

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

**İÇME SULARINDAN ADSORPSİYON İLE PESTİSİT GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ÜNAL HAVRANDERE**

**DENİZLİ, OCAK - 2023**

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



**İÇME SULARINDAN ADSORPSİYON İLE PESTİSİT GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ÜNAL HAVRANDERE**

**DENİZLİ, OCAK - 2023**

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri  
Koordinatörlüğü tarafından 2022FEBE010 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.**

**ÜNAL HAVRANDERE**

## ÖZET

**İÇME SULARINDAN ADSORPSİYON İLE PESTİSİT GİDERİMİ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ÜNAL HAVRANDERE**  
**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. MELTEM BİLİCİ BAŞKAN)**

**DENİZLİ, OCAK - 2023**

Bu çalışmanın amacı çevre ve insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilecek toksik ve kalıcı mikrokirleticilerden olan, organoklorlu pestisitlerden endrin ve triazin sınıfından bir herbisit olan atrazin gibi pestisitlerin su kaynaklarından adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılmasıdır. Endrin ve atrazinin içme suyundan adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması, demir ile modifiye edilmiş zeolit (FeZ) adsorban maddesi kullanılarak kesikli adsorpsiyon deneyleri ile araştırılmıştır. Adsorban madde olarak kullanılan klinoptilolit, adsorplama kapasitesinin artırılması ve farklı yüzey özelliklerine sahip olabilmesinin sağlanması amacıyla demir kullanılarak modifiye edilmiştir. FeZ materyalinin endrin ve atrazin adsorpsiyon kapasitesi temas süresinin artmasıyla artmış ve endrin için gerekli denge süresi 5 saat, atrazin için ise 10 saat olarak bulunmuştur. Bulunan denge sürelerinde FeZ materyalinin adsorpsiyon kapasitesi endrin için 57,89 µg/g, atrazin için ise 55,80 µg/g' olarak hesaplanmıştır. pH, adsorban madde miktarı ve başlangıç endrin veya atrazin konsantrasyonlarının endrin veya atrazin giderim verimi üzerine etkisi Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yönteminden faydalanılarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen yanıt yüzey fonksiyonlarına göre FeZ üzerine endrin adsorpsiyonunda optimum pH değeri 6 atrazin adsorpsiyonunda ise optimum pH değeri 4 olarak bulunmuştur. Belirlenen pH değerinde optimum adsorban madde miktarı endrin için 0,08 g, atrazin için ise 0,09 g olarak belirlenmiştir. Elde edilen optimum işletme şartlarında ve 500 ppb başlangıç endrin ve atrazin konsantrasyonunda elde edilen maksimum adsorpsiyon verimi sırasıyla % 95,96 ve % 96,12 olarak bulunmuştur. FeZ materyali üzerine endrin ve atrazin adsorpsiyonunun, Freundlich izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Ayrıca yalancı ikinci dereceden kinetik modelin FeZ üzerine endrin ve atrazin adsorpsiyonunda oldukça iyi korelasyon sağladığı görülmüştür.

**ANAHTAR KELİMELER:** İçme Suyu, Pestisit, Kinetik, Adsorpsiyon İzotermi, Klinoptilolit, İstatistiksel Deney Tasarımı.

# ABSTRACT

## PESTICIDE REMOVAL FROM DRINKING WATER BY ADSORPTION

MSC THESIS

ÜNAL HAVRANDERE

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: PROF.DR. MELTEM BİLİCİ BAŞKAN)

DENİZLİ, JANUARY 2023

The aim of this study is to remove pesticides such as endrin from organochlorine pesticides and atrazine, a herbicide from triazine class, which are toxic and persistent micropollutants that may adversely affect the environment and human health, from water resources by adsorption method. The removal of endrin and atrazine from drinking water by adsorption method was investigated by batch adsorption experiments using modified with iron (FeZ) adsorbent material. Clinoptilolite, which is used as an adsorbent material, has been modified by using iron in order to increase its adsorptive capacity and to enable it to have different surface properties. The endrin and atrazine adsorption capacity of the FeZ material increased with the increase of contact time, and the required equilibrium time for endrin and atrazine was 5 hours and 10 hours, respectively. The adsorption capacity of the FeZ material at the equilibrium times was calculated as 57.89  $\mu\text{g/g}$  for endrin and 55.80  $\mu\text{g/g}$  for atrazine. According to the response surface functions obtained as a result of the experiments carried out using the Box-Behnken statistical experiment design method, the optimum pH value was found as 6 for endrin adsorption on FeZ, and the optimum pH value was found as 4 for atrazine adsorption on FeZ. At the determined pH value, the optimum amount of adsorbent was found to be 0.08 g for endrin and 0.09 g for atrazine. The maximum adsorption efficiency obtained at the optimum operating conditions and initial endrin and atrazine concentrations of 500 ppb were found as 95.96% and 96.12%, respectively. It was determined that the adsorption of endrin and atrazine on FeZ material conformed to the Freundlich isotherm. In addition, it was observed that the pseudo-second-order kinetic model provided a very good correlation in the adsorption of endrin and atrazine on FeZ.

**KEYWORDS:** Drinking Water, Pesticide, Kinetic, Adsorption Isotherm, Clinoptilolite, Statistical Experiment Design.

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>v</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>vii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1    Pestisitler .....	2
1.2    Pestisitlerin Sınıflandırılması .....	5
1.2.1    Endrin ve Atrazin .....	7
1.3    Pestisit Kaynakları ve Suda Kalıntı Pestisit Oluşumu.....	8
1.3.1    Tarımsal Ekosistemlerde Pestisit Kalıntıları.....	9
1.3.2    Pestisitlerin Havadan Uygulanması .....	9
1.3.3    İç ve Dış Mekan Uygulaması.....	10
1.3.4    Toprak Erozyonu.....	10
1.3.5    Toz Düşüşü .....	10
1.3.6    Yağış .....	10
1.3.7    Akış .....	11
1.3.8    Hava Kirliliği .....	11
1.4    Pestisitlerin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri .....	11
1.5    Sulardan Pestisit Giderimi.....	13
1.5.1    Fiziksel Arıtma Teknolojileri.....	13
1.5.1.1    Membran Teknolojisi.....	13
1.5.1.2    Fiziksel Adsorpsiyon .....	14
1.5.2    Kimyasal Arıtma Uygulamaları.....	16
1.5.2.1    Demirle Güçlendirilmiş Kum Filtreleri .....	16
1.5.2.2    Klorlama .....	16
1.5.2.3    İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP).....	16
1.5.2.3.1    Serbest Radikaller .....	18
1.5.2.3.2    Fotokimyasal Bozunma .....	18
1.5.2.3.3    Ozonlama.....	19
1.5.2.3.4    Fenton .....	19
1.5.3    Biyolojik Arıtma Teknikleri.....	20
1.5.3.1    Ligninolitik Mantarlarla Zenginleştirilmiş Bir Biyo-Karışım ile Fungisitlerin Giderimi .....	21
1.5.3.2    Biyozenginleştirilmiş Aktif Çamur Kullanarak Arıtma.....	21
1.5.3.3    Mikrobiyal Konsorsiyum Kullanılarak Arıtma.....	22
1.5.3.4    Basınçlandırılmış Aktif Çamur.....	22
1.5.3.5    Anaerobik-Aerobik Biyolojik Arıtma.....	23
1.5.3.6    Membran Biyoreaktör (MBR) .....	23
1.5.4    Hibrit Teknolojileri Kullanılarak Pestisit Giderimi .....	24
1.6    Adsorpsiyon.....	24
1.6.1    Adsorpsiyon İzotermi.....	25
1.6.2    Adsorpsiyon Kinetiği .....	25
1.7    İstatistiksel Deney Tasarım Yöntemleri .....	26
1.7.1    Box Behnken Deney Tasarım Yöntemi .....	27

1.8. Çalışmanın Amacı .....	27
<b>2. MATERYAL VE METOT.....</b>	<b>29</b>
2.1 Materyal.....	29
2.1.1 Klinoptilolit Materyalinin Modifikasyonu .....	30
2.1.1.1 NaZ Hazırlanması .....	30
2.1.1.2 FeZ Hazırlanması.....	31
2.2 Pestisitlerin Ekstraksiyonu .....	32
2.3 Adsorpsiyon izotermi .....	33
2.4 Adsorpsiyon Kinetiği .....	33
2.5 Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri .....	33
2.6 Desorpsiyon ve Rejenerasyon Çalışması.....	35
2.7 Analitik Yöntem .....	35
2.8 Deneysel Tasarım ve İstatistiksel Analiz .....	36
<b>3. BULGULAR.....</b>	<b>38</b>
3.1 Temas Süresinin Etkisi .....	38
3.2 Box-Behnken Deneysel Tasarım Yöntemi Sonuçları.....	39
3.3 pH Değişiminin Endrin ve Atrazin Giderim Verimine Etkisi .....	45
3.4 Adsorban Madde Miktarı ve Başlangıç Endrin-Atrazin Konsantrasyonunun Giderim Verimine Etkisi .....	49
3.5 Adsorpsiyon İzotermi.....	52
3.6 Adsorpsiyon Kinetiği .....	55
3.7 Rejenerasyon Çalışması .....	61
<b>4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>63</b>
<b>5. KAYNAKLAR .....</b>	<b>66</b>
<b>6. ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>78</b>



# ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: 1990 ve 2014 yılları arasında ekili alanlarda yıllık ortalama pestisit kullanım yoğunluğu.....	3
Şekil 1.2: 1990 ile 2014 yılları arasında bazı ülkelerde gerçekleşen pestisit tüketimi	3
Şekil 1.3: ABD’de kullanılan pestisit miktarlarının türlerine göre dağılımı.....	4
Şekil 1.4: Yıllara göre Türkiye’de kullanılan pestisit miktarları .....	5
Şekil 1.5: Pestisitlerin sınıflandırması.....	6
Şekil 1.6: Endrinin kimyasal yapısı .....	7
Şekil 1.7: Atrazinin kimyasal yapısı .....	8
Şekil 1.8: Pestisitlerin canlı sağlığı üzerindeki etkileri.....	12
Şekil 1.9: Pestisit giderim amaçlı kullanılan membran türleri ve özellikleri.....	14
Şekil 1.10: Pestisit giderimi için kullanılan çeşitli adsorban maddeler.. ..	15
Şekil 1.11: Pestisit giderimi için ileri oksidasyon süreci sınıflandırması .....	17
Şekil 1.12: Bir işlem sürecinin modellenmesi.....	26
Şekil 2.1: Geri soğutucu sistemi kullanılarak klinoptilolit modifikasyonu. ....	30
Şekil 2.2: Hazırlanan NaZ materyali.....	31
Şekil 2.3: Modifikasyon işlemleri sonucu elde edilen FeZ materyali.....	31
Şekil 2.4: Çalkalayıcı kullanılarak gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deney düzeneği .....	34
Şekil 2.5: SPE deney düzeneği ile ekstraksiyon işlemi. ....	32
Şekil 2.6: Evaporatör kullanılarak gerçekleştirilen buharlaştırma işlemi. ....	33
Şekil 3.1: FeZ materyali üzerine endrin ve atrazin adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi. ....	39
Şekil 3.2: Farklı başlangıç endrin konsantrasyonlarında a) 100 ppb, b) 500 ppb, c) 1000 ppb farklı pH değerlerinin FeZ üzerine endrin adsorpsiyonuna etkisi. ....	46
Şekil 3.3: Farklı başlangıç atrazin konsantrasyonlarında a) 100 ppb, b) 500 ppb, c) 1000 ppb farklı pH değerlerinin FeZ üzerine atrazin adsorpsiyonuna etkisi. ....	48
Şekil 3.4: Farklı başlangıç endrin konsantrasyonları ile farklı adsorban madde miktarlarının Endrin giderim verimine etkisi.....	49
Şekil 3.5: Farklı başlangıç atrazin konsantrasyonları ile farklı adsorban madde miktarlarının Atrazin giderim verimine etkisi.....	50
Şekil 3.6: Pestisitler için belirlenen optimum pH değerinde, FeZ miktarı ile pestisit giderme veriminin a) 100 ppb, b) 1000 ppb başlangıç pestisit konsantrasyonları için karşılaştırılması.....	52
Şekil 3.7: Endrin ve atrazin için doğrusal formda Freundlich izotermi.....	53
Şekil 3.8: Endrin ve atrazin için doğrusal formda Langmuir izotermi. ....	55
Şekil 3.9: Farklı başlangıç endrin ve atrazin konsantrasyonlarında adsorpsiyon süresi ile a) Endrin, b) Atrazin adsorpsiyon kapasitesinin değişimi.....	56
Şekil 3.10: Farklı başlangıç konsantrasyonlarında a) endrin ve b) atrazin adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden model. ....	58
Şekil 3.11: Farklı başlangıç konsantrasyonlarında a) endrin ve b) atrazin adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden model.....	60
Şekil 3.12: Rejenere edilmiş FeZ materyalinin tekrar kullanım sayısı ile endrin ve atrazin giderme verimliliğindeki değişim. ....	62

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

Tablo 1.1: Her sınıf altında geliştirilen farklı pestisitlerin işlevleri ve bileşikleri .....	6
Tablo 1.2: Çeşitli pestisit türlerinin insan sağlığına etkileri .....	13
Tablo 1.3: Box-Behnken deney şartları modeli. ....	27
Tablo 2.1: Box-Behnken deney tasarım yönteminde kullanılan bağımsız faktörler ve seviyeleri. ....	36
Tablo 2.2: Box-Behnken deney tasarım yönteminde kullanılan deney noktalarına ait veriler. ....	37
Tablo 3.1: FeZ için Box-Behnken deney tasarım yönteminin sonuçları. ....	40
Tablo 3.2: Kuadratik model için tahmin edilen katsayılar. ....	41
Tablo 3.3: Tahmin edilen ve gözlemlenen endrin ve atrazin giderim yüzdeleri.....	42
Tablo 3.4: FeZ ile endrin adsorpsiyonuna ait ANOVA sonuçları. ....	43
Tablo 3.5: FeZ ile atrazin adsorpsiyonuna ait ANOVA sonuçları. ....	44
Tablo 3.6: Optimum pH ve adsorban madde miktarlarında elde edilen maksimum endrin ve atrazin giderme verimleri. ....	51
Tablo 3.7: Endrin ve atrazin adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir sabitleri....	54
Tablo 3.8: FeZ üzerine endrin ve atrazin adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik modele ait parametreleri.....	57
Tablo 3.9: FeZ üzerine endrin ve atrazin adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait parametreler. ....	61

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince beni her konuda destekleyen, bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan, süreç boyunca karşıma çıkan olumsuzluklarda sabırla yol gösteren çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Meltem BİLİCİ BAŞKAN'a çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımda destek olarak bilgi ve önerilerini benden esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Dr. Yağmur Meltem AYDIN KIZILKAYA'ya teşekkür ederim.

Çalışmamın yürütülmesi sırasında gösterdikleri katkı ve özveri sebebiyle Denizli Büyükşehir Belediyesi Çevre Koruma ve Kontrol Dairesi Başkanlığı'nda birlikte çalıştığım mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca yoğun iş hayatımla birlikte yürüttüğüm tez çalışmam süresince bana gösterdiği destek, anlayış ve sabır için eşim Ezgi HAVRANDERE'ye, kızım Deniz HAVRANDERE'ye ve her zaman benim yanımda olarak hiçbir konuda desteğini benden esirgemeyen annem Şerife HAVRANDERE'ye çok teşekkür ederim.

## 1. GİRİŞ

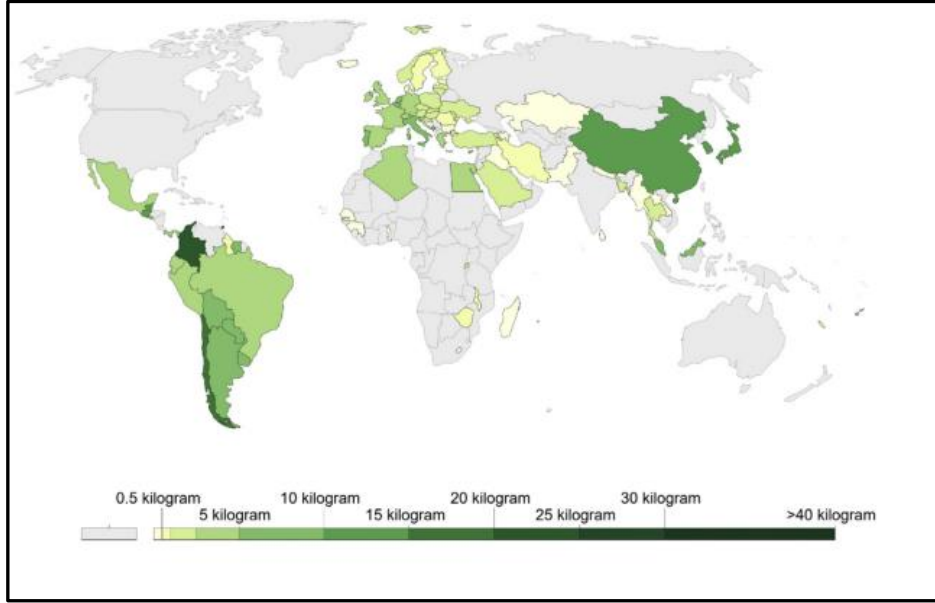
Temiz su, ekosistemlerin önemli bir parçası olup dünyadaki yaşamın sürdürülebilirliğinde vazgeçilmez bir rol oynamaktadır. Temiz suya erişimin temel bir insan hakkı olduğu ve sağlıklı bir yaşam sürdürmek için kaçınılmaz olduğu iyi bilinen bir gerçektir. Su kirliliği, insanlar da dâhil olmak üzere birçok organizma türü için risk oluşturmaktadır. Su, dünyadaki canlılar için en önemli bileşendir. Temiz su kaynaklarının gün geçtikçe azalması ve kirlenmiş kaynakların tekrar tekrar kullanıma uygun hale getirme maliyetlerinin çok yüksek olması suyun korunmasının önemini arttırmaktadır. Yakın zamanda su kaynaklarında ortaya çıkan ilaçlar (hormonlar, antibiyotikler vb.), kozmetikler, sentetik boyalar ve pestisitler gibi bazı kirleticiler halk sağlığı için tehdit oluşturmakta ve sürdürülebilir teknolojiler kullanılarak arıtım gerektirmektedir (Jatoi ve diğ. 2021). Dünyanın birçok yerinde dikkat çeken bu 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).

Son zamanlarda tarım ve tarım dışı sektörlerde, mikrokirleticiler arasında yer alan pestisitlerin aşırı kullanımı su kaynaklarındaki pestisit konsantrasyonlarında önemli bir artışa neden olmuştur (Ashvinder ve diğ. 2021). Ayrıca, birçok pestisit uzun zaman boyunca doğada stabil olarak kalmakta ve bu nedenle, suda ve havada taşınarak oluştukları noktasal kaynaklardan çok daha uzaktaki alanları kirletebilmektedir (Saleh ve diğ. 2020). Birçok ülkede, kontrolsüz ve bilinçsizce kullanım sonucunda su, hava ve toprak ortamında giderek artan miktarlarda pestisit kirlenmesi görülmektedir. Birçok araştırmada yeraltı sularında ve yüzeysel su kaynaklarında pestisitlerin varlığı tespit edilmiştir. Pestisitlerin mevsimsel kullanımı, içme suyu kaynaklarında şok

yüklemelere sebep olmaktadır. Pestisitler ve diğer mikrokirleticiler geleneksel arıtma proseslerinin kullanıldığı arıtma tesislerinde hiçbir arıtıma uğramamakta ve uygun arıtma teknolojileri kullanılarak sudan uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Pestisitleri sudan uzaklaştırmak için doğru arıtma teknolojisini seçmek pestisitlerin doğasına ve tekniğin etkinliğine bağlıdır (Jatoi ve diğ. 2021).

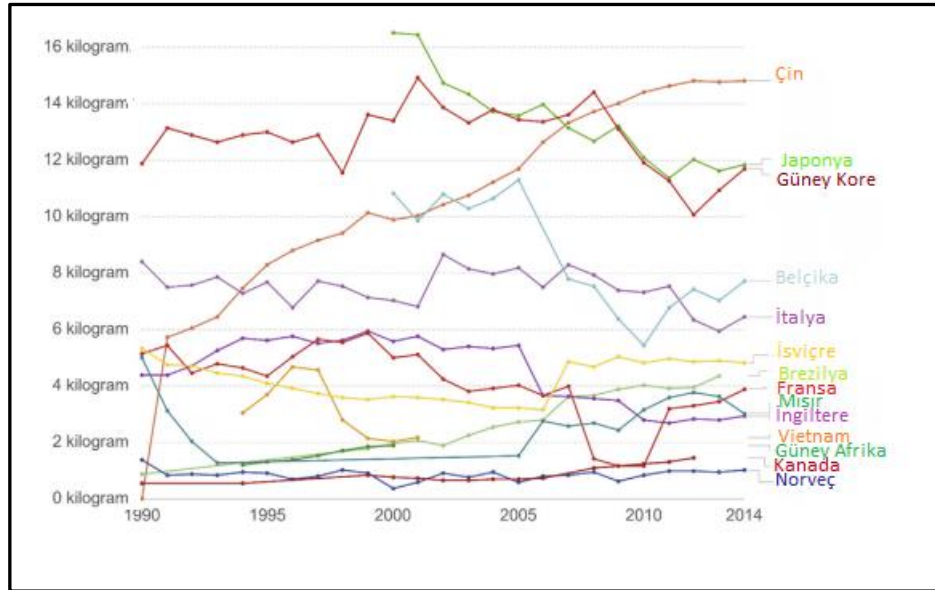
## **1.1 Pestisitler**

Pestisitler tarım sektöründe mantarlar, kemirgenler, böcekler ve yabancı otlar dahil zararlıları öldürmek/kovmak/kontrol etmek için kullanılan kimyasal bileşiklerdir (Ashvinder ve diğ. 2021). Pestisit kullanımını sonucu su kaynaklarında ortaya çıkan kirleticiler halk sağlığı için tehdit oluşturmakta ve sürdürülebilir iyileştirme teknolojileri gerektirmektedir (Dharupaneedi ve diğ. 2019, Pena-Guzman ve diğ. 2019). Dünyanın birçok yerinde ortaya çıkan kirleticiler arasında ilaçlar (hormonlar, antibiyotikler vb.), kozmetikler, sentetik boyalar ve pestisitler yer almaktadır (Khan ve diğ. 2020, Teodosiu ve diğ. 2018). Bu mikrokirleticilerin dünya çapında üretimi yaklaşık 500 milyon ton/yıl'dır (Thomaidis ve diğ. 2012). Ayrıca, birçok pestisit zamanla kalıcıdır ve bu nedenle, su ve havada taşınarak asıl kaynaklarından daha uzak alanları kirletebilir (Sacco ve Vaiano 2020). Zararlı böcekler ve hastalıklar nedeniyle dünya çapında mahsullerin üçte biri yok olmaktadır (Cosgrove ve diğ. 2019). Bu nedenle ekilerek tüketilebilir ürünler üretmekte herbisit ve pestisitler yaşamsal öneme sahiptir. Şekil 1.1, Dünyada 1990 ve 2014 yılları arasında tarım arazilerinde pestisit kullanım yoğunluğundaki yıllık ortalamayı özetlemektedir.



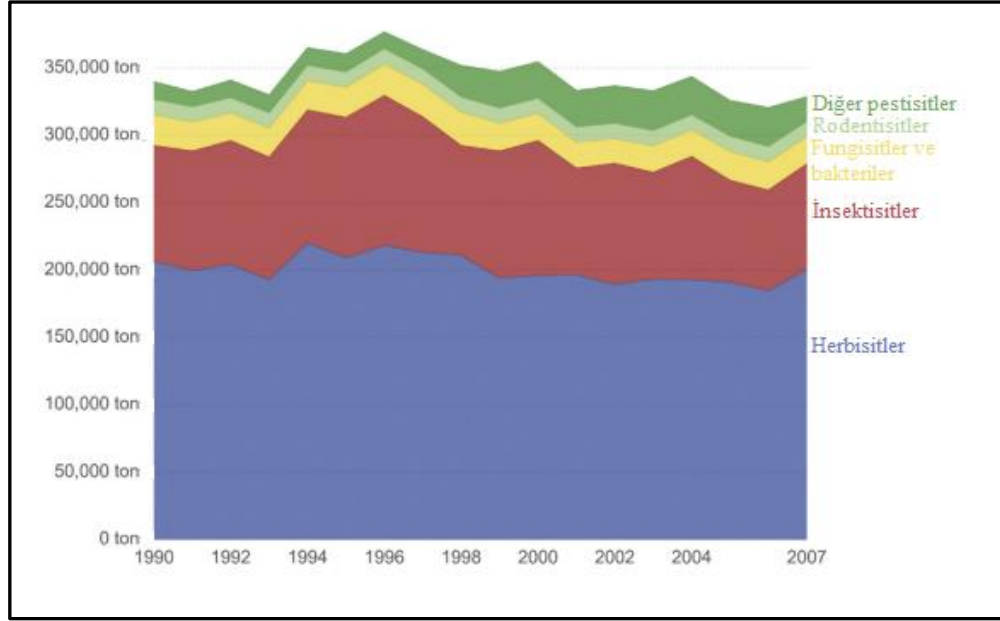
**Şekil 1.1:** 1990 ve 2014 yılları arasında ekili alanlarda yıllık ortalama pestisit kullanım yoğunluğu (Roser 2019).

Ayrıca, 1990-2014 yılları arasında bazı ülkelere ait kullanılan ortalama pestisit miktarları Şekil 1.2’de verilmiştir. Görüldüğü gibi grafikte yer alan ülkeler açısından pestisit kullanımının gün geçtikçe arttığı gözlemlenmektedir. Çin, Japonya ve Güney Kore pestisit kullanım miktarının en çok olduğu ülkeler arasında yer almaktadır. Amerika Birleşik Devletleri (ABD) çok yüksek miktarda pestisit kullanması nedeniyle özellikle bu grafikte bulunmamaktadır.



