

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KARBOFOS'UN PD/AC KATALİZÖRÜ KULLANILARAK
ISLAK HAVA OKSİDASYONLA ARITIMINDA BOX-BEHNKEN
TASARIMI**

ZHAINAGUL ABANOVA

KOCAELİ 2016

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBOFOS'UN Pd/AC KATALİZÖRÜ KULLANILARAK
ISLAK HAVA OKSİDASYONLA ARITIMINDA
BOX-BEHNKEN TASARIMI

ZHAINAGUL ABANOVA

Prof. Dr. Sevil VELİ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Anatoli DİMOGLO
Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Ayla ARSLAN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih: 08.06.2016


.....

.....

.....

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmada organofosforlu pestisit grubuna ait karbofos'un arıtımı Islak Hava Oksidasyon yöntemiyle araştırılmıştır. Katalizör olarak Pd/AC katalizörü kullanılmıştır. Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi (Proje No: 2013/073) tarafından desteklenmiştir.

Tez konunun belirlenmesi, laboratuvar imkanlarının sağlanması ve deneysel çalışmaların yürütülmesinde, yapmış olduğu yardımlarından dolayı danışman hocam Prof. Dr. Sevil VELİ'ye, Öğretim görevlisi Dr. Melike İŞGÖREN'e, Yrd. Doç. Dr. Erhan GENGEÇ'e teşekkür ederim.

Çalışmamda yardımcı dokunan tüm hocalara ve arkadaşlarıma çok teşekkür ederim. Bu meşakkatli ve uzun yolda bana destek olan, anlayış ve sabırları ile destek olan aileme ayrıca teşekkür ederim.

Haziran – 2016

Zhainagul ABANOVA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
GİRİŞ	1
1. ORGANOFOFORLU PESTİSİTLER VE ONLARIN ÇEVRESEL SORUNLARI	3
1.1. Organofosforlu Pestisitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	3
1.1.1. Organofosforlu pestisitlerin kimyasal yapısı	3
1.1.2. Reaksiyonlar	6
1.1.3. Organofosforlu pestisitlerin bozunması	7
1.1.4. Organofosforlu pestisitlerin çeşitleri	8
1.1.4.1. Diazinon	8
1.1.4.2. Metil-paration	9
1.1.4.3. Klorpirifos	10
1.1.4.4. Karbofos (malathion)	11
1.2. Organofosforlu Pestisitlerin Çevresel Sorunları	14
1.2.1. Pestisitlerin çevre üzerine etkileri	14
1.2.2. Pestisitlerin insan sağlığı üzerine etkisi	16
2. ATIKSUDAKİ ORGANOFOFORLU PESTİSİTLERİN ARITIM YÖNTEMLERİ	18
2.1. Arıtım Yöntemleri	18
2.1.1. Fenton oksidasyonu	19
2.1.2. Hidroliz	19
2.1.3. Adsorpsiyon	20
2.1.4. Biyolojik arıtım	21
2.1.5. Diğer yöntemler	22
2.2. Islak Hava Oksidasyon	22
2.3. Katalitik Islak Hava Oksidasyon	23
2.3.1. KIHO için reaksiyon mekanizması ve kinetiği	24
2.3.2. Katalizör deaktivasyonu	25
2.3.3. Homojen katalitik ıslak hava oksidasyon	26
2.3.4. Heterojen katalitik ıslak hava oksidasyon	26
2.3.4.1. Değerli olmayan metal katalizörler	26
2.3.4.2. Değerli metal katalizörler	26
2.3.4.3. Karbon katalizörler	27
2.3.4.4. Pd/AC katalizörü	27
3. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	29
3.1. Çeşitli Katalizörler Kullanılarak Atıksuların IHO Yöntemiyle Giderimi ile İlgili Çalışmalar	29

3.2. Atıksudaki Organofosforlu Pestisitlerin Giderimi ile İlgili Çalışmalar	34
4. MALZEME VE YÖNTEM	36
4.1. Karbofos'un Özellikleri	36
4.2. Kullanılan Pd/AC Katalizörün Özellikleri	37
4.3. Analiz Yöntemleri	38
4.4. Deneysel Prosedür	42
4.5. Toksikite Testi	43
4.6. Box-Behnken Tasarımı ve Yüzey Yanıt Yöntemi ile Optimizasyon	44
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	45
5.1. İstatistiksel Analiz Sonuçları	45
5.2. Değişkenlerin Karbofos'un Giderim Verimine Olan Etkileri	48
5.3. Optimizasyon Sonuçları	53
5.4. Doğrulama Deney Sonuçları	54
5.5. Toksikite Sonuçları	55
5.6. Karbofos'un IHO Sonucu Oluşan Yan Ürünlerinin Analizi	59
5.7. Pd/AC'un Katalitik Stabilitesi	60
5.8. Kinetik Çalışmaları	60
5.9. Termodinamik Parametrelerin İncelenmesi	63
6. SONUÇLAR	65
KAYNAKLAR	67
EKLER	76
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER	82
ÖZGEÇMİŞ	83

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Organofosforlu pestisitlerin genel kimyasal yapısı	3
Şekil 1.2.	Bazı organofosforlu pestisitlerin kimyasal yapısı	6
Şekil 1.3.	Paration reaksiyonu	7
Şekil 1.4.	Diazinon'un yapısı	8
Şekil 1.5.	Metil-paration'un yapısı	9
Şekil 1.6.	Klorpirifos'un yapısı	10
Şekil 1.7.	Karbofos'un (malathion) yapısı	11
Şekil 1.8.	Malaoxon'un oluşumu	12
Şekil 1.9.	İsomalathion'un oluşumu	12
Şekil 1.10.	Karbofos'un bozunma yolu	13
Şekil 1.11.	Pestisitlerin su ortamındaki kaynakları ve durumu	15
Şekil 1.12.	Pestisitlerin insanlara olumsuz etkileri	16
Şekil 2.1.	Diazinon'un hidrolizi	19
Şekil 2.2.	Adsorpsiyonda kullanılan filtreler	20
Şekil 2.3.	IHO prosesi süresince organik bileşiklere ait akış diagramı	23
Şekil 2.4.	Reaksiyon prosesinin kroki haritası	24
Şekil 4.1.	Karbofos'un kimyasal yapısı	36
Şekil 4.2.	Kullanılan Pd/AC katalizörü	37
Şekil 4.3.	IHO cihazının şematik gösterimi	38
Şekil 4.4.	IHO cihazının AutoCAD çizimi	39
Şekil 4.5.	pH metre cihazı	39
Şekil 4.6.	Manyetik karıştırıcı	40
Şekil 4.7.	HPLC-UV cihazı	41
Şekil 4.8.	Toksisite cihazı	41
Şekil 4.9.	Çözelti hazırlama prosedürü	42
Şekil 5.1.	Box-Behnken tasarımı için tahmin edilen ve gerçekleşen değerlerin ilişkisi	47
Şekil 5.2.	Karbofos'un giderim verimi üzerine değişkenlerin etkileri	49
Şekil 5.3.	Doğrulama deneyleri için tahmin edilen ve gerçekleşen değerlerin karşılaştırılması	55
Şekil 5.4.	Arıtım öncesi, karbofos çözeltisi için (20 mg/l) konsantrasyona bağlı inhibisyon faktörü	57
Şekil 5.5.	Arıtım öncesi, karbofos çözeltisi için (20 mg/l) toksisite deneyi sonuç grafiği	58
Şekil 5.6.	Optimum şartlarda arıtım sonrası, karbofos konsantrasyonuna bağlı inhibisyon faktörü	58
Şekil 5.7.	Optimum şartlarda arıtım sonrası, karbofos çözeltisi için toksisite deneyi sonuç grafiği	59
Şekil 5.8.	Pd/AC'nun katalitik stabilite sonuçları	60
Şekil 5.9.	Süreye karşı lnC grafikleri	61
Şekil 5.10.	Karbofos'un KIHO'u için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi	62
Şekil 5.11.	Karbofos'un KIHO'u için termodinamik parametrelerin belirlenmesi	63

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1.	Organofosforlu insektisitlerin kimyasal yapısındaki farklılıklar	36
Tablo 1.2.	Metil-parationun fizikokimyasal özellikleri	9
Tablo 1.3.	Karbofos'un özellikleri	11
Tablo 1.4.	Karbofos'un toksikolojik verileri	17
Tablo 1.5.	Pestisit içeren atıksuların güncel arıtım yöntemleri	18
Tablo 3.1.	Çeşitli katalizörler kullanılarak atıksuların IHO'la arıtımı ile ilgili bazı çalışmaların özetleri	30
Tablo 3.2.	Organofosforlu pestisitlerin çeşitli yöntemler kullanılarak arıtımı ile ilgili çalışmaların özeti	34
Tablo 4.1.	Kullanılan karbofos'un özellikleri	36
Tablo 4.2.	Pd/AC katalizör özellikleri	37
Tablo 4.3.	HPLC cihaz konfigürasyon ve metod bilgileri	40
Tablo 4.4.	DeneySEL çalışma şartları	43
Tablo 4.5.	İşlem faktörleri ve onların düzeyleri	44
Tablo 5.1.	Giderim verimi açısından ANOVA sonuçları	46
Tablo 5.2.	Değişkenlerin değiştirilmiş modelleri için ANOVA sonuçları	47
Tablo 5.3.	Box-Behnken tasarımı ile deney sonuçları	48
Tablo 5.4.	Katalizör miktarının karbofos'un giderim verimine olan etkisi	50
Tablo 5.5.	Basıncın karbofos'un giderim verimine olan etkisi	51
Tablo 5.6.	Sıcaklığın karbofos'un giderim verimine olan etkisi	52
Tablo 5.7.	Reaksiyon süresinin karbofos'un giderim verimine olan etkisi	53
Tablo 5.8.	Optimizasyonun kısıtları ve sonuçları	54
Tablo 5.9.	Doğrulama deney sonuçları	54
Tablo 5.10.	Arıtım öncesi, karbofos çözeltisi için (20mg/l) EC ₂₀ ve EC ₅₀ verilerinin hesaplanmasında kullanılan veriler	57
Tablo 5.11.	Optimum şartlarda arıtım sonrası, karbofos çözeltisi için EC ₂₀ ve EC ₅₀ değerlerinin hesaplanmasında kullanılan veriler	58
Tablo 5.12.	Kinetik parametrelerin belirlenmesi	62
Tablo 5.13.	Termodinamik parametrelerin sonuçları	64

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

CO ₂	: Karbon dioksit
Ea	: Aktivasyon enerjisi, (kJ/mol)
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
LD ₅₀	: Letal doz
logPow	: Oktanol-su dağılım katsayısı
O ₂	: Oksijen
R	: Gaz sabiti, (8,314 J/(mol K))
T	: Sıcaklık, (K)

Kısaltmalar

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
AC	: Active Carbon (Aktif Karbon)
CAS	: Chemical Abstracts Service (Kimyasal Özetler Hizmeti)
CNF	: Carbon Nano Fiber (Karbon Nano Lif)
CNT	: Carbon Nanotubes (Karbon Nano Tüpleri)
EPA (ÇKA)	: Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Ajansı)
GAC	: Granular Activated Carbon (Granüler Aktif Karbon)
GC-MS	: Gas Chromatography-Mass Spectrometry (Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi)
IHO	: Islak Hava Oksidasyon
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
KIHO	: Katalitik Islak Hava Oksidasyon
KIPO	: Katalitik Islak Peroksit Oksidasyon
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
RBCs	: Rotating Biological Contactors (Dönen Biyolojik Kontaktörler)
ROB	: Rhizopus Orizae Biyokütlesi
SBA	: Santa Barbara Amorphous Silica (Santa Barbara Amorphous Silikası)
SSCB	: Sovyet Sosyalist Cumhuriyetler Birliği
TIC	: Total Ion Chromatogram (Toplam İyon Kromatogram)
TOK	: Toplam Organik Karbon
UV	: Ultraviolet (Ultraviyole)
WHO	: World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)

KARBOFOS'UN PD/AC KATALİZÖRÜ KULLANILARAK ISLAK HAVA OKSİDASYONLA ARITIMINDA BOX-BEHNKEN TASARIMI

ÖZET

Bu çalışmada organofosforlu pestisitlerden biri olan karbofos'un (malathion) Pd/AC katalizörü kullanılarak Islak Hava Oksidasyonla (IHO) arıtımı incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda katalizör miktarı, basınç, sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi faktörlerin karbofos'un giderim verimine olan etkisi araştırılmıştır. Optimum giderim verimi Box-Behnken tasarımı (BBD) yardımıyla, 0,02 g Pd/AC katalizörü, 10 bar basınç, 90°C ve 65 dakika reaksiyon süresi gibi optimum şartlarda %69 olarak belirlenmiştir. Karbofos toksik bir insektisit olduğundan dolayı, çalışmada toksisite analizi de yapılmıştır ve arıtım öncesine kıyasla arıtım sonrasında karbofos'un toksik etkisinin azaldığı görülmüştür. Bununla birlikte karbofos'un yan ürün analizi yapılmış olup malathion-o-analog, 2-methoxykarbonil-1-methylvinil dimethyl fosfat ve dimethipin saptanmıştır. Çalışmada kinetik, termodinamik parametrelere de bakılmıştır. Kinetik çalışmalar sonucuna göre reaksiyonun birinci dereceden olduğu görülmüştür ve aktivasyon enerjisi 27,92 kJ/mol olarak bulunmuştur. Termodinamik çalışmalar ise ($\Delta G > 0$, $\Delta H > 0$ ve $\Delta S < 0$) oksidasyon reaksiyonunun endotermik şekilde olduğunu ve reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermiştir. Sonuç olarak, kullanılan Pd/AC katalizörünün ve uygulanan Islak Hava Oksidasyon yönteminin karbofos'un gideriminde etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Box-Behnken Tasarımı, Islak Hava Oksidasyon, Karbofos, Pd/AC Katalizörü, Yüzey Yanıt Yöntemi.

TREATMENT OF CARBOPHOS BY WET AIR OXIDATION WITH USING Pd/AC CATALYST AND BOX-BEHNKEN DESIGN

ABSTRACT

In this study, the treatment of carbophos (one of the organophosphorus pesticides) by Wet Air Oxidation (WAO) with using Pd/AC catalyst was investigated. In experimental studies, the influences of factors such as catalyst amount, pressure, temperature and reaction time on the removal efficiency were investigated. The optimum removal efficiency was determined by Box-Behnken Design (BBD) and it was 69% in reaction conditions 0.02 g of Pd/AC catalyst, 10 bars of pressure, 90°C temperature and 65 min reaction time. In study, the toxicity analysis was made due to the toxicity of carbophos. It was seen that the toxic effects of carbophos have reduced after the treatment compared to the pre-treatment sample. In addition, carbophos's byproduct screen assays were performed and malathion-o-analog, 2-methoxycarbonyl-1-methylvinyl dimethyl phosphate and dimethipin were determined. According to the results of the kinetic studies, the reaction was found as first order reaction and the activation energy was obtained as 27.92 kJ/mol. Thermodynamic studies ($\Delta G > 0$, $\Delta H > 0$ and $\Delta S < 0$) showed that the oxidation reaction was endothermic and it was not spontaneous reaction. As a result, it was found that the used Pd/AC catalyst and the applied WAO process were effective in the treatment of carbophos.

Keywords: Box-Behnken Design, Wet Air Oxidation, Carbophos, Pd/AC Catalyst, Response Surface Methodology (RSM).

GİRİŞ

Günümüzde hızlı nüfus artışı ve endüstriyel alanda hızlı gelişmeler, doğanın asimile edebileceği kapasiteden fazla atıksu oluşumuna neden olmaktadır. Arıtılmadan doğal su ortamına bırakılan atıksular insan ve hayvan sağlığını bozmakla birlikte, ekolojik dengenin bozulmasına sebep olmaktadır ve parçalanmış organik bileşikler, alıcı su ortamındaki çözünmüş oksijen seviyesini de düşürmektedir [1].

Özellikle, suların pestisitler ile kirlenmesi ciddi bir sorundur. Tarımsal faaliyetlerde pestisitlerin gözetilmeksizin kullanımı yüzeysel kirlenmeye ve yeraltı suyunda birikime yol açar. Sağlık için potansiyel tehlikesinden, insan ve hayvanların besin zincirine girmesinden dolayı pestisit kirliliği endişe verici boyutlara ulaşmıştır. Pestisitler sudaki yüksek çözünürlüğü, topraklara olan düşük sorpsiyonu, toksisitesi, kimyasal kararlılığı, biyolojik birikimi ve düşük biyolojik bozunurluğundan dolayı risk oluştururlar. Pestisit kirliliğinin en önemli kaynakları yoğun tarımdan (intensif tarım) gelen (pestisit konteyner ve uygulama ekipmanları yıkama suları dahil olan) drenaj suları ve tarım sanayilerinden, pestisit üreten fabrikalardan gelen sıvı atıklardır [2, 3].

Organofosforlu pestisitler dünyada geniş spektrumlu insektisit olarak kullanılan önemli bir pestisit grubudur. Onun bu yaygın kullanımı birçok çevre sorunlarına yol açmıştır. Organofosforlu pestisitlerin uygulanması gıda ekinlerinde, doğal su sistemlerinde ve toprakta ortak organofosforlu pestisit kalıntılarının oluşumuna yol açmaktadır. Organofosforlu pestisitlerin konsantrasyonları yüzey ve yeraltı suyunda maksimum kirlenme seviyesini aşmıştır. Ayrıca organofosforlu pestisitleri içeren atıksuyun, biyolojik parçalanma yolu ile arıtımı zordur. Organofosforlu bileşikler, sağlık açısından solunum bozuklukları, nörolojik hastalıklar, hormonal dengesizlik, böbrek yetmezliği gibi birçok toksikolojik etkilere sahiptir [4, 5]. Bu nedenle pestisit uygulaması için kontrol yöntemlere ek olarak, sağlık açısından sulardaki pestisitlerin arıtımı ve indirgenmesi için etkin bir tekniklerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır [6].

Pestisitler zehirli bileşiklerdir ve onların toksisitesi yüksek olduğundan dolayı geleneksel biyolojik yöntem ile giderilemez. Hem bu konuda kimyasal çöktürme, ultrafiltrasyon, ters osmoz veya elektrokimyasal arıtım yöntemlerinin yetersiz ve/veya pahalı oldukları bulunmuştur [3, 7]. Pestisit gideriminde kullanılan farklı yaklaşımlar arasında İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) geleneksel teknolojilerle karşılaştırıldığında, özellikle verimli olarak kabul edilmiştir [8]. İOP'nde çözelti içinde hidroksil radikallerini ($\cdot\text{OH}$) oluşturmak için, oksidantların (oksitleyici madde) kombinasyonu, ultraviyole (UV) ışınlanması ve katalizörler kullanılır. Organik kirleticiler, serbest radikaller tarafından okside edilerek su, karbon dioksit ve mineral tuzlara mineralize edilirler [9]. Fenton, foto-Fenton, ıslak hava oksidasyon (IHO), ozonlama, fotokataliz gibi çeşitli teknolojiler İOP'ne dahil edilir ve bunların temel farkı hidroksil radikallerinin kaynağıdır. İOP'nin avantajları olarak; organik kirleticilerin tam mineralizasyonu, daha az zararlı ve biyolojik olarak parçalanabilen yan ürünlerin oluşturulması, değişken akış hızı ve değişken kompozisyonlarda kullanılabilmesi sayılabilir [10].

Bu çalışmanın amacı, Pd/AC katalizörü kullanılarak organofosforlu insektisit çeşidi olan karbofos'un ıslak hava oksidasyon (IHO) yöntemiyle arıtımını incelemek olmuştur. Bu kapsamda etken parametrelerin giderim verimine olan etkisi araştırılmış ve Box-Behnken tasarımıyla (BBD) optimizasyon yapılmıştır. Ayrıca kinetik ve termodinamik parametreler de incelenmiş, toksisite ve yan ürün analizleri yapılmıştır.

1. ORGANOFOSFORLU PESTİSİTLER VE ONLARIN ÇEVRESEL SORUNLARI

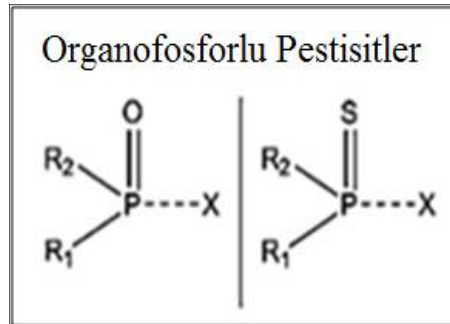
Organofosforlu pestisitler tarımda geniş olarak kullanılan kimyasal pestisitlerin bir grubudur ve onların miktarı dünyadaki kimyasal pestisitlerin toplam piyasasının %36'dan fazlasını oluşturur [11]. Ucuz olması, zararlıları yok etmesi nedeniyle tarımda yaygın olarak kullanılır [12].

Organofosforlu pestisitler ilk olarak İkinci Dünya Savaşı sırasında Almanya'da son derece zehirli olan sarin, soman, tabun gibi organofosforlu sinir gazlarının çalışmasında gözlenmiştir. Önce bir tarımsal insektisit olarak ve daha sonra potansiyel kimyasal savaş ajanları olarak kullanılmıştır. Bu bileşikler, kendilerine maruz kalan organizmaların sinir sistemi üzerinde derin etkiye sahip olan, güçlü, geri dönüşsüz asetil kolinesteraz inhibitörleridir [13, 14].

1.1. Organofosforlu Pestisitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

1.1.1. Organofosforlu pestisitlerin kimyasal yapısı

Organofosforlu pestisitler sentetik bileşiklerdir. Genellikle esterler, amidler ya da fosforik, fosfonik, fosforotiyoyik veya fosfonotiyoyik asitlerin tiyol türevleridir. Çeşitli kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklere sahip yüzlerce ticari organofosforlu bileşikler vardır [15]. Organofosforlu pestisitlerin genel yapısı (Şekil 1.1) aşağıda verilmiştir.



Şekil 1.1. Organofosforlu pestisitlerin genel yapısı [15]

R harfi metil veya etil gruplarını temsil eder. X, çıkış grup olarak adlandırılır ve belirli bir tanımlama için temel metabolittir [14]. Birçok pestisitlerin fiziksel formu ve fizikokimyasal özellikleri çıkış grubun boyut ve yapısına göre değişir. Organofosforlu insektisitlerin kimyasal yapısındaki farklılıklar Tablo 1.1'de verilmiştir [16].

Tablo 1.1. Organofosforlu insektisitlerin kimyasal yapısındaki farklılıklar [16]

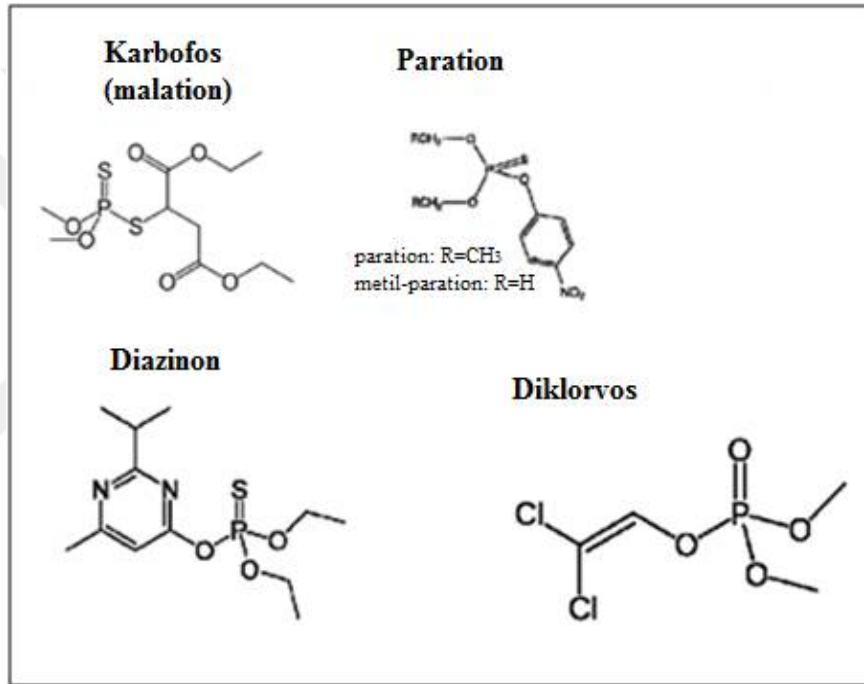
Fosfor grubu türü	Yapının planı	Ortak veya diğer isimleri
Fosfat	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{R}-\text{O})_2-\text{P}-\text{O}-\text{X} \end{array}$	Klorfenvinfos, krotoksifos, diklorvos, dikrotofos, heptenfos, mevinfos, monokrotofos, naled, fosfamidon, TEPP, tetraklorvinfos, triazofos
O-alkil fosforotiyoat	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{R}-\text{O})_2-\text{P}-\text{S}-\text{X} \end{array}$	Amiton, demeton-S-metil, ometoat, oksidemeton metil, foksim, vamidotion
	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{R}-\text{O})_2-\text{P}-\text{O}-\text{X} \end{array}$	Azotoat, bromofos, bromofos-etil, klorpirifos, klorpirifos-metil, koumafos, diazinon, fenitrotion, fention, iodofenfos, paration, metil-paration, pirazofos, pirimifos-etil, pirimifos-metil, sulfotep, temefos, tionazin
Fosforoditiyoat	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{R}-\text{O})_2-\text{P}-\text{S}-\text{X} \end{array}$	Amidition, azinofos-etil, azinofos-metil, dimetoat, dioksation, disulfoton, etion, formotion, malathion (karbofos), mekarbam, menazon, metidation, morfotion, fentoat, forat, fosalon, fosmet, protoat, tiometon
S-alkil fosforotiyoat	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{R} \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{P}-\text{O}-\text{X} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Profenofos, trifenofos

Tablo 1.1. (Devam) Organofosforlu insektisitlerin kimyasal yapısındaki farklılıklar [16]

S-alkil fosforoditiyoat	$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{R-S} \quad \\ \quad \backslash \\ \quad \quad \text{P-O-X} \\ \quad / \\ \text{R-O} \end{array} $	Protiofos, sulprofos
Fosforamidat	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{R-O})_2\text{-P-NR}_2 \end{array} $	Kruformat, fenamifos, fostietan
Fosforotriamidat	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}_2\text{N-P-N} \\ \\ \text{NR}_2 \end{array} $	Triamifos
Fosfonat	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RO} \quad \\ \quad \backslash \\ \quad \quad \text{P-O-X} \\ \quad / \\ \text{R} \end{array} $	Butonat, triklorfon
Fosforotiyoamidat	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R-O-P-NR}_2 \\ \\ \text{S-alkyl} \end{array} $	Metamidofos
Fosfonotiyoat	$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{R-O})_2\text{-P-NR}_2 \end{array} $	İzofenfos
Fosfonotiyoat	$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{R-O} \quad \\ \quad \backslash \\ \quad \quad \text{P-O-X} \\ \quad / \\ \text{R} \end{array} $	EPN, triklornat, leptofos, siyanofenfos

Tarımsal amaçlar için kullanılan bu ilaçlar, özellikle emülsifiye edilebilir konsantreler, sıvı spreyler ve toz formülasyonları halinde, aynı zamanda toprak uygulamaları için granüler halinde bulunabilirler [17].

Sentezlenmelerinin kolay olması organofosforlu bileşiklerin çeşitlenmesine neden olmuştur. Bazı organofosforlu pestisit çeşitlerinin yapısı Şekil 1.2’de verilmiştir. Organofosforlu pestisitlerin etki mekanizması ve kalıcılığı genellikle fosfor atomuna bağlanan kimyasal yapının özelliğine bağlıdır. Bu pestisitler hidroliz ve oksidasyon gibi kimyasal reaksiyonlardan büyük ölçüde etkilenirler [18].



