



## Isoproturonun İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtımı

### Treatment of isoproturon with advanced oxidation processes

**Ebru Çokay<sup>ID\*</sup>, Egemen Orman<sup>ID</sup>**

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye  
Sorumlu Yazar / Corresponding Author \*: [ebru.cokay@deu.edu.tr](mailto:ebru.cokay@deu.edu.tr)

Geliş Tarihi / Received: 24.06.2021

Araştırma Makalesi/Research Article

Kabul Tarihi / Accepted: 05.12.2021

DOI:10.21205/deufmd.2022247120

Atıf şekli/How to cite: ÇOKAY, E., ORMAN, E. (2022). Isoproturonun İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtımı. DEUFMD, 24(71), 563-570.

#### Öz

Isoproturon organik yapılu kimyasal bir bileşen olup tarım faaliyetlerinde yabancı otları kontrol etmek amaçlı kullanılmaktadır. Isoproturonun toprakta oluşan kalıntıları, canlı organizmalar için toksik etki yaratabilme, yeraltı ve yerüstü sularına karışarak kirlilik oluşturabilmektedir. Bu nedenle isoproturon çevreye önemli bir sorun teşkil edebilmektedir.

Organik maddelerin oksidatif olarak parçalanmasını sağlayan hidroksil radikalleri (OH<sup>•</sup>), ileri oksidasyon prosesleri (İOP) tarafından üretilmektedir. Bu çalışmanın amacı isoproturonun ileri oksidasyon prosesleri olan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NTA, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>/NTA yöntemleriyle giderimini incelemektir. Deneysel Box-Behnken istatistiksel tasarım yöntemi kullanılarak tasarlanmıştır. Tasarımda oksidant (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) konsantrasyonu sabit tutularak, katalizör (Fe<sup>+2</sup>), şelatlayıcı (NTA) konsantrasyonları ve reaksiyon süresi değişiminin, Isoproturon giderim verimine olan etkisi incelenmiştir. Bağımsız değişkenler için çalışma aralığı; Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu 0-5 mg/L, NTA (nitritotriasetik asit) konsantrasyonu 0-3 mg/L, reaksiyon süresi 5-30 dakika olarak belirlenmiştir.

İleri oksidasyon prosesleri ile isoproturonun arıtımı yaklaşık %60 verimle gerçekleşmiş olup analizler sonucunda toksik bir yan ürüne dönüşmediği gözlemlenmiştir. Optimum koşullar olarak; reaksiyon süresi 5 dakika, Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu 4 mg/L, NTA konsantrasyonu 1,5 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu durumda Fe<sup>+2</sup>/NTA oranının optimum 2-2.5 arasında olduğu saptanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Box-Behnken, Isoproturon, Homojen Foto-Fenton Prosesi, NTA

#### Abstract

Isoproturon is an organic chemical component and is used to control weeds in agricultural activities. Residues of isoproturone in the soil can create toxic effects for living organisms, mix with underground and surface waters and create pollution. Therefore, isoproturon can pose a significant environmental problem.

Hydroxyl radicals (OH<sup>•</sup>), which provide oxidative decomposition of organic substances, are produced by advanced oxidation processes (IOP). The aim of this study is to examine the removal of isoproturone by advanced oxidation processes such as UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NTA, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>/NTA. Experiments were designed using the Box-Behnken statistical design method. By keeping the oxidant (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) concentration constant in the design, the effect of catalyst (Fe<sup>+2</sup>),

chelator (NTA) concentrations and reaction time changes on Isoproturon removal efficiency was investigated. Working range for independent variables; Fe<sup>+2</sup> concentration was determined as 0-5 mg/L, NTA (nitrilotriasetik asit) concentration was 0-3 mg/L, reaction time was determined as 5-30 minutes.

The purification of isoproturone with advanced oxidation processes was achieved with an efficiency of approximately 60%, and it was observed that it did not turn into a toxic by-product as a result of the analysis. As optimum conditions; reaction time was determined as 5 minutes, Fe<sup>+2</sup> concentration was 4 mg/L, NTA concentration was 1.5 mg/L. In this case, the optimum value of the Fe<sup>+2</sup>/NTA ratio was found to be between 2-2.5.

**Keywords:** Box-Behnken, Isoproturon, Homojen Photo-Fenton Process, NTA

## 1. Giriş

İsoproturon (İPU), 1,1-dimetilüre olan fenilüre sınıfının bir üyesidir. Tahıllardaki yıllık otları ve geniş yapraklı yabancı otları kontrol etmek için kullanılan seçici, sistemik bir herbisittir. Güçlü bir endokrin bozucu olan İPU, hayvanların ve insanların hormonal etkinliğine son derece düşük dozlarda bile sağlık açısından tehlike oluşturan bir seçici herbisittir. 2017 Eylül ayından sonra potansiyel yeraltı suyu kirliliği ve sudaki yaşam riski nedeniyle Avrupa'da yasaklanmıştır [1].