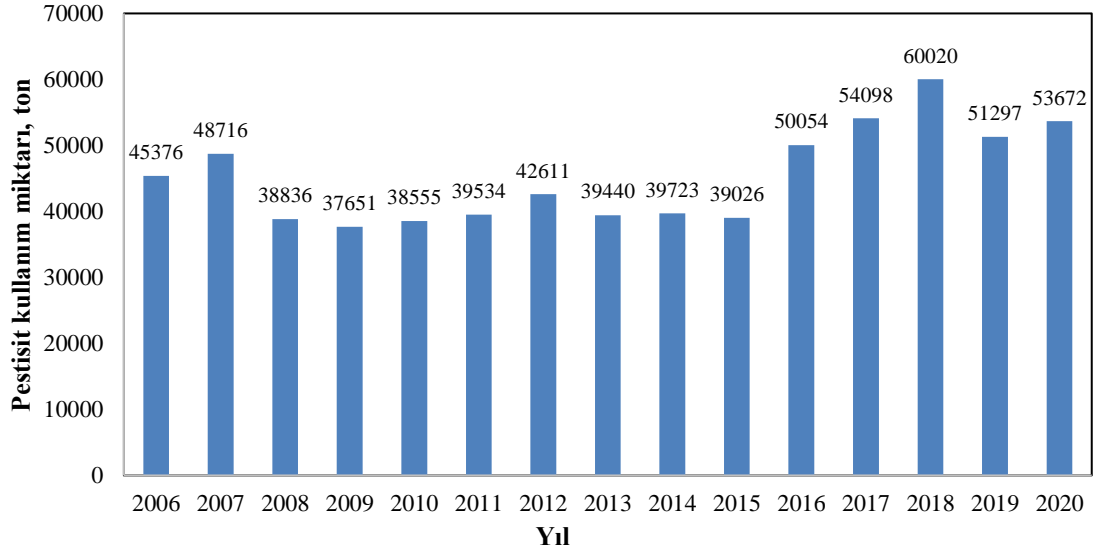
**Şekil 1.2:** 1990 ile 2014 yılları arasında bazı ülkelerde gerçekleşen pestisit tüketimi (Roser 2019).

ABD’de 1990-2007 yılları arasında kullanılan pestisit miktarlarının türlere göre dağılımı Şekil 1.3’te gösterilmiştir. ABD’de gerçekleşen pestisit tüketiminin, dünyada en çok pestisit tüketen ülkelerin pestisit kullanım miktarının çok daha üstünde olduğu görülmektedir.



Şekil 1.3: ABD’de kullanılan pestisit miktarlarının türlerine göre dağılımı (Roser 2019).

Ülkemiz, pestisit kullanımını açısından dünya ortalamasının altında kalıyor olsa da bölgesel bazda incelendiğinde özellikle Akdeniz Bölgesi’nde dünya ortalamasının çok üzerinde pestisit kullanımının olduğu görülmektedir. Bölgede ürün çeşitliliğinin fazla olması ve buna bağlı olarak da zararlı organizmaların çeşitlilik göstermesi ve pazara yönelik ürün veriminde kayıpların olmasının istenmemesi, yoğun pestisit kullanımını da beraberinde getirmektedir. Yoğun pestisit kullanımını özellikle ihracata konu olan tarımsal ürünlerde kalıntı probleminin yaşanmasına ve elde edilen ürünün istenen özelliklere sahip olmamasına neden olmaktadır (Özercan ve Taşçı 2022). Ülkemizdeki pestisit kullanım miktarları Türkiye İstatistik Kurumu’ndan elde edilen (TÜİK) verilere göre Şekil 1.4’te yer almaktadır. Ülkemizde pestisit kullanım miktarıyla değerlendirildiğinde, 2006 yılında 45 bin ton olan pestisit kullanım miktarının 2020 yılına gelindiğinde % 17,7 oranında artışla 53 bin ton seviyesine gelmiş olduğu görülmektedir.



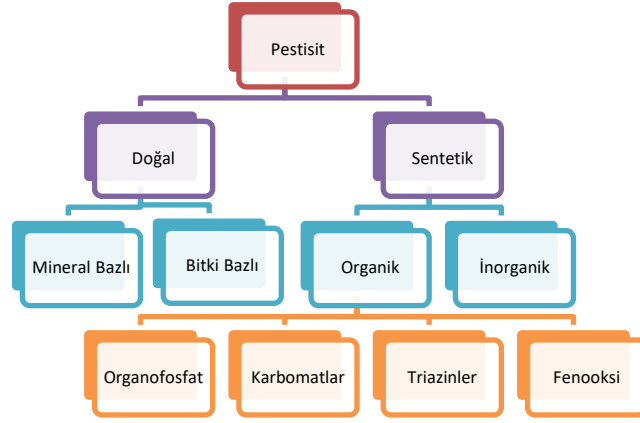
**Şekil 1.4:** Yıllara göre Türkiye’de kullanılan pestisit miktarları (TÜİK 2020).

Tarım alanlarına uygulanan pestisitlerin yüzeysel akış, infiltrasyon, yağış, buharlaşma, sızma, rüzgar erozyonu gibi pek çok faktör etkisiyle hava, su ve toprak ortamında taşındığı bilinmektedir. Taşınım sırasında ortaya çıkan kirleticiler çevre kirliliğine ve su ortamlarının bozulmasına neden olmaktadır (Khan ve diğ. 2017, Pang ve diğ. 2019).

## 1.2 Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler, zararlıları kontrol etmek için kullanılan maddelerdir. Pestisitler, genel anlamda böcek öldürücüleri, herbisitleri ve mantar öldürücüleri içerir. Pestisitler biyolojik cinsin kontrolünde yer alır ve biyolojik olarak dinamik bileşenlerdir. Pestisitler doğal çevrede biyokimyasal yapıları ve çiftçiler tarafından kullanılma biçimlerine göre sınıflandırılır. Şekil 1.5’te pestisitlerin oluşum ve yapılarına göre sınıflandırılması gösterilmektedir. En yaygın olarak kullanılan ve sudan bulaşlarda ana neden olan pestisitler; fungusitler, herbisitler ve insektisitlerdir.





Şekil 1.5: Pestisitlerin sınıflandırması (Jatoi ve diğ. 2021).

Bu kategoriler altında geliştirilen farklı kimyasal bileşikler, ana işlevleri, ait oldukları sınıflar ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılarak Tablo 1.1’de verilmiştir.

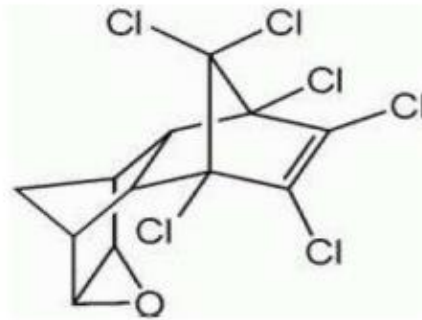
**Tablo 1.1:** Her sınıf altında geliştirilen farklı pestisitlerin işlevleri ve bileşikleri (Ashvinder ve diğ. 2021).

Pestisit Adı	İşlevi	Sınıfı	Bileşikleri
<b>Fungisit</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tohumları veya bitkileri mantar enfeksiyonundan korur.</li> <li>Bitkilerde mantarın ortaya çıkmasından veya etkilenmesinden önce/sonra kullanılır.</li> </ul>	Azoller Triazololler  Benzamid Benzokinonlar Karboksamid Dikarboksimit Klorlu hidrokarbon Klorofenil Siyanohidroksiminoasetaminler Organofosfat	Epoksikonazol ve tebukonazol Triadimenol, miklobutanil, triadimefon ve etaboksam Fluopikolid ve zoksamid Kloranil Boscalid ve kaptofol İprodion Heksaklorobenzen Dikloran ve quintozen Simoksanil Edifenfos ve iprobenfos
<b>Herbisit</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Yabani otların öldürülmesi için kullanılır.</li> <li>Bitki geliştirici bileşiklere dahildir.</li> </ul>	Triazin  Fenilüreler Triadiazin Fenoksiasetik Kloroasetamid	Atrazin, siyanazin, simazin, ametrin, terbutryn, prometrin, metribuzin, simeton ve cyprazin İzoproturon ve diuron Bentazon 2 4 diklorofenoksiasetik asit Alaklor, butaklor, dimetenamid ve metolaklor
<b>İnsektisit</b>	Tarım arazileri ve yiyecek depolarındaki böcekleri kontrol altına alır.	Organoklor Organofostat  Organotiyofosfat  Karbamat Piretroid Neonikotinoid  Organoklor	Endosulfan ve toksafen Diazinon, malatyon, paratyon, klorpirifos, etoprofos, diklorvos, dimetoat, klorfenvinfos Sulfotep, meditasyon, profenofos Karbaril, karbofuran, aldikarb Deltametrin ve fenpropatrin Fenilpirazol, asetamiprid, imidakloprid ve tiametoksam Endosulfan sülfat

### 1.2.1 Endrin ve Atrazin

Bu tez çalışması kapsamında içme sularında çok rastlanan endrin ve atrazin pestisitleri tercih edilmiştir.

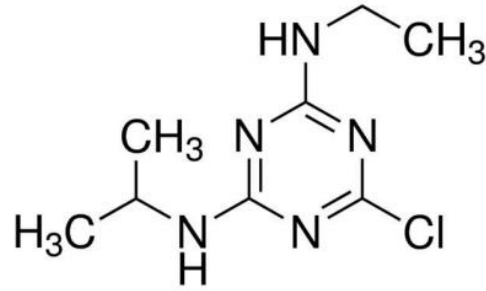
**Endrin:** Endrin organoklorlu bir pestisit olup, molekül formülü  $C_{12}H_8Cl_{16}O$  şeklindedir. Zehirli bir böcek öldürücü olan endrin insektisit grubunda yer alır. Ayrıca kemirgen ve balık öldürmek için de kullanılmıştır. Renksiz ve kokusuz bir katı madde olan endrin ticarî kullanımda mat beyaz renklidir. Bileşik kalıcı organik kirletici olarak kötü ün kazanmış ve bu nedenle çok sayıda ülkede kullanımı yasaklanmıştır. Endrine soluma, bileşiği içeren maddeleri sindirme ve deri yolu ile maruz kalınır. Vücuda girdikten sonra vücut yağlarında depolanır ve merkezi sinir sistemine nörotoksin olarak etki ederek kasılmalara, nöbetlere ve hatta ölüme neden olabilir. Her ne kadar endrin henüz mutajen ve kanserojen olarak sınıflandırılmadıysa da çok sayıda yıkıcı ve zararlı etkisi olan zehirli bir kimyasaldır (Van Esch 1992). Endrinin yapısı Şekil 1.6'da gösterilmiştir.



Şekil 1.6: Endrinin kimyasal yapısı (Lamb ve Kenaga 1979, Nollet 2000).

**Atrazin:** Bitkilerin fotosentezinde görev yapan, spesifik enzimleri hedefleyen ve yaygın bir biçimde kullanılan bir herbisittir. Bu herbisit dünya çapında mısır ve şeker kamışı tarlalarında geniş yapraklı yabancı otların kontrolünde kullanılmakta olup tarımsal alanların yakınlarındaki su kaynaklarında en fazla tespit edilen kimyasallardan biridir (Koçak 2020). Atrazinin canlılar tarafından alınmasının ana şekli su yoluyla'dır. Avrupa Birliği tarafından atrazinin kullanımı 2004 yılında durdurulmuştur. Ancak, yer altı ve yüzey sularında hala önemli konsantrasyonlarda bulunabilir. Amerika Birleşik Devletleri'nde, musluk suyunda 60  $\mu\text{g/L}$ 'ye kadar

konsantrasyonda atrazin tespit edilmiştir (Bohn ve diğ. 2011). Brezilya'da, Ulusal Çevre Konseyi (CONAMA) mevzuatına göre, yüzeydeki tatlı sular (nehirlerin çoğu), atrazin için izin verilen maksimum değerin 2 µg/L olduğu kullanımlara göre sınıflandırılmıştır. Atrazin insanlarda olası bir endokrin bozucu olduğu için, içme suyu kaynağı olarak ve rekreasyon için kullanılan su kütlelerinde düşük konsantrasyonda atrazin bulunması bazı riskler oluşturabilir. Foliküler sıvı, sperm sıvısı ve servikal mukus dahil olmak üzere insan vücut sıvılarında varlığı tespit edilmiştir ve daha yakın zamanda kanda da bulunmuştur. Bazı araştırmalar, erken doğmuş ve gebelik yaşına göre küçük bebeklerin doğumuyla da bir ilişki olduğunu göstermektedir. Bu bağlamda, sudaki atrazinin tespiti ve miktarının belirlenmesi insan sağlığı için temel bir önem kazanmaktadır (Steffens ve diğ. 2022). Molekül formülü C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>5</sub> şeklindedir ve yapısı Şekil 1.7'de gösterilmiştir.



Şekil 1.7: Atrazinin kimyasal yapısı (Doğrul 2022).

### 1.3 Pestisit Kaynakları ve Suda Kalıntı Pestisit Oluşumu

Pestisit nedeniyle su kaynaklarının kirlenmesi noktasal ve noktasal olmayan kaynaklardan dolayı meydana gelmektedir. Noktasal olmayan kaynak ekili/tarım arazilerinden gelen pestisit akışını içerir. Buna karşılık, noktasal su kirliliği kaynağı ise doğrudan pestisit deşarjını içerir. Bu noktasal kirlilik kaynakları, yükleme, nakliye, uygunsuz depolama, bertaraf etme ve su kaynaklarına pestisitlerin yanlış uygulanması gibi sıralanabilir. Belediyelerin sorumluluk bölgelerinde böcek spreylerinin kullanımı noktasal kaynak sınıfına girer (Aydınalp ve Porca 2004, Zubrod ve diğ. 2019). Pestisit kalıntılarının su kaynaklarına ulaşması çok farklı yollarla gerçekleşebilmektedir.

### **1.3.1 Tarımsal Ekosistemlerde Pestisit Kalıntıları**

Pestisitler tarım alanlarında, böcekleri, kemirgenleri, yabancı otları ve mantarları kontrol etmek için kullanılır. Şu anda 1100'den fazla pestisit (böcek öldürücüler, akarisitler, herbisitler, mantar öldürücüler ve kemirgen öldürücüler) Avrupa ülkelerinde kullanım için pazarlanmaktadır (Jeong ve diğ. 2012, Affum ve diğ. 2018, Lu ve diğ. 2017, Burri ve diğ. 2019). Ürünlerde yüksek verim elde etmek için pestisit uygulamaları gerekli olmakla birlikte, bu pestisitlerin uygulanması gıda ve su kaynaklarının pestisitlerle kirlenmesine ve ekosistemlerde sürekli hasara neden olmaktadır (El-Nahhal 2020). Çünkü uygulanan pestisitlerin % 90'ından fazlası hedef türlere ulaşmamaktadır (Llorent-Martinez ve diğ. 2011). Su, halk sağlığının önemli bir bileşenidir ve güvenli içme suyu sağlanamazsa, insanlık için ciddi bir sağlık yüküne neden olmaktadır (Van der Kooij 2014).

### **1.3.2 Pestisitlerin Havadan Uygulanması**

Pestisitlerin havadan uygulanması, pestisit kalıntılarının bulunduğu alanlarda pestisit makro ve/veya mikro damlacıklarının sürüklenmesi ile kullanılan alanların uzaklarında da etkili olmasına neden olmaktadır. Pestisitlerin havadan uygulanmasını sağlayan aletlerin, pestisit birikimini ve püskürtme alanlarından uzaktaki dağılımını etkilediğini gösteren bazı çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin, Suarez ve diğ. (2020) bir seranın 1000 m yakınında yaşayan çocuklarda, pestisit sürüklenmesinin asetilkolin esteraz inhibisyonuna neden olduğunu gözlemlemiştir. An ve diğ. (2020) uygulama sahasından 5 m uzaklıkta alınan toprak örneklerinde miklobutanil ve tebukonazol tespit etmiştir. Wang ve diğ. (2020) su kaynaklarının sürüklenme ile kirlenme potansiyelinde, rüzgar hızı ve damlacık boyutunun kritik bir rol oynadığını belirlemiştir. Ayrıca sivrisinekleri kontrol etmek için ultra düşük hacimli insektisit aerosollerinin uygulanması da su kaynaklarının kirlenmesine neden olmaktadır (Britch ve diğ. 2018, Chaskopoulou ve diğ. 2018, Zhang ve diğ. 2015, Mount 1998).

### **1.3.3 İç ve Dış Mekan Uygulaması**

Pestisitlerin iç ve dış mekanlarda uygulanması su kütlelerinin kirlenmesine neden olabilmektedir. Örneğin, Bao ve diğ. (2020), su sistemlerinde düşük bir karbendazim konsantrasyonunun zebra balıklarını olumsuz etkilediğini tespit etmiştir.

### **1.3.4 Toprak Erozyonu**

Toprak, pestisitlerin etkisini belirleyebilecek düzeyde kil mineralleri, organik maddeler ve kolloidal parçacıklar içerir. Bu malzemeler, topraktaki sulu fazdan gelen pestisitleri aktif olarak adsorbe edebilir (El-Nahhal ve diğ. 1998, Nir ve diğ. 2000). Kurak havalarda toprak erozyonu ve toprak parçacıklarının bir yerden bir yere taşınması, pestisitleri adsorbe eden toprak bileşenlerinin sucul sistemlere aktarılmasına neden olabilmektedir.

### **1.3.5 Toz Düşüşü**

Toz, organik ve inorganik moleküllerden oluşan ince, katı parçacıklar olup çeşitli şekil ve boyutlara sahip olabilmektedir. Boyutuna, rüzgar hızına ve yönüne bağlı olarak rüzgarlar tarafından farklı mesafelere taşınabilir. Dolayısıyla toz, adsorpsiyon özelliği nedeniyle pestisit kalıntılarını da taşıyabilmektedir. Halı tozu örneklerinin % 25'inden fazlasında yedi insektisit (karbaril, propoksür, klorpirifos, diazinon, siflutrin, sipermetrin ve permetrin), beş herbisit (2,4-diklorofenoksasetik asit [2,4-D], klorthal, dikamba, mekoprop ve simazin) ve bir sinerjist (piperonilbütoksit) tanımlanmıştır (Deziel ve diğ. 2015). Ayrıca ev ve kentsel toz örneklerinde beş insektisit (klorpirifos, diazinon, permetrin, alletrin ve sipermetrin) ve bir sinerjist (piperonilbutoksit) tespit edilmiştir.

### **1.3.6 Yağış**

Pestisit uygulamalarının dozu, etkisi ve türü; toprağın türüne, yağış ve akış özelliklerine bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Imfeld ve diğ. (2020) toprağı

parçalayabilen yoğun yağış akışı olaylarının, simazin ve tetrakonazol gibi pestisitlerin salınımını etkilediğini tespit etmişlerdir.

### **1.3.7 Akış**

Yağmur suyu akışındaki sızmalar, yeraltı suyunun kalitesini bozabilmektedir. Yağmur suyu akışı yeraltı suyunu kirletebilen, askıda partikül madde, pestisitler ve deterjanlar gibi birçok iyonik organik molekül içerebilir. Yapılan bir çalışmada, karbendazim, diuron, fluopiram, imidakloprid ve lamotrijin konsantrasyonlarının, infiltrasyon sonucu yeraltı sularında önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum yağmur suyu infiltrasyonunun yeraltı suyu kirliliğine katkıda bulunduğunu göstermektedir (Pinasseau ve diğ. 2020). Yapılan başka bir çalışmada benzer şekilde, akiferler yoluyla yeraltı sularına karışan yağmur suyunda diuron, metolaklor, klorpirifos, simazin, galaksolid ve triallat konsantrasyonlarının arttığı bulunmuştur (Page ve diğ. 2014). Başka bir çalışmada ise, birçok ülkede içme suyu üretimi için kullanılan akiferlerin yapay beslenmesinde desetilatrazin, simazin, atrazin, terbutilazin, diuron, metolaklor ve diazinon konsantrasyonlarının arttığı gözlemlenmiştir (Kuster ve diğ. 2010).

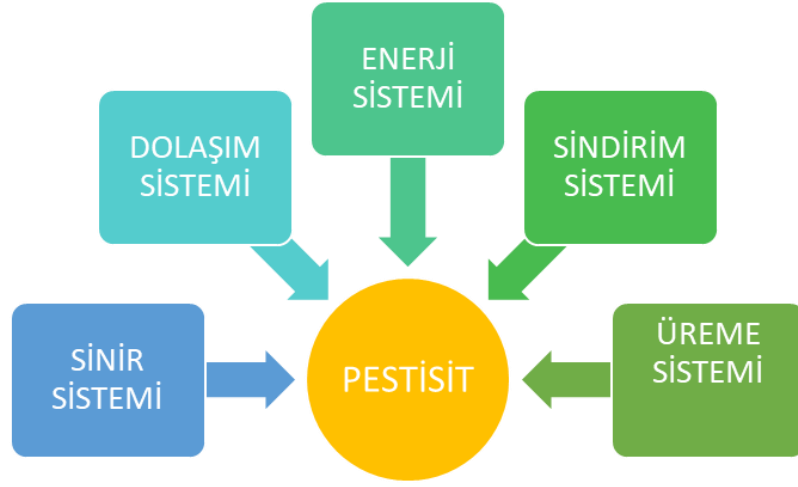
### **1.3.8 Hava Kirliliği**

Uçuculuğu yüksek olan pestisitler, hava sistemleri yoluyla hareket ederek su sistemlerini önemli ölçüde kirletebilmektedir. Kim ve diğ. (2020), yaz aylarında su ve toprak numunelerine kıyasla hava numunelerinde toplam endosülfan konsantrasyonlarını daha yüksek bulmuştur. Zhou ve diğ. (2020), solunan havada bulunan ince partiküllerde çeşitli seviyelerde neonikotinoid insektisit belirleyerek insan sağlığı için risk faktörlerini ortaya koymuştur.

## **1.4 Pestisitlerin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri**

Son yıllarda, doğal ortamda bulunan böcek kovucuların varlığı ve bunların yaban hayatı ve insanlara yönelik tehditleri, daha çok ilgi çekmeye başlamıştır.

Kimyasal böcek öldürücüler veya böcek ilaçları, tarım ürünlerinde zararlı böcek miktarını azaltarak tarımsal üretimi artırmaya, insanlarda ise ilaçlardan kaynaklı sağlık sorunlarının ortaya çıkmasına neden olmuştur (Rekha ve diğ. 2006, Rezaei ve diğ. 2017). Bununla birlikte, pestisitlerin yaygın kullanımı sadece halk sağlığı için ciddi endişeler doğurmakla kalmayıp, aynı zamanda gıda kalitesi üzerinde de ciddi sonuçlar doğurmaktadır. Bu durum çevre üzerindeki yükün artmasına ve dolayısıyla zararlılara karşı direncin gelişmesine yol açmaktadır. Topluluk ekosistemindeki pestisit kirliliği, Şekil 1.8’de gösterildiği gibi canlı yaşamını da birçok yönden etkilemektedir.



Şekil 1.8: Pestisitlerin canlı sağlığı üzerindeki etkileri (Jatoi ve diğ. 2021)

Pestisitlerin insan sağlığına iki farklı etkisi vardır. Pestisitlerin insan sağlığı üzerine etkisi Tablo 1.2’de görüldüğü gibi kronik veya akut şekilde olabilmektedir. Bazı durumlarda ise her ikisi de gözlemlenebilir. Akut etkiler arasında, burun, boğaz, cilt tahrişi, yanma, batma ve kaşınmanın yanı sıra döküntü ve kabarcıklar sayılabilir. Bulantı, baş dönmesi ve ishal de yaygındır. Astımlı kişiler piretrin/piretoit, organofosfat ve karbamat gibi bazı pestisitlere karşı çok şiddetli reaksiyonlar gösterebilir. Kronik sağlık etkileri arasında ise kanser, beyin ve sinir sistemi hasarı, doğum kusurları olabileceği gibi karaciğer, böbrek ve akciğer rahatsızlıkları sıralanabilir. Pestisitlere maruz kalındıktan sonra kronik etkiler haftalar, aylar hatta yıllar boyunca ortaya çıkmayabilir. Bu durum, oluşan sağlık etkilerinin pestisit kullanımı ile bağlantısını zorlaştırmaktadır (Jatoi ve diğ. 2021).

**Tablo 1.2:** Çeşitli pestisit türlerinin insan sağlığına etkileri (Jatoi ve diğ. 2021)

<b>Pestisit Türü</b>	<b>İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkisi</b>	<b>Referanslar</b>
<b>Organofosfatlar ve karbamatlar</b>	Baş ağrısı, mide bulantısı, baş dönmesi, kusma, göğüs ağrısı, ishal, kas ağrısı ve konfüzyon	Gupta ve diğ. 2017
<b>Fumigantlar</b>	Göz yanması ve kaşınması, cilt, solunum yolu tahrişi, öksürük ve burun kanaması gibi etkiler gösterebilir.	Preisser ve diğ. 2011
<b>Organoklorinler</b>	Daha az akut etki, çevrede kalıcı, dokularda birikme eğilimi, besin zincirine geçer.	Sun ve diğ. 2020
<b>Piretroidler</b>	Toksik ve kanserojen.	Chrutek ve diğ. 2018

## **1.5 Sulardan Pestisit Giderimi**

Su kaynaklarında mikrokirleticilerin ortaya çıkışı ve bunların doğada bozunması ile karşı karşıya kalınan tehlike, kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemlerle işletilen atıksu arıtma tesislerinde (AAT) çeşitli teknolojilerin geliştirilmesine neden olmuştur. Pestisitleri gidermek için çeşitli arıtma yöntemleri arasında fotokatalitik bozunma (Ambreen ve Yasmin 2020, Youssef ve diğ. 2017), foto fenton ve biyolojik oksidasyon (Martin ve diğ. 2008), nanofiltrasyon membran (Ahmad ve diğ. 2008), ileri oksidasyon prosesleri (Saritha ve diğ. 2007), sıvı ekstraksiyonu (Lagadec ve diğ. 2000), aerobik bozunma (Murthy ve Manonmani 2007), ozonlama (Maldonado ve diğ. 2006), katı faz ekstraksiyonu (Masselon ve diğ. 1996), koagülasyon (Jia ve diğ. 2006) ve adsorpsiyon (Benmouhoub ve diğ. 2020, Dabrowski, 2001) yer almaktadır.

