

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SENTETİK SULARDA PESTİSİT GİDERİMİNDE OPTİMUM
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMİNİN ARAŞTIRILMASI**

MUHAMMET FURKAN CİCERALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SENTETİK SULARDA PESTİSİT
GİDERİMİNDE OPTİMUM
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMİNİN
ARAŞTIRILMASI

MUHAMMET FURKAN CİCERALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. EBUBEKİR YÜKSEL

GEBZE
2023

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**INVESTIGATION OF THE OPTIMUM
ELECTROCHEMICAL METHOD OF
PESTICIDE REMOVAL IN SYNTHETIC
WATER**

MUHAMMET FURKAN CİCERALI
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. EBUBEKİR YÜKSEL

GEBZE
2023



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/01/2023 tarih ve 2023/06 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 01/02/2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Muhammet Furkan Ciceraleli'nin tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof. Dr. Ebubekir YÜKSEL

ÜYE

: Doç. Dr. Murat EYVAZ

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Habibullah UZUN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tezde, yüzeysel sulardan pestisit bileşiklerin gideriminde elektrokimyasal arıtmanın etkinliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Pestisit, zirai mücadele uygulamalarında kullanılan her türlü kimyasal maddelerdir. Zararlı organizmaları engellemek, kontrol altına almak, zararlarını azaltmak amacıyla kullanılmaktadır. Dirençli yapıları nedeniyle yüzeysel su kaynakları, toprak ve kanalizasyon sistemleri gibi farklı çevresel ortamlarda birikme eğilimi gösterirler. Pestisitler, farklı su ortamlarında mikro veya nano-g/L konsantrasyon aralığında bulunurlar. Bu çalışmada, sentetik olarak belirli konsantrasyonlarda hazırlanan su numunelerinden beş farklı pestisit bileşiğinin gideriminde; başlangıç pH'ı, akım yoğunluğu, elektroliz süresi, elektrot materyalinin çeşidi gibi farklı deneysel koşulların etkisi test edilmiştir. Deneylerde anot ve katot malzemesi olarak demir (Fe) ve alüminyum (Al) gibi suda çözünür elektrotlar kullanılmıştır. Prosesin verimliliği, kromatografik analiz (LC-MS/MS) yardımıyla deney öncesi ve sonrası pestisit konsantrasyonları ölçülerek belirlenmiştir. Çalışma sonucunda pH değişiminden en çok etkilenen bileşiğin *Thiacloprid* olduğu ve pH değişiminin giderim verimliliği üzerinde en etkili parametre olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Demir elektrottan üretilen hidroksit floklarının, alüminyum elektrota göre daha düşük akım yoğunluklarında benzer giderme verimlerine ulaştığı görülmüştür. Çalışmadaki bütün pestisitlerin giderimi dikkate alındığında Al'nin (optimum koşulları altında) daha yüksek giderme verimlerine ulaştığı tespit edilmiştir. Optimum koşullar, Fe elektrot çifti için pH 7, akım yoğunluğu 10 A/m² ve 20 dk. elektroliz süresi olarak ortaya çıkarken, Al elektrot çiftinin kullanımında ise pH 7, akım yoğunluğu 40 A/m² ve 20 dk elektroliz süresi olarak bulunmuştur. *Deltamethrin*, *Lambda-Cyhalothrin*, *Spinosad A*, *Thiacloprid* ve *Methiocarb* maddelerinin Fe elektrot çifti ile optimum şartlardaki giderim verimlilikleri sırasıyla %98.77, %91.94, %85.15, %57.55 ve %96.10 olarak; Al elektrot çifti için sırasıyla %99.21, %96.92, %92.52, %98.41 ve %99.40 olarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektro-kimyasal arıtım, pestisitler, kromatografik analiz.

SUMMARY

This study aimed to investigate electrochemical treatment's effectiveness in removing pesticide compounds from surface waters. Pesticides are chemicals used in agricultural control applications. It is used to prevent, reduce harmful organisms. Due to their resistant nature, they accumulate in different environments like surface water sources and sewage systems. Pesticides are found in aquatic environments in micro or nano-g/L concentration range. In this study, the removal of five different pesticide compounds from water samples prepared synthetically at certain concentrations; the effect of different experimental conditions such as pH, current density, electrolysis time, type of electrode was tested. Water-soluble electrodes like iron (Fe) and aluminum (Al) were used as anode and cathode materials in experiments. The efficiency of process was determined by measuring the pesticide concentrations before and after the experiment with chromatographic analysis (LC-MS/MS). It has been observed that hydroxide flocs generated from the iron electrode achieve similar removal efficiencies at lower current densities than that of the aluminum electrode. Considering the removal of pesticides in study, it was determined that Al reached higher removal efficiencies. Optimum conditions are pH 7 for Fe pair, a current density 10 A/m², and 20 min while pH 7, 40 A/m² of the current density, and 20 min of electrolysis time were found for Al pair. The removal efficiencies of *Deltamethrin*, *Lambda-Cyhalothrin*, *Spinosad A*, *Thiacloprid* and *Methiocarb* with Fe pair under optimum conditions were 98.77%, 91.94%, 85.15%, 57.55%, and 96.10%, respectively while the Al pair exhibited 99.21%, 96.92%, 92.52%, 98.41%, and 99.40% of removal efficiencies.

Keywords: Electrochemical treatment, pesticides, chromatographic analysis

TEŞEKKÜR

Çalışmam süresince, bilimsel yaklaşımları ve akademik altyapısı ile bana tekniğe ve hayata dair önemli dersler veren Prof. Dr. Sayın Ebubekir YÜKSEL’e derin ve içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada bana olan desteği, önerileri ve teşvikleri ile bu tez çalışmamı tamamlamamda büyük katkısı olan Doç. Dr. Sayın Murat EYVAZ ve Dr. Sayın Ercan GÜRBULAK’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deney çalışmalarımı ve analizlerimi gerçekleştirdiğim SUMER Laboratuvarı üyelerinden Sayın Fahrettin DUYUM, Dr. Ahmed ALBAHNASAWI ve Arş. Gör. Havva AĞIR SARI’ya teşekkür ederim. Yine laboratuvar çalışmalarında teknik desteğini gördüğüm TRIO TEKNİK’ten Sayın Metin YILDIRIM’a minnettarım.

Her konuda görüşlerinden yararlandığım Değerli Bölüm Hocalarıma, Yüksek lisans eğitimim süresince bana sabır ve anlayış gösteren sevgili eşime, bana maddi ve manevi her türlü desteği veren değerli aileme, en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Gebze Teknik Üniversitesi tarafından, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Desteği kapsamında 2021-A-101-16 no’lu proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Page</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tez Çalışmasının Amacı	5
2. PESTİSİTLER ve ÖZELLİKLERİ	7
2.1. Pestisitlerin Tanımı	7
2.2. Pestisitlerin Oluşumu	8
2.3. Pestisitlerin Giderimi	12
2.4. Pestisitlerin Elektrokimyasal Giderimi	15
3. MATERYAL ve METOT	17
3.1. Pestisit Numunelerinin Hazırlanması	17
3.2. Elektrokimyasal Deney Düzeneği	17
3.3. Deney Prosedürü	18
3.4 Hedef Pestisit Bileşikleri	20
3.4.1. Deltamethrin	20
3.4.2. Lambda Cyhalothrin	21
3.4.3. Methiocarb	22
3.4.4. Spinosad A	23
3.4.5. Thiacloprid	24
3.5. Analitik Ölçümler	25
3.5.1. Çalışma Öncesi Zenginleştirme Prosesi	25
3.5.2. Katı Faz Zenginleştirme Prosedürü	25
3.5.3. Zenginleştirme Metodunun Kalibrasyonu ve Geri	28
Kazanımı	

3.5.4. Numunelerin Analizi	30
4. SONUÇ ve TARTIŞMA	32
4.1. Pestisit Gideriminde pH Değerinin Etkisi	32
4.2. Pestisit Gideriminde Akım Yoğunluğunun Etkisi	41
4.3. Pestisit Gideriminde Elektroliz Süresinin Etkisi	48
4.4. Pestisit Gideriminde Hibrit Elektrot Diziliminin Etkisi	57
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	58
 KAYNAKLAR	 60
ÖZGEÇMİŞ	65
EKLER	66



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
°C	: Celcius derece
Al	Alüminyum
CAS #	: Chemical Abstract Service number
DLT	Deltamethrin
EC	: Elektrik iletkenliği
Fe	Demir
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
L-CYH	Lambda cyhalothrin
MET	Methiocarb
MtBE	: Metil Tert Butil Eter
MW	: Molekül ağırlığı
Na ₂ SO ₄	: Sodyum sülfat
NaCl	: Sodyum klorür
NaOH	: Sodyum hidroksit
NH ₃	: Amonyak
SPI-A	Spinosad-A
THC	Thiacloprid

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:	Sayfa
1.1: Çevrede pestisitlerin taşınımı.	2
1.2: Pestisitlerin arıtma yöntemlerinin ana sınıflandırması.	4
2.1: Pestisitlerin yayılım kanalları.	10
2.2. Farklı elektrot dizilişleri.	15
3.1: Deney düzeneği	17
3.2: Katı faz zenginleştirme metodu akış diyagramı.	26
3.3: Katı faz zenginleştirme düzeneği.	27
3.4: <i>Deltamethrin</i> için kalibrasyon eğrisi.	28
3.5: <i>Lambda Cyhalothrin</i> için kalibrasyon eğrisi.	28
3.6: <i>Spinosad A</i> için kalibrasyon eğrisi.	29
3.7: <i>Methiocarb</i> için kalibrasyon eğrisi.	29
3.8: <i>Thiacloprid</i> için kalibrasyon eğrisi.	29
3.9: LC-MS/MS’de gözlemlenen hedef bileşiklerin pikleri.	31
4.1: pH değerine bağlı Fe çöktürme ürünleri.	33
4.2: pH değerine bağlı Al çöktürme ürünleri.	33
4.3: <i>Deltamethrin</i> gideriminde pH değerinin etkisi.	34
4.4: <i>Lambda Cyhalothrin</i> gideriminde pH değerinin etkisi.	35
4.5: <i>Spinosad A</i> gideriminde pH değerinin etkisi.	36
4.6: <i>Thiacloprid</i> gideriminde pH değerinin etkisi.	37
4.7: <i>Methiocarb</i> gideriminde pH değerinin etkisi.	38
4.8: pH değerinin Fe elektrot verimi üzerindeki etkisi.	39
4.9: pH değerinin Al elektrot verimi üzerindeki etkisi.	39
4.10: pH değerinin enerji maliyeti ve elektrot tüketimindeki etkisi.	40
4.11: <i>Deltamethrin</i> gideriminde akım yoğunluğunun etkisi.	41
4.12: <i>Lambda Cyhalothrin</i> gideriminde akım yoğunluğunun etkisi.	42
4.13: <i>Spinosad A</i> gideriminde akım yoğunluğunun etkisi.	43
4.14: <i>Thiacloprid</i> gideriminde akım yoğunluğunun etkisi.	44
4.15: <i>Methiocarb</i> gideriminde akım yoğunluğunun etkisi.	45
4.16 Akım yoğunluğunun Fe elektrot verimi üzerindeki etkisi.	46
4.17: Akım yoğunluğunun Al elektrot verimi üzerindeki etkisi.	46

4.18:	Akım yoğunluğunun enerji maliyeti ve elektrot tüketimindeki etkisi.	48
4.19:	<i>Deltamethrin</i> gideriminde elektroliz süresinin etkisi.	49
4.20:	<i>Lambda Cyhalothrin</i> gideriminde elektroliz süresinin etkisi.	50
4.21:	<i>Spinosad A</i> gideriminde elektroliz süresinin etkisi.	51
4.22:	<i>Thiacloprid</i> gideriminde elektroliz süresinin etkisi.	52
4.23:	<i>Methiocarb</i> gideriminde elektroliz süresinin etkisi.	53
4.24	Elektroliz süresinin Fe elektrot verimi üzerindeki etkisi.	54
4.25	Elektroliz süresinin Al elektrot verimi üzerindeki etkisi.	54
4.26	Elektroliz süresinin enerji maliyeti ve elektrot tüketimindeki etkisi.	56



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo No:	Sayfa
1.1: Farklı arıtma proseslerinin değişik türlerdeki endokrin bozucu kimyasallar içingiderme verimleri.	3
2.1: Alüminyum elektrotlarda meydana gelen reaksiyonlar.	16
2.2: Demir elektrotlarda meydana gelen reaksiyonlar.	16
3.1. Fe ve Al elektrotlarının içerikleri.	18
3.2. Deney planı.	18
3.3. <i>Deltamethrin</i> fizikokimyasal özellikleri.	20
3.4: <i>Lambda Cyhalothrin</i> fizikokimyasal özellikleri.	21
3.5: <i>Methiocarb</i> fizikokimyasal özellikleri.	22
3.6: <i>Spinosad A</i> fizikokimyasal özellikler.	23
3.7: <i>Thiacloprid</i> fizikokimyasal özellikleri.	24
3.8: UHPLC-MS/MS çalışma şartları.	30
4.1: Fe elektrot çifti kullanılarak yapılan çalışmalarda pH değerinin giderim verimine (%) etkisi.	40
4.2: Al elektrot çifti kullanılarak yapılan çalışmalarda pH değerinin giderim verimine (%) etkisi.	40
4.3: Fe elektrot çifti kullanılarak yapılan çalışmalarda akım yoğunluğunun giderim verimine (%) etkisi.	47
4.4: Al elektrot çifti kullanılarak yapılan çalışmalarda akım yoğunluğunun giderim verimine (%) etkisi.	47
4.5: Fe elektrot çifti kullanılarak yapılan çalışmalarda elektroliz süresinin giderim verimine (%) etkisi.	55
4.6: Al elektrot çifti kullanılarak yapılan çalışmalarda elektroliz süresinin giderim verimine (%) etkisi.	55
4.7: Hibrit elektrot dizilimi yapılan çalışmalarda giderim verimlerinin değişimi..	57

1. GİRİŞ

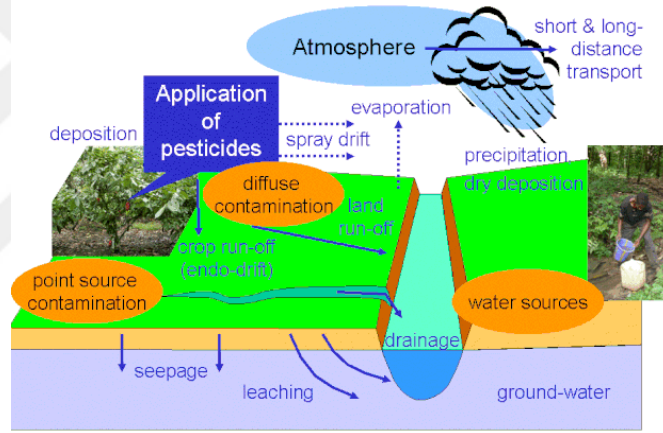
Pestisit, zirai mücadele araştırma ve uygulamalarında kullanılan her türlü kimyasal madde ve preparatlardır. Zararlı organizmaları engellemek, kontrol altına almak, ya da zararlarını azaltmak amacıyla kullanılmaktadır. Pestisit, kimyasal bir madde, virüs ya da bakteri gibi biyolojik bir ajan, antimikrobik, dezenfektan ya da herhangi bir araç olabilir. Zararlı organizmalar, insanların besin kaynaklarına, mal varlıklarına zarar veren, hastalık yayan böcekler, bitki patojenleri, yabani otlar, yumuşakçalar, kuşlar, memeliler, balıklar, solucanlar ve mikroorganizmalar olabilir. Pestisit benzeri maddeler, pestisit gibi kullanılan veya bir kısmı bu kapsama giren biyopreparatlar, böcek ve bitki gelişim düzenleyicileri, feromonlar (hormon taşıyan) ve diğer cezbediciler, beslenmeyi engelleyiciler, repellentler (böcek uzaklaştırıcı ilaçlar), tuzaklar, bitki aktivatörleri, fizyolojik hastalıkların tedavisinde kullanılan preparatlar ve benzeri maddelerdir [1].

Genel olarak zirai ilaç yapımında kullanılan aktif maddeler, bazı yardımcı maddelerle karıştırılarak kullanılmakta ve bu karışıma formülasyon adı verilmektedir. Formülasyon uygulamasının amacı daha emniyetli, insan ve çevre sağlığı açısından daha az zararlı ve ekonomik kullanım sağlamaktır. İlaç formülasyonunun içinde; etken madde veya aktif madde, yardımcı maddeler, emülgatörler, dolgu maddeleri bulunmaktadır. Toksik özellik gösteren bir maddenin pestisit olarak kullanılabilmesi için şu özellikleri taşıması gerekir:

- Biyolojik olarak aktif,
- etkili,
- ucuz,
- güvenilir,
- kolay uygulanabilen,
- yeteri kadar kararlı (stabil),
- kullanıcılar, tüketiciler ve besi hayvanları açısından güvenilir,
- hedef canlıya spesifik olarak toksik,
- çevre için kabul edilebilir olmalıdır.

Yanıcı, korozif, patlayıcı, boyayıcı etkisi, yaban hayatına ve faydalı organizmalara zararlı olmamalıdır. Kolayca toksik olmayan maddelere dönüşebilmelidir.

Pestisitler topraktan yayılımla su kütlelerine girebilir. Bu doğrudan toprak yüzeyinden akıntılarla veya evlerden, bitkilerden ve tarımsal bölgelerden olabilir. Bazı pestisitler su akımı, toprağa enjekte edilmeleriyle, yağmur ve karla yıkanarak yer altı sularına sızabilir. Evlerde ve tarımsal amaçlı olarak gereğinden fazla kullanılan gübre, yağmur suyu olukları aracılığı ile yer altı suyu kaynaklarına ulaşır. Arazi çalışmalarında pestisitlerin sulandırılmalarının ve kaba doldurulmalarının kuyuların yanında yapılması, kuyu çevresini pestisit yoğunlaşma alanı haline getirebilir [2]. Kuyu sularından yararlanılarak pestisitlerle kirlenmiş kapların yıkanması da bu durumu artırır. Çevrede pestisitlerin yayılım kaynakları Şekil 1.1’de şematize edilmiştir [3].



Şekil 1.1: Çevrede pestisitlerin taşınımı.

Yüzeysel sular ve su arıtma tesisleri arıtma çıkışlarında pestisitlerin bir tanesine veya çok daha fazlasına rastlanabilir. Bu durumda bu maddelerin tamamını maksimum düzeyde giderebilecek bir proses kombinasyonu önerilmelidir. Ayrıca her bir sınıf içerisinde de farklı fiziko-kimyasal özelliklere (hidrofilik, hidrofobik, adsorplanabilen, uçucu/yarı uçucu, refrakter ve yüksek veya düşük moleküler ağırlık gibi) sahip maddeler yer alabilmektedir. Bu amaçla, uygun bir proses ya da proses kombinasyonu kullanılmalı ve pestisit giderimi optimize edilmelidir.

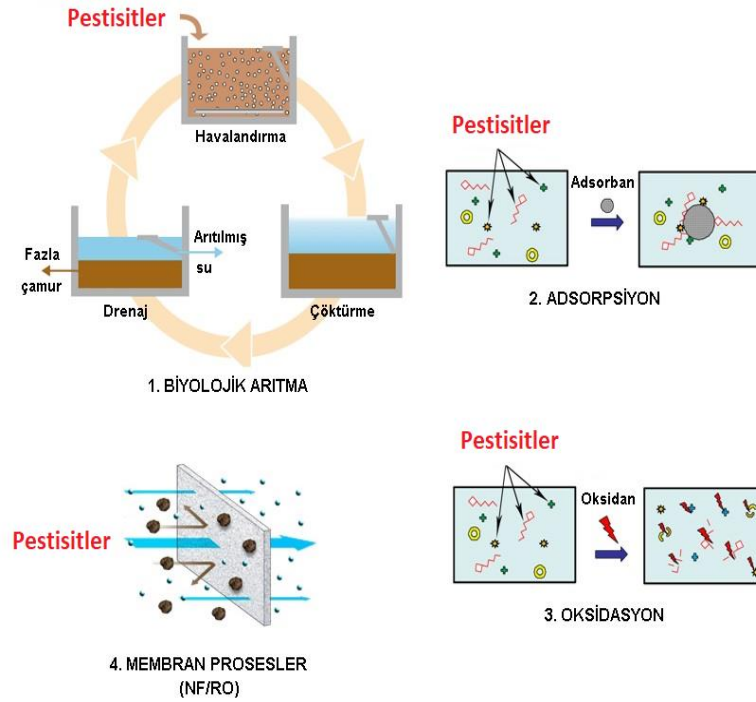
Pestisitlerin tipik olarak kentsel kökenli olmasından çok tarımsal kökenli olarak düşünülmesi nedeniyle gerçek ölçekli çok az sayıda çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmaların çoğu da pestisitlerin gideriminde yetersiz kaldığı konusunda tutarlılık

göstermektedir [4]. Atrazin, flukonazol ve tebukonazol gibi çalışılan bazı pestisitler AAT kademelerindeki ünitelere oldukça dirençli/dayanıklıdır. Birçok bileşik farklı AAT'lerinde önemli derecelerde değişken giderimler gösterdiği için, her bileşiğin kalıcılığı üzerinde kesin bir sonuç çıkarmak oldukça zordur. Bu durumda bu maddelerin tamamını maksimum düzeyde giderebilecek bir proses veya proses kombinasyonu önerilmelidir. Ayrıca her bir sınıf içerisinde de farklı fiziko-kimyasal özelliklere (hidrofilik, hidrofobik, adsorplanabilme, uçucu/yarı uçucu, refrakter ve yüksek veya düşük moleküler ağırlık gibi) sahip maddeler yer almaktadır. Bu özelliklere göre pestisit arıtma yöntemleri Şekil 1.2' de görüldüğü gibi 4 ana gruba ayrılmıştır [5]. Pestisitlerin de içinde yer aldığı endokrin bozucu kimyasallar için farklı arıtma proseslerinin verimleri de Tablo 1.1'de sunulmuştur.

Tablo 1.1: Farklı arıtma proseslerinin değişik türlerdeki endokrin bozucu kimyasallar içingiderme verimleri.

Group	Classification	AC	BAC	O ₃ /AOPs	UV	Cl ₂ /ClO ₂	Koagülasyon/ flokülasyon	Yumuşatma/ metal oksitler	NF	RO	Bozunma {B/P/AS}*
EDCs	Pestisitler	E	E	L-E	E	P-E	P	G	G	E	E {P}
	Endüstriyel kimyasallar	E	E	F-G	E	P	P-L	P-L	E	E	G-E {B}
	Steroidler	E	E	E	E	E	P	P-L	G	E	L-E {B}
	Metaller	G	G	P	P	P	F-G	F-G	G	E	P {B}, E {AS}
	İnorganikler	P-L	F	P	P	P	P	G	G	E	P-L
	Organometalikler	G-E	G-E	L-E	F-G	P-F	P-L	P-L	G-E	E	L-E

*: B, biyo-bozunma; P, ısı-bozunma (solar); AS, aktif çamur; E, mükemmel (%90); G, iyi (%70–90); F, orta (%40–70); L, düşük (%20–40); P, kötü (%20).



Şekil 1.2: Pestisitlerin arıtma yöntemlerinin ana sınıflandırması.

