

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

DEMİR (Fe^{3+}) İYONU İLE MODİFİYE EDİLMİŞ
ZEOLİT KATALİZİ EŞLİĞİNDE PESTİSİT
GİDERİMİ

Meral ONUR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GEBZE
2007

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

DEMİR (Fe³⁺) İYONU İLE MODİFİYE EDİLMİŞ
ZEOLİT-KATALİZİ EŞLİĞİNDE PESTİSİT
GİDERİMİ

Meral ONUR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. Cengiz YATMAZ

GEBZE
2007

 GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ	YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU
--	---

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 11 / 06 /2007 tarih ve 2007/20 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 05 / 07/ 2007 tarihinde tez savunma sınavı yapılan **Meral Onur** 'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. Cengiz Yatmaz



ÜYE

: Prof. Dr. Cavit Uyanık



ÜYE

: Doç. Dr. Nihal Bektaş



ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Tarım endüstrisinde ticari tarım ilacı (herbisit) ve ayrıca böcek öldürücü (insektisit) olarak kullanılan pestisit hammaddesi olan monocrotophos 'un sulu çözeltisinin Fe^{+3} ile modifiye edilmiş zeolit ($\text{Fe}^{+3}\text{-Z}$) ve H_2O_2 varlığında fotokatalitik oksidasyon prosesiyle giderim verimi çalışılmıştır. Öncelikle bu proste monocrotophos pestisit çözeltisinin katalizör üzerindeki UV dalga boyu etkisini saptamak amacıyla üç farklı dalga boyunda ışınlam yapan lambalar (UVC, UVA-B, ve UVA-W) ile giderim verimi tayin edilmiştir..

Daha sonra ise UVA-B ve UVA-W dalga boyu taşıyan lambalar ile ortam sıcaklığının giderim verimine etkisi belirlenmiştir. $\text{Fe}^{+3}\text{-Z}$ katalizörü, H_2O_2 , UVA ve hava prosesi belirleyici parametreler olduğu için bu parametrelerin her birinin yokluğunda ayrı verim çalışmaları yapılmıştır.

Seçilen uygun dalga boyundaki lambalar ile diğer optimum şartların saptanması için katalizör konsantrasyonu, başlangıç pestisit konsantrasyonu, pH ve ışık şiddetinin giderim verimine etkisi belirlenmiştir. Optimum şartlar belirlendikten sonra prosesin değerlendirme ve kinetik modelleme çalışmaları yapılmıştır.

Ayrıca TOC analizi ile prosesin mineralizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir

Bu lambalardan UVA-W dalga boyunda ışınlam yapan lambanın daha fazla giderim verimi verdiği gözlenmiştir. Lamba seçiminden sonra yapılan sıcaklık denemelerinde 35°C 'nin optimum sıcaklık değeri olduğu bulunmuştur. Daha sonraki aşamalarda optimum pestisit konsantrasyonu, katalist konsantrasyonu, pH ve ışık şiddeti sırasıyla; 500mg / L, 1.0 g/L, 5.7, ışık şiddeti olarak 2.302 mW/cm^2 olduğu yapılan denemeler sonucunda bulunmuştur.

SUMMARY

This research considers the degradation efficiency of photocatalytic oxidation process on aqueous monocrotophos solutions, which is used as Fe^{3+} and H_2O_2 . The reaction was performed by the presence of Fe^{3+} and H_2O_2 modified zeolite in the solution.

First of all, in order to determine the UV wavelength effect on the catalyst performance, the monocrotophos pesticide solution was exposed to 3 different lights with different wavelengths (UVC, UVA-B, UVA-W) and the degradation efficiency – light wavelength correlation was determined.

In following examinations, the temperature effect on degradation reaction efficiency studies were carried by using UVA-B and UVA-W lights.

Due to the fact that, Fe^{3+} -Z catalyst, H_2O_2 UVA and air contaminants were determinant factors on the absence of each factor.

After determination of the optimum wavelength the study was expanded to define the optimum conditions of catalyst concentration, initial pesticide concentration, pH and wave intensity. Further more, after the determination of optimum condition kinetic models of the process were examined, and the assessment of the process is discussed.

Moreover, by setting TOC analysis the mineralization study of process is performed.

As conclusion, it was observed that the UVA-W light has the optimum wavelength from the aspect of degradation efficiency. Optimum conditions, pesticide concentration, catalyst concentration, pH, light intensity were determined. Respectively; 50mg/L, 1.0 g/L, 5.7, 2.302 mW/cm²

TEŞEKKÜRLER

Benden bugüne kadar hiçbir desteğini esirgemeyen, varlıklarını bütünüyle ruhumda hissettiren aileme; babam Osman ONUR'a ve annem Nafiye ONUR'a, uzağımda olsada her zaman kalbim onunla aynı anda çarpmış olan kardeşim; Mine Bihter ONUR'a

Mastıra başladığımdan bu yana her daim yanımda olup sıkıntılarımı paylaştıran ve bundan sonrada paylaşacak olacağım dostlarım; Baran EVCİMEN'e ve Turan SÜLEYMANOĞLU'na

Eğlence ve huzur içinde yardımlaşarak deneyleri aksatmadan yapmaya özen gösteren ve yanımda olan arkadaşlarım Fatih Babuşçu, Ali Faik Şeker, Mehmet Fatih Şen ve Oğuz Bora Şahin'e

Her daim sıkıştığım da bilgisini benden esirgemeyen arkadaşlarım; bir nevi teknik desteğim Ercan Gürbudak, Aytuğ Sivaslıgil ve Mesut Tekbaş, Hale Arslan'a

Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerini gösteren, yakından takip eden ve yardımını esirgemeyen tez danışmanım sayın Yrd.Doç.Dr.Cengiz YATMAZ' a,

SONSUZ TEŞEKKÜRLER

MERAL ONUR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

Özet	IV
Summary	V
Teşekkür	VII
İçindekiler Dizini	VI
Simgeler ve Kısaltmalar Dizini	XI
Şekiller Dizini	XII
Tablolar Dizini	XIV
Bölüm 1.Giriş	1
1.1.Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.1.1.Tarım ve Çevre Sorunları	2
1.1.2.Tarım ve Çevre Etkileşimi	3
1.1.3.Su Kirliliği	4
1.2.Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	5
Bölüm 2	
2. 1.Pestisitler Hakkında Genel Bilgiler	6
2.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması	6
2.2.1.Formülasyon Şekillerine Göre	7
2.2.2. Kullanma Tekniğine Göre	8
2.2.3.İlaçların Fiziki Hallerine Göre	8
2.2.4. Kullanıldıkları Zararlılara Göre	8
2.2.5.Etki Şekillerine Göre	9
2.2.6. Zararlıların Biyolojik Dönemine Göre	9
2.2.7.Kontrol Ettiği Zararlıların Bulunduğu Yere ve Konukçunun Durumuna Göre	9
2.2.8. Bileşimindeki Etkili Madde Grubuna Göre	10
2.3.Pestistlerin Toksikolojik Açıdan Değerlendirilmesi	10
2.3.1. Pestistlerin Maruz Kaldıkları Biyolojik Bozunma Reaksiyonları	20

2.3.1.a. Hidrolitik reaksiyonlar	20
2.3.1.b. İndirgeme reaksiyonları	20
2.3.1.c. Yükseltgeme reaksiyonları	20
2.3.1.d. Dehidroklorinasyon reaksiyonları	21
2.3.1.e. İzomerleşme	21
2.3.1.f. Sentetik metabolizmalar	21
2.3.1.g. Polimerleşme	21
2.4.Monocrotophos Hakkında Genel Bilgi	25
2.4.1. Monocrotophos Kimyasal Yapısı	25
2.4.2.Monocrotophosun Kimyasal İsimlendirilmesi	25
2.4.3 Monocrotophosun Ortak Adları	25
2.4.4 Monocrotophosun Fiziksel Özellikleri	25
2.4.5. Monocrotophosun Biyolojik Özellikleri	26
2.4.6. Kullanım Alanları	27
2.4.6.1.Ruhsatlı İlaçlar	27
2.4.7.Monocrotophos'un Toksikolojik Özellikleri	28
2.4.8.Monocrotophos'un Çevresel Karakteristikleri	29

Bölüm 3

3.1.UV Nedir ?	30
3.2 Neden UV ve Oksidasyon , Dezenfeksiyon	30
3.3. Madde İle UV/VİS Işımanın Etkileşimi	32
3.4. Fotokimya ve Fotokimyasal Olaylar	35

Bölüm 4

4.1. Fotokatalitik Prosesler	38
4.2. İleri Oksidasyon Proseleri	40
4.3. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri	42
4.3.1.Fenton Prosesleri	43
4.3.2.Foto - Fenton Prosesleri	44
4.3.3.H ₂ O ₂ Fotolizi	44

4.3.4UV/Fe ³⁺ – Oksalat/H ₂ O ₂	45
4.4 Heterojen Fotokataliz	46
4.4.1. Heterojen Fotokatalizin Prensipler	46
4.4.2. Heterojen Fotokataliz Mekanizması	51
4.5 Kinetikleri Kontrol Eden Fiziksel Parametrelerin Etkisi	51
4.5.1. Dalga Boyu	51
4.5.2. Kataliz Kütlesi	52
4.5.3. Başlangıç Konsantrasyonu	52
4.5.4. Sıcaklık	53
4.5.5. Radyan Akı	53
4.5.6. Kuantum Verimi	54
4.5.7. Oksijen Basıncının Etkisi	54
4.6. AOP Reaktörleri	54
4.6.1. Çok Safhalı (Solar) Fotoreaktörler	55
4.7.Yapılan Diğer Fotofenton Proseslerine Örnekler	55

Bölüm 5

5.1. Materyal ve Metod	58
5.1. Deneysel Çalışma	58
5.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller	58
5.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzeneği	59
5.2.2. Katalizör	63
5.2.2.1 Katalizörün hazırlanması	63
5.2.3 Monocrotophos	64
5.2.4. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler	65
5.2.5. Kullanılan Diğer Ekipmanlar	65
5.3. Deneysel Metot	66
5.4.Analiz Metodu	67

Bölüm 6

6.1.Tartışma ve Sonuç	70
6.2.Fotokatalitik Fenton Oksidasyonuna Etki Eden Parametreler	70

6.2.1.Lamba Tipi Seçimi	70
6.2.2. Sıcaklık Değişiminin Etkisi	71
6.2.3.Fe ³⁺ Yüklü Zeolit ile Heterojen Fotokatalitik Fenton Reaksiyonunu Etkileyen Bileşenlerin Varlığının Oksidasyona Olan Etkileri	73
6.2.4 Fotokatalitik Fenton Oksidasyonuna pH‘ ın Etkisi	75
6.2.5 Fotokatalitik Oksidasyona H ₂ O ₂ ‘ın Etkisi	78
6.2.6 Fotokatalitik Oksidasyona Katalizör Konsantrasyonunun Etkisi	80
6.2.7. Başlangıç Pestisit Konsantrasyonu	83
6.2.8. Işık Şiddeti	86
6.3 Fotokatalitik Oksidasyonda Mineralizasyon	89
Bölüm 7	90
7.1.Sonuçlar	90
7.2.Öneriler	92
Kaynaklar	93
Özgeçmiş	100

Simgeler ve Kısaltmalar Dizini

Simge	Açıklama	Birim
(A)	Alıcı	[-]
AOP	İleri Oksidasyon Prosesleri	[-]
(CB)	iletim bandı	[-]
Co	Pestisit Başlangıç Konsantrasyonu	[mg/L]
Ct	Pestisit t anındaki Konsantrasyonu	[mg/L]
(D)	Verici	[-]
dk	Dakika	[-]
E _{bg}	Yarı iletkenin band deliği	[-]
k	1.Derece Hız Sabiti	[s ⁻¹ , dk ⁻¹]
k ₁	Adsorpsiyon katsayısı	[Lmg ⁻¹]
k ₂	Kinetik Hız Sabiti	[mgL ⁻¹ dk ⁻¹]
O ₂	Oksijen Gazı	[mL/dk]
MCP	Monocrotophos	[-]
pH	Çözeltideki Hidrojen İyonu Konsantrasyonu	[-]
PGV	Pestisit Giderim Verimi	[%]
T	Sıcaklık	[°C]
t	Zaman	[sn,dk,h]
TOC	Toplam Organik Karbon	[mgC/L]
UV	Ultraviyole	[-]
UVA-B	UVA Dalga boyunda UV ışığı	[-]
UVA-W	UVA Dalga boyunda UV ışığı	[-]
VB	değerlik bandı	[-]
V	Fe ³⁺ çözelti hacmi	[L]

q_t	Yükleme kapasitesi	[mg/g]
λ	Dalga Boyu	[nm]

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
2.1.Toksik Maddelerin İnsanlara Geçiş Yolları ve Etki Mekanizması	15
2.2. Pestisidlerin Çevredeki Taşınımaları	19
2.3 : Pestisidlerin Çevredeki Yazgıları	19
2.4 : İndirgeme Reaksiyonları	20
2.5:Pestisid Döngüsünün Besin Zincirine Girişim	21
2.6 : Pestisidlerin Sentezi	24
2.7 :Monocrophosun açık yapısı	25
3.1.Ultraviyole radyasyon bileşenleri ve ozon	30
3.2.Elektromanyetik Spektrum	34
3.3.Gün ışığı Spektrumu	34
4.1. Alıcı (A) ve Verici (D) Moleküllerin Varlığında Titanyum Dioksitin Küresel Partikülü İçinde Elektronların Durumu ve Delikler	48
4.2. Sırasıyla k_{et}^{red} ve k_{et}^{oks} Oranlarında Redüksiyona (A_{ads}) ve Oksidasyona (D_{ads}) Uğrama Yeteneği Olan Yarı İletken Partikülün Yüzeyi Üzerinde Adsorplanmış Kimyasal Türlerin A_{ads} ve D_{ads} Gösterildiği Yarı İletken Kümesindeki Fotofiziksel ve Fotokimyasal Prosesler	50
5.1. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi	59
5.2.(A) UVC,(B) UVA-B,(C) UVA-W Spektrumları	60
5.3. (A)-(B)-(C) UVA-W, UVA-B ve UVC lambaların UV light meter ile ölçülen ışık şiddetlerine göre lamba sayısı-ışık şiddeti kalibrasyon grafikleri	61
5.4.. Monocrotophos'un kimyasal yapısı ve özelliği	65
5.5. Pestisit MCP nin HPLC analizinde başlangıç anındaki kromatogram	68
5.6. Pestisit MCP nin HPLC analizinde tüm anlarındaki kromatogram	68
5.7. Pestisit MCP nin HPLC Kalibrasyon Grafiği	69

6.1. Farklı lamba tipinde MCP giderim verimi (500mL, 50mg/L MCP, 1g/L Fe^{3+} -Z, 35°C, pH 5.7)	71
6.2. UVA-B Lamba tipinde farklı sıcaklıklarda MCP giderim verimi (500mL, 50mg/L MCP, 1g/L Fe^{3+} -Z, pH 5.7)	72
6.3. UVA-W Lamba tipinde farklı sıcaklıklarda MCP giderim verimi (500mL, 50mg/L MCP, 1g/L Fe^{3+} -Z, pH 5.7)	72
6.4. Optimum oksidasyon şartlarının sağlanmasında etkili olan bileşenlerden herbirinin eksikliğiyle olan verim değişimleri	74
6.5. Fotokatalitik oksidasyonda pH değişimi	75
6.6. Değişik pH' ların birinci derecede hız doğruları (500mL, 50mg/L MCP, 1g/L Fe^{3+} -Z)	77
6.7. Başlangıç pH' larının hız sabitleriyle olan grafiği	77
6.8. Fotokatalitik Oksidasyonda H_2O_2 değişimi (500mL, 50mg/L MCP, 1g/L Fe^{3+} -Z, pH 5.7)	79
6.9 Farklı miktardaki H_2O_2 değişiminin birinci derecede hız doğruları	79
6.10 Başlangıç H_2O_2 değişimi hız sabitleriyle olan değişimi	80
6.11. Fotokatalitik Fenton Oksidasyonunda Katalizör yükünün değişimi (500mL, 50mg/L MCP, pH 5.7)	81
6.12. Katalizörün farklı miktardaki birinci derece hız doğruları	82
6.13. Başlangıç katalizörün miktarı ve hız sabitleriyle olan değişimi	82
6.14 Başlangıç pestisit konsantrasyonu (500mL, 1g/L Fe^{3+} -Z)	84
6.15. Değişik pestisit konsantrasyonlarının birinci derece hız doğruları	84
6.16. Pestisit konsantrasyonu ve hız sabitleri	85
6.17. Farklı ışık şiddeti değerlerine göre MCP giderim verimi (500mL, 50mg/L MCP, 1g/L Fe^{3+} -Z, pH 5.7)	87
6.18. Farklı ışık şiddeti değerlerinin birinci derece hız doğruları	88
6.19. Farklı ışık şiddeti değerleri ve hız sabitine etkisi	88

TABLO	SAYFA
2.I : Pestisitlerin Toksik Değerlerine göre Ana Sınıflandırması	12
2.2 : Bazı Pestisidlerin Sıçanlarda Yapılan Oral Zehirlilik Değerleri	14
2.3: Gelişmekte Olan Ülkelerdeki Toplam Pestisid Tüketimi (1988) (Aktif madde esas alınmıştır.)	17
2.4: Temel Pestisid Grupları ve Türkiye’deki Toplam Tüketim Payları (1988)	17
3.1 Fotokimyasal olarak 400nm dalga boyunun aşağısında dağılan dalga boyuyla ilişkili bağıl spektral dağılım E_{ex}	34
4.1. İleri Oksidasyon Prosesleri	41
5.1. Ham clinoptilolite için fiziksel parametreler	63
5.2. Ham clinoptilolite in kimyasal bileşimi	63
5.3. Zeolit üzerine zamanla yüklenen Fe^{3+} konsantrasyonu	64
6.1.Değişik Başlangıç Konsantrasyonlarda Tespit Edilen k_1 ve k_2 Katsayıları	86
6.2. TOC analiz sonuçları	89

BÖLÜM 1

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

1.1.1. Tarım ve Çevre Sorunları

Çevre yasasında çevre; “bütün vatandaşların ortak varlığı olup, hava, su, toprak, bitki ve hayvan varlığı ile doğal ve tarihsel zenginlikleri” ifade etmektedir.

İnsan doğada varoluşundan bu yana, doğadan yararlanmıştır. Ancak bilimin olanaklarıyla kendini yeterince güçlü gören insan, doğayı sınırsızca kullanmaya, hatta sömürmeye başlamış ve uzun süre doğaya verdiği zararlardan habersiz yaşamıştır. Çevreye verilen bu zararlar doğanın kendini yenileyebilme özelliği nedeniyle başlangıçta önemsenmemiş, hatta çevrenin zamanla bu kirliliği yok edeceği düşünülmüştür. Zaman içinde çevreye bırakılan kirliliğin nicel ve nitel olarak artması, çevrenin kendini yenileyebilme özelliğinin çok üstüne çıkmış ve çevre hızla bozulmaya başlamıştır [1].

Çevre sorunları: çevreyi oluşturan canlı ve cansız unsurlar üzerinde, insanın çeşitli faaliyetlerine bağlı olarak ortaya çıkan ve yaşamı olumsuz yönde etkileyen, bozulmaların ve sorunların tümüdür [2]. Çevre Kirliliği; başkalarının faaliyetleri sonucu oluşan, istenmeyen veya zarara neden olan değişmeler biçiminde algılandığına göre, dışsalılık olarak adlandırılabilir.

Çevre kirliliği sanayi devriminden sonra gelişmiş ülkelerin sanayileşmeleri ve üçüncü dünya ülkelerinin doğal kaynaklarını hızla tüketmelerinin bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Özellikle 1950’lerden sonra gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde kısa vadede ekonomik büyüme ve gelişme (kalkınma) hedefine ulaşılmasına yönelik olarak hızlı sanayileşme, yoğun turizm, tarımsal üretimin artırılması, daha fazla üretme ve tüketme eğilimleri, plansız şehirleşme, çevreye duyarsız yöntemlerle üretimin yapılması,

evre rgtlenmesi ve evre duyarlılığının yeterince gelişmemiş olması gibi nedenler kirliliğin boyutunu arttırmaktadır.

evre, dünyada kullanılmasının herhangi bir fedakarlık gerektirmemesi nedeniyle bir çeşit serbest mal olarak değerlendirilmiştir. Günümüzde ise, evre kaynakları birçok yerde giderek kıtlaşan ve arzı talebinden az olan bir mal veya ekonomik bir mal haline gelmiştir [3]. Dünyanın geleceğini korumak ve gelecek kaygısı, toplumların evre sorunlarına daha ciddi olarak eğilmelerinde temel etmen olmuştur ve evre sorunları değişik etkinlik ve düzenlenen konferanslarla (Stockholm Konferansı, Rio Konferansı v.s.) toplumların gündemine yerleşmiştir.

1.1.2. Tarım ve evre Etkileşimi

Başlangıçta insanların doğayla olan ilişkilerinin olumsuz yönde olduğu söylenemez. Gerçekten insanlar tarımsal uğraşıda bulunurken kırsal alanları düzenlemişler ve tarımsal yöntemleri doğanın dengesini bozmadan uzun zaman uygulamışlardır. Ancak bilimin ve tekniğin gelişmesiyle ortaya çıkan değişik faaliyetler, yöntemler ve bunların sonuçları giderek doğayı bozucu bir nitelik kazanmıştır. Diğer yandan, diğer insan faaliyetleri sonucu ortaya çıkan kirlilik ve bozulma, tarımsal üretim miktarını da, kalitesini de etkilemekte, bu karşılıklı etkilenmeler, tarım-evre ilişkilerini, önemli bir tartışma konusu haline getirmektedir [4].

Ekonomideki diğer sektörlere bakıldığında, tarımın evre üzerinde hem olumlu hem de olumsuz etkileri vardır. Örneğin; bir bölgede tarımın gelişmiş olması, doğal yaşamı, bölgedeki oksijen üretimini ve iklimi olumlu yönde etkilerken diğer yandan entansif tarımın yoğun olarak yapıldığı bölgelerde çevreyi olumsuz etkilemektedir [5].

Tarım alanındaki her türlü faaliyetin çevreyi de etkilediği veya bu faaliyetlerin evre şartlarından etkilendiği bilinmektedir. Bu durumda, tarım ve evre arasındaki ilişkiler iki şekilde oluşmaktadır. Her şeyden önce tarım, özellikle de modern üretim yöntemleri evre kirliliğinin bir nedenidir. Tarımsal faaliyetler yoluyla toprak, su, hava ve doğal denge gibi tüm çevresel ortam etkilenmektedir. Diğer taraftan da evre kirliliğinin

kurbanı olmaktadır. Tarım dışı kaynaklardan yayılan zararlı maddeler su, toprak ve havayı kirletme, bunun sonucu olarak kültürü yapılan tarım ürünlerinde zararlarla karşılaşmaktadır. Bunun da ötesinde tarım alanları sanayi, konut ve ulaştırma sektörlerinin ihtiyacı çerçevesinde tarımsal üretim alanının dışına kaymaktadır [1].

Tarımsal faaliyetin çevre üzerine etkisi toprak işleme, sulama, münavebesiz ekim ve bilinçsiz girdi kullanımı nedeniyle farklı şekillerde ortaya çıkabilmektedir. Artan nüfusun beslenmesine yönelik “yeşil devrim” sıçramasında, verim artışını sınırlayan en önemli etkenlerden su eksikliği veya su stresini giderme yöntemleri, ilkel tekniklerden gelişmişliğe doğru çok hızlı bir atılım göstermiş ve sulama, yüksek girdili tarımsal yöntemler içerisinde çok özel bir öneme sahip olmuştur [6]. İlaç kalıntılarının toprağa, suya, havaya ve gıdalara bulaşarak onları kirletmesi ve sonuçta da insan sağlığını ve doğal dengeyi olumsuz yönde etkilemesi birer çevre sorunudur.

İnsan sağlığı üzerinde tarım ilaçları akut veya kronik etki yapmaktadır. İlacın solunması, yenmesi veya deriye teması ile akut, ilaç kalıntılarını içeren bitkisel ve hayvansal besin maddelerinin yenmesi suretiyle ise kronik zehirlenmeler meydana gelebilmektedir.

Tarım ilaçları çeşitli yollarla su ekosistemine bulaşır. Tarımsal mücadele sırasında su içindeki veya kenarındaki bitkiler veya böceklerin doğrudan ilaçla teması, ilaçlanmış bitki ve toprak yüzeyinden ilaçların yağmur suları ile yıkanması, ilaç endüstrisi atıklarının akar ve durgun sulara boşaltılması, boş ambalaj kaplarının su kaynaklarında yıkanması ile tarım ilaçları sulara bulaşmaktadır. Su ekosistemine giren bir pestisid su flora ve faunasını olumsuz yönde etkilemektedir.

Toprak fauna ve florası da tarım ilaçlarından etkilenmektedir. Toprakta biriken ilaçlar toprağı derece derece yok edebilmekte ve ilaçların aktif maddeleri toprakta yetişen ürünlere ve dolayısıyla bunları yiyen canlılara geçebilmektedir.

Tarım ilaçları hava yoluyla da çevreyi kirletmektedir. Etkili maddenin buharlaşabilir olması yoğun ilaç kullanılan alanların çevresindeki yerleşim yerlerindeki tüm canlılar üzerinde zararlı etkilere neden olmaktadır.

1.1.3. Su Kirliliği

Su kaynaklarından büyük ölçüde yararlanılmayı sınırlayacak olan organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif herhangi bir maddenin suya karışarak suyun nitelik ve yapısında değişikliklere neden olması su kirliliği olarak tanımlanabilir.

Sanayi tesislerinden herhangi bir işlemde geçirilmeden serbest bırakılan sıcak suların akarsulara karışması sonucu oluşan sıcaklık artışı ve renk değişimleri gibi fiziksel değişiklikler; sulara ağır metaller, tuzlar, pestisitler ve deterjanlar gibi bileşiklerin karışması ile oluşan kimyasal değişiklikler ve suya karışan organik materyallerin (kanalizasyon, evsel atıklar, çiftlik gübresi gibi) oluşturduğu değişiklikler suyun kirlenmesine neden olur.

