

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PESTİSİT MONOCHROTOPHOS'UN (MCP)
SULU ÇÖZELTİLERİNDEN ELEKTROKİMYASAL
YÖNTEMLERLE GİDERİMİ

Yasin UZMAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GEBZE
2008

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PESTİSİT MONOCHROTOPHOS'UN (MCP)
SULU ÇÖZELTİLERİNDEN ELEKTROKİMYASAL
YÖNTEMLERLE GİDERİMİ

Yasin UZMAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç.Dr. Cengiz YATMAZ

GEBZE
2008



**GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
JÜRİ ONAY FORMU**

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve/..... sayılı kararıyla jüri tarafından/...../..... tarihinde tez savunma sınavı yapılan Yasin UZMAN'ın tez çalışması ...Çevre Mühendisliği Bölümü... Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE (Tez Danışmanı): Yrd. Doç Dr. Cengiz YATMAZ

ÜYE : Doç.Dr. Nihal BEKTAŞ

ÜYE : Yrd.Doç.Dr. Koray ÖZTÜRK

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ KONUSU: Pestisit Monochrotophos'un (MCP) Sulu Çözeltilerinden Elektrokimyasal Yöntemlerle Giderimi

YAZAR ADI: Yasin UZMAN

Başlangıç MCP konsantrasyonunun ve akım yoğunluğunun etkilerini belirlemek için, 50 A/m^2 ve 100 A/m^2 farklı iki akım yoğunluğunda, elektrolit çözeltisi içerisinde (6 g NaCl), anot ve katotta titanyum elektrotlar kullanılarak, 90 dakika, farklı başlangıç konsantrasyonlarında (50, 100, 200 ve 300 mg/L) pestisit monochrotophos'un sulu çözeltilerinden elektrooksidasyon prosesiyle bozunumu karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır. Başlangıç MCP konsantrasyonu ve akım yoğunluğu artışı bozunum proseslerinin reaksiyon hızlarında artışa neden olmaktadır.

İkinci proste, demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak, sırasıyla 93 A/m^2 ve 85 A/m^2 akım yoğunluklarında, elektrolit çözeltisi içerisinde (6 g NaCl), 90 dakika elektrokoagülasyon prosesiyle 300 mg/L MCP çözeltisinin bozunumu araştırılmıştır. Demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak uygulanan elektrokoagülasyon MCP'nin sırasıyla % 78 ve 77 giderimini başarmıştır.

Sonraki proste, 50 A/m^2 akım yoğunluğunda, elektrolit çözeltisi içerisinde (6 g NaCl), 15 dakika titanyum elektrotlarla elektrooksidasyona yardımcı 93 A/m^2 'de, 60 dakika demir elektrotlarla birleşik elektrokoagülasyon prosesiyle 300 mg/L MCP çözeltisinin bozunumu ayrıca araştırılmıştır. Bu proste MCP giderimi % 72 oranında başarılmıştır.

Son olarak, 50 A/m^2 akım yoğunluğunda, elektrolit çözeltisi içerisinde (6 g NaCl), 15 dakika titanyum elektrotlarla elektrooksidasyona yardımcı 93 A/m^2 'de, 30 dakika 10 mmol H_2O_2 ilavesiyle demir elektrotlarla yardımcı elektro-Fenton birleşik elektro-Fenton prosesiyle; ve yine 50 A/m^2 akım yoğunluğunda, elektrolit çözeltisi içerisinde (6 g NaCl), 15 dakika titanyum

elektrotlarla elektrooksidasyona yardımcı 30 dakika 10 mmol H₂O₂ ilavesiyle birleşik UVA fotokatalitik prosesiyle 300 mg/L MCP çözeltisinin bozunumu ayrıca araştırılmıştır. Bu proseslerde sırasıyla MCP'nin bozunumu % 100 ve 60 oranında başarılmıştır.

Ayrıca, tüm prosesler için kg MCP'nin bozunumu için harcanan enerji kWh/kg MCP olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, Ti elektrooksidasyonla yardımcı Fe elektro-Fenton prosesiyle MCP tamamen bozunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal arıtım prosesleri, elektrooksidasyon, elektrokoagülasyon, elektro-Fenton, fotokatalitik okidasyon, pestisit, Monochrotophos (MCP).

SUMMARY

TITLE: The Degradation of Pesticide Monochlorophos (MCP) From Aqueous Solutions By The Electrochemical Methods

AUTHOR: Yasin UZMAN

The degradation of pesticide monochlorophos (MCP) from aqueous solutions in different initial concentrations (50, 100, 200 and 300 mg/L) was comparatively investigated by electro-oxidation process using titanium electrodes as both anode and cathode at two different current densities of 50 A/m² and 100 A/m² in electrolyte solutions (6 g/L NaCl) for 90 min in order to evaluate the effect of initial concentration and current density. It was determined that increases in the initial MCP concentration and current density lead to increases in the reaction rates of the degradation processes.

In the second process, the degradation of 300 mg/L MCP solutions by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes at current densities of 93 A/m² and 85 A/m² respectively, in electrolyte solutions (6 g/L NaCl) for 90 min was investigated. Electrocoagulation using iron and aluminum electrode respectively achieved % 78 and 77 removal of MCP solutions.

In the following process, the degradation of 300 mg/L MCP solutions by combined Ti electrooxidation for 15 min at 50 A/m² and assisted Fe electrocoagulation at 93 A/m² in electrolyte solutions (6 g/L NaCl) for 60 min was also investigated. This process achieved % 72 removal of MCP.

Finally, the degradation of 300 mg/L MCP solutions by combined Ti electrooxidation for 15 min at 50 A/m² in electrolyte solutions (6 g/L NaCl) and assisted Fe electro-Fenton by adding 10 mmol H₂O₂ for 30 min 93 A/m² and the degradation of 300 mg/L MCP solutions by combined Ti electrooxidation for 15 min at 50 A/m² in electrolyte solutions (6 g/L NaCl) and assisted UVA photocatalytic process by adding 10 mmol H₂O₂ for 30 min was also investigated. Respectively, this processes achieved % 100 and 60 degradation of MCP.

In addition, the energy consumed for the degradation of kg MCP solutions as kWh/kg MCP was determined for all processes.

As a result, by combined Ti electrooxidation and assisted Fe electro-Fenton processes MCP has been completely degraded.

Keywords: Electrochemical treatment processes, electrooxidation, electrocoagulation, electro-Fenton, photocatalytic oxidation, pesticide, monochlorophos (MCP).

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bana destek olup, ilgi ve desteğini esirgemeyen, zamanını ayıran, görüşlerimi dikkate alan tez danışmanım Sayın Yrd.Doç.Dr. Cengiz YATMAZ'a

Desteklerinden dolayı Sayın Prof.Dr. Anatoli DİMOGLO'ya,

Derslerinde bölüme pozitif motivasyonumu sağlayan ve ders içerik mantıklarından büyük haz aldığım hocalarım Sayın Doç.Dr Nihal BEKTAŞ, Sayın Yrd.Doç.Dr. Pınar KUŞ ve tekrar Sayın Yrd.Doç.Dr. Cengiz YATMAZ'a,

HPLC analizlerinde yardımlarını esirgemeyen, işini titizlikle ve pozitif yapan Tubitak Proje Asistanı Pınar Karagöz'e,

İş ahlakı anlayışlarından dolayı örnek aldığım,
Kocaeli İl Sağlık Müdürü Sayın Dr. Hasan AYDINLIK'a ve Müdür Yardımcısı Sayın Dr.Harun ÖZ'e,
SEKA Genel Müdürlüğü İşletmeler Daire Başkanı Hayrettin SAYIN'a,

Motivasyonlarından ve yardımlarından dolayı Kimya Yüksek Mühendisi Tamer ÇINAR'a, ve Yüksek Çevre Mühendisi Cemil KAVURT'a,

Hayatımın her noktasında desteklerini ve yardımlarını gösteren eşime ve aileme, rahmetli amcam Emin UZMAN'a

Samimi olarak en içten saygılarımı, şükranlarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yasin UZMAN

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SIMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı	1
1.1. Çalışmanın Kapsamı	4
2. PESTİSİTLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	6
2.1. Giriş	6
2.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması	8
2.2.1. Formülasyon Şekillerine Göre	8
2.2.2. Kullanım Tekniğine Göre	9
2.2.3. Kalıcılıklarına Göre	9
2.2.4. İlaçların Fiziksel Hallerine Göre	9
2.2.5. Kimyasal Yapılarına Göre	9
2.2.6. Kullanım Alanlarına Göre	10
2.2.7. Etki Şekillerine Göre	11
2.2.8. Zararlıların Biyolojik Dönemlerine Göre	11
2.2.9. Kontrol Ettiği Zararlıların Bulunduğu Yere ve Konukçunun Durumuna Göre	11
2.2.10. Bileşimindeki Etkili Madde Grubuna Göre	12
2.3. Pestisitlerin Çevreye Etkisi	13
2.4. Pestisitlerin Toksikolojik Açıdan Değerlendirilmesi	14
2.5. Türkiye’de Pestisit Kullanımı	33
2.6. Monochrotophos Hakkında Genel Bilgiler	45
2.6.1. Monochrotophosun Kimyasal Yapısı	45

2.6.2. Monochrotophosun Ticari İsimleri	45
2.6.3. Monochrotophosun Fiziksel Özellikleri	46
2.6.4. Monochrotophosun Kullanım Alanları	46
2.6.5. Monochotophosun Toksikolojik Özellikleri	47
2.6.6. Monochrotophosun Çevresel Karakteristikleri	48
2.6.6.1. Çevresel Direnci	48
2.6.6.2. Ekotoksitesitesi	48
3. ELEKTROKİMYASAL ARITIM PROSESLERİ	49
3.1. Elektrokimyasal Proseslerin Esasları	51
3.1.1. Faraday Kanunu ve Akım Verimi	55
3.1.2. Elektrokimyasal Reaktörler	56
3.1.3. Elektrot Malzemeleri	58
3.1.4. Elektrokimyasal Proseslerin Tipleri	59
3.1.5. Elektroflotasyon	61
3.1.6. Elektrokoagülasyon	63
3.1.7. Elektrokimyasal Oksidasyon	73
3.1.7.1. Direkt Anodik Oksidasyon	76
3.1.7.2. Dolaylı Anodik Oksidasyon	80
3.1.8. Elektro-Fenton Oksidasyon Prosesleri	81
3.2. Elektrokimyasal Yöntemlerle Pestisit Giderim Çalışmaları	84
4. MATERYAL VE METOD	90
4.1. Deneysel Çalışma	90
4.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller	91
4.2.1. Elektrokimyasal Reaktör Deney Düzenekleri	92
4.2.2. Fotoreaktör ve Deney Düzeneği	94
4.2.3. Monochrotophos	96
4.2.4. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasal Maddeler	96
4.3. Deneysel Metod	98
4.4. Analiz Metodu	101
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	104
5.1. Titanyum Elektrotlarla Elektrokoksidasyon Prosesi	104
5.2. Fe Elektrotlarla Elektrokoagülasyon Prosesi	109
5.3. Al Elektrotlarla Elektrokoagülasyon Prosesi	111
5.4. Ti Elektrotlarla Elektrokoksidasyonla Birleşik Yardımcı	

Fe Elektrotlarla Elektrokoagülasyon Prosesi	113
5.5. Ti Elektrotlarla Elektrooksidasyonla Birleşik Yardımcı	
Fe Elektrotlarla Elektro-Fenton Prosesi	115
5.6. Ti Elektrotlarla Elektrooksidasyonla Birleşik Yardımcı	
UV Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi	117
5.7. Ti Elektrotlarla 5 dak. Elektrooksidasyon Prosesi	119
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	127
7. KAYNAKLAR	128
8. ÖZGEÇMİŞ	134

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Birim</u>
Al	Alüminyum Elektrot	[-]
AE	Aerosoller	[-]
BDD	Boron Doped Diamond Elektrot	[-]
BOD	Biyolojik Oksijen İhtiyacı	[mg/L]
COD	Kimyasal Oksijen İhtiyacı	[mg/L]
DC	Doğru Akım	[-]
DP	Doz İlaçlar	[-]
COD	Kimyasal Oksijen İhtiyacı	[mg O ₂ /L]
dk	Dakika	[-]
EC	Elektrokoagülasyon	[-]
EF	Elektro-Fenton	[-]
EO	Elektrooksidasyon	[-]
EPA	Çevre Koruma Kurumu (ABD)	[-]
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü	[-]
F	Faraday Sabiti	[C]
Fe	Demir Elektrot	[-]
HPLC	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi	[-]
IB	İletim Bandı	[-]
IPM	Entegre Zararlı Yönetimi	[-]
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği	[-]
LD	Öldürücü Doz	[mg/kg]
M	Metal	[-]
MCP	Monocrotophos	[-]
MCPGV	Monocrotophos Giderim Verimi	[%]
OC	Yağ Konsantreler	[-]
ppm	Milyarda bir	[mg/L]
t	Zaman	[sn, dak, h]
Ti	Titanyum Elektrot	[-]
TiO ₂	Titanyum Dioksit	[-]
TOC	Toplam Organik Karbon	[mg/L]
ULV	Çok Düşük Hacim	[-]
UNİDO	Birleşmiş Milletler Sınai Kalkınma Teşkilatı	[-]
USD	Amerikan Doları	[Dolar]
UV	Ultraviyole	[-]
UVA-W	UVA white	[-]
UVA-B	UVA blue	[-]
λ	Dalga Boyu	[nm]
VB	Değerlik Bandı	[-]
VIS	Görünür	[-]
WHO	Dünya Sağlık Örgütü	[-]

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil		Sayfa
2.1.	Pestisitlerin Doğal Çevrede Bozunma Prosesleri	16
2.2.	İndirgeme Reaksiyonları	18
2.3.	Monochrotophos (MCP) Açık Formülü	45
3.1.	Elektrokimyasal Hücrenin Şematik Görünüşü	53
3.2.	Elektrot ve çözelti arayüzeyi elektrokimyasal proseslerin modeli	60
3.3.	Sulu Ortamda Demir Kompleksleri ve pH İlişkisi	69
3.4.	Sulu Ortamda Alüminyum Kompleksleri ve pH İlişkisi	72
3.5.	Elektrokoagülasyonda Oluşacak Polimerik Al Türleri	72
3.6.	Elektrokoagülasyonda Oluşacak Monomerik Al Türleri	73
3.7.	Elektro-Fenton prosesiyle hidroksil radikallerinin elektrokatalitik olarak üretilmesi.	83
3.8.	Elektro-Fenton prosesiyle $\cdot\text{OH}$ radikali üretimi	87
3.9.	Amitrole'nin sulu çözeltisinde parçalanması	88
3.10.	100 mL, 115 mg/L 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic asit çözeltisinin TOC giderimi	89
4.1.	Elektrooksidasyon, Elektrokoagülasyon, Elektro-Fenton Proseslerinde Kullanılan Reaktör ve Deney Düzeneği, Şematik Gösterimi	94
4.2.	Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi	95
4.3.	Monochrotophos'un Formülü ve Yapısal Özellikleri	96
4.4.	0-350 mg/L Monocrotophos İçin HPLC de Belirlenen Pik Alanı – Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği	102
4.5.	0-100 mg/L Monocrotophos İçin HPLC de Belirlenen Pik Alanı – Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği	103
5.1.	Titanyum elektrotlarla 50 A/m^2 akım yoğunluğunda MCP'nin elektrooksidasyonu, C_{MCP} 'nin zamanla değişim grafikleri.	106
5.2.	Titanyum elektrotlarla 50 A/m^2 akım yoğunluğunda	106

	MCP'nin elektrooksidasyonu, C_{MCP} 'nin zamanla % Verim grafikleri.	
5.3.	Titanyum elektrotlarla 100 A/m ² akım yoğunluğunda MCP'nin elektrooksidasyonu, C_{MCP} 'nin zamanla değişim grafikleri.	108
5.4.	Titanyum elektrotlarla 100 A/m ² akım yoğunluğunda MCP'nin elektrooksidasyonu, C_{MCP} 'nin zamanla % Verim grafikleri.	108
5.5.	90 dak. 93 A/cm ² Fe Elektrotlarla Elektrokoagülasyon ile 300 mg/L MCP'nin giderimi, C_{MCP} 'nin zamanla değişim grafiği.	110
5.6.	90 dak. 93 A/m ² Fe Elektrotlarla Elektrokoagülasyon ile 300 mg/L MCP'nin giderimi, % MCP Verimin zamanla değişim grafiği.	110
5.7.	90 dak. 85 A/m ² Al Elektrotlarla Elektrokoagülasyon ile 300 mg/L MCP'nin giderimi, C_{MCP} 'nin zamanla değişim grafiği.	112
5.8.	90 dak. 85 A/m ² Al Elektrotlarla Elektrokoagülasyon ile 300 mg/L MCP'nin giderimi, % MCP Verimin zamanla değişim grafiği.	112
5.9.	15 dak. Ti Elektrooksidasyon ile birleşik 60 dak. Fe Elektrokoagülasyonu ile 300 mg/L MCP'nin giderimi, C_{MCP} 'nin zamanla değişim grafiği.	114
5.10.	90 dk. 93 A/cm ² Fe Elektrotlarla Elektrokoagülasyon ile 300 mg/L MCP'nin giderimi, % MCP Verimin zamanla değişim grafiği.	114
5.11.	15 dak. Ti Elektrooksidasyon ile birleşik 30 dak. Fe Elektro-Fenton 300 mg/L MCP'nin giderimi, C_{MCP} 'nin zamanla %verim grafiği.	116
5.12.	15 dak. Ti Elektrooksidasyon ile birleşik 30 dak. Fe Elektro-Fenton 300 mg/L MCP'nin giderimi, C_{MCP} 'nin zamanla %verim grafiği.	116
5.13.	15 dak. Ti Elektrooksidasyon ile birleşik 30 dak. UV-	118

- Fotokatalitik oksidasyonla 300 mg/L MCP'nin giderimi, C_{MCP} 'nin zamanla değişim grafiği.
- 5.14. 15 dak. Ti Elektrooksidasyon ile birleşik 30 dak. UV- Fotokatalitik oksidasyonla 300 mg/L MCP'nin giderimi, C_{MCP} 'nin zamanla %verim grafiği. 118
- 5.15. Titanyum elektrotlarla 50 A/m² akım yoğunluğunda MCP'nin 5 dak. elektrooksidasyonu, C_{MCP} 'nin zamanla değişim grafiği. 120
- 5.16. Titanyum elektrotlarla 50 A/m² akım yoğunluğunda MCP'nin 5 dak. elektrooksidasyonu, C_{MCP} 'nin zamanla % Verim grafiği. 120
- 5.17. Titanyum elektrotlarla 50 A/m² akım yoğunluğunda MCP'nin 5 dak. elektrooksidasyonu, kg MCP için gerekli Enerji Tüketiminin zamanla değişim grafiği. 121

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>		<u>Sayfa</u>
2.1.	İnsani Tüketim Amaçlı Sular Pesticit Limitleri	20
2.2.	Pesticitlerin Suda Çözünürlük Değerleri	22
2.3.	Bazı Pesticitlerin Sulardaki Kalıcılıkları	24
2.4.	Bazı Pesticitlerin Çevrede Kalıcılıkları	25
2.5.	Toprakta kalıcılık gruplarına göre seçilmiş pesticitler	28
2.6.	Pesticitlerin Toksik Değerlerine göre Ana Sınıflandırması	33
2.7.	Türkiye de yıllara göre pesticit tüketimi, (kg veya l)	38
2.8.	1999-2002'de Türkiye'de tüketilen İnsektisitler	39
2.9.	1999-2002 yıllarında en yoğun tüketilmiş fungusitler	40
2.10.	1999-2002 yıllarında Türkiye'de en yoğun kullanılan herbisitler	41
2.11.	Zehirliliği Yüksek Pesticitlerin Türkiye' deki 2002 Yılı Tüketimleri	42
2.12.	ABD ve AB' de Yasaklanmış, Kısıtlanmış ya da Geri Çekilmiş Pesticitler ile Bunların 2002 Yılında Türkiye' deki Tüketimleri	43
2.13.	Düşük Riskli ya da Çevre Dostu Pesticitlerden Ülkemizde Ruhsatlı Olanların 2002 Yılı Tüketimleri	43
2.14.	İnsan Sağlığı ve Çevre Açısından Sakıncalı Bazı Pesticitler ve Tüketimleri	44
3.1.	Elektrokimyasal Yükseltgenme ve İndirgenme Reaksiyonları	53
3.2.	Elektrodlarda Oluşan Reaksiyonların Mekanizmaları	59
3.3.	Fe ³⁺ ve Fe ²⁺ Sulu Ortamda Oluşan Hidroksi Kompleks Türleri	68
3.4.	Al ³⁺ Sulu Ortamda Oluşan Hidroksi Kompleks Türleri	71
3.5.	Farklı anotlarda oksijen oluşumu potansiyelleri.	78
3.6.	Tipik kimyasal reaktantların oluşum potansiyelleri.	78
5.1.	Ti EO'da 1 kg MCP'nin giderimi için harcanan enerji (kWh/kg MCP)	107

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Sanayinin çeşitliliğinin, büyüklüğünün, kapasitesinin artması ve dolayısıyla atıksu miktarının ve de kirlilik türlerinin çeşitliliğinin artması, kirlilik parametreleri hedef çevre değerleri konsantrasyonlarının düşürülmesi, su kaynaklarının azlığı, geri kazanım bilincinin gelişmesi, atıksu arıtım maliyetlerinin optimizasyonu gibi başlıca nedenlerden dolayı günümüzde daha az katı atık üreten, daha düşük start-up ve işletme maliyeti olan, arıtılmış suda kimyasal kontaminasyonun daha az olduğu, daha yüksek verimde arıtım gerçekleştirilebilen daha uygun proses arayışı 1990'lı yılların ortalarında geliştirilmiş yeni bir yöntem olan Elektrokimyasal Arıtım yöntemlerine doğru araştırmaları odaklandırmaktadır. Bu araştırmaların başlıca hedefleri, elektrokimyasal arıtım teknikleri kullanarak çeşitli alanlardaki endüstriler kaynaklanan atıksuların arıtımı, üretim proseslerinde arıtılmış suyun yeniden kullanımı, endüstriyel ölçekte kullanılabilecek ve optimum şartlarda çalışabilen elektrokimyasal reaktör geliştirilmesidir. Başlıca araştırılan elektrokimyasal arıtım teknikleri; elektrooksidasyon, elektrokimyasal koagülasyon, elektrokimyasal flotasyon, elektrodepozit, elektrokinetik prosesleridir.

Elektrokimyasal arıtım proseslerinin kullanımı yüksek verimde olduğundan atıkların saflığı daha iyi olmaktadır. Bu tekniklerle çevresel arıtmada günümüzde mevcut çözölemeyen birçok kirlilik problemin üstesinden gelinebilmekte ve hatta yüksek konsantrasyonlarda ki genel metotlarla giderilemeyen organik toksik maddelerin şartlandırılmasında, tehlikeli bileşiklerin, ağır metallerin, ve parçalanamayan maddelerin gideriminde yüksek verimde kullanılabilmektedir. Aynı zamanda bu prosesler elektrik tüketimi mevcut olduğundan ara ürünler oluşturmamakta, çevre dostu olmakta ve işletimi daha kolay olmaktadır. Fakat pahalı ve yüksek güvenli teknoloji kurulumu gerektirmektedir. Atıksuların geri kazanımı açısından önem taşımaktadırlar.

Elektrokimyasal arıtım tekniklerinde Elektrokimyasal Oksidasyon, Elektrokimyasal Koagülasyon ve Elektrokimyasal Flotasyon en güncel olarak ilerleme kaydetmiş araştırma konularıdır. Özellikle insani tüketim amaçlı sularda ve atıksulardaki ağır metallerin, inorganik ve organik kontaminasyonların, en önemlisi yüksek toksik organik maddelerin gideriminde etkili proseslerin başında elektrokimyasal oksidasyon ve elektrokimyasal koagülasyon gelmektedir.

Çevrenin ve insan sağlığının dolaylı ya da direkt olarak en sık karşılaştığı toksik organik kirleticilerin başında şüphesiz pestisitler gelmektedir. Günümüzde yoğun bir şekilde gerek zirai koruma amaçlı, gerek çevresel koruma amaçlı gerek insan sağlığının korunması amaçlı yaygın olarak kullanılan pestisitler çevrede; özellikle toprakta, havada, suda, gıdada canlıların maruz kalabileceği sağlıkları açısından zararlı toksik kirliliğe neden olmaktadır. İnsan sağlığı açısından pestisitlerin başlıca risk etkenleri insanlar için temel tüketim amaçlı içme suları, gıdalar ve bunları kirleten atıksu gibi kaynaklardır. Gerek dünyada gerek ülkemizde; Gıda Kodekslerinde, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Yönetmeliklerinde pestisit türlerinden kaynaklanan kirlilik parametrelerinin izlenmesi zorunluluk haline getirilmiş ve denetimleri konusunda önemle üzerinde durulmaktadır. Özellikle içme sularında oluşabilecek pestisit kalıntı kirliliklerinde insan tüketiminin 2 lt/gün su olduğu da dikkate alındığında uzun vadede insan sağlığı açısından çok önemli bir risk taşıdığı görülebilmekte ve içme sularının ve bunları kirleten kaynakların arıtımı, kontrolü önem taşımaktadır. Gıda zincirine katılabildiklerinden gıda ürünlerinde etkin denetim ve kontrol gerekmekte, içme sularında ise etkin bir kontrol ve arıtım tüketicinin sağlığı korunması açısından zorunluluk teşekkül etmektedir. Ayrıca alıcı ortam su canlılarında kalıntı etkisi olabileceğinden gıda zincirine katılabilmekte ve sonucunda insan sağlığı açısından risk taşımakta olacağından deşarj sularının arıtımı önem kazanmaktadır.

İçme sularında olası rastlanabilecek ve yönetmeliklerde izlenmesi zorunlu başlıca pestisit türleri olarak İnsektisitler (böcek öldürücüler), Herbisitler (bitki öldürücüler), Fungusitler (mantar öldürücüler), Nematositler (solucan, kurt öldürücüler), Acaristler, Algisitler (yosun öldürücüler), Rodentisitler (kemirici öldürücüler), Slimistler (balçık, salgı öldürücüler) gelmektedir [1].

Türkiye' de ve dünyada tarım ilaçları kullanımına, pestisit gruplarına göre bakıldığında; en yaygın kullanılan pestisit türünün insektisitler olduğu görülmektedir. İnsektisitlerde ise en yaygın olarak kullanılan tür organofosforlu pestisitlerdir. Pest kontrol kimyasalları olarak organofosforlular son derece toksik madde türleride mevcuttur. Çok yaygın kullanımlarından dolayı su döngüsünde nihai yüzey sularında, içme sularında, gıda zincirinde sıkça rastlanmaktadır. Başlıca organik fosforlu aktif maddeler demeton-o, demeton-s, ethion, azinfos-methyl, azinfos-ethyl, chlorpyrifos-methyl, diazinon, dichlorvos, dimethoate, disulfoton, malathion, methamidophos, methidathion, monocrotophos, primifos-methyl, parathion methyl ve quinalfos'dur.

Endüstriyel ve evsel atıksular, kanalizasyon suları, su yüzeyine doğrudan pestisit uygulamaları, atmosferden yağmur, karla yüzey ve yeraltı sularına karışması, atık kimyasalların kazayla yüzey sularına karışması veya bilerek boşaltılması gibi etkilerle pestisitler su döngüsüne girebilmekte ve alıcı sulardaki pestisit konsantrasyonunun artmasına neden olabilmektedir. Sudaki pestisit kalıntıları, bozunma veya dönüşüm ürünlerinin canlılara olumsuz etkilerinin bilinmesi ise, pestisitlere olan ilginin gün geçtikçe artmasına neden olmakta, alıcı sulara deşarj edilen atıksulardan yada içme sularından giderimlerini bu amaçla etkin ve verimli teknolojilerin uygulanmasını ve geliştirilmesini zorunlu hale getirmektedir [3].

Günümüzde yapılan çalışmalardan anlaşılabacağı üzere pestisitlerin atıksulardan ve içme sularından gideriminde elektrokimyasal arıtım proseslerinde elektrooksidasyonla oksidasyon sonucu parçalanarak giderimi, elektrokoagülasyonla kompleksleşme, çöktürme, floklaşma mekanizmalarıyla adsorbsiyonu proseslerine odaklanılmaktadır. Organofosforlu pestisit maddelerin atıksu ve içme sularından aktif karbon, ozonlama gibi birçok teknikle arıtılmasına rağmen elektrooksidasyon, elektrokoagülasyon ve elektro-Fenton uygulamalarından yapılan deneylerde yüksek oksidasyon ve koagülasyon verimi alınmaktadır [4].

Günümüzde pestisit üretiminin kolaylığı ve üreticilerin ticari anlayışla stoklarında pestisisit ürünlerin aşırı birikimi son kullanma tarihlerini geçirmelerine, kararlılıklarını kaybetmelerine, uygun şartlarda depolanmamış olmalarına bağlı olarak toksikitesini kaybetmemiş bu ürünlerin kullanılmaz

duruma gelmesi, istenilen özelliklerini kaybetmiş olması sık karşılanan bir durumdur. Sadece Amerika Birleşik Devletlerinde 400.000 ton ürün bu şekilde stoklanmış durumdadır. Bu tür ürünler tehlikeli atık sınıfına girmekle beraber, yüksek toksik içeriklerinden dolayı biyolojik olarak giderimi mümkün olmamakta, klasik metotlarda hızlı, etkili ve tam bir arıtım yapılamamaktadır. Bu tür maddelerin tamamının kontrollü olarak yakılması, pratik olarak mümkün olmamakla çok pahalı olmaktadır (3000-4500 USD/Ton). UV, Hidrojenperoksit oksidasyonu, ultrasonik radyasyon gibi yada zenginleştirilmiş civa hidroliz gibi birçok proses uygulanmış fakat yüksek konsantrasyonlarda giderimleri düşük kalmıştır. Elektrokoksidasyonda bu tür toksik organiklerin sulu çözeltilerden arıtımı başarıyla uygulanmıştır [5,6].

Birçok araştırmada da kirleticilerin bozunumu için Elektrokoksidasyon ve Elektrokoksidasyonla birleşik Elektrokoagülasyon, ya da elektro-Fenton anot ve katot elektrotlar varlığında çalışılmıştır. Bu metotların aktif karbon adsorbsiyonu, kimyasal oksidasyon, biyolojik arıtım gibi bazı klasik arıtım tekniklerine göre bazı avantajları vardır. Örneğin aktif karbon adsorbsiyonunda kirleticinin bozunma olmaksızın taşınması gerekir ki bu da başka bir çevre kirliliğine neden olmaktadır. Kimyasal oksidasyon ise yüksek konsantrasyondaki kirleticilerin gideriminde kullanılmakla beraber hızlı olmamakta, ve toksikte konsantrasyonu elektrokimyasal arıtıma göre yüksek kalmaktadır. Kimyasal koagülasyon toksikiteyi gidermemekte, kirliliğin oluşan çamurla devam edeceğinden elverişli değildir. Biyolojik arıtmada ise toksik madde olmalarından dolayı mümkün olmamaktadır. UV ile oksidasyonlarda yüksek başlangıç konsantrasyonlarında verim düşük kalmaktadır. Ayrıca elektrokimyasal arıtmada güç kaynağının yenilenebilir enerji kaynaklarına açık olması bu araştırmaları dahada cazip hale getirmelidir.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Monochrotophos (Dimethyl (E)-1-methyl-2-(methyl-carbamoyl) vinyl phosphate) Dünya Sağlık Örgütünün pestisitlerin tehlikesi kategorisine göre sınıflandırmasında, oral ve dermal olarak akut riski için yüksek tehlike

derecesinde sınıflandırılmış organofosforlu toksik bir maddedir. LD₅₀, test hayvanlarının %50 den fazla kısmını öldürmek için gerekli mg toksik maddenin kg vücut ağırlığına oranının istatistiksel bir değeridir. Insektisit olarak kullanılan koyu kahverengi yarı katı yarı sıvı formda fiziksel görünümü olan ve bitki dokusuna hızlı nüfuz eden monochrotophosun LD₅₀ değeri 14-20 arası olmakla beraber yüksek riskli çok zehirli madde sınıfına girmektedir. Özellikle arılara ve balıklara zehirlidir. Bu çalışmanın amacı; organofosforlu bir pestisit olan monocrotophos 'un sulu çözeltilerinden elektrooksidasyon, elektrokoagülasyon, elektrooksidasyonla birleşik elektrokoagülasyon ve elektrooksidasyonla birleşik elektro-Fenton yöntemleriyle giderim verimlerinin incelenmesidir.

Bu kapsamda öncelikle elektro oksidasyon prosesinde anot ve katotta titanyum (Ti) elektrot kullanılmış ve sabit miktarda elektrolit sodyum klorür (NaCl) çözeltisi ilavesiyle 2 farklı akım yoğunluğu değerinde, 4 farklı başlangıç monochrotophos konsantrasyonunda pH ve potansiyel değerleri izlenerek, belli zaman dilimlerinde dilimleri dikkate alınarak 90'ar dakika elektrooksidasyon işlemi sulu pestisit çözeltisine uygulanarak optimum zaman, konsantrasyon ve akım yoğunluğu değerleri incelenmiştir. Yine alüminyum ve demir elektrotlarla ayrı ayrı 1'er saat elektrokoagülasyon uygulanarak bu proseslerin giderimi incelenmiştir.

Titanyum elektrotlarla elektrooksidasyon, demir elektrotlarla elektrokoagülasyon ve alüminyum elektrotlarla elektrokoagülasyon proseslerinin verimleri karşılaştırılmıştır. Elektrooksidasyon için optimum zaman, konsantrasyon, akım yoğunluğu tespit edilerek titanyum elektrotlarla elektrooksidasyonla birleşik demir elektrotlarla elektrokoagülasyon uygulanarak verimin artırılması amaçlanmış ve incelenmiştir. Yine elektrooksidasyonla birleşik demir elektrotlarla elektro-Fenton prosesi H₂O₂ ilavesiyle çalışılarak verimin artırılması amaçlanmış ve araştırılmıştır.

Monochrotophos analizleri HPLC (yüksek basınçlı sıvı kromatografisi) ile yapılmıştır.

2. PESTİSİTLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1. Giriş

Pestisitler zararlı canlıları öldürmek için kullanılan zehirli ve biyodisal bileşiklerdir. Pestisitler pest kontrolü için kullanılan insan yapımı kimyasal organik bileşiklerdir. Pestisitler, sorun yaratan böcekler, hayvanlar, mikroorganizmalar, yabancı otlar ve diğer zararlıların ölmesini yada davranışlarını değiştirmesini sağlayan biyolojik olarak aktif maddeler olarak tanımlanabilir. Pestisitler pest önleme, pest parçalama, pest püskürtme ve bir pestin göç etmesini uzaklaşmasını sağlama amaçlı kullanılan maddelerdir tanımında uygundur. Pestler; hayvanlar, insanlar ve ekinlere zarar veren yada istenmeyen canlı organizmalardır. Pestisitlerin uygulandıkları ürünlerdeki zehirli kalıntı ve türevlerine ‘pestisit kalıntıları’ denilmektedir. Pestisit kalıntılarının çok az bir düzeyi bile canlı organizmalarda birikebilmektedir. Dünyada 620 aktif madde içeren 20000 den fazla pestisit türünün kullanımı yapılmaktadır. TSCA da (Toxic Substances Control Act) kimyasal envanter listesinde pestisitler 80000 den fazla kimyasal madde içermekte ve her yıl bunlara 2000 adet eklenmektedir. Bunların tarımsal ve farklı amaçlı tarımsal olmayan faaliyetler için kullanımı serbest kalıp çevre döngüsüne girmesine neden olmakta vede hem insan sağlığı, hemde ekosistem için risk oluşturmaktadır. Amerika Birleşik Devletlerinde her yıl 1 milyar pound pestisit aktif maddesi kullanılmaktadır. İnsanlar, bu maddelere hava, içme suyu, gıda ve toz vasıtasıyla maruz kalmaktadır [7,9]. Pestisitler doğal yada sentetik maddelerdir. Pestisit formülasyonları genellikle aktif olmayan matriksler ve yardımcı maddelerle karıştırılmış biyolojik olarak aktif olan kimyasal maddelerdir. Teknik pestisitler katı ve sıvı olarak bulunurlar. Pestisitler kullanımlarına ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılırlar. Pestisitler tarımda, insan sağlığının korunmasında, evlerde, ormanlarda, su kaynaklarında kullanılmaktadırlar. Pestisitlerin efektif olması; pestlere çok toksik olması, hedef olmayan diğer organizmalara az toksik olması, yeterince karalı olması, çevrede kalıcı olmaması gibi özelliklere bağlıdır. İki önemli özellik, toksikite ve parçalanabilirlik en önemli parametrelerdir [10].

Pestisit kalıntılarının insan ve hayvanlarda görülen etkilerini akut zehirlenmeler ve kronik etki olarak iki grup içerir. Akut zehirlenmelerde, pestisit etkisi kısa sürede görülür ve bu olaya pestisit teneffüs edilmesi, yanlışlıkla yutulması veya cilde temas etmesi neden olmaktadır. Bu tip zehirlenme vakalarının belirtileri, titreme, diyare, aşırı terleme, mide bulantısı ve göz bebeklerinde küçülme olarak görülmektedir. Kronik etki ise; kanserojen (kansere neden olan), mutajen (genlerde değişim oluşturan), teratojen (ana karnındaki yavrunun teşekkülünde biçimsizlik ve anormalliklere neden olan) ve allerjen (allerji oluşturan) etkilerle uzun vadede çıkmaktadır [2,3,7].

Türkiyede tarım ilacı tüketiminde pestisit madde ciddi bir artış göstermektedir. Türkiye pestisit üreten, ithalatını yapan, ve oldukça yoğun bir şekilde tüketen ülkedir. Artan nüfusla birlikte, artan gıda ihtiyacı pestisit kullanımını arttırmaktadır. Pestisit kullanımında; istenmeyen zararlıyı kontrol edebilmesi, seçici olması, uygulama alanında kalması, çevrede birikiminin olmaması gibi hususlar önemlidir. Pestisit kullanılmadan yapılan zirai üretimlerde ürün kaybının olduğunda pestisit kullanımını zorunlu kılmaktadır. Ülkemizde en yoğun çevre ve insan sağlığı açısından önemli riskler taşımaktadır. Pestisit kalıntılarla ilgili yapılan araştırmalar gelişmiş ülkelere nazaran ülkemizde oldukça azdır. Tarımsal savaşım bitkilerin hastalık, zararlı ve yabancı otların etkilerinden ekonomik ölçüler içinde korunması, ürünün ve kalitenin artırılmasıdır. Pestisit ürünlerin bilinçsiz ve kontrolsüz kullanımı sonucu, zararlı organizmalara dayankıllık oluşturabilme riskleri ve kalıntılar yoluyla insan sağlığına ve çevreye olumsuz etkileri kesinlikle göz ardı edilmemelidir. Pestisitler hangi zararlıya karşı kullanılıyorsa, ona göre isimlendirilir. Örneğin insektisidler böceklerle, akarisidler örümceklere, herbisidler yabancı otlara, nemasidler kurtlara, mantaridler bitki mantar hastalıklarına, rodentisidler de kemiricilere karşı kullanılan ilaçlardır. İnsanlar, hayvanlar ve bitkilere zararlı olabilecek 10000 den fazla böcek türü, 600 yabancı ot türü, 1500 den fazla bitki hastalığı ve 1500 tür nematod bilinmektedir [7].

Türkiye' de tarım ilaçları kullanımına, pestisit gruplarına göre bakıldığında; en önemli grubun %47 ile insektisit olduğu, bunu %24 ile herbisitlerin izlediği, fungusitlerin ise %16 payı olduğu görülmektedir. Türkiye'

de tarım ilaçları sektörünün en önemli bölümü olan insektisit satışlarının %47'si pamuk, %20'si ise meyve pazarında yer almaktadır. Eğer pestisitler patates üretiminde kullanılsaydı Avrupada patates üretim kaybı %76 oranında olacaktı bilgisi pestisitlerin kullanılmasının zorunluluğunu göstermektedir. İnsektisit satışlarında %40 ile organik fosforlular en büyük pazardır. Bunu % 27 ile fungusitler, %17 ile herbisitler %5 ile akarisitler takip etmektedir. 2002 yılında ülkemizde insektisitlerin satış miktarı 12.876.372 L/kg olmuştur. Başlıca organik fosforlu aktif maddeler chlorpyrifos, diazinon, dichlorvos, dimethoate, malathion, methamidophos, methidathion, monocrotophos ve parathion methyl' dir. İnsektisit satışlarının %21' ni sentetik piretroidler kapsamakta olup, en önemlileri arasında cypermethrin, lambda cyhalothrin, tralomethrin, zetacypermethrin ve alpha cypermethrin yer almaktadır. Carbamatlar geniş kullanım alanı bulmakta olup carbosülfan, carbaryl, furathiocarb en önemlileridir. Pestisitler bugün bütün dünyada kullanımından vazgeçilemeyecek maddelerdir. [8].

2.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması

2.2.1. Formülasyon Şekillerine Göre

- Toz ilaçlar (DP)
- Islanabilir toz ilaçlar (WP)
- Kuru tohum ilaçları (DS)
- Suda çözünen toz ilaçlar (SP)
- Solüsyonlar veya sulu çözeltiler
- Emülsiyon konsantre ilaçlar (EC)
- Yazlık ve kışlık yağlar (Beyaz ve sarı yağlar)
- Granüller (GR)
- Pelletler
- Tabletler (TB)
- Aerosoller (AE)
- Zehirli yemler (RB)

- Kapsül şekli verilmiş formülasyonlar
- Gübre karışımları
- Akıcı konsantreler (SC)
- Yağ konsantreleri ve yağ solüsyonları (OC)
- Çok düşük hacimli ilaçlamaya uygun olanlar (ULV) [1].

2.2.2. Kullanma Tekniğine Göre

- Doğrudan kullanılan ilaçlar
- Su veya organik çözücü ile seyreltilerek kullanılan ilaçlar

2.2.3. Kalıcılıklarına Göre

- Kalıcı olmayanlar pestisitler; Birkaç günden 12 haftaya kadar uygulandıkları ortamda etkisini sürdürürler.
- Orta derece kalıcı olan pestisitler; 1-18 ay arasında kalıcıdırlar. Pestisitlerin büyük kısmı bu gruptadır.
- Kalıcı olan pestisitler; DDT, dieldrin, aldrin gibi birçok klorlü pestisit bu gruba girmektedir. 20 yıla kadar dayanmaktadırlar.
- Sürekli kalıcılar; Arsenik, Civa, Kurşun gibi maddeler [8].