Şekil 1.2. Bazı organofosforlu pestisitlerin kimyasal yapıları [5]

1.1.2. Reaksiyonlar

Serin, karanlık ve susuz şartlarda organofosforlu insektisitler, genellikle oldukça kararlıdır. Isı, ışık (özellikle UV) ve/veya suya maruz kaldığında kimyasal değişikliklere neden olabilir. Fosfor atomunu içeren üç ana reaksiyonlar: hidroliz, oksidasyon ve düzenleme bulunmaktadır.

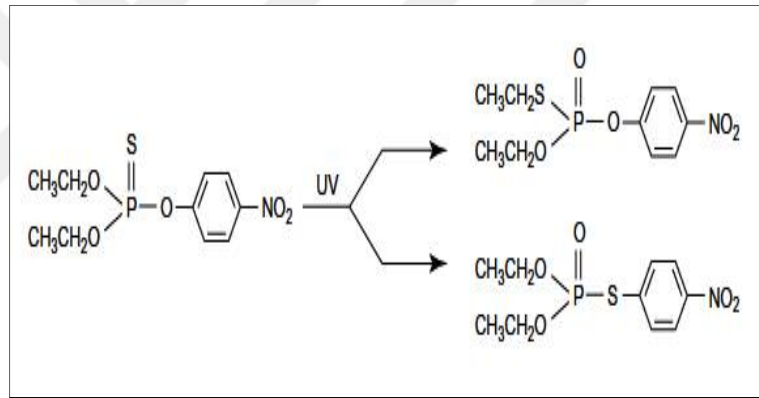
Çok düşük pH’lar haricinde P-O-C bağının hidrolizi, esas olarak P-O bağının kopması ile P atomu üzerindeki OH- saldırısı tarafından sonuçlanır. Bu nedenle pH

artması ile hidroliz oranı da artar. Aşağıdaki üç ilave genellemeler hidroliz ile ilişkili olabilir;

1. P=O içeren bileşikler P=S içeren benzer bileşiklerden daha hızlı hidroliz olur
2. P atomu ve çıkış grubu ortasında kopma gerçekleşir
3. Hidroliz hızı alkil ikamelerinin (substitute, yedek) boyutunun artması ile azalır

Organofosfatların O₂ ile oksidasyonu UV ışığı ile arttırılır. Aynı zamanda HNO₃ ve organik peroksi asitler gibi oksidantlarla da gerçekleştirilebilir. P-S-C sülfür oksidasyonu genellikle çok hızlı bozulan ester sülfooksitleri üretir [19].

UV ya da yüksek sıcaklıklarda, C-O-P=S içeren bileşikler C-S-P=O yeniden düzenlemeye maruz kalırlar. Yeniden düzenlemenin bilinen iki türü paration için aşağıda gösterilmiştir (Şekil 1.3):



Şekil 1.3. Paration reaksiyonu [19]

1.1.3. Organofosforlu pestisitlerin bozunması

Bu grup içerisindeki etken maddelerin buharlaşma, suda çözünme, kalıcılık gibi fizikokimyasal özellikleri dikkate değer farklılık gösterir [16].

Organofosforlu pestisitlerin çoğu sıvı haldedir ve oda sıcaklığında farklı buhar basınçlarına sahiptirler. Birçok organofosforlu pestisitler, su içinde düşük çözünürlüğe, yüksek yağ-su bölünme katsayısına ve düşük buhar basıncına sahiptir. Örneğin, paration pestisidi alkol, ester, eter, keton ve aromatik hidrokarbonlarda kolay çözünür, ancak suda (20 mg/l), petrol eteri içinde, kerosinde veya sprey yağlarında hemen hemen çözünmez. Paration 7,5'in altındaki pH değerlerinde kararlıdır [17].

Diklorvos hariç olmak üzere, organofosforlu pestisitlerin çoğu nispeten düşük uçuculuğa sahiptir ve suda çözünebilen ürünler elde edilerek hepsi hidroliz ile parçalanırlar. Güneş ışığına, havaya ve toprağa maruz kaldığında hidroliz ile çabuk bozunur [14].

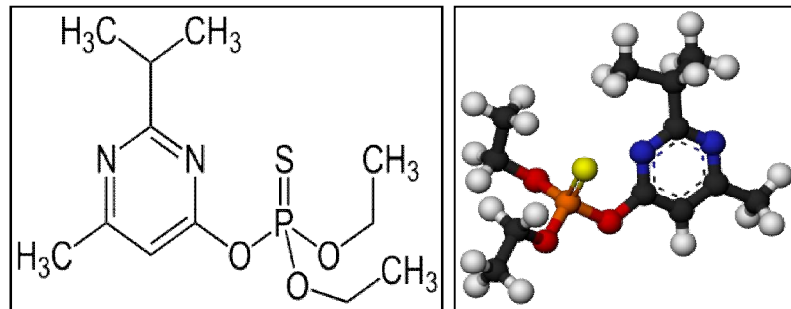
Tüm organofosforlu pestisitler hidroliz ile bozunmaya maruz kalırlar ve toksik olmayan, suda çözünebilen ürünler oluştururlar. Hidrolizi etkileyen önemli faktörlerden biri pH'tır. Örneğin, diazinon baz ve asit katalizörlü işlemlere bağlı olarak hızlı bir şekilde düşük veya yüksek pH değerlerinde hidroliz olur [20].

Yarı ömür nötral pH'te paration için birkaç hafta, diklorvos için birkaç saat arasında değişebilir, ancak toksik tehlikesi, kalıcı organoklorlu pestisitlerin aksine kısa vadeli. Hafif asidik toprakların pH'ında (pH=4-5), bu yarı ömürler çoğu kez uzarlar [17].

1.1.4. Organofosforlu pestisitlerin çeşitleri

1.1.4.1. Diazinon

Diazinon ($C_{12}H_{21}N_2O_3PS$) renksiz ve sıvı haldedir (Şekil 1.4). Teknik ürün olarak kahverengi tonlarındadır ve en az %95 saflıktaki bir sıvıdır. Suda, oda sıcaklığında çözünebilmektedir. Suda çözünürlüğü 40 mg/l'dir. 120°C'nin üzerinde bozunmaya başlar ve oksidasyona karşı hassastır. Suda ve asidik ortamda yavaş bir şekilde hidrolize olur, ancak bazik ortamda stabildir.



Şekil 1.4. Diazinon'un yapısı [21]

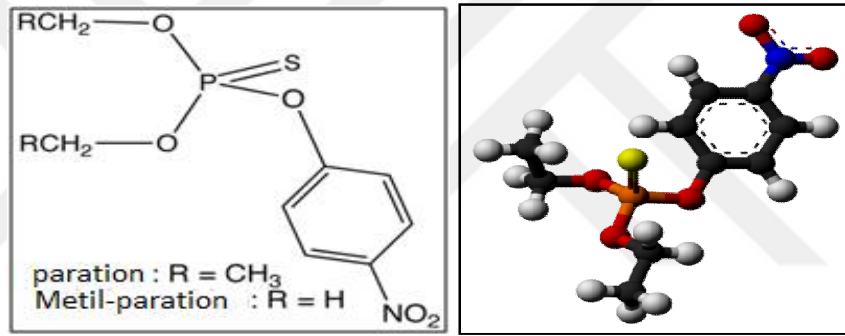
Diazinon ağız, deri ve solunum yolları ile organizmaya girer. Maruz kaldıktan sonra vücutta oksijen analogu olan diazoksin'e dönüşerek kolinesteraz inhibisyonu

yapar. Akar bitkiler için etkilidir. Balarları ve balıklar için de zehirlidir. Parazit böceklere ise etkisi düşüktür.

Kullanım alanı oldukça geniş bir insektisittir. Sebze ve meyvelerdeki yaprak bitlerine, zeytin güvesi, ağ kurtları, kiraz sineği, ekin güvesi gibi zararlılara karşı önerilir [22, 23].

1.1.4.2. Metil-paration

Metil-paration ($C_8H_{10}NO_5PS$) beyaz renkli ve kristal haldedir (Şekil 1.5). Sıvı kimyasal madde olarak, koyu kahverengi arasında bir renge sahiptir. %80 aktif madde, %16,7 ksilen ve %3,3 inert bileşenleri içerir [13]. Metil-paration'un bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.5. Metil-paration'un yapısı [24]

Tablo 1.2. Metil-paration'un fizikokimyasal özellikleri [13]

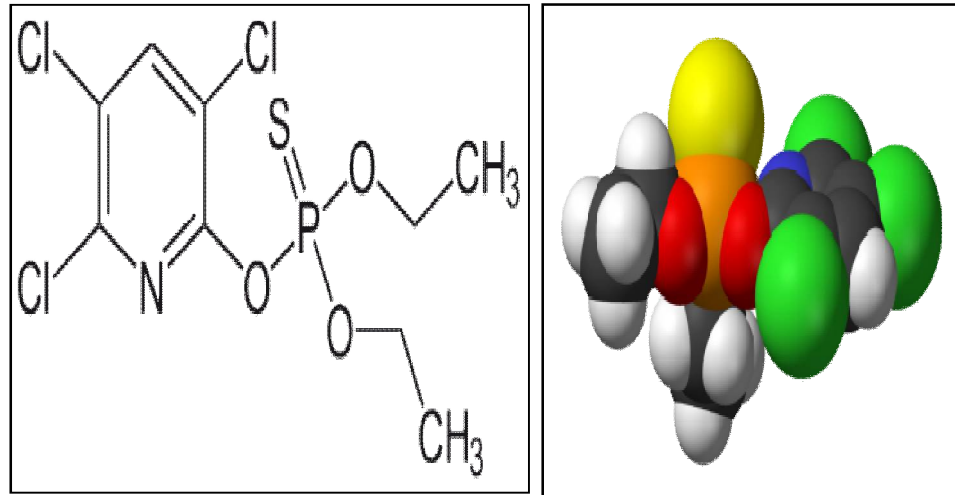
Özellikler	Metil-parationun özellikleri
IUPAC adı	Dimetil 4-nitrofenil fosforotiyonat
Erime noktası	37-38°C
Kaynama noktası	143°C
Yoğunluğu	1,36 g/cm ³
Koku	Çürük yumurta veya sarımsak gibi
Buhar basıncı (mmHg)	$9,7 \times 10^{-6}$ (20°C)

Metil-paration I sınıf insektisittir ve yüksek toksisite seviyesi nedeniyle Amerika Birleşik Devletleri (ABD) Çevre Koruma Ajansı (ÇKA, EPA) tarafından kullanımı kısıtlanmış pestisit olarak sınıflandırılır. Bu nedenle sadece sertifikalanmış uygulayıcılar satın alabilir ve kullanabilirler.

Toz, emülsiyon konsantre, granül halinde olabilen metil-paration, yonca, arpa, mısır, pamuk, soya fasulyesi, ayçiçeği ve buğdaya uygulanır. Balarılar, parazit avcı böcekleri, balıklar ve av hayvanları için çok zehirlidir. Meyve ve sebzeler için izin verilen değer 0,2 mg/l'dir. Günlük alınabilir zararsız miktarı ise 0,002 mg/kg'dır [23].

1.1.4.3. Klorpirifos

Klorpirifos ($C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$) beyaz renkli ve kristal halinde bir maddedir (Şekil 1.6). Merkaptan gibi kötü bir kokusu vardır ve suda çok az çözünür, fakat çoğu organik çözücülerde iyi çözünür. Klorpirifos hem aerobik hem de anaerobik koşullarda toprakta yavaş yavaş bozunur. 60-120 günlük bir yarı ömüre sahiptir, toksik olmayan 3,5,6-trikloro-2 piridinol'a bozunur, daha sonra organoklorlu bileşiklere ve karbon dioksite parçalanır [23].

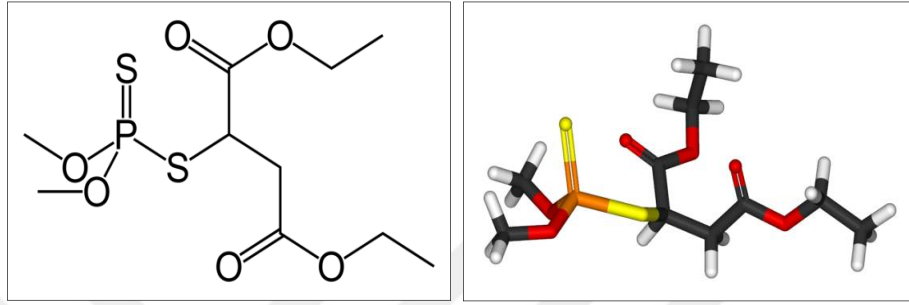


Şekil 1.6. Klorpirifos'un yapısı [25]

Temas, mide zehiri ve gaz etkili bir insektisittir. Yaygın olarak, tarım sektörlerinde, bahçecilik, bağcılık ve ormancılık işlerinde, hamamböceği, pire ve hayvanat bahçesindeki zararlılara karşı kullanılmaktadır [26].

1.1.4.4. Karbofos (malathion)

Karbofos (malathion) ($C_{10}H_{19}O_6S_2P$) nispeten insanlara düşük toksisiteli olan bir insektisittir. Eski Sovyet Sosyalist Cumhuriyetler Birliği'nde (SSCB) karbofos, Yeni Zelanda ve Australya'da maldison, Güney Afrika'da mercaptotion olarak bilinir. Karbofos'un yapısı Şekil 1.7'de , özellikleri ise Tablo 1.3'de verilmiştir.



Şekil 1.7. Karbofos'un yapısı [27]

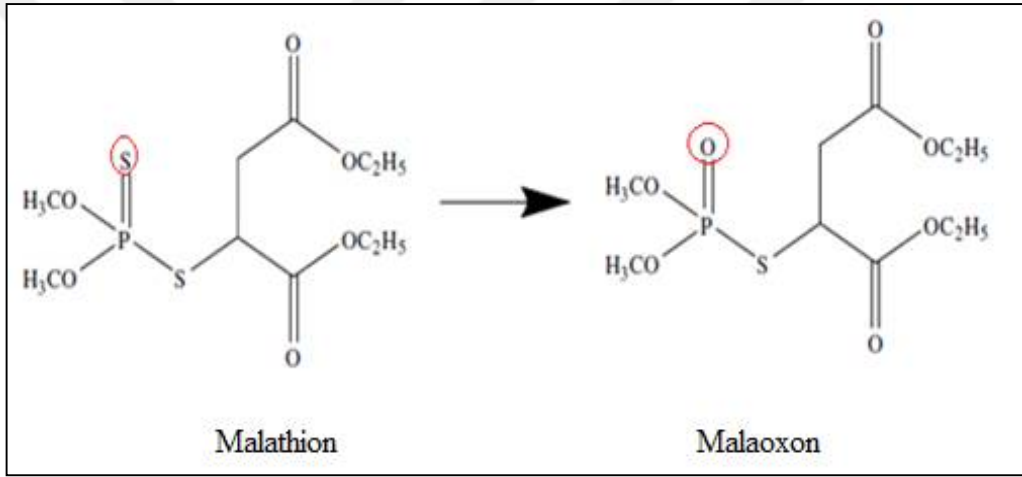
Tablo 1.3. Karbofos'un (malathion) özellikleri [27]

IUPAC adı	Dietil 2-[(dimetoksifosforotiyol)sülfanil]bütanedioat
Diğer isimleri	2-(dimetoksifosfinotiyoltio) bütandiyoik asid dietil ester, malathion, karbofos, maldison, mercaptotion, orto malathion
CAS numarası	121-75-5
Moleküler formülü	$C_{10}H_{19}O_6S_2P$
Molar kütlesi	330,358021
Görünümü	Berrak, renksiz sıvı
Yoğunluğu	1,23 g/cm ³
Erime noktası	2,9°C
Kaynama noktası	156-157°C (0,7 mmHg)
Sudaki çözünürlüğü	145 mg/l (20°C)
Çözünürlüğü	Etanol ve asetonunda çözünür; etil eterde çok çözünür

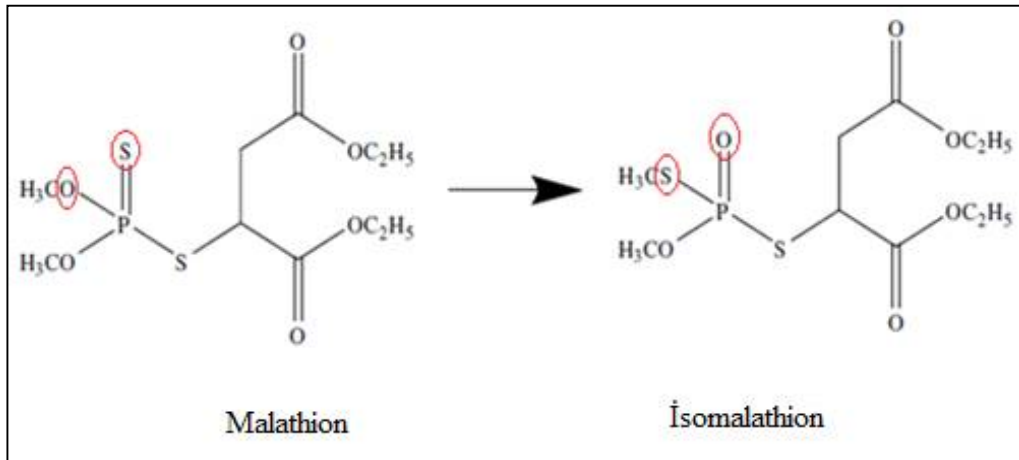
Karbofos (malathion) oda sıcaklığında renksizden soluk sarı renge kadar değişen sıvıdır, karakteristik kokuya sahiptir ve yoğunluğu 20°C'de 1,23 g/ml'dir. -20°C'den az bir donma noktasına sahip ve 174°C'de ayrışmaya başlar. Karbofos düşük bir

buhar basıncına (25°C 'de $4,5 \times 10^{-4}$ Pa), nispeten suda yüksek bir çözünürlüğe (25°C sıcaklıkta su içinde 148,2 mg/l) sahip kalıcı bir bileşiktir. (Henri sabiti= $1,01 \times 10^{-3}$ Pa m^3/mol). Karbofos oktanol-su dağılım katsayısına ($\log P_{ow}$ 2,748) göre lipofilik özelliktedir. Karbofos asidik ortamda yavaş hidroliz olurken, alkali ortamda daha hızlı hidroliz olur. Termal ve fotokimyasal olarak kararlıdır [28, 29].

Karbofos (malathion) EPA toksisitede III sınıfa ait hafif bir toksik bileşiktir. Malaoxon (Şekil 1.8), malathion'un bir oksijen analogudur, toprak veya havadaki karbofos'un oksidasyonu sırasında oluşabilir. Malaoxon karbofos'un metabolitini inhibe eden aktif kolinesterazdır [30]. Şekil 1.9 isomalathion'un oluşumunu göstermektedir.

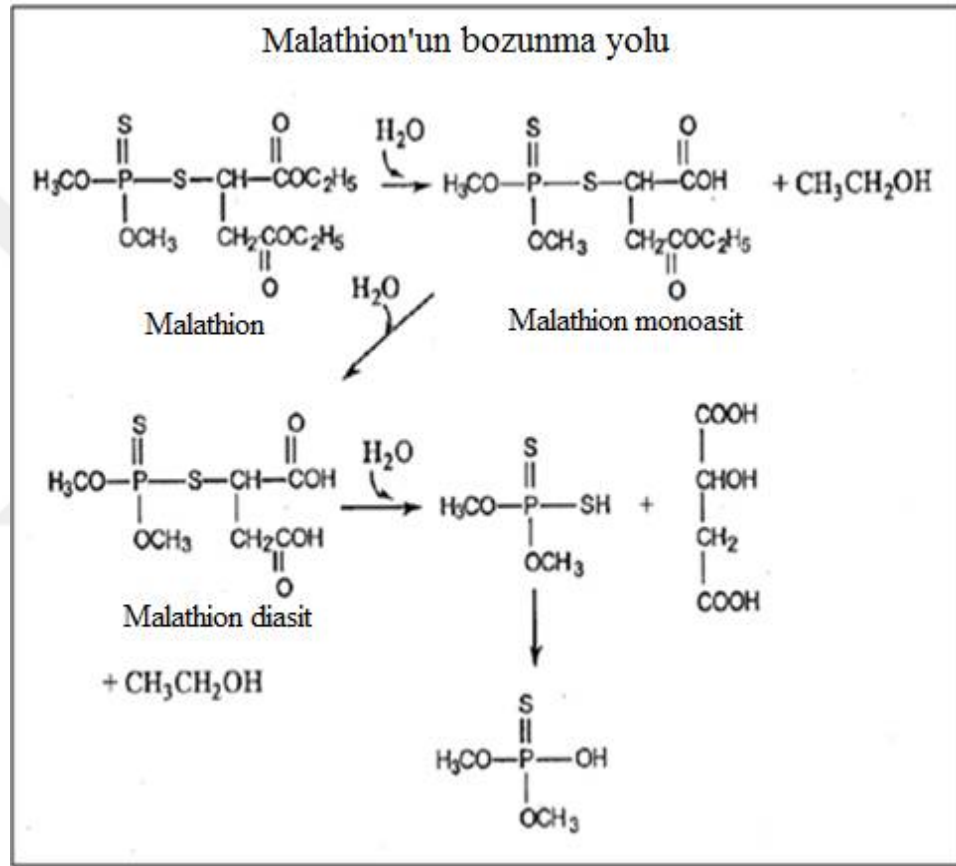


Şekil 1.8. Malaoxon'un oluşumu [28]



Şekil 1.9. İsomalathion'un oluşumu [28]

Karbofos'un sudaki bozunması pH'a bağlıdır ve pH>7 olduğunda hızlı bozunur. Karbofos sedimentte birikim yapmaz, ancak uygulama sonunda sedimentte mevcut olabilir. Hidroliz, alkali aerobik şartlarda bozunmanın ana yoludur. Malathion'un yarı ömür aralığı pH=8'de, pH=6'daki 21 hafta yarı ömürü ile karşılaştırıldığında 0,2 hafta'dır. Hidrolizden elde edilen metabolitler malaoson, malathion alfa ve beta monoasit, dietil fumarat, dietil tiyomalat, O,O-dimetilfosforditiyoik asit, dietiltiyomalat ve O,O-dimetilfosforotiyonik asitleri içerir (Şekil 1.10) [30].



Şekil 1.10. Karbofos'un (malathion) bozunma yolu [30]

Biyolojik parçalanma, pH<7 ve hidroliz oranı biyodegradasyon oranına göre yavaş olduğunda bir rol oynar. Biyodegradasyonun bileşenleri beta monokarboksilik asit, dikarboksilik asit ve dietil tiyomalat içerir. Malathion anaerobik koşullarda kararlı değildir. Bununla birlikte malaoson yüksek çözünürlüğe sahiptir ve akış potansiyeli büyüktür [30].

Karbofos (malathion) tıbbi kullanım, tarımda haşerelerin kontrolü için, evlerde ise dezenfeksiyon amaçlı uygulamalar için geniş olarak kullanılmaktadır [29].

1.2. Organofosforlu Pestisitlerin Çevresel Sorunları

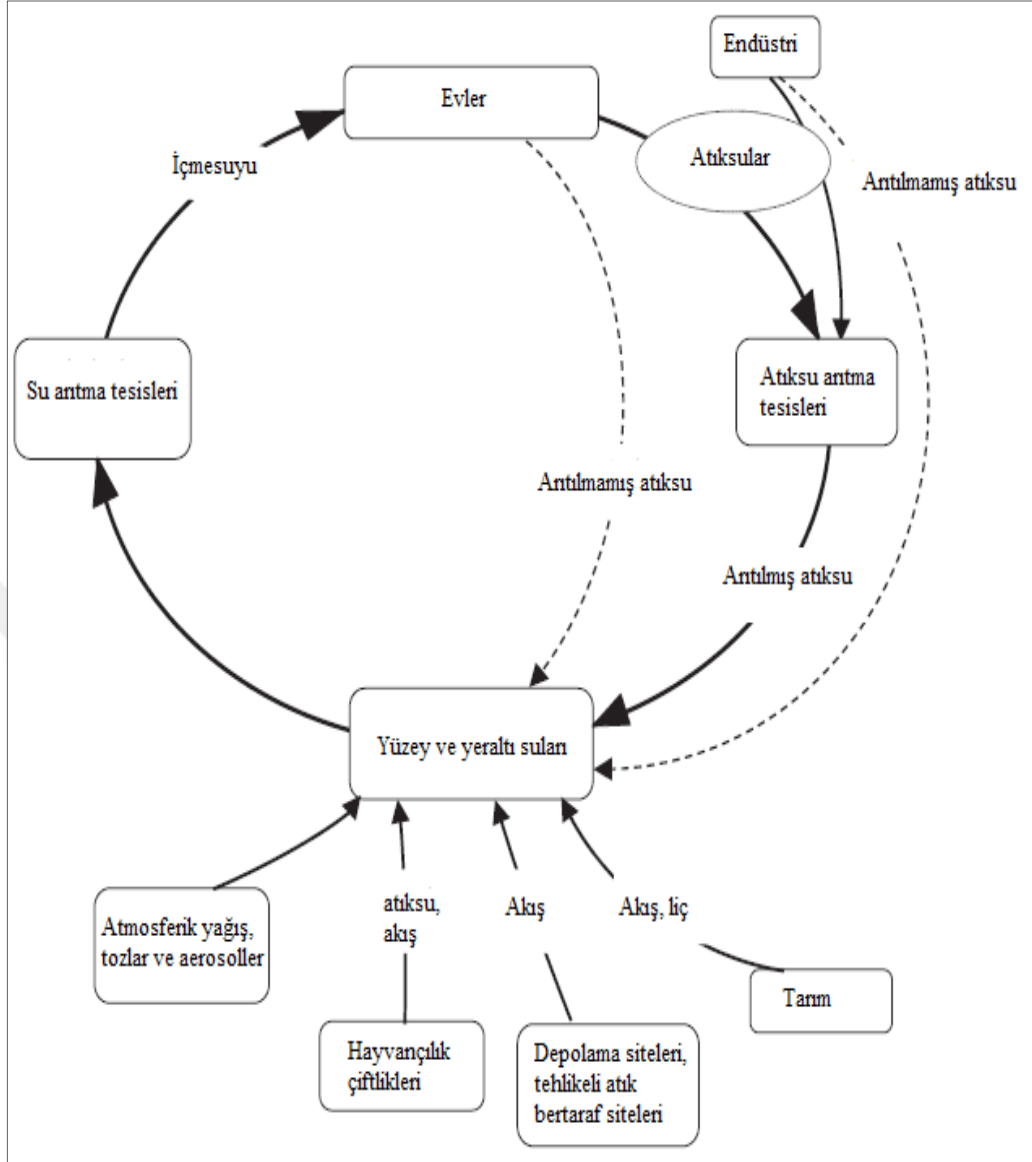
1.2.1. Pestisitlerin çevre üzerine etkileri

Pestisitler kararlılığı, hareketliliği ve canlı organizmalar üzerindeki uzun vadeli etkileri ile en tehlikeli çevresel kirleticiler arasındadır. Tarımsal alanlara, orman veya bahçelere uygulanan pestisitler havaya, su ve toprağa, oradan da bu ortamlarda yaşayan diğer canlılara geçerek dönüşüme uğrar. Bir pestisidin çevredeki hareketini onun kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri, uygulama şekli, iklim ve tarımsal koşullar etkilemektedir. Pestisitlerin püskürtülerek uygulanması sırasında bir kısmı evaporasyon ve dağılma nedeniyle kaybolurken, diğer kısmı bitki üzerinde ve toprak yüzeyinde kalır. Havaya karışan pestisit rüzgarlarla taşınarak yağmur, sis veya kar yağışıyla tekrar yeryüzüne dönebilir. Bu yolla hedef olmayan diğer organizma ve bitkilere ulaşan pestisit, kalıntı ve toksisiteye neden olabilir. Toprağa geçen pestisitler, güneş ışınlarının etkisiyle fotokimyasal bozunmaya; bitki, toprak mikroorganizmaları ve diğer organizmaların etkisiyle biyolojik bozunmaya uğrar. Toprak içine geçmiş pestisitler kapiler su vasıtasıyla toprak yüzeyine taşınarak buradan havaya karışırlar [18, 31].

