalışmada, Fenton reaksiyonun 30. dakikasına kadar % 76 oranında MCP ayrışması ve % 27 oranında MCP mineralizasyonu gerçekleşmiştir. 60 dakikalık reaksiyon sonunda MCP ayrışma verimi % 78'e ulaşmış, % 32 oranında MCP mineralizasyonu (TOK giderimi) gerçekleşmiştir. Stokiometrik olarak beklenen değerlere göre % 12 oranında PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ve % 46 oranında NO<sub>3</sub><sup>-</sup> anyonlarının açığa çıktığı görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar literatür verileri ile uyumludur (Lu ve ark. 1997, Oller ve ark. 2005, Çatalkaya ve Kargı, 2007, 2009, Klamerth ve ark. 2009, Wu ve ark. 2010, Chen ve ark. 2010, Bensalah ve ark. 2011, Lu ve ark 2011).

Rodriguez ve ark. (2003)'nin elde ettiği verilere benzer olarak, bu çalışmada da Fe<sup>2+</sup> iyonları birkaç saniyede Fe<sup>3+</sup> iyonlarına dönüşmüş ve oluşan FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> komplekslerinin Fenton reaksiyonunu geciktirici etkileri, reaksiyonun 30. dakikada durmasına ve düşük pH değerinde kalıntı PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> çözünürlüğünü önemli derecede

etkileyerek MCP ayrışmasına nazaran daha düşük oranda mineralizasyonun görülmesine neden olmuştur.

MCP'nin Fenton reaksiyonunda koagülasyon ve oksidasyon etkilerin bir arada görüldüğü, TOK gideriminin koagülasyon ve oksidasyon ile gerçekleşen giderimleri içerdiği belirlenmiştir (Wu ve ark. 2010). DMT'nin Fenton benzeri reaksiyonuna benzer olarak, bu çalışmada da  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin reaksiyon kinetiğini değiştiren olumsuz etkileri (Lu ve ark. 1997, Sheriff ve Gehr 2001, Siedlecka ve ark. 2007) oldukça fazla görülmüş ve kinetik bir değerlendirme yapılmamıştır.

#### 4.6. MCP Pesticiti için Fenton benzeri Proses Optimizasyonu

##### 4.6.1. Optimizasyon çalışmaları

Fenton benzeri proses için optimizasyon deneylerinden elde edilen proses bağımlı değişkenlere ( $y_1$  ve  $y_2$ ) ait deneysel (D) ve öngörülen (Ö) veriler EK-15'de verilmiştir. Buna göre, MCP'nin Fenton benzeri reaksiyonu ile ayrışma verimliliği ( $R^2$  0,54) ve TOK giderimi ( $\Delta$  TOK) ( $R^2$  0,72) için elde edilen model denklemleri (4.8) ve (4.9)'daki gibidir.

$$y_1 = 23,1 - 5,88 x_1 - 1,06 x_2 - 0,27 x_3 - 0,38 x_4 + 5,19 x_1^2 - 1,30 x_2^2 - 2,24 x_3^2 - 4,0 x_4^2 + 0,83 x_1x_2 + 0,08 x_1x_3 - 1,41 x_1x_4 + 1,06 x_2x_3 - 1,97 x_2x_4 - 1,49 x_3x_4 \quad (4.8)$$

$$y_2 = 4,73 + 0,46 x_1 + 0,14 x_2 - 0,25 x_3 - 0,22 x_4 - 0,48 x_1^2 + 0,44 x_2^2 + 0,33 x_3^2 + 0,16 x_4^2 - 0,03 x_1x_2 - 0,03 x_1x_3 - 0,06 x_1x_4 - 0,04 x_2x_3 - 0,09 x_2x_4 - 0,07 x_3x_4 \quad (4.9)$$

Proses bağımsız değişkenlerin ( $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  ve  $x_4$ ) proses bağımlı değişkenler ( $y_1$  ve  $y_2$ ) üzerindeki etkileri ve önem derecelerinin istatistiksel olarak belirlenmesi için yapılan varyans analizi (ANOVA) sonuçları EK-16 ve 17'de verilmiştir.

Fenton benzeri proses ile MCP ayrışma verimi ( $y_1$ ) için oluşturulan modelin, istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli olmadığı, deneysel veriler ile öngörülen veriler arasındaki modelin belirleme katsayısının ( $R^2$ ) 0,54 olduğu belirlenmiştir. Bu durumda model parametrelerinin azaltılması ya da seçilen dizayn

aralıklarının genişletilmesi uygun olabilir. Ancak MCP ayrışması için oluşturulan  $y_1$  modelinin yeterli doğruluk oranı 5,8'dir ve kabul edilebilir sınırdan çıkması nedeni ile seçilen dizayn aralığının kullanılabilir olduğu görülmektedir.

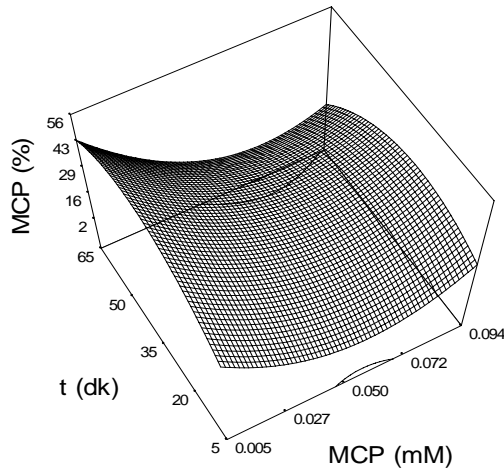
Giderilen TOK ( $\Delta$  TOK) konsantrasyonu için oluşturulan modelin ( $y_2$ ) ise istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli olduğu belirlenmiştir. Deneysel veriler ile öngörülen veriler arasındaki modelin belirleme katsayısı ( $R^2$ ) 0,72, yeterli doğruluk oranı ise 8,3'dür.  $\Delta$  TOK konsantrasyonu ( $y_2$ ) için oluşturulan modelin  $R^2$  değeri, MCP ayrışma verimi ( $y_1$ ) için oluşturulan modelin  $R^2$  değerine nazaran daha uygun bulunmuştur ve seçilen dizayn aralığında kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır (Ay ve ark. 2009, Arslan-Alaton ve ark. 2010, Masomboon ve ark. 2010, Wu ve ark. 2010a).

MCP ayrışma verimi ( $y_1$ ) üzerinde sadece başlangıç MCP konsantrasyonunun lineer ( $x_1$ ) ve karesel ( $x_1^2$ ) etkilerinin istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli olduğu belirlenmiştir. Başlangıç Fe(III) konsantrasyonu ( $x_2$ ), başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonu ( $x_3$ ), reaksiyon süresi ( $x_4$ ) ve birbirlerini etkileyen proses bağımsız değişkenlerinin ( $x_1x_2$ ,  $x_1x_3$ ,  $x_1x_4$ ,  $x_2x_3$ ,  $x_2x_4$  ve  $x_3x_4$ ) etkileri ve birbirleriyle etkileşimleri istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli bulunmamıştır.  $\Delta$  TOK konsantrasyonu ( $y_2$ ) üzerinde ise başlangıç MCP konsantrasyonunun lineer ( $x_1$ ) ve karesel ( $x_1^2$ ) etkileri ile başlangıç Fe(II) konsantrasyonu karesel ( $x_2^2$ ) etkisinin istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli olduğu belirlenmiştir. Başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonu ( $x_3$ ), reaksiyon süresi ( $x_4$ ) ve birbirlerini etkileyen diğer bağımsız proses değişkenlerinin ( $x_1x_2$ ,  $x_1x_3$ ,  $x_1x_4$ ,  $x_2x_3$ ,  $x_2x_4$  ve  $x_3x_4$ ) etkileri ve birbirleriyle etkileşimleri istatistiksel olarak % 95 güven aralığında önemli bulunmamıştır.

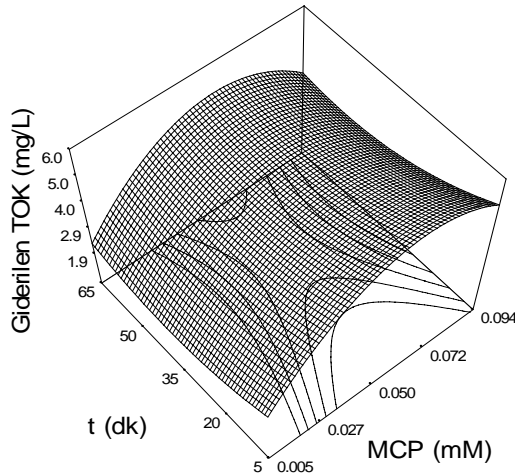
Bu optimizasyon çalışmasında kullanılan başlangıç MCP ve başlangıç Fe(III) konsantrasyon aralıklarına bağlı olarak, MCP'nin Fenton benzeri reaksiyon ile ayrışmasında ve mineralizasyonunda oksidasyon etkiler ile  $FeH_2PO_4^{2+}/FeH_2PO_4^+$  komplekslerinden kaynaklanan koagülasyon etkiler bir arada görülmüştür. Her iki model ( $y_1$  ve  $y_2$ ) üzerinde de başlangıç MCP konsantrasyonu birbirlerine göre ters fakat benzer en önemli etkiye sahiptir.  $y_1$  ve  $y_2$  model denklemlerinden (4.8, 4.9) görüldüğü üzere başlangıç MCP konsantrasyonu arttıkça, MCP ayrışma verimi ( $y_1$ ) oksidasyon etkilerden dolayı (-5,9) katsayı ile lineer azalırken, koagülasyon etkilerden dolayı



(+5,19) katsayı ile karesel artış göstermekte,  $\Delta$  TOK miktarı ( $y_2$ ) ise oksidasyon etkilerden dolayı (+0,46) katsayı ile lineer artarken, koagülasyon etkilerden dolayı (-0,48) katsayı ile karesel azalma göstermektedir. Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'dan görüldüğü üzere, başlangıç Fe(III) konsantrasyonu 0,03 mM ve başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonu 0,15 mM iken, Fenton benzeri reaksiyonun koagülasyon etkilerinin en az, oksidasyon etkilerinin en fazla görüldüğü optimum MCP konsantrasyonu 0,060 mM'dır.



**Şekil 4.18.** MCP konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin MCP ayrışma verimine etkisi (Fe(III) = 0,03 mM,  $H_2O_2$  = 0,15 mM, pH = 3 )



**Şekil 4.19.** MCP konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin TOK konsantrasyonu giderimine etkisi (Fe(III) = 0,03 mM,  $H_2O_2$  = 0,15 mM, pH = 3)

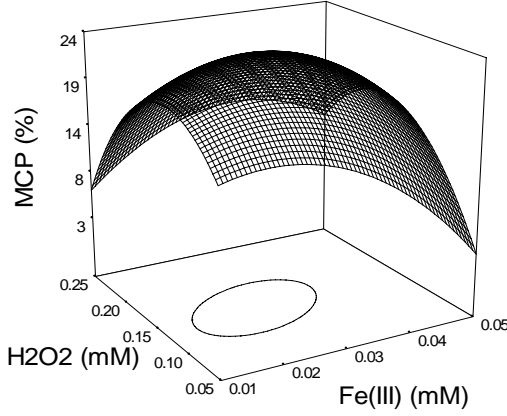
Fenton benzeri reaksiyonda sabit konsantrasyonda kullanılan Fe(III) ve  $H_2O_2$  ile sabit miktarda oluşan  $HO_2^*$  nedeniyle, 0,005 mM'dan 0,060 mM'a artan başlangıç MCP

konsantrasyonlarında ayırışma verimi azalmış ve azalan ayırışma oranı ile birlikte  $\Delta$  TOK miktarında artış görülmüştür. 0,060 mM'dan 0,094 mM'a artan başlangıç MCP konsantrasyonlarında ise  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$  komplekslerinin  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan serbest radikaller ile ayırışma veriminde artış ve  $\Delta$  TOK miktarında azalma olmuştur.

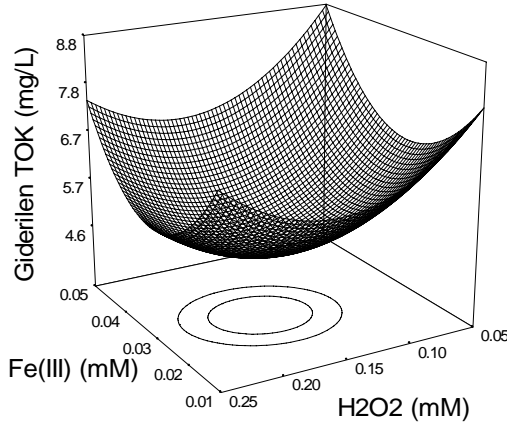
MCP'nin Fenton reaksiyonuna benzer olarak, Fenton benzeri reaksiyonda da reaksiyon başlangıcında oluşan  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  kompleksleri nedeniyle MCP ayırışma reaksiyonu 35. dakikada durmuştur. 0,005 mM ile 0,094 mM aralığındaki başlangıç MCP konsantrasyonları için 0,03 mM başlangıç Fe(III) ve 0,15 mM başlangıç  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonlarında 35 dakikaya kadar gerçekleştirilen Fenton reaksiyonunda elde edilen en fazla  $\Delta$  TOK miktarı, 0,060 mM başlangıç MCP konsantrasyonu için 4,8 mg/L'dir. 0,060 mM'ın altındaki başlangıç MCP konsantrasyonlarında oksidasyon etkiler ile daha yüksek MCP ayırışma verimleri elde edilmiştir.

Bu çalışmada başlangıç Fe(III) konsantrasyonunun, MCP ayırışma ürünleri ile kompleks oluşturup koagülasyon etkilerle çökmesinden dolayı, giderilen TOK ( $\Delta$  TOK) miktarı üzerinde daha fazla öneme sahip olduğu belirlenmiştir.  $y_1$  ve  $y_2$  model denklemlerinden (4.8, 4.9) görüldüğü üzere başlangıç Fe(III) konsantrasyonundaki artış, MCP ayırışma veriminin ( $y_1$ ) (-1,06) katsayı ile lineer ve (-1,30) katsayı ile karesel olarak azalmasına neden olurken,  $\Delta$  TOK miktarında ( $y_2$ ) (+0,14) katsayı ile lineer ve (+0,44) katsayı ile karesel olarak artış sağlamaktadır.

Ayırışma ürünleri  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  iyonları ile kolaylıkla kompleks oluşturabilen yapıdaki MCP'nin Fenton benzeri reaksiyonunda oksidasyon ve koagülasyon etkilere bağlı olarak Fe/ $\text{H}_2\text{O}_2$  molar oranlarının 1/1 ile 1/25 aralığında değiştiği Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'den görülmektedir.



**Şekil 4.20.** Fe(III) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının MCP ayrışma verimine etkisi (MCP = 0,049 mM, reaksiyon süresi = 35 dk, pH = 3)



**Şekil 4.21.** Fe(III) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının TOK konsantrasyonu giderimine etkisi (MCP = 0,049 mM, reaksiyon süresi = 35 dk, pH = 3)

65 dakikalık Fenton benzeri reaksiyon için bu çalışmada kullanılan başlangıç MCP, Fe(III) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarına bağlı olarak en iyi ayrışma verimleri 0,049 mM'ın altındaki başlangıç MCP konsantrasyonlarında, en yüksek  $\Delta$  TOK miktarları (TOK giderimi) ise 0,060 mM başlangıç MCP konsantrasyonunda elde edilmiştir. Bu çalışmada, FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> komplekslerinden kaynaklanan reaksiyonu geciktirici etkilerin en az görüldüğü yüksek MCP ayrışma verimlerinin elde edildiği en iyi Fenton benzeri proses koşulları Çizelge 4.6'da özetlenmiştir.

**Çizelge 4.6.** MCP Fenton benzeri reaksiyonu optimizasyon çalışması sonuçları (pH=3)

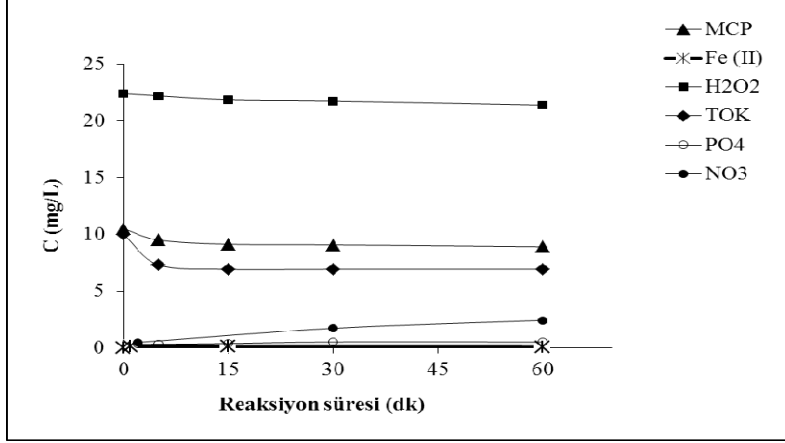
MCP (mM)	TOK (mg/L)	Reaksiyon süresi (dk)	Fe(III) (mM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	MCP (%)	Δ TOK (mg/L)
0,049	10,0	35	0,03	0,15	1/5	23	4,7
0,060	11,7	35	0,03	0,15	1/5	21	4,8
0,015	4,7	35	0,03	0,15	1/5	45	2,8

MCP'nin Fenton reaksiyonu ile ayrışma ve mineralizasyonunun araştırıldığı deneysel verilerden (bkz. Bölüm 4.5.2) ve Avasarala ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmadan görüldüğü üzere, MCP kolay ayrışabilen bir yapıdadır ve PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> oluşum hızı MCP ayrışma hızını göstermektedir. Dolayısıyla, reaksiyon başlangıcında oluşan FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> komplekslerinin reaksiyonun reaktivitesini değiştirici ve geciktirici bir etkiye neden olduğu, 35 dakikadan daha uzun reaksiyon sürelerinde reaksiyonun durması nedeniyle daha fazla MCP ayrışması ve mineralizasyonunun gerçekleşmediği görülmüştür. FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> komplekslerinin olumsuz etkileri nedeniyle Fenton reaksiyonunun durduğu Lu ve ark. (1997) tarafından da rapor edilmiştir.

Bu çalışmada MCP, Fe(III) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için kullanılan başlangıç konsantrasyonları ve 35 dakika ve daha düşük reaksiyon süreleri için, FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> komplekslerinden kaynaklanan oksidasyon ve koagülasyon etkiler dikkate alınarak belirlenen en iyi MCP ayrışma ve mineralizasyonunun bir arada görüldüğü optimum proses koşulları 0,015 mM MCP, 0,03 mM Fe(III) ve 0,15 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları için elde edilmiştir. Optimum Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molar oranının 1/5 olduğu bu koşullarda görülen MCP ayrışma verimi % 45 ve Δ TOK miktarı 2,8 mg/L'dir. Elde edilen bu veriler literatür bilgileri ile uyumludur (Lu ve ark. 1997, Üstün ve ark. 2010, Wu ve ark. 2010a, Masomboon ve ark. 2010, 2011, Bensalah ve ark. 2011).

#### **4.6.2. Fe(III) katalizörü ile MCP ayrışma ve mineralizasyon davranışı**

0,045 mM MCP konsantrasyonu için optimum Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1/5 molar oranında, Fe(III) 0,12 mM ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,66 mM başlangıç konsantrasyonları esas alınarak pH 3 değerinde çalışılmıştır (bkz. Bölüm 3.6.5, Çizelge 3.6). Gerçekleştirilen deneysel çalışmanın sonuçları EK-18'de verilmiştir. MCP'nin Fenton benzeri reaksiyonu süresince Fe(III) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanımı ile gerçekleşen MCP ayrışması ve TOK giderimi ile açığa çıkan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> anyonları Şekil 4.22'den görülmektedir.



**Şekil 4.22.** MCP Fenton benzeri reaksiyonu (MCP=10 mg/L (0,045 mM), TOK=10 mg/L, Fe(III)=6,7 mg/L (0,12 mM), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=22,4 mg/L (0,66 mM), pH=3)

Reaksiyon çözeltisinde yapılan ölçümler ile Fe(II) konsantrasyonunun reaksiyonun 1. dakikasında 0,13 mg/L olduğu ve bu andan itibaren reaksiyon süresince azaldığı belirlenmiştir (bkz. EK-18). Fenton benzeri reaksiyon için kullanılan 6,7 mg/L başlangıç Fe(III) konsantrasyonundan, Fe<sup>3+</sup> iyonlarının Fe<sup>2+</sup> iyonlarına indirgenmesiyle ulaşılabilen maksimum Fe(II) konsantrasyonu 0,13 mg/L'dir. Fe<sup>3+</sup> iyonları ancak % 2 oranında Fe<sup>2+</sup> iyonlarına dönüşmüştür.

Fenton benzeri reaksiyonun (2.2a,b) başlangıcında Fe<sup>3+</sup> iyonlarının bir kısmı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek düşük oksidasyon potansiyeline sahip HO<sub>2</sub><sup>•</sup> oluşturmuş (Pignatello, 1992) ve çok düşük oranda MCP ayrışması gerçekleşmiştir. Reaksiyon çözeltisinde artı kalan Fe<sup>3+</sup> iyonlarının tamamı açığa çıkan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anyonları ile FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> komplekslerini (4.9) oluşturmuştur (Lu ve ark. 1997, Siedlecka ve ark. 2007, Ratanatamskul ve ark. 2010). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile çok yavaş reaksiyona giren ya da hiç girmeyen FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> kompleksleri reaksiyonun koagülasyon performansını arttırmış (Wu ve ark. 2010, 2011, Masomboon ve ark. 2011) ve giderilen TOK ( $\Delta$  TOK) miktarı artmıştır. Reaksiyon çözeltisinde kompleks oluşturmayan serbest Fe<sup>3+</sup> iyonlarının tükenmesi nedeniyle reaksiyonun 1. dakikasından sonra Fe<sup>3+</sup> iyonlarının Fe<sup>2+</sup> iyonlarına dönüşüm reaksiyonunun durduğu ve Fe(II) konsantrasyonunda daha fazla artış olmadığı görülmüştür. Fe<sup>2+</sup> iyonlarının tamamının PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anyonları ile FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> kompleksleri (2.18) oluşturması nedeniyle Fe(II) konsantrasyonu da reaksiyonun 15. dakikasında tükenmiş ve Fenton benzeri reaksiyon bu andan itibaren tamamen durmuştur (Lu ve ark. 1997). Reaksiyon çözeltisinde kompleks oluşturmayan serbest Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> iyonları kalmamasına rağmen,

$\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$  komplekslerinin  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile reaksiyonu sonucu oluşan serbest radikaller ile MCP ayrışması çok yavaş hızda ayrışmaya devam etmiştir. Çünkü bu aşamada  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonunda da MCP ayrışmasına paralel olarak bir azalma olduğu belirlenmiştir.

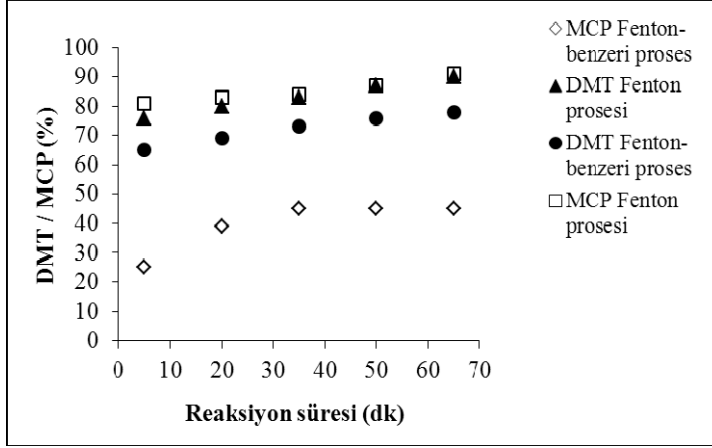
MCP ayrışmasına yakın oranda açığa çıkması beklenen  $\text{PO}_4^{3-}$  anyonlarının reaksiyon çözeltisinde ölçülen konsantrasyonları çok düşüktür.  $\text{PO}_4^{3-}$  konsantrasyonunun reaksiyonun 30. dakikasına kadar çok düşük hızla artış gösterdiği ve 30. dakikadan sonra reaksiyonun durması nedeni ile daha fazla  $\text{PO}_4^{3-}$  anyonu oluşmadığı gözlenmiştir. 60 dakikalık reaksiyon sonunda açığa çıkan  $\text{PO}_4^{3-}$  anyonu stokiometrik olarak beklenen değerinin yaklaşık % 12'sidir ve Klamert ve ark. (2009) tarafından elde edilen sonuca benzer olarak, teorik olarak beklenen konsantrasyondan daha düşüktür.  $\text{NO}_3^-$  anyonu ise reaksiyon süresince sabit bir hızla açığa çıkmıştır (Şekil 4.22). 60 dakikalık reaksiyon sonunda ölçülen  $\text{NO}_3^-$  konsantrasyonu 1,3 mg/L olup, stokiometrik olarak beklenen değerinin yaklaşık % 46'sıdır.

0,045 mM MCP için 0,12 mM Fe(III) ve 0,66 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  kullanarak gerçekleştirilen bu çalışmada, Fenton benzeri reaksiyonun 15. dakikasına kadar % 13, 60. dakikasına kadar ancak % 15 oranında MCP ayrışması gerçekleşmiştir. Stokiometrik olarak beklenen değerlere göre % 12 oranında  $\text{PO}_4^{3-}$  ve % 46 oranında  $\text{NO}_3^-$  anyonlarının açığa çıktığı görülmüştür. Elde edilen bu veriler literatür verileri ile uyumludur (Lu ve ark. 1997, Oller ve ark. 2005, Çatalkaya ve Kargı, 2007, 2009, Klamert ve ark. 2009, Wu ve ark. 2010, Chen ve ark. 2010, Bensalah ve ark. 2011, Lu ve ark. 2011).

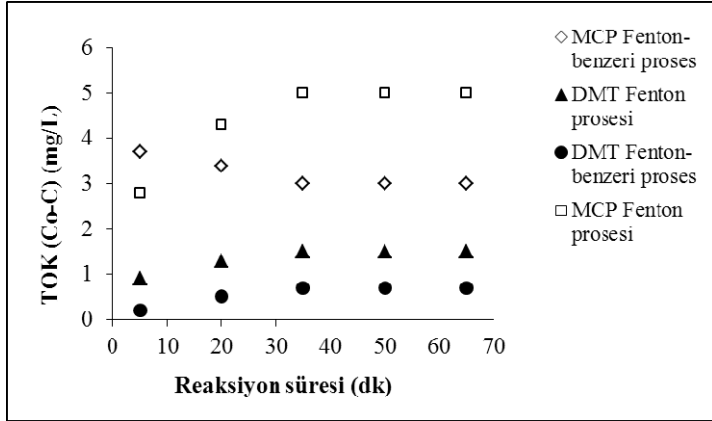
MCP'nin Fenton reaksiyonuna benzer olarak, bu çalışmada da  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin reaksiyon kinetiğini değiştiren olumsuz etkileri (Lu ve ark. 1997, Sheriff ve Gehr 2001, Siedlecka ve ark. 2007) oldukça fazla görülmüş ve kinetik bir değerlendirme yapılmamıştır.

#### **4.7. Fenton ve Fenton benzeri Proseslerin Değerlendirilmesi**

DMT ve MCP için aynı Fenton ve Fenton benzeri proses koşulları altında elde edilen ayrışma verimleri Şekil 4.23'den, giderilen TOK ( $\Delta$  TOK) miktarları ise Şekil 4.24'den görülmektedir.



**Şekil 4.23.** Fenton ve Fenton benzeri prosesler ile DMT ve MCP ayrışması (pH=3, Fe(II)=0,03 mM, Fe(III)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, Fenton prosesinde DMT=0,024 mM, MCP=0,022 mM, Fenton benzeri processte DMT=0,018 mM, MCP=0,015 mM)



**Şekil 4.24.** Fenton ve Fenton benzeri prosesler ile TOK giderimi (pH=3, Fe(II)=0,03 mM, Fe(III)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, Fenton prosesinde DMT=0,024 mM, MCP=0,022 mM, Fenton benzeri processte DMT=0,018 mM, MCP=0,015 mM)

65 dakikada Fenton prosesleri ile gerçekleşen DMT ve MCP ayrışma verimleri % 90, Fenton benzeri prosesler ile gerçekleşen ayrışma verimleri ise sırasıyla DMT için % 78, MCP için % 45'dir. Her iki processte de 35 dakikadan sonra Δ TOK miktarında daha fazla artış olmamıştır. DMT'nin mineralizasyonu ile Fenton prosesinde 1,5 mg/L, Fenton benzeri processte ise 0,7 mg/L TOK giderimi olmuştur. MCP'nin mineralizasyonu ile Fenton prosesinde 5,0 mg/L, Fenton benzeri processte ise 3,0 mg/L TOK giderimi olmuştur.

Pestisit ayrışma verimi ve TOK giderimi üzerinde en önemli etkiye başlangıç pestisit konsantrasyonu sahiptir (Tomasevic ve ark. 2010, Ying-Shih ve ark. 2010). En iyi ayrışma verimleri 0,049 mM'ın altındaki başlangıç pestisit konsantrasyonlarında elde edilmiştir. En fazla TOK gideriminin görüldüğü başlangıç DMT ve MCP konsantrasyonları ise sırasıyla Fenton prosesi için 0,060 mM DMT, 0,049 mM MCP, Fenton benzeri prosesi için 0,070 mM DMT, 0,060 mM MCP konsantrasyonlarıdır.

Pestisit ayrışma verimi üzerinde Fe(II) ve Fe(III) katalizörlerinin Fenton reaksiyonlarını yönlendirici bir etkisi vardır. (Üstün ve ark. 2010, Masomboon ve ark. 2010, 2011, Bensalah ve ark. 2011).

Fe(II) katalizörü kullanılan Fenton reaksiyonu ile oluşan HO<sup>•</sup> (2.1) oksidasyon potansiyelinin, Fe(III) katalizörü kullanılan Fenton benzeri reaksiyon ile oluşan HO<sub>2</sub><sup>•</sup> (2.2.a,b) oksidasyon potansiyelinden daha yüksek olması nedeniyle Fenton prosesleri DMT ve MCP ayrışmasında ve TOK gideriminde daha etkin olmuştur (Üstün ve ark. 2010).

DMT ve MCP pestisitlerinin ayrışması ile açığa çıkan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anyonlarının Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> iyonları ile oluşturdukları FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup>/FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> (2.18, 2.19) komplekslerinden kaynaklanan reaksiyon kinetiğini değiştiren geciktirici etkiler Fenton benzeri proseslerde daha fazla görülmüştür (Lu ve ark. 1997, Sheriff ve Gehr 2001, Siedlecka ve ark. 2007). PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anyonlarının MCP'nin ayrışması ile aynı hızda açığa çıkması (Avasarala ve ark. 2011) nedeniyle FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> komplekslerinin oluşumu Fenton benzeri reaksiyona nazaran daha hızlı olmuş ve FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> komplekslerinin reaksiyonu durdurucu etkileri daha kısa sürede görülmüştür. Bu nedenle en düşük pestisit ayrışma verimi MCP'nin Fenton benzeri prosesinde gerçekleşmiş ve reaksiyonun başlangıcında daha yüksek Δ TOK miktarı elde edilmiştir.

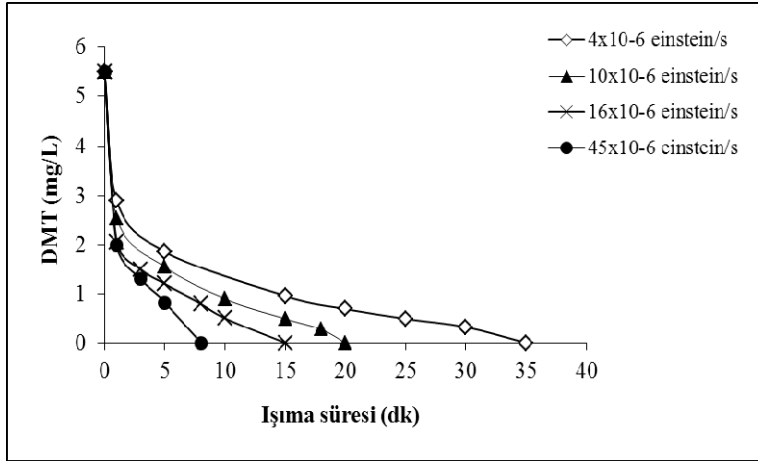
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile çok yavaş reaksiyona giren ya da hiç girmeyen FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> kompleksleri her iki Fenton reaksiyonunda ve DMT'nin Fenton benzeri reaksiyonunda reaksiyonun koagülasyon performansını arttırmış (Wu ve ark. 2010, 2011, Masomboon ve ark. 2011) ve giderilen TOK (Δ TOK) miktarı artmıştır.



Reaksiyon başlangıcında kullanılan Fe(II) veya Fe(III) katalizörüne ve DMT veya MCP'nin kimyasal oksidasyonla ayrışma potansiyeline bağlı olarak Fenton reaksiyonu kinetiği farklılık göstermiştir. Fenton reaksiyonu başlangıcında MCP ayrışması, DMT'ye nazaran daha hızlı ve yüksek oranda olmasına rağmen 35 dakika süresince çok fazla artmamış, 35 dakikadan sonra artmaya başlamıştır. Fenton benzeri proseste ise bunun tam tersi bir ayrışma reaksiyonu görülmüş, MCP ilk 35 dakika süresince hızlıca ayrışmış ancak 35 dakikadan sonra daha fazla MCP ayrışması gerçekleşmemiştir. DMT ise MCP'ye nazaran daha zor ayrışabilen bir yapıda olması nedeniyle her iki proseste de MCP'ye nazaran daha kararlı bir ayrışma davranışı göstermiştir.