İsoproturon toprakta bulunabilmekle beraber hem yüzey sularında hem de yeraltı sularında da tespit edilmiştir. Suda oldukça kalıcı olup yavaşça hidrolize olmaktadır. Yarılanma ömrü yaklaşık 30 gündür [2]. İsoproturonun kimyasal özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Kalıcı organik maddeleri (isoproturon, atrazine vb. vb) sucul ortamdan uzaklaştırmak için kimyasal, fiziksel, biyolojik arıtma yöntemleri kullanılmıştır [3-4]. Konvansiyonel arıtma yöntemleri parçalanma reaksiyonlarında hızlı olmasına rağmen, tam mineralizasyonu sağlayamamıştır.

İsoproturonun *Sphingomonas*, *Arthrobacter*, *Methylopila* ve *Sphingobium* gibi bazı bakterilerin kullanımı ile gerçekleştirilen biyolojik arıtmaya çalışmalarında isoproturonun parçalanabildiği belirtilmiştir [5].

**Tablo 1.** İsoproturonun özellikleri [2]

| İsoproturon Özellikleri |  |
|-------------------------|--|
| Kimyasal Formül         | C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O |
| Molar Kütle             | 206.289 g/mol                                    |
| Görünüş                 | Renksiz kristal                                  |
| Yoğunluk                | 1.16 g/cm <sup>3</sup> (25°C)                    |
| Erime Noktası           | 156.0°C  |
| Kaynama Noktası         | 353°C  |
| Suda Çözünürlüğü        | 72 mg/L (20°C)                                   |
| IUPAC adı               | 3- (4-İzopropilfenil) - 1,1-dimetilüre           |

Ancak geleneksel biyolojik arıtma yöntemleri çok yavaş ya da etkisizdir. İsoproturonun kimyasal arıtımı için aktif karbon adsorpsiyonu ve klorlama gibi geleneksel fiziko-kimyasal işlemler, diğer arıtma yöntemlerine kıyasla etkilidir ancak uygulanabilirlik, etkinlik ve maliyet konusunda sınırlamaları vardır [6]. Bu nedenle, son yıllarda yeni arıtma yöntemleri ortaya çıkmaktadır ve yaygın olarak ileri oksidasyon prosesleri (İOP'ler) tercih edilmektedir [7-8].

Hedef kirletici giderimi için kullanılacak ileri oksidasyon prosesinin verimi, proses sonucu üretilen OH<sup>•</sup> verimi ile doğru orantılı olarak ilerlemektedir. İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği; başlangıç oksidant dozu, katalizör veya kimyasal madde dozu, pH, temas süresi, ışınlama koşullarına bağlıdır. Yöntemin başlıca avantajları, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalitesinde önemli yansıması olan zor parçalanabilen organik maddelerin

arıtımında seçici olmamasıdır. Dezavantajları ise, yüksek enerji kaynağı, reaktif kimyasal maddelerin kullanılmasından dolayı yüksek işletme maliyetidir.

Günümüzde kullanılmakta olan ileri oksidasyon teknolojileri arasında ise; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub> gibi oksitleyici maddelerin, TiO<sub>2</sub> gibi yarı iletkenlerin UV ışığı ile kullanıldığında oluşan UV/oksidasyon teknolojileri ve demir tuzları ile hidrojen peroksidin birlikte kullanıldığı Fenton prosesleri ve Fenton Benzeri prosesleri yer almaktadır.

Foto-Fenton prosesi, Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV ışınlarının birlikte kullanıldığı prosestir. Bu proses UV ışığının fotokimyasal etkisiyle Fenton prosesine göre daha fazla hidroksil radikali üretir ve bununla birlikte kirletici bozunma hızını artırır. Aşağıdaki reaksiyon dizisinde Foto-Fenton prosesinin oluşumu gösterilmektedir:

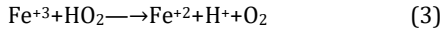
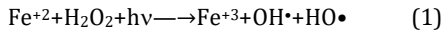


Foto-Fenton prosesi, organik maddeleri kısa sürede demir katalizörlüğünde, UV ışığı ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile okside eder ve zararsız hale dönüştürür. Homojen Foto-Fenton prosesine EDTA ve/veya nitrilotriasetik asit (NTA) ilavesiyle daha fazla OH<sup>•</sup> radikali üretmek ve bunun yanında kirletici bozunma hızını artırmak mümkün olabilmektedir [9]. Ayrıca, Homojen Foto-Fenton prosesinin NTA ilavesi ile Foto-Fenton/NTA prosesine dönüşümü ile pH ayarlaması, asidik koşulların sağlanması gibi reaksiyon koşullarına gerek kalmamaktadır. Atıksuyun ham pH değerinde arıtımı, verimlilik sağlanması mümkün olabilecektir [10-11].