Organofosforlu petisitlerin su kaynaklarına ulaşması 3 yolla mümkündür:

- Endüstriyel atıkların veya sıvı atıkların doğrudan suya deşarj edilmesi
- Gömülü, zehirli atıklardan sızıntı suların su kaynaklarına gelmesi
- Akan suyun doğrudan kirlenmesi veya püskürtme işlemi sırasında kirlenmesi [17].

Pestisitlerin su ortamındaki kaynakları ve durumu Şekil 1.11’de verilmiştir.



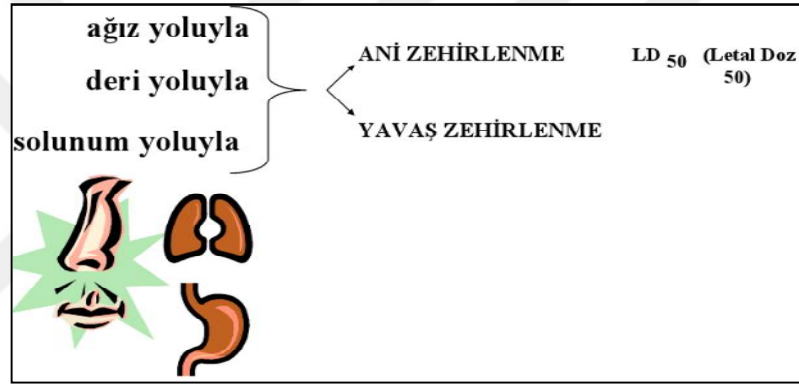
Şekil 1.11. Pesticitlerin su ortamındaki kaynakları ve durumu [31]

Pesticitlerin çevresel etkileri aşağıda verilmiştir:

- Organizmaların ölümü
- Balık ve hayvanlar üzerinde kanserler, tümörler
- Üremenin engellenmesi veya başarısızlık
- Bağışıklık sisteminin bastırılması
- Endokrin (hormon) sisteminin bozulması
- DNA hasarı
- Kuşaklararası etkiler (etkiler organizmanın sonraki nesillerine kadar)
- Diğer fizyolojik etkiler [32].

1.2.2. Pestisitlerin insan sağlığı üzerine etkileri

Pestisitler dođrudan ve dolaylı olarak insan sađlıđını etkilemektedir. Organofosforlu pestisitler nispeten dűşűk miktarlarda olsa bile insan sađlıđına tehlikeli olabilirler. Dűnya sađlık ۆrgűtűnűn (DSÖ, WHO) 1995 yılında yayımlayan raporuna gۆre, her yıl dűnyada kabaca 1 milyon insan pestisit sebebiyle zehirlenmekte, 20000 kadarı da ۆlmektedir. Pestisitlerin insan vűcuduna girmesi ađız, deri ve solunum yoluyla gerçekleřir (řekil 1.12). Pestisitlerin yanı sıra, parçalanma ۆrűnleri olan metabolitleri de insanlara karřı zehirli olabilmektedir, bu maddelerin bir kısmı birikime uđradıđı, bir kısmı da birikmediđi halde sinir hűcrelerinde tahribat yaptıđı için tehlikeli sonuçlar dođurabilirler [22].



şekil 1.12. Pestisitlerin insanlara olumsuz etkileri [18]

Pestisitlerin akut etkileri irritasyondan, egzema, sistemik emilime bađlı olarak ۆlűme kadar deđiřmektedir. Belirtileri nonspesifiktir, gastroenterit, sođuk algınlıđı, nezle vb. hastalıklarla karıřtırılabilir. Mesleki nedenli ۆlűmlerin bűyűk çođunluđu ise toksisitesi çok yűksek olan paration ve metamidofos'a bađlıdır. Tarımsal alanda çalıřan iřçiler diđer endűstriyel sektۆrlerde çalıřanlara gۆre daha yűksek risk altındadırlar. Solunum ve kardiyovaskűler sistem hastalıđı olanlar pestisit etkilenimine daha duyarlıdırlar. Astımı veya řiddetli alerjisi olanlar da yűksek tepki dűzeyine sahiptirler.

Kronik etkileri, daha ۆnceden meydana gelen herhangi bir sađlık etkisi sۆz konusu olmaksızın meydana gelebilir. Birçok pestisit iřçisi hayat boyu sűrekli dűřűk doza maruz kalma sonucu kronik etkilenim altında olabilir. Kronik etkileri kanser, dođum kusurları, nۆrotoksisite, nۆro davranıřsal bozukluklar, nۆrofizyolojik deđiřiklikler,

üreme ve doğurganlık (fertilite) üzerindeki etkiler olarak sıralanabilir. Eski çalışanların birçoğu organofosforlu pestisitlerin ağır zihinsel ve psikolojik değişikliklere neden olduğunu göstermiştir [18]. Ve bu bileşikler, sağlık açısından solunum bozuklukları, nörolojik hastalıklar, hormonal dengesizlik, böbrek yetmezliği gibi birçok toksikolojik etkilere sahiptir.

Son araştırmalar klorpirifos ve karbofos'un türevlerinin, kendi ana formlarına göre en az 100 kat daha zehirli olduğunu göstermiştir. Diazinon'un türevleri ise 10 kat daha zehirlidir [31]. Karbofos'un toksikolojik verileri Tablo 1.4'te verilmiştir.

Tablo 1.4. Karbofos'un toksikolojik verileri [29]

Toksikolojik veriler	değerleri
Kabul edilebilir günlük alımı, (mg/kg insan vücudu kütlesi)	0,02
Toprakta, maruz kalma limit değeri, mg/kg	2,0
Su ortamında, maruz kalma limit değeri, mg/dm ³	0,05
Çalışma alanı atmosferinde, maruz kalma limit değeri, mg/m ³	0,05
Havada, maruz kalma limit değeri, mg/m ³	0,015
LD ₅₀ fareler için, mg/kg	400-1400

2. ATIKSUDAKİ ORGANOFOSFORLU PESTİSİTLERİN ARITIM YÖNTEMLERİ

2.1. Arıtım Yöntemleri

Pestisitlerin ana kaynağı tarımsal alanlardan gelen yüzeysel akışlardır. Fakat kentsel alanların atıksuları çevredeki pestisit kirliliğinin başlıca kaynaklarından birini oluşturur. Kentsel atıksu arıtma tesislerinde pestisitlerin bulunması bunların tarım dışı kullanımlarından kaynaklanmaktadır [33].

Pestisit ve kimya endüstrileri toksik, biyolojik olarak ayrışmayan bileşikler içeren atıksuları oluştururlar ve bu atıksular geleneksel işlemlere tabi tutulmasına rağmen çevre ortamında kalmaktadırlar [9]. Pestisit üretim tesislerinde uygulanmakta olan genel fiziksel ve kimyasal arıtım yöntemlerinden bazıları; aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon, kimyasal oksidasyon, koagülasyon/flokülasyon, hidroliz (Tablo 1.5) [7].

Pestisit giderimindeki bazı yöntemler şunlardır:

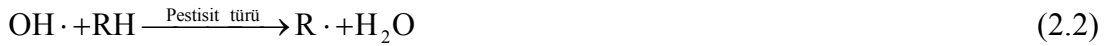
- Kimyasal yöntem (ozonlama/UV radyasyonu, Fenton oksidasyonu, hidroliz)
- Fiziksel yöntem (inorganik ve organik malzemeler kullanılarak adsorpsiyon)
- Biyolojik yöntem (fitoremediasyon, biyoaugmentasyon) [34].

Tablo 1.5. Pestisit içeren atıksuların güncel arıtım yöntemleri [34]

Yöntem	Tanımı	Avantajları	Dezavantajları
Kimyasal	Kimyasal yok etmede oksitleyici, indirgen, hidrolitik veya katalitik reaktiflerin kullanımı	Bozucu Hızlı	Yüksek maliyetli Kompleks Değişken etkinliği
Fiziksel	Kimyasalların adsorpsiyonla atıksudan uzaklaştırılması ve/çökeltme	Hızlı Yerinde kullanımı	Hiçbir bozunma yok Yan ürünlerinin bertarafı
Biyolojik	Mikroorganizmaların kullanımı ile kimyasalların yok edilmesi	Bozucu	Yüksek maliyetli Şoka duyarlı Nizpeten yavaş Değişken etkinliği

2.1.1. Fenton oksidasyonu

Fenton prosesi pestisitlerin giderimi ve bozunması için oksidasyon sisteminin bir parçası olarak kullanılabilir. Bu işlem, düşük pH değerlerinde, hidrojen peroksit (H_2O_2) ve demir tuzlarından oluşmaktadır. Demir tuzları bir katalizör olarak hareket ederler, H_2O_2 'nin etkinliği yüksek oksidant olan hidroksil radikallerinin üretilmesi ile artar (Denklem (2.1) ve Denklem (2.2));

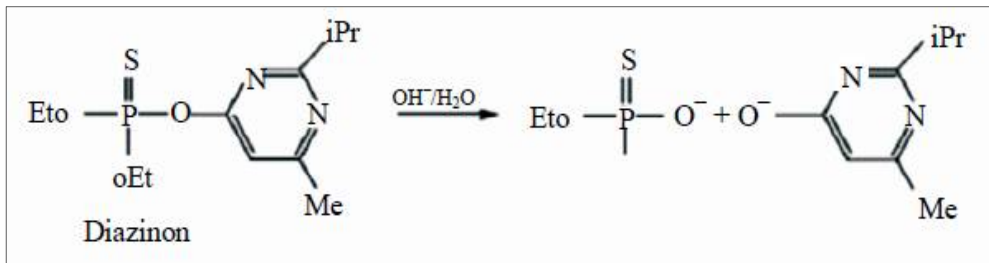


H O R Hidroksil radikalleri 2,33 V oksidant potansiyeline sahip, çok güçlü bir oksitleyici maddelerdir. Organik kirletici maddelerin bozunma hızı UV ışınlanması ile hızlandırılır. Pestisit giderimi için bu yöntemin avantajları şunlardır: düşük maliyetli, kullanım kolaylığı, basit olması ve geniş sıcaklık aralıklarında kullanılabilmesi vb. [34].

2.1.2. Hidroliz

Bu yöntem pestisit gideriminde piretroid, karbamat, organofosfatlar ve asetanilidleri içeren pestisit bileşimlerindeki ester bağlantıların hidroliz olması ile çalışır. Bu bileşikler, yüksek pH seviyesindeki çözeltilerde hidroliz olurlar. Örnek olarak Şekil 2.1'de diazinon'un hidrolizi verilmiştir.

Metal oksit ve iki değerli metal iyonlarının, organofosforlu insektisitlerin hidrolizini katalizleyebilen yetenekleri gözlenmiştir.



Şekil 2.1. Diazinon'un hidrolizi [34]

Smolen ve Stone'e göre fosforotinat insektisitler (klorpirifos-metil, zinofos, diazinon, metil-paration) ve fosforooxonatlar (klorpirifos-metil oxon ve paraoxon) Cu (II) ile etkili katalize edilmiştir [35]. Metal oksitlerini kullanarak katalizlemenin olumsuz tarafı, önemli derecede toksik ürünlerin oluşumudur [34].

2.1.3. Adsorpsiyon

Pestisit adsorpsiyonu hazırlanışı basit olan anyonik killer (çift tabakalı hidroksitler), doğada oluşan hidrotalsit kullanılarak gerçekleştirilebilir. İyi bir adsorbent, 1) granül yapıda, 2) su içinde çözünmeyen, 3) kimyasal kararlı ve 4) yüksek bir mekanik güç gibi özelliklere sahip olmalıdır. Çeşitli organik maddeler de pestisit giderimi için iyi bir adsorbent olarak kullanılabilirler [34].



Şekil 2.2. Adsorpsiyon yoluyla pestisit giderimi [34]

Filtreler adsorpsiyon yoluyla pestisit içeren atıksuların arıtılması için kullanılır (Şekil 2.2) [34]. Pestisit içeren atık sular için karbon adsorpsiyonu, pestisit üreten sanayilerde, hem de pestisit arıtımında kullanılır. Aktif karbon sistemi kumdan oluşan bir ön filtreden veya karbon filtresi olan alüminyum flokülasyon haznesinden oluşmaktadır. Aktif karbon pestisitlerin giderilmesinde çok etkilidir ve geniş izleme

gerektirmez. Karbon adsorpsiyonunun çok etkili olduğu bildirilmiştir, ama karbon filtreleri hızla doymuş hale gelir ve rekabetçi adsorpsiyondan dolayı ham madde ve yan ürünlerin oluşması ile pestisit giderim verimliliği azalır [3]. Dezavantajları şunlardır: 1) alan testi için tecrübeli bir kimyagere ihtiyaç, 2) yüksek maliyeti, 3) bu proses, en az 1000 mg/l konsantrasyonlu çözeltileri adsorbe edebilmesi vb [34]. Organik atıklar, doğal ve ekonomik olması, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması nedeniyle pestisitlerin giderimi için etkili ve alternatif adsorbent olarak kullanılabilirler. Rojas ve arkadaşlarının çalışması, ayçiçeği tohumu kabuğu, pirinç kabuğu ve kompostlanmış atık çamurun simazin, klorpirifos, klorfenvinfos ve trifluralin gibi pestisitlerin sulu çözeltiden gideriminde daha etkili olarak kullanılabilir olduğunu ortaya koymuştur [36]. Moussavi ve arkadaşlarının çalışması ise, 20 mg/l diazinon'un NH₄Cl kaynaklı aktif karbon üzerine %97,5 adsorbe olduğunu göstermiştir [37].

2.1.4. Biyolojik arıtım

Pestisitler zehirlidir ve genellikle biyolojik olarak ayrışmayan bileşiklerdir. Onların toksisitesi olduğundan dolayı geleneksel biyolojik yöntem ile giderilemez. Pestisitlerin geleneksel biyolojik arıtım ile ilgili zorlukları: onların biyolojik parçalanmaya dirençliliğini, mikrobiyal kültürlerle olan toksisitesini, şok dozlardan dolayı biyolojik arıtımın engellemesini içerir [7].

Bioremediasyon, kirletici tarafından değişmiş ortamı onun orjinal haline dönüştürmek için her hangi bir bakteri, mantar, yeşil bitkileri ya da onların enzimlerini kullanan yöntem olarak tanımlanabilir. Genellikle daha az enerji, daha az kaynak tüketmesi ve böylece daha az maliyetli olması ve fizikokimyasal arıtım yöntemlerinden daha sürdürülebilir olduğundan dolayı biyoremediasyonun popülerliliği artmaktadır. Birçok çalışmalar mikroplar tarafından malathion'un bozunduğunu incelemişlerdir ve bu çalışmaların çoğu saf kültürler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aktif çamur kültürü tarafından malathion'un bozunması ile ilgili az bilgi mevcuttur. Tazdait ve arkadaşları çalışmalarında, alıştırılmış yerli aktif çamur kültürü tarafından karbofos'un bozunmasını aerobik şartlar altında incelemişler. Elde edilen deney sonuçları malathion'un sadece %25'inin 71 saat sonra kaybolduğunu göstermiştir [36]. Chatterje ve arkadaşları çalışmalarında,

malathion'un rhizopus oryzae biyokütlesi ile (ROB) adsorpsiyonunu incelemişler. Diğer mantar biyokütlerine (%47-68) kıyasla rhizopus oryzae biyokütlesi %85 karbofos adsorpsiyonunu sağlamıştır [3].

2.1.5. Diğer yöntemler

Kimyasal çöktürme, ultrafiltrasyon, ters osmoz veya elektrokimyasal arıtım yöntemlerinin yetersiz ve/veya pahalı oldukları bulunmuştur [3].

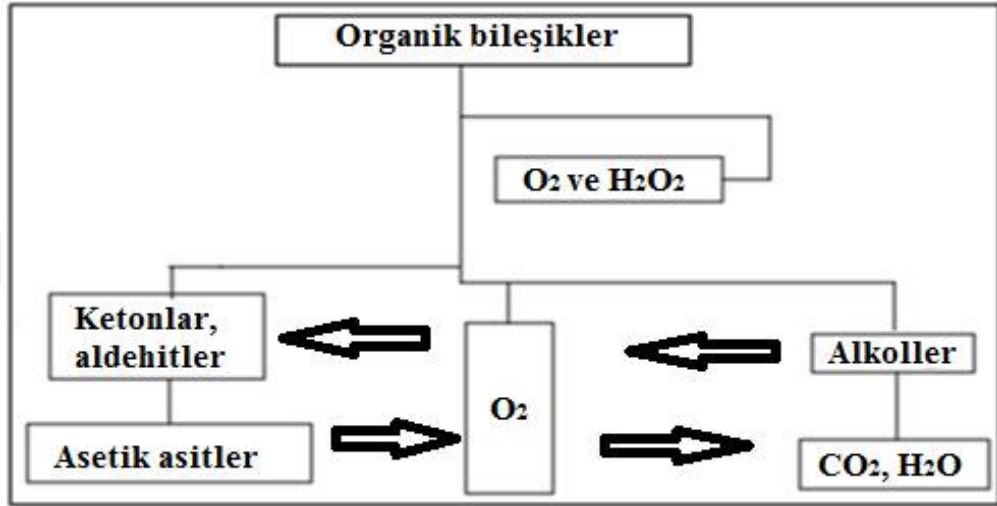
Koagülasyon/flokülasyon ve sedimentasyon yöntemleri pestisit endüstri atıksuyu gideriminde ön arıtım olarak ileri arıtmadan önce kullanılır [7].

Pestisit gideriminde kullanılan farklı yaklaşımlar arasında İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) geleneksel teknolojilerle karşılaştırıldığında özellikle verimli olarak kabul edilmiştir [8]. İOP atıksudaki biyolojik parçalanmayan veya tehlikeli organik bileşiklerin parçalanması için ilgi çekmiştir. Çözelti içindeki hidroksil radikallerini ($\cdot\text{OH}$) oluşturmak için oksidantların kombinasyonunu, UV ışınlamasını ve katalizörleri kullanır. Organik kirleticiler, serbest radikaller tarafından okside edilir ve su, karbon dioksit, mineral tuzlarına mineralize edilirler [9]. Fenton, foto-Fenton, ıslak hava oksidasyon, ozonlama, fotokataliz gibi çeşitli teknolojiler İOP'ne dahil edilir ve bunların temel farkı radikallerin kaynağıdır. İOP'lerinin avantajları olarak; organik kirleticilerin tam mineralizasyonu, daha az zararlı ve biyolojik olarak parçalanabilen yan ürünleri oluşturması, değişken akış hızı ve kompozisyonlarda kullanılabilirliği sayılabilir [10].

2.2. Islak Hava Oksidasyon (IHO)

Islak hava oksidasyon (IHO) prosesi sıvı fazda, yüksek sıcaklık ve basınç altında farklı değerler kullanılarak uygulanabilen bir yöntemdir [39]. IHO kullanılarak, organik kirleticiler ya kısmen biyolojik parçalanabilir ara ürünlere oksitlenir veya yüksek sıcaklık (125-320°C) ve basınç (20-200 bar) altında oksidant olarak gaz halindeki oksijen kaynağı kullanılarak (saf oksijen ya da hava) karbon dioksit, su ve zararsız nihai ürünlere mineralize olurlar [40]. Uygulama süresi 15-120 dakika arasında değişebilir ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi tipik olarak yaklaşık %75-90 olabilir.

IHO'da uygulanan hidrojen peroksit ve hava ile reaksiyona giren organik bileşikler alkollere dönüşür. Alkoller ise O_2 etkisi ile ketonlara ve aldehitlere dönüşmektedir. Bu tepkimelerin sonucunda ara ürün olarak asetik asit, son ürün olarak ise CO_2 ve H_2O oluşur (Şekil 2.3). Sülfürler sulfatlara, halojenler halojenürlere, fosforlar fosfatlara dönüştürülür. Diğer termal süreçlerin aksine IHO, hiçbir NO_x , SO_2 , HCl, dioksin, furan, uçucu kül üretmez [41].



Şekil 2.3. IHO prosesi süresince organik bileşiklere ait akış diagramı [39]

Bu oksidasyon yönteminde oksidant olarak hava, oksijen ve diğer oksitleyici maddeler (hidrojen peroksit, potasyum permanganat) kullanılabilir. Hidrojen peroksit, su ve oksijenin bir kombinasyonu olup normal şartlar altında zayıf bir oksidanttır. Fakat yüksek sıcaklıklarda hidrojen peroksit çok iyi bir oksidant özelliğine sahip olur, bu nedenle IHO sistemlerinde sıklıkla kullanılır.

Ticari IHO sistemi temel olarak beş ana kısımdan oluşmaktadır; yüksek basınçlı besleme pompası, serbest oksidant kaynağı, reaktör, ısı merkezi ve proses regülatörü [42].

2.3. Katalitik Islak Hava Oksidasyon (KIHO)

IHO'nun verimliliği, ya katı formdaki ya da homojen katalizörlerin kullanımı ile önemli ölçüde artırılabilir.

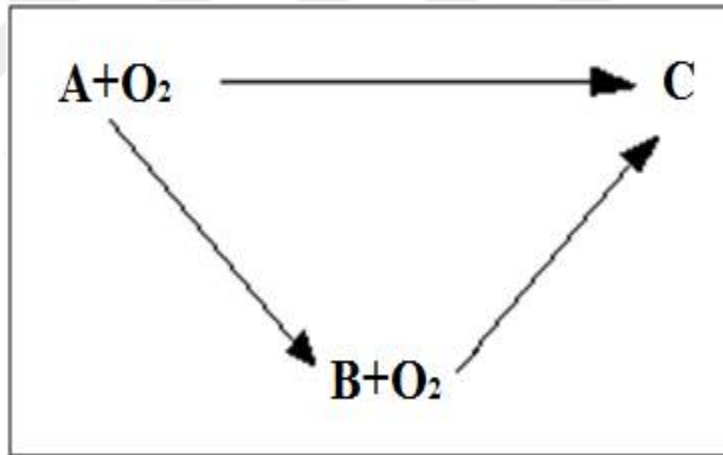
Katalizör, kimyasal dengeyi etkilemeksizin kimyasal tepkimenin hızını değiştiren maddedir. Katalizörlerin eklenmesi, çalışma koşullarını azaltır, reaksiyon oranını

arttırır ve reaksiyon süresini kısaltır. Geleneksel ile karşılaştırıldığında, katalitik ıslak hava oksidasyonu (KIHO) daha az enerji gereksinimi talep eder [41].

KIHO, katalizörü geleneksel IHO sistemine ekler, böylece sert reaksiyon koşullarını azaltır, oksidantların oksidasyon kapasitesini artırır ve reaksiyon süresini kısaltır, böylece de işlem maliyeti azalır. KIHO ve IHO proseslerinin reaksiyon mekanizmalarında hiçbir temel fark yoktur ve katalizörün ilavesi serbest radikallerin üretimini artırır. IHO'un reaksiyon mekanizması çok karmaşıktır ve IHO reaksiyonları genellikle serbest radikal reaksiyonları olarak kabul edilir [43].

2.3.1. KIHO için reaksiyon mekanizması ve kinetiği

Literatüre göre, ıslak oksidasyon reaksiyonunda, organik moleküller ve kararsız ara bileşikler (bunlar topluca A olarak adlandırılır) kararlı ara ürüne (B olarak) ve daha sonra son ürüne (C) oksitlenir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Reaksiyon prosesinin şematik haritası [43]

Birçok araştırmacılar atıksu için aşağıdaki Denklem (2.3)'de ifade edilen ampirik formülü bildirmişlerdir;

$$-dc/dt = K_0 e^{-E_a/RT} [C]^m [O]^n \quad (2.3)$$

burada,

K_0 - ön eksponansiyel faktörü,

E_a - aktivasyon enerjisi (kJ/mol),

T - sıcaklık (K),

C - organik madde konsantrasyonu (mol/l),
O - oksidant konsantrasyonu (mol/l),
t - reaksiyon süresi (s),
m, n - tepkime derecesi,
R - gaz sabiti [8,314 J/(mol K)] gösterir [43].

KIHO çalışmalarının çoğu başlıca KOİ ve TOK giderimi için odaklanmıştır. KIHO reaksiyon mekanizması ve kinetiği ile ilgili yeterli bir bilgi, reaksiyon koşullarını optimize etmek ve endüstriyel uygulamalar için etkili katalizörleri geliştirmek için gereklidir.

Pek çok çalışmalar, IHO'un kimyasal reaksiyonunun esas olarak serbest radikal reaksiyonları yoluyla ilerlediğini göstermiştir.

Reaksiyon parametreleri; sıcaklık, oksijen kısmi basıncı, çözelti konsantrasyonu, çözelti pH'ı, reaktör tipi de dahil olmak üzere reaksiyon hızını etkileyebilirler.

Organik bileşiklerin KIHO prosesi aşağıdaki adımlardan oluşur:

- Dökme gaz fazından dökme sıvı faza oksijenin çözünmesi
- Çözünmüş oksijen ve katalizörün aktif bölgelerindeki çözeltinin adsorpsiyonu
- Yüzey kimyasal reaksiyonlar [40].

2.3.2. Katalizör deaktivasyonu

Katı katalizörlerin KIHO uygulanmasında önemli sınırlamaların biri reaksiyon koşullarında nispeten hızlı deaktivasyon (etkisizleşmesi) olmalarıdır. Heterojen katalizörlerin KIHO'da deaktivasyonunun başlıca nedenleri: zehirlenme, kok birikimi ve metal sızmasıdır. Metal oksit katalizörleri asidik koşullarda metal sızmasına genellikle eğilimlidirler.

Organik bileşiklerin heterojen KIHO'ndaki katalizör deaktivasyonunun en önemli sebebi ise, katalizör yüzeyindeki reaktanın ve çözünmüş oksijenin katalizörün aktif alanlarına erişimini sınırlayan karbonlu birikintilerdir [40].

Genellikle KIHO, katalizörlerin çeşitli formlarına göre homojen ve heterojen olarak ayrılabilir.

2.3.3. Homojen katalitik ıslak hava oksidasyon

KIHO ile ilgili ilk çalışmalar esas olarak homojen bir katalizör üzerinde odaklanılmış ve homojen KIHO Avrupa'da daha fazla incelenmiştir. Homojen katalizörler yüksek aktiviteye, güçlü seçiciliğe sahip olup kolay elde edilirler. Fakat homojen katalizörlerin geri kazanılması zordur [44].

Demir (Fe) veya bakır (Cu) tuzlarıyla desteklenen çözünür metal katalizörleri günümüzde endüstriyel atık ve çamurun arıtımında, çeşitli ticari IHO tesislerinde uygulanmaktadır.

2.3.4. Heterojen katalitik ıslak hava oksidasyon

Heterojen katalizörler yüksek aktiviteli, ayrılması kolay, ikincil kirliliği olmayan avantajlara sahiptirler, böylece heterojen katalizör çalışmaları 20.yüzyılın sonları 70'li yıllardan beri yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Heterojen katalizörler, değerli olmayan metal katalizörleri ve değerli metal katalizörleri olarak iki gruba ayrılmaktadırlar. Son yıllarda, karbon malzemeleri katalizörleri de rapor edilmiştir [44].

2.3.4.1. Değerli olmayan metal katalizörler

Değerli olmayan metal katalizörler esas olarak bir veya birkaç Cu, Mn, Co, Ni, Bi katalizörlerdir. Değerli olmayan metal katalizörlerin avantajı ucuz olmalarıdır, fakat katalitik aktivitesi değerli metallere göre nispeten düşüktür. Bu katalizörlerin aktif bileşeni büyük ölçüde liç edilirler ve bu nedenle ağırlıklı olarak kendi stabilitesini iyileştirmek için odaklandırılırlar. Metal oksit bazdaki katalizörlerin aktiviteleri değerli metallere göre daha düşük olmasına rağmen, maliyeti ve halojen içeren maddenin zehirlenmesine olan dayanıklılığı açısından, değerli metallere göre daha çok tercih edilirler. Bunlar arasında: Cu, Mn, ve Ce değerli metaller ile rekabet edebilen muhtemel türleridir [40].