İleri oksidasyon prosesleri, güçlü bir oksidan (flor, hidroksil radikali ($\text{OH}\cdot$) vb.) kullanılarak organiklerin karbondioksit ve suya kadar (mineralizasyon) degradasyonunu/parçalanmasını içeren proseslerdir. İleri oksidasyon prosesleri işletim kolaylığı, kısa tepkime süresi, düşük ilk yatırım ve işletme maliyeti ve tepkime sonunda bir yan ürün oluşturmadığı için yapılan çalışmalarda tercih edilmektedir. İleri oksidasyon prosesleri kimyasal, elektrokimyasal, foto-kimyasal ya da foto-elektrokimyasal yöntemler ile gerçekleştirilebilir. İleri oksidasyon proseslerinden olan elektrooksidasyon prosesi ise çözünmeyen metal ve metal oksit malzemeden üretilmiş anot elektrot ve katot elektrot kullanılarak, elektrotlar üzerinde meydana gelen indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri sonucu söz konusu bileşiklerin parçalanması veya giderilmesi prosesidir. Elektrooksidasyon prosesinde giderimi verimi birçok etmene bağlı olmakla birlikte bunlar; uygulanan akım yoğunluğu, elektrot malzemesi türü, değişken pH, elektroliz süresi vb. olabilir. Literatürde pestisit gideriminde elektrooksidasyon prosesleri sıklıkla tercih edilmektedir ve konuyla alakalı çalışmalar mevcuttur. Ancak literatürde, pestisitlerin giderimi ile oluşan yan ürünler ve türlerinin; tepkimenin gerçekleştiği ortam, kullanılan arıtma yönteminin türü, bileşiğin yapısı vb gibi etmenlerden dolayı değişkenlik gösterdiği bildirilmektedir. Ayrıca, oluşan yan ürünlerin tespiti ve konsantrasyon değerlerinin ölçülmesi için gerekli ekipman/standartların olmamasından dolayı çalışmaların ana bileşik(ler) üzerinde

yoğunlaştığı gözlemlenmiştir. Bahsedilen bu kısıtlar önerilen bu çalışma için de geçerlidir ve dikkate alınmıştır. Çünkü ham evsel atıksuda pestisitler hem değişime uğramamış halleriyle hem de taşınım sırasında kısmî oksidasyon vb. gibi sebeplerle bozunma (degradasyon) ürünleri şeklinde bulunabilmektedir.

Yapılan bu çalışma; elektrot malzemesi, farklı pestisit türleri, pH, akım yoğunluğu, işletme süresi ve deney şartlarının araştırılarak pestisit içeren bir sulu çözeltide elektrokimyasal arıtma prosesinin iyileştirilmesine yönelik adımları içermektedir. Konvansiyonel biyolojik arıtma yöntemlerine dirençli olan pestisitlerin giderilmesi için bu çalışma ile beş farklı pestisit kimyasalının (*Deltamethrin*, *Thiacloprid*, *Methiocarb*, *Spinosad A*, *Lambda-Cyhalothrin*) sulu çözeltilerden aynı anda giderimiyle literatüre bir katkı yapılması hedeflenmektedir.

1.1. Tez Çalışmasının Amacı

Pestisitlerin içinde bulunduğu endokrin bozucu kimyasal bileşikler literatürde “emerging micro-pollutants” (yeni ortaya çıkan mikro kirleticiler) olarak sınıflandırılmakta ve genel olarak “endokrin bozucular” olarak adlandırılmaktadır. Yapılan araştırmalar bu bileşiklerin akut ve kronik toksisitelerinin çok yüksek olduğunu bildirmektedir. Bu bileşikler biyolojik parçalanmaya oldukça dirençli olup, genellikle suda çözünebilir olduklarından özellikle tarım arazilerine yakın arıtma tesislerinin atıksularında yer alabilmekte ve yetersiz arıtma sonrası kolaylıkla doğal sulara taşınabilmektedirler. Doğal sularda mikro ve nanogram/litre seviyelerinde bulunduklarından zaman zaman tespit edilebilmeleri de güç olmaktadır. Ayrıca sayılarının ve türlerinin çokluğu sebebiyle hem analizleriyle hem de alıcı ortama deşarjlarıyla ilgili bir standart/kriter mevcut değildir. Pestisitler, bahsedilen konsantrasyonlarda dahi sucul yaşamı ve içme suyu kaynaklarını olumsuz etkilemektedirler.

Türkiye’de, pestisitlerin de içerisinde yer aldığı, mikrokirleticilerin izlenmesi çerçevesinde Orman ve Su İşleri Bakanlığı; TÜBİTAK, yerel yönetimler, üniversiteler vb. ilgili kurumlarla ortak çalışmalar yürütmüş/yürütmektedir. Bu çalışmalar kapsamında “TÜBİTAK- Ulusal Su AR-GE ve Yenilik Stratejisi (2012-2016)” de bunlardan biridir. Ayrıca, bu tez önerisi (yürütülecek yüksek lisans tezi)

2020 yılında ÷lkemizin Bilim Teknoloji Y÷ksek Kurulu'nun belirlediği öncelikli alanlardan olan “Öncelikli, Spesifik ve Mikro Kirleticiler” alt başlığı ve Yükseköğretim Kurulu Başkanlığı'nın bildirdiği öncelikli alanlardan “Su Tasarruf Teknolojileri ve Arıtma Teknolojileri” konuları kapsamında olup, söz konusu çalışma ile karışık pestisit içerikli suların elektrokimyasal olarak arıtılması amaçlanmış ve ulusal anlamda literatürdeki bahsi geçen boşluğun doldurulması hedeflenmiştir.



2. PESTİSİTLER ve ÖZELLİKLERİ

2.1. Pestisitlerin Tanımı

Pestisitler, modern tarımda mahsulleri zararlılardan, hastalıklardan ve yabancı otlardan koruyan temel maddelerdir. Bununla birlikte, pestisitlerin yaygın kullanımı, bu kimyasalların evsel atıksu gibi yollardan çevreye salınması da dahil olmak üzere istenmeyen sonuçlara yol açabilir. Pestisitler hem insan sağlığına hem de çevreye zararlı olabilir ve çevrede uzun süre kalabilirler. Pestisitler, böcekler için insektisitler, yabancı otlar için herbisitler ve hastalıklar için fungusitler gibi hedef zararlıya göre farklı tiplerde sınıflandırılabilir. Pestisitler, ekinleri ve diğer bitkileri haşerelerin neden olduğu zararlardan korumak için tarım, bahçecilik, ormancılık ve diğer sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Genel olarak zirai ilaç yapımında kullanılan aktif maddeler, bazı yardımcı maddelerle karıştırılarak kullanılır. Bu karışıma formülasyon adı verilir Formülasyon uygulamanın amacı daha emniyetli, insan ve çevre sağlığı açısından daha az zararlı ve ekonomik kullanım sağlamaktır.

İlaç formülasyonunun içinde;

- Etken madde veya aktif madde,
- Yardımcı maddeler,
- Emülgatörler,
- Dolgu maddeleri bulunmaktadır.

Bu maddeler; katı ve sıvı ilaç formülasyonları için ayrı ayrı özelliklerde olur. Toksik özellik gösteren bir maddenin pestisit olarak kullanılabilmesi için aşağıdaki özellikleri taşıması gerekir:

- Biyolojik olarak aktif,
- Etkili,
- Ucuz,
- Güvenilir,
- Kolay uygulanabilen,

- Yeteri kadar kararlı (stabil),
- Kullanıcılar, tüketiciler ve besi hayvanları açısından güvenilir,
- Hedef canlıya spesifik olarak toksik,
- Çevre için kabul edilebilir olmalıdır.
- Yanıcı, korozyif, patlayıcı, boyayıcı etkisi, yaban hayatına ve faydalı organizmalara zararlı olmamalıdır.
- Kolayca toksik olmayan maddelere dönüşebilmelidir.

Bir formulasyonda bulunması gereken özellikler Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirli esaslara bağlanmış ve bu özelliklerin tayin edilebilmesi için de standart metotlar geliştirilmiştir.

2.2. Pestisitlerin Oluşumu

Pestisitler, bazı bitkilerde kendilerini böcekler ve diğer haşereler tarafından yenmekten korumanın bir yolu olarak doğal halde bulunur. Örneğin krizantem çiçeklerinden elde edilen piretrum, yüzyıllardır böcekleri kontrol altına almak için kullanılan doğal bir pestisittir. Diğer doğal pestisitler arasında Neem ağacından elde edilen ve böcek öldürücü ve antiviral özelliklere sahip olan neem yağı ve Derris bitkisinin kökünden elde edilen, böcekler ve balıklar için toksik olan rotenon bulunur [6][7][8].

İnsanlar, doğal olarak oluşan böcek ilaçlarına ilâveten, yapay olarak üretilen ve zararlıları kontrol etmek için kullanılan kimyasal böcek ilaçları da geliştirmişlerdir. Sentetik pestisitler, ekinleri korumak, evlerdeki böcekleri ve haşereleri kontrol etmek ve böcekler tarafından bulaşan hastalıkların yayılmasına karşı koruma sağlamak için tarımda ve diğer endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bazı sentetik pestisit örnekleri arasında organofosfatlar, karbamatlar ve piretroidler bulunur [9]. Doğru kullanılmadıkları takdirde çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olabileceğinden, pestisitleri bilinçli/kontrollü bir şekilde kullanmak önemlidir. Bazı pestisitler insanlar ve vahşi yaşam için toksik olabilir ve ayrıca çevrede kalıcı özellik göstererek, besin zincirinde birikebilir.

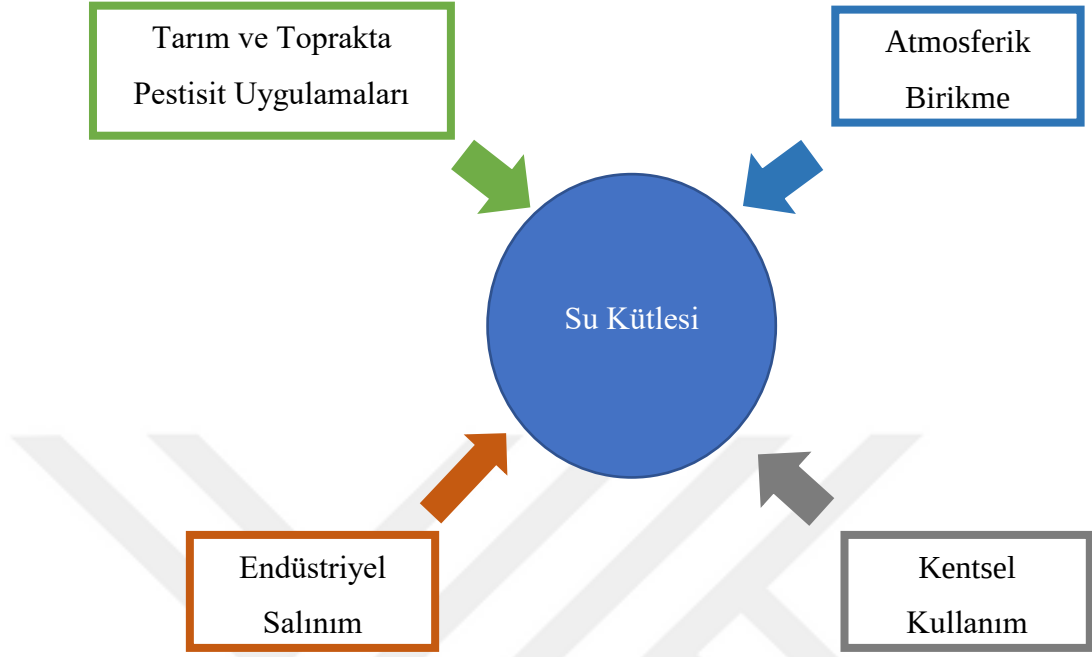
Pestisitler, tarım ve diğer endüstrilerdeki kullanımlarına ek olarak, çeşitli süreçler yoluyla çevrede doğal olarak da oluşabilmektedir. Örneğin bazı pestisitler ortamdaki diğer kimyasalların parçalanması sonucu oluşur. Örneğin, DDT

(diklorodifeniltrikloroetan), 20. yüzyılın ortalarında böcekleri kontrol etmek için yaygın olarak kullanılan sentetik bir böcek ilacıdır, ancak o zamandan beri çevredeki kalıcılığı ve yaban hayatı üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle birçok ülkede yasaklanmıştır. DDT, yine bir pestisit olan ve çevrede doğal olarak bulunabilen DDE (diklorodifenildikloroetilen) gibi diğer kimyasallara parçalanabilir [10].

Pestisitler, böcek kovucular ve kişisel bakım ürünleri gibi aktif içerik olarak pestisit içerebilen bazı ürünlerin kullanımı yoluyla da çevreye girebilir. Pestisitler ayrıca endüstriyel süreçler ve temizlik ürünleri ve haşere kontrol ürünleri gibi ev ürünlerinin kullanımı yoluyla çevreye salınabilir. Pestisitlerin çevredeki potansiyel varlığının farkında olmak ve olumsuz etkilerini en aza indirmek için bunları sorumlu bir şekilde kullanmak önemlidir. Buna etiket talimatlarına uyulması, pestisitlerin uygun şekilde atılması ve gereksiz veya aşırı miktarda pestisit kullanımından kaçınılması dahildir.

Pestisitler su ortamına çeşitli şekillerde girebilir. En yaygın yol ise tarım, park ve bahçe bakımı vb. nedenler ile pestisitlerin araziye uygulanmasıdır, bu da pestisitlerin yakındaki su kütlelerine akmasına neden olabilir. Bu süreç, yağmur yağdığında, mahsullere veya pestisitlerle işlenmiş diğer alanlara sulama suyu uygulandığında meydana gelebilir. Pestisitlerin su ortamına girebilmesinin bir başka yolu da, pestisitlerin gölet veya göllerin arıtılması gibi su sistemlerinde kullanılmasıdır. Su sistemlerinde kullanılan pestisitler su yaşamı için toksik olabilir ve ekosistem üzerinde olumsuz etkiler doğurabilir [11]. Pestisitler ayrıca, havaya salınım yoluyla su ortamına girebilir ve bu daha sonra atmosferik serpinti yoluyla veya yağışların etkisiyle su kütlelerinde birikebilir. Pestisitler, endüstriyel atıksuların veya üretim sularının salınması yoluyla da su ortamına girebilir. Bu, pestisitlerin kazara veya kasıtlı olarak su kütlelerine salınması veya pestisitlerin endüstriyel işlemlerden kaynaklanan atıksulara boşaltılması yoluyla gerçekleşebilir [12].

Son olarak kentsel alanlarda, pestisitler binalarda, evlerde, bahçelerde ve kamusal alanlardaki haşereleri kontrol etmek için kullanılabilir ve bu pestisitlerden bazıları akıntı veya sürüklenme yoluyla çevreye girebilir.



Şekil 2.1: Pestisitlerin yayılım kanalları.

Pestisitlerin evsel atıksudaki oluşumunun çevresel etkileri, ilgili spesifik pestisitler, atıksudaki pestisit konsantrasyonları ve alıcı ortamın koşulları dahil olmak üzere çeşitli faktörlere bağlıdır. Genel olarak, pestisitlerin çevreye salınmasının aşağıdakiler de dahil olmak üzere bir dizi olumsuz etkisi olabilir [13]:

- Ekotoksisite: Birçok pestisit, kuşlar, balıklar, omurgasızlar ve bitkiler dahil olmak üzere çeşitli hedef olmayan organizmalar için toksik olabilir. Pestisitlerin çevreye salınması, su ekosistemleri üzerinde olumsuz etkileri olabilecek kirli su kütlelerinin oluşmasına yol açabilir [14].
- Kalıcılık: Bazı pestisitler bozulmaya karşı dirençlidir ve çevrede uzun süre kalabilirler. Bu, hedef olmayan organizmaların sağlığı üzerinde uzun vadeli etkileri olabilecek durumlara yol açabilir.
- Biyobirikim: Bazı pestisitler, balıklar ve diğer su canlıları dahil olmak üzere hedef olmayan organizmaların dokularında birikebilir. Bu, besin zincirinin kirlenmesine yol açabilir ve üst düzey avcılarının sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olabilir [15].

- İnsan sağlığı riskleri: Pestisitler ayrıca kirli su, hava veya gıdaya maruz kalma yoluyla insan sağlığı için risk oluşturabilir. Bazı pestisitlerin kanserojen olduğu veya insanlar üzerinde başka toksik etkileri olduğu bilinmektedir ve bu kimyasallara maruz kalmak insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler doğurabilir [16].
- Su kalitesinin bozulması: Pestisitler suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini etkileyerek su kalitesinin bozulmasına neden olabilir. Bunun su ekosistemlerinin sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olabilir ve ayrıca su kütlesinin estetik değerini azaltabilir.
- Ötrofikasyon: Pestisitlerin çevreye salınması, su kütlelerindeki besinlerin zenginleşmesine yol açabilir, bu da alglerin ve diğer su bitkilerinin çoğalmasına sebep olabilir. Ötrofikasyon olarak bilinen bu süreç, sudaki çözünmüş oksijenin tükenmesine ve sudaki yaşamın ölümüne yol açabilir [17].
- Pestisit direnci: Pestisitlerin aşırı veya uygunsuz kullanımı, hedef organizmalarda pestisit direncinin gelişmesine yol açabilir. Böylelikle, pestisitlerin çevreye salınması daha da artabilmekte ve yukarıda açıklanan olumsuz etkileri şiddetlendirebilmektedir. Pestisit direncinin gelişmesiyle, arzu edilen haşere kontrolü seviyesine ulaşmak için daha fazla pestisit kullanımına ihtiyaç duyulabilmektedir [18].
- Besin ağlarının bozulması: Pestisitlerin çevreye salınması, besin ağlarının yapısını ve işlevini bozarak farklı türlerin popölasyonlarında dengesizliklere yol açabilir. Bunun, hedef olmayan organizmaların sağlığı ve hayatta kalması üzerinde olumsuz etkileri olabilir ve ayrıca biyolojik çeşitliliğin kaybına yol açabilir.

2.3. Pestisitlerin Giderimi

Tezin bir önceki bölümünde pestisit bileşiklerin birçok su ortamında çok farklı oranlarda bulunduğu görülmüştür. Çevresel matrislerde daha uzun süre ve/veya sonsuza kadar kalma eğilimleri nedeniyle, bu bileşiklerin ortadan kaldırılması araştırmacıların karşılaştığı zorluklardan biridir, sonuç olarak farklı yöntemler ve süreçler araştırılmaktadır. Pestisit giderimi, sudaki pestisit konsantrasyonunu uzaklaştırma veya azaltma sürecini ifade eder. Bu proses, insan sağlığını korumak, çevreyi korumak veya pestisitlerle kirlenmiş suyu eski haline getirmek gibi çeşitli nedenlerle yapılabilir.

Pestisitlerle kirlenmiş suyu iyileştirmek için kullanılabilecek birkaç yöntem vardır, bunlar temel olarak şu şekildedir:

- Fiziksel yöntemler: Bu yöntemler, kirlenmiş suyun sahadan fiziksel olarak uzaklaştırılmasını ve güvenli bir şekilde bertaraf edilmesini içerir. Bu proses, pestisitleri sudan ayırmak için filtrelerin veya diğer fiziksel yöntemlerin kullanımı ile gerçekleşir [19].
- Kimyasal yöntemler: Bu yöntemler, pestisitleri parçalamak veya sudan gidermek için kimyasalların kullanılmasını içerir. Bu proses, pestisitleri çözmeye yardımcı olabilecek yüzey aktif maddelerin veya pestisitleri bileşenlerine ayırmaya yardımcı olabilecek enzimlerin kullanımı ile gerçekleşir.
- Biyolojik yöntemler: Bu yöntemler, pestisitleri parçalamak veya sudan giderimi için mikroorganizmaların veya diğer biyolojik ajanların kullanılmasını içerir. Bu proses, pestisitleri parçalayabilen veya absorbe edebilen bakteri, mantar veya alglerin kullanımı ile gerçekleşir [19].

Pestisitleri sudan uzaklaştırmanın fiziksel yöntemleri, kirlenmiş suyun sahadan fiziksel olarak uzaklaştırılmasını ve güvenli bir şekilde bertaraf edilmesini içerir. Bu yöntemler, pestisitleri sudan uzaklaştırmak için etkili olabilir, ancak tüm pestisit türleri veya büyük hacimli sular için uygun olmayabilir.

Pestisitleri sudan uzaklaştırmak için kullanılabilecek fiziksel yöntemlerden bazıları şunlardır:

- **Filtrasyon:** Bu yöntem, ön işlem uygulanmış pestisitleri sudan uzaklaştıran fiziksel bir bariyer olan bir filtreden geçirilmesini içerir. Filtreler, kum, çakıl veya sentetik malzemeler dahil olmak üzere çeşitli malzemelerden yapılabilir ve böcek ilaçları da dahil olmak üzere farklı kirletici türlerini gidermek için tasarlanabilir.

- **Adsorpsiyon:** Aktif karbon veya zeolit gibi adsorbanlar bu amaç için yaygın olarak kullanılır. Adsorban malzeme su ile temas ettirilir ve pestisitler malzemenin yüzeyine doğru çekilir ve hapsolur.

- **Membran filtrasyonu:** Membran filtrasyon, böcek ilaçları da dahil olmak üzere çok çeşitli kirleticileri gidermek için kullanılabilir ve genellikle içme suyunu arıtmak için su arıtma tesislerinde kullanılır.

- **Çöktürme:** Bu yöntem, suya pestisitlerin katı hale gelmesine neden olan bir kimyasalın eklenmesini içerir ve bu daha sonra çöktürme veya süzme yoluyla sudan uzaklaştırılabilir. Yağış, belirli türdeki pestisitlerin uzaklaştırılmasında etkili olabilir, ancak tüm pestisit türleri veya büyük hacimli sular için uygun olmayabilir.

- **Katı faz ekstraksiyonu:** Bu yöntem, pestisitleri sudan çıkarmak için filtre veya kartuş gibi katı bir malzeme kullanmayı içerir. Su katı malzemeden geçirilir ve pestisitler malzeme tarafından emilir. Malzeme daha sonra sudan çıkarılabilir ve güvenli bir şekilde bertaraf edilebilir.

Pestisitleri sudan uzaklaştırmak için kimyasal yöntemler, pestisitlerin parçalanması veya ayrılması için kimyasalların kullanılmasını içerir. Bu yöntemler, pestisitleri sudan uzaklaştırmak için etkili olabilir, ancak tüm pestisit türleri veya büyük hacimli sular için uygun olmayabilir.

Pestisitleri sudan uzaklaştırmak için kullanılabilecek kimyasal yöntemlerden bazıları şunlardır:

- **Oksidasyon:** Bu yöntem, pestisitleri oksitlemek ve bileşenlerine ayırmak için hidrojen peroksit veya ozon gibi kimyasalların kullanılmasını içerir. Oksidasyon, belirli türdeki pestisitlerin uzaklaştırılmasında etkili olabilir, ancak tüm pestisit türleri veya büyük hacimlerde su için uygun olmayabilir.

- Indirgenme: Bu yöntem, pestisitleri azaltmak ve bileşen parçalarına ayırmak için sodyum ditionit veya sodyum hidrosülfid gibi kimyasalların kullanılmasını içerir.
- Hidroliz: Bu yöntem, pestisitleri hidroliz adı verilen bir işlemle bileşen parçalarına ayırmak için asitler veya bazlar gibi kimyasalların kullanılmasını içermektedir.

Elektrokimyasal yöntemler, pestisitleri sudan ayırmak için elektrik akımı kullanmayı içerir. Bu yöntemler, belirli türdeki pestisitlerin uzaklaştırılmasında etkili olabilir, ancak tüm pestisit türleri veya büyük hacimli sular için uygun olmayabilir.

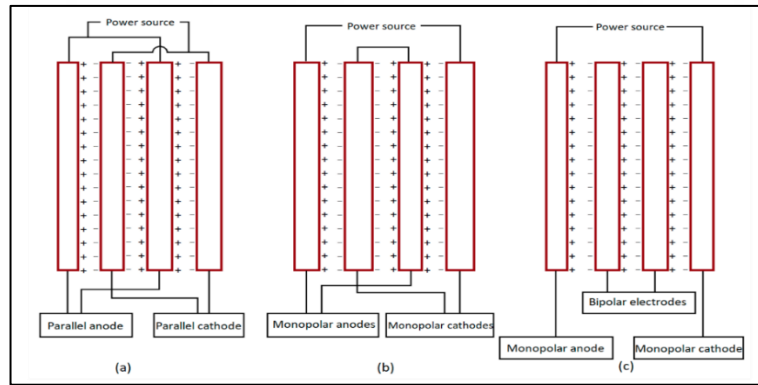
Pestisitleri sudan uzaklaştırmak için kullanılabilecek elektrokimyasal yöntemlerden bazıları şunlardır:

- Elektroliz: Bu yöntem, pestisitleri bileşen parçalarına ayırabilecek bir elektrik akımının sudan geçirilmesini içerir.
- Elektrokoagülasyon: Bu yöntem, çözünebilir metallerin elektrik akımı yardımıyla çözünüp hidroksit bileşikleri oluşturarak pestisitlerin floklar halinde çöktürme veya filtreleme yoluyla sudan uzaklaştırılabildiği bir süreçtir.
- Elektro-oksidasyon: Bu yöntem, elektrokoagülasyona benzer şekilde, elektrot olarak çözünmeyen materyallerin kullanılarak anotta oluşan oksidasyon reaksiyonlarıyla pestisitleri oksitlemek ve bileşenlerine ayırmak için tercih edilen bir süreçtir.

