

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

**SULARDAN MİKROKİRLETİCİ GİDERİMİNDE
OZONLAMA, PEROKSON (O_3/H_2O_2) VE ADSORPSİYON
PROSESLERİNİN ARITMA PERFORMANSININ
KARŞILAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BÜŞRA KOŞAR

DENİZLİ, MAYIS - 2020

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



**SULARDAN MİKROKİRLETİCİ GİDERİMİNDE
OZONLAMA, PEROKSON (O_3/H_2O_2) VE ADSORPSİYON
PROSESLERİNİN ARITMA PERFORMANSININ
KARŞILAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BÜŞRA KOŞAR

DENİZLİ, MAYIS - 2020

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Koordinatörlüğü tarafından 2018FEBE066 nolu proje ile desteklenmiştir.**

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

Büşra KOŞAR



ÖZET

SULARDAN MİKROKİRLETİCİ GİDERİMİNDE OZONLAMA, PEROKSON (O_3/H_2O_2) VE ADSORPSİYON PROSESLERİNİN ARITMA PERFORMANSININ KARŞILAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BÜŞRA KOŞAR

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. VEDAT UYAK)

DENİZLİ, MAYIS - 2020

Bu çalışmada alıcı ortamda çevre ve insan sağlığını tehdit eden toksik ve kalıcı mikrokirleticilerden olan, organoklorlu pestisitlerden endrin, dieldrin ve organofosforlu pestisitlerden chlorpyrifos bileşiklerinin, ileri oksidasyon proseslerinden klasik ozonlama, perokson (O_3/H_2O_2) ve karbon nanotüp (CNT) adsorpsiyon yöntemleri kullanılarak alıcı ortamdan giderilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinde tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) adsorbentleri ile pestisit gideriminde adsorban dozu, temas süresi ve sıcaklık gibi farklı parametrelerin optimizasyonu üzerine çalışılmıştır. SWCNT ve MWCNT ile adsorpsiyonda optimum adsorban dozu 6,6 mg/L, temas süresi 120 dk ve sıcaklık 20 °C olarak belirlenmiştir.

Ozon oksidasyonu deneylerinde dieldrin, endrin ve chlorpyrifos bileşiklerinin giderimi için pH, süre ve ozon dozu gibi farklı parametrelerin etkileri incelenmiştir. Optimum sonuçlar pH 9.0, ozonlama süresi 5 dk ve 54 mg/dk ozon dozunda dieldrin, endrin ve chlorpyrifos bileşikleri için yüksek giderim verimleri sağlanmıştır.

Perokson deneylerinde ise dieldrin, endrin ve chlorpyrifos bileşiklerinin giderimi için pH, ozonlama süresi, ozon dozu ve hidrojen peroksit dozu gibi farklı parametrelerin etkileri incelenmiştir. Optimum giderim verimleri pH 6.0, 5 dk reaksiyon süresi, 54 mg/dk ozon dozu ve 113 mg/L hidrojen peroksit dozu ile sağlanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Mikrokirleticiler, İleri Oksidasyon Prosesleri, Adsorpsiyon, Oksidasyonu, Perokson.

ABSTRACT

COMPARISON OF REMOVAL EFFICIENCY OF OZONATION, PEROXONE (O₃/H₂O₂) AND ADSORPTION PROCESSES FOR MICROPOLLUTANTS REMOVAL IN WATER

MSC THESIS

BÜŞRA KOŞAR

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR:PROF. DR. VEDAT UYAK)

DENİZLİ, MAY 2020

In this study, chlorpyrifos compounds from organochlorinated pesticides, dieldrin, endrin and organophosphorus pesticides, which are toxic and permanent micro pollutants threatening environment and human health in the receiving environment, are obtained from classical oxidation processes, peroxone (O₃/H₂O₂) and carbon nanotube adsorption (CNT) methods using advanced oxidation processes studies have been made on.

In the adsorption experiments, optimization of different parameters such as adsorbent dose, contact time and temperature in pesticide removal with single-walled carbon nanotube (SWCNT) and multi-walled carbon nanotube (MWCNT) was studied. In adsorption with SWCNT and MWCNT, the optimum adsorbent dose was determined as 6.6 mg/L, contact time was 120 min and temperature was 20 °C.

The effects of different parameters such as pH, contact time and ozone dose for the removal of dieldrin, endrin and chlorpyrifos compounds were investigated in ozone oxidation experiments. Optimum results pH 9.0, ozonation time 5 min and 54 mg/min ozone dose for dieldrin, endrin and chlorpyrifos compounds provided high removal efficiency.

The effects of different parameters such as pH, contact time, ozone dose and hydrogen peroxide dose were investigated for the removal of dieldrin, endrin and chlorpyrifos compounds in peroxone experiments. Optimum removal efficiencies were achieved with pH 6.0, 5 min reaction time, 54 mg/min ozone dose and 113 mg/L hydrogen peroxide dose.

KEYWORDS: Micropollutants, Advanced Oxidation Processes, Adsorption, Ozone Oxidation, Peroxone.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
KISALTMALAR LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı ve Önemi.....	1
1.2 Mikrokirleticiler	2
1.2.1 Pestisitler.....	3
1.2.1.1 Çalışma Kapsamında Kullanılan Pestisitler	5
1.3 Adsorpsiyon.....	6
1.3.1 Adsorpsiyonun Kullanım Amaçları	6
1.3.2 Karbon Nanotüp (CNT) ile Adsorpsiyon.....	7
1.3.3 Adsorpsiyon İzotermi	8
1.3.3.1 Freundlich İzotermi.....	8
1.3.3.2 Langmuir İzotermi	9
1.3.4 Adsorpsiyon Kinetikleri.....	10
1.3.4.1 Pseudo Birinci Dereceden Kinetik Model.....	10
1.3.4.2 Pseudo İkinci Dereceden Kinetik Model	11
1.4 Klasik Ozonlama	11
1.4.1 Ozonun fiziksel ve kimyasal bazı özellikleri.....	12
1.5 Perokson (O_3/H_2O_2) Prosesi	13
1.6 Yapılan Literatür Çalışmaları	15
2. MATERYAL VE METOT	20
2.1 Sentetik Numunelerin Hazırlanması	20
2.2 GC/ECD Kalibrasyon Eğrilerinin Oluşturulması ve Pestisit Analizi.....	20
2.3 Pestisitlerin Ekstraksiyonu	24
2.4 Adsorpsiyon Deneyleri.....	25
2.5 Ozon Oksidasyon (O_3) ve Perokson (O_3/H_2O_2) Deneyleri.....	27
2.5.1 Ozon Dozu Hesabı	28
3. BULGULAR	30
3.1 Adsorpsiyon Deney Sonuçları.....	30
3.1.1 SWCNT ile Endrin, Dieldrin ve Chlorpyrifos Giderimi.....	30
3.1.1.1 SWCNT ile Endrin, Dieldrin ve Chlorpyrifos Gideriminde Adsorpsiyon Kinetikleri	32
3.1.1.2 SWCNT ile Endrin, Dieldrin ve Chlorpyrifos Gideriminde Adsorpsiyon İzotermi.....	34
3.1.2 MWCNT ile Endrin, Dieldrin ve Chlorpyrifos Giderimi	37
3.1.2.1 MWCNT ile Endrin, Dieldrin ve Chlorpyrifos Gideriminde Adsorpsiyon Kinetikleri	39
3.1.2.2 MWCNT ile Endrin, Dieldrin ve Chlorpyrifos Gideriminde Adsorpsiyon İzotermi.....	40
3.2 Ozon Oksidasyonu ile Endrin, Dieldrin ve Chlorpyrifos Giderimi....	44

3.3	Perokson ile Endrin, Dieldrin ve Chlorpyrifos Giderimi	46
4.	SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	49
5.	KAYNAKLAR.....	51
6.	ÖZGEÇMİŞ	59

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Endrin yapısı	5
Şekil 1.2: Dieldrin yapısı	5
Şekil 1.3: Chlorpyrifos kimyasal yapısı	5
Şekil 1.4: (a) MWCNT yapısı (b) SWCNT yapısı	7
Şekil 2.1: Endrin kalibrasyon eğrisi	22
Şekil 2.2: Dieldrin kalibrasyon eğrisi	23
Şekil 2.3: Chlorpyrifos kalibrasyon eğrisi	24
Şekil 2.4: SPE deney düzeneği	25
Şekil 2.5: Evaporatörde buharlaştırma işlemi	26
Şekil 2.6: GC/ECD analiz cihazı.....	26
Şekil 2.7: Adsorpsiyon deneyleri	27
Şekil 2.8: Adsorpsiyon sonrası çökelmeye bırakılan numuneler	27
Şekil 2.9: Ozon oksidasyon ve perokson deney düzeneği	28
Şekil 3.1: Pestisitlerin SWCNT ile temas süresi optimizasyonu	32
Şekil 3.2: Pestisitlerin SWCNT ile adsorban dozu optimizasyonu	32
Şekil 3.3: Pestisitlerin SWCNT ile sıcaklık optimizasyonu.....	33
Şekil 3.4: SWCNT ile adsorpsiyonda temas süresine bağlı pseudo-birinci derece kinetik modeli	34
Şekil 3.5: SWCNT ile adsorpsiyonda temas süresine bağlı pseudo-ikinci derece kinetik modeli	35
Şekil 3.6: SWCNT ile dieldrin, endrin ve chlorpyrifos adsorpsiyonun Freundlich İzotermi eğrileri	36
Şekil 3.7: SWCNT ile dieldrin, endrin ve chlorpyrifos adsorpsiyonun Langmuir İzotermi eğrileri.....	37
Şekil 3.8: Pestisitlerin MWCNT ile temas süresi optimizasyonu	39
Şekil 3.9: Pestisitlerin MWCNT ile adsorban dozu optimizasyonu	39
Şekil 3.10: Pestisitlerin MWCNT ile sıcaklık optimizasyonu	40
Şekil 3.11: MWCNT ile adsorpsiyonda temas süresine bağlı pseudo-birinci derece kinetik modeli	41

Şekil 3.12: MWCNT ile adsorpsiyonda temas süresine bağlı pseudo-ikinci derece kinetik modeli	41
Şekil 3.13: MWCNT ile dieldrin, endrin ve chlorpyrifos adsorpsiyonun Freundlich İzotermi eğrileri	43
Şekil 3.14: MWCNT ile dieldrin, endrin ve chlorpyrifos adsorpsiyonun Langmuir İzotermi eğrileri	44
Şekil 3.15: Ozon oksidasyonu ile pestisit gideriminde pH'ın etkisi	46
Şekil 3.16: Ozon oksidasyonu ile pestisit gideriminde sürenin etkisi.....	46
Şekil 3.17: Ozon oksidasyonu ile pestisit gideriminde ozon dozunun etkisi.....	47
Şekil 3.18: Perokson ile pestisit gideriminde pH'ın etkisi	47
Şekil 3.19: Perokson ile pestisit gideriminde sürenin etkisi	48
Şekil 3.20: Perokson ile pestisit gideriminde ozon dozunun etkisi.....	49
Şekil 3.21: Perokson ile pestisit gideriminde hidrojen peroksit dozunun etkisi ...	49

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri	12
Tablo 1.2: Ozonun suda çözünürlüğü	12
Tablo 1.3: Ozonun fiziksel ve bazı kimyasal özellikleri.....	13
Tablo 1.4: Ozon ve perokson proseslerinin karşılaştırılması	14
Tablo 2.1: Adsorpsiyon deneyleri deneysel tasarım koşulları	27
Tablo 2.2: Ozon oksidasyonu deneysel çalışma	29
Tablo 2.3: Perokson prosesi deneysel çalışma koşulları	29
Tablo 3.1: SWCNT ile adsorpsiyonda dieldrin, endrin ve chlorpyrifos kinetik parametreleri	34
Tablo 3.2: SWCNT ile dieldrin, endrin ve chlorpyrifos adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri.....	38
Tablo 3.3: MWCNT ile adsorpsiyonda dieldrin, endrin ve chlorpyrifos kinetik parametreleri	42
Tablo 3.4: : MWCNT ile dieldrin, endrin ve chlorpyrifos adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri.....	43

KISALTMALAR LİSTESİ

CNT	: Karbon Nanotüp
SWCNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
MWCNT	: ÇokDduvarlı Karbon Nanotüp
OH·	: Hidroksil Radikali
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesi
AAT	: Atıksu Arıtma Tesisi
OC	: Organoklorlu Bileşikler
OP	: Organofosforlu Bileşikler
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
CPE	: Bulut Noktası Ekstraksiyonu
MIP	: Moleküler Baskılı Polimer
TOK	: Toplam Organik Karbon
O₂	: Oksijen
O₃	: Ozon
O₃/H₂O₂	: Perokson
H₂O₂	: Hidrojen Peroksit
UV	: Ultra Viyole
ÇOK	: Çözünmüş Organik Karbon
GC	: Gaz Kromatografi
ECD	: Elektron Yakalama Dedektörü
KI	: Potasyum İyodür

ÖNSÖZ

Kendisiyle çalışma fırsatını yakalayarak bilim ve meslek etiği adına çok şey öğrendiğim, bilgi birikimi ve deneyimleriyle yol gösteren, tez çalışmam boyunca desteğini ve anlayışını esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Vedat UYAK'a,

Karşıma çıkan her zorlukta beni yalnız bırakmayan, gerek deneysel çalışmalarında gerekse araştırmalarım sırasında gece gündüz demeden gösterdiği yardımlarından, paylaştığı bilgilerinden ve anlayışından dolayı sevgili hocam Araş. Gör. Yağmur Meltem AYDIN KIZILKAYA' ya,

Son olarak aldığım her kararda yanımda olan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bu yolda beni sabır ve inançla destekleyen kıymetli aileme ve yine bu süreçte beni yalnız bırakmayan, desteğini esirgemeyen sevgili eşim Halil Anıl KOŞAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Büşra KOŞAR

1. GİRİŞ

1.1 Tezin Amacı ve Önemi

Su, dünyadaki canlılar için en önemli bileşendir (Pendergast ve Hoek 2011; Xu J. 2018). Kimyasal maddeler ile suların kirlenmesi eski bir tarihe dayanmakla birlikte 1960'lardan bu yana; bazı maddelerin (örneğin civa türevleri, DDT, pestisit ve PCB gibi) doğaya girip dirençli olmaları, insan sağlığını tehdit eden kimyasalların ekosisteme girmesi ve bu tip kimyasalların besin zinciri yoluyla belirli organizmalarda yüksek zehirlilik seviyelerine yol açması, bu gerçeğin insanlar tarafından farkına varılmasını sağlamıştır (Karataşlı 2002).

Günümüzde, mikrokirleticiler ile yüzey sularının ve yer altı su kaynaklarının kirlenmesi en önemli çevresel sorunlardan biridir (Saeidi 2016; Dehghani 2018). Dünya çapında teknoloji ve tarımın gelişmesiyle birlikte mikrokirleticilerin varlığı son yirmi yılda önemli ölçüde artmıştır (Celis 2008; Deng 2012).

Organik klorlu ve organik fosforlu pestisitlerin sulardan giderilmesi için farklı yöntemler arasında fotokataliz, biyokimyasal ayrışma, elektrokimyasal ayrışma, çeşitli membranlarla ayrılma, oksidasyon ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Liu 2018; Dehghani 2018).

İleri oksidasyon proseslerinin birçok organik kirleticinin (klorlu organik bileşikler, deterjanlar, pestisitler, boyalar, fenoller vb.) gideriminde etkili olduğu tespit edilmiştir. Bu prosesler fotolizle meydana gelen oksitleyici radikallere dayanmaktadır. Hidroksil radikalleri ($\text{OH}\cdot$), suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girer. Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidandır (Önder ve diğ. 2015).

Sonuç olarak bu kirleticilerin giderimi, hem çevresel ekosistemlerin hem de insan sağlığının korunması için büyük bir önem taşımaktadır. Mikrokirleticilerin

gideriminde klasik yöntemlerin yetersiz olmasından dolayı daha iyi giderim verimleri için aktif karbon adsorpsiyonu (toz aktif karbon ve granül aktif karbon), karbon nanotüple adsorpsiyon (CNT), ileri oksidasyon prosesleri (İOP), membran prosesleri ve membran biyoreaktörü içeren diğer alternatif arıtma yöntemleri uygulanabilir. (Nas ve diğ. 2017).

Yapılan proje çalışması kapsamında organoklorlu pestisitlerden endrin, dieldrin ve organofosforlu pestisitlerden chlorpyrifos'un ileri oksidasyon proseslerinden klasik ozonlama ve perokson yöntemleriyle giderilerek alıcı ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Ayrıca bu kirleticilerin karbon nanotüplerle adsorpsiyonunun gerçekleştirilerek giderim veriminin artırılması hedeflenmiştir.

1.2 Mikrokirleticiler

Mikrokirleticiler, belirli koşullar altında, su ve insan yaşamına yaptığı toksik ve istenmeyen etkileri ile bir su kaynağının kalite ve değerini düşüren, doğal maddeler ve insan aktivitesi ile çevreye giren kimyasallardır. Bu kirleticiler çok düşük konsantrasyonlarda, su ve çevresinde doğrudan veya dolaylı etkiler meydana getirerek alıcı ortamın kalitesini düşürebilen, arıtma tesislerinde inhibisyon etkisi yaratabilen, aynı zamanda besin zinciri yoluyla canlı organizmaların sağlığını da etkileyebilen bileşiklerdir. Bu nedenle mikrokirleticilerin zehirlilik, kanserojenlik ve diğer istenmeyen etkileri karşısında belirli kontrol ve yönetim mekanizmalarının geliştirilmesi önem arz etmektedir. (Karataşlı 2002). Mikrokirleticilerin çoğu biyolojik ayrışmaya karşı dirençlidir ve konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde kısmen arıtılarak ya da hiç arıtılmadan alıcı ortamlara verilmektedir. Bu şekilde alıcı ortama deşarj olan bu mikrokirleticiler nehirlerin, göllerin, denizlerin ve sıklıkla da yeraltı ve içme sularının kirlenmesine sebep olmaktadır (Dereci 2010). Gelişmiş ülkelerde, mikrokirleticilerin arıtılması amacıyla ileri arıtma teknolojileri kullanılmaktadır. Bunlar ozonlama, ultrafiltrasyon, ters osmoz gibi yüksek basınçlı membran sistemleri, fiziksel kimyasal prosesler ve adsorpsiyon yönteminden oluşmaktadır. (Özyurt 2009).

Mikrokirleticiler farklı su kaynaklarında genellikle birkaç ng/L ile µg/L arasında değişen çok düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Mikrokirleticilerin

düşük konsantrasyonlarda bulunmaları ve çok çeşitli olmaları arıtma prosesleri boyunca belirleme ve analiz prosedürlerini zorlaştırmaktadır. Ayrıca, mikrokirleticilerin atıksu arıtma tesislerine (AAT) sürekli olarak gelmeleri ve birçok mikrokirleticinin kararlı yapıya sahip olması bu kirleticilerin giderilmesini zorlaştırmaktadır. Bu sebeple, mikrokirleticilerin birçoğu bilinmeyen konsantrasyonları ile beraber AAT'lerinden sucul ortamlara geçmektedir. Sucul ortamlarda ciddi seviyelerde mikrokirletici oluşumları kısa vadeli ve uzun vadeli toksisiteyi de içeren olumsuz etkiler ile beraber sucul ekosistemleri bozmaktadır. Olumsuz etkileri bilinen mikrokirleticilerin yanı sıra canlı organizmalar üzerindeki etkileri hala bilinmeyen çok sayıda mikrokirletici de vardır. (Nas ve diğ. 2017).

Mikrokirletici türleri; farmasötikler, kişisel bakım ürünleri, doğal ve sentetik hormonlar, endüstriyel kimyasallar, pestisitler, organik mikrokirleticiler, dezenfektanlar, endokrin bozucular, radyoaktif maddeler, metal ve ağır metaller grupları içinde bulunabilirler (Nas ve diğ., 2017).

1.2.1 Pestisitler

Pestisitler; tarımsal üretimi olumsuz yönde etkileyen böcekler, kemiriciler, funguslar ve yabani otlar gibi zararlılara karşı kullanılan kimyevi maddelerdir (Demli ve diğ. 2018). Pestisitler, çeşitli tarım ürünlerinin üretimi, taşınması ve depolanması sırasında ürün kaybına neden olabilecek zararlıların yok edilmesi, uzaklaştırılması, ürün verimliliğinin artırılması amacıyla kullanılmaktadır (Dolu 1993; Demli ve diğ. 2018).

Pestisitlerin kullanılmadığı durumlarda ürünlerde % 60'a kadar çıkan oranlarda kalite ve verim düşüklüğü olmaktadır. Bu nedenle, ürün kaybına sebep olan zararlı organizmaları kontrol etmek amacıyla bitki koruma ürünlerinin kullanılması kaçınılmazdır (Turabi 2010; Demli ve diğ. 2018). Pestisit kullanımının tartışılmaz yararlarına karşın etkin denetimden yoksun bırakılması ve aşırı miktarlarda uygulanması tüm canlılarda zehirlenmelere ve ölümlere neden olmakta, ekosistemlerin ve besinlerin kirlenmesine yol açmaktadır (Çömelekoğlu ve diğ. 2000; Kölük Tatlı 2016). Toprak zararlılarına karşı yapılan ilaçlamalar sonucunda pestisitlerin yağmur suyu ve rüzgarla taşınması sonucu su kaynakları kirlenmektedir.