2.2.4. İlaçların Fiziki Hallerine Göre

- Katı formülasyonlar (Toz, Tablet, Granül vb.)
- Sıvı formülasyonlar (EC, yağlar, solüsyonlar vb.)

2.2.5. Kimyasal Yapılarına Göre

İnorganik Pestisitler:

- Arsenikli pestisitler (Kurşun Arsenat, PbHAsO_4)
- Florürlü pestisitler (Sodyum florür NaF)

- İnorganik herbisitler (Boraks, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)
- İnorganik fungusitler (Kükürt)

Organik Pestisitler (Başlıcaları):

- Organklorlular
- Organofosforular
- Karbamatlar
- Fenoksiasetik asit herbisitler
- Triazin herbisitler
- Üre pestisitler
- Piridinyum herbisitler [10].

2.2.6. Kullanım Alanlarına Göre

- İnsektisitler (Böcek öldürücüler)
- Hebisitler (İstenmeyen yabancı ot öldürücüler)
- Fungusitler (Mantar kontrol ediciler)
- Molluskisitler (Salyongaz ve yumuşakçaları kontrol ediciler)
- Nematisitler (Nematodları kontrol ediciler)
- Rodendisitler (Kemiricileri kontrol ediciler)
- Bakterisitler (Bakteri öldürücüler)
- Defolyantlar (Yaprak dökücüler)
- Ahşap koruyucular
- Akarisitler (Örümcek öldürücüler)
- Kaçırıcılar (İstenmeyen pestler için)
- Afisitler (Yaprak biti öldürücüleri)
- Algisitler (Yosun öldürücüler)
- Avenisitler (Kuş öldürücüler)
- Repellentler (Kaçırıcılar)
- Atraktanlar (Böcekleri, kemirgenleri ve diğer pestleri çekici maddeler)
- Kemosterilantlar (Kısırlaştırıcılar) [10].

2.2.7. Etki Şekillerine Göre

- Bitkilerde
 - a. Sistemikler
 - b. Yarı sistemikler
 - c. Sistemik olmayanlar
- Zararlılarda
 - a. Mide zehiri
 - b. Değme (temas) zehiri,
 - c. Solunum (teneffüs) zehiri

2.2.8. Zararlıların Biyolojik Dönemine Göre

- Larvaları öldürenler (Larvisitler)
- Yumurtaları öldürenler (Ovisitler)
- Hem yumurtaları, hem de larvaları öldürenler (Ovalarvasitler)
- Erginleri öldürenler

2.2.9. Kontrol Ettiği Zararlının Bulunduğu Yere ve Konukçunun Durumuna Göre

- Kültür bitkilerindeki zararlılara karşı kullanılanlar
- Orman zararlılarına karşı kullanılanlar
- Kerestelerin korunmasında kullanılanlar
- Depodaki ürüne zarar verenlere karşı kullanılanlar
- Ev böceklerine karşı kullanılanlar
- Hastalık ve vektörlerine karşı (karasinek, sivrisinek) kullanılanlar
- Hayvan ve insandaki dış parazitlerle diğer hastalık etmenlerine karşı kullanılanlar (Veteriner ve insan sağlığı ilaçları konu dışındadır).

2.2.10. Bileşimindeki Etkili Madde Grubuna Göre

1. Böcekleri öldürenler (İnektisidler)

- Klorlanmış Hidrokarbonlular
- Organik fosfor bileşikler
- Karbamatlar
- Sentetik piretroidler
- Benzoyl üreler
- Bakteriler

2. Örümcekleri öldürenler (Akarisitler)

- Halojenliler
- Amin ve hidrazin türevleri
- Dinitrofenol ve esterler
- Kükürtlüler
- Organik kalaylılar

3. Kış Mücadele İlaçları ve yazlık yağlar

4. Fumigantlar, nematisitler ve toprak fumigantları

5. Rodentisit ve mollusisitler

6. Mantarları öldürenler (Fungusitler)

- Bakırlılar
- Dikarboksimidler
- Dithiokarbamatlar
- Kalaylılar
- Kükürtlüler
- Nitro bileşikler
- Amin ve amidler
- Benzimidaroller
- Morfolinler

- Pirimidinler
- İmidazoller
- Triazaller

7. Yabancı otları öldürenler (Herbisitler)

- Phonoksi bileşikler
- Karbamatlar
- Üre bileşikleri
- Sülfoni üreler
- Anilinler
- Amidler
- Benzoik asitler
- Pikolinik asitler
- Organik halojen asitler
- Diazinler
- Triazinler
- Benzoitriller
- Siklohekzonlar
- İmidazolinonlar
- Triazoller
- Oxadiazoller
- Aminofosfonatlar

8. Zirai Mücadelede kullanılan diğer maddeler

- Demirli bileşikler
- Böcek cezbedicileri
- Bitki gelişim düzenleyicileri [8,11].

2.3. Pestisitlerin Çevreye Etkisi

Ekosistemde yoğun ve bilinçsiz şekilde kullanılan ve çevre kirliliğine neden olan etkenlerden biri olan pestisitler, ekonomik bir şekilde üretilmeleri

ve üretim kolaylığı nedeniyle; ürün kaybına neden olan hastalıkların, böceklerin, yabancı otların ve diğer zararlıların olumsuz etkilerini gidererek kaliteyi ve verimi güvence altına alan maddelerdir. Bu tür amaçlar için kullanılan pestisitlerin ancak %0,015-%6'sı hedef alınan canlı üzerinde etki oluşturmakta, geri kalan %94-99,9'luk kısım ise ekosistemde hedef olmayan organizmalara ve toprağa, suya, havaya ulaşmakta, gıdalarda da kalıntı olarak kimyasal kirliliğe neden olmaktadır. Bir böceği öldürmek için genelde 0,03 µL'nin yeterli olduğu, başka bir deyişle bir alanda 1 milyon böceğin öldürülmesi için ise 30 mg etkili madde yeterli olmasına rağmen arazide ancak bunun 3000 katının uygulanmasıyla yeterli etki alınabildiği belirtilmektedir. Bu durum ilaçlama tekniklerinin henüz istenilen verime ulaşamamasındandır. Yapılan araştırmalar sonucunda fizikokimyasal özellikleri nedeniyle kalıcı özelliğe sahip sentetik pestisitlerin çok sayıda balık ve kuş ölümlerine neden olduğu, bu nedenle ülkemizde Dieldrin 1971, Aldrin, Chlordane ve Heptaclor 1979 yılında, DDT ve BHC 1985 yılında tamamen kullanımı yasaklanmıştır. Zamanla bazı pestisit türlerinin hedef kitlesinin bağışıklı kazanması nedeniyle etkisini yitirdiği buda alternatif pestisit ürünlerinin geliştirilmesini şart kılmakta ve mevcut stokların atıl duruma düşmesine neden olmaktadır [12].

% Tarımsal ilaç olarak bazı pestisitlerin yasaklanması üreticilerin stoklarında bulunan pestisitlerin atıl duruma düşmesi yada pestisitlerin stabilitesini kaybetmesi, yada son kullanma tarihinin geçirilmesi nedenleriyle Tehlikeli Atık Sınıfına giren bertaraf edilmesi gereken pestisit stokları mevcut olmaktadır. Tarımsal savaşım değişik yöntemler içermektedir. Bu yöntemlerden birisi de tarım ilaçlarının (pestisitlerin) kullanıldığı kimyasal savaşımdır. Her ne kadar kimyasal savaşım tarımsal savaşımda bir yöntem ise de, tüm savaşım yöntemleri arasında en fazla kullanılanıdır. Çünkü kimyasal savaşım yüksek etkililiğe sahiptir, hızlı sonuç verir, bilinçli ve kontrollü kullanıldığında ekonomiktir ve ürünü toksin salgılayan organizmalardan da koruyabilir.

Bu avantajlar, kimyasal savaşımın modern bitki korumada uygulanması gerekli bir yöntem olma özelliğini günümüzde de sürdürmesinin en önemli nedenidir. Ancak, pestisitlerin bilinçsiz ve kontrolsüz kullanımı sonucu, zararlı organizmalarda dayanıklılık oluşturabilme riskleri ve kalıntılar

yoluyla insan sağığına ve çevreye olumsuz etkileri kesinlikle göz ardı edilmemelidir. Söz konusu riskler nedeniyle, özellikle gelişmiş ülkelerde pestisitler daha bilinçli ve kontrollü kullanılmaktadır. Bunu sağlayabilmek için, örneğin Avrupa Birliği (AB) ülkelerinde ve Amerika Birleşik Devletleri (ABD)'nde birçok yasa çıkarılmış, resmi örgütler kadar, sivil toplum örgütleri de bu yönde söz sahibi duruma gelmişlerdir [13].

Pestisitlerin zararlılara karşı etkili fakat memelilere karşı, sıcakkanlı hayvanlara ve özellikle de insanlara karşı az zehirli ya da zehirsiz olması istenir. Şimdiye kadar yapılan ve halihazırda kullanılan ilaçlardan çok azı bu nitelikleri taşır. Büyük çoğunluğu hem kontrol ettikleri canlılara hem de insan ve memelilere çok zehirlidir. Bunlardan bir kısmı uygulandıkları bitki, toprak ve su ortamında uzun süre bozulmadan kalabilen, tüm canlıların vücudunda birikebilen zehirlerdir. Zararlı etkileri yavaş yavaş ve uzun süre içerisinde oluşur.

Pestisitler ekosistemde 3 ana prosesle bozunmaktadırlar.

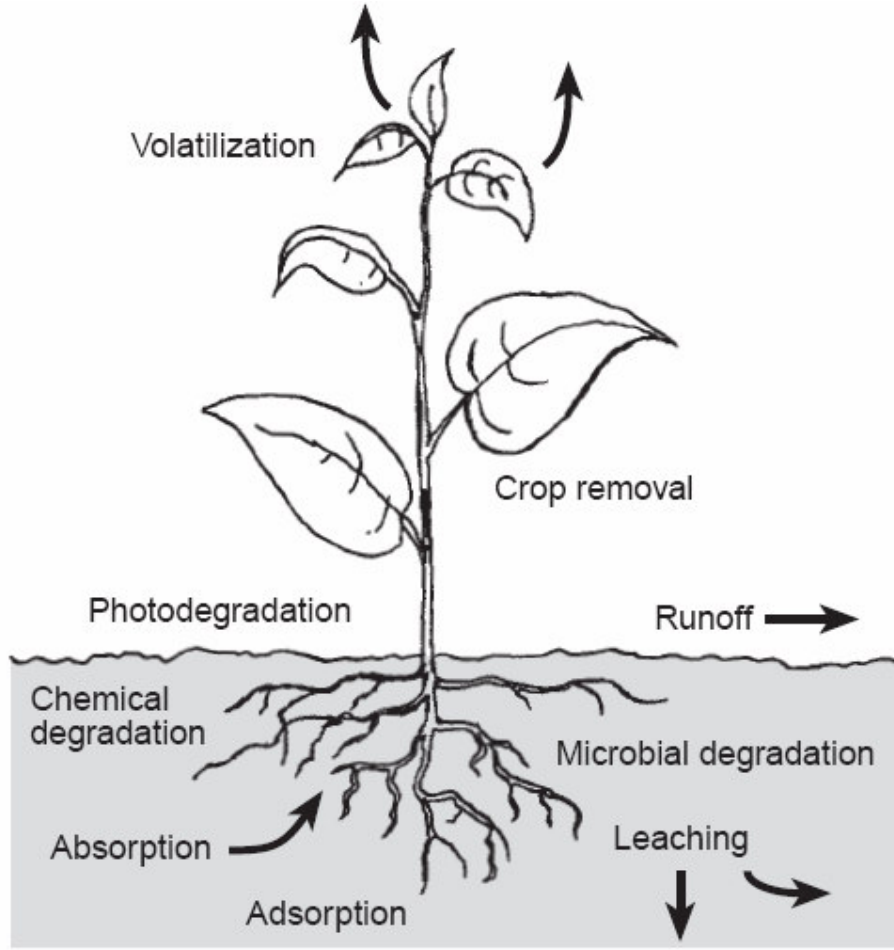
- Adsorpsiyon
- Transfer
- Bozunma

Pestisitlerin Adsorbsiyonunda, pestisitler kimyasal çekimle toprağı adsorbe olup tutunurlar. Paraquat ve glyphosate gibi bazı pestisitlerin kimyasal adsorpsiyonu çok kuvvetliyen, bazılarının da tutunumu çok zayıf bağlar, etkileşimler içerir ve bunların desorpsiyonu kolaylıkla olabilir. Toprakta adsorpsiyonun kuvvetli olması pestisitlerin kullanım amaçlarına bitki köküne ulaşamamasına neden olmakta ve verimi düşürmekte ve kalıcılık iyice sorun olmaktadır. Pestisitlerin transferi pest kontrol için gereklidir. Pestisitlerin uygulanan toprakta hızlı hareket etmesi hedef kitleye çabuk hareket etmesi pestin maruz kalma zamanını dolayısıyla pest kontrolünü olumsuz etkileyecektir. Buda dolaylı olarak insan sağığına etkileyecek yüzey sularının, yeraltı sularının ve hedef olmayan kitlenin etkilenmesine neden olacaktır.

Pestisitlerin transferinin 5 yolu;

- Buharlaşıma
- Sürüklenme
- Süzülme

- Absorpsiyon
- Ürün hasadı



Şekil 2.1. Pestisitlerin Doğal Çevrede Bozunma Prosesleri

Buharlaştırma; sıvı ya da katı haldeki pestisidin gaz haline geçmesi ve atmosfere salınımına neden olmaktadır. Buhar basıncı en önemli etkidir. Yüksek sıcaklıklarda, düşük nemde, ve rüzgarlarda bu gazlaşma görülmektedir. Buda pest kontrolün verimini düşürecek, çevreye ve insan sağlığına risk oluşturacaktır. Pestisitlerin buharlaşma hızları ile ilgili pek fazla sayıda çalışma yapılmamakla birlikte, “zararlı atık” sınıfında yer alan klorlu insektisidlerin bazılarının beklenilenin aksine, yüzey sularından önemli ölçüde ve hızla buharlaşarak atmosfere karıştıkları bilinmektedir. Sürüklenme, eğimli bir yüzeyde suyun hareket etmesidir. Suyun akım hızının fazla olduğu durumlarda meydana gelir. Pestisit suda çözünerek su ile beraber hareket edebilir. Aşırı yağmurlar, seller ve aşırı sulama başlıca nedenleridir. Buda

akuatik ortama zarar verecek, yüzey suları ile yeraltı sularına, ekinlere, hedef olmayan ürünlere zarar verecektir. Süzülme, pestisitlerin yüzeyden çok toprağın içinde hareket etmesi ile olur. Pestisidin kimyasal yapısına ve fiziksel özelliklerine bağlı bir durumdur. Kuvvetli adsorbe olanlar daha az süzülür, olamayanlar ise daha çok süzülür. Çözünürlük diğer bir önemli etkindir. Suda çözünebilen bir pestisidin adsorbsiyonu düşük olacak ve su ile hareket ederek toprakta süzülecektir. Toprağın geçirgenliğide önemlidir. Aşırı süzülme pest kontrolünü azaltacak, yeraltı sularının kirlenmesine ve hedef olmayan kitlenin etkilenmesine neden olacaktır. Absorbsiyon, pestisitlerin bitkilere ve hayvanlara hareketidir. Pestisitlerin hedef olan ve olmayan pestler tarafından absorbsiyonu çevresel koşullardan ve pestisidin kimyasal ve fiziksel yapısından etkilenecektir. Ürün hasadından sonra pestisit uygulamasına tabii olmuş pek çok ürün yıkama işlemi görmekte ve dolayısıyla çevresel kirlilik devam etmektedir. Pestisit bozunumu, genellikle yararlı olan pestisitlerin parçalanması anlamına gelmektedir. Pestisit parçalanma reaksiyonları pek çok pestisidin toksik olmayan zararsız forma dönüşmesine neden olur. Pestisitin hedef olan kitleye ulaşmasından önce parçalanması zararlıdır. Parçalanma 3 türdür;

- Mikrobiyolojik ayrışma
- Kimyasal ayrışma
- Foto ayrışma

Mikrobiyolojik ayrışma pestisitleri besin maddesi olarak kullanan mantar, bakteri ve diğer mikroorganizmalarca parçalanmasıdır. Bu parçalanmanın birçoğu toprakta olur. Nem, sıcaklık, pH, havalandırma, ve organik madde miktarı gibi mikrobiyolojik çoğalma ve aktiviteyi direkt etkileyen toprak şartlarının parametreleri mikrobiyolojik bozunumu etkilemektedir. Belirli bir pestisit türünün aynı arazide devamlı kullanılması ve o bölgede bu pestisiti besin kaynağı olarak benimsemiş mikroorganizma grubunun çoğalmasına ve sonrasındaki uygulamalarında pestisidin hedef peste ulaşmadan mikrobiyolojik ayrışmasına neden olacaktır.

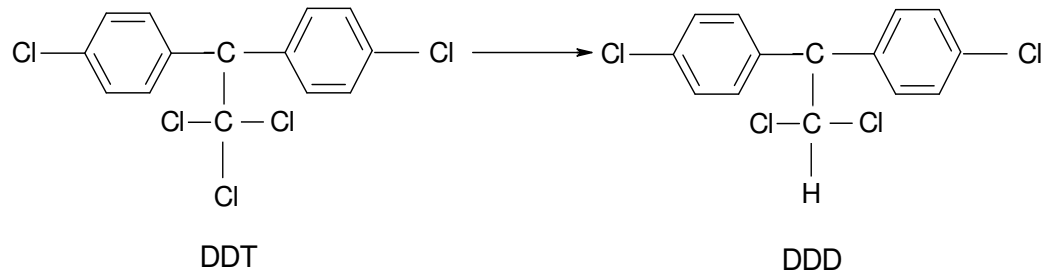
Kimyasal ayrışma kimyasal reaksiyonlarla pestisidin parçalanmasıdır. En çok bilinen kimyasal ayrışma prosesi pestisitlerin su ile reaksiyona girdiği hidrolizdir. Alkali ortamlarda birçok organofosforlu ve karbamatlı pestisit türü hidroliz reaksiyonuna girer.

Foto ayrışma pestisitlerin ışıqla parçalanmasıdır. Çoğunlukla güneş ışığına maruz kalmaktadırlar. Foto ayrışma bitki yapraklarındaki, toprak yüzeyindeki ve hatta havadaki pestisitleri yok edebilirler. Pestisitlerin foto ayrışmasını etkileyen faktörler, güneş ışınlarının şiddeti, uygulama alanının ve pestisidin özellikleridir [13].

Pestisitlerin maruz kaldığı biyolojik bozunma reaksiyonları ana hatlarıyla şu şekilde özetlenmektedir;

Pestisitlerin Maruz Kaldıkları Biyolojik Bozunma Reaksiyonları

- Hidrolitik reaksiyonlar: Tüm fosforlu organiklerin, karbamat ve piretoidlerin eter ve amino bağlarının hidrolizini içeren bu tepkimeler sonunda ana madde, zehirli olmayan yan ürünlere dönüşür.
- İndirgeme reaksiyonları: Aromatik olmayan bir karbon atomu üzerindeki herhangi bir halojenin hidrojenle yer değiştirmesi sonucu oluşan bu tepkimelere en çarpıcı örnek DDT molekülünün DDD (TDE) molekülüne dönüşmesidir.



Şekil 2.2:İndirgeme Reaksiyonları

- Yükseltgeme reaksiyonları: Aromatik halkanın açılımı olarak tanımlanabilecek bu reaksiyonlar mikroorganizma dünyasında, diğer biyolojik sistemlere oranla daha az sıklıkta gerçekleşmeler bile, pestisit bozunmasında önemli rol oynarlar. Bu tepkimelere örnek, aldrin ve heptaklorun epokside dönüşmeleridir. Bu tepkimenin indirgeme tepkimelerinden üstünlüğü, klorlu ve aromatik karbon atomunun tepkimeye girmesidir.

- Dehidroklorinasyon reaksiyonları: Molekülden HCl molekülünün uzaklaşması anlamına gelen bu tepkimeler sonunda, zehirli madde zararsız olan bir olefinik yan ürüne dönüşür. En çarpıcı örnek, DDT molekülünün DDE' ye ve BHC molekülünün pentaklorosikloheksana dönüşmesidir [11].
- İzomerleşme: Mikroorganizmalar, pestisit içinde bir köprü oluşturarak ana maddeyi izomerine dönüştürürler. Endrinin ketoendrine ve dieldrinin fotoeldrine dönüşümü bu tepkimeler sonucudur.
- Sentetik metabolizmalar: Mikroorganizmaların, pestisit molekülüne ilave ettikleri ligandlar vasıtasıyla oluşan büyük metabolik ürünlerin üretimini içeren bu reaksiyonların oluşturduğu ürünlerin çevre sağlığı açısından güvenilirliklerine şüpheyile bakılmaktadır.
- Polimerleşme: Polimerleşme tepkimelerine en can alıcı örnek klorlu anilinlerin toprakta azobenzene dönüşmeleridir [11].

Pestisitlerin çevremize neden olduğu kirlilik büyük bir ilgi alanı oluşturmaktadır. Pestisitlerin sulardaki kalıcılığı başlıca pestisit ayrışması ve mobilitesi ile ilgisi vardır. Pestisit kirliliği yüzey sularında olduğu kadar yeraltı sularında ve kuyu sularındada yaygındır. Pestisit suları; yüzeyde sürüklenme ile, toprağa nakili ve toprak erozyonu ile, atık pestisitlerin direkt olarak suya uygulanması ile, pestisit üreten tesislerin atık sularından, pestisitlerin uygulamaları esnasında, pestisit içeren materyalların yıkanmasından, su kaynaklarına yakın yerlerde pestisit uygulamaları, yağmur sularından, pestisit kullanan üreticilerin atıksularından kaynaklanan nedenlerle pestisitlerin sulardaki kalıcılığı, yeraltı su sistemlerinde akifer ortamın geçirgenliği, pestisit fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak kirlendirir [14-15-16].

Ancak yüzey suları, pestisit kalıntıları bakımından önemli bir ortam oluşturmamışlarından ve dökülme, sızma veya deşarj yoluyla sulara geçen pestisit kalıntılarının toprağa taşınma hızları yüksek olduğundan, pestisit

taşıyımını incelenirken, en önemli fazın toprak olduğu düşünülmektedir. Çünkü her ne amaçla kullanılırsa kullanılsın, pestisitlerin en yüksek kalıntı düzeyi toprakta gözlenir. Pestisitler buharlaşma yoluyla atmosfere taşındıklarında, fotokimyasal bozulmaya maruz kalmaktadır [11].

Yeraltı sularının akifer ortamın su seviyesinin en üstü olan su tablası zaman içinde akifer ortamın yağmur, kar gibi kaynaklarla besleme alması nedeniyle yüzeye doğru yükselecek ve toprak içindeki kontamine pestisitleri çezecektir. Her ne kadar toprak ortamı filtrasyon görevi görsede yeraltı sularında pestisit kirliliğine rastlanmaktadır[13].

Gerek yüzey suları, gerek yeraltı sularında pestisit kirliliğinin önemi insani tüketim amaçlı kullanılıyor olmaları ve insan sağlığı açısından önem taşımaktadır. Toprakta, havada yada su ürünlerinde, yada gıdalarda olabilecek pestisit kirlilikler, kalıntılarda önem taşımaktadır. Bu nedenle, gerek dünyada gerek ülkemizde pestisitlerin insan sağlığı açısından kontrolünde, gıdalar ve içme suları ile ilgili yönetmeliklerde pestisit kalıntılarının izlenmesi zorunlu kılınmıştır. İnsani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelik gereği içme sularında izlenmesi gereken pestisit grupları ve yasal sınırları;

Gruplar:

- ✓ Organik İnsektisitler,
- ✓ Organik Herbisitler,
- ✓ Organik Fungusitler,
- ✓ Organik nematositler,
- ✓ Organik acaristler,
- ✓ Organik algisitler,
- ✓ Organik rodendisitler,
- ✓ Organik Slimistler ile, bunlara bağlı ürünleri ve bunların ilgili metabolitlerini, parçalanma yada reaksiyon ürünleri.

Limitler:

Tablo 2.1 İnsani Tüketim Amaçlı Sular Pestisit Limitleri [1].

PESTİSİTLER(Toplam)	0.5
a)Organoklorlular	Toplam max.: 0.1 µg/L
a-BHC	

HCB	
Lindan	
Heptaklor	0.03 µg/L
Aldrin	0.03 µg/L
Dieldrin	0.03 µg/L
Heptaklor-exo-epoxide	0.03 µg/L
Heptaklor-endo-epoxide	
a-Endosülfan	
p,p-DDE	
o,p-DDD	
b-Endosülfan	
p,p-DDD	
o,p-DDT	
b)Organofosforlular	Toplam max.: 0,1 µg/L
Methdamidophos	
Demeton-o	
Demeton-s	
Diazinon	
Disulfoton	
Chlorpyrifos-methyl	
Parathion-methyl	
Pirimifos-methyl	
Malathion	
Chlorpyrifos	
Parathion	
Quinalfos	
Ethion	
Azinfos-methyl	
Azinfos-ethyl	
c)Herbisitler	Toplam max.: 0.1 µg/L
2.4-D	
2.5.5-T	
d)Fungusitler	Toplam max.: 0.1 µg/L
Metalaxyl	

Dinicanazole	
Tebucanazole	
e)Karbamatlar	Toplam max.: 0.1 µg/L
Aldicarb sulfoxide	
Aldicarb sulfone	
Oxamyl	
Methomyl	
Carbofuran-3-hydroxy	
Aldicarb	
Propoxur	
Carbofuran	
Carbaryl	
1-Naphthol	
Methiocarb	

Tablo 2.1'e göre pestisit gruplarının her biri için toplam konsantrasyon 0.1 µg/L yi geçmemeli, vede sadece organoklorlu bileşikler olan Aldrin, Dieldrin, Heptaklor, ve heptaklor epoksit pestisitlerin her biri için 0.03 µg/L maksimum değeri geçmemelidir. Tüm pestisit gruplarının toplamı ise 0.5 µg/L yi geçmemelidir. Toplam pestisitler izleme süreci içinde tespit edilen ve sayılan herbir pestisit toplamını ifade eder. Toplam pestisitler tablodaki bileşiklerle sınırlı değildir, muhtemel karşılanabilecek pestisitler ilave edilebilir ve edilmelidir. Limitlerin dedeksiyon hassasiyeti pestisitlerin çevre ve insan sağlığı açısından etkin kontrolünü zorunlu kılmakta, içme sularında etkin bir arıtımı gerektirmektedir [1].

Suda çabucak çözünabilen pestisitler suda hızlı bir şekilde hidroliz olurlar. Toparkta, bitkilerde bu tür pestisitler yağmur, kar gibi sularda çözünerek yeraltı ve yüzey sularına geçerler.

Bazı pestisitlerin çözünürlük değerleri;

Tablo 2.2 Pestisitlerin Suda Çözünürlük Değerleri [10].

Bileşikler	Çözünürlük, mg/L
a)Organoklorlular	

DDT	0.0012
Aldrin	0.01
Heptachlor	0.056
Methoxychlor	0.1
Dieldrin	0.18
Endrin	0.23
Toxaphene	0.3
Lindane	7
b)Organofosforlular	
Parathion	24
Disulfon	25
Diazinon	40
Chlorfenvinfos	145
Malathion	145
Methyl demeton	330
Dichlorvos	1000
Dimethoate	2500
c)Karbamatlar	
Carbaryl	40
Carbofuran	700
Aldicarb	6000
d)Herbisitler	
Simazine	5
Propazine	8
Diuron	42
2,4,5-T	280
Monuron	280
2,4-D	890
Diquat	70%
Dalapon	80%

DDT, γ -HCH, dieldrin, endrin heptachlor, isodrin, monochrotophos, benomyl gibi suda çözünürlüğü yavaş olan pestisitlerin yarı ömürleri 6 aydan fazladır. Fakat, bu pestisitler yağlarda hızla çözünürler, ve kuşlar, balıklar, ve

memelilerin vücut dokularında birikirler. Organoklorlu pestisitlerin kalıcılığı fazla olduğundan, tüketimleri gün geçtikçe sınırlandırılmakta, ve yasaklanmaktadır. Birçok ülkede DDT 4-30 yıl arası kalıcılığı olduğundan ve insan sağlığına aşırı zehirli etkisinden dolayı yasaklanmıştır [10].

Sularda pestisit kirliliğinin ana kaynağı olan tarımsal amaçlı kullanılan pestisitlere sık rastlanılsada, pestisit kullanan endüstrilerden, pestisit üreticilerinden kaynaklanan atıklardan, kazalardan, uygulamalardan kaynaklanan kirliliklerde rastlanmaktadır Su içindeki veya kenarındaki bitkiler ve böceklerle mücadele sırasında kullanılan ilaçların doğrudan uygulanması, ilaçlanmış bitki ve toprak yüzeylerinden ilaçların yağmur suları ile yıkanması, ilaç endüstrisi atıklarının akar veya durgun sulara boşaltılması ya da toprağa boşaltılması halinde bunların topraktaki hareketleri, uygulama aletlerinin, boş ambalaj kaplarının su kaynaklarında yıkanması suretiyle pestisitler sulara erişir [8-17].

EPA'ya göre pestisitlerden DDVP, DNOC, endosülfan, methyl-bromide ve parathion-methyl tehlikeli hava kirleticileridir. Ayrıca yine EPA'ya göre, endosülfan, methamidophos, methyl-bromide ve parathion-methyl yeraltı sularını kirletebilmektedir [18].

Suda çözünür özellikteki malathion, parathion, metylparathion ethion ve dimethoate gibi organik fosforlu pestisitlerle aldicarb, methiocarb, carbaryl, mexacarbate ve aminocarb gibi karbonatlı pestisitler sularda en yaygın rastlanabilenler arasındadır. Fakat bu pestisitlerin suda çözünebilir özellikte oluşu ve ayrıca hızlı hidrolize olabilmeleri nedeniyle sulu ortamlarda yarı ömürleri birkaç hafta gibi oldukça kısadır. Özellikle organik fosforlu pestisitler tarımda uygulandıktan sonra ilk yağın yağış ile ve önemli miktarlarda kaybolurlar. Geri kalanı ise fazla uzağa gidemeden parçalanırlar ve neticede bu gruptaki pestisitler sularda devamlı bir kalıntı bırakmazlar [11].

Tablo 2.3. Bazı Pestisitlerin Sulardaki Kalıcılıkları [10-11].

A	B	C	D
Azinphosmethyl	Aldrin	Celdicarb	Benomyl
Captan	Amitrole	Atrazine	Dieldrin
Carbaryl	CDA	Ametryhe	Endrin

Chlorpyrifos	CDEC	Bromacil	Hexachlorobenzen
Demeton	Chloramben	Carbofuran	Heptachlor
Dichlorvos	Chlorpropha	Carboxin	İsodrin
Dicrotophos	CIPC	Chlordane	Monocrotophos
Diquat	Dalapon	Chlorfenvinphos	
DNOC	Diazinon	Chloroxuran	
Endosulfan	Dicamba	Dichlorbenil	
Endothal	Disulfoton	Dimethoate	
Fenitrothion	DNBP	Diphenamid	
IPG	EPTC	Diuron	
Malathion	Fenuron	Ethion	
Methiocarb	MCPA	Fensulfothion	
Methoprene	Monuron	Fonofos	
methyl parathion	Phorate	Lindane	
Mevinphos	Propham	Linoron	
Parathion	Swep	Prometone	
Nalet	TCA	Propazine	
Phosphamidon	Thionazin	Quintozene	
Propoxur	Vernolate	Simazine	
Pyrethrum		TBA	
Rotenone		Terbacil	
Temephos		Toxaphene	
TFM		Trifluralin	
2,4 – D			

A: Kalıcı olmayanlar, hızla ayrışanlar, 2 haftadan az yarı ömür

B: Az kalıcı olanlar, 2 – 6 hafta yarı ömür

C: Orta derecede kalıcı olanlar, 6 hafta – 6 ay yarı ömür

D: Kalıcı olanlar, 6 aydan fazla yarı ömür [10].

Tablo 2.4 Bazı Pestisitlerin Çevrede Kalıcılıkları [10].

Bileşik	95% bozunum için gerekli zaman
DDT	4-30 yıl

γ-HCH	3-10 yıl
Aldrin	1-6 yıl
Dieldrin	5-25 yıl
Heptachlor	3-5 yıl

21.Yüzyılda içme sularının kalitesini korumak en önemli çevresel önceliktir. Her ne kadar gıdalarda pestisit kirliliği ve kalıntıları insan sağlığı sağlığı açısından önem içersede doğal döngüde su kirliliği ayrı bir önem taşımaktadır. Pestisitler ve su kalitesi hem teknik hemde politik olarak karışık bir konudur. İçme sularına pestisitlerin karışmasının birçok etkeni mevcuttur. Topraktaki pestisit kirliliği başlıca nedenlerdir. Pestisitler yüzey suların, yağmur, kar gibi etkenlerle topraktan, ekinden ve atmosferden karışabileceği gibi, yerlatı sularına ve bunları besleyen kaynaklarda bu etkenlere ilave olarak topraktan süzülme gibi doğal proseslerle karışabilmektedir. Pestisitlerin toprakta, suda kalıcılığı ve mobilitesi bu prosesler içinde ve zira suların kirlenmesinde en önemli etkenlerdir.

Pestisitlerin toprakta kalıcılığını etkileyen faktörler; pestisidin türü, toprağın türü, toprağın nemi, sıcaklığı, rüzgar yada hava hareketleri, toprağın sürülmesi, pestisidin formülasyonu, topraktaki mikroorganizmalar, bitki örtüsü, pestisidin uygulama şeklidir.

Pestisidin türüne bağlı olarak, DDT, aldrin, ve heptachlor gibi organoklorlü pestisitler organofosforlu pestisitlerden daha kalıcıdırlar. Gruplar arasında kimi zaman kalıcılıklarında çok büyük farklar olabilmektedir. Yapılan bir deneyde Sevin, Guthion, Thimet, parathion, methylparathion, ve malathion pestisitlerin belli miktarları toprağın 10 cm içersine uygulanmış sonra 5 ay boyunca 12 cm derinlikte toprak numuneleri alınmış; sonucunda parathion ve Guthionun 50 %' si 20 gün içinde, Thimet ve Sevin 1 ay içinde ve aldrin 2 ay sonra yokolmuştur. Pestisidin grubu toprakta kalıcılığa etki etmektedir.

Toprağın türü; pestisitler yüksek organik madde içeren topraklarda az içerenlere göre daha kalıcıdırlar. Nem miktarı, uçucu organiklerin toprak partiküllerden salınmasını arttıracaktır ve ayrıca hidrolizle parçalanmalarını etkileyecek ve kalıcılığı etkileyecektir. Pestisitleri besin kaynağı olarak kullanan bazı mikroorganizma türleri nemli ortamlarda üreyebildiklerinden

pestisitlerin kalıcılığına etki edecektir. Toprak sıcaklığı, buharlaşma ve kimyasal, biyolojik parçalanmayı arttıracığından pestisitlerin yok olma hızında ve kalıcılığında büyük etkisi vardır. Pestisitlerle şartlandırılmış sahalarda bitki örtüsü, topraktaki uçucu pestisitlerin kalıcılığını arttıracaktır. Toprağın işlenmesi-sürülmesi, pestisitlerin yok olmasını arttıracaktır. Pestisitlerin uygulama şekli ve formülasyonları diğer önemli bir faktördür. Pestisitlerin emülsiyon uygulamalarında toprak yüzeyinde kalan pestisit miktarı aldrinde örnek olarak fazla miktarda tespit edilmiştir. Toprağın 10-12 cm içerisine yapılan granül uygulamalarda ise pestisitlerin toprakta kalıcılığı diğer formlara göre çok daha fazladır. Topraklardaki mikroorganizmalar pestisitlerin kalıcılığını azaltacaktır [19].

Toprağın pestisitlerle kirlenmesi, kullanılan kimyasal maddeler kalıcı olduğu zaman önemli sakıncalar doğurur. Eğer bir pestisit bakteri, fungus, güneş ışığı ya da kimyasal yollarla bozulmamışsa zamanla toprakta birikerek bitkiler tarafından alınabilir.

Tarım ilaçları, doğrudan toprak yüzeyine ve içine, bitki üzerine veya tohum ilaçlaması şeklinde tohumluk üzerine uygulanırlar. Bitki yüzeyine atılan ilacın önemli bir kısmı toprağa düşer. Toprağa düşen ilaçlar, toprak tipi çözünabilirlik kalıcılık ve iklim faktörlerine bağlı olarak toprak içinde zamanla hareket edebilirler.

Pestisitler toprakta iki yolla dağılır;

- Çözünerek ve drenaj sularına karışarak çözünme yolu ile
- Mikroorganizmaların biyokimyasal etkileri sonucu hidroliz ve oksidasyonla bozulup çözünabilir bileşikler teşkil ederek basit bir mineral yapıya dönüşmek suretiyle.

Pestisitlerin topraktaki kalıntıları aşağıdaki sonuçlara yol açar;

- Kirlenmiş toprakta yetişen ürünler pestisit kalıntılarını kökleriyle topraktan alacaklarından, insan ve hayvanlar için yem ve gıda maddeleri olarak kullanılacak olanlar az da olsa kalıntı içerir.
- Toprak mikroorganizmalarının kısmen ya da tamamen yok olmasına neden olurlar.

- Toprak verimliliğini arttırmada önemli bir rol oynayan solucanlar da topraktan pestisit kalıntılarını doğrudan zarar görürler.
- Pestisitler topraktan süzülerek yeraltı sularına veya buharlaşma yolu ile atmosfere karışabilirler [11].

Tablo 2.5 Toprakta kalıcılık gruplarına göre seçilmiş pestisitler [20].

Kalıcı Olmayanlar (Yarılanma süresi 30 günden az)	
Pestisit Madde	Yarılanma Süresi
Dalapon	30 gün
Dicamba	14 gün
Chloramben	14 gün
Oxamyl	4 gün
Aldicarb	30 gün
Metsulfuron-methyl	30 gün
Ethoprop	25 gün
2,4,5-T	30 gün
Alachlor	15 gün
Cyanazine	14 gün
Captan	3 gün
Propham	10 gün
Carbaryl	10 gün
İprodione	14 gün
Azinphomethyl	10 gün
Fluridone	21 gün
Malathion	1 gün
Parathion	14 gün
Methyl parathion	5 gün
Chlorpyrifos	30 gün
Fluvalinate	7 gün
Orta derece kalıcı (Yarılanma süresi 30-100 gün arası)	
Picloram	90 gün
Carbofuran	50 gün
Bromacil	60 gün

Metalaxyl	70 gün
Fluometuron	85 gün
Atrazine	60 gün
Chlorimuron-ethyl	40 gün
Simazine	60 gün
Metolachlor	90 gün
Monolinuron	60 gün
Ametryne	60 gün
Prometryn	60 gün
Diuron	90 gün
Chlorbromuron	40 gün
Fonofos	40 gün
Phorate	60 gün
Diazinon	40 gün
Benomyl	67 gün
Chloroxuron	60 gün
Cyhexatin	50 gün
Ethafluralin	60 gün
Esfenvalerate	35 gün
Fenvalerate	35 gün
Trifluralin	60 gün
Cacodyclic acid	50 gün
Endosulfon	50 gün
Glyphoshate	47 gün
Kalıcı olanlar (Yarılanma süresi 100 günden büyük)	
Terbacil	120 gün
Fomesafen	100 gün
Prometon	500 gün
Propazine	135 gün
İsofenphos	150 gün
Lindane	400 gün
Chloroneb	130 gün
DCPA	100 gün

Ethion	150 gün
Difenzoquate Methylsulfate	100 gün
Formetanate Hydrochloride	100 gün

Genel olarak pestisitlerin toprakta, yüzey sularında, yeraltı sularında yokolması, transformasyon, transfer ve transport prosesleri ile gerçekleşmektedir. Transformasyon; bir pestisit yapısını değiştiren yada pestisit ayrışmasına neden olan kimyasal, biyolojik proseslerdir. Transfer; bir pestisit sıvı ve katı arasında dağılmasıdır (toprak ile toprak suyu arasında vb.). Transport; çevresel bir ortamdan diğer bir çevresel ortama pestisit hareketidir. Pestisitlerin süzülme ile topraktan yeraltı sularına geçmesi, topraktan pestisit buharlaşarak atmosfere geçmesi yada sürüklenme ile yüzey sularına geçmesi örneklerdir [21].

Pestisitler, atmosferde havayı kirleten, kalitesini değiştiren, çevre ve insan sağlığına etkileri olan önemli bir toksik kirlilik kaynağıdır. Hava insanlar, hayvanlar, ve birçok bitki türü için yaşamsal bir kaynaktır. Pestisitlerin doğasından, uygulama yöntemlerinden, buharlaşmadan, meteorolojik şartlardan dolayı ve uçakla zirai ilaçlamalardan, üretim tesislerinden operasyonlardan dolayı, atmosfere pestisit salınımı olmakta, atmosferde taşınımı olmakta, yayılmakta ve havayı kirletebilmektedir. Pestle mücadelede pestisit uygulamalarında uçakla ilaçlama gelişmiş ülkelerde önemli yer tutmaktadır. Kirletici pestisitlerin varlığı ve kalıcılığı ve dış ortam hava kalitesi üzerinde etkisi toksik kirleticinin kimyasal yapısına, fiziksel haline, uygulama yöntemine, ve atmosferik şartlara bağlıdır. Birçok insektisit, fungusit, ve herbisitler atmosfere açık uygulamalarında potansiyel hava kirleticilerdir. DDT gibi yarılanma ömrü uzun kalıcı pestisit kirleticiler atmosferin en üst tabakasına ve sınırlar ötesine atmosferde taşınabilmektedir. Daha az kalıcı pestisit kirleticiler yerel olarak kirlilik oluşturabilmektedir. Pestisit kirleticinin atmosferde kalıcılığı etki alanı için önem taşımaktadır. Genelde pestisitler doğal hava döngüsüne buharlaşma, rüzgarla toz partiküllere yapışmış pestisitlerin sürüklenmesi ile, atmosfere açık uygulamalarla girmekte, yağmur, sis, kar, çiğlenme, toz partikül

maddelerin çökmesi ile çıkmaktadır. Pestisit üreten ve kullanan endüstrilerde atmosferde pestisit kirliliğine neden olmaktadır [22].