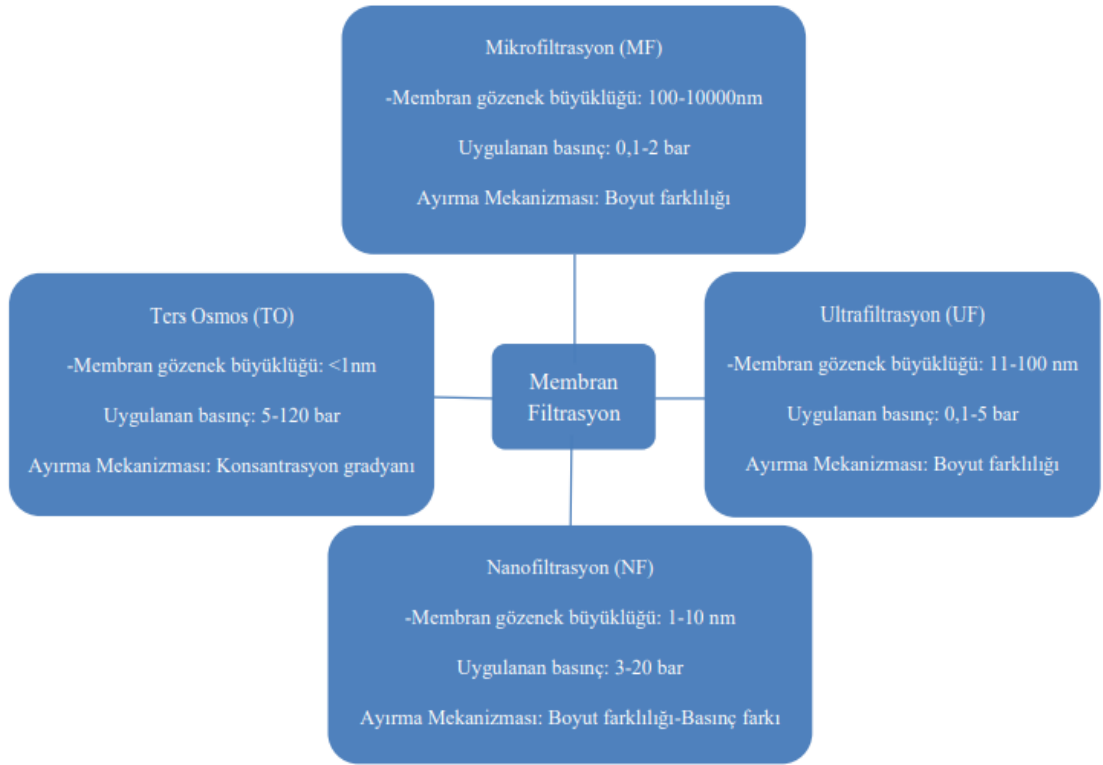
### **1.5.1 Fiziksel Arıtma Teknolojileri**

#### **1.5.1.1 Membran Teknolojisi**

Membran filtrasyon teknolojisi, atıksu arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Membran tipine ve hedef kirleticilerine göre farklılık göstermekle birlikte, arıtma tesisinin herhangi bir aşamasında kullanılabilir. Filtrasyon türü, membranların gözenek büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir (Hylling ve diğ. 2019).  $10^{-2}$  ve  $10^{-3}$   $\mu\text{m}$  arasında gözenek boyutlarına sahip nanofiltrasyon membranları,



Şekil 1.9'da gösterildiği gibi mikropları ve daha büyük doğal parçaları uzaklaştırmak için uygundur (Saleh ve diğ. 2020). Yapılan bir çalışmada laboratuvar ölçekli deneyler gerçekleştirilerek, kirletici miktarlarına bağlı olarak çeşitli membranların filtrasyon kapasitesi değerlendirilmiştir. Test edilen dört membran arasında en iyi membran % 85'lik dimetoat giderme verimi ve % 95'lik atrazin giderme verimi ile NF-90 olmuştur (Fini ve diğ. 2019). Başka bir çalışmada, nanofiltrasyonun yabancı ot öldürücü glifosatu atıksudan ayırabildiği bildirilmiştir (Kenny ve diğ. 2018).

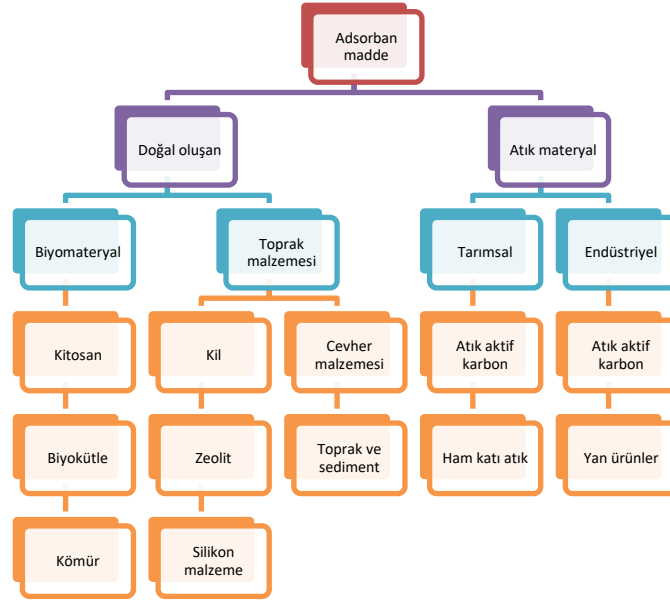


Şekil 1.9: Pestisit giderim amaçlı kullanılan membran türleri ve özellikleri (Saleh ve diğ. 2020).

### 1.5.1.2 Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, çevre ve halk sağlığı için tehlikeli olan belirli kirleticilerin giderilmesinde son derece etkili sonuçlar gösteren, iyi bilinen ve ucuz bir su arıtma tekniğidir. Adsorban maddenin etkinliği, miktarına, geçirgenliğine, yüzey alanına ve hedef kirletici özelliklerine göre değişmektedir. Şekil 1.10, atıksudan pestisit giderme amaçlı kullanılan çeşitli potansiyel adsorban maddeleri göstermektedir (Cosgrove ve diğ. 2019, Suo ve diğ. 2019). Adsorban maddeler aktif karbon (AK), tarımsal atıklar,

polimer adsorban maddeler, endüstriyel atıklar, biyo-adsorban maddeler ve inorganik adsorban maddeler olarak sınıflandırılabilir. Bunlar arasında AK, yüksek adsorplama kapasitesi ve yüksek yüzey alanı sayesinde pek çok pestisit türünün sudan uzaklaştırılmasında oldukça etkili bir adsorban madde olarak yer almaktadır.



**Şekil 1.10:** Pestisit giderimi için kullanılan çeşitli adsorban maddeler (Cosgrove ve diğ. 2019, Suo ve diğ. 2019).

Bundan başka düşük maliyetlerinden dolayı kil gibi mineral adsorban maddeler su arıtımında büyük ilgi görmektedir. Adsorban maddelerin etkinliğinin karşılaştırılmasında araştırma parametrelerinin (pH, başlangıç konsantrasyonu ve giderilen toplam kirletici miktarı gibi) farklılık göstermesi zorluk çıkarsa da giderim yüzdeleri göz önünde bulundurularak karşılaştırma yapmak mümkündür. C bazlı kirleticilerin adsorpsiyon yoluyla ortadan kaldırılmasının atıksu arıtımında etkili bir alternatif olduğu kanıtlanmıştır. Tek dezavantajı kirleticilerin prosedür boyunca mineralize olmamasıdır (Lazarevic-Pasti ve diğ. 2018, Mandal ve diğ. 2017). Bu yöntem, katı fazdaki adsorban maddeyi, kirleticilerle adsorbe olmuş bir atık haline getirir ve bertaraf edilmeden önce yakılması veya arıtılması gerekmektedir. Boruah ve diğ. (2017) sulu ortamdan 5 insektisiti (ametrin, prometrin, simazin, simeton ve atrazin) adsorpsiyon yöntemiyle sudan uzaklaştırmak için  $Fe_3O_4$ /indirgenmiş grafen oksit (rGO) nanokompozit malzemesini sentezlemişlerdir. Sonuçlar,  $Fe_3O_4$  nanoparçacıkları ve rGO ile karşılaştırıldığında,  $Fe_3O_4$ /rGO nanokompozitinin mükemmel pestisit adsorpsiyon özelliklerine sahip olduğunu göstermiştir.

## **1.5.2 Kimyasal Arıtma Uygulamaları**

Kimyasal arıtma, sudaki kirleticilerin arıtımında çeşitli kimyasal mekanizmaları kullanmaktadır. Temel kimyasal uygulamalar, ozonlama ve Fenton içeren koagülasyon ve ileri oksidasyon işlemleridir (Rekhate ve Srivastava 2020, Sharma ve diğ. 2018).

### **1.5.2.1 Demirle Güçlendirilmiş Kum Filtreleri**

Yapılan bir araştırmada ABD'deki, Minneapolis-Saint Paul şehrindeki 9 farklı lokasyondan alınan 36 yağmur suyu örneğinde böcek ilacı, ilaç, vb. içeren 120'den fazla kirletici tespit edilmiştir. Yağmur suyu numunelerini filtrelemek için, yaklaşık % 5 demir parçası içeren geleneksel bir kum filtresinden oluşan demirle zenginleştirilmiş kum filtreleri kullanıldığında, filtrede kirletici tutma oranı ortalama olarak yaklaşık % 63'tür. Bununla birlikte, insektisit gideriminde elde edilen bu başarı oranı bazı hidrofobik formların giderimi için sadece % 10-30 arasında kalmıştır. Ayrıca, yapılan çalışmalar pestisitler dahil bazı kirleticilerin arıtılmasında başarısız olduğunu göstermektedir (Jatoi ve diğ. 2021). Demirle zenginleştirilmiş kum filtreleri, çok sayıda kirletici konsantrasyonunda önemli bir düşüş göstermemiştir.

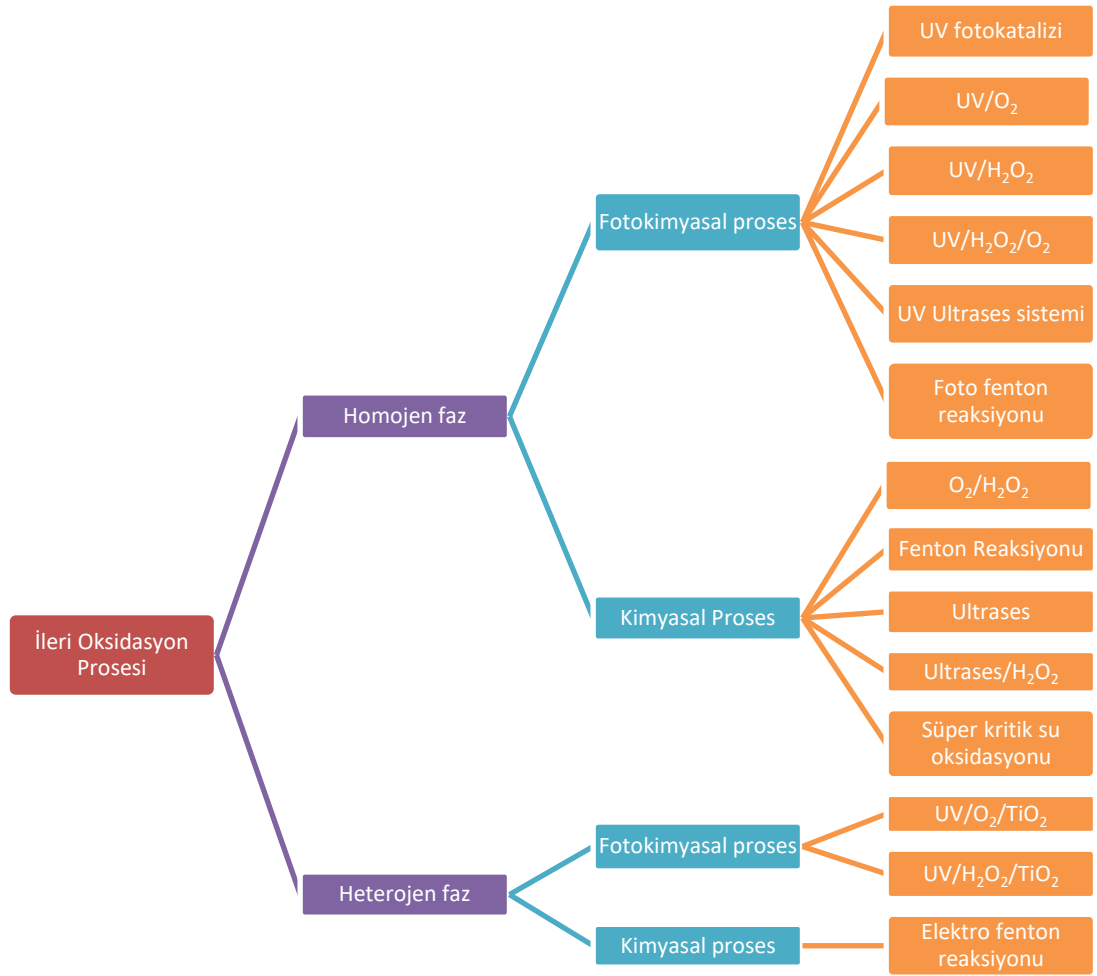
### **1.5.2.2 Klorlama**

Klorlama, atıksudaki bakterilerin büyümesini sınırlamak, koku ve tadı kontrol etmeye yardımcı olmak için kullanılan kimyasal bir su arıtma tekniğidir. Klorlama, ucuz ve uygulanması kolay olma avantajlarına sahiptir. Ancak ön klorlama sudaki pestisit giderimi üzerine olumsuz etkiler göstermiştir (Calvo ve diğ. 2019).

### **1.5.2.3 İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)**

İOP, kirleticileri oksitlemek için oksidan maddelerin kullanımını içerir (Zhou ve diğ. 2019). Kullanılan en güçlü oksitleyici radikal, hidroksil radikalidir ( $\text{OH}^{-1}$ ). Ayrıca sülfat ( $\text{SO}_4^{-2}$ ), sudaki organik kirleticileri gidermek için kapsamlı bir şekilde

incelenmiştir (Xu ve diğ. 2018). İOP, C-tabanlı kirleticileri zararsız hale getirebilen, ekolojik olarak hassas, kimyasal bir arıtma teknolojisidir. Kirleticiler, büyük miktarda çamur üretmeden bir fazdan diğerine aktarılmaktadır. Ek olarak, bu teknolojinin daha kısa alıkonma süresi, diğer geleneksel oksidasyon teknolojilerine kıyasla daha fazla reaksiyon hızı gibi birçok avantajı vardır. Bununla birlikte, yüksek işletme maliyeti gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Şekil 1.11, su arıtımı ile ilgili bazı İOP tekniklerini göstermektedir. İOP genellikle ozonlama, ultraviyole (UV) ile arıtım, ileri elektrokimyasal oksidasyon prosesi, ileri katalitik oksidasyon prosesi ve ileri foto oksidasyon prosesini içermektedir.



Şekil 1.11: Pestisit giderimi için ileri oksidasyon süreci sınıflandırması (Khan ve diğ. 2019).

### 1.5.2.3.1 Serbest Radikaller

Vela ve diğ. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada, sodyum persülfatın ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) 17 farklı pestisiti gidermekte etkili bir oksidan madde olduğu görülmüştür. Sülfat oluşturmak için persülfat parçalanmalıdır. Hidroksile göre daha uzun ömürlü olması ve bunun sonucunda da C bazlı kirleticilerle daha uzun etkileşim sağlaması nedeniyle sülfat radikalleri oluşturmak üzere persülfat aktive edilebilmektedir. Bu işlem 245 nm dalga boyu uv ışık ile gerçekleştirilebilir. Bununla birlikte ulaşılabilirlik ve düşük bütçe gerekçesiyle gün ışığı alternatif olarak kullanılmaktadır. Pestisitleri daha az zararlı maddelere oksitleme ve sonunda  $\text{CO}_2$  ve suya mineralizasyonunu sağlama yeteneğine sahip sülfat serbest radikalleri üretmek için persülfat fotolizi kullanımı sonucu % 87 oranında çözülmüş organik karbon giderimi sağlanmış ve suda bulunan 17 farklı pestisitten sadece dördünün konsantrasyonu standart değerlerin üzerinde kalmıştır. Bu nedenle, sülfat radikalleri kullanılarak oksidasyonun daha fazla araştırmayı hak eden umut verici bir yöntem olacağına inanılmaktadır.

### 1.5.2.3.2 Fotokimyasal Bozunma

UV ışık, genellikle atıksudaki kirleticilerin fotodegradasyonu için kullanılan elektromanyetik radyasyondur. UV ışığı, dalga boyuna göre UV-A (315 - 400 nm), UV-B (280 - 315 nm), UV-C (180 - 280 nm) ve vakum UV ışığı (10 - 180 nm) olmak üzere dört kategoriye ayrılabilir. Dalga boyu ne kadar düşükse etkisi o kadar güçlüdür. Atıksu arıtma tesislerinde çeşitli UV lambaları kullanılmaktadır. Bununla birlikte, UV ışığı genellikle kirletici bozunması için tek başına yeterli değildir. Bu nedenle UV, fotokimyasal bozunmanın geniş çapta çalışıldığı diğer tekniklerle birlikte kullanılmaktadır (Goodwin ve diğ. 2017).

Triazofos, pamuk ve pirinç mahsullerini yaprak bitlerinden koruyan organik bir insektisittir. Bu pestisit kalıntılarının çevre için toksik olduğu bilinmektedir. Katalizör olarak titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) varlığında triazofosun (10 mg/L) fotodegradasyonu çalışılmış ve umut verici sonuçlar elde edilmiştir. Güneş ışığı kullanılmasından ve titanyum dioksit pahalı bir kimyasal olmadığından yöntem maliyetli değildir. Ön sonuçlar etkili bir bozunma hızı göstermiş, ancak bozunma sonucunda toksisite analizi gerektiren 17 yan ürün ile karşılaşmıştır. Triazofosun

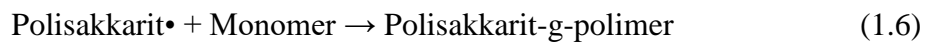
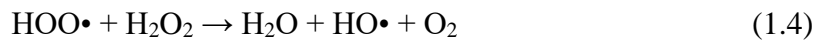
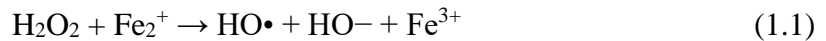
toplam mineralizasyonunu sağlamak için yöntemin biraz iyileştirilmesi gerekmektedir (Lee ve diğ. 2017)

### 1.5.2.3.3 Ozonlama

Ozonlama, ozon moleküllerinin kirleticiler üzerindeki doğrudan etkileriyle veya ozonun suda ayrışması sonucu oluşan serbest radikallerin oksidasyon etkisiyle dolaylı olarak kirleticilerin uzaklaştırılması için kullanılması işlemidir. Üretilen serbest radikaller, kimyasal oksidanlara göre oldukça reaktif ve daha az seçicidir. Ozon çok kısa bir ömre sahip olmasından dolayı yerinde üretilmelidir. Ancak Bu durumda arıtma maliyetini arttırmaktadır. Meijers ve diğ. (1995), bu yöntemi kullanarak 23 pestisitlerin giderim oranını test etmiştir. Sonuçlar, dimetoat, klortoluron, diuron, izoproturon, metoksuron ve vinklozolin olmak üzere altı pestisitlerin etkili bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermiştir. Bununla birlikte, ozonlamaya H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonu eşlik ettiğinde, sonuçlar dikegulak dışında test edilen tüm pestisitler için iyi bir giderme oranı sağlamıştır.

### 1.5.2.3.4 Fenton

Fenton teknolojisi, organik kirleticilerin giderilmesi için en etkili oksidasyon yöntemlerinden biridir. Fenton reaktifleri, demirli sülfat (tipik olarak demir (II) sülfat, FeSO<sub>4</sub>) ile hidrojen peroksit çözeltisinin (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) bir kombinasyonudur. Aşağıdaki reaksiyonlar (1.1 - 1.6) Fenton giderimi sırasında bir çözeltide meydana gelen redoks reaksiyonlarını göstermektedir (Zhang ve diğ. 2019).



Fenton teknolojisi, pestisitlerle kirlenmiş bir atıksudan fenitrotion olarak bilinen bir organofosfat insektisitinin % 98,5 - % 100 aralığında giderilmesini sağlamıştır. Ek olarak, Barbusiński ve Filipek (2001) yaptıkları çalışmada, klorfenvinfosun (başka bir organofosforlu pestisit) % 97,1 - %100 aralığında giderimine giderim oranı ve organoklorlu pestisitlerin % 90'lık giderimini sağlamıştır.

### **1.5.3 Biyolojik Arıtma Teknikleri**

Pestisitleri parçalayabilen mikroorganizmalar kullanılarak pestisit içeren atıksuların arıtılması için çeşitli biyo-arıtma sistemleri tasarlanmıştır. Biyo-karışımlar genellikle pestisit tutma, toprak ve mikroorganizmaları artırmak için humus açısından zengin maddelerdir. Biyo-karışımda bulunan bakteriler, endojen veya eksojen kökenli olabilmektedir. Pestisitlerce zengin yerlerden toplanan toprak örnekleri, endojen ve biyolojik olarak parçalanmış mikroorganizmalar açısından zengin olmaktadır. Ancak, bazı endojen türlerin biyokütle sınırlamaları nedeniyle, seçilen eksojen türler de kullanılabilir (Karanasios ve diğ. 2012). Pestisitlerin çeşitli bakteri ve mantarlar üzerindeki toksisitesi nedeniyle, mikroorganizmaları kullanarak pestisit gideriminin kolay olmadığı belirtilmektedir (Goodwin ve diğ. 2017).

Biyolojik arıtma aerobik ve anaerobik arıtma olmak üzere ikiye ayrılır. Diklorlu pestisitlerin aerobik arıtma ile giderildiği bilinmektedir. Diklorlu pestisitler ayrıca halojenlerin indirgenmesi ile anaerobik olarak da parçalanabilmektedir (Javaid ve diğ. 2016). Klor atomlarının miktarı yeterince düşük olduğunda, bileşik metan ve karbon dioksit bozunacaktır (Maltseva ve diğ. 1996). Pestisitlerin biyolojik olarak giderimi zordur, ancak biyolojik bozunma sistemi bir kez kurulduktan sonra kolaylıkla korunabilir. Bazen de ön işlemler gerekmektedir. Örneğin, belirli pestisitlerin fotokimyasal bozunma veya enzimatik reaksiyonlarla parçalanması biyolojik arıtmalarını kolaylaştırabilir (Huang ve diğ. 2018).

### **1.5.3.1 Ligninolitik Mantarlarla Zenginleştirilmiş Bir Biyo-Karışım ile Fungisitlerin Giderimi**

Ligninolitik mantarlar, lignini depolimerize eden ve mineralize eden ligninolitik enzimler salgılayan mantarlardır. Bazı pestisitler lignin bazlı formülasyonlara dahil edildiğinden, biyo-karışım pestisit bozunmasını hedefleyen ligninolitik mantarların eklenmesi makul bir seçenektir. Bu tür biyo-karışım matrisi genellikle humus bakımından zengin maddelerden, topraktan ve mikroorganizmalardan yapılmaktadır (Castillo ve diğ. 2008). Murillo-Zamora ve diğ. (2017), ligninolitik mantar olan *Trametes versicolor* ile biyo-büyütme sonrasında biyolojik arıtmanın yedi fungusit türü üzerindeki etkisini incelemiştir. Fungisitler, aralarında triazolün sayıca en büyük olduğu ve toprakta 100 günlük yarılanma ömrü ile en kalıcı olduğu farklı tarım kimyasalları gruplarına aittir. Ancak sonuçlar, biyo-karışım *Trametes versicolor* eklenmesi üzerine fungusitlerin giderilmesinde önemli bir gelişme göstermemiştir.

### **1.5.3.2 Biyozenginleştirilmiş Aktif Çamur Kullanarak Arıtma**

Quan ve diğ. (2014), 2,4-diklorofenol ile kirlenmiş topraktan izole edilen 2,4-diklorofenol bozundurucu bakterilerle güçlendirilmiş geleneksel aktif çamur geliştirmiştir. 2,4-diklorofenol, 2,4-D herbisitinin öncüsü olarak bilinen fenolün ( $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ ) klorlu bir türevidir. Aktif çamurun biyolojik olarak zenginleştirilmesi, başlangıç konsantrasyonu 10 - 100 mg/L arasında olduğunda çamurun uzaklaştırma verimini %88 ile % 89'a yükseltmiştir. Bir petrol rafinerisinin atıksuyundan geliştirilen aktif çamur, ortama alıştırılarak sudan fluoksili gidermek için kullanılmıştır. Fluoksil, organoklorlu aktif bileşik (oksiflorfen) içeren bir herbisittir. Test edilen başlangıç konsantrasyonları 85 ve 500 mg/L arasındadır. Oksiflorfen tamamen uzaklaştırılmamış olmasına rağmen, 70 saatlik maruziyetten sonra herbisit uzaklaştırma oranı % 80'e ulaşmıştır (Carboneras ve diğ. 2018). Başka bir çalışmada glifosat olarak bilinen fosforlu herbisit yine aktif çamur kullanılarak sudan arıtılmıştır. Sonuçlar, düşük başlangıç konsantrasyonlarında (0,1, 0,5 ve 1,0 g/L) herbisit sırasıyla 4, 13 ve 18 saatte tamamen giderildiğini göstermiştir. Bununla birlikte, daha



yüksek herbisit konsantrasyonlarında (2 ve 5 g/L), çamurda hücre büyümesi engellenmiştir (Tazdait ve diğ. 2018).

### **1.5.3.3 Mikrobiyal Konsorsiyum Kullanılarak Arıtma**

Heksaklorosikloheksan (HCH), 8 ila 10 yıllık çevresel yarı ömre sahip sekiz veya daha fazla stereoizomerin karışımından yapılmış bir insektisittir. HCH, organoklorlu pestisitlere aittir. HCH, ciddi yan etkileri nedeniyle birçok ülkede yasaklanmasına rağmen, daha yoksul bölgeler hala bunları kullanmakta ve bununla kirlenmiş alanların sayısında artışa neden olmaktadır. Ayrıca HCH'nin sudan giderilmesi de zordur. Hindistan'da 2007 yılında yürütülen laboratuvar ölçekli bir çalışma, sıvı kültürde HCH'yi sindirebilen bir bakteri konsorsiyumu geliştirmeye odaklanmıştır. Çalışmada kullanılan bakteriler, HCH ile kirlenmiş kanalizasyon ve toprağın zenginleştirilmesi için izole edilmiştir. En aktif konsorsiyum *Pseudomonas*, *Burkholderia*, *Flavobacterium* ve *Vibrio* suşlarından yapılmıştır (Murthy ve Manonmani 2007).

Adapte olmuş bakterilerden oluşan bir konsorsiyum içeren biyolojik havalandırılmalı filtrenin kullanıldığı ve atrazin (0,01 - 10,0 mg/L) gideriminin hedeflendiği pilot ölçekli bir çalışmada atrazinin atıksudan % 97,9 oranında giderilebildiği görülmüştür. (Baghapour ve diğ. 2013).

### **1.5.3.4 Basınçlandırılmış Aktif Çamur**

Basınçlandırılmış aktif çamur, geniş alan gerektirmeyen, İOP'lere göre daha az maliyetli ve klorlamaya göre daha çevre dostu olan yüksek verimli bir arıtma tekniğidir. Bununla birlikte, bakım ve işletme için nitelikli işgücünün yanı sıra bir çamur bertaraf alanı gerektirir (Luo ve diğ. 2014). Aktif çamurun dezavantajları arasında, atmosferik basınç altında sınırlı miktarda çözülmüş oksijen nedeniyle yüksek KOİ'li suyu büyük hacimlerde arıtmanın zorluğu ve havalandırma işlemi için teknoloji maliyeti yer almaktadır. Basınçlandırılmış aktif çamurda toplam hava basıncını arttırılarak çözünebilir oksijen miktarı arttırılmaktadır. Jin ve diğ. (2010) yaptıkları bir çalışmada, işletme basıncının, havalandırma süresinin ve çamur

konsantrasyonunun artmasıyla % 85,0 olan KOİ gideriminin % 92,5'e çıktığını göstermişlerdir. Yine bir başka çalışmada da artan hava basıncı, havalandırma süresi ve çamur konsantrasyonu ile KOİ gideriminin arttığı görülmüştür. Farklı bir çalışmada 0,2 MPa basınçta ve 6 saatlik havalandırma süresinde, 2500 ve 5000 mg/L arasındaki başlangıç KOİ konsantrasyonunun % 92,5 oranında giderildiği sonucuna ulaşılmıştır (Pan ve diğ. 2004).