2.4. Pestisitlerin Elektrokimyasal Giderimi

Elektrokimyasal işlemler, çok farklı amaçlar için kullanılabilen elektriksel ve kimyasal etkileri bir araya getirir. Endüstriyel, hastane, sızıntı suyu veya evsel atıksulardan organik, inorganik, ağır metallerin, çözünmüş iyonların arıtılmasında geniş bir uygulama alanına sahiptir.

Elektrokoagülasyon, flok oluşturmak üzere askıdaki katıları destabilize hale getirmek ve koloidal parçacıkların floklara adsorpsiyonu koagülan/flokülan üretmek için çözünabilir elektrotların (demir ve/veya alüminyum) kullanılmasıdır. Elektrokoagülasyon prosesleri, harici flokulan ilavesini ve çamur oluşumunu ortadan kaldırdığı, kısa reaksiyon sürelerine sahip olduğu ve kolayca çökebilen floklar oluşturduğu için avantajlıdır [20]. Pestisitlerin elektrokimyasal olarak uzaklaştırılmasında elektrokoagülasyon veya elektro-Fenton sistemleri gibi çeşitli elektrokimyasal hücreler kullanılmaktadır. Seçilecek yöntem, pestisit tipine ve mevcut kirlilik seviyesine bağlı olmaktadır. Elektrokoagülasyon işleminde, farklı düzenlemelerle flokların daha fazla oluşumu için metal iyonlarını çözebilmek için bir güç kaynağına tekli veya çoklu elektrot çiftleri bağlanmaktadır [21].



Şekil 2.2: Farklı elektrot dizilişleri.

Elektrokoagülasyon proselerinde, anot ve katot elektrotta yer alan farklı reaksiyon mekanizmaları vardır. Aşağıdaki tablolarda (Tablo 2.5 ve Tablo 2.6), alüminyum ve demir elektrot için ayrı ayrı anot ve katottaki reaksiyonlar görülmektedir.

Tablo 2.1: Alüminyum elektrotlarda meydana gelen reaksiyonlar.

Anot	$Al \rightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3e^{-}$
	$Al^{3+}_{(aq)} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^{+}_{(aq)}$
	$nAl(OH)_3 \rightarrow Al_n(OH)_{3n}$
Katot	$6H^{+} + 3e^{-} \leftrightarrow 3H_2$

Tablo 2.2: Demir elektrotlarda meydana gelen reaksiyonlar.

	Anot	Katot
Mekanizma	$2Fe \rightarrow 2Fe^{2+} + 4e^{-}$	$4H_2O + 2e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$
I	$2Fe^{2+} + 5H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_{3(s)} + 4H^{+}$	$+ 2H_{2(g)}$
Mekanizma	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$	$2H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-}$
II	$Fe^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_{2(s)}$	$+ H_{2(g)}$

Elektrokoagülasyon prosesleri, farklı atıksu kaynaklarından veya sentetik olarak üretilen atıksulardan ağır metal giderimi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Arsenik, bakır, çinko, nikel, kadmiyum, bor vesiyanyür gibi aktif bileşiklerin giderimi için kullanılabilir [22-28].

Tekstil atıksuyu, meşrubat fabrikası atıksuyu, kağıt hamuru ve kağıt üretimi atıksuyu, metal kaplama ve işleme atıksuyu, petrol rafinerisi atıksuyu, gıda işleme atıksuyu, mezbaha atıksuyu gibi atıksularda elektrokoagülasyon etkili olabilir [29-35].

Son yıllarda elektrokoagülasyon prosesi atıksularda pestisit arıtımında da kullanılmaya başlanmıştır. Literatürdeki bir çalışmada elektrokoagülasyon prosesi Chlorpyrifos pestisitinin yüksek konsantrasyonlarda ve farklı çalışma koşulları altında giderimi çalışılmıştır ve %90 üzeri giderim sağlanmıştır [36]. Literatürdeki bir başka çalışmada ise Diazinon aktif maddesinin alüminyum elektrot kullanılarak elektrokoagülasyon ile giderimi çalışılmış olup optimum pH 3 olarak belirlenmiş olup yaklaşık %80 giderim görülmüştür [37]. Bir diğer çalışmada ise toksik bir pestisit olan Methomyl aktif maddesinin sabit yataklı elektrokimyasal reaktörde %90 üzeri gideriminin gerçekleştiği belirtilmektedir [38]. Bir başka çalışmada ise Malathion, Imidacloprid ve Chlorpyrifos maddelerinin giderimi elektrokoagülasyon ile çalışılmış olup demir elektrotların kullanımı ile %99'a varan giderme verimi elde edildiği görülmüştür [39].

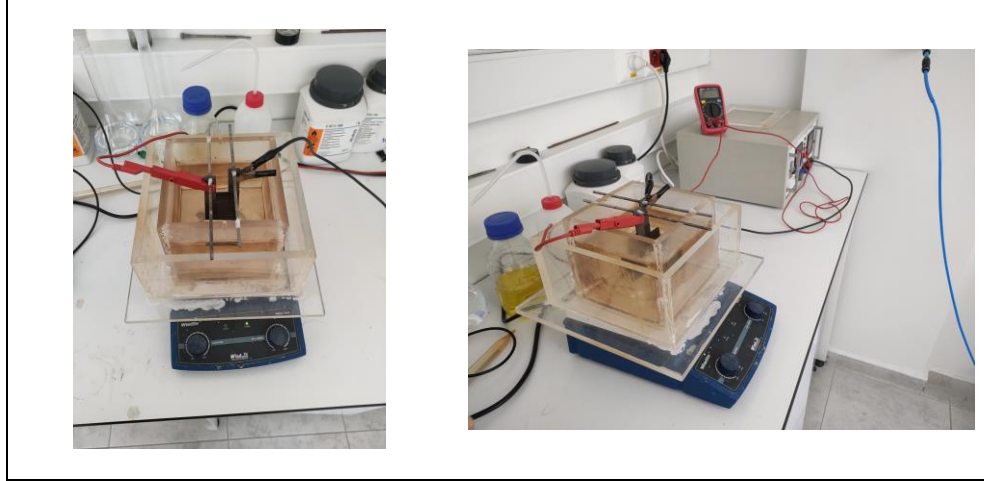
3. MATERİYAL ve METOT

3.1. Pestisit Numunelerinin Hazırlanması

Çalışmada pestisit içerikli yüzeysel su numunesini temsil etmek üzere, beş litre şebeke suyuna 500 µL 10 ppm stok çözelti eklenerek son konsantrasyonu 1000 ppt olan sentetik su 1.5 L hacminde reaktöre konur.

3.2. Elektrokimyasal Deney Düzenegi

Deneyler, 13*13*12.5 cm (en*boy*yükseklik) ölçülerinde çift cidarlı pleksiglas reaktörde gerçekleştirilmiştir. Uygulanan akım ve voltajın kontrolü, bir güç kaynağı cihazı (Maksimel LPS 991) ve bir dijital multimetre (UNI-T UT33D) ile sağlanmıştır. Giriş suyunun pH ve elektriksel iletkenliği (EC), sırasıyla pH probu (WTW SenTix 980) ve EC probu (WTW TetraCon 925) içeren bir multimetre cihazı (WTW 9310) kullanılarak ölçülmüş ve izlenmiştir. Çözelti homojenliği için manyetik karıştırıcı (WiseStir MSH 20A) ile deney boyunca sürekli karıştırma sağlanmıştır. Deneyin bir görüntüsü Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.1: Deney düzeneği.

Bu tez çalışmasında demir (Fe) ve alüminyum (Al) olmak üzere iki farklı elektrot kullanılmış olup, bu elektrotların bileşimleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Fe ve Al elektrotlarının içerikleri.

Fe elektrot		Al elektrot	
İçerik	Oran (%)	İçerik	Oran (%)
Fe	99.32	Al	99.51
Mn	0.2760	Fe	0.265
C	0.1670	Si	0.118
Cu	0.0514	Ti	0.0340
Al	0.0386	Zn	0.017
Ni	0.0336	Pb	0.017
Cr	0.0267	Mn	0.009
Sn	0.0228	Mg	0.009
S	0.0175	Cu	0.006
Si	0.0162	B	0.0026
P	0.0146	Ca	0.00184
W	0.0050	Cr	0.001
V	0.0027	Zr	0.0009
Nb	0.0021	Na	0.00059
Pb	0.0020	Li	0.0000
Sb	0.0020	Hg	0.0000
Co	0.0018	Sn	0.000
Mo	0.0010	Cd	0.000
Ti	0.0010		

3.3. Deney Prosedürü

Bu tez çalışmasında, hedef bileşiklerin kirletilmiş sudan optimum bir şekilde uzaklaştırılması için pH, akım yoğunluğu, reaksiyon süresi ve elektrot materyalinin etkisi incelenmiştir. Deney planı Tablo 3.2'te sunulmuştur.

Tablo 3.2: Deney planı.

Deney Seti	Parametre	Anot	Katot
1	pH	Fe	Fe
2	Akım	Fe	Fe
3	Reaksiyon süresi	Fe	Fe
4	pH	Al	Al
5	Akım	Al	Al
6	Reaksiyon süresi	Al	Al
7	Optimum koşullar	Al	Fe
8	Optimum koşullar	Fe	Al

Her bir deneye başlamadan önce Al ve Fe elektrotlar, %35 HCL ve % 2.8 methenamine (hexamethylenetetramine) içerikli bir solüsyonda yaklaşık 1 dakika bekletilmektedir. Ardından elektrotlar saf su ile durulanıp kurutulur.

Çalışmada pestisit içerikli yüzeysel su numunesini temsil etmek üzere, beş litre şebeke suyuna 500 µL 10 ppm stok çözelti eklenerek son konsantrasyonu 1000 ppt olan sentetik su 1.5 L hacminde reaktöre konur.

Çözeltinin pH değeri 0.1 M NaOH ve 1 N H₂SO₄ çözeltileri kullanılarak istenilen değere getirilir ve elektrik iletkenliği (EC) deneyin başında NaCl kullanılarak 4000±100 µS/cm olacak şekilde ayarlanır.

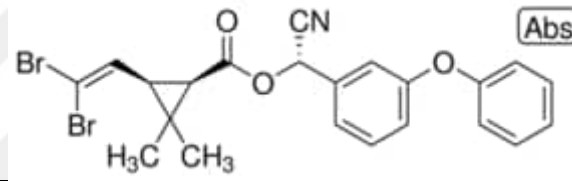
Bütün deneyler oda sıcaklığı altında gerçekleşmiş olup Merck Group Co. ve HoneyWell International Inc. marka kimyasal maddeler kullanılmıştır.

3.4. Hedef Pestisit Bileşikleri

3.4.1. Deltamethrin

Deltamethrin, piretroid ailesine ait bir insektisittir. Piretroidler, krizantem çiçeklerinden elde edilen doğal insektisit olan piretrinlerin insan yapımı versiyonlarıdır. *Deltamethrin*, dış mekanlarda çimler, süs bahçeleri, golf sahaları ve iç mekanlarda leke veya çatlak ve yarık tedavisinde kullanılır. En saf haliyle, deltametrin renksiz veya kokusu olmayan beyaz ila açık bej kristallerdir [40].

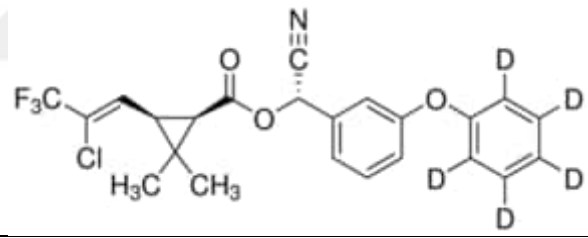
Tablo 3.3: *Deltamethrin* fizikokimyasal özellikleri.

Adı	Deltamethrin
IUPAC	(S)-Cyano(3-phenoxyphenyl)methyl (1R,3R)-3-(2,2-dibromoethen-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropane-1-carboxylate
CAS #	52918-63-5
Molekül yapısı	
Molekül formülü	C ₂₂ H ₁₉ Br ₂ NO ₃
Molecular ağırlığı (MW)	505.21 g/mol

3.4.2. Lambda Cyhalothrin

Lambda-cyhalothrin, ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından 1988 yılında tescil edilen bir insektisittir. Lambda-cyhalothrin, piretroid adı verilen bir kimyasallar grubuna aittir. Piretroidler, doğal böcek öldürücüler olan piretrinlere benzeyen insan yapımı kimyasallardır. Bilim adamları, piretrinlerden daha iyi özelliklere sahip olmak için piretroid insektisitleri geliştirdiler. *Lambda-cyhalothrin*, piretroid cyhalothrine benzer. Benzerlikleri nedeniyle, araştırmacılar bazen lambda-cyhalothrin'in toksisitesini değerlendirmek için cyhalothrin ile yürütülen toksisite testlerini kullanırlar. *Lambda cyhalothrin*, hafif bir kokusu olan, renksiz ila bej arası bir katıdır. Suda çözünürlüğü düşüktür ve uçucu değildir [41].

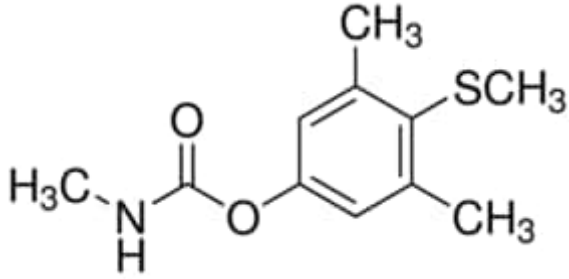
Tablo 3.4: Lambda Cyhalothrin fizikokimyasal özellikleri.

Adı	Lambda Cyhalothrin
IUPAC	(R)- α -cyano-3-phenoxybenzyl (1S)-cis-3-[(Z)-2-chloro-3,3,3-trifluoropropenyl]-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate
CAS #	91465-08-6
Molekül yapısı	
Molekül formülü	C ₂₃ H ₁₉ ClF ₃ NO ₃
Molekül ağırlığı	449.85 g/mol

3.4.3. Methiocarb

Methiocarb, pestisit olarak kullanılan sentetik bir karbamat ester, aril sülfid bileşiği, asetilkolinesteraz inhibitörü ve nörotoksindir. Hafif bir kokuya sahip, oldukça toksik, renksiz veya beyaz kristalli bir katı olarak karakterize edilir ve maruz kalma, soluma, yutma veya temas yoluyla gerçekleşir [42].

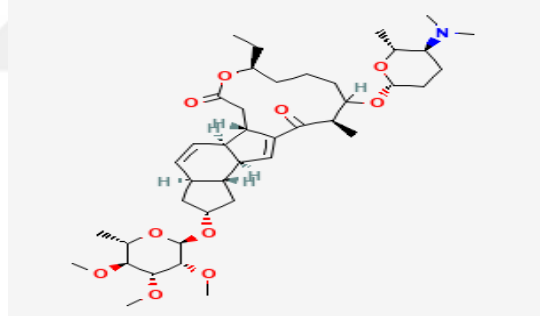
Tablo 3.5: *Methiocarb* fizikokimyasal özellikleri.

Adı	Methiocarb
IUPAC	3,5-Dimethyl-4-(methylsulfanyl)phenyl methylcarbamate
CAS #	2032-65-7
Molekül yapısı	
Molekül formülü	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ S
Molekül ağırlığı	225.312 g/mol

3.4.4. Spinosad A

Spinosad, böcekler için toksik olabilen bir toprak bakterisi tarafından yapılan doğal bir maddedir. *Spinosyn A* ve *Spinosyn D* adlı iki kimyasalın karışımıdır. Çok çeşitli haşereleri kontrol etmek için kullanılır. Bunlara tripler, yaprak madencileri, örümcek akarları, sivrisinekler, karıncalar, meyve sinekleri ve diğerleri dahildir. Spinosad, 1997'den beri ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından pestisitlerde kullanılmak üzere tescil edilmiştir [43].

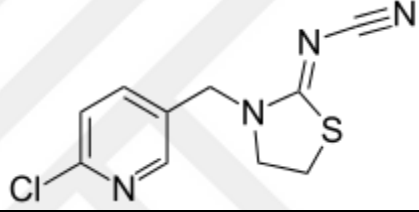
Tablo 3.6: *Spinosad A* fizikokimyasal özellikler.

Adı	SpinosadA
IUPAC	(1S,2R,5S,7R,9R,10S,14R,19S)-15-[(2R,5S,6R)-5-(dimethylamino)-6-methyloxan-2-yl]oxy-19-ethyl-14-methyl-7-[(2R,3R,4R,5S,6S)-3,4,5-trimethoxy-6-methyloxan-2-yl]oxy-20-oxatetracyclo[10.10.0.0.2,10.05,9]docosa-3,11-diene-13,21-dione
CAS #	168316-95-8
Molekül yapısı	
Molekül formülü	C ₄₁ H ₆₅ NO ₁₀
Molekül ağırlığı	732.0 g/mol

3.4.5. Thiacloprid

Thiacloprid, hidrojenlerin halka nitrojende bir (6-kloropiridin-3-il)metil grubu ile ikame edilen bir 1,3-tiazolidin-2-iliden grubu ile değiştirildiği siyanamid olan bir nitrildir. Bir ksenobiyotik, çevresel bir kirleticisi ve bir neonikotinoid böcek ilacı olarak bir rolü vardır. Tiyazolidinler, bir nitril ve bir monokloropiridin üyesidir. İşlevsel olarak bir 2-kloropiridin ve bir siyanamid ile ilişkilidir [44].

Tablo 3.7: *Thiacloprid* fizikokimyasal özellikleri.

Adı	Thiacloprid
IUPAC	{(2Z)-3-[(6-Chloropyridin-3-yl)methyl]-1,3-thiazolidin-2-ylidene}cyanamide
CAS #	111988-49-9
Molekül yapısı	
Molekül formülü	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ S
Molekül ağırlığı	252.72 g/mol

3.5. Analitik Ölçümler

3.5.1. Analiz Öncesi Zenginleştirme Prosesi

Çalışmadaki hedef bileşiklerin analitik analizlerine başlamadan önce uygun ekstraksiyon yönteminin belirlenmesi için çalışmalar yapılmalıdır. En verimli ekstraksiyon metodunun belirlenmesi için farklı metodlar denenmiştir. Bu metodlarda farklı pH değerleri, farklı yıkama solventleri, farklı kartuş tipleri test edilmiş olup geri kazanım oranları test edilmiştir. Optimum yöntemin seçilmesinde en iyi geri kazanım oranlarının yakalanması, mevcut kimyasal ve ekipmanların yeterli sayıda bulunuyor olması ve tüm bileşiklerin bir kerede saptanması baz alınmıştır. Bu veriler ışığında aşağıdaki ekstraksiyon metodu bu tez için uygun bulunmuştur.

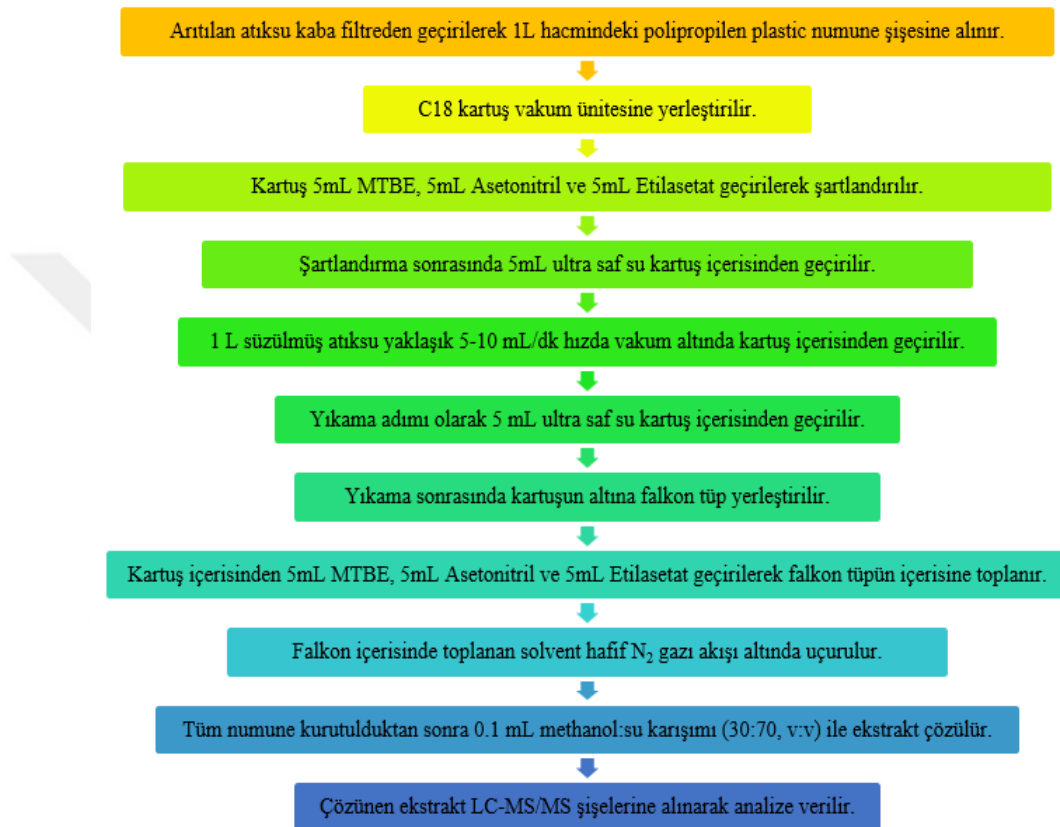
3.5.2. Katı Faz Zenginleştirme Prosedürü

Sulu faz içerisindeki aktif bileşiklerin tayini için bu bileşiklerin katı faz üzerine tutundurmak gereklidir. Bu doğrultuda sulu faz içerisinden istenilen bileşikleri kartuşlar içerisinden geçirerek katı faz ekstraksiyonu uygulanır. Bu çalışmada geniş pH aralığında çalışabilen ve kullanım kolaylığı sağlayan C18 kartuşların kullanılması uygun görülmüştür. Katı faz ekstraksiyonu için izlenen adımlar aşağıda verilmiştir:

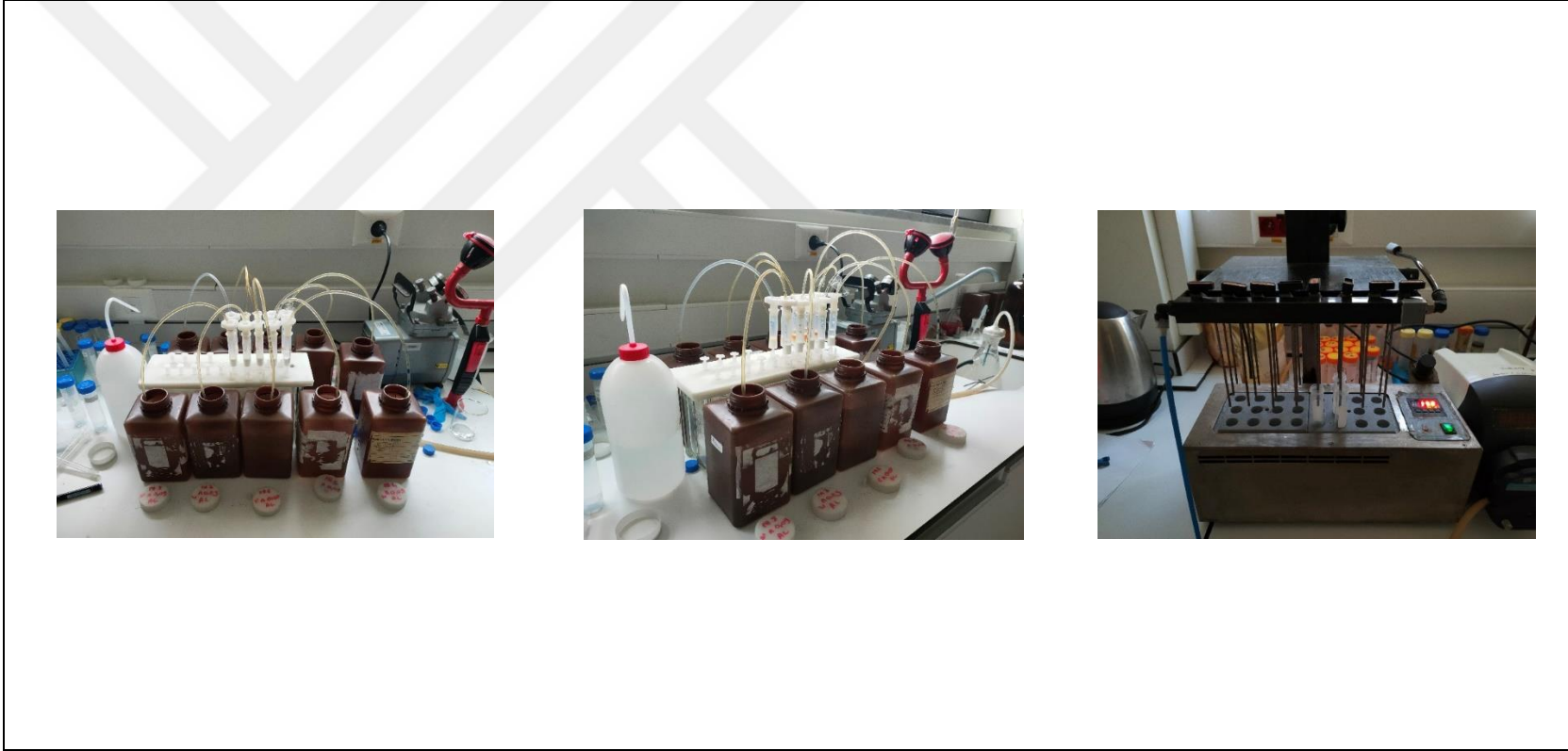
- Arıtılan sentetik atıksu kaba filtreden geçirilerek 1L hacmindeki polipropilen plastic numune şişesine alınır.
- C18 kartuş vakum ünitesine yerleştirilir.
- Kartuş 5mL MTBE, 5mL Asetonitril ve 5mL Etilasetat geçirilerek şartlandırılır.
- Şartlandırma sonrasında 5mL ultra saf su kartuş içerisinden geçirilir.
- 1 L süzülmüş arıtılmış su yaklaşık 5-10 mL/dk hızda vakum altında kartuş içerisinden geçirilir.
- Yıkama adımı olarak 5 mL ultra saf su kartuş içerisinden geçirilir.
- Yıkama sonrasında kartuşun altına falkon tüp yerleştirilir.
- Kartuş içerisinden 5mL MTBE, 5mL Asetonitril ve 5mL Etilasetat geçirilerek falkon tüpün içerisine toplanır.
- Falkon içerisinde toplanan solvent hafif N₂ gazı akışı altında uçurulur.