#### 4.8. DMT Pestisitinin Foto-Fenton Reaksiyonu

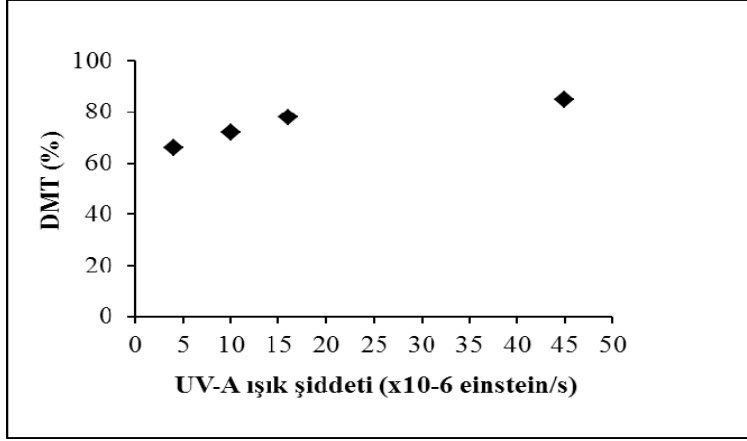
DMT'nin Foto-Fenton reaksiyonu, pH 3 değerinde, 0,024 mM başlangıç DMT, 0,03 mM başlangıç Fe(II) ve 0,15 mM başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında,  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s ile  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s arasında artan 4 farklı UV-A ışık şiddeti için çalışılmıştır. UV-A ışık şiddetine bağlı olarak oluşan DMT ayrışması (DMT giderimi) Şekil 4.25'den görülmektedir. Buna göre, Foto-Fenton reaksiyonu ile DMT'nin Fenton reaksiyonuna nazaran daha hızlı ayrıştığı ve uygulanan UV-A ışık şiddetine bağlı olarak 8 ile 35 dakika arasında tükendiği görülmüştür.



**Şekil 4.25.** UV-A ışık şiddetine bağlı olarak görülen DMT giderimi (DMT=0,024 mM, Fe(II)=0,03 mM,  $H_2O_2$ =0,15 mM, pH=3)

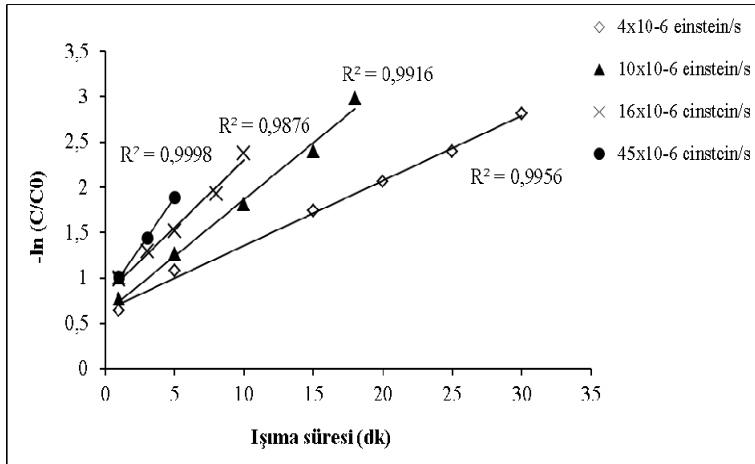
$10 \times 10^{-6}$  einstein/s üzerinde artan UV-A ışık şiddetlerinde reaksiyon hızlanarak daha kısa sürede daha yüksek oranlarda DMT ayrışması gerçekleşmiştir (Masomboon ve ark. 2010). UV-A ışık şiddetinin yaklaşık 3 kat artırılması ile  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s'de DMT 8

dakikada tükenmiştir. 5 dakikalık bir reaksiyon süresi sonunda UV-A ışık şiddetindeki artışın DMT ayrışma verimi üzerindeki etkisi ise Şekil 4.26'dan görülmektedir.



**Şekil 4.26.** UV-A ışık şiddetinin DMT ayrışma verimine etkisi (DMT=0,024 mM, Fe(II)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, pH=3, t=5 dk)

Foto-Fenton reaksiyonunun 5. dakikası sonunda görülen DMT ayrışma verimleri  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s,  $10 \times 10^{-6}$  einstein/s,  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s ve  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetleri için sırasıyla % 66, % 72, % 78 ve % 85'dir. Reaksiyon süresince görülen DMT ayrışması 1.dereceden (pseudo-first order) reaksiyon kinetiğine uymaktadır (Şekil 4.27).

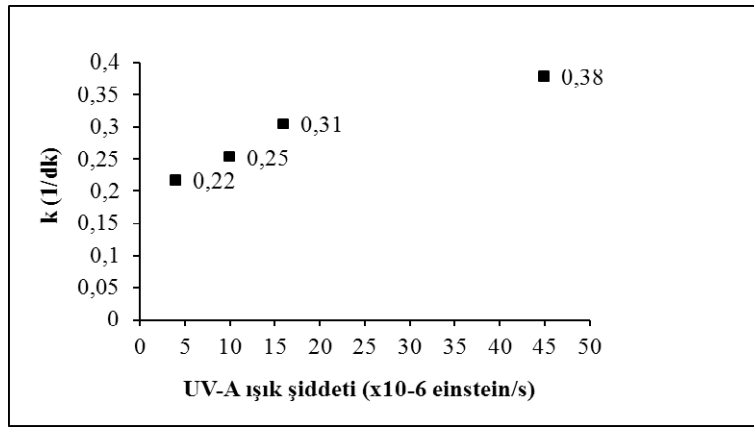


**Şekil 4.27.** DMT için görülen Foto-Fenton prosesi reaksiyon kinetiği (DMT=0,024 mM, Fe(II)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, pH=3)

Reaksiyon başlangıcında artan UV-A ışık şiddeti ile birlikte ayrışma hızları da artmıştır. Reaksiyonun 5. dakikasından sonra  $10 \times 10^{-6}$  einstein/s ve altındaki UV-A ışık

şiddetlerinde DMT ayrışma hızının yavaşladığı,  $10 \times 10^{-6}$  einstein/s'nin üzerindeki UV-A ışık şiddetlerinde ise artarak devam ettiği belirlenmiştir.

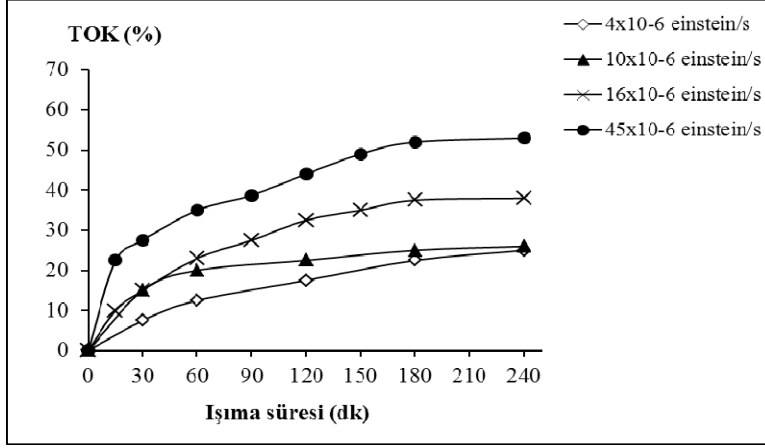
DMT'nin ayrışması ile açığa çıkan  $\text{PO}_4^{3-}$  anyonlarının  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  iyonları ile oluşturduğu  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+/\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin reaksiyon kinetiğini değiştiren etkilerinden sakınmak için bu çalışmada ilk hızlar yöntemine göre reaksiyonun ilk 5 dakikasında görülen DMT ayrışma hızları dikkate alınmıştır. Artan UV-A ışık şiddetine bağlı olarak reaksiyonun ilk 5 dakikasında görülen DMT ayrışma reaksiyonu hız sabitleri (k) Şekil 4.28'den görülmektedir.



**Şekil 4.28.** DMT ayrışma reaksiyonu k (1/dk) değerleri (DMT=0,024 mM, Fe(II)=0,03 mM,  $\text{H}_2\text{O}_2$ =0,15 mM, pH=3, t=5 dk)

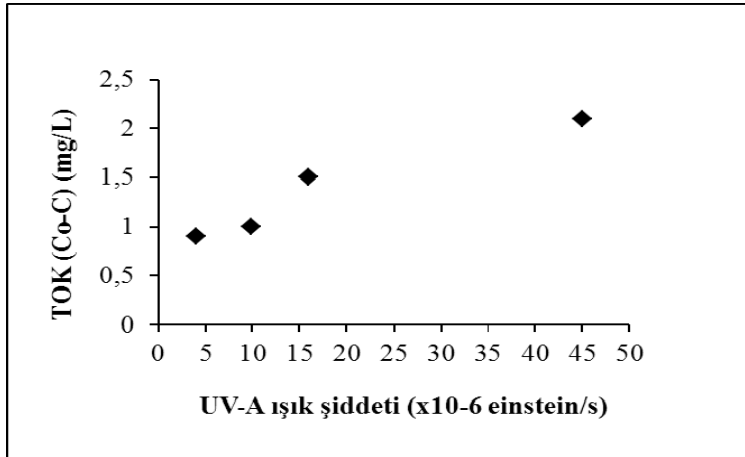
$4 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin Foto-Fenton reaksiyonunu geciktirdiği görülmüştür. UV-A ışık şiddeti arttıkça  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarının UV-A ışınması ile hidrolizi (2.11.a,b) sonucu daha fazla miktarda oluşan  $\text{HO}^\bullet$  DMT ayrışmasını hızlandırmış ve ayrışma verimi artmıştır. Ancak, UV-A ışık şiddeti  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s'den  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s'ye artırıldığında DMT ayrışma hızında beklenenden daha düşük bir artış görülmüştür.

UV-A ışık şiddeti  $10 \times 10^{-6}$  einstein/s'den  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s'ye artırıldığında  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+/\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin artmaya başladığı TOK giderim verimindeki artıştan da görülmektedir (Şekil 4.29).



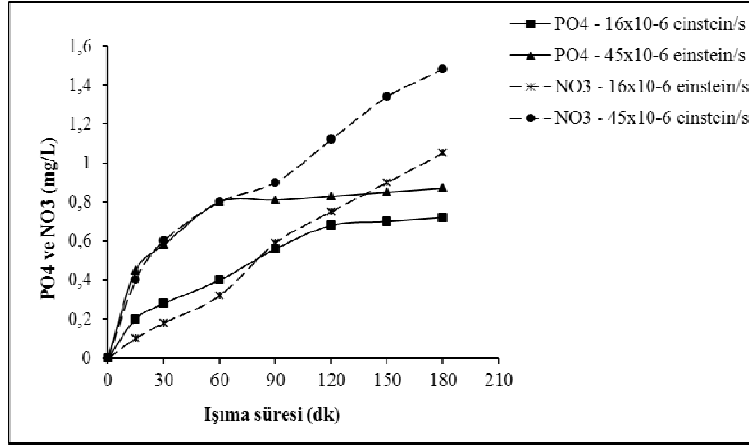
**Şekil 4.29.** UV-A ışık şiddetine bağlı olarak görülen TOK giderim verimleri (TOK=4 mg/L, DMT=0,024 mM, Fe(II)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, pH=3)

Reaksiyonun 60. dakikasından sonra  $10 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde daha fazla TOK giderimi olmamıştır ancak UV-A ışık şiddeti  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s'ye artırıldığında TOK giderim veriminde artış olduğu görülmüştür. Çalışılan bütün UV-A ışık şiddetlerinde 3 saatten daha uzun reaksiyon sürelerinde daha fazla TOK giderimi gerçekleşmemiştir. Şekil 4.30'dan görüldüğü üzere, 3 saatlik Foto-Fenton reaksiyonu sonunda  $\Delta$  TOK miktarları  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s,  $10 \times 10^{-6}$  einstein/s,  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s ve  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetleri için sırasıyla 0,9, 1,0, 1,5 ve 2,1 mg/L, TOK giderim verimleri ise sırasıyla % 23, % 26, % 38 ve % 53'dür.



**Şekil 4.30.** UV-A ışık şiddetinin TOK giderimine etkisi (TOK= 4 mg/L, DMT=0,024 mM, Fe(II)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, pH=3, t=3 saat)

$16 \times 10^{-6}$  einstein/s ve  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetlerinde gerçekleşen mineralizasyon ile açığa çıkan  $\text{PO}_4^{3-}$  ve  $\text{NO}_3^-$  konsantrasyonları Şekil 4.31'den görülmektedir.



**Şekil 4.31.** UV-A ışık şiddetine bağlı olarak açığa çıkan  $\text{PO}_4^{3-}$  ve  $\text{NO}_3^-$  (DMT=0,024 mM, Fe(II)=0,03 mM,  $\text{H}_2\text{O}_2$ =0,15 mM, pH=3)

0,024 mM DMT, 0,03 mM Fe(II) ve 0,15 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonlarında çalışılan Foto-Fenton prosesi ile en iyi DMT ayrışması ve mineralizasyonu  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde gerçekleşmiştir. Reaksiyonun ilk 5 dakikasında ayrışma hızı 0,38 1/dk olan DMT 8 dakikada tükenmiş ve 3 saatlik reaksiyon sonunda % 53 oranında mineralize olmuştur. Stokiyometrik olarak beklenen değerinin % 38'i oranında  $\text{PO}_4^{3-}$  ve % 99'u oranında  $\text{NO}_3^-$  açığa çıkmıştır.  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+/\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin reaksiyonu geciktirici etkileri nedeniyle DMT ayrışma hızı azalsa bile DMT'nin en hızlı tükendiği ve en yüksek  $\Delta$  TOK miktarının elde edildiği optimum UV-A ışık şiddeti  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s'dir. Elde edilen sonuçlar literatür verilerine göre uygundur (Diagne ve ark. 2009, Masomboon ve ark. 2010, Chen ve ark. 2010, Oturan ve ark. 2011, Lu ve ark. 2011). Ayrıca, bu çalışmada  $10 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde gerçekleştirilen DMT'nin Foto-Fenton reaksiyonundan elde edilen sonuçlar, Evgenidou ve ark. (2004, 2007)'nin 125 W'lık UV-A ışıması altında elde ettiği sonuçlar ile ve Nikoloki ve ark. (2005)'nin 12 W UV-C ışıması altında elde ettiği sonuçlar ile uyumludur.

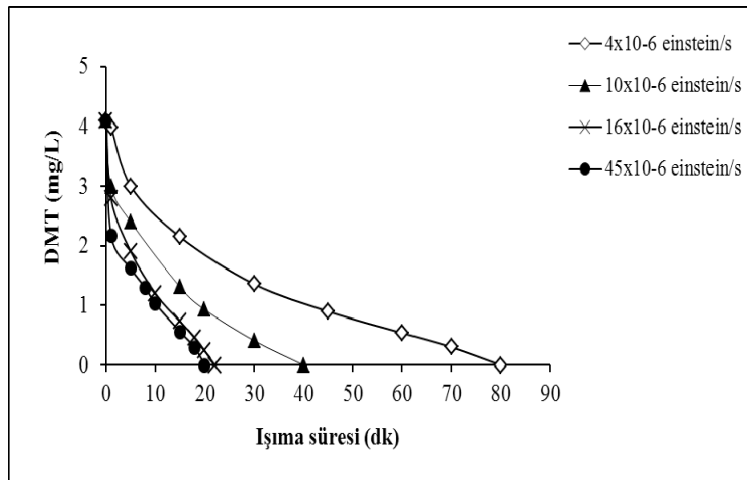
Hermosilla ve ark. (2009), Masomboon ve ark. (2010) ve Lu ve ark. (2011)'nin elde ettiği verilere benzer olarak, artan UV-A ışık şiddetlerinde Foto-Fenton reaksiyonu

hızlanarak daha kısa sürede daha yüksek oranlarda DMT ayrışması gerçekleşmiş, UV-A ışığa süresinin arttırılması ile mineralizasyon hızı da artmıştır.

UV-A ışık şiddetindeki artış ile  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+/\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinden kaynaklanan reaksiyonu geciktirici etkiler azalmıştır.  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+/\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s ve üzerindeki UV-A ışık şiddetlerinde gerçekleşen etkin fotolizi (Kim ve Vogelpohl 1998) ile TOK giderimi artmıştır. UV-A ışık şiddetinin  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s'ye arttırılması ile reaksiyon çözeltisinde azalan  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonuna karşılık artan  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+/\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  kompleksleri, UV-A ışınlarını absorbe ederek (Tamimi ve ark. 2008, Chen ve ark. 2010) uygulanan UV-A ışık şiddetini azaltmış ve bu nedenle DMT ayrışma hızı yavaşlamıştır. Fenton prosesine nazaran Foto-Fenton prosesi ile daha yüksek DMT ayrışma ve mineralizasyon verimleri elde edilmiştir. (Segura ve ark. 2008, Diagne ve ark. 2009, Oturan ve ark. 2011). Elde edilen sonuçlar literatür verileri ile uyumlu bulunmuştur.

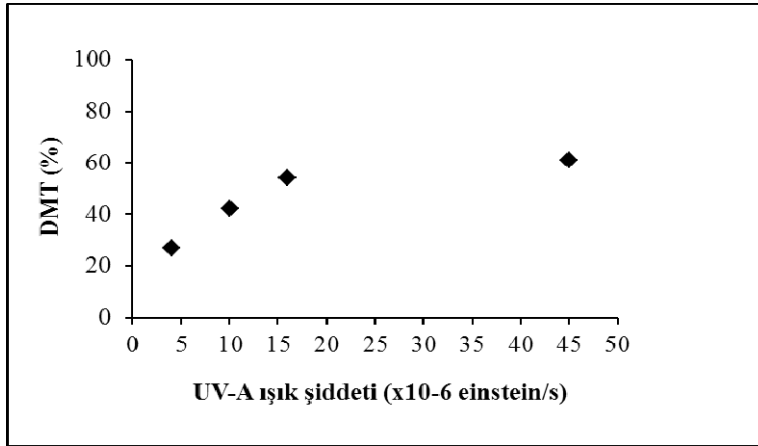
#### 4.9. DMT Pestisitinin Foto-Fenton benzeri Reaksiyonu

DMT'nin Foto-Fenton benzeri reaksiyonu, pH 3 değerinde, 0,018 mM başlangıç DMT, 0,03 mM başlangıç Fe(III) ve 0,15 mM başlangıç  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonlarında,  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s ile  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s arasında artan 4 farklı UV-A ışık şiddeti için çalışılmıştır. UV-A ışık şiddetine bağlı olarak oluşan DMT ayrışması (DMT giderimi) Şekil 4.32'den görülmektedir.



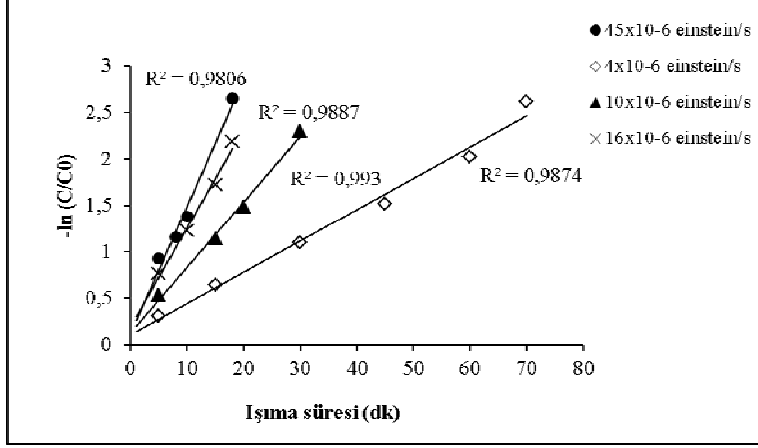
Şekil 4.32. UV-A ışık şiddetine bağlı olarak görülen DMT giderimi (DMT=0,018 mM, Fe(III)=0,03 mM,  $\text{H}_2\text{O}_2$ =0,15 mM, pH=3)

Foto-Fenton benzeri reaksiyon ile DMT, Fenton benzeri reaksiyonuna nazaran daha hızlı fakat Foto-Fenton reaksiyonuna nazaran daha yavaş ayrılmış, uygulanan UV-A ışık şiddetine bağlı olarak 20 ile 80 dakika arasında tükenmiştir.  $10 \times 10^{-6}$  einstein/s ve üzerindeki artan UV-A ışık şiddetlerinde reaksiyon hızlanarak daha kısa sürede daha yüksek oranlarda DMT ayrışması gerçekleşmiştir (Masomboon ve ark. 2010). Fakat, UV-A ışık şiddeti  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s'ye arttırıldığında ayrışma hızı azalmıştır. Reaksiyonun 5. dakikasından sonra  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s ile  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetleri için benzer DMT ayrışma verimleri elde edilmiştir. Bu durum  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinden kaynaklanan çamur oluşumunun daha fazla olduğunu ve UV-A ışınlarını absorbe etmesi nedeniyle uygulanan UV-A ışık şiddetinin azaldığını göstermektedir (Tamimi ve ark. 2008, Chen ve ark. 2010). 5 dakikalık bir reaksiyon süresi sonunda UV-A ışık şiddetindeki artışın DMT ayrışma verimi üzerindeki etkisi Şekil 4.33'den görülmektedir.



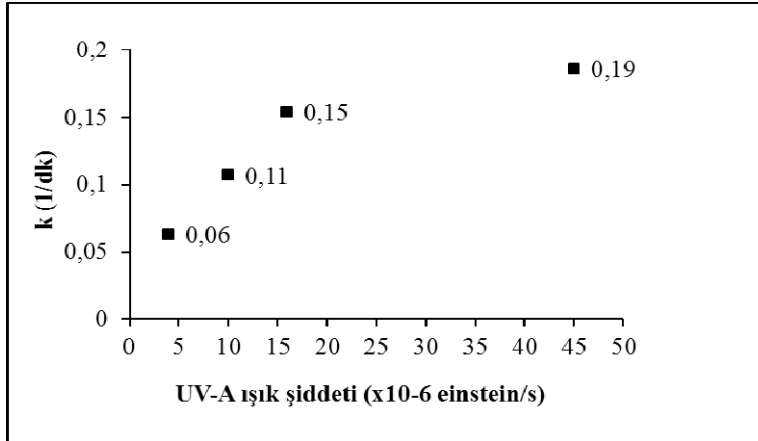
**Şekil 4.33.** UV-A ışık şiddetinin DMT ayrışma verimine etkisi (DMT=0,018 mM, Fe(III)=0,03 mM,  $\text{H}_2\text{O}_2=0,15$  mM, pH=3, t=5 dk)

Foto-Fenton benzeri reaksiyonunun 5. dakikası sonunda görülen DMT ayrışma verimleri  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s,  $10 \times 10^{-6}$  einstein/s,  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s ve  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetleri için sırasıyla % 27, % 42, % 54 ve % 61'dir. Reaksiyon süresince görülen DMT ayrışması 1.dereceden (pseudo-first order) reaksiyon kinetiğine uymaktadır (Şekil 4.34).



**Şekil 4.34.** DMT için görülen Foto-Fenton benzeri prosesi reaksiyon kinetiği (DMT=0,018 mM, Fe(III)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, pH=3)

Reaksiyon başlangıcında artan UV-A ışık şiddeti ile birlikte ayrışma hızlarının da arttığı görülmüştür. Reaksiyonun 5. dakikasından sonra  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde DMT ayrışma hızının yavaşladığı,  $10 \times 10^{-6}$  einstein/s ve üzerindeki UV-A ışık şiddetlerinde ise artarak devam ettiği belirlenmiştir (Masomboon ve ark. 2010). Artan UV-A ışık şiddetine bağlı olarak ilk hızlar yöntemine göre reaksiyonun ilk 5 dakikasında görülen DMT ayrışma reaksiyonu hız sabitleri (k) Şekil 4.35'den görülmektedir.



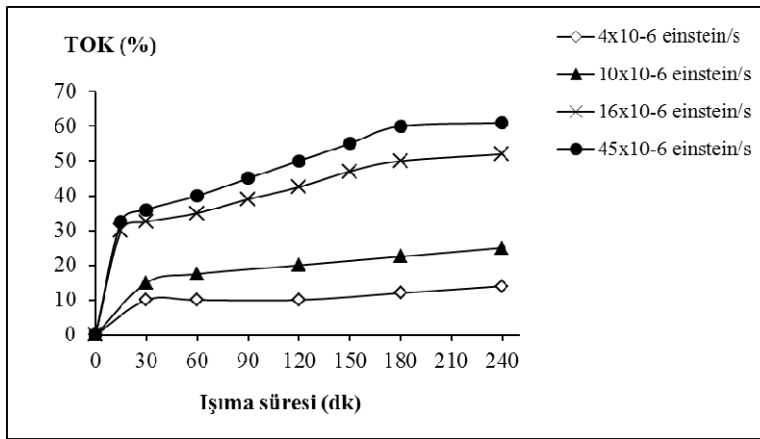
**Şekil 4.35.** DMT ayrışma reaksiyonu k (1/dk) değerleri (DMT=0,018 mM, Fe(III)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, pH=3, t=5 dk)

$4 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin reaksiyonu geciktirici etkileri oldukça fazla görülmüştür. UV-A ışık şiddeti  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s'den  $10 \times 10^{-6}$  einstein/s'ye artırıldığında ayrışma hızı yaklaşık iki kat artmıştır. Dolayısıyla



bu çalışmada kullanılan DMT, Fe(III) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları için 10x10<sup>-6</sup> einstein/s UV-A ışık şiddetinin FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup>/FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> komplekslerinin fotolizi (Kim ve Vogelpohl 1998) için daha etkin olduğu görülmüştür. UV-A ışık şiddeti 16x10<sup>-6</sup> einstein/s'den 45x10<sup>-6</sup> einstein/s'ye arttırıldığında ise DMT ayrışma hızında beklenenden daha düşük bir artış görülmüştür. Artan FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> komplekslerinin UV-A ışınlarını absorbe etmesi nedeniyle (Tamimi ve ark. 2008, Chen ve ark. 2010) uygulanan 45x10<sup>-6</sup> einstein/s'lik UV-A ışık şiddetinin ancak 16x10<sup>-6</sup> einstein/s'lik UV ışık şiddeti kadar etki ettiği belirlenmiştir.

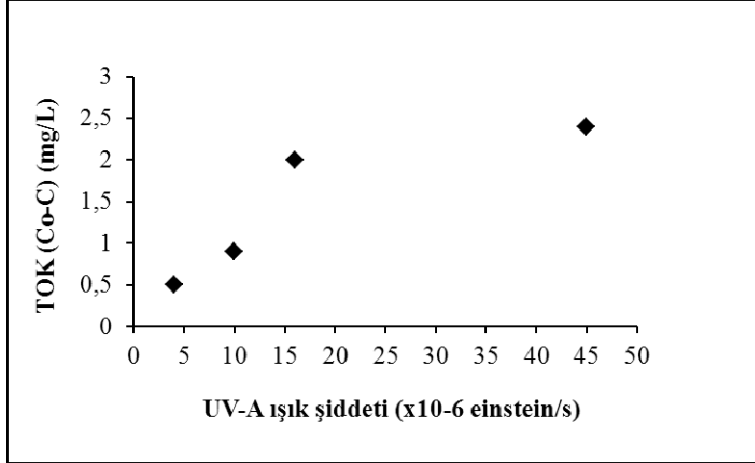
UV-A ışık şiddeti 10x10<sup>-6</sup> einstein/s'den 16x10<sup>-6</sup> einstein/s'ye arttırıldığında FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup>/FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> komplekslerinin oluştuğu TOK giderim verimindeki artıştan da görülmektedir (Şekil 4.36).



**Şekil 4.36.** UV-A ışık şiddetine bağlı olarak görülen TOK giderim verimleri (TOK=4 mg/L, DMT=0,018 mM, Fe(III)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, pH=3)

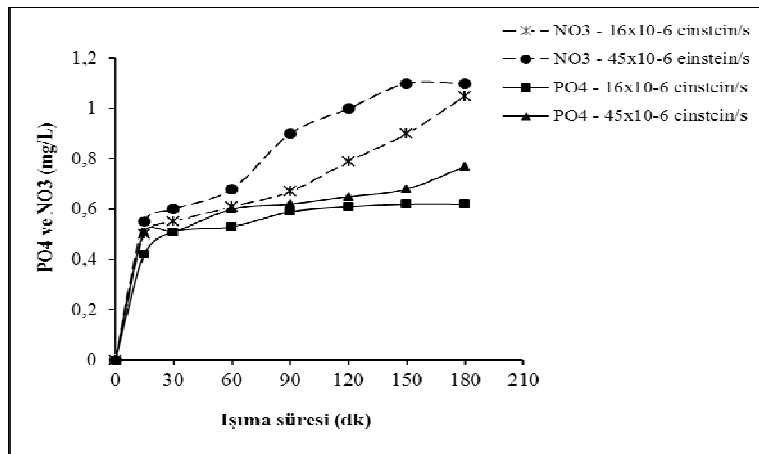
Reaksiyonun 30. dakikasından sonra 4x10<sup>-6</sup> einstein/s UV-A ışık şiddetinde daha fazla TOK giderimi olmamıştır. UV-A ışık şiddeti 10x10<sup>-6</sup> einstein/s'ye arttırıldığında TOK giderim verimi zamanla çok düşük hızda da olsa artış göstermiştir. UV-A ışık şiddeti 16x10<sup>-6</sup> einstein/s'ye arttırıldığında TOK giderim veriminde fark edilir bir artış olduğu görülmüştür. Bu durumda FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup>/FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> komplekslerinin fotolizi için 10x10<sup>-6</sup> einstein/s UV-A ışık şiddeti yeterlidir (Kim ve Vogelpohl 1998). 16x10<sup>-6</sup> einstein/s ve 45x10<sup>-6</sup> einstein/s UV-A ışık şiddetlerinde ise TOK giderimi benzer şekilde zamanla artarak devam etmiştir. Çalışılan bütün UV-A ışık şiddetlerinde 3 saatten daha uzun reaksiyon sürelerinde daha fazla TOK giderimi gerçekleşmemiştir. Şekil 4.37'den

görüldüğü üzere, 3 saatlik Foto-Fenton benzeri reaksiyon sonunda  $\Delta$  TOK miktarları  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s,  $10 \times 10^{-6}$  einstein/s,  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s ve  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetleri için sırasıyla 0,5, 0,9, 2,0 ve 2,4 mg/L, TOK giderim verimleri ise sırasıyla % 12, % 23, % 50 ve % 60'dır.



**Şekil 4.37.** UV-A ışık şiddetinin TOK giderimine etkisi (TOK= 4 mg/L, DMT=0,018 mM, Fe(III)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, pH=3, t=3 saat)

$16 \times 10^{-6}$  einstein/s ve  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetlerinde gerçekleşen mineralizasyon ile açığa çıkan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> konsantrasyonları Şekil 4.38'den görülmektedir.



**Şekil 4.38.** UV-A ışık şiddetine bağlı olarak açığa çıkan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (DMT=0,018 mM, Fe(III)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, pH=3)

0,018 mM DMT, 0,03 mM Fe(III) ve 0,15 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında çalışılan Foto-Fenton benzeri proses ile en iyi DMT ayrışması ve mineralizasyonu  $16 \times 10^{-6}$

einstein/s UV-A ışık şiddetinde gerçekleşmiştir. Reaksiyonun ilk 5 dakikasında ayrışma hızı 0,15 l/dk olan DMT 22 dakikada tükenmiş ve 3 saatlik reaksiyon sonunda % 50 oranında mineralize olmuştur. Stokiyometrik olarak beklenen değerinin % 27'si oranında  $PO_4^{3-}$  ve % 70'i oranında  $NO_3^-$  açığa çıkmıştır.  $FeH_2PO_4^+/FeH_2PO_4^{2+}$  komplekslerinin reaksiyonu geciktirici etkilerinin en az görüldüğü, en hızlı DMT ayrışmasının gerçekleştiği optimum UV-A ışık şiddeti  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s'dir. En yüksek  $\Delta$  TOK miktarı ve TOK giderim verimi  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde elde edilse bile bu artış  $FeH_2PO_4^+/FeH_2PO_4^{2+}$  komplekslerinin koagülasyon etkisinden kaynaklanmaktadır. Elde edilen sonuçlar literatür verilerine göre uygundur (Diagne ve ark. 2009, Masomboon ve ark. 2010, Chen ve ark. 2010, Oturan ve ark. 2011, Lu ve ark. 2011).

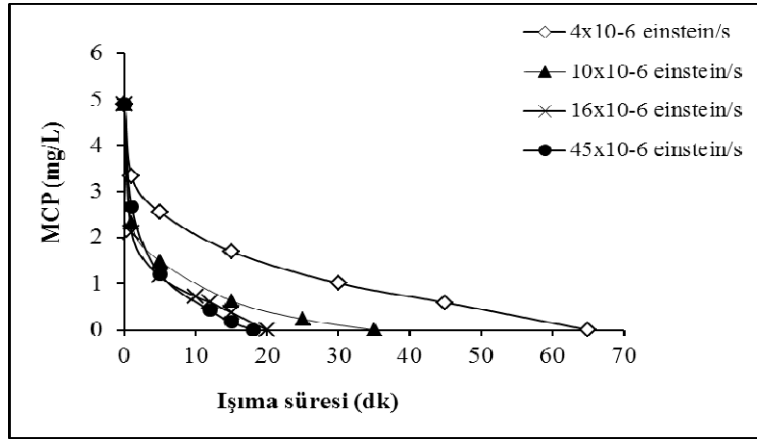
Ayrıca, bu çalışmada  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde gerçekleştirilen DMT'nin Foto-Fenton benzeri reaksiyonu ile elde edilen sonuçlar, Evgenidou ve ark. (2004, 2007)'nin 125 W'lık UV-A ışınması altında elde ettiği sonuçlar ile ve Nikoloki ve ark. (2005)'nin 12 W UV-C ışınması altında elde ettiği sonuçlar ile uyumludur.

Lu ve ark. (2011)'nin elde ettiği verilere benzer olarak, Foto-Fenton benzeri proses ile bu çalışma koşullarında etkin bir mineralizasyonun gerçekleşmesi için gereken  $10 \times 10^{-6}$  einstein/s ve üzerindeki UV-A ışık şiddetlerinde, UV-A ışınma süresi arttıkça DMT mineralizasyonu da artmıştır. Hermosilla ve ark. (2009) ve Masomboon ve ark. (2010)'nin elde ettiği verilere benzer olarak, artan UV-A ışık şiddetlerinde Foto-Fenton reaksiyonu hızlanarak daha kısa sürede daha yüksek oranlarda DMT ayrışması gerçekleşmiştir.