### **1.5.3.5 Anaerobik-Aerobik Biyolojik Arıtma**

Biyolojik arıtmanın etkinliğini araştırmak üzere bir fungusit türü olan triadimenolün sudan uzaklaştırılmasını amaçlayan laboratuvar ölçekli bir çalışmada, % 96 triadimenol giderim oranına ulaşmak için aerobik bir biyoreaktörde 172 gün boyunca 22 °C'de aynı giderim oranına ulaşmak için anaerobik bir biyoreaktörde 230 gün 30°C'de olduğu görülmüştür. Alternatif olarak anaerobik ve aerobik biyolojik süreçlerin değişimi, biyoreaktörlerdeki aktif bakterilerin biyokütlesinin artmasına alıkonma süresinin azalmasına ve arıtmanın etkinliğini iyileşmesine neden olmuştur. Sonuçlar, 12 saatlik anaerobik arıtmanın ardından 24 saatlik aerobik arıtma gerçekleştirmenin, laboratuvarında triadimenol içeren simüle edilmiş atıksuyun arıtılması için optimum kombinasyon olduğunu göstermiştir (Shawaqfeh, 2010).

### **1.5.3.6 Membran Biyoreaktör (MBR)**

Atıksu arıtımında en son teknolojilerden biri olan MBR, membran filtrasyon ile biyolojik arıtmayı birleştirir. Yüksek verimliliğine rağmen, ön arıtma ve yüksek enerji gerekliliği bulunmaktadır. Anoksik bir MBR, başlangıç konsantrasyonu 1 - 4 mg/L olan ametrin (S-triazin) olarak bilinen geniş spektrumlu bir herbisit 15 saat içinde % 65 oranında giderimini sağlamıştır. Alıkonma süresinin 1,5, 2,5 ve 7,5 güne çıkarılması, giderim oranının sırasıyla % 83, % 92 ve % 99'a ulaşmasını sağlamaktadır (Navaratna ve diğ. 2016). Bir anaerobik MBR tarafından organik kirleticilerin uzaklaştırılması üzerine yürütülen bir başka çalışma, pestisitlerin çok düşük atrazin (% 6,8) ve linuron (% 10,5) giderim oranları ile anaerobik olarak arıtılmasının zor olduğunu göstermiştir (Monsalvo ve diğ. 2014).

#### **1.5.4 Hibrit Teknolojileri Kullanılarak Pestisit Giderimi**

Atıksu arıtma çalışmalarının çoğu, tek seferde 1 - 4 pestisit karışımına odaklanmış olmasına rağmen gerçekte durum böyle değildir. Ayrıca, belirli tek bir teknik kullanılarak uzaklaştırma oranı % 99'a ulaşsa bile atıksu standartları karşılamayan toplam pestisit konsantrasyonu içerebilir. Sonuç olarak, su deşarjından önce pestisitler gibi inatçı kirleticilerin gerekli limite düşürülmesini sağlamak için fiziksel, biyolojik ve/veya kimyasal arıtma yöntemlerinin kombinasyonlarını kullanan atıksu arıtma tesislerinin geliştirilmesi önemlidir (Goodwin ve diğ. 2017). Fotokimyasal bozunma, bir kirleticiyi biyolojik olarak daha fazla bozunabilen yan ürünlere ayırabilir. Granül aktif karbonlar, bakteriyel konsorsiyumun onlarla daha fazla temas etmesini ve dolayısıyla karışımdaki daha aktif bozunma sağlayan kirleticileri sabitleyebilir. MBR, en etkili kirleticilerden bazılarını mineralize etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Goodwin ve diğ. 2017).

#### **1.6 Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon yöntemi, su içerisindeki kirletici maddelerin bir adsorban madde yüzeyinde tutunmasının sağlanarak sudan uzaklaştırılması işlemidir. Adsorpsiyon, kirlilik içeren su kaynaklarının arıtımında kullanılan bir yöntemdir. Sadece su arıtımında değil havadaki kirleticilerin uzaklaştırılması amacıyla da çokça kullanılan bir faz transfer sürecidir. Adsorpsiyon akışkan içindeki kimyasal türlerin katı yüzeyinde biriktirme olayıdır. Yüzeyde biriken maddeler adsorbat ve bu işlemi yapan madde de adsorban madde olarak adlandırılmaktadır (Worch 2012).

Adsorpsiyon, entalpisine göre fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır. Fiziksel adsorpsiyonu van der Waals kuvvetleri meydana getirir ve tersinir bir işlemdir. Çözünen madde ile adsorban madde arasındaki çekim kuvvetleri, çözünen ve çözücü arasındaki çekim kuvvetlerinden büyük olduğundan çözünen madde adsorban madde yüzeyine tutunacaktır. Kimyasal adsorpsiyonda katı madde ile tutulan madde arasında genellikle tersinir olmayan bir kimyasal reaksiyon gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon çevre mühendisliğinde yaygın olarak kullanılırken kimyasal adsorpsiyon nadiren kullanılır (Reynolds ve Richards 2011).

### 1.6.1 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklık ve ph değerlerinde, adsorban madde üzerine adsorplanan kirletici madde miktarı ( $q_e$ , m/g) ile çözültide adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu ( $C_e$ , mg/L) arasındaki denge durumunu ifade etmektedir. Bu izotermiler, bilinen bir miktardaki adsorban madde ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış olan çözültüleri dengeye ulaştırarak elde edilebilmektedir. Adsorpsiyon izotermi tanımlamak için yaygın olarak kullanılan eşitlikler arasında, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) yer almaktadır. Bu eşitlikler yardımıyla, adsorban maddenin yüzey özellikleri ve adsorban madde ile adsorplanan madde arasındaki adsorpsiyon gücü tanımlanabilir. Ayrıca, kullanılan adsorban maddenin maksimum adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon ısı da belirlenebilmektedir (Elmorsi ve diğ. 2014).

### 1.6.2 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği ile adsorplanan madde ve adsorban madde arasındaki etkili temas süresi bulunabilir. Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır (Ho ve McKay 1999).

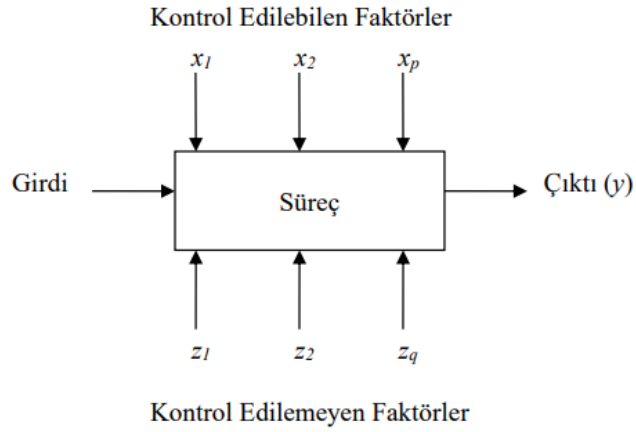
Adsorpsiyon hızının kontrol basamaklarını ve adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak amacıyla çeşitli kinetik modeller kullanılmaktadır. Bir çözültideki adsorpsiyon işlemi 4 temel aşamada gerçekleşmektedir (Chu ve Chen 2002, Keskinan ve diğ. 2003, Sawyer ve Mc Carty 1978):

- Gaz ya da sıvı fazda bulunan madde, adsorban maddeyi kapsayan bir film/sınır tabakasına doğru difüze olur,
- Film tabakasına gelen madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorban maddenin gözeneklerine (yüzey sınır tabakasına) doğru ilerler,
- Madde daha sonra adsorban maddenin gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler,
- Son basamakta ise adsorplanan maddenin adsorban maddenin gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

Adsorpsiyon hızının uygunluk gösterdiği kinetik modeli belirlemek için yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller kullanılmaktadır.

## 1.7 İstatistiksel Deney Tasarım Yöntemleri

Deney tasarımı bir sürecin performansını iyileştirmek amacıyla, süreci etkileyen faktörler üzerinde değişiklikler yaparak, sürecin çıktısı üzerindeki değişkenliklerin gözlemlenmesi ve yorumlanmasıdır. Bu süreç Şekil 1.12’de gösterilmektedir.



Şekil 1.12: Bir işlem sürecinin modellenmesi (Montgomery 1991).

Süreç, belirli bir çıktı (ürün veya hizmet) elde etmek için birbirleriyle etkileşim halinde bulunan makine, malzeme, metot ve insan gibi kaynakların kullanıldığı faaliyetler dizisi olarak tanımlanabilir. Faktörler diğer adıyla deney değişkenleri ise deney sonucunu etkileyen kontrol edilebilen veya edilemeyen değişkenlerdir. Sürece etki eden faktörlerin bazılarını istenildiği gibi değer ataması yapılabilir ve sürecin işleyişi boyunca bu değerler sabit olarak tutulabilir. Bu tip faktörlere kontrol edilebilen faktörler denir. Kullanılan malzeme tipi, makine ayarları, üretim yöntemi vb. faktörler kontrol edilebilen faktörlerdir. Ortamdaki nem miktarı, sıcaklık gibi çevresel faktörler her ne kadar ölçülebilir ise de bu faktörlerin sürecin işleyişi esnasında sabit olarak tutulmaları çok zor veya imkansızdır. Bu tip faktörler ise kontrol edilemeyen faktörler olarak isimlendirilmektedir (Demir 2004).

### 1.7.1 Box Behnken Deney Tasarım Yöntemi

Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi, bağımsız değişkenlerle ilişkilendirilmek için deneysel tasarım verilerinin analizinde kullanılan bir yanıt yüzeyi metodudur. Box-Behnken tasarımı, sabit bir faktöriyel veya kesirli faktöriyel tasarım içermemesi nedeniyle bağımsız bir tasarımdır. Bu tasarımda, giderim kombinasyonları işlem alanının kenarlarının orta noktalarında ve merkezdedir. Bu tasarımda her bir faktör için 3 seviye gerekmektedir (Bilici Başkan ve Hadımlıoğlu 2021). Tablo 1.3'te, 3 değişkeni bulunan Box-Behnken tasarımının deney şartları gösterilmektedir.

**Tablo 1.3:** 3 Faktörlü Box-Behnken deneysel tasarım yöntemine ait deney şartları.

No	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	-1	-1	0
2	-1	1	0
3	1	-1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	1
7	1	0	-1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	-1	1
11	0	1	-1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

### 1.8. Çalışmanın Amacı

Gerçekleştirilen yüksek lisans tezi, en çok kullanılan iki farklı pestisit türü olan endrin ve atrazinin sudan demir kullanılarak modifiye edilen klinoptilolitin adsorban madde olarak kullanıldığı adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılmasına, endrin ve atrazinin FeZ materyali üzerine adsorpsiyonunun kinetik ve izotermelerinin

belirlenmesini amaçlamıştır. Bu yüksek lisans tezi kapsamında belirlenen hedefler aşağıdaki gibidir:

- Ulusal ve uluslararası anlamda büyük öneme sahip ve diğer canlıların sağlığını doğrudan etkileyebilmesi nedeniyle mutlaka çözülmesi gereken bir sorun olan endrin ve atrazinin su kaynaklarından gideriminin sağlanması,
- Ülkemizde doğal olarak bol miktarda bulunan klinoptilolit adsorpsiyon kapasitesinin artırılması amacı ile demir kullanılarak modifikasyonu sonucu FeZ adsorban maddesinin elde edilmesi,
- Sudan endrin ve atrazin adsorpsiyonunda FeZ adsorban maddesinin etkisinin ve adsorpsiyon kapasitesinin ortaya çıkarılması,
- Temas Süresi, pH, başlangıç endrin veya atrazin konsantrasyonu ve FeZ miktarı gibi önemli işletme parametrelerinin endrin veya atrazin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi ve maksimum adsorpsiyon veriminin elde edildiği optimum işletme koşullarının belirlenmesi,
- Maksimum endrin veya atrazin adsorpsiyon veriminin gerçekleştiği optimum işletme koşullarının belirlenmesinde Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yönteminin kullanılması,
- Yapılan izoterm ve kinetik model çalışmaları ile FeZ adsorban maddesi üzerine endrin ve atrazin adsorpsiyonunun hızı, adsorpsiyon kapasitesi ve mekanizmasının ortaya konularak sürekli adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için gerekli optimum işletme koşullarının belirlenmesidir.

Endrin ve atrazinin su kaynaklarından adsorpsiyon ile uzaklaştırılmasında Fe kullanılarak modifiye edilen klinoptilolit istatistiksel deney tasarım yöntemi olan Box-Behnken ile araştırılması, bu konuda yapılan diğer çalışmalardan ayıran en önemli özelliktir.

## 2. MATERYAL VE METOT

Çalışmada 0,5 mm-1 mm çapında zeolit materyalinin adsorban madde olarak kullanıldığı adsorpsiyon metodu ile endrin ve atrazin giderimi gerçekleştirilmiştir. İçme suyu kaynaklarında en çok rastlanan pestisit türlerinden olan endrin ve atrazin adsorpsiyonunda, ülkemizde bol miktarda doğal olarak bulunan bir zeolit türü olan klinoptilolit etkisi incelenmiştir. Kullanılan klinoptilolit demir ile modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitesi artırılmış ve pestisit giderimine etkisi araştırılmıştır. Çalışmalarda, pestisit giderimi üzerine temas süresi, pH, başlangıç pestisit konsantrasyonu ve adsorban madde miktarının etkisi kesikli adsorpsiyon deneyleri ve Box-Behnken deney tasarımı metodu kullanılarak incelenmiştir.

### 2.1 Materyal

Tez çalışmaları kapsamında kesikli adsorpsiyon deneylerinde metanol kullanılarak 1 mg/L konsantrasyona sahip endrin ve atrazin stok çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti istenilen konsantrasyonlarda seyreltilerek kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri Merck marka HCl ve Merck marka NaOH kullanılarak hazırlanan çözeltiler ile SELECTA marka pH metre kullanılarak ayarlanmıştır. Gördes-Manisa'dan çıkarılan ve Rota Madencilik firmasından temin edilen doğal klinoptilolit demir ile kaplanarak kullanılmıştır. Klinoptilolit modifikasyonunda sokslet (geri soğutma) cihazı kullanılmıştır. Modifikasyon için Sigma-Aldrich marka NaCl ve Merck marka FeCl<sub>3</sub> kullanılmıştır. Tartımlar için Precisa XB 220A marka hassas terazi, çözeltilerin karıştırılması için GFL 3017 marka çalkalayıcı kullanılmıştır. Ekstrakt buharlaştırması IKA RV10 marka evaporatör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca buharlaştırma işlemi için Merck marka Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır. Desorpsiyon çalışmalarında ise ISOLAB marka NaOH kullanılmıştır.

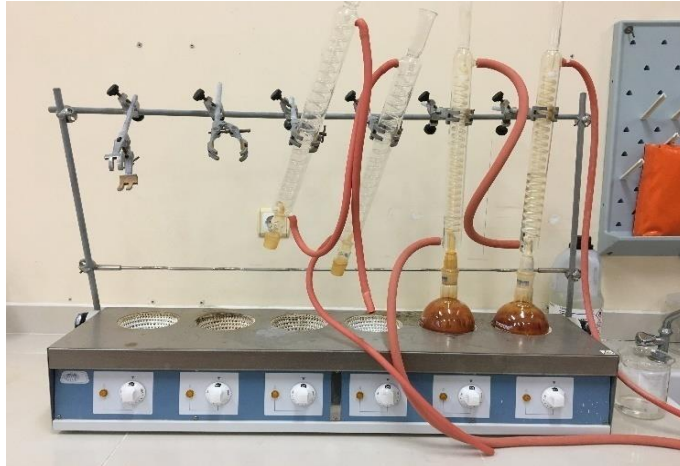


### 2.1.1 Klinoptilolit Materyalinin Modifikasyonu

Pestisit adsorpsiyonunda adsorban madde olarak kullanılan klinoptilolit, adsorplama kapasitesinin artırılması ve farklı yüzey özelliklerine sahip olabilmesinin sağlanması için demir kullanılarak modifiye edilmiştir.

#### 2.1.1.1 NaZ Hazırlanması

Zeolitin iyon değiştirme özelliğini arttırmak için ilk aşamada 0,1 M NaCl çözeltisi kullanılmıştır. 100 ml 0,1 M NaCl içerisine 15 g klinoptilolit eklenmiştir. Klinoptilolit eklenmiş çözeltiler 3 saat geri soğutma işlemine tabi tutulmuş ve 3 saatin sonunda katı sıvı faz ayrımı santrifüj kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Klinoptilolitin üzerine yeni 100 ml'lik 0,1 M NaCl çözeltisi eklenmiştir. Aynı işlem 3 saat boyunca Şekil 2.1'de görülen geri soğutucuda tekrarlanmıştır.



Şekil 2.1: Geri soğutucu sistemi kullanılarak klinoptilolit modifikasyonu.

3 saat sonunda katı sıvı faz ayrımı yapılmıştır. Klinoptilolit saf su ile yıkanmış, yıkanan klinoptilolit saat camının üzerine alınmış ve etüvde 60°C'de 24 saat kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutmadan sonra elde edilen zeolit NaZ olarak adlandırılmış ve Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



**Şekil 2.2:** Hazırlanan NaZ materyali.

### 2.1.1.2 FeZ Hazırlanması

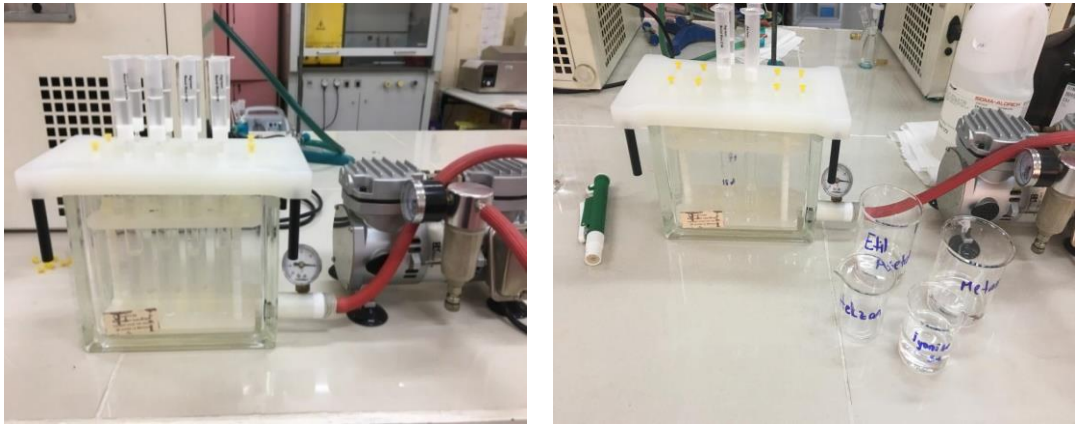
0,1 M  $\text{FeCl}_3$  çözeltisi hazırlanmıştır. 100 ml'lik 0,1 M  $\text{FeCl}_3$  içerisinde elde edilen 10 gr NaZ eklenmiştir. NaZ eklenmiş çözeltiler 5 saat geri soğutma işlemine tabi tutulmuştur. 5 saatin sonunda katı sıvı faz ayrımı santrifüj kullanılarak yapılmıştır. Balonjoje içerisinde kalan NaZ materyalinin üzerine yeni 100 ml'lik 0,1 M  $\text{FeCl}_3$  çözeltisi eklenmiştir. Aynı işlem 5 saat olarak geri soğutucuda tekrarlanmıştır. 5 saat sonunda katı sıvı faz ayrımı yapılmıştır. Katı faz saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan katı faz saat camının üzerine alınmış ve etüvde  $80^\circ\text{C}$ 'de 24 saat kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutmadan sonra elde edilen materyal FeZ olarak adlandırılmış ve Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



**Şekil 2.3:** Modifikasyon işlemleri sonucu elde edilen FeZ materyali.

## 2.2 Pestisitlerin Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu (SPE) EPA 508.1 metodu izlenerek gerçekleştirilmiştir (EPA 2007). SPE deney düzeneği Şekil 2.5'te verilmiştir. Katı faz ekstraksiyon aşaması için Bond Elut C18 SPE marka kartuşlar ilk önce şartlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Bu amaçla kartuşlar sırasıyla 3 mL etil asetat, 3 mL n-hekzan, 1 mL metanol ve 1 mL deiyonize sudan geçirilmiştir. Daha sonra kartuşlardan 4 mL/dk hızında vakum altında 10 mL'lik numuneler süzülerek kartuşlara yükleme yapılmıştır. Yıkama işlemi için kartuşlar 2 kere 3 mL deiyonize sudan geçirilmiştir. Yıkama işleminin ardından, kartuşlardaki kalıntı suyun giderilmesi için kartuşlar 10 dakika süre boyunca havalandırılmıştır.



Şekil 2.4: SPE deney düzeneği ile ekstraksiyon işlemi.

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 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) eklenerek suyun tutulması sağlanmıştır. Son olarak cam tüplerdeki ekstrakt evaporatörde  $40^\circ\text{C}$ 'de 80 rpm altında hacim 2 mL olana kadar buharlaştırılmıştır. Evaporatörde gerçekleştirilen buharlaştırma işlemi Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Örnekler 2 mL'lik cam viallere aktarılmış ve gaz kromatografi cihazında analiz edilene kadar  $+4^\circ\text{C}$ 'de buzdolabında saklanmıştır.



Şekil 2.5: Evaporatör kullanılarak gerçekleştirilen buharlaştırma işlemi.

### 2.3 Adsorpsiyon izotermi

FeZ adsorban maddesinin endrin ve atrazin adsorpsiyon kapasitesi ile kullanılan FeZ miktarı arasındaki ilişkiyi açıklamak amacıyla adsorpsiyon izoterm çalışması gerçekleştirilmiştir. FeZ materyalinden 0,01 – 0,09 g/10mL aralığında değişen miktarlarda alınarak 500 ppb endrin veya atrazin içeren çözeltilere ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında endrin için pH 6'da 5 saat boyunca, atrazin için ise pH 4'te 10 saat boyunca adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleriyle değerlendirilmiştir.

### 2.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetik çalışmaları zamanın bir fonksiyonu olarak 100, 250 ve 500 ppb olmak üzere üç farklı başlangıç endrin veya atrazin konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonda endrin ve atrazinin, FeZ üstündeki etkisini belirleyebilmek için yapılan kinetik modelleme çalışmalarında yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller kullanılmıştır.

### 2.5 Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

Kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılırken çalkalayıcı kullanılmıştır. Öncelikle endrin ve atrazin giderimi için adsorpsiyon denge zamanı belirleme deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla 0,08 g FeZ, 500 mg/L endrin veya atrazin içeren 10 mL

çözeltiye ilave edilerek oda sıcaklığında 150 rpm'de 24 saat boyunca Şekil 2.4'te görüldüğü gibi muamele edilmiştir. İlk olarak 5 dakikalık çalkalama işleminden sonra numune alınmış ve bundan sonra 24 saat boyunca çeşitli zaman aralıklarında örnekler toplanmıştır. Toplanan örnekler katı-sıvı faz ayrımı yapıldıktan sonra endrin veya atrazin analizi gerçekleştirilene kadar buzdolabında saklanmıştır. Benzer prosedür sulardan endrin ve atrazin adsorpsiyonu üzerine etkili olan pH değeri, FeZ miktarı, başlangıç endrin veya atrazin konsantrasyonu gibi önemli işletme parametrelerinin etkisinin belirlenmesi amacıyla da uygulanmıştır.



Şekil 2.6: Çalkalayıcı kullanılarak gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deney düzeneği.

Adsorbe edilen endrin veya atrazin miktarını hesaplamak için (2.1) eşitliği kullanılmıştır:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2.1)$$

Burada;  $q$  adsorbe edilen endrin veya atrazin miktarını ( $\mu\text{g/g}$ ),  $C_0$  başlangıç endrin veya atrazin konsantrasyonunu ( $\mu\text{g/L}$ ),  $C_e$  denge zamanında çözelti içerisindeki endrin veya atrazin konsantrasyonunu ( $\mu\text{g/L}$ ),  $V$  çözelti hacmini (L),  $m$  ise FeZ miktarını (g) ifade etmektedir.

## 2.6 Desorpsiyon ve Rejenerasyon Çalışması

Desorpsiyon çalışmaları 0,1 M NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen optimum noktalar da gerçekleştirilen endrin veya atrazin adsorpsiyonundan sonra 50 mL NaOH çözeltisi içerisine ilave edilmiştir. Hazırlanan örnek 24 saat boyunca 200 rpm'de çalkalanmıştır. FeZ materyalinin çözeltilerden ayrılması sağlanarak sıvı fazlarda endrin veya atrazin analizleri gerçekleştirilerek desorbe edilen endrin veya atrazin miktarı belirlenmiştir. Adsorbe edilen endrin veya atrazin miktarı ile desorbe edilen endrin veya atrazin miktarı arasındaki fark ile desorpsiyon verimliliği hesaplanmıştır. FeZ materyalinin rejenerasyon sonrası verimliliğini incelemek için tekrar 500 ppb endrin veya atrazin içeren çözeltiye eklenerek adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem 4 kez tekrarlanmış olup her bir aşamadaki verimlilik karşılaştırılmıştır.

## 2.7 Analitik Yöntem

Pestisit analizleri, PAÜ bünyesinde yer alan İleri Araştırma ve Uygulama Araştırma Merkezi (İLTAM)'nde bulunan Thermo TRACETM 1300 ISQ LT Tekli Dört Kutuplu Gaz Kromatografisi – Kütle Spektroskopisi (GC-MS) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Pestisit ayrımı için TG-5MS (30m x 0.25 x 2.5µm) kolonu kullanmıştır. Enjektör sıcaklığı 250°C olarak ayarlanmıştır. Taşıyıcı gaz % 99,995 saflıkta Helyum olup gaz akışı 1,5 mL/dk olarak belirlenmiştir. Fırın sıcaklığı için uygulanan yöntem: Başlangıç fırın sıcaklığı 60°C olarak ayarlanmış ve bu sıcaklıkta 1 dakika bekletilmiştir. Daha sonra dakikada 10°C sıcaklık artışı ile 150°C'ye çıkartılmış bu sıcaklıkta 1 dakika bekletilmiş ve ardından dakikada 10°C sıcaklık artışı ile 250 °C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 1 dk daha bekletilmiştir. Son 3 dakika bekleme süresi ile 20°C/dk hızla 350°C'ye yükseltilmiştir.

Endrin ve atrazinin kütle tespitinden sonra kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Kalibrasyonlar 5 noktada 50-1000 mg/L arasında yapılmıştır. Kalibrasyon korelasyon değerleri % 99 olarak tespit edilmiştir.