NTA, N(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>3</sub> formülüne sahip aminopolikarboksilik asittir. Ca<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ve Fe<sup>3+</sup> gibi metal iyonları ile koordinasyon bileşikleri oluşturan, kenetleme maddesi olarak kullanılan renksiz bir katıdır. EDTA'nın aksine biyolojik olarak parçalanabilmektedir.

NTA'nın proses içinde kullanımı kompleks bileşiklerin kırılmasını ve çözelti içinde demir salınımında artış sağlar. Bu nedenlere bağlı olarak NTA kullanımı sonucunda Foto-Fenton prosesinin veriminde ve isoproturonun arıtımında artış gözlenmesi muhtemeldir [12-14].

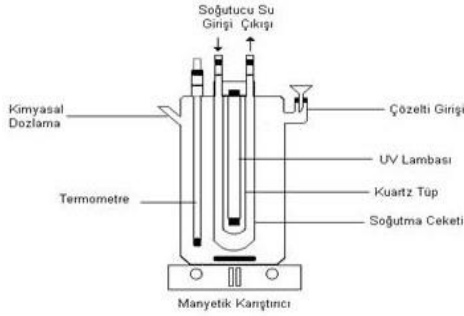
Foto-Fenton prosesi ile isoproturon giderimi istatistiksel yöntemler, Box-Behnken tasarımı kullanılarak değerlendirilmiştir. İstatistiksel tasarımda, reaksiyon koşullarının, bağımsız değişkenlerin (reaksiyon süresi ve Fe<sup>2+</sup>, NTA konsantrasyonlarının) bağımlı değişkenlere olan etkilerini, parametrelerinin tek olarak etkisini, birbirleriyle ve parametrenin kendisi ile olan (quadratic) etkileşimi araştırılmıştır. İstatistiksel tasarım sayesinde ileri oksidasyon proseslerinden UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NTA, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/NTA gibi proseslerin verimliliği ve isoproturon arıtımına olan etkisi belirlenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Deneysel çalışmalarda, oksidant olarak hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (%35 saflıkta, Merck), katalizör olarak Fe<sup>2+</sup> (Merck), şelatlayıcı olarak NTA (Merck) kullanılmıştır. Deneysel NTA kullanıldığı için pH ayarlaması yapılmamıştır. Deneysel sentetik atıksuyun pH değeri olan pH 5,2'de sürdürülmüştür. Deneysel 1 g/L Fe<sup>2+</sup>, 0,1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 1 g/L NTA stok çözeltileri hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm malzemeler önce çeşme suyu, ardından saf su ile yıkanarak temizlenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen numunelerde pH ve isoproturon analizleri yapılmıştır.

Tüm ileri oksidasyon çalışmaları; oda sıcaklığında, 2 L'lik pyrex camdan yapılmış reaktörde gerçekleştirilmiştir. Radyasyon kaynağı olarak kullanılan düşük basınçlı monokromatik cıva lambası 16 W gücünde olup, 254 nm ultraviyole kısa dalgalarını yaymaktadır. UV lambası reaktörde quartz cam tüpün içinde olup, dikey bir şekilde reaktöre yerleştirilmiştir. Reaktörün çevresinde, fazla ısınmayı engellemek ve sıcaklığı oda sıcaklığında tutmak için soğutma ceketli bulunmaktadır. Reaktörün yüksekliği 380 mm, çapı ise 15 mm'dir. Sabit hızda karışımı sağlamak için reaktörün altına manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı yerleştirilmiştir. Ayrıca, reaktörün üst kısmında numune koyma yeri, numune alma yeri, sıcaklık ölçme, soğutma suyu girişi ve çıkışları bulunmaktadır. Deneysel düzeneğin şematik diyagramı Şekil 1' de

görülmektedir.



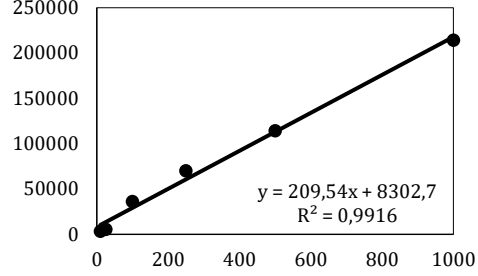
Şekil 1. UV reaktörünün şematik diyagramı

### 2.1. Foto-Fenton yöntemi

Tüm deneylerde kullanılan isoproturon konsantrasyonu 0,15 mg/L olup 10 mg/L stok çözeltiden hazırlanmıştır. Deneylerde yüzeysel sulardaki konsantrasyonuna yakın olması ve sonuçların gerçekçi olması amacı ile başlangıç konsantrasyonunun 0.1-02 mg/L aralığında olması hedeflenmiştir. Isoproturon Box-Behnken istatistiksel tasarımında belirlenen dozlarda önce NTA sonra Fe<sup>2+</sup> daha sonra her deneyde sabit olarak kullanılan 0,15 mM (15 mg/L) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmiştir. Ardından UV ışığı hemen açılarak deney başlatılmıştır. İstatistiksel tasarım yönteminde belirlenen deney sürelerinin (5-17,5-30 dk) sonunda reaktörden numuneler alınarak pH değeri ölçülmüş ve numuneler isoproturon analizi için viallere aktarılmıştır. Isoproturon analizleri Agilent Q-TOF cihazında gerçekleştirilmiştir.