2.3.4.2. Değerli metal katalizörler

Değerli metal katalizörler, tipik olarak bir ya da Ru, Rh, Pt, İr, Au, Ag ve diğer taşıyıcı üzerine yüklenen değerli metallerin birkaçı için yapılır. Bu metaller yüksek

maliyetli olmasına rağmen katalitik aktiviteleri daha iyidir. Değerli metallerin bileşenleri katalitik IHO proseslerinde daha kararludur, böylece değerli bir metal katalizörün stabilitesi öncelikle taşıyıcı stabilitesine bağlıdır. Al_2O_3 en yaygın taşıyıcıdır. Değerli metal katalizörün aktivitesinin metal oksitlerin oluşum ısısı ile ilişkili olduğu bulunmuştur.

Değerli metaller iyi katalitik aktivite göstermesine karşın pahalı ve işlemlerin maliyetini etkileyen halojen, sülfür, fosfor içerikli bileşiklerle zehirlenmeye açıktırlar.

Metal oksit katalizörleri değerli metallere göre daha düşük aktivite gösterebilirler de KIHO işlemlerinde alternatif olarak yaygın incelenmişlerdir. Bunlardan Cu bazlı katalizörler çoğunlukla yüksek aktivite gösterirler [40].

2.3.4.3. Karbon katalizörler

Karbonlu maddeler, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve çeşitli reaksiyon ortamındaki dayanıklılığı nedeniyle destekleyici olarak geniş kullanılır. Nispeten ucuzdur ve hem asidik, hem de alkali ortamlarda yüksek stabiliteye sahip olmasından liç (sızıdırma) sorununu engellerler [40].

Karbon nano tüpler (CNT) tek boyutlu karbon malzemelerdir, kendilerine özgü kimyasal ve termal stabilitelerinden dolayı daha çok önem kazanmıştır. KIHO katalizör taşıyıcı karbon nanotüpleri, geniş bir özel yüzey alanına, gözenekli yapıya, uygun ve iyi bir stabiliteye vs. sahiptir ve umut verici katalizör destekleyicidirler. Ama karbon nanotüpleri sanayileşmiş olmadıkları için, bunun gibi katalizörlerin pratik uygulanabilir halde yapımı birçok kısıtlamaların altında olmuştur [44].

2.3.4.4. Pd/AC katalizörü

Aktif karbon, gözenekliliği, gelişmiş özgül yüzeyi ve yüzeyinin kimyasal yapısı nedeniyle adsorbent, katalizör olarak yaygın kullanılır ve aktif fazı oluşturan metal ve metal bileşiklerde katalizör destekleyici olarak da kullanılır [45].

Karbon destekli Pd katalizörü endüstriyel işlemler için özellikle sıvı fazdaki aromatik nitro bileşenlerin hidrojenasyonunda yaygın olarak kullanılır. Genelde aktif

karbonlar değerli metaller için destekleyici olarak kullanılır, çünkü geniş yüzey alanına sahip ve kimyasal aktivitesi düşüktürler. Ayrıca çok ucuzdur.

Genellikle, organik kimyada katalitik hidrojenasyonda (sıvılaştırma) kullanılır. Metal (Pd), düzgün bölünmüş karbon katalizör destekleyici üzerine dağıtıldığı zaman yüzey alanı daha büyük olur ve katalizör daha reaktif olur.

Literatüre göre Pd/AC, SiO₂ ile hazırlanan palladiuma nispeten bir reaksiyon dizisi için iyi bir katalitik özellikleri göstermiştir, bu nedenle ticari olarak çeşitli süreçlerde kullanılmaktadır [45, 46].



3. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

3.1. Çeşitli Katalizörler Kullanılarak Atıksuların IHO Yöntemiyle Giderimi ile İlgili Çalışmalar

IHO yöntemi ile çeşitli atıksular arıtılabilmektedir. Örneğin, alkaloid fabrika atıksuyu, boya içeren atıksu, tekstil atıksuyu, kok atıksuyu gibi. atıksuların arıtımı için uygulanmıştır.

Aytimur ve Atalay çalışmalarında, alkaloid fabrika atık suyunun Fenton reaktifi kullanarak IHO'la arıtımını incelemişler. Fabrika atıksuyu direkt olarak 1 atm basınç altında, asidik ortamda (pH=3) Fenton reaktifi ile IHO'na tabi tutulmuştur. Deneyler 30, 40 ve 50°C'de Fe/KOİ oranı (1/10, 1/25 ve 1/50) ve H₂O₂/Fe oranı (1, 5 ve 10) ile gerçekleştirilmiştir. Sabit pH, sabit sıcaklık, Fe/ H₂O₂ ve Fe/KOİ için sırasıyla %11, %10,4, %8,8 ve %6 KOİ giderimi elde edilmiştir [47].

Li ve arkadaşları yaptığı çalışmalarında, CuO/ γ -Al₂O₃ katalizörün kullanarak üç tane azoboyayı KIHO ile arıtmışlardır. Sonuçlar CuO/ γ -Al₂O₃ katalizörünün azoboyaların arıtımındaki mükemmel katalitik aktivitesini göstermiştir ve 2 saat deney sonunda %99 renk ve %70 TOK giderildiği görülmüştür [48].

Rodriguez ve arkadaşları ise, KIHO prosesiyle yıkama tekstil atıksularından renk ve TOK gideriminde, tam karıştırmalı mikroreaktörü kullanarak karbon nanoliflerde desteklenen %3 katalitik performansa sahip Cu'ı test etmişler. Reaksiyondan 180 dakika sonra 140°C ve 8,7 barda %74,1 TOK giderimi ve %43 toksisite azalımı gözlenmiştir [49].

Chen ve arkadaşları, düşük biyolojik ayrışan kok atıksuyunun ön arıtımı için KIHO yöntemin uygulamışlar. Katalizör olarak ticari AC ve onun çeşitli sıcaklıklarda amonyak ile işlem görmüş örnekleri kullanılmıştır. KIHO deneyleri pilot testli sabit yataklı reaktörde, 140-160°C ve 0,2-1 MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda BOİ₅/KOİ oranı 0,23'ten 0,84'e kadar artmıştır [50].

Gomes ve arkadaşları, zeytin fabrika atıksuyunun arıtımında KIHO'un uygulanabilirliğini araştırmışlar. Deneyler yüksek basınçlı reaktörde, 100-200°C ve 6,9 bar oksijen kısmi basıncı altında, karbon destekli Pt ve İr katalizörleri kullanılarak yapılmıştır. 200°C'de, 8 saatlik reaksiyondan sonra Pt/C katalizörü ile TOK ve renk tamamıyla giderilmiştir. Sonuçlar zeytin atıksuyunun IHO'la gideriminde Pt/C katalizörünün umut verici bir katalizör olduğunu göstermiştir [51].

Katsoni ve arkadaşları yenilebilir zeytin işleme atıksuyunun IHO'la arıtımını incelemişler. Deneylerde 300 ml atıksu otoklava koyulmuş ve 2,5 MPa oksijen kısmi basınç verilmiştir. Reaksiyon 30-120 dakikada, 140-180°C ve pH 3-7 arasında yapılmıştır. Çoğu durumda %100'e kadar fenolün bozunması, %90'a kadar renk giderimi ve %70'e kadar mineralizasyon elde edilmiştir [52].

Atıksuların arıtımında IHO yönteminin kullanımı ile ilgili yapılan çalışmaların bazılarının özetleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Çeşitli katalizörler kullanılarak atıksuların IHO'la arıtımı ile ilgili bazı çalışmaların özetleri

No	Atıksu	Yöntem	Katalizör	Reaksiyon şartları	Giderim verimi	Kaynak
1	Endüstri atıksuyu	Fenton reaktifi ile IHO	H ₂ O ₂ /Fe	pH=3; P=1 atm; T=30-50°C; t=0,5-3 saat; H ₂ O ₂ /Fe=1, 5 ve 10; Fe/KOI=1/10, 1/25 ve 1/50;	Sabit pH, sıcaklık, Fe/H ₂ O ₂ ve Fe/KOI için sırasıyla %11, %10,4, %8,8 ve %6 KOİ	[47]
2	Azobooya atıksuyu	Katalitik ıslak hava oksidasyon (KIHO)	CuO/ γ -Al ₂ O ₃	pH=3; T=80°C; t=2 saat; P=1 atm; C _{boya} =1000 mg/l; C _{katalizör} =27,71 g/l;	%99 renk, %70 TOK; %80 KOİ	[48]
3	Tekstil atıksuyu	KIHO	Cu/CNF (karbon nano lif destekli metal) katalizör	pH=3,8; t=4 saat; 1000 rpm; T=120-160°C; P=6,3 ve 8,7 bar;	%97 renk; %81,2 TOK; %43 toksisite	[49]
4	Kok atıksuyu	KIHO ile ön arıtım	Aminlenmiş Aktif Karbon (AC)	T=140-160°C; P=0,2-1 MPa; atıksu ve gaz akış hızı 1,0 ve 50 ml/dk; AC 450-650°C'de aminlenmiş	BOİ ₅ /KOİ oranı =0,23'ten 0,84'e kadar değişmiş;	[50]

Tablo 3.1. (Devam) Heterojen katalizörler kullanılarak çeşitli atıksuların IHO'la arıtımı ile ilgili bazı çalışmaların özetleri

5	Zeytin fabrika atıksuyu	KIHO	Ir/C, Pt/C	t=8saat; P=6,9 bar; T=200°C; V _{numune} =70 ml; C _{katalizör} =1gr;	TOK giderimi: %100 TOK (Pt/C ile) ve %85 TOK (Ir/C ile)	[51]
6	Zeytin işleme atıksuyu	Islak hava oksidasyon (IHO)	-	pH=3-7; P=2,5 MPa; t=30-120 dk; T=140-180°C; V _{numune} =300 ml; H ₂ O ₂ miktarı=500 mg/l;	%100 yakın fenol giderimi; %90 renksizleştirme; %70 mineralizasyon elde edilmiş	[52]
7	Sentetik evsel atıksu	foto-Fenton IHO	Fe ²⁺ -H ₂ O ₂ /UV	T=35°C; t=180 dk; TOK=80 mg/l; Fe/H ₂ O ₂ =0,238; UV-A lambası	%70-90 TOK; E coli=0	[53]
8	Endüstri ilaç atıksuyu	Heterojen katalitik ıslak peroksit oksidasyon (KIPO)	Fe ₂ O ₃ /SBA-15 nano kompozit katalizör	pH=3; T=70-80°C; H ₂ O ₂ =7000-12000 mg/l; C _{Fe} =100-110 mg/l;	%55-60 TOK; %80 KOİ; %70 BOİ giderimi (t=55saat); BOİ ₅ /KOİ=0,2'den 0,3'e değişmiş;	[54]
9	Azot bileşikleri içeren atıksu	KIHO	Nano yapıdaki Co/CeO ₂ katalizörü	pH=7; t=2 saat; P=5 atm; T=100-150°C; Q _{hava} =1,3537 l/dk; C _{anilin} =4 g/l; C _{katalizör} =2 gr;	T=100, 125 ve 150°C'lerde %16, %51 ve %67 anilin giderilmiş	[55]
10	Fenol içeren atıksu	KIPO	Yeni Fe-ZSM-5 zeolit membran katalizörü	T=80°C; t=7 saat; %25 Fe yükleme; besleme akış hızı 2 ml/dk; katalizör yatak yüksekliği 2 sm;	%95 fenol; %45 TOK;	[56]
11	H-asit sulu çözelti	KIPO	Fe/TiO ₂ -CeO ₂ katalizörü	pH=5; P=1 atm; T=100°C; t=90 dk; H ₂ O ₂ dozajı=17,6 ml; C _{katalizör} =1,0 gr;	%98,1 renk; %89,6 KOİ; %65,4 TOK;	[57]

Tablo 3.1. (Devam) Heterojen katalizörler kullanılarak çeşitli atıksuların IHO'la arıtımı ile ilgili bazı çalışmaların özetleri

12	Fenol içeren atıksu	KIPO	CuO/ γ -Al ₂ O ₃ katalizörü	C _{katalizör} =10 g/l; T=70°C; H ₂ O ₂ /Fenol=18; t=180 dk;	Yaklaşık %80 TOK ve fenol giderimi	[58]
13	Şarap fabrika atıksuyu	IHO	Fe içerikli grafit	pH=3,8; t=4 saat; T=125°C; P=0,7 MPa; C _{grafit} =5 g/l;	%80 KOİ ve TOK giderilmiş	[59]
14	Haşıl sökme atıksuyu	KIHO	CuSO ₄ , Cu(NO ₃) ₂	P=7 MPa; t=1 saat; rpm=300; T=150-250°C; V _{numune} =300 ml; hava debisi=1 l/dk;	%80 KOİ giderilmiş (200°C'de)	[60]
15	2, 4, 6-Trinitro fenol içeren atıksu	KIHO	AC; C500, C600 ve C800 (773, 873, 1073 K'de aktivasyon)	V _{numune} =75 ml; C _{TNP} =125 mg/l; T=473 K; P _{N₂} =5,5 MPa; rpm=500; t=60 dk; C _{AC} =0,2g/l;	Ön ısıtma süresinde: %10, %53 ve %99 TNP miktarı azalmış, sırasıyla C500, C600 ve C800 için t=120 dk sonra: %61 (C500) ve %99 (C600, C800 için)	[61]
16	Zirai atıksuyu	KIPO' u ve RBCs' nin integrasyonu ile	SBA-15 silika matris üzerinde desteklenen bir kristal halindeki demir oksidi (Fe ₂ O ₃ /SBA-15)	pH=3; T=80°C; t=11,6 dk; Ort. oksidant miktarı=0,23 g H ₂ O ₂ /l TOK; C _{Fe} =2 mg/l; Bekleme süresi=8,75 saat; t=10 hafta; organik yükleme hızı=2 g TOK/gün m ² ; giriş TOK = 100 mg/l;	%78 TOK; %59 Toplam azot; %85 metemitron; Yaklaşık %90 TOK; %77 KOİ	[62]
17	Petrol rafineri atıksuyu	Mikro-dalga yardımcı KIHO	GAC (granular ativated carbon)	T=150°C; P=0,8 MPa; t=30 dk;	% 90 KOİ; BOİ ₅ /KOİ=0,04' den 0,47'ye değişmiş;	[63]
18	H-asit üretim prosesi atıksuyu	KIHO	Ce ₃ Cu ₁ (3:1) kompozit katalizörü	pH=12; T=200 °C; P=3,0 MPa; t=30 dk;	%90'dan fazla KOİ, BOİ ₅ /KOİ=0,02' den 0,3'e artmış (t=40 dk)	[64]
19	p-nitrofenol (PNF) atıksuyu	KIHO	Katalizörler: Ru/TiO ₂ , Ru/ZrO ₂ , Pt/TiO ₂ , Pt/ZrO ₂	P=7,6 bar; t=480 dk; T=120-180°C; rpm=1000; V _{numune} =140 ml;	%90'dan fazla PNF; %61 KOİ giderilmiş (T=180°C, Ru/TiO ₂)	[65]

Tablo 3.1. (Devam) Heterojen katalizörler kullanılarak çeşitli atıksuların IHO'la arıtımı ile ilgili bazı çalışmaların özetleri

20	Yağlı atıksu	Islak hidrojen peroksit oksidasyon	-	T=220-380°C; t=30-90 dk; C _{atıksu} =1160 mg/l; H ₂ O ₂ miktarı=0-0,86 g/l;	%70 KOİ giderilmiş	[66]
21	Endüstri atıksuyu	IHO	-	P=3 MPa; T=225°C; t=60 dk; Hava akış hızı =1,01 min ⁻¹ ; rpm=300;	%50 fazla KOİ giderilmiş,	[67]
			CuSO ₄	C _{katalizör(CuSO₄)} =500 mg/l;	%72 KOİ giderilmiş	
22	Hiper tuzlu endüstri atıksuyu	Heterojen katalitik ıslak peroksit oksidasyon	Ticari (AC) aktif karbon	pH=3; T=60°C; t=1 saat; AC dozajı=15 g/l; V _{numune} =100 ml; rpm=120; O ₂ konsantrasyonu=21,7 g/L	%91,21 TOK; %88,52 KOİ; %99,54 fenol, %97,18 formaldehit	[68]
23	Epoksi akrilat- monomer endüstriyel atıksuyu	IHO	-	P=3,5 MPa; T=250°C; t=3 saat; rpm=1000; KOİ=100 g/l; V _{numune} =400 ml;	%41 TOK; %63 KOİ; BOİ ₅ /KOİ=0,13'ten 0,72'ye değişmiş	[69]
		KIHO	CuO		%54 TOK;	
24	Gerçek kok atıksuyu (tiyosiyanit içeren)	IHO	-	pH=9; P=4 MPa; T=220°C; t=240 dk; Tiyosiyanit başlangıç miktarı =20 mM;	%92 tiyosiyanit dönüşümü; %51 KOİ mineralizasyonu elde edilmiştir	[70]

3.2. Atıksudaki Organofosforlu Pestisitlerin Giderimi ile İlgili Çalışmalar

Organofosforlu pestisitlerin atıksudan İHO'la arıtım çalışmaları pek çok bulunmamaktadır. Bu konuda daha çok Fenton, foto-Fenton, elektrooksidasyon gibi İOP araştırılmıştır. Geleneksel arıtım yöntemleri de kullanılmıştır. Bu konuyla ilgili yapılan çalışmaların bazılarının özetleri Tablo 3.2' de verilmiştir

Tablo 3.2. Organofosforlu pestisitlerin çeşitli yöntemler kullanılarak arıtımı ile ilgili çalışmaların özeti

№	Organo fosforlu pestisit türü	Yöntem	Katalizör, adsorbent (kullanılmışsa)	Reaksiyon şartları	Giderim verimi	Kaynak
1	Malathion	Adsorpsiyon	Rhizopus oryzae biyokütlesi	pH=6; Vnumune=25 ml; malathion konsantrasyonu= 100 µg/l; biyokütle miktarı=0,5 gr;	%85 malathion adsorbe olmuş	[3]
2	Malathion	Nanofiltrasyon ve foto-Fenton oksidasyon	NF90 ve NF-A membran	pH=3; t=1-3 saat; malathion miktarı =10 mg/l; malathion:H ₂ O ₂ = 1:100; H ₂ O ₂ :Fe(II)=40:1	malathion miktarı=0,06 mg/l'ye kadar azalmış	[7]
3	Organo fosforlu pestisitler	foto-Fenton	Fe ⁺² -H ₂ O ₂ /UV	pH=3; t=30 dk; OF pestisit miktarı=50 mg/l; H ₂ O ₂ /Fe oranı=50; UV lambası	TOK bozunması: %86,9, %56,7 ve %89,7 fenitrotion, diazinon ve profenofos için sırasıyla	[9]
4	Diazinon	Adsorpsiyon	NH ₄ Cl kaynaklı aktif karbon	nötral pH; T=25-35°C; kontakt süresi=30 dk; Çözelti konsantrasyonu =0,3 g/l;	Maksimum adsorpsiyon oranı %97,5 diazinon	[37]
5	Triazofos	Fenton	FeSO ₄ ·7H ₂ O Fenton reagenti	pH=4; t=90 dk; FeSO ₄ ·7H ₂ O=2,5 g/l; %30'lu H ₂ O ₂ =100 ml;	%96,3 KOİ giderilmiş,	[71]

Tablo 3.2. (Devam) Organofosforlu pestisitlerin çeşitli yöntemler kullanılarak arıtımı ile ilgili çalışmaların özeti

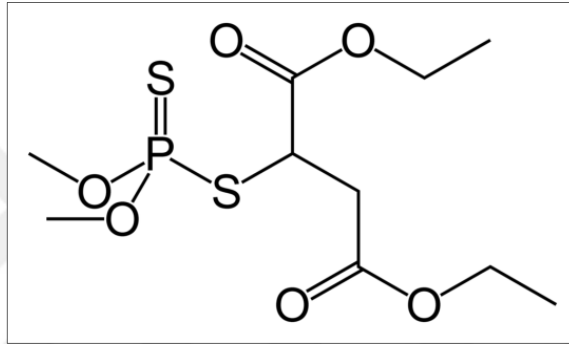
6	Malathion, klorpirifos	Elektrokimyasal oksidasyon	$\text{Cu}_2\text{O-CoO-PO}_4^{3-}$ modifiye olmuş kaolin katalizör	pH=3; katalizör miktarı=40 g/l; akım yoğunluğu=100 mA/cm ² ; rpm=200;	KOİ giderim oranı: %95 ve %84 malathion ve klorpirifos için	[72]
7	Organo fosfatları içeren atıksu	Asidik hidroliz ve çöktürme	%15 ağırlıklı Ca(OH)_2	T=70-110°C; t=2,5 saat; Numune hacmi=250 ml; başlangıç pH=2,5 (H_2SO_4 ile)	%60 KOİ giderimi, BOI_5 /KOİ değeri 0,05'ten 0,3'e değişmiş;	[73]
8	Organo fosforlu pestisitler	Elektroliz	Kurşun elektrodu	T=15-240 dk; Numune hacmi=250ml; sülfirik asit çözelti konsantrasyonları %10 ve %40;	%82 Glifosat, %14,7 karbofos, %87 diazinon ve %97 metafos mineralizasyon olmuş (t=120 dk)	[74]
9	Diazinon ve malathion	İleri oksidasyon prosesleri Bioremediasyon	Nano foto-Fenton reagenti $\text{Fe}^0(\text{nano})/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ Efektif mikroorganizma (EM, 60 tane çeşit)	pH=2,8; t=10-300 dk; UV cıva lambası (254-365 nm); Pestisit derişimi=1 mg/l; pH=7; T=30°C; 150 rpm; t=0-5 hafta; konsantrasyonları =10 cm ³ EM, 1 mg/dm ³ diazinon ve malathion;	Yaklaşık %100 diazinon ve malathion bozunmuş (t=300 dk) %99 malathion ve %93 diazinon bozunmuş (5 haftada)	[75]

Bu tez çalışmasında, organofosforlu pestisitlerden karbofos'un IHO ile arıtımı amaçlanmıştır. Bu kapsamda katalizör olarak Pd/AC kullanılmış ve sıcaklık, basınç, katalizör miktarı gibi faktörlerin giderim verimine olan etkisi araştırılmıştır. Yüzey yanıt yöntemi (YYY) kullanılarak Box-Behnken tasarımı ile optimizasyon yapılmıştır. Kinetik, termodinamik parametreler incelenmiştir.

4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1. Karbofos'un Özellikleri

Bu çalışma için %96 saflıktaki teknik karbofos Shenzhen Longshine Chemical Co. Ltd fabrikasından temin edilmiştir (İzmit/Kocaeli). Karbofos'un kimyasal yapısı Şekil 4.1'de ve teknik özellikleri Tablo 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Karbofos'un kimyasal yapısı

Tablo 4.1. Karbofos'un teknik özellikleri

Genel ismi	Malathion (karbofos)
Kimyasal adı	S-1,2-bis(etoksikarbonil)O,O-dimetil fosforotiyoat
CAS numarası	121-75-5
Empirik formülü	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂
Karbofos içeriği	Minimum %96
Moleküler ağırlığı	330,3
Görünümü	Açık sarı bir kararlı homojen sıvı şeklinde
Kokusu	Biraz özel kokulu
Yoğunluğu	1,23 g/cm ³ (20°C)
Çözünürlüğü	Suda çözünürlüğü: 145 mg/l (oda sıcaklığında). Birçok organik çözücülerde çözünür. Petrol eterde az çözünür
Buhar basıncı	5,3 MPa (20°C'de)
Kararlılığı	Oda sıcaklığına kadar kararlıdır

4.2. Pd/AC Katalizörünün Özellikleri

Karbofos'un IHO'la arıtımında katalizör olarak ticari Pd/AC kullanılmıştır (Şekil 4.2). Palladium %5 ağırlıklı (kuru bazda), ABD'nin Sigma-Aldrich Chemistry ürünüdür. İzmit'teki Albar kimya Sanayi ve Ticaret Şirketinden temin edilmiştir. Katalizörün özellikleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Pd/AC katalizörünün özellikleri

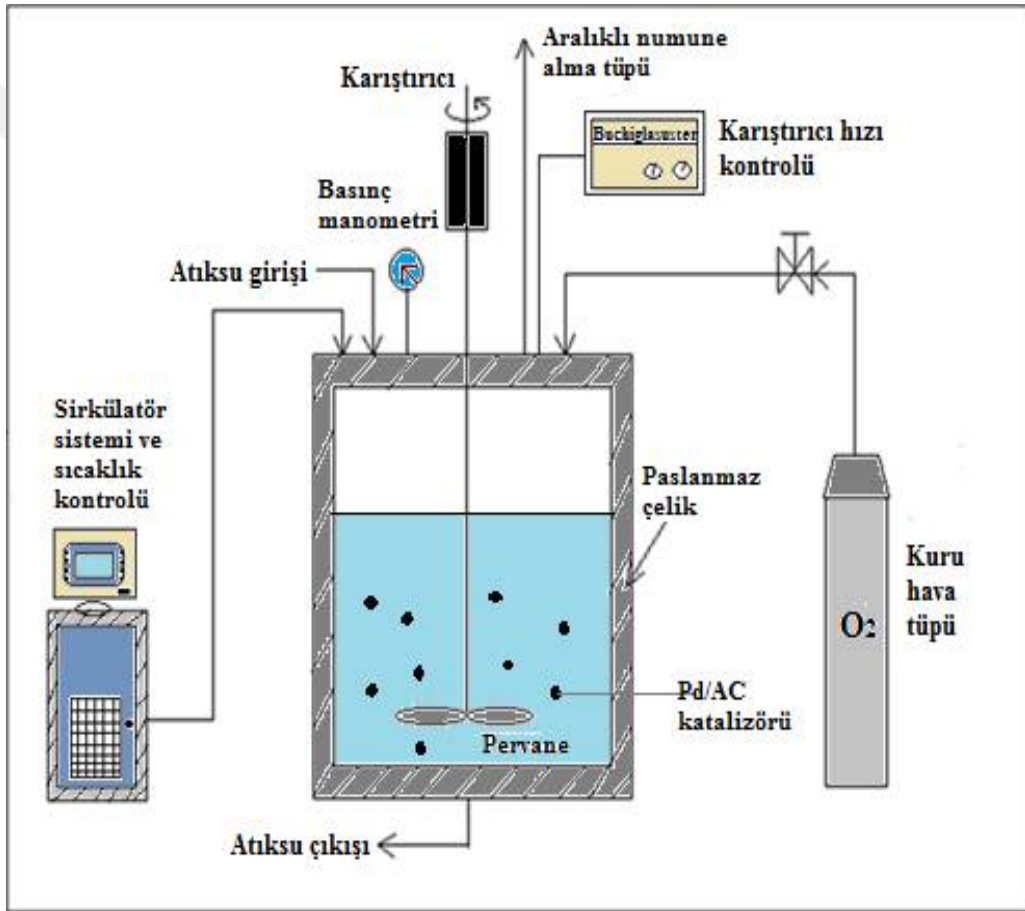
Pd/AC katalizör özellikleri	
CAS numarası:	740-05-3
Pd moleküler ağırlığı	106,42 g/mol
Erime noktası	1554°C
Kaynama noktası	2970°C
Öz kütlesi (yoğunluğu)	12,02 g/cm ³
Matris	Aktif karbon, nemli destek