## 2.8 Deneysel Tasarım ve İstatistiksel Analiz

Temel işletme değişkenlerinin endrin ve atrazin giderme verimi üzerindeki etkilerini araştırmak ve en yüksek giderim verimi elde edilen değişken kombinasyonlarını tespit etmek için yanıt yüzey yöntemi kullanılmıştır. Hataların tahmin edilebilmesi amacıyla merkez noktada beş tekrar da dahil olmak üzere üç faktör ve üç seviyede Box-Behnken tasarımı, faktörlerin ana ve etkileşim etkilerini değerlendirmek ve ikinci dereceden bir yanıt yüzeyi elde etmek için kullanılmıştır.

Adsorpsiyon metodunda incelenen parametreler; pH, başlangıç endrin veya atrazin konsantrasyonu ve adsorban madde miktarı olmak üzere sırasıyla  $X_1$ ,  $X_2$ , ve  $X_3$  sembolleriyle adlandırılmıştır. pH ( $X_1$ ) 4 - 12 aralığında, başlangıç endrin/atrazin konsantrasyonu ( $X_2$ ) 100 -1000 ppb aralığında ve adsorban madde miktarı ( $X_3$ ) 0,01 – 0,09 g/10mL aralığında çalışılmıştır. Bu değerlerin belirlenmesinde, bu konuda yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar kullanılmıştır. Tablo 2.1’de gösterildiği gibi, deney tasarımı, her biri üç seviyede olmak üzere, sırasıyla düşük, orta ve yüksek konsantrasyonlar için -1, 0 ve +1 kodlamasının kullanıldığı üç parametre ( $X_1$ ,  $X_2$  ve  $X_3$ ) içermektedir.

**Tablo 2.1:** Box-Behnken deney tasarım yönteminde kullanılan bağımsız faktörler ve seviyeleri.

Bağımsız faktörler	Birim	Sembol	FeZ için kodlanmış seviyeler		
			-1	0	+1
pH	-	$X_1$	4	8	12
Başlangıç Endrin-Atrazin Konsantrasyonu	ppb	$X_2$	100	550	1000
Adsorban Madde Miktarı	g/10mL	$X_3$	0,01	0,05	0,09

FeZ adsorban maddesi için Box-Behnken istatistiksel tasarım yöntemi kullanılarak belirlenen deney koşulları sırasıyla Tablo 2.2’de gösterilmiştir. Tasarımdaki merkez noktası, hataların tahmini amacıyla beş kez tekrarlanmıştır.

**Tablo 2.2:** Box-Behnken deney tasarım yönteminde kullanılan deney noktalarına ait veriler.

No	pH	Başlangıç Endrin-Atrazin Konsantrasyonu (ppb)	Adsorban Madde Miktarı (g/10mL)
1	4	550	0,01
2	12	1000	0,05
3	12	100	0,05
4	12	550	0,01
5	8	100	0,09
6	12	550	0,09
7	8	550	0,05
8	8	550	0,05
9	4	100	0,05
10	8	1000	0,01
11	4	1000	0,05
12	8	550	0,05
13	8	550	0,05
14	8	550	0,05
15	8	100	0,01
16	4	550	0,09
17	8	1000	0,09

Endrin-Atrazin giderim veriminin ( $Y$ ) hesaplanmasında diğer bağımsız faktörlerin ( $X_1$ ,  $X_2$  ve  $X_3$ ) ilişkilendirilmesiyle oluşan aşağıdaki yanıt yüzey fonksiyonu kullanılmıştır:

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{33} X_3^2 \quad (2.2)$$

Denklem (2.2)'de;  $Y$  öngörülen yanıt yüzey fonksiyonu yani endrin veya atrazin giderme veriminin yüzdesi,  $b_0$  model sabiti,  $b_1$ - $b_3$  doğrusal katsayıları,  $b_{12}$ ,  $b_{13}$ , ve  $b_{23}$  faktörler arasındaki etkileşim katsayılarını,  $b_{11}$ ,  $b_{22}$  ve  $b_{33}$  ise ikinci dereceden katsayıları ifade etmektedir.

Deney tasarımı, katsayıların bulunması, veri analizi ve grafik çizimi için Design Expert (Sürüm 13.0, Stat-EaseInc., Minneapolis, ABD) yazılımı kullanılmıştır.

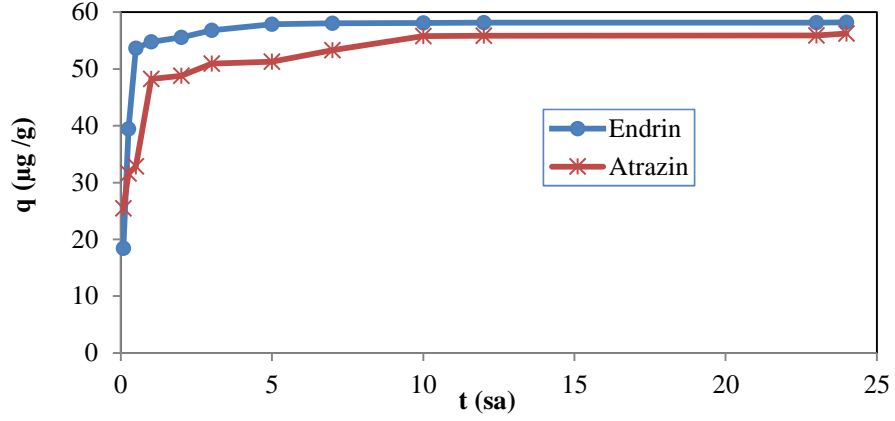


### 3. BULGULAR

Gerçekleştirilen yüksek lisans tezi kapsamında, son yıllarda su kaynaklarında ortaya çıkan en önemli kirleticilerden biri olan mikroplastikler içinde yer alan pestisitlerden en yaygın kullanılan iki pestisit türü olan endrin ve atrazinin FeZ materyali üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilerek adsorpsiyon üzerine etkili önemli işletme parametrelerinin etkisi Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi kullanılarak araştırılmıştır.

#### 3.1 Temas Süresinin Etkisi

FeZ materyalinin endrin ve atrazin adsorpsiyon kapasitesinin temas süresi ile olan ilişkisi Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi FeZ materyali hem endrin hem de atrazin adsorpsiyonunda oldukça etkili olmuştur. FeZ materyalinin ilk 30 dakikada gerçekleşen endrin adsorpsiyon kapasitesi 53,68  $\mu\text{g/g}$  olarak hesaplanmıştır. 5 saatlik temas süresinin sonunda ise maksimum endrin adsorpsiyon kapasitesi olan 57,89  $\mu\text{g/g}$  değerine yükselerek dengeye ulaştığı görülmüştür. FeZ materyalinin ilk 1 saatte gerçekleşen atrazin adsorpsiyon kapasitesi ise 48,26  $\mu\text{g/g}$  olarak hesaplanmıştır. Maksimum atrazin adsorpsiyon kapasitesi olan 55,80  $\mu\text{g/g}$  değerine 10 saatlik temas süresinin sonunda ulaşılmıştır. Endrin için 5 saatlik atrazin için ise 10 saatlik temas süresinden sonra, temas süresinin artışıyla adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Görüldüğü gibi FeZ materyali her iki pestisit türünün adsorpsiyonunda etkili olmakla birlikte materyalin endrin adsorpsiyon denge zamanı çok daha kısa ve adsorpsiyon kapasitesi ise biraz daha yüksek bulunmuştur.



Şekil 3.1: FeZ materyali üzerine endrin ve atrazin adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi.

### 3.2 Box-Behnken Deneysel Tasarım Yöntemi Sonuçları

Endrin ve atrazinin sulardan giderilmesi, FeZ adsorban materyali kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile çalışılmıştır. Önemli işletme parametrelerinin endrin veya atrazin giderimi üzerindeki etkileri Box-Behnken istatistiksel deney tasarımı kullanılarak araştırılmıştır. Bu amaçla önemli işletme parametreleri olarak; pH, temas süresi, adsorban madde miktarı ve başlangıç endrin veya atrazin konsantrasyonu seçilmiştir.

FeZ materyali kullanılarak sulardan endrin ve atrazin giderimi için kullanılan Box-Behnken tasarım metodunda çalışılan deney noktaları ve bu noktalarda hesaplanan yüzde giderim verimleri Tablo 3.1’de sunulmaktadır.

**Tablo 3.1:** FeZ için Box-Behnken deney tasarım yönteminin sonuçları.

No	pH	Başlangıç Endrin-Atrazin konsantrasyonu (ppb)	Adsorban madde miktarı (g/10mL)	Endrin	Atrazin
				Verim (%)	
1	4	550	0,01	43,6	38,7
2	12	1000	0,05	70,8	33,6
3	12	100	0,05	82,4	46,4
4	12	550	0,01	32,0	12,4
5	8	100	0,09	90,4	75,5
6	12	550	0,09	79,3	52,4
7	8	550	0,05	84,0	64,6
8	8	550	0,05	85,0	63,8
9	4	100	0,05	87,8	72,5
10	8	1000	0,01	35,3	16,5
11	4	1000	0,05	76,7	67,7
12	8	550	0,05	84,8	65,1
13	8	550	0,05	84,2	66,2
14	8	550	0,05	85,0	65,9
15	8	100	0,01	45,7	21,2
16	4	550	0,09	95,8	95,7
17	8	1000	0,09	96,7	70,5

Elde edilen deneysel veriler, yanıt fonksiyonu katsayılarının belirlenmesi için kullanılmıştır. Yanıt fonksiyonunun katsayıları deneysel endrin ve atrazin giderim verimleri kullanılarak elde edilmiş ve Tablo 3.2’de sunulmuştur. Katsayıların belirlenmesinde gözlemlenen ve tahmin edilen değerler arasındaki farkın kareler toplamının minimum olmasına dikkat edilmiştir.

**Tablo 3.2:** Kuadratik model için tahmin edilen katsayılar.

<b>Katsayılar</b>	<b>Değerler</b>	
	<b>Endrin</b>	<b>Atrazin</b>
$b_0$	22,94725	12,13087
$b_1$	3,95226	0,980486
$b_2$	-0,016245	0,039389
$b_3$	1648,83681	1620,26042
$b_{12}$	-0,000069	-0,001111
$b_{13}$	-7,65625	-26,5625
$b_{23}$	0,231944	-0,004167
$b_{11}$	-0,297656	-0,193594
$b_{22}$	-0,00000203704	-0,000034
$b_{33}$	-10726,5625	-7639,0625

Tahmin edilen yüzde endrin ve atrazin giderme verimlerinin belirlenmesi için elde edilen katsayılar kullanılmıştır. Tablo 3.3'te, model fonksiyonu ile tahmin edilen değerler ve deneysel çalışmalardan elde edilen değerler olan, gözlemlenen endrin veya atrazin giderim verimlerinin karşılaştırılması yapılmıştır.

**Tablo 3.3:** Tahmin edilen ve gözlemlenen endrin ve atrazin giderim yüzdeleri.

No	Endrin giderim verimi (%)		Atrazin giderim verimi (%)	
	Endrin ( $R^2 = 0,9881$ )		Atrazin ( $R^2 = 0,9955$ )	
	Tahmin Edilen	Gözlemlenen	Tahmin edilen	Gözlemlenen
1	40,7	43,6	36,2	38,7
2	71,0	70,8	33,8	33,6
3	78,0	82,4	44,2	46,4
4	33,3	32,0	12,2	12,4
5	91,9	90,4	75,0	75,5
6	82,2	79,3	55,1	52,4
7	84,6	84,0	65,2	64,6
8	84,6	85,0	65,2	63,8
9	87,6	87,8	72,6	72,5
10	33,8	35,3	17,3	16,5
11	81,1	76,7	70,2	67,7
12	84,6	84,8	65,2	65,1
13	84,6	84,2	65,2	66,2
14	84,6	85,0	65,2	65,9
15	48,9	45,7	23,6	21,2
16	94,5	95,8	96,0	95,7
17	93,6	96,7	68,5	70,5

FeZ materyali kullanılarak elde edilen endrin giderim verimlerinin, % 32,0 - % 96,7, atrazin giderim verimlerinin ise % 12,4 - % 95,7 değerleri arasında değiştiği görülmüştür. Deneylerle gözlemlenen ve model tarafından tahmin edilen değerleri ilişkilendiren korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) endrin için 0,9881, atrazin için ise 0,9955 olarak hesaplanmıştır. Deneylerle gözlemlenen ve modelin tahmin ettiği endrin ve atrazin giderim verimleri Tablo 3.3'te görüldüğü gibi birbirlerine yakın değerler olarak elde edilmiştir. Modelin yapılan deneyleri tahmin etmede başarılı ve kullanıma uygun olduğu, regresyon katsayılarının bire yakın olması ile doğruluğunu kanıtlamıştır.

Yanıt fonksiyonlarının istatistiksel olarak kontrolü F-testi ile sağlanmıştır. Endrin ve atrazin adsorpsiyonundan elde edilen ikinci dereceden yanıt yüzeyi modeli için varyans analizi (ANOVA) sırasıyla Tablo 3.4 ve Tablo 3.5'te gösterilmiştir.

**Tablo 3.4:** FeZ ile endrin adsorpsiyonuna ait ANOVA sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F Değeri	p Değeri	
Model	7030,55	9	781,17	64,45	< 0.0001	Anlamlı
A-pH	194,05	1	194,05	16,01	0,0052	
B-m	89,78	1	89,78	7,41	0,0297	
C-C	5283,92	1	5283,92	435,92	< 0.0001	
AB	0,0625	1	0,0625	0,0052	0,9448	
AC	6,00	1	6,00	0,4952	0,5043	
BC	69,72	1	69,72	5,75	0,0476	
A <sup>2</sup>	95,50	1	95,50	7,88	0,0263	
B <sup>2</sup>	0,7164	1	0,7164	0,0591	0,8149	
C <sup>2</sup>	1240,22	1	1240,22	102,32	< 0.0001	
Kalıntı	84,85	7	12,12			
Uyum Eksikliği	83,97	3	27,99	127,23	0,0002	Anlamlı
Hata	0,8800	4	0,2200			
Toplam	7115,40	16				

$R^2 = 0,9881$ ; Düzeltilmiş  $R^2 = 0,9727$ ; Yeterli Kesinlik = 22,9379 (>4)

ANOVA sonuçlarına göre, model ile tahmin edilen ve deneylerle elde edilen sonuçlar birbiri ile oldukça uyumludur. Modellerin F değerleri ve oldukça düşük p değerleri (<0,0001) istatistiksel açıdan modellerin anlamlı olduğunun göstergesidir. Uyum eksikliği için hesaplanan p değerleri de uyum eksikliğinin anlamlı olduğunu göstermektedir (Endrin için 0,0002, atrazin için 0,0175).

**Tablo 3.5:** FeZ ile atrazin adsorpsiyonuna ait ANOVA sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F Değeri	p Değeri	
Model	8503,28	9	944,81	171,36	< 0.0001	Anlamlı
A-pH	2106,01	1	2106,01	381,96	< 0.0001	
B-m	93,16	1	93,16	16,90	0,0045	
C-C	5268,51	1	5268,51	955,54	< 0.0001	
AB	16,00	1	16,00	2,90	0,1323	
AC	72,25	1	72,25	13,10	0,0085	
BC	0,0225	1	0,0225	0,0041	0,9509	
A <sup>2</sup>	40,40	1	40,40	7,33	0,0303	
B <sup>2</sup>	204,70	1	204,70	37,13	0,0005	
C <sup>2</sup>	629,01	1	629,01	114,08	< 0.0001	
Kalıntı	38,60	7	5,51			
Uyum Eksikliği	34,81	3	11,60	12,25	0,0175	Anlamlı
Hata	3,79	4	0,9470			
Toplam	8541,88	16				

$R^2 = 0,9955$ ; Düzeltilmiş  $R^2 = 0,9897$ ; Yeterli Kesinlik = 46,5178 (>4)

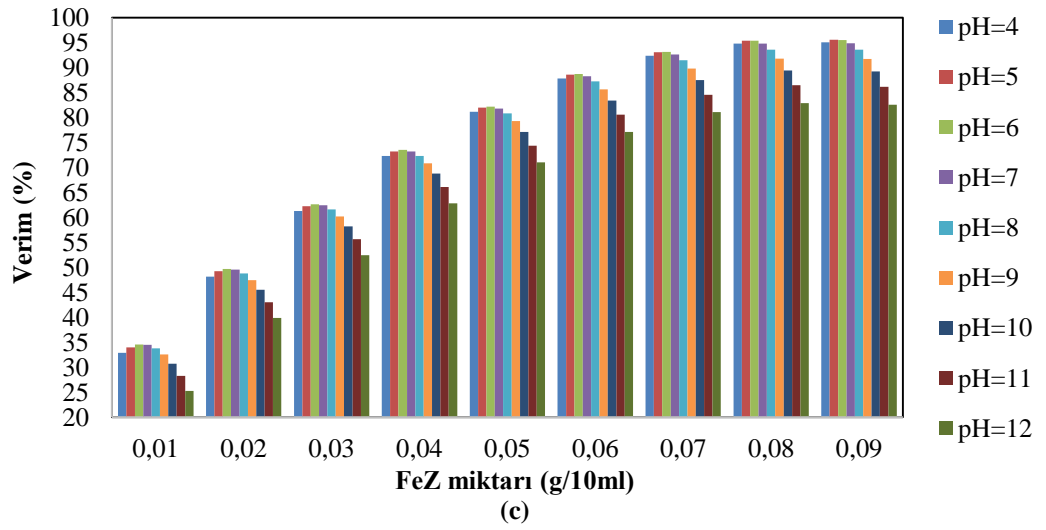
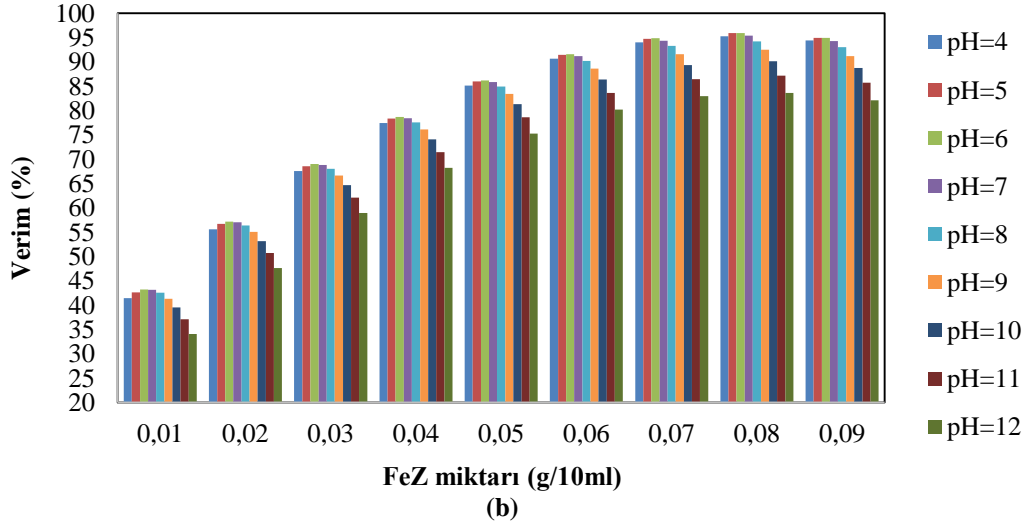
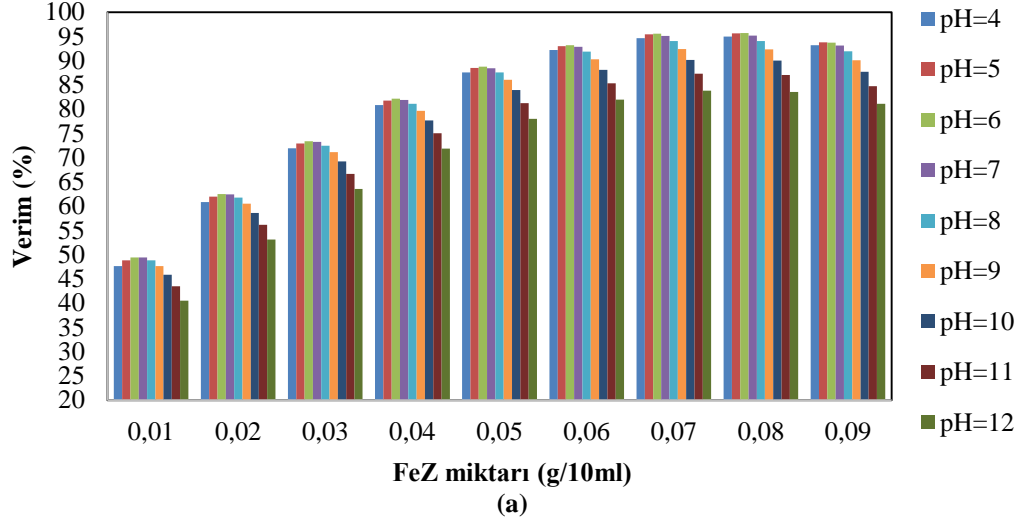
Tablo 3.4’te görüldüğü üzere endrin için ikinci dereceden model ile elde edilen regresyon değeri 0,9881 düzeyinde anlamlıdır. Düzeltilmiş  $R^2$  değeri olan 0,9727 değeri, endrin gideriminde toplam varyasyonun yaklaşık % 97’sinin bağımsız değişkenlere bağlı olduğunu ve yaklaşık % 3’ünün model tarafından açıklanamayacağını göstermektedir. 0,05’ten küçük p değerleri model parametrelerinin anlamlı olduğunu göstermekte olup A, B, C, BC, A<sup>2</sup>, C<sup>2</sup> endrin adsorpsiyonunda etkili parametrelerdir. “Yeterli Kesinlik” ifadesi, sinyal/gürültü oranını ifade etmekte olup 4’ten büyük bir oran oluşması beklenmektedir. Burada elde edilen 22,9379 yeterli kesinlik değeri modelin uygunluğunu göstermektedir.

Atrazin için ise Tablo 3.5’te gösterildiği gibi ikinci dereceden model ile elde edilen regresyon değeri 0,9955 düzeyinde anlamlıdır. Düzeltilmiş  $R^2$  değeri olan 0,9897 değeri, atrazin gideriminde toplam varyasyonun yaklaşık % 98’inin bağımsız değişkenlere bağlı olduğunu ve yaklaşık % 2’sinin model tarafından açıklanamayacağını göstermektedir. 0,05’ten küçük p değerleri model parametrelerinin anlamlı olduğunu göstermekte olup A, B, C, AC, A<sup>2</sup>, B<sup>2</sup>, C<sup>2</sup> atrazin adsorpsiyonunda etkili parametrelerdir. Buradaki 46,5178 yeterli kesinlik değeri modelin uygunluğunu göstermektedir.

### 3.3 pH Değişiminin Endrin ve Atrazin Giderim Verimine Etkisi

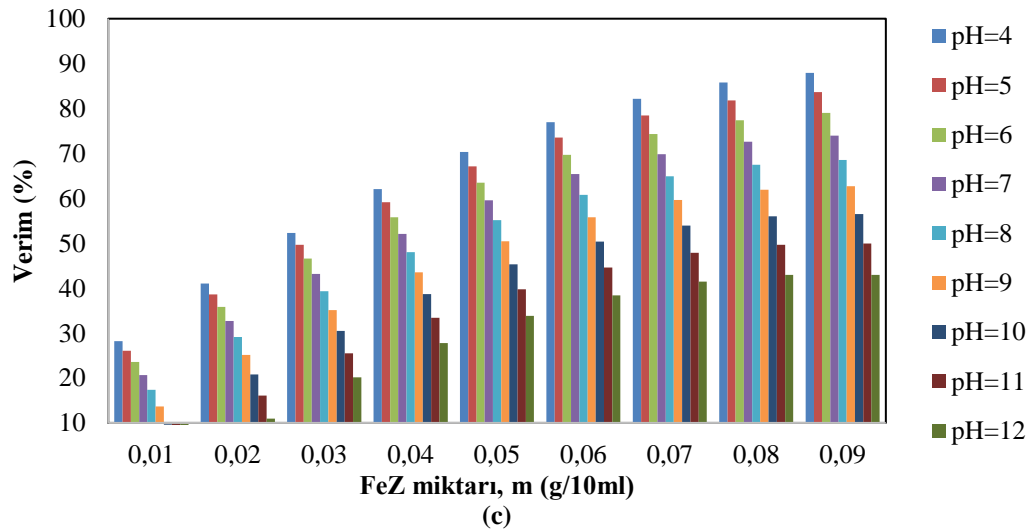
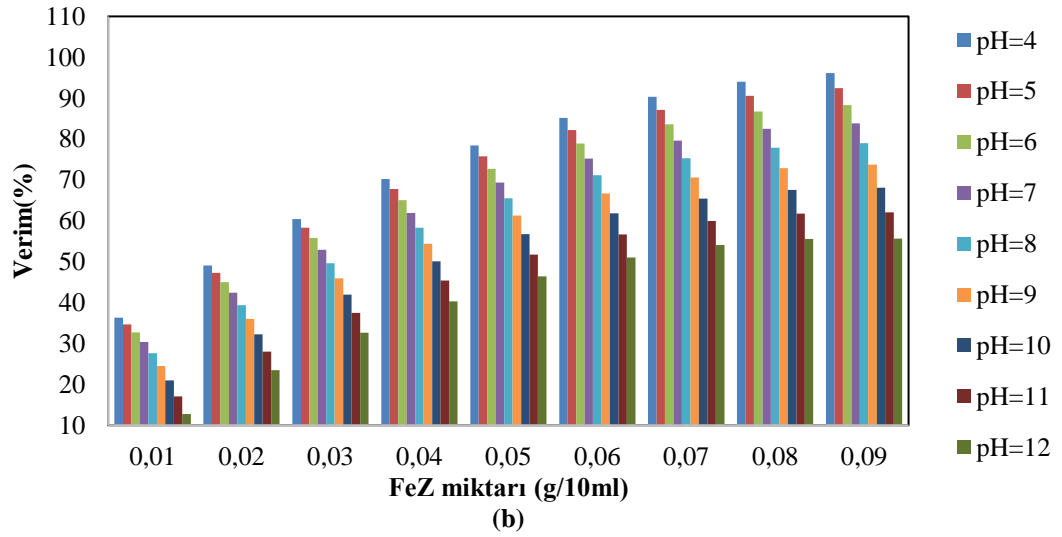
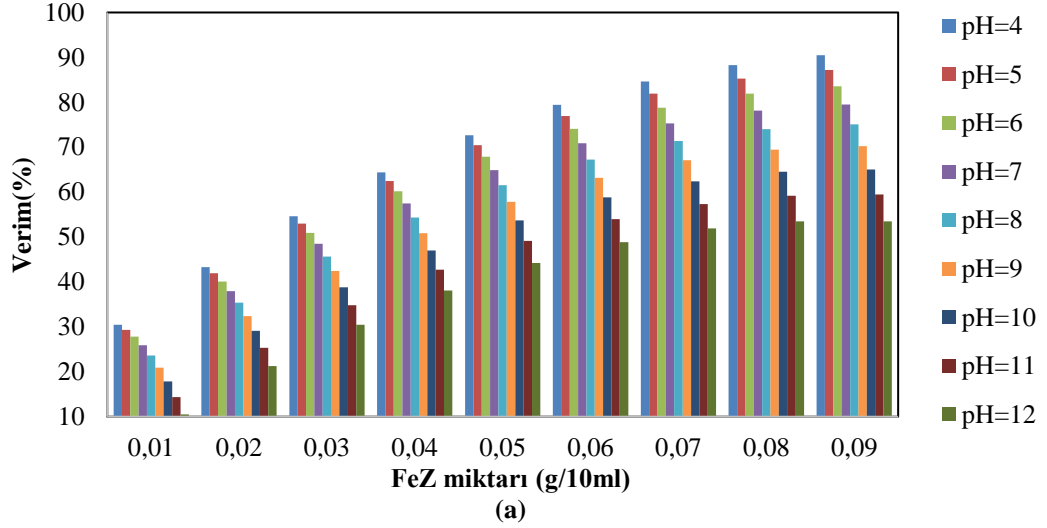
pH değişiminin endrin ve atrazin giderim verimleri üzerine etkisini belirlemek amacıyla Box-Behnken tasarım metodu ile elde edilen yanıt yüzey fonksiyonunun sonuçları kullanılmıştır. Şekil 3.2 (a-c), farklı başlangıç endrin konsantrasyonlarında ve farklı pH değerlerinde, kullanılan FeZ miktarı ile endrin giderim verimlerinin değişimlerini göstermektedir. 100, 500 ve 1000 ppb başlangıç endrin konsantrasyonlarında kullanılan FeZ miktarı ile endrin adsorpsiyon veriminin maksimum değeri, pH değerinin 5-6 aralığında olması durumunda gerçekleşmiştir. Sonuçlara göre en düşük endrin adsorpsiyon verimi 1000 ppb başlangıç endrin konsantrasyonunda pH değerinin 12 olduğu noktada % 25,21 olarak, en yüksek endrin adsorpsiyon verimi ise 500 ppb endrin konsantrasyonunda pH değerinin 6 olduğu noktada % 95,96 olarak gözlemlenmiştir. Çalışılan 3 farklı başlangıç endrin konsantrasyonunda da maksimum endrin giderme veriminin gerçekleştiği optimum pH değeri 6 olarak bulunmuştur. Bu sonuç FeZ üzerine endrin adsorpsiyonunun asidik ortamda etkili olduğunu göstermektedir.