- Tüm numune kurutulduktan sonra 0.1 mL metanol:su karışımı (30:70, v:v) ile ekstrakt çözülür.
- Çözünen ekstrakt LC-MS/MS şişelerine alınarak analize verilir.

Ekstraksiyon prosedürünün akış şeması ve ekipmanların görselleri sırasıyla Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te verilmiştir.



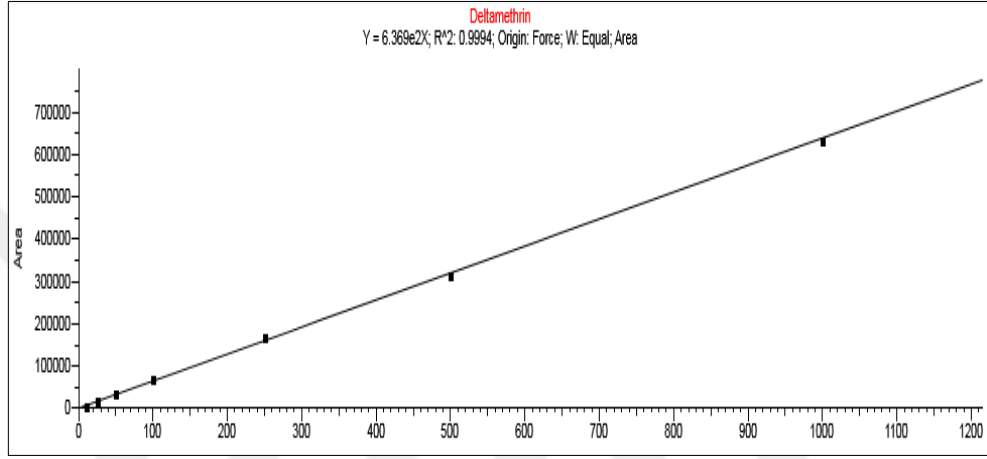
Şekil 3.2: Katı faz zenginleştirme metodu akış diyagramı.



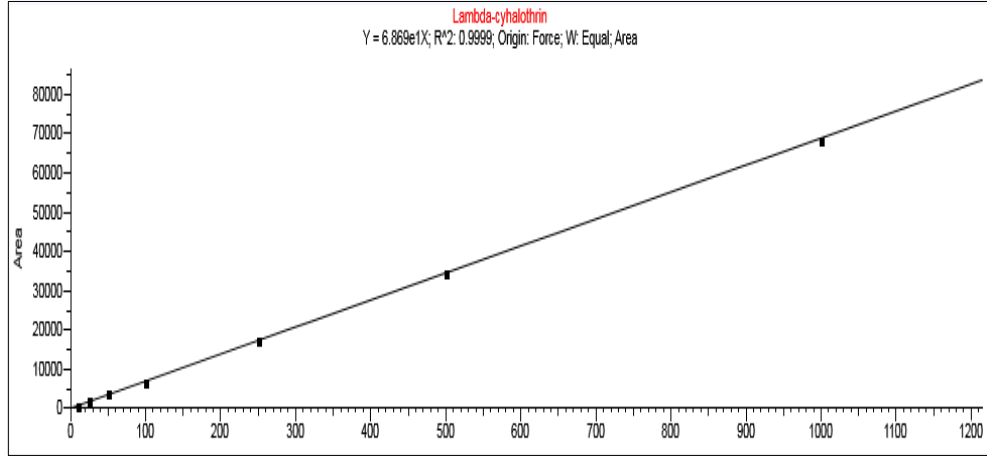
Şekil 3.3: Katı faz zenginleştirme düzeneği.

3.5.3. Zenginleştirme Metodunun Kalibrasyonu ve Geri Kazanımı

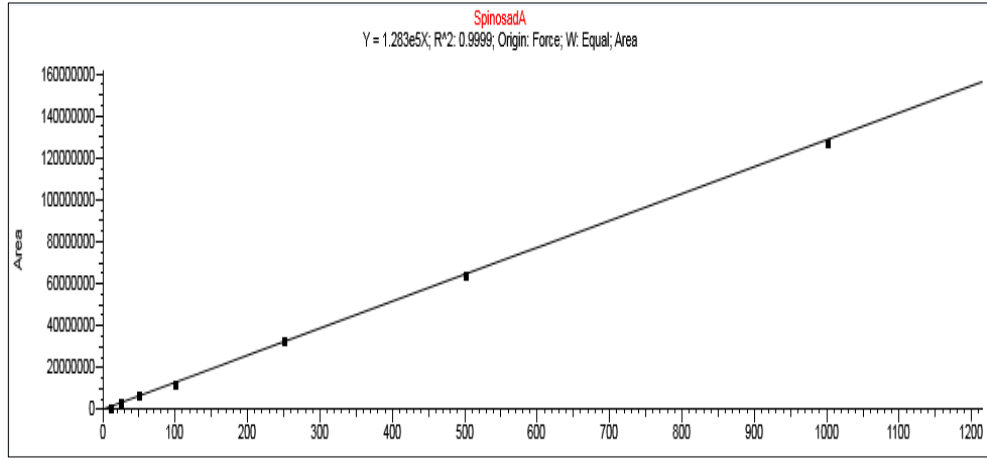
Zenginleştirme metodunun standart solüsyonlara göre kalibre edilmesi ve her bileşik için geri kazanım oranlarının tanımlanması, hedef bileşiklerin belirlenmesi için çok önemlidir. Kalibrasyon çalışmalarında 10, 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 ng/L olmak üzere 7 kalibrasyon noktası kullanılmaktadır. Her bileşik için kalibrasyon eğrisi aşağıdaki şekillerde verilmiştir (Şekil 3.4'dan Şekil 3.8'a).



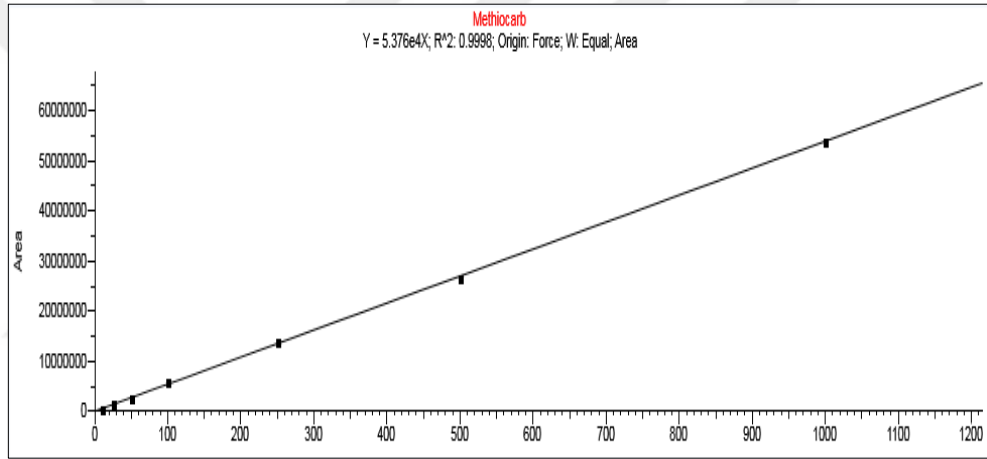
Şekil 3.4: Deltamethrin için kalibrasyon eğrisi.



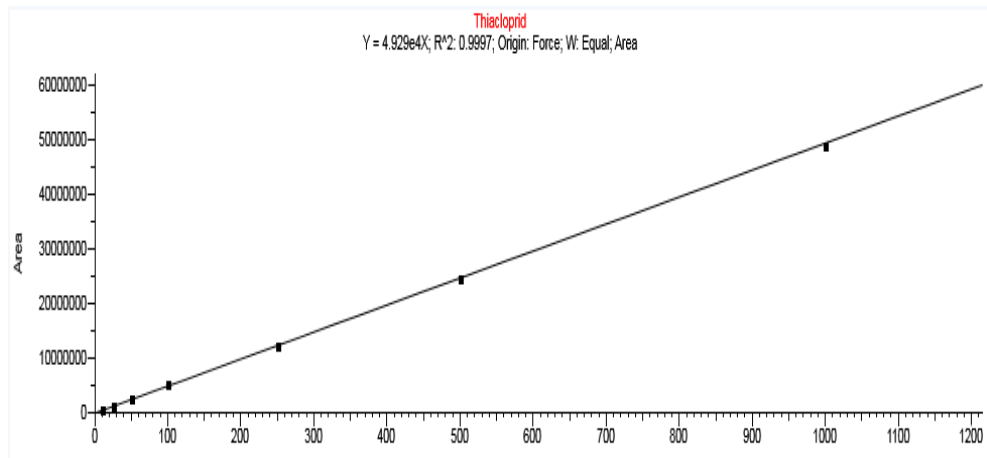
Şekil 3.5: Lambda Cyhalothrin için kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.6: *Spinosad A* için kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.7: *Methiocarb* için kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.8: *Thiocloprid* için kalibrasyon eğrisi.

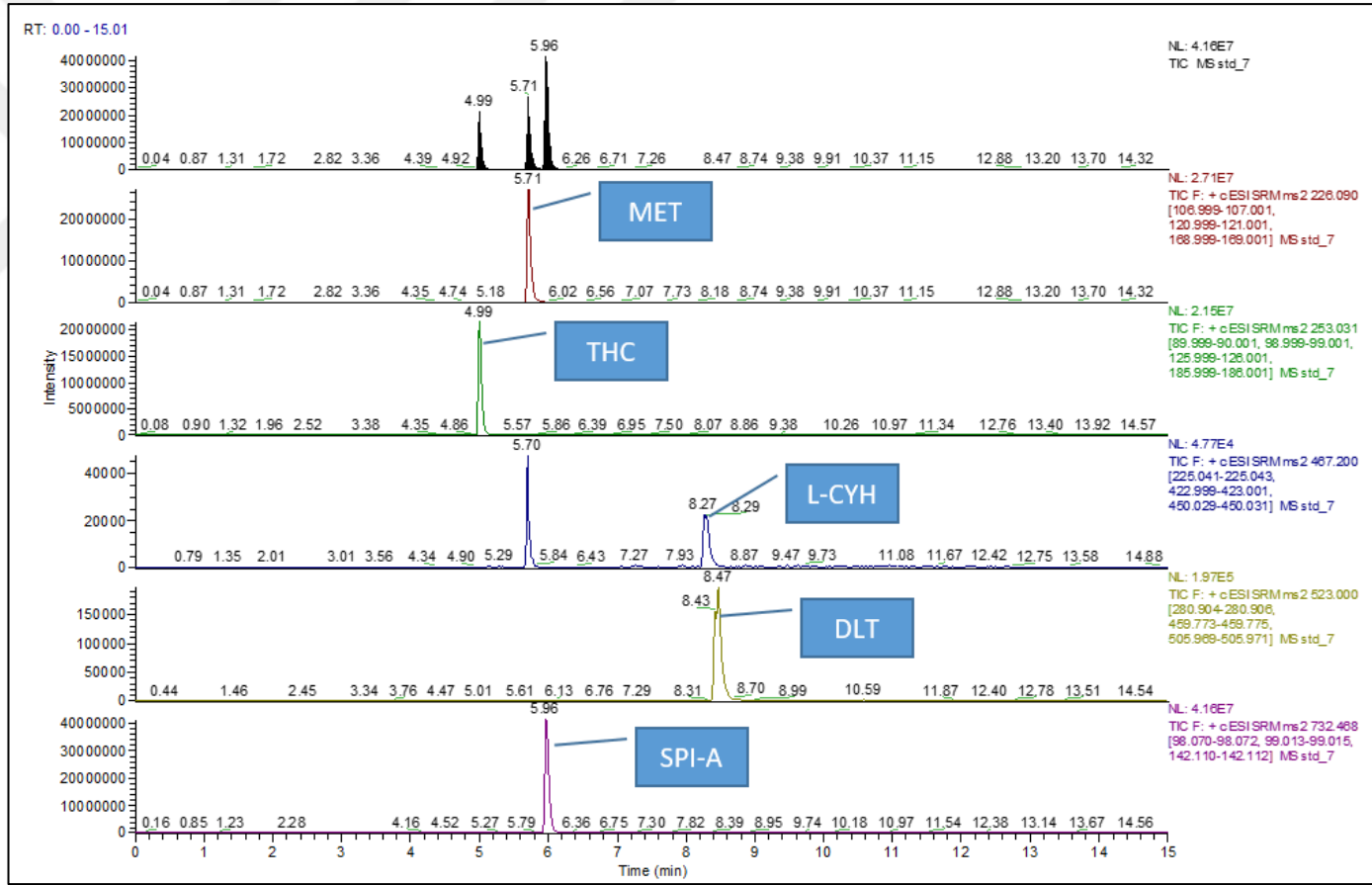
Geri kazanım oranlarını bulmak için 1000 ppt konsantrasyonda standart bir çözelti hazırlandı ve numunelere uygulanan ekstraksiyon prosedürlerinin aynısı uygulandı böylece geri kazanım oranları hesaplandı. Geri kazanım oranı çalışması sonuçlarına göre, her bir hedef bileşik için geri kazanım oranları %30 ile %90 arasında değişmektedir.

3.5.4. Numunelerin Analizi

Hedef bileşiklerin analizi için ikili (tandem) kütleli Ultra Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (UHPLC-MS/MS) cihazı kullanılmış ve hedef bileşiklerin analiz edilebilmesi için yukarıdaki bölümlerde anlatılan ön hazırlıklar yürütülmüştür. UHPLC-MS/MS için çalışma koşulları Tablo 3.9'da verilmiştir. Ayrıca, LC-MS/MS'de hedef bileşikler için gözlenen bileşik özelindeki pikler Şekil 3.9'da gösterilmektedir.

Tablo 3.8: UHPLC-MS/MS çalışma şartları.

Marka	Thermo Fisher Scientific Ultimate 3000 UHPLC Systems
Analytical coloumn	Thermo Fisher Phenil Hexil
Coloumn temperature	40 °C
Injection volume	25 µL
Run time	15 min.
Flowrate	0.3 mL/min
Mobile phase A	Ultra Saf Su + %0.1 Formik Asit
Mobile phase B	Methanol
Ion source type	H-ESI
Polarity	Positive
Spray voltage	Static
Positive ion voltage	3500 V
Negative ion voltage	2500 V
Ion transfer tube temperature	300 °C
Vaporizer temperature	350 °C
Collision-induced dissociation (CID) gas	1.5 mTorr



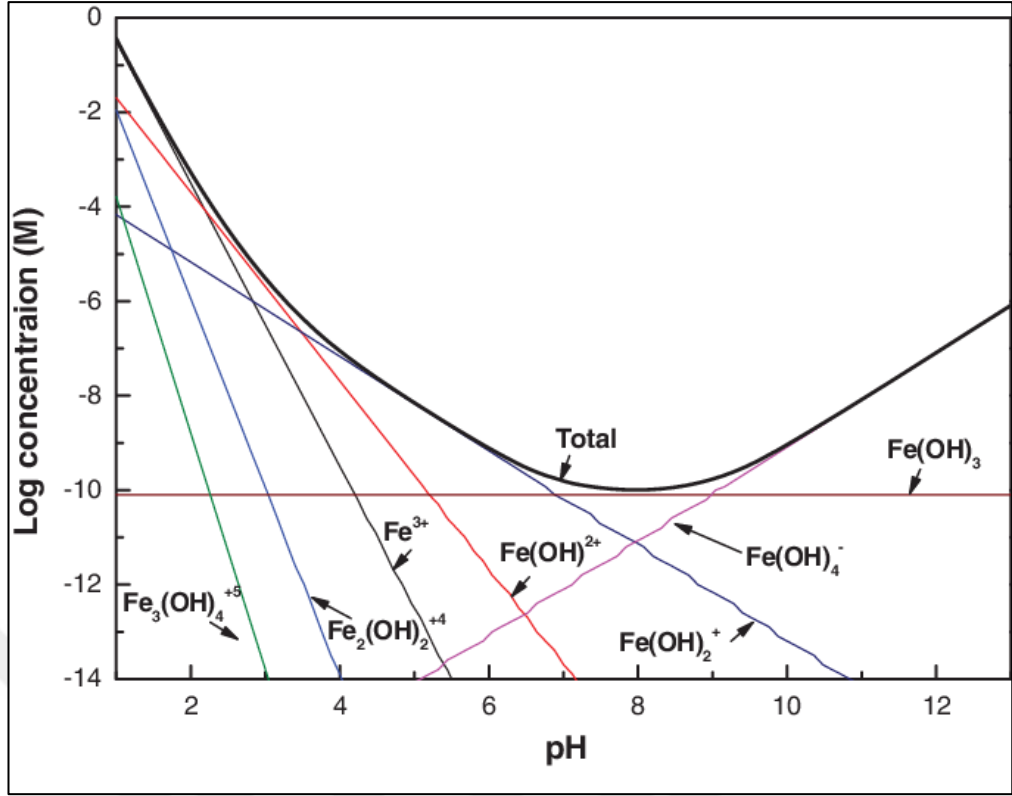
Şekil 3.9: LC-MS/MS’de gözlemlenen hedef bileşiklerin pikleri.

4. SONUÇ ve TARTIŞMA

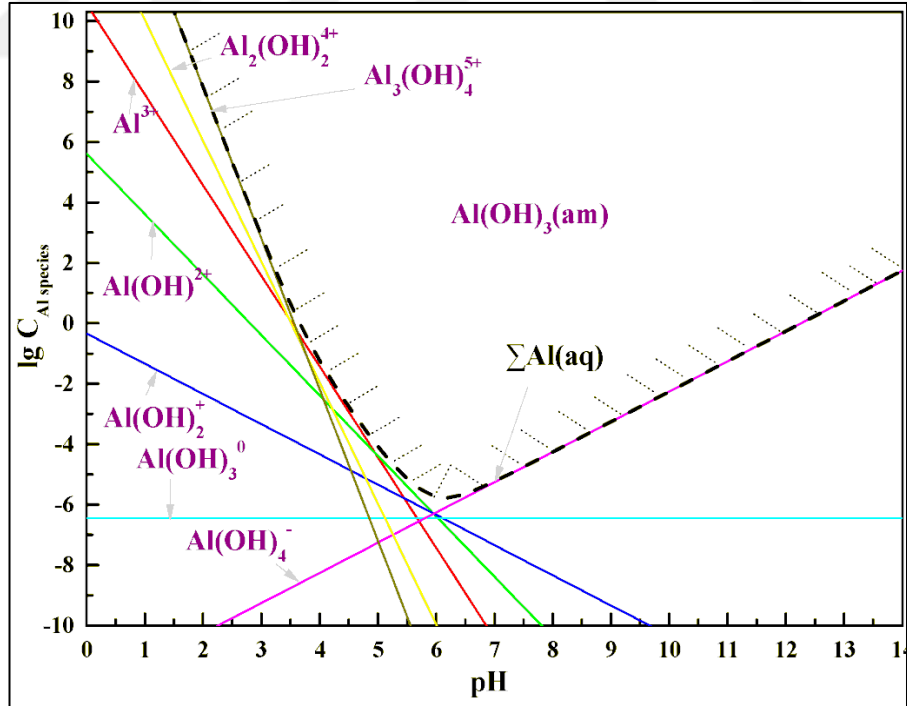
Bu tez çalışmasında, yüzeysel su numunelerini temsil etmek üzere şebeke suyu ile hazırlanan 1000 ng/L'lik karışık pestisit çözeltisi kullanılmıştır. Hedef bileşiklerin giderimini etkileyen pH, akım yoğunluğu, elektroliz süresi, elektrot tipi, ve elektrotların yerleşimi gibi farklı işletme parametreleri incelenmiştir. İlk olarak pH deneyleri yürütülmüş ve giderim etkinliği açısından en iyi sonuç veren pH değeri, takip eden parametrelerin araştırıldığı deneylerin sabit pH değeri olarak belirlenmiştir. Ardından diğer parametreler sırasıyla değişken olarak alınmış, en yüksek giderim verimlerinin elde edildiği parametre değeri yine takip eden deneylerde sabit tutulmuştur. Aşağıdaki bölümlerde, parametrelerin her biri ve pestisit giderme verimlerine etkilerinin sonuçları verilmiştir.

4.1. Pestisit Gideriminde pH Değerinin Etkisi

Fe ve Al elektrotların sulu fazda çözünmesi ve baskın hidroksit türü kuvvetli bir şekilde pH'a bağlı olduğundan, öncelikle pH deneyleri gerçekleştirilmiştir. Aşağıda verilen şekillerde, sırasıyla pH'a bağlı olarak demir ve alüminyumun çökelme türleri görülmektedir (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2) [45], [46].