Çevresel atık olarak atıl stok pestisitler, 40 yıldır gelişmekte olan ülkelerde hızla artmakta ve birikmektedir. Yapılan araştırmalarda dünyada 500.000 ton kimi iyi korunaklı ambalajlarda, kimi hala kullanılabilir şekilde, kimide toprağa sızma yapan kötü ambalajlar içerisinde atık pestisit stoğu bulunmakta ve bertaraf edilmeden bekletilmekte ve çevre ve insan sağlığı için risk oluşturmaktadır. Bu atık stok pestisitlerin probleminin doğası ve ölçeği bertaraf edilmeleri ve tekrar bu gibi atıkların birikiminin önlenmesi için acil önlemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Son kullanma tarihi geçmesi yada kötü depolama şartları pestisitlerin atıl duruma düşmesinin başlıca nedenidir. Bununla beraber halen stoklarında mevcut olupta yasaklanmış olan pestisitlerde atıl olabilmektedir. Yine organoklorlü bazı pestisitlerin uzun süre stoklarda bozunmadan kalabilmekte iken daha yeni türlerin çıkması stoklarda bulunan bu tür pestisitlerin satılamaması yada diğer bir tabirle modası geçmiş olması bu tür pestisitleri atıl duruma getirebilmektedir. Diğer bir nedende kullanıcının ihtiyaç fazlası pestisit alması ve fazlasının stoklanmasıdır. Ambalajların üzerindeki etiketlerin kaybolmasından yada eksik etiketlemeden meydana gelen hatalarda nihai kullanıcı tarafından pestisitinin bilinmemesine vede atıl duruma düşmesine neden olmaktadır. Bu tür kalıcı pestisitler kalıcı organik kirletici maddeler (POP) sınıfına girmektedir. Halen mevcut pestisit atıkların 20 %'si bu sınıftadır. Pestisit stoklarından kaynaklanan problemlerin başında açık veya zarar görmüş ambalajlı pestisitlerin dökülmesi, sızma yapması toprak, hava, su gibi çevre kirliliğine neden olabilmekte ve insan sağlığı için akut risk oluşturabilmektedir. Bu tür ambalajlı pestisitler açık depolandığı yerlerde çalışmak zorunda olan, yaşamak zorunda olan, hatta oyun oynayan çocuklara vede orda bulunan insanlara kronik etkileri olabilmektedir. Pestisit stokları zamanla bozunabilmekte ve daha zararlı tanımlanamayan formlara dönüşebilmektedir. Kimi zaman normal ambalajlarında gazlaşma olabilmekte ve basınçlanma nedeniyle patlama ve sızma olabilmektedir. Etiketlerinin deforme olması, kaybolması, hasar görmesi pestisit stoklarının tanımlanamamasına neden olabilmektedir. Pestisit stoklarının başka bir alana transferlerinde dikkatsiz uygulamalar çevre için risk oluşturabilmektedir. Stok pestisitlerin ambalajlarının

değişiminde, yeniden paketlenmelerinde çevre kirliliğine neden olabilen dökülmeler ve sızmalar olabilmektedir [22].

Pestisit atıklarının diğer bir riskide bertaraf yöntemlerinde toprağa gömme uygulamasıdır. Eski Sovyet Sosyalist Cumhuriyeti ülkelerinde 40 farklı tür içeren 50.000 ton pestisit atık toprağa gömülmüştür. Büyük çoğunluğu, DDT, HCCH, heptachlor, phenthiuram, arsenic, siyanür, ve civa bileşikler, organofosforlu insektisitler, ditiyokarbamatlar, sim-triazinler gibi insan ve çevre sağlığı açısından yüksek risk oluşturan Kalıcı Organik Kirleticilerdir. Zamanla toprakta, suda, havada ve uygulama alanında önemli riskler oluşturmaktadır. Bu tür pestisit stoklarının maliyetide önem ihtiva etmektedir [23].

Türkiyede bilinen pestisit stokları; resmi belgelere göre yalnızca BHC ve DDT stokları mevcuttur. BHC ve Kalıcı Organik Kirletici pestisitlerin yasaklanmasının ardından, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı bir önlem olarak parekende satıcıların stoklarına ve firmalara ilişkin verileri toplamıştır. Sonuç olarak, Türkiyede 2700 ton BHC (Heksaklorohexane) ve 10.390 kg DDT stoğu bulunduğu tespit edilmiştir. BHC stoğu, İzmitin Derince ilçesinde, Şirintepe yakınlarında bulunmaktadır. BHC, Merkim Sanayi Ürünleri A.Ş.'nin depolarında 50 kg'lık naylon torbalarda ve varillerde beyaz toz formunda saklanmaktadır. Bu malzeme geçmişte Bitki Koruma Kimyasalları A.Ş. tarafından tarımsal amaçlarla üretilmiştir. BHC, insan ve çevre sağlığına olan zararlı etkilerinden ötürü 1985 yılında Zirai Mücadele ve Zirai Karantina Kanunu ile yasaklanmıştır. DDT stoğu ise Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı'nın Ankara Merkez İkmal Müdürlüğünde depolanmaktadır [24].

Kalıcı Organik Kirleticiler olarak Pestisit atıklarının geleneksel bertaraf yöntemleri;

- Depolama
- Çöplükler
- Derin Kuyular
- Çimento Fırınları
- Yüksek Sıcaklıkta Yakma.

Modern Bertaraf Yöntemleri;

- Gaz Fazlı Kimyasal Redüksiyon

- Elektrokimyasal Oksidasyon
- Ergimiş Metal
- Ergimiş Tuz
- Solvate Elektron Prosesi
- Süperkritik Su Oksidasyonu
- Plazma Ark
- Katalitik Hidrojenasyon
- Baz Katalizli Deklorinasyon [25].

2.4.Pestisitlerin Toksikolojik Açidan Değerlendirilmesi

Pestisitlerin insanlara ve çevredeki canlılara olan zehirliliğini belirlemek amacıyla sınıflara ayrılırlar. Bu sınıflandırmalarda akut yani ani zehirlenmeler göz önünde tutulur. Pestisitlerin zehirlilik sınıflandırılmaları Dünya Sağlık Örgütüncelendirilmektedir. Pestisitlerin insanlar üzerindeki zararlı etkileri akut risk anlamına gelmektedir. Temel toksisite değerlendirmesinde Dünya Sağlık Örgütüncelendirilmesinde Dünya Sağlık Örgütüncelendirilmesinde pestisitler, katı-sıvı formülasyonlarında ve teknik bileşiklerine göre aşırı zararlıdan az zararlı etki kriterlerine göre değerlendirilmektedir. Pestisitlerin sınıflandırılmaları, ilk olarak WHO (Dünya Sağlık Örgütü) nün 28. Genel Kurul toplantısında kararlaştırıldı ve WHO Chronicle “29,397 – 401” sayı ile 1975 yılında yayınlandı. Bu konudaki rehber de 2 yıllık aralıklarla yenilenmek üzere yine aynı örgüt tarafından ilk kez 1978 yılında yayınlanmıştır. 12 Nisan, 2004 tarihinde Dünya Sağlık Örgütüncelendirilmesinde Pestisitlerin tehlikelerine göre sınıflandırılması rehberi yayınlanmıştır. Pestisitler, toksikolojide standart prosedürlerle sıçanlar üzerinde akut oral ve dermatolojik olarak belirlenen zehirlilik düzeylerine göre sınıflandırılır. LD₅₀ değeri; büyük miktardaki test hayvanlarının 50%’ den fazlasını öldürmek için gerekli mg toksik maddenin kg vücut ağırlığına oranının istatistiksel gösterim numarasıdır [2].

Pestisitlerin Dünya Sağlık Örgütüncelendirilmesinde toksik değerlerine göre ana sınıflandırması Tablo 2.6.’ de sunulmuştur.

Tablo 2.6. Pestisitlerin Toksik Değerlerine göre Ana Sınıflandırması

SINIF		DİŞİ SİÇANLAR İÇİN LD ₅₀ Değeri (mg/kg)			
		Oral (Ağız yolu)		Dermal(Deriden)	
		Katı	Sıvı	Katı	Sıvı
1a	Aşırı zehirli	< 5	< 20	< 10	< 40
1b	Çok zehirli	5-50	20-200	10-100	40-400
2	Orta zehirli	50-500	200-2000	100-1000	400-4000
3	Az zehirli	500-2000	2000-3000	>1000	>4000
4	Normal kullanımda zehirsiz	>2000	>3000		

Pestisitlerin toksik değerlerine göre yapılan sınıflandırmalarda aktif maddelerin toksik değerleri LD₅₀ cinsinden bu maddelerin saf halleri baz alınmıştır. Oysa bu aktif maddeler bazı formülasyonlar içinde belirli konsantrasyonda bulunabilecekleri gibi, çoğu zaman, bir formülasyonda birden fazla aktif madde bulunabilir. Böyle durumlarda formülün toksik değerini bulmak için şu hesaplamalar yapılmalıdır.

- Tek aktif maddeli formülasyonda:

$$FormülünToksikDeğ. = \frac{LD_{50} \times 100}{Aktifmadde\%} \quad (2.1)$$

- Çok aktif maddeli formülasyonda:

$$\frac{100}{T_f} = \frac{Y_a}{T_a} + \frac{Y_b}{T_b} + \dots + \frac{Y_z}{T_z} \quad (2.2)$$

Y : Karışımdaki a,b,.....,z maddelerinin yüzdeleri

T : Karışımdaki a,b,.....,z maddelerinin LD₅₀'leri

T_f :Pestisit formülasyonun toksik değeri (LD₅₀) [11].

Toksikoloji; kimyasalların insanlar, hayvanlar, bitkiler gibi yaşayan organizmalar üzerindeki zararlı etkilerinin bilimsel çalışmalarıdır. Toksikolojik testler pestisit gibi kimyasalların akut ve kronik etkilerini belirlerler. Bu testler

deney hayvanlarına pestisitlerin değişken zaman aralıklarında, değişken pestisit miktarlarında maruz kalınmasıyla yürütölür. Belirli dozlarda meydana gelen etkilerin ve maruz kalma seviyelerinin belirlenmesi toksikiteyi belirlemektedir. Maruz kalma, insanların gıdalardan, içme sularından, atmosferden, iş ortamından olabileceği gibi, kazalarla da olabilmektedir. Yüksek dozlar belirlenebilir zararlı etkiler meydana getirirken, düşük dozlar düşük etkiler ya da zararsız etkiler gösterebilmektedir. Kimi pestisitler yüksek dozlarda etkisi olmamasına rağmen, kimi yüksek zararlı toksik pestisitlerin düşük dozları yüksek etkiler göstermektedir. Test hayvanlarındaki genetik, fizyolojik, anatomik ve biyokimyasal değişkenlikler, araştırmacılara bir pestisit nereden sıçanlarda zararlı etkisi varken köpeklerde ya da insanlarda zararlı etkisi olmadığının nedenlerini gösterir. Deney hayvanlarına uygulanan toksikoloji testinde maruz kalma esnasında pestisit etkileri;

- Akut (Kısa vadeli maruz kalma, çok kısa sürede)
- Orta kronik (Orta vadede maruz kalma)
- Kronik (Uzun vadede maruz kalma)

olarak değerlendirilmektedir. Birçok pestisitler için, akut etki, kronik ve orta kronik etkilerden çok farklı olabilir. Yani tek bir doz uygulamasının kısa vadede akut olarak etkisi olmayabilirken ya da çok az etkisi olabilirken, aynı dozda uzun süreli uygulamalarında çok ciddi zararlı etkisi olabilmektedir. Genellikle bir pestisit, yüksek dozda, tek bir uygulamada zararlı ve ters etkileri görüldüğünde akut olarak toksik pestisit olarak sınıflandırılmaktadır. Aynı zamanda, aynı ya da daha düşük dozlar çok kısa süreler (24 saat gibi) uygulandığında akut etki olarak değerlendirilmektedir. Akut uygulamalar insanlara, daha çok kazalarda (pestisit ilacı yutan çocuk gibi) olmakla beraber kimi intihar girişimlerinde alınan dozlarla akut maruziyet olabilmektedir. Pestisitlerin su, gıda, hava gibi döngülerle düşük ya da yüksek konsantrasyonlarla insan vücudunda zamanla birikimi sonucu oluşan etkiler kronik etki olarak değerlendirilmektedir.

Bir pestisit toksikitesi tersinir ya da tersinmez olarak tanımlanabilir. Eğer pestisit etkileri azalıyor ya da kayboluyorsa tersinir olarak tanımlanır. Şayet pestisit maruz kalması bitmesine rağmen kalıcı etkiler bırakıyorsa tersinmez olarak adlandırılır.

Toksisite hücresel yapıda değişimlerle karakterize edilirler. Enzimler özel belirli moleküllerin kimyasal reaksiyonlarını hızlandıran proteinlerdir. Enzimatik prosesleri önleyebilen pestisitler bir hücre içerisindeki kimyasal reaksiyonları hızlandırabilir ya da yavaşlatabilir. Buda hücrelerde, dokularda, organlarda ya da sistemlerde toksik etkiye neden olabilmektedir. Örneğin, asetilkolinesteraz sinir sisteminin fonksiyonlarını düzenleyen gerekli bir enzimdir, ve organofosforlu pestisitlerce önlenebilerek sinir sisteminin toksik olarak etkilenmesine neden olabilmektedir. Toksisite; ölümcül, tahriş edici, deri duyarlılığı, mutajenik, kanserojen gibi gözlenebilir vede ölçülebilir etkilerine görede karakterize edilebilir. Yine pestisitlerin toksikolojik etkileri, etki ettikleri organ ya da sistemlere görede karakterize edilebilirler. Pestisitlerin insan üzerindeki toksikolojik etkilerini takip etmek için laboratuvar testlerinde kullanılan başlıca hayvanlar, fareler, sıçanlar, domuzlar, tavuklar, tavşanlar, köpeklerdir. Azda olsa maymun ve kedilerde kullanılmaktadır [26].

Hali hazırda dünyada tarım ilacı üreten yaklaşık 1000 adet şirket bulunmakta olup bunların %90' ı pestisit aktif maddesinde üretmektedir. Ancak bunların çoğu patent koruması kalkmış olan maddeleri imal etmekte olup, yeni sentez çalışmaları yapan firmaların sayısı 50 civarındadır. Bu firmalar her yıl yeni madde geliştirmek için binlerce sentez yapmaktadır. Şu anda yaklaşık 1500 civarında pestisit aktif maddesi mevcuttur. Kullanılan ilaçlara karşı hastalık ve zararlılarda oluşan direnci kırabilecek yeni maddelerin bulunması, insan ve çevre sağlığına daha az zararlı maddelerin geliştirilmesi, mevcut ilaçlardan daha ucuz ve kullanım kolaylığı olan geniş spektrumlu maddelerin geliştirilmesi amacıyla her yıl binlerce sentez yapılmaktadır. Bunlardan biyolojik, formülasyon, toksisite (ilaçların sıcakkanlılara olan toksisitesi, kalıntı ve tolerans konulması), zehirlenme belirtileri, ilk yardım ve tedavi yöntemleri, çevre ve yabani hayata olan etkileri ilgili testlerden sonra ancak 10.000 sentezden bir tanesi ruhsatlanabilmektedir.

Ülkemizde bu tür pestisit ürünlerin ruhsatlandırılmasında değerlendirme için istenilen bilgiler sırasıyla;

- Hukuki bilgiler,
- Ürünün formülasyonu,
- Ürünü spesifikasyonu,
- Ürünü aktif ve yardımcı maddelerinin spesifikasyonları,

- Stabilit  testleri,
- Toksikolojik bilgileri,
- Toksikolojik sınıflandırılması ile ilgili bilgiler,
- Toksikolojik sınıf işaretleri,
- Biyolojik etkinliği
- Biyolojik deneme raporları,
- Etiket düzenlenmesi ile ilgili bilgilerdir.

Toksikolojik bilgiler, toksikite deneylerinin 3 ayrı hayvanla yapılması ile elde edilir. Akut toksisitesi hakkında bilgiler, memelilere ağızdan, tenef s yoluyla, karın iği, deri altı(varsa), damar iği (varsa) olarak toplanmaktadır. Balık, kuş ve diğer türlere etkileri hakkında bilgileride içermektedir. Deney hayvanları üzerindeki dermal, oral birikimi, patolojik etkileri, üreme ve büyüme fonksiyonları, embriyolar üzerindeki etkileri, metabolizmaya etkileri, kanserojen etkileri, sinir sistemi üzerindeki etkileri kronik toksisitesi (tekrarlanan dozun) bilgilerini içermelidir. Ayrıca insanlara toksikitesi hakkında; absorpsiyon yolu ile, semptomlar, laboratuvar bulguları, deneme hayvanlarında saptanan toksikolojik değerleri ve insanlar için günlük alınabilir asgari emin miktarlar, gönüllüler üzerinde varsa yapılan denemeler, pestisite uzun süre maruz kalanlarda yapılan inceleme ve gözlemler, çocuklar için saptanmış akut ve kronik toksikite değerleri, daha önce karşılanmış vakalar, zehirlenmeler halinde yapılacak testler, çevreye toksik etkileri, çevrede kalıcılığı ve toksik etkileri, boş ambalajların, atık ve kullanılma süresi dolmuş pestisitlerin imha yöntemleri, kapalı yerlerde bulunabilecek azami mg/m³ cinsinden miktarı, zehirlenmede tedavi ve uygulamada alınacak tedbirler, hakkında bilgileri içermelidir. Pestisit in toksikolojik sınıflandırılması hakkında bilgilerde zorunludur. Sınıflandırma yapılırken ağız yoluyla akut LD₅₀ deyiminde test hayvanlarına ağız yolu ile bir defada verildiği zaman deneme hayvanlarının 50% sini öldüren doz ve test hayvanlarının vücut ağırlılığının her kilogramı için mg olarak ifade edilen doz ilacın etkili madde miktarı, Deri yoluyla akut LD₅₀ tabiri ile bir defada verildiği zaman deneme hayvanlarının 50% sini öldüren doz ve test hayvanlarının vücut ağırlılığının her kilogramı için mg olarak ifade edilen doz ilacın etkili madde miktarı ve yine Solunum yolu ile LD₅₀ deyimi deney hayvanlarının genellikle belirli bir sürede 50% sini öldüren

mg/lt hava olarak ifade edilen miktarı dikkate alınmalıdır. Sonuçlar, ürünün toksikolojik olarak aşırı, çok, orta, az zehirli ya da zehirsiz olarak sınıflandırılması yapılmalıdır. Pestisitlerin stabilite testleri, uzun süreli stabilite testleri ve hızlandırılmış stabilite testleri olarak iki ayrı şekilde yürütülmesi zorunluluktur. Uzun süreli stabilite testleri pestisit formülün yapısına ve preparat tipine bağlı olarak 4 ± 1 °C de 2 sene, 21 ± 1 °C de 55% bağıl nemde 2 sene, 31 ± 1 °C de 70% bağıl nemde 4 ay için preparatın son kullanma tarihi ve stabilitesi belirtilmelidir. Hızlandırılmış stabilite testleri 40 °C ile 80 °C sıcaklıklar arasında en az 4 ayrı sıcaklıkta en fazla 3 ayda aktif maddenin 10% nin parçalandığı ana kadar sürdürülerek stabilitesi belirlenmelidir [27].

2.5.Türkiye’de Pestisit Kullanımı

Türkiye de pestisit kullanımını gerçek anlamda ortaya koymak için, ülkedeki pestisit tüketim miktarlarının ve tüketilen pestisitlerin niteliklerinin üzerinde durulması gerekmektedir. 1979’dan 2002’ye kadar, etki ettikleri canlı gruplarına göre pestisitlerin tüketimleri Tablo2.7 de verilmiştir.

Tablo 2.7 Türkiye de yıllara göre pestisit tüketimi, (kg veya l) [28].

Pestisit Grubu	1979	1987	1994	1996	2002
İnsektisitler	2.287.658	3.303.446	2.064.991	3.027.380	2.250.898
Akaristler	203.107	240.360	192.279	223.857	296.809
Yağlar	1.594.526	2.147.106	2.147.106	2.871.160	2.428.238
Fumigant ve Nematisitler	315.665	322.227	530.738	1.076.661	1.559.489
Rodendisit ve Mollulisitler	5.600	2.124	2.509	3.268	1.794
Fungusitler	1.537.31	2.611.960	2.201.406	2.951.191	1.964.292

	5				
Herbisitler	2.451.97 7	3.495.044	3.902.588	3.643.971	3.697.397
TOPLAM	8.395.84 8	12.112.26 7	10.871.79 2	13.797.48 8	12.198.91 7

Tablo.2.7'den görüleceği üzere, 1979'da 8.395.848 kg veya L olan tüketim, 2002'de 12.198.917 kg veya L'ye ulaşmıştır. 22 yıllık sürede, ekonomik duruma, hastalık ve zararlıların epidemi yapmasına göre, tüketim bazı inişler ve çıkışlar göstermekle birlikte, toplam tüketimde %45,29'lık artış olmuştur. Bu da, ortalama yıllık %2.05'lik yıllık artışı göstermektedir.

Dünya pestisit tüketimindeki artış her ne kadar son yıllarda bir duraklama dönemine girdiyse de, 1983-1993 döneminde %3.4, 1993-1994'de ise %18,5'lik yıllık artış hızına ulaşmıştır. Dünya pestisit üretimini yıllık 3 milyon ton civarında olduğu, yıllık satış tutarının da 30 milyar Euro'ya ulaştığı görülür. Bu miktar içinde Türkiye'nin payı ancak %0.6 kadardır. Türkiye de tüketilen pestisitlerin yıllık satış tutarları 1990-2000 yılları arasında yaklaşık 200 milyon dolar ile 300 milyon dolar arasında değişmektedir.

Türkiye'de tüketilen pestisitlerin nitelikleri, sağlık, çevremiz, gibi kriterler açısından önem taşımaktadır. 1999-2002 yıllarındaki Türkiye'de en çok tüketilen insektisit ve bu insektisitlerin oral (ağızdan) LD₅₀ değerleri Tablo 2.8' de verilmiştir.

Tablo 2.8 1999-2002'de Türkiye'de tüketilen İnsektisitler [28].

İnsektisit	LD50 değeri, (mg/kg)	Yıllara göre insektisit tüketimindeki payları (%)			
		1999	2000	2001	2002
Methamidophos	13	19.35	17.24	12.99	4.52
Chlorpyrifos--ethyl	135	13.72	14.09	31.94	12.76
Parathion-methyl	9	10.95	12.97	9.81	10.96
Dichlorvos (DDVP)	25	7.72	10.22	8.91	8.08
Endosülfan	18	7.2	-	6.14	-
Carbaryl	307	-	5.8	-	-

Azinphos-methyl	5	-	-	-	7.08
TOPLAM		58.94	60.32	69.79	53.4

Tablo 2.8'den görüleceği üzere, 1999-2002 yılları arasında 7 etkili madde yıllara göre en çok tüketilen 5 insektisit arasına girmiştir. Bu insektisitlerden methamidophos, parathion-methyl, dichlorvos, endosülfan ve azinphos-methyl çok zehirli, chlorpyrifos-ethyl ve carbaryl ise zehirli pestisitler grubuna girmektedir. 1999-2002 döneminde Türkiye'de methamidophos en yoğun tüketilen insektisitlerden biridir. Methamidophos, chlorpyrifos-ethyl, parathion methyl, DDVP, endosülfan yeraltı suların bulaşma riski olan pestisitlerdendir. Parathion-methyl, DDVP ve Carbaryl ise soluduğumuz havayı kirletme potansiyelindedir. Ayrıca, parathion-methyl, ve DDVP'nin insanlarda kanser yapıcılık riski vardır. Chlorpyrifos-ethyl, parathion methyl endosülfan insanlarda endokrin (iç salgı bezleri) sistemini etkileyebilen bileşiklerdir. Methamidophos'un kromozomlar üzerinde etkisinin olabileceği de belirtilmektedir.

Tablo 2.9'da, 1999-2002'de Türkiye'de en yoğun kullanılmış beş fungusit ve bu fungusitlerin yıllara göre fungusit tüketimindeki payları verilmiştir.

Tablo 2.9 1999-2002 yıllarında en yoğun tüketilmiş fungusitler [28].

Fungusit	Yıllara göre fungusit tüketimindeki payları (%)			
	1999	2000	2001	2002
Bakır tuzları	31.05	34.96	26.89	25.85
Mancozeb	18.31	13.89	14.37	14.53
Elementer Kükürt	9.42	-	11.63	8.39
Propineb	7.71	7.35	6.60	8.54
Thiram	4.92	4.66	-	5.58
Maneb	-	6.45	-	-
Bronopol	-	-	6.24	-
TOPLAM	71.41	67.31	65.73	62.89

Tablo 2.9' dan görüldüğü üzere, 1999-2002 periyodunda 7 etkili madde yıllara göre en yoğun kullanılan fungusitleri oluşturmuştur. Fungusitlerin kronik toksisiteleri önemlidir. 7 fungusitten 4'ü, mancozeb, propineb, thiram ve maneb dithiocarbamate grubu üyesidirler. Sağlık ve çevre açısından ciddi riskler taşımaktadırlar. Mancozeb, maneb, ve propineb insanlarda kanser yapıcılık açısından risk taşımaktadırlar. Mancozeb, maneb ve thiram insanlarda endokrin sistemine de etkilidir, thiramın ise sinir sistemine etkisi vardır ve teratojenik (doğum kusuru oluşturma) riski olan bir fungusittir. Dithiocarbamate hem havayı hem yeraltı sularını kirletme riski yüksektir

1999-2002 yıllarında en yoğun kullanılan 5 herbisit ve herbisit tüketimindeki payları Tablo 2.10'da özetlenmiştir.

Tablo 2.10 1999-2002 yıllarında Türkiye'de en yoğun kullanılan herbisitler [28].

Herbisit	Yıllara göre herbisit tüketimindeki payları (%)			
	1999	2000	2001	2002
2,4-D	45.28	44.34	47.49	33.62
Trifluralin	27.02	27.86	20.21	24.6
Molinate	7.1	6.44	3.69	3.5
Propanil	4.54	3.62	-	-
Glyhposate isopropylamin	4.1	6.94	9.08	7.57
Chloridazon	-	-	5.38	-
Metalochlor	-	-	-	5.1
TOPLAM	88.04	89.2	85.85	74.39

Herbisitlerde fungusitler gibi, genelde akut toksisitelerine oranla kronik toksisiteleri önemli bileşiklerdir. Herbisitler için olduğu gibi, tüm pestisitler içinde de ülkemizde en yoğun tüketilen etkili maddelerden biri 2,4-D'dir. Bu etkili maddenin sentezleme aşamasında dioksinlerle bulaşabilme tehlikesi vardır. Bilindiği gibi dioksinler hem çok zehirli, hem de kanser yapıcılık riski mevcuttur. Bu nedenle ABD 2,4-D'li preparatların dioksinlerden arındırılması şartını getirmiştir. Yoğun tüketilen bir herbisitte trifluralinin kanser yapıcılık

riski vardır. Molinate üreme toksisitesine, propanil ise dalakta olumsuz etkilere yol açmaktadır. 2,4-D, trifluralin tehlikeli birer hava kirleticidir.

Türkiye’de tüketilen pestisitlerden özellikle insektisitler, nematesit ve fumigantlar üzerinde önemle durulması ve değerlendirilmesi gerekmektedir. Bilindiği gibi, oral LD50 değeri 50mg/kg’a ve deriden (dermal) LD50 değeri ise 200 mg/kg’a kadar olanlar akut zehirliliği yüksek pestisitler olarak bilinmektedirler. Böyle zehirliliği yüksek pestisitlerin ülkemizde tüketimleri 2002 yılı verilerine göre Tablo 2.11’de verilmiştir.

Tablo 2.11 Zehirliliği Yüksek Pestisitlerin Türkiye’deki 2002 Yılı Tüketimleri [28].

Pestisit	Akut Oral LD ₅₀ değeri (mg/kg)	Tüketimleri (kg veya L)
Azinphos-methyl	5	159.441
Cadusafos	37	3.415
Carbofuran	8	13.952
Dichlorvos (DDVP)	25	182.044
Dimethoate	(Dermal) 150	96.909
Dinitrocresol (DNOC)	20	60.646
Endosülfan	18	144.238
Ethoprophos	(Dermal) 26	25.405
Fenamiphos	8	32.493
Methamidophos	13	326.832
Methidathion	25	99.302
Methiocarb	15	2.776
Methomyl	17	9.925
Methyl-bromide	(Dermal) 15	261.449
Monocrotophos	8	47.823
Oxydemeton-methyl	(Dermal) 100	6.678
Oxamyl	5	10.204
Parathion-methyl	9	246.828
TOPLAM		1.730.360
Insektisit, nematisit ve fumigant tüketimindeki payı		% 45,41
Pestisit tüketimindeki payı		% 14,18

Tablo 2.11’den görüleceği üzere, ülkemizde 2002 yılında tüketilen insektisit, nematisit ve fumigantların yarıya yakını, tüm pestisitlerin ise % 14.18’ini çok zehirli etkili maddeler oluşturmaktadır. Söz konusu pestisitlerden DDVP, DNOC, endosülfan, methyl-bromide, ve parathion-methyl, tehlikeli hava kirleticilerdir. Soluduğumuz havayı kirlletme potansiyeli olan bu 5 pestisit Tablo 2.11’de yer alan 18 pestisitin tüketiminin yarısından fazlasına

sahiptirler. Ayrıca endosülfan, methamidophos, methyl-bromide ve parathion-methyl yeraltı sularını kirletebilmektedirler [28].

2002 yılı sonuna kadar yasaklanmış ya da kısıtlanmış ve AB’de ruhsatı geri çekilmiş pestisitlerden Türkiye’de kullanılanların 2002 yılı tüketimleri Tablo 2.12’de özetlenmiştir.

Tablo 2.12. ABD ve AB’ de Yasaklanmış, Kısıtlanmış ya da Geri Çekilmiş Pestisitler ile Bunların 2002 Yılında Türkiye’ deki Tüketimleri [28].

Pestisit	ABD’ de kullanımı	AB’ de kullanımı	Türkiye’ de tüketimi (kg veya L)
Atrazin	Kısıtlanmıştır	-	73.376
Benomyl	-	Geri çekilmiş	10.081
Biphenthrin	Kısıtlanmıştır	-	425
Carbofuran	Kısıtlanmıştır	-	13.954
DNOC	Yasaklanmıştır	Geri çekilmiş	60.646
Fenvalerate	-	Geri çekilmiş	1.792
Methamidophos	Kısıtlanmıştır	-	326.832
Monocrotophos	Yasaklanmıştır	-	47823
Oxydemeton-methyl	Kısıtlanmıştır	-	7.871
Parathion-methyl	Kısıtlanmıştır	-	246.828
Phorate	Kısıtlanmıştır	-	408
TOPLAM			790.036
Tüm pestisit tüketimindeki payı			%6,47

Tablo 2.12’ de özetlendiği gibi, ABD’ de veya AB’ de kullanımı yasaklanmış, kısıtlanmış ya da geri çekilmiş pestisitlerin, 2002 yılı tüketimi temel alındığında, ülkemiz pestisit tüketimindeki paylarının %6.47 olduğu görülmektedir. Yine ülkemizde ruhsatlı pestisitlerden acephatein, aldicarbin, metalaxylin ve parathion-methylin AB’deki kullanımları 2003’de durdurulmuştur.

EPA tarafından bazı pestisitler düşük riskli ya da çevre dostu olarak nitelendirilmektedir. Böyle etkili maddelerin ruhsatlandırılması daha hızlı yapılmakta ve kullanımları desteklenmektedir. EPA’ ya göre düşük riskli ya da çevre dostu pestisitlerde bulunması gerekli kriterler şöyle özetlenebilir; insan sağlığına düşük etki, hedef dışı organizmalara düşük zehirlilik, yeraltı sularını kirlleme potansiyelinin düşüklüğü, uygulama dozunun daha düşük olması, zararlı organizmalarda dayanıklılık potansiyelinin düşüklüğü, entegre zararlı

yönetimi (IPM)' ne uygun olması. Bu kriterlere göre düşük riskli pestisitlerden ülkemizde ruhsatlı olanların 2002 yılı tüketimleri Tablo 2.13.' de verilmiştir.

Tablo 2.13. Düşük Riskli ya da Çevre Dostu Pestisitlerden Ülkemizde Ruhsatlı Olanların 2002 Yılı Tüketimleri [28].

Pestisit	Türkiye' de tüketimi (kg veya L)
Acetamiprid	14.012
Azoxystrobin	856
Cyprodinil	2.998
Fenhexamid	3.390
Glyphosate*	491.663
Hymexazole	2.518
Imazamox	289
Indoxacarb	1.139
Lambda cyhalothrin	2.264
Mefenoxam (Metalaxyl M)	1.542
Pymethrozine	5.711
Spinosad	927
Thiamethoxam	13.479
Trifloxystrobin	2.861
TOPLAM	543.649
Pestisit tüketimindeki payı	% 4,45

Tablo 2.11. görüldüğü gibi, 2002 pestisit kullanımına göre, Türkiye' de tüketilen etkili maddelerin ancak %4.45' i düşük riskli ya da çevre dostu pestisitlerdir [28].

Tablo 2.14. İnsan Sağlığı ve Çevre Açısından Sakıncalı Bazı Pestisitler ve Tüketimleri [11]

Pestisit	Oral LD50 değeri mg/kg	Tüketim kg veya L
Methamidophos	13	326.832
Monocrotophos	8	47.823
Parathion-methyl	9	246.828
Fenamiphos	8	32.493
Methyl bromide	15 (Dermal)	261.449

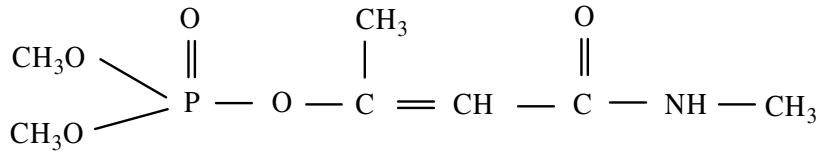
Paraquat	150-256 (Dermal)	18.344
TOPLAM		933.769

Tablo 2.13.' deki pestisitlerden methamidophos, monocrotophos ve parathion-methyl FAO'nun en zararlı kimyasallar listesinde yer almaktadır.

2.6. Monocrotophos Hakkında Genel Bilgiler

2.6.1. Monocrotophosun Kimyasal Yapısı

- Monocrotophosun Açık Formülü



Şekil 2.3 Monocrotophos (MCP) Açık Formülü

- Kapalı formülü : C₇H₁₄NO₅P
- Kimyasal Tipi : Organik fosforlu
- CAS Kimyasal adlandırmaları;
 - (E)-dimethyl-1-methyl-3-(methyldamino)-3-oxo-1-propenyl-phosphate (9C1)
 - dimethyl phosphate ester with (E)-3-hydroxy-N-methylcrotonamide (8 C1)
- CAS Kayıt Numarası: 6923-22-4
- IUPAC adlandırmaları;
 - Dimethyl (E)-1-methyl-2-(methyl-carbamoyl) vinyl phosphate
 - 3-(dimethoxyphosphoryl-oxy) -N-methylisocrotonamide [30].

2.6.2. Monocrotophosun Ticari İsimleri

Apadrin

Azodrin
 Crotos
 Nuvacron
 Pillardrin
 Pilantdrin
 Bilobran
 Monocil 40
 Crisodrin [30,31]

2.6.3. Monocrotophosun Fiziksel Özellikleri

Saf monocrotophos renksiz, higroskopik kristal formdadır. Suda, asetonda, ve alifatik alkollerde oldukça çözünürken, mineral yağlarda çok az çözünürdür. Teknik monocrotophos ise en az %75 saflıkta (safsızlık trimethyl phosphate [11]) 20°C'de kırmızımsı koyu kahverengi yarı katı kristal şeklindedir. Hafif ster kokusuna sahiptir [30,31].

- Molekül Ağırlığı: 223.2 g/mol dür.
- Erime Noktası: Saf halde :54-55°C
Teknik madde : 25-35°C
- Kaynama Noktası: Saf halde : 125 °C/0.0005 mmHg
- Çözünürlük (20°C): 1 kg/1 L su; 700 g/kg aseton; 800 g/kg diklorometan; 1 kg/kg metanol; 250 g/kg oktan-1-ol; 60 g/kg toluen, .
- Reaktivlik: 20°C'de hidroliz olur. Sulu çözeltilerinde yarı ömrü; pH 5 te 96 gün, pH 7 de 66 gün, pH 9 da 17 gündür. 38 °C'nin üzerinde bileşenlerine ayrışır (dekompoze). Kısa zincirli alkollerde kararlı değildir. Demir, çelik, paslanmaz çelik ve pirinç için aşındırıcıdır,
- Sıvı çözeltilerinde yarı ömrü;
pH 5'te: 96 gün
pH 7'de: 66 gün
pH 9'da: 16 gün
- Kısa zincirli alkol ve glikollerde kararsızdır. Cam yada polietilen ambalajlarda kararlıdır.

- Paslanmaz elikler, demir, elik drumlar, pirinç için koroziiftir [30,31].

2.6.4. Monocrotophosun Kullanım Alanları

Monocrotophos geniş spektrumlu, hızlı etki eden, sistemik ve kontak etkiye sahip insektisit ve akarisitir.

Pamukta; bitki tahta kuruları, emici böcekler, iek thrips için, Antep fıstığında; sıralı zenk antepfıstığı i kurdu, fıstık karagzkurdu, fıstık gzkurdu için, Zeytinde ; zeytin sineği, zeytin güvesi için, Bağda; maymuncuk için, Mercimekte; apion için, Ayieğinde; ayir tirtili için, Hububatta; Ekin güvesi için kullanılır [30].

Monocrotophosun 200, 400 ve 600 g aktif madde/L konsantre; 400, 500 ve 600 g aktif madde/L suda çözünen konsantre; 250 g aktif madde/L ULV (ok düşük hacimli sıvı) olmak üzere çeşitli formülasyonları vardır. Monocrotophos ayrıca diğer pestisitlerle karıştırılarak kullanılmaktadır [30].

2.6.5. Monocrotophosun Toksikolojik zellikleri

Akut toksisitesi, MCP deriyle ve gözle temas ettiğinde tahriş edici değildir. Deri içine geçerek sinir iletimi için zorunlu enzim olan asetil kolinesterazi i inhibe ederek sinir sistemini etkiler. Test hayvanlarının yarısını öldüren dozu erkek sıçanlar için; LD₅₀ değeri 17-18 mg/kg, dişi sıçanlar için 20 mg/kg'dır. Dermal (deriden) maruziyette LD₅₀ değeri erkek sıçanlar için 126 mg/kg, dişi sıçanlar için 112 mg/kg, ve tavşanlar için 354 mg/kg'dır. Test hayvanlarının yarısının öldüğü havadaki konsantrasyonu 0.8 mg/L havadır. Kronik toksisitesi hakkında bir veri yoktur. Zayıfta olsa mutajeniktir. Yutulma ve solunmasıyla vücuda alındığında ürolojik olarak 24 saat içinde %65'i atılabilir. Vücutta kalıcı değildir. Farelerde ceninlere yapılan testlerde, belirli dozlarda verildiğinde ceninin boyunun ve kilosunun averaj değerlerden daha düşük olduğu gözlenmiştir. Yutma, soluma ve cilde absorbe olması sonucu insanda adalelerde zayıflık, halsizlik, görmede bozukluk, bulantı, aşırı terleme, kusma, ağrı, göz bebeklerinde küçülme görülmektedir. Aşırı

solunduğunda solunum sistemini ciddi anlamada etkileyebilir ve ölümcül risk teşekkül edebilir. Tekrarlayan maruziyetlerde günbegün artan bir zehirlenmeye sebebiyet verebilir [11,31].

2.6.6. Monocrotophosun Çevresel Karakteristikleri

2.6.6. 1. Çevresel Direnci

Monocrotophosun çevresel direnci düşüktür. Biyolojik olarak parçalanabildiğinden toprakta birikmez. Yarılanma süresi güneş ışığında toprakta 7 günden azdır. Bitki yapraklarında yarılanma süresi 1.3 ile 3.4 gündür. Yüzey suları için henüz mevcut bir bilgi yoktur: [31].

2.6.6. 2. Ekotoksitesitesi

- Balıklar için kısmen toksiktir. LC_{50} 48 saat 7 mg/L'dir.
- Kabuklular için uzun süre maruz kaldıklarında üremelerine zarar vermektedir.
- Kuşlarda Akut oral LD_{50} 0.76-6.7 mg/kg arasındadır. Kuşlar için oldukça toksiktir. Ayrıca kalıntı içeren pestleri yiyen kuşlarda öldürücü etkisi vardır.
- Arılarda çok zehirlidir. LD_{50} 28-33 μ g/arı 'dır.
- Memeli hayvanlar içinde zehirleyicidir [11,31].

3. ELEKTROKİMYASAL ARITIM PROSESLERİ

Günümüzde birçok ülkede, aşırı miktarda atık pestisit birikimi 40 yıldan beridir olmaktadır ve yeni ürünler sürekli olarak ilave olmaktadır. FAO geliştirmekte olan ülkelerde bilinen yaklaşık 400.000 – 500.000 ton arası atık pestisit stoklarının olduğunu tespit etmiştir. Birçok faktör pestisitlerin atık olarak birikmesinde etkilidir. Bunların başlıca olanları, mevcut pestisit türlerinin zararlı ekilerinden dolayı kimi ülkelerde yasaklanması ya da yetersiz depolama, son kullanma tarihlerinin geçmesi, ihtiyaç fazlası alım gibi nedenlerden elde ki stokların atıl duruma düşmesine ve atık pestisit miktarının artmasına neden olmaktadır.

Atık pestisitlerin bertarafı, formülasyonlarındaki aktif maddelerin kimyasal yapılarından ve istenmeyen ürünlerin fazlalığından ciddi problemler doğurmaktadır. Kullanılamamalarına rağmen halen yapılarında toksik maddeler mevcut olması önemli bir problemdir. Atık pestisitlerin bertaraf maliyeti yaklaşık 3-5 USD / Kg ya da L' dir. Fiyat bölgeye göre, atığın türüne göre ve parçalanması için kullanılan metoda göre değişmektedir. Küresel çerçevede belirlenen 250.000 ton aktif atık pestisitinin parçalanması için gereken toplam maliyet yaklaşık 1.250.000.000 USD'dır [38].

Organofosforlu insektisitler pest kontrol kimyasallarında en çok kullanılan pestisit gruplarıdır. Monochrotophos EPA tarafından çok zehirli olarak sınıflandırılmaktadır.(Exttoxnet, Pesticide Information Profile).