Bu sebeplerden dolayı pestisit kaynaklı kirliliklerin ve kalıntı düzeylerinin izlenmesi amacıyla pestisit miktar analizine yönelik pek çok yöntem geliştirilmiştir. Birden fazla pestisiti aynı anda analiz edebilen ve eser miktardaki pestisit düzeylerine kadar inebilen kromatografik yöntemler (GC-ECD, GC-PFPD, GCNPD, GC-MS, LC-MS, MS-MS) tercih edilmektedir (Berijani ve diğ. 2006; Demli ve diğ. 2018). Suda izin verilen pestisit miktarı yaklaşık 0.5-0.1 µg / L'dir (Dehghani 2017; Dehghani 2018).

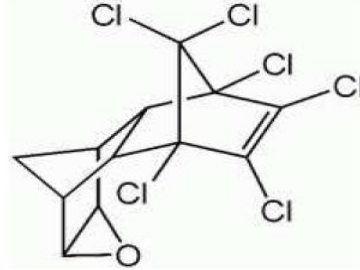
Pestisitler kullanım amaçlarına göre; insektisitler, herbisitler, fungusitler, akarisitler, rodentisitler, nematodisitler, avisitler, ağaç koruyucular ve kirliliği önleyiciler (defoliantlar) olarak gruplandırılmaktadır (Laetz ve diğ. 2009; Köllük Tatlı 2016). Pestisitler içerdikleri aktif maddelerine göre de anilin türevleri, karbamatlar, klorofenoksi bileşikler, organoklorlu bileşikler (OC), organofosforlu bileşikler (OP), pridin ve primidin türevleri, triazinler, üre içeren bileşikler ve sınıflandırılmamış bileşikler olarak tanımlanmaktadır (Ikehata ve diğ. 2005, 2006; Köllük Tatlı 2016).

Organofosforlu pestisitler (OP), dünyadaki pestisitlerin yaklaşık % 40'ını oluşturan en büyük ve en çeşitli pestisit gruplarından biridir (öck-Schulmeyer 2013; Dehghani 2018). Organofosforlu pestisitlere malathion, dimethoate, phosphamidon, phorate, fenitrothion, chlorpyrifos, diazinon, soman ve sarin örnek verilebilir (Balali-Mood ve Saber 2012; Amani 2018). OP'lerin yaygın veya uygunsuz kullanımı su, toprak ve tarımsal ürünlerin kirlenmesi nedeniyle insan sağlığı ve çevre için büyük bir risk haline gelmiştir (Mahpishanian 2015; Kamboh 2016; Wanjeri 2018).

Organoklorlu pestisitlerin (OC) kullanımı (DDT, dieldrin, endrin vb.) 1956 yılına dayanmaktadır. Ancak uzun yarılanma ömrüne sahip olması ve canlılarda biyo birikim yapması gibi sebeplerle OC'lerin kullanımı 1976 yılında dünya çapında yasaklanmıştır (Demli ve diğ. 2018; Yasser ve Chris 2018). Organoklorlu pestisitler endokrin sistemine zarar vermekte ve pek çok sağlık problemine sebep olabilmektedir. Bunlardan bazıları şu şekildedir; parkinson, teratojenik etkiler, davranış değişiklikleri, solunum yolu hastalıkları, erken ergenlik problemleri, kanser ve bağışıklık sistemi fonksiyon bozukluğu (Demli ve diğ. 2018; Snedeker 2001).

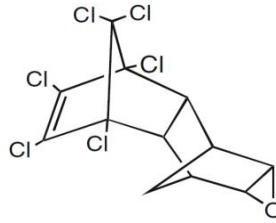
1.2.1.1 Çalışma Kapsamında Kullanılan Pestisitler

Endrin: Endrin organoklorlu bir pestisit olup, molekül formülü $C_{12}H_8Cl_6O$ şeklindedir. Endrin yapısı Şekil 1.1’ de gösterilmiştir.



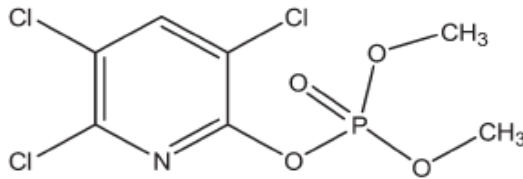
Şekil 1.1: Endrin kimyasal yapısı

Dieldrin: Dieldrin organoklorlu bir pestisit olup, molekül formülü $C_{12}H_8Cl_6O$ şeklindedir. Dieldrin yapısı Şekil 1.2’ de gösterilmiştir.



Şekil 1.2: Dieldrin kimyasal yapısı

Chlorpyrifos: (O, O-dietil-O- (3,5,6-trikloro-2-piridil) fosforotioat) (Şekil 1.3) tarımsal ve kentsel haşere kontrolünde kullanılan bir organofosforlu insektisittir (Simon 1998; Moghadam 2018). Chlorpyrifos giderimi için kullanılan bazı prosesler arasında katı faz ekstraksiyonu (SPE), bulut noktası ekstraksiyonu (CPE), tek boşluklu tek damla mikro ekstraksiyon, moleküler baskılı polimer (MIP), dağıtıcı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu (DLLME) ve elektrokimyasal yöntemler bulunur (Moghadam 2018).



Şekil 1.3: Chlorpyrifos kimyasal yapısı

1.3 Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı madde yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon denir. Adsorplanan maddeye adsorbat, adsorplayan katı maddeye ise adsorban ya da adsorbent denir (Smith 1981; Koçer 2013). Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörlerin başında adsorbat (tutulan) ve adsorbent (tutan) maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın özellikleri gelmektedir (Anonymous 2000; Yıldırım 2005). Adsorbentın yüzey alanı, tanecik boyutu, adsorpsiyon sıcaklığı, pH, adsorbanın çözünürlüğü, molekül büyüklüğü, karıştırma hızı gibi çeşitli faktörler adsorpsiyona etki etmektedir (Koçer 2013). Bir maddenin etkili bir adsorbent olabilmesi için aranılan özelliklerin başında adsorbentın sıvıdan uzaklaştırılmak istenen bileşiklerin ulaşabilecekleri yüksek bir iç hacme ve geniş bir iç ve dış aktif yüzey alanına sahip olup olmadığı konusu gelmektedir. Alümina, silika jel, fuller toprağı, makroporöz reçineler, bazik makroporöz iyon değiştirici reçineler, aktif silika, aktif karbon ve karbon nanotüp en çok bilinen adsorbent maddelerdir (Anonymous 2000; Yıldırım 2005). Adsorpsiyon, arıtmada maliyet açısından ekonomik olması ve çevre dostu olması nedeniyle tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir. Bu amaçla özellikle katı sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atık su arıtımında önemlidir (Şengül ve Küçükgül 1990; Yıldırım 2005).

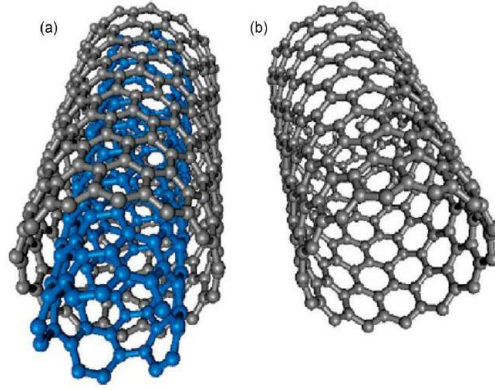
1.3.1 Adsorpsiyonun Kullanım Amaçları

- İstenmeyen tat ve koku giderimi,
- Mikrokirleticilerin sudan uzaklaştırılması,
- Toksik bileşiklerin (fenol, vb) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- Toplam organik karbon (TOK) ve klor ihtiyacının azaltılması ve
- Deklorinasyon (klor giderme) (Şengül ve Küçükgül 1990; Yıldırım 2005).

1.3.2 Karbon Nanotüp (CNT) ile Adsorpsiyon

Pestisitlerin giderilmesi için farklı yöntemler arasında fotokataliz, biyokimyasal ayrışma, elektrokimyasal ayrışma, çeşitli membranlarla ayrılma, oksidasyon ve adsorpsiyon bulunur (Liu 2018; Dehghani 2018). Her ne kadar daha önce yapılan çalışmalar granüler aktif karbon, aktif karbon fiber ve diğer adsorbanların pestisitleri sulu çözeltiden etkili bir şekilde adsorbe edebildiklerini göstermiş olsa da, karbon nanotüpler (CNT'ler) ile adsorpsiyon deneyleri çok sınırlıdır (Baudu 2004; Fontecha 2006; Liu 2010; Deng 2012).

Karbon nanotüpler (CNT'ler) yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler ve bu nedenle su arıtması için potansiyel adsorbanlar olabilirler (Yang ve Xing 2010; Li 2018). Karbon nanotüpler (CNT'ler), nanotüplerin duvarındaki karbon atomu tabakaları ilkesine göre tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT'ler) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) olarak sınıflandırılabilir (Şekil 1.4) (Zhao 2012). Tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT), yüksek yüzey/hacim oranı ve güçlü iletkenlik gibi önemli fiziksel ve kimyasal özellikler taşır (Rafii-Tabar 2004).



Şekil 1.4: (a) MWCNT yapısı (b) SWCNT yapısı

1.3.3 Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermi genellikle; adsorbentin kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi birtakım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar (Kertmen 2006; Koçer 2013).

Adsorpsiyonla ilgili olarak birçok izoterm modeli bulunmaktadır. Bu modellerden bazıları Langmuir, Freundlich, Branur Emet Teller (BET), Temkin, Dubinin–Radushkevich (D-R), Redlich-Peterson, Toth, Halsey ve Henderson izotermi gibi sıralanabilir (Koçer 2013). Bu çalışmada elde edilen veriler Freundlich ve Langmuir izotermine uygulanmıştır. Bu izoterm ile ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir.

1.3.3.1 Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi ideal olmayan, geri dönüşümlü ve tek tabaka oluşumu ile sınırlı olmayan adsorpsiyonu açıklayan bilinen en eski eşitliktir. Bu deneysel model, heterojen yüzey üzerindeki homojen olmayan adsorpsiyon ısı dağılımı ve afinitesi ile çok tabakalı adsorpsiyona uygulanabilir (Eynur 2016). Freundlich eşitliği aşağıdaki gibi gösterilmektedir.

$$qe = K_F C_e^{1/n} \quad (1.1)$$

Bu denklemde; denge anında çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L) C_e , denge anında birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g) q_e , adsorpsiyon kapasitesi K_F ve adsorpsiyon şiddeti n ile ifade edilmektedir (Koçer 2013).

Bu eşitlikte K_F ve n sabitleri sıcaklığa, adsorbent ve adsorban maddeye bağlıdır. Freundlich izoterm eşitliğinde yer alan $1/n$ değeri, adsorpsiyon yoğunluğunun veya yüzey heterojenliğinin bir ölçüsüdür ve 0'a yaklaştıkça artan yüzey heterojenliğini gösterir. $1/n$ değerinin 1'den büyük olması ise yani n 'in 1'den küçük olması halinde işlemin kimyasal adsorpsiyon olduğu anlamına gelir (Eynur 2016). Denklemin lineer hali ise aşağıdaki gibidir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} * \ln C_e \quad (1.2)$$

Burada, $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı çizilen doğrusal grafiğin eğiminden n değeri, kesişiminden K_F değeri hesaplanır.

1.3.3.2 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, her molekülün sabit entalpi ve sorpsiyon aktivasyon enerjisine sahip olduğunu ve yüzey düzleminde adsorban difüzyonunun olmadığı homojen bir adsorpsiyon kabulüne dayanır. Bu deneysel model adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu (adsorblanan tabakanın kalınlığının bir molekül olduğunu) kabul eder (Eynur 2016). Langmuir modeli aşağıdaki denklemlerle ifade edilir.

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1.3)$$

Bu denklemin lineer hali aşağıdaki gibidir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.4)$$

Burada; denge anında çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin konsantrasyonu C_e , adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı

(mg/g) q_e , Adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg) K_L , Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Langmuir sabiti (mg/g) q_m ile ifade edilmektedir.

C_e/q_e nin, C_e değerine karşı çizilen lineer grafiğin eğimi $1/q_m$, kesişimi ise $1/K_L$. q_m 'a eşittir. K_L değeri ise kesişimden, q_m değeri eğimden hesaplanır (Koçer 2013).

1.3.4 Adsorpsiyon Kinetikleri

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon mekanizmasını inceleyip adsorpsiyon hakkında bilgi veren modellemelerdir (Kumar ve Kirthika 2009; Özdemir 2016). Adsorpsiyon kinetiği, adsorplayıcı yüzeyde adsorplanan molekülleri sürecin başlangıç durumundan denge durumuna dek zamanın bir fonksiyonu olarak incelemektedir. Bu modellerden elde edilen veriler adsorplayıcının performansı, adsorplanma oranı ve sürecin işleyişi hakkında bilgi vermektedir (Özdemir 2016). Adsorpsiyonla ilgili çeşitli kinetik modeller vardır. Bu modeller pseudo birinci dereceden kinetik model, pseudo ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi difüzyon modeli olmak üzere üç sınıfta incelebilir (Koçer 2013). Bu çalışmada pseudo birinci derece ve pseudo ikinci dereceden kinetik modeller üzerine deneysel veriler uygulanmıştır. Bu kinetik modeller ile ilgili aşağıda bilgi verilmiştir.

1.3.4.1 Pseudo Birinci Dereceden Kinetik Model

Pseudo birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Acemioğlu 2004; Koçer 2013).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2,303} t \quad (1.5)$$

Burada; denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g) q_e , herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g) q_t , hız sabiti (dk-1) K_1 , temas süresi ise t ile ifade edilmektedir.

Hız sabiti k_1 , $\log (q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden, teorik q_e değeri ise grafiğin kesişim noktasından hesaplanmaktadır (Koçer 2013).

1.3.4.2 Pseudo İkinci Dereceden Kinetik Model

Pseudo ikinci dereceden kinetik model Y.S. Ho tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Ho ve Mackay 1999; Koçer 2013). Bu model;

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{K_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad (1.6)$$

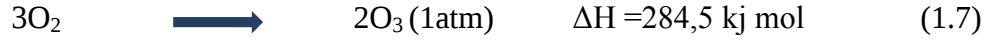
bağıntısıyla verilir. Burada; denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g) q_e , herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g) q_t , hız sabiti (g/mg. dk) K_2 ile ifade edilmektedir.

Hız sabiti K_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin kesim noktasından ve eğiminden hesaplanmaktadır. (Koçer 2013).

1.4 Klasik Ozonlama

Ozon, oksijen molekülüne (O_2), oksijen atomunun eklenmesiyle oluşan son derece kararsız bir gazdır ve oksijen molekülünün oksijen atomlarına ayrıldıktan sonra başka bir oksijen molekülü ile birleşmesi sonucu meydana gelir (Denklem 1.1) (Ertaş ve Talınlı 1998; Başar 2011). Ozon, hava ya da oksijen gazının yüksek voltajlı elektrik deşarjı yolundan ya da mor ötesi ışınlama yolundan geçişi ile elde edilebilir (Mahapatra ve diğ. 2005; Kölük Tatlı 2016).

Ozonun oluşması endotermik bir reaksiyondur. Net denklemi aşağıdaki gibidir;



Ozon kuvvetli bir oksidan maddedir ve diğer oksidanlarla oksidasyon potansiyeli karşılaştırması Tablo 1.1'deki gibidir.

Tablo 1.1: Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri

Oksidan	Oksidasyon Potansiyeli (mV)
Ozon	2,07
Hidrojen Peroksit	1,77
Permanganat	1,67
Klor dioksit	1,57

1.4.1 Ozonun fiziksel ve kimyasal bazı özellikleri

Ozon havadan ağır, yüksek reaktifte, kararsız ve tahriş edici soluk mavi renkte bir gazdır. Ozon depo edilemez ve taşınmaz, bu yüzden çalışılan yerde üretilir. Düşük konsantrasyonlarda bile patlayıcı ve toksiktir. Stratosferde doğal olarak oluşur (5 ve 10 ppm), 290–320 nm dalga boyundaki ultraviyole ışını absorplaması nedeniyle gezegenleri ve canlıları korumaktadır (Başar 2011).

Sıvı fazında ozonun çözünürlüğü sıcaklığın azalması ve/veya basıncın artmasıyla artar. Tablo 1.2'de saf suda 0-60 °C arasındaki ozonun çözünürlüğü ve Tablo 1.3'te ozonun diğer fiziksel ve bazı kimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 1.2: Ozonun suda çözünürlüğü

Sıcaklık (°C)	Çözünürlük (kg/m ³)
0	1,09
10	0,78
30	0,40
40	0,27
50	0,19
60	0,14

Tablo 1.3: Ozonun fiziksel ve bazı kimyasal özellikleri

Özellikler	Değer
Molekül ağırlığı (g/mol)	48
Kaynama noktası (101 kPa) (°C)	-111,9
Erime noktası (°C)	-192,7
Kritik sıcaklık (°C)	-12,1
Kritik basınç (MPa)	5,53
Yoğunluk, gaz (0°C, 101 kPa) (kg/m ³)	2,144
Yoğunluk, sıvı (-112°C) (kg/m ³)	1358
Yüzey gerilimi (-183°C) (N/mm)	3,84 x 10 ⁻²
Viskozite (-183°C) (Pa.s)	1,57 x 10 ⁻³
Isı kapasitesi, sıvı (-183 ile 145°C) (J/kg.K)	1884
Isı kapasitesi, gaz (25°C) (J kg/K)	818
Buharlaştırma ısısı (kJ/mol)	15,2

1.5 Perokson (O₃/H₂O₂) Prosesi

Perokson prosesinin prensibi, ozon (O₃) ve hidrojen peroksit (H₂O₂) bileşiklerinin birlikte kullanılması sonucunda oksitleyici radikallerin oluşumudur. Perokson prosesi ile, hidrojen peroksitin oldukça reaktif olan HO• radikalini üreten ozonun parçalama etkisini arttırmasından dolayı yalnızca ozonun kullanımına kıyasla daha etkili olması sağlanmaktadır. Ozon varlığında hidrojen peroksit, ozonun parçalanmasını başlatmakta ve ilerletmektedir. Bunun sonucunda, aşağıda görülen kompleks reaksiyon serisi ile hidroksil radikali oluşmaktadır (Rakness ve diğ. 2005).



Denklem (1.8) - (1.13) ara basamaklarından elde edilen ana reaksiyon denklemi şu şekildedir:



Reaksiyon stokiyometrisinden de görüldüğü üzere, ideal $\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3$ oranı 0,5'tir. Perokson uygulamasının koşulları ve mekanizması ozonla H_2O_2 'nin iyonize formu olan HO_2^- ($\text{pK}_a = 11,6$) ile oldukça hızlı reaksiyona girdiği ve $\text{HO}\cdot$ radikalini oluşturduğu gösterilmiştir.



$\text{HO}_2\cdot$ radikalleri, aynı zamanda $\text{HO}\cdot$ ve HO_2^- 'nin reaksiyonuyla da oluşmaktadır. Böylece oluşan tüm bu radikaller optimum deneysel koşullar altında H_2O_2 'yi parçalayabilmektedir ($\text{pH}=7,7$ ve $\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3$ oranı 0,5) (Fakıoğlu 2017). Tablo1.4'te ozon ve perokson proseslerinin karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo 1.4: Ozon ve perokson proseslerinin karşılaştırılması

Özellik	Ozon	Perokson
Ozon ayrışma oranı	Ara ürün olarak hidroksil radikali üreten normal ayrışma	Hızlandırılmış ozon ayrışması, tek başına hidroksil radikali konsantrasyonunu artırır.
Kalıntı ozon	5-10 dakika	Hızlı tepkime nedeniyle çok kısa sürer
Oksidasyon Yolu	Genellikle doğrudan sulu moleküler ozon oksidasyonu	Öncelikle hidroksil radikali oksidasyonu
Demir ve mangan oksitlenmesi	Mükemmel	Daha az etkili
Tat ve koku bileşiklerinin oksitlenmesi	Değişken	İyi, hidroksil radikalleri ozondan daha etkili
Klorlu organiklerin oksitlenmesi	Zayıf	İyi, hidroksil radikalleri ozondan daha etkili
Dezenfeksiyon kabiliyeti	Mükemmel	İyi fakat sistemler yalnızca ölçülebilir ozon kalıntısı varsa CT kredisi alabilir.
Dezenfeksiyon izleme için kalıntı tespit etme yeteneği	İyi	Zayıf

1.6 Yapılan Literatür Çalışmaları

Koçer (2013), yaptığı çalışmada prina ile sulu çözeltiden Malaşit yeşili boyar maddesinin adsorpsiyonu üzerine çalışmıştır. Prina yüzeyine Malaşit yeşili'nin adsorpsiyonu üzerine, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, çözelti pH'sı, adsorbent dozu ve sıcaklığın etkisi zamanın bir fonksiyonu olarak incelemiştir. Ayrıca, iyonik şiddet, desorpsiyon, izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmalarını da gerçekleştirmiştir. Adsorpsiyon dengesine 120. dakikada ulaşmıştır. Tüm deneysel şartlar altında maksimum adsorpsiyonun % 98,69 olduğunu belirlemiştir. Kinetik incelemelerden adsorpsiyonun pseudo ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu belirlemiştir.. İzoterm incelemelerine göre adsorpsiyonun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin–Radushkevich (D-R) modellerine uyduğunu görmüştür.