Sanayi tesislerinin çıkardığı atıklar, çevredeki tarım arazilerini etkilemekte, ormanları tahrip etmekte, mevcut ve potansiyel yer altı ve yerüstü su kaynakları kirlendiğinden, bu kaynakların içme ve sulama amacıyla kullanım olanakları azalmaktadır. Tesislerin etki alanı içindeki tarım işletmelerinde kirliliğe, toprakta iz element ve ağır metal birikimine, yetiştirilen ürünlerin verim ve kalitelerinde kayıplara, yetiştirilebilecek ürün sayısının azalmasına, yetiştirilen ürünlerde bazı mikro besin maddelerinin toksik düzeylere ulaşmasına ve tarım arazilerinin değerlerinin düşmesine neden olabilmektedir. Sanayinin neden olduğu olumsuz dışsal ekonomiye (kirliliğe) bağlı olarak üreticilerin geliri ve bireylerin sağlığı ve mal varlıkları olumsuz etkilenmektedir [3].

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı; ticari pestisit olan monocrotophos'un fotokatalitik oksidasyon yöntemleriyle giderim verimlerinin etkilerinin incelenmesidir. Bu kapsamda

öncelikle fotokatalitik fenton oksidasyon prosesinde proses performansını belirlemek için katalizör ve lamba tipi, katalizör konsantrasyonu, başlangıç pestisit konsantrasyonu, pH, ışık şiddeti gibi değişik parametrelerin etkileri araştırılmıştır.

Prosesin kinetik modeli çıkartılarak hız sabiti ile proses parametreleri arasındaki bağıntı ortaya konmuştur. Ayrıca TOC incelenerek toplam organik karbon ve toplam azot araştırılmış ve değerlendirmeler yapılmıştır.

BÖLÜM 2

2.1. PESTİSİDLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Tarım ürünlerini ve diğer besinleri büyük ölçüde zarara sokan zararlılara, ayrıca mikropları taşıma, ısırma ve sokma gibi yollarla hastalıkların yayılmasına neden olan organizmalara karşı savaşta kullanılan kimyasal maddelerin tümüne pestisit adı verilmiştir. 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. [7]

Haşere mücadelesinde kimyasal maddelerin kullanılması oldukça eskilere gitmekle birlikte; yaygınlaşmaları 2. Dünya Savaşı sonrasında başlamıştır. Savaş döneminde harp silahı olarak üretilmesine çalışılan bazı maddelerin üzerindeki öldürücü etkiler gözlenmiştir. Savaş sonrası dönemde bu tür maddeler üzerindeki çakışmalar tarımsal alan ve halk sağlığı alanına kaydırılarak geliştirilmiştir[8].

Değişik zamanlarda ve farklı kriterler ön plana çıkarılmak suretiyle pestisidlerin sınıflandırılmalarına çalışılmıştır. Ancak farklı nitelikleri ile bazen tek bir kimyasal maddenin (Pestisidin) birden fazla grubun içinde yer alabileceği gözlenmiştir. Örneğin PROTHOATE, akarisid ve insektisid olarak, DNOC ile PENTAKLOROFENOL, insektisid ve herbisid olarak, DİNOCAP akarisid ve fungusid olarak kullanılmaktadır.

2.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisidlerin kolay tanımlanmalarını sağlamak için benzer etki mekanizmalarına sahip olan veya aynı antidotlara duyarlı olanları kimyasal özellikleri de göz önüne alınarak bir araya getirilmek suretiyle, şöyle bir sıralama yapabilmek mümkündür.[9]

Pestisidler çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir.

A- Formülasyon şekillerine göre ;

- B-** Kullanma tekniğine göre ;
- C-** İlacın fiziki haline göre ;
- D-** Kullanıldıkları zararlı grubuna göre ;
- E-** Etki şekillerine göre ;
- F-** Zararlıının biyolojik dönemine göre ;
- G-** Kontrol ettiği zararlıının bulunduğu yere ve konukçunun durumuna göre ;
- H-** Bileşimindeki etkili madde grubuna göre ;
- İ-** Formülasyon şekillerine göre ;
- J-** Kullanma tekniğine göre ;
- K-** İlacın fiziki haline göre ;
- L-** Kullanıldıkları zararlı grubuna göre ;
- M-**Etki şekillerine göre ;
- N-** Zararlıının biyolojik dönemine göre ;
- O-** Kontrol ettiği zararlıının bulunduğu yere ve konukçunun durumuna göre ;
- P-** Bileşimindeki etkili madde grubuna göre ;

Bu sınıflandırmaları kısaca gözden geçirmek faydalı olacaktır.

2.2.1. Formülasyon Şekillerine Göre

1. Toz ilaçlar
2. Islanabilir toz ilaçlar
3. Kuru tohum ilaçları
4. Suda çözünen tozlar
5. Solüsyonlar veya sulu çözeltiler
6. Emülsiyon konsantre ilaçlar
7. Yazlık ve kışlık yağlar (Beyaz ve sarı yağlar)
8. Granüller
9. Pelletler
10. Aerosoller
11. Zehirli yemler

- 12. Kapsül şekli verilmiş formülasyonlar
- 13. Gübre karışımları
- 14. Akıcı konsantreler
- 15. Yağ konsantreleri ve yağ solüsyonları
- 16. Çok düşük hacimli ilaçlamaya uygun olanlar

2.2.2. Kullanma Tekniğine Göre

- 1 . Doğrudan kullanılan ilaçlar
- 2 . Su veya organik çözücü ile seyreltilerek kullanılan ilaçlar

2.2.3. İlaçların Fiziki Hallerine Göre

- 1 . Katı formülasyonlar (Toz, Islanabilir Toz(WP), Granül vb.)
- 2 . Sıvı (likit) formülasyonlar (E.C., yağlar, solüsyonlar vb.)

2.2.4. Kullanıldıkları Zararlılara Göre

- 1 . Böcekleri öldürenler (İnsektisidler)
- 2 . Mantarları öldürenler (Fungisitler)
- 3 . Mantarların faaliyetlerini durduranlar (Fungistatikler)
- 4 . Yabancı otları öldürenler (Herbisitler)
- 5 . Örümcekleri öldürenler (Akarisitler)
- 6 . Bakterileri öldürenler (Bakterisitler)
- 7 . Yaprak bitlerini öldürenler (Afisitler)
- 8 . Kemiricileri öldürenler (Rodentisitler)
- 9 . Nematodları öldürenler (Nematisitler)
- 10 . Salyangozları öldürenler (Molluskisitler)
- 11 . Yosunları öldürenler (Algisitler)
- 12 . Kuşları öldürenler veya kaçırınlar (Avenisitler)
- 13 . Kaçırıcılar (Repellentler)

14 . Çekiciler (Atraktanlar)

2.2.5. Etki Şekillerine Göre

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

2.2.6. Zararlıların Biyolojik Dönemine Göre

- 1 . Larvaları öldürenler (Larvisitler)
- 2 . Yumurtaları öldürenler (Ovisitler)
- 3 . Hem yumurtaları, hem de larvaları öldürenler (Ovalarvasitler)
- 4 . Erginleri öldürenler

2.2.7. Kontrol Ettiği Zararlıların Bulunduğu Yere ve Konukçunun Durumuna Göre

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

2.2.8. Bileşimindeki Etkili Madde Grubuna Göre

1. Karbamatlar (Carbamatlar)	C
2. Kloronitrofenol türevleri (Kloronitrophenol)	CNP
3. Organoklor bileşikleri (Organoklorine)	OC
4. Organik civa bileşikleri (Organomercury)	OM
5. Organik fosfor bileşikleri (Organophosphorus)	OP
6. Organokalay bileşikleri (Organotin)	OT
7. Piretrin ve piretroidler (Natural pyrethrins-Pyrethroids)	PY
8. Piridil türevleri (Pyridyl)	P
9. Tiokarbamatlar (Thiocarbamate)	TC
10. Fenoksi asetik asit türevleri (Phenoxyacetic acid)	PA
11. Triazin türevleri (Triazine)	T

2.3. PESTİSİDLERİN TOKSİKOLOJİK AÇIDAN DEĞERLENDİRİLMESİ

Pestisidlerin zehirlilik düzeylerinin belirlenmesinde, kullanılan hedef organizmalar sırasıyla balıklar, kümes hayvanları ve nihayet insanlardır. Hali hazırda dünyada tarım ilacı üreten yaklaşık 1000 adet şirket bulunmakta olup bunların %90' ı pestisid 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 pestisid 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 k 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. İnsan vücudu dışındaki zararlılar ve

organizmalardakilerle (enfeksiyon hastalıkları) mücadele, çok yönden birbirine benzemekle birlikte iki noktada ayrılır. Pestisidler insan vücudu ile doğrudan temas etmez. Halbuki kemoterapik ilaçların organizmaya girmesi gereklidir[10].

Pestisidlerin 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. [11]

Bu listeler, yüzlerce kimyasal maddenin 5 ana tablo içerisinde ve değişim özellikleri listelenerek hazırlanmaktadır. Kene öldürücülerden mantar öldürücülere, bitki büyütme ilaçlarından topraktaki bakteri öldürücülerine kadar yayılan çok geniş bir yelpazedeki bu listeler yerine, hedef ajanlarımız ile ilgili olan kimyasal maddeler seçilerek ve Pesticide Manual’daki değerleri gözetilerek, güncel ve sağlıklı olduğu kadar, değerlendirilmesi de kolay bir düzenleme yapılmıştır. Pestisidlerin toksik değerlerine göre ana sınıflandırması Tablo 2.1.’de sunulmuştur

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

Tablo 2.I : Pestisitlerin Toksik Değerlerine göre Ana Sınıflandırması

LD₅₀ üniversal değeri; kullanılan test hayvanlarının %50' sinin akut ölümlerine neden olan zehir miktarının, o grup hayvanın vücut ağırlıklarının kg' ı başına düşen (mg cinsinden) değeridir. Belirli maddelerin toksisiteleri kıyaslanırken, özellikle katı form içindeki aktif maddelerin en düşük değerlerini, sıvı form içindeki aktif maddelerin en yüksek değerdeki toksisiteleri ile karşılaştırılmalıdır[12].

Ancak bu değerlerin her şeyi anlattığını düşünmek de yanlıştır. Formülasyon içindeki konumları, çözücü içindeki tavırları, kullanılan uygulama yöntemi ve daha bir çok etken ile insanlar üzerindeki olumsuzlukların artacağı ve azalacağı gerçeğini her zaman hatırlamak gerekir. Bazen hiçbir akut toksik tehlike taşımayan bir aktif madde, bulunduğu formülasyondaki çözücü veya taşıyıcı nedeniyle tehlikeli sınıfa girebilir. Bazı formülasyonların uygulama tekniğine bağımlı olarak, inhalasyon (solunum ile alma) toksisitelerini de gözden uzak tutmamak gerekir. Özellikle yoğun bir biçimde ve ne yazık ki çoğu kez de bilinçsiz bir biçimde uygulanan sıcak sistem (thermal fogging)

veya ULV (Low Ultra Volume) uygulamalarında çözücü olarak kullanılan petrol türevlerinin (ağırlıklı olarak mazot) kullanıldığı ilaçlar daha yoğun inhalasyon riski yaratmaktadır[13].

Pestisidlerin 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. [10]

1 . Tek aktif maddeli formülasyonda

$$\text{Formülün toksik değeri} = \frac{\text{Aktif madde LD}_{50} \times 100}{\text{Formüldeki aktif maddenin yüzdesi}}$$

2 . Çok aktif maddeli formülasyonda

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

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

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

T_f: Pestisit formülasyonun toksik değeri (LD₅₀) (2)

Pestisidlerin zehirlilik düzeylerinin belirlenmesinde, kullanılan hedef organizmalar sırasıyla balıklar, kümes hayvanları ve nihayet insanlardır. Tablo 2.2'de bazı pestisid türlerinin fareler üzerinde ölçülen LD₅₀ değerleri görülmektedir.

GRUP	LD ₅₀ (mg/kg)	GRUP	LD ₅₀ (mg/kg)
İNSEKTİSİD		FUNGUSİD	
Aldrin	32-67	Renomil	9590
Kamfeklor	40-150	Metilthifanat	7500
Klordan	457-590	HCB	10000
DDT	113-250	Thiram	375-865
Dieldrin	38-87	HERBİSİD	
Endosülfan	30-220	Atrazin	3080
Endrin	7.5-8.5	Simazin	1000
Heptaklor	60-100	TCA	3200-5000
İsobenzan	4.8-5.5		
Lindan	88-125		
Metamidofos	20-50		

Tablo 2.2: Bazı Pestisidlerin Sıçanlarda Yapılan Oral Zehirlilik Değerleri

Fakat bu avantaja karşılık, savaşılan dış zararlılar (böcek, kemirici vb.) biyolojik yönden insana mikroplardan daha yakındır. Bu bakımdan insana zararlı etkisi olmadan, yalnız zararlılar için toksik maddeler bulma şansı çok azdır.

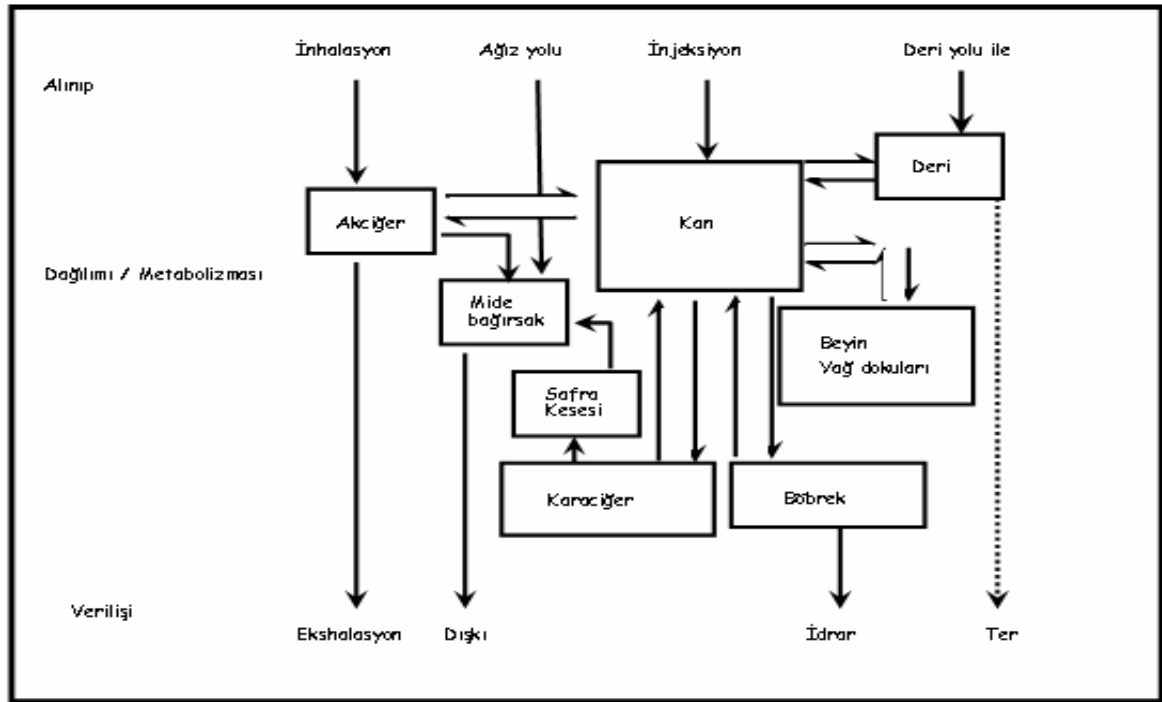
HİJYENİK VE TOKSİKOLOJİK AÇIDAN PESTİSİDLER,

1) Dikkatsiz kullanım sonucu (ürününün hasat zamanından önce toplanması, kullanma talimatına uyulmaması vb.) akut ve kronik zehirlenmelerin görülmesi,

2) Çevreyi kirletmelerinin çeşitli ekosistemler üzerine bozucu etkisi ve bu durumun sonunda insan sağlığına zarar verme olasılığı sebebiyle önem taşır.

Doğada biyolojik olarak parçalanmayan dayanıklı maddelerin beslenme zinciri yolu ile alt düzeydeki organizmalardan en üst düzeydeki organizmalara taşınması ve onun kütlesinde birikmesi söz konusudur. Canlı organizma ile temas eden kimyasal maddeler bir yandan organizmaya etki eder, diğer yandan da bu kimyasal maddelerin

organizmalar tarafından alınması, yapılması ve ifrazı söz konusudur. Şekil 2.1.'de canlı bünyesinde bir toksik maddenin başına neler gelebileceği görülmektedir. Alınması ağız, deri veya solunum yolu ile olabilir. Bünyeden atılması ise idrar veya safra sıvısı ile olmaktadır. Bu yolla suda çözünebilir kimyasal maddeler atılırken, yağda çözünenleri vücutta depolanmaktadır. Yağda çözünen maddeler karaciğerde biyokimyasal transformasyona uğramaktadır. Biyokimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan ara ayrışma ürünleri ilk halinden çok daha tehlikeli olabilir ve olmaktadır[14].



Şekil 2.1: Toksik Maddelerin İnsanlara Geçiş Yolları ve Etki Mekanizması

Kimyasal maddenin eliminasyonu idrar ve safra sıvısı ile gerçekleşmektedir. Bünyeden çabuk atılan zehirli maddelerin etki süresi az olduğu için zararsız kabul edilirler. Maddenin bünyede uzun süre beklemesi halinde ise olumsuz etkisi görülebilir. Eliminasyon hızı azalır veya durursa vücutta birikme (akümülyasyon) olur. Her yeni alımda organizmada etkili madde konsantrasyonu artar[14].

Kimyasal maddeler sinir sistemine zarar verebilir ve biyolojik etkisine göre kanserojen veya mutajen olabilirler. Pestisidlerin tolerans limitlerinin (izin verilen seviyenin) belirlenmesinde iyi tarım tekniği sonucunda bitkide kalan gerçek ilaç kalıntısı ile ilacın kronik toksisitesi dikkate alınır.

Etkili maddenin değişik miktarları kısa (3 ay) ve uzun süre (2 yıl) deneme hayvanlarının besinlerine katılır. Deneme hayvanlarına zararlı olmayan (histolojik ve patolojik yönden) doz saptanır. Kuşkusuz bu çalışmalarda çeşitli dozlar kullanılarak bunlardan zararsız olan belirlenir. Örneğin deneme hayvanlarının besinlerine A ilacından günde 5 ppm katıldığında zararlı etki görülmemiş olsun. Bu değere ;

“Etkili olmayan seviye” = “No effect level ” denir.

İnsanlarda günlük güvenle alınabilir miktarı bulmak için bu miktar bir güven faktörüne bölünür. Güven faktörünün saptanmasında patolojik, histolojik ve fizyolojik etkiler göz önünde tutulur.

Günlük alınabilir miktar = Etkili olmayan seviye / Güven faktörü

İzin verilen seviye (ppm) = Günlük alınabilir miktar x 60*/Besin Faktörü

Not : Ortalama insan ağırlığı 60 kg kabul edilmiştir.

Burada güven faktörü deneme hayvanından insana geçiş için düşünülen bir faktördür. Besin faktörü üzerinde titizlikle durulması gereken bir konudur. Çünkü her ülke insanların günlük beslenmesinde almış oldukları besinler değişiktir. Örneğin Türkiye’de buğday ve buğdaydan yapılmış besinler fazla, Almanya’da ise patates fazla yenir. Bir üründen fazla yemek demek, bu yolla fazla ilaç kalıntısı alınabilir, demektir. Bu nedenle Almanların çeşitli ilaç kalıntıları için patatese koyacakları tolerans ile ülkemizin koymasına gereken tolerans arasında fark olacaktır. Bu nedenledir ki bütün dünya ülkeleri için geçerli tek bir tolerans listesi bulunmamaktadır.

Büyük ölçüde tarım ürünlerinin nitelik ve niceliğini arttırmak ve kısıtlı olarak da diğer endüstriyel amaçlarla kullanılan pestisidler Türkiye’de 1985’te 37 000 ton,

1986'da 40 000 ton, 1987'de 45 000 ton civarında tüketilmiştir. UNİDO'nun 1988'de yayınladığı bir rapora göre Türkiye geliştirmekte olan ülkeler arasında en çok pestisid tüketen ilk on ülke arasında yer almaktadır. Tablo 2.3. Literatürde, kullanım sahalarına göre beş ana grupta incelenmiş olan pestisidlerin ülkemizde toplam tüketime göre dağılımları Tablo 2.4.'de görülmektedir[15].

ÜLKE	TÜKETİM 10 ³ ton Aktif madde/yıl	ÜLKE	TÜKETİM 10 ³ ton Aktif madde/yıl
Çin	160,0	Endonezya	19,0
Brezilya	48,0	Kolombiya	15,0
Cezayir	22,0	Arjantin	14,0
Mısır	20,0	Küba	10,0
Tayland	20,0	Türkiye	9,0

Tablo 2.3 : Gelişmekte Olan Ülkelerdeki Toplam Pestisid Tüketimi (1988)
(Aktif madde esas alınmıştır.)

GRUP	TÜKETİM PAYI (%)	GRUP	TÜKETİM PAYI (%)
İnsektisidler	58,50	Akarisidler	2,12
Herbisidler	15,24	Mollusidler	0,13
Mantaridler	15,09	Diğerleri	8,92

Tablo 2.4 : Temel Pestisid Grupları ve Türkiye'deki Toplam Tüketim Payları
(1988)

Yapay organik pestisidler genellikle, uygulama öncesi formüle edilmek üzere hazırlanan konsantre olmuş (teknik) maddeler halinde üretilir. Formüle edilmiş bir pestisidin içeriği aktif madde miktarı, ağırlık bazı üzerinden %1 ile %95 arasında değişebilir. Toz, granül, çözelti, emülsiyon veya ıslatılabilir ince tozlar halinde

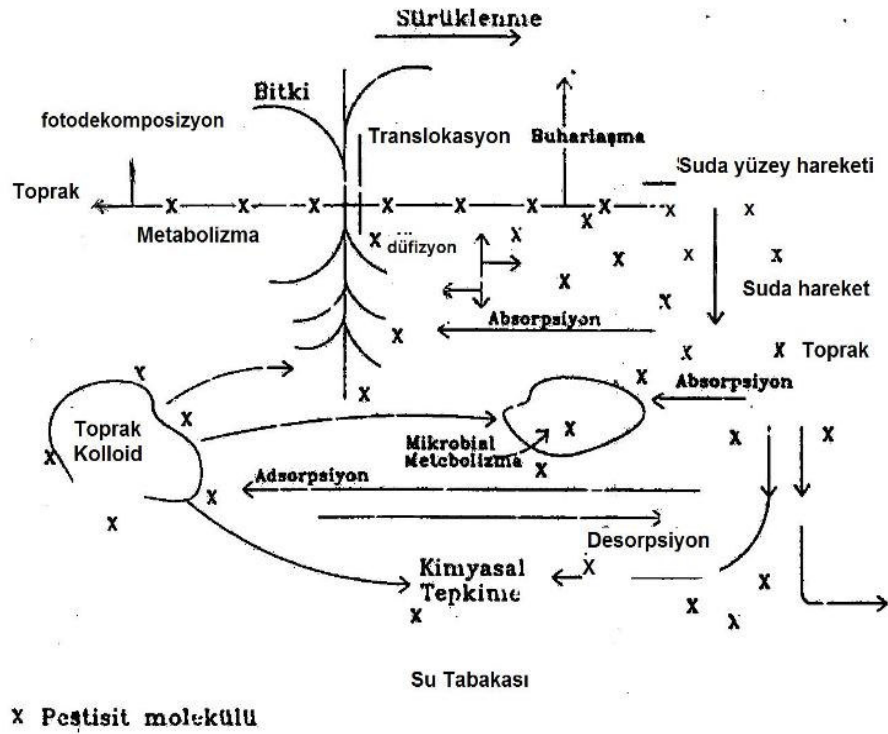
uygulanır. Yapılan araştırmalara göre, uygulama şeklinin verime olduğu gibi, çevre kirliliğine de katkısı büyüktür.

Pestisidler, çevrenin toprak, su ve hava kompartmanları arasında mikroorganizmalar ve güneş ışığı vasıtasıyla, kapalı bir şebeke sistemi içerisinde sürekli etkileşim halindedirler. Bu etkileşim içinde, pestisidlerin, gıda maddesi, tarım ürünleri ve yaşayan çevreyi nasıl kirllettikleri, çevre kompartmanları arasında nasıl taşındıkları ve besin zincirine nasıl girdikleri Şekil 2.2, Şekil 2.3 ve Şekil 2.5’de verilmiştir.

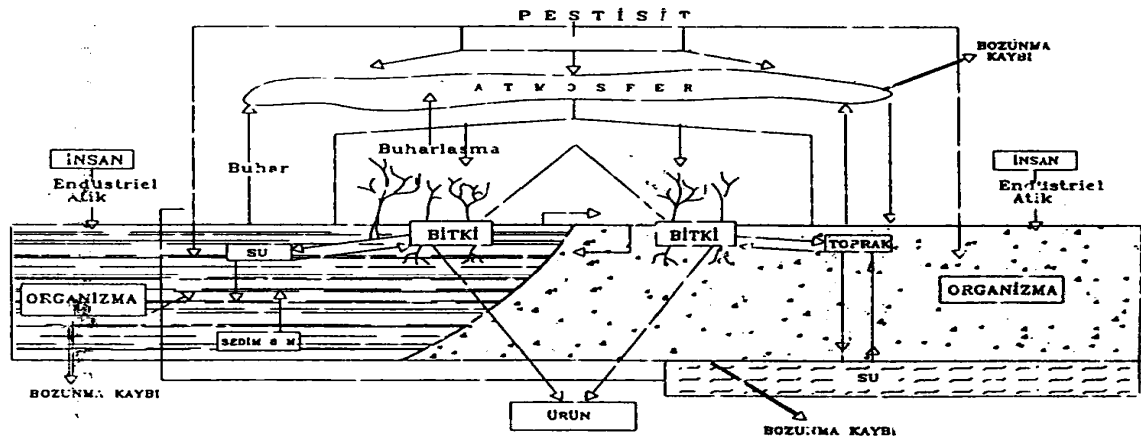
Görüldüğü gibi pestisidlerin su, toprak ve hava fazları arasındaki taşınımları üç ana işlev vasıtasıyla gerçekleşir.