Günümüzde atık pestisitlerin bertarafı pahalı ve uygulanması zor olan yüksek sıcaklıklarda yakma fırınlarında yapılmaktadır. Bununla beraber geliştirmekte olan ülkelerde gelişmiş yakma fırınlarının olmaması ve tehlikeli atıkların bu tür fırınlarda yanarak bertarafı zehirli ve kalıcı olan yan poliklorlu dibenzodioksinler ve poliklorlu dibenzofuranların atmosfere salınımına neden olabilmekte ve çevre ve insan sağlığı açısından ciddi risk oluşturabilmektedir [39-40].

Dünya Sağlık Örgütüne göre, pestisitlerin bertarafı için yüksek sıcaklıkta fırınlarda yakma, kimyasal şartlandırma, toprağa gömme gibi birçok metod mevcuttur. Fakat bu sadece atık problemin giderilmesine değil başka

bir formda kalmasına neden olmaktadır. Bu bağlamda, pestisit bertarafı için çevre dostu, temiz yöntemlerin geliştirilmesi kaçınılmazdır [41].

Son zamanlarda, elektrokimyasal yöntemlerin kullanımı kalıcı toksik atıkların şartlandırılmasında ilgi odağı haline gelmektedir. Pestisitler gibi organik toksik atıkların şartlandırılmasında anodik oksidasyon gibi hidroksil radikali üreten elektrokimyasal yöntemler başarıyla uygulanmaktadır. Bu metotlar çevre dostu ve yeni toksik madde üretmeyen problemi tamamen çözebilen proseslerdir. Sadece pestisitlerin arıtımında değil, ayrıca tekstil atıklarında, yağ emülsiyonlarında, tabakhane atıklarında, evsel atıklarda, renk giderimi prosesleri gibi birçok alanda başarıyla uygulanmaktadır [39].

1990'dan beri, elektrokimyasal yöntemler organik maddelerin giderimi için çalışmalarda kullanılmaktadır. Elektrokimyasal yöntemlerin avantajları çeşitlilik göstermektedir. Katalist ya da elektrotlar hareketsizdir, akım, potansiyel gibi parametreler ayarlanabilerek sistemin ekonomik çalışması sağlanabilmektedir, akış sistemlerine kolayca montaj edilebilirler, en önemlisi pestisit arıtımı ve bertarafı için ekonomiktirler ve küçük ölçekteki tipleri mobil olabilmektedirler.

Son zamanlarda organofosforlu pestisitlerden; methyl-parathion, phosalone, azinphos-methyl, methidathion, Demeton-S-methyl, metamidophos, fenthion, Diazion'un tuz elektrolit içeren sulu çözeltilerinden Ti/Pt anotlar kullanılarak elektrokimyasal oksidasyonla giderimleri çalışılmıştır. Bu çalışmaların sonucunda, iyi verim gözlenmiştir ve elektrokimyasal yöntemlerin atık pestisitlerin gideriminde önemli bir arıtım adımı olabileceği gözlenmiştir [41].

Su şartlandırma ve arıtımında elektriği kullanma fikri ilk olarak 1889 da İngilterede sunulmuştur. Alüminyum ve demir elektrotlarla elektrokoagülasyon prosesi 1909 yılında Birleşik Devletler'de patent altına alınmıştır. Birleşik Devletler'de, 1946 yılında elektrokoagülasyon prosesi geniş ölçekte uygulanmıştır. Çok yüksek yatırım maliyetleri ve pahalı elektrik kullanımı, pahalı elektrokimyasal su ya da atıksu arıtım teknolojileri gerektirdiğinden, dünyada geniş uygulamalar bulamamıştır. İçme suları standartlarının önem kazanması ve atıksu deşarjı yasal düzenlemelerindeki limit değerlerin süregelen şekilde düşürülmesi son 20 yılda dünyada elektrokimyasal teknolojileri ilgi odağı haline getirmiştir. Odaklanan konuların

başında, metal gerikazanım prosesleri, içme sularının, işletme sularının şartlandırılması, deri, elektrokaplama, tekstil, yağ ve yağ emülsiyon vb. gibi proseslerdir. Günümüzde, elektrokimyasal teknolojiler diğer arıtım teknolojileri ile sadece fiyat yönünden değil aynı zamanda verim yönü ilede karşılaştırılmaktadır. Bazı durumlar için, elektrokimyasal teknolojiler kalıcı kirlilikler içeren atıksuların arıtımında zorunlu bir adım olabilmektedir [32].

3.1. Elektrokimyasal Proseslerin Esasları

Elektrokimya; elektrosentez, metal ve malzeme işlemleri, elektriksel güç depolama ve dönüştürme, arıtma ve geri dönüşüm, korozyon, sensörler ve izleme gibi geniş oldukça geniş kullanım alanları olan bir konudur.

Elektrokimyanın Uygulama Alanları;

1. Elektrosentez:

- İnorganik kimyasallar
- Organik kimyasallar
- Metaller ve alaşımları
- Yarıiletkenler
- İletken polimerler
- Kompozitler

2. Metal ve malzeme işlemleri:

- Elektrokimyasal makineleme
- Elektroşekillendirme
- Asitle metal şekillendirme
- Asitle yarıiletkenlerin şekillendirilmesi
- Elektroforetik boyama
- Elektrokaplama ve anotlaştırma

3. Elektriksel güç depolama ve dönüştürme:

- Yakıt hücreleri
- Depolama pilleri
- Redoks pilleri
- Güneş hücreleri

4. Arıtma ve geri dönüşüm:

- Metal iyon giderimi
- İnorganik ve organik kirleticilerin giderimi
- Su saflaştırma
- Redoks ve diğer kimyasalların dönüşümü
- Gaz arıtımı
- Tuz
- Elektroflotasyon ve elektrokoagülasyon

5. Sensörler ve izleme:

- İyon seçici elektrotlar
- Polarografi
- Elektrokimyasal analiz
- Biyomedikal uygulamaları

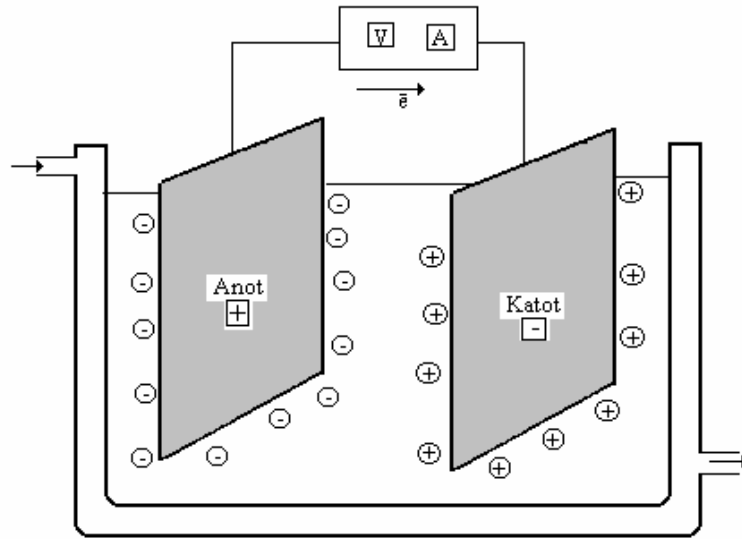
6. Korozyon:

- Koruma
- Önleme
- İzleme
- Kontrol

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrolitten göç eden iyonik bileşiklerin anotta ve katotta yükseltgendiği veya indirgendiği heterojen iyon transferi tepkimeleridir. Anot veya katotta genellikle metal, karbon veya yarı bir iletken elektrot kullanılır. Bir elektroliz hücresinin şematik olarak görünüşü Şekil.3.1’de, anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar Tablo 3.1’de verilmiştir. Bir elektroliz işleminin gerçekleşebilmesi için; anot ve katot arasında bir bağlantı ve elektrolit çözeltisi içerisinde belli bir iletkenlik (anyon ve katyonlar) olması gerekir [42].

Tablo 3.1. Elektrokimyasal Yükseltgenme ve İndirgenme Reaksiyonları

Anot reaksiyonları	Katot reaksiyonları
•Anot elektron verir •Anotta yükseltgenme •Anodik çözünme ($\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$) •Anyonlar anotta toplanır •Anolit bölge oluşur •Anotta oksijen.....: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ •Klor var ise anotta klor.....: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow$	•Katot elektron alır •Katotta indirgenme •Katodik birikme ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$) •Kasyonlar katotta toplanır •Katolit bölge oluşur •Katotta hidrojen.....: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ •Gazın indirgenmesi.....: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$



Şekil 3.1. Elektrokimyasal Hücresinin Şematik Görünüşü

Elektrokimyasal prosesleri çevresel kirlilik problemlerini önlemede ve çözmede ön plana çıkaran esas kriterler [43]:

Çok Yönlülük: Elektrokimyasal prosesler birçok çevre probleminin çözümünde doğrudan veya dolaylı olarak kullanılabilir. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme sonucu, çözeltilerin derişiklendirilmesi veya seyreltilmesi yani faz ayırmaları gerçekleştirilir.

Sonuç olarak birçok kirleticinin ve maddenin çok düşük konsantrasyonlara kadar bile ayrılması sağlanabilmektedir.

Enerji Verimliliği: Elektrokimyasal prosesler klasik proseslere göre daha düşük sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadırlar (termal yanma gibi). Düşük elektriksel akım dağılımları, voltaj düşmeleri ve yan reaksiyonlardan dolayı güç kayıplarını minimize etmek için uygun elektrot ve hücre tasarımları ile enerji verimleri artırılabilir. Böylece klasik sistemlere göre daha az enerji tüketiminin çalışabilmesi mümkündür.

Otomasyon Kabiliyeti: Elektrokimyasal proseslerde elektriksel değişkenler (voltaj ve akım gibi) genellikle veri elde etmeyi kolaylaştırma, sistemin değişkenlerinin proses kontrolü ve otomasyonu için uygun özelliktedir.

Çevre Uyumu: Elektrokimyasal prosesler de ana reaktif elektrot olup, temiz bir reaktiftir. Proseste genellikle çok fazla ilave reaktifler gerekmemektedir. İlave olarak bu proseslerin birçoğunun yüksek seçicilik özelliğinden dolayı ikincil ürünlerin oluşumu gözlenmemektedir.

Maliyet Tesirliği: Elektrokimyasal ekipmanların üretimi, işletilmesi ve kontrolünün tasarlanması basit ve ucuzdur. Birçok ekipmana göre daha az alan kaplamaktadırlar [43].

Elektrokimyasal teknolojiler daha temiz bir çevre anlayışıyla son 20 yılda çevresel elektrokimya teknolojilerine odaklanmaktadır. Çevresel elektrokimya çevresel kirlilikleri minimize etmek ve önlemek için gazlardan, sıvılardan ve topraktan kirliliklerin giderimi için kullanılan elektrokimyasal teknikleri ya da yöntemleri içermektedir. Özellikle, kirliliklerin atmosfere emisyonunu, sulara deşarjını ve katı kirliliklerinin sahalara bertarafını minimize etmek için kullanılmaktadırlar. Özellikle ağır metallerin sıvılardan arıtılmasında kullanılmaktadırlar. Ağır metaller çok toksik ve çevreye ciddi zararları olan maddelerdir. Metallerin geri kazanımı proseslerindede kullanılmaktadırlar. Organik ve inorganik maddelerin giderimindede etkin proseslerdir [44].

3.1.1. Faraday Kanunu ve Akım Verimi

Elektrokimyasal proseslerde kullanılan temel kanun Faraday Kanunu ve akım verimliliği eşitlikleridir. Bir elektrokimyasal hücrede, t (saniye) zaman aralığında, I (Amper) akım şiddetinde, geçen yük miktarı, q aşağıdaki eşitlikle (3.1) verilmiştir;

$$q = \int Idt \quad (3.1)$$

Bir elektrokimyasal hücrede katotta oluşan reaksiyon sonucu yüzeyde depozit olan metal miktarı (mol cinsinden) elektrolizin Faraday yasasından (3.2) hesaplanabilir;

$$m = \frac{q}{nF} = \frac{It}{nF} \quad (3.2)$$

F : Faraday sabiti = 96485 C mol^{-1}

n = Çözünen metalin tesir eşitliği

Her bir elektrottaki prosesler sık sık birden fazla reaksiyon olur ve buda elektrokimyasal sistemlerin performansının ölçülmesi için önemli bir kriter olan akım verimi kavramını doğurur. Akım verimi geçen yüke bağlı bir prosesin sonucudur ve aşağıdaki gibi (3.3) hesaplanabilir;

$$CE = \frac{q_p}{q_T} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte;

q_p = oluşan üründe harcanan yük miktarı, Coulombs

q_T = Toplam harcanan yük, Coulombs

Deneyssel olarak, akım verimi oluşan ürünün miktarının ölçümünden elde edilir, ya da tüketilen reaktantın (m_{act}) ve teorik miktarından (m) aşağıdaki denklemden elde edilir (3.4);

$$CE = \frac{m_{act}}{m} \quad (3.4)$$

Faraday Yasası denkleminde yerine koyarsak;

$$CE = \frac{m_{act} n F}{q} \quad (3.5)$$

Bir elektrottaki toplam akım I_j her bir reaksiyonun akımlarının toplamına (3.6) eşittir;

$$I = \sum I_j \quad (3.6)$$

Hehangi bir andaki Akım Verimi akım cinsinden;

$$CE = \frac{I_j}{I} \quad (3.7)$$

şeklinde ifade edilir.

Bir elektrokimyasal reaktörün üretim kapasitesi direkt olarak uygulanan akım yoğunluğu ile ilgilidir ve;

$$Kapasite = \frac{jCE}{Nf} \quad molm^{-2}s^{-1} \quad (3.8)$$

j = Akım yoğunluğu (A/m^2),

Bir elektrokimyasal reaktörün Elektriksel Enerji Tüketimi reaksiyonların termodinamiği, elektrokimyasal kinetikler ve hücre tasarımı ile belirlenir. Enerji tüketimi aşağıdaki ifadeden (3.9) hesaplanır;

$$EnerjiTüketimi = \frac{nFE_{cell}}{3600M} \cdot (CE) \quad \frac{kWh}{kg} \quad (3.9)$$

E_{cell} = Hücre Voltajı (Volt),

M = Mol Kütlesi (kg/mol).

Spesifik enerji tüketimi, yani enerjinin ürün kütlesine oranı uygulamadaki en düşük hücre voltajı ile ve akım veriminin mümkün olduğu kadar 1'e yakınlştırılarak işletilmesi ile minimize edilir.

3.1.2. Elektrokimyasal Reaktörler

Elektrokimyasal reaktörler elektrokimyasal hücrelerin mühendislik versiyonudur. Elektrokimyanın endüstriyel uygulamaları başlıca mühendislik dizaynına ve etkin reaktör tasarımı uygulamaların bağlıdır. Elektrokimyasal reaktörler elektriksel ve hidrolik olarak uygun şekilde birbirine bağlı birçok

hücrelerden oluşabilmektedirler. Elektrokimyasal reaktör tasarımı dikkat edilmesi gereken en önemli aktörler:

1. Üretebilirlik,
2. Enerji gereklilikleri ve hücre voltajı
3. Sıcaklık kontrolü,
4. Hidrodinamik ve kütle transportu,
5. Reaktörün işletme faktörleri,
6. Elektrot, membran ve diğer materyallerdir.

Elektrokimyasal reaktör tasarımı önemli bir özellik reaktörün iki farklı bölümünde ki iki farklı elektrotta olan 2 ayrı reaksiyon olduğu gerçeğidir. Elektrokimyasal reaktörün performansı özellikle üretim kapasitesine ve enerji tüketimine bağlıdır. Elektrokimyasal reaktörün üretim kapasitesi direkt olarak uygulanan akım yoğunluğuna bağlıdır (3.8). Üretim kapasitesi direkt olarak prosesin efektif akım yoğunluğu ve elektrot alanının birim hacime oranıyla doğru orantılıdır. Akım yoğunluğunun etkinliği reaksiyon seçiciliği ve verimi gibi birkaç faktör ile ilgilidir. Akım yoğunluğundaki bir artış, reaktörün voltajını arttıracığından enerji tüketiminde bir artışa neden olacaktır. Genel olarak, akım yoğunluğu değerleri, elektrodun yüzeyel alanına ve reaksiyon maddesinin konsantrasyonuna bağlı olarak yaklaşık 10-10.000 A/m² arasında değişmektedir.

Elektrot yüzeyinde bir elektrokimyasal proseste 3 ardışık mekanizma olmaktadır.

- Reaktantın yüzeye kütle taşınımı,
- Elektrokimyasal transformasyon,
- Yüzeyden ürünlerin kütle taşınımı.

Genellikle, elektron transferinin kinetiği ve reaktantın kütle taşınımı reaksiyonun hızını belirler. Elektrotun polarizasyonunda artış ile, yani akım yoğunluğu artışı ile, elektrot reaktantın birikim olacağı yer olacak ve kütle taşınım oranını frenleyecek ve sınırlandıracak ve dolayısıyla reaksiyon hızını sınırlandıracaktır [33].

3.1.3. Elektrot Malzemeleri

Elektrokimyasal proseslerin özlü bir konusu ise elektrotlar için uygun malzemelerin seçimidir. Karşılıklı elektrotların malzemeleri birbirinden bağımsız olarak rastgele seçilemez, hücre kimyasının çekimlerinin hesaba katmak çok önemlidir. Organik çözücüler, sıcaklık ve pH, elektrolit gibi geniş elektroliz şartlarında elektrot malzemenin uygunluğu hakkında geniş bilgiler mevcuttur. Özetlemek gerekirse, kimyasal uygunluk ve mühendislik uygunluğu olarak 2 ana başlık altında toplanabilir. Elektrot malzemesi seçimindeki kriterler:

- Uygun elektrokatalitik ve elektrokimyasal özellikler,
- Kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık,
- Fiziksel ve termal kararlılık,
- Uygun fiziksel form ve fabrikasyon,
- İyi elektrik iletkenliği,
- Düşük-aşırı voltaj,
- Çevresel uygunluk (kirlilik üretmeyen),
- Düşük maliyettir.

Katotta Hidrojen gazı oluşumunda kullanılan elektrot malzeme tipleri; çelik, Nikel, Nikel kaplamalardır. Katotta Oksijen gazı redüksiyonunda; elektrokatalistler ya da Teflon yüklü yüksek karbon alanında dağılmış Platin'dir. Diğer reaksiyonlar için, Civa, Kurşun, Kadmiyum alaşımları gibi yüksek H_2 oluşturan metaller, kurşun/antimon, nikel, gümüş, bakır, paslanmaz çelik, nikel-molibdenyum-demir ya da nikel-molibdenyum-krom alaşımları, grafit, diğer karbonlar, Ti_4O_7 ve Ti_5O_9 gibi iletken seramikler, elektrohijrojenasyon için Pt/Pt, Pt/C gibi birçok metal ve alaşımları kullanılmaktadır. Anotta O_2 oluşumunda; Titanyum kaplı IrO_2 , Titanyum ya da karbon üzerinde PbO_2 , Pb, çelik, Ni'dir.

Klorür oluşumunda (Cl_2); Titanyum (DSA) üzerinde RuO_2 kaplı, Co_3O_4 ve PdO_2 ve grafit elektrotlar kullanılmaktadır.

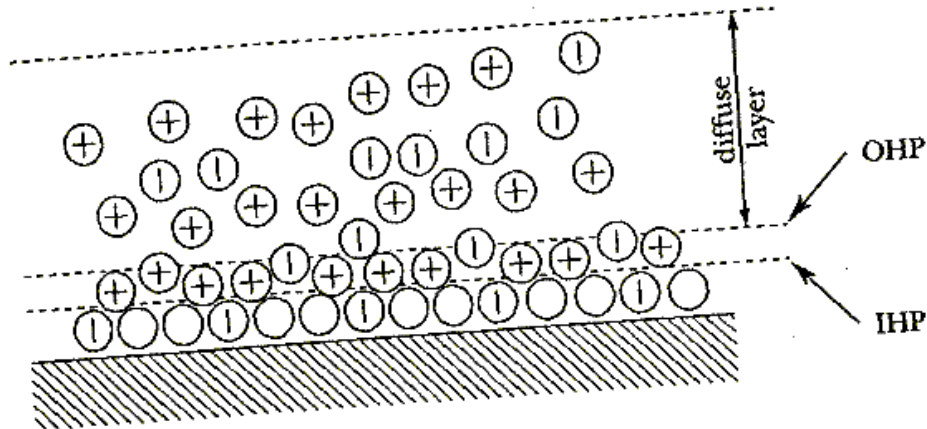
Diğer reaksiyonlar; Pt, Pt/Ti, Pt-Ir/Ti, Ti, Nb ya da C üzeri PbO_2 , Ti, Fe ya da Pb üzeri SnO_2 , Ni, Ti_4O_7 ve Ti_5O_9 ve ZrO_3 , TaO_x , gibi iletken seramikler, Mg, Zn, ve karbon üzeri Pt, Ru'dir [33].

3.1.4. Elektrokimyasal Proseslerin Tipleri

Tablo 3.2. Elektrotlarda Oluşan Reaksiyonların Mekanizmaları

ELEKTROLİZ ÖRNEKLERİ		
Elektrot	Katot (elektron alma)	Anot (elektron verme)
Tepkimeler (genel olarak)	Redüksiyon reaksiyonu $Ox + ze^- = Red$ Ox – oksidan; Red – reduktan	Oksidasyon reaksiyonu $Red - ze^- = Ox$
Suyun Elektrolizi $H_2O = H^+ + OH^-$ Disosiyasyon	Hidrojen oluşması $H^+ + e^- = H$ $H + H = H_2 (g)$	Oksijen oluşması $4 OH^- - 4e^- = 2H_2O + O_2 (g)$
Anyon	$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- = NO_2^- + H_2O$	$CN^- + 2OH^- - 2e^- = CNO^- + H_2O$
Katyon	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$ $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	$Cu^+ - e^- = Cu^{2+}$ $Fe^{2+} - e^- = Fe^{3+}$
Metal	Yok	$Cu - 2e^- = Cu^{2+}$ $Fe - 2e^- = Fe^{2+}$ $Fe^{2+} - e^- = Fe^{3+}$ $Al - 3e^- = Al^{3+}$
Tarafsız Anorganik Molekül	$O_2 + 2e^- + 2H^+ = H_2O_2$ $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	$2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+$
Organik Madde	$CH_2O + 2e^- + 2H^+ = CH_3OH$	$C_6H_8O_2 - 2e^- + 2H_3O^+ =$ $C_6H_{10}O_2 + 2H_2O$

Elektrokimyasal reaksiyonlar; akışkan-katı bir yüzeyde uygun bir yük transferi ile ortaya çıkan yüzey prosesleridir. İki elektrot iyonik iletken bir çözelti içerisine yerleştirildiği zaman ve harici olarak bağlandıkları zaman elektrotlar yüklü hale gelir. Böylece çözelti-elektrot yüzeyinde bir kaç nanometrenin moleküler ölçeği üstünde büyük bir potansiyel farkı olmaktadır. Yüzeyde meydana gelen denge bir kapasitörde olduğu gibi elektrostattır. Elektrostatik çekimler devreye akım uygulandığında oluşan elektrokimyasal reaksiyon için sürücü kuvveti içeren potansiyel ve potansiyel farkının dağılımını belirler. İki elektrot arasındaki uygulanan potansiyelin büyüklüğündeki bir artış, yüzeydeki potansiyel farkında artışa neden olur. Bu yüzey potansiyel fark elektrokimyasal reaksiyon için sürücü kuvvettir. Elektrot potansiyeli ve akım yoğunluğu arasındaki ilişkinin matematiksel tanımlaması elektro kinetiğinin temelidir.



Şekil.3.2. Elektrot ve çözelti arayüzeyi elektrokimyasal proseslerin modeli.

Elektrot-çözelti arayüzeyinde olabilecek elektrokimyasal reaksiyonların tipleri dört ana başlık altında toplanabilir;

1. Elektrokimyasal reaksiyon
2. Heterojen elektrokataliz
3. Heterojen redoks elektrokataliz
4. Homojen redoks kataliz [33].

Dünya nüfusundaki artışla birlikte büyüyen endüstrinin ihtiyaçları, gelecekte gelişmekte olan endüstriyel prosesler için çevrenin korunması önemli ve özlü bir konu haline geldiği durumlara öncülük etmektedir. Elektrokimya, endüstride kirlilik problemlerin önlenmesi umut vaat eden çözümler sunmaktadır. Önemli avantajı, ana reaktifinin temiz bir reaktif elektron olması gerçeğinden çevre ile dost olmasıdır. Elektrokimya stratejileri, çevrenin korunması için atıkların arıtımı ve şartlandırmasını ve daha az zararlı ürünlerin oluşmasını ve uygun proseslerin geliştirilmesini amaçlamaktadır. Ayrıca, elektrokimya havada, suda, toprakta kirlетici kalıntıların dedeksiyonunda ve izlenmesinde kullanılan sensörler gibi elektroanalitik alanını da içine almaktadır. Çevresel anlamda atıkların arıtımında cazip olmalarının başlıca nedenleri, kirlетicilerin giderimin de verimlerinin yüksek olması ve seçici olmamaları, çevresel anlamda uyumlu olmalarıdır.

Atıkların, suların ve atıksuların arıtımında elektrokimyasal teknolojilerin uygulamaları, dizaynı ve gelişmeleri özellikle elektrodposit, elektrokoagölasyon, elektroflotasyon ve elektrooksidasyon gibi elektrokimyasal teknolojilere odaklanmaktadır. Elektrooksidasyon ise bu teknolojilerin merkezinde yer almaktadır [35].

3.1.5. Elektroflotasyon

Elektroflotasyon, flotasyonun elektrokimyasal şeklidir. Flotasyondan esas farkı, kabarcık (O_2, H_2 vb.) üretim mekanizmasıdır. Bu gazların oluşum reaksiyonları aşağıda verilmiştir (3.10-3.11):



Oldukça yüksek dispersiyona sahip bu kabarcıklar 5-100 μm çapındadır. Elektrot yüzey alanına bağlı olarak kabarcıkların sayısı 10-20 milyon/ cm^2 arasında değişmektedir. Flotasyon prosesleri akışkanlardan askıda kadı maddeleri ayırırlar. Elektroflotasyonda bu olay boyut sınıflandırması olmaksızın gerçekleşir. Gaz kabarcıkları askıda katı maddelere tutunur ve

bunları sıvının yüzeyine doğru kaldırır. Yüzeye de bir çamur olarak toplanır, böylece askıda katı madde ile sıvı ayrılmış olur. Üstteki tabaka mekanik olarak ayrılır. Mineral giderimi elektroflotasyonun başlıca alanıdır. Su ve atıksular da, flotasyon yağ ve düşük yoğunluklu askıda katı maddelerin giderimin de çok etkilidir. Başlıca flotasyon prosesleri;

- İyon flotasyonu
- Çökeltme flotasyonu
- Absorb edilen kolloid flotasyonu
- Çözünmüş hava flotasyonu
- Elektroflotasyon

Kirlilik giderim verimi oluşan kabarcıkların büyüklüğüne bağlıdır. Güç tüketimi, reaktörün tasarımı, elektrot malzemesine ve işletme şartlarına bağlıdır. Elektroflotasyonda son derece iyi dağılmış 8-15 μm gaz kabarcıkları, flotasyona ve küçük parçacıkların giderimine neden olur. Akım yoğunluğunu değiştirerek geniş aralıklarda kabarcık konsantrasyonlarının üretilebilmesi mümkündür. Böylece geniş yüzey alanındaki gaz bir ortam flotasyon esnasında oluşmakta ve kabarcık partikül çarpışması ve yapışması olasılığını arttırmaktadır. pH, sıcaklık, elektrot malzemesi ve akım yoğunluğu kabarcık oluşumunu etkileyen faktörlerdir.

Elektroflotasyonda, elektrolit gazlar şartlandırma reaktörünün dibinde çok yakın yerleştirilmiş elektrotların bulunduğu hücrede üretilir. Atık suyun akışı ya da arıtılmamış suyun akışı; sürekli sistemlerde kabarcıkların yakalama mekanizmasının kabarcıklar tankın üstüne çıkarken dağılmaması için, yavaş olmalıdır. Elektroflotasyon reaktörlerinde kullanılan akım yoğunluğu 0.1-10 mA/cm^2 iken potansiyeli 10 V 'a, enerji tüketimi ise 0.2-0.4 kWh/m^3 arasında değişmektedir. Elektroflotasyon reaktörlerinin kapasitesi genellikle büyük değildir, maksimum arıtım hızı 150 m^3/h olabilmektedir. Genellikle Alüminyum ya da Demir elektrotlar kullanılarak yapılan uygulamalar elektrokoagülasyonla birleşik elektroflotasyon olduğundan tercih edilebilmektedir. Elektroflotasyonun avantajları;

- Taşıma verimi yüksektir,

- Akım yoğunluğu ile kabarcık sayısını, dağılımını ve büyüklüğünü kontrol etmek mümkündür,
- Kabarcık dağılımı üniformdur,
- Yüksek flok stabilitesini bozmaz,
- Yüksek sıcaklıklar kabul edilebilirdir,
- Daha az kimyasal kullanılır,
- Anodik klor dezenfektan gibi davranır.

Dezavantajları;

- Doğru akım gereklidir,
- Tank yüksekliği 1 m'den azdır,
- Elektrot korozyonu oluşturur (fakat bundan kaçınılabılır),
- Elektrot pasivasyonu oluşur (fakat bundan kaçınılabılır),
- Yüksek yoğunluktaki partiküllerin giderimin de verimi düşüktür,
- Pahalı bir teknolojidir [33-36].

3.1.6 Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon alüminyum ya da demir elektrotlardan elektriksel olarak alüminyum ya da demirin çözünmesi ile koagülant üretilmesini içerir. Metal iyonların üretimi genellikle anotta olurken, katotta hidrojen gazı serbest kalır. Hidrojen gazı aynı zamanda flotasyonla partikül maddelerin ayrışmasına yardımcı olur. Bu prosese elektroflokulasyonda denir. Anotta yer alan reaksiyonlar:

Alüminyum anotta:



Alkali ortamda:



Demir elektrotta:



Alkali ortamda:



Asidik ortamda:



Aynı zamanda, oksijen oluşum reaksiyonu da olur:



Katottaki reaksiyon ise:



Al^{3+} ve Fe^{2+} iyonları partikül maddelerin flokülasyonu için çok verimli koagülantlardır. Alüminyum iyonlarının hidrolizi kirlilikleri kimyasal olarak adsorblayabilen geniş zincirli Al-O-Al-OH formlarını oluşturabilir. Alüminyum genellikle içme sularının arıtımında, demir ise atıksuların arıtımında kullanılır [45].

Elektrokoagülasyonun avantajları;

- Çok küçük yüklü kolloidleri arıtabilir,
- Gerekli kimyasal miktarı çok düşüktür,
- Oluşan çamur miktarı azdır,
- Kimyasalların karışımına gerek yoktur,
- Biyolojik arıtmayı takiben, organik madde giderimi çok verimlidir,
- Koagülasyon, akım yoğunluğu kontrolü ile kolaylıkla ayarlanabilir,
- Küçük ölçekli arıtma tesisleri için uygundur,
- İyi dizayn edilmiş bir reaktörde %90'a kadar yüksek akım verimine ulaşılabilir,
- Reaksiyon süresi kısadır,
- Klasik arıtım sistemlerine göre işletme maliyeti daha düşüktür,
- Çöktürme sonrası elde edilen suyun kalitesi daha yüksektir, proseslerde geri kullanılabilir,
- Daha düşük hacimde ve daha kolay suyunu verebilen çamur elde edilir,
- Oluşan çamurun kalitesi daha iyidir,
- Bakım ve işletmesi kolaydır.

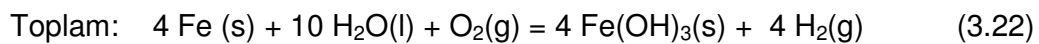
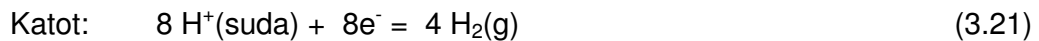
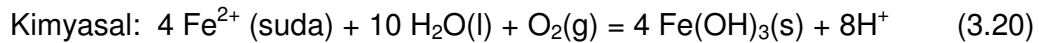
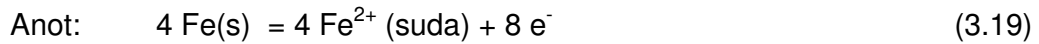
Dezavantajları;

- Katotta H_2 gazının üretimi çökeltmeyi önleyebilir,
- Deşarjda Al ya da Fe konsantrasyonu muhtemelen artacaktır,
- Çözünmemiş hidroksitler elektrotlar arasında toplanabilir ve daha fazla hidroksit üretimini yavaşlatabilir,
- Yatırım maliyetleri yüksektir,

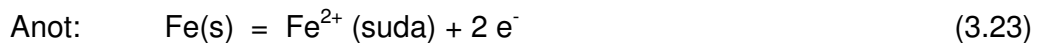
Elektrokimyasal koagülasyon yağ ve gres yanında askıda katı madde giderimin de kullanımı çok etkilidir. Doğal sularda renk ve bulanıklık gideriminde, silikat, humus, çözünmüş oksijen gideriminde, mikroorganizmaların parçalanmasında ya da gideriminde kullanılmaktadır. Atıksularda özellikle tekstilden, petrolden, kağıt ve elyaf endüstrisinden, yağ-su emülsiyonlarından, boya endüstrisinden kaynaklanan atıksuların arıtımında, renk gideriminde kullanılmaktadır [35-36-37].

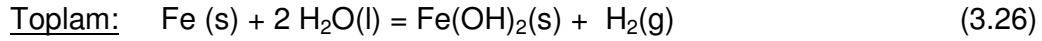
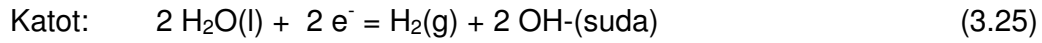
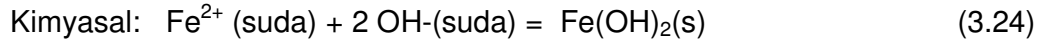
Elektrokoagülasyon kirliliklerin giderimin de yüklerin netrölizasyonunu sağlayan destabilizasyon maddelerinin elektrokimyasal üretimi anlamına gelmektedir. Kolloidal karışımları destabilize ederek ve çözünmüş metal ve diğer organik, inorganik kirleticileri sulu fazdan katı faza geçirerek ayrışmasını sağlamaktadır. Kimyasal arıtımda koagülasyon işleminde partikülleri destabilize etmek için alum, demir tuzları, kireç ve/veya polimerler kullanılır. Elektrokoagülasyon, kimyasal madde kullanılmadan atıksulardaki çözünmüş ve askıda katı maddeleri gidermede kullanılan bir arıtma yöntemidir. Fe ya da Al elektrotlar kullanıldığında ve hidrojen katotta üretildiğinde, anotta oksidasyon sonucu oluşan Fe^{n+} ya da Al^{3+} iyonları katotta üretilen OH^- iyonları ile reaksiyon girer ve atık çözeltideki kirlilikleri absorblayıp giderecek çözünmemiş hidroksitleri oluşturacaktır. Elektrokoagülasyon prosesi alüminyum ya da demir elektrotlar kullanılarak Al ya da Fe iyonlarının elektriksel olarak çözünmesi ile koagülant üretilmesine içermektedir. Metal iyonlarının üretimi anotta olurken, hidrojen gazı katotta oluşmaktadır. Bu gaz oluşan flokların suda yüzmesine neden olur. Elektrotlar mono-polar ya da bi-polar olabilmektedir. Demir elektrotlarla yapılan elektrokimyasal reaksiyon mekanizmaları;

Mekanizma 1:



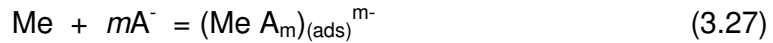
Mekanizma 2:



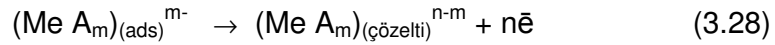


Elektrokoagülasyon prosesinin oluşum, adsorbisyon ve diffüzyon mekanizmaları;

1. Metal üzerinde anyonların spesifik adsorbisyonu



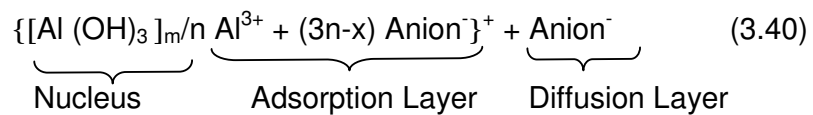
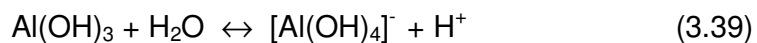
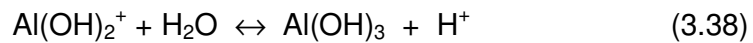
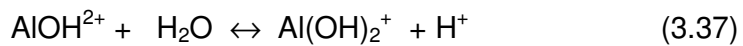
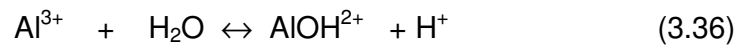
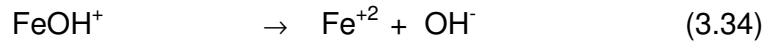
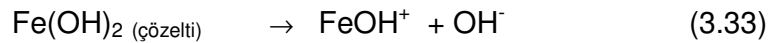
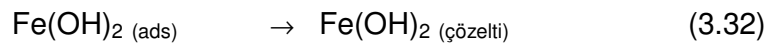
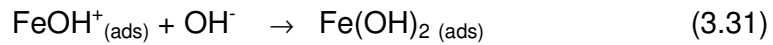
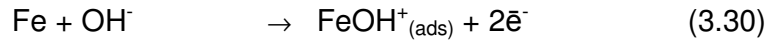
2. Oluşan kompleksin suya geçmesi

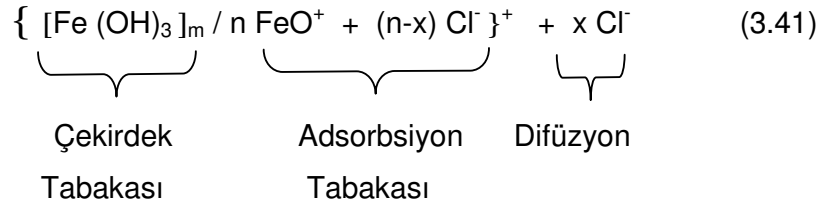


3. Kompleksin hidrolizi



Fe elektrodun çözülmesi





Çözelti sistemlerinin elektrokimyasal proses mekanizması oldukça komplekstir. Prosesde genellikle elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrooksidasyon olmak üzere üç önemli mekanizmanın birlikte meydana geldiğine inanılmaktadır. Elektrokimyasal proseste anotta yükseltgenme, katotta ise indirgenme olacaktır. Elektrokoagülasyon prosesinde genellikle art arda üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir.

- Elektrolitik oksidasyonda çözünen elektrot ile koagülant türlerin oluşumu,
- Kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması,
- Destabilize edilmiş fazlarda flokların toplanması.

Kirleticilerin destabilizasyon mekanizması, partikül süspansiyonu ve emülsiyon kırılması aşağıdaki şekilde tanımlanır:

- Çözelti içinden geçen akımdan dolayı çözünen elektrotun çözünmesiyle meydana gelen iyonların etkileşimleri sonucu yüklü türlerin, oluşan iyonlar etrafındaki dağınık çift tabakanın sıkıştırılması sağlanır.
- Sudaki mevcut iyonik türlerin yüklerinin nötralizasyonu elektrokimyasal olarak çözünen elektrotlar tarafından üretilen zıt iyonlarla sağlanır.

Elektrokoagülasyonun mekanizması, ortamın kimyasal özelliğine ve iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH, ortamdaki koloidal partiküllerin boyutu ve kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi özellikler de elektrokoagülasyon prosesi üzerine etki etmektedir. Elektrokoagülasyonda alüminyum ve demir elektrotlar en çok tercih edilen ve kullanılan elektrot materyalleridir.

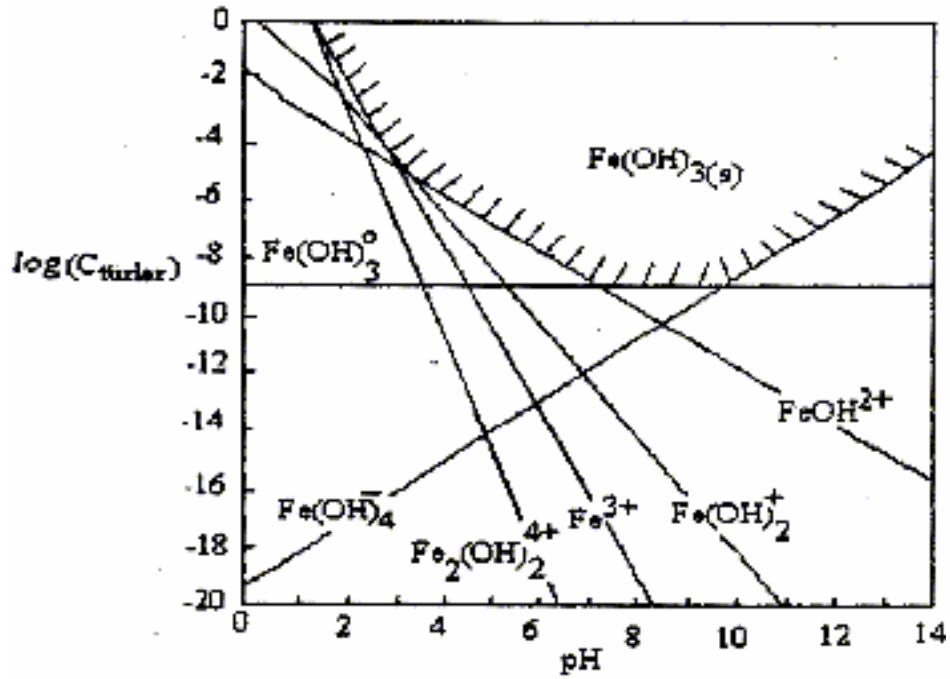
Demir Elektrot

Elektrokoagülasyonda çok sık kullanılan çözünen Demir Elektrotların sulu ortamda oluşturacağı Fe kompleksleri önemlidir. Sulu ortamda Fe^{3+} 'in oluşturduğu hidroksil kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Tablo 3.3 ve Şekil 3.3'de verilmiştir.

Tabloda gösterilen reaksiyonlardan da görüleceği gibi sudaki hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Fe^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerlerine göre komplekslerin oluşumuna yol açacaktır.