Ormad ve diğ. (2010), yaptıkları çalışmada, Ebro Nehri Havzasında (İspanya) sistematik olarak tespit edilen doğal su içinde bulunan 44 organik pestisitleri gidermek için ozonlama prosesinde hidrojen peroksit ve titanyum dioksitin etkisini incelemişlerdir. Alachlor, aldrin, ametryn, atrazin, chlorfenvinphos, chlorpyrifos, pp-DDD, op'-DDE, op'-DDT, pp'-DDT, desetilatin, 3,4-dikloroanilin, 4,4'-diklorobenzofenon, dicofol, dieldrin, dimetoat, diüron, a-endosülfan, endosülfan-sülfat, endrin, α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, heptaklor, heptaklor epoksit A, heptaklor epoksit B, heksaklorobenzen, izodrin, 4-izopropilanilin, izoproturon, metolaklor, metoksiklor, molinat, paratyon metil, paratyon etil, prometon, prometrin, propazin, simazin, terbutilazin, terbutrin, tetradifon ve trifluralin pestisitleri üzerinde çalışmışlardır. Ozonlama prosesi kullanılarak 3 mg/L O_3 % 23'e yakın bir pestisit giderimi sağlanırken, O_3/H_2O_2 ve O_3/TiO_2 prosesinin uygulanması ile ozonlamadan daha düşük giderim verimine ulaşmışlardır. Bununla birlikte, $O_3/H_2O_2/TiO_2$ prosesinin uygulanması, pestisitleri önemli ölçüde gidermiş ve % 36'lık bir ortalama giderim verimi elde etmişlerdir.

Song ve diğ. (2008), yaptıkları çalışmada, UV-ozon (UV/O_3) reaktöründe Reaktif Yellow 145 boyasının mineralizasyonunu incelemişlerdir. Çözelti pH'ı, başlangıç boya derişimi, ozon dozu, çözelti sıcaklığı gibi parametrelerin toplam organik karbon (TOK) giderimine etkilerini incelemişlerdir. Tek başına ozon ve tek başına UV ışınının kullanıldığı sistemlere göre UV/O_3 sisteminin TOK gideriminde

daha etkili olduğu sonucuna varmışlardır. Elde edilen optimum koşullarda (pH 8, 30 °C ve 4,8 g/s ozon dozu, 500 mg/L boya konsantrasyonu) 150 dk sonra %80 TOK giderim etkinliği elde etmişlerdir. RY145 boyasının mineralizasyonu sonucu oluşan ara ürünler, GC-MS ve iyon kromatografisi ile belirlemişlerdir.

Zhou ve diğ. (2019), yaptıkları çalışmada, oksitli çok duvarlı karbon nanotüpü (O-MWCNT) basit bir yöntemle elde etmiş ve pefloxacin ve Cu (II) 'nin giderilmesi için çeşitli tekniklerle (SEM, TEM, FT-IR, XPS ve zeta potansiyeli) çalışmışlardır. Adsorpsiyonlarının O-MWCNT'ler üzerindeki karşılıklı etkilerini, adsorpsiyon kinetiği, sorpsiyon termodinamik ve sorpsiyon izoterm modelleri içeren taban ve ikili sistemler ile kapsamlı bir şekilde netleştirmişlerdir. Sonuçta, pefloxacin ve Cu (II) 'nin XPS analizi ile adsorpsiyonu, pH etki çalışması, elektrostatik etkileşim ve π etkileşimleri üzerine mekanizma incelemesine göre düşük Cu (II)/pefloxacin konsantrasyonu, pefloxacin/Cu (II) ve O-MWCNT'ler arasında bir köprü görevi görürken pefloksasin/Cu (II) 'nin adsorpsiyonunu önemli ölçüde arttırdığını belirlemişler ve pefloxacin/Cu (II) 'nin sucul ortamlardan elimine edilmesine yönelik etkili bir yöntem olduğunu tespit etmişlerdir.

Dehghani ve diğ. (2018), yaptıkları çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüpleri (MWCNT) kullanarak organofosforlu diazinon pestisitinin sudan uzaklaştırılmasında adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliğini değerlendirmeyi amaçlamışlardır. Diazinonun giderilmesi için çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) ile pH (4 ve 7), temas süresi (1-15 dk), pestisit konsantrasyonu (0,3, 0,5 ve 1 mg/L) ve çok duvarlı karbon nanotüp dozu (0,1 ve 0,3 g/L) gibi farklı parametrelerin etkilerini değerlendirmişlerdir. Deneysel verilere göre diazinonun (% 100) çok duvarlı karbon nanotüpler tarafından sudan maksimum seviyede giderilmesi için, diazinonun başlangıç konsantrasyonu 0,3 mg/L, pH 4 ve 7'nin her ikisinde de 0,1 g/L nano-adsorban konsantrasyonu ve 15 dakikalık temas süresinin yeterli olduğunu belirlemişlerdir. Çalışmanın sonuçlarında, çok duvarlı karbon nanotüplerin, diazinon pestisitinin sulu çözeltilerden tamamen uzaklaştırılması için etkili ve yüksek verimli olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Çatalkaya ve Kargı (2009), yaptıkları çalışmada diuronun sulu çözeltiden perokson (hidrojen peroksit/ozon) prosesi ile uzaklaştırılmasını, Box-Behnken istatistiksel deney tasarımı ve tepki yüzeyi metodolojisi (RSM) kullanarak

incelemişlerdir. H_2O_2 konsantrasyonlarının ve başlangıç pH'ının diuron giderimi üzerindeki etkilerinde toplam organik karbon (TOK) ve adsorbe edilebilir organik halojenlerin (AOX) giderimlerini araştırmışlardır. Ozon dozu 45 mg/dk'da sabit tutulmuştur. Ayrıca, en yüksek diuron, TOK ve AOX giderimlerini sağlayan optimum reaktif dozları da belirlemişlerdir. Diuronun neredeyse tamamen giderilmesi, 5 dakika içinde gerçekleştirilirken, bazı ara ürünlerin oluşumunu gösteren yüksek diuron dozlarında 60 dakika içinde bile tamamen mineralizasyonu (TOK giderimi) ve dehalojenerasyonu (AOX giderimi) sağlayamamışlardır. Maksimum pestisit (% 100), TOK (% 82) ve AOX (% 95) giderimi ile sonuçlanan optimal H_2O_2 /pH/diuron oranını 340/8/10 olarak bulmuşlardır.

Kölük Tatlı (2016), bu çalışmada, farklı gruplardan pestisitlerin suda ve farklı pH'lardaki tampon çözeltilerde (pH 5,5 ve 6,5), farklı sürelerde ozon gazı ile parçalanabilirliğini incelemiştir. Aktif maddelerin ozonlanmamış kalibrasyon çözeltilerini, çözelti miktarı 10 mL ve 20 ppm konsantrasyonunda olacak şekilde her bir aktif madde için standart şekilde hazırlamıştır. Ozonlama işlemine tabii tutulmuş aynı grup içindeki (neonikotinoid) thiamethoxam, clothianidin ve imidacloprid su ortamında 10 dakikalık uygulama sonucunda sırasıyla % 97,50, % 99,08 ve % 21,16 oranlarında parçalanma göstermiştir. Ancak yine neonikotinoid grubunda bulunan thiacloprid ve acetamiprid sulu ortamda yapılan 20 dakikalık ozonlama işleminde sırasıyla % 5 ve % 0,22 oranında parçalanmış ve ozonlama işleminin bu iki aktif madde için etkin bir yöntem olmadığını göstermiştir. Tarımsal üretimde yaygın olarak kullanılmakta olan ve değişik gruplarda bulunan diğer aktif maddeleri sulu ortamda 2 dakika ozonlanması sonucunda ise şu sonuçları elde etmiştir: Chlorpyrifos (organik fosforlu) % 93,25, fenazaquin (METİ) % 91,26, azoxystrobin (metoksiakrilat) % 93,71, Lambda- cyhalothrin (pyretroid) % 97. Buffer kullanımının parçalanma düzeyi üzerinde etkisiz olduğunu belirlemiştir. Yaptığı toksisite çalışmalarıyla ise ozonla Lambda- cyhalothrinin toksikliğinin azaldığını ancak chlorpyrifosta ozonlama süresinin arttıkça meydana gelen yeni ürünlerin de toksik olabileceğini tespit etmiştir.

Hübner ve diğ. (2015), yaptıkları çalışmada, ikincil atıksuların ozon ve perokson (O_3/H_2O_2) ile oksidasyonu deneylerinde içilemeyen, yeniden kullanım amaçlı toprak akiferi ön arıtma olarak değerlendirmişlerdir. Hidrojen peroksit ilavesi,

ozon-dirençli bileşiklerin 0,5 mol H_2O_2 /mol O_3 'te optimize edilmiş bir radikal oluşumu ile azaltılmasını geliştirmişlerdir. Bununla birlikte, radikal formasyonunun iyileştirilmesinin, ozon dozajından bağımsız olarak yaklaşık %30 - 40 ile sınırlı olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, bir ön ozonlama aşaması, sonraki perokson prosesinin verimliliğini hızlandırmamıştır. Bu nedenle, ozonereztant bileşiklerin daha etkin bir şekilde uzaklaştırılması için ozon dozajlarının arttırılması gibi diğer tedavi seçeneklerinin dikkate alınması gerekmektedir. Bununla birlikte, perokson prosesinin bromür içeren atıkların oksidasyonu için umut verici bir seçenek olabileceği sonucuna ulaşmışlardır. Çünkü bromat oluşumunun azaltılması daha yüksek ozon dozlarının uygulanmasına izin vermektedir.

Acar (2004) yaptığı çalışmada, bir azo boya (Asit Kırmızı 151) çözeltisinin ileri oksidasyonu için, ozon (O_3) ve hidrojen peroksitin (H_2O_2) birlikte kullanımına dayanan "Perokson prosesi" ile atık boya çözeltisinin muamelesinde ozonlama veriminin arttırılması üzerine çalışmıştır. pH, başlangıç boya ve O_3 konsantrasyonları ile başlangıç H_2O_2 / O_3 konsantrasyon oranının renk ve KOİ giderimleri üzerindeki etkilerini incelemiştir. H_2O_2 varlığında O_3 -boya reaksiyonunun kinetiği yaklaşık olarak belirlemiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışma sonucunda, sabit pH değeri ve O_3 konsantrasyonunda, başlangıç boya konsantrasyonundaki artışın % KOİ giderimini belirgin olarak değiştirmedığını istatistiki veri analizi yöntemi ile belirlemiştir. pH=2,5 ve pH=7 değerlerinde elde edilen renk ve KOİ giderimlerinin pH=10'da elde edilenlere göre daha yüksek olduğunu gözlemlemiştir. Çalışılan tüm pH değerlerinde, en yüksek proses verimliliği başlangıç H_2O_2 / O_3 konsantrasyon oranının 0,5 olduğu durumda elde etmiştir. Aşırı miktarda başlangıç boya konsantrasyonu ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda (*method of excess*), pH 2,5 ve pH 7 değerlerinde, tepkimenin ozon konsantrasyonuna bağlı derecesi ortalama 1 olarak, pH=10 olduğu durumda ise 0,56 olarak belirlemiştir. Başlangıç hızı metodu (*initial rate method*) ise tepkime derecesini, çalışılan pH aralığında, hem boya hem de ozon konsantrasyonuna göre 1 olarak bulmuş, toplam tepkime derecesini de 2 olarak belirlemiştir.

Buran (2016), bu tez çalışmasında, sedimanlarda organoklorlu pestisit analizlerine matriks etkisini incelemiştir. Bunun için Mersin'in Akkuyu bölgesinden 6 farklı istasyondan sediman almıştır. Alınan sedimanlara bilinen miktarda α -BHC,

Hekzaklorobenzen, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, Heptaklor, Aldrin, Heptaklorepoksit, Endosülfan I, Dieldrin, 4,4'-DDE, Endrin, Endosülfan II, 4,4'-DDD, Endrin Aldehit, 4,4'-DDT ilave etmiş. Sedimandan organoklorlu pestisitler, ultrasonik banyo kullanarak katı-sıvı ekstraksiyonu yöntemiyle ayırmıştır. Bu ekstraktlar matriks etkisini görebilmek için GC-ECD cihazında analiz etmiştir. Sonra ekstraktlara kükürt clean up ve silika jel clean up uygulamıştır. Sadece kükürt clean up uygulamış ve hem kükürt hem de silika jel clean up uygulanan ekstraktlar yine GC-ECD cihazında analizleri yapmıştır. Clean up işlemi uygulanmadan yüzde geri kazanımların % 65,5- % 292,8 arasında değiştiğini saptamıştır. Kükürt clean up uyguladıktan sonra geri kazanım değerleri % 64,5- % 234,3 arasında değişmiştir. Önce kükürt clean up sonra silika jel clean up uygulanan ekstraktların geri kazanım yüzdelerinin % 76,2 - % 119,9 arasında olduğunu gözlemlemiştir. Elde edilen sonuçlar % 95 güven seviyesi için istatistik olarak da değerlendirmiştir.

Gönül Doğu (2018), çalışması kapsamında, klorlu pestisit adsorpsiyonunu etkileyen parametreleri pH, Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) konsantrasyonu, temas süresi, CNT dozu, CNT türü ve başlangıç pestisit konsantrasyonu olarak belirlemiştir. Çok katmanlı CNT (MWCNT) ve tek katmanlı CNT (SWCNT) ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, maksimum atrazin adsorpsiyonun elde edildiği pH değeri SWCNT ve MWCNT- COOH > 50 nm için pH'ını 9 olarak tespit etmiştir. 10, 25, 50 ve 100 mg/L CNT dozlarında, pH 7'de, 100 µg/L pestisit konsantrasyonunda ve 24 saat çalkalama süresinde yapılan deneylerde en düşük adsorpsiyon kapasitelerini 100 mg/L CNT dozunda elde etmiş ve CNT dozunun artmasıyla adsorpsiyon kapasitelerinin azaldığını gözlemlemiştir. Diğer yandan, CNT türleri ile yaptığı deneylerde başlangıç pestisit konsantrasyonunun artmasıyla doğru orantılı olarak adsorpsiyon veriminde artış görmüştür. Aldrin için en yüksek adsorpsiyon kapasitesini MWCNT 10-15 nm ile yapılan 250 µg/L pestisit konsantrasyonuna sahip deneyde 9,91 µg/mg, atrazin için ise SWCNT ile yapılan 250 µg/L pestisit konsantrasyonuna sahip deneyde 9,78 µg/mg olarak belirlemiştir. En düşük adsorpsiyon kapasiteleri de atrazin ve aldrin için sırasıyla 0,06 ve 0,22 µg/mg'dir. Bu çalışma sonucunda, CNT taneciklerinin içme suyu arıtımında mikrokirletici gideriminde güvenli bir şekilde kullanılabileceğini görmüştür.

2. MATERİYAL VE METOT

2.1 Sentetik Numunelerin Hazırlanması

Çalışma kapsamında kullanılmış olan endrin, dieldrin ve chlorpyrifos pestisit bileşiklerine ait standart çözeltiler Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Standart pestisit çözeltilerinin her birinden 500 µg/L endrin, dieldrin ve chlorpyrifos bileşikleri bulunacak şekilde ultra saf su kullanılarak stok çözeltiler ile sentetik numuneler hazırlanmıştır.

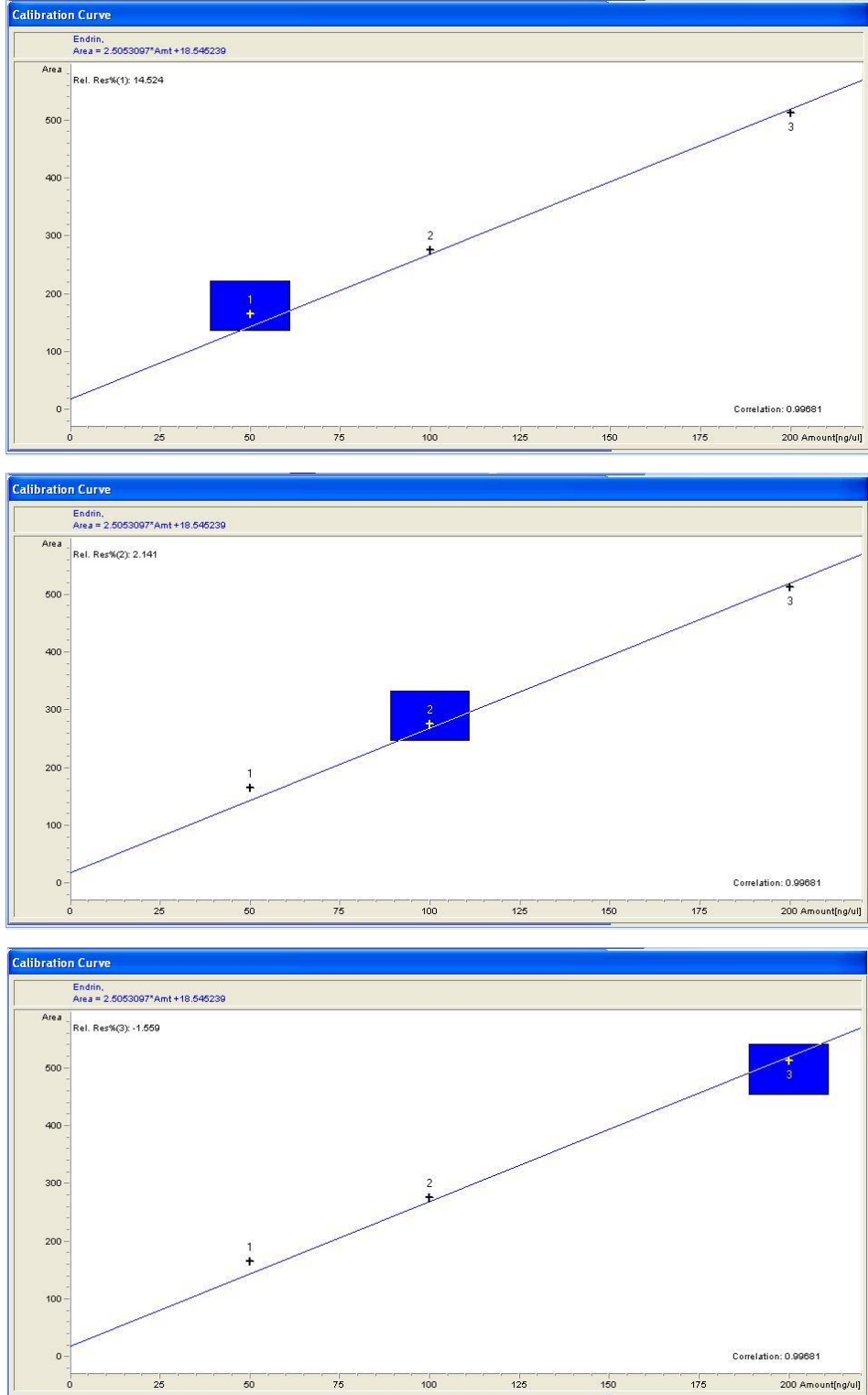
2.2 GC/ECD Kalibrasyon Eğrilerinin Oluşturulması ve Pestisit Analizi

Pestisit analizi Pamukkale Üniversitesi (PAÜ) Çevre Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Agilent 7890N marka Gaz Kromatografisi (GC) enstrümanı kullanılarak, U.S. EPA 508.1 metoduna göre analiz edilmiştir. Kullanılan dedektör pestisit analizinde etkili olan Elektron Yakalama Dedektörü (ECD)'dür. GC cihazına bu tez kapsamında SEM firmasından satın alınan DB35-ms kolonu ($30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$) monte edilmiştir. Kolonda taşıyıcı gaz olarak 45 cm/dk sabit akış debisinde helyum (saflık derecesi > % 99.99) kullanılmıştır. Enjektör sıcaklığı 250°C'ye set edilmiştir. GC sıcaklık programı aşağıdaki şekilde olmuştur:

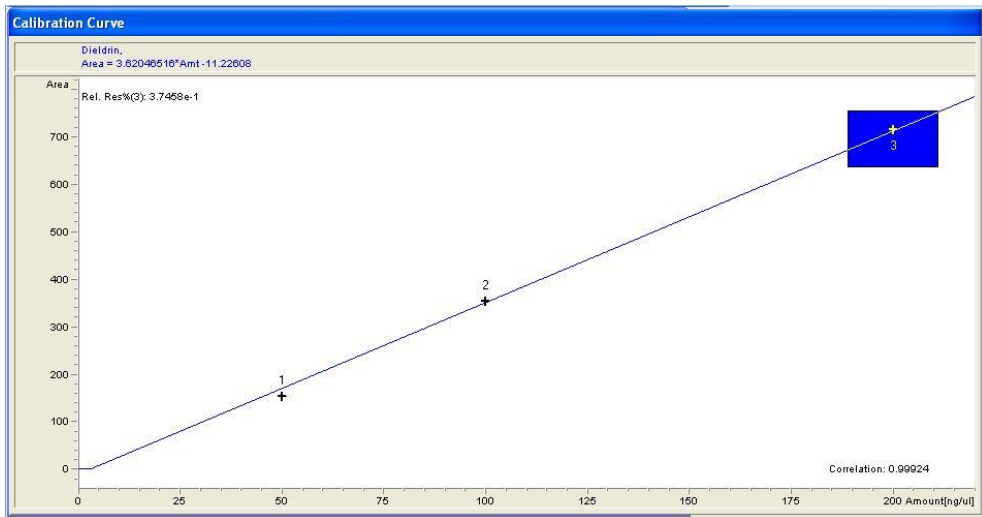
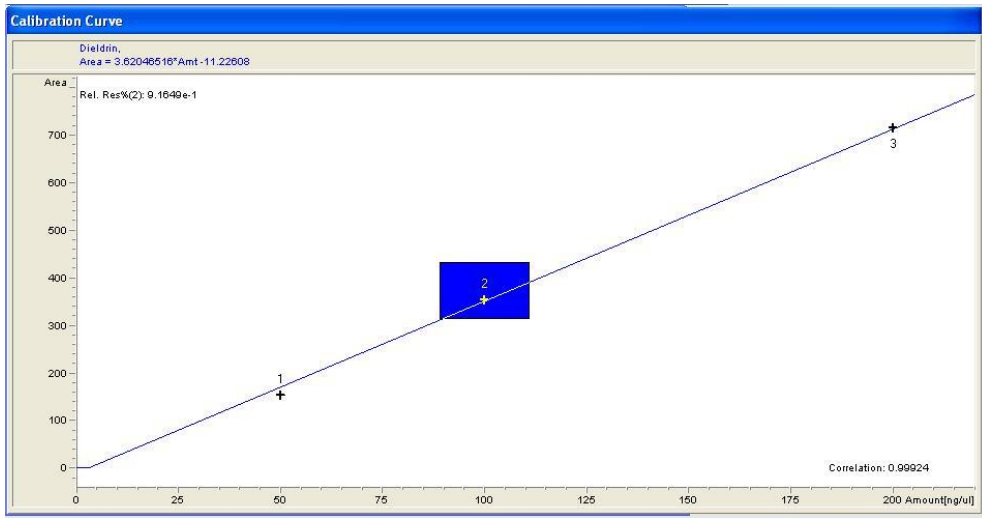
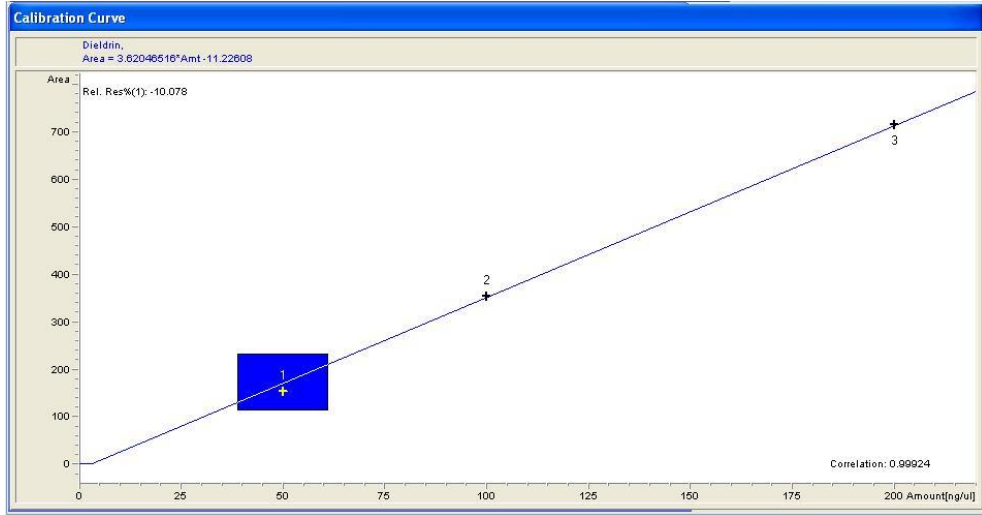
Fırın ilk sıcaklığı 75°C'de 0,5 dakika olarak çalıştırılmıştır. Ardından bu ilk sıcaklıktan dakikada 10°C artarak 300°C'ye yükseltilmiştir ve bu sıcaklık değerinde 2 dakika bekletilmiştir. Metot her bir numune için yaklaşık olarak 24 dk sürmüştür. Bunun dışında dedektör maksimum sıcaklığı 350°C ve kolon maksimum sıcaklığı 250°C ayarlanarak kullanılmıştır. Cihaza µL örnek splitless modunda enjekte edilmiştir (U.S.EPA. 2007).

Kalibrasyon eğrisi 3 noktadan geçecek şekilde, endrin ve dieldrin için 50-200 µg/L, chlorpyrifos için 20-200 µg/L konsantrasyon aralığında hazırlanmıştır.

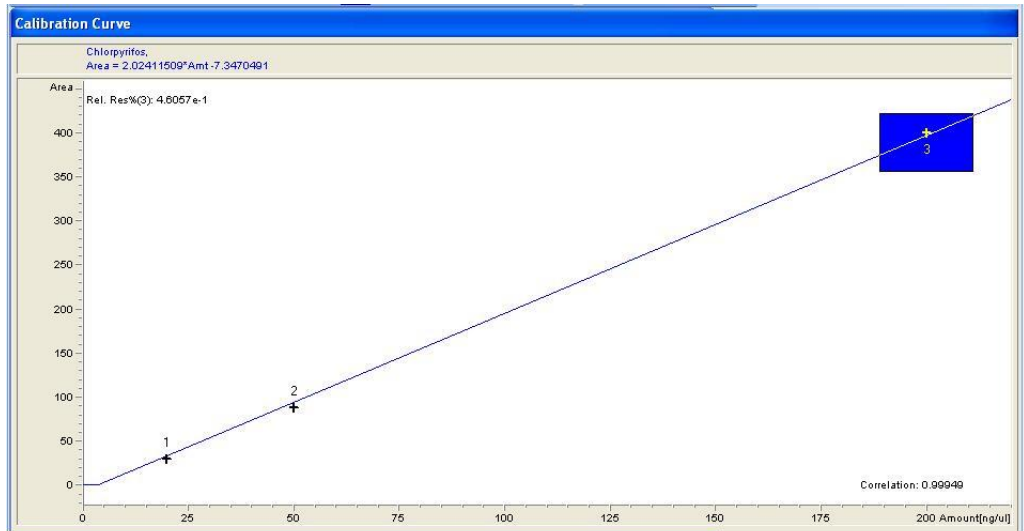
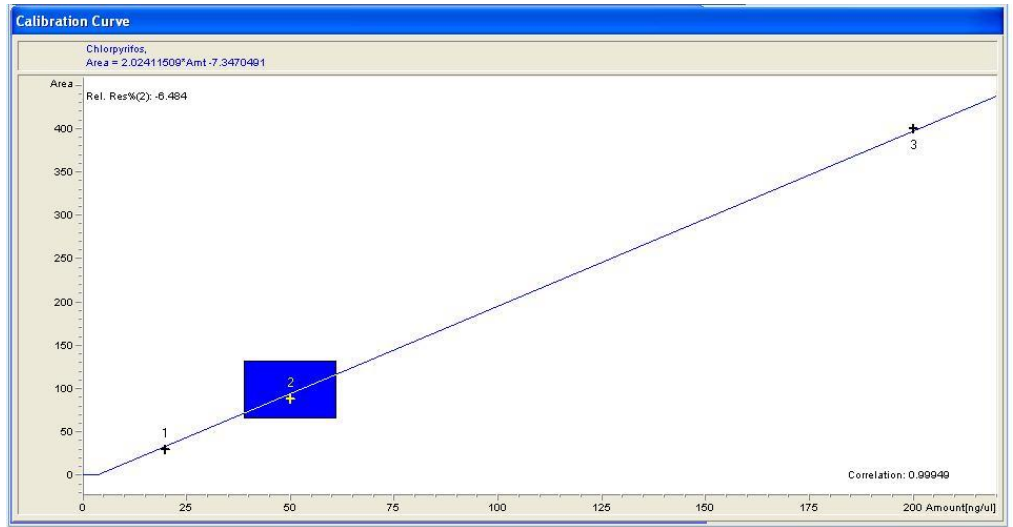
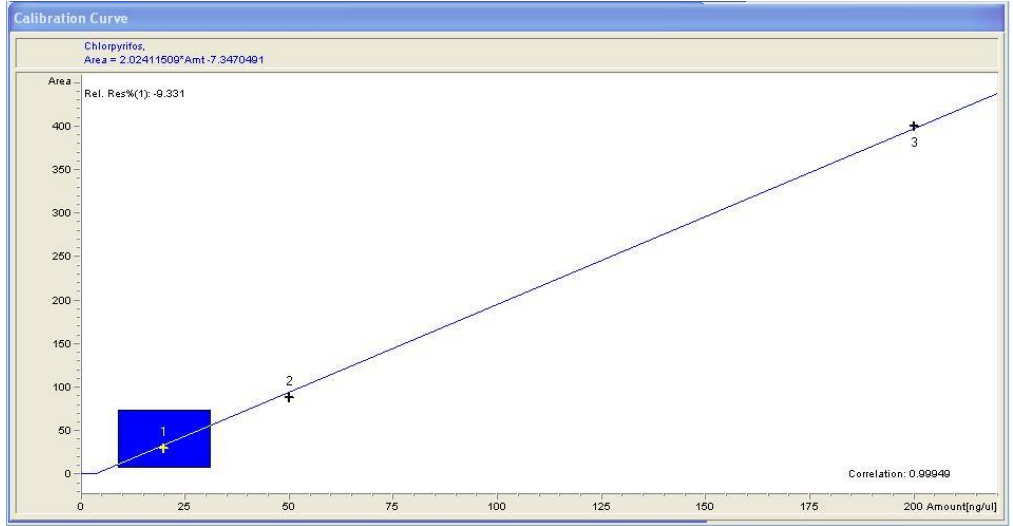
Oluřturulan kalibrasyon eğrileri sırasıyla şekil 2.1, şekil 2.2 ve şekil 2.3'te verilmiştir.



şekil 2.1: Endrin kalibrasyon eğrisi



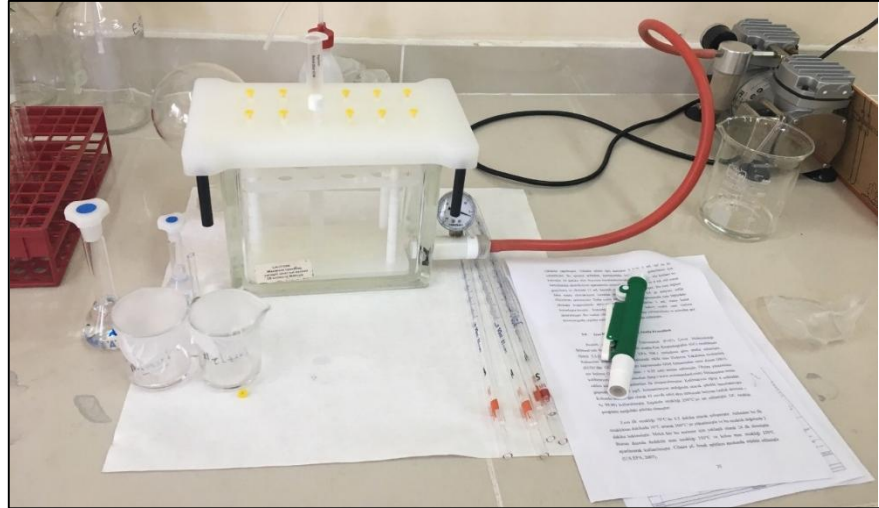
Şekil 2.2: Dieldrin kalibrasyon eğrisi



Şekil 2.3:Chlorpyrifos kalibrasyon eğrisi

2.3 Pestisitlerin Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu (SPE) EPA 508.1 metodu izlenerek gerçekleştirilmiştir (U.S. EPA, 2007). SPE deney düzeneği Şekil 2.4'te verilmiştir. Numuneler önceden saf sudan geçirilmiş 0,45 µm naylon filtreden süzölmüş ve ardından 6N HCl çözeltisi kullanılarak pH değeri 2,0'a ayarlanmıştır. Katı faz ekstraksiyon işlemi için Bond Elut C18 SPE marka kartuşlar ilk olarak şartlandırma işlemine tabi tutulmuş, sırasıyla 3 mL etil asetat, 3 mL n-hekzan, 1 mL metanol ve 1 mL deiyonize su ile şartlandırılmıştır. Daha sonra kartuşlardan 4 mL/dk hızla vakum altında 50 mL'lik numuneler süzölerek yükleme yapılmıştır. Yıkama işlemi için kartuşlar 2 kere 3 mL deiyonize su ile yıkanmıştır. Bu işlemin ardından, kartuşlardaki kalıntı suyun giderilmesi için kartuşlar 10 dakika süre boyunca havalandırılmıştır.



Şekil 2.4: SPE deney düzeneği

Daha sonra, söz konusu bu kartuşlardan ekstraksiyon aşamasında sırasıyla 6 mL n-hekzan ve 6 mL etil asetat geçirilmiş ve ekstrakt 13 mL hacimli cam tüplerde toplanmıştır. Bu cam tüplere daha sonra 0,5 gr sodyum sülfat (Na_2SO_4) eklenerek suyun tutulması sağlanmıştır. Son olarak cam tüplerdeki ekstrakt evaporatörde 40°C'de 80 rpm altında hacim 2 mL olana kadar buharlaştırılmıştır (Şekil 2.5). Örnekler 2 mL'lik cam viallere aktarılmış ve gaz kromatografi cihazında analiz edilmiştir (Şekil 2.6).



Şekil 2.5: Evaporatörde buharlaştırma işlemi



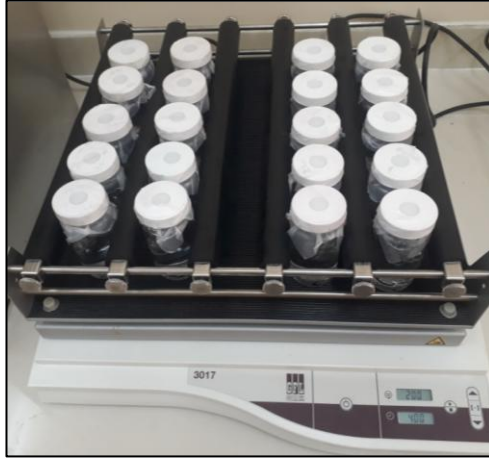
Şekil 2.6: GC/ECD analiz cihazı

2.4 Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneylerinde endrin, dieldrin ve chlorpyrifos bileşiklerini içeren sentetik su örnekleri ile çalışılmıştır. Hazırlanan sentetik su örneklerinden bu bileşiklerin giderimi için adsorpsiyon deneylerinde tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) farklı fonksiyonel grupları (saf, karboksil, hidroksil) ile temas süresi, CNT dozu ve sıcaklık parametreleri üzerine çalışılmıştır.

MWCNT ve SWCNT ile endrin, dieldrin ve chlorpyrifos bileşiklerinin gideriminde temas süresi (1, 2, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 240 dk), adsorban dozu (3,3, 6,6, 13,3, 26,6, 40, 53,3 mg/L) ve sıcaklık (20, 25, 30, 35 °C) gibi farklı parametrelerin etkileri incelenmiştir.

Adsorpsiyon deneyleri 200 rpm’de, 150 mL’lik cam viallerin bulunduğu bir çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.7–Şekil 2.8). Adsorpsiyon deneyinden sonra çökmeye bırakılan numuneler 0,45 µm’lik filtrelerden süzülerek örneklerden CNT uzaklaştırılmıştır. Süzülen numunelerde pestisit analizi katı faz ekstraksiyonu (SPE) metodu ile gerçekleştirilmiş ve GC/ECD cihazında analiz edilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde uygulanan deneysel tasarım koşulları Tablo 2.1’de belirtilen aralıklarda uygulanmıştır.



Şekil 2.7: Adsorpsiyon deneyleri



Şekil 2.8: Adsorpsiyon sonrası çökelmeye bırakılan numuneler

Tablo 2.1: Adsorpsiyon deneyleri deneysel tasarım koşulları

Deneysel Tasarım No	Pestisit Konsantrasyonu (µg/L)	Temas Süresi (dk)	CNT Dozu (mg/L)	Sıcaklık (°C)
I	500	1	6,6	20
	500	2	6,6	20
	500	5	6,6	20
	500	10	6,6	20
	500	15	6,6	20
	500	30	6,6	20
	500	60	6,6	20
	500	90	6,6	20
	500	120	6,6	20
	500	240	6,6	20
II	500	120	3,3	20
	500	120	6,6	20
	500	120	13,3	20
	500	120	26,6	20
	500	120	40	20
	500	120	53,3	20
III	500	120	13,3	20
	500	120	13,3	25
	500	120	13,3	30
	500	120	13,3	35

2.5 Ozon Oksidasyon (O_3) ve Perokson (O_3/H_2O_2) Deneyleri

Ozon oksidasyon ve perokson deneyleri, 1L hacimli, kapalı, silindirik, Pyrex camdan imal edilmiş ve 500 $\mu\text{g/L}$ endrin, dieldrin ve chlopyrifos bulunan sentetik su numuneleri bulunan bir reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ozonlama ve perokson deney düzeneği Şekil 2.9’da gösterilmiştir. Ozonlama deneyleri Tablo 2.2 ve perokson deneyleri Tablo 2.3’te gösterildiği gibi farklı pH, H_2O_2 dozu, ozon dozu ve temas süresi aralıklarında çalışılmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında ve çeker ocak içerisinde gerçekleştirilmiştir. Deneyde bütün bağlantılarda teflon boru malzemesi kullanılmıştır. Reaksiyon için gerekli olan ozon Sabo marka SLC-25 model, ozon üretim kapasitesi 25 g/sa olan ozon jeneratörü tarafından sağlanmıştır. Ozon kaynağı olarak Plusmed PM-KN04 oksijen konsantratörü kullanılmıştır. Ozon reaktörü içerisine, reaktörün dibine yerleştirilen ve ozonun düzgün kabarcıklar halinde dağılmasını sağlayan bir difüzör kullanılmıştır. Reaktör çıkışında gaz yıkama şişelerinde fazla ozonu tutması amacıyla hazırlanmış %2’lik potasyum iyodür (KI) çözeltisi bulunmaktadır.

Ozon oksidasyonu ve perokson uygulaması sonunda alınan örneklere SPE analizi uygulanmış ve GC/ECD cihazında pestisit analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.9: Ozon oksidasyon ve perokson deney düzeneği

Tablo 2.2: Ozon oksidasyonu deneysel çalışma koşulları

Deneysel Tasarım No	pH	Ozon Dozu (mg/dk)	Süre (dk)
I	4	50	5
	6	50	5
	9	50	5
	11	50	5
II	6	34	5
	6	50	5
	6	67	5
	6	84	5
III	6	50	2
	6	50	5
	6	50	10
	6	50	15

Tablo 2.3: Perokson prosesi deneysel çalışma koşulları

Deneysel Tasarım No	pH	H₂O₂ Dozu (mg/L)	Ozon Dozu (mg/dk)	Süre (dk)
I	4	340	50	5
	6	340	50	5
	9	340	50	5
	11	340	50	5
II	6	85	50	5
	6	113,33	50	5
	6	170	50	5
	6	340	50	5
	6	580	50	5
III	6	340	34	5
	6	340	50	5
	6	340	67	5
	6	340	84	5
IV	6	340	50	2
	6	340	50	5
	6	340	50	10
	6	340	50	15

2.5.1 Ozon Dozu Hesabı

Ozon dozu deneysel çalışmalarda üretilen ve sisteme sürekli beslenerek verilen ozondur. Reaksiyona girmeyen ozon konsantrasyonunun tespiti için reaktörün üst çıkışında toplanan gaz teflon borular sayesinde %2'lik KI içeren yıkama çözeltilerinde tutulmuştur. KI çözeltileri sodyum tiyosülfat çözeltisi ile İyodometrik

Yöntem ile titre edilmiş ve titrant miktarı ölçülerek çıkış-gaz miktarı Denklem 2.1'e göre hesaplanmıştır. Denklem 2.2 ve 2.3'e göre ise absorblanan ozon konsantrasyonu ve yüzdesi bulunmaktadır (Başar 2011).

Giriş-çıkış debisi konsantrasyonu, aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır.

$$\text{Ozon Dozu} = \frac{A * N * 24}{t} \quad (2.1)$$

A: Sodyum tiyosülfat çözeltisi sarfiyatı (mL)

N: Sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi (0.1 N)

t: Zaman (dk.)