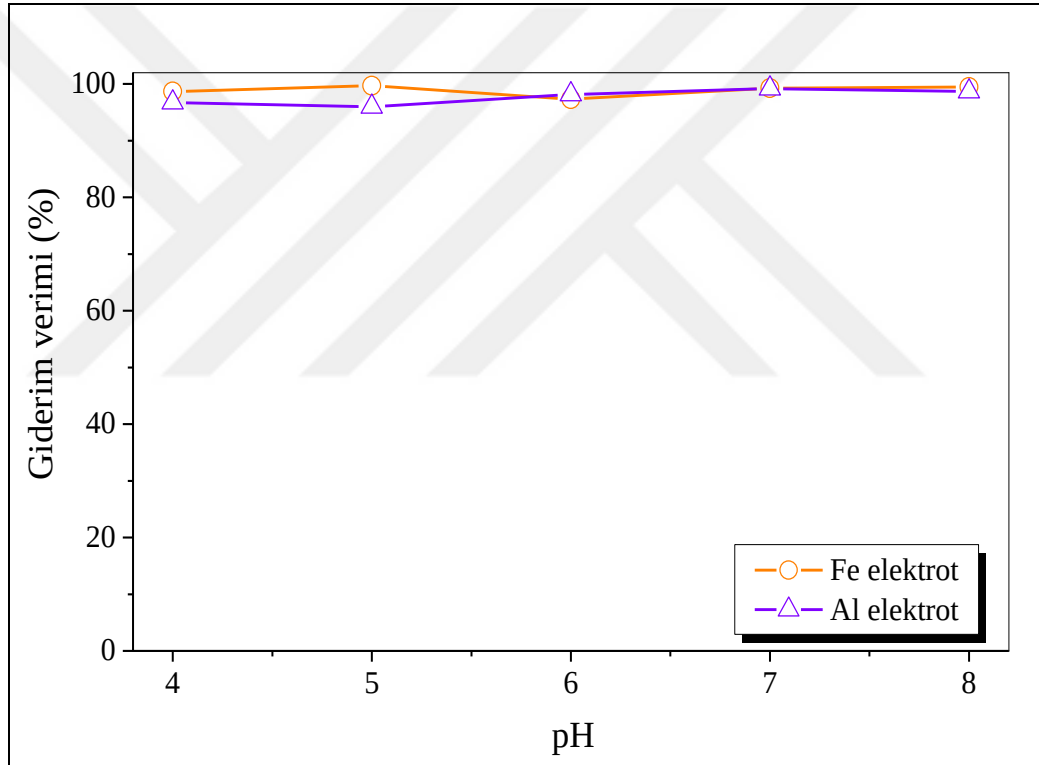
Şekil 4.1: pH değerine bağlı Fe çöktürme ürünleri.



Şekil 4.2: pH değerine bağlı Al çöktürme ürünleri.

pH deneyinden sonra hedef bileşiklerin giderim oranları açısından en iyi sonuç veren pH değerine göre akım yoğunluğu deneyleri yapılmıştır. Takip eden elektroliz süresi deneyleri için de akım yoğunluğu deneylerinin sonuçları kullanılmış ve sonunda bu bileşiklerin uzaklaştırılması için optimum parametreler ve deney koşulları belirlenmiştir.

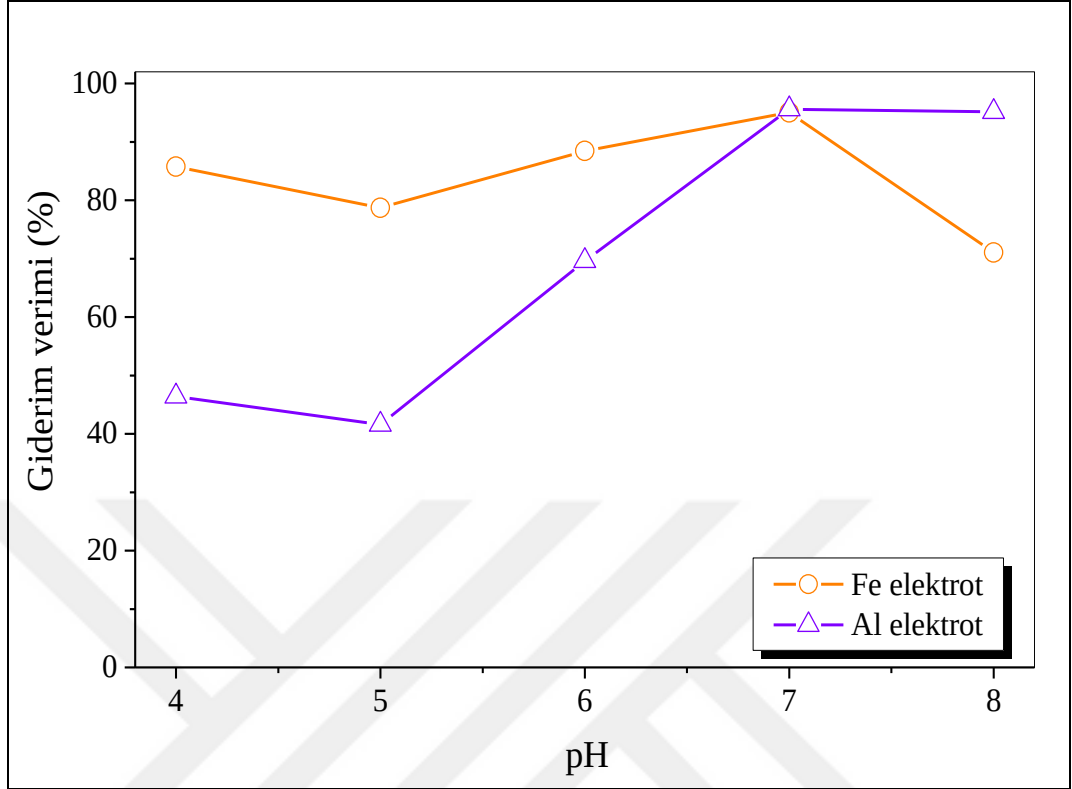
Her iki elektrot materyalinde de pH deneyleri için 4, 5, 6, 7 ve 8 gibi geniş bir pH değeri aralığı incelenmiştir. pH deneylerinde akım yoğunluğu 20 A/m²'ye karşılık gelen 0,09 A akım değerinde sabit tutulmuş ve reaksiyon süresi literatürdeki çalışmalarla uyumlu olarak 20 dakika olarak ayarlanmıştır. Her bileşik için uzaklaştırma verimliliği açısından pH deneylerinin sonuçları aşağıda Şekil 4.3 ile Şekil 4.7'de verilmektedir.



Şekil 4.3: *Deltamethrin* gideriminde pH değerinin etkisi.

Yukarıdaki grafikte görüldüğü gibi *Deltamethrin* aktif maddesi, geniş bir pH aralığında ve iki farklı elektrot malzemesinde de verimli bir şekilde giderilebilmektedir. Minimum giderim verimi %95.95 olarak pH 5 değerinde ve Al elektrot ile gerçekleşmiş olup. En yüksek verim ise %99.67 ile pH 5 değerinde Fe elektrot ile gerçekleşmiştir. Sonuç olarak *Deltamethrin* aktif maddesinin

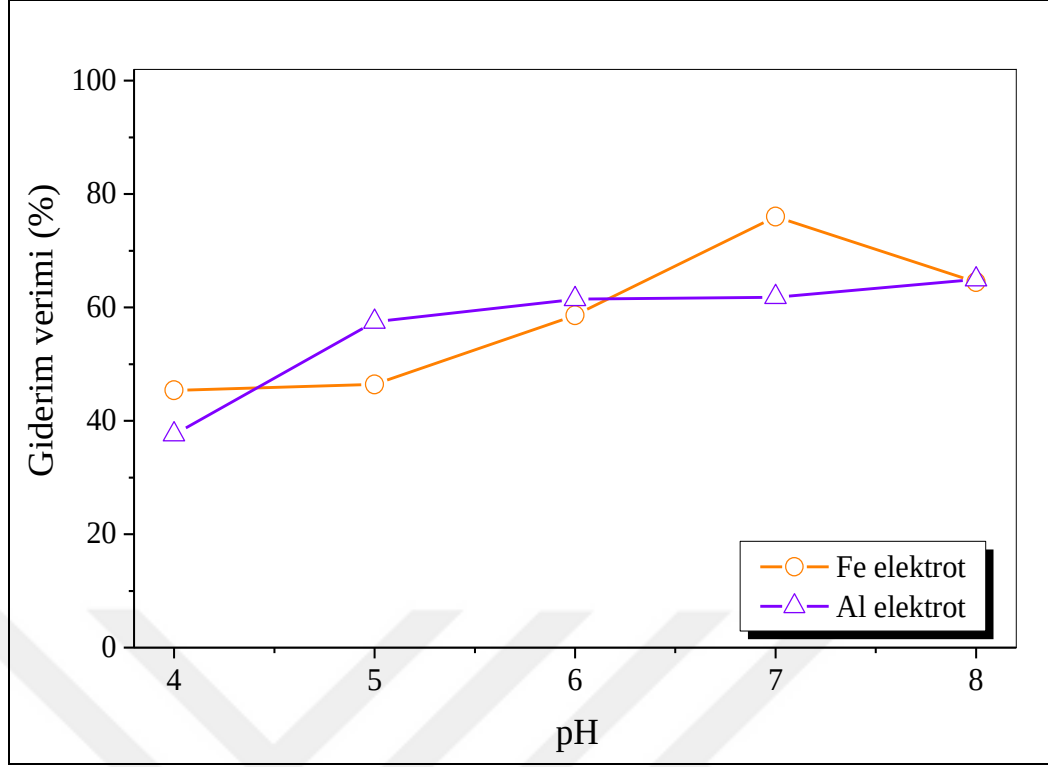
elektrokoagülasyon yöntemi ile geniş bir pH aralığında verimli giderimi sağlanabilmektedir.



Şekil 4.4: *Lambda-cyhalothrin* gideriminde pH değerinin etkisi.

Lambda – cyhalothrin gideriminde Fe elektrotlar ele alındığında pH 4 – 8 değerleri arasında %71.06 - %95.04 aralığında giderim verimi ortaya çıkmıştır. En düşük ve en yüksek giderim verimliliği sırasıyla pH 8 ve pH 7 değerlerinde, %71.06 ve %95.04 ile gerçekleştiği analiz edilmiştir.

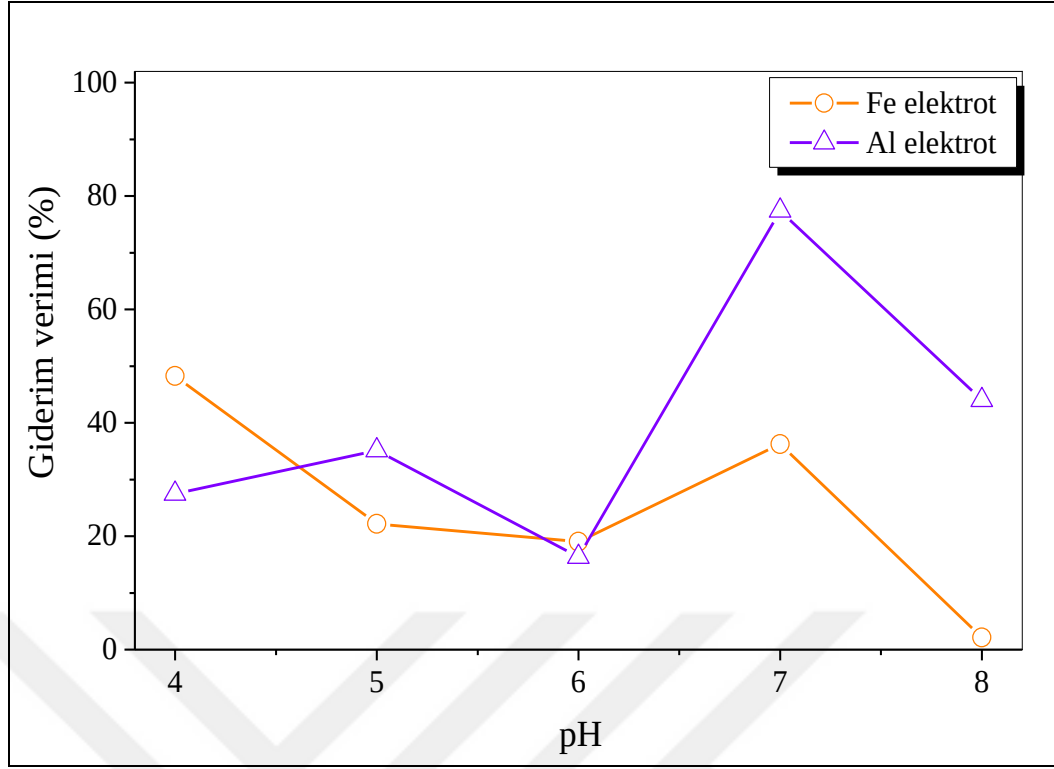
Al elektrotlar incelendiğinde en düşük ve en yüksek giderim verimleri sırasıyla pH 5 ile pH 7 değerlerinde gerçekleşmiş olup, en düşük giderim verimi %41.6 en yüksek giderim verimi ise %95.62'dir. Al elektrodunun Fe elektroduna göre bu madde özelinde pH değerinden daha fazla etkilendiği görülmektedir.



Şekil 4.5: *Spinosad A* gideriminde pH değerinin etkisi.

Şekil incelendiğinde *Spinosad A* aktif bileşiğinin daha önce bahsedilen iki pestiside oranla giderim veriminin düşük kaldığı gözlemlenmiştir. Fe elektrot ile yapılan çalışmalar incelendiğinde, pH 4 ve pH 8 değerleri arasında yapılan çalışmalarda en düşük ve en yüksek giderim verimi sırasıyla pH 4 ve pH 7 değerlerinde gözlemlenmiş olup %43.37 ve %76.01 verimle giderim gerçekleştiği görülmüştür.

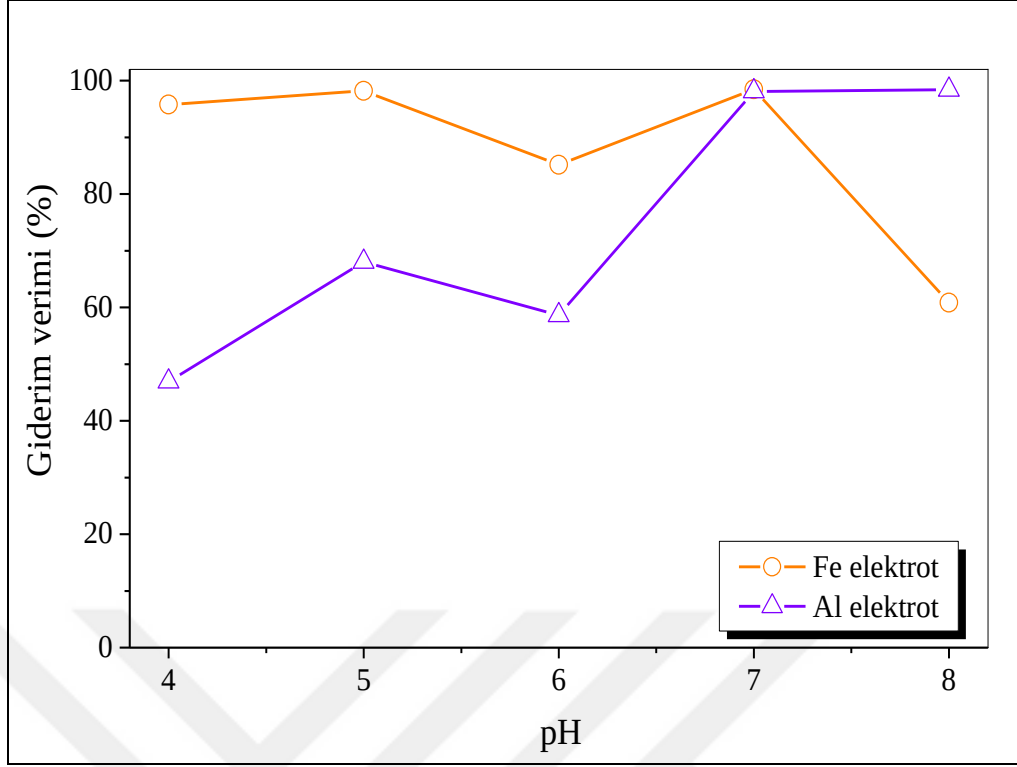
Al elektrot ile yapılan çalışmalar göz önüne alındığında ise en yüksek giderim veriminin %64.09 ile pH 8 değerinde görüldüğü, en düşük giderim veriminin ise Fe elektrotlarda olduğu gibi % 37.61 ile pH 4 değerinde olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.6: *Thiachloprid* gideriminde pH değerinin etkisi.

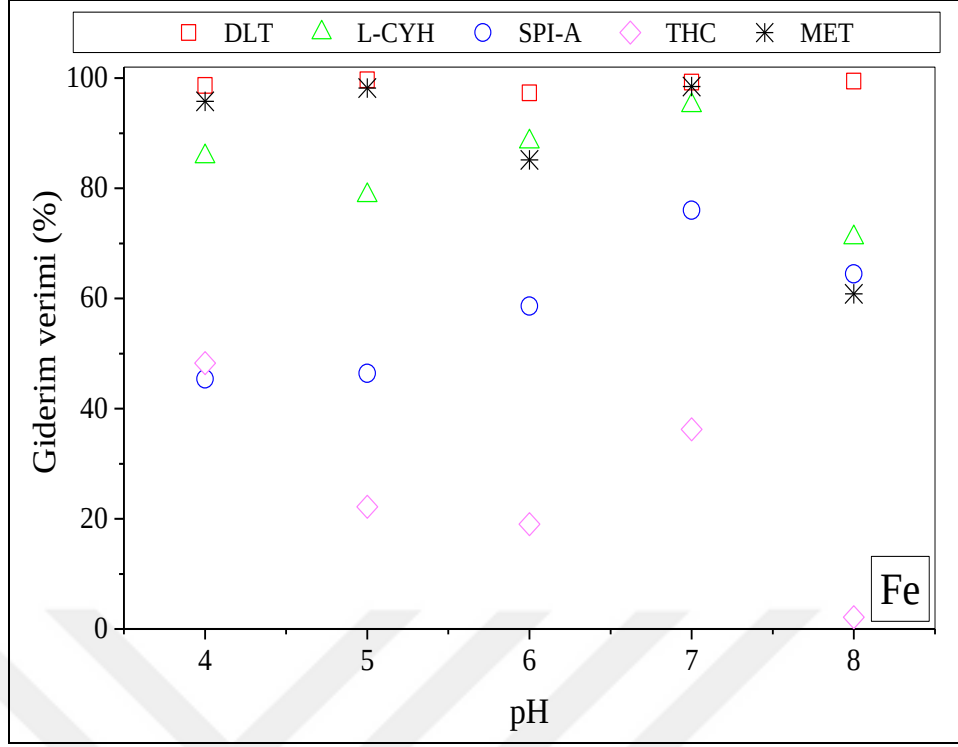
Thiachloprid aktifinin giderimi için en yüksek verim Al elektrot kullanımı ile pH 7 değerinde gözlemlenmiştir. Al elektrot kullanımında en yüksek giderim verimi pH 7 değerinde %77.43 olarak analiz edilmiştir, en düşük giderim ise %16.35 ile pH 6 değerinde gözlemlenmiştir. Al elektrot kullanımında pH 6 değerinden pH 7 değerine büyük bir verim artışı görülürken pH 8 değerinde yine verimde bir düşüş görülmüştür. Bu durum, beklendiği gibi bazik pH değerlerinde ortamda Al(OH)_3 flokları yerine iyon olarak bulunan pozitif yüklü alüminyum hidroksit bileşikleriyle açıklanabilir [47].

Fe elektrot kullanımında ise en yüksek verim pH 4 değerinde %48.25 olarak analiz edilmiştir. En düşük verim ise pH 8 değerinde %2.14 olarak ölçülmüştür.

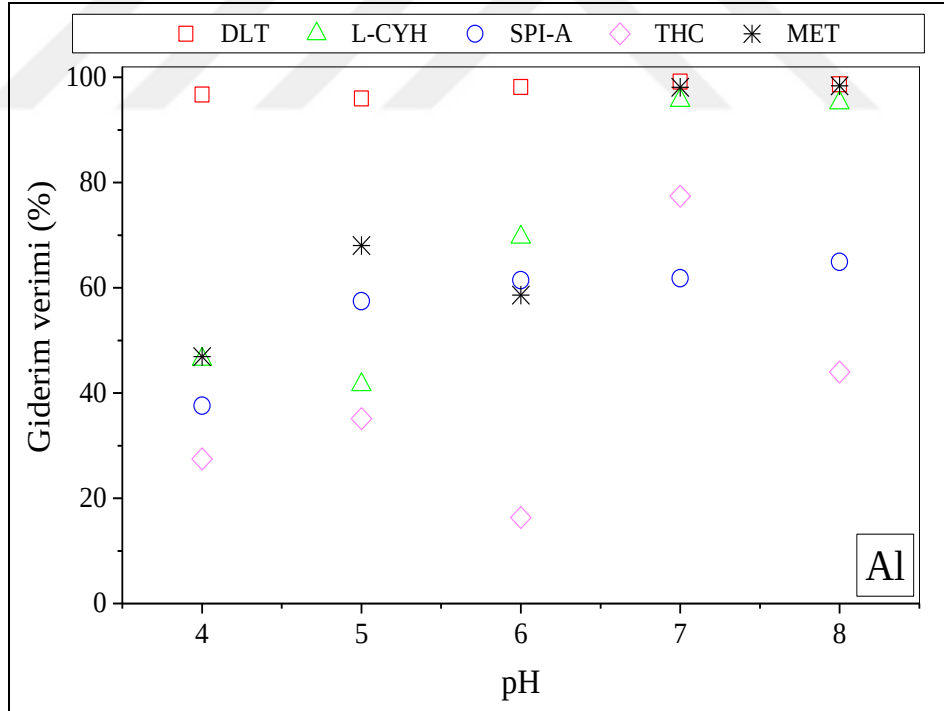


Şekil 4.7: *Methiocarb* gideriminde pH değerinin etkisi.

Şekilde görüldüğü üzere Fe elektrot kullanımında %98.48 ile pH 7 değerinde görülürken en düşük verim ise % 60.84 ile pH 8 değerinde görülmektedir. Al elektrodunun ise giderim verimleri çalışılan pH aralıklarında daha yüksek değerler sunmaktadır. Al elektrot için en düşük giderim verimi pH 4 değerinde %46.92 olarak hesap edilirken, en yüksek giderim verimi ise pH 8 değerinde %98.37 olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 4.8: pH değerinin Fe elektrot verimi üzerindeki etkisi.



Şekil 4.9: pH değerinin Al elektrot verimi üzerindeki etkisi.

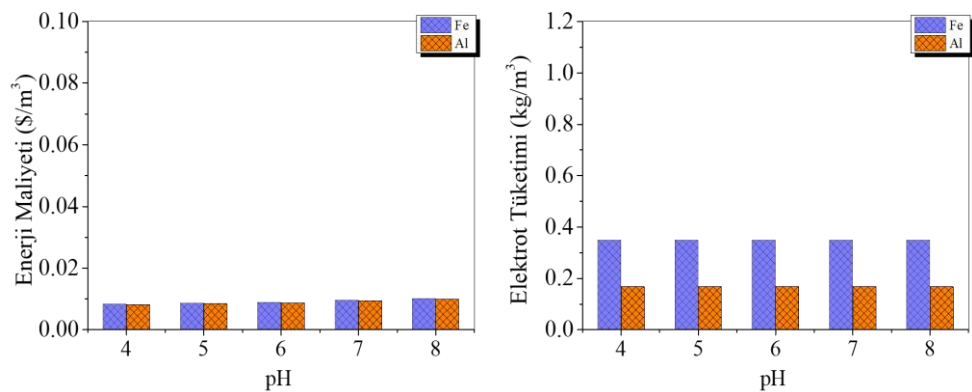
Tablo 4.1: Fe elektrot çifti kullanılarak yapılan çalışmalarda pH değerinin giderim verimine (%) etkisi.

pH	DLT	L-CYH	SPI-A	THC	MET
4	98.65	85.76	45.37	48.25	95.80
5	99.67	78.73	46.40	22.19	98.21
6	97.32	88.43	58.59	19.02	85.18
7	99.27	95.04	76.01	36.25	98.48
8	99.44	71.06	64.45	2.14	60.84

Tablo 4.2: Al elektrot çifti kullanılarak yapılan çalışmalarda pH değerinin giderim verimine (%) etkisi.

pH	DLT	L-CYH	SPI-A	THC	MET
4	96.73	46.40	37.61	27.46	46.92
5	95.95	41.60	57.45	35.11	68.05
6	98.14	69.63	61.43	16.35	58.62
7	99.15	95.62	61.80	77.43	98.10
8	98.66	95.12	64.90	44.00	98.37

Özet olarak yukarıdaki iki tablo ve iki şekil sunulmuştur. Sonuç olarak, her iki elektrot türü için pH değeri hemen hemen tüm bileşikler için en yüksek giderim verimlerinin elde edildiği 7 olarak seçilmiştir. Deneylerin bu noktasından itibaren giriş suyunun pH başlangıç değeri 7 olarak ayarlanmıştır.