Q-TOF analiz yöntemi için belirlenen HPLC parametreleri; Sıvı kromatografisi (HPLC): Agilent 1260 İfinity Binary LC, Analitik kolon: Agilent ZORBAX Eclipse Plus C-18, 2,1x100 mm, 1,8 µm, Kolon sıcaklığı: 22°C, Enjeksiyon hacmi: 10 µL, Akış hızı: 0,35 mL/dk, Mobil faz: A) Su + 0,1 % formik asit, B) Asetonitril (ACN) Gradyent: 0.dakika %90A, 5.dakika %90A, 15.dakika %0A olacak şartlarda ayarlanırken Q-TOF LC/MS Parametreleri; Kütle spektrometresi: 6550 iFunnel Q-TOF LC/MS İyonizasyon modu: Pozitif(+) ESI, Gaz sıcaklığı: 300°C, Gaz akışı: 7 L/dk, Nebulizer: 35 psi, Kapiler voltajı: 3500 V, Çarpışma enerjisi: 20 V olacak şartlarda ayarlanmıştır. Isoproturonun 0.01-1 ppm aralığı için çizilen kalibrasyon eğrisi Şekil 2'de sunulmuştur. Prekürsör iyonu kütlesi 206,1 olan

İsoproturonun alıkonma süresi 7,5 dakika olarak bulunmuştur.



Şekil 2. Isoproturonun 10-1000 µg/L aralığındaki kalibrasyon eğrisi

### 3. Bulgular

Box-Behnken istatistiksel deney tasarımı, Foto-Fenton prosesi (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/NTA) ile gerçekleştirilecek deneyler için planlama yapmak ve optimum koşulların elde edilebilmesi için kullanılmıştır. Bağımsız değişkenler Reaksiyon süresi (X<sub>1</sub>), Demir (X<sub>2</sub>) ve NTA (X<sub>3</sub>) konsantrasyonları; bağımlı değişken ise isoproturon (İPU) giderme verimi (Y<sub>1</sub>) olarak belirlenmiştir. Tüm deneylerde kullanılmak üzere belirlenen ve sabit 0,15 mM (15 mg/L) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu standart doz olarak tercih edilmiştir. Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yönteminde bağımsız değişkenler için çalışma (konsantrasyon) aralıkları; Reaksiyon süresi (X<sub>1</sub>) 5-30 dk, Demir (X<sub>2</sub>) 0-5 mg/L, NTA (X<sub>3</sub>) 0-3 mg/L olarak belirlenmiştir. Deneylerde kullanılan oksidant ve katalizör dozları önceden yapılan çalışmalarda ki deneyimlere dayalı olarak teorik hidrojen peroksit konsantrasyonu belirlenerek, optimum hidrojen peroksit demir oranından da teorik katalizör konsantrasyonları belirlenmiştir. Tablo 2'de belirlenen minimum, orta ve maksimum konsantrasyonlar sırası ile -1, 0 ve +1 olarak; Tablo 3'te Box-Behnken tasarımına göre yürütülen deneysel çalışmalar sonunda elde edilen (gözlenen) ve cevap fonksiyonları ile tahmin edilen (beklenen) giderme verimleri verilmiştir.

**Tablo 2.** Box-Behnken tasarımına göre belirlenen bağımsız değişken aralıkları

| Değerler | Reaksiyon Süre (dk) | Fe <sup>+2</sup> (mg/L) | NTA (mg/L)     |
|----------|---------------------|-------------------------|----------------|
|          | X <sub>1</sub>      | X <sub>2</sub>          | X <sub>3</sub> |
| -1       | 5                   | 0                       | 0              |
| 0        | 17,5                | 2,5                     | 1,5            |
| +1       | 30                  | 5                       | 3              |