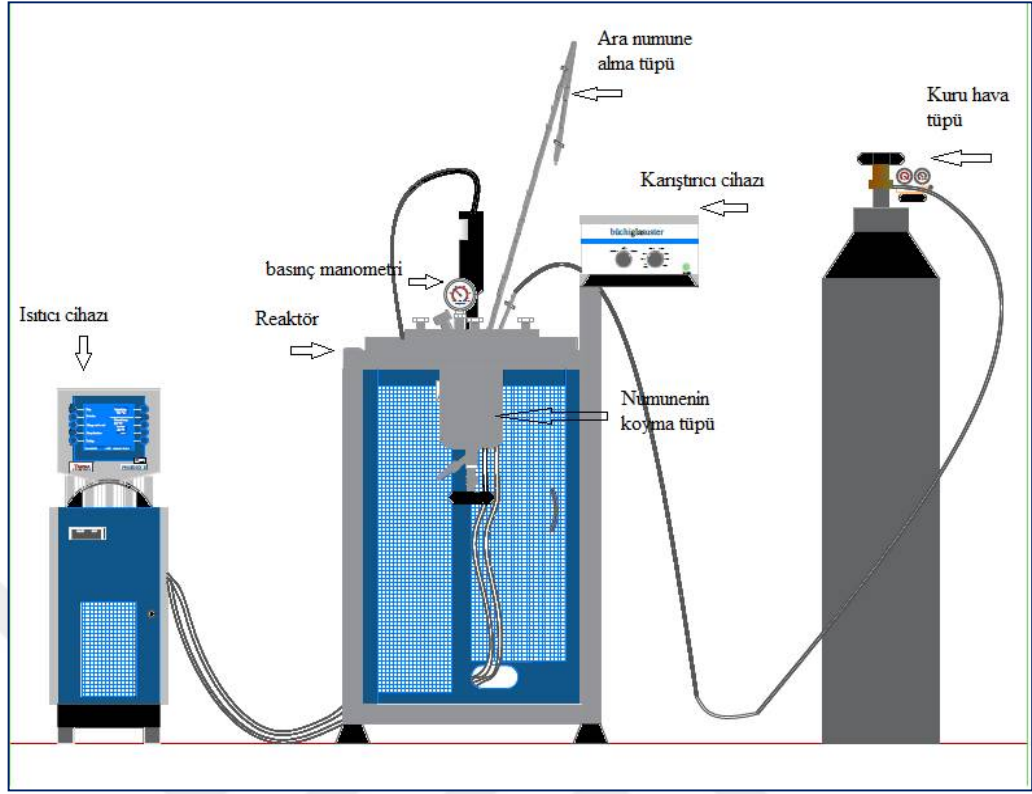
Şekil 4.2. Kullanılan Pd/AC katalizörü

4.3. Analiz Yöntemleri

Deneysel çalışmalar Büchiglasuster Hade C25P markalı ıslak oksidasyon cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihaz, paslanmaz çelikten yapılmış olup basınçlı reaktörden (Büchiglasuster Ecoclave 600 ml, 250°C, 60 bar basınçlı reaktör sistemi), sirkülatör sisteminden (Thermoscientific Phoenix II-HAAKE C25P sirkülatör sistemi) ve karıştırıcı cihazından (Büchiglasuster cyclone 075) oluşmaktadır. Çalışmada kullanılan IHO cihazının şematik gösterimi Şekil 4.3'te verilmiştir. Cihazın Autocad programı ile çizimi ise Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.3. IHO cihazının şematik gösterimi



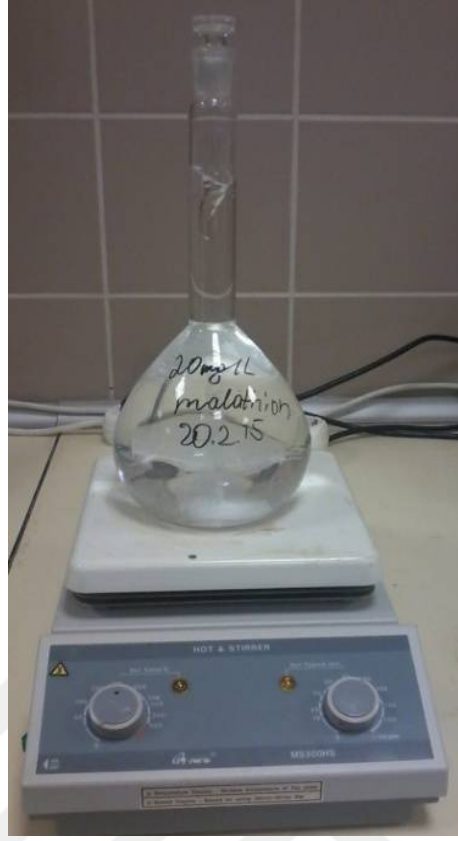
Şekil 4.4. IHO cihazının AutoCAD çizimi

Çalışmada pH ölçümleri Thermo Scientific marka Orion Star 111 modelli pH metre cihazı ile yapılmıştır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. pH metre cihazı

Çözelti hazırlamada karıştırıcı olarak MS300HS markalı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır (Şekil 4.6).

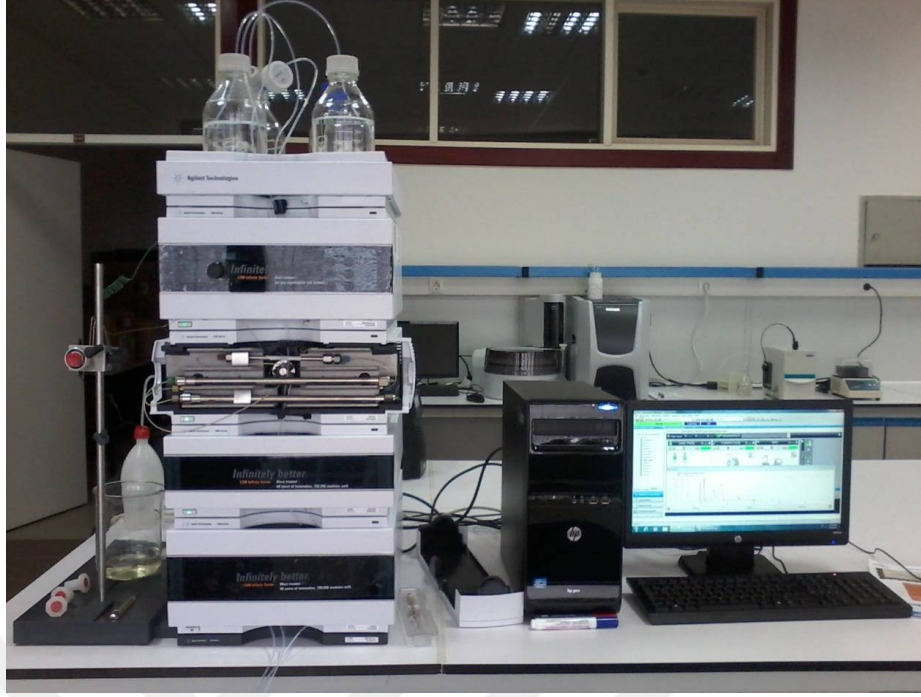


Şekil 4.6. Manyetik karıştırıcı

Karbofos'un miktar analizinin yapılması için Agilent markalı HPLC-UV cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.7). Burda 20 mg/l ile 100 mg/l'ye kadar konsantrasyon için kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Bu sisteme ait konfigürasyon ve metod bilgileri özetlenerek aşağıdaki Tablo 4.3' de verilmiştir.

Tablo 4.3. HPLC-UV cihaz konfigürasyon ve metod bilgileri

Dalga boyu, λ	215 nm
Kolon akış hızı	1 ml/dk
Taşıyıcılar	%50 Asetonitril, %50 saf su
Kolon türü	Proshell 120 EC-C18, (4,6x50mm, 2,7mikron), 60 bar basınca dayanıklı
Kolon sıcaklığı	25°C



Şekil 4.7. Kullanılan HPLC-UV cihazı

Çalışmada (Aboatox Oy, Turku Finland) toksisite deneyleri için Titertek Berthold marka Sirius L Tube Luminometer modellenli lüminometer cihazı ve Torrey Pines Scientific marka Echotherm modellenli soğutma/ısıtma cihazları kullanılmıştır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Toksisite cihazı

4.4. Deneysel Prosedür

Deneysel çalışmalar için %96 saflıktaki teknik karbofos'tan 84 µl alınıp, 10 ml asetonda çözdükten sonra 1 L'ye saf suyla tamamlanarak 100 mg/l karbofos standart çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiden 200 ml alınıp 1L'ye tamamlanarak 20 mg/l karbofos stok çözeltisi elde edilmiştir. Tüm deneyler 20 mg/l karbofos stok çözeltisi üzerinden yapılmıştır (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Çözelti hazırlama prosedürü

Stok çözeltiden 400 ml alınarak farklı miktarlarda Pd/AC katalizörü eklenerek karışım IHO cihazının üst kısmında bulunan tüpten reaktöre verilmiştir. Reaktör kesikli olarak çalıştırılmıştır. Tüm deneyler çözeltinin pH'ı 5,5-6,0 arasında ayarlanarak yapılmıştır. Sirkulatör sistemi ile farklı sıcaklık şartları sağlanmıştır ve kuru hava tüpünden basınç reaktöre verilmiştir. Homojenliği sağlamak için reaktör sürekli 500 rpm karıştırıcı hızıyla karıştırılmıştır. Reaksiyon süresi 2 saat sürerek, aralıklı numuneler (5 ml), reaktörün yüksek kısmındaki aralıklı numune alma tüpünden alınmıştır. Numuneler 0,45 µm filtre kağıdıyla süzülerek küçük cam

kaplara konulmuştur ve daha sonra sonuçlarına HPLC-UV cihazında bakılmıştır. Deneysel çalışma şartları Tablo 4.4' te verilmiştir.

Tablo 4.4. Deneysel çalışma şartları

Karbofos'un derişimi, mg/l	20
Numune hacmi, ml	400
pH	5,5-6,0
Pd/AC katalizör miktarı, g	0,01, 0,02 ve 0,03
Basınç, bar	10, 20 ve 30
Sıcaklık, °C	30, 60 ve 90
Karıştırıcı hızı, rpm	500
Reaksiyon süresi ve aralıklı numuneler, dk	120 dk (t=0; 5; 45; 85 ve 120 dk)

4.5.Toksisite Testi

Toksisite testleri Biotox™ flash yöntemi ile ISO 13448 ve ISO 21338 standartlarına göre (Aboatox Oy, Turku Finland) yapılmıştır. Toksisite testleri arıtım öncesi numuneye ve optimum şartlarda arıtılan numuneye uygulanmıştır. Bu flash yönteminde renk ve bulanıklık düzeltmeleri otomatik olarak yapılmıştır [76]. Numuneler 1:2, 1:4, 1:8, 1:16, 1:32 ve 1:64 şeklinde %2 NaCl ile seyreltilmiştir. Numunelerin pH'ı, 0,1N NaOH veya 0,1N HCl kullanılarak $7,0 \pm 0,2$ olacak şekilde ayarlanmıştır. Luminesans bakteri stok süspansiyonu, dondurularak kurutulmuş bakteri testi [77] talimatlarına göre hazırlanmıştır. Dondurularak kurutulmuş Vibrio fischeri bakterisi (NRRL B-11177 türü) 4°C'de en az 30 dakika süre boyunca %2 NaCl seyrelticiyle nemlendirilmiş ve ölçümlere başlamadan önce 15°C'de en az 30 dakika boyunca tutulmuştur. Toksisite ölçümleri lüminometre kuvvetlerine başlangıçta 200-500 µl seyreltilmiş numunelerin koyulması ile başlamıştır ve kuvvetler inkübasyon boyunca 15°C'de tutulmuştur. Lüminesan (ışıldama) Sirius Luminometre ile ölçülmüştür ve ölçüm 30 dakika sonra tekrarlanmıştır. Her maruz kalma süresi için etkili konsantrasyon değerleri (EC₂₀ ve EC₅₀) ISO 11348-3 standard yöntemine göre hesaplanmıştır [78].

4.6. Box-Behnken Tasarımı ve Yüzey Yanıt Yöntemi ile Optimizasyon

Yüzey yanıt yöntemi (YYY) birkaç bağımsız değişkenler ve bir veya birkaç bağımlı değişkenler ortasındaki ilişkiyi tahmin etmek için kullanılabilen bir istatistik tekniktir [79]. Bu teknikte temel amaç, çeşitli işlem parametrelerinden etkilenen yüzey yanıtını optimize etmektir [80]. Bu yöntem genelde Box-Behnken tasarımı (BBD) ve merkezi kompozit tasarımı gibi faktöriyel tasarım yöntemleriyle birlikte kullanılır [81]. BBD bağımsız, yerleştirilen (embedded) faktöriyel veya kısmi faktöriyel noktalarsız döndürülebilir bir karesel tasarımdır [82]. Bu tasarımın avantajları küresel tasarım olması ve sadece üç düzeyde çalıştırılmak üzere etkenleri gerektirmesidir. Bu tasarımın bazıları ortogonal (dikgen) engelleme sağlar [83]. Box-Behnken tasarımının geliştirilmesi için gereken deney sayısı (N) aşağıdaki Denklem (4.1)'e göre tanımlanır;

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (4.1)$$

burada, k faktörlerin sayısı ve C_0 ise merkezi noktaların sayısıdır [84].

Bu çalışmada üç düzeyli dört faktörlü Box-Behnken tasarımı, bağımsız dört tane değişkenlerin (katalizör miktarı, basınç, sıcaklık ve reaksiyon süresi) karbofos'un giderim verimine olan etkilerini incelemek ve optimize etmek için uygulanmıştır. İşlem faktörleri ve onların düzeyleri Tablo 4.5'te gösterilmiştir.

Tablo 4.5. İşlem faktörleri ve onların seviyeleri

Parametre	Birimi	Minimum	Maksimum	-1 Gerçekleşen	+1 Gerçekleşen	Ortalama	Std. Sapma
Katalizör miktarı	g	0,01	0,03	0,01	0,03	0,02	0,01
Basınç	bar	10,00	30,00	10,00	30,00	20,00	6,43
Sıcaklık	°C	30,00	90,00	30,00	90,00	60,00	19,30
Süre	dk	5,00	85,00	5,00	85,00	45,00	25,73

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. İstatistiksel Analiz Sonuçları

Genellikle ikinci dereceden bir polinom ile ifade edilen ikinci derece regresyon model denklemi, bağımsız değişkenler ve yüzey yanıtı arasındaki fonksiyonel ilişki için uygun bir yaklaşımı bulmak için kullanılır. Kullanılan eşitliğin yapısı Denklem (5.1) ile aşağıda verilmiştir;

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (5.1)$$

burda, Y yüzey değişken: karbofos'un giderim verimi (%); β_0 , β_i , β_{ii} , ve β_{ij} sırasıyla kesişim, çizgisel, karesel ve etkileşimlere karşılık gelen regresyon katsayılarıdır. x_i ve x_j bağımsız değişkenler, k deneyde analiz edilen ve optimize edilen faktörlerin sayısı, ε rastgele hatadır [79].

Regresyon modelleri katalizör miktarı (x_1), basınç (x_2), sıcaklık (x_3) ve süre (x_4) gibi kodlanmış faktörlerin etkilerini incelemek için uygulanmıştır. Değişkenlere ait katsayıların pozitif çarpan durumunda olması bu dört faktörün tümünün giderim verimi üzerinde sinerjik etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Bu durum Denklem (5.2)'de verilmiştir;

$$\begin{aligned} \text{Giderim (\%)} = & +26,82 + 9,19x_1 + 0,27x_2 + 13,66x_3 + 2,93x_4 + 0,75x_1x_2 \\ & -1,11x_1x_3 - 0,83x_1x_4 + 0,23x_2x_3 - 1,43x_2x_4 + 2,24x_3x_4 + 3,45x_1^2 + 5,34x_2^2 \\ & + 16,51x_3^2 + 1,15x_4^2 \end{aligned} \quad (5.2)$$

Box-Behnken tasarım modeli ile karbofos'un giderimi için uygulanan Varyans analizine ait sonuçlar Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Giderim verimi (%) açısından ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Sd	Ortalama kare	F değeri	p-değeri Olasılık>F	
Model	5233,99	14	373,86	177,28	<0,0001	önemli
Katalizör miktarı (x_1)	1014,02	1	1014,02	480,85	<0,0001	
Basınç (x_2)	0,89	1	0,89	0,42	0,5262	
Sıcaklık (x_3)	2238,33	1	2238,33	1061,41	<0,0001	
Süre (x_4)	102,96	1	102,96	48,82	<0,0001	
$x_1 \times x_2$	2,25	1	2,25	1,07	0,3192	
$x_1 \times x_3$	4,91	1	4,91	2,33	0,1495	
$x_1 \times x_4$	2,72	1	2,72	1,29	0,2749	
$x_2 \times x_3$	0,20	1	0,20	0,10	0,7612	
$x_2 \times x_4$	8,21	1	8,21	3,89	0,0686	
$x_3 \times x_4$	20,07	1	20,07	9,52	0,0081	
x_1^2	77,15	1	77,15	36,58	<0,0001	
x_2^2	184,88	1	184,88	87,67	<0,0001	
x_3^2	1768,35	1	1768,35	838,55	<0,0001	
x_4^2	8,52	1	8,52	4,04	0,0641	
Kalan	29,52	14	2,11			
Uyum eksikliği	28,82	10	2,88	16,27	0,0081	Önemli
Saf hata	0,71	4	0,18			
Korelasyon						
Toplam	5263,52	28				

*Sd: serbestlik derecesi

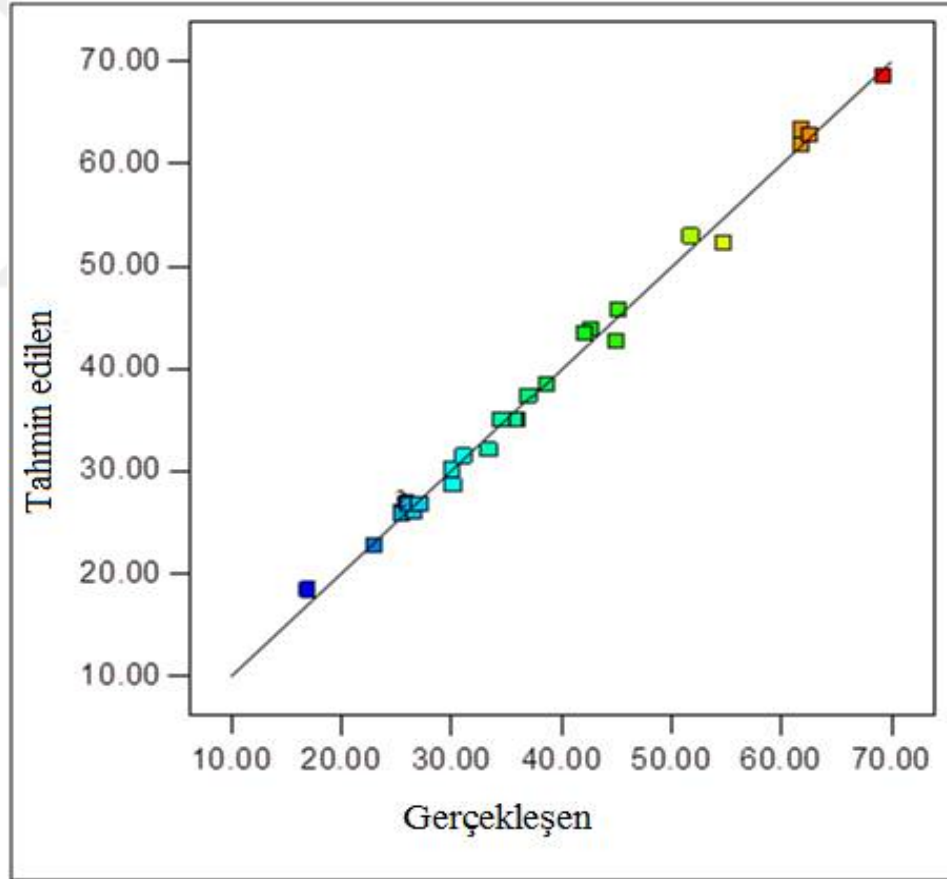
Tablo 5.1'den görüldüğü gibi, model F-değeri 177,28 modelin anlamlı olduğunu bildirir. Bir "Model F-değeri"nin gürültüden dolayı oluşabilmesi için sadece %0,01 şans vardır. "Olasılık>F" in 0,0500'ten az olan değerleri model koşullarının önemli olduğunu göstermiştir. Bu durumda x_1 , x_3 , x_4 , $x_3 \times x_4$, x_1^2 , x_2^2 , x_3^2 anlamlı model koşullarıdır. 0,1000'den daha büyük olan değerler model koşullarının anlamlı olmadığını gösterir. Eğer birçok anlamsız model koşulu varsa (hierarchy desteği gerektirenleri saymadan), model indirgeme ile modeli iyileştirilebilir. "F-değeri uyum eksikliği" 16,27 uyum eksikliğinin anlamlı olduğunu bildirir. "F-değeri uyum eksikliği"nin gürültüden dolayı ortaya çıkabilmesi için sadece %0,81 şans vardır [85]. Tablo 5.2'de değişkenlerin değiştirilmiş modelleri için ANOVA sonuçları verilmiştir.

Tablo 5.2. Değişkenlerin değiştirilmiş modelleri için ANOVA sonuçları

Std. Sapma	1,452	R^2	0,994
Ortalama	37,763	Ayar. R^2	0,989
V.K. %	3,846	Tahmin. R^2	0,968
KTTKH	167,082	Yeterli Hassas	47,926

Notlar: Std.Sapma: standard sapma, V.K: varyans katsayısı,
KTTKH: kareler toplamının tahmin edilen kalan hatası,
Ayar: ayarlanan, Tahmin: tahmin edilen

Tablo 5.2'deki ANOVA sonucuna göre $R^2=0,994$ olarak bulunmuştur. Şekil 5.1 karbofos'un tahmin edilen ve gerçekleşen giderim verimi değerleri arasındaki ilişkiyi göstermektedir.



Şekil 5.1. Box-Behnken tasarımı için tahmin edilen ve gerçekleşen değerlerin ilişkisi

Burdan görüldüğü gibi (Şekil 5.1), diyagonal çizgiye yakın gözlenen noktalar bu değerler arasındaki uyumu göstermektedir [86].

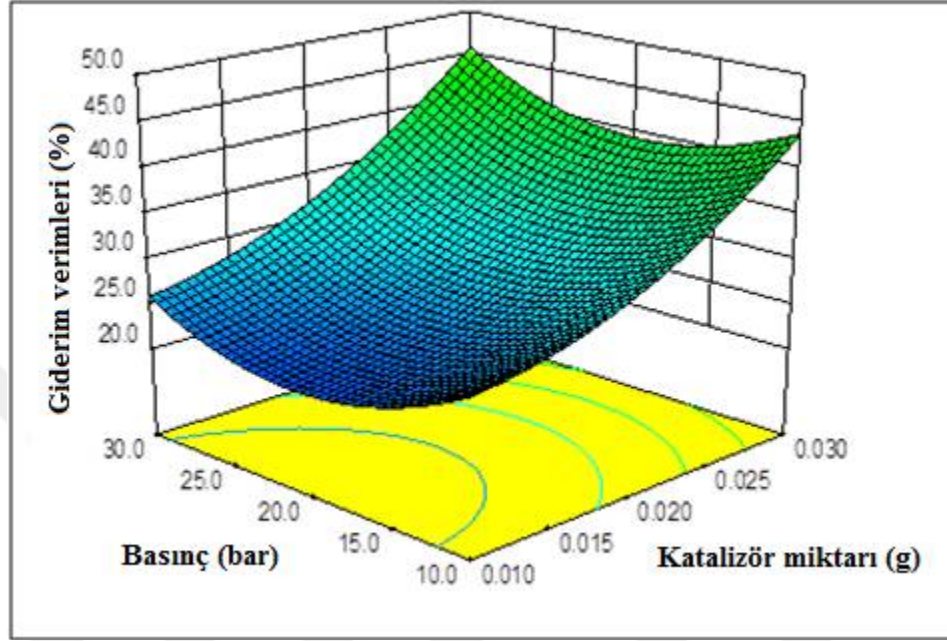
5.2. Değişkenlerin Karbofos'un Giderim Verimine Olan Etkileri

Box-Behnken tasarımı kullanılarak gerçekleştirilen IHO deneylerinin sonuçları Tablo 5.3'te, değişkenler arası ilişkiler ise üç boyutlu yüzey yanıt grafikleri halinde Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Her bir grafik iki değişkenin giderim verimi üzerine olan etkilerini gösterir. Yüzey yanıt grafikleri her etkenin giderim verimi üzerine olan etkisinin eğilimini iyi bir şekilde görüntüler [87].

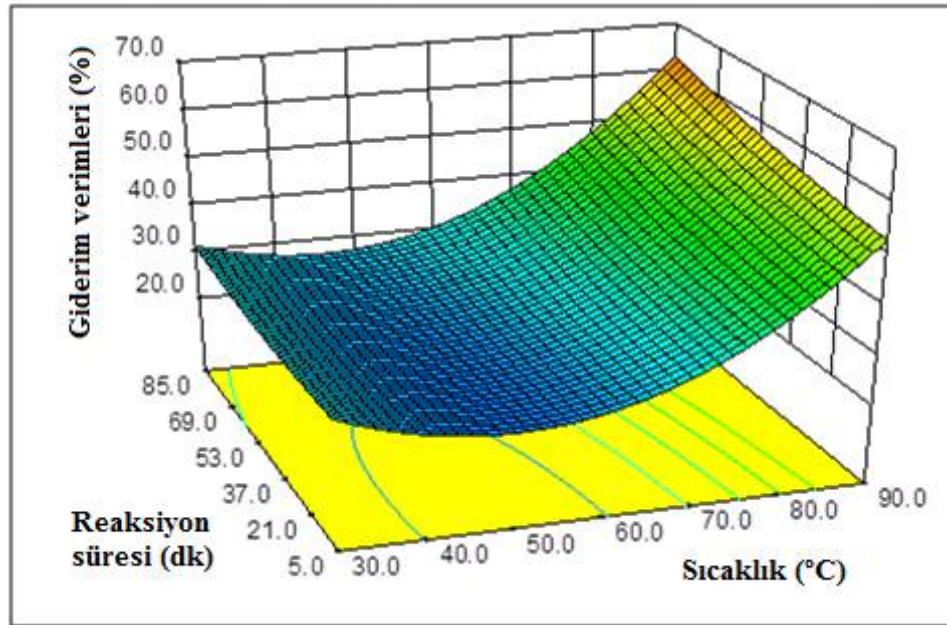
Tablo 5.3. Box-Behnken tasarımı ile deney sonuçları

Std. deney sırası	Katalizör miktarı (g)	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Giderim verimi (%)
1	0,02	20	60	45	26,88
2	0,03	20	90	45	69,24
3	0,01	20	60	85	26,55
4	0,03	20	60	5	38,64
5	0,03	10	60	45	42,66
6	0,01	20	60	5	16,89
7	0,01	30	60	45	25,42
8	0,02	30	30	45	35,76
9	0,02	20	90	85	61,80
10	0,02	10	60	85	37,00
11	0,02	20	60	45	27,00
12	0,02	10	30	45	36,00
13	0,02	20	60	45	27,07
14	0,01	20	90	45	54,67
15	0,02	20	30	5	30,00
16	0,02	30	60	5	33,40
17	0,02	10	90	45	61,84
18	0,02	20	60	45	26,08
19	0,02	30	60	85	34,53
20	0,03	20	30	45	42,03
21	0,02	30	90	45	62,50
22	0,03	30	60	45	45,19
23	0,02	10	60	5	30,14
24	0,02	20	30	85	31,09
25	0,03	20	60	85	45,00
26	0,02	20	90	5	51,75
27	0,01	10	60	45	25,89
28	0,01	20	30	45	23,03
29	0,02	20	60	45	27,07

Tablo 5.3'teki sonuçlara göre en iyi karbofos giderim verimi %69,24 olmuştur (0,03 g Pd/AC, 20 bar, 90°C ve 45 dk). Her bir değişkenin giderim verimine olan etkisi, bu değişen değişken dışında aynı reaksiyon koşullarına sahip olan iki deneyin birbiriyle karşılaştırılması ile incelenebilir (Tablo 5.4-5.7).



a)



b)

Şekil 5.2. Karbofos'un giderim verimi üzerine değişkenlerin etkileri a) Katalizör miktarı ve basıncın etkileri; b) Sıcaklık ve reaksiyon süresinin etkileri

Katalizör miktarı ve basıncın giderim verimine olan etkilerini Şekil 5.2 (a)'ya bakarak birlikte veya iki deneyi karşılaştırarak etkilerini ayrı ayrı inceleyebiliriz. Örneğin, katalizör miktarının etkisini incelemek için Tablo 5.4'te verilen deney 7 ve deney 22 karşılaştırılabilir.