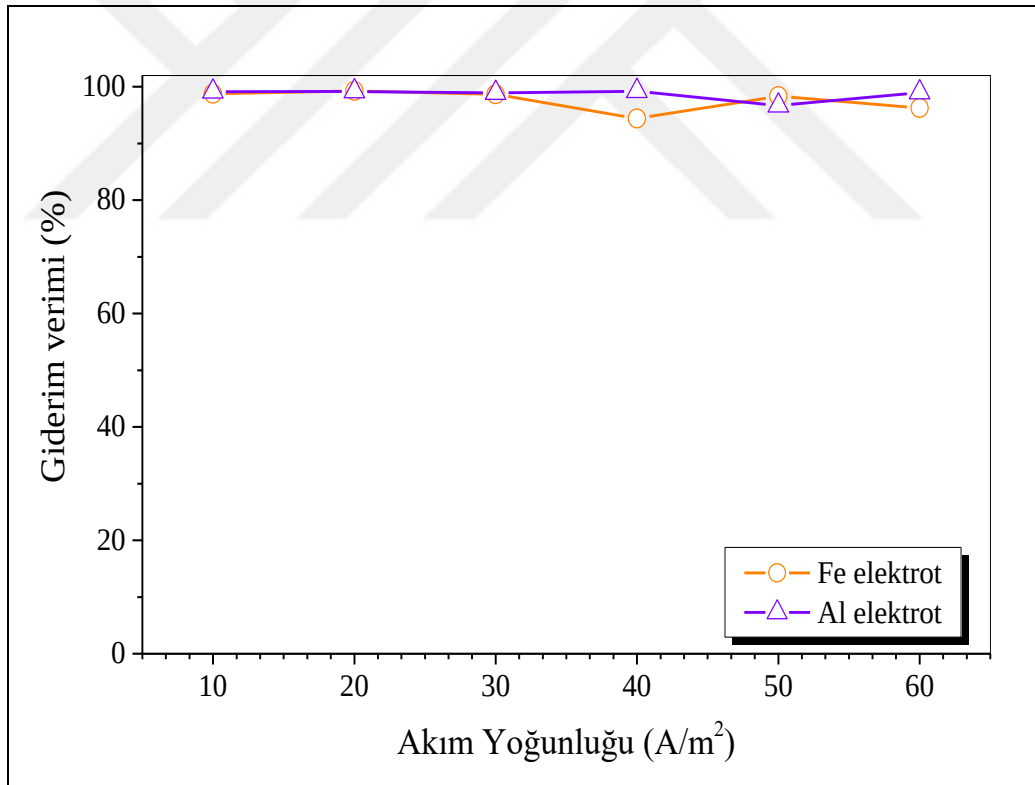


Şekil 4.10: pH değerinin enerji maliyeti ve elektrot tüketimindeki etkisi.

Çalışılan pH değerleri üzerinde yapılan incelemeler ve hesaplamalara göre enerji maliyetleri pH değeri artışına göre bir fark oluşturmamaktadır aynı şekilde elektrot tüketiminde de pH değerine bağlı bir değişim gözlenmemiştir. Fe elektrot çiftinin Al elector çiftine göre daha çok tüketildiği görülmektedir.

4.2. Pestisit Gideriminde Akım Yoğunluğunun Etkisi

Akım yoğunluğu, elektrokoagülasyon süreçlerinde önemli bir rol oynar çünkü elektrokoagülasyon, çözelti içindeki akımın bir sonucu olarak elektrolit çözeltisindeki iyonların hareketine dayanmaktadır Akım yoğunluğunun hedef bileşiklerin giderimi üzerindeki etkisini araştırmak için 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 A/m² olmak üzere altı farklı akım yoğunluğu test edilmiştir. Aşağıda verilen şekillerde, akım yoğunluğu deneylerinin sonuçları görülebilir (Şekil 4.10'den Şekil 4.14'e).

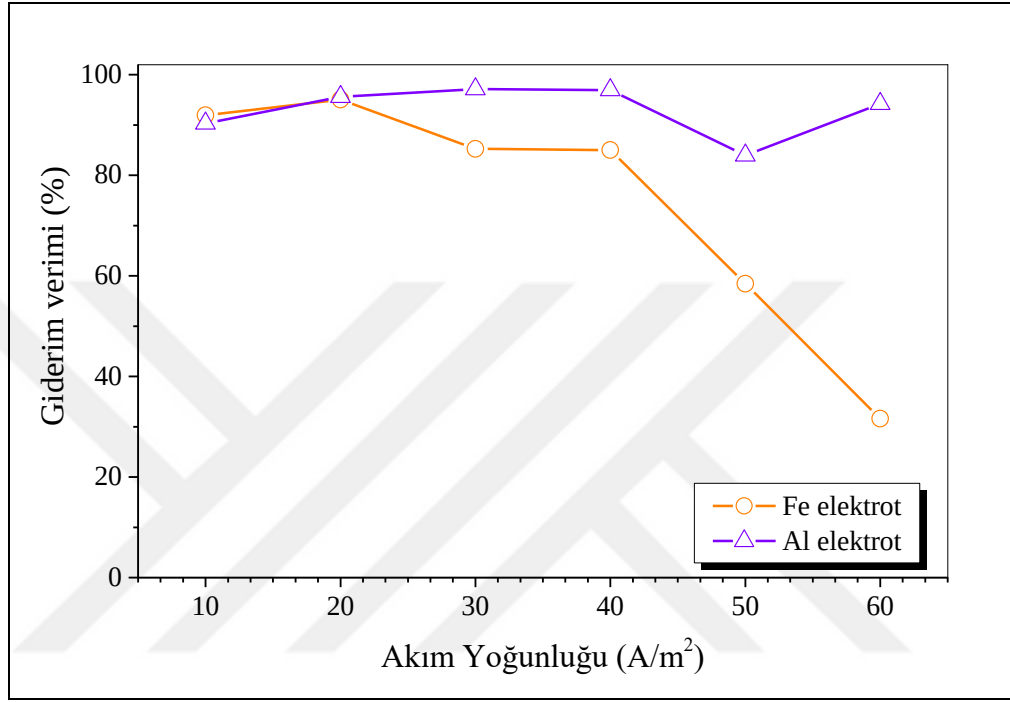


Şekil 4.11: *Deltamethrin* gideriminde akım yoğunluğunun etkisi.

Yukarıdaki şekilde belirtildiği gibi *Deltamethrin* aktif maddesi, geniş bir akım yoğunluğu aralığında ve iki farklı elektrot malzemesinde de verimli bir şekilde giderilebilmektedir. Fe elektrot kullanımında en yüksek giderim, 10 A/m² akım

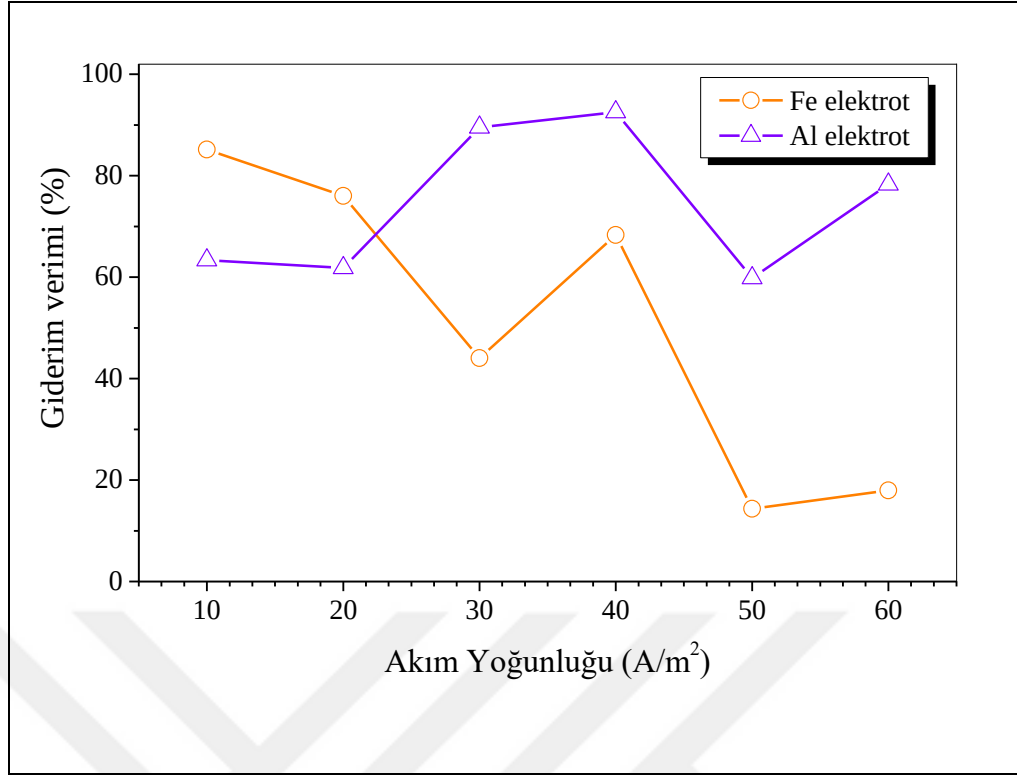
yoğunluğunda %98.77 verim ile gerçekleşmektedir. En düşük verim ise %94.37 ile 40 A/m² akım yoğunluğunda gerçekleşmiştir.

Al elektrot ile yapılan çalışmalarda ise en yüksek verimlilik %99.21 ile 40 A/m² akım yoğunluğunda gerçekleşmiş olup en düşük giderim verimliliği ise % 96.68 ile 50 A/m² akım yoğunluğunda gerçekleşir.



Şekil 4.12: *Lambda-cyhalothrin* gideriminde akım yoğunluğunun etkisi.

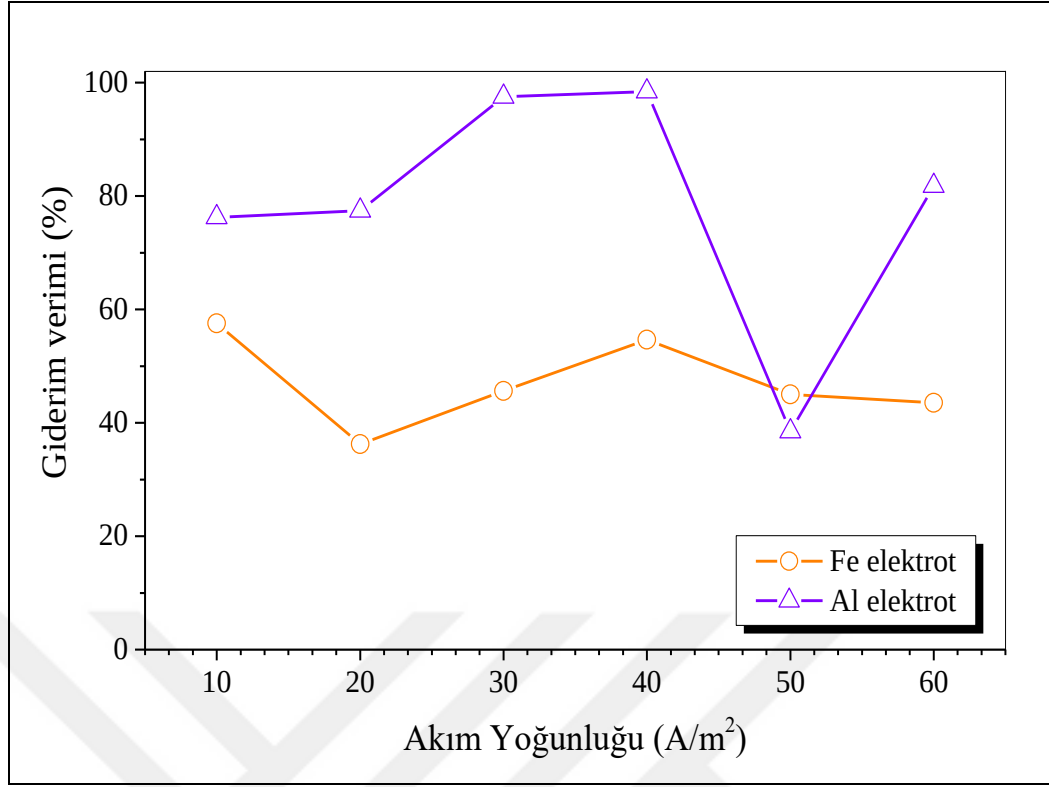
Lambda cyhalothrin aktif maddesi için, Fe elektrot ile yapılan çalışmalarda en yüksek giderim verimi %95.04 ile 20 A/m² akım yoğunluğunda elde edilmiş olup yoğunluk arttıkça verimde düşüş gözlenmiştir. Bu durum, doğru akım (DC) güç kaynağı ile işletilen elektrokoagülasyon prosesinde, akım yoğunluğunun artmasına bağlı olarak hem anodik pasifizasyon hem de katodik polarizasyona bağlı olarak kirlетici gideriminin zamanla artmadığı hatta düşebildiği sonucuyla ilişkilendirilebilir [47, 48]. En düşük giderim verimi 60 A/m² akım yoğunluğunda %31.6 olarak gözlemlenmiştir. Al elektrot ile yapılan giderim çalışmalarında ise daha stabil giderim verimleri gözlemlenmiş olup giderim açısından en verimli akım yoğunluğu %97.12 ile 30 A/m² akım yoğunluğu olduğu analiz edilmiştir. Al elektrot ile yapılan çalışmalarda en düşük giderim verimi ise 50 A/m² akım yoğunluğunda ortaya çıkmıştır, giderim verimi %83.94'tür.



Şekil 4.13: *Spinosad A* gideriminde akım yoğunluğunun etkisi.

Yukarıdaki şekilde belirtildiği üzere *Spinosad A* aktif maddesi için Fe elektrot ile yapılan çalışmalarda en yüksek giderim verimine 10 A/m² akım yoğunluğunda ulaşılmıştır, verim ise %85.15'tir. *Spinosad A* bileşiği akım yoğunluğunun artmasıyla Fe elektrotunun giderim performansının düştüğü gözlemlenmiştir. Bu doğrultuda en düşük giderim verimi %14.32 ile 50 A/m² değerinde açığa çıkmıştır.

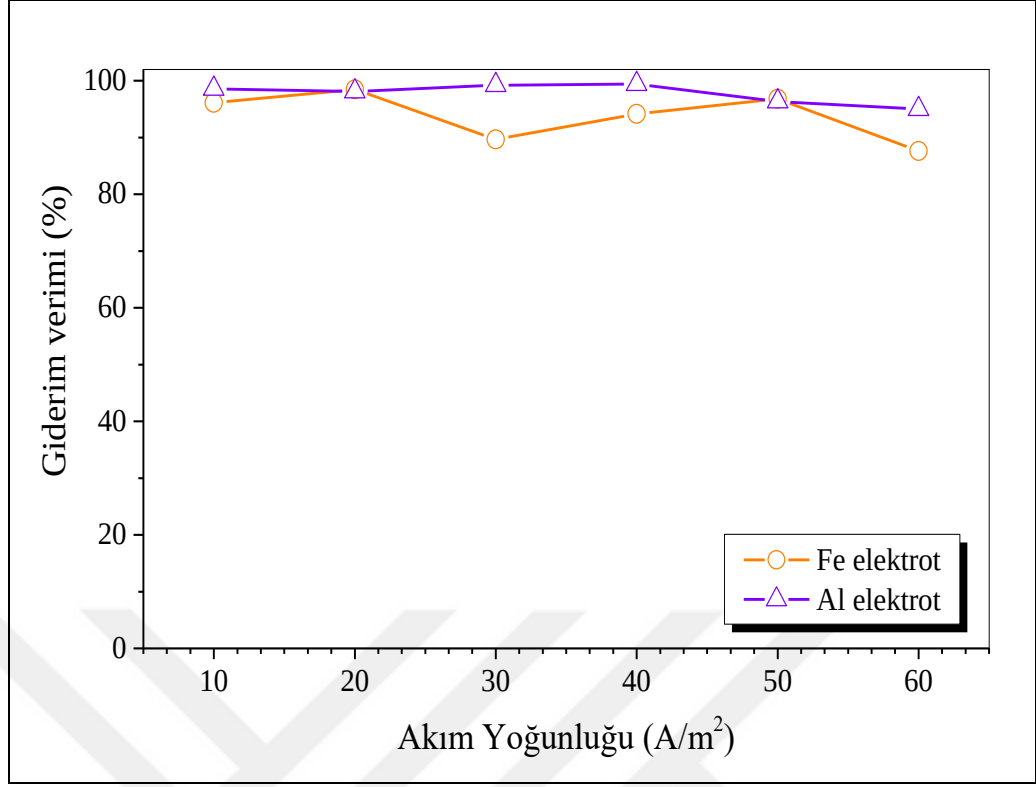
Al elektrotu ile yapılan çalışmalarda Fe elektrotuna nispeten giderim verimlerinin daha dar bir bantta bulunduğu tespit edilmiştir. Al elektrotu ile yapılan çalışmalarda en yüksek giderim verimliliği %92.52 ile 40 A/m² değerinde analiz edilirken en düşük giderim verimi ise %59.84 ile 50 A/m² akım yoğunluğunda gözlemlenmiştir.



Şekil 4.14: *Thiachloprid* gideriminde akım yoğunluğunun etkisi.

Thiachloprid aktif maddesinin giderimi, Al elektrot ile yapılan çalışmalarda bir çok akım yoğunluğunda Fe elektrotuna göre daha verimli olduğu gözlemlenmiştir. Al elektrot ile yapılan çalışmalarda en yüksek verim %98.41 ile 40 A/m² akım yoğunluğunda gözlemlenmiştir. En düşük verim ise %38.47 ile 50 A/m² değerinde gözlemlenmiştir. Fakat 60 A/m² akım yoğunluğunda giderim verimi tekrardan %81.76 değerine yükselmiştir.

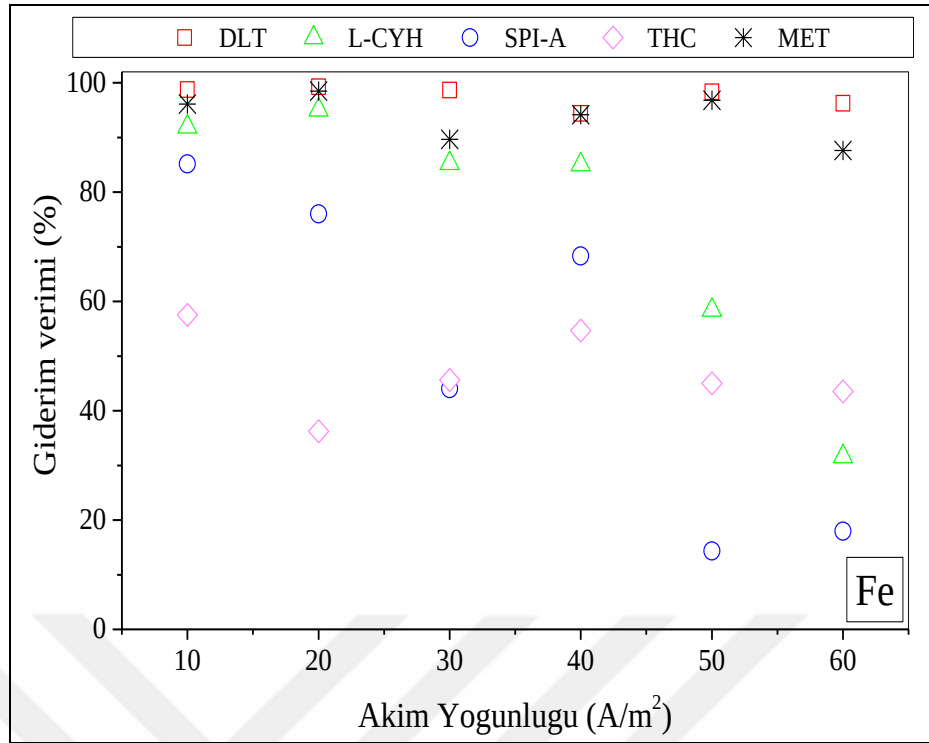
Fe elektrot ile yapılan çalışmalarda ise en yüksek giderim verimi %57.55 ile 10 A/m² akım yoğunluğunda gerçekleşmiş olup en düşük giderim ise %36.25 ile 20 A/m² akım yoğunluğunda gözlemlenmiştir.



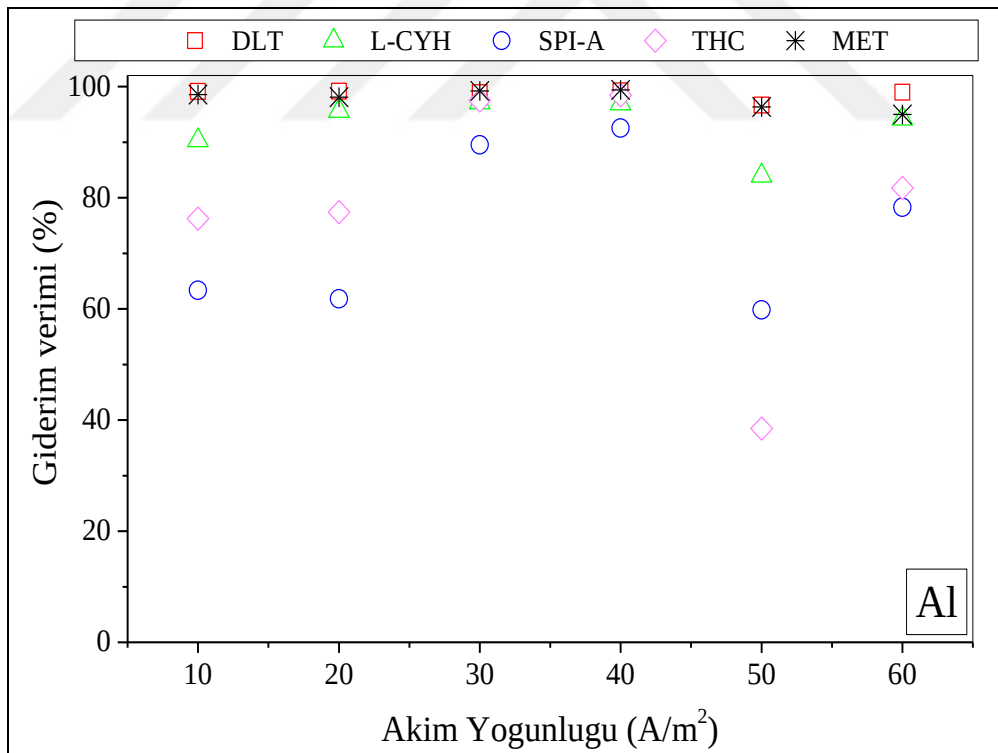
Şekil 4.15: *Methiocarb* gideriminde akım yoğunluğunun etkisi.

Methiocarb için Al elektrot ile yapılan çalışmalarda en yüksek ve en düşük giderim verimleri sırası ile %99.4 ve %94.99 olarak hesaplanmış olup bu giderim verimleri 40 A/m² ve 60 A/m² akım yoğunluklarında ortaya çıkmıştır.