**Tablo 3.** Box-Behnken tasarımı ile yürütülen deneylerden elde edilen sonuçlar

| No | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub>          | X <sub>3</sub> | Y <sub>1</sub>    | Y <sub>1</sub>    |
|----|----------------|-------------------------|----------------|-------------------|-------------------|
|    | Süre (dk)      | Fe <sup>+2</sup> (mg/L) | NTA (mg/L)     | Göz. İPU gid. (%) | Bek. İPU gid. (%) |
| 1  | 30             | 5                       | 1,5            | 15,00             | 15,10             |
| 2  | 30             | 0                       | 1,5            | 42,00             | 39,85             |
| 3  | 5              | 0                       | 1,5            | 52,16             | 52,31             |
| 4  | 5              | 5                       | 1,5            | 40,00             | 40,29             |
| 5  | 30             | 2,5                     | 3              | 52,00             | 49,46             |
| 6  | 30             | 2,5                     | 0              | 30,20             | 32,35             |
| 7  | 5              | 2,5                     | 3              | 52,60             | 52,31             |
| 8  | 5              | 2,5                     | 0              | 32,00             | 34,54             |
| 9  | 17,5           | 5                       | 3              | 18,81             | 19,20             |
| 10 | 17,5           | 5                       | 0              | 15,18             | 15,08             |
| 11 | 17,5           | 0                       | 3              | 52,16             | 52,31             |
| 12 | 17,5           | 0                       | 0              | 23,90             | 26,16             |
| 13 | 17,5           | 2,5                     | 1,5            | 27,12             | 26,73             |
| 14 | 17,5           | 2,5                     | 1,5            | 6,00              | 3,75              |
| 15 | 17,5           | 2,5                     | 1,5            | 18,14             | 17,85             |

Regresyon Modeli, RSM uygulamaları, bağımlı değişkenler ile bağımsız değişkenler arasında deneysel bir ilişki olduğunu göstermektedir. Bağımlı değişken (Y) ile bağımsız değişken (X) arasındaki matematiksel ilişki, aşağıdaki ikinci derece çok terimli eşitlik (Denklem 1) ile gösterilebilir:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 \quad (4)$$

Bağımlı değişkenlerin belirlenebilmesi için oluşturulan sonuç fonksiyonlarının katsayıları,

Design Expert istatistiksel programı ile deneysel sonuçlar kullanılarak belirlenmiştir. Foto-Fenton prosesi için hesaplanan bağımlı değişken denklemleri ve katsayıları denklemlerde verilmiştir.

Tablo 4'te ANOVA analizi sunulmakta olup değerlendirildiğinde Model F değerinin 58,5 olduğu ve modelin önemli olduğunu göstermektedir..

**Tablo 4.** İsopturonun Foto-Fenton yöntemi ile arıtılmasında elde edilen Y<sub>1</sub> sonuç fonksiyonu (%İPU giderimi) ANOVA testi

| Kaynak                           | Kareleri n toplamı | df | Ort.   | F değ. | P değ.   | Signif. |
|----------------------------------|--------------------|----|--------|--------|----------|---------|
| Model                            | 3474,3             | 9  | 386,04 | 58,50  | 0,0002   | Signif. |
| X <sub>1</sub> - Süre            | 111,60             | 1  | 111,60 | 16,91  | 0,0092   |         |
| X <sub>2</sub> -Fe <sup>+2</sup> | 110,78             | 1  | 110,78 | 16,79  | 0,0094   |         |
| X <sub>3</sub> -NTA              | 448,05             | 1  | 448,05 | 67,90  | 0,0004   |         |
| X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>    | 724,15             | 1  | 724,15 | 109,74 | 0,0001   |         |
| X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>    | 49,42              | 1  | 49,42  | 7,49   | 0,0410   |         |
| X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>    | 64,24              | 1  | 64,24  | 9,74   | 0,0262   |         |
| X <sub>1</sub> <sup>2</sup>      | 94,80              | 1  | 94,80  | 14,37  | 0,0128   |         |
| X <sub>2</sub> <sup>2</sup>      | 1290,4             | 1  | 1290,4 | 195,56 | < 0,0001 |         |
| X <sub>3</sub> <sup>2</sup>      | 792,95             | 1  | 792,95 | 120,17 | 0,0001   |         |
| Residual                         | 32,99              | 5  | 6,60   |        |          |         |
| Lack of Fit                      | 32,86              | 3  | 10,95  | 169,75 | 0,0059   | Signif. |
| Pure Error                       | 0,1291             | 2  | 0,0645 |        |          |         |
| Cor Total                        | 3507,3             | 14 |        |        |          |         |

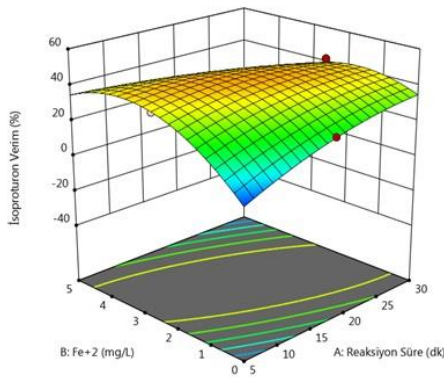
0,05'ten düşük P değerleri model terimlerinin anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Bu durumda X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>, X<sub>1</sub>X<sub>3</sub>, X<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, X<sub>1</sub><sup>2</sup>, X<sub>2</sub><sup>2</sup>, X<sub>3</sub><sup>2</sup> önemli model terimler olduğu belirlenmiştir. 0.1'den büyük değerler, model terimlerinin anlamlı olmadığını yansıtmaktadır. Fit F değerinin

169,75 olması, Fit eksikliğinin anlamlı olduğunu ifade ediyor

şekillere yansıtılarak değerlendirmeler yapılmıştır.