1. Buharlaşma; 2. Biyolojik ayrışma; 3. Işıksal ayrışma

2. Pestisidlerin 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 hızda buharlaşarak atmosfere karıştıkları bilinmektedir. Ancak yüzey suları, pestisid kalıntıları bakımından önemli bir ortam oluşturmadıklarından ve dökülme, sızma veya deşarj yoluyla sulara geçen pestisid kalıntılarının toprağa taşınma hızları yüksek olduğundan, pestisid taşınımı incelenirken, en önemli fazın toprak olduğu düşünülmektedir. Çünkü, her ne amaçla kullanılırsa kullanılsın, pestisidlerin en yüksek kalıntı düzeyi toprakta gözlenir. Pestisidler buharlaşma yoluyla atmosfere taşındıklarında, fotokimyasal bozulmaya maruz kalmaktadır [16].



Şekil 2.2: Pestisidlerin Çevredeki Taşınımı



Şekil 2.3: Pestisidlerin Çevredeki Yazgıları

Bilindiği gibi, mikroorganizma dünyasındaki metabolik süreçlerin ana gayesi, enerji üretimi ve hücre sentezidir. Organik maddelerin büyük bir çoğunluğu, heterotrofik

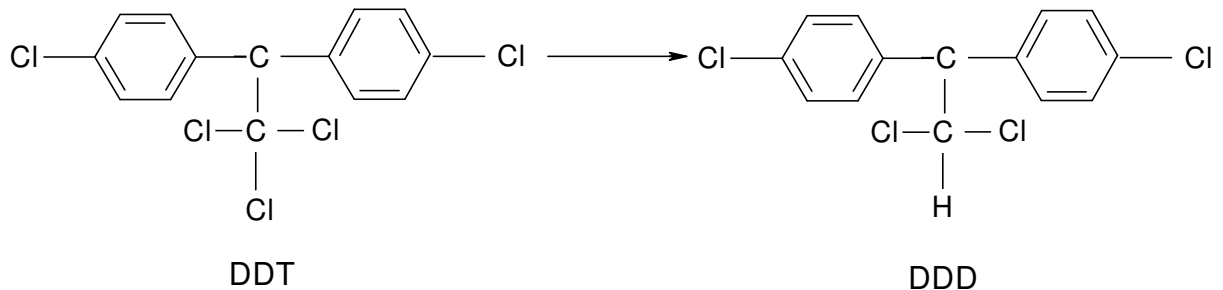
bakterilerin bu iki amacını karşılayacak özelliktedir. Bu açıdan bakıldığında, aromatik yapıdaki halojenli organiklerin mikroorganizmaların metabolik süreçlerine uygun olmadıkları, yani biyolojik bozunmaya direnç gösterdikleri ve hatta öldürdükleri bilinmektedir. Biyolojik ayrışmaya direnç gösteren, yani doğada uzun süre kalma eğilimi olan klorlu insektisidlerin dahi, belirli bir mikroorganizma türüne yavaş yavaş ve çok düşük konsantrasyonlarda uygulanması halinde, zaman içinde kendilerine adapte olmuş ve bu maddeleri enerji ve besin kaynağı olarak kullanabilen mikroorganizma türleri geliştireceği kesindir.

Pestisidlerin maruz kaldığı biyolojik bozunma reaksiyonları ana hatlarıyla şu şekilde özetlenmektedir. [16]

2.3.1. PESTİSİDLERİN MARUZ KALDIKLARI BİYOLOJİK BOZUNMA REAKSİYONLARI

2.3.1.a. Hidrolitik reaksiyonlar : Tüm fosforlu organiklerin, karbamat ve piretoidlerin eter ve amino bağlarının hidrolizini içeren bu tepkimeler sonunda ana madde, zehirli olmayan yan ürünlere dönüşür[17].

2.3.1.b. 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 2.4 : İndirgeme Reaksiyonları

2.3.1.c. Yükseltgeme reaksiyonları : Aromatik halkanın açılımı olarak tanımlanabilecek bu reaksiyonlar mikroorganizma dünyasında, diğer biyolojik

sistemlere oranla daha az sıklıkta gerçekleşeler bile, pestisid bozunmasında önemli rol oynarlar. Bu tepkimelere örnek, aldrin ve heptaklorun epokside dönüşmeleridir.

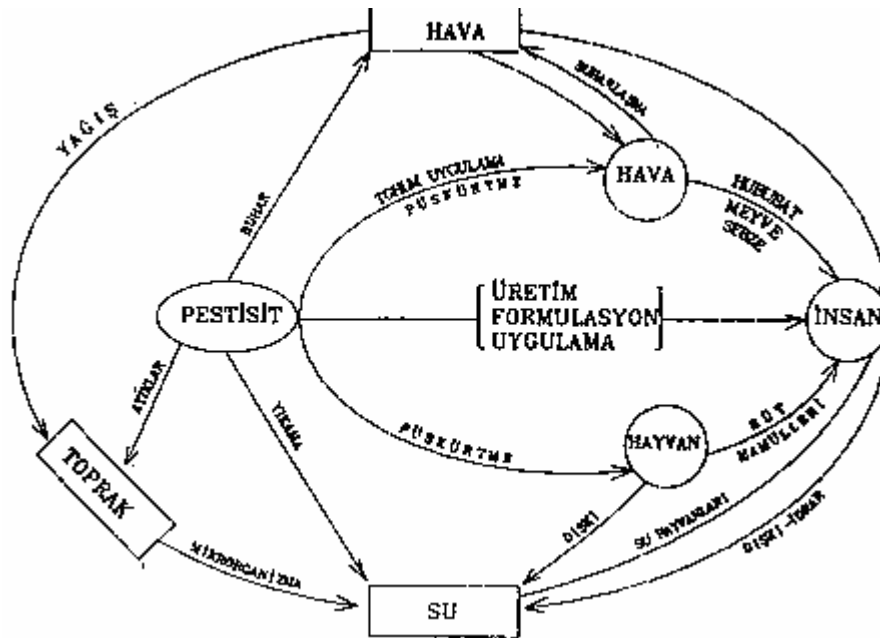
Bu tepkimenin indirgeme tepkimelerinden üstünlüğü, klorlu ve aromatik karbon atomunun tepkimeye girmesidir.

2.3.1.d. 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.

2.3.1.e. İzomerleşme: Mikroorganizmalar, pestisid içinde bir köprü oluşturarak ana maddeyi izomerine dönüştürürler. Endrinin ketoendrine ve dieldrinin fotoeldrine dönüşümü bu tepkimeler sonucudur.

2.3.1.f. Sentetik metabolizmalar: Mikroorganizmaların, pestisid molekülüne ilave ettikleri ligandlar vasıtasıyla oluşan büyük metabolik ürünlerin üretimini içeren bu reaksiyonların oluşturduğu ürünlerin çevre sağlığı açısından güvenilirliklerine şüpheyile bakılmaktadır.

2.3.1.g. Polimerleşme: Polimerleşme tepkimelerine en can alıcı örnek klorlu anilinlerin toprakta azobenzene dönüşmeleridir.



Şekil.2.5: Pestisid Döngüsünün Besin Zincirine Girişimi

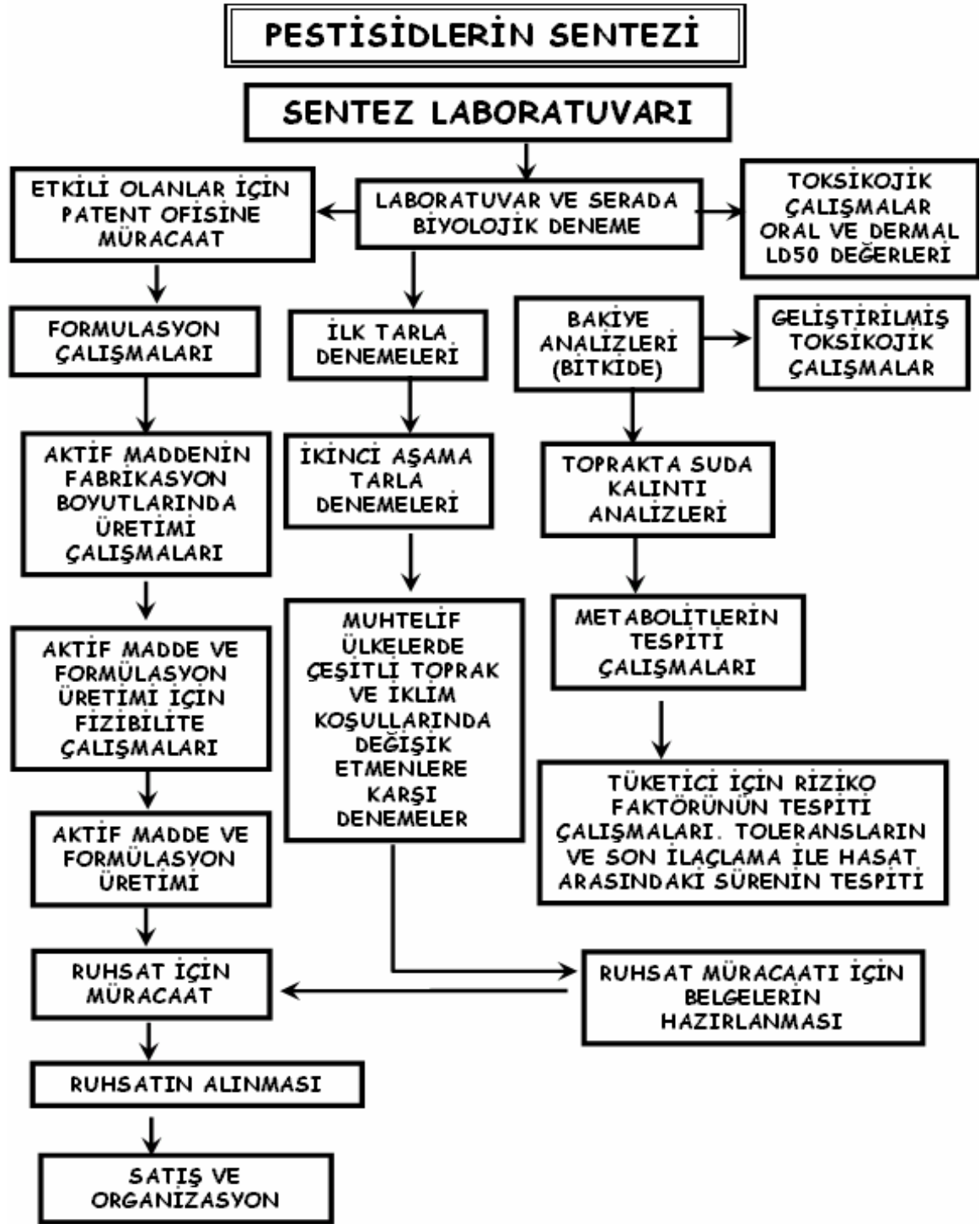
Pestisidlerin kalıcılık özelliklerini etkileyen doğal fiziksel etmenlerin (ışık, hava yüzeyleri, nem, pH gibi) en önemlisi güneş ışığının morötesi ışınlarıdır. Güneş ışığı ile bozunma hızını etkileyen başlıca etmen ise, molekül içinde ışık duyarlılığı yaratan maddelerin mevcudiyetidir. Bu maddelerin görevi, ışık enerjisinin alıcı kimyasal bileşiklere aktarımını sağlamaktır. Bozunma hızını doğrudan etkileyen diğer etmenler ise pestisidin sulu ortamdaki kısmi çözünürlüğü ve süspansiyon halinde bulundukları ortamın fiziksel ve çevresel özellikleridir. Pestisid moleküllerinin maruz kaldıkları fotokimyasal tepkimelerin başlıcaları; a) Hidroliz; b) Halojen uzaklaşması; c) Yükseltgenme; d) İzomerleşme; ve e) Polimerleşme'dir. Fosforlu organiklerin bir çoğunun, klorlu organiklerden Dieldrin, BHC ve Klordan izomerlerinin, Piretroidlerin ve Piridinlerin büyük bir kısmının fotokimyasal ayrışma ile ana maddeden farklı yapıdaki yan ürünlere dönüştükleri saptanmıştır. Pestisidlerin biyolojik ve/veya fotokimyasal yollarla ayrılarak bozunmaları, molekülün yapısal ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra pH, adsorpsiyon, absorpsiyon, lipo çözünürlülük ve katalitik konumu gibi bir çok çevresel parametreye bağlıdır [18].

Yılda 22 000 000 ton sebze ve meyve üretilen ve son yıllarda dış satıma ağırlık verildiği düşünülürse, tarım ürünlerindeki pestisid kalıntılarının, hem halk sağlığı hem de ülke ekonomisi açısından büyük önem taşıdığı açıktır. Dış satımı güçlendirmek, alıcı ülkelerin koymuş olduğu kalıntı standartlarını sağlamakla mümkündür, ancak mevcut şartlarda bu oldukça güçtür. Çünkü her pestisid grubu için ayrı bir analiz yönteminin geliştirilmiş olması zorunluluğu vardır. Diğer bir seçenek ise, gelişmiş ülkelerde uygulanan Standard yöntemlerin ülkemiz koşullarına adapte edilmesidir. Ölçümü yapılan kalıntı düzeylerinin mutlak doğrulukta olabilmesi için farklı çevre kompartmanlarında tayinler yapılabilmesi ve söz konusu pestisidlerin kompartmanlar arası dağılım ve bozulma işlevlerinin çok iyi anlaşılmış olması gerekmektedir.

Türkiye'de ulusal düzeydeki çalışmaları Tarım Bakanlığı ve Sağlık Bakanlığı yürütmektedir. İlaçların ruhsatlandırılmalarında tarımsal amaçlı olanlar Tarım Bakanlığı bünyesinde, evsel amaçlı olanlar Sağlık Bakanlığı bünyesindedir.

16 Kasım 1997 tarih ve 23172 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanan “Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliğinde” Pestisidlerin çeşitli gıdalarda kalıntı düzeyleri verilmektedir. Ayrıca pestisidlerin isimlendirilmesi ve bazı kalıntı analiz yöntemlerine ilişkin standartlar TSE tarafından çıkarılmıştır. Ancak, içme suyu ile ilgili standartta klorlu pestisid kalıntı değerleri verilmiştir. 2 Kasım 1998 tarih ve 19919 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanan “Su Kalitesinin Korunması Yönetmeliği’e göre Kıt’a içi su kaynaklarına toplam pestisid miktarının müsaade edilebilir en yüksek değeri 1 µg/L, 18.10.1997 tarih ve 23144 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanan “Doğal, Kaynak, Maden ve İçme Suları ile Tıbbi Suların İstihsalı, Ambalajlanması ve Satışı Hakkındaki Yönetmelik” te Doğal Kaynak Sularında Pestisid ve benzeri maddeler için “izin verilebilir” kalıntı düzeyi olarak 0.1 µg/L belirlenmiştir. Toplam pestisid tabiri yanlış yorumlara neden olabileceği gibi tayini oldukça zordur.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 36 adet pestisid için içme suyu kriterleri belirlemiş ve pestisid tüketimi yüksek olan tüm gelişmiş ülkelerde bu maddelerin “Müsaade edilebilir en yüksek sınırlarını” belirten içme suyu standartları hazırlanmıştır[19].

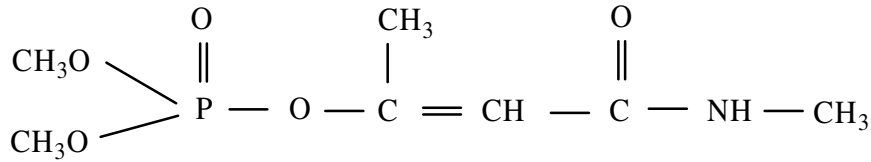


Şekil 2.6 : Pestisidlerin Sentezi

2.4. MONOCROTOPHOS HAKKINDA GENEL BİLGİ

2.4.1. Monocrotophos Kimyasal Yapısı

Açık Formülü



Şekil 2.7 :Monocrophosun açık yapısı

Kapalı Formülü :C₇H₁₄NO₅P [20]

2.4.2.Monocrotophosun Kimyasal İsimlendirilmesi

Dimethyl (E)-1-methyl-2-(methyl-carbamoyl) vinyl phosphate (IUPAC) yada

3-dimethoxyphosphinoyloxy-*N*-methylisocrotonamide (IUPAC)

(E)-dimethyl 1-methyl-3-(methylamino)-3-oxo-1-propenyl phosphate (CA)

dimethyl (1*E*)-1-methyl-3-(methylamino)-3-oxo-1-propenyl phosphate (CAS)

2.4.3 Monocrotophosun Ortak Adları

Monocrotophosun bilinen ticari adı ; ALATRON 40SL (Alp Tarım İlaçları Pazarlama A.Ş)

Nuvacron, Hukron, Pappion ,Korfos (Doğu Akdeniz Zeytin Birliği)

2.4.4 Monocrotophosun Fiziksel Özellikleri

Hafif bir kokuyla beraber kırmızı-kahverengi kristal yapıya sahiptir. Oda sıcaklığında cam yada polyetilen kпта saklanabilmektedir. Demire pirince karşı korozyon

etkisi bulunmaktadır. Alkali pestisitlerle karışmaz. Güneş ışına karşı bağıl kararlılıkla beraber uçucu değildir. 38C de pH 7 de çözeltideki monocrotophosun yarılanma ömrü 23 gündür ve yavaş hidroliz olur[21].

Erieme noktası	:54- 55 C
Kaynama noktası	:125 C
Yoğunluğu	:1,3 g/L
Buharlaşma basıncı	:0,0003Pa 20C de
Molekül ağırlığı	:223,2 g

Çözünürlük; Suda asetonda ve alkolde çözünebilmektedir. Suda çözünürlüğü 100g/100ml'dir.

2.4.5. Monocrotophosun Biyolojik Özellikleri

Monocrotophos hızlı etkili bir insektisittir fakat herbisit olarakta kullanılmaktadır, gerek sistemik ve gerekse kontakt etkiye sahiptir. Serin havalarda kirazlarda, şeftalilerde, Golden Delicious ve Ananas Reintette elmalarında fitotoksit olabilir.

LD50 değeri akut ağızdan sıçanlarda 8-23 mg/kg ,akut deri deri vasıtasıyla tavşanlarda 354mg/kg 'dır.

135ppm'den az etkili madde içeren gıdalarda 90 gün beslenen sıçan ve köpeklerde hastalık simptomsu görülmemiştir. 1.5 ppm'den itibaren kolinesterazi yok eder.

Kullanırken teneffüs edilmemeli, cilde değmesinden kaçınılmalıdır.

Arılara tehlikelidir. Balıklara az zehirlidir. Ortalama tolerans limiti alabalık için 24 saatte 12mg/l 'dir[22].

2.4.6. Kullanım Alanları

Pamuk	Bitki tahta kuruları (E.Gemellatus ,C. Pallid)	250cc/da
Emici Böcekler (Lygus sp.)		250cc/da
Çiçek Tripsi (Frankliniella intonsa).		250cc/da
A.Fıstığı	Şıralızenk(Idiocerusstali)	150ccda
Antepfıstığı iç kurdu (megatismus pistaciae Recurvariapistaciicola)		150cc/da
Fıstık karagöz kurdu (Chaetophelius vestilus)		150cc/da
Fıstık göz kurdu (Thaumatopea salitaria)		150cc/da
Zeytin	Zeytin sineği(Dacusoleae)	100cc/da
Zeytin güvesi (Prays oleae)		100cc/da
Bağ Maymuncuk (Strophomorphus ctenotus)		125cc/da
Mercimek	Apion (Apion arrogons)	200cc/da
Ayçiçeği	Çayır tırtılı (Laxostege sticticalis)	250cc/da
Hububat	Ekin güvesi (Syringopais temperatella)	200cc/da

2.4.6.1.Ruhsatlı İlaçlar

Azodrin %40 WSC	400g/L	Cyanatamid
Hukron 40 Solube Konsantre	400g/L	Hektaş
Nuvacron 40 SL	400g/L	Sandoz
Azakron 40 SC	400g/L	Midiltipi
Anocron 40 SC	400g/L	Atabay
Antofos 40 SC	400g/L	Arı kimya
Hekron 40 SC	400g/L	Takimsan
Korfos 40 SC	400g/L	Koruma

Monacron 40 SC	400g/L	Agro-San
Nuvacron 40 SL	400g/L	Ciba
Tarnoron 40 SC	400g/L	Tarımsan
Arivakron 40SC	400g/L	T.Hoechst
Atacron 400SL	.400g/L	Atabaykimya
Özeacrone 40 SC	400g/L	Ür-Pa
Craton 40 SC	400g/L	Kimyagerler
Polacron 40 SC	400g/L	Polisan
Novadrin 40 SC	400g/L	İzmirkimya
Pappion 40 SC	400g/L	Cansa

2.4.7. Monocrotophos'un Toksikolojik Özellikleri

Monocrotophos tüm memeliler tarafından hızlıca absorplanabilir, metabolizmaya karışabilmektedir. Bitki ve hayvan metabolizmaları için aynı etkiyi göstermektedir[23].

Cholinesterase-inhibiting bileşikleri haricinde fenchlorphos bileşiğiyle birlikte bir etki vermektedir. Nöro toksik etki geçikmeksizin gözlemlenmektedir[24].

Kısa süreli sıçan ve köpeklerdeki çalışmalarda cholinesterase depression 0,5ppm altındaki sevilere görülmemektedir[23].

1ppm altındaki seviyede sıçanlarda uzun süreli çalışmalarda beyinde cholinesterase depression etkisine rastlanmamıştır.

Beyinde cholinesterase depression dikkate alarak; köpeklerde yapılan 2 yıllık çalışma neticesinde no-effect miktarı 0,16ppm, etki eden miktar ise 1,6ppm olduğu saptanmıştır.

Bu duruma göre sıçanlarda minimal etki miktarı 1ppm iken no-effect miktarı 0,5 ppm'dir. Köpeklerde etki eden miktarı 1,5ppm olduğu yapılan deneyler sonucunda bulunmuştur[24].

2.4.8. Monocrotophos'un Çevresel Karakteristikleri

SIÇANLARDA; 0.5 ppm, yaklaşık olarak 0.025 mg/kg/gün

KÖPEKLERDE: 0.5 ppm, yaklaşık olarak 0.0125 mg/kg/gün

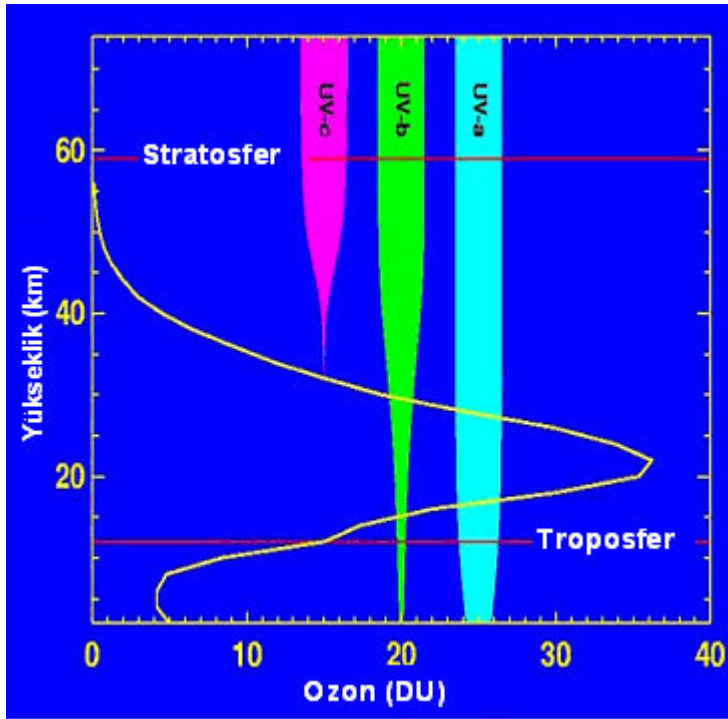
İnsanlar için günlük kabul edilebilir değer ; 0 - 0.0003 mg/kg body-weight

Monocrotophos organo-fosforlu bileşiktir. Pamuk için foliar uygulamalarında genelde kullanılan bir üründür. Şeker kamışı, şeker pancarı, sebze, patates, mısır ve belli meyveleri küçük böceklerden korumak için tavsiye edilen bir bileşiktir[25].

BÖLÜM 3

3.1. UV Nedir ?

Güneş elektromanyetik dalga uzunluğunda geniş bir enerji spektrumunu yayar. Güneş ışınları kolay anlaşılabilir olması için kabaca, kızıl ötesi ışınlar(infrared) (IR), gözle görülen ışınlar ve morötesi(ultra viyole) (UV) ışınlar olarak sınıflandırılır. UV ışınları da kendi içinde dalga boylarına göre, UV-A,UV-B ve UV-C olmak üzere üçe ayrılır [26].



Şekil.3.1.Ultraviyole radyasyon bileşenleri ve ozon

3.2. Neden UV ve Oksidasyon, Dezenfeksiyon

Global Su Kaynakları;

Dünya üzerindeki tüm canlı yaşamındaki en büyük kimyasal sudur ve suyun gelecekteki çeşitliliğinin kalitesi çok önemlidir. Bununla beraber endüstri ve yüksek kirlenme yoğunluğunun sonucunda organik ve inorganik maddelerle kirlenmektedir.