Fe elektrotları ile yapılan çalışmalarda ise en yüksek verim %98.48 ile 20 A/m² akım yoğunluğunda gözlemlenmiştir. En düşük verim ise %87.6 ile 60 A/m² akım yoğunluğunda elde edilmiştir.



Şekil 4.16: Akım yoğunluğunun Fe elektrot verimi üzerindeki etkisi.



Şekil 4.17: Akım yoğunluğunun Al elektrot verimi üzerindeki etkisi.

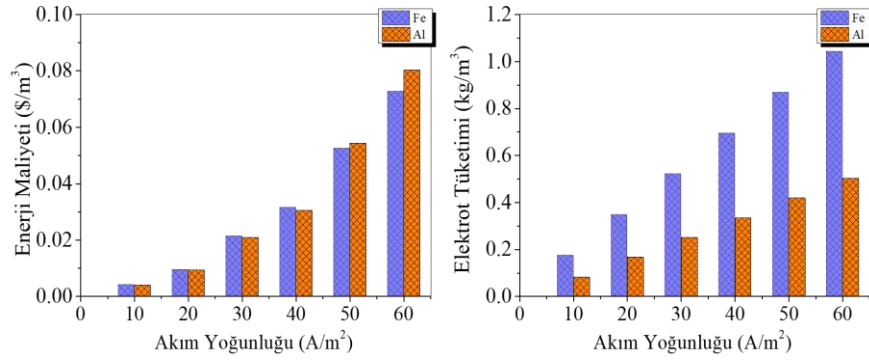
Tablo 4.3: Fe elektrot çifti kullanılarak yapılan çalışmalarda akım yoğunluğunun giderim verimine (%) etkisi.

Akım Yoğunluğu (A/m ²)	DLT	L-CYH	SPI-A	THC	MET
10	98.77	91.94	85.15	57.55	96.10
20	99.27	95.04	76.01	36.25	98.48
30	98.67	85.25	44.06	45.61	89.64
40	94.37	85.02	68.30	54.68	94.17
50	98.32	58.40	14.32	45.01	96.79
60	96.22	31.60	17.94	43.54	87.60

Tablo 4.4: Al elektrot çifti kullanılarak yapılan çalışmalarda akım yoğunluğunun giderim verimine (%) etkisi.

Akım Yoğunluğu (A/m ²)	DLT	L-CYH	SPI-A	THC	MET
10	99.15	90.30	63.35	76.24	98.55
20	99.15	95.62	61.80	77.43	98.10
30	98.90	97.12	89.50	97.51	99.22
40	99.21	96.92	92.52	98.41	99.40
50	96.68	83.94	59.84	38.47	96.32
60	98.96	94.23	78.30	81.76	94.99

Özet olarak yukarıdaki iki tablo ve iki şekil verilmiştir. Fe elektrotunun özet grafiği gözden geçirildiğinde 10 A/m² akım yoğunluğunda giderim verimlerinin en yüksek seviyeye ve birbirlerine yakın olduğu görülmüştür. Aynı şekilde Al elektrotu ile yapılan çalışmaların özet grafiğine bakıldığında 40 A/m² akım yoğunluğunda yapılan çalışmaların hem verim olarak en üst seviyelerde yer aldığı hem de her maddenin birbirine daha yakın konumda bulunduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak çalışmaların sonraki aşamalarında Fe elektrot ile yapılan çalışmalarda 10 A/m² akım yoğunluğu, Al elektrot ile yapılan çalışmalarda ise 40 A/m² akım yoğunluğu tercih edilecektir.

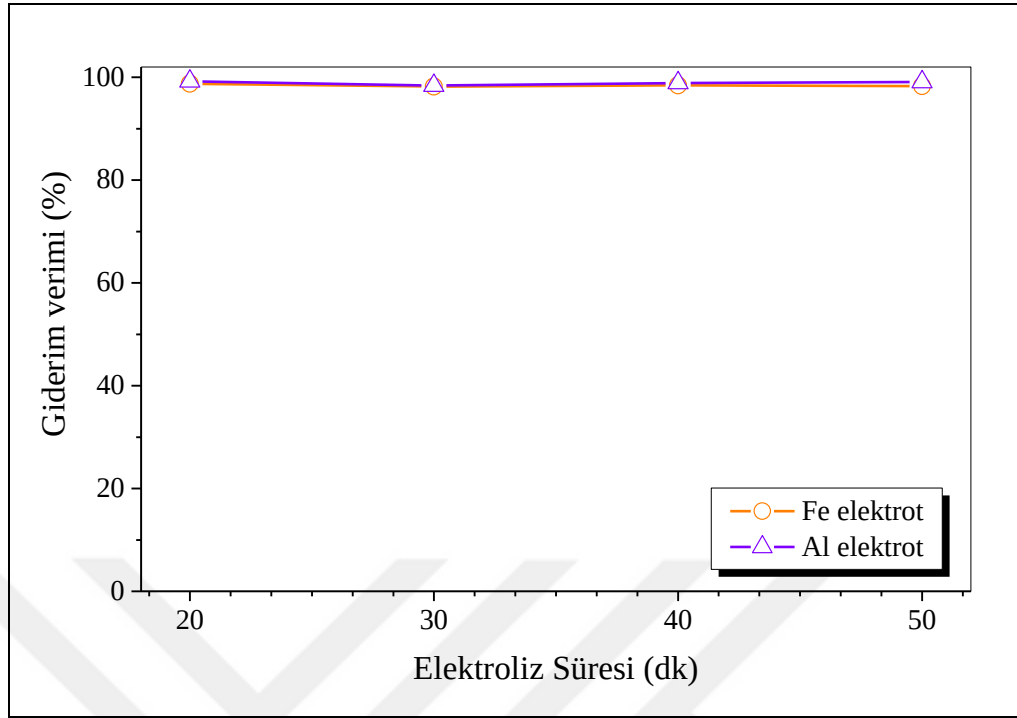


Şekil 4.18: Akım yoğunluğunun enerji maliyeti ve elektrot tüketimindeki etkisi.

Enerji maliyetleri, beklendiği gibi, her iki elektrot materyali için de akım yoğunluğuyla doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Al elektrot çiftinin enerji maliyeti Fe elektrot çiftine göre yüksek akım yoğunluklarında arttığı tespit edilmiştir. Elektrot tüketiminde ise maliyete benzer olarak yoğunluk artışıyla paralel bir artış söz konusudur. Fe elektrot çiftindeki tüketim Al elektrot çiftine göre yaklaşık iki kat daha fazladır. Bu durum daha fazla metal çamuru oluşumuna sebep olmaktadır.

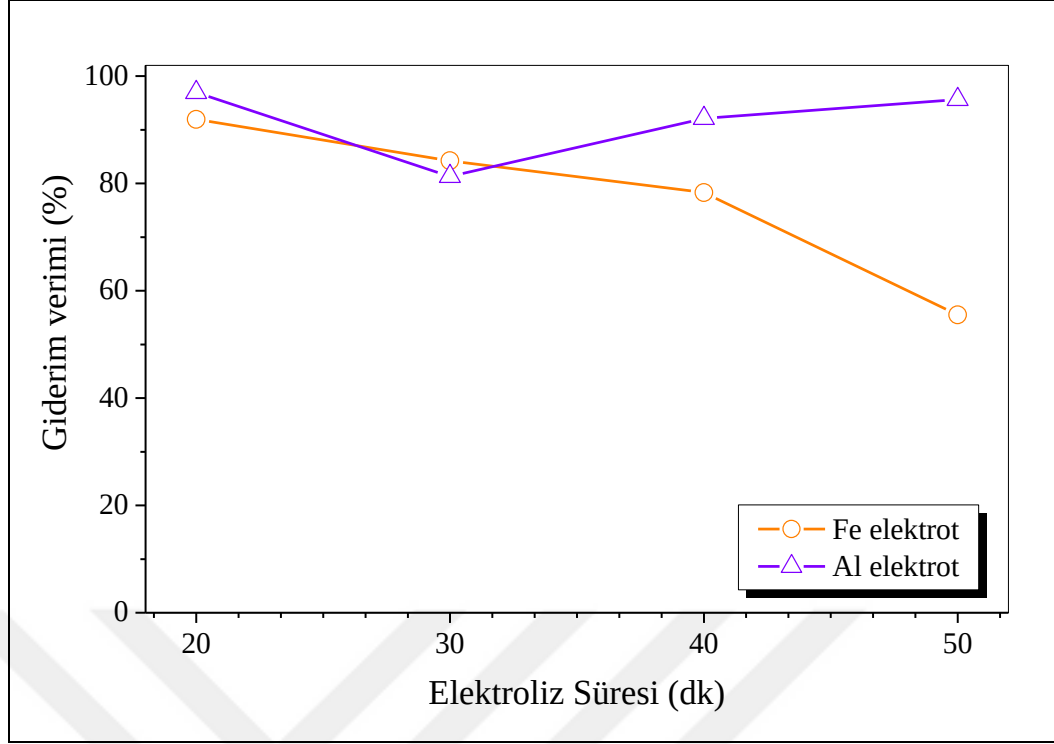
4.3. Pestisit Gideriminde Elektroliz Süresinin Etkisi

Uygulanan elektroliz süresinin büyüklüğü, elektrotlardan salınan metal iyonlarının miktarını ve metal hidroksit oluşum oranını belirlemektedir [49]. Elektroliz süresi aynı zamanda flotasyona yardımcı olabilecek kabarcık üretiminin oranını, büyüklüğünü ve flokların büyümesini de doğrudan etkilemektedir [49, 50]. Bununla beraber, işletme süresini artırmak, enerji ve elektrot maliyetini de artırabileceği gibi, uzun işletme sürelerinde katot materyalinde meydana gelen pasivizasyon sebebiyle kirleticilerle gideriminde de verim düşüşü gözlenebilmektedir [51]. Ayrıca katot pasivizasyonu, katot materyalinin direncini yükselterek, iyon transferini azaltmakta, böylelikle, sabit akım şartları altında EC hücresinin potansiyelini yükselterek enerji ihtiyacını da artırmaktadır [52]. Bu nedenle, elektroliz süresinin, elektrotların metal hidroksitleri oluşturmak üzere çözünmesi ve sonuç olarak atıksuda bulunan kirleticilerle ve daha da önemlisi hedef bileşikler ile flok oluşturmaları için yeterince uzun olması önemlidir. Tezi çalışmasının bu bölümünde elektroliz süresinin bu tezin hedef bileşiklerinin giderimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 20, 30, 40, 50 dk olmak üzere dört farklı elektroliz süresi test edilmiştir. Aşağıdaki şekillerde (Şekil 4.17-4.21), hedef bileşiklerin uzaklaştırılması üzerindeki etkisi verilmektedir.



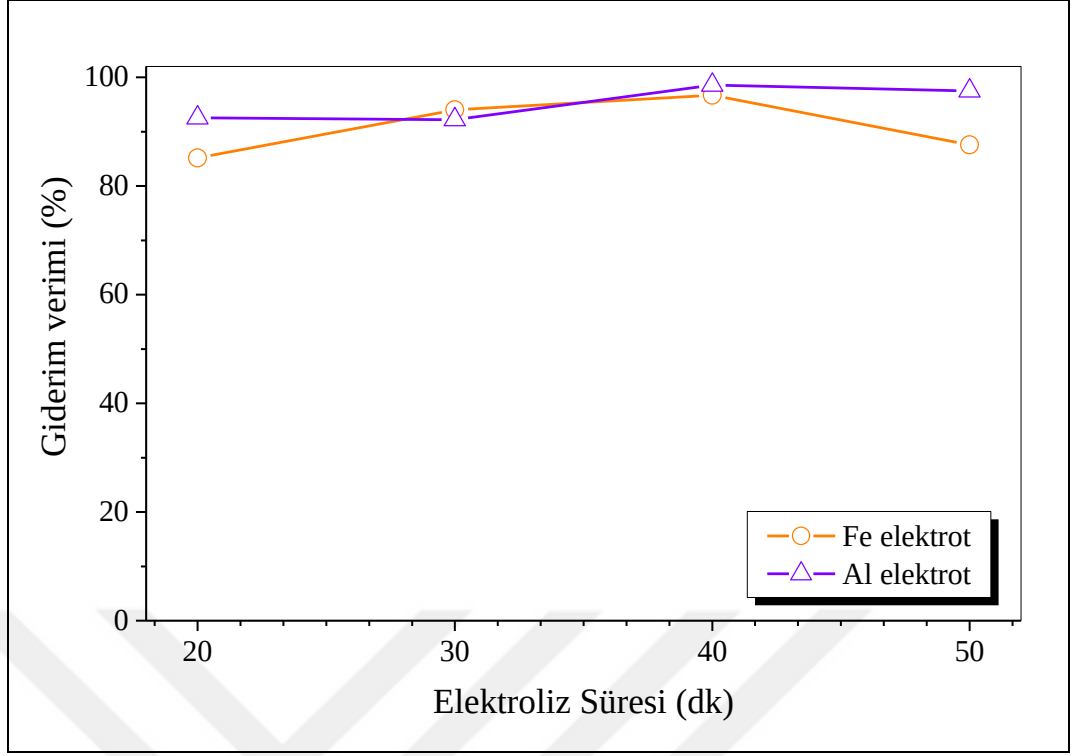
Şekil 4.19: *Deltamethrin* gideriminde elektroliz süresinin etkisi.

Deltamethrin aktif maddesi için yapılan çalışmalarda her iki elektrot malzemesinde bütün zaman aralıklarında benzer giderim verimi göstermiştir. Al elektrot ile yapılan çalışmalarda en yüksek giderim verimi %99.21 ile 20. dakikada gözlemlenirken en düşük giderim verimi ise %98.89 ile 40. dakikada gözlemlenmiştir. Fe elektrot kullanılarak yapılan çalışmalarda ise aynı şekilde en yüksek verim %98.77 ile 20. dakikada gözlemlenirken en düşük giderim verimi ise %98.2 ile 30. dakikada gözlemlenmiştir.



Şekil 4.20: *Lambda-cyhalothrin* gideriminde elektroliz süresinin etkisi.

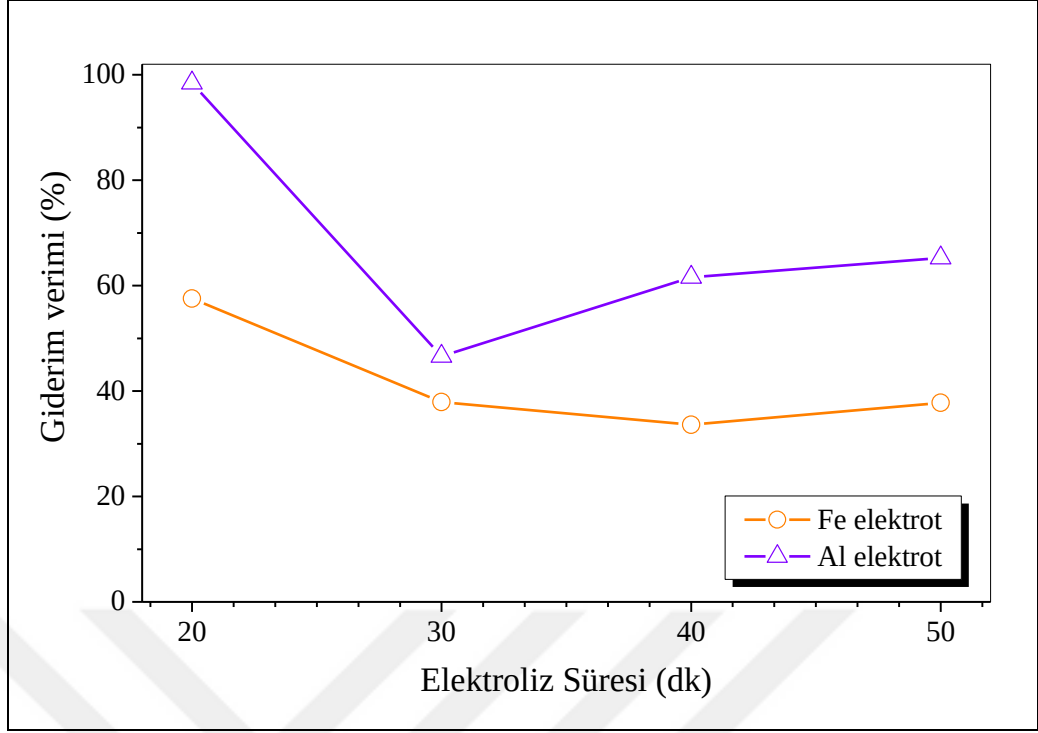
Lambda cyhalothrin aktif maddesinin gideriminde en yüksek verim iki elektrot içinde 20. dakikada gerçekleşmiştir. Al ve Fe elektrotları için en yüksek verim sırası ile %96.92 ve %91.94'tür. En düşük verimler ise Al elektrotunun kullanıldığı çalışmalarda 30. dakikada %81.32'dir, Fe elektrotunda ise 50. dakikada %55.52 giderim verimidir.



Şekil 4.21: *Spinosad A* gideriminde elektroliz süresinin etkisi.

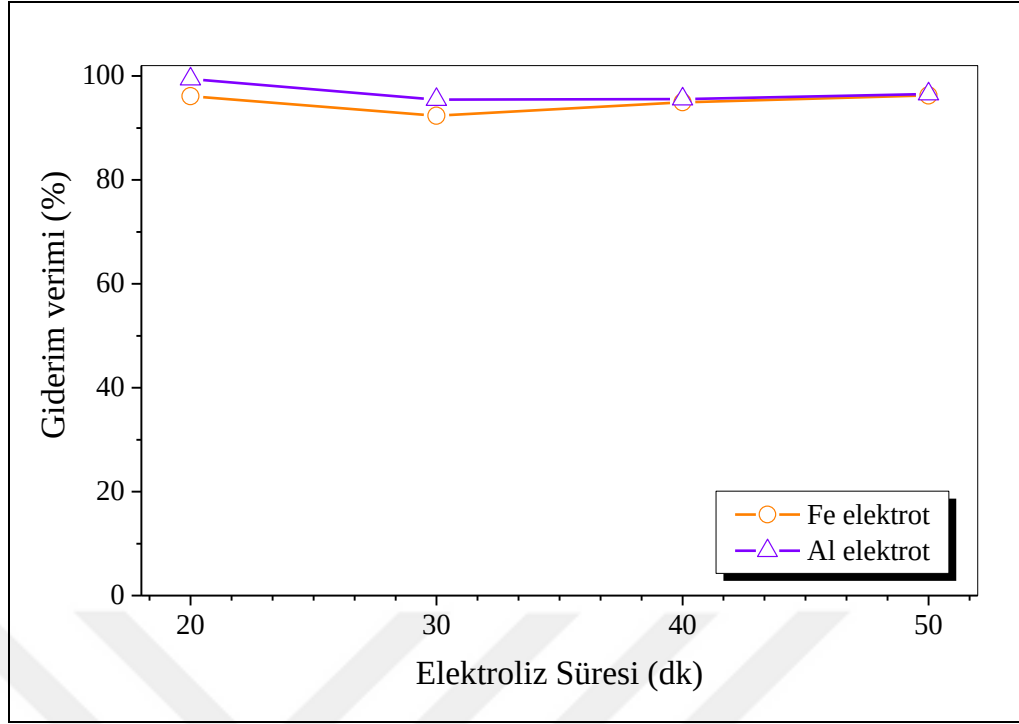
Yukarıdaki şekilde görüldüğü üzere, *Spinosad A* aktif maddesinde Al elektrot kullanılarak yapılan çalışmalarda, en yüksek giderim verimliliği %98.56 ile 40. dakikada gerçekleşmiştir, en düşük giderim verimi ise %92.21 ile 30. dakikada gözlemlenmiştir.

Fe elektrot ile yapılan çalışmalarda ise Al elektrotu ile yapılan çalışmalara benzer bir şekilde en yüksek giderim verimi 40. dakikada gerçekleşmiştir ve verim %96.72'dir. En düşük giderim verimi ise %85.15 ile 20. dakikada gözlemlenmiştir.



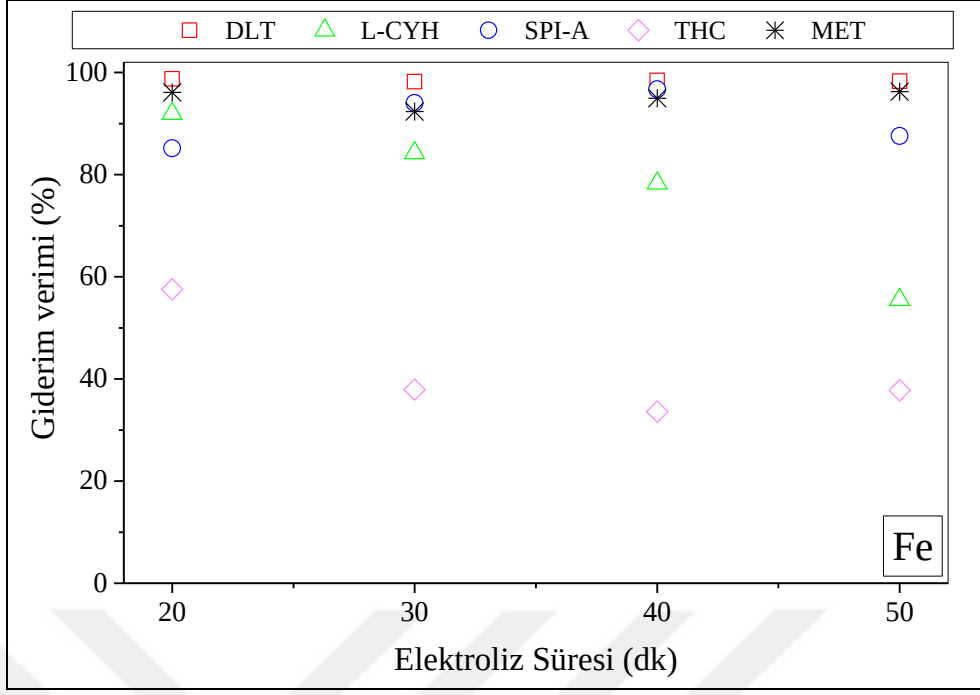
Şekil 4.22: *Thiachloprid* gideriminde elektroliz süresinin etkisi.

Thiachloprid gideriminde yine her iki elektrot için aynı zaman şartlarında en yüksek giderim verimine ulaşılmıştır. En yüksek giderim verimi Al ve Fe elektrotları için sırasıyla %98.41 ve %57.55'tir. Bu iki giderim verimi de 20. dakikada gözlemlenmiştir. En düşük giderim verimleri ise Al elektrot ile yapılan çalışmalarda 30. Dakikada %46.58 olarak hesap edilmiş olup Fe elektrot ile yapılan çalışmalarda ise 40. dakikada %33.61 olarak hesap edilmiştir.

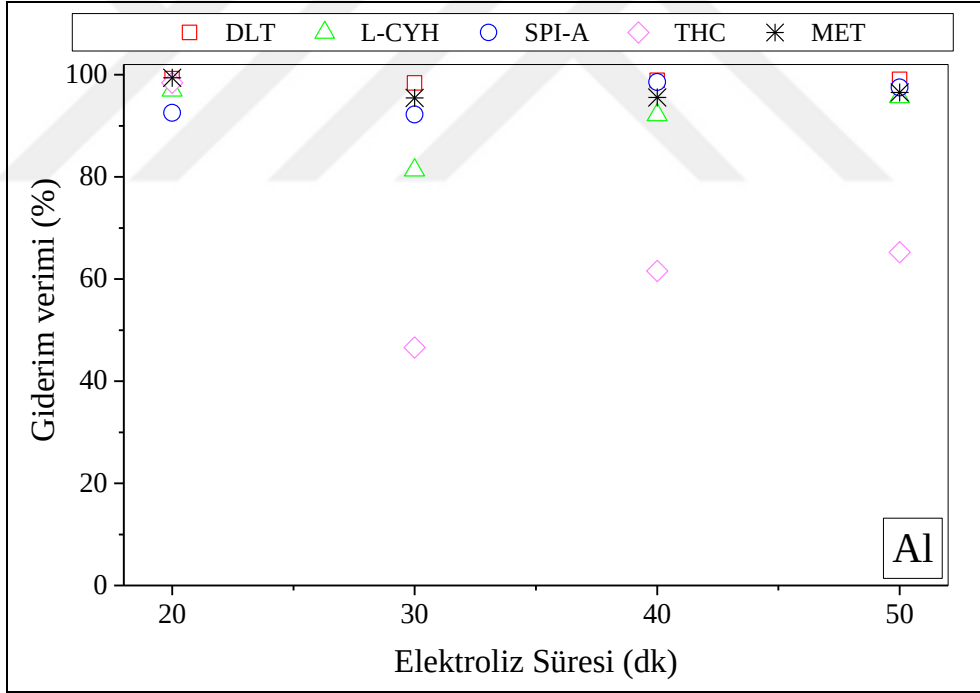


Şekil 4.23: *Methiocarb* gideriminde elektroliz süresinin etkisi.