### 3.1. İsoproturon giderimi

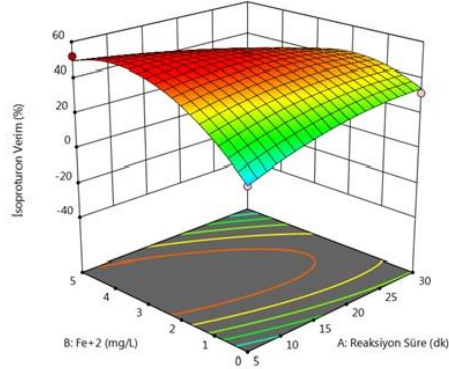
Homojen Foto-Fenton yöntemi ile elde edilen isoproturon giderme verimleri Şekil 3'te verilmektedir. Bu denemelerde NTA ilavesi olmadan yürütülen deney sonuçları değerlendirilerek sadece Homojen Foto-Fenton prosesinin isoproturon arıtımına olan etkisi belirlenmiştir.



**Şekil 3.** Homojen Foto-Fenton prosesi ile isoproturonun giderimi ( $H_2O_2 = 15 \text{ mg/L}$ ,  $NTA=0 \text{ mg/L}$ )

Homojen Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesi, sabit  $15 \text{ mg/L } H_2O_2$  dozunda gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen bu denemelerde sadece  $UV/H_2O_2$  prosesinin isoproturon arıtımına olan katkısının olmadığı demir ilavesi ile prosesin Homojen Foto-Fenton ( $UV/H_2O_2/Fe^{+2}$ ) prosesine dönüştürüldüğünde ise isoproturonun parçalandığı, İPU giderme veriminin %30-35 civarına yükseldiği gözlenmiştir. Foto-Fenton prosesi isoproturon giderimine oldukça katkı vermiştir. Şekil 3 incelendiğinde reaksiyon süresi 15 dakika ve  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu  $3 \text{ mg/L}$  olduğunda maksimum isoproturon verimi %35 civarında olduğu gözlenmiştir.

Homojen Foto-Fenton prosesine NTA ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sonuçlar Şekil 4 ve Şekil 5'de sunulmuştur. NTA ilavesi ile Foto-Fenton/NTA prosesine dönüştürülen çalışmalarda iki farklı NTA dozu için elde edilen isoproturon giderme verimleri

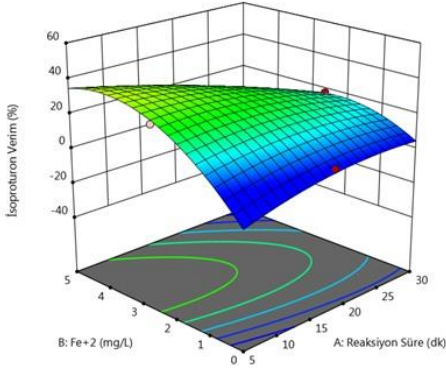


**Şekil 4.** Foto-Fenton/NTA prosesi ile isoproturonun giderimi ( $H_2O_2=15 \text{ mg/L}$ ,  $NTA=1,5 \text{ mg/L}$ )

İleri oksidasyon proseslerinden biri olan Foto-Fenton/NTA prosesi, sabit  $15 \text{ mg/L } H_2O_2$  dozajında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5 değerlendirildiğinde,  $1,5 \text{ mg/L}$  NTA ilavesi sonrasında (ortalama NTA konsantrasyonunda), reaksiyon süresi 5 dakika ve  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu  $5 \text{ mg/L}$  olduğunda maksimum isoproturon verimi %55 civarındadır. Homojen Foto-Fenton prosesinin NTA ilavesi ile Foto-Fenton/NTA prosesine dönüştürülmesi ile yaklaşık %20'lik giderme verimi artışı gerçekleşmiştir.

Foto-Fenton/NTA prosesinde, reaksiyon süresi 5 ila 10 dakika seçildiğinde  $Fe^{+2}$  konsantrasyonundaki artış isoproturon giderim veriminde artışa sebep olmaktadır. Ancak, Reaksiyon süresinin ve  $Fe^{+2}$  konsantrasyonun birlikte artması isoproturon veriminin azalmasına sebep olmuştur.