Tablo 5.4. Katalizör miktarının karbofos'un giderim verimine olan etkisi

Reaksiyon şartları	Giderim verimleri, %	
10 bar basınç, 60°C sıcaklık, 45 dk	Deney 27 (0,02 g)	Deney 5 (0,03 g)
	25,89	42,66
20 bar basınç, 30°C sıcaklık, 45 dk	Deney 28 (0,01 g)	Deney 20 (0,03 g)
	23,03	42,03
20 bar basınç, 60°C sıcaklık, 5 dk	Deney 6 (0,01 g)	Deney 4 (0,03 g)
	16,89	38,64
20 bar basınç, 60°C sıcaklık, 85 dk	Deney 3 (0,01 g)	Deney 25 (0,03 g)
	26,55	45
20 bar basınç, 90°C sıcaklık, 45 dk	Deney 14 (0,01 g)	Deney 2 (0,03 g)
	54,67	69,24
30 bar basınç, 60°C sıcaklık, 45 dk	Deney 7 (0,01 g)	Deney 22 (0,03 g)
	25,42	45,19

Burada (Tablo 5.4) reaksiyon şartları sabit (30 bar basınç, 60°C sıcaklık, 45 dk), ancak katalizör miktarları deney 7 için 0,01 gr ve deney 22 için 0,03 g olarak seçilmiştir. Elde edilen giderim verimleri sırasıyla %25,42 ve %45,19 olmuştur. Diğer tüm deneylerde de (deney 27 ve 5, deney 28 ve 20, deney 6 ve 4, deney 3 ve 25, deney 14 ve 2) katalizör miktarı hariç tüm deney faktörleri sabit kalmıştır. Katalizör miktarının artması ile birlikte karbofos'un giderim verimi de artmıştır. IHO proseslerinde katalizör kullanımı önemlidir. Çünkü katalizör ilavesi reaksiyonun sıcaklık ve basıncının azaltılabilmesi için gereklidir. Bu yolla işletme maliyetleri de önemli derecede azalır [88, 89].

Reaksiyon basıncı oksidasyon proseslerinde etkili bir faktördür ve bu çalışmada basınç değerlerinin değişmesi ile giderim veriminde değişiklikler olmuştur. Bu durum literatürde yer alan benzer oksidasyon çalışmalarında da gözlenmiştir [63, 65, 90]. Basıncın karbofos'un giderim verimine olan etkisi Tablo 5.5'te verilmiştir.

Tablo 5.5. Basıncın karbofos'un giderim verimine olan etkisi

Reaksiyon şartları	Giderim verimleri, %	
0,01 g katalizör, 60°C sıcaklık, 45 dk	Deney 27 (10 bar)	Deney 7 (30 bar)
	25,89	25,42
0,02 g katalizör, 30°C sıcaklık, 85 dk	Deney 12 (10 bar)	Deney 8 (30 bar)
	36	35,76
0,02 g katalizör, 60°C sıcaklık, 5 dk	Deney 23 (10 bar)	Deney 16 (30 bar)
	30,14	33,4
0,02 g katalizör, 60°C sıcaklık, 85 dk	Deney 10 (10 bar)	Deney 19 (30 bar)
	37	34,53
0,02 g katalizör, 90°C sıcaklık, 45 dk	Deney 17 (10 bar)	Deney 21 (30 bar)
	61,84	62,5
0,03 g katalizör, 60 °C sıcaklık, 45 dk	Deney 5 (10 bar)	Deney 22 (30 bar)
	42,66	45,19

Tablo 5.5'teki deney 17 ve 21'de (0,02 g katalizör, 90°C sıcaklık, 45 dk) proses esnasında sisteme 10 ve 30 bar basınç verilmiştir. Bu deneyler için karbofos'un giderim verimi sırasıyla %61,84 ve %62,5 olarak elde edilmiştir. Deney 23 ve 16'da, artan basınç ile giderim veriminde çok yüksek olmayan bir artış gözlenmiştir (0,02 g katalizör miktarı, 60°C sıcaklık, 5 dk koşullarında sırasıyla %30,14 ve %33,4 giderim verimi). Fakat tüm deneylerde aynı artış sonuçları görülmemiştir. Örneğin, deney 27 ve 7, deney 12 ve 8, deney 10 ve 19, deney 5 ve 22'de sadece basınç değişmiş, diğer tüm faktörler sabit kalmıştır ve giderim verimi deneyler arasında önemsiz seviyelerde değişmiştir. Toplam basınç deney süresi boyunca seçilen basınç değerinde sabit tutulmuştur. Genel olarak değerlendirildiğinde basınç değişkeninin giderim verimine güçlü bir etkisinin olmadığı saptanmıştır.

Sıcaklık oksidasyon işlemlerini en çok etkileyen faktörlerden biridir. Bu çalışmada sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi faktörlerin giderim verimine olan etkilerinin yüzey yanıt grafiği Şekil 5.2 (b)'de gösterilmiştir. Sıcaklık etkisi, Tablo 5.6'da özetlenen deneyler göz önüne alınarak değerlendirilebilir.

Tablo 5.6. Sıcaklığın karbofos'un giderim verimine olan etkisi

Reaksiyon şartları	Giderim verimleri, %	
0,01 g katalizör, 20 bar basınç, 45 dk	Deney 28 (30°C)	Deney 14 (90°C)
	23,03	54,67
0,02 g katalizör, 10 bar basınç, 45 dk	Deney 12 (30°C)	Deney 17 (90°C)
	36	61,84
0,02 g katalizör, 20 bar basınç, 5 dk	Deney 15 (30°C)	Deney 26 (90°C)
	30	51,75
0,02 g katalizör, 20 bar basınç, 85 dk	Deney 24 (30°C)	Deney 9 (90°C)
	31,09	61,8
0,02 g katalizör, 30 bar basınç, 45 dk	Deney 8 (30°C)	Deney 21 (90°C)
	35,76	62,5
0,03 g katalizör, 20 bar basınç, 45 dk	Deney 20 (30°C)	Deney 2 (90°C)
	42,03	69,24

Tablo 5.6'da verilen deney 28 ve 14'te sıcaklık faktörü dışında diğer deney koşulları sabit tutulmuştur (0,01 g katalizör, 20 bar basınç, 45 dk). Karbofos'un giderim yüzdesi 30 ve 90°C'de sırasıyla %23,03 ve %54,67 olmuştur. Şekil 5.2 (b)'den görüldüğü gibi ve Tablo 5.6'daki deneylerin (çift deneyler: 12 ve 17, 15 ve 26, 24 ve 9, 8 ve 21, 20 ve 2) karşılaştırılması ile de gözlemlendiği gibi, giderim verimi sıcaklığın artışı ile önemli derecede artmıştır. Bu durum literatürde çeşitli oksidasyon çalışmalarında da gözlenmiştir [65, 70]. Sonuçlar bu deneysel çalışmada sıcaklığın, katalizör miktarı, basınç ve süre gibi parametrelerden çok daha etkili olduğunu göstermiştir.

Süre BBD model tasarımı için 5-85 dakika arası olarak seçilmiştir. Reaksiyon süresinin karbofos'un giderim verimine olan etkisinin sonucu Tablo 5.7'de verilmiştir.

Tablo 5.7. Reaksiyon süresinin karbofos'un giderim verimine olan etkisi

Reaksiyon şartları	Giderim verimleri, %	
0,01 g katalizör, 20 bar basınç, 60°C sıcaklık	Deney 6 (5 min)	Deney 3 (85 min)
	16,89	26,55
0,02 g katalizör, 10 bar basınç, 60°C sıcaklık	Deney 23 (5 min)	Deney 10 (85 min)
	30,14	37
0,02 g katalizör, 20 bar basınç, 30°C sıcaklık	Deney 15 (5 min)	Deney 24 (85 min)
	30	31,09
0,02 g katalizör, 20 bar basınç, 90°C sıcaklık	Deney 26 (5 min)	Deney 9 (85 min)
	51,75	61,8
0,02 g katalizör, 30 bar basınç, 60°C sıcaklık	Deney 16 (5 min)	Deney 19 (85 min)
	33,4	34,53
0,03 g katalizör, 20 bar basınç, 60°C sıcaklık	Deney 4 (5 min)	Deney 25 (85 min)
	38,64	45

Tablo 5.7'ye göre tüm etkileyici faktörler sabit kaldığında süre değişken olarak seçilmiştir (deney 6 ve 3, deney 23 ve 10, deney 15 ve 24, deney 26 ve 9, deney 16 ve 19, deney 4 ve 25). Bu koşullarda giderim verimi sürenin uzaması ile birlikte artmıştır. Bu durum Şekil 5.2 (b)'de de görülmektedir. Giderim verimleri Tablo 5.7'de özetlenen deneyler için %16,89'dan %26,55'e, %30,14'ten %37'ye, %30'dan %31,09'a, %51,75'ten %61,8'e, %33,4'ten %34,53'e, %38,64'ten %45'e değişmiştir.

5.3. Optimizasyon Sonuçları

Optimizasyonun amacı karbofos'un giderim verimini arttırmak ve etkileyici işlem parametrelerini aza indirmek olmuştur (Tablo 5.8).

Tablo 5.8. Optimizasyonun kısıtları ve sonuçları

Adı	Amaç	Limit		Ağırlık		Önemi	Sonuçlar
		Alt	Üst	Alt	Üst		
Katalizör miktarı (g)	Aza indirmek	0,01	0,03	1	1	3	0,02
Basınç (bar)	Aza indirmek	10	30	1	1	3	10
Sıcaklık (°C)	Aza indirmek	30	90	1	1	3	90
Süre (dk)	Aza indirmek	0	120	1	1	3	65
Giderim verimi (%)	Arttırmak	16,89	100,00	1	1	3	69,00

Tablo 5.8'deki sonuçlara göre optimum giderim verimi 90⁰C sıcaklık, 10 bar basınç ve 65 dakikada 0,02 g Pd/AC katalizörü kullanılarak %69 olarak elde edilmiştir.

5.4. Doğrulama Deney Sonuçları

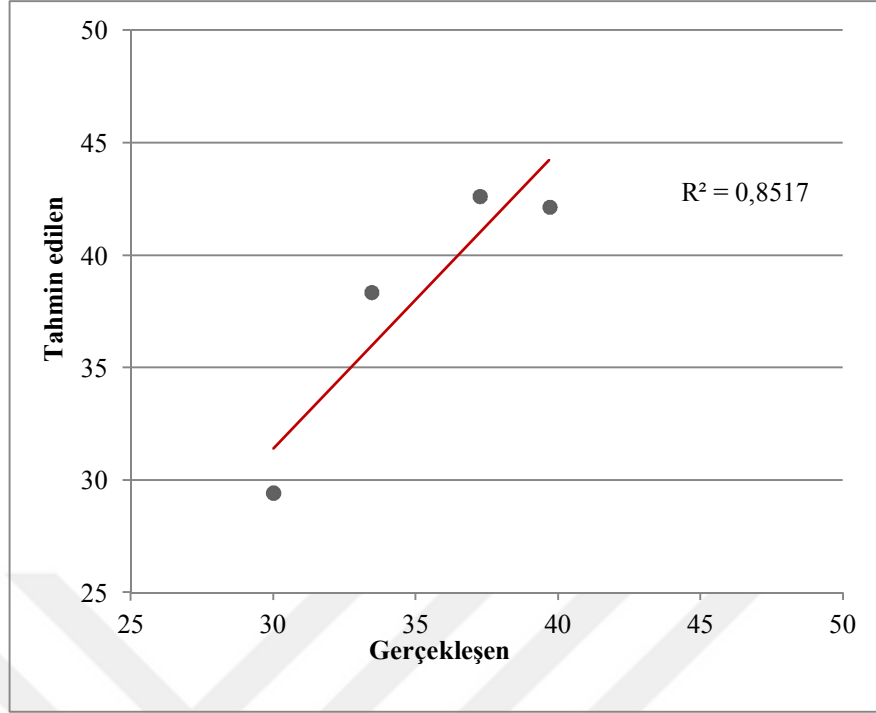
Yapılan optimizasyon modelinin uygun olup olmadığını araştırmak için belirlenen farklı deney şartlarında doğrulama deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.9'da verilmiştir. Şekil 5.3'te ise doğrulama deneyleri için tahmin edilen ve gerçekleşen giderim verimlerinin karşılaştırılması verilmiştir. Tahmin edilen değerler aşağıdaki doğrulama denklemiyle (Denklemler (5.3)) hesaplanmıştır;

$$\begin{aligned}
 \text{Giderim}(\%) = & +79,35604 - 295,93750x_1 - 2,14209x_2 - 1,77142x_3 + 9,62760E \\
 & - 003x_4 + 7,50000x_1x_2 - 3,69167x_1x_3 - 2,0250x_1x_4 + 7,50000E - 004x_2x_3 \\
 & - 3,58125E - 003x_2x_4 + 1,86667E - 003x_3x_4 + 34487,50000x_1^2 + 0,053388x_2^2 \\
 & + 0,018346x_3^2 + 7,16406E - 004x_4^2
 \end{aligned} \quad (5.3)$$

Tablo 5.9. Doğrulama deney sonuçları

Deney no	Basınç, bar	Sıcaklık, °C	Katalizör miktarı, g	Süre, dk	Tahmin edilen giderim verimi, %	Gerçekleşen giderim verimi, %
1	20	30	0,015	45	29,44	30,00
2	20	60	0,020	80	38,36	33,45
3	30	60	0,010	90	42,15	39,70
4	10	30	0,025	45	42,63	37,25

Tablo 5.9'da verilen sonuçlara göre farklı deney şartlarında gerçekleştirilen deney sonuçları tahmin ettiğimiz sonuçlara yakın çıkmıştır.



Şekil 5.3. Doğrulama deneyleri için tahmin edilen ve gerçekleşen değerlerin karşılaştırılması

Şekil 5.3'teki karşılaştırmadan da görülmektedir ki, deneylerin doğrulanması için farklı koşullarda yaptığımız deneylere ait sonuçlar tahmin edilen değerlere yakın çıkmıştır.

5.5. Toksikite sonuçları

Toksikite analizi arıtım öncesi ve arıtım sonrası numuneler için yapılmıştır. KİHO prosesi optimum reaksiyon şartlarında (0,02 g Pd/AC katalizör, 10 bar basınç, 90°C sıcaklık ve 65 dk) numuneye uygulanmıştır. Sonuçlar ışık üretimindeki inhibisyon yüzdesi olarak sunulmuştur. İnhibisyon yüzdesi Denklem (5.4) ve (5.6)'ya göre, maksimum (pik) ışık üretiminin (0–5 s) 30 s maruz kalma süresinden sonraki ışık üretimine karşı oranı olarak hesaplanmıştır;

$$f_{kt} = I_{kt}/I_p \quad (5.4)$$

burda, f_{kt} doğrulama faktörü; I_{kt} 30 dakikadan sonra kontrol numunedeki ışıldama yoğunluğu, ışıldama birimlerine göre; I_p bakteriyi hızlıca numunenin içine uyguladıktan sonraki kontrol test süspansiyonunun maksimum ışıldama yoğunluğu (pik değeri), ışıldama birimlerine göre.

$$I_{ct} = I_p \cdot \bar{f}_{kt} \quad (5.5)$$

burda, \bar{f}_{kt} $f_{kt,i}$ değerinin ortalaması; I_{ct} I_p 'nin doğrulanmış değeri (doğrulanmış pik yoğunluğu değeri).

$$H_t = \frac{I_{ct} - I_t}{I_{ct}} \times 100 \quad (5.6)$$

H_t denenmiş numunenin temas süresinden sonraki (30 dk) inhibisyon faktörü, %; I_t denenmiş numunenin temas süresinden sonraki ışıldama yoğunluğu, ışıldama birimlerine göre.

Doğrusal regresyon tekniğini kullanarak konsantrasyon ve etki arasındaki ilişkiyi değerlendirmek için gama değeri (Γ_t) Denklem (5.7)'ye göre hesaplanmıştır;

$$\Gamma_t = \frac{\bar{H}_t}{(100 - \bar{H}_t)} \quad (5.7)$$

burda, \bar{H}_t Denklem (5.6)'da elde edilen H_t değerlerinin ortalaması; Γ_t denenmiş numunenin her seyreltme derecesi için temas süresinden (30 dk) sonraki gama değeri.

Standard en küçük kareler regresyon istatistiği vasıtasıyla EC_{20} ve EC_{50} değerleri aşağıdaki güven limitlerine uyarak hesaplanmıştır [78];

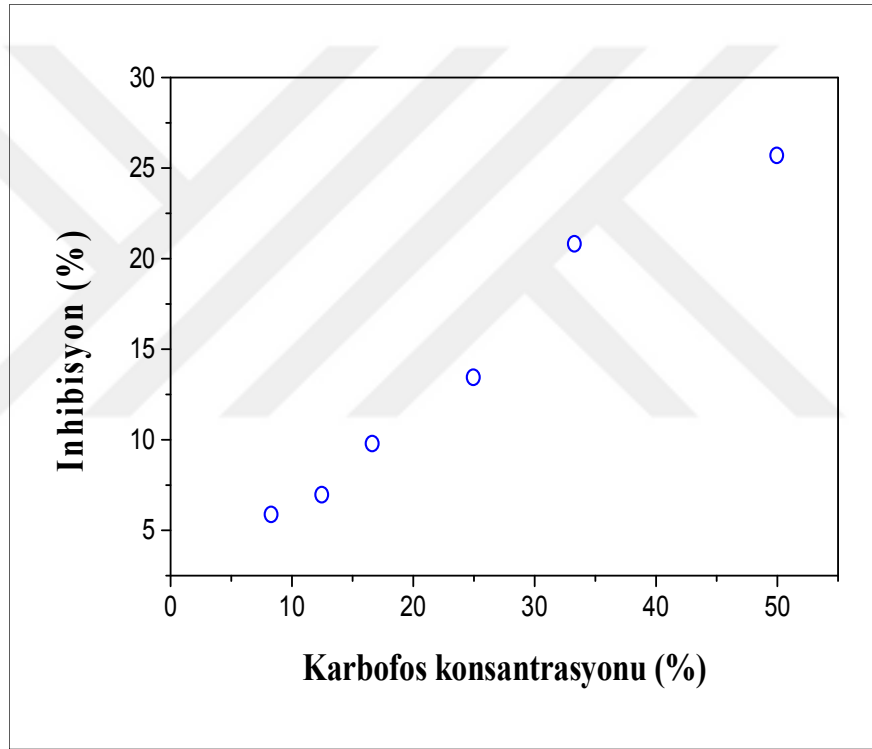
$$\Gamma_t = 0,25 \quad \text{için} \quad c_t = EC_{20t}$$

$$\Gamma_t = 1,00 \quad \text{için} \quad c_t = EC_{50t}$$

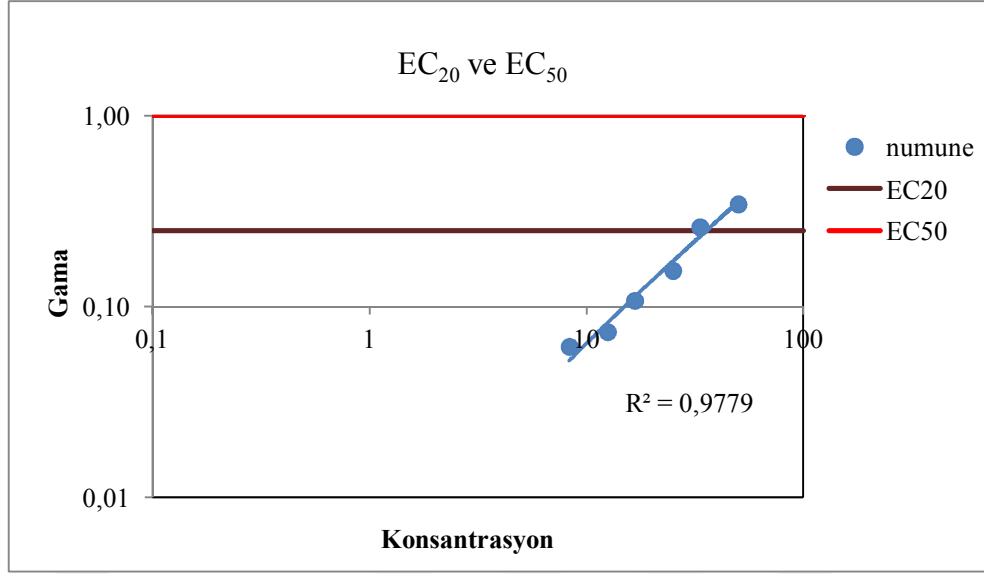
Toksisite testi arıtım öncesi numuneye ve optimum şartlarda katalitik ıslak hava oksidasyon yöntemiyle arıtılan numuneye uygulanmıştır. Arıtım öncesi ve arıtım sonrası EC_{20} ve EC_{50} değerlerinin hesaplanmasında kullanılan veriler Tablo 5.10 ve Tablo 5.11'de verilmiştir. Şekil 5.4 ve Şekil 5.6'da arıtım öncesi ve arıtım sonrasındaki konsantrasyon ile inhibisyon faktörü arasındaki ilişki gösterilmiştir. Şekil 5.5 ve Şekil 5.7 arıtım öncesi ve arıtım sonrası toksisite sonuç grafiklerini göstermektedir.

Tablo 5.10. Arıtım öncesi, karbofos çözeltisi için (20mg/l) EC₂₀ ve EC₅₀ verilerinin hesaplanmasında kullanılan veriler

Konsantrasyon, C	İnhibisyon, %	Gama	logC	logGama	Standart sapma
50,00	25,65	0,345	1,699	-0,462	0,311
33,33	20,78	0,262	1,523	-0,581	0,864
25,00	13,41	0,155	1,398	-0,810	0,072
16,67	9,75	0,108	1,222	-0,967	0,037
12,50	6,92	0,074	1,097	-1,129	0,479
8,33	5,83	0,062	0,921	-1,209	0,880



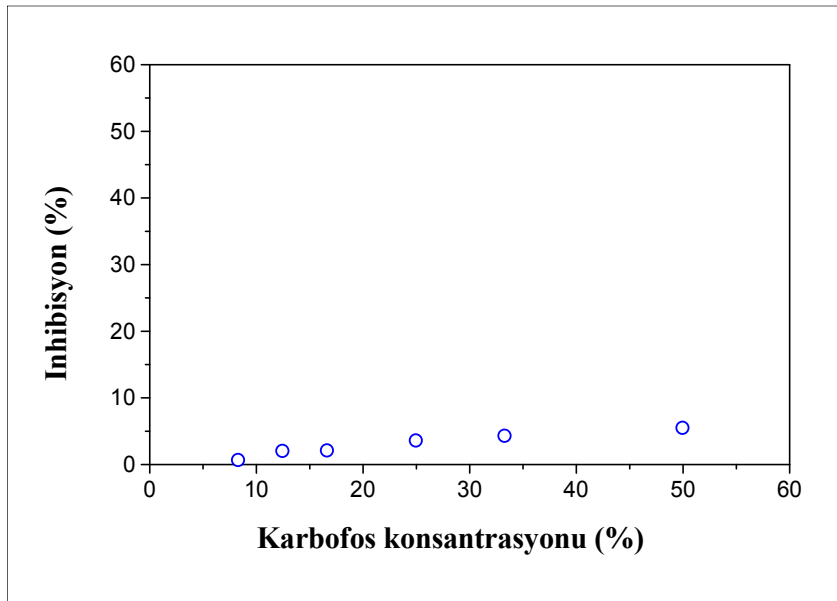
Şekil 5.4. Arıtım öncesi, karbofos çözeltisi için (20 mg/l) konsantrasyona bağlı inhibisyon faktörü



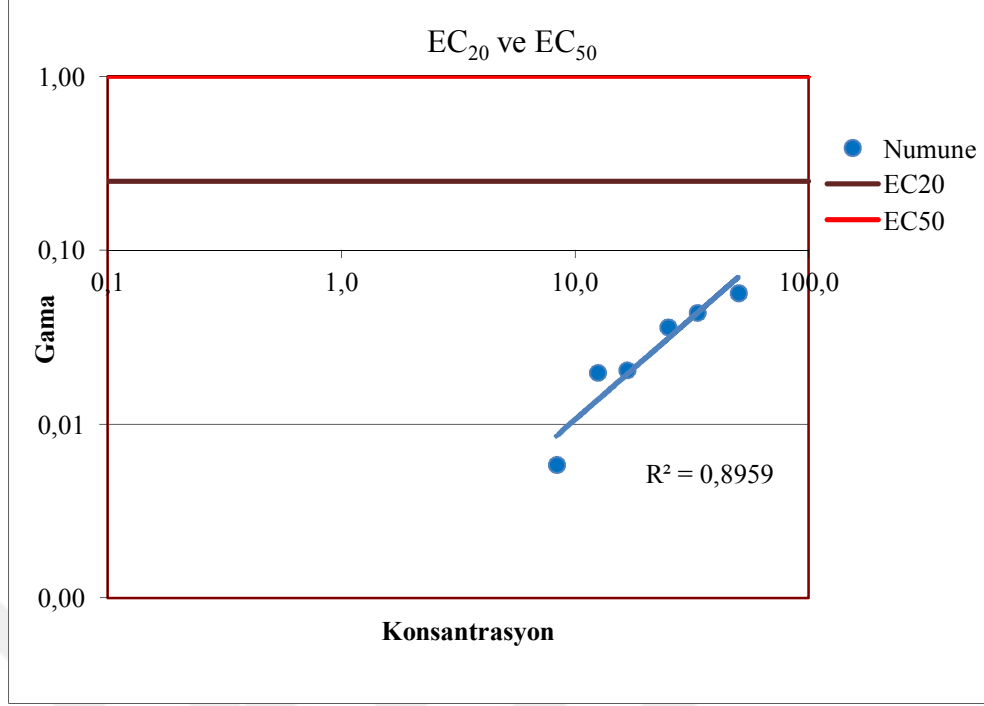
Şekil 5.5. Arıtım öncesi, karbofos çözeltisi için (20 mg/l) toksisite deneyi sonuç grafiği

Tablo 5.11. Optimum şartlarda arıtım sonrası, karbofos çözeltisi için EC₂₀ ve EC₅₀ değerlerinin hesaplanmasında kullanılan veriler

Konsantrasyon, C	Inhibisyon, %	Gama	logC	logGama	Standart sapma
50,00	5,40	0,057	1,699	-1,244	0,454
33,33	4,21	0,044	1,523	-1,357	0,874
25,00	3,50	0,036	1,398	-1,441	1,114
16,67	2,01	0,020	1,222	-1,688	0,152
12,50	1,94	0,020	1,097	-1,703	1,156
8,33	0,58	0,006	0,921	-2,233	0,048



Şekil 5.6. Optimum şartlarda arıtım sonrası, karbofos konsantrasyonuna bağlı inhibisyon faktörü



Şekil 5.7. Optimum şartlarda arıtım sonrası, karbofos çözeltisi için toksisite deneyi sonuç grafiği

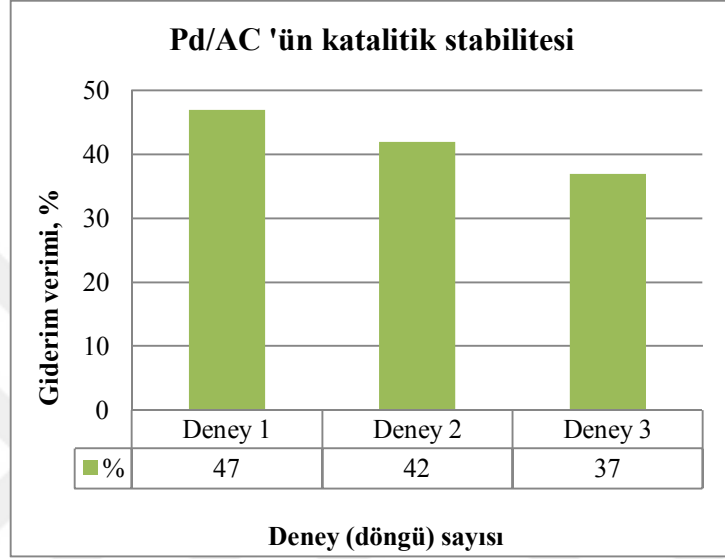
Şekil 5.4 ve Şekil 5.6'daki grafiklerden görüldüğü gibi inhibisyon faktörü arıtım öncesine kıyasla arıtım sonrasında önemli derece azalmıştır. Şekil 5.5. ve Şekil 5.7'de ise gama değeri arıtım sonrasında arıtım öncesindeki değere kıyasla azalmıştır. Tablo 5.10 ve Tablo 5.11'e göre deneylerde kullanılan 20 mg/l karbofos konsantrasyonuna sahip sentetik atık suyun arıtım öncesi EC₂₀ değeri %35,40 olarak, optimum şartlarda arıtım sonrasındaki numunede ise EC₂₀ değeri %147,62 olarak bulunmuştur.