Dünya ekosisteminin merkez bölümünde hidrosfer bulunmaktadır ve hidrosfer dünya yüzeyinin %73 kaplamaktadır[27]. Toplam su miktarının büyük bir kısmı atmosfer, biosfer, okyanus ve kıtalar arasında yayılmıştır. Okyanus; su kütlesinin büyük miktarını oluşturmaktadır, tahminen $1,37 \cdot 10^{21}$ kg[28]. Bu değer yaklaşık olarak dünyadaki suyun %97'sidir. Bu değer; toplam saf suyun %3 'nü kutuplardaki buzullar ve %79'nu kristaller oluşturmaktadır. Saf su kaynağının %20'si yeraltı sularında bulunmaktadır ve %1 yüzey suları olarak kabul edilen biomass, nehirler, göller ve atmosferdeki su buharı olarak yayılmıştır. Suyun geniş bir kütlesi kimyasal ve mikrobiyal nitelikli değerde oluşmaktadır. Bu suları arıtabilmek için endüstriyel atıksu işlemleri teknolojisinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu sebeple European Enviromental Agency (EEA) kurulmuş ve Avrupa ülkelerinde su yönetimini kullanılabilir kaynaklarının düzenlenmesi ve denetlenmesi sağlanmıştır[29]. Doğal yaşamı PO dönüşümleri etkilemektedir. POP (persistent organic pollutants) Bu durum için UNEP (United Nations Enviroment Programs)'le görüşüldü. Bu görüşmeler neticesinde POP içeren bileşikler endüstride yasaklanmıştır. Bu yasak olan bileşikler bir tablo haline getirilerek yayınlanmıştır. Bunlardan bazıları klorlu organik bileşikler, DDT, PCB, poly dibenzo-p-dioxins (PCDD), (PCDF) –poly chlorinated dibenzofurans vs[30]. Bu maddeler kalıcı, zehirli ve yarı uçucu bileşikler olarak adlandırılır, bu bileşikler pestisitlerde, böcek öldürücülerde kullanılır. Bir çok bileşik UV ışımasıyla parçalanır, zehirliliği ortadan kalkar. POP'lar ve benzeri bileşikler yardımcı oksidasyon ürünleriyle fotokatalistle parçalanırlar. Bu tekniğin adı AOP'tur[31]. AOP tekniğinin başlangıcında POP'ların ve diğer pestisitlerin parçalanması gerçekleşir ve en etkili parçalanma tekniğidir. Mikrokirlilik içeren çözültide; su gazlarının içindeki iz kirleticilere dahi başlangıç noktasında maddelere tesir eden bir yöntemdir.

Sularda bulunan organiklerin temizlenmesinde gelecekte kullanılacak olan en etkili tekniktir. Deniz suyunun, yağmur suyunun saflaştırılması gelecekteki su yönetimini etkileyecektir. Suyu temizleme adına birçok proses bulunmaktadır; flokulasyon, adsorbsiyon, membran ayırma prosesi vs[32]. Bu temizleme proseslerinden en ekonomik olanı seçilmektedir. Örneğin içme suyu ve havuz sularının temizlenmesinde en çok kullanılan yöntem UV dezenfeksiyonudur. Çünkü UV dezenfeksiyonu mikrokirlilik

düzeyindek pestisitleri ve benzer bileşikleri parçalar. Grisu olarak adlandırılan atıksu, toilet suyu, bulaşık suyu uygun bir sistemle toplanıp arıtıldığında yıkama işlemleri gibi durumlarda kullanılabilir. Bu tarz suların arıtılmasında yine en etkili sistem UV dezenfeksiyonudur. Farmakuler proseslerdeki kullanılan sular için UV dezenfeksiyonu, UV zehirsizlendirme ve UV saflaştırma işlemleri uygulanabilir. Fotokimyasal teknoloji; dezenfeksiyonunun yanı sıra havadaki, buhardaki, kirlilik partiküllerinin temizlenmesinde de etkilidir. 20.yy başlangıcında UV–fotokimyasal teknolojisi sistemli ve hızlı bir şekilde geliştirilmiştir. Fotokimyanın 1. yasası 1817 Grothus ve 1843 Droper tarafından tanımlandığı halde fotokimya için UV/VİS ışımının kuantum doğası ve onların sonuçları Plank ve Einstain tarafından uzun yıllar sonra kurulmuştur[33]. Yapısal foto üretime yol açan bir molekül tarafından adsorplanan elektromagnetik ışımaya Grathus ve Dropperin gözlemlerine göre küçük yapı (molekül) göstermiştir[34].

3.3. Madde İle UV/VİS Işımanın Etkileşimi

Fotobilim nesnelerin spektrumlarıyla olan ilişkisini kapsayan bir bilim olmakla birlikte bir çok alt dallara ayrılmıştır bunlar arasında fotokimya, fotofizik, fotobiyoloji, foto ilaç bulunmaktadır[35].Fotokimya nesnenin karakteristiği UV ışımayla olan etkileşiminin değişimlerini yorumlayan bir bilim dalıdır[36]. Foton, adsorplama, elektron transferi gibi olan olaylar ise foto fizik kısmına girmektedir. UV ışımaya ve ışık; fotonların davranışlarına bağlı olarak; özel temizleme ajanı olmasına, elektron taşıyıcı olmasına ve farklı davranışlarına göre sınıflandırılır[37].

UV/Vis ışımayla maddenin etkileşimi atom yada molekülün elektron orbital kabuğunu ilgilendiren bir sonuçtur [38]. Bu durum şöyle açıklanmaktadır; atomun yada molekülün kendi yörüngesinde hareket eden elektron (e) ışımının etkisiyle kendi yörüngesini terk edecek kadar bir enerji kazanır; bu enerjisiyle birlikte molekül orbital kuramına göre elektron(e) bir üst kademeye (karşıt bağ orbitali) geçerek atomun yada molekülün aktif hale yani radikal hale gelmesini sağlamış olmaktadır[39].Sonuçta karşıt bağ orbitaline geçmiş olan elektron (e) belli bir süre sonra ışımaya yaparak eski yerine geri dönecektir dönerken aldığı enerjiyi geri yayar bu enerjiye elektro magnetik dalga

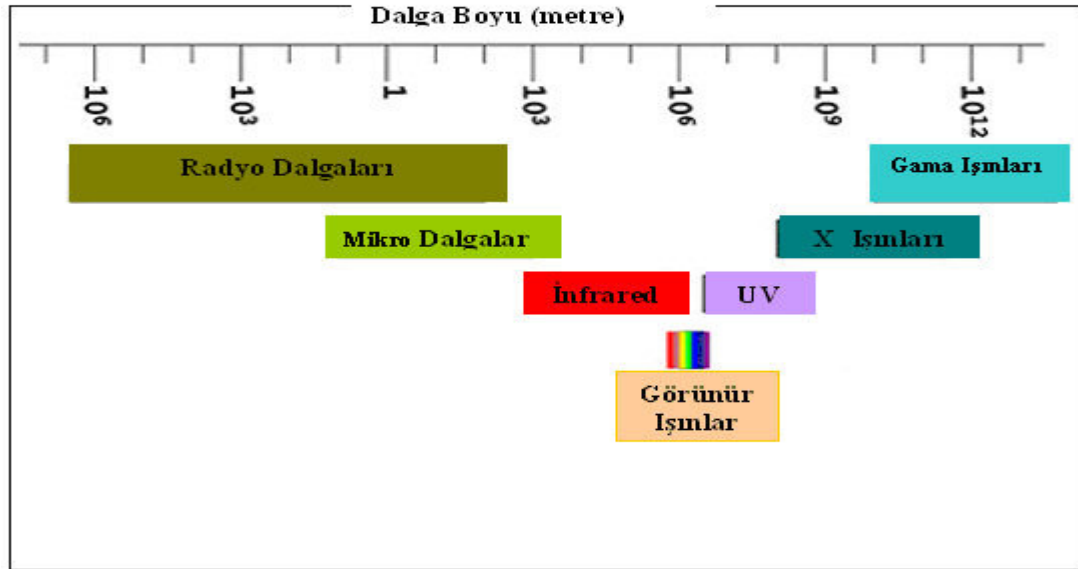
denmektedir[40].Bu gerçek UV/Vis ışımının kullanmasını sağlamıştır. Elektro magnetik ışıma foton akımı olarak düşünülebilmektedir[41].

Elektronik sabit durum $\rightarrow$ elektronik olarak etkilenmiş durum

Molekül 0 + foton $\rightarrow$ Molekül *

Fotokimyasal
Fotofiziksel proseslerin sonucu $\rightarrow$ molekül* oluşur.
Fotobiyolojik

Dalga boyu aralığı; sıvı yada gaz fazındaki organik ve inorganik moleküllerin adsorplama kapasitesiyle tanımlanmaktadır[42]. Elektromagnetik spektrumun fotokimyasal aktivite bölgesi 5 bant aralığına bölünmüştür. Bunlar; UV(VUV), UV-C, UV-B, UV-A ve VİS bölgeleridir. UV spektral bölgelerin farklı etki alanları bulunmaktadır. UV-B bölgesi λ 280 –320nm arasında bulunmaktadır. γ –ışınması , χ – ray,VUV iyonlaşmanın elektromagnetik ışınması yüksek enerjilidir. Foto iyonlaşma; molekülden elektron çıkartılmasıdır. VUV spektroskopik ölçümü 200nm'e denk gelmektedir. Gaz formundaki moleküller bu nm de ışımayı absorplayamazlar fakat çözeltildeki organik moleküller tarafından VUV ışınması absorplanır ve bu organik maddeler için seçicidir[43]. UV-C ışınmasını absorplayan organizmadaki hücreler ciddi mutasyona uğrar yada ölmektedir. UV-C bakterilerin, mikroorganizmaların, virüslerin yaşamsal faaliyetlerini engellediğinden dezenfeksiyon için kullanılır[44]. Oksijen ve ozonun absorplama etkisiyle UV-C ve VUV ışınması yeryüzüne ulaşmaz, UV-B ve UV-A ışınması yeryüzüne ulaşmaktadır ve bu ışınlar kansere, güneş yanıklarına sebep olmaktadır. VİS bölge ise fotosentezin biyolojik yaşamın gerçekleştiği bölgedir. Atomlar kimyasal bağlarla birbirine bağlanarak molekülleri oluşturmaktadırlar. Poliatomik moleküllerde; kimyasal bağlarla atomlarının birleşmesinden kütle merkezi oluşturulur, bu kütle merkezinin titreşim hareketleriyle IR absorplaması olmaktadır[45]. Bu olayla zararlı ışınlar absorblanmış olur.



Şekil.3.2.Elektromanyetik Spektrum



Şeki.13.3.Gün ışığı Spektrumu

Dalga boyu aralığı	$E_{ex}=1367W\ m^{-2}$ uyan bağıl değerler
315-400(UV-A)	7%
280-315(UV-B)	1.5 %
< 280	0.5%

Tablo 3.1 Fotokimyasal olarak 400nm dalga boyunun aşağısına dağılan dalga boyuyla ilişkili bağıl spektral dağılım E_{ex} . [46]

Ortalama yeryüzüne ulaşan ışıma: güneş emisyonunun toplam dalga boyunda dağılan E_{ex} 'in üzerindeki yayılımının bir parçasına uymaktadır. Bu değer uydu içindeki cihazlardan geçerek radyolojik olarak tanımlanabilir. Buna solar sabitte denir, kaynakla arasındaki mesafe ve yayılım arasındaki ilişkiye bağlı olarak tanımlanır kare kuralına bağlı olarak hesaplanmaktadır[47].

3.4. Fotokimya ve Fotokimyasal Olaylar

10^{-7} - 10^{-6} m dalga boyu aralığındaki ışınların neden olduğu kimyasal olayların incelendiği bilim dalına **fotokimya**, meydana gelen kimyasal tepkimelere de **fotokimyasal reaksiyon** denir [48]. Bazı özel fotokimyasal reaksiyonlara özel adlar verilmiştir. Örneğin; moleküllerin ayrışması ile sonuçlanan tepkimelere **fotoliz**, izomerleşme ile sonuçlanana **fotoizomerizasyon**, bitkiler tarafından güneş ışınları etkisiyle CO₂ ve sudan karbonhidratların sentezlenmesine ise **fotosentez** denir.

Bir ışın demeti çok sayıdaki tanecikten meydana gelir. Bu taneciklere **foton**, enerji paketleri veya enerji kuantumları denir. Elektromanyetik ışıma; fotonların akışı olarak düşünülebilir. Elektromanyetik ışıma, dalga niteliğinin yanı sıra parçacık niteliği de gösterir. Parçacık (foton) kütleye sahip değildir. Ancak, $h\nu$ kadar bir enerjiye sahiptir ve ışının frekansı ile artar. Buradan, frekans ile dalga boyu arasındaki ilişkinin $\nu=c/\lambda$ olduğu düşünülürse, ışının enerjisinin dalga boyu ile ters orantılı olduğu görülür. Burada; h , Planck sabiti olarak bilinen ve doğanın temel sabitlerinden biri olan $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s sayısı, c ışık hızı olup değeri $3 \cdot 10^{10}$ cm/s dir. Radyo dalgaları gibi düşük frekanslı elektromanyetik ışın türlerinde foton enerjisi çok küçüktür[49]. Örneğin; 1 Mhz için $6,6 \cdot 10^{-28}$ J = $4 \cdot 10^{-9}$ eV'dur. Bu nedenle, ışının enerjisi etkili değildir, fotonların madde yapısıyla etkileşimi önemsizdir. 10^{-7} - 10^{-6} m arasındaki ışınlar için ise foton enerjisi $1,99 \cdot 10^{-18}$ J (11,2 eV) -- $1,99 \cdot 10^{-19}$ J (1,12 eV) arasındadır. Avogadro sayısı kadar ışının enerjisi 10^{-7} m için $1,99 \cdot 10^{-18}$ J * $6,02 \cdot 10^{23}$ =1198 kJ (286 kcal), 10^{-6} m için ise 119,8 kJ (28,6 kcal) değerindedir. Kimyasal bir bağın koparılması için örneğin; Br₂ molekülünde Br-Br bağı için 190 kJmol^{-1} , CH₄ molekülünde C-H bağı için 416 kJmol^{-1} olduğu düşünülürse 10^{-7} - 10^{-6} m dalga boyu aralığı fotokimyasal reaksiyonlar için

yeterlidir. Bu nedenle, fotokimya alanında bağ enerjisini veya bir molekülde atomlar arasındaki bir bağı koparmak için gereken enerji 3.1015 Hz ile 3.1014 Hz frekans bölgesine karşılık gelen 10^{-7} - 10^{-6} m dalga boyu aralığındaki ışıklardan sağlanır. Fotokimyasal değişim, moleküller içindeki bağların gerçekten koparılmasına veya esas itibariyle bağların gevşetilmesine neden olur [50]. Işık madde üzerine farklı şekillerde etki edebilir. Madde ile ışığın etkileşme olayı kırılma, yansımaya, dağılma ve absorplama şeklinde olur. Kırılma, yansımaya ve dağılma etkileşimlerinde ışığın enerjisi korunur ve moleküllere aktarılmaz. Absorplama olarak ise ışığın enerjisi moleküllere aktarılır. Moleküllerle ışığın etkileşimi genellikle bir fotonla bir molekülün etkileşimi şeklindedir. Bu etkileşim, genel olarak aşağıdaki gibi gösterilir [51]



Burada, A temel enerji seviyesindeki molekülü, $h \cdot \nu$ absorplanan fotonu ve ${}^*A$ uyarılmış molekülü gösterir. Bir molekül temel elektronik seviyeden uyarılmış seviyeye $h \cdot \nu$ foton enerjisini alarak geçer. Bu enerjiye temel hal ile uyarılmış hal arasındaki boşluk (geçiş) enerjisi denir. Bu boşluk enerjisi, genellikle organik ve inorganik moleküller için görünür ve ultraviyole bölgesindeki ışıklara karşılık gelmektedir. Uyarılan bir molekül 10^{-8} s gibi çok kısa bir süre kaldıktan sonra temel haline döner. [52].

Fotokimyasal reaksiyonlar, fotokatalizörler kullanılarak hızlandırılabilir [53]. Eğer bir molekül ışığı absorplayamıyorsa veya uyarılmış hali tepkimeye giremeyecek kadar kısa ömürlü ise fotokimyasal prosese aracılık yapması için fotouyarıcı olarak adlandırılan maddeler ortama ilave edilir. Işın enerjisini doğrudan alamayan molekül kolay uyarılabilen fotouyarıcı molekülün aldığı enerji ile aktiflenerek tepkimeye girer. Fotouyarıcılar absorplanan ışığın etkilerini artırır ve ışın enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümünde etkin rol oynar [54]. Fotokatalizörlerin bu özelliğinin, örneğin kömürlerin fotokimyasal sıvılaştırılması işleminde sıvı ürün verimini arttırabileceği düşüncesiyle, fotouyarıcı olarak adlandırılan yarı iletken maddeler (TiO_2 , ZnO) kömürün fotokimyasal reaksiyon ortamında katalizör olarak kullanılmıştır.

Literatürdeki fotokimyasal çalışmalar genellikle endüstriyel atık sulardaki organik maddelerin giderilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Tarım ilaçları, petrokimya tesisleri, tekstil, kağıt gibi endüstri dallarının atıkları, toksik maddelerin kaza sonucu dökülmesi yada bu maddelerin depolandığı alanların yetersiz koşullarda olması sebebiyle kirlilikler oluşmaktadır. Biyolojik yollarla bozunması güç olan bu kimyasallardan bazıları ekolojik sistemde uzun süre bozunmadan kalmakta ve insan sağlığı ile suda yaşayan canlıları olumsuz yönde etkilemektedir[55]

BÖLÜM 4

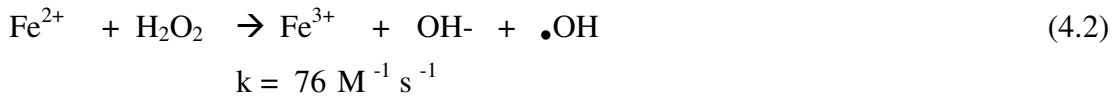
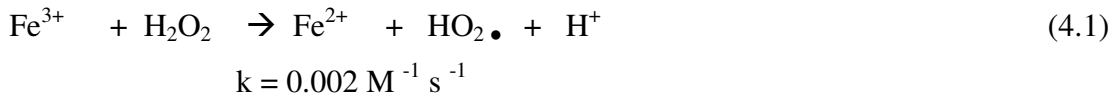
4.1. Fotokatalitik Prosesler

İlaç endüstrisi, insanlarda ve hayvanlarda meydana gelen hastalıkların tedavisi için kullanılan maddelerin gerekli dozlarda üretilmesini sağlar. Endüstrinin önemli dozlarından biri, çok sayıda ve çeşitli hammaddeye karşılık oldukça düşük miktarda ürünün oluşmasıdır. Aktivitelerine göre araştırma geliştirme, aktif madde üretimi için ilk imalat ve ikincil imalat olmak üzere 3 ana kategoriye ayrılan (EPA 1997) ilaç endüstrisinde, kullanılan üretim prosesine ve sezona bağlı olarak değişik karakterde ve miktarda oluşan atıksular genellikle yüksek miktarda kirlilik içerirler. Kimyasal sentezle ilaçların etken maddeleri üretildikten sonra üretilen ham maddelere belirli oranlarda katkı maddeleri karıştırılarak, kullanıcıların ihtiyaçlarına uygun doza getirilmesi işlemi olan formülasyon alt kategorisindeki başlıca atıksu kaynakları, tesisi içi temizlik, laboratuvar atıkları ve dökülmeleridir. Formülasyon tesisi atıksuları düşük ve orta derecede BOI₅, KOI ve toplam askıda katı madde içermelerine rağmen içerdikleri refrakter yapılı kimyasallardan dolayı biyolojik olarak bozunurlukları düşüktür[56].Biyolojik olarak bozunamayan madde konsantrasyonu yüksek olan antibiyotik formülasyon atıksuları doğrudan biyolojik arıtmaya verildiğinde iyi bir arıtmaya verimi elde edilemez .Bunun nedeni olarak söz konusu atıksuların aktif çamurda bulunan mikroorganizmalara inhibisyon etkisi gösterilmektedir.Bu nedenle yüksek konsantrasyonlarda, biyolojik arıtma tesislerinde toksisiteye neden olan ilaç endüstrisi atıksularına, biyolojik arıtmaya verilmeden önce kimyasal bir ön arıtma işleminin uygulanması gerekmektedir.Son yıllarda, ileri oksidasyon prosesleri, biyolojik olarak ayrışamayan toksik ve organik madde içeren endüstriyel atıksuların arıtımı için önemli bir potansiyel oluşturmaktadır[57].

Atıksuyunun Fenton benzeri ($\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$) ve Foto-fenton benzeri ($\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ /UV-A) ileri oksidasyon prosesleri (İOP) ile arıtılabildiği araştırılmıştır. İOP, hidroksil

radikali $\bullet$ OH radikali gibi oldukça yüksek oksidasyon potansiyeline sahip ($E^\circ = +2.80V$) serbest radikallerin oluşumuna dayanan proseslerdir. $\bullet$ OH radikali oldukça reaktiftir ve biyolojik bozunmayan birçok doğal ve sentetik organik bileşiklerin oksidatif olarak parçalanma reaksiyonlarını gerçekleştirebilme, bu bileşikleri CO_2 ve H_2O 'ya mineralize etme özelliğine sahip, seçici olmayan bir radikaldir.[58]

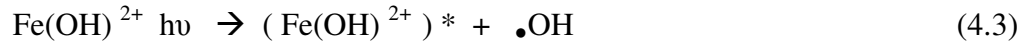
Organik maddenin oksidasyonu için Fe^{2+} / H_2O_2 (fenton reaktanı) ve Fe^{3+} / H_2O_2 (Fenton–benzeri reaktan) proseslerinden yararlanabileceği ispatlanmıştır[55] Bununla birlikte Fe^{3+} 'ün H_2O_2 karşı rekasiyon ilgisinin düşük olduğundan, Fe^{3+} / H_2O_2 reaktanı ile organik maddenin ilk bozunma hızınının, Fe^{2+} / H_2O_2 göre çok yavaş olduğu bulunmuştur[59]. Işıksız ve sudan başka kompleks oluşturan ligandların bulunmadığı ortamda H_2O_2 ayrışması sonucu $HO_2 \bullet$ (hidroperoksil) ve $\bullet$ OH radikalleri oluşur[60].



Fe^{2+} / H_2O_2 ve Fe^{3+} / H_2O_2 reaktanları organik kirleticilerin bozunmasında [etkili olmalarına rağmen , organik maddenin tam bir mineralizasyonu sağlanmaz .Kullanılan H_2O_2 miktarına göre % 40- 60 oranında mineralisasyon gerçekleştirilir. [59]. Toksik ara ürünler oluşmadıkça, etkili bir arıtma için organik maddenin tam mineralisasyonu yerine kısmi oksidasyonu yeterlidir. H_2O_2 ve UV'nin birlikte kullanıldığı sistemlerle organik maddenin kısmi oksidasyonu sağlanabilir[57].

Işıklı ortamda gerçekleşen Fenton reaksiyonları Foto-Fenton reaksiyonları olarak ifade edilir. $Fe^{2+} / H_2O_2 + UV$ (Foto-Fenton) ve $Fe^{3+} / H_2O_2 + UV$ (Foto-Fenton–benzeri) reaktanları ile organik kirleticilerin bozunma hızı ve mineralisasyonu önemli derecede arttırılabilir. UV ışığının proses verimini önemli derecede etkilediği bilinmektedir[58]. Bunun en önemli sebeplerinden biri de UV ışığının etkisiyle 3 no' lu

reaksiyonda görüldüğü üzere daha fazla $\bullet$ OH radikallerinin oluşması, fotokimyasal olarak Fe^{2+} 'ye indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{3+} 'ye yükseltgenen demir iyonlarının geri çevrimi nedeniyle daha az $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ iyonuna ihtiyaç duyulmasıdır [59]



Fenton proseslerinin verimliliğine etki eden başlıca faktörler; atıksuyunun pH'ı, reaksiyon sıcaklığı, başlangıç Fe^{2+} , Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonları, içerdiği organik ve inorganik bileşenlerin türleri ve miktarlarıdır.

4.2. İleri Oksidasyon Prosesleri

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 araştırma aktivitelerinin daha hızlı değişimi kaydedildi[60]. Biyolojik parçalanma proseslerinin aktivasyonunu önleyerek biyolojik alan üzerine toksik etkileri veren bu maddeler için özellikle katı kalite standartlarının yerine getirilmesi istenmektedir[61]. Bu nedenle çevre açısından kirleticilerin özellikle boyar maddelerin gideriminde İleri Oksidasyon Prosesleriyle (AOP) önemli uygulamalar görülmektedir.

Tüm ileri oksidasyon prosesleri (AOP) ortak kimyasal özelliği ile karakterize edilir: Tamamen azaltmayı ve hatta daha az reaktif kirleticilerin mineralizasyonunu elde etmeye uygun olan kuvvetli oksidasyon proseslerinde $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin yüksek reaktivliğini geliştirme kapasitesidir. İleri oksidasyon prosesleri farklı reaktif sistemlerinin kullanmasına rağmen tümü aynı kimyasal özelliklerle karakterize edilmektedir: $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin üretimi. $\text{OH}^\bullet$ radikalleri olağanüstü reaktif türlerdir, çoğunlukla $10^6 - 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ oran sabitleriyle en çok organik moleküller bölümüne tesir ederler[62].

Atıksu arıtımında kullanılan oksidant için ve kirlilik problemlerini çözmek için yararlı niteliğe sahip etkisinden dolayı az seçicilikle de karakterize edilirler. Ayrıca belli arıtma gereksinimlerine daha iyi uygun olmasına bu şekilde izin veren $\text{OH}^\bullet$ radikalleri üretimi için farklı olası yöntemleri sundukları gerçeğe AOP'nin değişkenliği artmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri aşağıdaki tabloda sunulmaktadır.