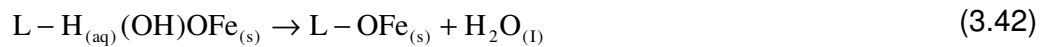
Tablo 3.3. Fe^{3+} ve Fe^{2+} Sulu Ortamda Oluşan Hidroksi Kompleks Türleri

Reaksiyon	LogK
1. $Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H^+$	-3.00
2. $Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + 2H^+$	-6.40
3. $2Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe(OH)_2^{4+} + 2H^+$	-3.10
4. $Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe(OH)_3^0 + 3H^+$	-13.10
5. $Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe(OH)_4^- + 4H^+$	-23.50
6. $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe(OH)^+ + H^+$	-8.30
7. $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe(OH)_2^0 + 2H^+$	-17.20
8. $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe(OH)_3^- + 3H^+$	-32.00
9. $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe(OH)_4^{2-} + 4H^+$	-46.40



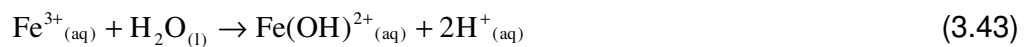
Şekil 3.3. Sulu Ortamda Demir Kompleksleri ve pH İlişkisi

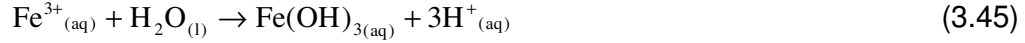
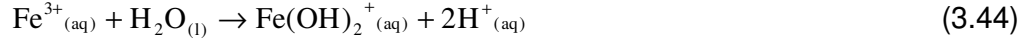
Elektrostatik çekicilik veya kompleksleşme ve takip eden koagülasyon yoluyla atıksudan kirleticileri ayıran $\text{Fe(OH)}_{n(s)}$ akıntıda jelâtinimsi bir süspansiyon oluşturur. Yüzey kompleksleşme modun da kirletici $\text{Fe(OH)}_{n(s)}$ 'e kimyasal olarak bağlanan bir ligand gibi davranır.



Aynı zamanda Fe^{3+} katyonlarının prehidrolizi su arıtımı için reaktif halkaların teşkiline sebep olur. Bu oksihidroksi demir katyonları için yapısal modeller literatürde geniş ölçüde rapor edilmişlerdir.

Redoks reaksiyonu ile üretilen H_2 , flotasyon yoluyla, çözünmüş veya askıdaki maddeleri giderebilir. Fe^{3+} iyonları çözeltinin pH sına bağlı olarak hidrasyon geçirebilirler ve Fe(OH)_3 türleri asidik koşullar altında bulunurlar. Reaksiyonlar aşağıdadır.





Alkali koşullar altında ayrıca $\text{Fe}(\text{OH})_6^{+}$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_4^{+}$ iyonları da vardır. Hem anyonik hem de katyonik türlerin çözünen anot olarak demir plaka/çubuk kullanarak elektrokoagülasyonu oldukça kolay anlaşılır uygulamalardır.

Polimerik Fe^{3+} ve Al^{3+} tarafından kompleks ve ağır metallerin absorpsiyonu ve adsorpsiyonu rapor edilmiştir. Fe^{3+} iyonlarının su arıtımında flokülasyon ajanı olarak avantajı alüminyuma göre toksik etkisinin olmamasıdır.

Elektrokoagülasyon işleminin net bir şekilde açıklanması oldukça zordur. Elektrokoagülasyondaki voltaj aralığı, temel elektrokimyasal çalışmalarda kullanılmamaktadır. Reaksiyonlar için 10-60 V arası bir voltaj gerekmektedir. Elektrokoagülasyonun verimi için gerekli üst potansiyel η_n , üç unsura bağlıdır:

$$\eta_n = \eta_k + \eta_m + \eta_{IR} \quad (3.46)$$

Bu eşitlikte; η_k : kinetik üst potansiyeldir ki bazı ilave bilgiler ile hesaplanabilir (mesela; gaz genişmesi), η_m : kütle transfer üst potansiyeli, ve η_{IR} : η_{IR} elektrot çökeltilerinden dolayı düşer. Çözeltide η_{IR} şunlara bağlıdır.

$$\eta_{IR} = \frac{I \cdot d}{A \cdot K} \quad (3.47)$$

Burada I: Akım (Amper), d: elektrotlar arası mesafe, A: aktif elektrot yüzey alanı, K: Özgül iletkenliktir (10^3mSm^{-1}). d azaltılarak, A ve K artırılarak, voltaj V düşürülebilir. Sulu çözeltilerdeki bazı kimyasal ve fiziksel türlerin için bu durum ispatlanmıştır. Çözelti ve ilgili ara yüzey reaksiyonları üzerine elektrik alan gradyanı etkileri ayrıntılı bir şekilde çalışılması gerekir. Çözelti faz ve ara yüzey reaksiyonları üzerine pH ve elektrokimyasal potansiyelin etkileri incelenmelidir. Ayrıca, elektrotlar üzerindeki çökeltinin açıklanma gereklidir. Deneysel ve modelleme çalışmaları ile sabit ve denge durum

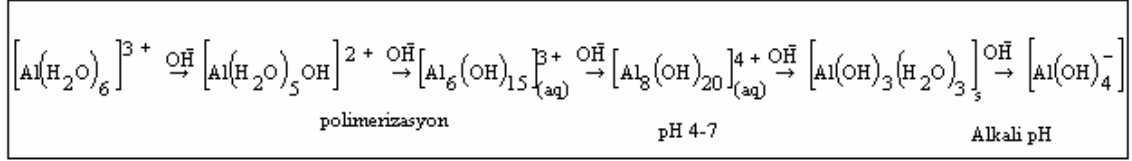
sonuçları ortaya konulmalıdır. Ortamda oluşacak olası reaksiyonların kinetiği diğer proses parametreleri ile ilişkilendirilmelidir.

Alüminyum Elektrot

Elektrokoagülasyonda çok sık kullanılan çözünen alüminyum elektrotların sulu ortamda oluşturacağı Al kompleksleri önemlidir. Sulu ortamda Al^{3+} 'nin oluşturduğu hidroksil kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Tablo 3.4 ve Şekil 3.4 'de verilmiştir. Tabloda gösterilen reaksiyonlardan da görüleceği gibi sudaki hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Al^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerine göre komplekslerin oluşumuna yol açacaktır.

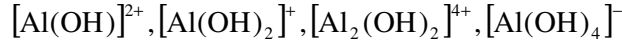
Tablo.3.4 Al^{3+} Sulu Ortamda Oluşan Hidroksi Kompleks Türleri

Reaksiyon	LogK
1. $Al^{3+} \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H^+$	-5.02
2. $2Al^{3+} \rightleftharpoons Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	-6.27
3. $6Al^{3+} \rightleftharpoons Al_6(OH)_{15}^{3+} + 15H^+$	-47.00
4. $8Al^{3+} \rightleftharpoons Al_8(OH)_{20}^{4+} + 20H^+$	-68.70
5. $13Al^{3+} \rightleftharpoons Al_{13}(OH)_{34}^{5+} + 34H^+$	-97.39
6. $Al^{3+} \rightleftharpoons Al(OH)_4^- + 4H^+$	-23.57
7. $Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+}_{(aq)} + 3OH^-_{(aq)}$	-32.34

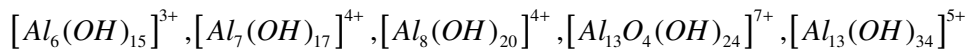


Şekil 3.6. Elektrokoagülasyonda Oluşacak Monomerik Al Türleri

Monomerik alüminyum türleri:



Polimerik alüminyum türleri:



Monomerik hidroksitlerin oluşumu 10^{-4} s.; dimerik hidroksitlerin oluşumu 1 s.; Al_{13} polimerik türlerin oluşumu dakikalar sonunda olmaktadır. $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ amorfün çökmesi 1 s–yıllarca sürebilmektedir; $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ kristalinin çökmesi ise aylarca–yıllarca sürebilmektedir.

3.1.7. Elektrokimyasal Oksidasyon

Günümüzde, atıkların sulu çözeltilerinden veya su ve atık sularda bulunan toksik maddeler ve bu maddelerin sulardan giderimi önemli bir sorun oluşturmaktadır. Halen kullanımda olan geleneksel arıtım yöntemleri bu tip kirleticilerin gideriminde çoğu kez yetersiz kalmakta, ileri arıtım yöntemlerinin kullanılması durumunda ise çok düşük kirleticili seviyelerinde istenen verim alınamamakta ya da proses çok masraflı olmaktadır. Bunun yanı sıra, birçok ileri arıtma prosesi arıtmada etkili olmasına rağmen, kirleticileri yalnızca bir ortamdan diğerine transfer etmekte ya da bertaraf edilmesi gereken atık meydana getirmektedir (örn. adsorpsiyon, koagülasyon, iyon değişimi). Biyolojik bozunma prosesi, organik atıkların arıtılmasında en çok kullanılan yöntem olmakla birlikte, birçok toksik karışımın mikroorganizmalara karşı öldürücü olması, bazı kimyasal maddelerin biyolojik olarak bozunması

sonucunda ise daha toksik ürünlerin meydana gelebilmesi nedeniyle yöntemin uygulanabilirliği sınırlıdır. Bundan dolayı, son yıllarda toksik maddelerin zararsız bileşenlere dönüşümünün sağlandığı prosesler ile ilgili araştırmalar sürdürülmektedir.

Organik maddelerin elektrokimyasal oksidasyonla arıtımla parçalanması prosesi kirlilik kontrolünde çok kuvvetli çevre dostu bir yöntemdir. Çoğu durumda ilave kimyasal kullanılmasına gerek yoktur. Toksik organik maddelerin parçalanıp detoksifikasyonunda etkilidirler.

Son 10 yılda politik, sosyal ve yasa yapıcılar tarafından çevresel düzenlemelerde çok ciddi adımlar ve yasalardan dolayı çevreye duyulan önemin artması sonucu, çevrenin korunması ile ilgili araştırmalarda hızla bir artış kaydedilmektedir. Çevresel kalite standartlarına gösterilen ciddiyet, toksik etkideki maddelerin giderimini zorunluluk haline getirmiştir. Toksik maddelerin biyolojik proseslerde ve geleneksel proseslerde giderilmemesi, İleri Oksidasyon teknolojilerin kullanılmasını zorunluluk haline getirmektedir. Birçok farklı reaksiyon içermesine rağmen, İleri Oksidasyon Proseslerinin tümü $\bullet\text{OH}$ radikali üretmesinden dolayı aynı kimyasal karakteristiklere sahiptirler. Hidroksil radikalleri organik maddeler için oldukça aşırı reaktif radikallerdir. Bir giderim prosesinde bir oksidant için oldukça gerekli bir özellik olan az seçiciliğe sahiptirler [34].

Son 10 yıldır sosyal, politik ve bazı durumlarda çoğu katı düzenlemelerin çıkışına yol gösteren kanun yapan uluslararası izinlerle çevrenin yararına olan çeşitli ilginin sonucu olarak çevreyi korumaya adanmış araştırmaların daha hızlı değişimi kaydedildi. Biyolojik parçalanma proseslerinin aktivasyonunu önleyerek biyolojik alan üzerine toksik etkileri veren bu maddeler için özellikle katı kalite standartlarının yerine getirilmesi istenmektedir. Günümüzde, toksik organik kirleticilerin giderimi için ileri oksidasyon yöntemlerinin kullanımı büyük ilgi uyandırmaktadır. İleri oksidasyon yöntemleri, verimli olmaları, seçici olmamaları ve geniş kullanıma sahip olmaları nedeniyle, ümit verici bir yöntem olarak görünmektedirler.

İleri oksidasyon proseslerinde hidroksil radikallerinin organik madde oksidasyonundan sorumlu başlıca reaktif ara ürünler olduğu düşünülmektedir. Hidroksil radikalleri ($\text{OH}^\bullet$), suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona

girerler. Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidandırılar [11].

Geleneksel su arıtım sistemleri toksik ve kalıcı organik kirleticilerin parçalanması için yetersiz kalmaktadır. Bu tür kalıcı organik kirleticilerin içinde, pestisitler akuatik çevrede yüksek oranda bulunmasından dolayı büyük önemle üstünde durulan bileşiklerdir. Son 30 yılda geniş oranda farklı kimyasal, fotokimyasal ve elektrokimyasal metotlar bu problemi çözmek için başarıyla geliştirilmektedir. Tüm bu prosedürlere İleri Oksidasyon Prosesleri denilmektedir. İleri Oksidasyon Prosesleri, reaksiyon ortamında üretilen hidroksil $\bullet\text{OH}$ radikali gibi çok kuvvetli oksidantların kullanımı esasına dayanır. Sulu ortamlardaki kimyasal oksidasyonla giderilemeyen kalıcı kirliliklerde ya da başlangıç kirliliğinin okside olmasına rağmen daha toksik forma dönüştüğü durumlarda, ya da kinetik nedenlerden geleneksel arıtım tekniklerinin yeterli olmadığı zamanlarda İleri Oksidasyon Prosesleri uygulanmaktadır. Buna karşılık, İleri Oksidasyon Proseslerinde üretilen hidroksil radikalleri bir çok organik ve organometalik kirlilikleri CO_2 'e, suya, ve inorganik iyonlara tam minerilizasyonla dönüşümüne kadar seçici değildirler. Bu radikaller, başlıca hem bir hidrojen atomunun ayrılması ile (dehidrojenasyon) ya da doymamış bir bağ ilavesiyle (hidroksilasyon) organiklerle hızla reaksiyona girer. Elektrokimyasal metotlar, hidroksil radikallerinin anodik oksidasyonla direkt üretimi ya da Fenton reaktifi tarafından dolaylı olarak üretimi için, temiz ve etkili tekniklerdir. Anodik oksidasyonda bu radikaller akım yüklü anot elektrotta suyun oksidasyonundan oluşan radikallerdir [34].



Elektrokimyasal oksidasyonla ilgili çalışmalar 19.yüzyıla dayanmaktadır. İlk olarak elektrokimyasal oksidasyonla CN^- 'nin parçalanması çalışılmıştır. Son 20 yılda, elektrokimyasal oksidasyonla ilgili yapılan çalışmalar farklı elektrot tiplerinde farklı kirleticilerin oksidasyonuna, elektrot malzemelerinin elektrokimyasal aktivitelerinin ve elektrokimyasal kararlılıklarının geliştirilmesine, kirlilik parçalanmasının kinetiğine ve mekanizmalarına ve proses performansına odaklanmıştır. Elektrooksidasyon

atıksulardaki ya da atıkların sulu çözeltilerindeki organik kirleticilerin anodik oksidasyonla, ortamda gerçekleşen oksidasyonla ya da elektrot yüzeyinde üretilen elektroreaktiflerin dolaylı oksidasyonu ile parçalanmasını içermektedir. Bu teknik başlıca anotta kullanılan elektrota bağlı olmasına rağmen, işletme şartlarına ve atıksuyun niteliklerine de bağlıdır. Elektrooksidasyon prosesi özellikle kalıcı ve toksik organik kirleticilerin arıtımında etkili olarak kullanılmaktadır [46].

Bunun yanında siyanür gibi toksik inorganik kirleticilerin gideriminde de kullanılmaktadır. Elektrokimyasal oksidasyon prosesi iki alt başlığa ayrılmaktadır:

- I. Anotta direk oksidasyon,
- II. Anodik olarak oluşan uygun oksidantlarla dolaylı oksidasyon.

Atık organik maddelerin ya da çözeltilerinden arıtımında kullanılan başlıca klasik prosesler;

- Kimyasal oksidasyon (ozon, UV kullanılarak),
- Kimyasal indirgeme (katalitik dehalojenasyon),
- Biyolojik arıtım,
- Membran ya da adsorpsiyon gibi konsantre edici prosesler,
- Yüksek sıcaklıkta yakma.

Yüksek sıcaklıkta yakma pahalı bir metottur. Kimyasal oksidasyon metotları toksik maddelerin gideriminde pek kullanılmamalarına rağmen gerekli proseslerdir. Kimyasal indirgeme metotları özellikle konsantre atıklar için uygundur. Biyolojik metotlar toksik maddelerin gideriminde kullanılmazlar [46].

3.1.7.1 Direk Anodik Oksidasyon

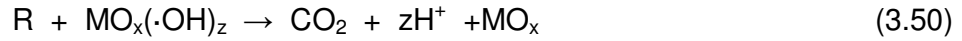
Kirliliklerin elektrokimyasal oksidasyonunda, oksidasyon ya da redüksiyon herhangi bir ara madde kullanmaksızın inert elektrotlarda meydana gelmektedir. Organik kirliliklerin arıtımında en çok kullanılan elektrokimyasal metot direk anodik oksidasyon prosesidir. Bu teknik anot yüzeyinde suyun oksidasyon reaksiyonundan (3.49) absorb edilen çok

kuvvetli bir oksidant olan ve seçici olmayan $\cdot\text{OH}$ radikallerinin üretilmesiyle gerçekleşmektedir.



$\cdot\text{OH}$ radikalleri organik bileşiklerin doymamış bağlarına hidroksil grubun ilavesiyle hidroksilasyonla ya da bir hidrojen atomunun kaybı ile gerçekleşen dehidrojenasyonla organik kirliliklerle hızla reaksiyona girer. Bu reaksiyon kirliliğin, karbondioksite, suya ve inorganik iyonlara mineralizasyonuna kadar devam eder [34].

Anotta, fiziksel olarak aktif oksijen (absorbe edilmiş hidroksil radikalleri, $\cdot\text{OH}$) ya da kimyasal absorbe edilmiş aktif oksijen (MO_{x+1}) olmak üzere 2 tür oksidant oluşabilmektedir. Fiziksel absorbe aktif oksijen organik bileşiklerin tamamen yanma reaksiyonuna neden olur (3.50). Kimyasal absorbe edilmiş aktif oksijen (MO_{x+1}) ise tamamen belirli oksidasyon ara ürünlerinin oluşmasına neden olur (3.51).



M: Anot

Genellikle, organik kirleticilerin gideriminde $\cdot\text{OH}$ radikalleri, MO_{x+1} 'deki O'den daha verimlidir. Anodik oksidasyonda atıksuya büyük miktarlarda kimyasal ilavesi yapılması ya da katota O_2 beslenmesi gerekmez. İkincil kirlilik üretme eğilimleri yoktur ve çok az yardımcı ekipman gereklidir. Anodik oksidasyonda en önemli husus anot malzemesinin türüdür. Araştırma konusu olmuş anot malzemeleri; başlıca Ti/RuO_2 , Ti/Pt-Ir , fiber karbon, MnO_2 , Pt-karbon siyahı, gözenekli karbon keçe, grafit ve paslanmaz çeliktir. Anodun yüzey aktivitesi ve kararlılığı en önemli seçim kriteridir. Yüzey aktivitesi oksijen oluşumu için gerekli anot malzemesi gerilim değerine bağlıdır. Tablo 3.1'de en çok araştırılmış anot malzemelerinin oksijen oluşumu potansiyelleri verilmiştir.

Tablo.3.5 Faklı anotlarda oksijen oluşumu potansiyelleri.

Anot	V, (volt)	Şartlar
Pt	1.3	0.5 M H ₂ SO ₄
Pt	1.6	0.5 M H ₂ SO ₄
IrO ₂	1.6	0.5 M H ₂ SO ₄
Grafit	1.7	0.5 M H ₂ SO ₄
PbO ₂	1.9	1 M HClO ₄
SnO ₂	1.9	0.5 M H ₂ SO ₄
Pb-Sn	2.5	0.5 M H ₂ SO ₄
Ebonex	2.2	1 M H ₂ SO ₄
Si-BDD	2.3	0.5 M H ₂ SO ₄
Ti-BDD	2.7	0.5 M H ₂ SO ₄

Anotların performansını daha iyi anlamak için, tipik oksidantların oluşum potansiyelleri Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.6 Tipik kimyasal reaktantların oluşum potansiyelleri.

Oksidant	Oluşum Potansiyeli, (Volt)
H ₂ O/·OH (hidroksil radikali)	2.80
O ₂ /O ₃ (ozon)	2.07
SO ₄ ²⁻ /S ₂ O ₈ ²⁻ (peroksidisulfat)	2.01
MnO ₂ /MnO ₄ ²⁻ (permanganant iyonu)	1.77
H ₂ O/H ₂ O ₂ (hidrojen peroksit)	1.77
Cl ⁻ /ClO ₂ ⁻ (klordioksit)	1.57
Ag ⁺ /Ag ⁺ (gümüş iyonu)	1.5
Cl ⁻ /Cl ₂ (klor)	1.36
Cr ³⁺ /Cr ₂ O ₇ ²⁻ (dikromat)	1.23
H ₂ O/O ₂ (oksijen)	1.23

Tablo 3.5'den anlaşılacağı üzere, oksijen oluşumu için gerekli süpergerilim değeri IrO₂, Pt ve grafit için daha küçük değerler göstermektedir.

Organik kirliliklerin anodik oksidasyonunun bu anotlarda yapılan çalışmalarda daha iyi olması çok düşük akım yoğunluklarında ya da yüksek konsantrasyonlarda elektrolit çözeltilerinin olmasının gerektiğidir. Akım yoğunluğu bu elektrotlarda yüksek olduğu zaman oksijen üretiminde ve akım verimliliğinde azalmaya neden olacağı beklenmektedir. Ti/BDD elektrotunda oksijen oluşum süpergerilimi Tablo 3.5'de en yüksektir. Buda elektrot yüzeyinde fazla akım yoğunluğunun gerekmesi vede düşük oksijen oluşum reaksiyonun olacağı anlamına gelmektedir. Buda etkili ve verimli bir proses olması anlamına gelmektedir. Elektrooksidasyon proseslerinde en önemli parametrelerden ikisinde akım yoğunluğu ve akım verimliliğidir. Farklı elektrotların performanslarını test etmekte kullanılan indeks Elektrokimyasal Oksitlenebilirlik İndeksi'dir (EOI). EOI başlangıç kirlilik konsantrasyonunun zamanla sifıra yakın olduğu zamana (T) kadar olan aralıktaki ortalama akım verimidir. EOI değerini hesaplamak için herhangi bir zamanda ki anlık akım verimliliğini (ICE) bilmek gereklidir [32].

Aşağıdaki denklemlerle ifade edilir:

$$EOI = \frac{\int_0^T ICE \cdot dt}{T} \quad (3.52)$$

$$ICE = (v - v_{org}) / v \quad (3.53)$$

v: organik madde olmadığında oluşan oksijenin hacimsel hızı,

v_{org} : Organik madde varken oksidasyon hızı

Elektrokimyasal oksijen ihtiyacı aşağıdaki denkleme göre hesaplanır (3.54):

$$EOD = 8 \frac{EOI \times I \times t}{F[PhOH]}, \quad (\text{g O}_2/\text{g organik}) \quad (3.54)$$

[PhOH]: Organik maddenin başlangıç konsantrasyonu,

F: Faraday sabiti.

3.1.7.2 Dolaylı Anodik Oksidasyon

Dolaylı anodik oksidasyonun birçok türü vardır. 3 kategoride toplanabilir;

- Oksit anotta heterojen oksidasyon
- Kısa yaşamlı oksidantların üretimi ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$, O_3 vb.)
- Redoks reaktiflerinin üretimi.

Kirliliklerin elektrokimyasal oksidasyonu farklı yollarla olabilir. Kirliliklerin parçalanmasında anodik olarak üretilen klor ve hipokloritin kullanımı en çok bilinendir. Bu teknik yüksek klor konsantrasyonlarında (min.3 g/l) inorganik ve organik kirliticileri etkili bir şekilde oksidize edebilir. Kirlilikler ayrıca elektrokimyasal olarak üretilen hidrojen peroksitle'de parçalanabilir. Bu tür sistemlerde, katot gözenekli politetrafloretillen (PTFE) yapımıdır ve katot bölümüne oksijen beslemesi yapılır. Anot elektrot ise Pb/PbO_2 , Ti/Pt/PbO_2 ya da Pt 'dir. Fe^{2+} tuzları çözeltiye eklenebilir ya da elektro-Fenton uygulamasında olduğu gibi anotta demir kullanarak demirin çözünmesi sağlanır.

Diğer bir elektrooksidasyon ise tehlikeli atıkları arıtmada kullanılan aracılı elektrooksidasyondur. Bu proseslerde aracı denen düşük değerlikte, kararlı haldeki metal iyonları organik kirliticilere direk olarak hücum edebilen yüksek değerli reaktiflere anotta oksidize olarak dönüşürler. Bu metal iyonları ayrıca organik maddelerin parçalanmasına katkıda bulunan $\cdot\text{OH}$ radikallerini de üretirler. Tipik araçlar Ag^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} ve Ni^{2+} 'dir. Aracılı elektrooksidasyon genellikle asidik ortamda gerçekleşir. Fakat artık ortamda ikincil bir ağır metal kirliliği mevcuttur. Buda kullanımını sınırlamaktadır [32].

Diğer bir oksidant olan elektriksel olarak üretilen ozon ortama ilave bir reaktif katmaması nedeniyle çok caziptir. Ozon elektrokimyasal olarak saf sudan aşağıdaki reaksiyona göre üretilir (3.55);



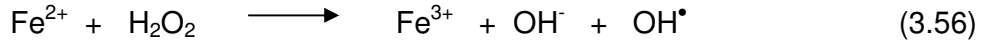
Dolaylı elektrooksidasyonda, ortamda bazı kimyasal maddeler oluşması, bulunması veya dışarıdan sisteme ilave edilmesi halinde elektrokimyasal

reaksiyonlar neticesinde Cl_2 , ClO_2 , O_3 , $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$, $\text{ClOH}\cdot$, H_2O_2 , O_2 , H_2 , CO_2 gibi oksitleyici ajanlar oluşmaktadır. $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$, ve $\text{ClOH}\cdot$ yüksek oksitleyici özelliğe sahip radikaller olup, çok kısa ömürlüdürler. Bu radikaller tekrar Cl_2 , ClO_2 , O_3 , H_2O_2 , ve O_2 oksitleyici türlere dönüşürler veya doğrudan organik türleri okside ederler [47].

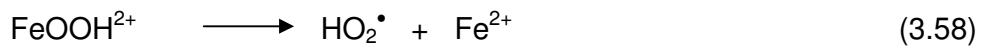
3.1.8. Elektro-Fenton Oksidasyon Prosesleri

Klasik Fenton yöntemi biyolojik ayrışabilirliğin artırılması, toksisitenin azaltılması, koku ve renk gideriminde etkili olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem asidik koşullarda FeSO_4 ve H_2O_2 ' nin birbirleriyle reaksiyona girerek kuvvetli bir oksitleyici olan hidroksil radikallerinin oluşturulması esasına dayanmaktadır [48].

Fenton reaktifinin fenol ve herbisitler gibi atıksu içindeki toksik bileşikler yok edebileceği kanıtlandı. Fenton reaktifi ile $\cdot\text{OH}$ radikallerinin üretimi Fe^{2+} tuzlarına H_2O_2 ' nin eklenmesiyle meydana gelir [11].



Bu, ne özel reaktifler ne de özel mekanizma gerektiren $\cdot\text{OH}$ radikalleri üretiminin çok basit bir yöntemidir. Demirin çok bol olduğu gerçeğinden atıksu arıtımı için bu reaktif cazip oksidasyon sistemidir ve toksik olmayan elementi ve hidrojen preroksiti elde etmek kolay ve çevre açısından güvenlidir. Sistem davranışının tek reaksiyon temeli üzerine bütünüyle açıklanamayacağı vurgulanmalıdır. Aslında daha yakın çalışmalarda dikkat çekildiği gibi pH'ın (2,7 – 2,8) doğru değerinin benimsenmesi oldukça çok oranda metod, Fe^{3+} 'den Fe^{2+} 'ye (Fenton – benzeri)



redüksiyonu ile sonuçlanabilir. Bu şartlarda demir gerçek katalizör gibi düşünülebilir.

Hidroksil radikali $\text{OH}^\bullet$, organik bileşiğe (RH) saldırır ve onu kimyasal olarak ayrıştırır. Fenton prosesi oksidasyon ve koagülasyonu birleştirmiş olma avantajına sahiptir. Reaksiyon boyunca Fe^{3+} iyonu oluşturulur ve atıksudaki boya molekülleri koagüle edilerek çöktürülür. [11].

Son zamanlarda, ileri oksidasyon proseslerinde yeni bir yöntem olan elektro-Fenton prosesi kalıcı organik kirleticilerin mineralizasyonunda başarıyla uygulanmaktadır. Bu teknik anodik oksidasyon proseslerinden olup yüksek oksidize etkisi olan dolaylı elektrooksidasyon yöntemidir. Elektro-Fenton prosesinde Fenton reaktifi Fe^{3+} ve O_2 'nin anlık katodik indirgenmesi ile üretilir;



Fe^{2+} iyonları arıtılacak olan çözeltiliye kataliz olarak ilave edilir ve indirgenirler (3.60). Fenton reaktifi Fe^{2+} ve H_2O_2 katotta oluşur ve homojen Fenton reaksiyonu oluşur (3.61). Anotta suyun oksidasyonu sonucu oksijen oluşum reaksiyonu gerçekleşir (3.62).

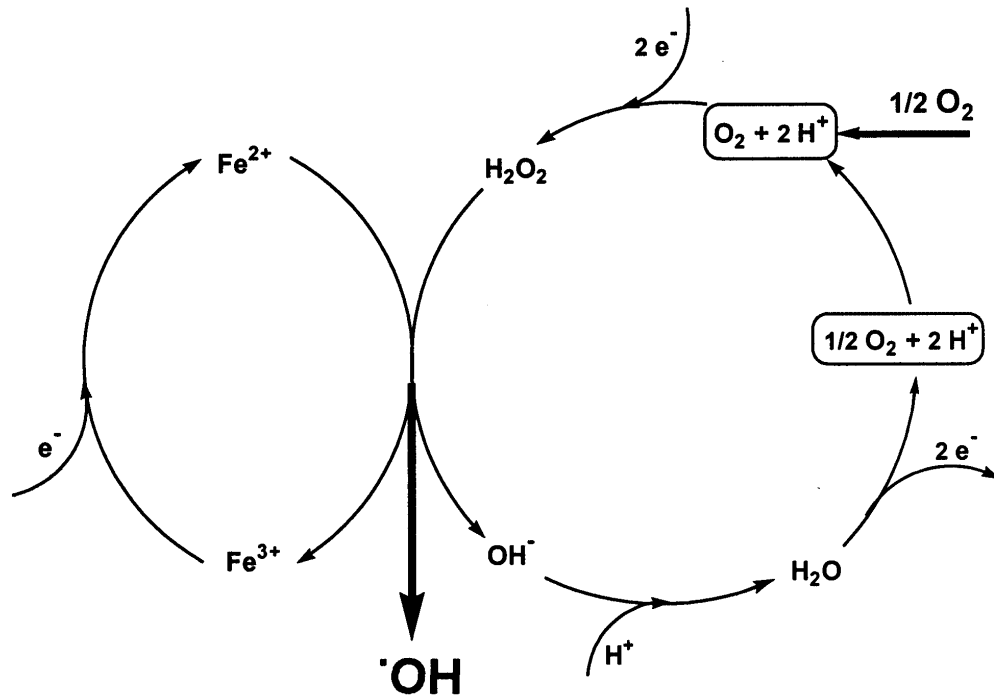


Elektro-Fenton prosesinde asidik ortamda hidrojen peroksit, O_2 difüzyon katoda havadan enjekte edilen oksijenin iki elektronunun indirgenmesiyle çözelti içerisinde sürekli üretilmektedir. Sonuç olarak Fenton reaksiyonu için gerekli H_2O_2 katotta elektrokimyasal olarak üretilmekte ve gerekli olan Fe^{2+} ortama katalist olarak katılan ilave kimyasal demir tuzlarından ya da ortama sağlanmış Fe^{3+} iyonlarının katodik indirgenmesiyle oluşur [49].

Anotta Fe elektrot kullanılarakda sürekli Fe^{2+} iyonları aşağıdaki reaksiyonla üretilmektedir:



Fe^{2+} iyonları elektrokimyasal olarak katotta üretilen H_2O_2 ile reaksiyona girerek konsantre Fe^{3+} iyonları içeren çözelti oluşmasına ve $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşmasına neden olur. Fe^{2+} iyonlarının fazlası $\text{Fe}(\text{OH})_3$ olarak çöker. Kirlilikler $\cdot\text{OH}$ radikalleriyle parçalanırken, paralel olarak $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökeltileri ile koagülasyon işlemiyle giderimi olmaktadır [50].



Şekil 3.7 Elektro-Fenton prosesiyle hidroksil radikallerinin elektrokatalitik olarak üretilmesi.

Şekil 3.7 elektro-Fenton prosesinde elde edilen toplam reaksiyonu göstermektedir. Buna göre toplam reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Bu denklem elektro-Fenton prosesinin katalitik özelliklerini özetlemektedir. Fe iyonları toplam reaksiyonda görünmemektedir. Anodik reaksiyonla üretilen oksijenin %75'i sistem tarafından kullanılmaktadır. 2 mol $\cdot\text{OH}$ radikali üretmek için $\frac{1}{2}$ mol O_2 'nin tüketilmesi gerekmektedir. Oluşan

·OH radikalleri organik kirleticilerle reaksiyona girerek parçalanma işlemini gerçekleştirmektedir [51].

Fenton reaktifinden hidroksil radikalının dolaylı olarak üretilmesiyle oluşan elektro-Fenton prosesleri temiz ve verimli tekniklerdir. Elektro-Fenton prosesleri, başlıca aromatik bileşiklerin, pestisitlerin, herbisitlerin, organofosforlu pestisitlerin, boyaların, kozmetik ve ilaç atıklarının arıtımında başarıyla uygulanmıştır [34].

3.2. Elektrokimyasal Yöntemlerle Pestisit Giderim Çalışmaları

Pestisit gideriminde son yıllarda elektrokimyasal yöntemlerin uygulanması ile ilgili çalışmalar giderek artmaktadır. Bunlardan bazıları şunlardır.

Atık ticari organofosforlu pestisit stoklarından Demeton-S-Methyl, Metamidophos, Fenthion ve Diazinon'un Ti / Pt anot ve paslanmaz çelik 304 katot elektrotlar kullanılarak elektrokimyasal oksidasyonla detoksifikasyonu çalışılmıştır. Bu çalışmada elektrokimyasal reaktörde elektrolit olarak NaCl (% 4), pH ayarlayıcı olarak NaOH ve HCl kullanılmıştır. İlk olarak 4 atık pestisit herbirinden 250 mL alınarak yine her biri 400 mL'ye seyreltilerek COD'leri 80.000 mg/L olan 4 ayrı pestisit çözeltisi hazırlanmıştır. Her bir pestisit çözeltisi ayrı ayrı olarak bir pompa ile içinde karıştırıcısı olan elektrokimyasal reaktöre beslenmiş ve 2 saat elektroliz uygulanmıştır. Her 15 dakikada bir numune alınarak ne kadar detoksifike olduğunu gösteren oran olan COD/BOD₅ değerini hesaplamak için COD ve BOD₅ analizleri yapılmıştır. 2 saat süren her bir deneyin sonucunda Fenthion içeren çözeltinin COD giderimi %70'in üstünde iken Metamidophos, Demeton-S-methyl, ve Diazinon içeren çözeltilerde %55 üstü olmuştur. BOD verimi Diazinon için %35.7, Metamidophos için %28.5, Demeton-S-methyl ve Fenthion için yaklaşık %17 olmuştur. Düşük COD/BOD₅ oranı biyolojik olarak parçalanabilir, büyük oranda ise biyolojik olarak parçalanamaz anlamına gelmektedir.

COD/BOD₅ < 2 ise biyolojik olarak arıtılabilir,

COD/BOD₅ > 5 ise toksik, biyolojik olarak arıtilamaz.

Deneyin sonucunda çok zehirli olan 4 pestisit COD/BOD₅ değerleri; Demeton-S-methly ve Fenthion için 2.8 civarında iken, Diazinon ve Metamidophos 3.3 civarındadır. Buda atıkların detoksifike olduğunu ve biyolojik yöntem uygulanabileceğini göstermektedir. pH değeri pestisit ilavesiyle asidik olmuştur. 1 kg COD için harcanan enerji (kWh/kgCOD_r) Diazinon için en düşük olmuştur. Elektrot verimliliği (g COD azalım/hAm²) Metamidophos için en düşük olmuştur [6].

Diğer bir deneyde ise organofosforlu çok zehirli bir pestisit olan ticari methyl parathion'un elektrokimyasal arıtımı yapılmıştır. Anotta Ti / Pt, katotta paslanmaz çelik, NaCl elektrolit çözeltisi kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon yöntemi uygulanmıştır. Birçok deneye bağlı olarak, methyl parathion'un arıtım tesisi, elektroliz verimliliği, %COD giderimi ve enerji sarfiyatı (kW/ kg COD giderim) optimize edilerek dizayn edilmiştir. Çalışılan parametreler; sıcaklık, organik madde besleme debisi, akım yoğunluğu, elektrolit konsantrasyonu ve eklenen Fe²⁺ iyon konsantrasyonudur. Deneysel çalışmaların sonunda, en düşük enerji sarfiyatı 6.61 kWh / (kg COD_r) ve en yüksek % COD giderimi % 86.3 olmuştur. Matematiksel bir modelden yola çıkarak, methyl parathion'un elektrokimyasal arıtımının optimum şartları 4300 mg COD / dak besleme debisi, % 4.5 NaCl konsantrasyonu, 4g/L FeSO₄ miktarı, 0,47 A/cm² akım yoğunluğu, 45 °C sıcaklık, 400 rpm karıştırma hızı değerlerinde, 2,03 kWh / (kg COD_r) olarak bulunmuştur. COD / BOD₅ oranında 2.03 olarak hesaplanmış ve toksisitesinin giderildiği gözlenmiştir [5].

Pestisitlerin herbisit grubundan olan Atrazine'in, kararlı Ti / Ru_{0.3} Ti_{0.7}O₂ (DSA) anot elektrotlarla elektrokimyasal oksidasyonu çalışılmıştır. Atrazine'in elektrolizi esnasında, farklı destek elektrolitlerin (NaCl, NaOH, NaNO₃, NaClO₄, Na₂SO₄ ve H₂SO₄) kullanılmasının etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada Atrazine ve TOC giderimi kabul edilebilir oranlara sadece NaCl kullanıldığında ulaşılmıştır. Çünkü, bu elektrolitte oluşan ClO⁻'in oksidize özelliği vardır. TOC giderimi NaCl elektrolitle % 33.2 iken, diğer elektrolitlerle yapılan giderimler ancak % 6-% 9 arasında kalmıştır. Literatür bilgilerine göre, organik giderim oranında artış Cl₂ gazının ve hipoklorit (ClO⁻) iyonunun

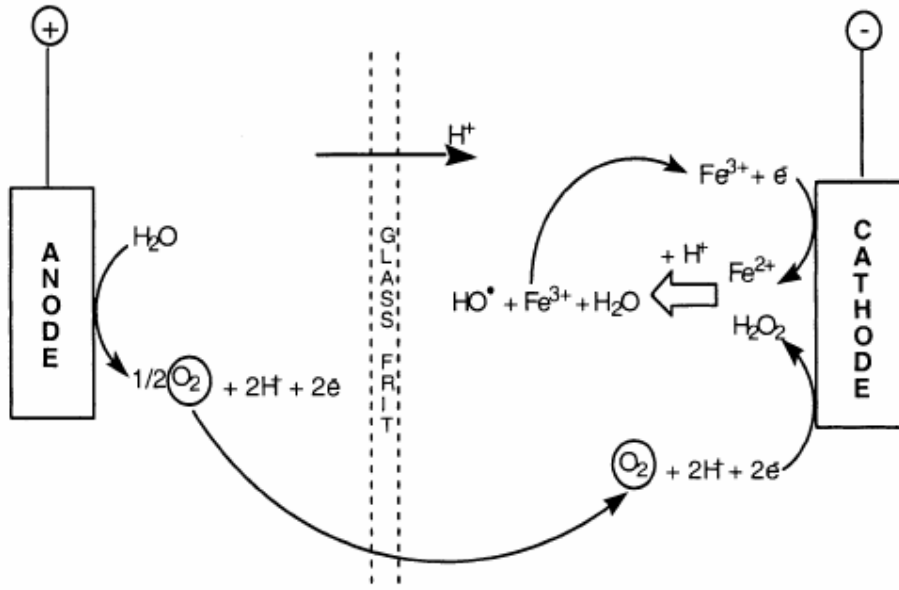
oluşmasından meydana gelmektedir. Klor gazının anotta oluşum reaksiyonu (3.65) ve bu reaksiyonu takiben katotta hipoklorit oluşumu (3.66);



Klor gazı ve hipoklorit iyonu oluşumu organikleri oksidize ederek reaksiyona girerek organik kirliliklerin dolaylı anodik oksidasyonuna ve giderimin artmasına neden olacaktır.

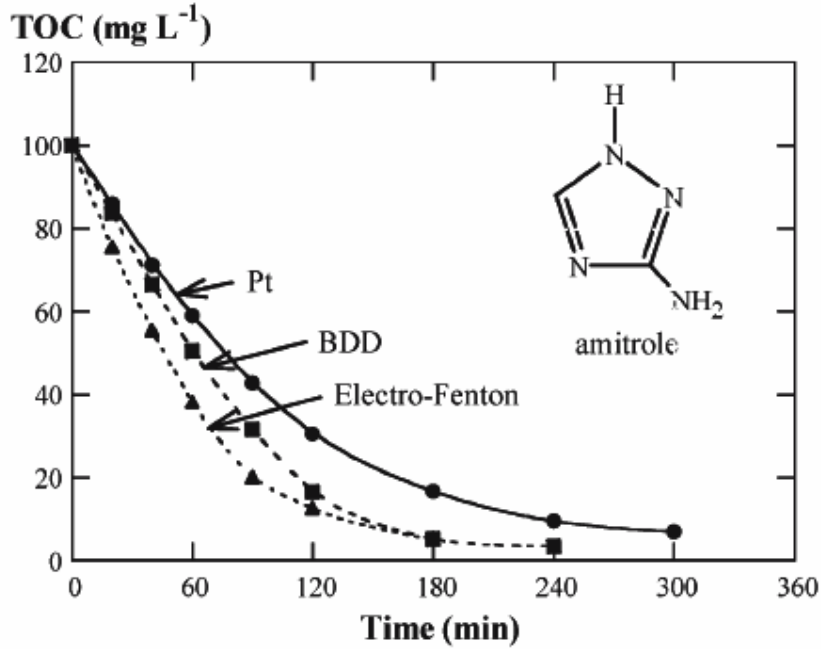
Farklı konsantrasyonlarda NaCl elektrolit çalışmaları, çözeltideki Atrazine'in giderimi için tamamen düşük konsantrasyonlarda NaCl kullanılması gerektiğini göstermiştir. Akım yoğunluğu değeride çalışılmış ve sonuçta Atrazine giderimi 60 mA/cm^2 de maksimuma ulaşmıştır. SnO_2 içeren farklı elektrotların Na_2SO_4 elektrolit içeren çözeltide yapılan Atrazine giderim testinde, Atrazine giderim veriminin artmadığı gözlenmiştir, NaCl elektroliti kullanılarak yapıldığında verimde çok az bir artış gözlenmiştir [52].