5.6. Karbofos'un IHO Sonucu Oluşan Yan Ürünlerinin Analizi

Optimizasyon yöntemiyle elde edilen optimum reaksiyon şartlarında gerçekleştirilen deneye ait numuneler GC-MS'te TIC (Total Ion Chromatogram) ile analiz edilmiştir. Sonuçlar Agilent Spektral Kütüphanesinden faydalanılarak yorumlanmıştır. Buna göre izlenen ürünler arasından yüksek (>%90) spektral uygunluk gösteren ürünler arasından malathion'un oksidasyon yan ürünü olarak, arıtım öncesi numunede bulunmayan malathion-o-analog, 2-methoxykarbonil-1-methylvinil dimetil fosfat (C₇H₁₃O₆P) ve dimethipin (C₆H₁₀O₄S₂) saptanmıştır. Katalitik ıslak hava oksidasyon çıkış numunesinin GC-MS tarama sonucu Ek-A'da verilmiştir.

5.7. Pd/AC'un Katalitik Stabilitesi

Pd/AC katalizörünün katalitik aktivitesini değerlendirmek için, deneyde kullanılan katalizörler toplanmış, yıkanmış ve 120°C'de kurutulmuştur. Tekrar kullanma deneyleri optimum şartlarda (pH=5,5-6,0, kullanılmış 0,02 g Pd/AC katalizörü, 10 bar, 90°C ve 65 dk) 3 kez tekrarlı yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.8'de verilmiştir.

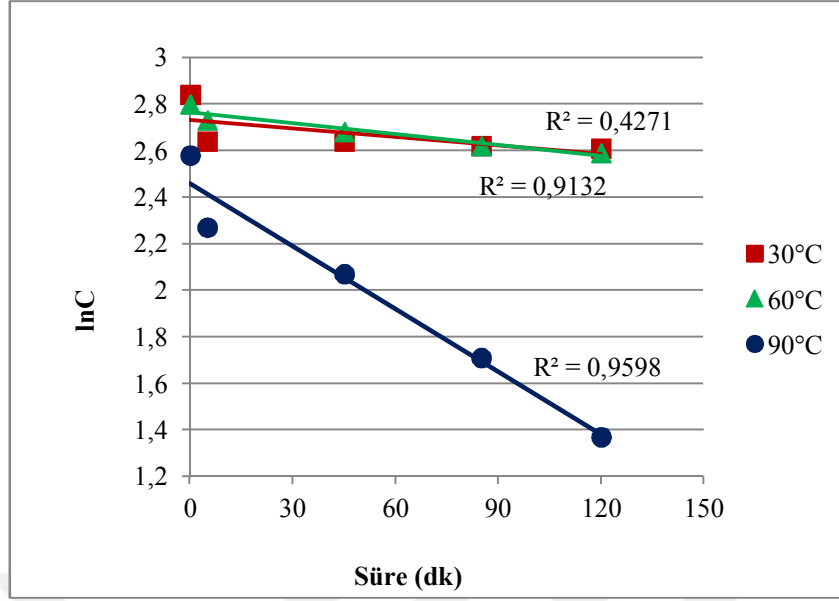


Şekil 5.8. Pd/AC'nun katalitik stabilite sonuçları

Şekil 5.8'de görüldüğü gibi her döngüde karbofos'un giderim veriminin bir miktar azaldığı gözlenmiş ve yaklaşık %37 giderim veriminin 3 deney sonrasında da stabil olduğu gözlenmiştir. Pd/AC katalizörünün deneyde çok az miktarda kullanılmasına rağmen, bu katalizörün AC içermesi nedeni ile deneyde kısmen adsorpsiyonun gerçekleştiği ve bu etkinin verim azalmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Deney 1'de katalitik aktivite ile adsorpsiyonun giderim verimine olan etkisi aynı etkide olmuştur. Sonraki deneylerde ise adsorpsiyon azalmıştır ve devam eden giderim verimleri katalitik aktivitenin devam etmesi ile sağlanmıştır. Sonuçlar Pd/AC katalizörünün iyi bir katalitik aktiviteye ve kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir.

5.8. Kinetik Çalışmaları

Kinetik çalışmaları için aynı deneysel şartlarda yapılmış olan sıcaklık deneyleri (30°C, 60°C ve 90°C sıcaklık değerleri baz alınarak) seçilmiştir. Bu 3'lü grubun hepsi için zamana karşı lnC grafiği çizilerek 1.dereceden reaksiyon olduğuna bakılmıştır (Tablo 5.12 ve Şekil 5.9).

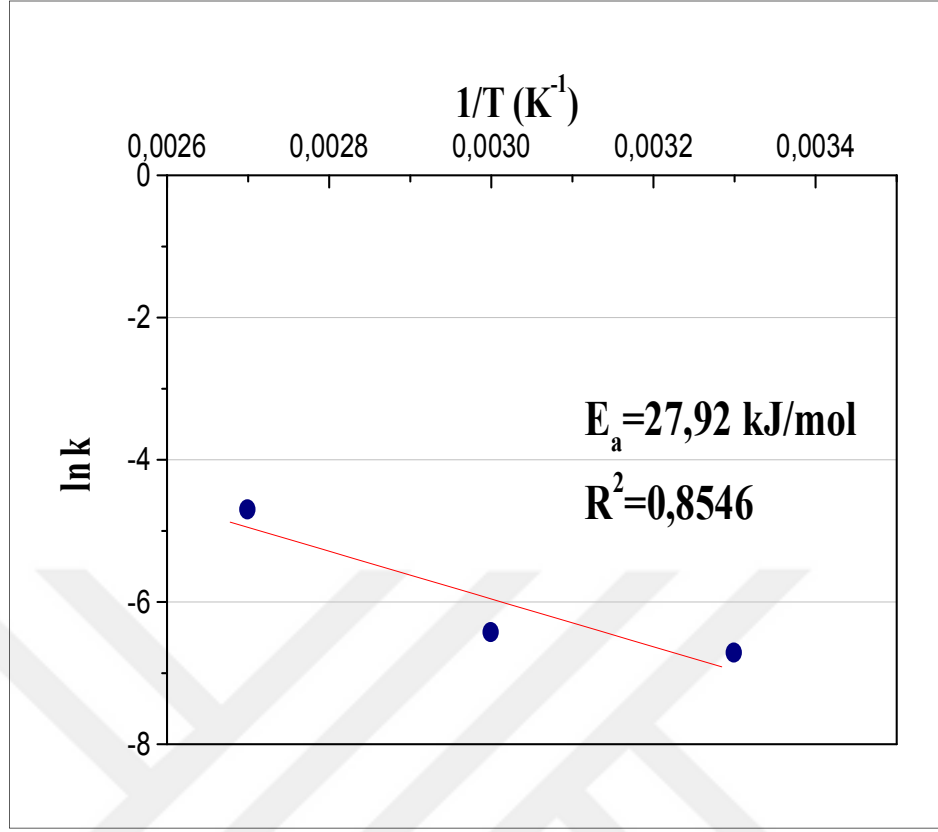


Şekil 5.9. Süreye karşı lnC grafikleri

Şekil 5.9'dan görüldüğü gibi, en yüksek R^2 değerlerini (0,4241, 0,9132 ve 0,9598) veren 3'lü grup seçilmiş ve bunların birinci dereceden reaksiyonlar olduğu bulunmuştur. Bu üç çeşit sıcaklıklar için reaksiyon hız sabitleri (k) sırasıyla 0,0012, 0,0016 ve 0,009 s^{-1} olarak zamana karşı lnC grafiklerindeki doğrunun eğimden elde edilmiştir. Bulunan reaksiyon hız sabitleri kullanılarak aktivasyon enerjisi Denklem (5.8)'e göre hesaplanmıştır;

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (5.8)$$

burda, E_a oksidasyon prosesi için Arrhenius aktivasyon enerjisidir (reaksiyonun devam etmesi için reaktantların sahip olması gereken en düşük enerjiyi belirler), A Arrhenius faktörü, R gaz sabiti (8,314 J/(mol K)), k hız sabiti ve T sıcaklık'tır. Denklem (5.8)'e göre çizilen $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiğinin (Şekil 5.10) eğiminin $-\frac{E_a}{R}$ olduğu bilinmektedir ve burdan reaksiyonun aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır [91, 92].



Şekil 5.10. Karbofos'un KIHO'yu için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

Şekil 5.10'da görüldüğü gibi karbofos'un IHO için aktivasyon enerjisi $E_a = 27,92$ kJ/mol olarak bulunmuştur. Kinetik çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 5.12'de verilmiştir.

Tablo 5.12. Kinetik parametrelerin belirlenmesi

Sıcaklık (T, °C)	Denklem	R ²	k	Aktivasyon enerjisi (E _a , kJ/mol)
30	$y = -0,0012x + 2,3719$	0,4271	0,0012	
60	$y = -0,0016x + 2,7637$	0,9132	0,0016	27,92
90	$y = -0,009x + 2,4577$	0,9598	0,0090	

Tablo 5.12'de verildiği gibi bu çalışmadaki elde edilen sonuçlar bu oksidasyon reaksiyonunun birinci dereceden reaksiyon olduğunu göstermiştir. Aktivasyon enerjisi ise 27,92 kJ/mol olarak bulunmuştur.

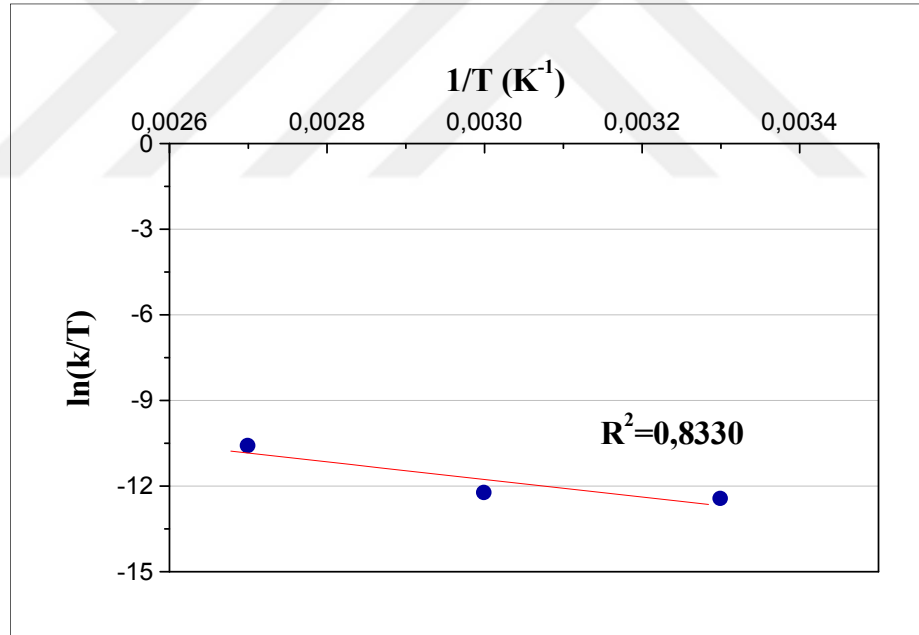
5.9. Termodinamik parametrelerin incelenmesi

Çalışmanın bu kısmında termodinamik parametreler olan entalpi değişimi ΔH , entropi değişimi ΔS ve Gibbs serbest enerji değişimi ΔG gibi parametreler aşağıda verilen Eyring denkleminde yola çıkılarak bulunmuştur;

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S}{R} \quad (5.9)$$

burda, k_B Boltzmann sabiti ($1,381 \times 10^{-23}$ J/K), T Kelvin biriminde mutlak sıcaklık (K), h Planck sabiti ($6,626 \times 10^{-34}$ Js), ΔH aktivasyon enthalpisi (J/mol), ΔS aktivasyon entropisi (J/mol K), k hız sabiti (s^{-1}) ve R gaz sabiti (8,314 J/mol K).

ΔH ve ΔS değerleri, $1/T$ 'ye karşı $\ln k/T$ olarak çizilen grafikten (Şekil 5.11) elde edilen veriler yardımıyla hesaplanmıştır.



Şekil 5.11. Karbofos'un KIHO'u için termodinamik parametrelerin belirlenmesi

Şekil 5.11'den görüldüğü gibi Denklem (5.9)' un grafiği düz bir çizgiyi vermiştir ve

bu çizginin eğimi $-\frac{\Delta H}{R}$ 'ı, y-kesişimi ise $\frac{\Delta S}{R} + \ln \frac{k_B}{h}$ 'ı göstermiştir. Burdan da ΔH

ve ΔS değerleri hesaplanarak bulunmuştur.

Oksidasyon reaksiyonunun Gibbs serbest enerjisi ΔG , ΔH ve ΔS 'e bağılı olarak aşadaki Denklem (5.10) ile bulunmuştur;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.10)$$

Termodinamik parametrelerin inceleme sonuçları Tablo 5.13'te özetlenerek verilmiştir.

Tablo 5.13. Termodinamik parametrelerin sonuçları

T (°C)	K	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol K)
30	0,0012	92,32		
60	0,0016	98,92	25,63	-0,22
90	0,0090	105,52		

ΔH aktivasyon entalpisi, oksidasyon sırasında meydana gelen reaksiyonlar tarafından tüketilen enerjidir, daha yüksek değerler daha az reaktif olan sistemi gösterir [93]. Bu parametre reaksiyonun doğasının ekzotermik veya endotermik olduğunu belirlemek için kullanılır. ΔH değeri pozitif veya $\Delta H > 0$ çıkarsa, reaksiyon endotermiktir. ΔH değeri negatif veya $\Delta H < 0$ çıkarsa, reaksiyon ekzotermiktir. Bu çalışmada reaksiyonun entalpisi ΔH , 25,63 kJ/mol olarak bulunmuş ve reaksiyonun endotermik olduğunu göstermiştir.

Aktivasyon entropisi ΔS , karmaşık aktif türlerin oluşumu ile bağlantılıdır. Bu değer negatif çıkması molekül sayısında azalma olduğunu göstermektedir [94]. Karbofos'un KIHO'u için ΔS değeri -0,22 kJ/mol K olarak bulunmuştur.

ΔG değeri oksidasyon reaksiyonunda tüketilen serbest enerjidir. $\Delta G < 0$ olması, reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini, $\Delta G = 0$ reaksiyonun dengede olduğunu ve $\Delta G > 0$ ise reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini gösterir. Yüksek pozitif ΔG değerleri de prosesin endotermik olduğunu gösterir. Bu çalışmada, Gibbs serbest enerji ΔG değerleri Tablo 5.13'e göre 30, 60 ve 90°C sıcaklıklar için sırasıyla 92,32 kJ/mol, 98,92 kJ/mol ve 105,52 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değerler oksidasyon reaksiyonlarının kendiliğinden olmadığını göstermiştir. Kendiliğinden olmama, oksidasyon sıcaklığı arttıkça tüm elementler için önemli derecede arttığını göstermektedir [95-97].

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada karbofos'un IHO prosesi ile arıtımı Pd/AC katalizörü kullanılarak araştırılmıştır. Yüzey yanıt yöntemi ve Box-Behnken tasarımı yardımıyla işlemi etkileyici faktörlerin giderim verimine olan etkisi incelenmiştir ve optimum reaksiyon şartları belirlenmiştir.

İstatistik açıdan değerlendirildiğinde, modele ait F-değerinin 177,28 olması modelin anlamlı olduğunu göstermiştir. "Olasılık>F" in 0,0500'ten az olan değerleri model koşullarının önemli olduğunu göstermiştir. Bu durumda x_1 (katalizör miktarı), x_3 (sıcaklık), x_4 (süre), $x_3 \times x_4$, x_1^2 , x_2^2 (basınç), x_3^2 değerleri anlamlı model koşulları olmuştur. 0,1000'den daha büyük olan değerler model koşullarının anlamlı olmadığını göstermiştir. ANOVA sonucuna göre $R^2=0,994$ olmuştur.

Yapılan optimizasyon modelinde belirlenen farklı deney şartlarıyla doğrulama deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar tahmin edilen değerlere yakın çıkmıştır ve $R^2=0,8517$ olmuştur.

Toksisite analizleri arıtım öncesi ve arıtım sonrasındaki numunelere uygulanmıştır. Burada inhibisyon faktörünün arıtım öncesine kıyasla arıtım sonrasında önemli derecede azaldığı görülmüştür. EC_{20} , EC_{50} değerleri de hesaplanmıştır ve karbofos'un arıtım sonrasında toksik etkisinin azaldığı sonucu elde edilmiştir.

Karbofos'un yan ürün tarama analizi yapılmış olup, malathion-o-analog ($C_{10}H_{19}O_7SP$), 2-methoxykarbonil-1-methylvinil dimetil fosfat ($C_7H_{13}O_6P$) ve dimethipin ($C_6H_{10}O_4S_2$) saptanmıştır.

Kullanılan Pd/AC katalizörünün aktivitesini değerlendirmek amacıyla, tüm deneylerden toplanmış olan katalizör yıkama işleminden geçirildikten sonra 3 kez tekrarlı deneyler optimum şartlarda yapılmıştır. Sonuçlar Pd/AC katalizörünün iyi bir katalitik aktiviteye ve kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir.

Çalışmada başlıca kinetik ve termodinamik parametreler incelenmiştir. Reaksiyonun hız sabitleri (k , s^{-1}) 30, 60 ve 90°C için sırasıyla 0,0012, 0,0016 ve 0,0090 olarak bulunmuştur. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 27,92 kJ/mol olarak bulunmuştur. Reaksiyonun entalpisi ΔH 25,63 kJ/mol, reaksiyonun entropisi ΔS ise -0,22 kJ/mol K olarak bulunmuştur. Reaksiyonun Gibbs serbest enerji değeri ΔG 30-90°C sıcaklıklar için 92,32-105,52 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar oksidasyon reaksiyonunun endotermik şekilde olduğunu ve reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermiştir.

Bu çalışma karbofos'un IHO yöntemiyle giderimi ile ilgili az rastlanan çalışmalardan biri olduğu için elde edilen giderim verimi daha sonraki çalışmalarda geliştirilebilir. Çalışmalar sonucunda, uygulanan ıslak hava oksidasyon yönteminin karbofos'un giderimi için etkili bir yöntem olarak uygulanabilirliği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Birgül A., Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2006, 202227.
- [2] Moreira F. C., Vilar V. J. P., Ferreira A. C. C., Santos F. R. A. dos., Dezotti M., Sousa M. A., Goncalves C., Boaventura R. A. R., Alpendurada M. F., Treatment of a Pesticide-containing Wastewater Using Combined Biological and Solar-driven AOPs at Pilot Scale, *Chemical Engineering Journal*, 2012, **209**, 429-441.
- [3] Chatterjee S., Sujoy K. D., Chakravartya R., Chakrabartia A., Ghoshb S., Guha A. K., Interaction of Malathion an Organophosphorus Pesticide with Rhizopus Oryzae Biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **174**, 47-53.
- [4] Shifu C., Gengyu C., Photocatalytic Degradation of Organophosphorus Pesticides Using Floating Photocatalyst TiO₂-SiO₂/beads by Sunlight, *Solar Energy*, 2005, **79**, 1-9.
- [5] Kumar S. V., Fareedullah M., Sudhakar Y., Venkateswarlu B., Kumar E. A., Current Review on Organophosphorus Poisoning, Scholars Research Library, *Archives of Applied Science Research*, 2010, **2**(4), 199-215.
- [6] Wu J., Lan C., Gilbert Y., Chan S., Organophosphorus Pesticide Ozonation and Formation of Oxon Intermediates, *Chemosphere*, 2009, **76**, 1308-1314.
- [7] Zhang Y., Pagilla K., Treatment of Malathion Pesticide Wastewater with Nanofiltration and Photo-Fenton Oxidation, *Desalination*, 2010, **263**, 36-44.
- [8] Akyol A., Boyar Maddeler ve Tekstil Atıksularının Fotokimyasal Yöntemlerle Arıtılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2004, 150257.
- [9] Badawy M. I., Ghaly M. Y., Gad-Allah T. A., Advanced Oxidation Processes for the Removal of Organophosphorus Pesticides From Wastewater, *Desalination*, 2006, **194**, 166-175.
- [10] Özdemir H. A., Antibiyotik İçeren Sulu Çözeltilerin Fotokatalitik Oksidasyonu: TiO₂, ZnO ve Fe Yüklü Zeolit ve Beydellit Katalizörü Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2010, 276041.

- [11] Zhang Y-H., Xua D., Liu J-Q., Zhao X-H., Enhanced Degradation of Five Organophosphorus Pesticides in Skimmed Milk by Lactic Acid Bacteria and Its Potential Relationship with Phosphatase Production, *Food Chemistry*, 2014, **164**,173-178.
- [12] Zhao X., Kong W., Wei J., Yang M., Gas Ghromatography with Flame Photometric Detection of 31 Organophosphorus Pesticide Residues in Alpinia Oxyphylla Dried Fruits, *Food Chemistry*, 2014, **162**, 270-276.
- [13] Edwards F. L., Tchounwou P. B., Environmental Toxicology and Health Effects Associated with Methyl Parathion Exposure–A Scientific Review, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2005, **2**(3), 430-441.
- [14] Kazemi M., Tahmasbi A. M., Valizadeh R., Naserian A. A., Soni A., Organophosphate Pesticides: A General Review, *Agricultural Science Research Journals*, 2012, **2**(9), 512-522.
- [15] Kavvalakis M. P., Tsatsakis A. M., The Atlas of Dialkylphosphates; Assessment of Cumulative Human Organophosphorus Pesticides' Exposure, *Forensic Science International*, 2012, **218**, 111-122.
- [16] World Health Organization, Organophosphorus Insecticides: A General Introduction (Environmental Health Criteria 63), International Programme on Chemical Safety, <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc63.htm>, (Ziyaret tarihi: 28 Kasım 2014).
- [17] World Health Organization, Organophosphorus pesticides (Group PIM G001), International Programme on Chemical Safety, <http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pimg001.htm/>, (Ziyaret tarihi: 30 Kasım 2014).
- [18] Çevre Sağlığı: Pestisitler, *T.C. Milli Eğitim Bakanlığı*, 850CK0054, Ankara, 2012.
- [19] Chambers H. W., Meek E. C., Chambers C. E., Chapter 64-Chemistry of Organophosphorus Insecticides, Editor: Krieger R., *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology*, 3rd ed., Academic Press, USA, 1395-1398, 2010.
- [20] Trebse P., Arcon I., Degradation of Organophosphorus Compounds by X-ray Irradiation, *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, **67**, 527-530.
- [21] Diazinon, Wikipedia, <https://en.wikipedia.org/wiki/Diazinon>, (Ziyaret tarihi: 9 Aralık 2014).
- [22] Erdoğan B. Y., Samsun'da Yaygın Olarak Kullanılan Pestisitlerin Sağlığa ve Çevreye Etkileri, *Alınleri*, 2010, **19**(B), 28-35.
- [23] Akçay A., Organik Tarım ve Tarımsal İlaçların Zararları, http://w3.balikesir.edu.tr/~hnamli/calisma/p2008-2009/Aysin_Akçay_Organik_tarim.pps, (Ziyaret tarihi: 9 Aralık 2014).

- [22] Parathion, Wikipedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/Parathion>, (Ziyaret tarihi: 9 Aralık 2014).
- [23] Chlorpyrifos, Wikipedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/Chlorpyrifos>, (Ziyaret tarihi: 9 Aralık 2014).
- [26] Testai E., Buratti F. M., Consiglio E. D., Chapter 70-Chlorpyrifos, Editor: Krieger R., *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology*, 3rd ed., Academic Press, USA, 1505-1526, 2010.
- [27] Malathion, Wikipedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/Malathion>, (Ziyaret tarihi: 9 Aralık 2014).
- [28] Jensen I. M., Whatling P., Chapter 71-Malathion: A Review of Toxicology, Editor: Krieger R., *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology*, 3rd ed., Academic Press, USA, 1527-1542, 2010.
- [29] Karbofos, Wikipedia, <http://ru.wikipedia.org/wiki/Карбофос>, (Ziyaret tarihi: 13 Aralık 2014).
- [30] Newhart K., Environmental Fate of Malathion, California Environmental Protection Agency, <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/envfate.htm>, (Ziyaret tarihi: 13 Ocak 2015).
- [31] Tankiewicz M., Fenik J., Biziuk M., Determination of Organophosphorus and Organonitrogen Pesticides in Water Samples, *Trends in Analytical Chemistry*, 2010, **29**(9), 1050-1063.
- [32] Ongley E. D., Control of Water Pollution from Agriculture, FAO Document Repository, <http://www.fao.org/docrep/W2598E/w2598e00.htm>, (Ziyaret tarihi: 13 Ocak 2015).
- [33] Köck-Schulmeyer M., Villagrasa M., López de Alda M., Céspedes-Sánchez R., Ventura F., Barceló D., Occurrence and Behavior of Pesticides in Wastewater Treatment Plants and Their Environmental Impact, *Science of the Total Environment*, 2013, **458-460**, 466-476.
- [34] Al Hattab M. T., Ghaly A. E., Disposal and Treatment Methods for Pesticide Containing Wastewaters: Critical Review and Comparative Analysis, *Journal of Environmental Protection*, 2012, **3**, 431-453.
- [35] Smolen J. M., Stone A. T., Divalent Metal Ion- Catalyzed Hydrolysis of Phosphorothionate Ester Pesticides and Their Corresponding Oxonated, *Environmental Science and Technology*, 1997, **31**(6), 1664-1673.
- [36] Rojas R., Morillo J., Usero J., Vanderlinden E., Bakouri H., Adsorption Study of Low-cost and Locally Available Organic Substances and A Soil to Remove Pesticides From Aqueous Solutions, *Journal of Hydrology*, 2015, **520**, 461-472.