Oksidasyon Prosesleri	Açıklamalar
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$	Fenton – benzeri
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})/\text{UV}$	Foto Yardımcı Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ – oksalat	
$\text{Mn}^{2+}/\text{Oksalik Asit}/\text{Ozon}$	
$\text{TiO}_2/\text{h}\nu/\text{O}_2$	Fotokataliz
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
O_3/UV	
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	

Tablo 4.1. İleri Oksidasyon Prosesleri[63]

Atıksu arıtmalarında AOP'nin yerinde uygulaması H_2O_2 ve/veya O_3 gibi pahalı reaktiflerin kullanımı düşünülmelidir. AOP ile sunulan nitelikler biyolojik safhaya giren veya ayrılan toksik veya ateşe dayanıklı maddelerin oksitleyici degradasyon ile biyolojik arıtmaları tamamlamak için geliştirilebilir. Daha büyük ve ağır içerikli kirleticilerle birlikte atıklar ıslak oksidasyon veya yakma vasıtasıyla daha uygun arıtılabilir. Islak oksidasyon yüksek sıcaklıkta ($130 - 300^\circ\text{C}$) ve basınçta ($0.5 - 20 \text{ Mpa}$) kirletici oksidasyonunu elde etmek için oksijen veya havayı kullanır. Oksidasyon bir ekzotermik proses olduğu için basit termal denge göstermektedir ki, yaklaşık 20 g/L 'den daha yüksek COD içerikli atıklar ototermik ıslak oksidasyona uğramaktadır, oysa daha zayıf atıklar için yanma sıcaklıklarını elde etmek için yakıt yanması hesaba katılmalıdır. Bu atıklar için yakıt yanma maliyetinin değerlendirmesi AOP uygulaması veya ıslak oksidasyon arıtımı için seçme kriterlerini verecektir [64]

Fotokatalitik oksidasyon AOP proseslerindendir. Bu proses ise kısaca ana hatlarıyla şöyle açıklanabilir:

Katalitik reaksiyona fotonlar karıştığında sistem fotokatalitik olur. Katalizör substrat ile yerinde veya uyarılmış durumda ve/veya birincil foto ürün ile herbiriyle etkileşim ile fotoreaksiyonu hızlandırabilir. Henüz ticari olarak uygulanabilir olmamasına karşın fotokatalitik prosesler su tasfiyesinde, bakteriyel maddeleri ve atık akıntıları içindeki çözünmüş organikleri yok etmede geleneksel metotlara bir alternatif sağlar. Proses bir oksidant ve ultraviyole ışık kullanarak homojen veya hava, yarı iletken partiküller (fotokatalizör) ve ultraviyole radyasyon kullanarak heterojen olabilir [65].

Ayrıca fotonlar prosese karıştığında fotokataliz bazı özel veya spesifik mekanizmaları karıştırmaksızın bir katalizörün varlığında fotoreaksiyonun hızlandırılması olarak tanımlanmaktadır. Fotoreaksiyonun mekanizmasına bağlı olarak katalizör her bir substrat ile onun normal enerji seviyesi halinde veya uyarılmış durumunda ve/veya birincil fotoürün ile etkileşim ile fotoreaksiyonu hızlandırabilir. Bu nedenle, kolay tanımlanmayan terim fotokataliz; ışığı ve birkaç maddeyi, katalizör veya başlatıcıyı ve reaksiyona etki edecek gerekli maddeleri göstermek için genel bir isimdir [65].

İleri oksidasyon prosesleri kullanılan katalizör tipine göre homojen ve heterojen olarak ikiye ayrılmaktadır.

4.3. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Organik kirleticilerden atıksuyun iyileştirilmesi ozon veya hidrojen peroksit gibi oksitleyicileri kullanarak çözünmüş karbonlu türleri yakacak bazı oksidasyon proseslerini gerektirir. Önemlidir, fakat oksidasyon prosesi kirleticilerin tam yok edilmesine yol açar. Tek başına kullanıldığında, hiçbir oksidan etkili değildir[66].

Bununla birlikte O_3/UV ışık enerjisini kullanmada daha etkili olmasına ve nicel olarak H_2O_2 'yi vermesine karşın sadece fotolizleşmiş ozonun %5ca $\bullet OH$ radikallerini verir. UV ışığı absorbe edecek uygun organik maddeleri içeren çözeltide H_2O_2 büyük konsantrasyonları kullanmaksızın oldukça verimsiz olur. O_3/HO_2^- için $\bullet OH$ teşekkülü alkali ortamda asidik ortamdan daha etkilidir. Bu $\bullet OH$ radikallerinin üretimi ve organiklerin oksidasyonu için $pH_s > 7$ gerektiren $O_3/H_2O_2/karanlık$ ile eşitliği bulur[67].. $pH_s > 7$ 'de $\bullet OH$ radikalleri üretimi için $O_3/H_2O_2/karanlık$ üzerinde O_3/UV kullanımında avantajlar yoktur. Alkali sulu çözeltilerde sık sık tekrarlanan dezavantajı pH 'a bağlı olarak CO_3^{2-} ve/veya HCO_3^- 'ün aynı zamanda her yerde bulunmasıdır.

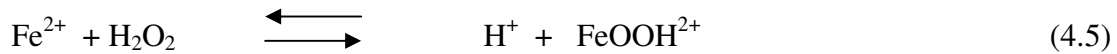
Homojen fazda üretilen $\bullet OH$ radikallerinin daha etkili sistemi kuantum veriminin ϕ_{254} , 0.50 olduğu H_2O_2/UV 'dir. H_2O_2/UV 'den $\bullet OH$ radikallerinin oluşumu pH ve sıcaklıktan bağımsızdır, fakat uygulamalı verimi pH 'a ve atıksu içindeki karbonatların miktarına bağlıdır[68].

4.3.1. Fenton Prosesleri

Fenton reaktifinin fenol ve herbisitler gibi atıksu içindeki toksik bileşikler yok edebileceği kanıtlandı. Fenton reaktifi ile $OH^\bullet$ radikallerinin üretimi Fe^{2+} tuzlarına H_2O_2 'nin eklenmesiyle meydana gelir [69].



Bu, ne özel reaktifler ne de özel mekanizma gerektiren $OH^\bullet$ 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 [70].

4.3.2. Foto - Fenton Prosesleri

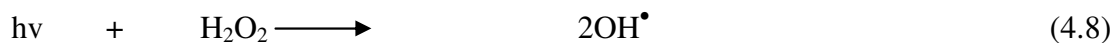
Fenton – Fenton benzeri reaktifler ile organik kirleticilerin degradasyon oranı UV–VIS ışıqla aydınlatma ile kuvvetli bir şekilde hızlanmaktadır. Bu, 300nm’den daha yüksek dalga boyu değerlerinde UV–VIS ışıqla aydınlatması ile avantajı olan Fenton prosesinin çoğalmasındır. Bu şartlarda Fe^{3+} komplekslerinin fotolizi Fe^{2+} ’nin yeniden üretimine



ve H_2O_2 ’nin varlığından dolayı Fenton reaksiyonlarının meydana gelmesine olanak tanır. Araştırmacılar tarafından bu proseslere pek çok çalışma ayrılmasına rağmen endüstriyel uygulamalarında yetersiz göstergeler bulunmaktadır. Fenton prosesleri uygulaması sıkı pH kontrolü gerektirir ve çamurlar ilgili boşaltma problemleri oluşturabilir [71].

4.3.3. H_2O_2 Fotolizi

Bu proses 280nm’den daha küçük dalga boylarına sahip UV ışıqlı ile birlikte H_2O_2 içeren kirletici solüsyonunun ışımasından etkilenmektedir. Bu, H_2O_2 ’nin homolitik ayrılmasına neden olur [72]



Sulu çözeltide, su moleküllerinin kafes etkisi birinci kuantum verimi 0.5'te azaltılır. H_2O_2 'nin kendisi $\text{OH}^\bullet$ radikallerinden etkilendiği için

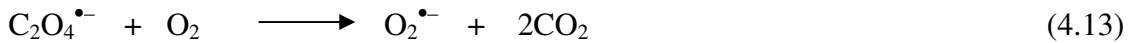
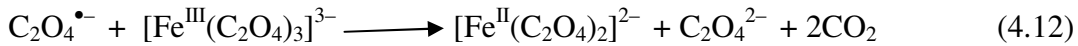
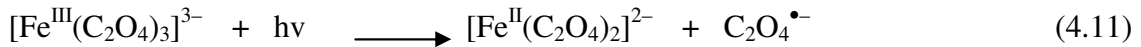


kuantum verimi 1 olur

Bu prosesin önemli dezavantajı sadece 254nm'de $18.6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olan H_2O_2 'nin küçük molar söndürme katsayısından dolayıdır, bu nedenle sadece gelen ışığın nispi küçük fraksiyonu organik ürünlerin özellikle iç filtreler gibi davranacağı durumlarda kullanılmaktadır. Sulu H_2O_2 'nin fotoliz oranı pH'a bağlı olarak ve daha alkali şartlarda kullanıldığı zaman artacağı bulundu. Bu, aslında 254nm'de $240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olan HO_2^- peroksit anyonunun daha yüksek molar absorpsiyon katsayısından dolayı olabilir [73].

4.3.4. UV/ Fe^{3+} – Oksalat/ H_2O_2

Işıkla yardımcı Fenton proseslerinin çok yakınlarda organik kirleticilerin azaltılması için foto – Fenton'dan daha etkili olabildiği ispatlanan UV–VIS/Demiroksalat/ H_2O_2 sistemidir[34].



Demiroksalat, Fe^{3+} – polikarboksilat komplekslerinin eski ve en iyi bilinen örneğidir. Asidik çözelti içinde demiroksalatın ışıması karbondioksit ve demir iyonları, serbest Fe^{2+} veya Fenton reaktifinin sürekli bir kaynağını sağlayan H_2O_2 'li bileşik

içindeki oksalatlar ile kompleksleşmiş demir iyonlarını üretir. Ali Safarzadeh bildirmektedir ki, seçilmiş atıksuyun aynı hacmi arıtma için gerekli enerji foto – Fenton sistemine göre gerekli enerjinin yaklaşık %20’sidir. Diğer proseslere göre bu prosesin yüksek verimi karşılaştırmalı olarak şu gerçeklere bağlanmaktadır:

Demiroksalatın böyle UV–VIS radyasyonu daha etkili bir şekilde kullanırken dalga boylarının (200 – 400nm) geniş aralığı üzerinde absorbe eder.

Işıma alanı üzerinde Fe^{2+} teşekkülünün kuantum verimi 1.0 – 1.2’dir, oysa foto – Fenton prosesi ile Fe^{2+} ’nin ışıması 313nm’de 0.14’den 360nm’de 0.017’ye kadar azalır[34].

Verimdeki büyük farklılık H_2O_2 gibi aynı UV aralığında kuvvetli bir şekilde absorbe edildiği birinci oksidasyon safhasında hidroksi türevlerini üreten aromatik kirleticileri ve esas moleküllerin çok yavaş oranda yok edilmesine yol açan Fe^{3+} içeren atıksularla görülmektedir [34].

4.4. HETEROJEN FOTOKATALİZ

4.4.1. Heterojen Fotokatalizin Prensipleri

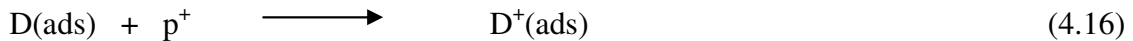
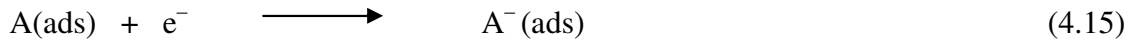
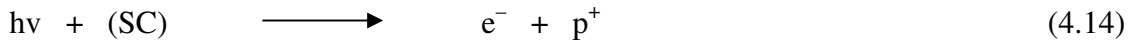
Heterojen fotokatalizi hafif veya toplam oksidasyonlar, dehidrojenasyon, hidrojen trasferi, $O_2^{18} - O_2^{16}$ ve döteryum – alkan izotopik değişimi, metal birikimi, su toksikliğini giderme, gazlı kirletici giderimi vs. reaksiyonların büyük değişikliğini içeren bir düzendir. Heterojen fotokataliz gaz faz, saf organik sıvı fazlar veya sulu çözeltiler gibi değişik ortamlarda uygulanabilir. Klasik heterojen katalizde ise bütün proses beş bağımsız aşamaya ayrılabilir[74]:

1. Akışkan faz içinde yüzeye reaktiflerin transferi
2. Reaktiflerden en az birinin adsorpsiyonu
3. Adsorplanmış faz içinde reaksiyon

4. Ürünün desorpsiyonu
5. Arayüzey bölgesinden ürünlerin giderimi

Fotokatalitik reaksiyon adsorbe edilmiş fazda meydana gelir. Bant boşluğundan daha yüksek enerjinin ışığıyla aydınlandığı zaman elektronlar ve delikler yarı iletken olarak oluşur ve başlangıç kimyasal reaksiyonlarının yeteneğiyle olur [75].

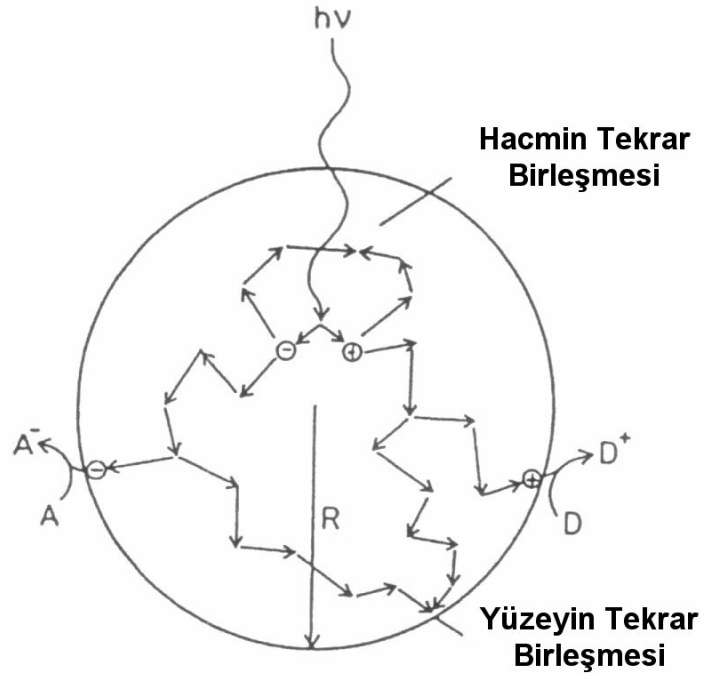
Chalcogenide tipli yarı iletken katalizör (SC) (oksitler –TiO₂, ZnO, ZrO₂, CeO₂,– veya sülfidler –CdS, ZnS,...–) enerjinin eşit veya band – delik enerjilerinden E_G (hv ≥ E_G) daha büyük olan fotonlarla birlikte aydınlatıldığı zaman bu fotonların absorpsiyonu ve iletim bandında serbest fotoelektronlara ve değerlik bandında ışııl deliklere ayrıldığı elektron – delik çiftlerinin hacminde oluşumu vardır. Eş zamanlı olarak akışkan bir faz (gaz veya sıvı) varlığında spontene adsorpsiyon meydana gelir ve herbiri adsorbantın redoks potansiyele (veya enerji seviyesine) göre elektron transferi alıcı moleküllere doğru ilerler, oysa pozitif ışııl delikler verici moleküllere iletilir (aslında delik transferi katıda vericiden bir elektronun ayrılmasına benzer) [76].



Sonradan oluşan herbir iyon ara ürünleri ve final ürünlerini oluşturmak için reaksiyona girer. Reaksiyonların bir sonucu olarak katalizörün fotonik uyarılması tüm katalitik sistemin aktivasyonunun başlangıç aşaması olarak görünür. O yüzden etkili foton bir reaktif gibi ve foton akışı özel akışkan faz, elektromagnetik faz gibi düşünülmesi zorunludur. Foton enerjisi reaktiflere değil katalizörün absorpsiyonuna uyarlanır. Prosesin aktivasyonu katı ile uyarılmayı kontrol eder, fakat reaktiflerle bunu kontrol etmez. Işııl verim Şekil 4.1’de tanımlanan foto – elektrik enerjisinin ısıya parçalanmasına benzeyen elektro-delik tekrar birleşmesi ile indirgenebilir.



Burada N nötr merkezi ve E ışığın ($h\nu' \leq h\nu$) biçimi veya sıcaklık altında bırakılan enerjidir [77].



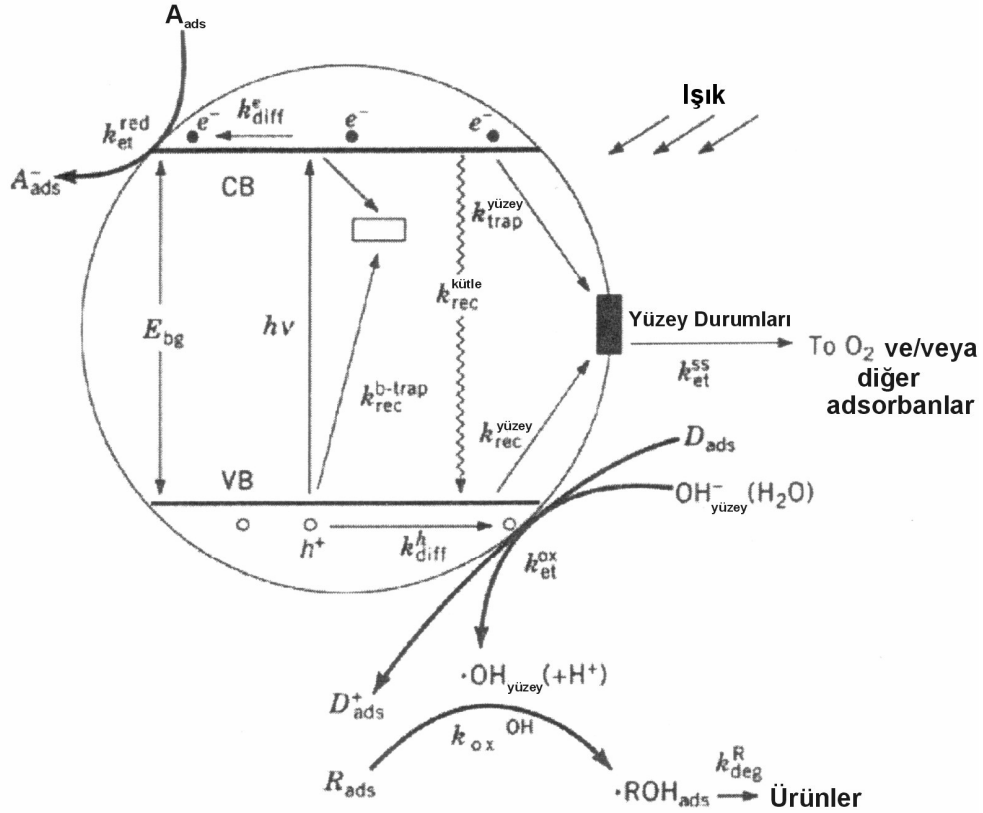
Şekil 4.1. Alıcı (A) ve Verici (D) Moleküllerin Varlığında Titanyum Dioksitin Küresel Partikülü İçinde Elektronların Durumu ve Delikler

Heterojen fotokataliz örneğin titanyum dioksit TiO_2 , çinko oksit ZnO veya kadmiyum sülfid CdS gibi yarı iletken (SC) fotokatalizörün ışımasına dayalı bir teknolojidir. Yarı iletken materyaller metaller ve yalıtkanlar arasında elektriksel iletkenlik özelliklerine ve dolu değerlik bandı ve iletim bandı arasında dar enerji deliklerine (band deliği) sahiptir [78].

Bir takım elektronik ve fotokimyasal prosesler yarı iletkenin bant delik uyarılmasını takip ederek oluşur. Şekil 4.2 fotokimyasal ve fotofiziksel olayların sırasını

ve çözeltiyle temasta SC partikülünün yüzeyinde oluşabilen olası redoks reaksiyonlarını göstermektedir. Yarı iletkenin band deliğine (E_{bg}) eşit veya daha büyük ışık enerjisinin absorpsiyonu değerlik bandından (VB) iletim bandına (CB) elektronların yer değiştirmesi ve değerlik bandında deliklerin oluşumu (h^+) ile sonuçlanır. Elektronların ve deliklerin son dengesiz dağılımının redüksiyonda veya adsorplanmış türlerin oksidasyon proseslerinde, yüzey gruplarında ve SC bileşenlerde artış verdiği yüzeyde hızlı difüzyon ile rekabet halinde bu şarj iletkenleri radyasyon veya radyasyonsuz tekrar birleşirler. Bu proseslerin verimi büyük ölçüde beş faktörle saptanır [78]:

1. Minimum entropi üretim ile solar ışığın etkili absorpsiyonu
2. Işık absorpsiyonundan sonra hızlı şarj ayırma
3. Ters reaksiyonları önlemek için ürünlerin ayrılması
4. Enerjiyi depolayan redoks reaksiyonlarında uyarılmış durumların redoks potansiyellerinin ayarlanması ve
5. Uzun vadeli stabilite veya sürekli üretim (reproduksiyon)



Şekil 4.2. Sırasıyla k_{et}^{red} ve k_{et}^{oks} Oranlarında Redüksiyona (A_{ads}) ve Oksidasyona (D_{ads}) Uğrama Yeteneği Olan Yarı İletken Partikülün Yüzeyi Üzerinde Adsorplanmış Kimyasal Türlerin A_{ads} ve D_{ads} Gösterildiği Yarı İletken Kümesindeki Fotofiziksel ve Fotokimyasal Prosesler.

İndis et=elektron transferidir. Diğer reaksiyon oranları reaksiyona uğrayan türlere göre adlandırılır. Örneğin k^{OH} . İndisler diff, deg, ox, rec ve trap sırasıyla difüzyon prosesi, degradasyon, oksidasyon, tekrar birleşme ve tutma ile ilgilidir. E_{bg} =band delik enerjisi; CB ve VB sırasıyla yarı iletken iletim bandı ve değerlik bandı ile ilgilidir[79].

Işıl üretilmiş elektronlar ve delikler ile gerçekleştirilen fotoreaksiyonların tipinin termodinamik sınırlamalarını göstermek için organik grupların oksidasyonu için gösterilen redoks potansiyel alanlarıdır. Bu şekilde, A'nın redoks seviyesi yarı iletkenin CB seviyesi altında kalırsa verilen türlerin (A) redüksiyonu (şekil 4.2) meydana gelir. Benzer şekilde, D'nin oksidasyonu gerçekleştirilirse onun redoks seviyesi yarı iletken

değerlik bandı üzerinde durmalıdır. A'nın redoks seviyesi (veya D) yarı iletkenin değerlik ve iletim bandı arasında yerleştirildiğinde hem redüksiyon hem de oksidasyon prosesleri meydana gelebilir. Bu, tipik olarak fotokatalizleşmiş mineralizasyon sonunda nicel olarak CO_2 ve H_2O 'ya oksitlenerek daha yüksek oksijen-karbon oranlarından oluşan bir seri ara ürünlerin oluşumu yolu ile ilerler. Heterojen fotokataliz çalışmalarında çoğu kez kullanılan model bileşik fenol durumunda mineralizasyon genelde katekol ve hidrokinon içeren ayrı hidroksilleşmiş ara ürünlerin oluşumu yolu ile ilerler. Fosfor, sülfür ve nitrojen atomları içeren organik bileşikler nicel olarak sırasıyla PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ve NO_3^- 'e, ek olarak CO_2 'e oksitlenir; halokarbonlar X^- iyonları verir. Bazı durumlarda N atomları redüksiyon şeklinde NH_3 'e dönüştürülür [37].

4.4.2. Heterojen Fotokataliz Mekanizması

Organik maddelerin mineralizasyonunda ve CN^- gibi inorganik materyallerinin oksidasyonunda iki yol tespit edildi. Biri, $\bullet\text{OH}$ radikallerini üreten reaksiyon ki, ıslık üretilmiş deliklerin reaksiyonu birinci hedef olarak TiO_2 üzerine yüzey OH^- gruplarını veya H_2O 'yu düşünür. Geçerli görüş birincil oksidasyon türleri olarak bu radikalleri tercih eder. Alternatif metot organik maddelerin direkt delik oksidasyonunu karıştırır. Diğer problem $\bullet\text{OH}$ radikallerinin birincil oksidasyon olayının fotokatalizörün yüzeyinde olup olmadığı veya $\bullet\text{OH}$ 'ın desorbe olup olmadığı ve çözelti içindeki oksitlenebilir substratlar ile tepkiyip tepkimeydiği [37]. Heterojen fotokatalizin mekanizması TiO_2 ile açıklanmaktadır

4.5. Kinetikleri Kontrol Eden Fiziksel Parametrelerin Etkisi

4.5.1. Dalga Boyu

Dalga boyunun bir fonksiyonu olarak reaksiyon oranının değişimleri band boşluğu enerjisinde aynı eşikle katalizin absorpsiyon spektrumunu takip eder. $E_G = 3.02 \text{ eV}$ 'a sahip TiO_2 için $\lambda \leq 400 \text{ nm}$, örneğin yakın-UV dalga boyu (UV-A) gereklidir. Ayrıca

gerçek heterojen katalitik sistem (adsorbe edilmiş fazda ne homojen ne de fotokimya) için katalizin direkt foto aktivasyonunu koruyacak ışığı absorbe etmeyecek reaktifler kontrol edilmelidir[48].

Işık kaynağı olarak sadece fotokatalitik oksidasyon prosesinde farklı dalga boylarına sahip iki yapay tip UV lamba seti kullanılmıştır. Uluslararası Aydınlatma Komisyonu'nun (The International Commission on Illumination – CIE) sınıflandırmasına göre dalga boyu dağılımı aşağıdaki şekilde verilmektedir:

- UV-A 315 – 400 nm
- UV-B 280 – 315 nm
- UV-C 100 – 280 nm

4.5.2. Kataliz Kütlesi

Statik veya çamur veya dinamik akışlı fotoreaktörler içinde herbiri başlangıç oranları katalizin kütlesi m'ye direkt olarak orantılı olduğu bulundu. Bu, doğru heterojen katalitik sistemi gösterir. Fakat, m'nin belirli değeri üzerinde reaksiyon oranı ayrılır ve m'den bağımsız olur. Bu limit, geometriye ve fotoreaktörün çalışma şartlarına bağlıdır. Bu limitler tüm partiküllerin (örneğin maruz bırakılan tüm yüzey) tamamen aydınlatıldığı TiO_2 'nin maksimum miktarına uyar. Katalizin yüksek miktarları için artan partiküllerin koruma etkisi ışığa karşı hassas yüzeyin gizlenen bölümünde oluşur[48].

4.5.3. Başlangıç Konsantrasyonu

Genel olarak kinetikler, orantılı olarak değişen r oranı ile nitelik θ ile sistemin heterojen katalitik karakterini doğrulayan Langmuir–Hinshelwood mekanizmasını izler. Seyreltilmiş çözeltiler için ($C < 10^{-3}$ M), $KC \ll 1$ olur ve reaksiyon zahiri birinci derecedendir, oysa $> 5 \times 10^{-3}$ M konsantrasyonlar için ($KC \gg 1$), reaksiyon oranı maksimumdur ve sıfırıncı derecedendir [48].