Organofosforlu pestisit gruplarından malathion, parathion ethyl ve tetraethyl-pyrophosphate (TEPP)'nin sulu çözeltilerinden electro-Fenton prosesiyle mineralizasyonu çalışılmıştır. Bu proseste Pt anot, karbon keçe kaplı kalomel karbon katot elektrot olarak kullanılmıştır. Reaktör anot ile katot bölgesi olarak cam katyonik membranla (porositesi 5) 2 farklı kompartmana Şekil 3.8'de olduğu gibi ayrılmıştır. Anodik kompartman 0.01 M H_2SO_4 ile doldurulmuştur. Katodik kompartmandaki organofosforlu pestisit çözeltisine Fe^{3+} iyonu eklenmiştir ve ayrıca basınçlı hava bu bölüme beslenmiştir. Fenton reaksiyonu için gereken Fenton reaktifleri Fe^{2+} ve H_2O_2 katot bölümünde elektrokimyasal olarak oluşarak $\cdot\text{OH}$ radikalinin sürekli oluşması sağlanmıştır. Oluşan $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile 3 organofosforlu pestisit parçalanma kinetiği ve mineralizasyon verimi incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda mineralizasyon verimi % 80 olmuştur [53].



Şekil 3.8 Elektro-Fenton prosesiyle $\cdot\text{OH}$ radikali üretimi

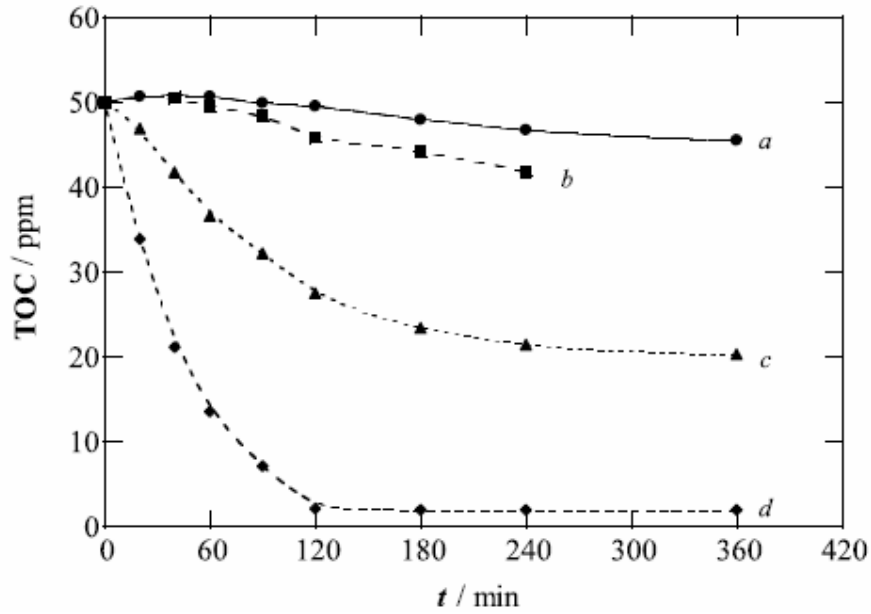
Herbisit Amitrole'nin sulu çözeltilerinden pH:3 değerinde anodik oksidasyon ve elektro-Fenton yöntemleriyle giderimi çalışılmıştır. 350 mg/l Amitrole ve 0.05 mol/L Na_2SO_4 içeren atık suyun BDD ve Pt içeren anotlarda, paslanmaz çelik içeren katotla, 35 °C'de elektrooksidasyonu çalışılmıştır. Elektro-Fenton prosesinde, 35 °C'de Pt anot, karbon-polytetrafluoraethylene katot ve 1 mmol/L katalist Fe^{2+} (demir sülfat tuzu), 20 ml/dak O_2 hava beslemesi kullanılmıştır. Fenton reaktifi elektrokimyasal olarak üretilmiştir. pH ayarı için H_2SO_4 kullanılmıştır. Anotta Pt, katotta paslanmaz çelik içeren elektrooksidasyon prosesinde Şekil 3.9'da görüleceği gibi TOC değeri yavaş azalmış ve mineralizasyon verimi düşük kalmıştır. BDD anotla yapılan elektrooksidasyonda mineralizasyon daha keskin olmuştur. Elektro-Fenton'da hızlı parçalanma olmasına rağmen beklenen verim yetersiz kalmıştır. 6 saat sonunda BDD anotla yapılan elektrooksidasyonla verimi aynı olmuştur. Her 3 proseste TOC haricinde mineralizasyon sonucu oluşan NH_4^+ ve NO_3^- iyonları araştırılmıştır. BDD ile yapılan elektrooksidasyonda oluşan NH_4^+ ve NO_3^- iyonları konsantrasyonu elektro-Fenton ve Pt ile yapılan anodik oksidasyonundan yüksek kalmıştır. Buda mineralizasyonun BDD ile yapılan elektrooksidasyonda daha iyi olduğunu göstermektedir [54].



Şekil 3.9 Amitrole'nin sulu çözeltisinde parçalanması

Herbisit grubundan 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic asidin anodik oksidasyonla, elektro-Fenton'la ve fotoelektro-Fenton'la sulu çözeltilerden mineralizasyonu çalışılmıştır. 230 mg/L ve 115 mg/L herbisit 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic asidin 0,05 M Na₂SO₄ elektrolit kullanılarak, pH:3 değerinde 6 saat zamanla her 3 proses uygulanarak mineralizasyon araştırılmıştır. 100 mA akımda, 115 mg/L herbisit 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic asidin Pt anotla ve grafit katotla 6 saat uygulanan elektrooksidasyon sonucunda Şekil 3.10'da görüldüğü üzere mineralizasyon çok yavaştır. 100 mA akımda, 115 ppm herbisit 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic asidin H₂O₂ ilavesiyle, Pt anotla ve grafit katotla 6 saat uygulanan elektrooksidasyon sonucunda mineralizasyon tekrar yavaş olduğu gözlenmiştir. 1 mM Fe²⁺ ilavesiyle, 100 mA akımda, 20 ml/dk O₂ besleme debisinde, H₂O₂'nin elektrokimyasal olarak üretilmesiyle, 115 mg/L herbisit 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic asidin, Pt anotla ve O₂ diffüze katot kullanılarak 6 saat uygulanan elektro-Fenton sonucunda % 60 mineralizasyon verimi gözlenmiştir. 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic asidin tamamen mineralizasyonu 6 W UV lamba (λ_{max} =

360 nm, Enerji = 140 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$) reaktörün üst kısmına konarak, aynı elektro-Fenton prosesi şartlarında yapılan fotoelektro-Fenton prosesinde 2 saatte gerçekleşmiştir. Aynı deneyler 230 mg/L 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic asit içinde yapılmış ve benzer sonuçlar gözlenmiştir. 100 mA olarak uygulanan akım her bir deney için ayrıca 300 mA ve 450 mA içinde test edilmiş ve akım artışıyla birlikte TOC mineralizasyonu artmış, mineralizasyon zamanı ise azalmıştır [55].



Şekil 3.10 100 ml, 115 mg/L 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic asit çözeltisinin TOC giderimi, (a) Anodik oksidasyon, (b) Elektrokimyasal üretilmiş H_2O_2 ile anodik oksidasyon, (c) 1 mM Fe^{2+} ile elektro-Fenton, (d) 1 mM Fe^{2+} ve UV ışıması $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$ ile fotoelektro-Fenton.

4. MATERİYAL ve METOD

4.1. Deneysel Çalışma

Bu çalışmada, organofosforlu bir pestisit olan ve kent/orman ilaçlamalarının yanı sıra, tarımda ürünlerin korunmasında kullanılan geniş spektrumlu ve temas etkiye sahip insektisit (böcek öldürücü) ve akarisit (örümcek öldürücü) olan atık stok monocrotophos (Dimethyl (E)-1-methyl-2-(methyl-carbamoyl) vinyl phosphate) (IUPAC)' un sulu çözeltisinden elektrokimyasal ve fotokatalitik yöntemlerle arıtılarak giderimi çalışılmıştır.

- 1.aşamada farklı MCP konsantrasyonlarında, farklı akım yoğunluklarında ve farklı MCP konsantrasyonlarında anot ve katotta titanyum elektrotlar kullanılarak elektrooksidasyon prosesinin zamanla giderimi araştırılmıştır. Sonucunda uygun konsantrasyon, zaman, akım yoğunluğu belirlenmiştir.
- 2.aşamada 300 mg/L MCP'nin, anot ve katotta demir elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon prosesi uygulanarak gideriminin zamanla ve akım yoğunluğu ile değişimi çalışılmıştır.
- 3.aşamada 300 mg/L MCP'nin, anot ve katotta alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon prosesi uygulanarak MCP gideriminin zamanla değişimi çalışılmıştır.
- 4.aşamada 300 mg/L MCP'nin, anot ve katotta titanyum elektrotlar kullanarak hem elektrooksidasyon ve yardımcı birleşik proses olarak anot katotta demir elektrotlar kullanılarak hem de elektrokoagülasyon uygulanarak giderimin zamanla değişimi çalışılmıştır.
- 5. aşamada 300 mg/L MCP'nin anot ve katotta titanyum elektrotlar kullanılarak elektrooksidasyon ve yardımcı birleşik proses olarak anot ve katotta demir elektrotlar kullanılarak H₂O₂ ilavesiyle Elektro-Fenton prosesleri uygulanarak gideriminin zamanla değişimi çalışılmıştır.
- 6.Aşamada 300 mg/L MCP'nin, anot ve katotta Titanyum elektrotlar kullanılarak elektrooksidasyon ve yardımcı birleşik

proses olarak Fotokatalitik oksidasyon prosesiyle H_2O_2 ilavesiyle gideriminin zamanla değişimi araştırılmıştır.

- 7.aşamada 300 mg/L MCP'nin, anot ve katotta titanyum elektrotlar kullanılarak ilk 5 dakikada 1'er dakikalık zaman dilimlerinde elektrooksidasyonla giderimi incelenmiştir.

Öncelikle 1. aşamada Titanyum elektrotlarla elektrooksidasyon uygulanarak 4 farklı MCP konsantrasyonunda, ve 2 farklı akım yoğunluğunda, sabit elektrolit miktarında ve sabit elektrotlar arası mesafede, sabit hacimde, sabit karıştırma hızında, voltajlar ve pH izlenerek optimum elektrooksidasyon konsantrasyonu, elektrooksidasyon akım yoğunluğu ve elektrooksidasyon zamanı saptanmıştır. Akım yoğunluğu, konsantrasyon, zaman gibi belirlenen optimum elektrooksidasyon şartları seçilerek elektrooksidasyon ile birleşik elektrokoagülasyon uygulanmıştır. Demir elektrotlarla 300 mg/L MCP, 0.5 Amper akımda, yalnız 1 saat elektrokoagülasyon ve alüminyum elektrotlarla yalnız 1 saat elektrokoagülasyon uygulanarak Ti+EO, Fe+EC ve Al+EC verimleri incelenmiştir. Diğer aşamada verimi optimize etmek ve arttırmak için, optimum titanyum elektrooksidasyon şartları seçilerek Titanyum elektrotlarla elektrooksidasyonla birleşik yardımcı elektro-Fenton prosesi uygulanmıştır. 6.aşamada 300 mg/L MCP'nin, 0.5 Amper akımda, 15 dakika titanyum elektrotlarla elektrooksidasyon işlemine ve akabinde H_2O_2 ilavesiyle bir fotoreaktörde, 30 dak, 6 UVA lamba kullanılarak fotokatalitik oksidasyonla giderimi araştırılmıştır. 7.aşamada 300 mg/L MCP konsantrasyonunda 5 dakika titanyumla elektrooksidasyon yapılarak bu zaman dilimindeki verim incelenmiştir.

4.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller

500 ml beher, DC güç kaynağı, Manyetik Karıştırıcı, Sentrifüj, Hassas Terazî, Titanyum elektrotlar, Alüminyum elektrotlar, Demir elektrotlar, pH metre, fotoreaktör, 6 adet UVA lamba, sulu monocrotophos çözeltisi, gerekli

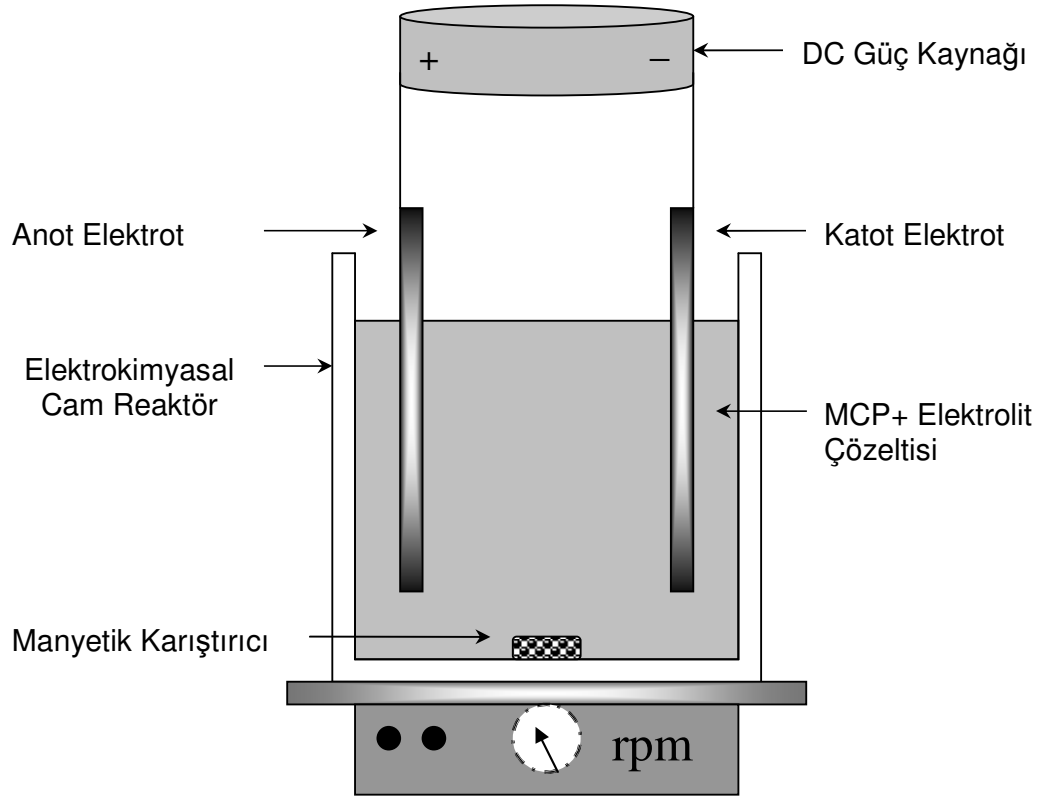
olan kimyasal maddeler ve analitik ölçüm cihazları, sarf malzemeleri kullanılmıştır.

4.2.1. Elektrokimyasal Reaktör Deney Düzenekleri

Elektrooksidasyon, Elektrokoagülasyon ve Elektro-Fenton proseslerinde kullanılan deney düzeneği ve 500 ml'lik kapasiteye sahip kesikli cam beher reaktör Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Elektrooksidasyon deneyinde cam beher reaktör içinde anot ve katotta titanyum elektrotlar, elektrokoagülasyonda anot ve katotta demir ve alüminyum elektrotlar, elektro-Fenton deneyinde demir elektrotlar kullanılmıştır. 5 ayrı deneyden;

- 1.proses olan elektrooksidasyon proseslerinde, anot ve katotta yüzey alanı 100 cm^2 olan titanyum elektrotlar, DC güç kaynağı, pHmetre, manyetik karıştırıcı, cam reaktör, 3 g NaCl elektrolit ve MCP çözeltisi kullanılmıştır. Numune çöktürme işlemleri için cihazı, süzme işlemleri için kaba filtre kağıdı sentrifüj kullanılmıştır.
- 2.proses olan Fe elektrokoagülasyonda, anot ve katotta demir elektrotlar, DC güç kaynağı, pHmetre, manyetik karıştırıcı, cam reaktör, 3 g NaCl elektrolit ve MCP çözeltisi kullanılmıştır. Numune pH'sını ayarlamak için 0,1 M H_2SO_4 ve 0,1 M NaOH kullanılmıştır. Numune çöktürme işlemleri için sentrifüj cihazı, süzme işlemleri için kaba filtre kağıdı kullanılmıştır.
- 3.proses olan Alüminyumla elektrokoagülasyonda anot ve katotta alüminyum elektrotlar, DC güç kaynağı, pHmetre, manyetik karıştırıcı, cam reaktör ve 3 g NaCl elektrolit ve MCP çözeltisi kullanılmıştır. Numune çöktürme işlemleri için sentrifüj cihazı, süzme işlemleri için kaba filtre kağıdı kullanılmıştır.

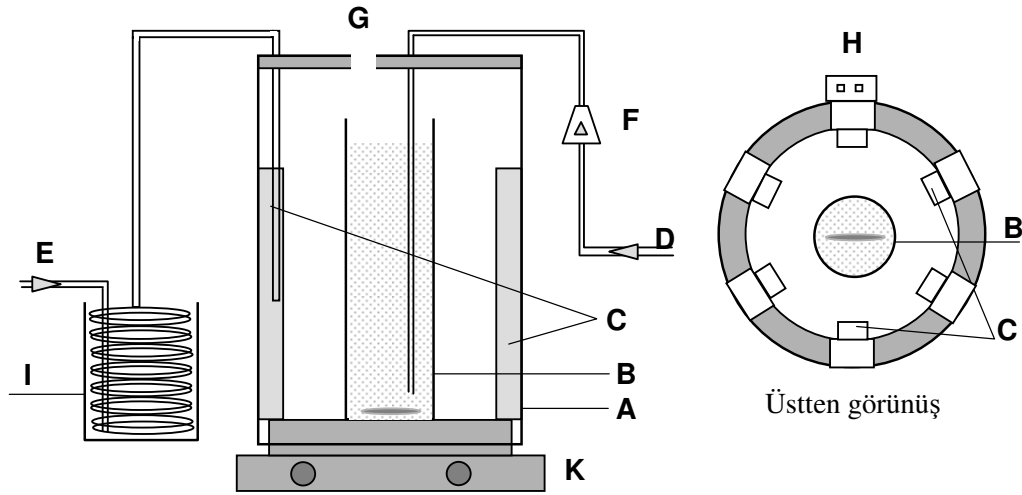
- 4.proses olan Ti elektrooksidasyonda, DC güç kaynağı, pHmetre, manyetik karıştırıcı, cam reaktör, anot ve katotta yüzey alanı 100 cm^2 olan titanyum elektrotlar, 3 g NaCl elektrolit ve MCP çözeltisi kullanıldıktan sonra okside olmuş çözeltiye titanyum elektrotlar çıkarılarak yerine demir elektrotlar konarak aynı düzenekte elektrokoagülasyon uygulanmıştır. Numune çöktürme işlemleri için sentrifüj cihazı, süzme işlemleri için kaba filtre kağıdı kullanılmıştır.
- 5.proses olan Ti elektrooksidasyonda, DC güç kaynağı, pHmetre, manyetik karıştırıcı, cam reaktör, anot ve katotta titanyum elektrotlar, 3 g NaCl ve MCP çözeltisi elektrolit kullanıldıktan sonra okside olmuş çözeltiye titanyum elektrotlar çıkarılarak yerine demir elektrotlar konarak aynı düzenekte H_2O_2 ilavesiyle elektro-Fenton uygulanmıştır. Numune çöktürme işlemleri için sentrifüj cihazı, süzme işlemleri için kaba filtre kağıdı kullanılmıştır.
- 6.proses olan 15 dak Ti elektrooksidasyonda, anot ve katotta yüzey alanı 100 cm^2 olan titanyum elektrotlar, DC güç kaynağı, pHmetre, manyetik karıştırıcı, 3 g NaCl elektrolit ve MCP çözeltisi kullanılmıştır. Numune çöktürme işlemleri için sentrifüj, cihazı, süzme işlemleri için kaba filtre kağıdı kullanılmıştır. Elektrooksidasyondan sonra Fotokatalitik oksidasyonda, cam kuvars fotoreaktör, enstrüman havası, 6 adet UVA Lamba, manyetik karıştırıcı, pH Metre, Termometre kullanarak, H_2O_2 ilavesiyle oksidasyon uygulanmıştır.
- 7.proses olan elektrooksidasyon prosesinde, anot ve katotta yüzey alanı 100 cm^2 olan titanyum elektrotlar, DC güç kaynağı, pH Metre, manyetik karıştırıcı, cam reaktör, 3 g NaCl elektrolit ve MCP çözeltisi kullanılmıştır. Numune çöktürme işlemleri için sentrifüj cihazı, süzme işlemleri için kaba filtre kağıdı kullanılmıştır.



Şekil.4.1. Elektrooksidasyon, Elektrokoagülasyon, Elektro-Fenton Proseslerinde Kullanılan Reaktör ve Deney Düzeneği Şematik Gösterimi.

4.2.2. Fotoreaktör ve Deney Düzeneği

Deneyisel aşamalarda kullandığımız 500 mL'lik kapasiteye sahip kesikli fotoreaktör düzeneği Şekil 4.2' de gösterilmektedir. 33 cm yüksekliğinde ve 4.6 cm iç çapında hazırlanan kuvars, kesikli reaktör olarak kullanıldı. Deney süresince çözeltiye 150 mL/dak. akış hızıyla bir regülatör vasıtasıyla hava verildi. Katalizör partiküllerinin çözeltide daha homojen dağılması için sistem bir manyetik karıştırıcı yardımı ile 700 rpm hızıyla karıştırılmıştır. Fotokatalitik oksidasyon prosesinde kullanılan UV lamba sistemi pleksi yapılmış silindir şeklinde olup yüksekliği 33,5 cm ve iç çapı 14.3 cm'dir. İç yüzeyi alüminyum folyo ile kaplanmış olup, eşit aralıklarla hegzagonal olarak maksimum 6 UVA lambası konulmasına ve lamba tipinin değiştirilmesine olanak tanımaktadır.



- | | |
|----------------------------------|--|
| A: Lamba düzeneği | F: Debimetre |
| B: Kuvars kesikli reaktör | G: Numune alma noktası |
| C: UVA veya UVC Lambalar | H: Açma/kapama anahtarı (Lambalar için) |
| D ve E: Hava girişi | I: Soğutma kabı |
| K: Manyetik karıştırıcı | |

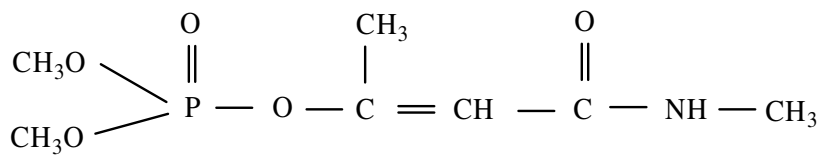
Şekil 4.2. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi

Fotokatalitik deneylerde reaktördeki işlem süresince zamana bağlı olarak lambalardan ortaya çıkacak sıcaklık artışını önlemek amacıyla buz banyosu konmuştur ve bu buz banyosu vasıtasıyla reaktörle lambalar arasında soğuk hava sağlanarak çözelti sıcaklığı $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tutulmuştur.

Bölüm 3.4.1 de gösterilen sınıflandırmaya göre başlıca 3 farklı tip lamba kullanılmıştır (UVC, UVA-W, UVA-B). 6 adet 8W 'lık bu lambaların hepsinin uzunluğu 21.2 cm ve çapları 15 mm' dir. Başlıca 254 nm dalga boyunda (UVC) ışık yayan, Philips TUV 8W FAM lambaların toplam ışık şiddeti 3.17604 mW/cm^2 dir. Diğerleri ise başlıca 365 nm dalga boyunda ışık yayan UVA-W model Philips TL 8W/05 FAM ve UVA-B model Philips TL 8W/08 FAM lambalardır. Işık şiddetleri sırasıyla 2.302 mW/cm^2 ve 3.557 mW/cm^2 dir.

4.2.3. Monocrotophos

Elektrokimyasal proseslerde kullanılan monocrotophosun kimyasal yapıları, özellikleri ve ağırlıkları aşağıda verilen Şekil 4.2'de sunulmaktadır. Monocrotophos organik fosforlu bir pestisitir. Tüm elektrokimyasal proseslerde kullanılan teknik monocrotophos Gold Chemical tarafından minimum %75 saflıkta üretilmektedir ve bu firmanın Türkiye'deki dağıtıcı firmasından temin edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar esnasında, hazırlanan monocrotophos çözeltileri için safsızlıklar da hesaba katılmıştır.



Molekül Formülü: $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NO}_5\text{P}$

Molekül Ağırlığı: 223.2 g/mol

Şekil 4.3. Monocrotophos'un Formülü ve Yapısal Özellikleri

4.2.4. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasal Maddeler

Deneyler sırasında optimum şartları belirlemek amacıyla sistemin gerekli pH ayarı için 0.1 M H_2SO_4 ve 0.1 M NaOH kimyasal maddeleri, elektrolit çözeltisi için NaCl , Fenton prosesi için H_2O_2 kullanılmıştır.

Deneylerde ve HPLC kalibrasyonlarında kullanılmak üzere %74 analitik saflıkta teknik Monocrotophos kullanılmıştır.

HPLC'de mobil faz için asetonitril (CH_3CN), saf su ve ortofosforik asit kullanılmıştır. Analiz için numune hazırlamada 0.45 mikron filtre ve sentrifüj işleminden sonra kaba partiküllerin süzülmesi için filtre kağıdı kullanılmıştır.

Deneylerde farklı aşamalarda çeşitli amaçlar için kullanılan diğer ekipmanlar aşağıda sunulmaktadır:

HPLC analizlerinde kullanılan cihazlar, malzemeler, kimyasallar ve özellikleri:

- HPLC (Thermo Lab Alliance, Esence System)
- UV-Visible Dedektör (Lab Alliance, Models 201)
- Kolon (Microsorb MV 100-5 C18, 150x4)
- Ultra Saf Su Cihazı (Elix Milipore)
- 0.45 µ filtre Whatman filtre
- Asetonitrile, (C_2H_3N ; HPLC Gradient Grade, minimum %99,9 saflıkta sıvı, Merck)
- Ortofosforik asit, (H_3PO_4 ; %99'lık ekstra saflıkta sıvı, Merck)
- Ultra saf su
- Monochrophos, (Dr. Ehrenstorfer GmbH marka %74 saflıkta)
- Hassas terazi (Ohaus, Explorer)

Elektrokimyasal proseslerde kullanılan cihazlar, malzemeler, kimyasallar ve özellikleri:

- Hassas Terazi (Ohaus, Explorer)
- DC Güç Kaynağı, (Laboratory Model: GW, GPS-3030D)
- pH Metre (WTW Multi 340 i)
- Santrifüj (Hettich EBA-20)
- Manyetik Karıştırıcı (KIKA-RCT, LABOR TECHNIK)
- 2 adet Titanyum elektrot (5 cm-10 cm-0,4 cm)
- 2 adet Alüminyum elektrot (10 cm-3 cm-0,2 cm)
- 2 Adet Demir elektrot (9 cm-3 cm-0,15 cm)
- Sodyum Klorür, ($NaCl$ (elektrolit); %99,5 ekstra saf katı. Merck)
- Monochrophos, (Dr. Ehrenstorfer GmbH marka %74 saflıkta)
- Sülfürik Asit, H_2SO_4 , (%95-97'lik sıvı, Merck)
- Sodyum Hidroksit, ($NaOH$; min.%99 Analitik saflıkta katı, Merck)
- Ultra Saf Su Cihazı, (Elix Milipore)
- Ultra Saf Su
- Hidrojen Peroksit H_2O_2 ; (%30'luk ekstra saflıkta sıvı, Merck)
- Kaba Filtre Kağıdı

4.3. Deneysel Metot

Tüm 5 aşamada ki deneylerde ve HPLC kalibrasyon grafiğinin hazırlanmasında kullanılmak üzere 1000 mg/L konsantrasyonunda 1 L' lik stok pestisit çözeltileri taze olarak hazırlanmıştır ve buzdolabında saklanmıştır. HPLC kalibrasyonu ve çalışmaların çeşitli aşamalarında farklı konsantrasyonlarda kullanılacak pestisit çözeltileri saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

- 1.aşamadaki kesikli elektrooksidasyon prosesinde, Şekil 4.1'de gösterilen sistemde 5.5 cm mesafede anot ve katotta titanyum elektrotlar ve 3 gram NaCl elektrolit kullanılarak, 500 rpm karıştırma hızında, $0.5 \text{ A}/100\text{cm}^2$ ve $1 \text{ A}/100\text{cm}^2$ akım yoğunluklarında, 500 ml hacimde, 300 mg/L, 200 mg/L, 100 mg/L, 50 mg/L MCP konsantrasyonlarında, 15'er dakikalık zaman aralıklarında pH ve potansiyel değerleri izlenerek, 90'ar dakika elektrooksidasyon uygulanmıştır. Her 15 dakikada bir 5 mL numune alınarak 5 dakika 5000 rpm'de sentrifüjlendikten sonra üstteki berrak faz kaba filtre kağıdından süzöldükten sonra HPLC'de MCP analizi yapılarak giderimler hesaplanmıştır.
- 2.aşamadaki kesikli elektrokoagülasyon prosesinde, Şekil 4.1'de gösterilen sistemde 5.5 cm mesafede anot ve katotta demir elektrotlar ve 3 gram NaCl elektrolit kullanılarak, 500 rpm karıştırma hızında, $0.5 \text{ A}/100\text{cm}^2$, 500 ml hacimde, 300 mg/L MCP konsantrasyonunda, 15'er dakikalık zaman aralıklarında pH ve potansiyel değerleri izlenerek 60 dakika elektrokoagülasyon uygulanmıştır. Her 15 dakikada bir 5 mL numune alınarak pH'sı 8-8.5 aralığında olacak şekilde 0,1 M H_2SO_4 ve/veya 0,1 M NaOH ile ayarlandıktan ve 5 dakika 5000 rpm'de sentrifüjlendikten sonra çökmeye bırakılmıştır. Çökme işleminden sonra üstteki berrak faz kaba filtre kağıdından süzöldükten sonra HPLC'de MCP analizi yapılarak giderimler hesaplanmıştır.

- 3.aşamadaki kesikli elektrokoagülasyon prosesinde, Şekil 4.1'de gösterilen sistemde 5,5 cm mesafede anot ve katotta alüminyum elektrotlar ve 3 gram NaCl elektrolit kullanılarak, 500 rpm karıştırma hızında, $0.5 \text{ A}/100\text{cm}^2$, 500 mL hacimde, 300 mg/L MCP konsantrasyonunda, 15'er dakikalık zaman aralıklarında pH ve potansiyel değerleri izlenerek 60 dakika elektrokoagülasyon uygulanmıştır. Her 15 dakikada bir 5 mL numune alınarak 5 dakika 5000 rpm'de sentrifüjlenip üstteki berrak faz kaba filtre kağıdından süzülerek HPLC'de MCP analizi yapılarak MCP giderimi hesaplanmıştır.
- 4.aşamadaki kesikli elektrooksidasyon prosesinde, Şekil 4.1'de gösterilen sistemde 5,5 cm mesafede yerleştirilmiş anot ve katotta titanyum elektrotlar ve 3 gram NaCl elektrolit kullanılarak, 500 rpm karıştırma hızında, $0.5 \text{ A}/100\text{cm}^2$ akım yoğunluğunda, 500 mL hacimde, 300 mg/L MCP konsantrasyonunda, pH ve potansiyel değerleri izlenerek 15 dakika elektrooksidasyon uygulanmıştır. Her 5 dakikada bir 5 mL numune alınarak 5 dakika sentrifüjlendikten sonra HPLC'de MCP analizi yapılarak giderimler hesaplanmıştır. 15 dakika titanyum elektrotlarla elektrooksidasyondan sonra, reaktördeki çözeltiden titanyum elektrotlar çıkarılarak yerine 5,5 cm mesafede anot ve katoda demir elektrotlar konularak 500 rpm karıştırma hızında, $0.5 \text{ A}/100\text{cm}^2$ akım yoğunluğunda, 1 saat birleşik elektrokoagülasyon uygulanmıştır. 1 saatlik kesikli elektrokoagülasyon prosesi esnasında, her 15 dakikada bir numune alınarak potansiyel değeri izlenmiş ve pH değeri 8-8.5 arasında olacak şekilde 0,1 M H_2SO_4 ve/veya 0,1 M NaOH ile ayarlandıktan sonra, 5 dakika 5000 rpm'de sentrifüjlenerek beklemeye bırakılmıştır. Çökme işleminden sonra üstteki berrak faz kaba filtre kağıdından süzildükten sonra HPLC'de MCP analizi yapılarak giderimler hesaplanmıştır.
- 5.aşamadaki kesikli elektrooksidasyon prosesinde, Şekil 4.1'de gösterilen sistemde 5,5 cm mesafede anot ve katotta titanyum elektrotlar ve 3 gram NaCl elektrolit kullanılarak, 500 rpm karıştırma

hızında, $0.5 \text{ A}/100\text{cm}^2$ akım yoğunluğunda, 500 mL hacimde, 300 mg/L MCP konsantrasyonunda, pH ve potansiyel değerleri izlenerek 15 dakika elektrooksidasyon uygulanmıştır. 15 dakika titanyum elektrotlarla elektroksidasyondan sonra, reaktördeki çözeltiden titanyum elektrotlar çıkarılarak yerine 5,5 cm mesafede anot ve katoda demir elektrotlar konularak 500 rpm karıştırma hızında, $0,5 \text{ Amper}/100\text{cm}^2$ akım yoğunluğunda 30 dakika elektro-Fenton uygulanmıştır. Her 10 dakikalık diliminin başında 0.5 ml H_2O_2 ilave edilmiştir. 10 dakikada bir 5 mL numune alınarak, pH'sı 3-4 arasında olacak şekilde $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ile ayarlanarak, 5 dakika 5000 rpm'de sentrifüjlenip üstteki berrak faz kaba filtre kağıdından süzülerek HPLC'de MCP analizi yapılarak MCP giderimi hesaplanmıştır.

- 6.Aşamadaki kesikli elektrooksidasyon prosesinde, Şekil 4.1'de gösterilen sistemde 5,5 cm mesafede anot ve katotta titanyum elektrotlar ve 3 gram NaCl elektrolit kullanılarak, 500 rpm karıştırma hızında, $0.5 \text{ Amper}/100\text{cm}^2$ akım yoğunluğunda, 500 mL hacimde, 300 mg/L MCP konsantrasyonunda, pH ve potansiyel değerleri izlenerek 15 dakika elektrooksidasyon uygulanmıştır. 15 dakika titanyum elektrotlarla elektroksidasyondan sonra, çözelti Fotokatalitik oksidasyon için Şekil 4.2'de gösterilen sistem kullanılarak 500mL'lik kuvars reaktöre konulmuştur. 6 UVA lamba kullanılarak ve her 10 dakikada 10 mmol H_2O_2 ilavesiyle, 30 dakika çözeltinin sıcaklığı sabit tutularak, 500 rpm karıştırma hızında, pH izlenerek fotooksidasyon uygulanmıştır. Her 10 dakikada bir 5 mL numune alınarak 5 dakika 5000 rpm'de sentrifüjlenip üstteki berrak faz kaba filtre kağıdından süzülerek HPLC'de MCP analizi yapılarak MCP giderimi hesaplanmıştır.
- 7.aşamada 1.aşamadaki kesikli elektrooksidasyon prosesinde, Şekil 4.1'de gösterilen sistemde 5.5 cm mesafede anot ve katotta titanyum elektrotlar ve 3 gram NaCl elektrolit kullanılarak, 500 rpm karıştırma hızında, $0.5 \text{ A}/100\text{cm}^2$ akım yoğunluğunda, 500 mL hacimde 300 ppm

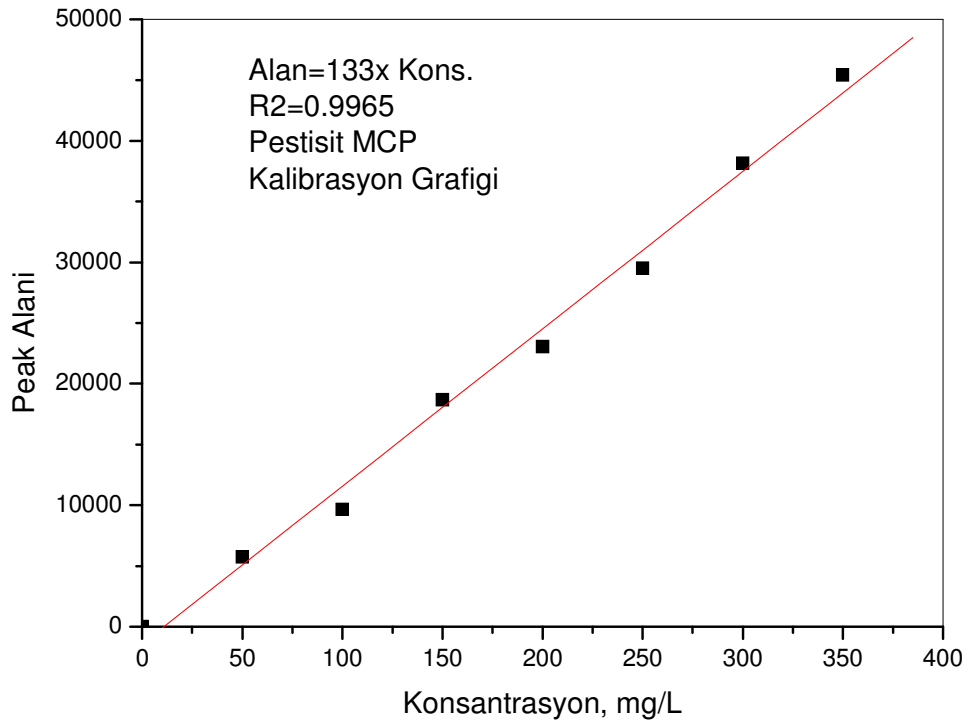
MCP'nin, pH ve potansiyel değerleri izlenerek 5 dakika elektrooksidasyon yapılmıştır. 5 dakikalık toplam elektrooksidasyon süresince, 1'er dakika arayla 5 mL numune alınarak 5000 rpm'de sentrifüjlenerek çöktürme yapıldıktan sonra berrak kısım kaba filtre kağıdından süzülerek MCP giderimi için HPLC'de analiz edilmiş ve 5 dakika elektrooksidasyondaki verim her bir dakika için hesaplanmıştır.

4.4. Analiz Metodu

Deneylerde alınan numunelerdeki MCP konsantrasyonlarının saptanması amacıyla; Dr. Ehrenstorfer GmbH marka %74 saflıkta monocrotophos analitik standardından ilk kalibrasyon için 0-100 mg/L arasında 5, 10, 20, 40, 50, 80, 100 mg/L, ikinci kalibrasyon için 0-350 mg/L arasında, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 mg/L standartlar hazırlanmıştır.

HPLC'de ki Monocrotophos analizlerinde kolon olarak Microsorb MV 100-5 C18 150x4 kullanılmıştır. Mobil faz (Hareketli faz) olarak acetonitril:su:ortofosforik asit çözeltisi 30:69.5:0.5 oranında hazırlanmıştır. Mobil fazda kullanılan su iki kez distile edilerek hazırlanmıştır. Mobil faz akış hızı 0.5 mL/dk., dedektör dalga boyu 230 nm'dir. Numune enjeksiyon miktarı 20 µL' dir. Numuneler analiz için kolona verilmeden önce 0.45 µ gözenek büyüklüğünde ki Whatman filtre kartuşten süzölmüştür.

HPLC de karşılık gelen alanlar tespit edilerek konsantrasyon-alan arasında iki ayrı alıkta iki kalibrasyon grafiğı çizilmiş olup, bu grafikler Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de gösterilmektedir. Şekil 4.3'te 0-350 mg/L aralığında MCP pestisitinin farklı konsantrasyonlarında ki kalibrasyon grafiğı verilmiştir. Eğim 133, R^2 ise 0,9965 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.4'te 0-100 mg/L aralığında MCP pestisitinin farklı konsantrasyonlarda ki kalibrasyon grafiğı verilmiştir. Eğim 101, R^2 ise 0.999 olarak hesaplanmıştır. Bu grafikler yardımıyla, pestisitinin HPLC'de verdiği alan ile konsantrasyon (mg/L) hesaplamaları yapılmıştır.



Şekil 4.4. 0-350 mg/L Monocrotophos İçin HPLC de Belirlenen Pik Alanı – Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği

HPLC ile belirlenen konsantrasyon değerlerinden monocrotophos giderim verimleri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır:

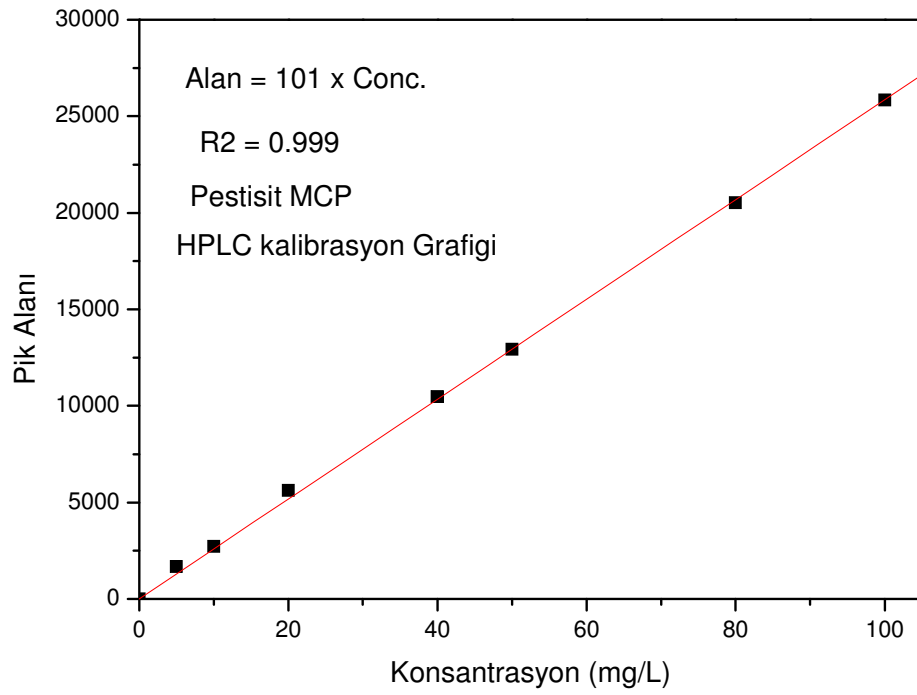
$$\text{MCPGV} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

Denklemden;

C_0 = Başlangıç Monocrotophos Konsantrasyonu,

C_t = t anındaki Monocrotophos Konsantrasyonu,

MCPGV= % Monocrotophos Giderim Verimidir.