Şekil 3.2: Farklı başlangıç endrin konsantrasyonlarında a) 100 ppb, b) 500 ppb, c) 1000 ppb farklı pH değerlerinin FeZ üzerine endrin adsorpsiyonuna etkisi.

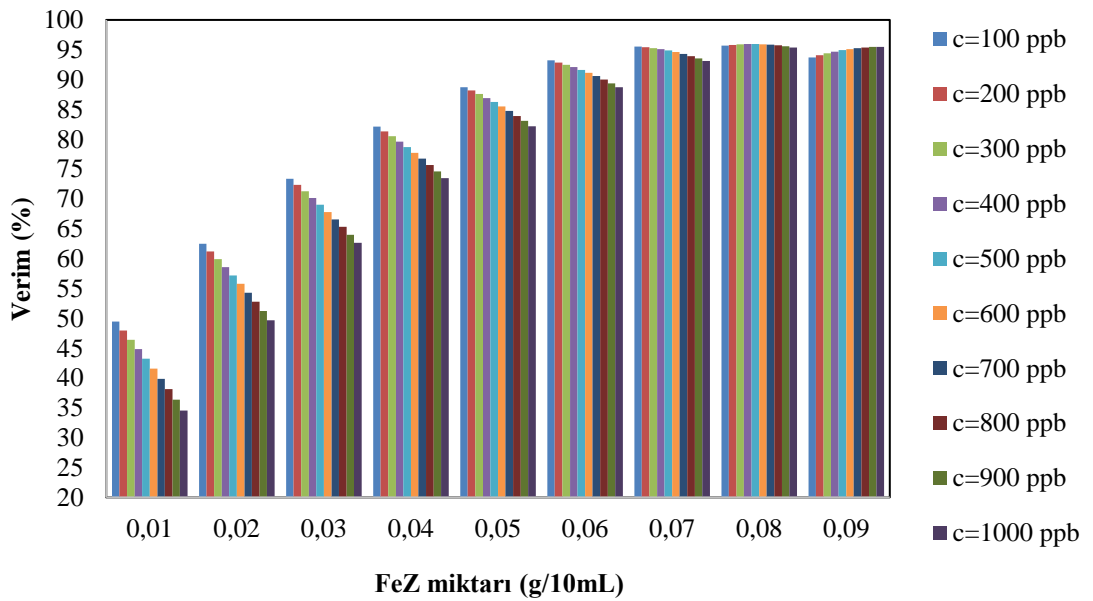
Şekil 3.3 (a-c), farklı başlangıç atrazin konsantrasyonlarında ve farklı pH değerlerinde FeZ miktarı ile atrazin adsorpsiyon veriminin değişimini göstermektedir. Çalışılan 3 farklı atrazin başlangıç konsantrasyonunda da pH artışı ile atrazin adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmektedir. Maksimum atrazin giderme veriminin gerçekleştiği optimum pH değeri 4 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar FeZ üzerine hem endrin hem de atrazin adsorpsiyonunun asidik ortamda daha yüksek oranda gerçekleştiğini göstermektedir.



**Şekil 3.3:** Farklı başlangıç atrazin konsantrasyonlarında a) 100 ppb, b) 500 ppb, c) 1000 ppb farklı pH değerlerinin FeZ üzerine atrazin adsorpsiyonuna etkisi.

### 3.4 Adsorban Madde Miktarı ve Başlangıç Endrin-Atrazin Konsantrasyonunun Giderim Verimine Etkisi

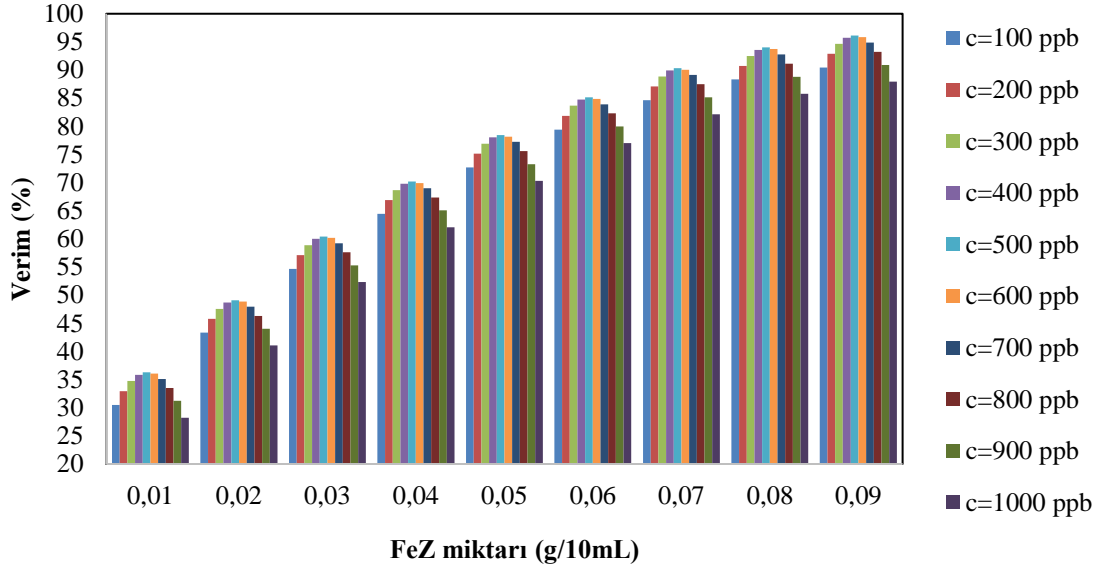
Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi sonuçlarına göre maksimum endrin giderimi için optimum pH değeri 6, maksimum atrazin giderimi için optimum pH değeri 4 olarak bulunmuştur. Endrin ve atrazin için belirlenen optimum pH değerlerinde, farklı başlangıç endrin ve atrazin konsantrasyonu için, endrin ve atrazin giderim veriminin kullanılan FeZ miktarına göre değişimi sırasıyla Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4: Farklı başlangıç endrin konsantrasyonları ile farklı adsorban madde miktarlarının Endrin giderim verimine etkisi.

Adsorban madde miktarı, endrin giderim seviyesinin ölçülmesinde önemli bir etkidir. Çalışmada, FeZ miktarı arttıkça endrin giderim veriminin de arttığı tespit edilmiştir. Adsorban madde olarak kullanılan FeZ miktarı arttıkça çözelti içerisindeki adsorban yüzeyinin de artmasıyla daha fazla adsorpsiyon sağlanmakta ve giderim verimi artmaktadır. Şekil 3.4'te görüldüğü gibi maksimum giderim verimine FeZ miktarının 0,08 g olduğu noktada ulaşılmıştır. 0,08 g'ın üzerinde FeZ kullanımı endrin giderimi üzerinde herhangi bir artış sağlamamış ve önemli bir değişime neden olmamıştır. Başlangıç endrin konsantrasyonunun giderim verimine etkisi değerlendirildiğinde FeZ miktarının düşük seviyelerinde başlangıç endrin konsantrasyonu arttıkça verim düşmekte, FeZ miktarının yüksek seviyelerinde ise

başlangıç endrin konsantrasyonu değişiminde adsorpsiyon veriminin önemli ölçüde etkilendiği görülmektedir. Bu durum başlangıç endrin konsantrasyonu arttıkça maksimum adsorpsiyon için ihtiyaç duyulan FeZ miktarının da artırılması gerektiğini göstermektedir.



**Şekil 3.5:** Farklı başlangıç atrazin konsantrasyonları ile farklı adsorban madde miktarlarının Atrazin giderim verimine etkisi.

FeZ adsorban maddesinin atrazin üzerine adsorpsiyon etkisi incelendiğinde ise, FeZ miktarı arttıkça atrazin giderim veriminin de arttığı tespit edilmiştir. Şekil 3.5'te görüldüğü üzere maksimum giderim verimine FeZ miktarının 0,09 g olduğu noktada ulaşılmıştır. Başlangıç atrazin konsantrasyonunun giderim verimine etkisi değerlendirildiğinde ise, atrazin konsantrasyonu 500 ppb olana kadar giderim verimi artmakta 500 ppb'den sonraki konsantrasyonlarda ise giderim verimi tekrar düşmeye başlamaktadır. Bu durum başlangıç atrazin konsantrasyonu arttıkça FeZ üzerine adsorplanan atrazin miktarının arttığını ancak başlangıç atrazin konsantrasyonunun daha yüksek olduğu durumlarda atrazin için yeterli yüzeyin de azaldığını göstermektedir.

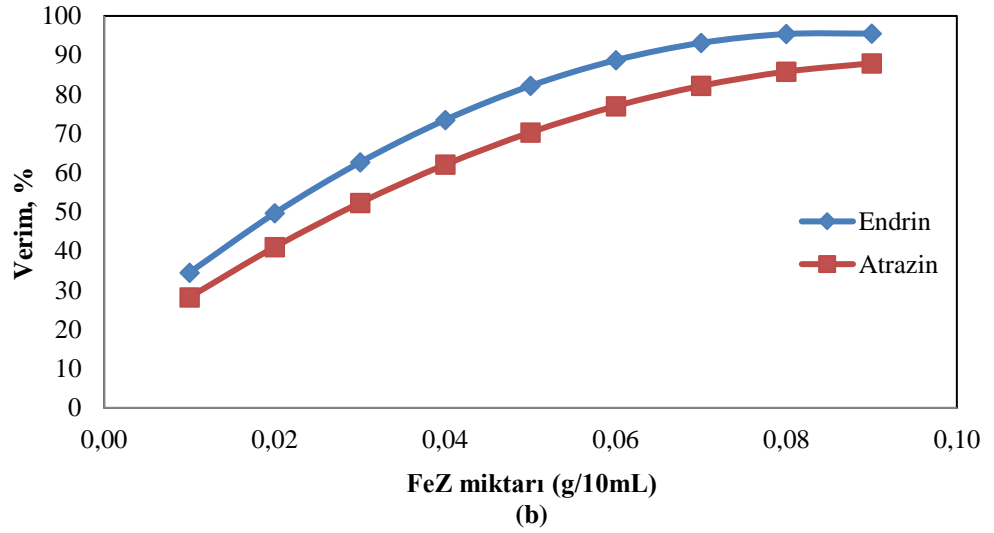
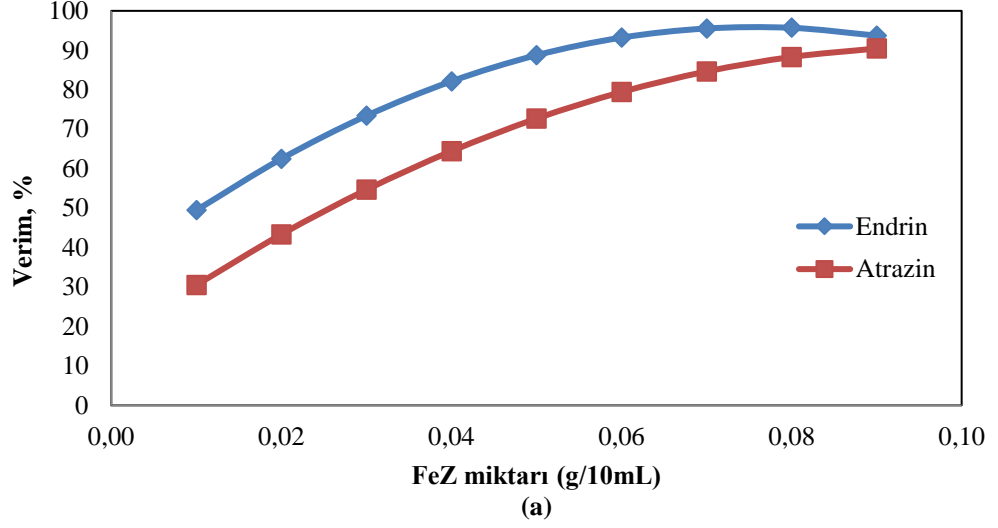
100, 250, 750 ve 1000 ppb başlangıç endrin ve atrazin konsantrasyonları için, optimum pH ve optimum adsorban madde miktarında elde edilen en yüksek endrin ve

atrazin giderme verimleri Tablo 3.6’da gösterilmiştir. FeZ materyalinin sulardan endrin gideriminde atrazine göre daha etkili olduğu görülmektedir.

**Tablo 3.6:** Optimum pH ve adsorban madde miktarlarında elde edilen maksimum endrin ve atrazin giderme verimleri.

Pestisit Türü	Optimum pH	Başlangıç Pestisit Konsantrasyonu (ppb)							
		100		250		750		1000	
		Optimum adsorban madde miktarı (g/10mL) ve hesaplanan verim							
		m	%	m	%	m	%	m	%
Endrin	6	0,076	95,89	0,077	95,95	0,083	95,89	0,086	95,71
Atrazin	4	0,090	90,46	0,090	93,86	0,090	94,14	0,090	87,91

Kullanılan FeZ adsorban maddesinin, çalışılan 2 farklı pestisit türü için düşük ve yüksek başlangıç pestisit konsantrasyonlarında elde edilen adsorpsiyon verimleri Şekil 3.6(a-b)’de karşılaştırılmıştır. Başlangıç endrin ve atrazin konsantrasyonlarının 100 ppb ve 1000 ppb olması durumunda ve pestisitler için belirlenen optimum pH değerinde, FeZ miktarının artması ile pestisit giderme verimi artış göstermiştir. Görüldüğü gibi FeZ materyalinin endrin giderme verimi atrazin giderme verimine göre her iki başlangıç pestisit konsantrasyonunda da daha yüksek elde edilmiştir.



Şekil 3.6: Pestisitler için belirlenen optimum pH değerinde, FeZ miktarı ile pestisit giderme veriminin a) 100 ppb, b) 1000 ppb başlangıç pestisit konsantrasyonları için karşılaştırılması.

### 3.5 Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon izotermeleri, sabit bir sıcaklık ve pH değerinde, adsorbe edilen kirlenici madde miktarı ile kullanılan adsorban madde miktarı arasındaki ilişkiyi ifade etmektedir. FeZ adsorbanının adsorpsiyon kapasitesini ölçmek için Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermeleri kullanılmıştır. Freundlich denklemi, birçok adsorpsiyon verisini doğru bir şekilde tanımlayan ampirik bir denklemdir. Denklemün üstel (3.1) ve doğrusal (3.2) formu aşağıda verilmiştir.

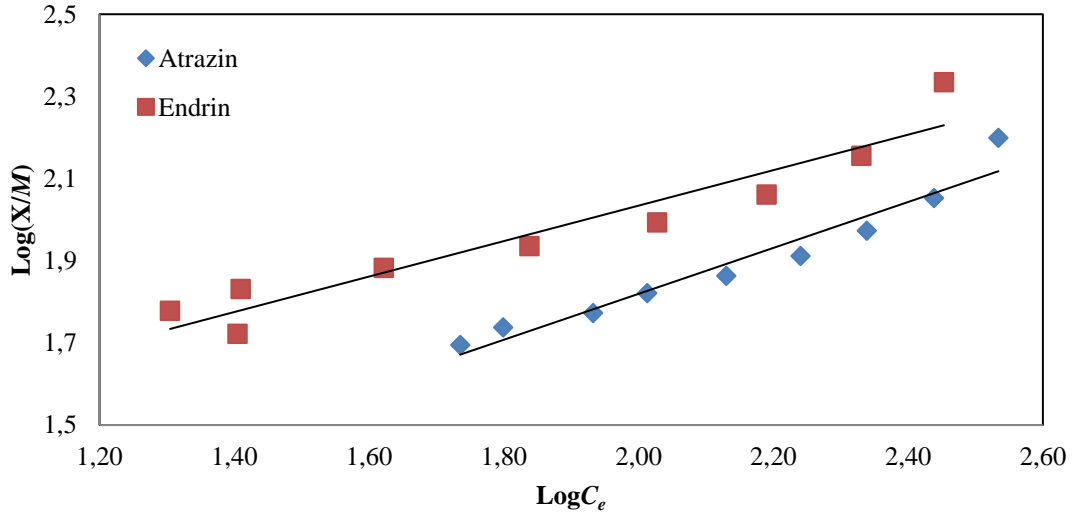
Üstel formu

$$\frac{X}{M} = K_f C_e^{1/n} \quad (3.1)$$

Doğrusal formu

$$\log \frac{X}{M} = \log K_f + 1/n \times \log C_e \quad (3.2)$$

Burada  $X/M$ , g adsorban madde miktarı başına adsorbe edilen  $\mu\text{g}$  endrin veya atrazin miktarını,  $K_f$  Freundlich sabitini,  $1/n$  adsorpsiyon gücünü gösteren sabiti ve  $C_e$  ise giderim sonrası ölçülen endrin veya atrazin konsantrasyonunu göstermektedir.  $K_f$  sabiti, adsorban maddenin adsorbe ettiği endrin veya atrazin kapasitesi ile ilgilidir.  $K_f$  değerlerinin büyümesi, daha büyük adsorpsiyon kapasitesi anlamına gelir.  $1/n$  sabiti ise adsorpsiyon bağının gücünü göstermektedir. Şekil 3.7’de endrin ve atrazin için Freundlich izoterm grafiği verilmiştir.



Şekil 3.7: Endrin ve atrazin için doğrusal formda Freundlich izotermi.

Gerçekleştirilen izoterm deneylerinden elde edilen sonuçlar Tablo 3.7’de verilmiştir. Görüldüğü gibi FeZ adsorban maddesi ile endrin giderimi için elde edilen  $K_f$  sabiti atrazin giderimi için elde edilen değerden daha yüksek hesaplanmıştır. Bu nedenle FeZ, endrin gideriminde daha büyük adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.  $1/n$  sabitinin küçük olması adsorpsiyon bağının güçlü olduğu anlamına gelmektedir. FeZ üzerine endrin adsorpsiyonu en düşük  $1/n$  değerine sahiptir. Bu durum endrin ile



adsorban madde arasındaki adsorpsiyon bağının atrazine göre daha güçlü olduğu olduğunu göstermektedir. Freundlich izotermi için  $R^2$  değeri, endrin ve atrazin için sırasıyla 0,9141 ve 0,9419 olarak bulunmuştur. Bu sonuç gözlem verilerinin oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir.

**Tablo 3.7:** Endrin ve atrazin adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir sabitleri.

Pestisit Türü	Freundlich sabitleri			Langmuir sabitleri		
	$K_f$	$1/n$	$R^2$	$Q_{max}$	$k$	$R^2$
Endrin	14,81153	0,4317	0,9141	151,5152	0,27027	0,8460
Atrazin	5,029213	0,5589	0,9419	151,5152	0,008345	0,9181

Langmuir izotermi, adsorpsiyonun homojen bir yüzey üzerinde ve tek tabakalı olarak gerçekleştiğini varsayar. Langmuir izoterm denkleminin üstel (3.3) ve doğrusal (3.4) formu aşağıda verilmiştir.

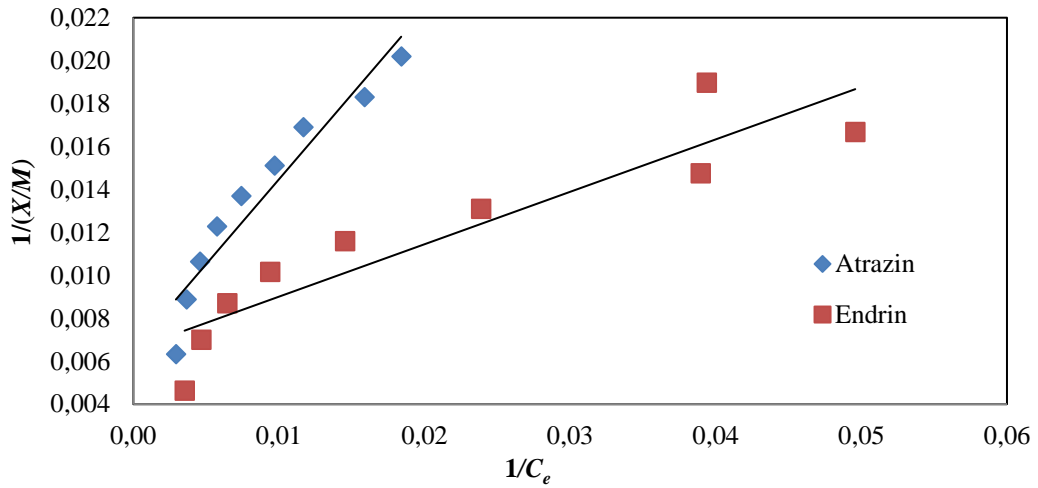
Üstel form

$$\frac{X}{M} = \frac{Q_{max} \times k \times C_e}{1 + k \times C_e} \quad (3.3)$$

Doğrusal form

$$\frac{M}{X} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max} \times k} \times \frac{1}{C_e} \quad (3.4)$$

Burada,  $Q_{max}$  Langmuir tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesini ve  $k$  ise Langmuir katsayısını ifade etmektedir. Endrin ve atrazin için Langmuir izoterm grafikleri Şekil 3.8'de gösterilmiştir.

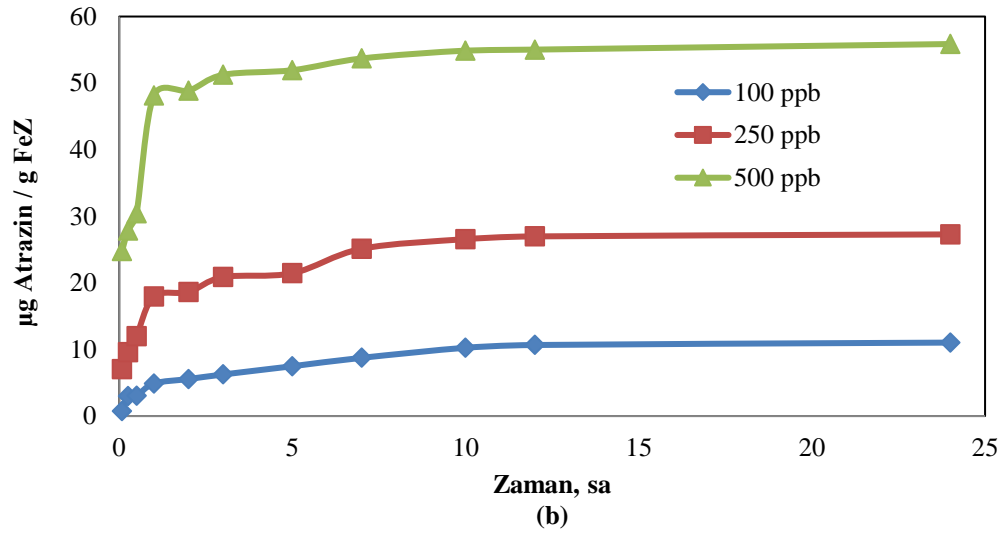
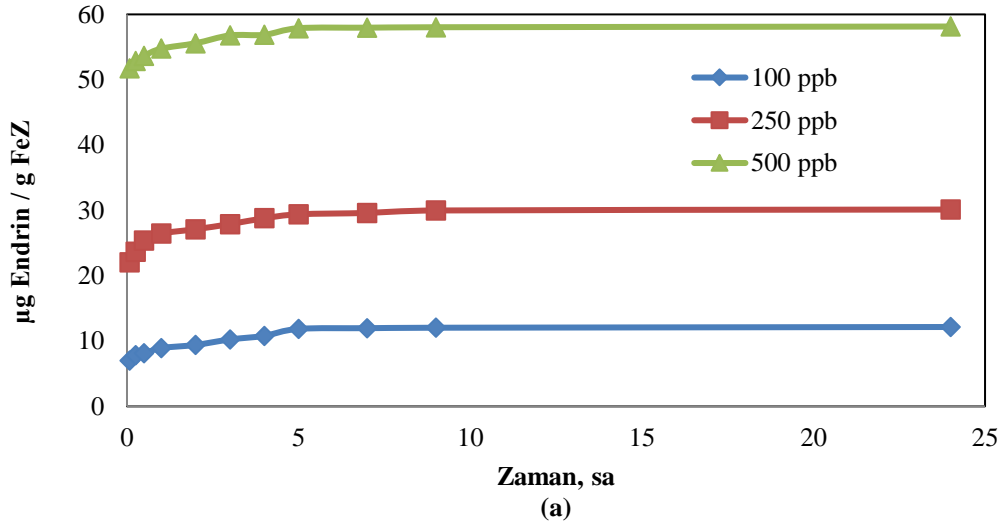


**Şekil 3.8:** Endrin ve atrazin için doğrusal formda Langmuir izotermi.

Langmuir izotermi için  $R^2$  değeri, Tablo 3.7'de görüldüğü gibi endrin ve atrazin için sırasıyla 0,8460 ve 0,9181 olarak bulunmuştur. Bu durum gözlem verilerinin Freundlich izoterm sonuçları ile kıyaslandığında çok fazla uyumlu olmadığını göstermektedir. Uygulanan izotermelerden elde edilen  $R^2$  sonuçları değerlendirildiğinde FeZ üzerine endrin ve atrazin adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uygun olduğu görülmektedir.