4.5.4. Sıcaklık

Fotonik aktivasyon yüzünden fotokatalitik sistemler ısıtma gerektirmez ve oda sıcaklığında çalıştırılır. Gerçek aktivasyon enerjisi E_t sıfırdır, oysa zahiri aktivasyon enerjisi E_a ortalama sıcaklık aralığında ($20^\circ\text{C} \leq \theta \leq 80^\circ\text{C}$) çoğu kez çok küçüktür (birkaç kJ/mol). Fakat çok düşük sıcaklıklarda ($-40^\circ\text{C} \leq \theta^\circ\text{C} \leq 0^\circ\text{C}$) aktivite azalır ve zahiri aktivasyon enerjisi E_a artar. Oranı sınırlayıcı aşama son ürünün desorpsiyonu olur ve E_a ürünün adsorpsiyon ısısına yönelir. Bu, çift fonksiyonel Pt/TiO₂ fotokatalizörlerinin üzerinde uygulandığı, hidrojen (hidrojenasyon veya alkan – döteryum izotopik değişimi) içeren reaksiyonları kontrol etmektedir. Sıcaklık $\theta^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde arttığı ve suyun kaynama noktasına yöneldiği zaman reaktif A'nın ekzotermik adsorpsiyonu önemsiz olur ve oranı sınırlayıcı safha olmaya yönelir. Aynı şekilde aktivite azalır ve zahiri aktivasyon enerjisi Q_A 'ya negatif meyilli olur [48].

Sonuç olarak optimum sıcaklık genellikle 20 ve 80°C arasında olur. Bu niçin ışık konsantrator (toplayıcı) kullanan solar mekanizmanın soğutucuya gereksinimi olduğunu açıklamaktadır. Sulu ortamlarda uygulanan fotokatalitik reaksiyonlar için ve özellikle çevresel amaçlar (fotokatalitik su tasfiyesi) için ısının bulunmaması caziptir. Yüksek ısı kapasitesine sahip ısıtma suyunda atık enerjisine ihtiyaç yoktur. Bu, fotokatalizin niçin insinerasyondan daha ucuz olduğunu açıklamaktadır[48].

4.5.5. Radyan Akı

Reaksiyon oranı r radyan akı ϕ 'ye orantılıdır. Bu, reaksiyon mekanizmasında ışığa karşı uyarılmış elektrik şarjların (elektronlar ve delikler) katılımı ile katalitik prosesin aktivasyonunun ışığa karşı uyarılmış şeklini doğrulamaktadır. Fakat, belirli bir değerin üzerinde yaklaşık olarak tahmin edildi. Laboratuvar deneylerinde 25 mW/cm^2 , reaksiyon oranı r $\phi^{1/2}$ 'ye orantılı olur. Optimum ışık gücü kullanımı r 'nin ϕ 'ye orantılı olduğu nüfuz alanına benzerdir [48].

4.5.6. Kuantum Verimi

Tanıma göre, saniye başına moleküldeki (veya saniye başına moldeki) reaksiyon değerinin oranı saniye başına fotonlardaki etkili fotonik akısına (veya saniye başına Einstein'de; bir Einstein fotonların bir molüdür) eşittir. Bu, fotokatalitik sistemin ani etkisi ile direkt olarak ilgili olan kinetik bir tanımlamadır. Onun teorik maksimum değeri 1'e eşittir. (i) Katalizin cinsine, (ii) kullanılan deneysel şartlara (konsantrasyonlar, T, m,...) ve (iii) özellikle düşünülen reaksiyonun şekline göre geniş aralıkta değişebilir. Bu parametre bilgisi temeldir. (i) Aynı reaksiyon için farklı katalizörlerin aktivitesini karşılaştırmak, (ii) farklı reaksiyonların izafi fizibilitesini tahmin etmek ve (iii) prosesin enerjik (faal) verimini ve aynı maliyeti hesaplamak için birine imkan verir[48].

4.5.7. Oksijen Basıncının Etkisi

Reaksiyon çok safhalı olduğundan Po_2 'nin etkisini çalışmak sıvı faz reaksiyonlar için zordu. Genellikle oksijenin Henry Kanunu izleyerek çözündüğü sıvı fazda titanyum dioksit üzerinde adsorbe edildiği varsayılır. Eğer oksijen düzenli olarak beslenirse, onun miktarının titanyum dioksit üzerinde sabit olduğu varsayılabilir ve zahiri oran sabitine katılabilir. Aslında zahiri oran sabiti güç akımının (mW/cm^2 'de ifade edilen) ve oksijen miktarının bir fonksiyonudur [48].

4.6. AOP Reaktörleri

O_3/UV ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ sistemlerine dayalı oksidasyon arıtımlarının benimsenmesi, yerinde UV kaynağı kullanımını ve uygun fotokimyasal reaktörlerin kullanımını gerektirmektedir [34].

Çoğunlukla reaktör dozaj miktarı tayin edilmiş hidrojen peroksitle iyi bir karışıma olanak tanıyan bir donanım ile bulunmaktadır. Fotoreaktör tasarımında kuvars kaplama (ev lambası) ve reaktör duvarları arasında yol uzunluğunun doğru ayrılmasına dikkat edilmelidir. Genellikle solüsyon ile absorplanması gereken yayılmış ışığın %90'ından

daha fazlası benimsenen kuraldır. Yol uzunluğunun doğru ayrılması yansımali reaktör duvarlarının kullanılmasını yararsız kılar. Pahalı oldukları için yansımali özel materyallerin kullanımı tartışmalı noktadır ve reflektörlerin faydaları askıda partikülleri içeren atıksular durumunda kirlenmeyi kolaylıkla azaltabilir veya giderebilir. Kirlilik problemi kuvars kaplama için daha uygundur. İşlem süresince temiz kalması gereklidir. Bu amaç için çoğunlukla reaktör kuvars kaplama temizleme mekanizması ile birlikte bulunur. Ozon (O_3 /UV) katıldığı zaman bir gaz – sıvı kolektör (örneğin serpme mekanizması) gerekli olmaktadır. Çoğu durumlarında substrat tüketimi için optimum kalış süresi basitleştirilmiş birinci derece kinetikler vasıta ile saptanmaktadır, oysa tam ölçekli reaktörler için sırasıyla H_2O_2 ve O_3 için oksidant dozaj değerleri aralığı $2.0 \times 10^3 : 1.5 \times 10^4$ mg/L ve $60 : 2.4 \times 10^4$ mg/L arasında kabul edilmektedir. Çoğunlukla ticari reaktörlerde $40 - 1.5 \times 10^3$ W'lık UV lambalar vasıtasıyla 5:100 W/L aralığında optimum spesifik güçler kullanılmaktadır [34].

Düşünülen reaksiyona bağlı olarak değişik fotoreaktörler seçilebilir [48]:

- Sabit – yataklı fotoreaktörler
- Herbiri mekanik olarak veya manyetik olarak karıştırmalı çamur kesikli fotoreaktörler

4.6.1. Çok Safhali (Solar) Fotoreaktörler

Üzerinde tanımlanan fotokatalitik reaksiyonların değişik tiplerini üretmek için sabit yatak, manyetik veya mekanik olarak karıştırılmış çamurlar, fotoreaktörün duvarları üzerinde veya membranlarda veya cam bilyalar üzerinde veya cam elyafli kaplamalar üzerinde demirlenen katalizör partikülleri, küçük küresel peletler (topraklar) vs. değişik şekiller altında kullanılan katalizörlerle fotoreaktörlerin farklı tipleri yapıldı. Ana amaç akışkan ortamdan katalizin kolay ayrımını yapmaktır, bu nedenle titanyum dioksiti beslemek ve çok ince partiküllerin filtrasyonunu önlemek gereklidir [48].

TiO_2 – kaplı boru fotoreaktörler, halka biçiminde ve helezon şeklinde fotoreaktörler, düşen – film fotoreaktörler gibi değişik mekanizmalar geliştirildi. Şu ara

iki sistem ticarileşmektedir. Biri toz TiO_2 'yi kullanır ve atıksu arıtımının pazarını etkilemektedir. Silindirik UV lamba kullanan diğer bir sistem olarak TiO_2 , fiber glas ızgara dokuması üzerinde beslenir. Çok yakınlarda yeraltısuyundan 2,4,6-trinitrotoluen giderimi için ultraviyole oksidasyon metodlarının değerlendirilmesi yapıldı. Bu metodlar toz TiO_2/UV , O_3/UV , H_2O_2 + ilave kimyasal madde/UV idi. Heterojen fotokatalizin en ekonomik olduğu bulundu. Ayrı eleştiriler bu değerlendirmede yapılmasına rağmen heterojen fotokatalizin diğer oksidasyon prosesleri ile ekonomik olarak rekabet edebilen bir metod olarak görüldüğü çıkmaktadır [48].

En etkili fotokatalizörler dünya yüzeyindeki toplam güneş enerjisinin sadece yaklaşık %3'ü absorbe eden kristal şeklindeki örneklerdir. Buna rağmen büyük – ölçekli testler yapılmakta veya değiştirilmektedir ve hala Kuzey Amerika, İsrail ve Avrupa'da su arıtımının maliyetini tahmin etmek için veriyi toplamada kullanılmaktadır. Daha düşük teknolojik eleman maliyetine sahip, gelen ışığı toplamayan solar reaktörler yansıtıcı yüzeylerde foton kayıplarını giderir ve yayılmış güneş ışığını kullanır. Konsantrasyonsuz sistemler için tahminler solar fotonların UV lambalardan fotonlardan daha düşük bir maliyette kullanılabildiğini sonuçlandırdı [48].

4.7. Yapılan Diğer Fotofenton Proseslerine Örnekler ;

Fenton prosesleriyle yapılan çalışmaların yoğunluğunu boya oluşturmaktadır. Boyayı asidik koşullar altında Fe^{2+} ve H_2O_2 ile karıştırdığımızda ortamda çok fazla $\text{OH}\bullet$ radikali oluşacaktır. Oluşan bu $\text{OH}\bullet$ radikali ortamdaki organik maddelerle tepkimeye girerek ve bir bozunma gerçekleştirmektedir. Bu çalışma 20 ticari boya maddesi üzerinde yapılmıştır. Bu boya çeşitleri 6 tane olup sırasıyla; asidik,reaktif,direkt, katyonik,disperse, fıçı boyasıdır.Kimyasal yapılarında azo ,triaril metan, heterosiklik, phthalocyaninedir. Boya proseslerinde fenton prosesleriyle %87, %100'e varan renk giderim verimi sağlanmaktadır[80].

Diğer bir çalışma 4 farklı nitrofenol üzerinde yapılmıştır. Bu nitro fenoller; 2-nitrofenol (2-NP), 4-nitrofenol (4-NP), 2,4-dinitrofenol (DNP), 2,4,6-, trinitrofenol

(TNP)'dür. En fazla mineralizasyon 2-nitrofenol (2- NP) 'gerçekleşmiştir fenton prosesinde. Organikçe nitrojen bağının mineralizasyonu sonucunda nitrat formasyonu tanımlanmaktadır. Fenton ve fotofenton prosesleri süresince stokiometrik orana yakın nitrat birikimi sağlanmıştır. Kısa zincirli alifatik karbon asidinde oksalik ve asidik aside benzer ürünler fenton ve fotofenton prosesleri süresince kısa süreli de olsa oluşmaktadır. Parçalanma süreci en hızlı $NP > DNP > TNP$ şeklinde olmaktadır. [81]

Başka bir çalışmada; sulu ZnO süspansiyonlarında azo reaktif boyanın fotokatalitik renk gideriminin kinetikleri incelenmiştir. Bu çalışmada; ZnO süspansiyonunda ticari azo reaktif tekstil boyası remazol Red RR'nin fotokatalitik renk giderimi suni ışık (UV-C) kullanımı ile kesikli kuartz reaktörde incelendi. Reaksiyon kinetikleri psödo (sahte) – birinci – derece oran kanunu ile modellendi. Sahte – birinci – derece oran sabiti ile ilgili regresyon analizi $k\alpha[ZnO]^{0.6}$ olarak ampirik şekilde kataliz yükü ile ilgiliydi. Renk giderim oranı pH 10'da maksimum değere erişerek artan pH ile artmaktadır. Oran sabiti ters şekilde ampirik olarak $k\alpha[C_0]^{-1.5}$ bağıntısına göre başlangıç boya konsantrasyonuna bağlıdır. Sonuçta, oran sabiti $k\alpha[I]^{0.5}$ olarak ışık yoğunluğunun kare köküne orantılı bulunur. Bu nedenle bu ampirik modeller $k\alpha[ZnO]^{0.6} [C_0]^{-1.5} [I]^{0.5}$ olarak birleştirilmektedir [82].

Sulu ZnO süspansiyonları içinde Remazol Red RR'nin fotokatalitik renk giderimi çalışmasında ise; çeşitli yarı iletken toz süspansiyonlar varlığında yapay ışık kaynağı (UV-C) kullanımı ile kesikli kuartz reaktörde ticari bir azo reaktif tekstil boyası Remazol Red RR'nin sulu çözeltisinin fotokatalitik renk giderimi araştırıldı. ZnO ve TiO_2 'nin çok aktif fotokatalizörler olduğu bulundu; fakat ZnO az bir şekilde daha yüksek verim gösterdi. Prosesin renk giderim performansı üzerine çeşitli proses değişkenlerinin etkileri araştırıldı. Sonuçlar göstermektedir ki, renk giderim verimi ZnO için pH 10'da maksimum değere erişerek pH'daki artışla artmaktadır. ZnO için sıfır-nokta şarjı güçlü oksidant $OH^\bullet$ radikallerini tercih ederek adsorplanmış OH^- iyonları ile negatif olarak yüklenen ZnO yüzeyinin yukarısında 9,0'dır. Ters şekilde verim boya konsantrasyonu ile ilgilidir; artan boya konsantrasyonu kataliz yüzeyinin aktif yerleri üzerinde boya adsorpsiyonunu artırır ve sonuç olarak azalan $OH^\bullet$ teşekkülü oranı ile bu sonuçlar aynı yer üzerinde OH^- adsorpsiyonunu engeller [83].

BÖLÜM 5

5. MATERİYAL ve METOD

5.1. Deneysel Çalışma

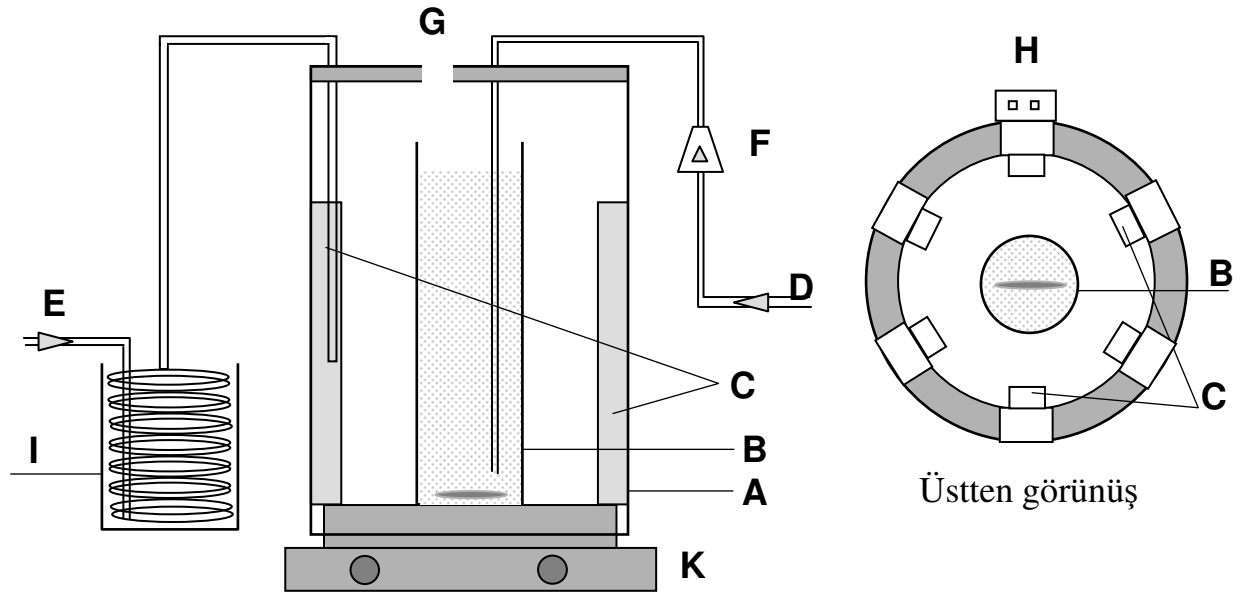
Tarım endüstrisinde ticari tarım ilacı (herbisit) ve ayrıca böcek öldürücü (insektisit) olarak kullanılan pestisit hammaddesi olan monocrotophos ‘un sulu çözeltisinin Fe^{+3} ile modifiye edilmiş zeolit ($\text{Fe}^{+3}\text{-Z}$) ve H_2O_2 varlığında fotokatalitik oksidasyon prosesiyle giderim verimi çalışılmıştır. Öncelikle bu proseste monocrotophos pestisit çözeltisinin katalizör üzerindeki UV dalga boyu etkisini saptamak amacıyla üç farklı dalga boyunda ışınlam yapan lambalar (UVC, UVA-B, ve UVA-W) ile giderim verimi tayin edilmiştir. Daha sonra ise UVA-B ve UVA-W dalga boyu taşıyan lambalar ile ortam sıcaklığının giderim verimine etkisi belirlenmiştir. $\text{Fe}^{+3}\text{-Z}$ katalizörü, H_2O_2 , UVA ve hava prosesi belirleyici parametreler olduğu için bu parametrelerin her birinin yokluğunda ayrı verim çalışmaları yapılmıştır. Seçilen uygun dalga boyundaki lambalar ile diğer optimum şartların saptanması için katalizör konsantrasyonu, başlangıç pestisit konsantrasyonu, pH ve ışık şiddetinin giderim verimine etkisi belirlenmiştir. Optimum şartlar belirlendikten sonra prosesin değerlendirme ve kinetik modelleme çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca TOC analizi ile prosesin mineralizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

5.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde fotoreaktör, Monocrotophos çözeltisi, fotokatalizör ve gerekli olan kimyasal maddeler; ve proseste diğer analitik ölçüm cihazları kullanılmıştır.

5.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzeneği

Deneyisel aşamalarda 500mL kapasiteli kesikli tip quartz reaktör sistemi kullanılmıştır. Kesikli quartz tip reaktör ve UV lamba sistemi Şekil 5.1. de gösterilmektedir. Quartz reaktör 33cm boyunda ve 4.6cm çapındadır. Reaktördeki karışım manyetik karıştırma vasıtasıyla sağlanmıştır. Proseste kullanılan UV lamba sistemi pleksi malzemeden yapılmış silindir şeklinde olup yüksekliği 33.5cm ve çapı 14.3cm'dir. İç yüzeyi alüminyum folyo ile kaplanmış olup, eşit aralıklarla heksagonal olarak maksimum 6 UV lambası konulmasına ve lamba tipinin değiştirilmesine olanak tanımaktadır.



A: Lamba düzeneği

B: Quartz reaktör

C: UVA veya UVC Lambalar

D: Hava girişi

E: Soğutucuya hava girişi

F: Debimetre

G: Numune alma noktası

H: Açma-Kapama anahtarı

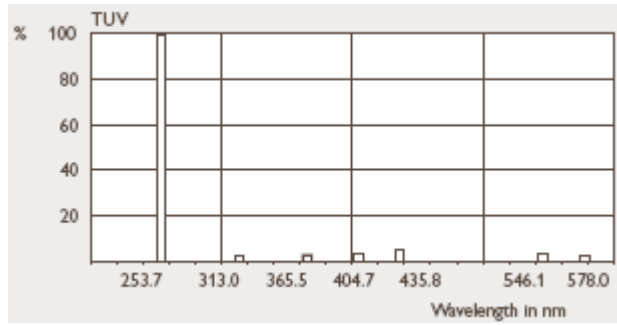
I: Soğutma kabı

K: Manyetik karıştırıcı

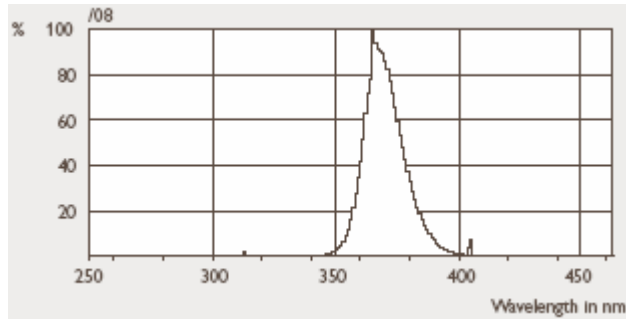
Şekil 5.1. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi

Bölüm 4.5.1.'de gösterilen sınıflandırmaya göre 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 254nm dalga boyunda (UV C) ışık yayan Philips TUV 8W FAM toplam ışık şiddeti 3.17604 mW/cm^2 'dir. Diğerleri başlıca 365nm dalga boyunda ışık yayan (UVA-W) model TL 8W/05 FAM ve (UVA-B) model Philips TL 8W/ 08 FAM lambalardır. Işık şiddetleri sırasıyla 2.302 mW/cm^2 ve 3.55 mW/cm^2 dir.

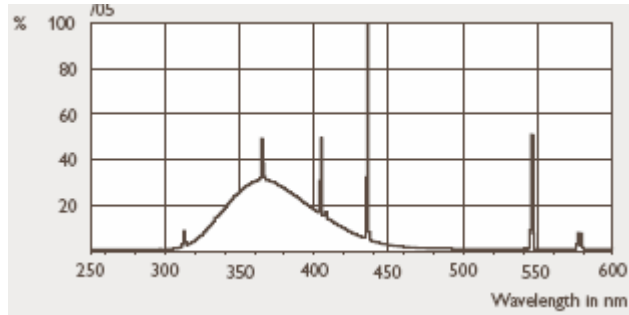
UV lambaların üreticisi (Philips) nin öngördüğü dalga boyu spectral dağılımları [84] her bir lamba için (UVC, UVA-B, UVA-W) Şekil 5.2 de verilmiştir.



(A) UVC



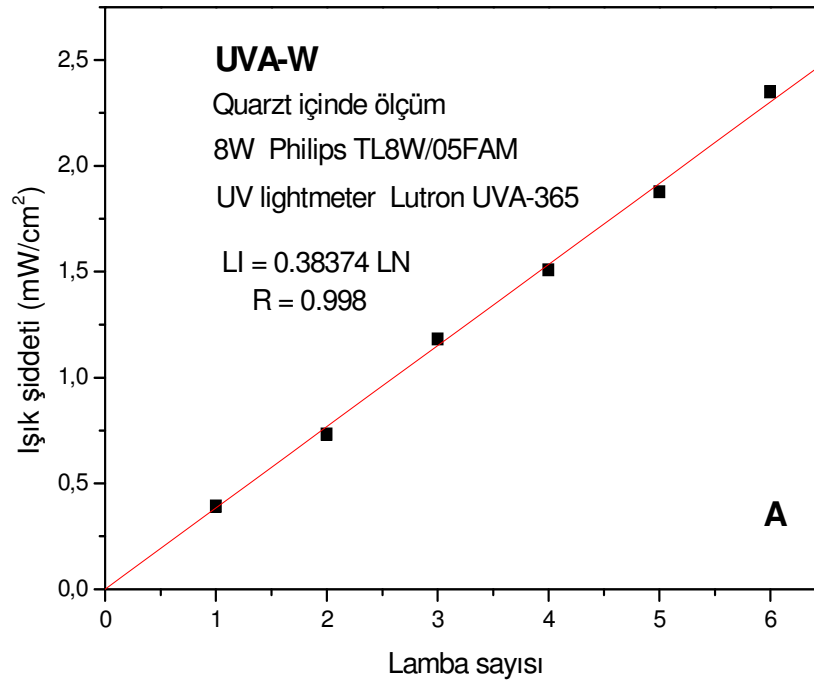
(B) UVA-B

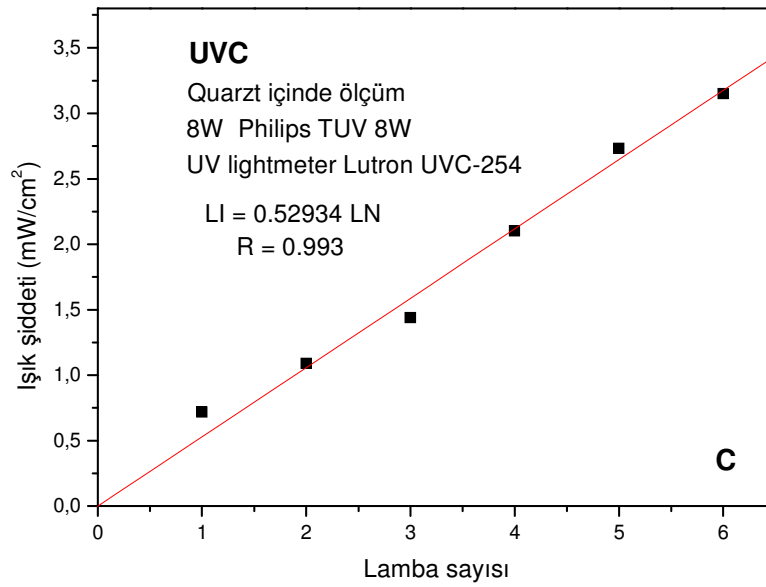
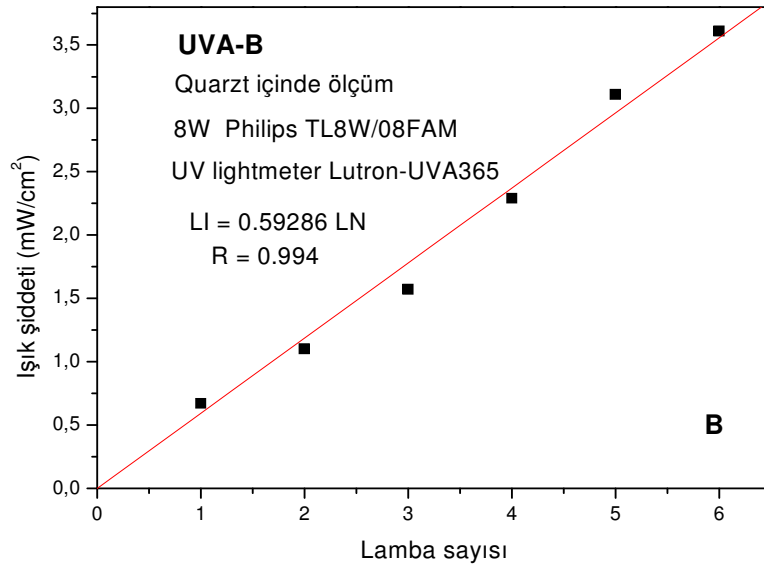


(C) UVA-W

Şekil.5.2.(A) UVC,(B) UVA-B,(C) UVA-W Dalga Boyu Dağılım Spektrumları

UVA-W, UVA-B ve UVC lambaların ışık şiddetleri sırasıyla UV light meter Lutron UVA-365 ve UVC-254 sensör ve cihazlarıyla quartz reaktör içinde ölçülmüştür. Ölçüm için lambalar sırasıyla yakılmış ve her bir lamba sayısı için; sensör lambalara yöneltilerek ve alınan ölçümlerin ortalaması alınarak bir değer bulunmuş ve bu değerler lamba sayısı-ışık şiddeti arasında bir kalibrasyon grafiği için kullanılmıştır. Grafikler Şekil 5.3. A,B,C de gösterilmektedir.