Şekil 4.5. 0-100 mg/L Monocrotophos İçin HPLC de Belirlenen Pik Alanı – Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği

5. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Monocrotophos sulu çözeltisinin kesikli elektrokimyasal arıtım prosesleriyle giderim verimini araştırıldığı, karşılaştırıldığı ve artırılmasının hedeflendiği 6 ana deneyde; titanyum elektrotlarla elektrooksidasyon, demir elektrotlarla elektrokoagülasyon, alüminyum elektrotlarla elektrokoagülasyon, Ti elektrooksidasyonla birleşik elektrokoagülasyon, Ti elektrooksidasyonla birleşik elektro-Fenton prosesleri ve Ti elektrooksidasyonla birleşik UV fotokatalitik prosesleri çalışılmıştır.

5.1. Titanyum Elektrotlarla Elektrooksidasyon Prosesi

1.proses olan anot ve katotta Titanyum elektrotlarla elektrooksidasyonun ilk aşamasında; 300 mg/L, 200 mg/L, 100 mg/L, 50 mg/L MCP konsantrasyonlarının ayrı ayrı, 50 Amper/m² akım yoğunluğunda, 6000 mg/L NaCl elektrolit ilavesiyle, potansiyel ve pH değerleri izlenerek 90 dakikalık zamanda giderim verimleri araştırılmıştır.

Yine aynı deney kapsamında, aynı işlemler 300 mg/L, 200 mg/L, 1000 mg/L, 50 mg/L MCP konsantrasyonları için, 6000 mg/L NaCl elektrolit ilavesiyle, 100 Amper/100 m² akım yoğunluğunda, anot ve katotta Titanyum elektrotlar kullanılarak elektrooksidasyon 90 dakika uygulanmış ve zamana karşı MCP giderimi araştırılmıştır. Toplam 8 deney yapılmış ve 15'er dakikalık zaman dilimlerinde giderim incelenmiştir. Tüm 8 deney süresince akım sabit tutularak 15'er dakikalık zaman dilimlerinde pH ve potansiyel izlenmiştir. Hazırlanan MCP çözeltilerinin pH değeri 4.5 ile 5.5 arasında değişirken elektrooksidasyon işleminde her çalışmada yaklaşık 7 civarı olmuştur. Titanyumla yapılan elektrooksidasyon proseslerinde pH 7'ye tamponlama olduğu söylenebilir. Yapılan tüm elektrokimyasal arıtmalarda MCP verimi aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.

$$\%MCP, Verim = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (5.1)$$

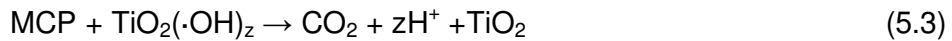
C_0 = Başlangıç MCP konsantrasyonu,

C_t = t anındaki MCP konsantrasyonu.

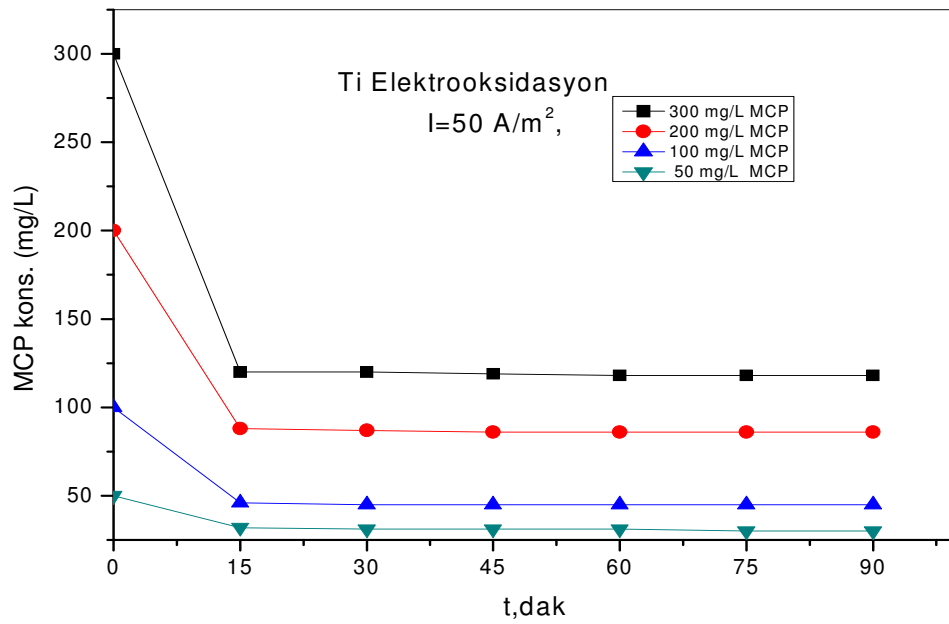
1.prosesin ilk deneyinde 50 Amper/m² akım yoğunluğunda 6000 mg/L NaCl elektrolit ile Ti elektrotlarla yapılan elektrooksidasyon sonucu 300 mg/L, 200 mg/L, 100 mg/L, 50 mg/L MCP verimi ilk 15 dakikanın sonunda sabitlemiştir. Şekil 5.2’de görüleceği üzere, 300 mg/L MCP için 90 dakika sonunda verim % 60.67, 200 mg/L MCP için % 57, 100 mg/L MCP için % 55, 50 mg/L MCP için % 40 olmuştur. Şekil 5.1’de görüldüğü gibi ilk 15 dakika içinde elektrooksidasyon hemen hemen bitmektedir. Titanyum elektrotlar kullanılarak yapılan elektrooksidasyon prosesinde anotta suyun elektrolizi ile üretilen OH radikalleriyle gerçekleşen MCP’nin parçalanması ve giderimi tek başına yetersiz kalmaktadır.



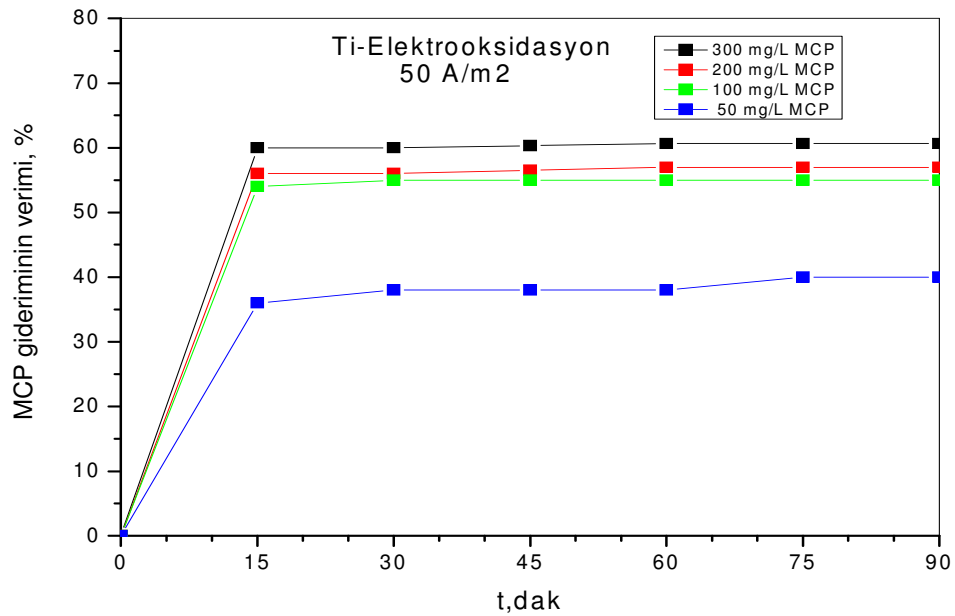
Titanyum elektrotla anodik oksidasyonda oksidant süpergerilim değeri yüksek olduğundan fazla akım yoğunluğu gerektirmektedir. Başlangıç MCP konsantrasyonu yükseldikçe verim artmaktadır. 3.50 ve 3.51’deki denkleme göre Titanyum anotta beklenen 2 tür reaksiyon vardır.



Anotta olan reaksiyon sonucu denklem 5.2’ ye göre MCP okside olarak parçalanması sonucu yeni bir organik ürün oluşmakta ve/veya 5.1’e göre mineralize olmaktadır. Reaksiyon hızlıdır ve kısa sürede gerçekleşmektedir. Tam bir giderim olmamasında kullanılan Ti elektrotun etkisi olabileceği gibi, akım yoğunluğunun az olmasında sebep gösterilebilir. Farklı bir elektrot kullanılarak ya da akım yoğunluğu artırılarak verimin artması sağlanabilir.



Şekil 5.1 Titanyum elektrotlarla 50 A/m² akım yoğunluğunda MCP'nin elektrooksidasyonu, C_{MCP} 'nin zamanla değişim grafikleri.



Şekil 5.2 Titanyum elektrotlarla 50 A/m² akım yoğunluğunda MCP'nin elektrooksidasyonu, C_{MCP} 'nin zamanla % Verim grafikleri.

Nitekim akım yoğunluğu 100 Amper/m² ye yükseltilerek aynı şartlarda yapılan Titanyum elektrotlarla elektrooksidasyonda; 300 mg/L MCP, 200 mg/L MCP, 100 mg/L MCP ve 50 ppm MCP verimlerinin arttığı gözlenmiştir. Şekil 5.3 ve Şekil 5.4’de görüleceği üzere tüm konsantrasyonlarda verimde %3-6 arası bir artış gözlenmiştir. Titanyum gibi yüksek O₂-süpergerilim anotlar kullanıldığında yüksek akım yoğunluğu ve düşük elektrolit konsantrasyonu verimi artırıcı etkilere sahiptir. Bunun aksine Pt ve grafit gibi süpergerilim değeri düşük olan elektrotlarda düşük akım yoğunluğu ve fazla elektrolit miktarı verimi arttıracaktır.

Sonuç olarak 1.proseste yapılan deney sonucu, Titanyum elektrotlarla elektrooksidasyonda başlangıç MCP konsantrasyonu arttıkça verim artmaktadır. Akım yoğunluğu arttıkça verim artmaktadır. 300 mg/L MCP gideriminde verim en yüksektir. İlk 15 dakikadan sonra giderim olmamaktadır. Kesikli Titanyum elektrotlarla yapılan elektrooksidasyon tek başına MCP giderimi için yeterli değildir. İlk 15 dakikanın ilk 5.dakikasında giderim olduğundan (7.proses) enerji tüketimi $t = 5$ dak için hesaplanması gerekmektedir. 1 kg MCP giderimi için gereken enerji sarfiyatı yüksek konsantrasyonlar için daha azdır. Akım arttıkça verim artmasına rağmen kg MCP giderimi için harcanan enerjide artmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda enerji sarfiyatı olduğundan daha yüksek konsantrasyonlarda çalışmak verimli olacaktır. Enerji tüketimleri aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.

$$E = VIt / (m_0 - m_t) \quad (5.5)$$

V = Potansiyel, (Volt)

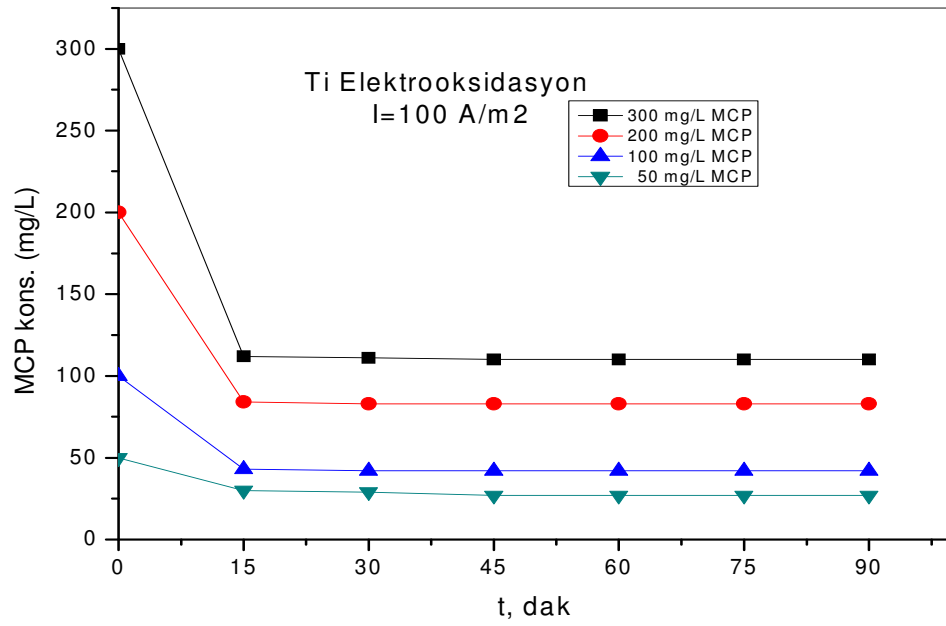
I = Akım, (Amper)

t = Zaman, (h,saat)

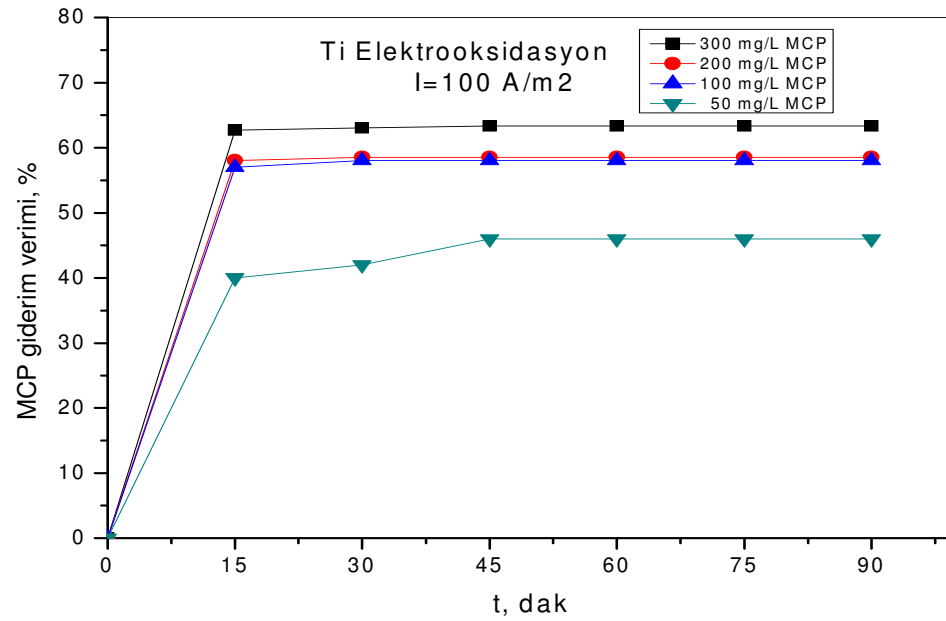
E =Enerji, kWh/kg MCP giderimi

Tablo 5.1 Ti EO’da 1 kg MCP’nin giderimi için harcanan enerji (kWh/kg MCP)

Akım, Amper	E,300 mg/L	E,200 mg/L	E,100 mg/L	E,50 mg/L
I=0,5 Amper	6,713	10,12	12,1	54,17
I=1 Amper	10,5	12,2	39,75	90



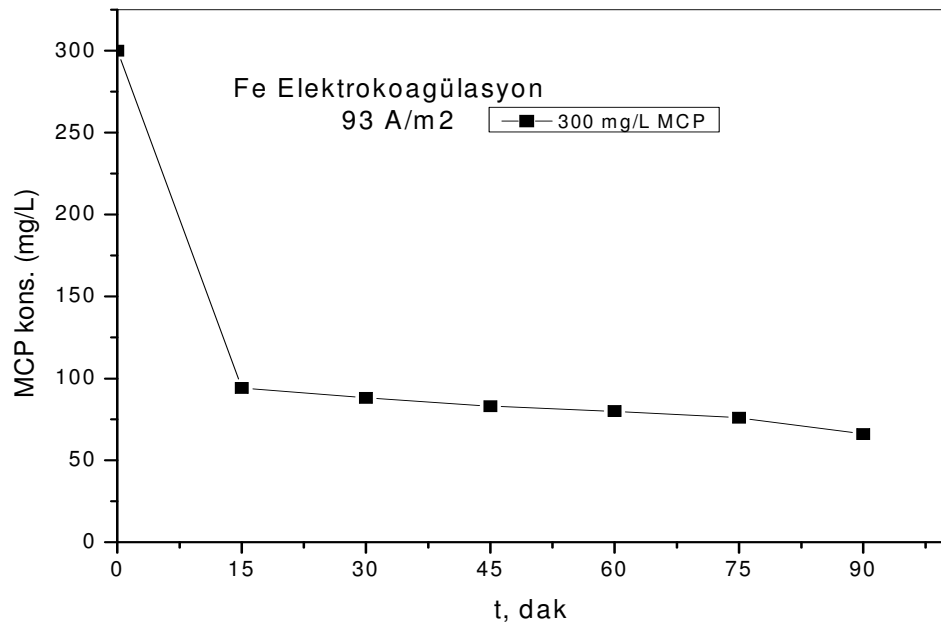
Şekil 5.3 Titanyum elektrotlarla 100 A/m^2 akım yoğunluğunda MCP'nin elektrooksidasyonu, C_{MCP} 'nin zamanla değişim grafikleri.



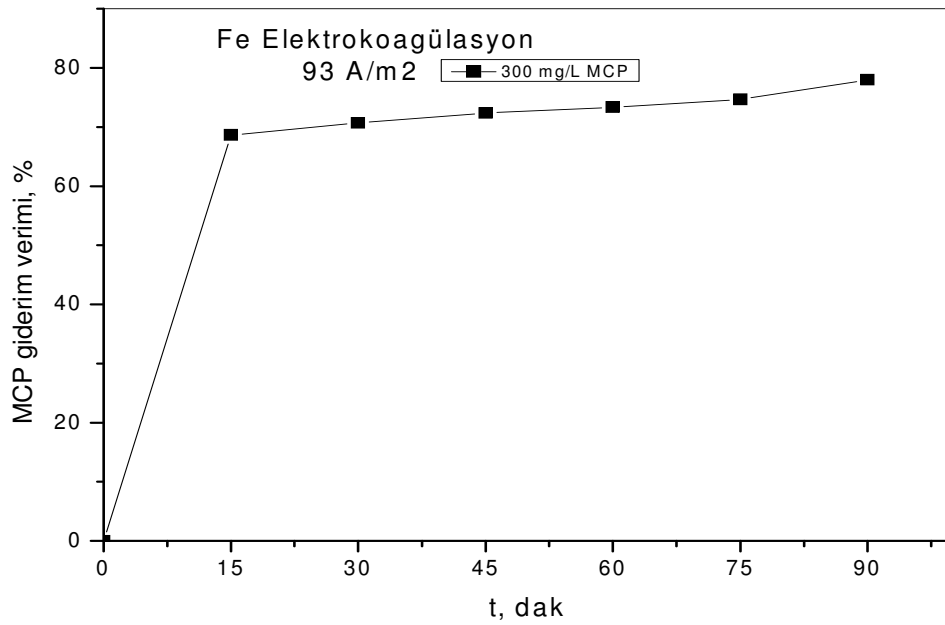
Şekil 5.4 Titanyum elektrotlarla 100 A/m^2 akım yoğunluğunda MCP'nin elektrooksidasyonu, C_{MCP} 'nin zamanla % Verim grafikleri.

5.2. Fe Elektrotlarla Elektrokoagülasyon Prosesi

90 dakika uygulanan 2.proses demir elektrotlarla elektrokoagülasyon prosesinde, sabit 0.5 amperde, 93 A/m^2 akım yoğunluğunda, 6000 mg/L NaCl elektroliti varlığında, 300 ppm MCP'nin zamanla giderimi çalışılmıştır. Sistemin pH'sı 8-8.5 arası ayarlanmıştır. Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da görüldüğü üzere, yapılan çalışmanın sonucunda ilk 15 dakikada verim, yaklaşık % 69 olurken sonraki 15 dakikalık dilimlerde bu artış oranı oldukça düşmüştür. Titanyum elektrotlarla yapılan elektrooksidasyon işleminde MCP'nin çok hızlı okside olduğu tespitinden yola çıkarak, ilk 15 dakikada koagülasyon prosesinin kompleksleşme, adsorpsiyon ve çöktürme işlemleri göze alındığında, hem koagülasyon hem oksidasyon olduğu gözlenebilmektedir. Muhtemelen oksidasyon işlemi ilk 15 dakika içinde bitmiş ve sonrasında koagülasyon işlemi devam etmiştir. Gerçekte koagülasyon işleminin verimini oksidasyon veriminden ayırmak zor olsada sonraki 75 dakikada koagülasyon işleminde giderim ancak % 69'dan % 78'e çıkmıştır. Demirle yapılan koagülasyon işlemlerinde anodik oksidasyon sonucu suyun elektrolizinden oluşan $\bullet\text{OH}$ radikalleri ortamda oksidasyon yapabilmektedir. İlk 15 dakikada MCP'nin büyük oranda okside olabileceği düşünülebilir. İlk 15 dakikada olan giderimin araştırılması önem kazanmaktadır. Kg MCP giderimi için harcanan enerji tüketimleri sırasıyla, ilk 15 dakika için 7.2 kW h/kg MCP, 30.dakika için 14.62 kW h/kg MCP, 45.dakika için 21.4 kW h/kg MCP, 60.dakika için 28.4 kW h / kg MCP, 75.dakika için 34.6 kW h/kg MCP, 90.dakika için 39.7 kW h/kg MCP olmuştur. Elektrokoagülasyonun zamanın arttırılması $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ün artması ve dolayısıyla verimin artmasına neden olacaktır. Buda daha fazla zaman ve enerji sarfiyatı demektir. pH ayarlayıcı kullanılması ilave ekonomik yükttür. Ayrıca her ne kadar oksidasyonla MCP giderimi olsada koagülasyon işleminde oluşan çökeltide MCP'nin halen bulunması atığın formunun değişmesine neden olmaktadır.



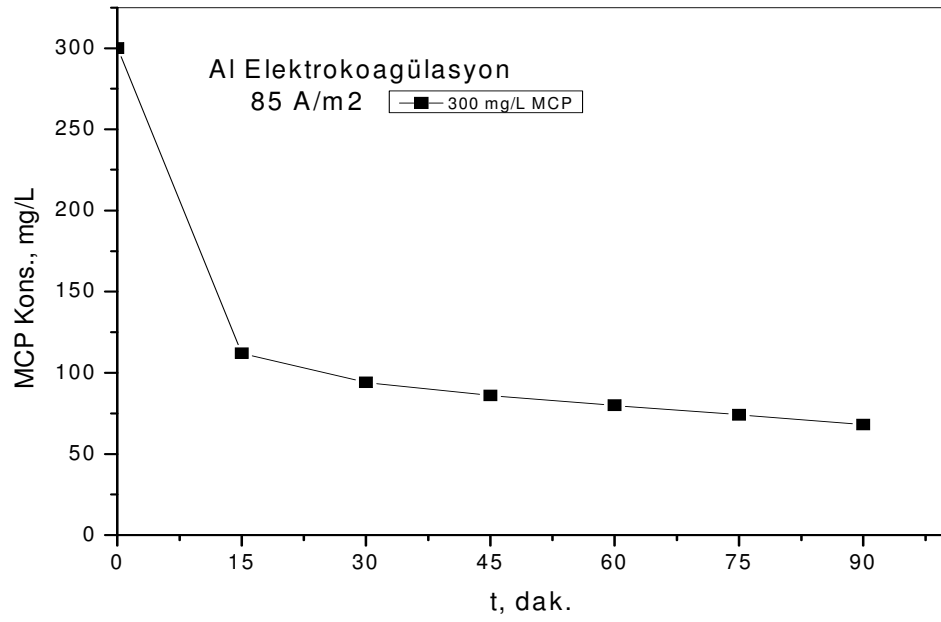
Şekil 5.5 90 dk. 93 A/m² Fe Elektrotlarla Elektrokoagülasyon ile 300 mg/L MCP'nin giderimi, C_{MCP} 'nin zamanla değişim grafiği.



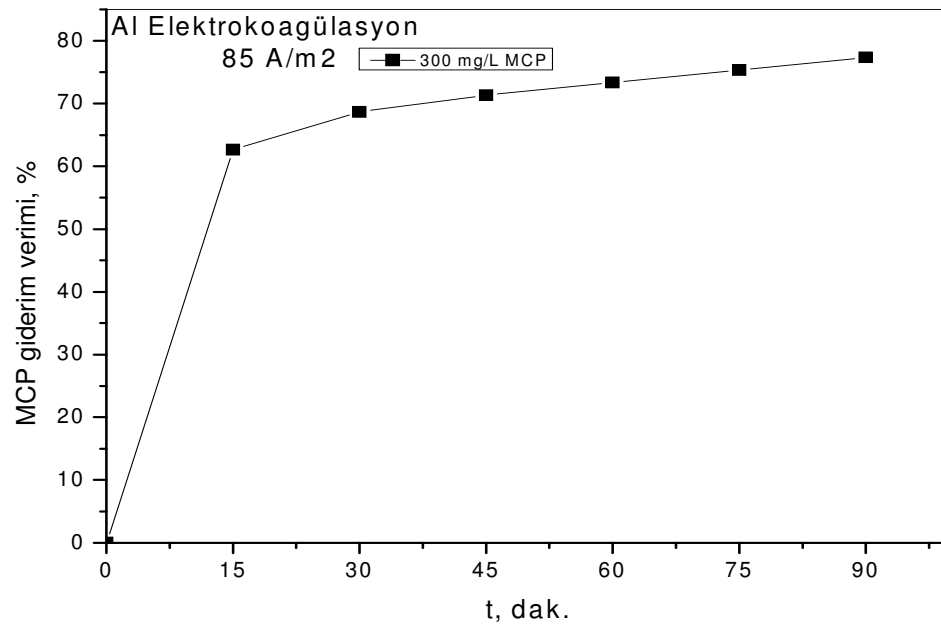
Şekil 5.6 90 dak. 93 A/m² Fe Elektrotlarla Elektrokoagülasyon ile 300 mg/L MCP'nin giderimi, % MCP Verimin zamanla değişim grafiği.

5.3. Al Elektrotlarla Elektrokoagülasyon Prosesi

90 dakika uygulanan 3.proses Alüminyum elektrotlarla elektrokoagülasyon prosesinde, sabit 0.5 amperde, 85 A/m^2 akım yoğunluğunda, 6000 mg/L NaCl elektroliti varlığında, 300 ppm MCP'nin zamanla giderimi çalışılmıştır. Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'da görüldüğü üzere, yapılan çalışmanın sonucunda ilk 15 dakikada verim, yaklaşık % 63 olurken sonraki 15 dakikalık dilimlerde bu artış oranı Fe elektrotlarla yapılan elektrokoagülasyon prosesinde olduğu gibi oldukça düşmüştür. Alüminyumla elektrokoagülasyon verimi demir elektrotlarla yapılan elektrokoagülasyon prosesine göre verimi daha düşüktür. Prosesin pH'sı 7-7.30 arasında ayarlanmıştır. MCP'nin oksidasyonunun hızlı olması ve prosesin ilk 15 dakikasında verimin yüksek olması, ilk 15 dakikada oksidasyon ve koagülasyon işleminin bir arada yürüdüğüne göstergesidir. İlk 15 dakikadan sonra verimdeki artış % 63'ten % 77'ye yükselmesi koagülasyonun gerçekte yavaş ilerlediğinin göstergesidir. İlk 15 dakikada zaman dilimlerinin küçültülmesiyle prosesin veriminin araştırılması önem kazanmaktadır. Titanyum elektrotlarla elektrooksidasyon prosesinde ilk 5 dakikada oksidasyonun tamamlanması muhtemelen hem Fe hemde Al elektrokoagülasyon proseslerinde 5.dakikada yüksek verimin görülebileceğini vede sonrasında koagülasyonun yavaş ilerlediğini göstermektedir. 15. dakikada kg MCP için harcanan enerji 7.84 kWh/kg MCP, 30.dakikada 14.07 kWh/kg MCP, 45.dakikada 19.97 kWh/kg MCP, 60.dakikada 25.45 kWh/kg MCP, 75.dakikada 30.97 kWh/kg MCP, 90.dakikada 36.2 kWh/kg MCP olarak gerçekleşmiştir. Ti elektrooksidasyonun, Fe elektrokoagülasyonun ve Al elektrokoagülasyonun ilk 15. dakikada enerji sarfiyatları sırasıyla 6.713 kWh/kg MCP, 7.2 kWh/kg MCP ve 7.84 kWh/kg MCP olmuştur. 90.dakikalarda ise Al elektrokoagülasyonda 36.2 kW h/kg MCP iken Fe elektrokoagülasyonda 39.7 kWh/kg olarak gerçekleşmiştir. pH ayarlayıcı kullanılması ilave ekonomik yükttür. Ayrıca her ne kadar oksidasyonla MCP giderimi olsada koagülasyon işleminde oluşan çöktide MCP'nin halen bulunması atığın formunun değişmesine neden olmaktadır.



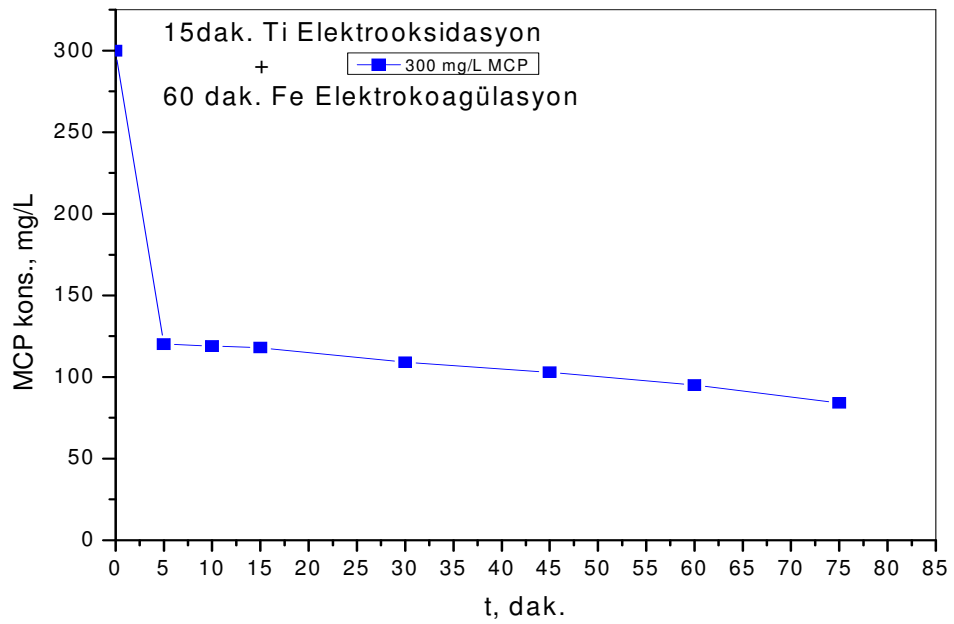
Şekil 5.7 90 dk. 85 A/m² Al Elektrotlarla Elektrokoagülasyon ile 300 mg/L MCP'nin giderimi, C_{MCP}'nin zamanla değişim grafiği.



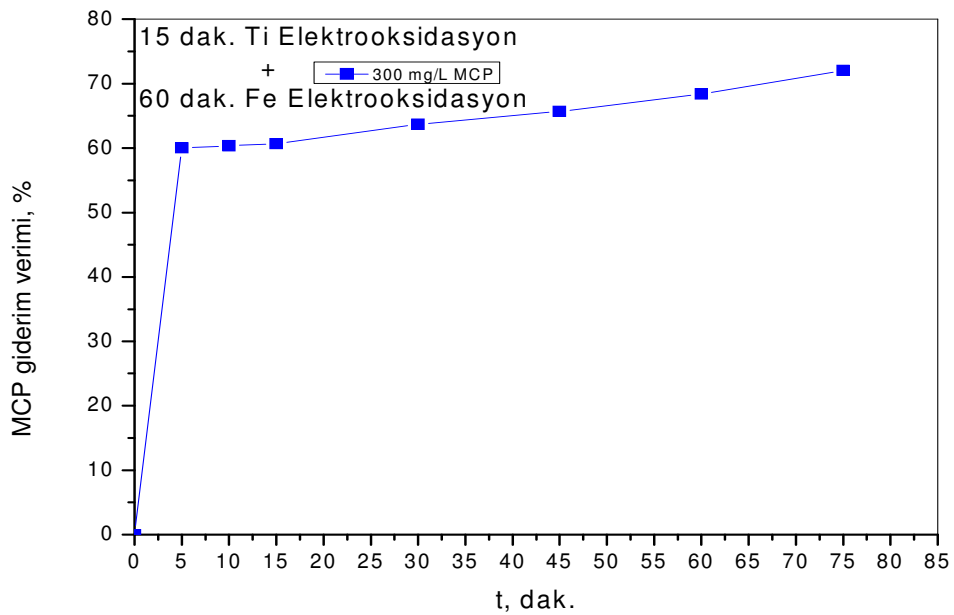
Şekil 5.8 90 dk. 85 A/m² Al Elektrotlarla Elektrokoagülasyon ile 300 mg/L MCP'nin giderimi, % MCP Verimin zamanla değişim grafiği.

5.4. Ti Elektrotlarla Elektrooksidasyonla Birleşik Yardımcı Fe Elektrotlarla Elektrokoagülasyon Prosesi

4.proseste; sabit 0.5 Amperde, 50 A/m² akım yoğunluğunda, 6000 mg/L NaCl elektrolit çözeltisinde, titanyum elektrotlarla 15 dakika elektrooksidasyonla birleşik 93 A/m² akım yoğunluğunda, 60 dakika anot ve katotta demir elektrot kullanılarak yardımcı elektrokoagülasyon prosesleri ile 300 mg/L MCP'nin giderimi çalışılmıştır. 15 dakika titanyum elektrotlarla elektrooksidasyonda 5'er dakika aralıklarla, 60 dakika demir elektrotlarla yapılan elektrokoagülasyonda 15'er dakikada giderimler ve verimler Şekil 5,9 ve Şekil 5.10'da gösterilmiştir. Elektrooksidasyonun ilk 5.dakikası içinde MCP gideriminin % 60'da sabitlediği gözlenmiştir. Sonraki 10 dakikada giderim olmamıştır. Çözeltiye uygulanan 60 dakika elektrokoagülasyon işlemi sonucunda verim %60'dan %72'ye çıkmıştır. Elektrokoagülasyonda pH 8-8.5 arası sabit tutulmuştur. Demir elektrotlarla elektrokoagülasyon sonucu MCP giderimi zamanla lineer olarak yavaş artmaktadır. Demir elektrotlarla yapılan elektrokoagülasyonda oluşan Fe(OH)₃' ün yüzeyine MCP ve parçalanma ürünleri adsorbe olarak kompleksleşme ile koagüle olurlar ve flokları oluşturarak çökelmeleri ile giderimleri gerçekleşir. Fe(OH)₃ oluşumu devam ettikçe koagülasyonla giderim yavaş devam etmektedir. Akım yoğunluğunun artırılması giderim reaksiyonunun hızını arttıracaktır. 1 saat uygulanan elektrokimyasal koagülasyonda, 1 kg MCP giderimi için harcanan enerji 167 kW h/kg MCP gerçekleşmiştir. 5 dakika elektrooksidasyonda ise, 6.29 kW h/kg MCP olmuştur. Elektrokoagülasyonda her ne kadar giderim zamanla olsada 1 kg MCP giderimi için enerji sarfiyatı yüksektir. Ayrıca MCP'nin demir elektrotlarla elektrokoagülasyon işleminde parçalanmaması sorunun oluşan çökeltilde olması atığın hala problem olması demektir.



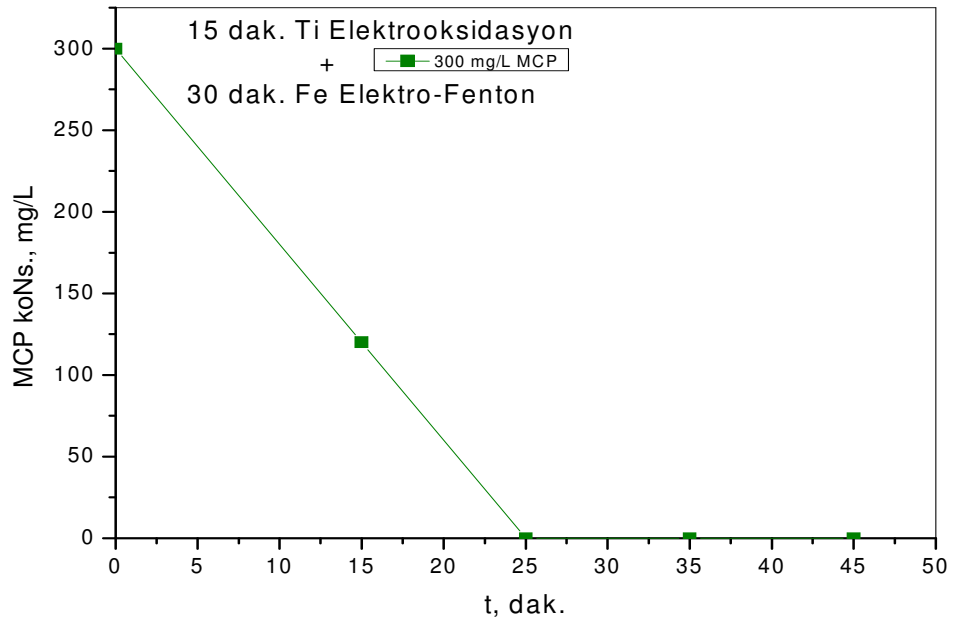
Şekil 5.9 15 dak. Ti Elektrooksidasyon ile birleşik 60 dak. Fe Elektrokoagülasyonu ile 300 mg/L MCP'nin giderimi, C_{MCP} 'nin zamanla değişim grafiği.



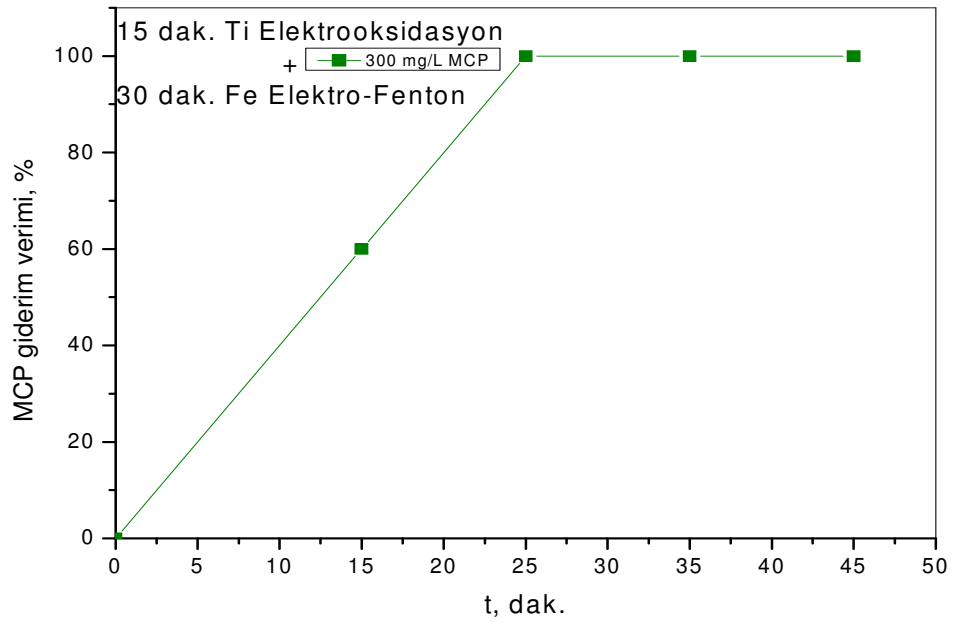
Şekil 5.10 15 dak. Ti Elektrooksidasyon ile birleşik 60 dak. Fe Elektrokoagülasyonu ile 300 mg/L MCP'nin giderimi, C_{MCP} 'nin zamanla % Verim grafiği.

5.5. Ti Elektrotlarla Elektrooksidasyonla Birleşik Yardımcı Fe Elektrotlarla Elektro-Fenton Prosesi

5.proseste, 300 mg/L MCP'nin giderimi için 50 A/m² akım yoğunluğunda 6000 mg/L elektrolit çözeltisi varlığında, titanyum elektrotlarla 15 dakika elektrooksidasyon sonrası yardımcı birleşik, 93 A/cm² akım yoğunluğunda, demir elektrotlarla, her 10 dakikada 10 mmol H₂O₂ ilavesiyle, pH=3'e ayarlanarak 30 dakika elektro-Fenton uygulanmıştır. Şekil 5.11 ve 5.12'de görüldüğü üzere, titanyumla elektrooksidasyonda 15 dakika için verim % 60, birleşik proses olan elektro-Fenton'da ilk 10 dakika içinde % 100 olmuştur. Elektro-Fenton reaksiyonu, ilave edilen 10 mmol H₂O₂ ile anotta demir elektrotun ortama çözünüp vermiş olduğu Fe²⁺ iyonu ile gerçekleşmekte ve oluşan ·OH radikalleri MCP'nin parçalanmasını sağlamıştır. Kg MCP giderimi için harcanan enerji, elektrooksidasyonda 6,29 kW h/kg MCP iken, elektro-Fenton prosesinde' ilk 10 dakika içindeki bir zamanda, < 6.11 kW h/kg MCP' den küçük olmuştur. Enerji tüketimi en az olan proses olmuştur. Kısa sürede reaksiyon verimi % 100 olmuştur. % 100 verime ulaşma zamanı 10 dakikanın altında olması ciddi avantajdır. İlk 10 dakikanın 1'er dakikalık zaman dilimleriyle analiz edilmesi gerçek enerji sarfiyatının daha düşük olmasını görmek için ve yalnız başına elektro-Fenton prosesinin yeterli olup olmayacağını araştırmak için önemlidir. Elektro-Fenton'da, Demir Sülfat tuzları ortama ilave edilmeden, ·OH radikali üretimi için gerekli Fe²⁺ iyonlarının demir anotta üretilmesi önemli avantajdır. Fenton reaksiyonu için ilave edilen H₂O₂ miktarı 10 mmol'dan azdır. Gereken miktarın tam olarak tespit edilmesi önemlidir. Elektro-Fenton proseslerinde H₂O₂ ortama hava ile O₂ verilerek ve demir tuzları katılarak elektrokimyasal olarak üretilmesiyle de elde edilebilmektedir. Yapılmış olan çalışmada ortama sıkıştırılmış hava verilmemiştir. pH ayarlayıcı hariç, hiç kimyasal ilave etmeden sadece ortama hava beslemesiyle H₂O₂ oluşumu ve MCP giderimi demir elektrotlarla elektro-Fenton prosesiyle araştırılması önemli olabilir. Sonuç olarak Titanyum elektrotlarla elektrooksidasyonla birleşik demir elektrotlarla elektro-Fenton prosesi MCP giderimi için başarıyla uygulanmıştır ve geliştirilmesi önemlidir.