Foto-Fenton benzeri proses ile Fenton benzeri prosese nazaran daha yüksek DMT ayrışma ve mineralizasyon verimleri elde edilmiştir. Lu ve ark. (2011)'nin elde ettiği verilere benzer olarak, kullanılan düşük Fe(III) ve  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında dahi DMT tamamen tükenmiş ve % 50 oranında mineralizasyonu (TOK giderimi) sağlanmıştır.

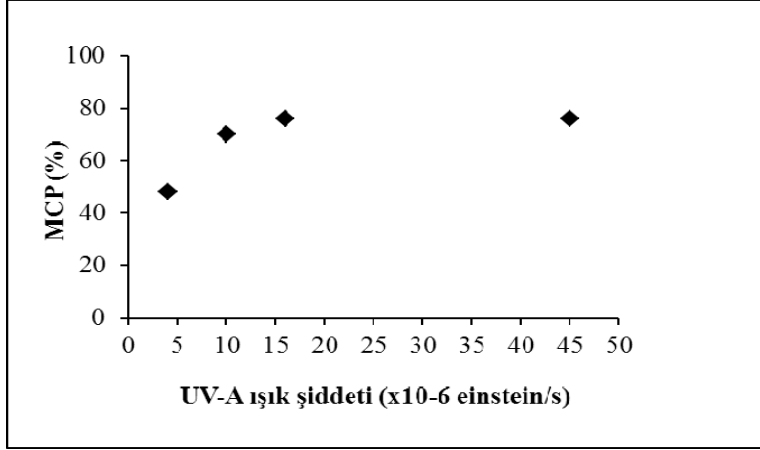
#### 4.10. MCP Pestisitinin Foto-Fenton Reaksiyonu

MCP'nin Foto-Fenton reaksiyonu, pH 3 değerinde, 0,022 mM başlangıç MCP, 0,03 mM başlangıç Fe(II) ve 0,15 mM başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında, 4x10<sup>-6</sup> einstein/s ile 45x10<sup>-6</sup> einstein/s arasında artan 4 farklı UV-A ışık şiddeti için çalışılmıştır. UV-A ışık şiddetine bağlı olarak oluşan MCP ayrışması (MCP giderimi) şekil 4.39'dan görülmektedir.



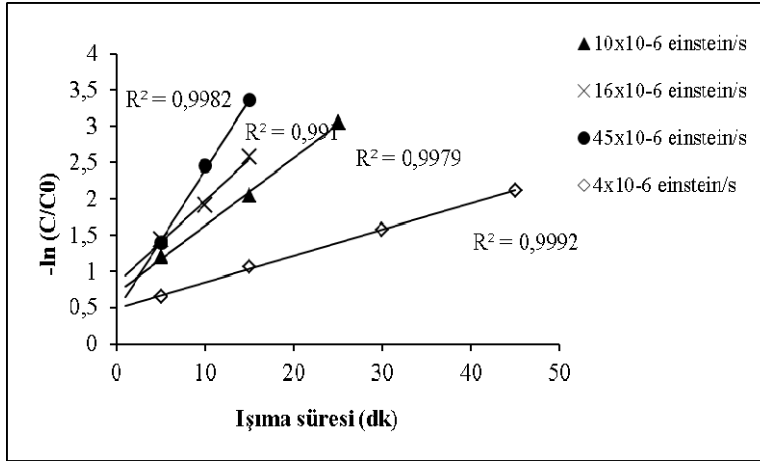
**şekil 4.39.** UV-A ışık şiddetine bağlı olarak görülen MCP giderimi (MCP=0,022 mM, Fe(II)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, pH=3)

Foto-Fenton reaksiyonu ile MCP, Fenton reaksiyonuna nazaran daha hızlı ayrışmış ve uygulanan UV-A ışık şiddetine bağlı olarak 18 ile 65 dakika arasında tükenmiştir. 4x10<sup>-6</sup> einstein/s'nin üzerinde artan UV-A ışık şiddetlerinde reaksiyon hızlanarak daha kısa sürede daha yüksek oranlarda MCP ayrışması gerçekleşmiştir (Masomboon ve ark. 2010). UV-A ışık şiddetinin 16x10<sup>-6</sup> einstein/s'den 45x10<sup>-6</sup> einstein/s'ye arttırılması ile daha fazla MCP ayrışması olmamıştır. 5 dakikalık bir reaksiyon süresi sonunda UV-A ışık şiddetindeki artışın MCP ayrışma verimi üzerindeki etkisi şekil 4.40'dan görülmektedir.



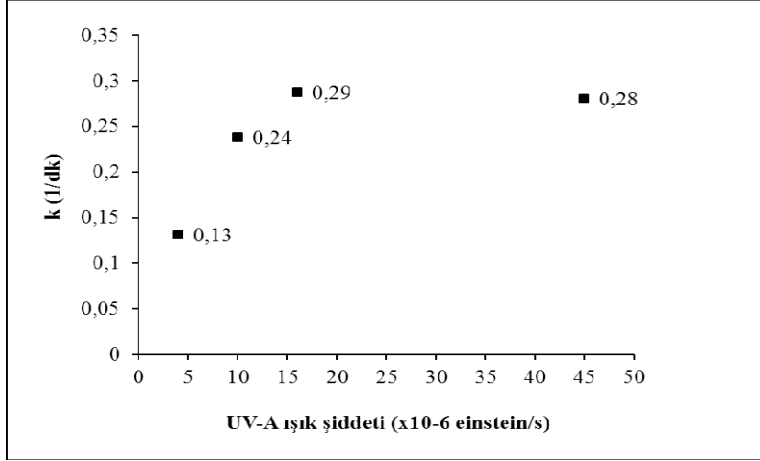
**Şekil 4.40.** UV-A ışık şiddetinin MCP ayrışma verimine etkisi (MCP=0,022 mM, Fe(II)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, pH=3, t=5 dk)

Foto-Fenton reaksiyonunun 5. dakikası sonunda görülen MCP ayrışma verimleri  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s,  $10 \times 10^{-6}$  einstein/s,  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s ve  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetleri için sırasıyla % 48, % 70, % 76 ve % 76'dır. Reaksiyon süresince görülen MCP ayrışması 1.dereceden (pseudo-first order) reaksiyon kinetiğine uymaktadır (Şekil 4.41).



**Şekil 4.41.** MCP için görülen Foto-Fenton prosesi reaksiyon kinetiği (MCP=0,022 mM, Fe(II)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, pH=3)

Artan UV-A ışık şiddetine bağlı olarak ilk hızlar yöntemine göre reaksiyonun ilk 5 dakikasında görülen MCP ayrışma reaksiyonu hız sabitleri (k) Şekil 4.42'den görülmektedir.

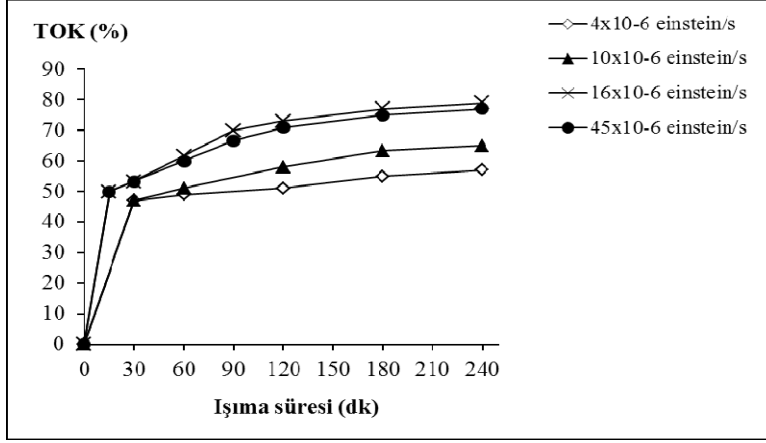


**Şekil 4.42.** MCP ayrışma reaksiyonu k (1/dk) değerleri (MCP=0,022 mM, Fe(II)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, pH=3, t=5 dk)

4x10<sup>-6</sup> einstein/s'den 10x10<sup>-6</sup> einstein/s'ye artan UV-A ışık şiddeti ile birlikte MCP ayrışma hızı yaklaşık 2 kat artmış ancak 10x10<sup>-6</sup> einstein/s'nin üzerindeki UV-A ışık şiddetlerinde azalan bir artış göstermiştir (Masomboon ve ark. 2010). Dolayısıyla bu çalışmada kullanılan MCP, Fe(II) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları için 10x10<sup>-6</sup> einstein/s UV-A ışık şiddetinin FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup>/FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> komplekslerinin fotolizi (Kim ve Vogelpohl 1998) için daha etkin olduğu görülmüştür.

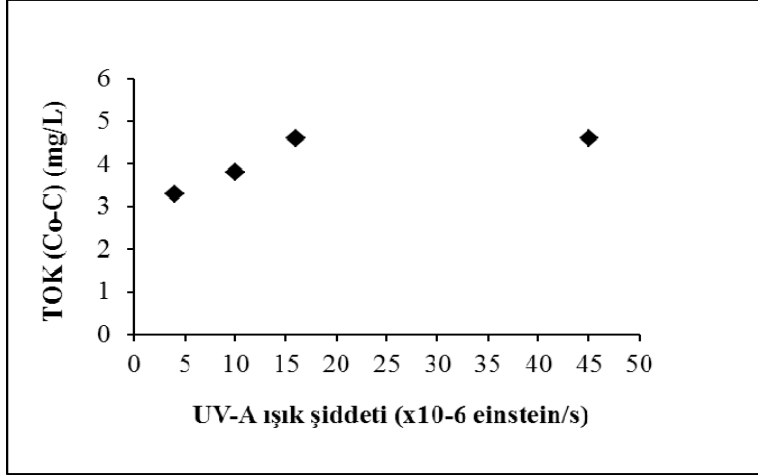
Artan FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> komplekslerinin UV-A ışınlarını absorbe etmesi nedeniyle (Tamimi ve ark. 2008, Chen ve ark. 2010) uygulanan 45x10<sup>-6</sup> einstein/s'lik UV-A ışık şiddetinin ancak 16x10<sup>-6</sup> einstein/s'lik UV ışık şiddeti kadar etki ettiği belirlenmiştir. Benzer durum DMT ile çalışılan Foto-Fenton benzeri süreçte (bkz. Bölüm 4.9) de görülmüştür. Bu durumda MCP'nin Foto-Fenton reaksiyonu üzerindeki UV-A ışık şiddeti etkisinin, DMT'nin Foto-Fenton benzeri reaksiyonu üzerindeki UV-A ışık şiddeti etkisine benzer olduğu sonucuna varılmıştır. MCP ve DMT ile gerçekleştirilen önceki Fenton ve Fenton benzeri süreç deneyleri ile de benzer sonuçlar elde edilmiştir.

UV-A ışık şiddeti 10x10<sup>-6</sup> einstein/s'den 16x10<sup>-6</sup> einstein/s'ye arttırıldığında FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup>/FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> komplekslerinin oluştuğu TOK giderim verimindeki artıştan da görülmektedir (Şekil 4.43).



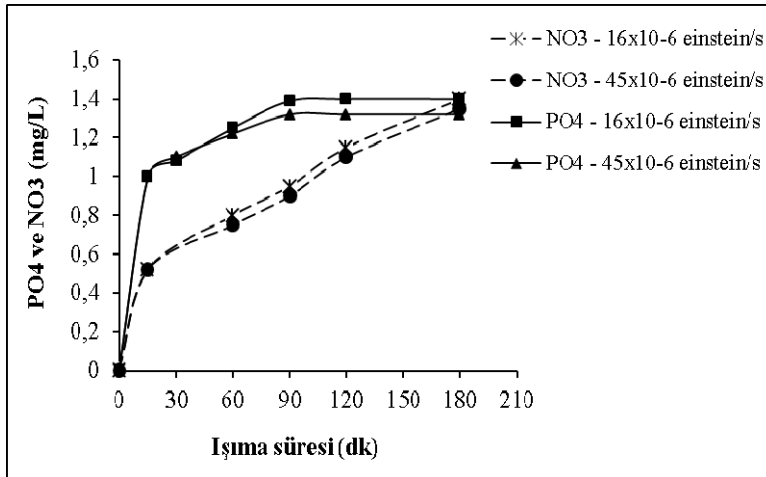
**Şekil 4.43.** UV-A ışık şiddetine bağlı olarak görülen TOK giderim verimleri (TOK=6 mg/L, MCP=0,022 mM, Fe(II)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, pH=3)

UV-A ışık şiddeti  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s'ye arttırıldığında TOK giderim veriminde fark edilir bir artış olduğu görülmüştür. Bu durumda  $10 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinin  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+/\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin fotolizi için yeterli olduğu (Kim ve Vogelpohl 1998) sonucuna varılmıştır.  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s ve  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetlerinde TOK giderimi benzer şekilde zamanla artarak devam etmiştir (Hermostilla ve ark. 2009). Çalışılan bütün UV-A ışık şiddetlerinde 3 saatlik Foto-Fenton reaksiyonu sonunda daha fazla TOK giderimi gerçekleşmemiştir. Şekil 4.44'den görüldüğü üzere, 3 saatlik Foto-Fenton reaksiyon sonunda  $\Delta$  TOK miktarları  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s,  $10 \times 10^{-6}$  einstein/s,  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s ve  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetleri için sırasıyla 3,3, 3,8, 4,6 ve 4,6 mg/L, TOK giderim verimleri ise sırasıyla % 55, % 63, % 77 ve % 77'dir.  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+/\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin koagülasyon etkisi ile UV-A ışık şiddeti arttıkça  $\Delta$  TOK miktarlarında ve TOK giderim verimlerinde artış olmuştur (Wu ve ark. 2010, 2011, Masomboon ve ark. 2011).



**Şekil 4.44.** UV-A ışık şiddetinin TOK giderimine etkisi (TOK=6 mg/L, MCP=0,022 mM, Fe(II)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, pH=3, t=3 saat)

Foto-Fenton proses ile çalışılan koşullarda etkin bir mineralizasyonun gerçekleşmesi için gereken  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s ve üzerindeki UV-A ışık şiddetlerinde, UV-A ışık süresi arttıkça DMT mineralizasyonunun da arttığı görülmüştür (Lu ve ark. 2011).  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s ve  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetlerinde gerçekleşen mineralizasyon ile açığa çıkan  $PO_4^{3-}$  ve  $NO_3^-$  konsantrasyonları Şekil 4.45'den görülmektedir.



**Şekil 4.45.** UV-A ışık şiddetine bağlı olarak açığa çıkan  $PO_4^{3-}$  ve  $NO_3^-$  (MCP=0,022 mM, Fe(II)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, pH=3)

0,022 mM MCP, 0,03 mM Fe(II) ve 0,15 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında çalışılan Foto-Fenton prosesi ile en iyi MCP ayrışması ve mineralizasyonu  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde gerçekleşmiştir. Reaksiyonun ilk 5 dakikasında ayrışma hızı 0,29 l/dk olan MCP 20 dakikada tükenmiş ve 3 saatlik reaksiyon sonunda % 77 oranında

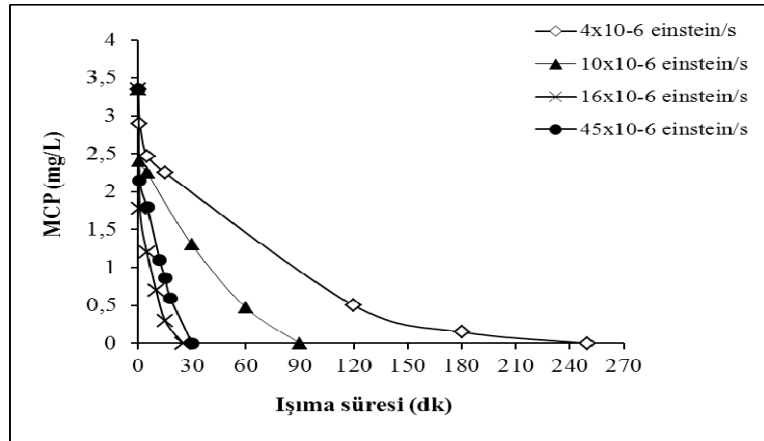


mineralize olmuştur. Stokiyometrik olarak beklenen değerinin % 61'i oranında  $PO_4^{3-}$  ve % 94'ü oranında  $NO_3^-$  açığa çıkmıştır. Elde edilen sonuçlar literatür verilerine göre uygundur (Diagne ve ark. 2009, Masomboon ve ark. 2010, Chen ve ark. 2010, Oturan ve ark. 2011, Lu ve ark. 2011).

$FeH_2PO_4^+/FeH_2PO_4^{2+}$  komplekslerinin reaksiyonu geciktirici etkilerinin en az görüldüğü, en hızlı MCP ayrışmasının gerçekleştiği optimum UV-A ışık şiddeti  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s'dir.  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s'nin üzerindeki UV-A ışık şiddetinde daha fazla MCP ayrışması ve mineralizasyonu görülmemiştir. Fenton prosesine nazaran Foto-Fenton prosesi ile daha yüksek MCP ayrışma ve mineralizasyon verimleri elde edilmiştir (Diagne ve ark. 2009, Oturan ve ark. 2011).

#### 4.11. MCP Pestisitinin Foto-Fenton benzeri Reaksiyonu

MCP'nin Foto-Fenton benzeri reaksiyonu, pH 3 değerinde, 0,015 mM başlangıç MCP, 0,05 mM başlangıç Fe(III) ve 0,05 mM başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında,  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s ile  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s arasında artan 4 farklı UV-A ışık şiddeti için çalışılmıştır. UV-A ışık şiddetine bağlı olarak oluşan MCP ayrışması (MCP giderimi) Şekil 4.46'dan görülmektedir.

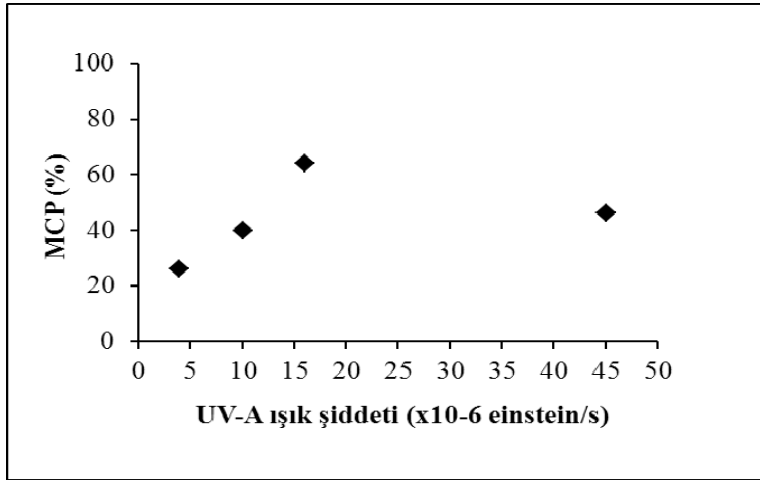


**Şekil 4.46.** UV-A ışık şiddetine bağlı olarak görülen MCP giderimi (MCP=0,015 mM, Fe(III)=0,05 mM,  $H_2O_2$ =0,05 mM, pH=3)

MCP'nin Fenton benzeri reaksiyonuna nazaran daha hızlı fakat Foto-Fenton reaksiyonuna nazaran daha yavaş ayrıştığı ve uygulanan UV-A ışık şiddetine bağlı olarak 25 ile 250 dakika arasında tükendiği görülmüştür.  $10 \times 10^{-6}$  einstein/s ve

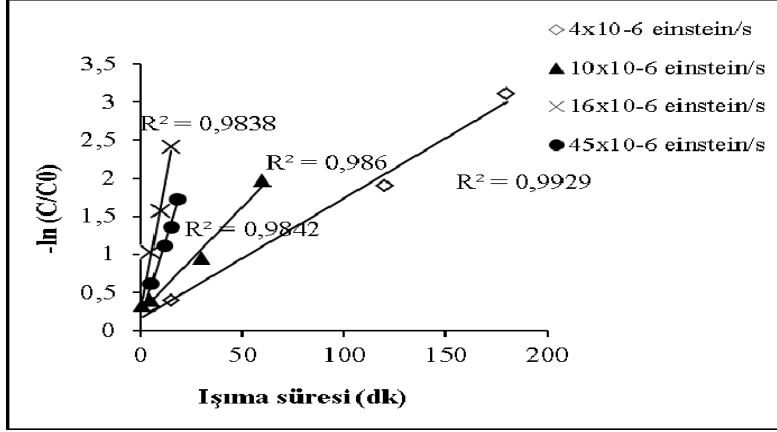
üzerindeki artan UV-A ışık şiddetlerinde Foto-Fenton benzeri reaksiyon hızlanarak daha kısa sürede daha yüksek oranlarda MCP ayrışması gerçekleşmiştir (Masomboon ve ark. 2010).

Foto-Fenton reaksiyonuna nazaran Foto-Fenton benzeri reaksiyon ile MCP  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde çok daha hızlı ayrılmıştır. Ancak, UV-A ışık şiddeti  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s'ye arttırıldığında,  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde görüldenden daha düşük ayrışma verimi elde edilmiş ve MCP'nin tükenmesi daha uzun zaman almıştır. 5 dakikalık bir reaksiyon süresi sonunda UV-A ışık şiddetindeki artışın MCP ayrışma verimi üzerindeki etkisi Şekil 4.47'den görülmektedir.



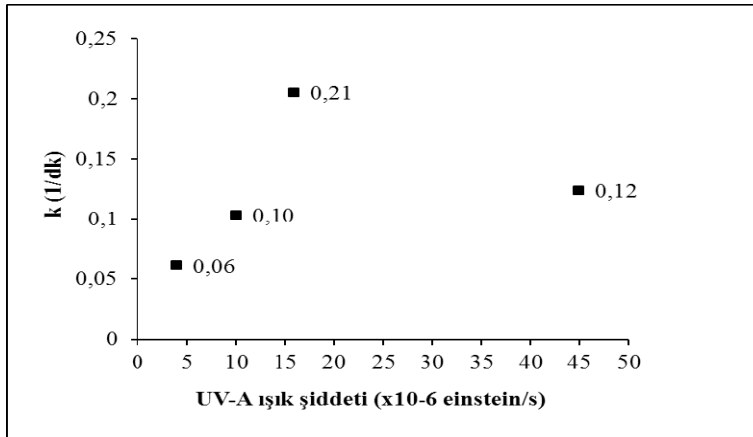
**Şekil 4.47.** UV-A ışık şiddetinin MCP ayrışma verimine etkisi (MCP=0,015 mM, Fe(III)=0,05 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,05 mM, pH=3, t=5 dk)

Foto-Fenton benzeri reaksiyonun 5. dakikası sonunda görülen MCP ayrışma verimleri  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s,  $10 \times 10^{-6}$  einstein/s,  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s ve  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetleri için sırasıyla % 26, % 40, % 64 ve % 46'dır. Reaksiyon süresince görülen MCP ayrışması 1.dereceden (pseudo-first order) reaksiyon kinetiğine uymaktadır (Şekil 4.48).



**Şekil 4.48.** MCP için görülen Foto-Fenton benzeri prosesi reaksiyon kinetiği (MCP=0,015 mM, Fe(III)=0,05 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,05 mM, pH=3)

$4 \times 10^{-6}$  einstein/s'den  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s'ye artan UV-A ışık şiddetlerinde ayrışma hızlarının arttığı,  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde ise MCP ayrışma hızının azaldığı görülmüştür. Reaksiyonun 5. dakikasından sonra  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde MCP ayrışma hızının yavaşladığı,  $10 \times 10^{-6}$  einstein/s ve üzerindeki UV-A ışık şiddetlerinde ise artarak devam ettiği belirlenmiştir (Masomboon ve ark. 2010). Artan UV-A ışık şiddetine bağlı olarak ilk hızlar yöntemine göre reaksiyonun ilk 5 dakikasında görülen MCP ayrışma reaksiyonu hız sabitleri (k) Şekil 4.49'dan görülmektedir.



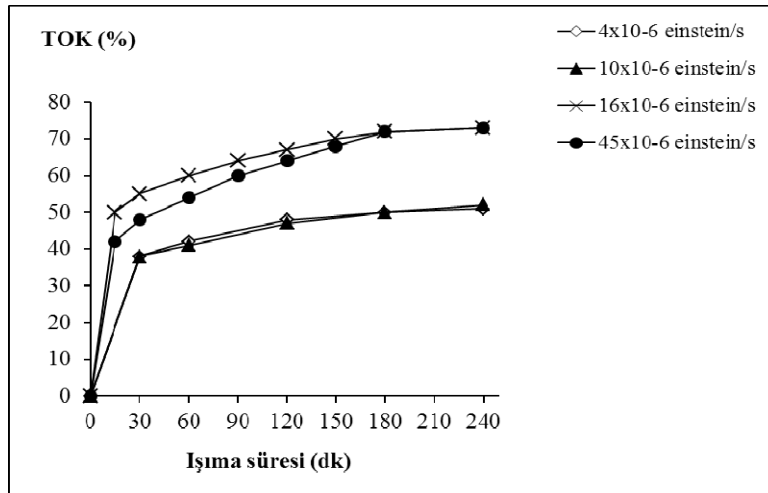
**Şekil 4.49.** MCP ayrışma reaksiyonu k (1/dk) değerleri (MCP=0,015 mM, Fe(III)=0,05 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,05 mM, pH=3, t=5 dk)

UV-A ışık şiddeti  $10 \times 10^{-6}$  einstein/s'den  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s'ye arttırıldığında ayrışma hızı yaklaşık iki kat artmıştır. Dolayısıyla bu çalışmada kullanılan MCP, Fe(III) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları için  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinin

$\text{FeH}_2\text{PO}_4^+/\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin fotolizi (Kim ve Vogelpohl 1998) için daha etkin olduğu görülmüştür.

UV-A ışık şiddeti  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s'den  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s'ye artırıldığında MCP ayrışma hızı azalmıştır.  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s'lik UV-A ışık şiddetinin  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s'lik UV-A ışık şiddetinden daha az etki ettiği belirlenmiştir. Benzer durum MCP'nin Foto-Fenton reaksiyonunda (bkz. Bölüm 4.10) ve DMT'nin Foto-Fenton benzeri (bkz. Bölüm 4.9) reaksiyonunda da görülmüştür.

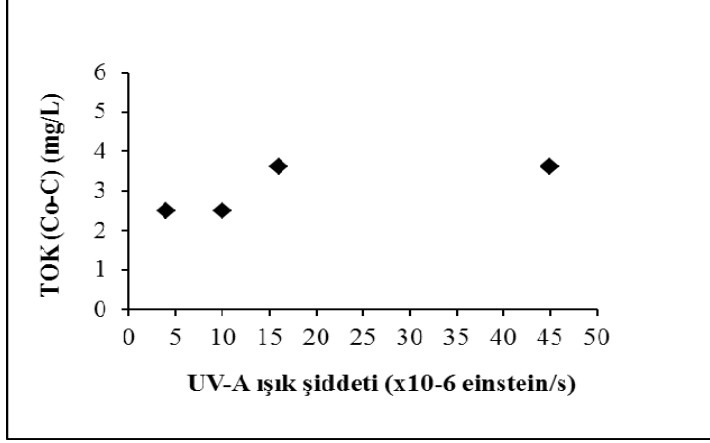
UV-A ışık şiddeti  $10 \times 10^{-6}$  einstein/s'den  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s'ye artırıldığında  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+/\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin oluştuğu TOK giderim verimindeki artıştan da görülmektedir (Şekil 4.50).



**Şekil 4.50.** UV-A ışık şiddetine bağlı olarak görülen TOK giderim verimleri (TOK=5 mg/L, MCP=0,015 mM, Fe(III)=0,05 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,05 mM, pH=3)

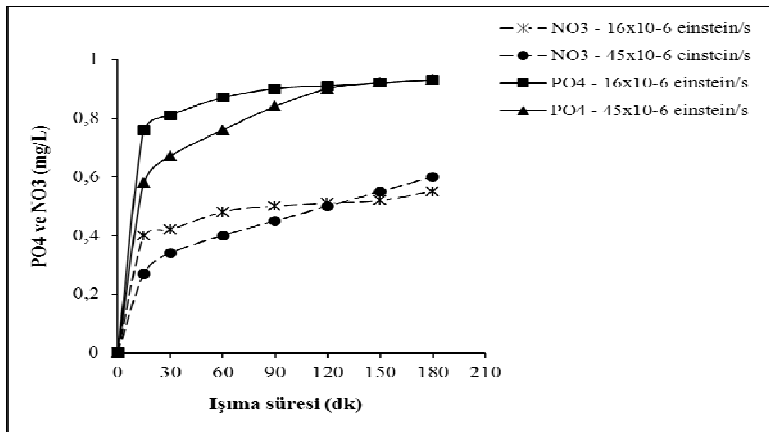
$4 \times 10^{-6}$  einstein/s ile  $10 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetlerinde çalışılan Foto-Fenton benzeri reaksiyon ile aynı oranlarda TOK giderimi gerçekleşmiştir. UV-A ışık şiddetinin  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s'ye artırılması ile reaksiyonun ilk 15 dakikasında  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+/\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin fotolizi ile (Kim ve Vogelpohl 1998) TOK giderim veriminde fark edilir bir artış olmuş ve  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s'nin üzerindeki UV-A ışık şiddetlerinde zamanla TOK giderimi artarak devam etmiştir (Hermostilla ve ark. 2009). Çalışılan bütün UV-A ışık şiddetlerinde 3 saatlik Foto-Fenton benzeri reaksiyonu sonunda daha fazla TOK giderimi gerçekleşmemiştir. Şekil 4.51'den görüldüğü üzere, 3 saatlik Foto-Fenton reaksiyon sonunda  $\Delta$  TOK miktarları  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s,  $10 \times 10^{-6}$

einstein/s,  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s ve  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetleri için sırasıyla 2,5, 2,5, 3,6 ve 3,6 mg/L, TOK giderim verimleri ise sırasıyla % 50, % 50, % 72 ve % 72'dir.



**Şekil 4.51.** UV-A ışık şiddetinin TOK giderimine etkisi (TOK=5 mg/L, MCP=0,015 mM, Fe(III)=0,05 mM,  $H_2O_2$ =0,05 mM, pH=3, t=3 saat)

Foto-Fenton benzeri proses ile çalışılan koşullarda etkin bir mineralizasyonun gerçekleşmesi için gereken  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s ve üzerindeki UV-A ışık şiddetlerinde, UV-A ışınma süresi arttıkça MCP mineralizasyonunun da arttığı görülmüştür (Lu ve ark. 2011).  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s ve  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetlerinde gerçekleşen mineralizasyon ile açığa çıkan  $PO_4^{3-}$  ve  $NO_3^-$  konsantrasyonları Şekil 4.52'den görülmektedir.



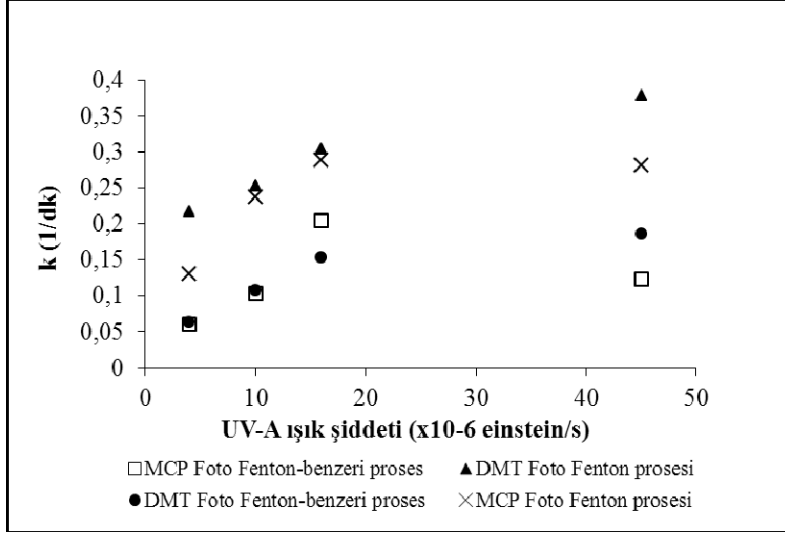
**Şekil 4.52.** UV-A ışık şiddetine bağlı olarak açığa çıkan  $PO_4^{3-}$  ve  $NO_3^-$  (MCP=0,015 mM, Fe(III)=0,05 mM,  $H_2O_2$ =0,05 mM, pH=3)

0,015 mM MCP, 0,05 mM Fe(III) ve 0,05 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında çalışılan Foto-Fenton benzeri proses ile en iyi MCP ayrışması ve mineralizasyonu 16x10<sup>-6</sup> einstein/s UV-A ışık şiddetinde gerçekleşmiştir. Reaksiyonun ilk 5 dakikasında ayrışma hızı 0,21 l/dk olan MCP 25 dakikada tükenmiş ve 3 saatlik reaksiyon sonunda % 72 oranında mineralize olmuştur. Stokiyometrik olarak beklenen değerinin % 41'i oranında PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ve % 38'i oranında NO<sub>3</sub><sup>-</sup> açığa çıkmıştır. FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup>/FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> komplekslerinin reaksiyonu geciktirici etkilerinin en az görüldüğü, en hızlı MCP ayrışmasının gerçekleştiği optimum UV-A ışık şiddeti 16x10<sup>-6</sup> einstein/s'dir. 16x10<sup>-6</sup> einstein/s'nin üzerindeki UV-A ışık şiddetinde daha fazla MCP ayrışması ve TOK giderimi gerçekleşmemiştir. Elde edilen sonuçlar literatür verilerine göre uygundur (Diagne ve ark. 2009, Masomboon ve ark. 2010, Chen ve ark. 2010, Oturan ve ark. 2011, Lu ve ark. 2011).