Şekil 5.3. (A)-(B)-(C) UVA-W, UVA-B ve UVC lambaların UV light meter ile ölçülen ışık şiddetlerine göre lamba sayısı-ışık şiddeti kalibrasyon grafikleri

5.2.2. Katalizör

Deneyisel çalışmalarda Balıkesir-Bigadiç bölgesinden alınmış doğal mineral olan zeolit havanda dövülerek ufalanmış ve elek analizine tabi tutularak istenilen tane boyutuna getirilmiştir ve başka bir işlem yapılmadan demir çözeltisi ile ekstraksiyona tabii tutulmuştur. Doğal zeolit mineral yapısı başlıca clinoptilolite (80%) ten oluşmaktadır. Safsızlıklar quartz-silica (10%), feldspar (4%), quartz-opal (3%), ve kalıntı kil minerallerinden (3%) ibarettir [85]. Tablo 5.1. ve Tablo 5.2. de zeolit yapısal analizi için alınmış veriler bulunmaktadır.

Parametreler	Ham Clinoptilolit
Yüzey Alanı (m ² /g)	15.36
Gözenek Çapı (µm)	0.0170
Mikro-gözenek Hacmi (mL/g)	0.2388

Tablo 5.1. Ham clinoptilolite için fiziksel parametreler

Oksitler(%)	Ham clinoptilolit
SiO ₂	80.20
Al ₂ O ₃	11.20
FeO	1.79
MgO	0.79
CaO	3.46
Na ₂ O	0.20
K ₂ O	2.36

Tablo 5.2. Ham clinoptilolite in kimyasal bileşimi

5.2.2.1 Katalizörün hazırlanması

10g zeolit (tane boyutu 40-80 mesh) 100mL 0.02M'lık Fe(NO₃)₃.9H₂O çözeltisi içine koyulmuştur ve bu hazırlanan numune 250mL'lik erlenle çalkalayıcı cihazında 60°C'de 6 şar saatten 4 kez çalkanarak toplam 24 saat çalkalanmıştır. Her 6 saat sonunda

çözelti çökmeye bırakılmış, çökme işleminden sonra karışan zeolitli demir çözeltisi filtrasyon işlemine tabi tutulmuş ve ayrılan demir yüklü zeolit saf su ile yıkanmış ve ortam sıcaklığında kurutulmuş ve her 6 saatten sonra bu işlem 24 saat tamamlanana kadar devam etmiştir. Ve sonra da işleme hazır hale getirilmiştir.

İşlemler sonrasında demir iyonu konsantrasyonu ölçülmüş ve eşitlik (5.1) kullanılarak yükleme kapasitesi hesaplanmıştır, hesaplanan değerler Tablo 5.3 de verilmiştir. 24 saat süre sonunda yükleme kapasitesinin 28mg Fe³⁺/g zeolit olduğu görülmüştür.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \times V}{M} \quad (5.1)$$

C_o=Fe³⁺'ün başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_t=Yükleme sonrasında Fe³⁺ konsantrasyonu (mg/L)

M=Kullanılan zeolit miktarı (mg)

V=Fe³⁺ çözelti hacmi (L)

q_t=Yükleme kapasitesi (mg/g)

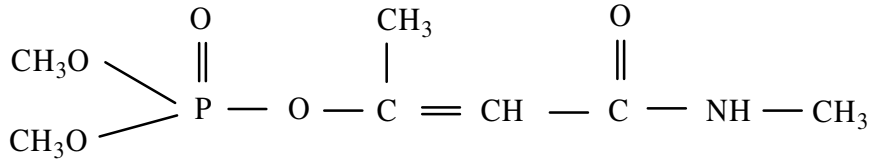
Zaman (dk)	mg Fe ³⁺ /g Zeolite
0	0
6	7.2
12	15
18	21.4
24	28

Tablo 5.3 Zeolit üzerine zamanla yüklenen Fe³⁺ konsantrasyonu

5.2.3 Monocrotophos

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde, ticari olarak Gold Chemical tarafından satılan ve Türkiye'deki dağıtıcı firmasından temin edilen %75 saflıkta teknik monocrotophos maddesinden alınarak safsızlıklar da hesaba katılarak istenilen konsantrasyonda

çözeltiler hazırlanmıştır. Şekil 5.4 de monocrotophos'un kimyasal yapısı ve özellikleri verilmektedir.



Şekil 5.4.. Monocrotophos'un kimyasal yapısı ve özelliği

Monocrotophos'un kimyasal kapalı formülü: $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NO}_5\text{P}$

Monocrotophos 'un molekül ağırlığı: 223.2 g/mol[20].

5.2.4. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Deneyler sırasında optimum şartları belirlemek amacıyla H_2O_2 (%30), HPLC analizi için hareketli faz çözeltisinde Asetonitril (CH_3CN), su karışımı (hacimce 70-30) ve sistemin gerekli pH ayarı için 0.1M veya 0.01M H_2SO_4 ve 0.1M veya 0.01 M NaOH kimyasal maddeleri kullanılmıştır.

HPLC de kalibrasyon grafiğini belirlemek üzere yapılan analizlerde Dr.Ehrenstorfer GmbH marka %97'lik saflıkta MCP analitik standartı kullanılmıştır.

5.2.5. Kullanılan Diğer Ekipmanlar

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

HPLC analizlerinde kullanılan cihazlar :

HPLC (Varian Prostar 210)

Autosampler (Prostar 410 Variable Volume)

Dedector (Prostar 325 LC UV/VIS Dual Wavelength)

Column oven (Model 510)

Saf Su Cihazı (UHQ purelab elga)

Hassas Terazı (Mettler)

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde kullanılan cihazlar :

Hassas Terazı (Ohaus)

pH Metre (WTW Multiline P4)

Santrifüj (Hettich EBA-20)

TOC Ölçüm Cihazı (HachLange–IL 550)

Manyetik Karıştırıcı (IKA-RCT)

UV ışık ölçer (LT Lutron UV lightmeter UVA-365 ve UVC-254)

5.3. Deneyisel Metot

Çalışmada gerçekleştirilen deneyisel aşamaların amacı fotokatalitik oksidasyon prosesiyle pestisitın degradasyona uğratılarak gideriminin yapılmasıdır. Monocrotophos 500mg/L konsantrasyonunda 1L’lik stok pestisit çözeltisi olarak hazırlanmış ve karanlıkta buzdolabında saklanmıştır. Çalışmanın çeşitli aşamalarında farklı konsantrasyonlarda kullanılacak pestisit çözeltileri saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

Fotokatalitik oksidasyon deneylerinde Şekil.5.1 ‘de gösterilen sistem kullanılarak belirlenen konsantrasyonda 500mL pestisit çözeltisi quartz reaktöre konulmuştur. Daha sonra optimum olarak belirlenen miktarda katalizör katıldıktan sonra katalizör yüzeyi ile sıvı faz arasında fiziksel adsorpsiyon dengesinin oluşması için süspansiyon karanlıkta 10dk karıştırılmış ve hemen ardından 5mL’lik numune alınmasıyla belirlenen konsantrasyonda H_2O_2 çözeltisi konularak, lambalar açılmış ve reaksiyon başlatılmıştır. 90dk’lık deney süresince her 15dk’da alınan 5mL’lik numunelerdeki süspansiyonlardan katalizörü ayırmak için numuneler 4000rpm’de 10dk santrifüjlenmiştir. Katalizörden ayrılan sıvı faz filtrasyonla süzülerek başka bir numune kabına aktarılmıştır, numuneler analiz yapılana kadar karanlıkta saklanmıştır.

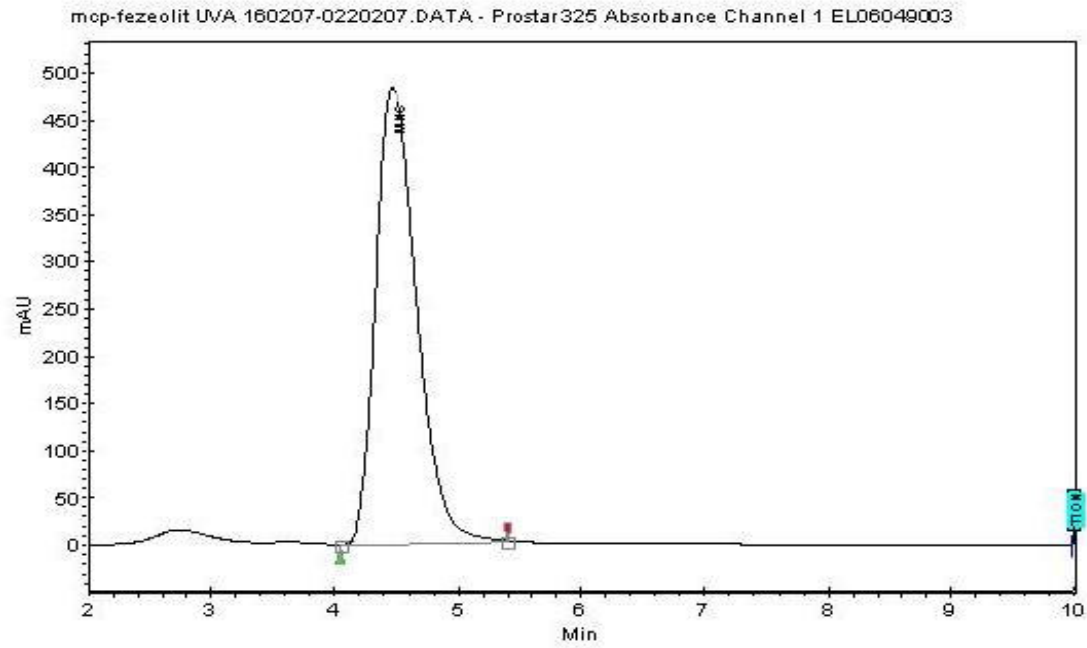
Ayrıca fotokatalitik oksidasyon prosesinde yapılan deneylerde alınan numunelerin pH ve sıcaklık ölçümleri pH metre vasıtasıyla anında ölçülmüştür.

5.4. Analiz Metodu

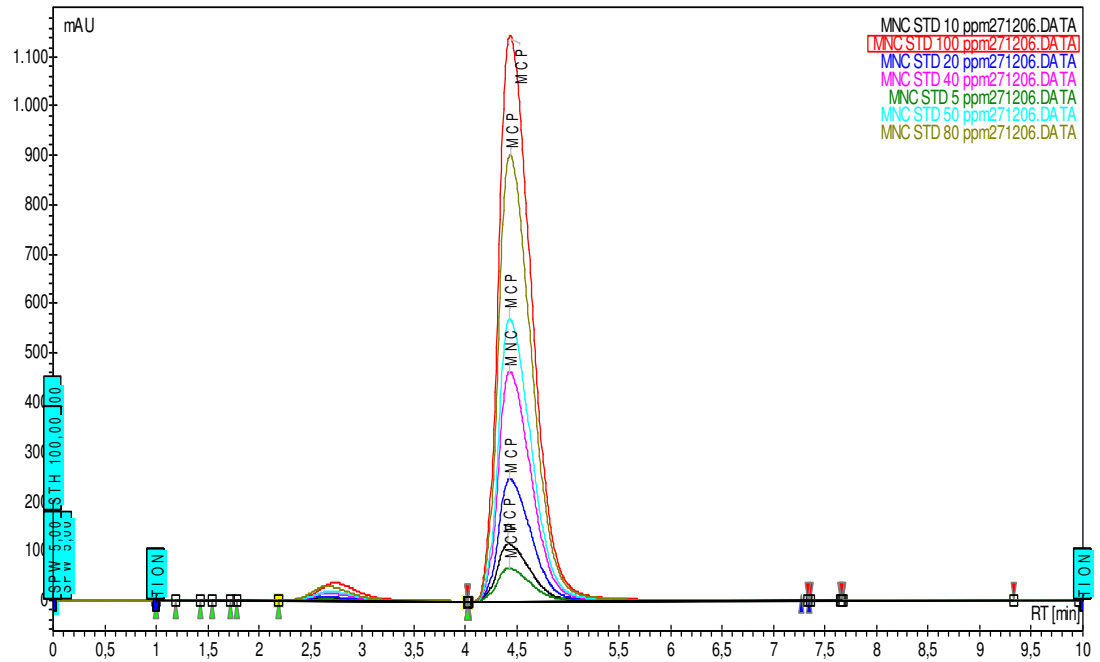
Deneylerden alınan numunelerdeki pestisit konsantrasyonunun saptanması amacıyla HPLC'de; pestisit sulu çözeltisinin konsantrasyonu dalga boyu 230nm, basınç 600-650bar, akış hızı 0.5mL/dk, mobil fazı 30:70/asetonitril:su, enjeksiyon hacmi 50 µl olan koşullar altında analiz edilmiştir. Çeşitli konsantrasyonlarda (5-100mg/L) HPLC cihazına beslenen MCP nin Şekil 5.5 te görülen kromatogramlarındaki pik alanları hesaplanarak konsantrasyon-alan arasında kalibrasyon grafiği çizilmiş olup Şekil 5.7. te gösterilmiştir. Bu konsantrasyon değerlerinden pestisit giderim verimleri aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$PGV = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100$$

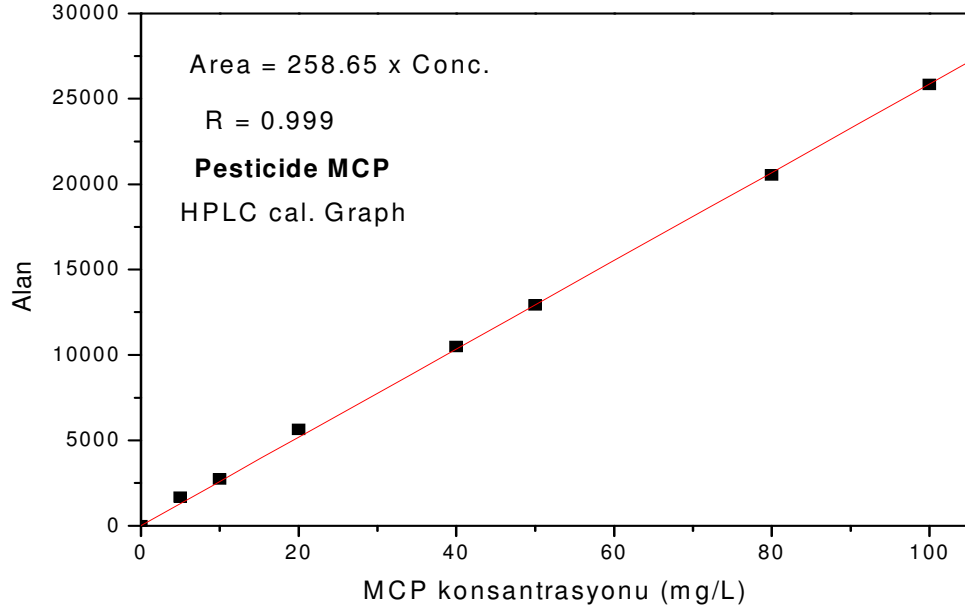
Burada; PGV pestisit giderim verimi (%), C_0 ve C_t sırasıyla başlangıç ve t anındaki pestisit konsantrasyonlarıdır.



Şekil 5.5. Pestisit MCP nin HPLC analizinde başlangıç anındaki kromatogram



Şekil 5.6. Pestisit MCP nin HPLC analizinde çeşitli konsantrasyonlardaki kromatogramı



Şekil 5.7. Pestisit MCP nin HPLC Kalibrasyon Grafiği

Ayrıca pestisit giderimi yanında oluşan yan ürünlerle beraber bütün organik maddelerin giderimi TOC (Toplam Organik Karbon) analizi ile tayin edilmiştir.

BÖLÜM 6

6.1. TARTIŞMA ve SONUÇ

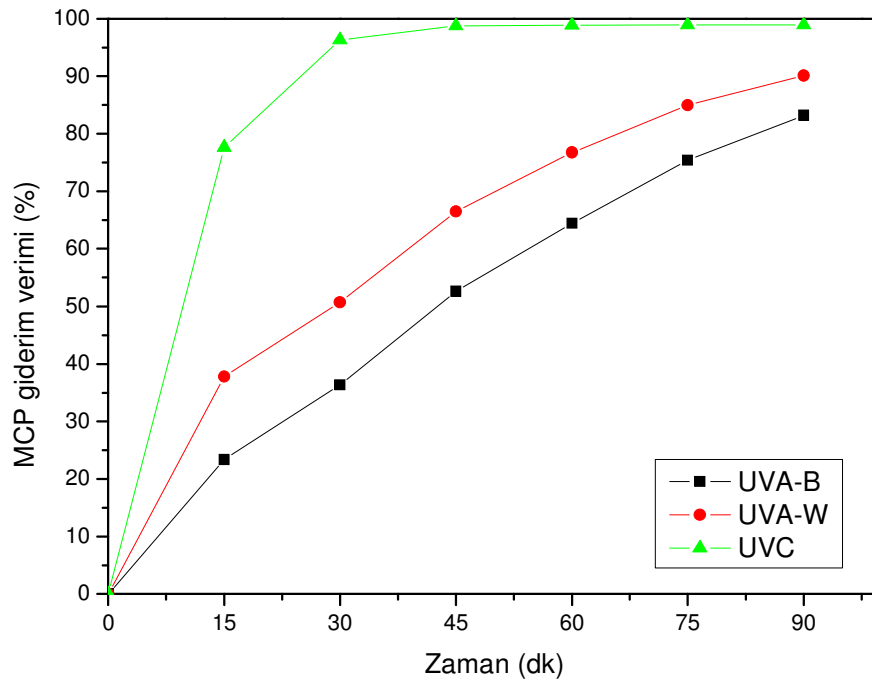
Bu çalışmada, monocrotophos çözeltisinin Fe^{3+} -Z katalizi eşliğinde fotokatalitik oksidasyonla pestisit giderim verimi araştırılmıştır. Fotokatalitik oksidasyon prosesinde farklı UV lambalarla (UVA-W, UVA-B ve UVC), katalizör konsantrasyonu, başlangıç pestisit konsantrasyonu, pH, ışık şiddeti gibi parametrelerin değiştirilmesiyle bu pestisit giderim verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu parametreler incelenerek elde edilen sonuçlar doğrultusunda prosesin yalancı 1. derece hız kinetik modeli çıkartılmıştır. Başlangıç pestisit konsantrasyonu parametresine heterojen fotokataliz proseslerde yaygın olarak kullanılan Langmuir–Hinselwood izoterm kinetik modeli uygulanarak pestisit konsantrasyonu ile adsorpsiyon katsayısı ve kinetik hız sabiti arasındaki ilişki belirlenmiştir. Ayrıca TOC analizi ile pestisit çözeltisinin optimum konsantrasyonunda prosesin mineralizasyonu araştırılmıştır.

6.2. Fotokatalitik Fenton Oksidasyonuna Etki Eden Parametreler

6.2.1. Lamba Tipi Seçimi

Bu çalışmada ilk aşamada 1g/L konsantrasyonunda Fe^{3+} -zeolit katalizörü kullanılarak, 35°C, çözelti pH sı, 50 mg/L pestisit konsantrasyonu ve UVA-W, UVA-B ve UV-C olmak üzere üç ayrı lamba tipinde gösterecekleri fotokatalitik pestisit giderim verimleri ve bu üç yapay ışığın giderim verimi üzerindeki etkinliği incelenmiştir. Şekil 6.1.verilen grafikte UVA-W, UVA-B ve UVC dalga boyunda ışıyım veren lambaların fotokatalitik pestisit giderim verimi üzerine etkileri incelenmiş ve hangi lambanın daha optimum verime uygun olduğu belirlenmiştir. Şekilde 6.1. de gösterilen eğrilerde en etkin verimin UVC ışığında olduğu görülmektedir, bu zaten foto-fenton reaksiyonunun etkili olduğu dalga boyudur [82] fakat UVA-W ve UVA-B dalga boylarındaki verimlerinde zaman içerisinde etkili olduğu belirlenmiştir. UVA dalga boyu güneş enerjisi spektrumunda yer almaktadır ve relatif spektral dağılımın %7 sini teşkil

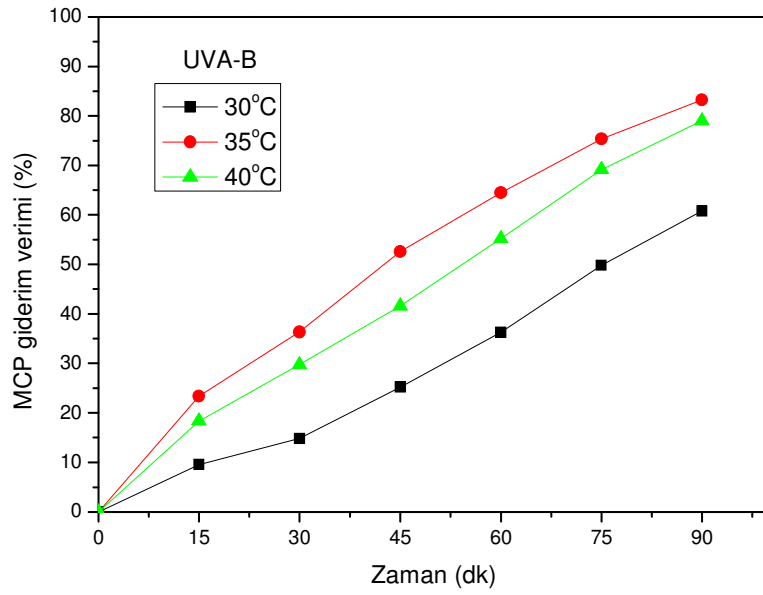
etmektedir, güneş ışınları spektrumunda yer alan UVC (%0.5) ise yeryüzüne ulaşmadığından ancak yapay olarak kullanılabilir [46]. Yapay ışık yerine alternatif ışık kaynağı olarak güneş enerjisinin kullanılması açısından UVA dalga boyundaki lambaların değerlendirilmesi daha önem taşımaktadır. Bundan dolayı bundan sonraki aşamalarda UVA dalga boyundaki lambalar tercih edilmiştir.



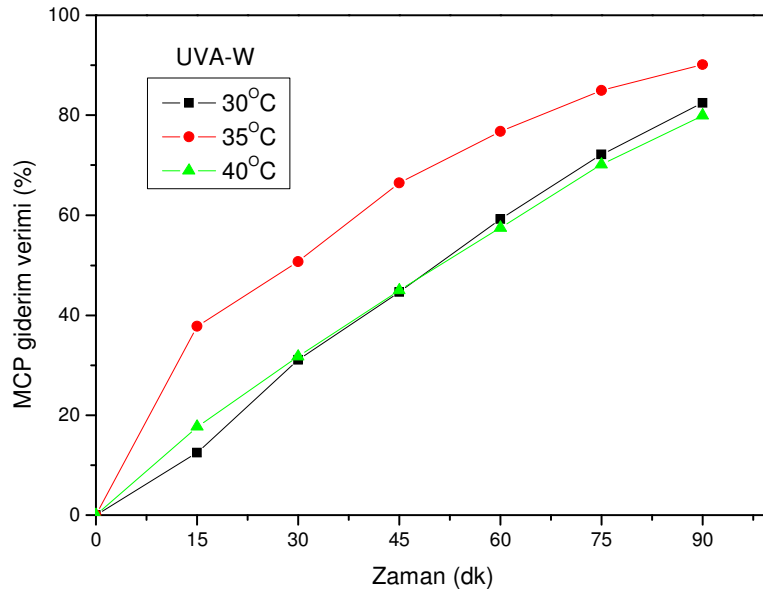
Şekil.6.1. Farklı lamba tipinde MCP giderim verimi
(500mL, 50mg/L MCP, 15mmol H₂O₂, 1g/L Fe³⁺-Z, 35°C, pH 5.7)

6.2.2. Sıcaklık Değişiminin Etkisi

Heterojen fotokatalitik fenton proseslerinde sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla 3 farklı sıcaklıkta denemeler yapılmıştır. 500mL, 50mg/L MCP çözeltisi ve 1g/L Fe³⁺-Z katalizör konsantrasyonunda, çözelti pH'ında hem UVA-W ve hem de UVA-B lambalarıyla yapılan deneylerdeki sonuçlar Şekil 6.2. ve 6.3. te verilmiştir.