24: Oksijen miliekivalent değeri (meq L-1)

$$O_{3A} \text{ (mg/L)} = \text{uygulanan } O_3 \text{ (mg/L)} - \text{çıkış } O_3 \text{ gazı (mg/L)} \quad (2.2)$$

$$O_{3A} \text{ (\%)} = \{ \text{absorblanan } O_3 \text{ (mg/L)} / \text{uygulanan } O_3 \text{ (mg/L)} \} \times 100 \quad (2.3)$$

O_{3A} = Absorblanan ozon miktarı

3. BULGULAR

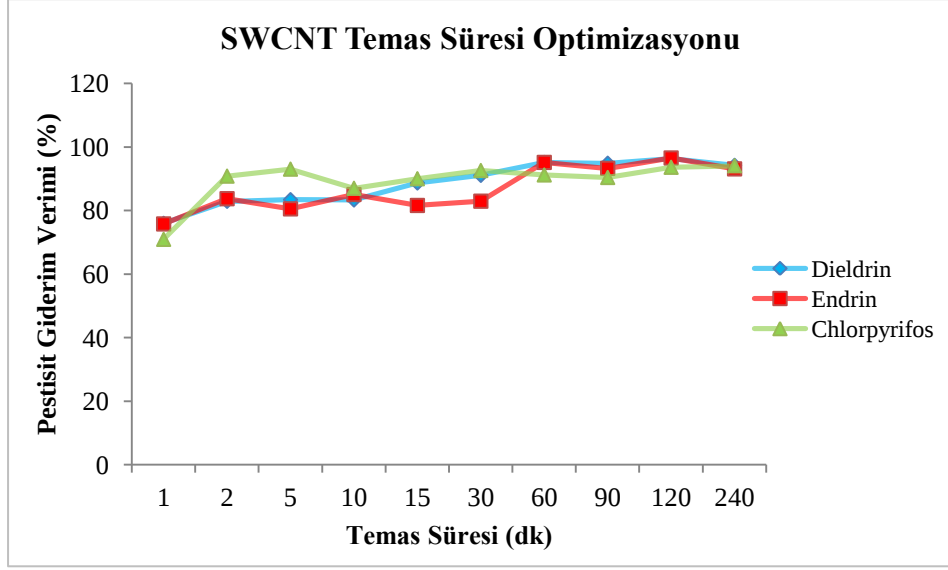
3.1 Adsorpsiyon Deney Sonuçları

Tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüple (MWCNT) adsorpsiyonda endrin, dieldrin ve chlorpyrifos bileşiklerinin giderimi üzerinde temas süresi, adsorban dozu ve sıcaklık gibi farklı parametrelerin etkileri incelenmiş ve giderim verimleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetik denklemleri pseudo-birinci derece ve pseudo-ikinci derece kinetik modellerine göre incelenmiştir. Endrin, dieldrin ve chlorpyrifos'un adsorpsiyon izoterm eğrileri Freundlinch ve Langmuir izoterm modellerine göre çıkarılmıştır.

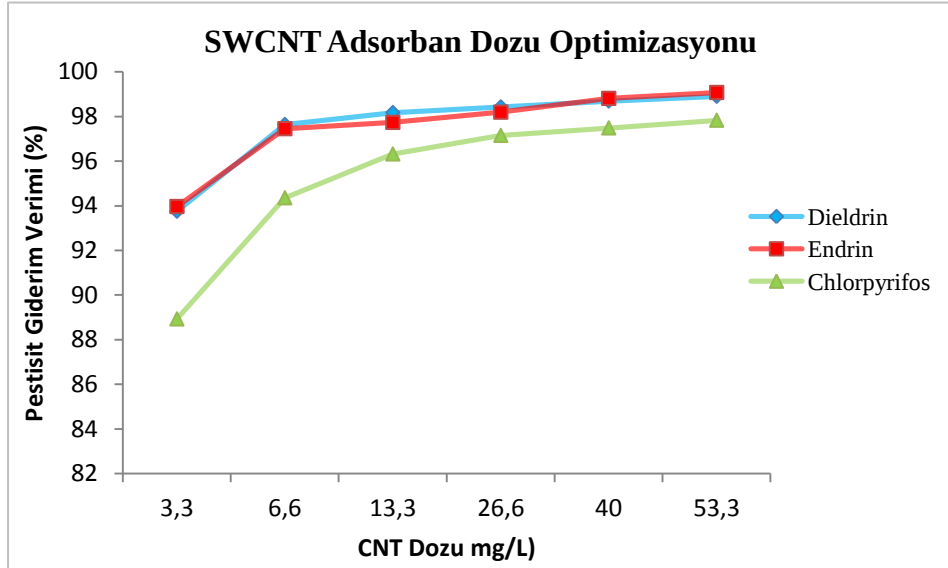
3.1.1 SWCNT ile Endrin, Dieldrin ve Chlorpyrifos Giderimi

Dieldrin, endrin ve chlorpyrifos bileşiklerinin SWCNT ile adsorpsiyonunda temas süresi optimizasyonu Şekil 3.1'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi temas süresinin uzun olması dieldrin, endrin ve chlorpyrifos bileşiklerinde adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir. Optimum temas süresi dieldrin, endrin ve chlorpyrifos bileşikleri için %92'den büyük giderim verimi ile 120 dk'da elde edilmiştir.

Dieldrin, endrin ve chlorpyrifos bileşiklerinin gideriminde SWCNT ile adsorpsiyonunda adsorban dozunun etkisi Şekil 3.2'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi dieldrin ve endrin bileşikleri için 3,3 ve 13,3 mg/L arasında adsorban dozunun artmasıyla giderim veriminde düzenli bir artış olmuş fakat 13,3 mg/L'den yüksek konsantrasyon değerlerinde önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Chlorpyrifos için de adsorban dozu arttıkça giderim verimi de düzenli bir şekilde artmıştır. Tüm bileşikler için 6,6 mg/L konsantrasyon değerinde %92'den büyük giderim verimi elde edildiği için daha fazla adsorban madde harcanmasına gerek olmadığı belirlenmiştir.

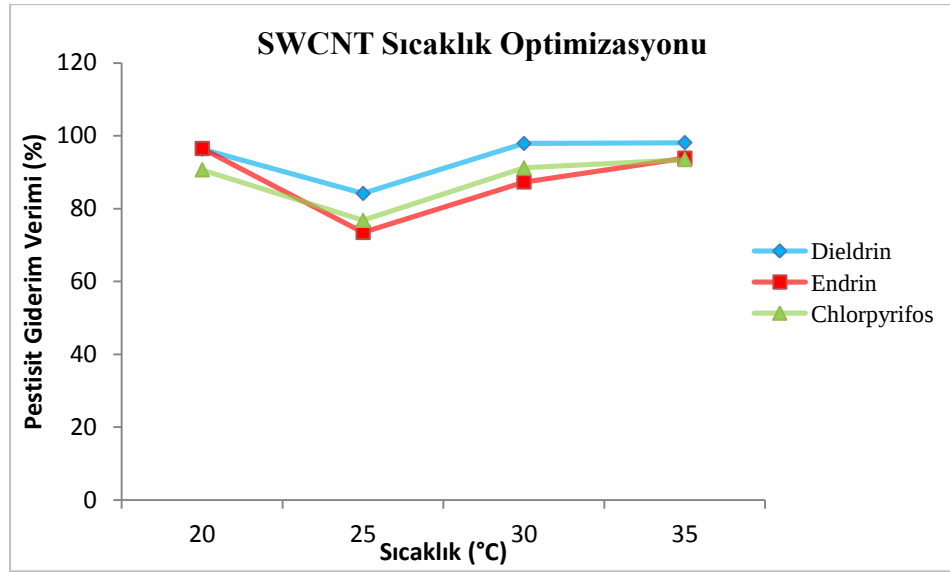


Şekil 3.1: Pestisitlerin SWCNT ile temas süresi optimizasyonu



Şekil 3.2: Pestisitlerin SWCNT ile adsorban dozu optimizasyonu

Dieldrin, endrin ve chlorpyrifos bileşiklerinin gideriminde SWCNT ile adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi Şekil 3.3'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi en iyi giderim verimi dieldrin ve endrin için % 96'dan büyük bir değerle 20°C'de, chlorpyrifos için ise % 93'lük bir değerle 35°C'de elde edilmiştir.



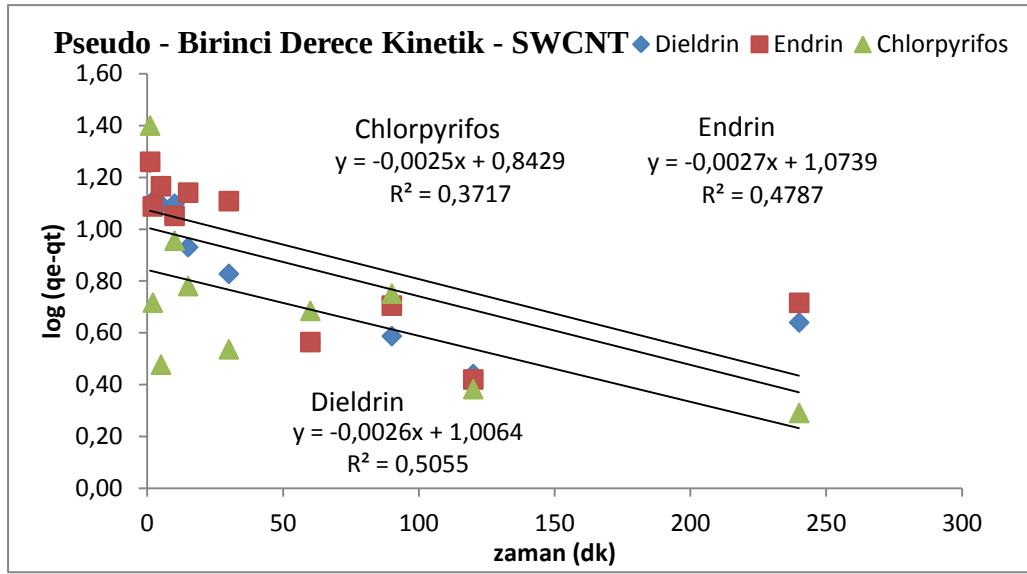
Şekil 3.3: Pestisitlerin SWCNT ile sıcaklık optimizasyonu

3.1.1.1 SWCNT ile Endrin, Dieldrin ve Chlorpyrifos Gideriminde Adsorpsiyon Kinetikleri

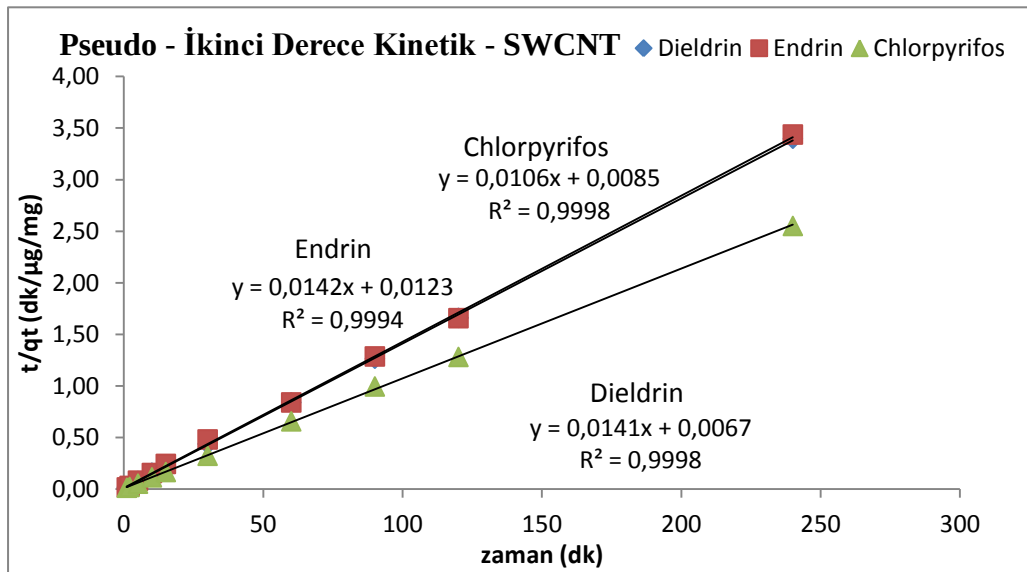
SWCNT ile endrin, dieldrin ve chlorpyrifos adsorpsiyonunda kinetik parametrelerini hesaplamak ve yapılan çalışmanın hangi kinetik modelde en iyi verimi verdiğini belirlemek amacıyla pseudo-birinci derece ve pseudo-ikinci derece kinetik denklemleri temas süresine ait deneysel verilere uygulanarak hesaplanmıştır. Pseudo birinci derece kinetik modeli Şekil 3.4'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi pseudo birinci derece kinetik modelinde eğriler dieldrin, endrin ve chlorpyrifos bileşiklerinin hiç birinde doğrusal değildir ve bu kinetik model deneysel verileri doğrulamamaktadır. Şekil 3.5'te ise pseudo ikinci derece kinetik modeli tüm bileşiklerde doğrusal bir eğri ile çizilmiş ve deneysel veriler ile hesaplanan kinetik parametreler arasındaki ilişki en iyi bu modelde görülmüştür. Bu modelde tüm korelasyon katsayıları, $R^2 > 0,99$ 'dur. Adsorpsiyon kinetik parametreleri Tablo 3.1'de verilmiştir. Adsorpsiyonda K_1 ve K_2 hız sabitlerinin belirlenmesinde kinetik denklemler deneysel verilere uygulanarak hesaplanmış ve en az hata oranı pseudo-ikinci derece kinetik modelinde elde edilmiştir.

Tablo 4.1: SWCNT ile adsorpsiyonda dieldrin, endrin ve chlorpyrifos kinetik parametreleri

Kirletici Türü	Başlangıç Konsantrasyonu	Pseudo-Birinci Derece Kinetik			Pseudo-İkinci Derece Kinetik		
	C_0 (µg/L)	q_e (mg/g)	K_1 (sa ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	K_2 (sa ⁻¹)	R^2
Dieldrin	500	10,15	0,006	0,505	70,92	0,03	0,99
Endrin	500	11,85	0,0062	0,478	70,42	0,02	0,99
Chlorpyrifos	500	6,96	0,006	0,37	94,34	0,01	0,99



Şekil 3.4: SWCNT ile adsorpsiyonda temas süresine bağlı pseudo-birinci derece kinetik modeli (adsorban dozu: 6,6 mg/L, başlangıç konsantrasyonu C_0 : 500 µg/L)



Şekil 3.5: SWCNT ile adsorpsiyonda temas süresine bağlı pseudo-ikinci derece kinetik modeli (adsorban dozu: 6,6 mg/L, başlangıç konsantrasyonu C_0 : 500 µg/L)

3.1.1.2 SWCNT ile Endrin, Dieldrin ve Chlorpyrifos Gideriminde Adsorpsiyon İzotermi

SWCNT ile adsorpsiyonda endrin, dieldrin ve chlorpyrifos'un adsorpsiyon izotermi Freundlich ve Langmuir İzoterm modellerine göre adsorban dozuna bağlı yapılan çalışmaların deneysel verilerine uygulanmıştır. Freundlich izoterm eğrilerini belirlemek için $\log(C_e)$ 'ye karşılık $\log(q_t)$, Langmuir izoterm eğrilerini belirlemek için de $1/C_e$ 'ye karşılık $1/q_t$ grafikleri çizilmiştir. İzoterm incelemeleri 500 $\mu\text{g/L}$ başlangıç konsantrasyonunda, 120 dk temas süresinde ve farklı adsorban dozlarında (3,3, 6,6, 13,3, 26,6, 40, 53,3 mg/L) incelenmiştir.

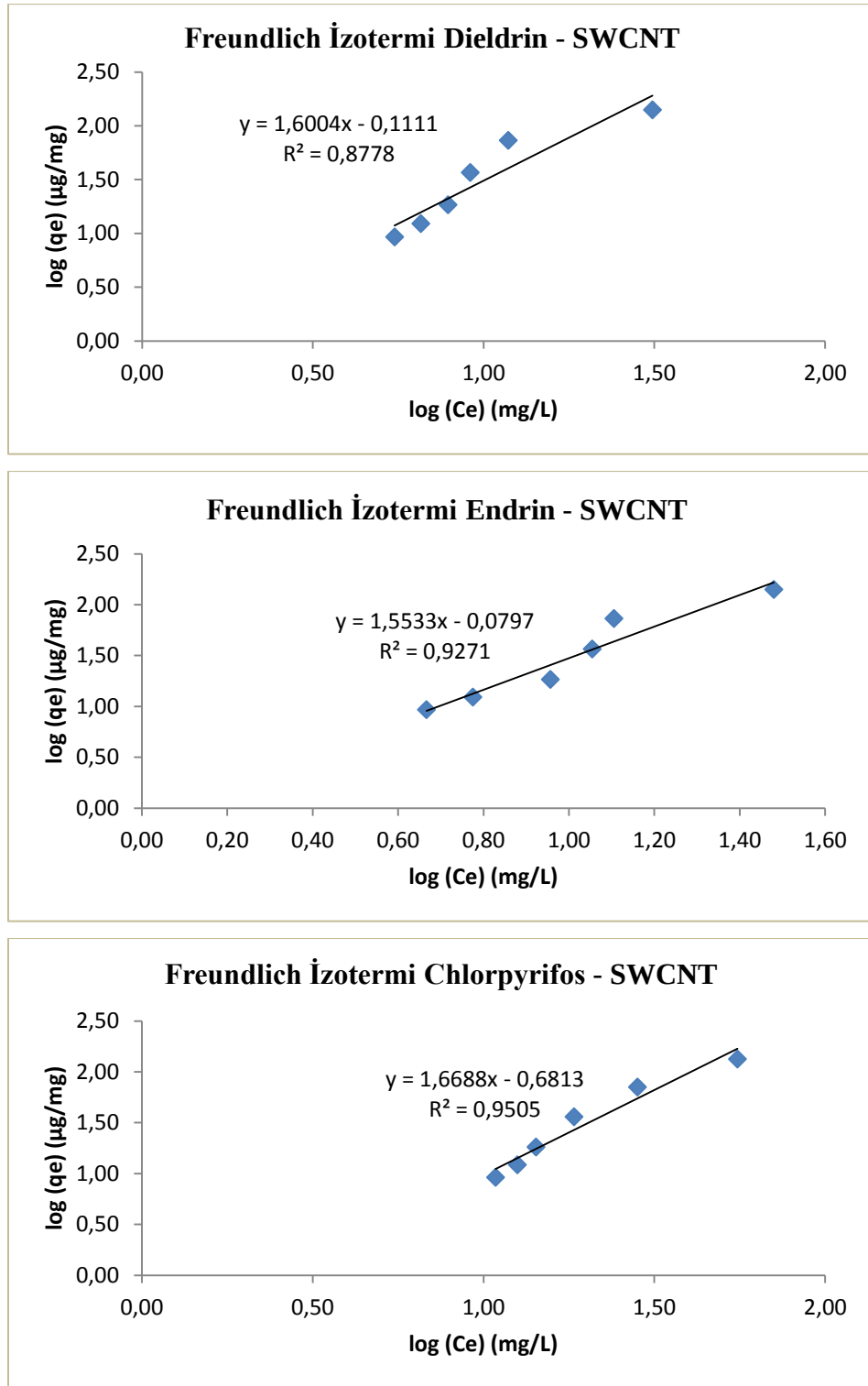
Freundlich izoterm modeli deneysel verilere uygulanarak hesaplanmış ve Şekil 3.6'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi dieldrin, endrin ve chlorpyrifos için korelasyon katsayıları sırasıyla $R^2 > 0,88$, $R^2 > 0,93$ $R^2 > 0,95$ olmak üzere bu izoterm modeline uyum sağlamıştır.

Şekil 3.7'de ise Langmuir izoterm modelinin deneysel verilere uygulanarak elde edildiği sonuçlar verilmiştir. Bu izoterm modelinde de dieldrin, endrin ve chlorpyrifos için korelasyon katsayıları sırasıyla $R^2 > 0,88$, $R^2 > 0,96$ $R^2 > 0,91$ olarak bulunmuştur ve adsorpsiyon bu izoterm modeliyle uyumlu bir ilişki sağlamıştır.