Methiocarb gideriminde her iki elektrot bütün zaman aralıklarında %90 üzeri giderim verimi gözlemlenmiştir. Al elektrot kullanılan çalışmalarda en yüksek verim 20. dakikada %99.40 olarak hesap edilmiş olup en düşük verim ise 30. dakikada %95.46 olarak ölçülmüştür. Fe elektrot ile yapılan çalışmalarda ise en yüksek verim %96.27 ile 50. dakikada gözlemlenmiştir. En düşük verim ise 30. dakikada %92.33 olarak hesap edilmiştir.



Şekil 4.24: Elektroliz süresinin Fe elektrot verimi üzerindeki etkisi.



Şekil 4.25: Elektroliz süresinin Al elektrot verimi üzerindeki etkisi.

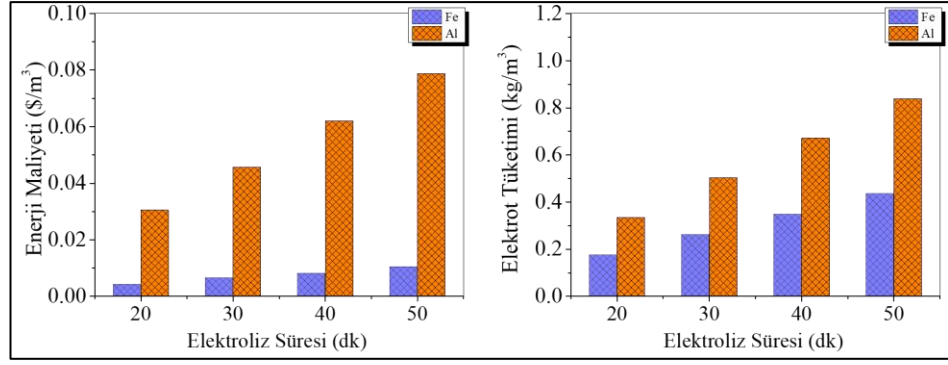
Tablo 4.5: Fe elektrot çifti kullanılarak yapılan çalışmalarda elektroliz süresinin giderim verimine (%) etkisi.

Zaman (dk)	DLT	L-CYH	SPI-A	THC	MET
20	98.77	91.94	85.15	57.55	96.10
30	98.20	84.21	94.01	37.92	92.33
40	98.43	78.29	96.72	33.61	94.95
50	98.27	55.52	87.56	37.75	96.27

Tablo 4.6: Al elektrot çifti kullanılarak yapılan çalışmalarda elektroliz süresinin giderim verimine (%) etkisi.

Zaman (dk)	DLT	L-CYH	SPI-A	THC	MET
20	98.77	91.94	85.15	57.55	96.10
30	98.20	84.21	94.01	37.92	92.33
40	98.43	78.29	96.72	33.61	94.95
50	98.27	55.52	87.56	37.75	96.27

Özet olarak yukarıdaki iki tablo ve iki şekil verilmiştir. Şekil ve tablolarda görülebileceği gibi, elektroliz süresi her bileşik için farklı etkilere sahiptir ve her bileşiğin farklı elektrot tipleri için farklı davranmasına neden olur. Önceki deney setlerinde iki elektrot türü için en ideal pH ve akım yoğunluklarına karar verilmişti. Tez çalışmasının son aşamasında ise en ideal elektroliz süresinin bulunması gerekmektedir. Bu doğrultuda Fe elektrotunun özet grafiği gözden geçirildiğinde 20 dakikalık deneylerde giderim verimlerinin en yüksek seviyeye ve birbirlerine yakın derecede olduğu görülmüştür. Aynı şekilde Al elektrotu ile yapılan çalışmaların özet grafiğine bakıldığında yine 20 dakikada yapılan çalışmaların hem verim olarak en üst seviyelerde yer aldığı hemde her maddenin birbirine daha yakın konumda bulunduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak deney planının son aşamasında 20 dakikalık çalışmaların her iki elektrot türü için de en optimum süre olduğu kararlaştırılmıştır.



Şekil 4.26: Elektroliz süresinin enerji maliyeti ve elektrot tüketimindeki etkisi.

Enerji maliyetleri elektroliz süresinin artırılmasına paralel olarak artmaktadır. Çalışılan operasyon şartları ele alındığında Al elektrot çiftinin enerji maliyeti Fe elektrot çiftinin kendi deney şartlarındaki enerji maliyetlerinin çok üstündedir. Elektrot tüketiminde ise yine elektroliz süresine paralel bir artış söz konusudur. Al elektrot kullanıldığında 40 A/m^2 iken, Fe elektrotlarda 10 A/m^2 kullanılması, enerji maliyeti ve elektrot tüketimlerini etkilemektedir.

4.4. Pestisit Gideriminde Hibrit Elektrot Diziliminin Etkisi

pH, akım yoğunluğu ve elektroliz süresi parametrelerinin incelenmesinden elde edilen optimum şartlar, ayrıca anot ve katotun farklı elektrot materyali seçilerek kullanılmasıyla test edilmiştir. Bu deney setinde demirin anot, alüminyumun ise katot olarak kullanıldığı deneyde 10 A/m² akım yoğunluğu kullanılırken, alüminyumun anot demirin ise katot olarak kullanıldığı deneyde ise akım yoğunluğu 40 A/m² olarak sabit tutulmuştur. Başlangıç pH'sı 7 ve elektroliz süresi ise 20 dakikaya ayarlanmıştır. Numunelerde pestisit ölçümleri, EC reaktöründen direkt olarak alınan numunelerde ve 20 mikronluk filtre kağıdından süzülen numunelerde gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.7'de sunulmuştur. Sonuçlara göre anot materyalinin değiştirilmesinin pestisit giderme verimini etkilemediği söylenebilir. Benzer şekilde, filtre edilen ve edilmeyen numuneler arasında da belirgin fark olmadığı görülmektedir. Bu durumda, pestisit giderme mekanizmasında koagülasyondan önce oksidasyon sebebiyle mineralizasyonun gerçekleştiği sonucuna varılabilir.

Tablo 4.7: Hibrit elektrot dizilimi yapılan çalışmalarda giderim verimlerinin değişimi.

Elektrot dizilimi		DLT	L-CYH	SPI-A	THC	MET
Filtrasyon öncesi	Fe Anot Al Katot	99.15	89.60	97.83	99.65	87.00
	Al Anot Fe Katot	98.85	74.60	97.80	99.88	87.03
Filtrasyon sonrası	Fe Anot Al Katot	98.67	83.02	94.67	99.46	82.29
	Al Anot Fe Katot	99.66	79.91	91.25	99.15	81.89

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Elektrokoagülasyon prosesi, işletme kolaylığı, enerji verimliliği, otomasyona uygunluğu, düşük miktarlarda çamur açığa çıkarması ve ekonomik bir metot olması gibi avantajlarıyla farklı karakteristiklerdeki içme suları, yüzeysel sular ile evsel ve endüstriyel atıksu arıtma uygulamalarında sıklıkla tercih edilmektedir.

Bu tez çalışmasında, *Deltamethrin*, *Lambda-Cyhalothrin*, *Spinosad A*, *Thiacloprid*, *Methiocarb* olmak üzere beş farklı pestisit bileşiğin sentetik olarak hazırlanmış karışık pestisit sulu çözeltisinden elektrokimyasal yöntemler kullanılarak arıtılabilirliği araştırılmıştır. Anot ve katot malzemesi olarak demir ve alüminyum elektrot çiftleri kullanılmıştır. Arıtma yönteminin verimliliği, giriş suyunun başlangıç pH'ı, uygulanan akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve elektrot materyali gibi farklı çalışma koşullarında incelenmiştir. Kromatografik analiz öncesi bileşikler katı faz ekstraksiyonu kullanılarak zenginleştirilmiş ve hedef bileşiklerin varlığı LC-MS/MS cihazı kullanılarak elektrokimyasal arıtım öncesi ve sonrasındaki numunlerde analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre aşağıdaki çıkarımlar yapılabilir:

- Çalışmadaki hedef bileşiklerin arıtımında en etkili parameter her iki tip elektrot malzemesi için de pH değeridir. pH hassasiyeti en yüksek olan aktif madde her iki tip elektrot için de *Thiacloprid* aktif maddesidir. pH değişikliğinden en az etkilenen madde ise her iki tip elektrot için de *Deltamethrin* aktif maddesidir.
- Optimum proses şartları Fe elektrot çiftinin kullanımı için pH 7, akım yoğunluğu 10 A/m^2 ve 20 dk elektroliz süresi olarak bulunmuştur.
- Optimum proses şartları Al elektrot çiftinin kullanımı için pH 7, akım yoğunluğu 40 A/m^2 ve 20 dk elektroliz süresi olarak elde edilmiştir.
- *Deltamethrin*, *Lambda-Cyhalothrin*, *Spinosad A*, *Thiacloprid* ve *Methiocarb* maddelerinin Fe elektrot çiftleri ile optimum giderim şartlarındaki verimlilikleri sırasıyla %98.77, %91.94, %85.15, %57.55 ve %96.10 olarak tespit edilmiştir.
- *Deltamethrin*, *Lambda-Cyhalothrin*, *Spinosad A*, *Thiacloprid* ve *Methiocarb* maddelerinin Al elektrot çiftleri ile optimum giderim şartlarındaki verimlilikleri sırasıyla %99.21, %96.92, %92.52, %98.41 ve %99.40 olarak tespit edilmiştir.

Çalışma sonucunda beş farklı pestisit alüminyum elektrotlar ile tamamına yakınının giderildiği görülmektedir. Ancak, alüminyumun demire göre toksik bir element olması, elektrot materyallerinin seçiminde daha hassas çalışmalar yürütülmesini gerektirmektedir. Ayrıca, literatürdeki benzer çalışmalar genellikle tek bir hedef bileşik (tek bir pestisit, tek bir farmasötik vb.) üzerine yoğunlaşmış ve giderme verimleri tek bir bileşik üzerinden hesap edilmiştir. Yüzeysel sular ve atıksular için genellikle bu tür bileşiklerin giderimine yönelik bir standardizasyon ve alıcı ortamlar için mevzuat düzenlemesi her ülkede bulunmamaktadır. Bu nedenle, bir kimyasal pestisit gideriminin efektif olup olmadığına, benzer çalışmalar ile yapılan mukayeseler sonucu karar verilebilmektedir. Bununla birlikte, aynı elektrolit ortamında birden farklı kimyasal bileşik yer aldığına, elektrokimyasal proses ortamında birbirleriyle farklı etkileşimler oluşturması da muhtemeldir. Ayrıca, elektrokoagülasyon/elektrooksidasyon reaksiyonlarıyla mineralize olan bir pestisit yan/parçalanma ürünleri, ana bileşiğin kendisinden daha toksik yapıda olabilmektedir. Çalışma sonuçlarına göre ilerideki muhtemel çalışmalarda aşağıdaki hususlar üzerine daha fazla çalışma ve araştırmanın yürütülmesi iyi olacaktır:

- Farklı elektrot malzemelerinin etkisi,
- Anot ve katot elektrot çiftlerinin farklı türlerde kombine edilmesi,
- Giderim verimi düşük olan aktif maddeler için ön veya ikincil arıtma tekniklerinin uygulanması,
- Su ortamındaki hedef bileşiklerin olası bozunma yollarının önlenmesi.

KAYNAKLAR

- [1] Aksangür İ., Nalbur B., (2018), “Alıcı Ortamı Göl Olan Farklı Arıtım Proseslerinin Pestisit Giderim Verimliliğinin İncelenmesi”, Omer Halisdemir University Journal of Engineering Sciences, 7(2), 581-589.
- [2] Luo Y., Guo W., Ngo H., Ibney F., Zhang J., Liang S., Wang X., (2014), “A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment”, Science of The Total Environment, 473-474,619-641.
- [3] Samet Y., Agengui L., Abdelhédi R., (2010), “Electrochemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrodes”, Chemical Engineering Journal, 161(1-2), 167–172.
- [4] Köck-Schulmeyer M, Villagrasa M, de Alda ML, Céspedes-Sánchez R, Ventura F, Barceló D, (2013), “Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact”, Science of the total environment, 458, 466-76.
- [5] Snyder S.A., Drewes J., Dickenson E., Vanderford B., (2009), “State of knowledge of endocrine disruptors and pharmaceuticals in drinking water”, AWWA Research Foundation project #3303.
- [6] Sun W., (2020), "Pyrethrum an organic and natural pesticide", Journal of Biological and Environmental Sciences, 14(40), 41-44.
- [7] Chaudhary S, Kanwar RK, Sehgal A, Cahill DM, Barrow CJ, Sehgal R, Kanwar JR., (2017), “Progress on Azadirachta indica Based Biopesticides in Replacing Synthetic Toxic Pesticides”.
- [8] Wood DM, Alsahaf H, Streete P, Dargan PI, Jones AL., (2005), “Fatality after deliberate ingestion of the pesticide rotenone: a case report”, Crit Care, 9(3):R280-4.
- [9] Akre C. (2016), “The Use of Pyrethroids, Carbamates, Organophosphates, and Other Pesticides in Veterinary Medicine”, In Chemical Analysis of Non-antimicrobial Veterinary Drug Residues in Food.
- [10] Harner T, Wideman JL, Jantunen LM, Bidleman TF, Parkhurst WJ., (1999), “Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils”, Environ Pollut, 106(3):323-32.
- [11] Imfeld Gwenaël, Sylvain Payraudeau, Julien Tournebize, Sabine Sauvage, Francis Macary, Cédric Chaumont, Anne Probst, José-Miguel Sánchez-Pérez, Aya Bahi, Betty Chaumet, Tetyana Gilevska, Hugues Alexandre, and Jean-Luc Probst., (2021), "The Role of Ponds in Pesticide Dissipation at the Agricultural Catchment Scale: A Critical Review", Water 13, no. 9: 1202.

- [12] Haline Bachmann Pinto, Bianca Miguel de Souza, Márcia Dezotti, (2018), "Treatment of a pesticide industry wastewater mixture in a moving bed biofilm reactor followed by conventional and membrane processes for water reuse", *Journal of Cleaner Production*, Pages 1061-1070,
- [13] Aktar MW, Sengupta D, Chowdhury A., (2009), "Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards", *Interdiscip Toxicol.* 2(1):1-12.
- [14] Iwafune T., (2018), "Studies on the behavior and ecotoxicity of pesticides and their transformation products in a river", *J Pestic Sci.*, 43(4):297-304.
- [15] Katagi T., Tanaka H., (2016), "Metabolism, bioaccumulation, and toxicity of pesticides in aquatic insect larvae", *J Pestic Sci.* 41(2):25-37.
- [16] Kim KH., Kabir E., Jahan SA., (2017), "Exposure to pesticides and the associated human health effects", *Sci Total Environ.*, 575:525-535.
- [17] Bowmer, Kathleen H., (2013), "Ecosystem Effects from Nutrient and Pesticide Pollutants: Catchment Care as a Solution", *Resources* 2, no. 3: 439-456.
- [18] Dang K., Doggett SL., Veera Singham G., Lee CY., (2017), "Insecticide resistance and resistance mechanisms in bed bug, *Cimex* spp. (Hemiptera: Cimicidae)", *Parasit Vectors*, 10(1):318.
- [19] Iman A. Saleh., Nabil Zouari., Mohammad A. Al-Ghouti., (2020), "Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches", *Environmental Technology & Innovation*, ISSN 2352-1864,
- [20] Barrera-Díaz C., Bilyeu B., Roa G., Bernal-Martinez L., (2011), "Physicochemical Aspects of Electrocoagulation", *Separation and Purification Reviews*, 40 (1), 1–24.
- [21] Alam R., Sheob M., Saeed B., Khan S. U., Shirinkar M., Frontistis Z., (2021), "Use of Electrocoagulation for Treatment of Pharmaceutical Compounds in Water/Wastewater: A Review Exploring Opportunities and Challenges", *Water*, 13 (15), 2105.
- [22] Hansen H. K., Nuñez P., Raboy D., Schippacasse I., Grandon R., (2007), "Electrocoagulation in wastewater containing arsenic: Comparing different process designs", *Electrochimica Acta*, 52 (10), 3464–3470.
- [23] Aji B., Yavuz Y., Koparal A. S., (2012), "Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes", *Separation and Purification Technology*, 86, 248–254.
- [24] Oden M. K., Sari-Erkan H., (2018), "Treatment of metal plating wastewater using iron electrode by electrocoagulation process: Optimization and process performance", *Process Safety and Environmental Protection*, 119, 207–217.

- [25] Nwabanne J. T., Igwegbe C. A., Okpo S., Nwabanne J. T., Igwegbe C. A., Okpo S. O., (2018), "Removal of Copper, Nickel, and Chromium from Simulated Wastewater using Electrocoagulation Technique", International Conference Proceedings: Faculty of Engineering, Unizik, 448-458.
- [26] Salem M. alameen., Majeed N., (2019), "Removal of Cadmium from Industrial Wastewater using Electrocoagulation Process", Journal of Engineering, 26 (1), 24–34.
- [27] Widhiastuti F., Lin J. Y., Shih Y. J., Huang Y. H., (2018), "Electrocoagulation of boron by electrochemically co-precipitated spinel ferrites", Chemical Engineering Journal, 350, 893–901.
- [28] Kim T., Kim T. K., Zoh K. D., (2020), "Removal mechanism of heavy metal (Cu, Ni, Zn, and Cr) in the presence of cyanide during electrocoagulation using Fe and Al electrodes", Journal of Water Process Engineering, 33.
- [29] Kobya M., Gengec E., Sensoy M. T., Demirbas E., (2014), "Treatment of textile dyeing wastewater by electrocoagulation using Fe and Al electrodes: Optimisation of operating parameters using central composite design", Coloration Technology, 130 (3), 226–235.
- [30] Eyvaz M., (2016), "Treatment of brewery wastewater with electrocoagulation: Improving the process performance by using alternating pulse current", International Journal of Electrochemical Science, 11 (6), 4988–5008.
- [31] Sridhar R., Sivakumar V., Prince Immanuel V., Prakash Maran J., (2011), "Treatment of pulp and paper industry bleaching effluent by electrocoagulant process", Journal of Hazardous Materials, 186 (2–3), 1495–1502.
- [32] Kobya M., Demirbas E., Bayramoglu M., Sensoy M. T., (2011), "Optimization of electrocoagulation process for the treatment of metal cutting wastewaters with response surface methodology", Water, Air, and Soil Pollution, 215 (1–4), 399–410.
- [33] Gatsios E., Hahladakis J. N., Gidaracos E., (2015), "Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals", Journal of Environmental Management, 154, 117–127.
- [34] Barrera-Díaz C., Roa-Morales G., Ávila-Córdoba L., Pavón-Silva T., Bilyeu B., (2006), "Electrochemical Treatment Applied to Food-Processing Industrial Wastewater", Industrial and Engineering Chemistry Research, 45 (1), 34–38.
- [35] Eryuruk K., Tezcan Un U., Bakır Ogutveren U., (2018), "Electrochemical treatment of wastewaters from poultry slaughtering and processing by using iron electrodes", Journal of Cleaner Production, 172, 1089–1095.

- [36] El Amrety M., Mosaad M., Allaa El Din M., (2020), Removal of Chlorpyrifos from aqueous solution using Electrocoagulation, Bulletin of the Faculty of Engineering, Mansoura University.
- [37] Amooey Ali Akbar., Ghasemi Shahram., Mirsoleimani-azizi Seyed Mohammad., Gholaminezhad Zohreh., Chaichi Mohammad Javad., (2014), Removal of Diazinon from aqueous solution by electrocoagulation process using aluminum electrodes, Korean Journal of Chemical Engineering, 31(6), 1016-1020.
- [38] Fadali Olfat., Farrag Taha., Maher Ahmed., (2017), Fixed Bed Electrochemical Reactors For Removal Of Methomyl From Wastewater, 7.
- [39] Abdel-Gawad Soha., Baraka Mnali., Omran Kawther., Mokhtar Mohamed., (2012), Removal of Some Pesticides from the Simulated Waste Water by Electrocoagulation Method Using Iron Electrodes, International Journal of Electrochemical Science, 7.
- [40] Web 1, (2022), <http://npic.orst.edu/factsheets/DeltaGen.html>, (Erişim Tarihi: 04/12/2022).
- [41] Web 2, (2022), http://npic.orst.edu/factsheets/l_cyhalogen.pdf, (Erişim Tarihi: 04/12/2022).
- [42] Web 3, (2022), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/methiocarb>, (Erişim Tarihi: 04/12/2022).
- [43] Web 4, (2022), <http://npic.orst.edu/factsheets/spinosadgen.html>, (Erişim Tarihi: 04/12/2022).
- [44] Web 5, (2022), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Thiacloprid>, (Erişim Tarihi: 04/12/2022).
- [45] Kim Kwang-Wook., Yeji Baek., Lee Keun-Young., Chung Dong-Young., Moon Jei-Kwon., (2015), "Treatment of radioactive waste seawater by coagulation–flocculation method using ferric hydroxide and poly acrylamide", Journal of Nuclear Science and Technology, 53, 1-12.
- [46] He Q., Qiu J., Rao M., Xiao Y., (2021), "Leaching Behaviors of Calcium and Aluminum from an Ionic Type Rare Earth Ore Using MgSO₄ as Leaching Agent", Minerals, 11, 11 (7), 716
- [47] M. Eyvaz, M. Kirlaroglu, T.S. Aktas, E. Yuksel, (2009), "The effects of alternating current electrocoagulation on dye removal from aqueous solutions" Chem. Eng. J. vol. 153, no. 1–3, pp. 16-22.
- [48] C.A. Martínez-Huitle, E. Brillas, (2009), "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review", App. Catalysis B: Environ., vol. 87, pp. 105–145.

- [49] G. Chen, (2004), “Electrochemical technologies in wastewater treatment”, Sep. Purif. Technol., vol. 38, no.1, pp. 11-41.
- [50] M.Y.A. Mollah, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, D.L. Cocke, (2004), “Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation” J. Hazard. Mater., vol. 114, pp. 199–210.
- [51] S. Kara, E. Gurbulak, M. Eyvaz, E. Yüksel, (2013), “Treatment of Winery Wastewater by Electrocoagulation Process”, Desal. Wat. Treat. vol. 51, no. 28-30, pp. 5421-5429.
- [52] M. Eyvaz, E. Gürbulak, S. Kara, E. Yüksel. Preventing of Cathode Passivation/Deposition in Electrochemical Treatment Methods – A Case Study on Winery Wastewater with Electrocoagulation. In: Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science, Chapter 8, pp. 201-238, Dr. M. Aliofkhazraei (Ed.), London: Intechopen, 2014.



ÖZGEÇMİŞ

Muhammet Furkan CİCERALİ ilk orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2019 yılında Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'nden mezun olan Cicerali, 2019-2020 yılı bahar döneminde Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans öğrenimine başladı.



EKLER

EK A: Tez Kapsamında Yapılan Bildiriler

Cicerali M. F., Ağır H., Albahnasawi A. M., Özdoğan N., Gürbulak E., Eyvaz M., Yüksel E., (2021), "Atıksularda Pestisit Gideriminde Optimum Elektrooksidasyon Yönteminin Araştırılması", GTÜ Fen Bilimleri 5. Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu, Gebze Teknik Üniversitesi, Çevrimiçi, Kocaeli, Türkiye, 10-11 Haziran.