$UV/H_2O_2/Fe^{2+}$  prosesine NTA ilavesi ile isoproturon giderme veriminin arttığı gözlenmiştir. NTA ilavesinin olmadığı deneylerde sadece Homojen Foto-Fenton deneylerinde; reaksiyon süresi ve  $Fe^{+2}$  konsantrasyonunun değişimi değerlendirildiğinde maksimum %35 giderme verimi elde edilmiştir.



**Şekil 5.** Maksimum NTA konsantrasyonunda Foto-Fenton/NTA prosesi ile isoproturonun giderimi ( $H_2O_2 = 15 \text{ mg/L}$ ,  $NTA=3 \text{ mg/L}$ )

Şekil 5’de ise NTA konsantrasyonunun maksimum olduğu koşullarda Foto-Fenton/NTA denemelerinde elde edilen veriler yansıtılmıştır. NTA ilavesinin yüksek konsantrasyonda yapılması durumunda, reaksiyon süresi 5 dakika ve  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu  $5 \text{ mg/L}$  olduğunda maksimum isoproturon verimi %38 civarındadır. NTA ilavesi arttıkça veya  $Fe^{+2}/NTA$  oranı azaldıkça isoproturon giderme veriminde azalma gözlenmektedir.

$UV/H_2O_2/NTA$  prosesi ile 5 dakikalık reaksiyon süresinde isoproturon giderme veriminin olmadığı ve reaksiyon süresi artırılmasına rağmen giderme veriminin sadece %5 arttığı gözlenmiştir. Arıtma denemelerinde demir kaynağının veya ilavesinin önemi de ortaya çıkmaktadır. İsopturon arıtımı çalışmalarında prosenin Fenton reaktifinin, Foto-Fenton prosesine dönüşümünün giderme verimi üzerinde ki etkisi dikkat çekici olduğu gözlenmiştir.

Foto-Fenton/NTA çalışmalarında en önemli faktörlerin, bağımsız değişkenlerin demir ve NTA olduğu gözlenmiştir. Bununla beraber  $Fe^{+2}/NTA$  oranının da çok önemli olduğu ve oranın artması, optimum oran değerini aşması durumunda isoproturon giderme veriminin azalmasına neden olduğu gözlenmiştir. Bu değerlendirmeler ışığında; Foto-Fenton/NTA prosesi ile arıtım çalışmalarında; optimum

$Fe^{+2}/NTA$  oranı 2 ila 2.5 arasında olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak; Sadece  $UV/H_2O_2$  prosesinde isoproturon giderme verimi elde edilemezken, proses NTA ilavesi ile  $UV/H_2O_2/NTA$  prosesine dönüştürüldüğünde isoproturon giderme verimi %25 olarak elde edilmiştir.  $UV/H_2O_2$  prosesinde giderme verimi elde edilemediği için prosese  $Fe^{+2}$  ilavesi yapılarak proses  $UV/H_2O_2/Fe^{+2}$  (Homojen Foto-Fenton) prosesine dönüştürüldüğünde ve NTA ilave edilmediğinde ( $NTA=0 \text{ mg/L}$  iken) isoproturon giderme verimi %40 olarak saptanmıştır.  $UV/H_2O_2$  prosesine,  $Fe^{+2}$  ilavesinin NTA ilavesinden çok daha etkin isoproturon giderimine neden olduğu gözlenmiştir.  $UV/H_2O_2$  prosesine, demirin etkinliğini artırabilmek için NTA ile beraber ilave edilerek yürütülen denemelerde; Foto-Fenton/NTA ( $UV/H_2O_2/Fe^{+2}/NTA$ ) prosesinde,  $Fe^{+2}/NTA$  oranı 2,4 olduğunda isoproturon giderme verimi %60 civarındadır. Homojen Foto-Fenton ( $UV/H_2O_2/Fe^{+2}$ ) prosesinde,  $NTA=0 \text{ mg/L}$  iken isoproturon giderme verimi %40 civarındadır.

Ham suyun pH değerinin değiştirilmeden yapılan denemelerin başarılı olmasının en büyük nedeni NTA kullanımının Foto-Fenton prosesine ilave edilmesidir.

NTA ilavesinin Foto-Fenton prosesine olan katkısı çok net görülmektedir. Bunun nedeni, ileri oksidasyon prosesine NTA ilavesi ile demirin her pH’ta formunu sürekli değiştirebilmesidir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

İsopturon içeren sentetik atıksuyun arıtımında farklı ileri oksidasyon prosesleri ( $UV/H_2O_2$ ,  $UV/H_2O_2/Fe^{+2}$ ,  $UV/H_2O_2/NTA$ ,  $UV/H_2O_2/Fe^{+2}/NTA$ ) ile arıtılması çalışmalarında optimum koşullar olarak; Foto-Fenton/NTA prosesinde; reaksiyon süresi 5 dakika,  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu  $4 \text{ mg/L}$ , NTA konsantrasyonu  $1,5 \text{ mg/L}$  iken isoproturon’un arıtımı yaklaşık %60 verimle gerçekleşmiş olup analizler sonucunda toksik bir yan ürüne dönüşmediği gözlemlenmiştir. Ayrıca, İsopturon arıtımında optimum  $Fe^{+2}/NTA$  oranının 2-2.5 aralığının, reaksiyon süresinin ise 5-10 dk aralığında olduğu saptanmıştır.