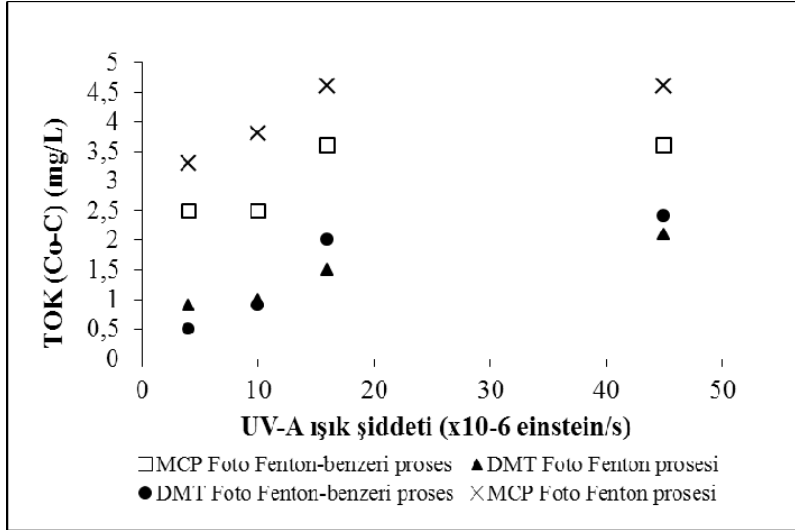
Foto-Fenton benzeri proses ile Fenton benzeri prosese nazaran daha yüksek MCP ayrışma ve mineralizasyon verimleri elde edilmiştir. Lu ve ark. (2011)'nin elde ettiği verilere benzer olarak, kullanılan düşük Fe(III) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında dahi MCP tamamen tükenmiş ve % 72 oranında mineralizasyonu (TOK giderimi) sağlanmıştır.

#### **4.12. UV-A Işık Şiddeti Etkisinin ve Foto-Fenton Proseslerinin Değerlendirilmesi**

DMT ve MCP pestisitleri ile farklı UV-A ışık şiddetleri altında gerçekleştirilen Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proseslerde, UV-A ışık şiddetinin pestisit ayrışma hızı ve TOK giderimi ( $\Delta$  TOK) üzerindeki etkileri sırasıyla Şekil 4.53 ve Şekil 4.54'den görülmektedir.



**Şekil 4.53.** Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proses ile DMT ve MCP ayrışması (t= 5 dk, pH=3, Fe(II)=Fe(III)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, Foto-Fenton prosesinde DMT=0,024 mM, MCP=0,022 mM, Foto-Fenton benzeri prosesinde DMT=0,018 mM, MCP'nin Foto-Fenton benzeri prosesinde MCP=0,015 mM, Fe(III)=0,05 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,05 mM)



**Şekil 4.54.** Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proses ile TOK giderimi (t=3 saat, pH=3, Fe(II)=Fe(III)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, Foto-Fenton prosesinde DMT=0,024 mM, TOK=4 mg/L, MCP=0,022 mM, TOK=6 mg/L, Foto-Fenton benzeri prosesinde DMT=0,018 mM, TOK=4 mg/L, MCP'nin Foto-Fenton benzeri prosesinde MCP=0,015 mM, TOK=5 mg/L, Fe(III)=0,05 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,05 mM)

Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proseslerde,  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s'den  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s'ye artan UV-A ışık şiddetlerinde pestisit ayrışma verimi de artmış, Foto-Fenton prosesinde daha hızlı pestisit ayrışması gerçekleşmiştir (Arslan-Alaton ve ark.

2009, Ay ve ark. 2009, Diagne ve ark. 2009, Masomboon ve ark. 2010, Kim ve ark. 2010, Oturan ve ark. 2011, Lu ve ark. 2011).

Artan  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+/\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin UV-A ışınlarını absorbe etmesi (Tamimi ve ark. 2008, Chen ve ark. 2010) nedeniyle  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddeti, DMT ile çalışılan Foto-Fenton benzeri proste ve MCP ile çalışılan Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proste yaklaşık  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s UV ışık şiddetinde bir etkiye sahip olmuştur.

UV-A ışık şiddetindeki artış ile reaksiyon çözeltisinde kompleks oluşturmayan  $\text{PO}_4^{3-}$  konsantrasyonu da zamanla artmış, Fenton ve Fenton benzeri proseslere nazaran daha yüksek stokiometrik olarak beklenen oranlar elde edilmiştir. Bu durumda UV-A ışığa süresinin arttırılması ile mineralizasyon hızının arttığı (Lu ve ark. 2011) ve Foto-Fenton/Foto-Fenton benzeri proseslerde pestisit mineralizasyonunun daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proseslerde, bu çalışmada kullanılan pestisit, Fe(II)/Fe(III) ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonlarında, pestisit ve TOK giderimi için tüketilen elektrik enerjisi  $E_{EO}$  ( $\text{kWh/m}^3$ ) ve  $E_{EM}$  ( $\text{kWh/kg}$ ) cinsinden Bolton (2001) tarafından verilen (3.2) ve (3.3) formülleri (bkz. Bölüm 3.6.7) esas alınarak hesap edilmiştir (Yonar ve ark. 2005, Kestioğlu ve ark. 2005). Hesaplamalarda, tek bir lamba gücü 18 W olan 6 adet UV-A lambası içeren fotoreaktör ile farklı UV-A ışık şiddetlerinde pestisitinin 0,1  $\mu\text{g/L}$  çıkış konsantrasyonuna kadar giderimi hedeflenmiştir. Buna göre, Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri prosesler ile çalışılan koşullarda, UV-A ışık şiddetine bağlı olarak DMT ile MCP pestisitlerinin giderimi için tüketilen elektrik enerjileri  $E_{EO}$  ( $\text{kWh/m}^3$ ) ve  $E_{EM}$  ( $\text{kWh/kg}$ ) cinsinden Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8'de, TOK konsantrasyonlarının giderimi için tüketilen elektrik enerjisi  $E_{EO}$  ( $\text{kWh/m}^3$ ) cinsinden Çizelge 4.9'da verilmiştir.



**Çizelge 4.7.** Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri prosesler ile DMT ve MCP pestisitlerinin giderimleri için elektrik enerjisi tüketimleri  $E_{EO}$  (kWh/m<sup>3</sup>) (pH=3, Fe(II)=Fe(III)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, Fenton prosesinde DMT=0,024 mM, MCP=0,022 mM, Fenton benzeri proseste DMT=0,018 mM, MCP'nin Fenton benzeri prosesinde MCP=0,015 mM, Fe(III)=0,05 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,05 mM)

UV-A Işık şiddeti (einstein/s)	DMT Foto-Fenton Prosesi		DMT Foto-Fenton benzeri Prosesi		MCP Foto-Fenton Prosesi		MCP Foto-Fenton benzeri Prosesi	
	Pestisit (%)	$E_{EO}$ (kWh/m <sup>3</sup> )	Pestisit (%)	$E_{EO}$ (kWh/m <sup>3</sup> )	Pestisit (%)	$E_{EO}$ (kWh/m <sup>3</sup> )	Pestisit (%)	$E_{EO}$ (kWh/m <sup>3</sup> )
4x10 <sup>-6</sup>	> 99,99	2,8	> 99,99	6,5	> 99,99	5,2	> 99,99	20,7
10x10 <sup>-6</sup>	> 99,99	4,7	> 99,99	9,8	> 99,99	8,4	> 99,99	22,4
16x10 <sup>-6</sup>	> 99,99	5,9	> 99,99	8,9	> 99,99	8,0	> 99,99	10,4
45x10 <sup>-6</sup>	> 99,99	3,8	> 99,99	9,8	> 99,99	8,6	> 99,99	14,9

**Çizelge 4.8.** Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri prosesler ile DMT ve MCP pestisitlerinin giderimleri için elektrik enerjisi tüketimleri  $E_{EM}$  (kWh/kg) (pH=3, Fe(II)=Fe(III)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, Fenton prosesinde DMT=0,024 mM, MCP=0,022 mM, Fenton benzeri proseste DMT=0,018 mM, MCP'nin Fenton benzeri prosesinde MCP=0,015 mM, Fe(III)=0,05 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,05 mM)

UV-A Işık şiddeti (einstein/s)	DMT Foto-Fenton Prosesi		DMT Foto-Fenton benzeri Prosesi		MCP Foto-Fenton Prosesi		MCP Foto-Fenton benzeri Prosesi	
	Pestisit (%)	$E_{EM}$ (kWh/kg)	Pestisit (%)	$E_{EM}$ (kWh/kg)	Pestisit (%)	$E_{EM}$ (kWh/kg)	Pestisit (%)	$E_{EM}$ (kWh/kg)
4x10 <sup>-6</sup>	> 99,99	2400	> 99,99	7350	> 99,99	5000	> 99,99	28000
10x10 <sup>-6</sup>	> 99,99	4100	> 99,99	11000	> 99,99	8050	> 99,99	30225
16x10 <sup>-6</sup>	> 99,99	5100	> 99,99	10000	> 99,99	7700	> 99,99	14000
45x10 <sup>-6</sup>	> 99,99	3300	> 99,99	11000	> 99,99	8300	> 99,99	20150

**Çizelge 4.9.** Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri prosesler ile TOK giderimleri için elektrik enerjisi tüketimleri  $E_{EO}$  (kWh/m<sup>3</sup>)  
 (pH=3, Fe(II)=Fe(III)=0,03 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,15 mM, Fenton prosesinde DMT=0,024 mM, TOK=4 mg/L, MCP=0,022 mM, TOK=6 mg/L,  
 Fenton benzeri proseste DMT=0,018 mM, TOK=4 mg/L, MCP'nin Fenton benzeri prosesinde MCP=0,015 mM, TOK=5 mg/L,  
 Fe(III)=0,05 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,05 mM)

UV-A Işık şiddeti (einstein/s)	DMT Foto-Fenton Prosesi		DMT Foto-Fenton benzeri Prosesi		MCP Foto-Fenton Prosesi		MCP Foto-Fenton benzeri Prosesi	
	$\Delta$ TOK (mg/L)	$E_{EO}$ (kWh/m <sup>3</sup> )	$\Delta$ TOK (mg/L)	$E_{EO}$ (kWh/m <sup>3</sup> )	$\Delta$ TOK (mg/L)	$E_{EO}$ (kWh/m <sup>3</sup> )	$\Delta$ TOK (mg/L)	$E_{EO}$ (kWh/m <sup>3</sup> )
4x10 <sup>-6</sup>	0,9	610	0,5	1 164	3,3	195	2,5	224
10x10 <sup>-6</sup>	1,0	1 621	0,9	1 829	3,8	465	2,5	673
16x10 <sup>-6</sup>	1,5	1 653	2,0	1 121	4,6	534	3,6	610
45x10 <sup>-6</sup>	2,1	1 253	2,4	1 018	4,6	641	3,6	733

Foto-Fenton proseslerinde 1 m<sup>3</sup> pestisitın giderimi için tüketilen elektrik enerjisi  $E_{EO}$  (kWh/m<sup>3</sup>) ve 1 kg pestisitın giderimi için tüketilen elektrik enerjisi  $E_{EM}$  (kWh/kg) miktarları daha düşüktür. Foto-Fenton prosesinde pestisit ayrışma hızının daha yüksek olması, pestisit gideriminin daha kısa sürede gerçekleşmesi nedeniyle DMT ve MCP'nin sulardan tamamen gideriminde Foto-Fenton prosesinin daha ekonomik olduğu belirlenmiştir.

DMT'nin Foto-Fenton prosesi ile gideriminde en hızlı pestisit ayrışmasının gerçekleştiği  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde aynı zamanda en ekonomik pestisit ve TOK giderimi de gerçekleşmiştir. Foto-Fenton benzeri proseste en yüksek DMT giderimi  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde elde edilmesine rağmen, artan  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin UV-A ışınlarını absorbe etmesi nedeniyle elektrik enerjisi tüketiminin (kWh/m<sup>3</sup> ve kWh/kg) de arttığı görülmüştür. Foto-Fenton benzeri proses ile en ekonomik DMT giderimi  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde gerçekleşmiştir.  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde aynı zamanda  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin fotolizinin de artması ile DMT mineralizasyonunda da artış görülmüş,  $\Delta$  TOK miktarı artmıştır. Bu nedenle TOK giderimi için gereken elektrik enerjisi daha düşüktür. TOK giderimi için proses verimi arttıkça  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s ve üzerindeki UV-A ışık şiddetlerinde gereken elektrik enerjisi tüketimi azalmıştır.

Benzer etkiler MCP ile çalışılan Foto-Fenton prosesinde de görülmüştür.  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s ile  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetlerinde MCP'nin birbirine çok yakın ayrışma hızları ile aynı sürede yok olduğu ve aynı miktarda TOK gideriminin gerçekleştiği görülmesine rağmen  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde daha düşük elektrik enerjisi tüketimi ile daha ekonomik MCP ve TOK giderimi gerçekleşmiştir. MCP ile çalışılan Foto-Fenton benzeri proseste  $10 \times 10^{-6}$  einstein/s'ye kadar artan UV-A ışık şiddetlerinin  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin fotolizi için yeterli olmaması ve bu komplekslerin reaksiyonu geciktirici etkileri elektrik enerjisi tüketimlerinin artmasına neden olmuştur.  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s UV ışık şiddetinde ise  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin etkin fotolizi ile MCP ayrışma ve mineralizasyon hızı ve proses verimleri artmış, elektrik enerjisi tüketimi azalmıştır (Bolton 2001). MCP ile çalışılan Foto-Fenton benzeri proseste de en ekonomik MCP ve TOK giderimi  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde gerçekleşmiştir.

Bu çalışmada kullanılan pestisit, Fe(II)/Fe(III) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları için DMT ve MCP pestisitleri ile çalışılan Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proses koşullarında etkin ve ekonomik bir pestisit ayrışması ve mineralizasyonunun gerçekleşmesi için belirlenen optimum UV-A ışık şiddeti Foto-Fenton prosesinde DMT için 45x10<sup>-6</sup> einstein/s, MCP için 16x10<sup>-6</sup> einstein/s'dir. Foto-Fenton benzeri proste ise her iki pestisit belirlenen optimum UV-A ışık şiddeti 16x10<sup>-6</sup> einstein/s'dir.

0,024 mM DMT, 0,03 mM Fe(II) ve 0,15 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında çalışılan Foto-Fenton prosesinde, 45x10<sup>-6</sup> einstein/s UV-A ışık şiddetinde, reaksiyonun ilk 5 dakikasında 0,38 l/dk hızla ayrışan DMT 8 dakikada tükenmiş ve 3 saatlik reaksiyon sonunda % 53 oranında mineralize olmuştur. 0,1 µg/L konsantrasyonuna kadar DMT'nin giderimi için tüketilen elektrik enerjileri 3,8 kWh/m<sup>3</sup> ve 3 300 kWh/kg'dır.

0,022 mM MCP, 0,03 mM Fe(II) ve 0,15 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında çalışılan Foto-Fenton prosesinde, 16x10<sup>-6</sup> einstein/s UV-A ışık şiddetinde, reaksiyonun ilk 5 dakikasında 0,29 l/dk hızla ayrışan MCP 20 dakikada tükenmiş ve 3 saatlik reaksiyon sonunda % 77 oranında mineralize olmuştur. 0,1 µg/L konsantrasyonuna kadar MCP'nin giderimi için tüketilen elektrik enerjileri 8,0 kWh/m<sup>3</sup> ve 7 700 kWh/kg'dır.

0,018 mM DMT, 0,03 mM Fe(III) ve 0,15 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında çalışılan Foto-Fenton benzeri proste, 16x10<sup>-6</sup> einstein/s UV-A ışık şiddetinde, reaksiyonun ilk 5 dakikasında 0,15 l/dk hızla ayrışan DMT 22 dakikada tükenmiş ve 3 saatlik reaksiyon sonunda % 50 oranında mineralize olmuştur. 0,1 µg/L konsantrasyonuna kadar DMT'nin giderimi için tüketilen elektrik enerjileri 8,9 kWh/m<sup>3</sup> ve 10 000 kWh/kg'dır.

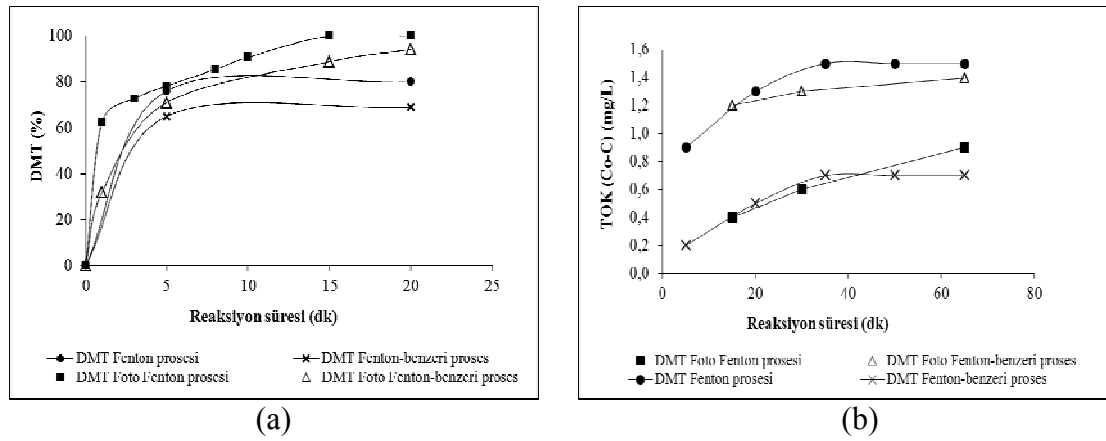
0,015 mM MCP, 0,05 mM Fe(III) ve 0,05 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında çalışılan Foto-Fenton benzeri proste, 16x10<sup>-6</sup> einstein/s UV-A ışık şiddetinde, reaksiyonun ilk 5 dakikasında 0,21 l/dk hızla ayrışan MCP 25 dakikada tükenmiş ve 3 saatlik reaksiyon sonunda % 72 oranında mineralize olmuştur. 0,1 µg/L konsantrasyonuna kadar MCP'nin giderimi için tüketilen elektrik enerjileri 10,4 kWh/m<sup>3</sup> ve 14 000 kWh/kg'dır.

Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri prosesler ile gerçekleştirilen organofosforlu yapıdaki pestisitlerin ayrışma ve mineralizasyonunda düşük UV-A ışık şiddetlerinin FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup>/FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> komplekslerinin fotolizi için yeterli olmadığı, yüksek UV-A ışık

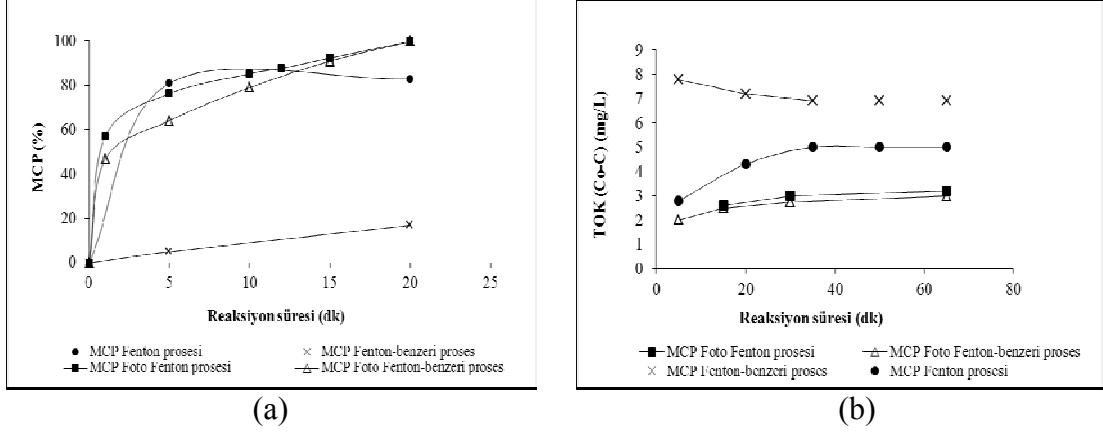
şiddetlerinde ise çamur oluşumu nedeni ile uygulanan UV-A ışık şiddetinin azaldığı belirlenmiştir. UV-A ışık şiddeti pestisit ayrışma ve mineralizasyon reaksiyonu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s'den  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s artan UV-A ışık şiddetlerinde, DMT'nin MCP'ye nazaran daha kısa sürede ve daha ekonomik giderildiği belirlenmiştir. Bu durumda DMT'nin, MCP'ye nazaran UV-A ışınına karşı daha duyarlı bir yapısı olduğu sonucuna varılmıştır. MCP mineralizasyonunun ise, DMT mineralizasyonuna nazaran daha düşük UV-A ışık şiddetlerinde daha ekonomik gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu durumda MCP'nin ayrışma ürünlerinin, DMT'nin ayrışma ürünlerine nazaran UV-A ışınına karşı daha duyarlı yapıda olduğu ve daha kolay mineralize olması nedeniyle daha az elektrik enerjisi tüketildiği sonucuna varılmıştır.

#### 4.13. Fenton ve Foto-Fenton Proseslerinin Değerlendirilmesi

Fenton, Fenton benzeri, Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri prosesler ile elde edilen DMT pestisiti ayrışma verimleri ve  $\Delta$  TOK miktarları Şekil 4.55.a,b'den, MCP pestisiti ayrışma verimleri ve  $\Delta$  TOK miktarları ise Şekil 4.56.a,b'den görülmektedir. Foto-Fenton prosesleri için  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin en etkin fotolizinin gerçekleştiği  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde elde edilen veriler dikkate alınmıştır.



**Şekil 4.55.** Fenton ve Foto-Fenton proseslerinde görülen DMT ayrışma verimleri (a) ve  $\Delta$  TOK miktarları (b), (pH=3, Fe(II)=Fe(III)=0,03 mM,  $\text{H}_2\text{O}_2=0,15$  mM, Fenton prosesinde DMT=0,024 mM, Fenton benzeri processte DMT=0,018 mM, UV-A= $16 \times 10^{-6}$  einstein/s)



**Şekil 4.56.** Fenton ve Foto-Fenton proseslerinde görülen MCP ayrışma verimleri (a) ve  $\Delta$  TOK miktarları (b), (pH=3, Fe(II)=Fe(III)=0,05 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,05 mM, Fenton prosesinde MCP=0,022 mM, Fenton benzeri proste MCP=0,015 mM, UV-A=16x10<sup>-6</sup> einstein/s)

Fenton ve Foto-Fenton proseslerinde reaksiyonun 5. dakikasında görülen DMT ayrışma verimleri aynı (% 76 ve % 78) iken, Fenton prosesinde 65 dakikada % 90'a ulaşmış, Foto-Fenton prosesinde ise 15 dakikada DMT tükenmiştir. Fenton prosesinde  $\Delta$  TOK konsantrasyonu reaksiyonun 35. dakikasına kadar 1,5 mg/L'ye artmış, bu andan itibaren daha fazla TOK giderimi olmamıştır. Foto-Fenton prosesinde ise TOK giderimi daha yavaş bir reaksiyon hızıyla artış göstermiş ve ancak 180 dakikanın sonunda 1,5 mg/L TOK giderilmiştir. UV-A ışınması altında FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> komplekslerinin fotolizi ile DMT mineralizasyonu reaksiyon süresince yavaş bir hızla devam etmiş, uzun reaksiyon sürelerinde daha iyi mineralizasyon sağlanmıştır.

DMT ile çalışılan Fenton benzeri ve Foto-Fenton benzeri proseslerde de benzer etkiler görülmüştür. Fenton benzeri ve Foto-Fenton benzeri proseslerde reaksiyonun 5. dakikasında elde edilen DMT ayrışma verimleri sırasıyla % 65 ve % 71 iken, Fenton benzeri proste 65 dakikada % 78'e ulaşmış, Foto-Fenton benzeri proste ise DMT 22 dakikada tükenmiştir. Fenton benzeri proste  $\Delta$  TOK konsantrasyonu reaksiyonun 35. dakikasına kadar 0,7 mg/L'ye artmış, bu andan itibaren daha fazla TOK giderimi olmamıştır. Foto-Fenton benzeri proste ise 180 dakika süresince artış göstermiş, 180 dakikanın sonunda giderilen TOK miktarı 2,0 mg/L'ye ulaşmıştır. Fe(III) katalizörü kullanılan Foto-Fenton benzeri reaksiyonun başlangıcında daha fazla miktarda oluşan FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup> komplekslerinin fotolizi ile daha etkin mineralizasyon gerçekleşmiştir.

MCP ile çalışılan Fenton ve Foto-Fenton proseslerinde ise reaksiyonun 10. dakikasında elde edilen MCP ayrışma verimleri aynı (% 85) iken, Fenton prosesinde 65 dakikada % 91'e ulaşmış, Foto-Fenton prosesinde ise MCP 20 dakikada tükenmiştir. Fenton prosesinde  $\Delta$  TOK konsantrasyonu reaksiyonun 35. dakikasına kadar 5 mg/L'ye artmış, bu andan itibaren daha fazla TOK giderimi olmamıştır. Foto-Fenton prosesinde ise 180 dakikanın sonunda 4,6 mg/L TOK giderilmiştir.

Fenton benzeri ve Foto-Fenton benzeri proseslerde ise reaksiyonun 10. dakikasında elde edilen MCP ayrışma verimleri sırasıyla % 30 ve % 79'dur. Fenton benzeri proseste 65 dakikada % 45'e ulaşmış, Foto-Fenton benzeri proseste ise MCP 25 dakikada tükenmiştir. Fenton reaksiyonlarının koagülasyon etkilerinin görüldüğü proses şartlarında çalışılması nedeniyle Fenton benzeri proseste MCP ayrışma verimi düşük oranlarda gerçekleşmiştir.  $\Delta$  TOK konsantrasyonu ise Fenton benzeri proseste reaksiyonun başlangıcında daha fazla miktarda oluşan  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin koagülasyon etkileri nedeniyle 8,0 mg/L'ye ulaşmış ve daha fazla TOK giderimi olmamıştır. Foto-Fenton benzeri proseste ise TOK giderimi 180 dakika süresince yavaş hızla artış göstermiş, 180 dakikanın sonunda 3,6 mg/L TOK giderilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan başlangıç pestisit, Fe(II), Fe(III),  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyon aralıklarında ve  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde, Fenton ve Foto-Fenton proseslerinde, Fenton benzeri ve Foto-Fenton benzeri proseslere nazaran daha yüksek DMT ve MCP ayrışma verimleri elde edilmiştir. Fenton ve Fenton benzeri proseslere nazaran uygulanan UV-A ışınması reaksiyon süresinin yaklaşık 1 saat kısalmasını sağlamıştır. En fazla TOK giderimi ( $\Delta$  TOK) DMT için Foto-Fenton benzeri proseste, MCP için Fenton benzeri proseste elde edilmiştir. Fenton proseslerinde ise Foto-Fenton proseslerine nazaran daha kısa sürede aynı miktarda TOK giderimi gerçekleşmiştir.

UV-A ışınması pestisit ayrışma ve mineralizasyon verimini arttırmıştır. Artan UV-A ışık şiddeti MCP'nin Foto-Fenton reaksiyonunda ve DMT'nin Foto-Fenton benzeri reaksiyonunda benzer etkiler göstermiştir. MCP'nin Fenton reaksiyonunda proses bağımsız değişkenlerin gösterdiği etkiler, DMT'nin Fenton benzeri reaksiyonunda proses bağımsız değişkenlerin gösterdiği etkilere benzemektedir. Foto-Fenton proseslerinde  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s'den  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s artan UV-A ışık şiddetlerinde

DMT'nin MCP'ye nazaran daha kısa sürede ve daha ekonomik giderildiği, MCP mineralizasyonunun ise DMT mineralizasyonuna nazaran daha düşük UV-A ışık şiddetlerinde daha ekonomik gerçekleştiği belirlenmiştir.

#### **4.14. Fotoreaktör Performansının Değerlendirilmesi**

Foto-Fenton çalışmalarında günümüze kadar yayınlanan eserlerin çoğunda kullanılan fotoreaktör deney düzeneği benzerdir. Bu deney düzeneğinde UV lambası bir kılıf içerisinde reaksiyon kabının eksenine yerleştirilmiştir ve kılıfın dış yüzeyinden su ile soğutma yapılarak reaksiyon çözeltisinin sıcaklığı sabit tutulmuştur. Reaksiyon çözeltisinin homojen karışımı, reaksiyon kabının altına konan manyetik bir karıştırıcı ile sağlanmıştır. Bu tip fotoreaktör deney düzeneklerinin performansı literatürde kendini kanıtlamıştır (Nikoloki ve ark. 2005, Evgenidou ve ark. 2007, Tamimi ve ark. 2008, Segura ve ark. 2008, Diagne ve ark. 2009, Hermosilla ve ark. 2009, Ay ve ark. 2009, Arslan Alaton ve ark. 2009, 2010, Masomboon ve ark. 2010, Chen ve ark. 2010, Oturan ve ark. 2011, Lu ve ark. 2011).

Bu çalışma kapsamında kullanılan fotoreaktör deney düzeneği (Şekil 3.1) ise UV-A lambalarının reaksiyon kabının dışına yerleştirilmiş olması nedeniyle literatürde yer alan deney düzeneklerinden farklıdır. Özgün bir tasarım olan bu fotoreaktör ile gerçekleştirilen Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proses deneyleri sonucunda elde edilen proses verimlerinin literatür verileri ile uyumlu olması, fotoreaktörün yüksek performansta çalıştığını göstermiştir.

Fotoreaktörde çalışılan lamba sayısına ve geometrik yerleşim pozisyonuna bağlı olarak reaksiyon çözeltisine nüfus eden UV-A ışık şiddeti  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s'den  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s'ye kadar artış göstermektedir. UV-A ışık şiddetinde yaklaşık 1,5 ile 11 kat arasında değişen bu artış oranı, farklı UV-A ışık şiddetlerinin DMT ve MCP'nin ayrışma ve mineralizasyon verimlerine etkisinin görülebilmesi için yeterlidir. Masomboon ve ark. (2010), birbirine göre  $W/m^3$  cinsinden 1,5, 2 ve 3 kat artış gösteren UV-A ışık şiddetlerinde çalışmışlardır. Literatürde, Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proseslerde UV-A ışık şiddetinin aktinometrik yöntemle ölçülerek einstein/s UV-A ışık şiddeti birimi ile verildiği çok az çalışma vardır. Kullanılan UV-A lambasının özelliklerine bağlı olarak çalışılan UV ışık şiddetleri  $0,43 \times 10^{-6}$  einstein/s (Arslan-Alaton



ve ark. 2009, 2010),  $5 \times 10^{-6}$  einstein/s (Segura ve ark. 2008, Ay ve ark. 2009),  $11,2 \times 10^{-6}$  einstein/s (Diagne ve ark. 2009, Oturan ve ark. 2011) aralığında değişmektedir. Bu çalışmada kullanılan fotoreaktör tasarımına göre reaksiyon kabının dışından reaksiyon çözeltisine nüfus eden UV-A ışık şiddeti değerleri literatür verileri ile uyumludur.

UV-A ışımasından kaynaklanan ısınmanın, reaksiyon çözeltisinin sıcaklığında artışa neden olmaması için hava ile soğutma yapılarak reaksiyon çözeltisinin sıcaklığı  $22 \pm 2$  °C’da sabit tutulmuştur. 6 adet UV-A lambası çalışırken dahi reaksiyon çözeltisinde sıcaklık artışı olmadığı periyodik yapılan sıcaklık ölçümleri ile kontrol edilmiş, farklı dizayn ile uygulanan hava ile soğutma tertibatının reaksiyon çözeltisi sıcaklığını  $22 \pm 2$  °C’da korumaya yeterli verimlilikte çalıştığı görölmüştür.

Literatürde sıklıkla kullanılan fotoreaktörlere nazaran farklılık gösteren ve proses performansını etkileyebilecek tasarım özelliklerinin, Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proses olarak kullanımına engel teşkil etmeyecek verimlilikte bir performansla çalıştığı literatür verileri ile doğrulanmıştır (Diagne ve ark. 2009, Ay ve ark. 2009, Arslan Alaton ve ark. 2009, 2010, Masomboon ve ark. 2010, Oturan ve ark. 2011, Lu ve ark. 2011).

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada uluslar arası boyutta önem arzeden, sudaki çözünürlüklerinin yüksek olması nedeniyle yeraltı sularına karışma riski olan, toksik kanserojen ve endokrin bozucu özelliklere sahip organofosforlu yapıdaki DMT ve MCP pestisitlerinin sulardan gideriminde Fenton ve Foto-Fenton proseslerin etkinliği araştırılmıştır.

Fenton proseslerinde, proses bağımsız değişkenlerinin DMT ve MCP'nin ayrışma ve mineralizasyon davranışı üzerindeki etkileri ve optimum proses koşulları MKD yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Farklı proses bağımsız değişkenlerinin, DMT ve MCP'nin ayrışma ve mineralizasyon davranışı üzerindeki etkilerinin analitik olarak birbirleriyle karşılaştırılabilir olması için aynı proses koşullarında çalışılmıştır. Foto-Fenton proseslerinde ise konvansiyonel arıtma tesislerine kolaylıkla adapte olabilecek özellikte olan bu çalışma kapsamında özgün tasarlanan yeni bir fotoreaktör kullanılmıştır. Uygulanan UV-A ışımalarının DMT ve MCP'nin ayrışma ve mineralizasyon davranışı üzerindeki etkilerinin analitik olarak karşılaştırılabilir olması için karanlık Fenton prosesleri ile belirlenen optimum proses koşullarında çalışılmış, optimum UV-A ışık şiddeti konvansiyonel optimizasyon yöntemi ile belirlenmiştir. UV-A ışık şiddetleri aktinometrik yöntemle ölçülmüş ve  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s ile  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s aralığında değişen UV-A ışık şiddetlerinde çalışılmıştır.