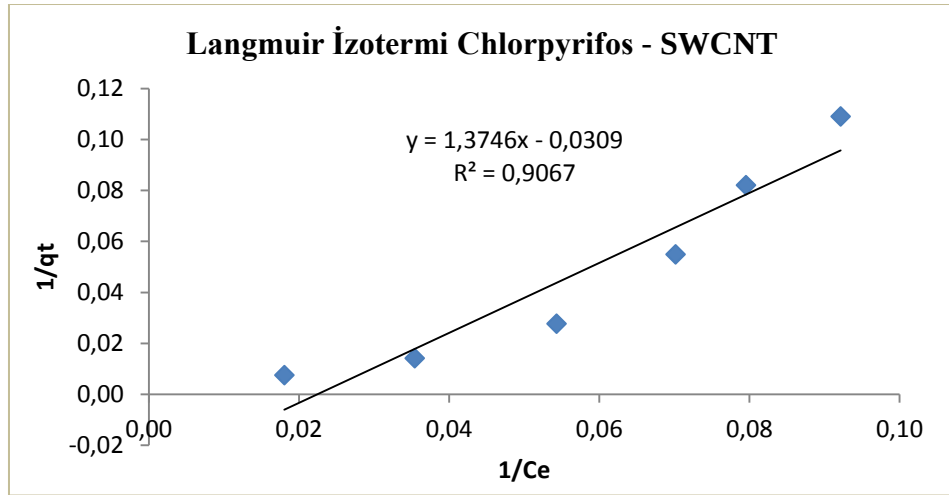
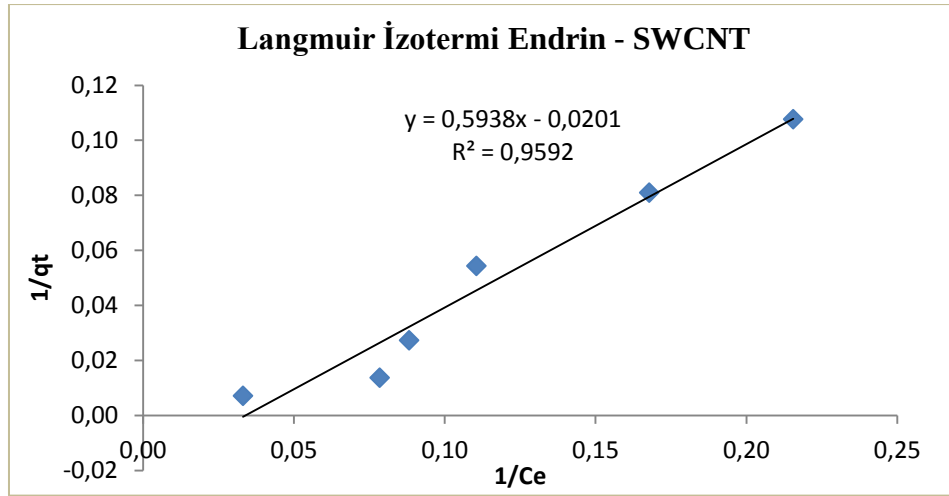
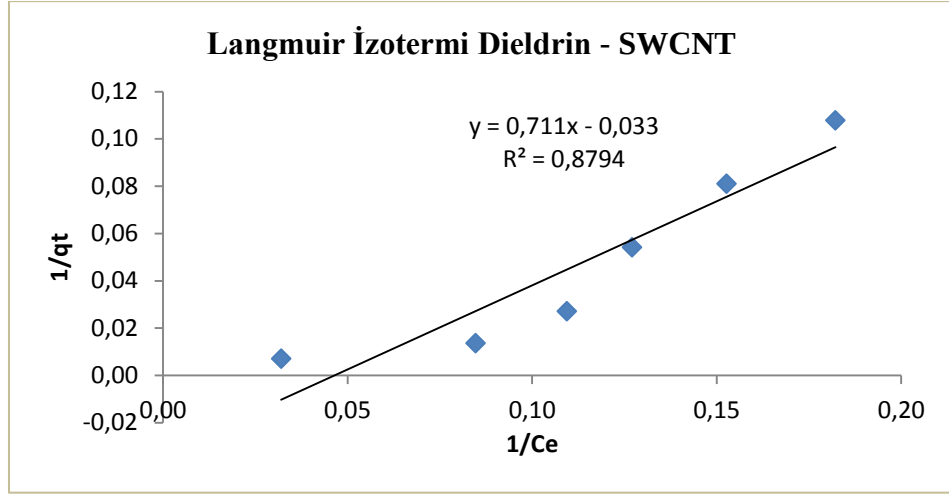
SWCNT ile dieldrin, endrin ve chlorpyrifos adsorpsiyonunda adsorban dozuna bağlı yapılan çalışmanın deneysel verilerine uygulanarak hesaplanan Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2: SWCNT ile dieldrin, endrin ve chlorpyrifos adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri

Kirlenici Türü	Başlangıç Konsantrasyonu	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	C_0 ($\mu\text{g/L}$)	K_F	R^2	n	K_L	R^2	q_m
Dieldrin	500	1,29	0,88	0,62	21,49	0,88	1,41
Endrin	500	1,20	0,93	0,64	29,61	0,96	1,68
Chlorpyrifos	500	4,80	0,95	0,60	44,49	0,91	0,73



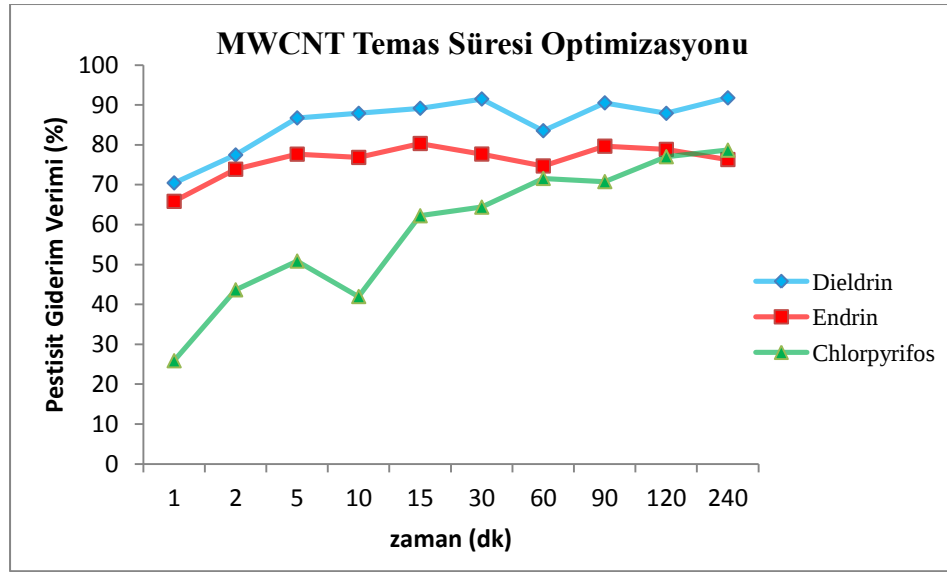
Şekil 3.6: SWCNT ile dieldrin, endrin ve chlorpyrifos adsorpsiyonun Freundlich İzotermi eğrileri



Şekil 3.7: SWCNT ile dieldrin, endrin ve chlorpyrifos adsorpsiyonun Langmuir İzotermi eğrileri

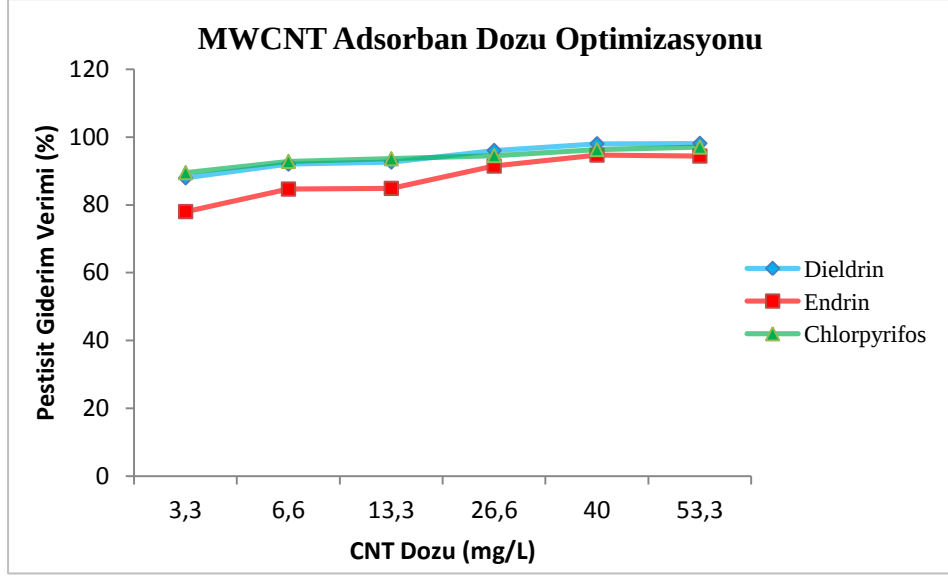
3.1.2 MWCNT ile Endrin, Dieldrin ve Chlorpyrifos Giderimi

Dieldrin, endrin ve chlorpyrifos bileşiklerinin MWCNT ile adsorpsiyonunda temas süresi optimizasyonu Şekil 3.8’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi temas süresinin uzun olması dieldrin, endrin ve chlorpyrifos bileşiklerinde adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir. Dieldrin ve endrin bileşiklerinde optimum temas süresi, sırasıyla %91 ve %78 verim ile 30 dk olarak belirlenmiştir. Chlorpyrifos için ise optimum temas süresi %77’lik verim ile 120 dk olmuştur.



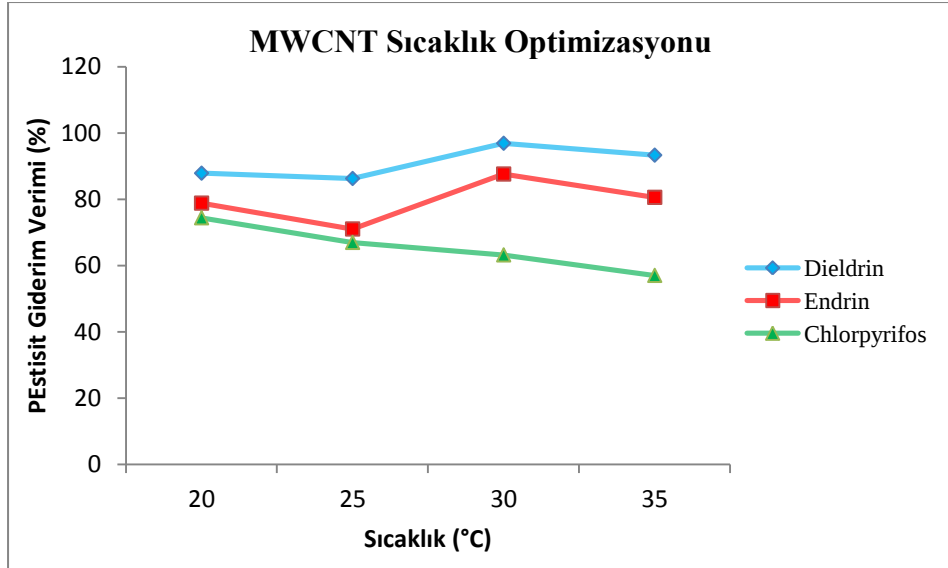
Şekil 3.8: Pestisitlerin MWCNT ile temas süresi optimizasyonu

Dieldrin, endrin ve chlorpyrifos bileşiklerinin gideriminde MWCNT ile adsorpsiyonunda adsorban dozunun etkisi Şekil 3.9’da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi adsorban dozu arttıkça pestisitlerin adsorpsiyon kapasitesi de artmıştır. Fakat yüksek miktarda adsorban madde kullanımı ekonomik açıdan uygun olmadığından dieldrin, endrin ve chlorpyrifos bileşiklerinde sırasıyla %92, %85 ve %93 verim ile 6,6 mg/L adsorban dozunun yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.9: Pestisitlerin MWCNT ile adsorban dozu optimizasyonu

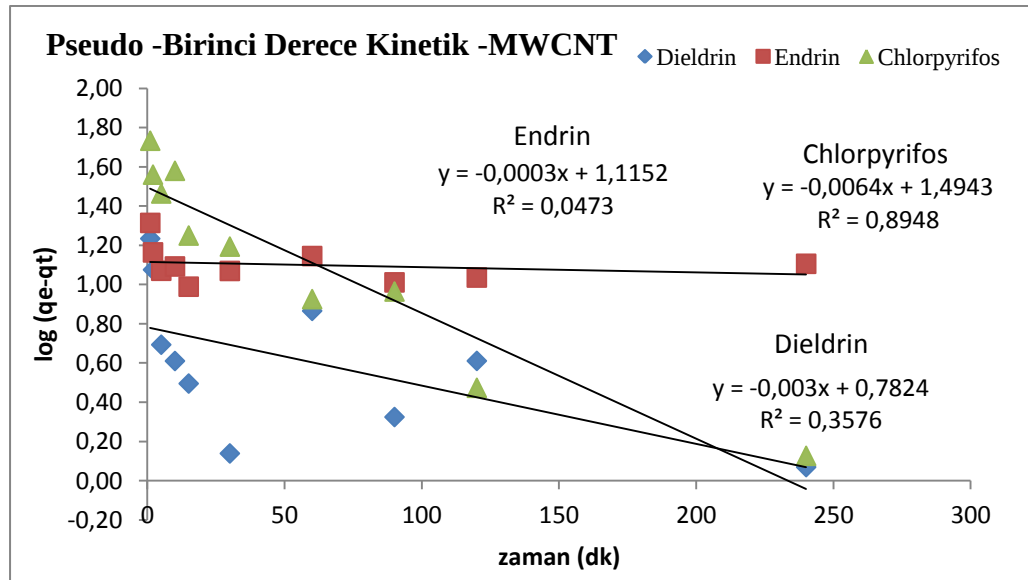
Pestisitlerin MWCNT ile adsorpsiyonunda sıcaklık optimizasyonu ise Şekil 3.10'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi en iyi giderim verimi dieldrin için %97 ve endrin için %88'lik bir değer ile 30°C sıcaklıkta elde edilirken, chlorpyrifos için bu sıcaklık %75'lik değerle 20°C olmuştur.



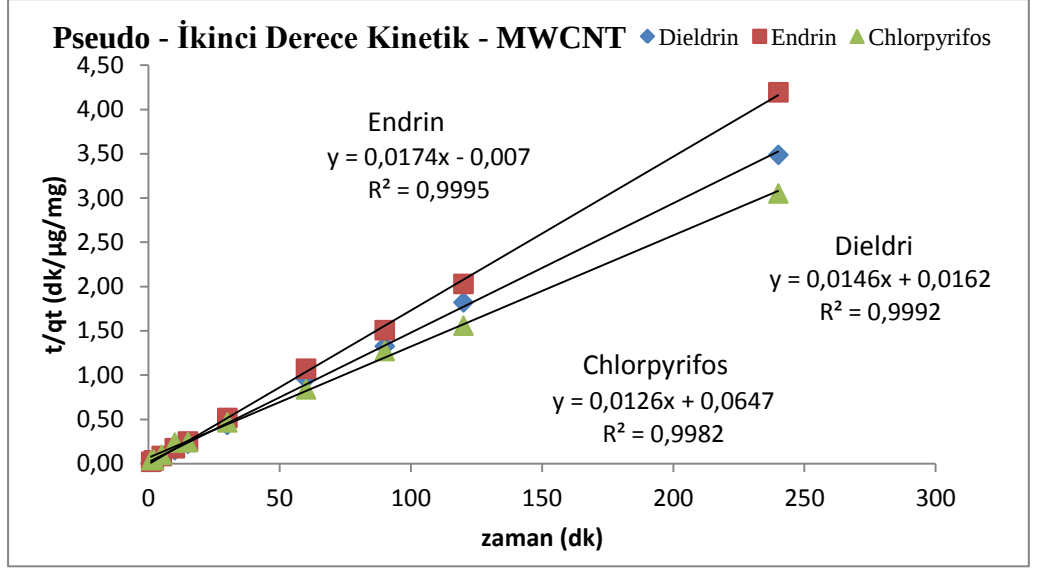
Şekil 3.10: Pestisitlerin MWCNT ile sıcaklık optimizasyonu

3.1.2.1 MWCNT ile Endrin, Dieldrin ve Chlorpyrifos Gideriminde Adsorpsiyon Kinetikleri

MWCNT ile dieldrin, endrin ve chlorpyrifos adsorpsiyonunda kinetik parametrelerini hesaplamak ve yapılan çalışmanın hangi kinetik modelde en iyi verimi verdiğini belirlemek amacıyla pseudo-birinci derece ve pseudo-ikinci derece kinetik denklemleri temas süresine ait deneysel verilere uygulanarak hesaplanmıştır. Şekil 3.11’de verilen pseudo birinci derece kinetik modelinde görüldüğü gibi eğriler dieldrin, endrin ve chlorpyrifos bileşiklerinin hiç birinde doğrusal değildir ve bu kinetik model deneysel verileri doğrulamamaktadır. Pseudo ikinci derece kinetik modelinin çizildiği Şekil 3.12’de ise tüm bileşiklerde doğrusal bir eğri oluşmuş ve deneysel veriler ile hesaplanan kinetik parametreler arasındaki ilişki en iyi bu modelde görülmüştür. Bu modelde dieldrin ve endrin için korelasyon katsayıları, $R^2 > 0,99$ ve chlorpyrifos için korelasyon katsayısı $R^2 > 0,93$ ’tür. Adsorpsiyon kinetik parametreleri Tablo 3.3’te verilmiştir. Adsorpsiyonda K_1 ve K_2 hız sabitlerinin belirlenmesinde kinetik denklemler deneysel verilere uygulanarak hesaplanmış ve en az hata oranı pseudo-ikinci derece kinetik modelinde elde edilmiştir.



Şekil 3.11: MWCNT ile adsorpsiyonda temas süresine bağlı pseudo-birinci derece kinetik modeli (adsorban dozu: 6,6 mg/L, başlangıç konsantrasyonu C_0 : 500 µg/L)



Şekil 3.12: MWCNT ile adsorpsiyonda temas süresine bağlı pseudo-ikinci derece kinetik modeli (adsorban dozu: 6,6 mg/L, başlangıç konsantrasyonu C_0 : 500 $\mu\text{g/L}$)

Tablo 3.3: MWCNT ile adsorpsiyonda dieldrin, endrin ve chlorpyrifos kinetik parametreleri

Kirlenici Türü	Başlangıç Konsantrasyonu	Pseudo-Birinci Derece Kinetik			Pseudo-İkinci Derece Kinetik		
	C_0 ($\mu\text{g/L}$)	q_e (mg/g)	K_1 (sa^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	K_2 (sa^{-1})	R^2
Dieldrin	500	6,06	0,007	0,35	68,49	0,01	0,99
Endrin	500	13,04	0,0007	0,047	57,47	0,04	0,99
Chlorpyrifos	500	33,63	0,012	0,69	72,46	0,0029	0,99

3.1.2.2 MWCNT ile Endrin, Dieldrin ve Chlorpyrifos Gideriminde Adsorpsiyon İzotermi

MWCNT ile adsorpsiyonda endrin, dieldrin ve chlorpyrifos'un adsorpsiyon izotermi Freundlich ve Langmuir İzoterm modellerine göre adsorban dozuna bağlı yapılan çalışmaların deneysel verilerine uygulanmıştır. Freundlich izoterm eğrilerini belirlemek için $\log(C_e)$ 'ye karşılık $\log(q_t)$, Langmuir izoterm eğrilerini belirlemek için de $1/C_e$ 'ye karşılık $1/q_t$ grafikleri çizilmiştir. İzoterm incelemeleri 500 $\mu\text{g/L}$ başlangıç konsantrasyonunda, 120 dk temas süresinde ve farklı adsorban dozlarında (3,3, 6,6, 13,3, 26,6, 40, 53,3 mg/L) incelenmiştir.

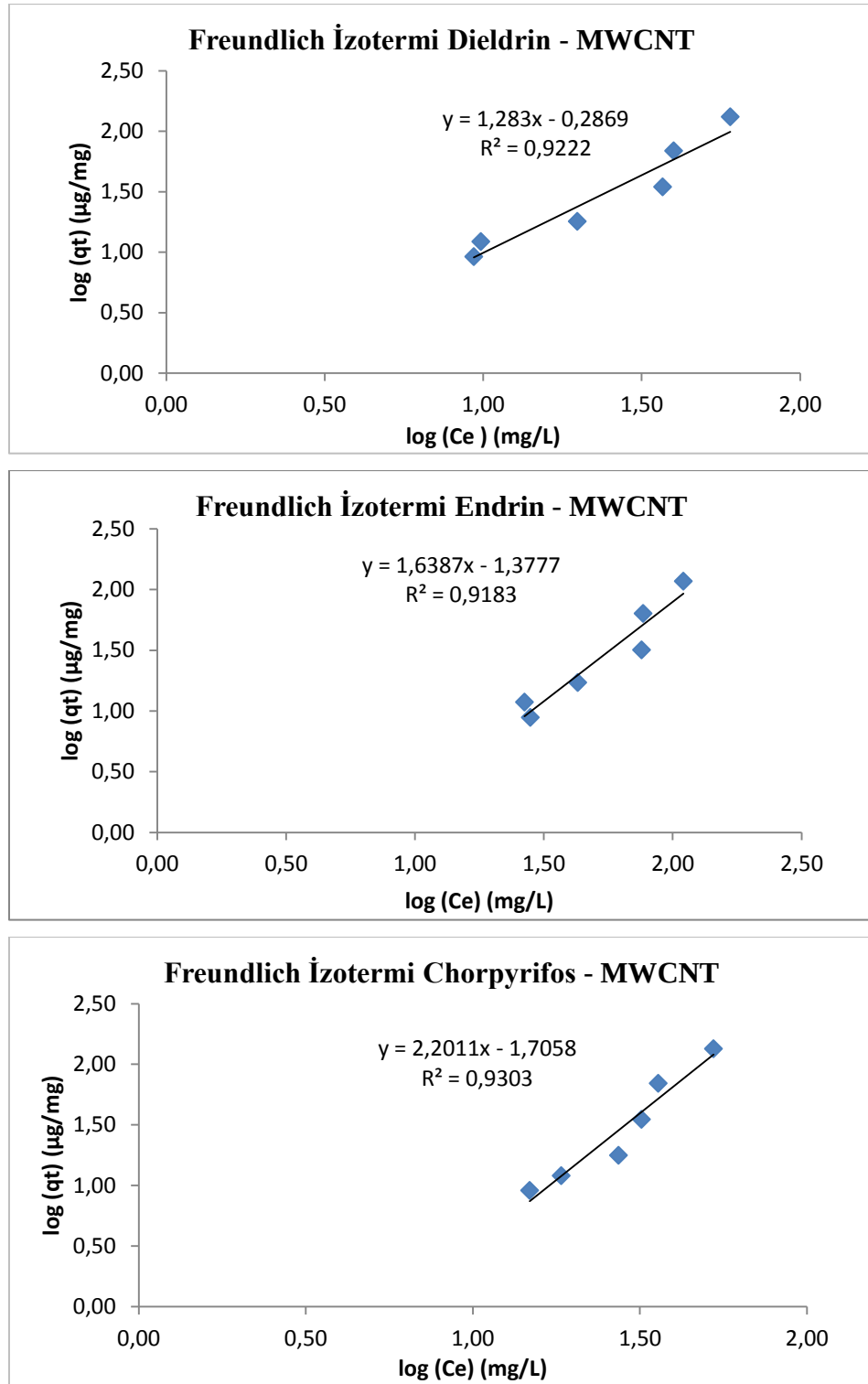
Şekil 3.13'te verilen Freundlich izoterm eğrilerinde dieldrin, endrin ve chlorpyrifos için %92'den büyük korelasyon değerleri (R^2) elde edilmiştir. Bu korelasyon değerinden dolayı dieldrin, endrin ve chlorpyrifos bileşiklerinin MWCNT ile adsorpsiyonun bu izoterm modeline uygun olduğu söylenebilir. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyması, MWCNT adsorban yüzeyinin heterojen özelliğe sahip olabildiğini ve adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğini işaret etmektedir.