- [37] Moussavi G., Hosseini H., Alahabadi A., The Investigation of Diazinon Pesticide Removal From Contaminated Water by Adsorption Onto NH₄Cl-induced Activated Carbon, *Chemical Engineering Journal*, 2013, **214**, 172-179.
- [38] Tazdait D., Abdi N., Grib H., Lounici H., Pauss A., Mameri N., Comparison of Different Models of Substrate Inhibition in Aerobic Batch Biodegradation of Malathion, *Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences*, 2013, **37**, 221-230.
- [39] Ketizmen S., Islak Hava Oksidasyonu ve Adsorpsiyon Yöntemleri ile Selüloz Ağartma Atıksuyunun Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2008, 233127.
- [40] Kim K-H., Ihm S-K., Heterogeneous Catalytic Wet Air Oxidation of Refractory Organic Pollutants in Industrial Wastewaters: A Review, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **186**, 16-34.
- [41] Levec J., Pintar A., Catalytic Wet Air Oxidation Processes: A Review, *Catalysis Today*, 2007, **124**, 172-184.
- [42] Gizir M. B., Nitroaromatik Bileşiklerin Islak Peroksit ve Elektrokimyasal Yöntemle Oksidasyonlarının Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2006, 183748.
- [43] Jing G., Luan M., Chen T., Progress of Catalytic Wet Air Oxidation Technology, *Arabian Journal of Chemistry*, DOI:10.1016/j.arabjc.2012.01.001.
- [44] Akyalçın S., Heterojen Katalizörler Varlığında Etilen Oksit-Su Tepkimesinin Kinetik İncelenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2010, 269645.
- [45] Dacbek L., Swiactkowski A., Dziaduszek J., Studies on the Utilisation of Spent Palladium-Activated Carbon (Pd/AC) Catalysts, Metapress, <http://multi-science.metapress.com/content/x172317g78v81844/fulltext.pdf?page=1> (Ziyaret tarihi: 20 Aralık 2014).
- [46] Palladium on Carbon, Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Palladium_on_carbon (Ziyaret tarihi: 20 Aralık 2014).
- [47] Aytimur G., Atalay S., İleri Arıtım Yöntemlerinden Fenton Reaktifi Prosesi ile Endüstriyel Bir Atıksuyun Islak Hava Oksidasyonu, *VI. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, İzmir, Türkiye, 7-10 Eylül 2004.
- [48] Hua L., Ma H., Zhang L., Degradation Process Analysis of the Azo Dyes by Catalytic Wet Air Oxidation with Catalyst CuO/ γ -Al₂O₃, *Chemosphere*, 2013, **90**, 143-149.

- [49] Rodriguez A., Ovejero G., Romero M. D., Diaz C., Barreiro M., Garcia J., Catalytic Wet Air Oxidation of Textile Industrial Wastewater Using Metal Supported on Carbon Nanofibers, *J. of Supercritical Fluids*, 2008, **46**, 163-172.
- [50] Chen H., Yang G., Feng Y., Shi C., Xu S., Cao W., Zhang X., Biodegradability Enhancement of Coking Wastewater by Catalytic Wet Air Oxidation Using Aminated Activated Carbon as Catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 2012, **198-199**, 45-51.
- [51] Gomes H. T., Figueiredo J. L., Faria J. L., Catalytic Wet Air Oxidation of Olive Mill Wastewater, *Catalysis Today*, 2007, **124**, 254-259.
- [52] Katsoni A., Frontistis Z., Xekoukoulotakis N. P., Diamadopoulos E., Mantzavinos D., Wet Air Oxidation of Table Olive Processing Wastewater: Determination of Key Operating Parameters by Factorial Design, *Water Research*, 2008, **42**, 3591-3600.
- [53] Şen N., Bektaş N., Tekbaş M., Yatmaz H. C., Eysel Atıksulardan Toplam Organik Karbon (TOK) Gideriminin Foto-Fenton Prosesi ile İncelenmesi, *Ekoloji*, 2013, **22(88)**, 58-64.
- [54] Melero J. A., Martinez F., Botas J. A., Molina R., Pariente M. I., Heterogeneous Catalytic Wet Peroxide Oxidation Systems for the Treatment of an Industrial Pharmaceutical Wastewater, *Water Research*, 2009, **43**, 4010-4018.
- [55] Aytimur G., Atalay S., Nano Yapıda Co/CeO₂ Kullanılarak Katalitik Islak Hava Oksidasyonu ile Azotlu Kirleticileri İçeren Atıksuların Temizlenmesi, *VII. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Eskişehir, Türkiye, 5-8 Eylül 2006.
- [56] Yan Y., Jiang S., Zhang H., Zhang X., Preparation of Novel Fe-ZSM-5 Zeolite Membrane Catalysts for Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol in a Membrane Reactor, *Chemical Engineering Journal*, 2015, **259**, 243-251.
- [57] Zhao B., Shi B., Zhang X., Cao X., Zhang Y., Catalytic Wet Hydrogen Peroxide Oxidation of H-acid in Aqueous Solution with TiO₂-CeO₂ and Fe/TiO₂-CeO₂ Catalysts, *Desalination*, 2011, **268**, 55-59.
- [58] Inchaurrondo N. S., Massa P., Fenoglio R., Font J., Haure P., Efficient Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol at Moderate Temperature Using a High-load Supported Copper Catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 2012, **198-199**, 426-434.
- [59] Dominguez C. M., Quintanilla A., Casas J. A., Rodriguez J. J., Treatment of Real Winery Wastewater by Wet Oxidation at Mild Temperature, *Separation and Purification Technology*, 2014, **129**, 121-128.
- [60] Lin S. H., Ho S. J., Catalytic Wet Air Oxidation of High Industrial Wastewater, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, **9**, 133-147.

- [61] Morales-Torres S., Silva A. M. T., Perez-Cadenas A. F., Faria J. L., Maldonado-Hydar F. J., Figueiredo J. L., Carrasco-Marin F., Wet Air Oxidation of Trinitrophenol with Activated Carbon Catalysts: Effect of Textural Properties on the Mechanism of Degradation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **100**, 310-317.
- [62] Pariente M. I., Siles J. A., Molina R., Botas J. A., Melero J. A., Martinez F., Treatment of an Agrochemical Wastewater by Integration of Heterogeneous Catalytic Wet Hydrogen Peroxide Oxidation and Rotating Biological Contactors, *Chemical Engineering Journal*, 2013, **226**, 409-415.
- [63] Sun Y., Zhang Y., Quan X., Treatment of Petroleum Refinery Wastewater by Microwave-assisted Catalytic Wet Air Oxidation Under Low Temperature and Low Pressure, *Separation and Purification Technology*, 2008, **62**, 565-570.
- [64] Zhu W., Bin Y., Li Z., Jiang Z., Yin T., Application of Catalytic Wet Air Oxidation for the Treatment of H-acid manufacturing Process Wastewater, *Water Research*, 2002, **36**, 1947-1954.
- [65] Martin-Hernandez M., Carrera J., Suarez-Ojeda M. E., Besson M., Descorme C., Catalytic Wet Air Oxidation of a High Strength p-Nitrophenol Wastewater Over Ru and Pt Catalysts: Influence of the Reaction Conditions on Biodegradability Enhancement, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **123-124**, 141-150.
- [66] Wenhui Z., Dejin W., Ruoyu F., Feng L., Studies on Affecting Factors and Mechanism of Oily Wastewater by Wet Hydrogen Peroxide Oxidation, *Arabian Journal of Chemistry*, DOI: [dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.08.022](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.08.022).
- [67] Lin H., Ho S. J., Treatment of High-strength Industrial Wastewater by Wet Air Oxidation. A Case Study, *Waste Management*, 1997, **17**(1), 71-78.
- [68] Zhang S., Han Y., Wang L., Chen Y., Zhang P., Treatment of Hypersaline Industrial Wastewater from Salicylaldehyde Production by Heterogeneous Catalytic Wet Peroxide Oxidation on Commercial Activated Carbon, *Chemical Engineering Journal*, 2014, **252**, 141-149.
- [69] Yang S., Liu Z., Huang X., Zhang B., Wet Air Oxidation of Epoxy Acrylate Monomer Industrial Wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **178**, 786-791.
- [70] Oulego P., Collado S., Garrido L., Laca A., Rendueles M., Díaz M., Wet Oxidation of Real Coke Wastewater Containing High Thiocyanate Concentration, *Journal of Environmental Management*, 2014, **132**, 16-23.
- [71] Li R., Yang C., Chen H., Zeng G., Yu G., Guo J., Removal of Triazophos Pesticide From Wastewater With Fenton Reagent, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **167**, 1028-1032.

- [72] Abdel-Gawad S. A., Omran K. A., Mokhatar M. M., Baraka A. M., Electrochemical Degradation of Some Pesticides in Agricultural Wastewater, *Journal of American Science*, 2011, **7**(4), 134-145.
- [73] Jia Z., Li Y., Lu S., Peng H., Ge J., Chen S., Treatment of Organophosphate-contaminated Wastewater by Acidic Hydrolysis and Precipitation, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **B129**, 234-238.
- [74] Kukurina O., Elemesova Z., Syskina A., Mineralization of Organophosphorus Pesticides by Electro-generated Oxidants., *Procedia Chemistry*, 2014, **10**, 209-216.
- [75] Derbalah A., Ismail A., Remediation Technologies of Diazinon and Malathion Residues in Aquatic System, *Environment Protection Engineering*, 2013, **39**(3), 135-147.
- [76] Lappalainen J., Juvonen R., Vaajasaari K., Karp M., A New Flash Method for Measuring the Toxicity of Solid and Colored Samples, *Chemosphere*, 1999, **38**(5), 1069-1083.
- [77] ISO 11348-3, Water Quality-Determination of the Inhibitory Effect of Water Samples on the Light Emission of *Vibrio Fischeri* (Luminescent Bacteria Test)-Part 3: Method Using Freeze-dried Bacteria, *International Organization for Standardization*, Geneva, Switzerland, 2007.
- [78] ISO 21338, Water Quality-Kinetic Determination of the Inhibitory Effects of Sediment, Other Solids and Coloured Samples on the Light Emission of *Vibrio Fischeri* (Kinetic Luminescent Bacteria Test), *International Organization for Standardization*, Geneva, Switzerland, 2010.
- [79] Gilpavas E., Betancourt A., Angulo M., Dobrosz-Gomez I., Gomez-Garcia M. A., The Box-Behnken Experimental Design for the Optimization of the Electrocatalytic Treatment of Wastewaters with High Concentrations of Phenol and Organic Matter, *Water Science and Technology*, 2009, **60**(11), 2809-2818.
- [80] Manohar M., Joseph J., Selvaraj T., Sivakumar D., Application of Box Behnken Design to Optimize the Parameters for Turning Inconel 718 Using Coated Carbide Tools, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 2013, **4**(4), 620-642.
- [81] Pengpeng Q., Mingcan C., Kyounglim K., Beomguk P., Yonggyu S., Eunkyung K., Min J., Jeehyeong K., Application of Box-Behnken Design with Response Surface Methodology for Modeling and Optimizing Ultrasonic Oxidation of Arsenite with H₂O₂, *Cent. Eur. J. Chem.*, 2014, **12**(2), 164-172.
- [82] Li M., Feng C., Zhang Z., Liu X., Ma W., Xue Q., Sugiura N., Optimization of Electrochemical Ammonia Removal Using Box-Behnken Design, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, **657**, 66-73.

- [83] Yetilmezsoy K., Demirel S., Vanderbei R. J., Response Surface Modeling of Pb (II) Removal from Aqueous Solution by Pistacia Vera L.: Box-Behnken Experimental Design, 2009, *Journal of Hazardous Materials*, **171**, 551-562.
- [84] Moradi M., Towfighi D. J., Mohamadalizadeh A., Response Surface Modeling of H₂S Conversion by Catalytic Oxidation Reaction over Catalysts Based on SiC Nanoparticles Using Box-Behnken Experimental Design, *Fuel Processing Technology*, 2013, **109**, 163-171.
- [85] Lomax R. G., Hahs-Vaughn D. L., *Statistical Concepts: A Second Course*, 3rd ed., Roudledge Academic, New York, 2007.
- [86] Imandi S. B., Bandaru V. R., Somalanka S. R., Garapati H. R., Optimization of Medium Constituents for the Production of Citric Acid from Byproduct Glycerol Using Doehlert Experimental Design, *Enzyme Microb. Technol.*, 2007, **40**, 1367-1372.
- [87] Fu, J. F., Zhao, Y. Q., Wu, Q. L., Optimising Photoelectrocatalytic Oxidation of Fulvic Acid Using Response Surface Methodology, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **144** (1-2), 499-505.
- [88] Lei L., Hu X., Chu H. P., Chen G., Yue P. L., Catalytic Wet Air Oxidation of Dyeing and Printing Wastewater, *Water Sci. Technol.*, 1997, **35**, 311-319.
- [89] Koh S. M., Dixon J. B., Preparation and Application of Organo-minerals as Sorbents of Phenol, Benzene and Toluene, *Appl. Clay Sci.*, 2001, **18**, 111-122.
- [90] Wang G., Wang D., Xu X., Liu L., Yang F., Wet Air Oxidation of Pretreatment of Pharmaceutical Wastewater by Cu²⁺ and [P_xW_mO_y]^{q-} Co-catalyst System, *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **217-218**, 366-373.
- [91] Karthikeyan S., Gupta V. K., Boopathy R., Titus A., Sekaran G., A New Approach for the Degradation of High Concentration of Aromatic Amine by Heterocatalytic Fenton Oxidation: Kinetic and Spectroscopic Studies, *Journal of Molecular Liquids*, 2012, **173**, 153-163.
- [92] Ghasemi N., Ghasemi M., Khosravi-Fard Y., The Sorption of Ni (II) by Grape Shell Ash from Aqueous Solution: Kinetic and Thermodynamic Studies, *Hindawi Publishing Corporation Indian Journal of Materials Science*, DOI: dx.doi.org/10.1155/2013/248138.
- [93] Galvan D., Orives J. R., Coppo R. L., Silva E. T., Angilelli K. G., Borsato D., Determination of the Kinetics and Thermodynamics Parameters of Biodiesel Oxidation Reaction Obtained from an Optimized Mixture of Vegetable Oil and Animal Fat, *Energy Fuels*, 2013, **27**, 6866-6871.
- [94] Choi C. S., Kim J. K., Jeong C. J., Kim H., Yoo K. P., Transesterification Kinetics of Palm Olein Oil Using Supercritical Methanol, *J. Supercrit. Fluids*, 2011, **58**, 365-370.

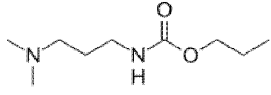
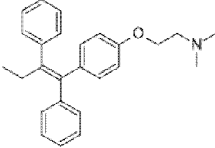
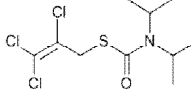
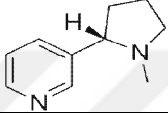
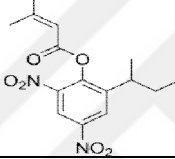
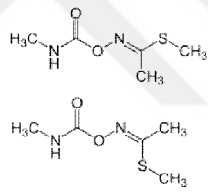
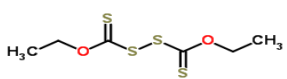
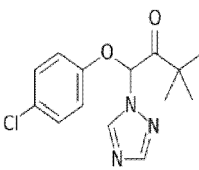
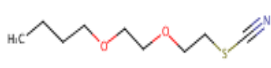
- [95] Zhang Y., Wub J., Chang L., Wang J., Xue S., Li Z., Kinetic and Thermodynamic Studies on the Mechanism of Low-temperature Oxidation of Coal: A Case Study of Shendong Coal (China), *International Journal of Coal Geology*, 2013, **120**, 41-49.
- [96] Eyring H., The Activated Complex in Chemical Reactions, *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**(107), 107-115.
- [97] Chang R., *Physical Chemistry for the Biosciences*, University Science Books, USA, 2005.



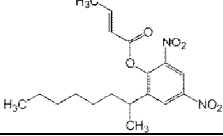
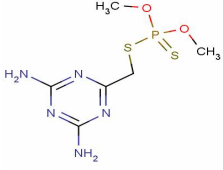
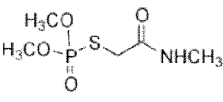
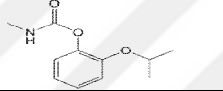
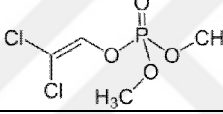
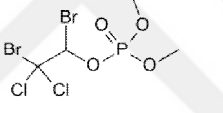
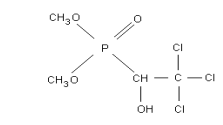
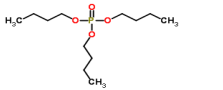
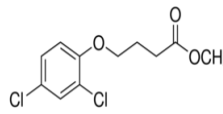
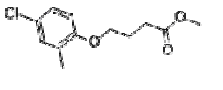
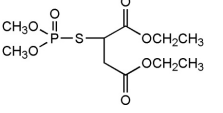


EKLER

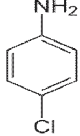
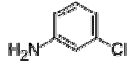
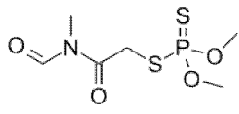
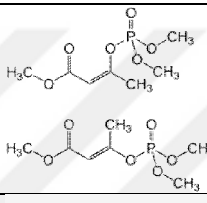
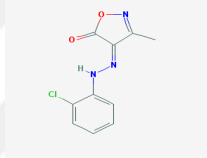
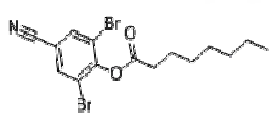
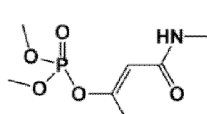
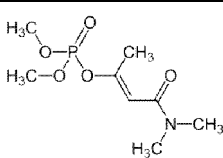
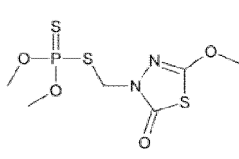
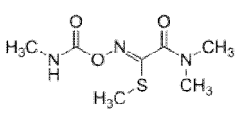
Ek-A Katalitik ıslak hava oksidasyon çıkış numunesi GC-MS tarama sonucu

No	Madde adı (IUPAC)	Kimyasal formülü	Yapısal formülü	CAS no
1	Propamocarb (Propyl[3-(dimethylamino)propyl]carbamate)	C ₉ H ₂₀ N ₂ O ₂		024579-73-5
2	Tamoxifen ((Z)-2-[4-(1,2-diphenylbut-1-enyl)phenoxy]-N,N-dimethylethanamine)	C ₂₆ H ₂₉ NO		010540-29-1
3	Tri-allate	C ₁₀ H ₁₉ Cl ₃ NOS		002303-17-5
4	Nicotine((S)-3-[1-Methylpyrrolidin-2-yl]pyridine)	C ₁₀ H ₁₄ N ₂		000054-11-5
5	Binapacryl ((RS)-(2-Butan-2-yl-4,6-dinitrophenyl) 3-methylbut-2-enoate)	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₆		000485-31-4
6	Methomyl ((E,Z)-methylN-[[[methylamino)carbonyl]	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S		016752-775
7	Diethyl dithiobis(thionoformate)/ EXD	C ₆ H ₁₀ O ₂ S ₄		000502-55-6
8	Triadimefon (1-(4Chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-one	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O ₂		043121-43-3
9	2-(2-Butoxyethoxy)ethyl thiocyanate	C ₉ H ₁₇ NO ₂ S		000112-56-1

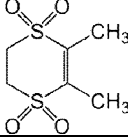
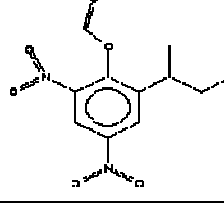
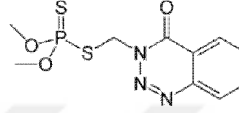
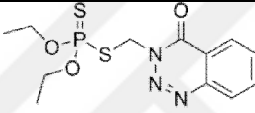
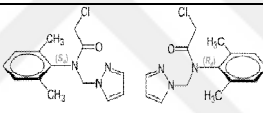
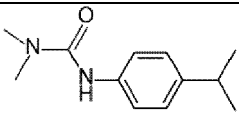
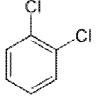
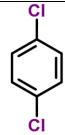
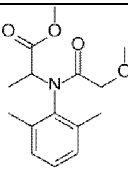
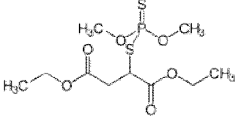
Ek-A (Devam) Katalitik ıslak hava oksidasyon çıkış numunesi GC-MS tarama sonucu

10	Dinocap IV (2,4-dinitro-6-octan-2-ylfenyl)-(E)-but-2-enoat)	$C_{18}H_{24}N_2O_6$		039300-45-3
11	Menazon (S-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-ylmethyl) O,O-dimethylphosphoro dithioate;	$C_6H_{12}N_5O_2PS_2$		000078-57-9
12	Omethoate (2-[(Dimethoxyphosphoryl)sulfonyl]-N-methyl-acetamide)	$C_5H_{12}NOPS$		001113-02-6
13	Propoxur (2-Isopropoxyphenyl N-methylcarbamate)	$C_{11}H_{15}NO_3$		000114-26-1
14	Dichlorvos (2,2-dichlorovinyl dimethyl phosphate)	$C_4H_7Cl_2O_4P$		000062-73-7
15	Dibrom (naled) (Dimethyl-1,2-dibromo-2,2-dichlorethyl phosphate)	$(CH_3O)_2P(O)O$ $CHBrCBrCl_2$		000300-76-5
16	Trichlorfon ((RS)-Dimethyl (2,2,2-trichloro-1-hydroxyethyl)phosphonate)	$C_4H_8Cl_3O_4P$		000052-68-6
17	Tributyl phosphate	$C_{12}H_{27}O_4P$		000126-73-8
18	2,4-DB methyl ester (Methyl 4-(2,4-dichlorophenoxy)butyrate)	$C_{11}H_{12}Cl_2O_3$		018625-12-2
19	MCPB methyl ester (Butanoic acid, 4-(2-chlorophenoxy)-, methyl ester;	$C_{12}H_{15}ClO_3$		057153-18-1
20	Malathion-o-analog (Liromat;maloxon;Malaoxon;N CI-C08628;nci-co8628;Oxycarbophos;Malathion oxon;	$C_{10}H_{19}O_7PS$		001634-78-2

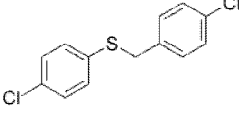
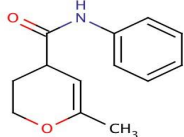
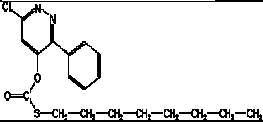
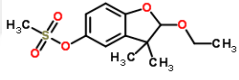
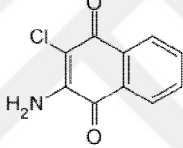
Ek-A (Devam) Katalitik ıslak hava oksidasyon çıkış numunesi GC-MS tarama sonucu

21	4-Chloraniline (<i>p</i> -chloroaniline)	C ₆ H ₆ ClN		000106-47-8
22	3-Chloraniline CI 37005	C ₆ H ₆ ClN		000108-42-9
23	Formothion (<i>S</i> -{2-[Formyl(methyl)amino]-2-oxoethyl} <i>O,O</i> -dimethyl phosphorodithioate)	C ₆ H ₁₂ NO ₄ PS ₂		002540-82-1
24	Mevinphos (2-methoxycarbonyl-1-methylvinyl dimethyl phosphate)	C ₇ H ₁₃ O ₆ P		007786-34-7
25	Drazoxolon (Drazoxolone; Ganocide; Sopracol; Saisan; Sopracol 781)	C ₁₀ H ₈ ClN ₃ O ₂		005707-69-7
26	Bromoxynil octanoic acid ester EC;bromoxyniln-octanoylester;	C ₁₅ H ₁₇ Br ₂ NO ₂		001689-99-2
27	Monocrotophos (Dimethyl (<i>E</i>)-1-methyl-2-(methylcarbamoyl) vinyl phosphate)	C ₇ H ₁₄ NO ₅ P		006923-22-4
28	Dicrotophos ([<i>E</i>]-4-dimethylamino-4-oxobut-2-en-2-yl] dimethyl phosphate)	C ₈ H ₁₆ NO ₅ P		000141-66-2
29	Methidathion (3-(dimethoxyphosphino thioylsulfanylmethyl)-5-methoxy-1,3,4-thiadiazol-2-one)	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ PS ₃		000950-37-8
30	Oxamyl (Methyl 2-(dimethylamino)- <i>N</i> -[(methylcarbamoyl)oxy]-2-oxoethanimidothioate)	C ₇ H ₁₃ N ₃ O ₃ S		023135-22-0

Ek-A (Devam) Katalitik ıslak hava oksidasyon çıkış numunesi GC-MS tarama sonucu

31	Dimethipin	$C_6H_{10}O_4S_2$		055290-64-7
32	Dinoseb acetate (Acetic acid, 2-(sec-butyl)-4,6-dinitrophenyl ester; Acetic acid, (2,4-dinitro-6-sec-butylphenyl) ester)	$C_{12}H_{14}N_2O_6$		00283-95-8
33	Azinphos-methyl (O,O-Dimethyl S-[(4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3(4H)-yl)methyl]dithiophosphate)	$C_{10}H_{22}N_3O_3PS_2$		000086-50-0
34	Azinphos-ethyl (3-(Diethoxyphosphinothioylsulfanylmethyl)-1,2,3-benzotriazin-4-one)	$C_{12}H_{18}N_2O$		002642-71-9
35	Metazachlor ((RS)-2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl) acetamid, Butisan)	$C_{14}H_{16}ClN_3O_2$		067129-08-2
36	İzoproturon (3-(4-isopropylfenil)-1,1-dimethylureum)	$C_{12}H_{18}N_2O$		034123-59-6
37	o-Dichlorobenzene (1,2-Dichloro benzene)	$C_6H_4Cl_2$		000095-50-1
38	p-Dichlorobenzene (1,4-Dichloro benzene)	$C_6H_4Cl_2$		000106-46-7
39	Metaxyl (2-[(2,6-dimethylphenyl)-(2-methoxy-1-oxoethyl) amino]propanoic acid methyl ester)	$C_{15}H_{21}NO_4$		057837-19-1
40	Malathion ((1,2-Bis (ethoxycarbonyl) ethyl)-O,O- dimethyl dithiophosphat,Aphisana, Carbophos, Fyfanon Maldison, Mercaptothion)	$C_{10}H_{19}O_6S_2P$		000121-75-5

Ek-A (Devam) Katalitik ıslak hava oksidasyon çıkış numunesi GC-MS tarama sonucu

41	Chlorbenside (1-Chloro-4-[(4-chlorophenyl)sulfanyl methyl]benzene)	$C_{13}H_{10}Cl_2S$		000103-17-3
42	Pyracarbolid (ISO)	$C_{13}H_{15}NO_2$		024691-76-7
43	Pyridate (O-6-chloro-3-phenylpyridazin-4-yl S-octyl thiocarbonate)	$C_{19}H_{23}ClN_2O_2S$		055512-33-9
44	Ethofumesate ((2-Ethoxy-3,3-dimethyl-2,3-dihydro-1-benzofuran-5-yl)methansulfonyl)	$C_{13}H_{18}O_5S$		026225-79-6
45	Quinoclamine (2-amino-3-chloro naphthalene-1,4-dione)	$C_{10}H_6ClNO_2$		002797-51-5

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Abanova Z.**, İşgören M., Gengeç E., Veli S., Pd/AC Katalizörü Eşliğinde Karbofos'un Islak Hava Oksiadasyonu ile Arıtımında Optimum Koşulların Belirlenmesi, *Politeknik Dergisi*, 2016, **19**(1), 61-65.



ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Kırgızistan'daki Oş şehrinde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Calalabat şehrinde tamamladı. 2008 yılında kazandığı Kırgızistan-Türkiye Manas Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2013 yılında Çevre Mühendisi olarak mezun oldu. 2013 yılında Türkiye Bursları programını kazandı ve şu an Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'ndan Yüksek Lisans öğrenimini tamamlamak üzeredir.