### 3.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Yapılan çalışmalarda, FeZ ile endrin ve atrazin adsorpsiyonundaki adsorpsiyon hızını ve adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak için yalancı birince derece ve yalancı ikinci derece olmak üzere iki önemli kinetik model kullanılmıştır. Sürekli adsorpsiyon proseslerinin tasarımı için adsorpsiyon hızının bilinmesi gerekmektedir. Bunun için FeZ materyalinin endrin ve atrazin adsorpsiyonları, başlangıç konsantrasyonlarının ve temas süresinin bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.9 (a-b)'de gösterilmiştir.



Şekil 3.9: Farklı başlangıç endrin ve atrazin konsantrasyonlarında adsorpsiyon süresi ile a) Endrin, b) Atrazin adsorpsiyon kapasitesinin değişimi.

Başlangıç endrin ve atrazin konsantrasyonlarının adsorpsiyon denge zamanı üzerine etkisi, 100 ppb, 250 ppb ve 500 ppb olmak üzere üç farklı başlangıç konsantrasyonunda incelenmiştir. Çalışılan üç farklı endrin ve atrazin konsantrasyonunda da endrin için 5 saat sonunda ve atrazin için ise 10 saat sonunda adsorpsiyonun dengeye ulaştığı görülmektedir. Başlangıç konsantrasyonlarının artmasıyla birlikte denge anlarındaki adsorpsiyon kapasiteleri de artmaktadır. Bu durum, başlangıç konsantrasyonlarının FeZ materyali üzerine endrin ve atrazin adsorpsiyonunda önemli bir rol oynadığını göstermektedir.

Lagergren tarafından geliştirilen yalancı birinci dereceden kinetik için aşağıdaki denklem (3.5) kullanılmaktadır (Hasany ve Chaudhary 1996):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)^2 \quad (3.5)$$

Burada;  $q_e$  ve  $q_t$  sırasıyla, dengede ve  $t$  zamanında adsorplanan endrin ve atrazin miktarlarını,  $t$  zamanı (dak) ve  $K_1$  ise hız sabitini (1/dak) göstermektedir.  $t = t$  ve  $q_t = q_e$  sınır koşullarında her iki tarafın integralinin alınması durumunda aşağıdaki denklem elde edilmektedir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (3.6)$$

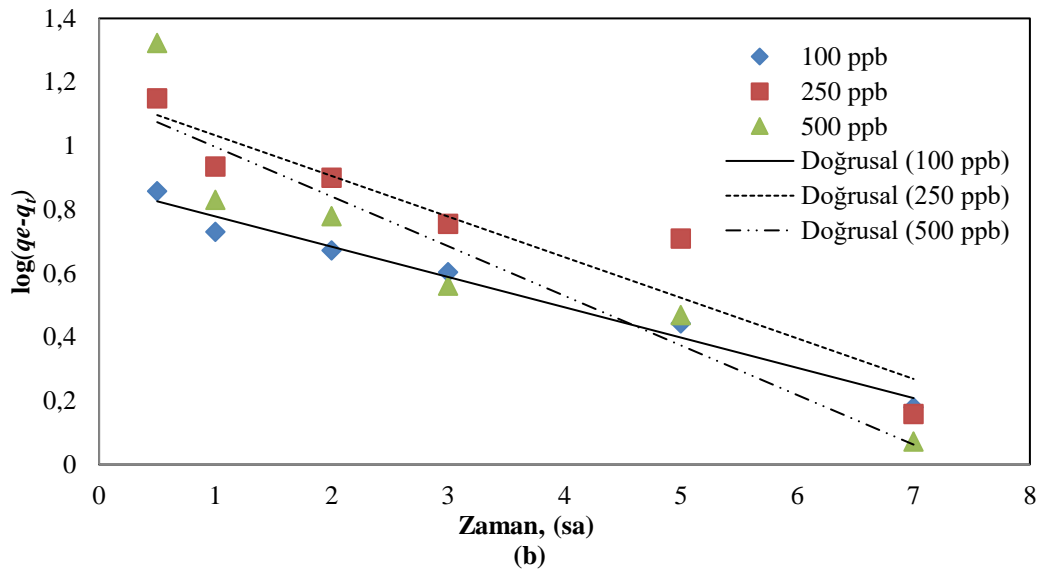
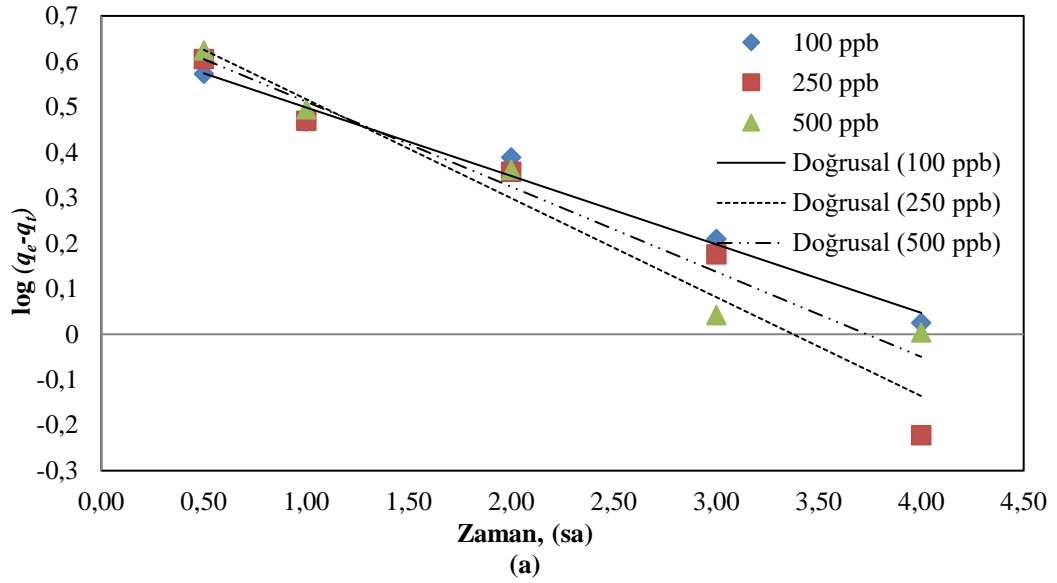
Çalışmada kullanılan üç farklı başlangıç endrin ve atrazin konsantrasyonu için, yalancı birinci dereceden hız sabiti ( $K_1$ ) ve dengede adsorbe edilen hesaplanmış endrin ve atrazin miktarı ( $q_e$  (hesaplanan)) korelasyon katsayıları ile Tablo 3.8'de gösterilmiştir.

**Tablo 3.8:** FeZ üzerine endrin ve atrazin adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik modele ait parametreleri

C (ppb)	$q_e$ (den) ( $\mu\text{g/g}$ )	Yalancı birinci dereceden kinetik model		
		$K_1$ (1/dak)	$q_e$ (hes) ( $\mu\text{g/g}$ )	$R^2$
<b>Endrin</b>				
100	11,86	0,542349	4,457589	0,9830
250	29,4	0,839189	5,425003	0,9455
500	57,89	0,920833	4,993442	0,9534
<b>Atrazin</b>				
100	10,25	0,250365	7,474807	0,9773
250	26,56	0,354162	14,46772	0,8952
500	54,88	0,493789	14,20038	0,8654

İncelenen başlangıç konsantrasyonları için, hız sabiti ( $K_1$ ) ve teorik denge adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ (hes)),  $t$ 'ye karşı çizilen  $\log(q_e - q_t)$  doğrusunun sırasıyla

eğimi ve y eksenini kestiği nokta kullanılarak hesaplanmış ve endrin ve atrazin için elde edilen grafikler Şekil 3.10 (a-b)'de gösterilmiştir.



Şekil 3.10: Farklı başlangıç konsantrasyonlarında a) endrin ve b) atrazin adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden model.

Çalışılan tüm konsantrasyonlarda yalancı birinci dereceden kinetik model için  $R^2$  değerleri düşük bulunmuştur. Yalancı birinci dereceden kinetik model için deneysel olarak bulunan  $q_e (den)$  değerleri ile hesaplanan teorik  $q_e (hes)$  değerleri Tablo 3.8'de görüldüğü üzere uyumlu değildir. Bu sonuçlar, yalancı birinci dereceden kinetik modelin, FeZ materyali üzerine endrin ve atrazin adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamada yeterli olmadığını göstermektedir. Tablo 3.8'de görüldüğü gibi başlangıç

konsantrasyonlarının değişmesi ile hız sabiti değerlerinde artış söz konusudur. Bu modelin korelasyon katsayıları değerleri iyi bir uyum sağlamadığını gösterse de denge zamanında adsorbe edilen hesaplanan  $q_e$  (*hes*) kirletici miktarının, endrin için 250 ppb başlangıç konsantrasyonunda ve atrazin için ise 250 ppb ve 500 ppb başlangıç konsantrasyonunda maksimum düzeyde olduğu görülmüştür.

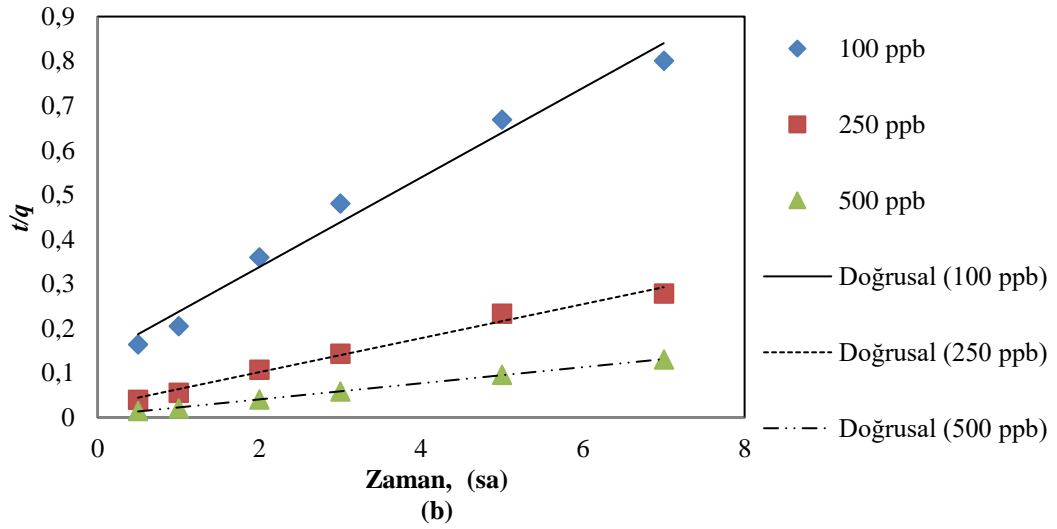
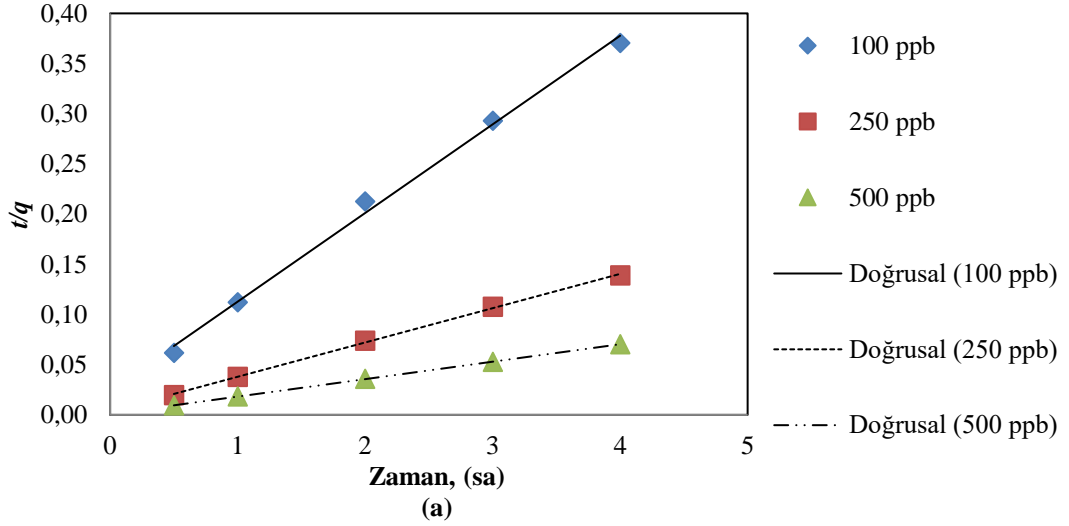
En çok kullanılan diğer bir kinetik model olan, yalancı ikinci dereceden kinetik model aşağıdaki denklemlerle (3.7 ve 3.8) tanımlanmaktadır (Hasany ve Chaudhary 1996):

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (3.7)$$

Denklemin doğrusal formu:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.8)$$

$K_2$  yalancı ikinci dereceden kinetik için hız sabitidir. Endrin ve atrazin için  $t$ 'ye karşı  $t/q_t$  grafiği Şekil 3.13(a-b)'de gösterilmiştir.  $q_e$  (*hes*) ve  $K_2$  değerleri sırasıyla doğrunun eğim ve y eksenini kestiği nokta kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 3.11: Farklı başlangıç konsantrasyonlarında a) endrin ve b) atrazin adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden model.

Yalancı ikinci dereceden kinetik modelden elde edilen sonuçlar Tablo 3.9’da gösterilmiştir. Yalancı ikinci dereceden kinetik modelin denkleminde  $R^2$  değerleri endrin için 0,9961-0,9999 aralığında atrazin için ise 0,9806-0,9993 aralığında belirlenmiştir. Modelden elde edilen teorik  $q_e$  (*hes*) değerleri ile deneysel  $q_e$  (*den*) değerleri birbirlerine oldukça yakındır. Tablo 3.9’da gösterildiği gibi,  $R^2$  değerleri Tablo 3.8’de gösterilen yalancı birinci dereceden kinetik model ile belirlenen değerlerden daha yüksektir. Dolayısıyla, yalancı ikinci dereceden kinetik modelin, FeZ ile endrin ve atrazin adsorpsiyonu için oldukça iyi korelasyon sağladığı sonucuna varılmıştır. FeZ’nin endrin adsorpsiyonu üzerindeki etkisinin atrazine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Yalancı ikinci dereceden model için hız sabitini

gösteren  $K_2$  değerinin, endrin için 500 ppb ve atrazin için 100 ppb başlangıç konsantrasyonunda en yüksek değere ulaştığı görülmüştür.

**Tablo 3.9:** FeZ üzerine endrin ve atrazin adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait parametreler.

C (ppb)	$q_e$ (den) ( $\mu\text{g/g}$ )	Yalancı ikinci dereceden kinetik model		
		$K_2$ (1/dak)	$q_e$ (hes) ( $\mu\text{g/g}$ )	$R^2$
<b>Endrin</b>				
100	11,86	0,319545	11,32503	0,9961
250	29,4	0,307800	29,23977	0,9992
500	57,89	0,378450	57,47126	0,9999
<b>Atrazin</b>				
100	10,25	0,073886	9,950249	0,9806
250	26,56	0,056926	26,24672	0,9868
500	54,88	0,072802	55,24862	0,9993

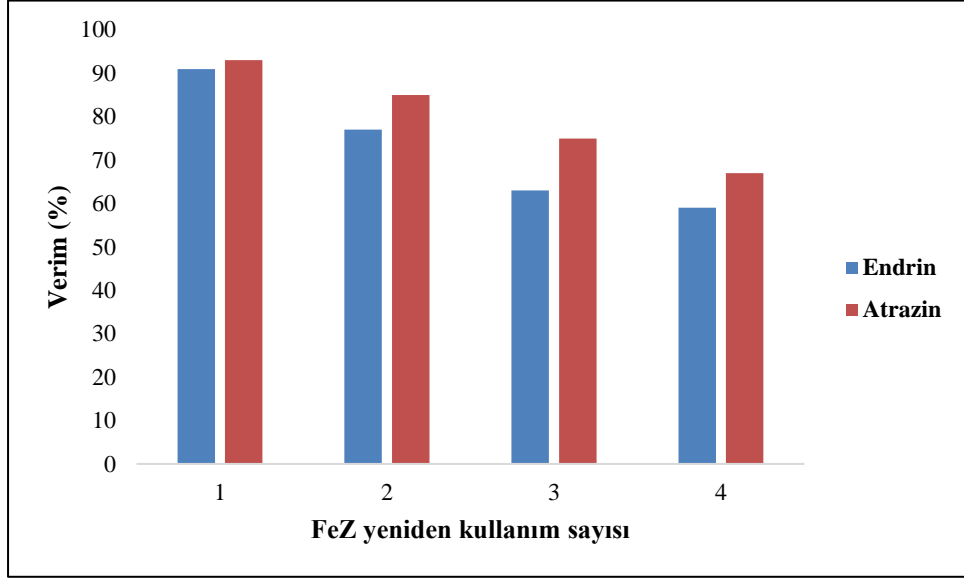
Yalancı ikinci dereceden kinetik model denkleminde  $R^2$  değerleri endrin için 0,9961-0,9999 aralığında atrazin için ise 0,9806-0,9993 aralığında belirlenmiştir. Modelde teorik  $q_e$  (hes) değerleri ile deneysel  $q_e$  (den) değerleri birbirleriyle oldukça benzerdir. Tablo 3.8 ve 3.9’da gösterildiği gibi,  $R^2$  değerleri yalancı birinci dereceden kinetik model ile belirlenen değerlerden daha yüksektir. Dolayısıyla, yalancı ikinci dereceden kinetik modelin, FeZ ile endrin ve atrazin adsorpsiyonu için oldukça iyi korelasyon sağladığı sonucuna varılmıştır. FeZ’nin endrin adsorpsiyonu üzerindeki etkisi atrazine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Yalancı ikinci dereceden model için hız sabitini gösteren  $K_2$  değerinin ise, endrin için 500 ppb ve atrazin için 100 ppb başlangıç konsantrasyonunda en yüksek değere ulaştığı görülmüştür.

### 3.7 Rejenerasyon Çalışması

Adsorpsiyon prosesinde, adsorban maddelerin desorpsiyon sonrasında tekrar kullanılması su arıtımında önemli bir süreçtir. FeZ materyali endrin için pH 6 değerinde atrazin için ise pH 4 değerinde iyi bir adsorpsiyon performansı gösterdiği için, desorpsiyon deneyleri bazik ortamda gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada, her endrin ve atrazin adsorpsiyon deneyi sonrasında, FeZ materyali 0,1 M NaOH kullanılarak rejenere edilmiş ve tekrar aynı endrin ve atrazin içeriğine sahip sudan



adsorpsiyon için kullanılmıştır. Şekil 3.12’de rejenere edilmiş FeZ materyalinin tekrar kullanım sayısı ile endrin ve atrazin giderme verimliliğindeki değişim gösterilmektedir. FeZ ile elde edilen giderme verimi ilk desorpsiyon sonrasında endrin için % 91 atrazin için % 93 ve 4 kez kullanım ile son desorpsiyon sonrasında ise endrin için % 59 atrazin için ise % 67 olmuştur.



**Şekil 3.12:** Rejenere edilmiş FeZ materyalinin tekrar kullanım sayısı ile endrin ve atrazin giderme verimliliğindeki değişim.

## 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Endrin ve atrazinin içme suyundan adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması, FeZ adsorban maddesi kullanılarak kesikli adsorpsiyon deneyleri ile araştırılmıştır. Klinoptilolit iyon değiştirme özelliğini geliştirmek amacıyla FeCl<sub>3</sub> kullanılarak modifiye edilmiştir.

Kesikli adsorpsiyon deneyleri ile gerçekleştirilen, adsorban madde olarak FeZ materyalinin kullanıldığı sulu çözeltiden endrin ve atrazin adsorpsiyonunda, ilk olarak adsorpsiyon verimi üzerine temas süresinin etkisi araştırılmıştır. Endrin ve atrazin giderim verimi, temas süresinin artmasıyla artmış ve FeZ materyalinin maksimum endrin giderimine ulaşması için gerekli denge süresinin 5 saat, maksimum atrazin giderimine ulaşması için gerekli denge süresinin 10 saat olduğu bulunmuştur. Denge noktasında FeZ materyalinin endrin adsorpsiyon kapasitesi 57,89 µg/g, atrazin adsorpsiyon kapasitesi ise 55,80 µg/g olarak hesaplanmıştır.

Gerçekleştirilen çalışmada pH, adsorban madde miktarı ve başlangıç endrin veya atrazin konsantrasyonunun endrin veya atrazin giderim verimi üzerine etkisi Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Bu yöntem ile belirlenen deney noktalarında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar her bir bağımsız değişken için yanıt fonksiyonunun katsayılarının belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar ile model fonksiyonunun tahmin ettiği sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Gözlemlenen ve tahmin edilen değerler arasındaki R<sup>2</sup> değerleri endrin için 0,9881, atrazin için 0,9955 olarak hesaplanmıştır. Yanıt fonksiyonunun istatistiksel anlamlılığı F-testi ve ANOVA kullanılarak yapılmıştır. ANOVA sonuçlarına göre, model ile tahmin edilen ve deneylerle elde edilen sonuçlar birbiri ile uyum göstermiştir. Modellerin F değerleri ve oldukça düşük p değerleri (<0,0001) istatistiksel açıdan modellerin anlamlı olduğunun göstergesidir. Uyum eksikliği için hesaplanan p değerleri de endrin için 0,0002, atrazin için 0,0175 olarak bulunmuş ve uyum eksikliğinin anlamlı olduğunu göstermektedir. Sinyal/Gürültü oranını ifade eden ve 4'ten büyük olması beklenen "Yeterli Kesinlik" değerleri endrin için 22,9379, atrazin için ise 46,5178 olarak hesaplanmıştır.

Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yönteminden faydalanarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda pH değişiminin endrin ve atrazin giderim verimleri üzerine etkisi belirlenmiştir. Farklı başlangıç konsantrasyonları ve farklı pH değerlerinde kullanılan FeZ miktarı ile endrin ve atrazin giderim verimleri incelendiğinde, endrin için asidik şartlarda verimin yüksek olduğu, pH değerinin 6'nın üzerine çıktığında verimin düşmeye başladığı görülmüştür. Benzer şekilde atrazin adsorpsiyon verimi de pH değerinin artmasıyla azalmıştır. Maksimum endrin ve atrazin adsorpsiyonunun gerçekleştiği optimum pH değerleri sırasıyla 6 ve 4 olarak belirlenmiştir. 500 ppb başlangıç endrin ve atrazin konsantrasyonunda belirlenen optimum pH değerlerinde elde edilen maksimum verim sırasıyla % 95,96 ve % 96,12 olarak bulunmuştur.

Belirlenen optimum pH değerlerinde, farklı başlangıç konsantrasyonlarında FeZ miktarının giderim verimlerine etkisi incelendiğinde, FeZ miktarının artışıyla endrin ve atrazin giderim verimlerinin de arttığı tespit edilmiştir. Endrin için maksimum giderim veriminin FeZ miktarının 0,08 g olduğu noktada, atrazin için ise FeZ miktarının 0,09 g olduğu noktada gerçekleştiği görülmüştür. FeZ miktarındaki artış endrin ve atrazinin adsorplanacağı yüzey alanının artmasına ve bu da adsorpsiyon veriminin yükselmesine neden olmuştur.

Başlangıç endrin konsantrasyonunun adsorpsiyon giderim verimi üzerine etkisi değerlendirildiğinde, FeZ miktarının düşük seviyelerinde başlangıç endrin konsantrasyonu arttıkça verimin düştüğü, FeZ miktarının yüksek seviyelerinde ise başlangıç endrin konsantrasyonu değişiminde adsorpsiyon veriminin önemli ölçüde etkilenmediği görülmektedir. Atrazin için ise başlangıç konsantrasyonu 500 ppb olana kadar giderim verimi artmakta, 500 ppb'den sonraki konsantrasyonlarda giderim verimi tekrar düşmeye başlamaktadır. Başlangıç endrin ve atrazin konsantrasyonu arttıkça maksimum adsorpsiyon için ihtiyaç duyulan FeZ miktarı da artmaktadır. Ancak yüksek başlangıç atrazin konsantrasyonlarında maksimum atrazin adsorpsiyonu için yeterli yüzeyin sağlanabilmesi FeZ miktarındaki artışla gerçekleştirilebilmiştir.

100, 250, 750 ve 1000 ppb başlangıç endrin konsantrasyonlarında ve belirlenen optimum pH değerinde Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi kullanılarak elde edilen yanıt yüzey fonksiyonu kullanılarak belirlenen optimum FeZ miktarı

sırasıyla 0,076, 0,077, 0,083, 0,086 g olarak belirlenmiştir. Her durumda % 95'in üzerinde verim elde edilmiştir. Atrazin için ise optimum pH değerinde 4 farklı başlangıç konsantrasyonunda da maksimum verim 0,09 g FeZ kullanılması durumunda ortaya çıkmıştır. Bu durumda elde edilen verimler yaklaşık % 88 ile % 94 arasında değişmiştir. Her iki pestisit için de FeZ miktarı arttıkça giderim verimleri de artmış ancak FeZ materyalinin endrin giderme verimi atrazin giderme verimine göre daha yüksek gerçekleşmiştir.

FeZ materyalinin endrin ve atrazin üzerindeki adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon hızını belirlemek için izoterm ve kinetik çalışmaları yapılmıştır. Gerçekleştirilen izoterm deneylerinden elde edilen  $R^2$  değerleri FeZ üzerine hem endrin hem de atrazin adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyduğunu göstermektedir. Freundlich izotermi için hesaplanan  $R^2$  değerleri endrin için 0,9141, atrazin için ise 0,9419 'dur.

FeZ materyalinin endrin ve atrazin adsorpsiyonunda çalışılan tüm konsantrasyonlarda elde edilen birinci dereceden kinetik model için  $R^2$  değerleri düşük bulunmuştur. Bunun yanı sıra yalancı birinci dereceden model için hesaplanan teorik  $q_e(hes)$  değerlerinin, deneysel  $q_e(den)$  değerler ile iyi bir uyum göstermemesi, yalancı birinci dereceden modelin endrin ve atrazin adsorpsiyonunu tanımlamada yeterli olmadığını göstermiştir. Yalancı ikinci dereceden kinetik model için ise  $R^2$  değerleri endrin için 0,9961-0,9999 aralığında atrazin için ise 0,9806-0,9993 aralığında belirlenmiştir. Modelde hesaplanan  $q_e(hes)$  değerleri ile deneysel  $q_e(den)$  değerleri birbirleriyle oldukça benzerdir. Bu sonuçlara dayanarak, FeZ ile endrin ve atrazin adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu sonucuna varılmıştır.