Şekil 5.11 15 dak. Ti Elektrooksidasyon ile birleşik 30 dak. Fe Elektro-Fenton 300 mg/L MCP'nin giderimi, C_{MCP} 'nin zamanla değişim grafiği.



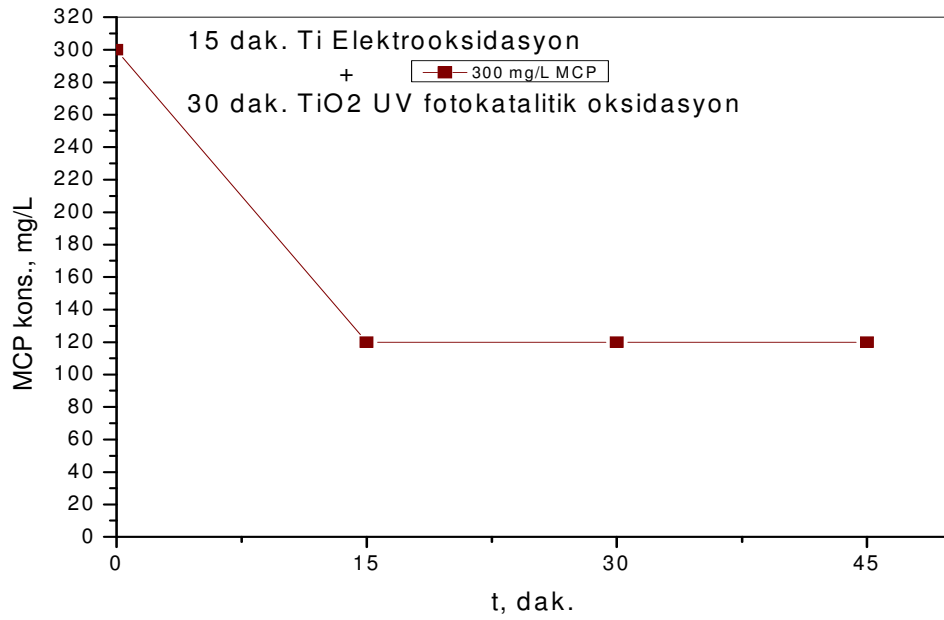
Şekil 5.12 15 dak. Ti Elektrooksidasyon ile birleşik 30 dak. Fe Elektro-Fenton 300 mg/L MCP'nin giderimi, C_{MCP} 'nin zamanla %verim grafiği.

5.6. Ti Elektrotlarla Elektrooksidasyonla Birleşik Yardımcı UV Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi

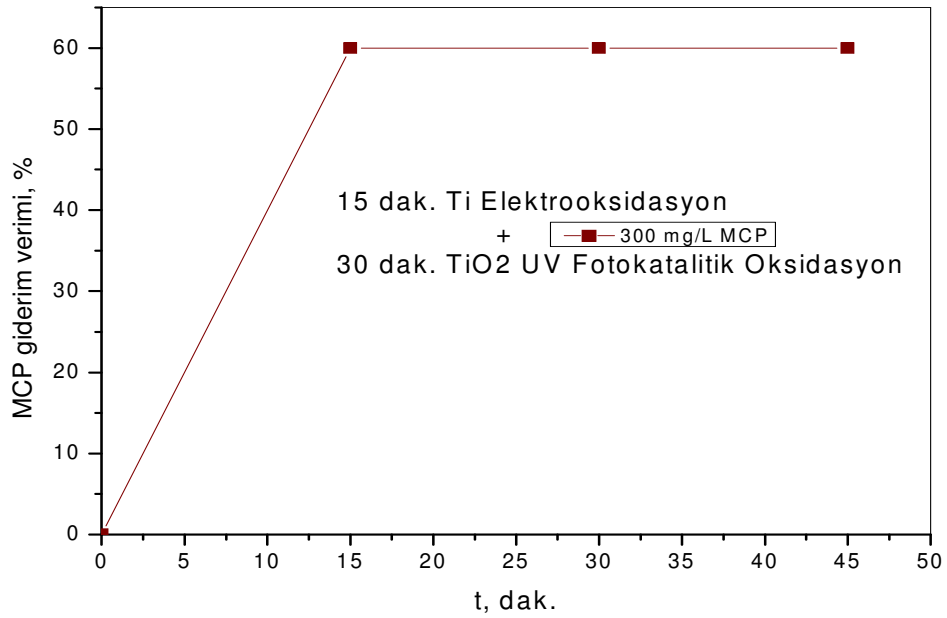
6.proseste, 300 mg/L MCP'nin giderimi için 50 A/m² akım yoğunluğunda 6000 mg/L elektrolit çözeltisi varlığında, titanyum elektrotlarla 15 dakika elektrooksidasyon sonrası 6 UVA lamba kullanılarak ve her 10 dakikada 10 mmol H₂O₂ ilavesiyle, 30 dakika çözeltinin sıcaklığı sabit tutularak, birleşik yardımcı UV-Fotokatalitik oksidasyon uygulanmıştır. Elektrooksidasyon prosesinde reaksiyon 5.3 ve/veya reaksiyon 5.4' e göre oluşan TiO₂ varlığında UltraViolet ışımaya kullanılarak ·OH radikalleri üretilmesi amaçlanarak MCP gideriminin artırılması araştırılmıştır. TiO₂'in elektrooksidasyonda oluşumu ve UV fotokatalitik oksidasyonda ortamda katalist olarak kullanılabilirliği önemli bir avantaj olarak düşünülmüştür. Fakat Şekil 5.13 ve Şekil 5.14'de görüldüğü üzere, elektrooksidasyonda 15 dakika sonucu % 60 olan verim, 30 dakika fotokatalitik proseste değişmemiş verim alınamamıştır. TiO₂'in katalizör olarak ortamda etkisinin araştırılması önemli olmaktadır.



Fotokatalitik oksidasyon prosesinde titanyumdioksit ve H₂O₂ varlığında verimin artmaması elektrooksidasyon prosesinde üretilen TiO₂'nin katalist etkisi olmadığı anlamına gelmektedir. Titanyum elektrotlarla elektrooksidasyonla yardımcı birleşik UV Fotokatalitik oksidasyon prosesi MCP gideriminde verimsiz kalmıştır.



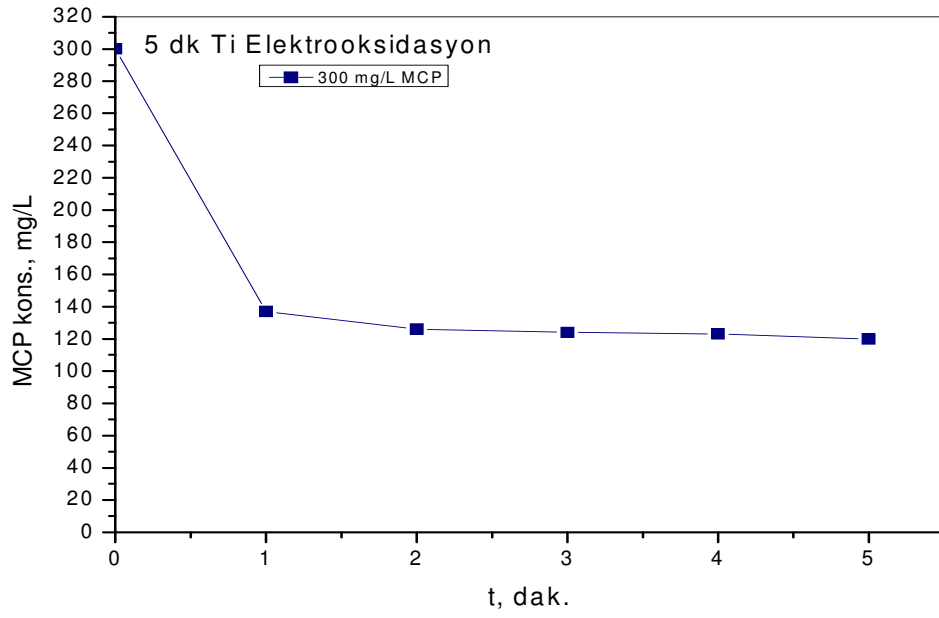
Şekil 5.13 15 dak. Ti Elektrooksidasyon ile birleşik 30 dak. UV-Fotokatalitik oksidasyonla 300 mg/L MCP'nin giderimi, C_{MCP} 'nin zamanla değişim grafiği.



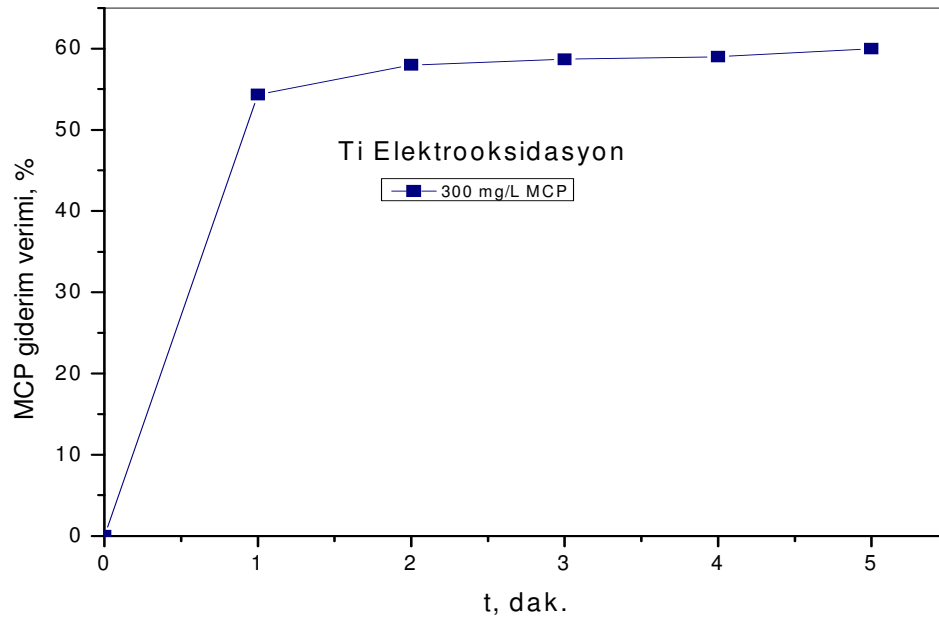
Şekil 5.14 15 dak. Ti Elektrooksidasyon ile birleşik 30 dak. UV-Fotokatalitik oksidasyonla 300 mg/L MCP'nin giderimi, C_{MCP} 'nin zamanla %verim grafiği.

5.7. Ti Elektrotlarla 5 dak Elektrooksidasyon Prosesi

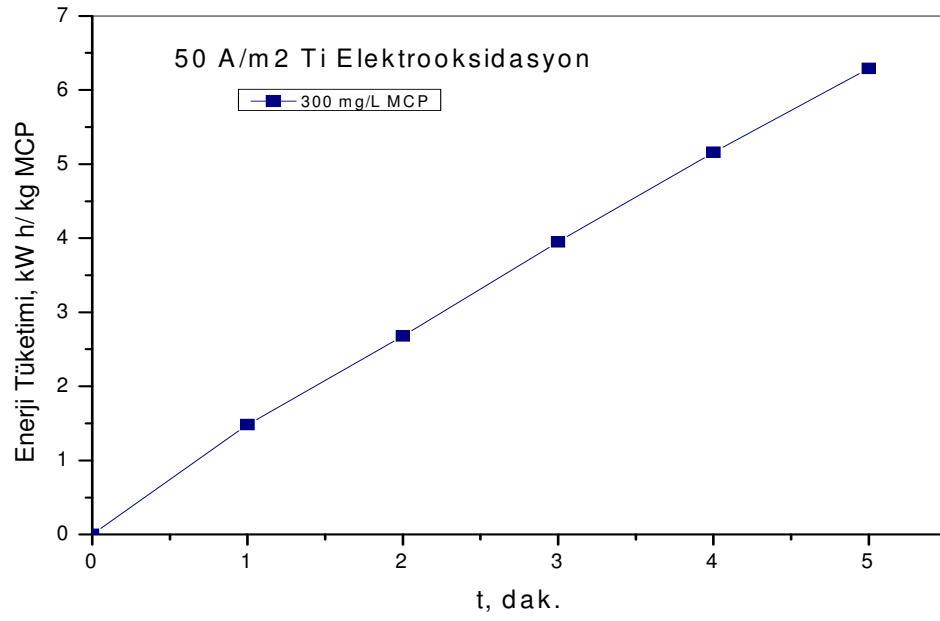
7.proseste, 300 mg/L MCP'nin giderimi için 50 Amper/m² akım yoğunluğunda 6000 mg/L elektrolit çözeltisi varlığında, titanyum elektrotlarla 5 dakika elektrooksidasyon uygulanarak, ilk 5 dakikada giderim izlenmiştir. MCP giderimi Titanyum elektrotlarla elektrooksidasyonda 5.dakikada bittiği için ilk 5 dakika da 1'er dakikalık periyotlarla MCP giderimi izlenmiştir. Şekil 5.10 ve 5.11'den görüleceği üzere, 5.dakikada % 60'da sabitleyen verimin 1.dakika da %54.34 olarak gerçekleşmektedir. MCP'nin elektrooksidasyonu titanyum elektrotlarla çok hızlı olmaktadır. 1.dakikadan sonra 2.dakikaya verimde % 3.75 'lik bir artış olmuştur. Artış 3.dakikadan itibaren yavaşlamıştır. İlk 2 dakika giderim için verimlidir. Şekil 5.15'de görüldüğü üzere, 1.dakikada 1 kg MCP giderimi için harcanan enerji 1.48 kWh/kg MCP, 2. dakika sonunda 2.68 kWh/kg MCP, 3.dakika sonunda 3.95 kWh/kg MCP, 4.dakika sonunda 5.16 kWh/kg MCP ve 5.dakika sonunda 6.29 kWh/kg MCP olarak gerçekleşmiştir. Elektrooksidasyonla birleşik elektro-Fenton proseslerinde 300 mg/L MCP giderimi için Ti elektrooksidasyon süresi 1 dakika yeterlidir. Elektro-Fenton prosesi süreside 10 dakikanın altında olması yeterlidir. MCP gideriminde önerilen birleşik proses için verim daha optimize edilmiş olmaktadır. Daha yüksek konsantrasyonlarda MCP giderimi kinetiği ilk 5 dakika için daha belirgin olabilecektir.



Şekil 5.15 Titanyum elektrotlarla 50 A/m^2 akım yoğunluğunda MCP'nin 5 dak elektrooksidasyonu, C_{MCP} 'nin zamanla değişim grafiği.



Şekil 5.16 Titanyum elektrotlarla 50 A/m^2 akım yoğunluğunda MCP'nin 5 dak elektrooksidasyonu, C_{MCP} 'nin zamanla % Verim grafiği.



Şekil 5.17 Titanyum elektrotlarla 50 A/m² akım yoğunluğunda MCP'nin 5 dak elektrooksidasyonu, kg MCP için gerekli Enerji Tüketiminin zamanla değişim grafiği.

6. SONUÇ ve ÖNERİLER

➤ Anot ve kattotta Titanyum eletrotlar kullanılarak yapılan elektrooksidasyon proseslerinde; 50 Amper/m² ve 100 Amper/m² akım yoğunluklarında, 300 mg/L, 200 mg/L, 100 mg/L ve 50 mg/L MCP başlangıç konsantrasyonlarının ayrı ayrı verimleri çalışılarak, başlangıç konsantrasyonunun ve akım yoğunluğunun verime etkisi, ve verimin zamanla değişimleri araştırılmıştır. 90 dakika uygulanan elektrooksidasyon sonucunda MCP'nin oksidasyon reaksiyonu ilk 5 dakika içinde % 60 verimle tamamlandığı ve hatta 1.dakikada % 60 giderim reaksiyonunun % 90'ının tamamlandığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak MCP oksidasyon mekanizması çok hızlıdır. 5.dakikadan sonra reaksiyon hemen hemen hiç ilerlememiş ve sabitlemiştir.

50 mg/L MCP başlangıç konsantrasyonunda verim % 40'iken, 300 mg/L'de % 60 olmuştur. Konsantrasyon arttıkça verim artışı daha belirgin olmaktadır. MCP başlangıç konsantrasyonu arttıkça verim artmaktadır.

Reaksiyonun verimini arttırmak için akım yoğunluğu 50 Amper/m²'den 100 Amper/m²'ye çıkarılarak, 4 farklı konsantrasyonlarda yapılan elektrooksidasyon sonucu giderimde ortalama % 5 artış gözlenmiştir. Reaksiyon süresi yine ilk 5 dakika içinde kalmıştır. Akım yoğunluğu arttıkça reaksiyon hızı artmaktadır ve reaksiyon süresi değişmemektedir. Yüksek O₂ süpergerilim değerine sahip anottaki Titanyum elektrotlar yüksek akım yoğunluğunda yüksek verim vermektedir. Literatüre göre anotta Titanyum elektrot kullanıldığında yüksek akım yoğunluğunda ve düşük elektrolit miktarında verim artmaktadır. Elektrolit miktarı azaltıldığında verim artışı beklenmektedir.

Titanyum elektrotlarla yapılan elektrooksidasyon prosesinde, kg MCP giderimi için harcanan enerji tüketim akım yoğunluğu artışı ile artmakta, konsantrasyon arttıkça düşmektedir. Akım yoğunluğu ile olan artış oranı akım artışı oranından düşüktür. Titanyum elektrotlarla yapılan MCP giderimi tek başına yeterli değildir.

➤ Anot ve katotta demir elektrotlar kullanılarak yapılan elektrokoagülasyonla 300 mg/L MCP'nin 93 A/m² akım yoğunluğunda giderimi ilk 15 dakikada verim % 69, 90 dakika sonunda % 78 olmuştur. Verim artışı ilk 15 dakikada çok hızlı iken sonrasında çok yavaş artmıştır. İlk 15 dakikada verim artışının tek başına koagülasyondan olmadığı ve ilk 15 dakika içinde hem koagülasyona hemde hızlı bir oksidasyona uğradığını göstermektedir. İlk 15 dakika içinde verimin büyük olması oksidasyon veriminden kaynaklanmaktadır. Anotta elektrokimyasal olarak üretilen Fe³⁺ iyonu hızlı bir şekilde Fe³⁺ iyonu MCP'nin hem koagülasyonuna hemde oksidasyonuna neden olmaktadır. Oksidasyon işlemi titanyum elektrotlarla yapılan elektrooksidasyon prosesinde olduğu gibi ilk 15 dakika içinde bitmiştir. Koagülasyon verim artışı yavaştır ve artmaktadır. Enerji verimi ilk 15 dakika için 7.2 kWh/kg MCP olarak düşük olmuştur. Fakat sonrasında kg MCP giderimi için harcanan enerji oldukça artmıştır. Demir elektrokoagülasyonla yapılan MCP gideriminin ilk 15 dakikası verimlidir. Fakat MCP'nin bir kısmı koagüle olduğu için parçalanamaması MCP sorununun sürmesine neden olmaktadır. Tek başına demir elektrotlarla yapılan elektrokoagülasyon MCP'nin giderimi için yeterli değildir.

➤ Anot ve katotta alüminyum elektrotlar kullanılarak yapılan elektrokoagülasyonla 300 mg/L MCP'nin 85 A/m² akım yoğunluğunda giderimi ilk 15 dakikada verim % 63, 90 dakika sonunda % 77 olmuştur. Verim artışı ilk 15 dakikada çok hızlı iken sonrasında çok yavaş artmıştır. Anotta elektrokimyasal olarak üretilen Al³⁺ iyonu hızlı bir şekilde Al³⁺ iyonu MCP'nin hem koagülasyonuna hemde oksidasyonuna neden olmaktadır İlk 15 dakikada verim artışının tek başına koagülasyondan olmadığı ve ilk 15 dakika içinde hem koagülasyona hemde hızlı bir oksidasyona uğradığını göstermektedir. Oksidasyon işlemi titanyum elektrotlarla yapılan elektrooksidasyon ve demir elektrotlarla yapılan elektrokoagülasyon proseslerinde olduğu gibi ilk 15 dakika içinde bitmiştir. Koagülasyon verim artışı yavaştır ve artmaktadır. Enerji verimi ilk 15 dakika için 7.84 kWh/kg MCP olarak düşük olmuştur. Fakat sonrasında tek başına devam eden koagülasyon için kg MCP giderimi için harcanan enerji oldukça artmıştır. Demir elektrokoagülasyonla yapılan MCP gideriminin ilk 15 dakikası

verimlidir. Fakat MCP'nin bir kısmı koagüle olduğu için parçalanamaması MCP sorununun sürmesine neden olmaktadır. Tek başına alüminyum elektrotlarla yapılan elektrokoagülasyon MCP'nin giderimi için yeterli değildir.

➤ Sabit 0.5 Amperde, 50 A/m² akım yoğunluğunda, 6000 mg/L NaCl elektrolit çözeltisinde, titanyum elektrotlarla 15 dakika elektrooksidasyonla birleşik 93 A/m² akım yoğunluğunda, 60 dakika anot ve katotta demir elektrot kullanılarak yardımcı elektrokoagülasyon prosesleri ile 300 mg/L MCP'nin giderimi sonucunda verim toplamda % 72 olmuştur. Oksidasyon sonucu 120 mg/L'e düşen MCP elektrokoagülasyonda toplam 60 dakikada verimi kalan MCP için hemen hemen yalnız başına yapılan elektrokoagülasyonun ilk 15 dakikadan sonrakinde olduğu gibi aynı kalmıştır. Seri birleşik proses MCP giderimi için yetersizdir. Kg MCP için harcanan enerji tüketimi toplamda yüksektir ve verimsizdir.

➤ 300 mg/L MCP'nin giderimi için 50 Amper / m² akım yoğunluğunda 6000 mg/L elektrolit çözeltisi varlığında, titanyum elektrotlarla 15 dakika elektrooksidasyon sonrası yardımcı birleşik, 93 A/cm² akım yoğunluğunda, demir elektrotlarla, her 10 dakikada 10 mmol H₂O₂ ilavesiyle, pH=3'e ayarlanarak 30 dakika uygulanan elektro-Fenton prosesleri sonucunda, ilk 15 dakikada elektrooksidasyon prosesinde MCP giderimi için verim % 60 olmuş, ve elektro-Fenton prosesinin ilk 10 dakikası içinde verim % 100 olarak gerçekleşmiştir. Elektrooksidasyonla birleşik elektro-Fenton atık MCP giderimi için başarıyla uygulanmıştır. Elektrooksidasyon süresinin maksimum 5 dakika ve elektro-Fenton prosesinin maksimum 10 dakika uygulanması ile MCP giderimi gerçekleşmektedir. Tek başına elektro-Fenton prosesinin yeterli olması büyük olasılıktır. MCP giderim reaksiyonu elektro-Fenton prosesinde de çok hızlıdır. MCP gideriminin elektro-Fenton prosesinde oluşan OH radikalleriyle tamamlanması, oksidasyon prosesinde MCP gideriminin geliştirilebileceğini göstermektedir. Titanyum elektrotlarla elektrooksidasyonda kg MCP için harcanan enerji 6.29 kWh/kg MCP iken, elektro-Fenton prosesinde' ilk 10 dakika içindeki bir zamanda, < 6.11 kWh/kg MCP' den küçük olmuştur. Ti Elektrooksidasyonla birleşik Fe Elektro-Fenton prosesi MCP giderimi için verimlidir. Elektro-Fenton'da enerji verimi

diğer proseslerden daha iyidir. Demir elektrotlarla yapılan Elektro-Fenton prosesi MCP giderimi için tek başına geliştirilmelidir.

➤ 300 mg/L MCP'nin giderimi için 50 Amper / m² akım yoğunluğunda 6000 mg/L elektrolit çözeltisi varlığında, titanyum elektrotlarla 15 dakika elektrooksidasyon sonrası 6 UVA lamba kullanılarak ve her 10 dakikada 10 mmol H₂O₂ ilavesiyle, 30 dakika çözeltinin sıcaklığı sabit tutularak uygulanan birleşik yardımcı UV-Fotokatalitik oksidasyon sonucunda; elektrooksidasyon prosesinde verim % 60 iken, UV-Faotokatalitik prosesinde verim değişmemiştir. Titanyumla yapılan elektrooksidasyonda oluşan titanyumdioksitin (TiO₂) katalizör olarak UV-Fotokatalitik oksidasyon prosesinde kullanılarak verimi arttırmak amaçlanmıştır. Yapılan çalışmanın sonucunda verim alınamamıştır. Elektrooksidasyonda üretilen TiO₂ katalizör etkisi yapmamaktadır. Titanyum elektrotlarla birleşik seri UV-Fotokatalitik oksidasyon MCP giderimi için yeterli değildir.

➤ 300 ppm MCP'nin giderimi için 50 Amper/m² akım yoğunluğunda 6000 mg/L elektrolit çözeltisi varlığında, titanyum elektrotlarla 5 dakika elektrooksidasyon uygulanarak, ilk 5 dakikada MCP giderimi 1'er dakikalık periyotlarla araştırılmıştır. 1.dakika içinde verim % 54.34, 2.dakika içinde % 58 ve 5.dakikanın sonunda % 60 olarak gerçekleşmiştir. 1 dakikalık verimden anlaşılacağı üzere MCP reaksiyon süresi çok az, reaksiyon hızı ise çok yüksektir. 5.dakikaya kadar reaksiyon yavaş devam etmektedir. 1.dakika için kg MCP için harcanan enerji tüketimi 1.48 kW h / kg MCP ve çok azdır. 5.dakikaya kadar enerji tüketimi lineer olarak artmaktadır. MCP gideriminin büyük çoğunluğu ilk 1 dakikada olmaktadır.

Öneriler

- Elektrooksidasyon prosesinde farklı elektrolit miktarlarının giderime etkisinin araştırılması, özellikle düşük elektrolit miktarlarında potansiyel farkı, enerji tüketimi ve MCP giderim değerlerinin araştırılması.
- Sodyum sülfat gibi farklı elektrolitlerin giderim verimlerine etkisinin araştırılması.
- NaCl elektrolit yerine deniz suyunun kullanılması, sanayi açısından uygulanabilirliği.
- Tek başına Elektro-Fenton prosesinin veriminin çalışılması, ve ilk 10 dakikanın detaylı analizi ve kinetiğinin araştırılması.
- Elektro-Fentonda demir elektrotlar kullanıldığında ortama sıkıştırılmış hava vererek H_2O_2 oluşumunun izlenmesi.
- pH müdahale etmeden Alüminyum ve Demir elektrotlarla yapılan elektrokoagülasyon ve elektro-Fenton proseslerinin verimlerinin araştırılması
- Ti elektrooksidasyon prosesinde 500 mg/L MCP giderimin veya daha yüksek konsantrasyonlarda MCP gideriminin incelenmesi
- COD/BOD₅ oranının elektro-Fenton ve elektrooksidasyon proseslerinde hesaplanarak toksisitesinin izlenmesi.
- Elektro-Fentonda H_2O_2 miktarının değiştirilip giderimin incelenmesi
- Güneş Panelleri ve/veya Rüzgar Enerjisinden faydalanarak, akım akümülatörü ile gereken akımın sağlanarak endüstriyel olarak elektrokimyasal proseslerin uygulanması.
- MCP'nin oksidasyonundan sonra oluşan ürünlerin incelenmesi, ve TOC, Toplam Azot, Fosfat gibi olası mineralizasyon ürünlerinin araştırılması.
- Elektrotlar arası mesafelerin değiştirilerek etkisinin araştırılması
- İlk 5 dakikanın farklı konsantrasyonlar farklı akım yoğunlukları farklı elektrolit miktarları ile kinetiğinin çalışılması
- Ti Elektrooksidasyon prosesiyle eş zamanlı oluşan TiO_2 'in Fotokatalitik oksidasyonla birlikte ilk 5 dakikada ki verime etkisi ve katalizör olarak kullanılabilmesinin incelenmesi
- Elektrooksidasyonda farklı pH değerlerinin incelenmesi.
- Farklı elektrotlarla elektrooksidasyon veriminin incelenmesi.

- Ti+Fenton, UV+Fenton, Fe+Fenton prosesleriyle MCP veriminin araştırılması ve karşılaştırılması.
- Seri Ti elektroksidasyon prosesleriyle verimin araştırılması.

KAYNAKLAR:

- [1] İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, Sağlık Bakanlığı
15.11.2007
- [2] World Health Organization, "The WHO Recommended Classification of Pesticides bu Hazards and Guidelines to Classification", 2004
- [3] Dr.Ülkü YÜCEL, Ankara Nükleer Araştırma Merkezi, Nükleer Kimya Bölümü, "Pestisitlerin İnsan ve Çevre Üzerine Etkileri "
- [4] Elodie Guivarch · Nihal Oturan · Mehmet A. Oturan, "Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton_s reagent", Environ Chem Lett (2003) 1:165-168
- [5] A.G. Vlyssides, D.G. Arapoğlu, Israilides, E.M.P. Barampout and S.T. Mai, "Elektrochemical teratment of methyl parathion based on the implementation of a factorial design" ,Journal of Applied Electrochemistry 34: 1265-1269, 2004
- [6] Apostolos Vlyssides, Dimitris Arapoğlu, Sofia Mai, Elli Maria Barampouti "Electrochemical detoxification of four phosphorothioate obsolote pesticides stocks", Chemosphere 58 439-447, (2005)
- [7] Environmental Protecting Agency, www.epa.gov /pesticides
- [8] Öztürk, S., "Tarım İlaçları", İstanbul, Türkiye, 13-142, 335-336, (1997).
- [9] US Environmental protection agency, www.epa.gov Health and Environmental Effect Research
- [10] Chemistry of water and water pollution, Professor JAN DOJLIDO M.Sc., Ph.D. Institute of Meterology and Water Management, Poland, GERALD A.BEST, Ph.D., C.Chem., FRSC, MIWEM, Principal Freshwater Scientist, Cycle River Purification Board, Scotland, 1993
- [11] "Pestisit Maddesinin (MCP) ZnO ile Fotokatalitik bozulununun İncelenmesi", Hale ASLAN, GYTE Çevre Mühendisliği Y.Lisans Tezi, 2007

- [12] "Tarımsal Alanda Pestisitlerin Yol Açtığı Çevre Sorunları", Prof.Dr.Mehmet Yıldız, Prof.Dr.M.Oktay GÜRKAN, Dr.Cafer TURGUT, Dr.Ümmühan KAYA, Gültekin ÜNAL
- [13] "Pesticides and Environment", Fred Fishel, Department of Agronomy, Insect and Disease, Agricultural MU Guide, University of Missouri-Columbia 1997
- [14] "The Chemistry of Pesticides, their metabolism, mode of action and uses in crop production", Kenneth A. Hassal verlag chemie, Weinheim Deerfield, Beach Basel, 1982
- [15] "Research in Pesticides", C.O. Chrichester, University of California Davis, Academic Press, New York, London, 1965
- [16] "Pesticides and Groundwater Contamination", Bulletin 820, The Ohio State University, Dr. Acie C.Waldron, 1992
- [17] "Pesticide Persistence in Public Water, Their Dedection and Removal", H.Page Nicholson and John r.Thoman, Public Health Service U.S. Department of Health, Education, and Welfare Athens, Georgia, 1965
- [18] Delen, N., Durmuşoğlu, E., Güncan, A., Güngör, N., Turgut, C., Burçak, A, Türkiye’de pestisit kullanımı, kalıntı ve organizmalarda duyarlılık azalışı. Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongre, 1-21, (2005).
- [19] "Problems Associated with Insecticidal Residues in Soils", E. P. Lichtenstein and Schulz, Department of Entomology University of Wisconsin Madison, 57-63, (1965).
- [20] "Behaviour of Pesticides in Soils and Water ", P. S. C. Rao and A. G. Hornsby University of Florida, FactSheetSL40, Soil and Water Science Department, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, December 2001
- [21] "Pesticides and Water Quality, Principles, Policies, and Programs" Pesticides in Soils and Water ", Fred Withford, Jeffrey Wolt, DowElance Henry Nelson, Micheal Barrett, Sarah Brichford, Ronald Turco, Arelene Blessing, Purdue University Cooperative Extension Service, Purdue Pesticide Programs, PPP-35, 2004

- [22] "The Presence, Persistence, and Removal of Pesticides in Air ", John T. Middleton, Air Pollution Research Center University of California, Riverside, California 129-134 (1961).
- [23] "Baseline Study on The Problem of Pesticide Stocks", FAO Corporate Document Repository, Pesticide Disposal Series N.9., Roma, Italy, 2001
- [24] "Türkiyenin Kalıcı Organik Kirletici Maddelere ilişkin Stockholm Sözleşmesi için Taslak Ulusal Programı", UNIDO POP'ler Projesi, Proje No:GF/TUR/03/008, Prof.Dr.Altan ACARA, Ulusal Proje Koordinatörü, 43-59, 2006
- [25] "Derince Pestisit Stoğu, Kocaeli", Tuna Türkmen, International POPs Elimination Project-IPEP, Bumerang Türkiye, 15-16, 2005
- [26] "Pesticide Toxicology, Evaluating Safety and Risk", Fred Whitford, Purdue Pesticide Programs, Purdue University Cooperative Extension Service, West Lafayette, in 47907, ppp-40, 2003
- [27] "İnsektisit, Rodendisit, Mollusisit İthal ve Üretim Başvuru Esasları Formu", T.C. Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü, 8 Temmuz, 1983
- [28] "Türkiye'de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Organizmalarda Duyarlılık Azalışı Sorunları", Nafiz Delen, Nurdan Güngör, Enver Durmuşoğlu, Ali Güncan, Ege Üniversitesi Bitki Koruma Bölümü, İzmir, Cafer Turgut, Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü, Aydın, Alev Burçak, Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü Bitki Sağlığı Araştırmalar Daire Başkanlığı, Ankara, Türkiye Ziraat Mühendisliği 6.Teknik Kongre, 2005
- [29] "Pesticide Persistence in Public Water, Their Dedection and Removal", H.Page Nicholson and John r.Thoman, Public Health Service U.S. Department of Health, Education, and Welfare Athens, Georgia, 1965
- [30] "Monochrotophos Health and Safety Guide", IPCS International Programme on Chemical Safety, Health and Safety Guide No.80, United Nations Environment Programme, International Labour Organisation, World Health Organisation, Geneva, 1993

- [31] "Monochrotophos, Pesticide Information Profiles", Extension Technology Network-Exttoxnet, Oregon State University, 1995
- [32] "Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment", Guohua Chen, Department of Chemical Engineering, Hong Kong University of Science&Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong, China, 2003
- [33] "Electrochemical Processes for Clean Technology", Keith Scott, Department of Chemical and Process Engineering, University of Newcastle, United Kingdom, 1995
- [34] "Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications", Mehmet A.Oturan, Enric Brillas, Portugaliae Electrochimica Acta 25 (2007),1-18
- [35] "Direct and Indirect Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants", Dr.Carlos Alberto Martinez Huitle, University of Ferrara, Department of Chemistry, Italy, 2004
- [36] "Environmental Electrochemistry, Fundamentals and Applications in Pollution Abatement", Krishnan Rajeshwar, Department of Chemistry and Biochemistry The University of Texas at Arlington, Jorge Ibanez, Department of Engineering and Chemical Sciences Universidad Iberoamericana, Mexico City, Academic Pres, 1997
- [37] "Electrocoagulation as a Wastewater Treatment", Peter Holt, Geoffrey Barton, and Cynthia Mitchell, Department of Chemical Engineering, The University of Sydney, New South Wales, 2006
- [38] "Disposal of Bulk Quantities of Pesticides in Developing Countries", FAO Pesticide Disposal Series, Rome, Italy, FAO
- [39] "Electrochemical detoxification of four phosphorothioate obsolete pesticides stocks", Apostolos Vlyssides, Dimitris Arapoglu, Sofia Mai, Chemosphere 58 (2005) 439-447
- [40] "Treatment of bactericide wastewater by combined process chemical coagulation, electrochemical oxidation and membrane bioreactor", Wei-Oing Han, Lian-Jun Wang, Xiu-Yun Sun, Jian-Sheng Li, Science Direct, (2007)

- [41] "Oxidation of pesticide atrazine at DSA electrodes", G.R.P. Malpass, D.W.Miwa, S.A.S. Machado, P.Olivi, A.J.Motheo, Journal of Hazardous Materials B137 (2006) 565-572
- [42] "Industrial Electrochemistry", Pletcher, D. and Walsh FC, The University Press, Cambridge, (1990)
- [43] "Electrochemistry and the Environment", Rajeshwar K., Ibanez JG., Swai GM., Journal of Applied Electrochemistry, 24:1077-91, (1994)
- [44] "The role of Electrochemistry and Electrochemical Technology in Environmental Protection", L.J.J. Janssen, L.Koene, Chemical Engineering Journal 85 (2002) 137-146
- [45] "Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment", Guohua Chen, Separation and Purification Technology 38 (2004) 11-41
- [46] "Electrochemical Treatment of Methyl Parathion Based on the Implementation of a Factorial Design", A.G.Vlyssides, D.G. Arapoglu, C.J.Israilides, E.M.P. Barampouti and S.T. Mai, Journal of Applied Electrochemistry 34: 1265-1269, (2004)
- [47] "Electrochemical Oxidation of Noncyanide Strippers Wastes, Vlyssides AG, Karlis PK, Zorpas AA, Environmental International, 25, 5, 663-70, (1990)
- [48] "Photocatalytic Oxidation of Chlorinated Hydrocarbons in Water", Crittenden J.C, Liu J., Hand D.W., Water Res., 31, 3, 429-438
- [49] "Experimental Design Methodology Applied to Electro-Fenton Treatment for Aida Kesraoui Abdesselam, Nihal Oturan, Nizar Bellakhal, Mohamed Dachraoui, Mehmet A. Oturan Applied Catalysis B: Environmental 78 (2008) 334-341
- [50] "Electrochemical Degradation of Chloropenoxy and Chlorobenzoic Herbicides in Acidic Medium by the Peroxi-coagulation Method", Enric Brillas, Birame Boye, Migulel Angel Banos, Juan Carlos Calpe, Jose Antonio Garrido, Chemosphere 51 (2003) 227-235
- [51] "Production of Hydroxyl Radicals by Electrochemically Assisted Fenton's Reagent, Application to Mineralization of an Organic Micropollutant, Pentachlorophenol", Mehmet A.Oturan, Nihal Oturan,

Claude Lahitte, Stephane Trevin Journal of Electrochemistry 507
(2001) 96-102

- [52] "Oxidation of the Pesticide Atrazine at DSA Electrode", G.R.P. Malpass, D.W. Miwa, S.A.S. Machado, P.Olivi, A.J.Motheo, Journal of Hazardous Materials, B137 (2006) 565-572
- [53] "Removal of Organophosphorus Pesticides from Water by Electrogenerated Fenton's Reagent", Elodic Guivarch, Nihal Oturan, Mehemet A.Oturan, Environ. Chem. Lett. (2003) 1:165-168
- [54] "Removal of the Herbicide Amitrole from Water by Anodic Oxidation and Electro-Fenton ", Anna Da Pozzo, Carlo Merli, Ignasi Sires, Jose Antonio Garrido, Rosa Maria Rodriguez, Enric Brillas Environ. Chem. Lett. (2005) 3:7-11
- [55] "Mineralization of Herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by Anodic Oxidation, Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton", Enric Brillas, Miguel Angel Banos, Jose Antonio Garrido, Electrochimica Acta 48 (2003) 1697-1705

ÖZGEÇMİŞ

25/12/1973 yılında Sakarya'nın Akyazı ilçesinde doğdu. İlköğretimi Hasanbey İlkokulunda, ortaokulu İzmit İnkılap Ortaokulunda, liseyi İstanbul Beylerbeyi Deniz Astsubay Hazırlama Okulunda, Üniversiteyi Ankara Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde tamamladı. 1 sene Türk Henkel' de Su ve Su Şartlandırma, Atıksu Şartlandırma ve Arıtıma Sistemlerinden sorumlu olarak Teknik Destek ve Laboratuvar Mühendisi; KOCAELİ Yarımca İGSAŞ fabrikasında 3 sene Kükürt Giderme, Reformer, CO Dönüştürme, CO2 Giderme, Metanasyon, Amonyak Sentez, Azot Recovery, Hidrojen Recovery, Enerji Santrali, Demineralize Su Tasfiye, Atık Su, Kompresör, Amonyak Depolama, Refrigerasyon Ünitelerinden sorumlu Amonyak ve Yardımcı İşletmeler Mühendisi; SEKA İzmit İşletme Müdürlüğünde Eski Kağıt , Hamur Hazırlama, Gri Karton Makina-6, İkmal ve Ambalaj Ünitelerinden sorumlu 3.Kağıt İşletme Şefi olarak çalıştıktan sonra özelleştirme nedeniyle Halk Sağlığı Laboratuvar Müdürlüğü emrine atanmıştır. 2.5 senedir Kimya Laboratuvarında, Su ve Atıksu, Gıda, Deterjan ve Dış Ortam Hava Kalitesi Analizleri konularında çalışmakta ve TSE 17025 Deney Laboratuvarlarının Akreditasyonu, Enstrümental Analizler ve Kozmetik GMP Denetimi, AB Projeleri konularında çalışmalarda bulunmaktadır. 2006 yılında GYTE Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen bu bölümde Yüksek Lisans eğitimine (bitirme aşamasında) devam etmektedir.