Bu çalışma kapsamında seçilen başlangıç pestisit, Fe(II)/Fe(III) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyon aralıklarında DMT ve MCP'nin ayrışma verimi ve TOK giderimi üzerinde en önemli etkiye başlangıç pestisit konsantrasyonu sahiptir. En iyi ayrışma verimleri 0,049 mM'ın altındaki başlangıç pestisit konsantrasyonlarında elde edilmiştir. En fazla giderilen TOK ( $\Delta$  TOK) miktarı ise Fenton prosesi için 0,060 mM DMT, 0,049 mM MCP, Fenton benzeri prosesi için 0,070 mM DMT, 0,060 mM MCP konsantrasyonlarında görülmüştür.

Fe(II) ve Fe(III) katalizörlerinin Fenton reaksiyonlarını yönlendirici bir etkisi vardır. Fe(II) katalizörü kullanılan Fenton/Foto-Fenton reaksiyonu ile oluşan HO<sup>•</sup> oksidasyon potansiyelinin, Fe(III) katalizörü kullanılan Fenton benzeri/Foto-Fenton benzeri reaksiyon ile oluşan HO<sub>2</sub><sup>•</sup> oksidasyon potansiyelinden daha yüksek olması nedeniyle

Fenton ve Foto-Fenton prosesleri DMT ile MCP'nin ayrışmasında ve TOK gideriminde daha etkin olmuştur.

Organofosforlu yapıda olan DMT ve MCP pestisitlerinin ayrışması ile açığa çıkan  $PO_4^{3-}$  anyonlarının  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  iyonları ile oluşturdukları  $FeH_2PO_4^+/FeH_2PO_4^{2+}$  komplekslerinden kaynaklanan reaksiyon kinetiğini değiştiren geciktirici etkiler Fenton benzeri proseslerde daha kısa reaksiyon sürelerinde oluşmuştur. MCP'nin ayrışma ile aynı oranda  $PO_4^{3-}$  anyonunun açığa çıkması nedeniyle  $PO_4^{3-}$  anyonlarından kaynaklanan olumsuz etkiler en fazla MCP ile çalışılan Fenton benzeri proseste görülmüş, Fenton benzeri reaksiyon 15 dakika sonra durmuştur.

Fenton proseslerinde,  $H_2O_2$  ile reaksiyona girerek serbest radikaller oluşturan  $FeH_2PO_4^+$  kompleksleri Fenton reaksiyonların oksidasyon etkilerinin artmasına,  $H_2O_2$  ile çok yavaş reaksiyona giren ya da hiç girmeyen  $FeH_2PO_4^{2+}$  kompleksleri ise Fenton reaksiyonların koagülasyon etkilerinin artmasına neden olmuştur. Dolayısıyla MCP ile çalışılan Fenton benzeri proseste Fenton reaksiyonunun koagülasyon etkisi daha fazla görülmüştür.

Foto-Fenton proseslerinde DMT ile MCP'nin ayrışma ve mineralizasyon davranışı Fenton proseslerine nazaran farklılık göstermiştir. UV-A ışımalarının  $FeH_2PO_4^{2+}$  kompleksleri üzerindeki fotoliz etkisi ile  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s'den  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s'ye artan UV-A ışık şiddetlerinde, DMT ve MCP'nin ayrışma hızları ve giderilen TOK ( $\Delta$  TOK) miktarları artmıştır. Çalışılan Foto-Fenton prosesleri için  $FeH_2PO_4^{2+}$  komplekslerinin en etkin fotolizi  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde gerçekleşmiştir.

$45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinde ise reaksiyon çözeltisinde artan  $FeH_2PO_4^{2+}$  kompleksleri UV-A ışınlarını absorbe ederek, uygulanan UV-A ışık şiddetini azaltmış ve bu nedenle DMT ile MCP'nin ayrışma hızları azalmıştır.  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddeti, MCP ile çalışılan Foto-Fenton prosesinde  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s'lik UV-A ışık şiddetinde bir etki, Foto-Fenton benzeri proseste ise  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s'den daha düşük UV-A ışık şiddetinde bir etki göstermiştir.  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddeti, DMT ile çalışılan Foto-Fenton prosesinde  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s UV-A ışık şiddetinden daha

yüksek ancak bu değere yakın bir şiddette etki etmiş, Foto-Fenton benzeri süreçte ise  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s'lik UV-A ışık şiddetinde bir etki göstermiştir.

UV-A ışımalarının  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  kompleksleri üzerindeki reaksiyonu hızlandırıcı etkisi en fazla MCP ile çalışılan Foto-Fenton benzeri süreçte görülmüştür. UV-A ışık şiddeti arttıkça MCP ayrışma hızı 2 kat artış göstermiştir. Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri süreçlerde uzun reaksiyon sürelerinde daha etkin DMT ve MCP mineralizasyonu gerçekleşmiştir.

$\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin Fenton reaksiyonlarında görülen olumsuz etkileri UV-A ışımaları altında gerçekleşen Foto-Fenton reaksiyonlarında olumlu etkilere dönüşmüştür. Ancak organofosforlu yapıdaki pestisitlerin ayrışma ve mineralizasyonunda düşük UV-A ışık şiddetlerinin  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  komplekslerinin fotolizi için yeterli olmadığı, yüksek UV-A ışık şiddetlerinde ise çamur oluşumu nedeni ile uygulanan UV-A ışık şiddetinin azaldığı belirlenmiştir. UV-A ışık şiddeti pestisit ayrışma ve mineralizasyon reaksiyonu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

DMT ve MCP pestisitleri ile çalışılan Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri süreç koşullarında etkin ve ekonomik bir pestisit ayrışması ve mineralizasyonunun gerçekleşmesi için belirlenen optimum UV-A ışık şiddeti DMT ile çalışılan Foto-Fenton süreci için  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s, Foto-Fenton benzeri süreç için  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s'dir. MCP ile çalışılan Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri süreçler için  $16 \times 10^{-6}$  einstein/s'dir.

DMT'nin, MCP'ye nazaran UV-A ışımalarına karşı daha duyarlı bir yapısı olması nedeniyle Foto-Fenton süreçlerinde  $4 \times 10^{-6}$  einstein/s'den  $45 \times 10^{-6}$  einstein/s artan UV-A ışık şiddetlerinde daha kısa sürede ve daha düşük elektrik enerjisi sarfederek, daha ekonomik giderilmiştir. MCP'nin ayrışma ürünlerinin, DMT'nin ayrışma ürünlerine nazaran UV-A ışımalarına karşı daha duyarlı yapıda olması nedeniyle MCP mineralizasyonu DMT mineralizasyonuna nazaran daha düşük UV-A ışık şiddetlerinde ve daha düşük elektrik enerjisi sarfederek, daha ekonomik giderilmiştir.

Bu çalışmada Fenton reaksiyonları ile fazla çamur oluşmaması için düşük Fe(II) ve Fe(III) konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Düşük Fe(II) ve Fe(III) konsantrasyonları

kullanılması nedeniyle özellikle MCP ile çalışılan Fenton proseslerinde reaksiyonun durduğu görülmüştür. Foto-Fenton proseslerinde ise düşük Fe(II) ve Fe(III) konsantrasyonlarında dahi yüksek ayrışma verimleri elde edilmiştir. Düşük H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında çalışılması nedeniyle de Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proseslerde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun çabuk tükendiği, dolayısıyla TOK giderim hızının azaldığı ve fotoreaktör içerisinde çamur oluşumu nedeniyle uygulanan UV-A ışık şiddetinde azalma olduğu görülmüştür.

MCP pestisitinin gideriminde Fenton proseslerine nazaran Foto-Fenton proseslerinin daha etkin olduğu ve Foto-Fenton prosesi ile MCP'nin tamamen yok olmasının ve yüksek oranda mineralizasyonunun mümkün olduğu belirlenmiştir.

Özgün bir tasarım olan fotoreaktörün proses performansını etkileyebilecek tasarım özelliklerinin, Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri proses olarak kullanımına engel teşkil etmeyecek verimlilikte yüksek bir performansla çalıştığı belirlenmiştir. Ayrıca, önceki çalışmalarda kullanılan fotoreaktörlere nazaran en önemli üstünlükleri farklı geometrik pozisyonlarda reaksiyon çözeltisine nüfus eden UV-A ışımalarının performansının ölçülebilir olması, aynı proses koşullarında UV-A lambası değiştirmeden artan UV-A ışık şiddetlerinin proses verimine etkisinin ölçülebilir olması ve tüm UV-A lambalarının birlikte çalıştığı durumda sinerjik etki ile beklenenden daha yüksek elde edilen UV-A ışık şiddetlerinin etkilerinin ölçülebilir olmasıdır. Bu üstünlüklerin literatüre zenginlik katacağı ve çalışmanın kalitesini arttıracacağı düşünülmektedir.

Fotoreaktörün diğer avantajları ise reaksiyon kabının merkezinden çözeltinin homojen karışımının sağlanabilmesi, yüksek hacimlerle çalışılabilmesi, portatif olmasından dolayı istenilen ortamda çalışılabilmesi, pilot-ölçek ve gerçek boyutta uygulanabilirliğinin ve mevcut konvansiyonel arıtma tesislerine adaptasyonunun kolay olmasıdır.

Bu çalışma ile farklı yapılarıdaki organofosforlu pestisitlerin Foto-Fenton prosesleri ile 0,1 µg/L konsantrasyonuna kadar oldukça düşük elektrik enerjisi sarfederek kolaylıkla giderilebildiği görülmüştür. İçmesuyu kalitesi için WHO tarafından yayınlanan klavuzda (Anonim 2011b) pestisitlerin 0,1 µg/L konsantrasyonuna kadar granüler aktif

karbon (GAC), toz aktif karbon (PAC) ve ozonlama prosesleri ile arıtılabileceği belirtilmektedir. Foto-Fenton prosesleri ile de bu sınır değerlere inilebildiği hatta pestisitlerin tamamen tüketiminin mümkün olduğu belirlenmiştir. GAC, PAC ve ozonlama proseslerine nazaran işletimi daha kolay olan ve daha az işçilik ve kimyasal sarf malzemesi gerektiren Foto-Fenton prosesleri de, ülkemizdeki pestisit gibi öncelikli kalıcı organik kirleticilerin giderimi için bir ileri arıtma alternatifi olarak düşünülebilir.

Organofosforlu pestisitler ile yapılacak bundan sonraki çalışmalarda Foto-Fenton proseslerinin yanısıra Foto-elektro Fenton, GAC, PAC ve ozonlama prosesleri de denenerek,  $PO_4^{3-}$  kaynaklanabilecek olumsuz/olumlu etkiler araştırılabilir, avantajları ve dezavantajları ile en iyi mevcut ve ekonomik teknoloji (BAET) belirlenebilir.

Bu çalışma kapsamında özgün tasarlanan fotoreaktörün gerçek boyuta taşınabilir özellikte olması nedeniyle bundan sonraki çalışmalarda pestisitlerle kirlenmiş gerçek yeraltı suyu ya da yüzeysel su ortamlarından alınan örnekler ile pilot-ölçek boyutta çalışmalara devam edilebilir.

Ayrıca bu çalışmanın;

- Farklı proses tasarımlarını içeren, gerçek boyuta taşınabilir teknolojiye sahip Fenton tipi proseslerin organik madde giderim performanslarının araştırılacağı bilimsel çalışmalara yeni bir alternatif kazandırarak literatüre zenginlik katacağı,
- Üniversite ve araştırma kurumlarındaki diğer araştırmacılara bir altyapı oluşturarak çevre bilimine ve bundan sonraki çalışmalarda bilimsel yayın kalitesinin artmasına fayda sağlayacağı,
- İleri arıtma teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik bilimsel çalışmalara ve ileri arıtma teknolojilerine bir yenilik katacağı,
- İçmesuyu elde edilen ya da elde edilmesi planlanan yüzeysel su kalitesinin iyileştirilmesine yönelik toplumsal fayda sağlanan bilimsel çalışmalara ve sürdürülebilir ekonomik ve çevresel gelişime katkı sağlayacağı,

düşünülmektedir. Bütün bu öngörüler çalışmanın bilimsel kalitesini arttırmaktadır.

## KAYNAKLAR

- Aaron, J.J., Oturan, M.A. 2001.** New photochemical and electrochemical methods for the degradation of pesticides in aqueous media - environmental applications. *Turk. J. Chem.*, 25(4): 509-520.
- Abdul, J.M., Kumar, M., Vigneswaran, S., Kandasamy, J. 2012.** Removal of Metsulfuron methyl by Fenton reagent. *J. Ind. Eng. Chem.*, 18: 137-144.
- Acero, J.L., Benitez, F.J., Gonzalez, M., Benitez, R. 2002.** Kinetics of fenuron decomposition by single-chemical oxidants and combined systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(17): 4225-4232.
- Ahmad, A.L., Tan, L.S., Abd.Shukor, S.R. 2008.** Dimethoate and atrazine retention from aqueous solution by nanofiltration membranes. *J. Hazard. Mater.*, 151: 71-77.
- Ahmad, A.L., Tan, L.S., Abd.Shukor, S.R. 2009.** Modeling of the retention of atrazine and dimethoate with nanofiltration. *Chem. Eng. Journal*, 147: 280-286.
- Akal Solmaz, S.K., Azak, S.H., Üstün, G.E., Morsünbül, T. 2010.** Pestisit gideriminde fenton proseslerinin kullanımına yönelik bir envanter çalışması. *Uludağ Ün. Müh. Mim. Fak. Dergisi*, 15 (1).
- Akal Solmaz, S.K., Üstün, G.E., Birgül, A., Yonar, T. 2009.** Advanced oxidation of textile dyeing effluents : comparison of  $Fe^{2+}/H_2O_2$ ,  $Fe^{3+}/H_2O_2$ ,  $O_3$  and chemical coagulation processes. *Fresen. Environ. Bull. (FEB)*, 18(8): 1424-1433.
- Akal Solmaz, S.K., Birgül, A., Üstün, G.E., Yonar, T. 2006.** Colour and COD removal from textile effluents by coagulation and advanced oxidation processes. *Color. Technol.*, 122: 102-109.
- Alfano, O.M., Brandi, R.J., Cassano, A.E. 2001.** Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation. *Chem. Eng. J.*, 82(1-3): 209-218.
- Almeida L C, Garcia-Segura S, Bocchi N, Brillas E. 2011.** Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector : process optimization by response surface methodology. *Appl. Catal. B:Environ.*, 103: 21-30.
- Al Momani, F.A., Shawaqfeh, A.T., Al-Zoubi, H. 2010.** Comparison of different treatment alternatives for removal of pesticide from water solution. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 85: 529-535.
- Anonim, 1993a.** Dimethoate, Pesticide Management Education Programme, Cornell University Extension Technology Network, <http://pmep.cce.cornell.edu>-(Erişim Tarihi: 15.02.2009).
- Anonim, 1993b.** Monocrotophos, Health and Safety Guide. International Programme on Chemical Safety IPCS-Health and Safety Guide No. 80. World Health Organization, Geneva. <http://www.who.int/ipcs/publications>-(Erişim Tarihi: 15.02.2009).
- Anonim, 1998.** Council Directive 98/83/EC. 3 November 1998. European Communities L330/32. AB.
- Anonim, 2005a.** The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard. Guidelines to Classification 2004. World Health Organization (WHO), International Programme on Chemical Safety (IPCS), 12 April 2005, [http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides\\_hazard\\_rev\\_3.pdf](http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides_hazard_rev_3.pdf)-(Erişim Tarihi: 15.02.2009).

- Anonim, 2005b.** İnsani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelik. 17.02.2005 tarihli 25730 nolu Resmi Gazete. T.C. Sağlık Bakanlığı, Türkiye.
- Anonim, 2005c.** İnsani tüketim amaçlı sular standardı (TS 266), Nisan, 2005, Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Türkiye.
- Anonim, 2005d.** İçme suyu elde edilen veya elde edilmesi planlanan yüzeysel suların kalitesine dair yönetmelik. 20.11.2005 tarihli 25999 nolu Resmi Gazete. T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Türkiye.
- Anonim, 2005e.** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th ed., APHA, WEF and AWWA, Washington, DC, USA, 2005.
- Anonim, 2006.** EPA Report on Evaluated for Carcinogenic Potential, Science Information Management Branch, Health Effects Division Office of Pesticide Programs, USA Environmental Pollution Agency (EPA). <http://www.epa.gov/opp00001/carlist>-(Erişim Tarihi: 15.02.2009).
- Anonim, 2008.** 01 Ocak 2009 tarihi itibariyle imalatı ve ithalatı ülkemizde yasaklanan pestisit bileşiklerinin listesi. TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası. <http://www.zmo.org.tr>-(Erişim Tarihi: 06.04.2012).
- Anonim, 2009a.** Sözlü görüşme. Hürriyet Tarım İl Müdürlüğü, Bitki Koruma İl Şube Müdürlüğü, Bursa, (Görüşme Tarihi: 20.02.2009), e-posta: [www.kkgm.gov.tr](http://www.kkgm.gov.tr)
- Anonim, 2009b.** Pesticide Contamination Prevention Act (PCPA) Report. California Environmental Pollution Agency (EPA). <http://www.cdpr.ca.gov>-(Erişim Tarihi: 15.02.2009).
- Anonim, 2009c.** List of contaminants and their maximum contaminant level (MCLs). Drinkin water contaminants. EPA 818-F-09-0004. May 2009. US Environmental Pollution Agency (EPA). <http://water.epa.gov>-(Erişim Tarihi: 06.04.2012).
- Anonim, 2011a.** Stockholm Sözleşmesi. Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP). <http://www.pops.int>-(Erişim Tarihi: 06.04.2012).
- Anonim, 2011b.** Guidelines for Drinking-Water Quality (Fourth Edition). World Health Organization (WHO), <http://www.who.int>-(Erişim Tarihi: 06.04.2012).
- Arnold, S.M., Hickey, W.J., Harris, R.F. 1995.** Degradation of atrazine by Fentons reagent-condition optimization and product quantification. *Environ. Sci. Technol.*, 29(8): 2083-2089.
- Arnold, S.M., Hickey, W.J., Harris, R.F., Talaat, R.E. 1996.** Integrating chemical and biological remediation of atrazine and striazine containing pesticide wastes. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15(8): 1255-1262.
- Arslan Alaton, İ., Teksoy, S. 2007.** Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent : process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. *Dyes and Pigments*, 73: 31-39.
- Arslan Alaton, İ., Tureli, G., Ölmez Hancı, T. 2009.** Treatment of azo dye production wastewaters using photo-Fenton-like advanced oxidation process : optimization by response surface methodology. *J. Photochem. Photobiol. A*, 202: 142-153.
- Arslan Alaton, İ., Ayten, N., Ölmez-Hancı, T. 2010.** Photo-Fenton-like treatment of the commercially important H-acid : process optimization by factorial design and effects of photocatalytic treatment on activated sludge inhibition. *Appl. Catal. B*, 96: 208-217.
- Arias-Estevez, M., Lopez-Periago, E., Martinez-Carballo, E., Simal-Gandara, J., Juan-Carlos, M., Garcia-Ri, L. 2008.** The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 123: 247-260.



- Arnold, S.M., Hickey, W.J., Harris, R.F. 1995.** Degradation of Atrazine by Fentons reagent-condition optimization and product quantification. *Environ. Sci. Technol.*, 29(8): 2083-2089.
- Arques, A., Amat, A.M., Garcia-Ripoll, A., Vicente, R. 2007.** Detoxification and/or increase of the biodegradability of aqueous solutions of dimethoate by means of solar photocatalysis. *J. Hazard. Mater.*, 146: 447-452.
- Avasarala, B.K., Tirukkovalluri, S.R., Bojja, S. 2011.** Photocatalytic degradation of Monocrotophos pesticide - an endocrine disruptor by magnesium doped titania. *J. Hazard. Mater.*, 186(2-3): 1234-1240.
- Ay, F., Catalkaya, E.C, Kargi, F. 2009.** A statistical experiment design approach for advanced oxidation of direct red azo-dye by photo-Fenton treatment. *J. Hazard. Mater.*, 162: 230-236.
- Aybastier, Ö., Demir, C. 2010.** Optimization of immobilization conditions of *Thermomyces lanuginosus* lipase on styrene-divinylbenzene copolymer using response surface methodology. *J. Molecular Catalysis B*, 63: 170-178.
- Bacardit, J., Stötzner, J., Chamarro, E., Esplugas S. 2007.** Effect of salinity on the photo-fenton process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46: 7615-7619.
- Badawy, M.I., Montaser, Y.G., Gad-Allah, T.A. 2006.** Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination*, 194: 166-175.
- Baldauf, G. 1993.** Removal of pesticides in drinking-water treatment. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 21(4): 203-208.
- Balkaya, N., Arslan, A. 2004.** Sulu çözeltilerdeki pestisitlerin güneş ışığı etkisiyle bozunumu. *Ekoloji*, 14(53): 18-24.
- Balmer, M.E., Sulzberger, B. 1999.** Atrazine degradation in irradiated iron oxalate systems: effects of pH and oxalate. *Environ. Sci. Technol.*, 33(14): 2418-2424.
- Barbusinski, K., Filipek, K. 2001.** Use of Fenton's reagent for removal of pesticides from industrial wastewater. *Pol. J. Environ. Stud.*, 10(4): 207-212.
- Barlas, H. 2000.** Treatment of chlorinated organic materials containing wastewater by oxidation processes. *Fresenius Environ. Bull.*, 9(9-10): 590-596.
- Bayarri, B., Gonzalez, O., Maldonado, M.I., Gimenez, J., Esplugas, S. 2007.** Comparative study of 2,4-dichlorophenol degradation with different advanced oxidation processes. *J. Solar Energy Eng.*, 129: 60-67.
- Beltran, F.J., García-Araya, J.F., Rivas, J., Alvarez, P.M., Rodriguez, E. 2000.** Kinetics of simazine advanced oxidation in water. *J. Environ. Sci. Health, Part B*, 35(4): 439-454.
- Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Gonzalez, T., Real, F. 1995.** Photooxidation of carbofuran by a polychromatic UV irradiation without and with hydrogen peroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34(11): 4099-4105.
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J. 2002.** Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.*, 89(1): 51-65.
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Maya, C. 2004a.** Modeling of photooxidation of acetamide herbicides in natural waters by UV radiation and the combinations UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/O<sub>3</sub>. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79(9): 987-997.
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., and Roman, S. 2004b.** Oxidation of MCPA and 2,4-D by UV radiation, ozone, and the combinations UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *J. Environ. Sci. Health, Part B*, 39(3): 393-409.

- Bensalah, N., Khodary, A., Abdel-Wahab, A. 2011.** Kinetic and mechanistic investigations of Mesotrione degradation in aqueous medium by Fenton process. *J. Hazard. Mater.*, 189: 479-485.
- Berg, P., Hagemeyer, G., Gimbel, R. 1997.** Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration. *Desalination*, 113(2-3): 205-208.
- Bigda, R.J. 1995.** Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Process Dec.*, 62-66.
- Bishop, D.F., Stern, G., Fleischman, M., Marshall, S. 1968.** Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal waste waters. *I&EC Process Design and Develop.*, 7(1): 110-117.
- Blanco, J., Malato, S., Milow, B., Maldonado, M.I., Fallmann, H., Krutzler, T., Bauer, R. 1999.** Techno-economical assessment of solar detoxification systems with compound parabolic collectors. *J.Phys. IV*, 9(P3): 259-264.
- Bolton, J.R. 2001.** Ultraviolet Applications Handbook. Bolton Photosciences Inc., NW Edmonton, AB, 38 pp.
- Boussahel, R., Bouland, S., Moussaoui, K.M., Montiel, A. 2000.** Removal of pesticide residues in water using the nanofiltration process. *Desalination*, 132(1-3): 205-209.
- Boye, B., Dieng, M.M., Brillas, E. 2002.** Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods. *Environ. Sci. Technol.*, 36(13): 3030-3035.
- Boye, B., Brillas, E., Dieng, M.M. 2003a.** Electrochemical degradation of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid in aqueous medium by peroxi-coagulation and photoperoxicoagulation. *J. Electroanal. Chem.*, 540: 25-34.
- Boye, B., Dieng, M.M., Brillas, E. 2003b.** Electrochemical degradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid in aqueous medium by peroxi-coagulation, - effect of pH and UV light. *Electrochem. Acta*, 48(7): 781-790.
- Brillas, E., Banos, M.A., Garrido, J.A. 2003a.** Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *Electrochim. Acta*, 48(12): 1697-1705.
- Brillas, E., Boye, B., Banos, M.A., Calpe, J.C., Garrido, J.A. 2003b.** Electrochemical degradation of chlorophenoxy and chlorobenzoic herbicides in acidic aqueous medium by the peroxicoagulation metot. *Chemosphere*, 51(4): 227-235.
- Brillas, E., Boye, B., Dieng, M.M. 2003c.** Peroxi-coagulation and photoperoxi-coagulation treatments of the herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous medium using an oxygen diffusion cathode. *J. Electrochem. Soc.*, 150(3): E148-E154.
- Brillas, E., Boye, B., Dieng, M.M. 2003d.** General and UV assisted cathodic Fenton treatments for the mineralization of herbicide MCPA. *J. Electrochem. Soc.*, 150(11): E583-E589.
- Brillas, E., Boye, B., Sires, I., Garrido, J.A., Rodriguez, R.M., Arias, C., Cabot, P.L., Comninellis, C. 2004.** Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. *Electrochim. Acta*, 49(25): 4487-4496.
- Burbano, A.A., Dionysiou, D. D., Suidan, M.T. 2008.** Effect of oxidant-to-substrate ratios on the degradation of MTBE with Fenton reagent. *Water Res.*, 42: 3225-3239.
- Camel, V., Bermond, A. 1998.** The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. *Water Res.*, 32(11): 3208-3222.

- Catalkaya, C.E., Kargi, F. 2007.** Effects of operating parameters on advanced oxidation of diuron by the Fenton's reagent, a statistical design approach. *Chemosphere*, 69: 485-492.
- Catalkaya, C.E., Kargi, F. 2009.** Advanced oxidation and mineralization of Simazine using Fenton's reagent. *J. Hazard. Mater.*, 168 (2-3), 688-694.
- Chan, K.H., Chu, W. 2003a.** Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. *Chemosphere*, 51(4): 305-311.
- Chan, K.H., Chu, W. 2003b.** The dose and ratio effects of Fe(II) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Fenton's process on the removal of atrazine. *Environ. Technol.*, 24(6): 703-710.
- Chelme-Ayala, P., Gamal El-Din, M., Smith, D.W. 2010.** Degradation of Bromoxynil and Trifluralin in natural water by direct photolysis and UV plus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process. *Water Res.*, 44: 2221-2228.
- Chen, T.F., Doong, R.A., Lei, W.G. 1998.** Photocatalytic degradation of parathion in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersion : the effect of hydrogen peroxide and light intensity. *Water Sci. Technol.*, 37(8): 187-194.
- Chen, J., Wang, D., Zhu, M.X., Gao, C.J. 2007.** Photocatalytic degradation of dimethoate using nanosized TiO<sub>2</sub> powder. *Desalination*, 207:87-94.
- Chen, J., Hu, Z., Wang, D., Gao, C., Ji, R. 2010.** Photocatalytic mineralization of Dimethoate in aqueous solutions using TiO<sub>2</sub>, parameters and by-products analysis. *Desalination*, 258: 28-33.
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C. 2010.** Recent developments in photocatalytic water treatment technology : a review. *Water Res.*, 44: 2997-3027.
- Chu, W., Chan, K.H., Kwan, C.Y., Lee, C.K. 2004a.** The system design of UV-assisted catalytic oxidation process-degradation of 2,4-D. *Chemosphere*, 57(3): 171-178.
- Chu, W., Kwan, C.Y., Chan, K.H., Chong, C. 2004b.** An unconventional approach to studying the reaction kinetics of the Fenton's oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Chemosphere*, 57(9): 1165-1171.
- Clark, G.M., Goolsby, D.A., Battaglin, W.A. 1999.** Seasonal and annual load of herbicides from the Mississippi river basin to the gulf of Mexico. *Environ. Sci. Technol.*, 33(7): 981-986.
- Deng, Y., Englehardt, J.D. 2006.** Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Res.*, 40: 3683-3694.
- Deng, Y. 2007.** Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. *J. Hazard. Mater.*, 146: 334-340.
- Derbalah, A.S., Nakatani, N., Sakugawa, H. 2004.** Photocatalytic removal of Fenitrothion in pure and natural waters by photo-Fenton reaction. *Chemosphere*, 57(7): 635-644.
- Diagne, M., Oturan, N., Oturan, M.A., Sires, I. 2009.** UV-C light-enhanced photo-Fenton oxidation of Methyl parathion. *Environ. Chem. Lett.*, 7: 261-265.
- Diaz, G., Ortiz, R., Schettino, B., Vega, S., Gutierrez, R. 2009.** Organochlorine pesticides residues in bottled drinking water from Mexico City. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 82: 701-704.
- Doong, R.A., Chang, W.H. 1998.** Photoassisted iron compound catalytic degradation of organophosphorous pesticides with hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 37(13): 2563-2572.

**Dowling, K.C., Lemley, A.T. 1995.** Organophosphate insecticide degradation by non-amended and cupric ion-amended Fentons reagent in aqueous-solution. *J. Environ.Sci. Health, Part B*, 30(5): 585-604.

**Edelahi, M.C., Oturan, N., Oturan, M.A., Padellec, Y., Bermond, A., El Kacemi, K. 2004.** Degradation of diuron by the electro-Fenton process. *Environ. Chem. Lett.*1: 233-236.

**Engwall, M.A., Pignatello, J.J., Grasso, D. 1999.** Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photofenton reaction. *Water Res.*, 33(5): 1151-1158.

**Erol, T., Benlioğlu, S., Boz, Ö., Öncüler, C. 1998.** Aydın ilindeki tarım ürünlerinde pestisit kullanımının değerlendirilmesi. *Türk Entomoloji Dergisi*, 22(1):57-71.

**Evgenidou, E., Fytianos, K., Poulios, I. 2004.** Oxidation of Dichlorvos and Dimethoate in water by the photoassisted Fenton reaction. The 3rd European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment, 7-10 October, 2004, Greece.

**Evgenidou, E., Fytianos, K., Poulios, I. 2005.** Photocatalytic oxidation of Dimethoate in aqueous solutions. *J. Photochem. Photobiol. A:Chemistry*, 175: 29-38.

**Evgenidou, E., Konstantinou, I., Fytianos, K., Albanis, T. 2006.** Study of the removal of Dichlorvos and Dimethoate in a titanium dioxide mediated photocatalytic process through the examination of intermediates and the reaction mechanism. *J. Hazard. Mater.*, B137: 1056-1064.

**Evgenidou, E., Konstantinou, I., Fytianos, K., Poulios, I. 2007.** Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Res.*, 41: 2015-2027.

**Fallmann, H., Krutzler, T., Bauer, R., Malato, S., Blanco, J. 1999a.** Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catal. Today*, 54(2-3): 309-319.

**Fallmann, H., Krutzler, T., Bauer, R., Malato, S., Blanco, J. 1999b.** Detoxification of pesticide containing effluents by solar driven Fenton process. *Z. Phys. Chem. (Int. J. Res. Phys. Chem. Chem. Phys.)*, 213: 67-74.

**Faust, B., Hoigne, J. 1990.** Photolysis of Fe(III) - hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmos. Environ*, 24(A): 79-89.

**Fan, X., Hao, H., Shen, X., Chen, F., Zhang, J. 2011.** Removal and degradation pathway study of Sulfasalazine with Fenton-like reaction. *J. Hazard. Mater.*, 190: 493-500.

**Farre, M.J., Franch, M.I., Malato, S., Ayllon, J.A., Peral, J., Domenech, X. 2005.** Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation. *Chemosphere*, 58(8): 1127-1133.

**Farre, M.J., Brosillon, S., Domenech, X., Peral, J. 2007.** Evaluation of the intermediates generated during the degradation of Diuron and Linuron herbicides by the photo-Fenton reaction. *J. Photochem. Photobiol. A*, 189: 364-373.

**Farre, M.J., Maldonado, M.I., Gernjak, W., Oller, I., Malato, S., Domenech, X., Peral, J. 2008.** Coupled solar photo-Fenton and biological treatment for the degradation of diuron and linuron herbicides at pilot scale. *Chemosphere*, 72: 622-629.

- Feakin, S.J., Gubbins, B., McGhee, I., Shaw, L.J., Burns, R.G. 1995.** Inoculation of granular activated carbon with s-triazine triazine-degrading bacteria for water treatment at pilot-scale. *Water Res.*, 29(7): 1681-1688.
- Felsot, A.S., Racke, K.D., Hamilton, D.J. 2003.** Disposal and degradation of pesticide waste. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 177: 123-200.
- Feng, J., Hu, X., Yue, P.L., Zhu, H.Y., Lu, G.Q. 2003.** Degradation of azo-dye orange II by a photoassisted fenton reaction using a novel composite of iron oxide and silicate nanoparticles as a catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42: 2058-2066.
- Fenton, H. 1894.** Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc. Trans.*, 65: 899-910.
- Fernandez-Alba, A.R., Hernando, D., Agüera, A., Caceres, J., Malato, S. 2002.** Toxicity assays : a way for evaluating AOPs efficiency. *Water Res.*, 36(17): 4255-4262.
- Fukushima, M., Tatsumi, K. 2001.** Degradation pathways of pentachlorophenol by photo-fenton systems in the presence of iron(III), humic acid, and hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 35(9): 1771-1778.
- Gallal-Gorchev, H., Stumm, W. 1963.** The reaction of ferric iron with ortho-phosphate. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25: 567-574.
- Gallard, H., De Laat, J., Legube, B. 1998.** Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by Fe-II/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mechanisms and simulation. *New J. Chem.*, 22(3): 263-268.
- Gernjak, W., Fuerhacker, M., Fernandez-Ibanez, P., Blanco, J., Malato, S. 2006.** Solar photo-Fenton treatment - process parameters and process control, *Appl. Catal. B*, 64: 121-130.
- Ghosh, P., Samanta, A.N., Ray, S. 2010.** Oxidation kinetics of degradation of 1,4-dioxane in aqueous solution by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II) system. *J. Environ. Sci. Health Part A*, 45: 395-399.
- Gicquel, L., Wolbert, D., Laplanche, A. 1997.** Adsorption of Atrazine by powdered activated carbon : influence of dissolved organic and mineral matter of natural waters. *Environ. Technol.*, 18(5): 467-478.
- Gilliom, R.J. 2007.** Pesticides in U.S. streams and groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 41(10): 3408-3414.
- Glaze, W., Chapin, D. 1987.** The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. & Eng.*, 9: 335-342.
- Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2004.** A review of imperative technologies for wastewater treatment I : oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.*, 8: 501-551.
- Gonzalez, O., Sans, C., Esplugas, S. 2007.** Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. *J. Hazard. Mater.*, 146: 459-464.
- Guivarch, E., Oturan, N., Oturan, M.A. 2003.** Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton-s reagent. *Environ. Chem. Lett.*, 1: 165-168.
- Gülkaya, I., Sürücü, G.A., Dilek, F.B. 2006.** Importance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *J. Hazard. Mater.*, B(136): 763-769.
- Haag, W.R., Yao, C.C.D. 1992.** Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking-water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 26(5): 1005-1013.
- Haas, D.W., Wentzel, M.C., Ekama, G.A. 2001.** The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological excess

phosphate removal Part 6: Modelling of simultaneous chemical-biological P removal - review of existing models. *Water SA*, 27(2): 135-150.