Şekil 3.14'te ise dieldrin endrin ve chlorpyrifos bileşiklerinin Langmuir izoterm eğrileri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi %91'den büyük korelasyon değerleri ile tüm bileşiklerde adsorpsiyonun bu izoterm modeline uygun olduğu söylenebilir. Langmuir izotermine uyum ise MWCNT adsorbent yüzeyinin homojen olduğunu ve yüzeyin tek tabaka ile kaplandığını gösterir.

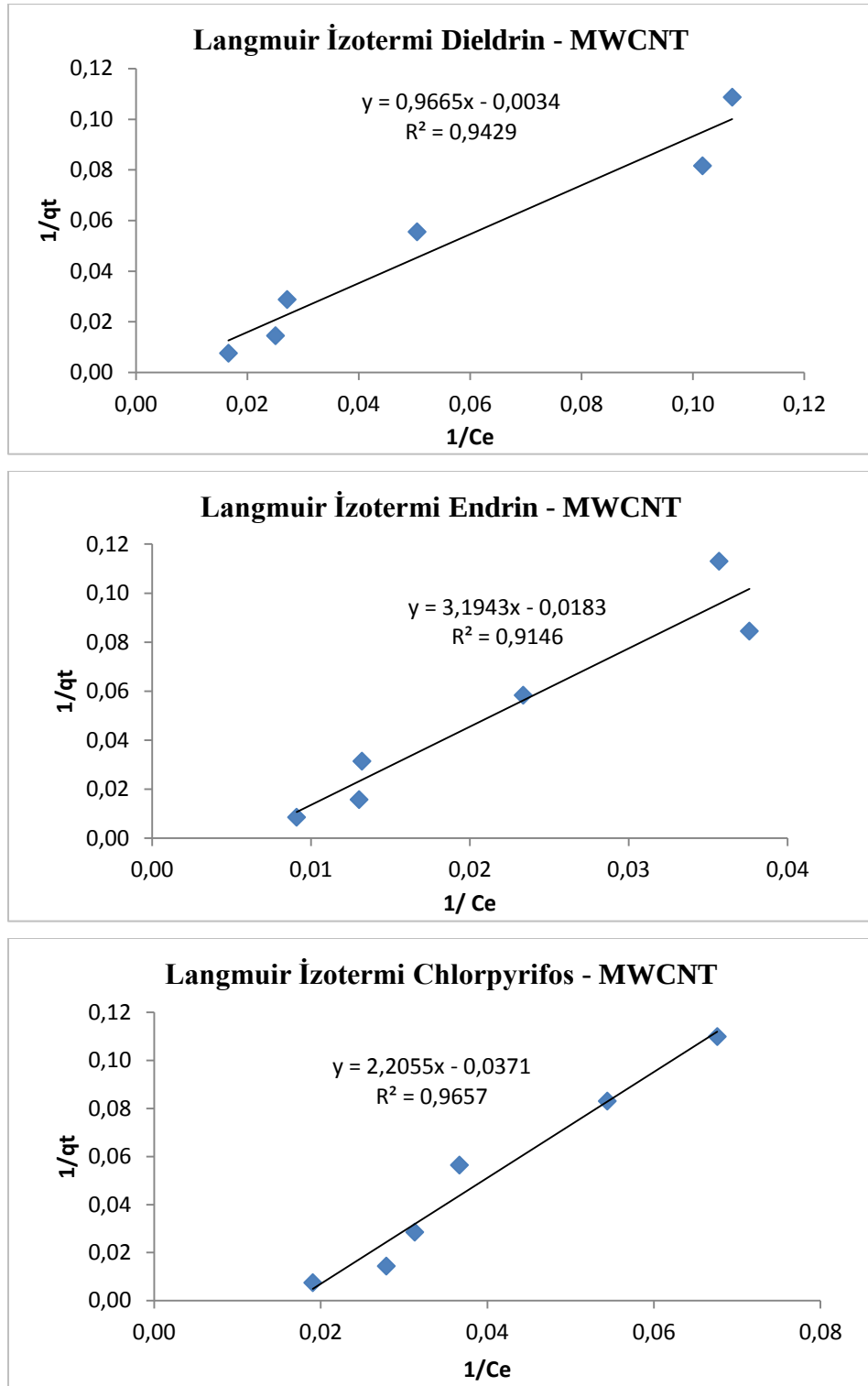
MWCNT ile dieldrin, endrin ve chlorpyrifos adsorpsiyonunda adsorban dozuna bağlı yapılan çalışmanın deneysel verilerine uygulanarak hesaplanan Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.4: MWCNT ile dieldrin, endrin ve chlorpyrifos adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri

Kirlenici Türü	Başlangıç Konsantrasyonu	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	C_0 (µg/L)	K_F	R^2	n	K_L	R^2	q_m
Dieldrin	500	1,94	0,92	0,78	285,55	0,94	1,03
Endrin	500	23,86	0,92	0,61	176,27	0,91	0,31
Chlorpyrifos	500	50,79	0,93	0,45	59,45	0,97	0,45



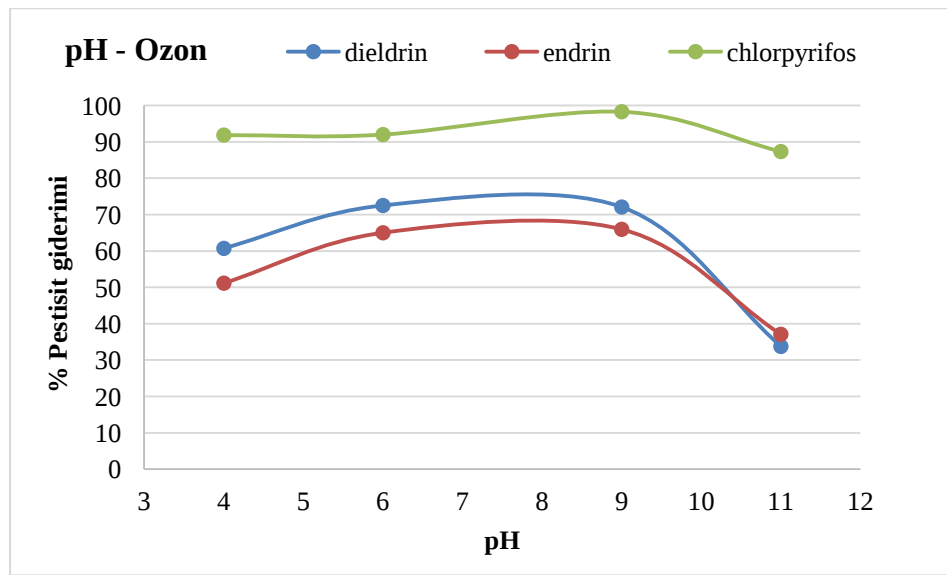
Şekil 3.13: MWCNT ile dieldrin, endrin ve chlorpyrifos adsorpsiyonunun Freundlich İzotermi eğrileri



Şekil 3.14: MWCNT ile dieldrin, endrin ve chlorpyrifos adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi eğrileri

3.2 Ozon Oksidasyonu ile Endrin, Dieldrin ve Chlorpyrifos Giderimi

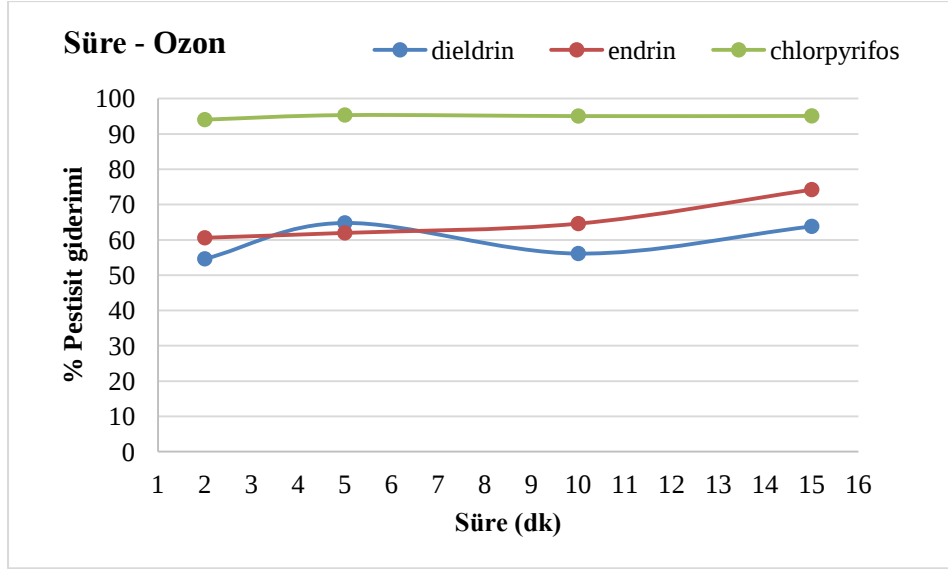
Ozon oksidasyonu ile endrin, dieldrin ve chlorpyrifos bileşiklerinin giderimi üzerinde pH, ozon dozu ve süre gibi farklı parametrelerin etkileri incelenmiş ve giderim verimleri hesaplanmıştır. Bu bileşiklerin gideriminde pH parametresinin etkisi Şekil 3.15'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi ozon oksidasyonunda alkali pH değeri olan pH 9'da yürütülen deneysel çalışmanın giderim verimleri dieldrin, endrin ve chlorpyrifos için sırasıyla %72, %66 ve %98 olmakla birlikte optimum giderim sağlanmıştır.



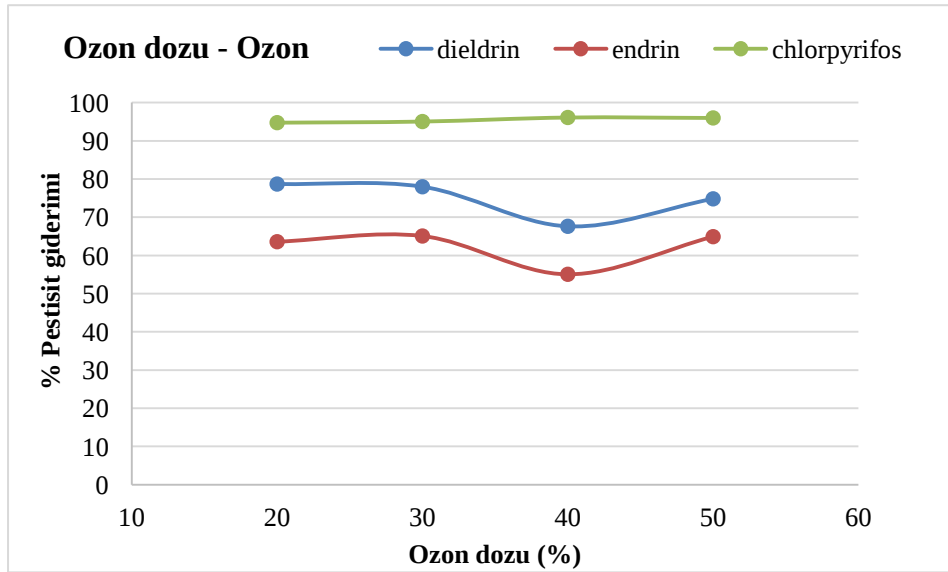
Şekil 3.15: Ozon oksidasyonu ile pestisit gideriminde pH'ın etkisi
($C_0=500 \mu\text{g/L}$)

Ozon oksidasyonu ile endrin, dieldrin ve chlorpyrifos bileşiklerinin gideriminde süre optimizasyonu Şekil 3.16'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi dieldrin için %65, endrin için %62 ve chlorpyrifos için %95'lik giderim verimi ile 5 dk ozonlama süresinde ve pH 9'da optimum verimler elde edilmiştir.

Pestisitlerin ozon oksidasyonu ile gideriminde ozon dozunun etkisi Şekil 3.17'de gösterilmiştir. pH 9'da 5 dk ozonlama süresinde %30'luk ozon dozu ile dieldrin, endrin ve chlorpyrifos bileşiklerinde sırasıyla %78, % 65 ve %95'lik giderim verimleri elde edilerek optimum değerler bulunmuştur.



Şekil 3.16: Ozon oksidasyonu ile pestisit gideriminde sürenin etkisi ($C_0=500 \mu\text{g/L}$)

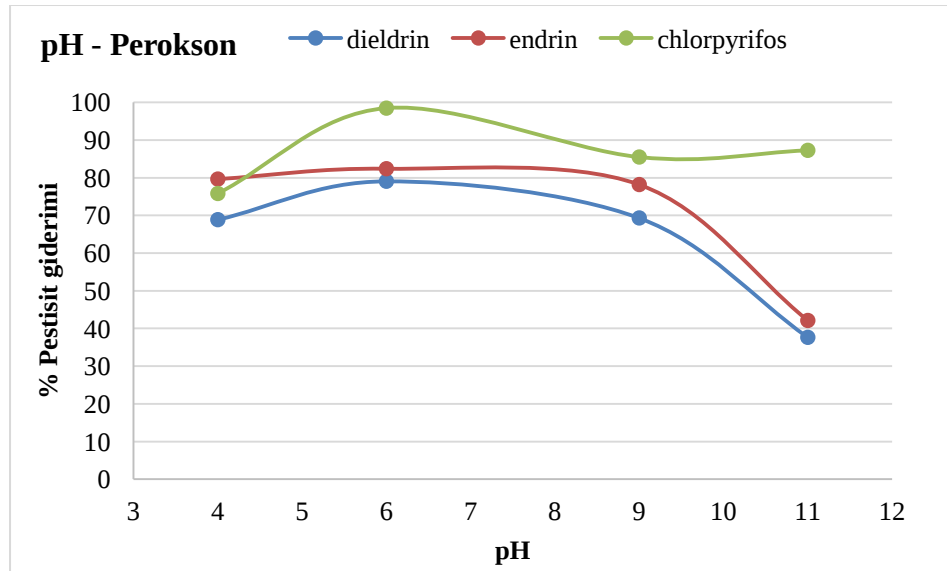


Şekil 3.17: Ozon oksidasyonu ile pestisit gideriminde ozon dozunun etkisi ($C_0=500 \mu\text{g/L}$)

3.3 Perokson ile Endrin, Dieldrin ve Chlorpyrifos Giderimi

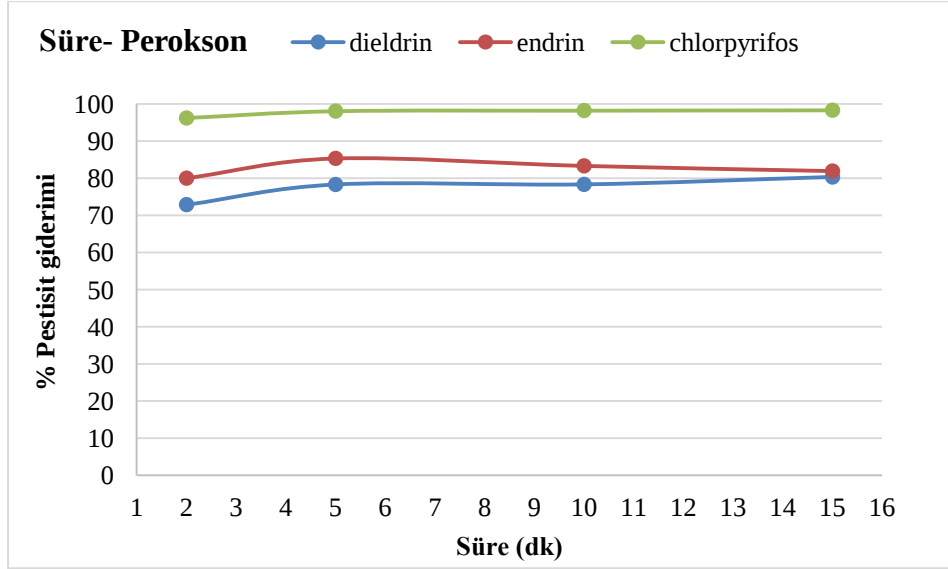
Perokson ile endrin, dieldrin ve chlorpyrifos bileşiklerinin giderimi üzerinde pH, ozon dozu, hidrojen peroksit dozu ve süre gibi farklı parametrelerin etkileri incelenmiş ve giderim verimleri hesaplanmıştır.

Perokson ile pestisit gideriminde 500 µg/L başlangıç konsantrasyonunda, 5 dk ozonlama süresinde ve 340 mg/L peroksit dozunda pH parametresinin etkisi incelenmiş ve Şekil 3.18’de verilmiştir. pH 6’da dieldrin için %79, endrin için %82 ve chlorpyrifos için %99’luk giderim verimleri ile optimum sonuçlar elde edilmiştir. pH arttıkça giderim verimi azalmakla birlikte perokson prosesinde alkali pH’ın giderim verimine olumlu bir etkisi olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 3.18: Perokson ile pestisit gideriminde pH’ın etkisi
(C₀=500 µg/L)

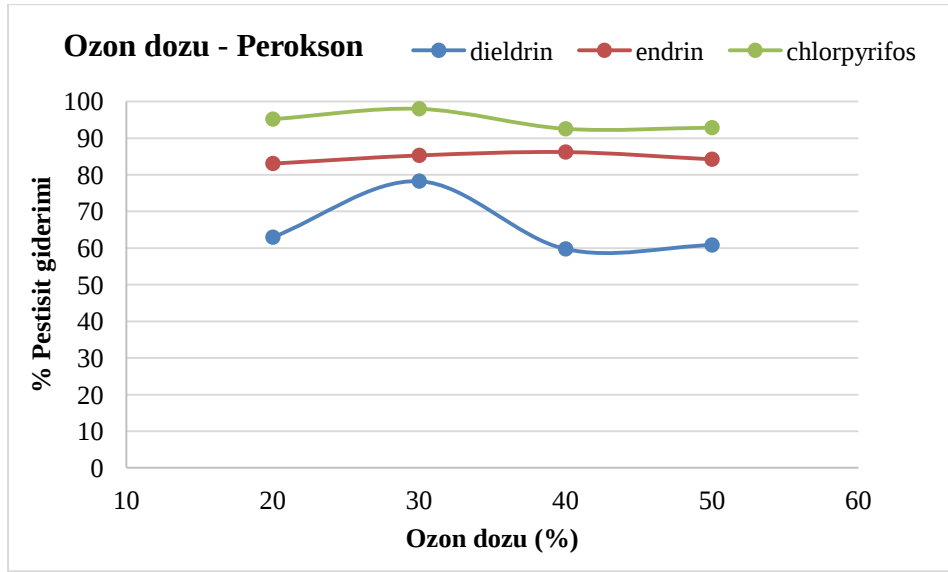
Perokson ile endrin, dieldrin ve chlorpyrifos bileşiklerinin gideriminde, bağımsız değişkenler olan reaksiyon pH’ı 6’ya, ozon dozu %30’a ve peroksit dozu 340 mg/L’ye ayarlanarak süre optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve giderim verimleri hesaplanarak Şekil 3.19’da gösterilmiştir. 5 dk reaksiyon süresinde dieldrin, endrin ve chlorpyrifos için sırasıyla %78, %85 ve %98’lik giderim verimleri ile optimum değerler elde edilmiştir. Reaksiyon süresinin artması giderim verimlerinde önemli bir artışa sebep olmadığı için 5 dk reaksiyon süresinin yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.