Literatürde NTA ilavesi yapılan çalışmalarda olduğu gibi NTA’nın kullanılması ile demir formunun değişimi nötr ve bazik pH

koşullarında oluşabilmekte, hidroksil radikalleri yaratabilmekte ve kalıcı organik maddelerin giderimi mümkündür [15]. Bu bilgilere paralel olarak ileri oksidasyon prosesleri ie isoproturonun arıtımında NTA ilavesi ile ham pH değerinde bile İOP'lerin verimli olabildiği, isoproturon gideriminin gerçekleştiği gözlenmiştir.

#### Kaynakça

- [1] CHEBI:6049-Isoproturon. <https://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiId=6049> (Erişim Tarihi: 21.01.2019).
- [2] Isoproturon in Drinking-water - WHO | World Health Organization. [https://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/isoproturon.pdf](https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/isoproturon.pdf) (Erişim Tarihi: 21.06.2019).
- [3] Castillo, M., Wiren-Lehr, S., Scheunert, I., Torstensson, L. 2001. Degradation of isoproturon by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*, *Biology and Fertility of Soils*, Cilt. 33, s.521-528.
- [4] Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Fan, C., Zhang, C., He, X., He, Y. 2015. An overview on limitations of TiO<sub>2</sub>-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures, *Water Research*, Cilt. 79, s. 128-146.
- [5] Dwivedi, S., Singh, B. R., Al-Khedhairi, A. A., Musarrat, J. 2011. Biodegradation of isoproturon using a novel *Pseudomonas aeruginosa* strain JS-11 as a multi-functional bioinoculant of environmental significance, *Journal of Hazardous Materials*, Cilt. 185 (2-3), s.938-944.
- [6] Lopez, A., Mascolo G., Tiravanti G., Passino T. 1997. Degradation of herbicides (ametryn and isoproturon) during water disinfection by means of two oxidants (hypochlorite and chlorine dioxide), *Water Science and Technology*, Cilt. 35 (4), s. 129-136.
- [7] M. V. P. Sharma, V. Durgakumari, M. Subrahmanyam, 2008. Solar photocatalytic degradation of isoproturon over TiO<sub>2</sub>/H-MOR composite systems, *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3),568-575).
- [8] Uddandarao, P., Hingnekar, T.A., Balakrishnan, R.M., Rene, E.R. 2019. Solar assisted photocatalytic degradation of organic pollutants in the presence of biogenic fluorescent ZnS nanocolloids, *Chemosphere*, Cilt. 234, s. 287-296.
- [9] Prete, P., Fiorentino, A., Rizzo, L., Proto, A., Cucciniello, A. 2021. Review of aminopolycarboxylic acids-based metal complexes application to water and wastewater treatment by (photo-)Fenton process at neutral pH, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, Cilt. 28, s. 100451.
- [10] Clariziaa, A., Russoa, D., Di Somma, I., Marotta, R. Andreozzi, R. 2017. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review, *Applied Catalysis B: Environmental*, Cilt. 209, s. 358-371.
- [11] Lopez, N., Cruz, A., Gimenez, J., Esplugas, S., Sans, C. 2021. Improvement of the photo-Fenton process at natural condition of pH using organic fertilizers mixtures: Potential application to agricultural reuse of wastewater, *Applied Catalysis B: Environmental*, Cilt. 290, s. 120066.
- [12] De Luca, A., Dantas, R., Esplugas, S. 2015. Study of Fe(III)-NTA chelates stability for applicability in photo-Fenton at neutral pH, *Applied Catalysis B: Environmental*, Cilt. 179, s.372-379.
- [13] De Luca, A., Dantas, R., Esplugas, S. 2014. Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH, *Water Research*, Cilt. 61, s.232-242.
- [14] Fernandez, A., Santos, A., Romero, A., Dominguez, C. 2021. Application of Chelating Agents to Enhance Fenton Process in Soil Remediation: A Review, *Catalysts*, Cilt. 11(6), s.722; <https://doi.org/10.3390/catal11060722>
- [15] Mejri, A., Molina, P., Cuevas, S., Antonio, J., Pere, S. 2020. Fe<sup>3+</sup>-NTA as iron source for solar photo-Fenton at neutral pH in raceway pond reactors, *Science of The Total Environment*, Cilt.736, S. 139617.