**Haber, F., Weiss, J. 1934.** The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *J. Proc. Roy. Soc. London A*, 147: 332-351.

**Haines, A.H. 1988.** Methods for the oxidation of organic compounds, Academic Press in London, San Diego. [http://www.itrcweb.org/Documnets/ISCO\\_1.pdf](http://www.itrcweb.org/Documnets/ISCO_1.pdf) -(Erişim Tarihi: 20.01.2012).

**Hamilton, D.J., Ambrus, A., Dieterle, R.M., Felsot, A.S., Harris, C.A., Holland, P.T., Katayama, A., Kurihara, N., Linders, J., Unsworth, J., Wong, S.S. 2003.** Regulatory limits for pesticide residues in water. IUPAC Technical Report. *Pure Appl. Chem.*, 75(8): 1123-1155.

**Hermosilla, D., Cortijo, M., Huang, C.P. 2009.** The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Chem. Eng. Journal*, 155: 637-646.

**Hessler, D.P., Gorenflo, V., Frimmel, F.H. 1993.** Degradation of aqueous atrazine and metazachlor solutions by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - influence of pH and herbicide concentration. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 21(4): 209-214.

**Hincapie, M., Maldonado, M.I., Oller, I., Gernjak, W., Sanchez-Perez, J.A., Ballesteros, M.M., Malato, S. 2005.** Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances. *Catal. Today*, 101(3-4): 203-210.

**Hincapie, M., Penuela, G., Maldonado, M.I., Malato, O., Fernandez-Ibanez, P., Oller, I., Gernjak, W., Malato, S. 2006.** Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes, *Appl. Catal. B*, 64: 272-281.

**Hippe, D.J., Wangsness, D.J., Frick, E.A., Garrett, J.W. 1997.** Do the pesticides I use contaminate the rivers everyone uses? National Water-Quality Assessment Program, U.S. Geological Survey Water, Resources Investigations Report, 94 pp.

**Hsueh, C.L., Huang, Y.H., Wang, C.C., Chen, C.Y. 2005.** Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. *Chemosphere*, 58: 1409-1414.

**Hua, Z., Manping, Z., Zongfeng, X., K-C Low, G. 1995.** Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of Monocrotophos. *Water Res.*, 29(12): 2681-2688.

**Huston, P.L., Pignatello, J.J. 1999.** Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Res.*, 33(5): 1238-1246.

**Ikehata, K., Gamal El-Din, M. 2005a.** Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes : a review, Part I. *Ozone Sci. Eng.*, 27(2): 83-114.

**Ikehata, K., Gamal El-Din, M. 2005b.** Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes : a review, Part II. *Ozone Sci. Eng.*, 27(3): 173-202.

**Ikehata, K., Gamal El-Din, M. 2006.** Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes : a review. *J. Environ. Eng. Sci.*, 5: 81-135.

**Ismail, N., Vairamani, M., Nageswara Rao, R. 2000.** Determination of *cis* and *trans* isomers of monocrotophos in technical products by reversed-phase column liquid chromatography. *J. Chromatography A*, 903: 255-260.

- Johnson, S.K., Houk, L.L., Feng, J.R., Houk, R.S., Johnson, D.C. 1999.** Electrochemical incineration of 4-chlorophenol and the identification of products and intermediates by mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 33(15): 2638-2644.
- Jorda, S.J., L., Ballesteros Martin, M.M., Ortega Gomez, E., Cabrera Reina, A., Roman Sanchez, J.M., Casas Lopez, J.L., Sanchez Perez, J.A. 2011.** Economic evaluation of the photo-Fenton process. Mineralization level and reaction time : the keys for increasing plant efficiency. *J. Hazard. Mater.*, 186: 1924-1929.
- Kaichouh, G., Oturan, N., Oturan, M.A., El Kacemi, K., El Hourch, A. 2004.** Degradation of the herbicide imazapyr by Fenton reactions. *Environ. Chem. Lett.*, 2: 31-33.
- Kang, Y.W., Hwang, K.Y. 2000.** Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Res.*, 34: 2786-2800.
- Kang, N., Lee, D.S., Yoon, J. 2002.** Kinetic modeling of fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. *Chemosphere*, 47: 915-924.
- Kassinou, D., Constantinou, M., Varnava, N., Papadopoulos, A., Vlachos, S., Mantzavinos, D. 2008.** Oxidation of pesticides in water by Fenton and photo-Fenton reactions. *J. Adv. Oxid. Technol.*, 11(2): 246-253.
- Kassinou, D., Varnava, N., Michael, C., Piera, P. 2009.** Homogeneous oxidation of aqueous solutions of Atrazine and Fenitrothion through dark and photo-Fenton reactions. *Chemosphere*, 74: 866-872.
- Kavitha, V., Palanivelu, K. 2003.** Degradation of 2-Chlorophenol by Fenton and photo-Fenton processes - a comparative study. *J. Environ. Sci. Health Part A*, 38(7): 1215-1231.
- Kerle, E.A., Jenkins, J.J., Vogue, P.A. 2007.** Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection. Oregon State University Extension Service, publication EM8561-E. <http://extension.oregonstate.edu/>-(Erişim Tarihi: 15.02.2009).
- Kestioğlu, K., Yonar, T., Azbar, N. 2005.** Feasibility of physico-chemical treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME). *Process Biochemistry*, 40 : 2409-2416.
- Kim, S.M., Vogelpohl, A. 1998.** Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton process. *Chem. Eng. Technol.*, 21(2): 187-191.
- Kim, D., Chen, J.K., Yen, T.F. 2010.** Naval derusting wastewater containing high concentration of iron, treated in UV photo-Fenton-like oxidation. *J. Environ. Sci.*, 22(7): 991-997.
- Kitsiou, V., Filippidis, N., Mantzavinos, D., Poullos, I. 2009.** Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions. *Appl. Catal. B*, 86: 27-35.
- Klamerth, N., Gernjak, W., Malato, S., Agüera, A., Lendl, B. 2009.** Photo-Fenton decomposition of Chlorfenvinphos : determination of reaction pathway. *Water Res.*, 43: 441- 449.
- Kolpin, D.W., Barbash, J.E., Gilliom, R.J. 1998.** Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States : initial results from the National Water-Quality Assessment Program. *Environ. Sci. Technol.*, 32(5): 558-566.
- Kowalska, E., Janczarek, M., Hupka, J., Gryniewicz, M. 2004.** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV enhanced degradation of pesticides in wastewater. *Water Sci. Technol.*, 49(4): 261-266.
- Ku, Y., Jung, I.L. 1998.** Decomposition of Monocrotophos in aqueous solution by UV irradiation in the presence of titanium dioxide. *Chemosphere*, 37(13): 2589-2597.

- Ku, Y., Wang, W., Shen, Y.S. 1998.** Ozonation of Monocrotophos in aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37: 367-373.
- Ku, Y., Wang, W., Shen, Y.S. 2000.** Reaction behaviors of decomposition of Monocrotophos in aqueous solution by UV and UV/O<sub>3</sub> processes. *J. Hazard. Mater.*, B(72): 25-37.
- Ku, Y., Lin, H.S., Wang, W., Ming, C. 2007.** Decomposition of phorate in aqueous solution by ozonation. *J. Environ. Sci. Health Part B*, 42: 143-149.
- Kuo, W.G. 1992.** Decolorizing dye wastewater with fenton's reagent. *Water Res.*, 26(7): 881-886.
- Kwan, C.Y., Chu, W. 2003.** Photodegradation of 2,4- dichlorophenoxyacetic acid in various iron-mediated oxidation systems. *Water Res.*, 37(18): 4405-4412.
- Kwan, C.Y., Chu, W. 2004.** Transformation of 2,4- dichlorophenoxyethanoic acid (2,4-D) by a photoassisted ferrous oxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. *J. Chem. Technol.*, 79(6): 663-669.
- Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N., Yoon, J., 1999.** Characteristics of P-Chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Res.*, 33(9): 2110-2118.
- Laetz, C.A., Baldwin, D.H., Collier, T.K., Hebert, V., Stark, J.D., Scholz, N. L. 2009.** The synergistic toxicity of pesticide mixtures : implications for risk assessment and the conservation of endangered pacific salmon. *Environ. Health Pers.*, 117(3): 348-353.
- Lambert, S.D., Graham, N.J.D. 1995.** A comparative evaluation of the effectiveness of potable water filtration processes. *J. Water Suppl. Res. Technol.*, 44(1): 38-51.
- Lapertot, M., Pulgarin, C., Ibanez, P.F., Maldonado, M.I., Estrada, L.P., Oller, I., Gernjak, W., Malato, S. 2006.** Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. *Water Res.*, 40: 1086-1094.
- Lapertot, M., Ebrahimi, S., Dazio, S., Rubinelli, A., Pulgarin, C. 2007.** Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticide. *J. Photochem. Photobiol.*, 186: 34-40.
- Lapertot, M., Ebrahimi, S., Oller, I., Maldonado, M.I., Gernjak, W., Malato, S., Pulgarin, C. 2008.** Evaluating microtox as a tool for biodegradability assessment of partially treated solutions of pesticides using Fe<sup>3+</sup> and TiO<sub>2</sub> solar photo-assisted processes. *Ecotox. Environ. Safety*, 69: 546-555.
- Lee, P.W., Fukuto, J.M., Hernandez, H., Stearns, S.M. 1990.** Fate of Monocrotophos in the environment. *J. Agric. Food Chem.*, 38(2): 567-573.
- Lee, S.H., Carberry, J.B. 1992.** Biodegradation of PCP enhanced by chemical oxidation pretreatment. *Water Environ. Res.*, 64(5): 682-690.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M. 1993.** Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, 93: 671-698.
- Li, R., Yang, C., Chen, H., Zeng, G., Yu, G., Guo, J. 2009.** Removal of triazophos pesticide from wastewater with Fenton reagent. *J. Hazard. Mater.*, 167(1-3): 1028-1032.
- Lin, K., Yuan, D., Chen, M., Deng, Y. 2004.** Kinetics and products of photo-Fenton degradation of Triazophos. *J. Agric. Food Chem.*, 52(25): 7614-7620.
- Lu, M.C., Chen, J.N., 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., Chang, C.P. 1999.** Oxidation of Dichlorvos with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. *J. Hazard. Mater.*, 65(3): 277-288.



- Lu, L., Ma, Y., Kumar, M., Lin, J. 2011.** Photochemical degradation of Carbofuran and elucidation of removal mechanism. *Chem. Eng. Journal*, 166: 150-156.
- Lucas, M.S., Peres, J.A.S. 2006.** Decolorization of the azo dye reactive black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, 71: 236-244.
- Luedecke, C., Hermanowicz, S.H., Jenkins, D. 1989.** Precipitation of ferric phosphate in activated sludge : a chemical model and its verification. *Water Sci. Technol.*, 21: 325-327.
- Madhavan, J., Kumar, P.S.S., Anandan, S., Grieser, F., Ashokkumar, M. 2010.** Sonophotocatalytic degradation of Monocrotophos using TiO<sub>2</sub> and Fe<sup>3+</sup>. *J. Hazard. Mater.*, 177: 944-949.
- Malato, S., Caceres, J., Agüera, A., Mezcua, M., Hernando, D., Vial, J., Fernandez-Alba, A.R. 2001.** Degradation of imidacloprid in water by photo-fenton and TiO<sub>2</sub> photocatalysis at a solar pilot plant: a comparative study. *Environ. Sci. Technol.*, 35(21): 4359-4366.
- Malato, S., Blanco, J., Caceres, J., Fernandez-Alba, A.R., Agüera, A., Rodriguez, A. 2002.** Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO<sub>2</sub> using solar energy. *Catal. Today*, 76(2-4): 209-220.
- Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Alarcon, D., Maldonado, M.I., Caceres, J., Gernjak, W. 2003.** Applied studies in solar photocatalytic detoxification : an overview. *Solar Energy*, 75(4): 329-336.
- Mansour, M., Schmitt, P., Mamouni, A. 1992.** Elimination of metoxuron and carbetamide in the presence of oxygen species in aqueous solutions. *Sci. Total Environ.*, 123: 183-193.
- Marin, M.L., Lhiaubet-Vallet, V., Santos-Juanes, L., Soler, J., Gomis, J., Arques, A., Amat, A.M., Miranda, M.A. 2011.** A photophysical approach to investigate the photooxidation mechanism of pesticides: hydroxyl radical versus electron transfer. *Appl. Catal. B:Environ.*, 103: 48-53.
- Martin Ballesteros, M.M., Sanchez Perez, J.A., Acien Fernandez, F.G., Casas Lopez, J.L., Garcia-Ripoll, A.M., Arques, A., Oller, I., Malato Rodriguez, S. 2008.** Combined photo-Fenton and biological oxidation for pesticide degradation : effect of photo-treated intermediates on biodegradation kinetics. *Chemosphere*, 70: 1476-1483.
- Martin Ballesteros, M.M., Sanchez Perez, J.A., Casas Lopez, J.L., Oller, I., Malato Rodriguez, S. 2009.** Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. *Water Res.*, 43: 653-666.
- Masomboon, N., Chen, C., Anotai, J., Lu, M. 2010.** A statistical experimental design to determine o-toluidine degradation by the photo-Fenton process. *Chem. Eng. Journal*, 159: 116-122.
- Masomboon, N., Ratanatamskul, C., Lu, M. 2011.** Kinetics of 2,6-dimethylaniline oxidation by various Fenton processes. *J. Hazard. Mater.*, 192: 347-353.
- Mattel, A.E. 1952.** Chemical of the metal chelate compound, Prentice-Hall, Newyork.
- McBride, D.K. 1989.** Managing pesticides to prevent groundwater contamination. North Dakota State University Extension Service, publication E-979. [http://www.agf.gov.bc.ca/pesticides/c\\_2.htm](http://www.agf.gov.bc.ca/pesticides/c_2.htm)–(Erişim tarihi: 15.02.2009).
- McKinlay, R., Plant, J.A., Bell, J.N.B, Voulvoulis, N. 2008.** Endocrine disrupting pesticides : implications for risk assessment. *Environ. Int.*, 34: 168-183.
- McMartin, D.W., Headley, J.V., Wood, B.P., Gillies, J.A. 2003.** Photolysis of atrazine and ametryne herbicides in barbados sugar cane plantation soils and water. *J. Environ. Sci. Health, Part B*, 38(3): 293-303.

**Meeker, R.E. 1965.** Stabilization of Hydrogen Peroxide, US Patent 3, 208, 606.

**Mico, M.M., Chourdaki, S., Bacardit, J., Sans, C. 2010.** Comparison between ozonation and photo-Fenton processes for pesticide Methomyl removal in advanced greenhouses. *Ozone: Science & Engineering*, 32: 259-264.

**Modirshahla, N., Behnajady, M.A., Ghanbary, F. 2007.** Decolorization and mineralization of C.I. acid yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments*, 73: 305-310.

**Murillo, R., Sarasa, J., Lanao, M., Ovelleiro, J.L. 2010.** Degradation of Chlorpyrifos in water by advanced oxidation processes. *Water Sci. Tech.*, 10(1): 1-6.

**Muruganandham, M., Swaminathan, M. 2004.** Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. *Dyes and Pigments*, 63: 315-321.

**Navarro, S., Fenol, J., Vela, N., Ruiz, E., Navarro, G. 2011.** Removal of ten pesticides from leaching water at pilot plant scale by photo-Fenton treatment. *Chem. Eng. J.*, 167(1): 42-49.

**Neyens, E., Baeyens, J. 2003.** A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.*, 98(1-3): 33-50.

**Nikolaki, D., Oreopoulou, A.G., Philippopoulos, C.J. 2005.** Photo-Fenton assisted reaction of Dimethoate in aqueous solutions. *J. Environ. Sci. Health*, 40: 233-246.

**Nitoi, I., Cosma, C., Ballo, A. 2001.** Some considerations on the advanced oxidation procedures applied in toxic compounds degradation of the organophosphoric pesticides in wastewaters type. *Rev. Chem.*, 52(5): 235-239.

**Ong, L.C., Lin, Y.H., Wang, T.H. 2001.** Measuring Fenton's reaction kinetics at one-second intervals. *J. Environ. Sci. Health Part A*, 36(7): 1427-1435.

**Ormad, M.P., Miguel, N., Claver, A., Matesanz, J.M., Ovelleiro, J.L. 2008.** Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*, 71: 97-106.

**Oller, I., Gernjak, W., Maldonado, M.I., Fernandez-Ibanez, P., Blanco, J., Sanchez-Perez, J.A., Malato, S. 2005.** Degradation of the insecticide Dimethoate by solar photocatalysis at pilot plant scale. *Environ. Chem. Lett.*, 3: 118-121.

**Oller, I., Gernjak, W., Maldonado M.I., Perez-Estrada, L.A., Sanches-Perez, J.A., Malato, S. 2006.** Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale. *J. Hazard. Mater.*, B138: 507-517.

**Oller, I., Malato, S., Sanchez-Perez, J.A., Maldonado, M.I., Gasso, R. 2007.** Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs - biological coupled system. *Catal. Today*, 129: 69-78.

**Oller, I., Malato, S., Sanchez-Perez, J.A. 2011.** Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination - a review. *Science of the Total Environment*, 409: 4141-4166.

**Oturan, M.A., Pinson, J. 1995.** Hydroxylation by electrochemically generated OH· radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid : products and isomers' distribution. *J. Phys. Chem.*, 99(38): 13948-13954.

**Oturan, M.A., Aaron, J.J., Oturan, N., Pinson, J. 1999.** Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical metot, *Pesticide Science*, 55(5): 558-562.

**Oturan, M.A. 2000.** An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants : application to herbicide 2,4- D. *J. Appl. Electrochem.*, 30(4): 475-482.

- Oturan, M.A., Oturan, N., Lahitte, C., Trevin, S. 2001.** Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent : application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol. *J. Electroanal. Chem.*, 507(1-2): 96-102.
- Oturan, M.A., Oturan, N., Edelahi, M.C., Podvorica, F.I., El Kacemi, K. 2011.** Oxidative degradation of herbicide Diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes. *Chem. Eng. Journal*, 171: 127-135.
- Özcan, A., Şahin, Y., Oturan, M.A. 2008.** Removal of protham from water by using electro-Fenton technology : kinetics and mechanism. *Chemosphere*, 73: 737-744.
- Özcan, A., Şahin, Y., Koparal, S.A., Oturan, M.A. 2009.** A comparative study on the efficiency of electro-Fenton process in the removal of protham from water. *Appl. Catal. B*, 89(3-4): 620-626.
- Park, J.W., Lee, S.E., Rhee, I.K., Kim, J.E. 2002.** Transformation of the fungicide chlorothalonil by Fenton reagent. *J. Agric. Food Chem.*, 50(26): 7570-7575.
- Parker, C.A. 1953.** A new sensitive chemical actinometer. I. Some trials with potassium ferrioxalate. *Proceedings of the Royal Society A*, 220: 104-116.
- Parra, S., Sarria, V., Malato, S., Peringer, P., Pulgarin, C. 2000.** Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides : metobromuron and isoproturon. *Appl. Catal. B*, 27(3): 153-168.
- Paterlini, W.C., Nogueira, R.F.P. 2005.** Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D. *Chemosphere*, 58(8): 1107-1116.
- Pignatello, J.J. 1992.** Dark and photoassisted  $Fe^{3+}$  catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen-peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 26(5): 944-951.
- Pignatello, J.J., Sun, Y.F. 1995.** Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction. *Water Res.*, 29(8): 1837-1844.
- Pignatello, J.J., Oliveros, E., Mackay, A. 2006.** Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environ. Sci. and Technol.*, 36: 1-84.
- Pirkanniemi, K., Metsarinne, S., Sillanpaa, M. 2007.** Degradation of EDTA and novel complexing agents in pulp and paper mill process and waste waters by Fenton's reagent. *J. Hazard. Mater.*, 147: 556-561.
- Pozzo, A.D., Merli, C., Sires, I., Garrido, J.A., Rodriguez, R.M., Brillas, E. 2005.** Removal of the herbicide amitrole from water by anodic oxidation and electro-Fenton. *Environ. Chem. Lett.*, 3: 7-11.
- Prados, M., Paillard, H., Roche, P. 1995.** Hydroxyl radical oxidation processes for the removal of triazine from natural-water. *Ozone Sci. Eng.*, 17(2): 183-194.
- Pratap, K., Lemley, A.T. 1994.** Electrochemical peroxide treatment of aqueous herbicide solutions. *J. Agric. Food Chem.*, 42(1): 209-215.
- Pratap, K., Lemley, A.T. 1998.** Fenton electrochemical treatment of aqueous atrazine and metolachlor. *J. Agric. Food Chem.*, 46(8): 3285-3291.
- Ratanatamskul, C., Chintitanun, S., Masomboon, N., Lu, M.C. 2010.** Inhibitory effect of inorganic ions on Nitrobenzene oxidation by fluidized-bed Fenton process. *J. Molec. Catal. A*, 331: 101-105.
- Reynolds, G., Graham, N., Perry, R., Rice, R.G. 1989.** Aqueous ozonation of pesticides: a review. *Ozone Sci. Eng.*, 11(4): 339-382.

- Rivas, F.J., Beltran, F.J., Garcia-araya, J.F., Navarrete, V., Gimeno, O. 2002.** Co-oxidation of p-hydroxybenzoic acid and atrazine by the Fenton's like system Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *J. Hazard. Mater.*, 91(1-3): 143-157.
- Rodriguez, M. 2003.** Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement. *PhD Thesis*. Universitat de Barcelona Facultat de Química Departament d'Enginyeria Química Metallúrgia, Barcelona.
- Rodriguez, M., Malato, S., Pulgarin, C., Contreras, S., Curco, D., Gimenez, J., Esplugas, S. 2005.** Optimizing the solar photo-fenton process in the treatment of contaminated water, determination of intrinsic kinetic constants for scale-up. *Solar Energy*, 79: 360-368.
- Roe, B.A., Lemley, A.T. 1997.** Treatment of two insecticides in an electrochemical Fenton system. *J. Environ. Sci. Health, Part B*, 32(2): 261-281.
- Rossetti, G.H., Albizzati, E.D., Alfano, O.M. 2002.** Decomposition of formic acid in a water solution employing the photo-fenton reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41: 1436-1444.
- Roy, C., Volesky, B. 1977.** Physicochemical treatment of textile wastewater using activated carbon. *Canadian Textile Journal*, 94: 47-60.
- Ruppert, G., Bauer, R., Heisler, G. 1993.** The photo-Fenton reaction - an effective photochemical wastewater treatment process. *J. Photochem. Photobiol. A*, 73: 75-78.
- Saltmiras, D.A., Lemley, A.T. 2001.** Anodic Fenton treatment of Treflan MTF (R). *J. Environ. Sci. Health Part A*, 36(3): 261-274.
- Saltmiras, D.A., Lemley, A.T. 2002.** Atrazine degradation by anodic Fenton treatment. *Water Res.*, 36(20): 5113-5119.
- Sanches, S., Barreto Crespo, M.T., Pereira, V.J. 2010.** Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes. *Water Res.*, 44: 1809-1818.
- Scherer, E.M., Wang, Q.Q., Hay, A.G., Lemley, A.T. 2004.** The binary treatment of aqueous metribuzin using anodic Fenton treatment and biodegradation. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 47(2): 154-161.
- Scheuer, C., Wimmer, B., Bischof, H., Nguyen, L., Maguhn, J., Spitzauer, P., Kettrup, A., Wabner, D. 1995.** Oxidative decomposition of organic water pollutants with UV-activated hydrogen peroxide- determination of anionic products by ion chromatography. *J. Chromatogr. A*, 706(1-2): 253-258.
- Scheunert, I., Mansour, M., Dorfler, U., Schroll, R. 1993.** Fate of pendimethalin, carbofuran and diazinon under abiotic and biotic conditions. *Sci. Total Environ.*, 132(2-3): 361-369.
- Segura, C., Zaror, C., Mansilla, H.D., Mondaca, M.A. 2008.** Imidacloprid oxidation by photo-Fenton reaction. *J. Hazard. Mater.*, 150: 679-686.
- Shawaqfeh, A.T., Al Momani, F.A. 2010.** Photocatalytic treatment of water soluble pesticide by advanced oxidation technologies using UV light and solar energy. *Solar Energy*, 84: 1157-1165.
- Sheriff, M., Gehr, R. 2001.** Laboratory investigation of inorganic fouling of low pressure UV disinfection lamps. *Water Qual. Res. J. Canada*, 36 (1): 71-92.
- Siedlecka, E.M., Stepnowski, P. 2005.** Phenols degradation by fenton reaction in the presence of chlorides and sulfates. *Polish J. Environ. Studies*, 14(6): 823-828.
- Siedlecka, E.M., Wieckowska, A., Stepnowski, P. 2007.** Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent. *J. Hazard. Mater.*, 147: 497-502.

- Soler, J., Santos-Juanesa, L., Miró, P., Vicente, R., Arques, A., Amata, A.M. 2011.** Effect of organic species on the solar detoxification of water polluted with pesticides. *J. Hazard. Mater.*, 188: 181-187.
- Sun, Y.F., Pignatello, J.J. 1993a.** Activation of hydrogen peroxide by iron(III) chelates for abiotic degradation of herbicides and insecticides in water. *J. Agric. Food Chem.*, 41(2): 308-312.
- Sun, Y.F., Pignatello, J.J. 1993b.** Organic intermediates in the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . *J. Agric. Food Chem.*, 41(7): 1139-1142.
- Sun, Y.F., Pignatello, J.J. 1993c.** Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . *Environ. Sci. Technol.*, 27(2): 304-310.
- Sun, J.H., Sun, S.P., Fan, M.H., Guo, H.Q., Qiao, L.P., Sun, R.X. 2007.** A kinetic study on the degradation of *p*-nitroaniline by Fenton oxidation process. *J. Hazard. Mater.*, 148: 172-177.
- Tamimi, M., Qourzal, S., Barka, N., Assabbane, A., Ait-Ichou, Y. 2008.** Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. *Separation and Purification Technol.*, 61: 103-108.
- Tang, W.Z., Huang, C.P. 1996.** 2,4-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environ. Technol.*, 17(12): 1371-1378.
- Thacker, N.P., Vaidya, M.V., Sipani, M., Kalra, A., 1997.** Removal technology for pesticide contaminants in potable water. *J. Environ. Sci. Health Part B*, 32(4): 483-496.
- Tomasevic, A., Kiss, E., Petrovic, S., Mijin, D. 2010.** Study on the photocatalytic degradation of insecticide Methomyl in water, *Desalination*, 262: 228-234.
- Trapido, M., Hirvonen, A., Veressina, Y., Hentunen, J., Munter, R. 1997.** Ozonation, ozone/UV and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  degradation of chlorophenols. *Ozone Sci. Eng.*, 19(1): 75-96.
- Tsuda, T., Nakamura, T., Inoue, A., Tanaka, K. 2009.** Pesticides in water and sediment from littoral area of Lake Biwa. *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.*, 82: 683-689.
- Turgut, C., Atatanir, L., Mazmanci, B., Mazmanci, M.A., Henkelmann, B., Schramm, K-W. 2011.** The occurrence and environmental effect of persistent organic pollutants (POPs) in Taurus Mountains soils. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 19(2): 325-334.
- Üstün, G.E., Akal Solmaz, S.K., Birgül, A. 2007.** Regeneration of industrial district wastewater using a combination of Fenton process and ion Exchange – a case study. *Res. Conv. Recyc.*, 52: 425-440.
- Üstün, G.E., Akal Solmaz, S.K., Morsünbül, T., Azak, H.S. 2010.** Advanced oxidation and mineralization of 3-indole butyric acid (IBA) by Fenton and Fenton-like processes. *J. Hazard. Mater.*, 180: 508-513.
- Van der Bruggen, B., Schaep, J., Maes, W., Wilms, D., Vandecasteele, C. 1998.** Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters. *Desalination*, 117(1-3): 139-147.
- Van der Hoek, J.P., Hofman, J., Graveland, A. 1999.** The use of biological activated carbon filtration for the removal of natural organic matter and organic micropollutants from water. *Water Sci. Technol.*, 40(9): 257-264.
- Walling, C., Kato, S. 1971.** The oxidation of alcohols by Fenton's reagent : the effect of copper ion. *J. Am. Chem. Soc.*, 93: 275-281.
- Walling, C. 1975.** Fenton's Reagent Revisited, *Acc. Chem. Res.*, 8: 125-131.

- Wang, Q.Q., Lemley, A.T. 2001.** Kinetic model and optimization of 2,4-D degradation by anodic Fenton treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 35(22): 4509-4514.
- Wang, Q.Q., Lemley, A.T. 2002a.** Oxidation of carbaryl in aqueous solution by membrane anodic Fenton treatment. *J. Agric. Food Chem.*, 50(8): 2331-2337.
- Wang, Q.Q., Lemley, A.T. 2002b.** Oxidation of diazinon by anodic Fenton treatment. *Water Res.*, 36(13): 3237-3244.
- Wang, Q.Q., Lemley, A.T. 2003a.** Oxidative degradation and detoxification of aqueous carbofuran by membrane anodic Fenton treatment. *J. Hazard. Mater.*, 98(1-3): 241-255.
- Wang, Q.Q., Lemley, A.T. 2003b.** Competitive degradation and detoxification of carbamate insecticides by membrane anodic Fenton treatment. *J. Agric. Food Chem.*, 51(18): 5382-5390.
- Wang, Q.Q., Scherer, E.M., Lemley, A.T. 2004.** Metribuzin degradation by membrane anodic Fenton treatment and its interaction with ferric ion. *Environ. Sci. Technol.*, 38(4): 1221-1227.
- Wu, Y., Zhou, S., Qin, F., Ye, X., Zheng, K. 2010a.** Modelling physical and oxidative removal properties of Fenton process for treatment of landfill leachate using response surface methodology (RSM). *J. Hazard. Mater.*, 180: 456-465.
- Wu, Y., Zhou, S., Qin, F., Peng, H., Lai, Y., Lin, Y. 2010b.** Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation. *Process Safety and Environ. Protect.*, 88: 276-284.
- Wu, Y., Zhou, S., Ye, X., Zhao, R., Chen, D. 2011.** Oxidation and coagulation removal of humic acid using Fenton process. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 379: 151-156.
- Yalvaç, M., Avcı, E.D., Taner, F. 2004.** Göksu deltasında derin kuyu sularında Methamidophos'un araştırılması. *Türk Sucul Yaşam Dergisi*, 2 (2): 409-417.
- Yeh, R., Hung, Y., Liu, R., Chiu, H., Thomas, A. 2002.** Textile wastewater treatment with activated sludge and powdered activated carbon. *Int. J. Environ. Studies*, 59: 607-622.
- Ying-Shih, M., Chi-Fanga, S., Jih-Gaw, L. 2010.** Degradation of Carbofuran in aqueous solution by ultrasound and Fenton processes : effect of system parameters and kinetic study. *J.Hazard. Mater.*, 178: 320-325.
- Yonar, T., Yonar, G.K., Kestioglu, K., Azbar, N. 2005.** Decolorisation of textile effluent using homogeneous photochemical oxidation processes. *Color Technol.*, 121: 258-264.
- Yoon, J., Cho, S., Cho, Y., Kim, S. 1998.** The characteristics of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill leachate organics. *Water Sci. Technol.*, 38: 209-214.
- Yu, J.J. 2002.** Removal of organophosphate pesticides from wastewater by supercritical carbon dioxide extraction. *Water Res.*, 36(4): 1095-1101.
- Zapata, A., Velegraki, T., Sanchez-Perez, J.A., Mantzavinos, D., Maldonado, M.I., Malato, S. 2009a.** Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water : effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. *Appl. Catal. B : Environ.*, 88: 448-454.
- Zapata, A., Oller, I., Bizani, E., Sanchez-Perez, J.A., Maldonado, M.I., Malato, S. 2009b.** Evaluation of operational parameters involved in solar photo-Fenton degradation of a commercial pesticide mixture. *Catal. Today*, 144: 94-99.
- Zhang, H., Choi, H.J., Huang, C.P. 2005.** Optimization of Fenton Process for the Treatment of Landfill Leachate. *J. Hazard. Mater.*, 125: 166-174.

- Zhang, Y., Pagilla, K. 2010.** Treatment of Malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation. *Desalination*, 263: 36-40.
- Zimbron, J. A., Reardon, K.F. 2009.** Fenton's oxidation of pentachlorophenol. *Water Res.*, 43: 1831-1840.