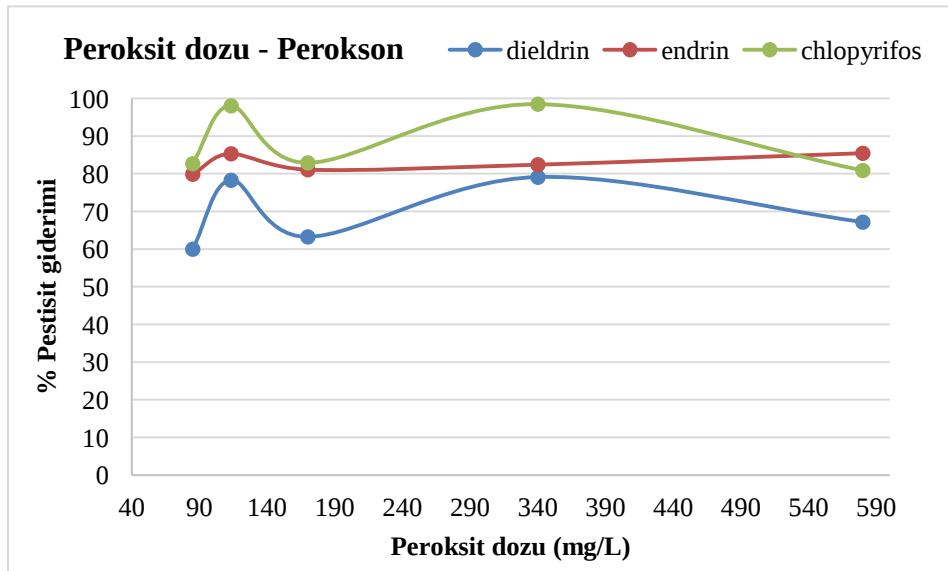
Şekil 3.19: Perokson ile pestisit gideriminde sürenin etkisi
($C_0=500 \mu\text{g/L}$)

Perokson ile pestisit gideriminde reaksiyon pH'ı 6'ya, peroksit dozu 340 mg/L'ye, reaksiyon süresi 5dk'ya ayarlanarak farklı ozon dozları ile ozon dozunun etkisi incelenmiş ve giderim verimleri hesaplanarak Şekil 3.20'de verilmiştir. %30'luk ozon dozu ile dieldrin, endrin ve chlorpyrifos için sırasıyla %78, %85 ve %98'lik giderim verimleri elde edilerek optimum sonuçlar sağlanmıştır. Ozon dozunun artması reaksiyon kapasitesinde sınırlayıcı etki göstermiştir.

Perokson ile endrin, dieldrin ve chlorpyrifos bileşiklerinin gideriminde hidrojen peroksit dozunun etkisi bağımsız değişkenler olan pH 6'ya, ozon dozu %30'a, reaksiyon süresi 5 dk'ya ayarlanarak incelenmiş ve giderim verimleri hesaplanarak Şekil 3.21'de gösterilmiştir. Hidrojen peroksit dozu optimizasyonunda optimum sonuç 113,33 mg/L peroksit dozunda dieldrin, endrin ve chlorpyrifos için sırasıyla %78, %85 ve %98'lik giderim verimleri ile sağlanmıştır. Peroksit dozu arttıkça reaksiyon kapasitesi düşmektedir. Yüksek hidrojen peroksit kullanımı ozon ile reaksiyona girerek daha fazla hidroksil radikali oluşumuna ve kalıntı H_2O_2 varlığına sebep olmaktadır.



Şekil 3.20: Perokson ile pestisit gideriminde ozon dozunun etkisi ($C_0=500 \mu\text{g/L}$)



Şekil 3.21: Perokson ile pestisit gideriminde hidrojen peroksit dozunun etkisi ($C_0=500 \mu\text{g/L}$)

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada alıcı ortamda çevre ve insan sağlığını tehdit eden toksik ve kalıcı mikrokirleticilerden olan, klorlu pestisitlerden endrin, dieldrin ve fosforlu pestisitlerden chlorpyrifos bileşiklerinin, ileri oksidasyon proseslerinden klasik ozonlama, perokson (O_3/H_2O_2) ve karbon nanotüp (CNT) adsorpsiyon yöntemleri kullanılarak alıcı ortamdan uzaklaştırılması ve yüksek arıtma performansları elde edilmesi üzerine deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Çalışmalarda sentetik su numuneleri ile çalışılmıştır. Klasik ozonlama, perokson ve adsorpsiyon deneyleri sonrası numuneler katı faz ekstraksiyonuna (SPE) tabi tutulmuş ve sonrasında GC/ECD (gaz kromatografi / elektron yakalama dedektörü) cihazı ile analiz edilmiştir.

Karbon nanotüp adsorpsiyon prosesinde iki tip CNT kullanılmış olup bunlar tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüptür (MWCNT). SWCNT ve MWCNT ile adsorpsiyonda endrin, dieldrin ve chlorpyrifos bileşiklerinin giderimi üzerinde temas süresi, adsorban dozu ve sıcaklık gibi farklı parametrelerin etkileri incelenmiş ve tüm pestisitler için %90'nın üzerinde giderim verimleri sağlanmıştır.

Adsorpsiyon kinetik denklemleri pseudo-birinci derece ve pseudo-ikinci derece kinetik modellerine göre incelenmiş ve tüm pestisitler, SWCNT ve MWCNT için pseudo-ikinci derece kinetik modeline uyum sağlamıştır.

Endrin, dieldrin ve chlorpyrifos'un adsorpsiyon izoterm eğrileri Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine göre çıkarılmıştır. Dieldrin, endrin ve chlorpyrifos bileşiklerinin SWCNT ve MWCNT ile adsorpsiyonunda deneysel veriler, Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinin ikisine de uyum sağlamıştır. Tüm izoterm eğrilerinde $R^2 > 0,88$ 'den büyük bir korelasyon değeri elde edilmiştir. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyması, adsorban yüzeyinin heterojen özelliğe sahip olabildiğini ve adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğini işaret etmektedir.

Langmuir izotermine uyum ise adsorban yüzeyinin homojen olduğunu ve yüzeyin tek tabaka ile kaplandığını göstermektedir.

Ozon oksidasyonu deneylerinde dieldrin, endrin ve chlorpyrifos bileşiklerinin giderimi için pH, süre ve ozon dozu gibi farklı parametrelerin etkileri incelenmiştir. Dieldrin, endrin ve chlorpyrifos bileşikleri için yüksek giderim verimlerinin gözlemlendiği optimum sonuçlar pH 9, 5 dk ozonlama süresi ve %30'luk ozon dozu olarak saptanmıştır.

Perokson deneylerinde dieldrin, endrin ve chlorpyrifos bileşiklerinin giderimi için pH, süre, ozon dozu ve hidrojen peroksit dozu gibi farklı parametrelerin etkileri incelenmiştir. Perokson deneyleri oksidasyon verimini artırmak amacıyla yapılmıştır. Optimum giderim verimleri pH 6, 5 dk reaksiyon süresi, %30'luk ozon dozu ve 113,33 mg/L hidrojen peroksit dozu ile sağlanmıştır.

Organoklorlu ve organofosforlu pestisitlerin gideriminde karbon nanotüple adsorpsiyon prosesi az miktarda CNT kullanımıyla yüksek oranda pestisit giderimi sağlanması açısından tercih edilebilir bir arıtma yöntemidir. Ozonlama prosesinin kullanımı diğer kimyasal arıtma yöntemlerine göre daha ekonomiktir. Bununla birlikte ozonlama ile deşarj suyu kalitesinin normal kimyasal arıtmaya oranla daha az toksik olacağı düşünülmektedir. Perokson prosesinde klasik ozonlamaya göre nispeten daha iyi giderim verimleri gözlenmiştir ancak fazla kimyasal kullanımından kaçınmak ve ekonomik olması açısından klasik ozonlama pestisit gideriminde tercih edilebilir.

5. KAYNAKLAR

Acar, E., 2004. *Asit Kırmızı 151 Çözeltilerinin Perokson (O_3/H_2O_3) Prosesi İle Oksidasyonu*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara.

Acemioğlu, B., 2004. “Removal of Fe (II) ions from aqueous solution by calabrian pinebark wastes”. *Bioresource Technology* 93, 99-102.

Amani M.A., Latifi A.M., Tahvildari K., Karimian R. “Removal of diazinon pesticide from aqueous solutions using MCM-41 type materials: isotherms, kinetics and thermodynamics”. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 15:1301–1312, (2018).

Anonymous, 2000. [http : // adsorption.Homepage.com/learn1.html](http://adsorption.Homepage.com/learn1.html).

Balali-Mood M, Saber H (2012) “Recent advances in the treatment of organophosphorous poisonings”. *Iran J Med Sci* 37:74–91.

Başar, G., 2011. *Bir Reaktif Boya Hammadesi Olan 2-Naftilamin 3,6,8- Trisülfonik Asit (K-Asit) ’İn Ozonlama Prosesi İle Oksidasyonunun İncelenmesi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2011.

Baudu, M., Raveau, D., and Guibaud, G. “Application of the IAS theory combining to a three compartments description of natural organic matter to the adsorption of atrazine or diuron on activated carbon”, *Environ. Technol.* 25 763–773, (2004).

Berijani S, Assadi Y, Anbia M, Hosseini MRM, Aghaee E. “Dispersive liquid–liquid microextraction combined with gas chromatography-flame photometric detection: Very simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water”, *Journal of Chromatography A*, 1123: 1–9, (2006).

Buran, T., 2016. *Organoklorlu Pestisitlerin GC-ECD İle Tayininde Clean Up Yöntemleri*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Türkçe, 2016.

Celis, E., Elefsiniotis, P., Singhal, N. “Biodegradation of agricultural herbicides in sequencing batch reactors under aerobic or anaerobic conditions”, *Water Res.* 42, 3218–3224 (2008).

Çatalkaya Çokay, E. ve Kargı F. “Dehalogenation, degradation and mineralization of diuron by peroxone (peroxide/ozone) treatment”, *Journal of Environmental Science and Health Part A* 44, 630–638, (2009).

Çömelekoğlu, Ü., Mazmancı, B. ve Arpacı. A. “Pestisitlerin Kronik Etkisine Maruz Kalan Tarım İşçilerinde Karaciğer Fonksiyonlarının İncelenmesi”. *Turkish Journal of Biology*, 24, 461–466, (2000).

Dehghani, M.H., Shayeghi, M., Yousefi, M., Heidarinejad, Z., Agarwal, S., Gupta, V.K. “High performance removal of diazinon pesticide from water using multi-walled carbon nanotubes”. *Microchemical Journal*. 145, 486-491 (2018).

Dehghani, M.H., Niasar, Z.S., Mehrnia, M.R., Shayeghi, M., Al-Ghouti, M.A., Heibati, B., McKay, G., Yetilmezsoy, K. “Optimizing the removal of organophosphorus pesticide malathion from water using multi-walled carbon nanotubes”. *Chemical engineering journal*. 310:22-32, (2017).

Demli F, Orhan G, Durak ZE, İlter H. “Ankara ve Konya illerine ait suların organoklorlu ve organofosforlu pestisitler yönünden değerlendirilmesi”. *Turk Hij Den Biyol Derg*, 75(4): 391-398, (2018).

Deng, J., Shao, Y., Gao, N., Deng, Y., Tan, C., Zhou, S., Hu, X. “Multiwalled carbon nanotubes as adsorbents for removal of herbicide diuron from aqueous solution”. *Chemical Engineering Journal*. 193–194 ,339–347, (2012).

Dereci, S.E., 2010. *Ranitidin ve Naproksen’in Koagülasyon ile Giderim Özelliklerinin İncelenmesi*. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana.

Dolu S., *Medya ve Tüketim Çılgınlığı*. Ankara: Çağdas Kitabevi, 1993; 7-11.

Eynur, S.Y., 2016. “Xad-7 Reçinesi Üzerindeki Kongo Kırmızısının Adsorpsiyon İzotermelerinin İncelenmesi”. Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Fakıoğlu, M., 2017. *Perokson (Peroxone) Prosesi İle İçme Sularından Alg Kaynaklı Tat Ve Koku Bileşiklerinin Giderimi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2017.

Fontecha, M.A., Lopez-Ramon, M.V., Alvarez-Merino, M.A., Moreno-Castilla, C. “About the endothermic nature of the adsorption of the herbicide diuron from aqueous solutions on activated carbon fiber”, Carbon 44 (2006) 2335–2338.

Gönül Doğu, H.Ş., 2018. *İçme Sularında Klorlu Pestisitlerin Karbon Nanotüplerle Adsorpsiyonu*, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi (Türkçe), 2018.

Ho, Y.S., Mackay, G., 1999. *Pseudo Second Order model for sorption process*. Process Biochemistry 34, 451-465.

Hübner, U., Zucker, I., ve Jekel, M., 2015. “Options and limitations of hydrogen peroxide addition to enhance radical formation during ozonation of secondary effluents, journal of water reuse and desalination”, *Journal of Water Reuse and Desalination*, (2014) 5 (1): 8-16.

Ikehata, K. and Gamal El-Din, M. “Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review”. *Journal of Environmental Engineering Science*. 5, 81–135, (2006).

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

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

Kamboh, M.A., Ibrahim, W.A.W. Nodeh, H.R. Sanagi, M.M. Sherazi, S.T.H. *The removal of organophosphorus pesticides from water using a new amino-substituted calixarene-based magnetic sporopollenin*, New J. Chem. 40 3130–3138, (2016).

Karataşlı, İ., 2002. *İçme Sularında Temas İle Oluşan Mikrokirleticilerin Risk Değerlendirilmesi*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, syf 4.

Kertmen, M., *Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.

Koçer, O., 2013. “Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit Yeşili’nin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonu”. Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Kilis.

Kölük, Tatlı, Y., 2016. *Ozonlama İşleminin Üç Farklı Grup Pestisitlerin Degradasyonu Üzerine Etkisi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

Kumar, P. S. ve Kirthika, K., “Equilibrium and kinetic study of adsorption of nickel from aqueous solution onto bael tree leaf powder”. *Journal of Engineering Science and Technology*, 4(4): 351-363, (2009).

Laetz, C. A., Baldwin, D. H., Collier, T. K., Hebert, V., Stark, J. D. and Scholz, N. L. “The synergistic toxicity of pesticide mixtures: implications for risk assessment and the conservation of endangered pacific salmon”. *Environmental Health Perspectives*, 117, 348-353, (2009).

Lamb, K.E., ve Kenaga, E.E, 1979. Endrin versus 12 ketoendrin in birds and rodents: *Avian and mammalian Toxicology*, ASTM International s:60-64.

Li, H., Wu, W., Hao, X., Wang, S., You, M., Han, X., Zhao, Q. and Xing, B. “Removal of ciprofloxacin from aqueous solutions by ionic surfactant-modified carbon nanotubes”. *Environmental Pollution* 243, 206-217, (2018).

Liu, G., Li, L., Huang, X., Zheng, S., Xu, X., Liu, Z., Zhang, Y., Wang, J., Lin, H. and Xu, D. Adsorption and removal of organophosphorus pesticides from environmental water and soil samples by using magnetic multi-walled carbon nanotubes@ organic framework ZIF- 8. *Journal of Materials Science*: (2018) 1-2.

Liu, Y.H., Xu, Z.Z., Wu, X.G., Gui, W.J. and Zhu, G.N. *Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils*, J. Hazard. Mater. 178 , 462–468, (2010).

Mahapatra, A.K., Muthukumarappan, K. and Julson, J.L. “Applications of ozone, bacteriocins, and irradiation in food processing: a review”. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45, 447–461, (2005).

Mahpishanian, S., Sereshti, H., Baghdadi, M. “Superparamagnetic core-shells anchored onto graphene oxide grafted with phenylethyl amine as a nano-adsorbent for extraction and enrichment of organophosphorus pesticides from fruit, vegetable and water samples”, *J. Chromatogr. A* 1406 (2015) 48–58.

Matsumoto, E., Kawanaka, Y., Yun, S., Oyaiz, H., 2009. “Bioremediation of the organochlorine pesticides, dieldrin and dieldrin, and their occurrence in the environment”, *Appl Microbiol Biotechnol* syf. 84:205–216, 2009.

Moghadam M.R., Zargar B., Rastegarzadeh S. *Novel magnetic hollow zein nanoparticles for preconcentration of chlorpyrifos from water and soil samples prior to analysis via high-performance liquid chromatography (HPLC)*. Royal Society of Chemistry. *Analyst*, 143, 2174, (2018).

Nas, B., Dolu, T., Ateş, H., Argun, M.E., Yel, E. “Treatment alternatives for micropollutant removal in wastewater”. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5 (2), 133-143, (2017).

Nollet, L.M., 2000. Organochlorine pesticides. *HandBook of Water Analysis* CRC Press s: 520-522.

Ormad, M.P., Miguel, N., Lanao, M., Mosteo, R., and Ovelleiro, J.L., 2010, *Effect of application of ozone and ozone combined with hydrogen peroxide and titanium*

dioxide in the removal of pesticides from water, Department Of Chemical Engineering And Environmental Technologies, University of Zaragoza, Zaragoza, Spain, 2010.

Öck-Schulmeyer M, Villagrasa M, López de Alda M, Céspedes-Sánchez R, Ventura F, Barceló D. “Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact”. *J. Sci. Total Environ.* 2013;76: 458-66.

Önder, İ., Ulu, S., ve Gül, M., 2015. *Atık Suların Arıtılmasında İleri Oksidasyon Prosesleri*, Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimyasal Teknolojiler Sunumu, 2015.

Özdemir, O., 2016. *Organik Tabanlı Gaz Sensörlerinde Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi*. Fizik Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Özyurt, M., 2009. “Tıpta Kullanılan Radyofarmasötikler, Kullanım Alanları ve Atıkların Bertarafı”, Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi, 120-125.

Pendergast, M.M., Hoek, E.M.V. A review of water treatment membrane nanotechnologies. *Energy Environ. Sci.* 4, 1946-1971, (2011).

Rafii-Tabar, H. Computational modelling of thermo-mechanical and transport properties of carbon nanotubes. *Physics Report.* 390(4), 235–452 (2004).

Rakness, K.L., 2005. *Ozone in drinking water treatment: Process design, operation and optimization*. Colorado: American Water Works Association, 2005.

Saeidi M, Naeimi A, Komeili M. Magnetite nanoparticles coated with methoxy polyethylene glycol as an efficient adsorbent of diazinon pesticide from water. *vacuum.* 2016; 16:17.

Simon, D., Helliwell, S. and Robards, K. Analytical chemistry of chlorpyrifos and diuron in aquatic ecosystems, *Anal. Chim. Acta*, 1998, 360, 1–16.

Smith, J.M, 1981. *Chemical Engineering Kinetics*. Mcgrow-Hill International Book, London.

Snedeker SM. “Pesticides breast cancer risk: A review of DDT, DDE, and dieldrin”. *Environm, Health Perspect*, 2001;109: 35–47.

Song S., Xu X., Xu L., He Z., Ying H. ve Chen J., 2008: “Mineralization of CI Reactive Yellow 145 in Aqueous Solution by Ultraviolet-Enhanced Ozonation Ind. Eng”. *Chem. Res.*, 47: 1386-1391.

Şengül, F., Küçükgül, E. 1990. *Adsorpsiyon. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler* (2. Baskı). Dokuz Eylül Ün. Müh.-Mim. Fak. Yayınları. No: 153, İzmir.

Talınlı, İ. ve Ertas T. T., 1998: “Removal of the Cyanide by Ozone from Hazardous Waste” Araştırma Fonu, ITU.

Turabi M.S., “Bitki koruma ürünlerinin ruhsatlandırılması”. *Erciyes Üni Fen Bil Enst Derg.*, 2010; 26 (2): 154-69.

Wanjeri, V.W.O., Sheppard, C.J.. Prinsloo, A.R.E., Ngila, J.C., Ndungu, P.G. “Isotherm and kinetic investigations on the adsorption of organophosphorus pesticides on graphene oxide based silica coated magnetic nanoparticles functionalized with 2-phenylethylamine”. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (2018) 1333–1346.

Ward, D.B., Tizaoui, C. and Slater, M.J.. *Ozone-loaded solvents for use in water treatment*. *Ozone Science and Engineering*, 25(6), 485-495, (2003).

Xu, J., Cao, Z., Zhang, Y., Yuan Z., Lou Z., Xu X. “A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism”. *Chemosphere* 195 , 351-364, (2018).

Yang, K., Xing, B., 2010. “Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: polanyi theory and its application”. *Chem. Rev.* 110, 5989-6008.

Yasser A., Chris MM. “Evaluating organochlorine pesticide residues in the aquatic environment of the Lake Naivasha River basin using passive sampling techniques”, *Environ Monit Assess*, 2018; 190 (349):1-12.

Yıldırım E., 2005. *Bafra ve Çarşamba ovalarından alınan bazı toprak örneklerinin fosfor adsorpsiyon özelliklerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi ile değerlendirilmesi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Zhao P., Wang L., Zhou L., Zhang F., Kang S., Pan C. “Multi-walled carbon nanotubes as alternative reversed-dispersive solid phase extraction materials in pesticide multi-residue analysis with QuEChERS method”. *Journal of Chromatography A*, 1225, 17– 25, (2012).

Zhou, Y., He, Y., Xiang, Y., Meng, S., Liu, X., Yu, J., Yang, J., Zhang, J., Qin, P., Luo, L. “Single and simultaneous adsorption of pefloxacin and Cu(II) ions from aqueous solutions by oxidized multiwalled carbon nanotube”. *Science of the Total Environment* 646, 29–36, (2019).

6. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Büşra KOŞAR

Doğum Yeri ve Tarihi : Balıkesir - 28.06.1995

Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi Çevre Mühendisliği

Y. Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi Çevre Mühendisliği

Elektronik posta :busradolan@hotmail.com

İletişim Adresi :Barbaros Mah. Atatürk Cad. Denizciler Sok.
Turkuaz Sitesi B blok Merkez/Çanakkale

Konferans listesi :

- Nazlı Dindar, Büşra Dolan, Yağmur Meltem Aydın Kızılkaya, Vedat Uyak, “Tekstil Atıksuyundan Fenton Oksidasyonu ile Renk ve KOİ Giderilmesi”, International Symposium on Urban Water and Wastewater Management (UKSAY-2018), 2018.