FeZ adsorban maddesinin adsorpsiyondan sonra tekrar kullanılabilirliği desorpsiyon ve rejenerasyon çalışmalarıyla araştırılmıştır. FeZ materyali endrin için pH 6 değerinde atrazin için ise pH 4 değerinde iyi bir adsorpsiyon performansı gösterdiği için, desorpsiyon deneyleri bazik ortamda gerçekleştirilmiştir. FeZ ile elde edilen giderme verimi ilk desorpsiyon sonrasında endrin için % 91 atrazin için % 93 ve 4 kez kullanım ile son desorpsiyon sonrasında ise endrin için % 59 atrazin için ise % 67 olmuştur.

## 5. KAYNAKLAR

Affum, A. O., Acquah, S. O., Osae, S. D. and Kwaansa-Ansah, E. E., “Distribution and risk assessment of banned and other current-use pesticides in surface and groundwaters consumed in an agricultural catchment dominated by cocoa crops in the Ankobra Basin”, *Ghana. Sci. Total Environ.*, 633, 630–640, (2018).

Ahmad, A., Tan, L. and Shukor, S. A.; “Dimethoate and atrazine retention from aqueous solution by nanofiltration membranes”, *J. Hazard. Mater.*, 151, 71–77, (2008).

Ambreen, S. and Yasmin, A., “Novel metabolites of triazophos formed during degradation by bacterial strains *Pseudomonas kilonensis* MB490, *Pseudomonas kilonensis* MB498 and *pseudomonas* sp. MB504 isolated from cotton fields”, *J. Environ. Sci. Health Part B.*, 1–8, (2020).

An, Q., Li D., Wu Y. and Pan C., “Deposition and distribution of myclobutanil and tebuconazole in a semidwarf apple orchard by hand-held gun and air-assisted sprayer application”. *Pest Manag. Sci.*, 76 (12), 4123–4130, (2020).

Ashvinder, K. R., Yogendra K. M., Gupta V. K. and Thakur V. K., “Sustainable materials in the removal of pesticides from contaminated water: Perspective on macro to nanoscale cellulose”, *Sci. Total Environ.*, 797, 149129, (2021).

Aydinalp, C. and Porca, M. M., “The effects of pesticides in water resources”, *J. Cent. Eur. Agric.*, 5, 5–12, (2004).

Baghapour, M. A., Nasser, S. and Derakhshan, Z., “Atrazine removal from aqueous solutions using submerged biological aerated filter”, *J. Environ. Health Sci. Eng.*, 11 (1), 6, (2013).

Bao, Z., Zhao, Y., Wu, A., Lou, Z., Lu, H., Yu, Q., Fu, Z. and Jin, Y., “Sub-chronic carbendazim exposure induces hepatic glycolipid metabolism disorder accompanied by gut microbiota dysbiosis in adult zebrafish (*Danio rerio*)”, *Sci. Total Environ.*, 739, 140081, (2020).

Barbusiński, K. and Filipek, K., “Use of fenton’s reagent for removal of pesticides from industrial wastewater”, *Polish J. Environ. Stud.*, 10 (4), 207–212, (2001).

Benmouhoub, C., Turmine M., Kadri A. and Pailleret A., “Influence of dodecylsulfate adsorption on the stability of cerium oxide nanoparticle-based colloidal aqueous dispersions”, *Langmuir*, 36, 14563–14572, (2020).

Bilici Başkan M. and Hadımlıoğlu S., “Removal of arsenate using grapheneoxide-iron modified clinoptilolite-based composites: adsorption kinetic and column study”, *JAST.*, 12, 1-16, (2021).

Bohn, T., Cocco, E., Gourdol, L., Guignard, C., Hoffmann L., “Determination of atrazine and degradation products in Luxembourgish drinking water: origin and fate of potential endocrine-disrupting pesticides”, *Food Addit. Contam. Part A*, 28, 1041- 1054, (2011).

Boruah, P. K., Sharma, B., Hussain, N. and Das, M. R., “Magnetically recoverable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ graphene nanocomposite towards efficient removal of triazine pesticides from aqueous solution: investigation of the adsorption phenomenon and specific ion effect”, *Chemosphere*, 168, 1058–1067, (2017).

Britch, S. C., Linthicum, K. J., Aldridge, R. L., Golden, F. V., Pongsiri, A., Khongtak, P. and Ponlawat, A., “Ultra-low volume Application of spinosad (natura 2EC) larvicide as a residual in a tropical environment against *Aedes* and *Anopheles* species”, *J. Am. Mosq. Contr. Assoc.*, 34 (1), 58–62, (2018).

Burri, N. M., Weatherl, R., Moeck, C. and Schirmer, M., “A review of threats to groundwater quality in the anthropocene”, *Sci. Total Environ.*, 684, 136–154, (2019).

Calvo, H., Redondo, D., Remón, S., Venturini, M.E., Arias, E., “Efficacy of electrolyzed water, chlorine dioxide and photocatalysis for disinfection and removal of pesticide residues from stone fruit”, *Postharvest Biol. Technol.*, 148, 22–31, (2019).

Carboneras, M. B., Villaseñor, J., Fernández-Morales, F. J., Rodrigo, M. A. and Cañizares, P., “Biological treatment of wastewater polluted with an oxyfluorfen-based commercial herbicide”, *Chemosphere* 213, 244–251, (2018).

Castillo, M. D. P., Torstensson, L. and Stenstrom, J., “Biobeds for environmental protection from pesticide use—a review”, *J. Agric. Food Chem.*, 56 (15), 6206–6219, (2008).

Chaskopoulou, A., Miaoulis, M. and Kashefi, J., “Ground ultra low volume (ULV) space spray applications for the control of wild sand fly populations (Psychodidae: phlebotominae) in Europe”, *Acta Trop.*, 182, 54–59, (2018).

Chrutek, A., Hołyńska-Iwan, I., Dziembowska, I., Bogusiewicz, J., Wróblewski, M., Cwynar, A. and Olszewska-Słonina, D., “Current research on the safety of pyrethroids used as insecticides”, *Medicina* 54, 61, (2018).

Chu, H. C. and Chen, K. M., “Reuse of Activated Sludge Biomass: I. Removal of Basic Dyes from Wastewater by Biomass”, *Process Bio.*, 37, 595- 600, (2002).

Cosgrove, S., Jefferson, B. and Jarvis, P., “Pesticide removal from drinking water sources by adsorption: a review”, *Environ. Technol. Rev.*, 8, 1–24, (2019).

Dąbrowski A., “Adsorption—from theory to practice, Adv.”, *Colloid Interface Sci.*, 93, 135–224, (2001).

Demir, L., “İstatistiksel Deney Tasarımı Yöntemi ve Bir Tekstil İşletmesinde Uygulanması”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Denizli, (2004).

Deziel, N. C., Colt, J. S., Kent, E. E., Gunier, R. B., Reynolds, P., Booth, B., Metayer, C. and Ward, M. H., “Associations between self-reported pest treatments and pesticide concentrations in carpet dust.”, *Environ. Health: a global access science source* 14, 27-28, (2015).

Dharupaneedi, S. P., Nataraj, S. K., Nadagouda, M., Reddy, K. R., Shukla, S. S. and Aminabhavi, T. M., “Membrane-based separation of potential emerging pollutants”, *Sep. Purif. Technol.*, 210, 850–866, (2019).

Doğrul, Ö. İ., “Polimer İçerikli Membranlar İle Bazı Herbisit Türevlerinin Taşınımı Ve Geri Kazanımı”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2022).

Elmorsi, T. M., Mohamed, Z. H., Shopak, W. and Ismaiel, A. M., “Kinetic and Equilibrium Isotherms Studies of Adsorption of Pb(II) from Water onto Natural Adsorbent”, *J.of Environ. Protection*, 5, 1667-1681, (2014).

El-Nahhal, Y., “Pesticide residues in honey and their potential reproductive toxicity”, *Sci. Total Environ.*, 741, 139953, (2020).

El-Nahhal, Y., Nir, S., Polubesova, T., Margulies, L. and Rubin, B., “Leaching, phytotoxicity and weed control of new formulations of alachlor”, *J. Agric. Food Chem.*, 46, 3305–3313, (1998).

U.S. EPA, Toxicity and Exposure Assessment for Children's Health Supporting, references and summaries are provided in the TEACH database at <http://www.epa.gov/teach/>, (2007).

Fini, M. N., Madsen, H. T. and Muff, J., "The effect of water matrix, feed concentration and recovery on the rejection of pesticides using NF/RO membranes in water treatment", *Sep. Purif. Technol.*, 215, 521–527, (2019).

Goodwin, L., Carra, I., Campo-Moreno, P. and Soares, A., "Treatment Options for Reclaiming Wastewater Produced By the Pesticide Industry", *Int. J. of Water and Wastewater Treat.*, vol. 3, 34-38, (2017).

Gupta, R. C., Mukherjee, I. R. M., Doss R. B., Malik J. K. and Milatovic, D., "Organophosphates and carbamates", *Reproductive and Developmental Toxicology*, Vol. 2, 609–631, (2017).

Hasany, S. M. and Chaudhary, M. H., "Sorption potential of Haro River Quartz for the removal of antimony from acidic aqueous solution," *Appl Radioactive Isot*, 47(4), 467–71, (1996).

Ho, Y. S. ve Mckay, G., "Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes", *Process Biochem.*, 34, 451-465, (1999).

Huang, Y., Xiao, L., Li, F., Xiao, M., Lin, D., Long, X. and Wu, Z., "Microbial degradation of pesticide residues and an emphasis on the degradation of cypermethrin and 3-phenoxy benzoic acid: A review", Milan, Italy, *Molecules* 23 (9), 2313-2342, (2018).

Hylling, O., Fini, M. N., Ellegaard-Jensen, L., Muff, J., Madsen, H.T., Aamand, J. and Hansen, L. H., "A novel hybrid concept for implementation in drinking water treatment targets micropollutant removal by combining membrane filtration with biodegradation", *Sci. Total Environ.*, 694, 133710, (2019).

Imfeld, G., Meite, F., Wiegert, C., Guyot, B., Masbou, J. and Payraudeau, S., "Do rainfall characteristics affect the export of copper, zinc and synthetic pesticides in surface runoff from headwater catchments", *Sci. Total Environ.*, 741, 140437, (2020).

Jatoi, A. S., Hashmi, Z., Adriyani, R., Yuniarto, A., Mazari, S. A., Akhter, F., N. and Mubarak, M., "Recent trends and future challenges of pesticide removal techniques – A comprehensive review", *J. Of Environ. Management*, 299, 113611, (2021).



Javaid, M. K., Ashiq, M. and Tahir, M., “Biodegradation and environmental impacts of pesticides” *Scientifica*, 9, 7-8, (2016).

Jeong, I. S., Kwak, B. M., Ahn, J. H. and Jeong, S. H., “Determination of pesticide residues in milk using a QuEChERS-based method developed by response surface methodology”, *Food Chem.*, 133 (2), 473–481, (2012).

Jia, Z., Li, Y., Lu, S., Peng, H., Ge, J., Chen, S., “Treatment of organophosphate contaminated wastewater by acidic hydrolysis and precipitation”, *J. Hazard. Mater.*, 129, 234–238, (2006).

Jin, Z., Pan, Z., Yu, S. and Lin, C., “Experimental study on pressurized activated sludge process for high concentration pesticide wastewater”, *J. Environ. Sci.* 22 (9), 1342–1347, (2010).

Karanasios, E., Tsiropoulos, N. G. and Karpouzas, D. G., “On-farm biopurification systems for the depuration of pesticide wastewaters: recent biotechnological advances and future perspectives”, *Biodegradation*, 23 (6), 787–802, (2012).

Karataşlı, İ., “İçme sularında temas ile oluşan mikrokirleticilerin risk değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2002).

Kenny, J., Webber B., Howe, E. and Holden, R., “Pesticide removal through wastewater and advanced treatment: full-scale sampling and bench-scale testing”, *Water Sci. Technol.*, 77, 739–747, (2018).

Keskinkan, O., Goksu, M. Z. L., Yucer, A., Başbüyük, M. and Forster, C. F., “Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*)”, *Process Biochem.*, 39(2), 179-183, (2003).

Khan N. A., Khan S. U., Ahmed, S., Farooqi, I. H., Yousefi, M., Mohammadi, A.A. and Changani, F., “Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging pollutants- a critical review”, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 122, 115744, (2020).

Khan, A., Wang, J., Li J., Wang, X., Chen, Z., Alsaedi, A., Hayat, T., Chen, Y. and Wang, X., “The role of graphene oxide and graphene oxide-based nanomaterials in removal of pharmaceuticals from aqueous media: a review”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 24 7938-7958, (2017).

Khan, M. F., Yu, L., Achari, G. and Tay, J.H., “Degradation of sulfolane in aqueous media by integrating activated sludge and advanced oxidation process”, *Chemosphere*, 222, 1–8, (2019).

Kim, L., Jeon, J. W., Son, J. Y., Kim, C. S., Ye, J., Kim, H. J., Lee, C. H., Hwang, S. M. and Choi, S. D., “Nationwide levels and distribution of endosulfan in air, soil, water, and sediment in South Korea”, *Environ. Pollut.*, 265 (Part B), 115035, (2020).

Koçak, B., “Atrazine ve Glyphosate’ın toprak karbon mineralizasyonuna olan etkileri”, *Int J. Life Sci. Biotechnol.*, 3(1), 108-116, (2020).

Kuster, M., Díaz-Cruz, S., Rosell, M., L’opez de Alda, M. and Barcel’o, D., “Fate of selected pesticides, estrogens, progestogens and volatile organic compounds during artificial aquifer recharge using surface waters”, *Chemosphere*, 79 (8), 880–886, (2010).

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

Lagadec, A. J., Miller, D. J., Lilke, A. V. and Hawthorne, S. B., “Pilot-scale subcritical water remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-and pesticide-contaminated soil”, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1542–1548, (2000).

Lazarevi’c-Pa’sti, T., Ani’cjevi’c, V., Baljzovi’c, M., Ani’cjevi’c, D.V., Guti’c, S., Vasi’c, V., Skorodumova, N. V. and Pa’sti, I. A., “The impact of the structure of graphene-based materials on the removal of organophosphorus pesticides from water”, *Environ. Sci. Nano*, 5, 1482–1494, (2018).

Lee, S.C., Lintang, H.O., Yuliati, L., “High photocatalytic activity of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by photodeposition for degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid”, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 8, 915–926, (2017).

Llorent-Martínez, E. J., Ortega-Barrales, P., Fern’andez-de C’ordova, M. L. and Ruiz- Medina, A., “Trends in flow-based analytical methods applied to pesticide detection: a review”, *Anal. Chim. Acta*, 684 (1–2), 21–30, (2011).

Lu, Z., Fang, N., Liu, Y., Zhang, Z., Pan, H., Hou, Z., Li, Y. and Lu, Z., “Dissipation and residues of the diamide insecticide chlorantraniliprole in ginseng ecosystems under different cultivation environments”, *Environ. Monit. Assess.*, 189 (11), 534, (2017).

- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H., Nghiem, L., Hai, F., Zhang, J. and Shuang, L., “A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment”, *Sci. Total Environ. J.*, 473, 619–641, (2014).
- Maldonado, M., Malato, S., P´erez-Estrada, L., Gernjak, W., Oller, I., Dom´enech, X. and Peral, J., “Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor”, *J. Hazard. Mater.*, 138, 363–369, (2006).
- Maltseva, O., McGowan, C., Fulthorpe, R. and Oriel, P., “Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by haloalkaliphilic bacteria”, *Microbiology*, 142, 1115–1122, (1996).
- Mandal, A., Singh, N. and Purakayastha, T., “Characterization of pesticide sorption behaviour of slow pyrolysis biochars as low cost adsorbent for atrazine and imidacloprid removal”, *Sci. Total Environ.*, 577, 376–385, (2017).
- Masselon, C., Krier, G., Muller, J.-F., N´elieu, S. and Einhorn, J., “Laser desorption Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of selected pesticides extracted on C 18 silica solid-phase extraction membranes”, *Analyst*, 121, 1429–1433, (1996).
- Meijers, R. T., Oderwald-Muller, E. J., Nuhn, P. A. N. M. and Kruithof, J.C., “Degradation of pesticides by ozonation and advanced oxidation”, *Ozone Sci. Eng.*, 17 (6), 673–686, (1995).
- Monsalvo, V. M., McDonald, J. A., Khan, S. J. and Le-Clech, P., “Removal of trace organics by anaerobic membrane bioreactors”, *Water Res.*, 49, 103–112, (2014).
- Montgomery, D. C., *Design and analysis of experiments* (3rd ed.), NY: John Wiley & Sons., (1991).
- Mount, G. A., “A critical review of ultralow-volume aerosols of insecticide applied with vehicle-mounted generators for adult mosquito control”, *J. Am. Mosq. Contr. Assoc.*, 14 (3), 305–334, (1998).
- Murillo-Zamora, S., Castro-Gutierrez, V., Masis-Mora, M., Lizano-Fallas, V. and Rodriguez-Rodriguez, C.E., “Elimination of fungicides in biopurification systems: Effect of fungal bioaugmentation on removal performance and microbial community structure”, *Chemosphere*, 186, 625–634, (2017).

Murthy, H. R. and Manonmani, H., “Aerobic degradation of technical hexachlorocyclohexane by a defined microbial consortium”, *J. Hazard. Mater.*, 149, 18–25, (2007).

Navaratna, D., Shu, L. and Jegatheesan, V., “Evaluation of herbicide (persistent pollutant) removal mechanisms through hybrid membrane bioreactors”, *Bioresour. Technol.*, 200, 795–803, (2016).

Nir, S., Undabeytia, T., Yaron, D., El-Nahhal, Y., Polubesova, T., Serban, S., Rytwo, G., Lagaly, G. and Rubin, B., “Optimization of adsorption of hydrophobic herbicides on montmorillonite preadsorbed by monovalent organic cations: interaction between phenyl rings”, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1269–1274, (2000).

Nollet, L.M., “Organochlorinepesticides”, *HandBook of Water Analysis CRC* 520-522, (2000).

Özercan, B. and Taşçı, R., Türkiye’de pestisit kullanımının iller, bölgeler ve pestisit grupları açısından incelenmesi”, *Ziraat Mühendisliği*, 375, 75-88, (2022).

Page, D., Miotliński, K., Gonzalez, D., Barry, K., Dillon, P. and Gallen, C., “Environmental monitoring of selected pesticides and organic chemicals in urban stormwater recycling systems using passive sampling techniques”, *J. Contam. Hydrol.*, 158, 65–77, (2014).

Pan, Z., Yu, S., Huang, H., Lang, J., Yang, Y. and Lin, C., “Treatment of high concentration pesticide wastewater by pressurized biochemical process”, *Asian Pac. J. Chem. Eng.* 624, 68, (2004).

Pang, H., Wu, Y., Wang, X., Hu, B. and Wang, X., “Recent advances in composites of graphene and layered double hydroxides for water remediation: a review”, *Chem. Asian J.*, 14 (15), 2542, (2019).

Pena-Guzman, C., Ulloa-Sanchez, S., Mora, K., Helena-Bustos, R., Lopez-Barrera, E., Alvarez, J. and Rodriguez-Pinzón, M., “Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: a review of the current literature”, *J. Environ. Manag.*, 237 408–423, (2019).

Pinasseau, L., Wiest, L., Volatier, L., Mermillod-Blondin, F. and Vulliet, E., “Emerging polar pollutants in groundwater: potential impact of urban stormwater infiltration practices”, *Environ. Pollut.*, 266 (2), 115387, (2020).

Preisser, A. M., Budnik, L. T., Hampel, E. and Baur, X., “Surprises perilous: toxic health hazards for employees unloading fumigated shipping containers”, *Sci. Total Environ.*, 409, 3106–3113, (2011).

Quan, X., Shi, H., Liu, H., Lv, P. and Qian, Y., “Enhancement of 2, 4-dichlorophenol degradation in conventional activated sludge systems bioaugmented with mixed special culture”, *Water Res.*, 38 (1), 245–253, (2014).

Rekha, Naik, S. and Prasad, R., “Pesticide residue in organic and conventional food-risk analysis”, *J. Chem. Health Saf.*, 13,12–19, (2006).

Rekhate, C. V. and Srivastava, J. K., “Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- a review”, *Chem. Eng. J. Adv.* 3, 100031, (2020).

Reynolds T. D., and Richards P. A., *Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler ve Süreçler*, (Çev: Ü. B. Öğütveren), Efil Yayınevi, 362-363, (2011).

Rezaei, M., Shariatifar, N., Shoeibi, S., Ahmadi, M.A. and Khaniki, G.J., “Simultaneous determination of residue from 58 pesticides in the wheat flour consumed in Tehran, Iran by GC/MS, Iran”, *J. Pharm. Res. IJPR* 16, 1048–1058, (2017).

Roser, M., “Pesticides Our World in Data[online]”, (12 February 2022), <https://ourworldindata.org/pesticides>, (2019).

Sacco, O., Vaiano, V. (Eds.), *Visible Light Active Structured Photocatalysts for the Removal of Emerging Contaminants*, Elsevier, 1-25, (2020).

Saleh, I. A., Zouari, N. and Al-Ghouti, M. A., “Removal of pesticides from water and wastewater: chemical, physical and biological treatment approaches”, *Environ. Technol. Innov.* 101026, (2020).

Saritha, P., Aparna, C., Himabindu, V. and Anjaneyulu, Y., “Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol”, *J. Hazard. Mater.*, 149, 609–614, (2007).

Sawyer, C. N. and McCarty, P. L., *Chemistry for Environmental Engineering*, Singapore: Mc Graw Hill Inc., 519, (1978).

Sharma, A., Ahmad, J. and Flora, S. J. S., “Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products”, *Environ. Res.*, 167, 223–233, (2018).

Shawaqfeh, A. T., “Removal of pesticides from water using anaerobic-aerobic biological treatment”, *Chin. J. Chem. Eng.*, 18 (4), 672–680, (2010).

Steffens, C., Ballen, S.C., Scapin, E., Maroso da Silva, D., Steffens, J., Jacques, R.A., “Advances of nanobiosensors and its applications in atrazine detection in water: A review”, *Sensors and Actuators Reports*, 4, (2022).

Suarez-Lopez, J. R., Nazeeh, N., Kayser, G., Su´arez-Torres, J., Checkoway, H., L´opez- Paredes, D., Jacobs Jr., D. R. and Cruz, F., “Residential proximity to greenhouse crops and pesticide exposure (via acetylcholinesterase activity) assessed from childhood through adolescence”., *Environ. Res.*, 188, 109728, (2020).

Sun, J., Covaci, A., Bustnes, J. O., Jaspers, V. L., Helander, B., Bårdsen B. J., Boertmann, D., Dietz, R., Labansen, A. L. and Lepoint G., “Temporal trends of legacy organochlorines in different white-tailed eagle (*Haliaeetus albicilla*) subpopulations: a retrospective investigation using archived feathers”, *Environ. Int.* 138, 105618, (2020).

Suo, F., You, X., Ma, Y. and Li, Y., “Rapid removal of triazine pesticides by P doped biochar and the adsorption mechanism”, *Chemosphere*, 235, 918–925, (2019).

Tazdait, D., Salah, R., Grib, H., Abdi, N. and Mameri, N., “Kinetic study on biodegradation of glyphosate with unacclimated activated sludge”, *Int. J. Environ. Health Res.*, 28 (4), 448–459, (2018).

Teodosiu, C., Gilca, A.-F., Barjoveanu, G. and Fiore, S., “Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: a review on processes and environmental performances assessment”, *J. Clean. Prod.*, 197 1210–1221, (2018).

Thomaidis, N., Asimakopoulos, A. and Bletsou, A., “Emerging Contaminants: A Tutorial Mini-Review”, *NEST J.*, 14, (2012).

TÜİK, “Türkiye tarımsal ilaç kullanım miktarları (2006-2020)” Türkiye İstatistik Kurumu (Erişim Tarihi: Nisan 2022).

Van Der Kooij, D., “Microbial Growth in Drinking-Water Supplies: Problems, Causes, Control and Research Needs”, *International BTO-Conference*, IWA Publ, London, (2014).

Van Esch, G. T., “Environmental Health Criteria 130; Endrin”, *World Health Organization*, Geneva, (1992).

Vela, N., Fenoll, J., Garrido, I., Pérez-Lucas, G., Flores, P., Hellín, P. and Navarro, S., “Reclamation of agro-wastewater polluted with pesticide residues using sunlight activated persulfate for agricultural reuse”, *Sci. Total Environ.*, 660, 923–930, (2019).

Wang, G., Han, Y., Li, X., Andaloro, J., Chen, P., Hoffmann, W.C., Han, X., Chen, S. and Lan, Y., “Field evaluation of spray drift and environmental impact using an agricultural unmanned aerial vehicle (UAV) sprayer”, *Sci. Total Environ.* 737, 139793, (2020).

Worch, E., “Adsorption Technology in Water Treatment”, *Göttingen: Hubert & Co. GmbH & Co. KG*, (2012).

Xu, Q., Siracusa, G., Di Gregorio, S. and Yuan, Q., “COD removal from biologically stabilized landfill leachate using Advanced Oxidation Processes (AOPs)”, *Process Saf. Environ. Prot.*, 120, 278–285, (2018).

Youssef, A., El-Didamony, H., El-Sharabasy, S., Sobhy M., Hassan, A. F. and Bul’aneke, R., “Adsorption of 2, 4 dichlorophenoxyacetic acid on different types of activated carbons based date palm pits: kinetic and thermodynamic studies”, *Int. Res. J. Pure Appl. Chem.*, 14, 1–15, (2017).

Zhang, H., Dorr, G. J. and Hewitt, A. J., “Retention and efficacy of ultra-low volume pesticide applications on *Culex quinquefasciatus* (Diptera: Culicidae)”, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 22, (21), 16492–16501, (2015).

Zhang, M., Dong, H., Zhao, L., Wang, D.X. and Meng, D., “A review on fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective”, *Sci. Total Environ.*, 670, 110–121, (2019).

Zhou, Y., Guo, J., Wang, Z., Zhang, B., Sun, Z., Yun, X. and Zhang, J., “Levels and inhalation health risk of neonicotinoid insecticides in fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) in urban and rural areas of China”, *Environmental International*, 142, 105822, (2020).

Zhou, Z., Liu, X., Sun, K., Lin, C., Ma, J., He, M. and Ouyang, W., “Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: a review”, *Chem. Eng. J.*, 372, 836–851, (2019).

Zubrod, J. P., Bundschuh, M., Arts, G., Brühl, C. A., Imfeld, G., Knäbel, A., Payraudeau, S., Rasmussen, J. J., Rohr, J. and Scharmüller, A., “Fungicides: an overlooked pesticide class”, *Environ. Sci. Technol.*, 53, 3347–3365, (2019).