## EKLER

**EK-1** . 01 Ocak 2009 tarihinden itibaren imalatı ve ithalatı yasaklanan pestisit bileşikleri

<b>Pestisit bileşigi</b>	<b>Pestisit bileşigi</b>
Alaklor	Ayminoktadin
Aldikarb	Norfulyurazon
Amitraz	Nuarimol
Amino asitlerin karışımı	Oksidemeton-metil
Bromofos	Ofuras
Bromofos-etil	Oksin-bakır
Bronopol	Oksikarboksin
Bromasil	Fosfamidon
Klorfenvinfos	Propoksür
Siyanitler	Protifos
Siyanazin	Protoat
Şinometionat	Piridafention
Dimetenamid	Permetrin
Dioksatyon	Fentoat
Diklofilyuanid	Primisülfuron
Difenzokuat	Pirazofos
Dimetipin	Ayzofenfos
1,3-Dikloropropen	TCMTB
Beta-sipermetrin	Diazafulyuron
Endosülfan	Diazopir
Etyofenkarb	Diometon
Etyon	Tiryazamat
Etoat-metil	Tiryazofos
Endotal	Tiriklorfon
EPTC	Tiralometrin
Etirimol	Tirimedlur
Fentin hidroksit	Tiridemorf
Formotyon	Setoksidim
Furatyokarb	Simazin
Fenpiklonil	Resmetrin
Flamprop-M	Kuayzalofof
Fuluzifop	Vinklozolayn
Fulubenzimin	Metabenziazayuron
Flusitrat	Metopren
Fluridon	Mefosfolan
Halfinproks	Monolinyuron
Hidroksi-MCPA	Mevinfos
Klorfenapir	



**EK 2. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) Literatür Araştırması**

<b>Pestisit adı</b>	<b>Sınıfı</b>	<b>Giderim Prosesi</b>	<b>Degradasyon Mineralizasyon çalışması</b>	<b>Kinetik çalışma</b>	<b>Literatür</b>
Alaklor	Klorlu Asetoanilid	TiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	+	+	Hincapie ve ark. 2006
		TiO <sub>2</sub> /UV	+	+	Sanches ve ark. 2010
		TiO <sub>2</sub> /UV (solar)	+	+	Hincapie ve ark. 2006 Lapertot ve ark. 2008 Marin ve ark. 2011
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	+	Sanches ve ark. 2010
		Fenton	+	-	Pratap ve Lemley 1994 Arnold ve ark. 1996
		Foto-Fenton	+	-	Lapertot ve ark. 2007 Martin ve ark. 2008
		Foto-Fenton benzeri	+	+	Hincapie ve ark. 2006
		Solar Foto-Fenton	+	+	Huston ve Pignatello 1999 Hincapie ve ark. 2005, 2006 Gernjak ve ark. 2006 Lapertot ve ark. 2006, 2008 Marin ve ark. 2011
		Foto-Fenton/O <sub>3</sub>	+	+	Farre ve ark. 2005
Elektro-Fenton	+	-	Pratap ve Lemley 1994		
Butaklor	Klorlu Asetoanilid	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	-	+	Benitez ve ark. 2004a
Metazaklor	Klorlu Asetoanilid	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	-	+	Hessler ve ark. 1993

**EK 2. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) Literatür Araştırması (devam)**

<b>Pestisit adı</b>	<b>Sınıfı</b>	<b>Giderim Prosesi</b>	<b>Degradasyon Mineralizasyon çalışması</b>	<b>Kinetik çalışma</b>	<b>Literatür</b>
Metolaklor	Klorlu Asetoanilid	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	-	+	Benitez ve ark. 2004a
		Fenton	+	-	Pratap ve Lemley 1994 Arnold ve ark. 1996
		Foto-Fenton	+	-	Pignatello ve Sun 1995 Huston ve Pignatello 1999
		Elektro-Fenton	+	-	Pratap ve Lemley 1998
		Foto elektro-Fenton	+	-	Pratap ve Lemley 1998
Propaklor	Klorlu Asetoanilid	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	-	+	Benitez ve ark. 2004a
Trifelyuralin	Dinitroanilin	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV			Chelma-Ayala ve ark. 2010
		Fe <sup>3+</sup> -şelat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	-	Sun ve Pignatello 1993a
		Anodik Fenton	+	-	Saltmiras ve Lemley 2001
Aldikarp	Karbamat	Fenton	-	+	Haag ve Yao 1992
		Foto-Fenton	+	-	Huston ve Pignatello 1999
Bendyokarp	Karbamat	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	-	Aaron ve Oturan 2001
		Foto-Fenton	+	-	Aaron ve Oturan 2001
		Elektro-Fenton	+	-	Aaron ve Oturan 2001
		Anodik Fenton	-	+	Wang ve Lemley 2003b
Karbaril	Karbamat	Fe <sup>3+</sup> -şelat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	-	Sun ve Pignatello 1993a
		Foto-Fenton	+	-	Martin ve ark. 2008, 2009
		Solar Foto-Fenton	+	-	Martin ve ark. 2009
		Anodik Fenton	+	+	Wang ve Lemley 2002a, 2003b
Karbitamid	Karbamat	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	-	Mansour ve ark. 1992

**EK 2. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) Literatür Araştırması (devam)**

<b>Pestisit adı</b>	<b>Sınıfı</b>	<b>Giderim Prosesi</b>	<b>Degradasyon Mineralizasyon çalışması</b>	<b>Kinetik çalışma</b>	<b>Literatür</b>
Karbofuran	Karbamat	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	+	Scheunert ve ark. 1993 Benitez ve ark. 1995
		Fenton	+	+	Benitez ve ark. 2002 Ying-Shih ve ark. 2010
		Foto-Fenton	+	-	Huston ve Pignatello 1999 Benitez ve ark. 2002
		Foto-Fenton benzeri	+	+	Lu ve ark. 2011
		Anodik Fenton	+	+	Wang ve Lemley 2003a
Dioksakarp	Karbamat	Anodik Fenton	-	+	Wang ve Lemley 2003b
EPTC	Karbamat	Fenton	+	-	Arnold ve ark. 1996
Fenobukarp	Karbamat	Anodik Fenton	-	+	Wang ve Lemley 2003b
Formetanat	Karbamat	TiO <sub>2</sub> /UV (solar)	+	-	Malato ve ark. 2002
		Solar Foto-Fenton	+	-	Fallmann ve ark. 1999a,b Malato ve ark. 2002
Metomil	Karbamat	TiO <sub>2</sub> /UV (solar)	+	-	Fernandez-Alba ve ark. 2002 Malato ve ark. 2002, 2003 Oller ve ark. 2006, 2007
		Fenton	+	+	Tamimi ve ark. 2008
		Foto-Fenton	+	+	Tamimi ve ark. 2008
		Solar Foto-Fenton	+	+	Fernandez-Alba ve ark. 2002 Malato ve ark. 2002, 2003 Oller ve ark. 2006, 2007 Zapata ve ark. 2009a,b

**EK 2. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) Literatür Araştırması (devam)**

<b>Pestisit adı</b>	<b>Sınıfı</b>	<b>Giderim Prosesi</b>	<b>Degradasyon Mineralizasyon çalışması</b>	<b>Kinetik çalışma</b>	<b>Literatür</b>
Oksamil	Karbamat	TiO <sub>2</sub> /UV (solar)	+	-	Blanco ve ark. 1999 Oller ve ark. 2006, 2007
		Fenton	-	+	Haag ve Yao 1992
		Solar Foto-Fenton	+	+	Fallmann ve ark. 1999a,b Oller ve ark. 2006, 2007 Zapata ve ark. 2009a,b
Promekarp	Karbamat	Anodik Fenton	-	+	Wang ve Lemley 2003b
Propamokarp	Karbamat	TiO <sub>2</sub> /UV (solar)	+	-	Blanco ve ark. 1999
		Solar Foto-Fenton	+	-	Fallmann ve ark. 1999a,b
Propam	Karbamat	Elektro-Fenton	+	+	Özcan ve ark. 2008, 2009
Propoksür	Karbamat	Fe <sup>3+</sup> -şelat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	-	Sun ve Pignatello 1993a
4-CPA	Klorofenoksi	Fenton	+	+	Kassinis ve ark. 2008
		Foto-Fenton	+	+	Kassinis ve ark. 2008
		Elektro-Fenton	+	-	Boye ve ark. 2002
		Foto elektro-Fenton	+	-	Boye ve ark. 2002
		Peroksi-koagülasyon	+	-	Brillas ve ark. 2003c
		Foto peroksi-koagülasyon	+	-	Brillas ve ark. 2003c
2,4-DP	Klorofenoksi	Elektro-Fenton	+	-	Oturan ve ark. 1999

**EK 2. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) Literatür Araştırması (devam)**

<b>Pestisit adı</b>	<b>Sınıfı</b>	<b>Giderim Prosesi</b>	<b>Degradasyon Mineralizasyon çalışması</b>	<b>Kinetik çalışma</b>	<b>Literatür</b>
2,4,5-T	Klorofenoksi	Fe <sup>3+</sup> -şelat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	-	Sun ve Pignatello 1993a
		Fenton benzeri	+	-	Pignatello 1992
		Foto-Fenton	+	-	Pignatello 1992
		Elektro-Fenton	+	-	Oturan ve ark. 1999 Boye ve ark. 2003b
		Foto elektro-Fenton	+	-	Boye ve ark. 2003b
		Peroksi-koagülasyon	+	-	Brillas ve ark. 2003b
		Foto peroksi-koagülasyon	+	-	Boye ve ark. 2003b
2,4-D	Klorofenoksi	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	+	Scheuer ve ark. 1995 Alfano ve ark. 2001
		Fe <sup>3+</sup> -şelat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	+	Sun ve Pignatello 1993b
		Fenton benzeri	+	+	Pignatello 1992 Kwan ve Chu 2003 Chu ve ark. 2004b
		Foto Fe <sup>3+</sup> -şelat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			Sun ve Pignatello 1993b,c Chu ve ark. 2004a Kwan ve Chu 2004 Paterlini ve Nogueira 2005
		Foto-Fenton	+	+	Pignatello 1992
		Elektro-Fenton	+	-	Oturan ve ark. 1999 Oturan 2000 Aaron ve Oturan 2001 Brillas ve ark. 2003a, 2004
		Anodik Fenton	+	+	Wang ve Lemley 2001
		Peroksi-koagülasyon			Brillas ve ark. 2003b

**EK 2. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) Literatür Araştırması (devam)**

<b>Pestisit adı</b>	<b>Sınıfı</b>	<b>Giderim Prosesi</b>	<b>Degradasyon Mineralizasyon çalışması</b>	<b>Kinetik çalışma</b>	<b>Literatür</b>
MCPA	Klorofenoksi	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	+	Benitez ve ark. 2004b
		Fenton	+	+	Kassinos ve ark. 2008
		Foto-Fenton	+	+	Kassinos ve ark. 2008
		Elektro-Fenton	+	-	Brillas ve ark. 2003d
		Foto elektro-Fenton	+	-	Brillas ve ark. 2003d
		Peroksi-koagülasyon	+	-	Boye ve ark. 2003a
		Foto peroksi-koagülasyon	+	-	Boye ve ark. 2003a
MCP	Klorofenoksi	Elektro-Fenton	+	-	Oturan ve ark. 1999
Klortalonil	Organoklor	Fenton-like	+	-	Park ve ark. 2002
		Foto-Fenton	+	-	Park ve ark. 2002
Klordan	Organoklor	Foto-Fenton	-	+	Haag ve Yao 1992
Dalapon	Organoklor	Foto-Fenton	-	+	Haag ve Yao 1992
DDT	Organoklor	Fenton	+	-	Barbusinski ve Filipek 2001
Dikamba	Organoklor	Foto-Fenton	+	-	Huston ve Pignatello 1999
		Elektro-Fenton	+	-	Brillas ve ark. 2003a
		Foto elektro-Fenton	+	-	Brillas ve ark. 2003a
		Peroksi-koagülasyon	+	-	Brillas ve ark. 2003b
Endrin	Organoklor	Fenton	-	+	Haag ve Yao 1992
		Foto-Fenton	-	+	Haag ve Yao 1992
Endosülfan	Organoklor	Solar Foto-Fenton	+	-	Fallmann ve ark. 1999a,b Blanco ve ark. 1999
Lindan	Organoklor	Fenton	+	+	Haag ve Yao 1992 Barbusinski ve Filipek 2001

**EK 2. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) Literatür Araştırması (devam)**

<b>Pestisit adı</b>	<b>Sınıfı</b>	<b>Giderim Prosesi</b>	<b>Degradasyon Mineralizasyon çalışması</b>	<b>Kinetik çalışma</b>	<b>Literatür</b>
Metoksiklor	Organoklor	Fenton	+	-	Barbusinski ve Filipek 2001
		Foto-Fenton	+	-	Huston ve Pignatello 1999
Pentaklorofenol	Organoklor	TiO <sub>2</sub> /UV	+	+	Sanches ve ark. 2010
		TiO <sub>2</sub> /UV (solar)	+	-	Lapertot ve ark. 2008
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	+	Trapido ve ark. 1997 Sanches ve ark. 2010
		Fenton	+	+	Lee ve Carberry 1992 Zimbron ve Reardon 2009
		Foto-Fenton	+	-	Engwall ve ark. 1999 Fukushima ve Tatsumi 2001 Hincapie ve ark. 2005
		Solar Foto-Fenton	+	-	Lapertot ve ark. 2008
		Foto-Fenton/O <sub>3</sub>	+	+	Farre ve ark. 2005
		Elektro-Fenton	+	+	Oturan ve ark. 2001
Telon	Organoklor	TiO <sub>2</sub> /UV (solar)	+	+	Oller ve ark. 2006
		Solar Foto-Fenton	+	+	Oller ve ark. 2006
Toksafen	Organoklor	Fenton	-	+	Haag ve Yao 1992
Asefat	Organofosfat	Fenton	+	-	Yu 2002
Azinfos-metil	Organofosfat	Foto-Fenton	+	+	Huston ve Pignatello 1999

**EK 2. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) Literatür Araştırması (devam)**

<b>Pestisit adı</b>	<b>Sınıfı</b>	<b>Giderim Prosesi</b>	<b>Degradasyon Mineralizasyon çalışması</b>	<b>Kinetik çalışma</b>	<b>Literatür</b>
Klorfenvinfos	Organofosfat	TiO <sub>2</sub> /UV (solar)	+	+	Lapertot ve ark. 2008
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	-	Kowalska ve ark. 2004
		Fenton	+	-	Barbusinski ve Filipek 2001
		Foto-Fenton	+	-	Lapertot ve ark. 2007
		Solar Foto-Fenton	+	-	Hincapie ve ark. 2005 Lapertot ve ark. 2006, 2008 Klamerth ve ark. 2009
		Foto-Fenton/O <sub>3</sub>	+	-	Farre ve ark. 2005
Klorprifos	Organofosfat	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	-	Murillo ve ark. 2010
		TiO <sub>2</sub> /UV	+	-	Murillo ve ark. 2010
		Fenton	+	-	Yu 2002
		Solar Foto-Fenton	+	-	Murillo ve ark. 2010
		Foto-Fenton benzeri	+	-	Murillo ve ark. 2010
Dayzanon	Organofosfat	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	-	Doong ve Chang 1998 Badawy ve ark. 2006
		Fenton	+	-	Doong ve Chang 1998
		Foto-Fenton	+	-	Doong ve Chang 1998 Badawy ve ark. 2006
		Fe <sup>0</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	-	Doong ve Chang 1998
		Anodik Fenton	+	+	Wang ve Lemley 2002b
Diklorvos	Organofosfat	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	-	Nitoi ve ark. 2001
		Fenton	+	+	Lu ve ark. 1997, 1999 Evgenidou ve ark. 2004
		Fenton benzeri	+	+	Evgenidou ve ark. 2004
		Foto-Fenton benzeri	+	+	Evgenidou ve ark. 2004



**EK 2. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) Literatür Araştırması (devam)**

<b>Pestisit adı</b>	<b>Sınıfı</b>	<b>Giderim Prosesi</b>	<b>Degradasyon Mineralizasyon çalışması</b>	<b>Kinetik çalışma</b>	<b>Literatür</b>
Dimetoat	Organofosfat	TiO <sub>2</sub> /UV	+	-	Chen ve ark. 2007, 2010
		TiO <sub>2</sub> /UV (solar)	+	+	Oller ve ark. 2006, 2007 Marin ve ark. 2011
		Fenton	+	+	Evgenidou ve ark. 2004, 2007
		Fenton benzeri	+	+	Evgenidou ve ark. 2004, 2007
		Foto-Fenton	+	+	Evgenidou ve ark. 2004, 2007 Martin ve ark. 2008, 2009
		Solar Foto-Fenton	+	+	Oller ve ark. 2006, 2007 Zapata ve ark. 2009a,b Martin ve ark. 2009 Marin ve ark. 2011
		Foto-Fenton Like	+	+	Evgenidou ve ark. 2004, 2007
Disülfoton	Organofosfat	Foto-Fenton	+	-	Huston ve Pignatello 1999
Edifenfos	Organofosfat	Fenton	+	-	Yu 2002
EPN	Organofosfat	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	-	Doong ve Chang 1998
		Fenton	+	-	Doong ve Chang 1998
		Foto-Fenton	+	-	Doong ve Chang 1998
		Fe <sup>0</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	-	Doong ve Chang 1998
Fenitrotyon	Organofosfat	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	+	Kowalska ve ark. 2004 Badawy ve ark. 2006
		Fenton	+	-	Barbusinski ve Filipek 2001 Kassinis ve ark. 2008, 2009
		Foto-Fenton	+	+	Derbalah ve ark. 2004 Badawy ve ark. 2006 Kassinis ve ark. 2008, 2009

**EK 2. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) Literatür Araştırması (devam)**

<b>Pestisit adı</b>	<b>Sınıfı</b>	<b>Giderim Prosesi</b>	<b>Degradasyon Mineralizasyon çalışması</b>	<b>Kinetik çalışma</b>	<b>Literatür</b>
Glifoset	Organofosfat	Foto-Fenton	+	+	Haag ve Yao 1992 Huston ve Pignatello 1999
Malatyon	Organofosfat	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	-	Doong ve Chang 1998
		Fenton	+	-	Dowling ve Lemley 1995 Doong ve Chang 1998
		Foto-Fenton	+	-	Doong ve Chang 1998 Huston ve Pignatello 1999 Zhang ve Pagilla 2010
		Fe <sup>0</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	-	Doong ve Chang 1998
		Elektro-Fenton	+	-	Guivarch ve ark. 2003
		Foto elektro-Fenton	+	-	Roe ve Lemley 1997
Metamidofos	Organofosfat	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	-	Doong ve Chang 1998
		Fenton	+	-	Dowling ve Lemley 1995 Yu 2002
		Foto-Fenton	+	-	Doong ve Chang 1998 Fallmann ve ark. 1999a,b
		Fe <sup>0</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	-	Doong ve Chang 1998
Metidatyon	Organofosfat	TiO <sub>2</sub> /UV (solar)	+	+	Marin ve ark. 2011
		Foto-Fenton	+	-	Martin ve ark. 2008, 2009
		Solar Foto-Fenton	+	+	Martin ve ark. 2008, 2009 Marin ve ark. 2011

**EK 2. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) Literatür Araştırması (devam)**

<b>Pestisit adı</b>	<b>Sınıfı</b>	<b>Giderim Prosesi</b>	<b>Degradasyon Mineralizasyon çalışması</b>	<b>Kinetik çalışma</b>	<b>Literatür</b>
Metil-paratyon	Organofosfat	Fenton	+	-	Dowling ve Lemley 1995
		Foto-Fenton	+	+	Pignatello ve Sun 1995 Evgenidou ve ark. 2007
		Foto-Fenton benzeri	+	+	Evgenidou ve ark. 2007 Diagne ve ark. 2009
		Foto elektro-Fenton	+	-	Roe ve Lemley 1997
Monokrotofos	Organofosfat	O <sub>3</sub>	+	-	Ku ve ark. 1998
		O <sub>3</sub> /UV	+	-	Ku ve ark. 2000
		TiO <sub>2</sub> /UV	+	-	Hua ve ark. 1995 Ku ve Jung 1998 Avasarala ve ark. 2011
		Sono-TiO <sub>2</sub> /UV	+	-	Madhavan ve ark. 2010
Oksidemeton-metil	Organofosfat	Solar Foto-Fenton	+	-	Martin ve ark. 2008, 2009
Paratyon	Organofosfat	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	-	Chen ve ark. 1998
		TiO <sub>2</sub> /UV	+	-	Chen ve ark. 1998
		TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	-	Chen ve ark. 1998
		Fenton	+	+	Fan ve ark. 2011
		Elektro-Fenton	+	-	Guivarch ve ark. 2003
Forat	Organofosfat	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	-	Doong ve Chang 1998
		Fenton	+	-	Doong ve Chang 1998
		Foto-Fenton	+	-	Doong ve Chang 1998
		Fe <sup>0</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	-	Doong ve Chang 1998
Profenfos	Organofosfat	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	+	Badawy ve ark. 2006
		Foto-Fenton	+	+	Badawy ve ark. 2006

**EK 2. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) Literatür Araştırması (devam)**

<b>Pestisit adı</b>	<b>Sınıfı</b>	<b>Giderim Prosesi</b>	<b>Degradasyon Mineralizasyon çalışması</b>	<b>Kinetik çalışma</b>	<b>Literatür</b>
Triazofos	Organofosfat	Fenton	+	-	Li ve ark. 2009
		Foto-Fenton	+	-	Lin ve ark. 2004
		Solar Foto-Fenton	+	-	Lin ve ark. 2004
Dikuat	Bipiridilyum	Fenton	-	+	Haag ve Yao 1992
Imidakloprit	Klor-nikotinil	TiO <sub>2</sub> /UV	+	+	Fallmann ve ark. 1999a,b Malato ve ark. 2001 Kitsiou ve ark. 2009
		Foto-Fenton	+	+	Segura ve ark. 2008 Kitsiou ve ark. 2009
		Solar Foto-Fenton	+	+	Fallmann ve ark. 1999a,b Malato ve ark. 2001 Zapata ve ark. 2009a,b Kitsiou ve ark. 2009
		Elektro-Fenton	+	-	Pratap ve Lemley 1994
Pikloram	Piridin	Fenton	+	+	Haag ve Yao 1992 Pratap ve Lemley 1994
		Fe <sup>3+</sup> -chelat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	-	Sun ve Pignatello 1993a
		Foto-Fenton	+	-	Huston ve Pignatello 1999
		Elektro-Fenton	+	-	Pratap ve Lemley 1994

**EK 2. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) Literatür Araştırması (devam)**

<b>Pestisit adı</b>	<b>Sınıfı</b>	<b>Giderim Prosesi</b>	<b>Degradasyon Mineralizasyon çalışması</b>	<b>Kinetik çalışma</b>	<b>Literatür</b>
Pirimetaniil	Pirimidin	TiO <sub>2</sub> /UV (solar)	+	+	Oller ve ark. 2006, 2007 Marin ve ark. 2011
		Foto-Fenton	+	-	Fallmann ve ark. 1999a,b Blanco ve ark. 1999 Martin ve ark. 2008
		Solar Foto-Fenton	+	+	Oller ve ark. 2006, 2007 Zapata ve ark. 2009a,b Marin ve ark. 2011
Siyanazin	Triazin	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	+	Benitez ve ark. 1995
		Fenton	+	-	Pratap ve Lemley 1994 Arnold ve ark. 1996
		Elektro-Fenton	+	-	Pratap ve Lemley 1994
Simazin	Triazin	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	+	Beltran ve ark. 2000
		Fenton	+	-	Çatalkaya ve Kargı 2009
		Foto-Fenton	+	+	Haag ve Yao 1992 Huston ve Pignatello 1999
Metribuzin	Triazinon	Anodik Fenton	+	+	Scherer ve ark. 2004 Wang ve ark. 2004
Imazapir	Imidazolinon	Fenton	+	+	Kaichouh ve ark. 2004
		Foto-Fenton	+	+	Kaichouh ve ark. 2004
		Elektro-Fenton	+	+	Kaichouh ve ark. 2004

**EK 2. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) Literatür Araştırması (devam)**

<b>Pestisit adı</b>	<b>Sınıfı</b>	<b>Giderim Prosesi</b>	<b>Degradasyon Mineralizasyon çalışması</b>	<b>Kinetik çalışma</b>	<b>Literatür</b>
Atrazin	Triazin	TiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	+	+	Hincapie ve ark. 2006
		TiO <sub>2</sub> /UV	+	+	Sanches ve ark. 2010
		TiO <sub>2</sub> /UV (solar)	+	+	Hincapie ve ark. 2006 Lapertot ve ark. 2008
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	+	Beltran ve ark. 1993 Hessler ve ark. 1993 Prados ve ark. 1995 Sanches ve ar. 2010
		Fe <sup>3+</sup> -chelat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	+	Sun ve Pignatello 1993a Rivas ve ark. 2002
		Fenton	+	+	Arnold ve ark. 1995, 1996 Chan ve Chu 2003a,b Kassinis ve ark. 2008, 2009
		Foto-Fenton	+	+	Haag ve Yao 1992 Balmer ve Sulzberger 1999 Huston ve Pignatello 1999 McMartin ve ark. 2003 Hincapie ve ark. 2005, 2006 Lapertot ve ark. 2007 Kassinis ve ark. 2008, 2009
		Solar Foto-Fenton	+	-	Lapertot ve ark. 2006, 2008
		Foto-Fenton benzeri	+	+	Hincapie ve ark. 2006
		Foto-Fenton/O <sub>3</sub>	+	-	Farre ve ark. 2005
		Anodik Fenton	+	-	Saltmiras ve Lemley 2002
Foto elektro-Fenton	+	-	Pratap ve Lemley 1998		

**EK 2. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) Literatür Araştırması (devam)**

<b>Pestisit adı</b>	<b>Sınıfı</b>	<b>Giderim Prosesi</b>	<b>Degradasyon Mineralizasyon çalışması</b>	<b>Kinetik çalışma</b>	<b>Literatür</b>
Diuron	Fenilüre	TiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	+	+	Hincapie ve ark. 2006
		TiO <sub>2</sub> /UV	+	+	Sanches ve ark. 2010
		TiO <sub>2</sub> /UV (solar)	+	+	Malato ve ark. 2002, 2003 Hincapie ve ark. 2006 Lapertot ve ark. 2008
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	+	Sanches ve ark. 2010
		Fenton	+	-	Çatalkaya ve Kargı 2007
		Foto-Fenton	+	-	Paterlini ve Nogueira 2005 Farre ve ark. 2007 Lapertot ve ark. 2007 Oturam ve ark. 2011
		Foto-Fenton benzeri	+	+	Hincapie ve ark. 2006
		Foto-Fenton/O <sub>3</sub>	+	-	Farre ve ark. 2005
		Solar Foto-Fenton	+	+	Malato ve ark. 2002, 2003 Hincapie ve ark. 2005, 2006 Lapertot ve ark. 2006, 2008 Farre ve ark. 2008
		Elektro-Fenton			Edelahi ve ark. 2004 Oturam ve ark. 2011
Fenuron	Fenilüre	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	+	Acero ve ark. 2002
		Fenton	+	+	Acero ve ark. 2002
		Foto-Fenton	+	+	Acero ve ark. 2002
Metoksiyuron	Fenilüre	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	-	Mansour ve ark. 1992
Metobromyuron	Fenilüre	Foto-Fenton	+	-	Parra ve ark. 2000

**EK 2. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) Literatür Araştırması (devam)**

<b>Pestisit adı</b>	<b>Sınıfı</b>	<b>Giderim Prosesi</b>	<b>Degradasyon Mineralizasyon çalışması</b>	<b>Kinetik çalışma</b>	<b>Literatür</b>
Isoprotiyuron	Fenilüre	TiO <sub>2</sub> /UV (solar)	+	-	Lapertot ve ark. 2008
		Foto-Fenton	+	-	Parra ve ark. 2000 Hincapie ve ark. 2005 Lapertot ve ark. 2007
		Solar Foto-Fenton	+	-	Lapertot ve ark. 2006, 2008
		Foto-Fenton/O <sub>3</sub>	+	-	Farre ve ark. 2005
Linyuron	Fenilüre	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	-	Barlas 2000
		Fenton	+	-	Barlas 2000
		Foto-Fenton	+	-	Farre ve ark. 2007
		Solar Foto-Fenton	+	-	Farre ve ark. 2008
Monolinyuron	Fenilüre	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	-	Barlas 2000
		Fenton	+	-	Barlas 2000
Lufenyuron	Benzoilüre	Solar Foto-Fenton	+	-	Fallmann ve ark. 1999a,b Blanco ve ark. 1999
Akrinatriin	Piretroid	Foto-Fenton	+	-	Fallmann ve ark. 1999a,b
Kaptan	Fitalimid	Foto-Fenton	+	-	Huston ve Pignatello 1999
Amitrol	Heterosilik	Elektro-Fenton	+	+	Pozzo ve ark. 2005
		Anodik Fenton	+	+	Pozzo ve ark. 2005
Mezotrin	Triketon	Fenton	+	+	Bensalah ve ark. 2011
Bromoksinil	Fenolik benzonitril	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	+	Chelma-Ayala ve ark. 2010
Abamektin		Foto-Fenton	+	-	Fallmann ve ark. 1999a,b
Simoksanil		TiO <sub>2</sub> /UV (solar)	+	+	Oller ve ark. 2006, 2007
		Solar Foto-Fenton	+	+	Oller ve ark. 2006, 2007



**EK-3.** DMT ile Fenton prosesi bağımlı değişkenlere ait deneysel (D) ve öngörülen (Ö) veriler (pH=3)

DMT ile Fenton reaksiyonu					DMT ayrışma verimi y <sub>1</sub> (%)		Δ TOK y <sub>2</sub> (mg/L)	
No	DMT (mM)	Fe(II) (mM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Süre (dk)	D	Ö	D	Ö
1	0,027	0,02	0,10	20	69	68	0,6	0,8
2	0,072	0,02	0,10	20	53	51	1,1	1,5
3	0,027	0,04	0,10	20	83	84	0,9	1,1
4	0,072	0,04	0,10	20	68	67	1,7	1,8
5	0,027	0,02	0,20	20	62	65	0,8	0,9
6	0,072	0,02	0,20	20	48	46	1,0	1,2
7	0,027	0,04	0,20	20	79	82	1,2	1,3
8	0,072	0,04	0,20	20	61	63	1,6	1,6
9	0,027	0,02	0,10	50	80	77	0,7	1,0
10	0,072	0,02	0,10	50	64	59	1,6	1,9
11	0,027	0,04	0,10	50	88	87	1,0	1,1
12	0,072	0,04	0,10	50	72	69	1,7	1,9
13	0,027	0,02	0,20	50	78	76	0,9	1,2
14	0,072	0,02	0,20	50	57	55	1,6	1,7
15	0,027	0,04	0,20	50	86	87	1,4	1,4
16	0,072	0,04	0,20	50	68	66	1,6	1,8
17	0,005	0,03	0,15	35	100	98	0,8	0,5
18	0,094	0,03	0,15	35	56	61	2,1	1,7
19	0,049	0,01	0,15	35	43	48	1,7	1,1
20	0,049	0,05	0,15	35	77	75	1,6	1,5
21	0,049	0,03	0,05	35	64	70	1,8	1,3
22	0,049	0,03	0,25	35	65	64	1,5	1,3
23	0,049	0,03	0,15	5	63	61	1,8	1,5
24	0,049	0,03	0,15	65	68	74	2,4	2,0
25	0,049	0,03	0,15	35	65	66	2,2	2,2
26	0,049	0,03	0,15	35	66	66	2,2	2,2
27	0,049	0,03	0,15	35	66	66	2,2	2,2
28	0,049	0,03	0,15	35	67	66	2,2	2,2
29	0,049	0,03	0,15	35	66	66	2,2	2,2
30	0,049	0,03	0,15	35	65	66	2,2	2,2

**EK-4. DMT ile Fenton prosesi DMT ayrışma verimi ( $y_1$ ) için varyans analizi**

Kaynak	Karelerin toplamı	df	Ort. kare	F-değeri	p-değeri
Model ( $y_1$ )	3930,35	14	280,74	20,41	< 0,0001
$x_1$	2073,90	1	2073,90	150,74	< 0,0001
$x_2$	1084,07	1	1084,07	78,80	< 0,0001
$x_3$	50,75	1	50,75	3,69	0,0740
$x_4$	266,00	1	266,00	19,33	0,0005
$x_1x_2$	0,02	1	0,02	0,001	0,9736
$x_1x_3$	5,88	1	5,88	0,43	0,5231
$x_1x_4$	2,81	1	2,81	0,20	0,6580
$x_2x_3$	1,76	1	1,76	0,13	0,7259
$x_2x_4$	36,30	1	36,30	2,64	0,1251
$x_3x_4$	3,15	1	3,15	0,23	0,6392
$x_1^2$	333,01	1	333,01	24,20	0,0002
$x_2^2$	33,38	1	33,38	2,43	0,1402
$x_3^2$	1,20	1	1,20	0,09	0,7716
$x_4^2$	5,48	1	5,48	0,40	0,5376
Kalıntı	206,37	15	13,76		
Uyumsuzluk	203,96	10	20,40		
Saf hata	2,41	5	0,48		
Genel toplam	4136,71	29			
$R^2$	0,95				

**EK-5.** DMT ile Fenton prosesi  $\Delta$  TOK konsantrasyonu ( $y_2$ ) için varyans analizi

Kaynak	Karelerin toplamı	df	Ort. kare	F-değeri	p-değeri
Model ( $y_2$ )	6,55	14	0,47	3,99	0,0058
$x_1$	2,04	1	2,04	17,41	0,0008
$x_2$	0,28	1	0,28	2,40	0,1420
$x_3$	0,002	1	0,002	0,014	0,9067
$x_4$	0,33	1	0,33	2,79	0,1159
$x_1x_2$	0,003	1	0,003	0,02	0,8859
$x_1x_3$	0,12	1	0,12	1,04	0,3230
$x_1x_4$	0,02	1	0,02	0,19	0,6676
$x_2x_3$	0,003	1	0,003	0,02	0,8859
$x_2x_4$	0,06	1	0,06	0,53	0,4766
$x_3x_4$	0,003	1	0,003	0,02	0,8859
$x_1^2$	2,01	1	2,01	17,16	0,0009
$x_2^2$	1,34	1	1,34	11,41	0,0041
$x_3^2$	1,34	1	1,34	11,41	0,0041
$x_4^2$	0,32	1	0,32	2,74	0,1183
Kalıntı	1,76	15	0,12		
Uyumsuzluk	1,76	10	0,18		
Saf hata	0,00	5	0,00		
Genel toplam	8,31	29			
$R^2$	0,80				

**EK-6.** DMT'nin Fenton reaksiyonu süresince ölçülen konsantrasyonlar ve ayrışma/giderim verimleri (DMT=10 mg/L (0,045 mM), TOK=6,5 mg/L, Fe(II)=4,2 mg/L (0,075 mM), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=7,7 mg/L (0,225 mM), pH=3)

t (dk)	DMT (%)	TOK (%)	Δ TOK (mg/L)	Fe(II) (mg/L)	Fe(II) (%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)
0				4,2		7,7		< 0,1	< 0,1
1	77			1,3	70	4,6	41	0,2	0,4
5	87	9	0,6	0,8	82	1,4	82	0,6	0,4
10	94			0,4	90	0,3	96		
15		15	1,0					0,6	0,5
30	96	20	1,3	0,3	93	0,1	98	0,6	1,0
60	98	22	1,4	0,2	96	< 0,1	> 99	0,6	1,3
120	100	22	1,4	< 0,1	> 98	< 0,1	> 99	0,6	1,3

**EK-7.** DMT ile Fenton benzeri prosesi bağımlı değişkenlere ait deneysel (D) ve öngörülen (Ö) veriler (pH=3)

DMT ile Fenton benzeri reaksiyon					DMT ayrışma verimi y <sub>1</sub> (%)		Δ TOK y <sub>2</sub> (mg/L)	
No	DMT (mM)	Fe(III) (mM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Süre (dk)	D	Ö	D	Ö
1	0,027	0,02	0,1	20	52	58	0,2	0,3
2	0,072	0,02	0,1	20	43	39	1,0	0,9
3	0,027	0,04	0,1	20	60	62	0,5	0,8
4	0,072	0,04	0,1	20	55	53	1,4	1,4
5	0,027	0,02	0,2	20	62	64	0,4	0,5
6	0,072	0,02	0,2	20	40	39	0,8	0,8
7	0,027	0,04	0,2	20	53	60	0,4	0,7
8	0,072	0,04	0,2	20	46	44	1,0	1,1
9	0,027	0,02	0,1	50	59	62	0,4	0,5
10	0,072	0,02	0,1	50	46	41	1,5	1,5
11	0,027	0,04	0,1	50	64	68	0,5	0,7
12	0,072	0,04	0,1	50	55	55	1,6	1,7
13	0,027	0,02	0,2	50	66	70	0,8	1,0
14	0,072	0,02	0,2	50	43	42	1,8	1,7
15	0,027	0,04	0,2	50	61	67	0,6	0,9
16	0,072	0,04	0,2	50	52	49	1,5	1,6
17	0,005	0,03	0,15	35	100	85	0,6	0,0
18	0,094	0,03	0,15	35	36	47	1,1	1,3
19	0,049	0,01	0,15	35	43	43	0,7	0,7
20	0,049	0,05	0,15	35	58	54	1,5	1,1
21	0,049	0,03	0,05	35	52	52	1,2	1,1
22	0,049	0,03	0,25	35	55	51	1,4	1,2
23	0,049	0,03	0,15	5	50	49	1,2	1,0
24	0,049	0,03	0,15	65	60	58	1,9	1,7
25	0,049	0,03	0,15	35	57	55	1,7	1,7
26	0,049	0,03	0,15	35	56	55	1,7	1,7
27	0,049	0,03	0,15	35	58	55	1,7	1,7
28	0,049	0,03	0,15	35	56	55	1,7	1,7
29	0,049	0,03	0,15	35	57	55	1,7	1,7
30	0,049	0,03	0,15	35	56	55	1,7	1,7

**EK-8.** DMT ile Fenton benzeri proses DMT ayrışma verimi ( $y_1$ ) için varyans analizi

Kaynak	Karelerin toplamı	df	Ort. kare	F-değeri	p-değeri
Model ( $y_1$ )	2967,23	14	211,94	4,29	0,0041
$x_1$	2107,50	1	2107,50	42,71	< 0,0001
$x_2$	177,67	1	177,67	3,60	0,0772
$x_3$	1,65	1	1,65	0,03	0,8572
$x_4$	121,05	1	121,05	2,45	0,1382
$x_1x_2$	84,18	1	84,18	1,71	0,2112
$x_1x_3$	41,93	1	41,93	0,85	0,3713
$x_1x_4$	7,98	1	7,98	0,16	0,6933
$x_2x_3$	62,02	1	65,02	1,26	0,2799
$x_2x_4$	0,23	1	0,23	0,005	0,9470
$x_3x_4$	2,98	1	2,98	0,06	0,8094
$x_1^2$	205,08	1	205,08	4,16	0,0500
$x_2^2$	77,24	1	77,24	1,57	0,2301
$x_3^2$	20,55	1	20,55	0,42	0,5285
$x_4^2$	5,95	1	5,95	0,12	0,7333
Kalıntı	740,25	15	49,35		
Uyumsuzluk	637,42	10	63,74		
Saf hata	102,83	5	20,57		
Genel toplam	3707,47	29			
$R^2$	0,80				

**EK-9.** DMT ile Fenton benzeri proses  $\Delta$  TOK konsantrasyonu ( $y_2$ ) için varyans analizi

Kaynak	Karelerin toplamı	df	Ort. kare	F-değeri	p-değeri
Model ( $y_2$ )	6,90	14	0,49	6,52	0,0004
$x_1$	2,54	1	2,54	33,53	< 0,0001
$x_2$	0,20	1	0,20	2,67	0,1232
$x_3$	0,01	1	0,01	0,20	0,6624
$x_4$	0,81	1	0,81	10,67	0,0052
$x_1x_2$	0,00	1	0,00	0,03	0,8581
$x_1x_3$	0,06	1	0,06	0,83	0,3776
$x_1x_4$	0,12	1	0,12	1,62	0,2224
$x_2x_3$	0,09	1	0,09	1,19	0,2925
$x_2x_4$	0,09	1	0,09	1,19	0,2925
$x_3x_4$	0,09	1	0,09	1,19	0,2925
$x_1^2$	1,89	1	1,89	25,00	0,0002
$x_2^2$	1,10	1	1,10	14,51	0,0017
$x_3^2$	0,62	1	0,62	8,16	0,0120
$x_4^2$	0,21	1	0,21	2,78	0,1163
Kalıntı	1,13	15	0,08		
Uyumsuzluk	1,13	10	0,11		
Saf hata	0,00	5	0,00		
Genel toplam	8,03	29			
$R^2$	0,86				

**EK-10.** DMT'nin Fenton benzeri reaksiyonu süresince ölçülen konsantrasyonlar ve ayrışma/giderim verimleri (DMT=10 mg/L (0,045 mM), TOK=6,9 mg/L, Fe(III)=11,8 mg/L (0,21 mM), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=22,4 mg/L (0,66 mM), pH=3)

t (dk)	DMT (%)	TOK (%)	Δ TOK (mg/L)	Fe(II) (mg/L)	Fe(II) (%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)
0				0,0		22,4		< 0,1	< 0,1
1	37			0,2	+ 2	21,4	5	0,3	0,4
5	43	4	0,5	0,3	+ 3	21,0	6	0,5	0,6
10		17	1,2	0,4	+ 3				
15	56	23	1,6	0,5	+ 4	20,6	8		
30	66	24	1,7	0,5	+ 4	20,1	10	2,0	
60	83	24	1,7	0,4	- 11	18,4	18	2,2	1,5
120	94	26	1,8	0,3	- 28	16,7	26	2,3	2,5



**EK-11.** MCP ile Fenton prosesi bağımlı değişkenlere ait deneysel (D) ve öngörülen (Ö) veriler (pH=3)

No	MCP ile Fenton reaksiyonu				MCP ayrışma verimi y <sub>1</sub> (%)		Δ TOK y <sub>2</sub> (mg/L)	
	MCP (mM)	Fe(II) (mM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Süre (dk)	D	Ö	D	Ö
1	0,027	0,02	0,10	20	69	66	2,6	4,2
2	0,072	0,02	0,10	20	57	52	1,5	2,7
3	0,027	0,04	0,10	20	82	84	3,3	4,5
4	0,072	0,04	0,10	20	68	66	2,6	3,5
5	0,027	0,02	0,20	20	62	64	2,9	3,4
6	0,072	0,02	0,20	20	48	46	2,5	4,1
7	0,027	0,04	0,20	20	80	80	3,1	3,5
8	0,072	0,04	0,20	20	57	58	3,2	4,7
9	0,027	0,02	0,10	50	75	72	3,5	4,1
10	0,072	0,02	0,10	50	59	56	1,9	3,1
11	0,027	0,04	0,10	50	86	85	4,9	4,9
12	0,072	0,04	0,10	50	69	65	2,9	4,5
13	0,027	0,02	0,20	50	75	74	3,3	4,0
14	0,072	0,02	0,20	50	57	54	4,3	5,2
15	0,027	0,04	0,20	50	82	85	3,7	4,5
16	0,072	0,04	0,20	50	62	61	6,2	6,3
17	0,005	0,03	0,15	35	100	98	3,0	2,0
18	0,094	0,03	0,15	35	53	61	5,0	2,3
19	0,049	0,01	0,15	35	41	48	6,3	4,0
20	0,049	0,05	0,15	35	74	73	6,8	5,4
21	0,049	0,03	0,05	35	57	64	6,5	4,2
22	0,049	0,03	0,25	35	60	58	6,7	5,3
23	0,049	0,03	0,15	5	60	62	7,0	4,4
24	0,049	0,03	0,15	65	67	71	7,0	5,9
25	0,049	0,03	0,15	35	64	64	7,0	7,0
26	0,049	0,03	0,15	35	64	64	7,0	7,0
27	0,049	0,03	0,15	35	64	64	7,0	7,0
28	0,049	0,03	0,15	35	64	64	7,0	7,0
29	0,049	0,03	0,15	35	64	64	7,0	7,0
30	0,049	0,03	0,15	35	64	64	7,0	7,0

**EK-12.** MCP ile Fenton prosesi MCP ayrışma verimi ( $y_1$ ) için varyans analizi

Kaynak	Karelerin toplamı	df	Ort. kare	F-değeri	p-değeri
Model ( $y_1$ )	3821,44	14	272,96	15,23	< 0,0001
$x_1$	2111,25	1	2111,25	117,78	< 0,0001
$x_2$	943,76	1	943,76	52,65	< 0,0001
$x_3$	56,73	1	56,73	3,17	0,0955
$x_4$	132,07	1	132,07	7,37	0,0160
$x_1x_2$	15,02	1	15,02	0,84	0,3745
$x_1x_3$	13,88	1	13,88	0,77	0,3928
$x_1x_4$	3,15	1	3,15	0,18	0,6810
$x_2x_3$	3,15	1	3,15	0,18	0,6810
$x_2x_4$	21,39	1	21,39	1,19	0,2919
$x_3x_4$	15,41	1	15,41	0,86	0,3686
$x_1^2$	410,75	1	410,75	22,91	0,0002
$x_2^2$	20,65	1	20,65	1,15	0,3001
$x_3^2$	14,13	1	14,13	0,79	0,3887
$x_4^2$	11,40	1	11,40	0,64	0,4375
Kalıntı	268,88	15	17,93		
Uyumsuzluk	268,58	10	26,86		
Saf hata	0,30	5	0,06		
Genel toplam	4090,31	29			
$R^2$	0,93				

**EK-13.** MCP ile Fenton prosesi  $\Delta$  TOK konsantrasyonu ( $y_2$ ) için varyans analizi

Kaynak	Karelerin toplamı	df	Ort. kare	F-değeri	p-değeri
Model ( $y_2$ )	63,07	14	4,51	1,40	0,2616
$x_1$	0,13	1	0,13	0,04	0,8403
$x_2$	2,94	1	2,94	0,92	0,3539
$x_3$	1,71	1	1,71	0,53	0,4773
$x_4$	3,38	1	3,38	1,05	0,3216
$x_1x_2$	0,25	1	0,25	0,08	0,7841
$x_1x_3$	4,62	1	4,62	1,44	0,2489
$x_1x_4$	0,25	1	0,25	0,08	0,7841
$x_2x_3$	0,06	1	0,06	0,02	0,8909
$x_2x_4$	0,25	1	0,25	0,08	0,7841
$x_3x_4$	0,42	1	0,42	0,13	0,7219
$x_1^2$	40,19	1	40,19	12,51	0,0030
$x_2^2$	9,00	1	9,00	2,80	0,1148
$x_3^2$	8,61	1	8,61	2,68	0,1223
$x_4^2$	5,81	1	5,81	1,81	0,1985
Kalıntı	48,18	15	3,21		
Uyumsuzluk	48,18	10	4,82		
Saf hata	0,00	5	0,00		
Genel toplam	111,25	29			
$R^2$	0,60				

**EK-14.** MCP'nin Fenton reaksiyonu süresince ölçülen konsantrasyonlar ve ayrışma/giderim verimleri (MCP=10 mg/L (0,045 mM), TOK=11,1 mg/L, Fe(II)=5,9 mg/L (0,10 mM), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=17,9 mg/L (0,52 mM), pH=3)

t (dk)	MCP (%)	TOK (%)	Δ TOK (mg/L)	Fe(II) (mg/L)	Fe(II) (%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)
0				5,9		17,9		< 0,1	< 0,1
1	70			0,3	96	16,6	7	0,3	0,2
5	73	13	1,4	0,2	96	16,3	9	0,3	
15	75	23	2,5	0,2	97	16,1	10	0,4	0,5
30	76	27	3,0	0,1	98	16,0	11	0,5	
60	78	32	3,5	< 0,1	> 98	15,7	12	0,5	1,3

**EK-15.** MCP ile Fenton benzeri prosesi bağımlı değişkenlere ait deneysel (D) ve öngörülen (Ö) veriler (pH=3)

MCP ile Fenton benzeri reaksiyon					MCP ayrışma verimi y <sub>1</sub> (%)		Δ TOK y <sub>2</sub> (mg/L)	
No	MCP (mM)	Fe(III) (mM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Süre (dk)	D	Ö	D	Ö
1	0,027	0,02	0,10	20	17	25	5,1	4,7
2	0,072	0,02	0,10	20	19	15	6,5	5,9
3	0,027	0,04	0,10	20	14	24	5,0	5,3
4	0,072	0,04	0,10	20	19	16	6,6	6,4
5	0,027	0,02	0,20	20	15	26	4,7	4,5
6	0,072	0,02	0,20	20	15	15	6,3	5,5
7	0,027	0,04	0,20	20	20	28	4,6	5,0
8	0,072	0,04	0,20	20	24	21	6,6	5,9
9	0,027	0,02	0,10	50	24	34	4,5	4,7
10	0,072	0,02	0,10	50	20	18	6,5	5,7
11	0,027	0,04	0,10	50	19	25	4,7	5,0
12	0,072	0,04	0,10	50	15	12	6,1	5,8
13	0,027	0,02	0,20	50	20	29	4,5	4,2
14	0,072	0,02	0,20	50	14	13	5,9	5,0
15	0,027	0,04	0,20	50	12	23	4,2	4,3
16	0,072	0,04	0,20	50	12	10	5,1	5,0
17	0,005	0,03	0,15	35	85	56	2,6	1,9
18	0,094	0,03	0,15	35	16	32	2,0	3,7
19	0,049	0,01	0,15	35	29	20	4,9	6,2
20	0,049	0,05	0,15	35	20	16	7,1	6,8
21	0,049	0,03	0,05	35	18	15	6,3	6,6
22	0,049	0,03	0,25	35	23	14	4,8	5,6
23	0,049	0,03	0,15	5	14	8	5,2	5,8
24	0,049	0,03	0,15	65	13	6	4,5	4,9
25	0,049	0,03	0,15	35	24	23	4,4	4,7
26	0,049	0,03	0,15	35	24	23	4,8	4,7
27	0,049	0,03	0,15	35	22	23	4,8	4,7
28	0,049	0,03	0,15	35	24	23	4,8	4,7
29	0,049	0,03	0,15	35	24	23	4,8	4,7
30	0,049	0,03	0,15	35	23	23	4,8	4,7

**EK-16.** MCP ile Fenton benzeri proses MCP ayrışma verimi ( $y_1$ ) için varyans analizi

Kaynak	Karelerin toplamı	df	Ort. kare	F-değeri	p-değeri
Model ( $y_1$ )	2594,02	14	185,29	1,29	0,3171
$x_1$	830,73	1	830,73	5,76	0,0298
$x_2$	27,31	1	27,31	0,19	0,6696
$x_3$	1,81	1	1,81	0,01	0,9121
$x_4$	3,53	1	3,53	0,02	0,8778
$x_1x_2$	11,22	1	11,22	0,08	0,7840
$x_1x_3$	0,09	1	0,09	0,001	0,9804
$x_1x_4$	31,92	1	31,92	0,22	0,6447
$x_2x_3$	18,06	1	18,06	0,13	0,7283
$x_2x_4$	62,41	1	62,41	0,43	0,5205
$x_3x_4$	35,40	1	35,40	0,25	0,6274
$x_1^2$	737,51	1	737,51	5,12	0,0390
$x_2^2$	46,50	1	46,50	0,32	0,5784
$x_3^2$	139,11	1	139,11	0,97	0,3415
$x_4^2$	439,31	1	439,31	3,05	0,1013
Kalıntı	2162,07	15	144,14		
Uyumsuzluk	2158,09	10	215,81		
Saf hata	3,98	5	0,80		
Genel toplam	4756,09	29			
$R^2$	0,54				

**EK-17.** MCP ile Fenton benzeri proses  $\Delta$  TOK konsantrasyonu ( $y_2$ ) için varyans analizi

Kaynak	Karelerin toplamı	df	Ort. kare	F-değeri	p-değeri
Model ( $y_2$ )	25,98	14	1,86	2,68	0,0338
$x_1$	5,13	1	5,13	7,43	0,0157
$x_2$	0,45	1	0,45	0,66	0,4305
$x_3$	1,55	1	1,55	2,24	0,1550
$x_4$	1,17	1	1,17	1,69	0,2129
$x_1x_2$	0,02	1	0,02	0,02	0,8825
$x_1x_3$	0,02	1	0,02	0,02	0,8825
$x_1x_4$	0,05	1	0,05	0,07	0,7904
$x_2x_3$	0,03	1	0,03	0,04	0,8361
$x_2x_4$	0,14	1	0,14	0,20	0,6584
$x_3x_4$	0,08	1	0,08	0,11	0,7454
$x_1^2$	6,38	1	6,38	9,23	0,0083
$x_2^2$	5,38	1	5,38	7,78	0,0138
$x_3^2$	2,99	1	2,99	4,33	0,0500
$x_4^2$	0,66	1	0,66	0,96	0,3438
Kalıntı	10,37	15	0,69		
Uyumsuzluk	10,24	10	1,02		
Saf hata	0,13	5	0,03		
Genel toplam	36,35	29			
$R^2$	0,72				

**EK-18.** MCP'nin Fenton benzeri reaksiyonu süresince ölçülen konsantrasyonlar ve ayrışma/giderim verimleri (MCP=10 mg/L (0,045 mM), TOK=10 mg/L, Fe(III)=6,7 mg/L (0,12 mM), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=22,4 mg/L (0,66 mM), pH=3)

t (dk)	MCP (%)	TOK (%)	Δ TOK (mg/L)	Fe(II) (mg/L)	Fe(II) (%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)
0				0,00		22,4		< 0,1	< 0,1
1				0,13	+ 2			0,3	0,2
5	10	13	1,4			22,2	1	0,3	
15	13	23	2,5	< 0,1	> - 23	21,9	3	0,4	0,5
30	14	27	3,0	< 0,1	> - 23	21,8	3	0,5	
60	15	32	3,5			21,4	5	0,5	1,3



## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Safiye Hilal AZAK  
Doğum Yeri ve Tarihi : Ardahan- 17.02.1969  
Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu

Lise : İstanbul Bahçelievler Lisesi  
Lisans : İ.T.Ü. İnşaat Fak. Çevre Müh. Bölümü  
Yüksek Lisans : İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enst. Çevre Müh. ABD.  
Doktora : U.Ü. Fen Bilimleri Enst. Çevre Müh. ABD. (devam)

### İletişim Bilgileri

İş adresi : TÜBİTAK Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı,  
Gaziakdemir Mah. Merinos Cad. No.11 Osmangazi-BURSA  
Telefon : 224. 2339440 / 532. 2802816  
e-posta Adresi : hilal.azak@tubitak.gov.tr

### Çalıştığı Kurum/Kuruluşlar

TÜBİTAK-Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı (BUTAL) : 2001- devam ediyor  
Muayene Hizmetleri Birimi  
Kimya-Çevre Laboratuvarı Birimi  
Planlama/Kalite Güvence Birimi  
TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi (MAM) : 1997-2001  
Tekstil, Terbiye ve Konfeksiyon  
Temiz Teknolojiler Enstitüsü  
Bursa Büyükşehir Belediyesi – BUSKİ : 1996-1997  
Serbest Danışmanlık : 1994-1996  
ŞAHİN HOLDİNG : 1992-1994  
ALARKO HOLDİNG : 1991-1992

### Uzmanlık Alanları

TS EN ISO IEC 17020 STANDARDI kapsamında MUAYENE Hizmetleri ve Raporlama Yetkisi (TÜRKAK)  
TS EN ISO IEC 17025 STANDARDI kapsamında LABORATUVAR Hizmetleri ve Raporlama Yetkisi (TÜRKAK)  
TS EN ISO 14001 ÇEVRE YÖNETİM SİSTEMİ STANDARDI kapsamında Yetkili (TSE)  
ÇEVRE DENETÇİSİ (TC Çevre ve Şehircilik Bakanlığı)  
TEMİZ ÜRETİM DENETÇİSİ (Danish Technological Institute-DTI)  
OHSAS 18001 İŞ GÜVENLİĞİ ve İŞÇİ SAĞLIĞI Yönetim Sistemi Koordinatörlüğü  
ATIKSU/SU ANALİZLERİ  
TEHLİKELİ ATIK ANALİZLERİ  
EMİSYON ÖLÇÜMLERİ

### Uluslar arası Projeleri

Proje Adı : Removal of Azo Dyes from Textile Wastewater by Membrane Filtration

Proje No : L/ICA/ICB/61879/02

Proje Süresi : Ekim 2002 – Ekim 2004 (2 yıl)

Katılımcılar : TÜBİTAK-BUTAL ve Uludağ Üniversitesi-ULUÇAM

Destekleyen Kuruluş : Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons (OPCW)

Proje Adı : Tekstil Ürünlerinin Uluslararası Standartlarda Üretiminde Ekolojik Dengeyi Bozmayacak Temiz Üretim Teknolojilerinin Geliştirilmesine Işık Tutacak AR-GE Çalışmalarının Yapılması

Proje No : TTGV-263

Proje Süresi : Eylül 1997 - Eylül 1999 (2 yıl)

Katılımcılar :

TÜBİTAK MAM Tekstil Terbiye Konfeksiyon ve Temiz Teknolojiler Enstitüsü - Bursa

TÜBİTAK-MAM Enerji Sistemleri ve Çevre Araştırma Enstitüsü - Gebze

Danish Techlogy Institute (DTI) - Danimarka

Destekleyen Kuruluş : TÜBİTAK TTGV

### Ulusal Projeleri

(1002) TÜBİTAK PROJESİ

Proje Adı : Fenton Prosesleri ile Organofosforlu Pestisit Gideriminin Araştırılması

Proje No : 109Y397

Proje Süresi : Ağustos 2010- Ağustos 2011 (1 yıl)

Katılımcılar :

U.Ü. Müh. Mim. Fak. Çevre Mühendisliği Bölümü (Proje yürütücüsü Doç.Dr. Seval.Kutlu Akal Solmaz)

TÜBİTAK-BUTAL (S.Hilal Azak)

Destekleyen Kuruluş : TÜBİTAK Çevre, Atmosfer, Yer ve Deniz Bilimleri Araştırma Grubu

Proje Adı : Bursa - Demirtaş Organize Sanayi Bölgesi (DOSAB) Atıksu Arıtma Tesisi  
Tasarım ve Danışmanlık Hizmetleri Projesi

Proje No : TÜBİTAK-MAM / 5006106

Proje Süresi : 1998 – 2001 (3 yıl)

Katılımcılar : TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi

TÜBİTAK MAM Tekstil Terbiye Konfeksiyon ve Temiz Teknolojiler Enstitüsü - Bursa

TÜBİTAK MAM Enerji Sistemleri ve Çevre Araştırma Enstitüsü - Gebze

Destekleyen Kuruluş : Demirtaş Organize Sanayi Bölgesi (DOSAB) Müdürlüğü

Proje Adı : AR-TUR Tatil Sitesi Atıksu Arıtma Tesisi Danışmanlık Hizmetleri Projesi

Proje No : TÜBİTAK-MAM / 5006107

Proje Süresi : 2000 (1 yıl)

Katılımcılar :

TÜBİTAK-MAM Tekstil Enstitüsü Araştırma Laboratuvarı (TEAL) Bursa

Destekleyen Kuruluş : AR-TUR (Arkent) Müdürlüğü (Gömeç-Balıkesir)

#### Katıldığı Çalıştaylar

#### BURSA 1/100000 ÖLÇEKLİ ÇEVRE DÜZENİ PLANI ÇALIŞTAYI

Sanayi Çalışma Grubu, Eylül-Ekim 2010, Atatürk Kongre ve Kültür Merkezi, Bursa.

#### TÜBİTAK-TTGV BİLİM – TEKNOLOJİ - SANAYİ TARTIŞMALARI PLATFORMU

“Temiz Üretim - Temiz Ürün, Çevre Dostu Teknolojiler Çalışma Grubu, Sanayi Sektörü Raporu”, Ekim 1999, TÜBİTAK, Ankara.

#### Uluslararası Yayınları

**Akal Solmaz, S.K., Azak, H.S., Morsunbül, T. 2012.** A comparative study of the removal of 3-indole butyric acid using advanced oxidation pro3-indole butyric acid cesses. *Water Environment Research*, 84(2): 100-107.

**Üstün, G.E., Akal Solmaz, S.K., Morsunbül, T., Azak, H.S. 2010.** Advanced oxidation and mineralization of 3-indole butyric acid (IBA) by Fenton and Fenton-like processes. *J. Hazard. Mat.*, 180: 508-513.

**Akal Solmaz, S.K., Üstün, G.E., Azak, H.S. 2004.** An approach to wastewater treatment in organized industrial districts : a pilot-scale example from Turkey. *Int. J. Environ. Pollution*, 21(6): 603-611.

#### Ulusal Yayınları

**Akal Solmaz, S.K., Azak, S.H., Üstün, G.E., Morsunbül, T. 2010.** Pestisit gideriminde fenton proseslerinin kullanımına yönelik bir envanter çalışması, Uludağ Ün. Müh. Mim. Fak. Dergisi, 15(1).

**Erenler, H.S. 1998.** Temiz Üretim Teknolojilerinin Önemi - Tekstilde Temiz Üretim Teknolojileri ile Enerji ve Su Tasarrufu. TÜBİTAK-MAM, TTKTTE, SAGEM Eğitim Yayını, 168, 1-10.

**Erenler, H.S. 1998.** “Neden Temiz Üretim?”, TÜBİTAK-MAM, TTKTTE, SAGEM Teknik Yayını, Ekim-Aralık, 6, 24-26.

**Erenler, H.S. 1998.** “Membran Filtre Proseslerinin Tekstil İşletmelerinde Kullanımı”, TÜBİTAK-MAM, TTKTTE, SAGEM Teknik Yayını, Haziran, 4, 8-18.

**Erenler, H.S. 1997.** “Tekstil Endüstrisinde Çevre Kirliliğini Önleme Yaklaşımı”, TÜBİTAK-MAM, TTKTTE, SAGEM Teknik Yayını, Aralık, 2, 38-44.

#### Seminer ve Eğitim Sunumları

**Akal Solmaz, S.K., Üstün, G.E., Çiner, F., Azak, S.H. 2011.** Sularda pestisit kirliliği ve yasal uygulamalar. Kıyı Bölgelerinde Çevre Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu, 17-20 Kasım 2011, Namık Kemal Ün., Çorlu Müh. Fak. Çevre Müh. Böl., Tekirdağ.

**Azak, H.S., Güçer, Ş. 2009.** Tehlikeli Atıkların Analizi ve Kalite Standartları. TAIEX Tehlikeli Atık Yınnetimi Semineri, TC Çevre ve Orman Bakanlığı, 24-25 Haziran 2009, Almira Otel, Bursa.

**Azak, H.S., Köstem, M., Koyuncu, N., Yıldırım, K. 2009.** Bursa’da sanayileşmenin getirdiği teknolojik ve çevresel sorunlara analitik yaklaşımlar. TMMOB Bursa Kentine Çözümler 2009 Sempozyumu, 06-07 Mart 2009, BUTİM Kültür ve Kongre Merkezi, Bursa.

**Azak, H.S. 2008.** TÜBİTAK-BUTAL Çevre Yönetim Sistemi Çalışması. Personel Eğitimi, 7-8 Nisan 2008, TÜBİTAK - BUTAL, Bursa.

**Azak, H.S., Yıldırım, F.F., Ertürk, E., Güçer, Ş. 2004.** Tekstil atıksularının denetiminde AOX ve TOC parametrelerinin önemi ve nanofiltrasyon ile gideriminin araştırılması. İTÜ 9. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu (EKK 2004), 2-4 Haziran 2004, İ.T.Ü. Maslak Kampüsü, İstanbul.

**Köstem, M.A., Yıldırım, F.F., Azak, H.S., Kanlıoğlu, B.Ü. 2004.** Tekstil işletmelerinde enerji tasarrufu, boyama sonrası yıkama işlemlerinin optimizasyonu. V.Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 26-28 Mayıs 2004, İstanbul Su Vakfı, İstanbul.

**Azak, H.S., Akal Solmaz, S.K., Üstün G.E. 2002.** Evaluation of organized industrial districts in Turkey with regard to wastewater treatment Technologies. International ISWA 2002 World Environment Congress & Exhibition, Appropriate Environmental and Solid Waste Management and Technologies for Developing Countries, July 8-12, 2002, Boğaziçi University, İstanbul.

**Azak, H.S. 2001.** Çevre Yönetim Sistemi. Çevre Yönetim Sistemi ve ISO 14001 Standardı, Eğitim Semineri, 27-28 Eylül TÜBİTAK - BUTAL, Bursa.

**Azak, H.S. 2001.** Tekstil Sektörü Atıklarının Bertaraf Edilmesi. Tekstil Teknolojisi ve Kimyasındaki Gelişmeler Sempozyumu VIII, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Bursa Şubesi, 16-18 Mayıs 2001, Almira Otel, Bursa.

**Azak, H.S. 2001.** Temiz Üretim Uygulamaları. Tekstilde Temiz Üretim Uygulamalarının Verimliliğe Etkisi, Eğitim Semineri, 30 Nisan 2001, TÜBİTAK - BUTAL, Bursa.

**Azak, H.S. 2000.** Tekstil ve Konfeksiyon Sektörü için Temiz Üretim, Çevre Yönetim Sistemi ve Toplam Kalite. İTKİB Eğitim Semineri, 16 Kasım 2000, İTKİB, İstanbul.

**Erenler, H.S. 1998.** Control and Removal of the Toxic Pollutants from Textile Industry. International Conference on Ecotoxicology & Environmental Safety, SECO-TOX 98, October 19-21, 1998, Antalya.

**Erenler, H.S. 1998.** Enerji ve Su Tasarrufu. Tekstilde Temiz Üretim Teknolojileri ile Enerji ve Su Tasarrufu, Eğitim Semineri, 11-12 Haziran 1998, TÜBİTAK-MAM TTKTTE/SAGEM, Bursa.

**Erenler, H.S. 1998.** Katı Atık Yönetimi. Katı Atık Yönetimi ve Bertarafı, Eğitim Semineri, 7-8 Mayıs 1998, TÜBİTAK-MAM TTKTTE/SAGEM, Bursa.

**Erenler, H.S. 1998.** Tekstil Proses Sularının Hazırlanması ve Atıksu Kontrolü. Tekstil Proses Sularının Hazırlanması ve Atıksuların Kontrolünde Karşılaşılan Sorunlar, Eğitim Semineri, 28-29 Nisan 1998, TÜBİTAK-MAM TTKTTE/SAGEM, Bursa.

**Erenler, H.S. 1997.** Atıksu Arıtma Tesisleri. Atıksu Arıtma Tesisleri İşletilmesi, Planlanması ve Yönetimi, Eğitim Semineri, 22-24 Aralık 1997, TÜBİTAK-MAM TTKTTE/SAGEM, Bursa.

**Meriç, S., Erenler, H.S., Topacık, D. 1996.** Arıtma Tesisi Çıkış Sularının UV ile Dezenfeksiyonu. I. Uludağ Çevre Mühendisliği Sempozyumu, 24-26 Haziran 1996, Uludağ Üniversitesi, Bursa.

#### Posterleri

**Karaer, F., Azak, H.S. 2002.** The Need for Cleaner Production and Technological Change. International ISWA 2002 World Environment Congress & Exhibition, Appropriate Environmental and Solid Waste Management and Technologies for Developing Countries, July 8-12, 2002, Boğaziçi University, İstanbul.

**Erenler, H.S., Yıldırım, F.F., Köstem M. 1998.** Environmental Evaluation of Textile Printing Processes. International Conference on Ecotoxicology & Environmental Safety, SECO-TOX 98, October 19-21, 1998, Antalya.

**Topacık, D., Erenler, H.S. 1996.** The Effect of the Water Depth on the Inactivation and Photoreactivation of Total Coliform Bacteria in the Tray Type Reactor. Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, International Association on Water Quality (IAWQ), May 1996, Germany.