Şekil .6.2. UVA-B Lamba tipinde farklı sıcaklıklarda MCP giderim verimi (500mL, 50mg/L MCP, 15mmol H₂O₂, 1g/L Fe³⁺-Z, pH 5.7)



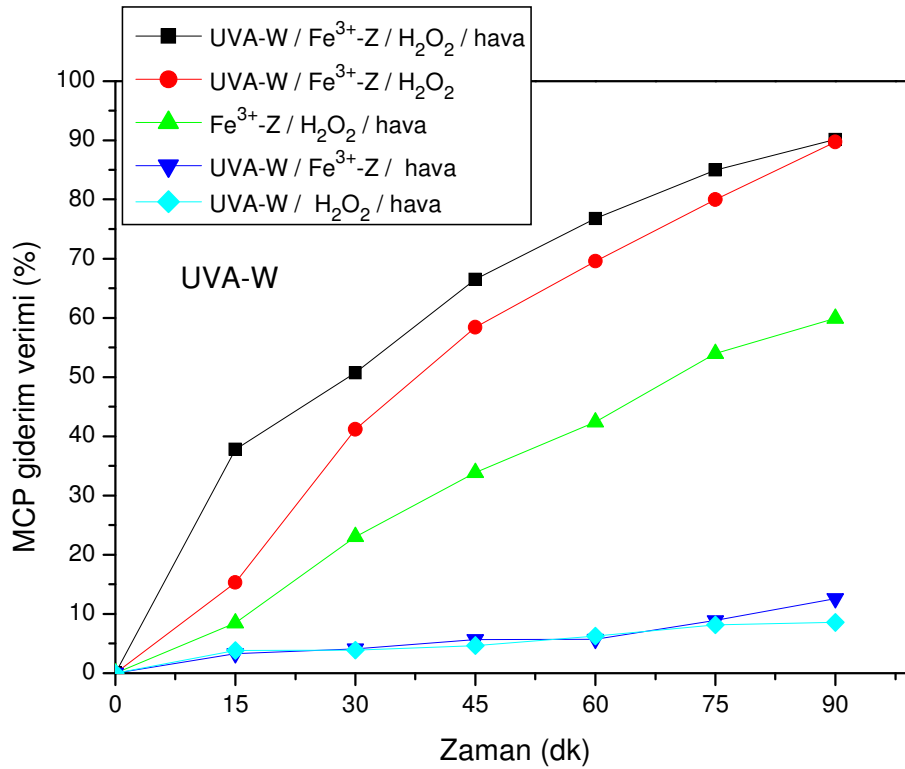
Şekil .6.3. UVA-W Lamba tipinde farklı sıcaklıklarda MCP giderim verimi (500mL, 50mg/L MCP, 15mmol H₂O₂, 1g/L Fe³⁺-Z, pH 5.7)

Şekil 6.2. UVA-B'nin farklı sıcaklık değerlerinde etkileşimlerini göstermiştir. Şekil 6.2. de görüldüğü üzere verime etki eden; en optimum sıcaklık 35°C 'dir. Şekil.6.3.

tede UVA-W lambalarıyla yapılan denemede yine 35°C sıcaklık optimum olarak bulunmuştur. UVA-W dalga boyundaki yapılan denemeler UVA-B dalga boyunda yapılan denemelere nazaran aynı sıcaklıkta daha iyi verim vermektedir. Bundan sonraki denemelerde optimum şartlarda en etkili verimi veren dalga boyu aralığı UVA-W lambası olduğundan denemelere bu lambayla devam edilmiştir.

6.2.3. Fe³⁺ Yüklü Zeolit ile Heterojen Fotokatalitik Fenton Reaksiyonunu Etkileyen Bileşenlerin Varlığının Oksidasyona Olan Etkileri

Fotokatalitik fenton oksidasyon reaksiyonları genelde 4 ana bileşenin varlığında gerçekleşmektedir, bunlar sırasıyla UV, H₂O₂, Fe³⁺-Z ve oksijendir. Bu aşamada bu bileşenlerin her birinin yokluğunda denemeler gerçekleştirilmiştir. Verim grafiği Şekil 6.4 te gösterilmektedir.

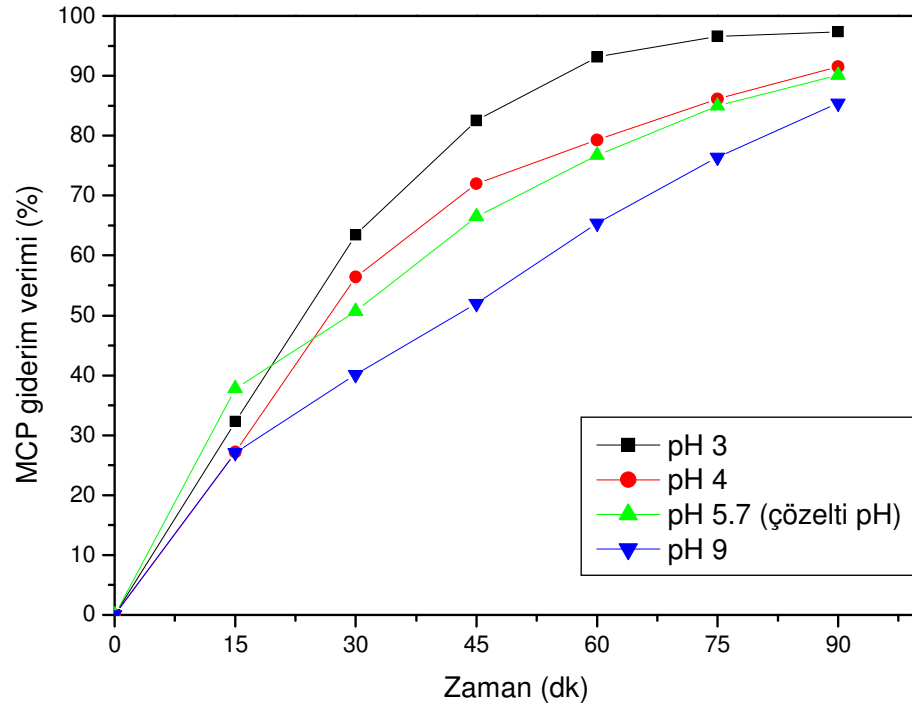


Şekil.6.4. Optimum oksidasyon şartlarının sağlanmasında etkili olan bileşenlerden herbirinin eksikliğiyle olan verim değişimleri (500mL, 50mg/L MCP, 15mmol H₂O₂, 1g/L Fe³⁺-Z, 35°C, pH 5.7)

Grafikte de görüldüğü üzere UVA-W/Fe³⁺-Z/H₂O₂/hava şeklindeki 4 bileşen oksidasyona etki eden başlıca reaktifler olarak gösterilmiştir ve birinin eksik olduğu ortamda daha düşük verim elde edilmektedir. Ortamda havanın olmadığı durumda verim daha az etkilenmektedir bunun nedeni de eksik olan O₂, H₂O₂ in bozunması sonucu elde edilmektedir. Özellikle H₂O₂ ve UV ışığının olmadığı durumlarda verim tamamen düşmektedir. Katalizörün olmadığı durumda ise yalnızca peroksid oksidasyonu gerçekleşmektedir ve verim daha düşük kalmaktadır. Bundan dolayı ışığın ve peroksit UV reaksiyonlarının ortam şartlarını hazırlayan ve ilerlemesini sağlayan önemli reaktifler olduğu ortaya çıkmaktadır [81].

6.2.4. Fotokatalitik Fenton Oksidasyonuna pH'nın Etkisi

Ortamın pH'nın fotokatalitik oksidasyona etkisini saptamak amacıyla optimum 1.0g/L Fe^{3+} -Z ve sabit 50mg/L pestisit konsantrasyonunda denemeler yapılmıştır. Aydınlatma yapılmadan ve katalizör eklenmeden önce pH, istenen pH'a ayarlanarak denemelere başlanmıştır. Daha önce ki yapılan denemeler araştırıldığında; asidik ortamdaki çözeltiler içinde giderimin daha iyi gerçekleştiği bulunmuştur [86]. Bu durum göz önünde bulundurularak çalışma için alternatif pH değerleri olarak 3, 4, ve 9 araştırılmıştır. pH 5.7 ise zaten çözeltinin normal başlangıç değeridir.



Şekil 6.5. Fotokatalitik oksidasyonda pH değişimi

(500mL, 50mg/L MCP, 15mmol H_2O_2 , 1g/L Fe^{3+} -Z, 35°C)

Şekil 6.5. incelendiğinde ortam pH'nın asidik durumda iken daha fazla verim verdiği bilinmektedir. Bu asidik duruma alternatif durumlar incelenmiştir. $\text{OH}^\bullet$ radikalleri ise

fotokatalitik oksidayonda rol alan en temel türlerden bir tanesidir. IOP, hidroksil radikali $\bullet\text{OH}$ radikali gibi oldukça yüksek oksidasyon potansiyeline sahip ($E^0 = +2.80\text{V}$) serbest radikallerin oluşumuna dayanan proseslerdir. $\bullet\text{OH}$ radikali oldukça reaktiftir ve biyolojik bozunmayan birçok doğal ve sentetik organik bileşiklerin oksidatif olarak parçalanma reaksiyonlarını gerçekleştirebilme, bu bileşikleri CO_2 ve H_2O 'ya mineralize etme özelliğine sahip, seçici olmayan bir radikaldır[86]. $\bullet\text{OH}$ radikalının oluşumu ortamın pH'nın asidik olmasıyla yakından alakalıdır. Bu yüzden organik maddelerin asidik ortamlarda giderimi daha kolaydır.

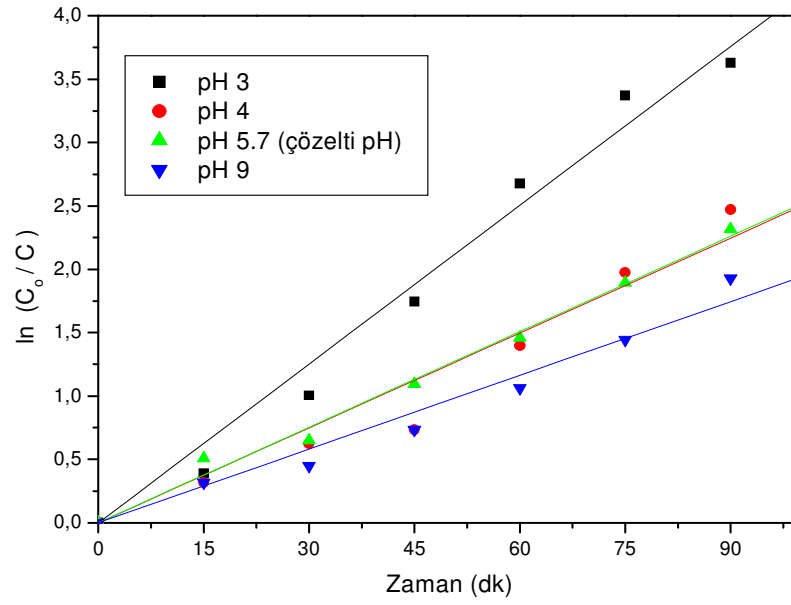
Çalışmalar aynı zamanda kinetik olarak yalancı 1. derece kinetik modeline göre de değerlendirilmiştir.

Eşitlik 6.1 de bu kinetik modeli ve 6.2 de ise integrasyonu alınmış eşitliği gösterilmiştir.

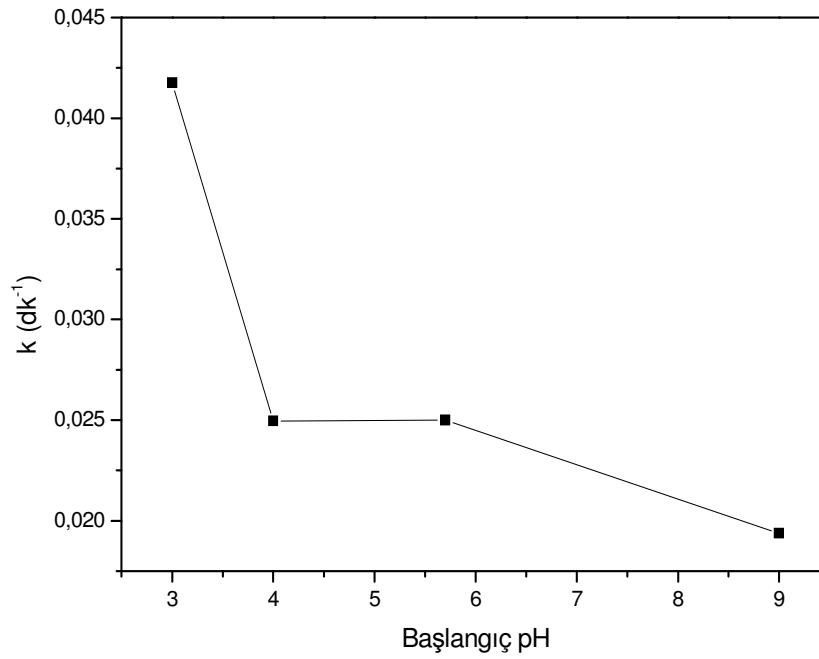
$$\frac{dC}{dt} = k.C \quad (6.1)$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = k.t \quad (6.2)$$

Bu duruma göre ortam pH'ı değiştiğinde hız denklemi aşağıdaki gibi değişmektedir Şekil 6.6. Başlangıç pH'ları ve hız sabitleriyle olan (k) değişim grafiği Şekil 6.7 de gösterilmektedir.



Şekil 6.6. Değişik pH' ların birinci derecede hız doğruları



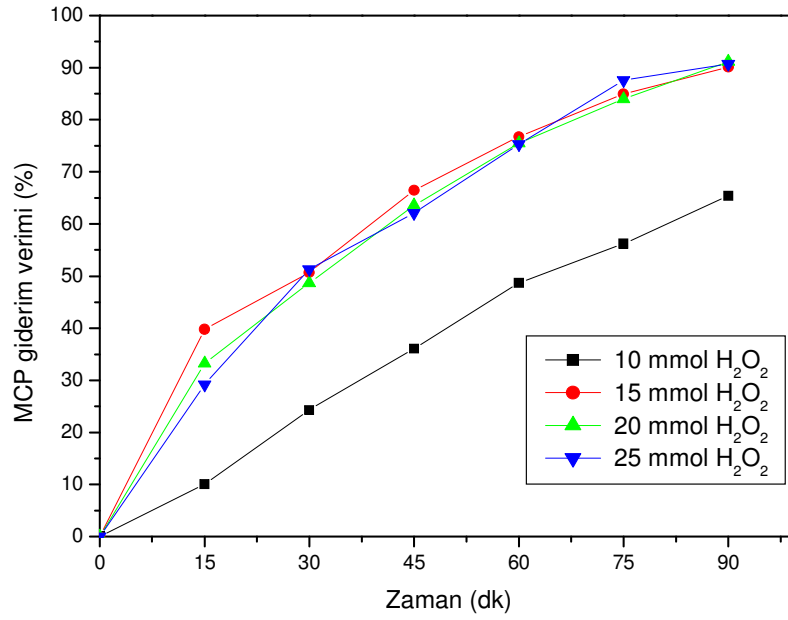
Şekil 6.7. Başlangıç pH' larının hız sabitleriyle olan grafiği

6.2.5. Fotokatalitik Fenton Oksidasyonuna H₂O₂'in Etkisi

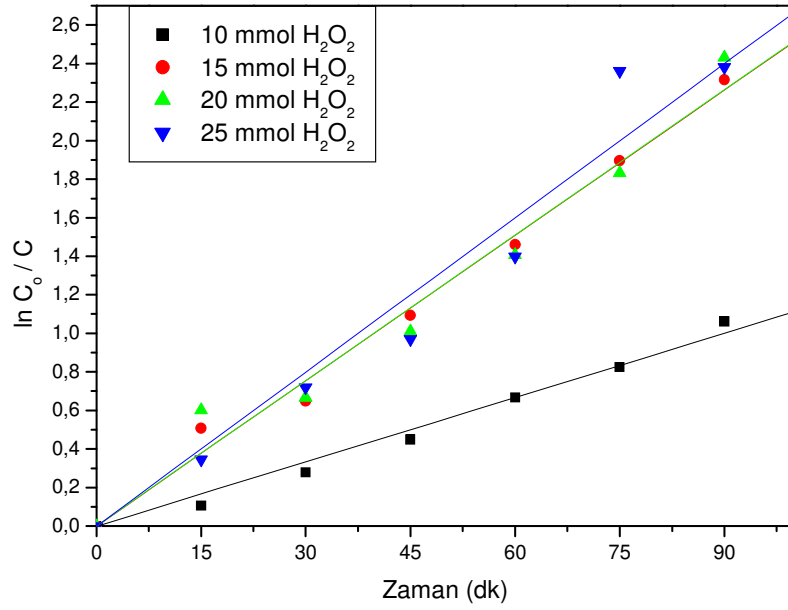
H₂O₂ nin varlığının •OH radikalinin oluşumundaki önemi ve foto-fenton oksidasyonlarındaki kilit reaktif olması nedeniyle ortamdaki H₂O₂ miktarı önem taşımaktadır. Şekil 6.8 den görüldüğü üzere H₂O₂ artışı ile giderim veriminde artış gözlenmiştir. Fakat belli bir H₂O₂ miktarından sonra giderim verimi hemen hemen sabit kalmaktadır. Çünkü ortamda bulunan H₂O₂ miktarı reaksiyonun belli MCP konsantrasyonunda gerçekleşmesi için yeterlidir dolayısıyla fazla H₂O₂ miktarı stokiometrik olarak gereksiz kalmaktadır.

Şekil 6.9 H₂O₂ değişimiyle oluşan birinci derece hız doğrularını vermektedir. Şekil 6.10 ise H₂O₂ değişimiyle oluşan hız sabitlerinin değişimini göstermektedir.

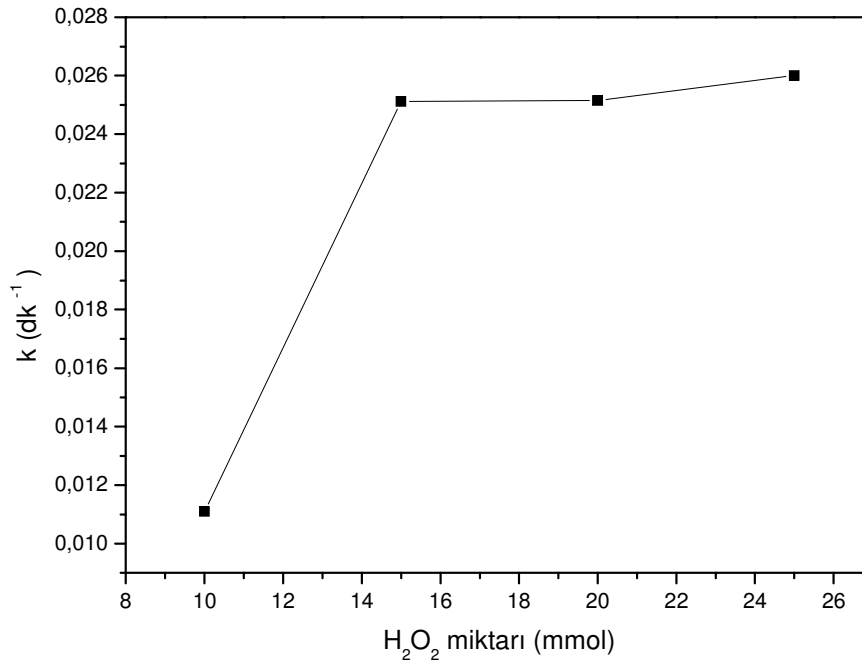
Şekillerden görüldüğü üzere optimum H₂O₂ miktarı mevcut MCP konsantrasyonu için 15mmol olarak yeterli gözükmemektedir.



Şekil 6.8. Fotokatalitik Oksidasyonda H_2O_2 miktarının değişimi
(500mL, 50mg/L MCP, 1g/L Fe^{3+} -Z, 35°C, pH 5.7)



Şekil 6.9 Farklı miktarlardaki H_2O_2 değişiminin birinci derecede hız doğruları



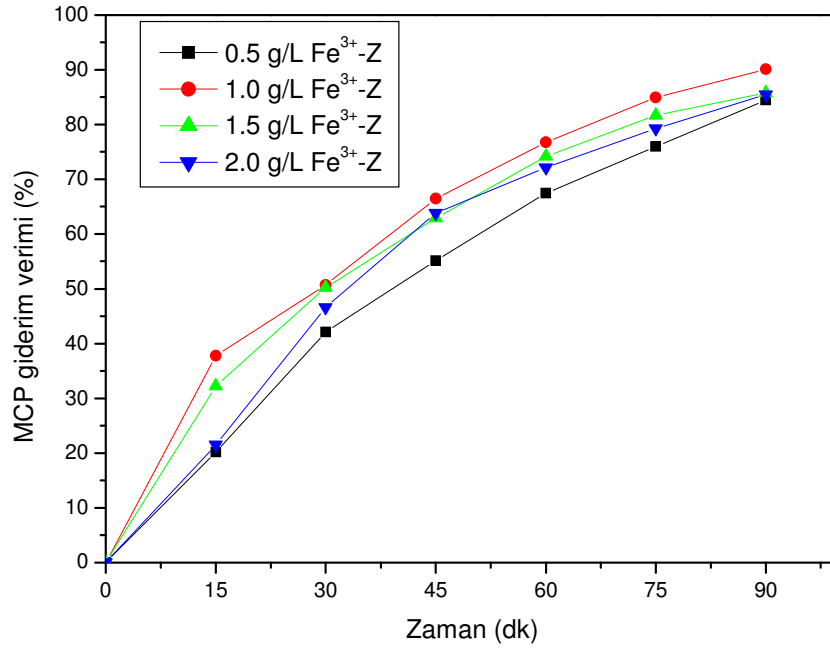
Şekil 6.10 H₂O₂ miktarının hız sabitleriyle olan değişimi

6.2.6. Fotokatalitik Fenton Oksidasyonuna Katalizör Konsantrasyonunun Etkisi

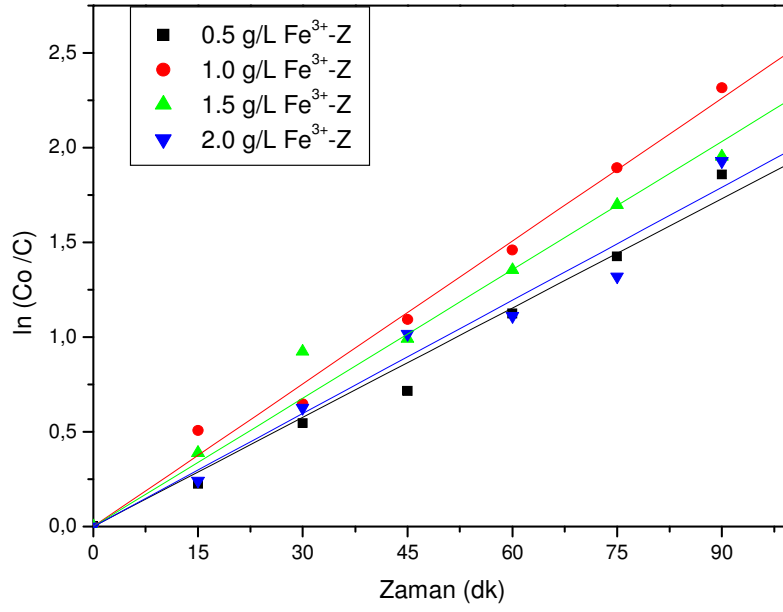
Şekil 6.11.'den görüldüğü üzere kataliz miktarı arttıkça pestisit giderim verimi de artmaktadır. Artan Fe³⁺ -Z miktarı ile doğru orantılı olarak sistem için gerekli aktif merkezlerin sayısı artmakta dolayısıyla kataliz yüzeyi üzerinde ışık absorpsiyonu ve OH[•] radikallerinin oluşması ve bunun sonucunda sistemde gerçekleşen reaksiyonlar da hızlanmaktadır. Fakat katalizör miktarının daha fazla artışı sisteme gelen UV ışığının reaksiyona girmesini güçleştirmekte ve katalizör taneciklerinin giderek kümeleşmesiyle sıvı/katı temas yüzeyi küçülerek oksidasyon hızını azalmaktadır.

Bu reaksiyonu etkileyen durum ve maddi imkanlar göz önüne alınarak optimum katalizör konsantrasyonu belirlenmiştir. Optimum katalizör konsantrasyonu yapılan denemelerle 1.0 g/L olduğu bulunmuştur. Şekil 6.12 de değişik katalizör

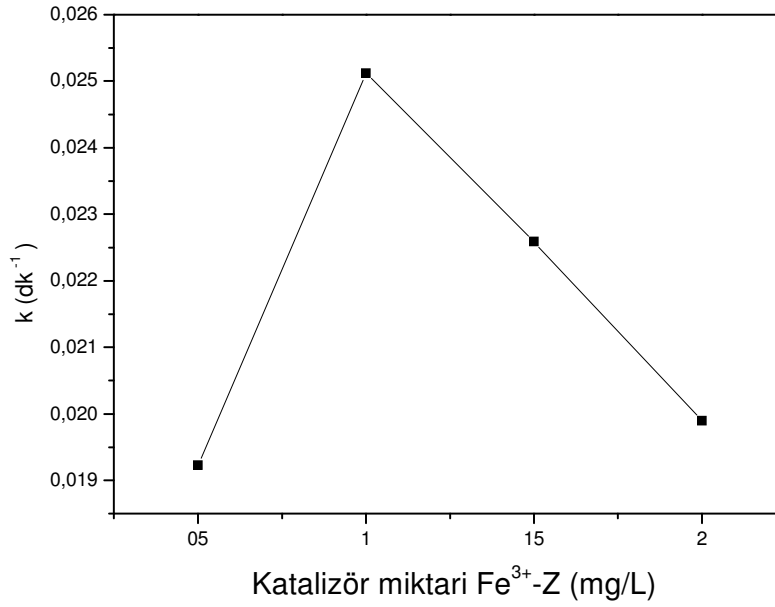
konsantrasyonlarının birinci derece hız doğruları gösterilmiştir. Şekil.6.13. de ise başlangıç katalizör konsantrasyonlarının hız sabitleri üzerine etkisi gösterilmektedir.



Şekil 6.11. Fotokatalitik Fenton Oksidasyonunda Katalizör yükünün değişimi (500mL, 50mg/L MCP, 15mmol H₂O₂, 35°C, pH 5.7)



Şekil 6.12. Katalizörün farklı miktardaki birinci derece hız doğruları



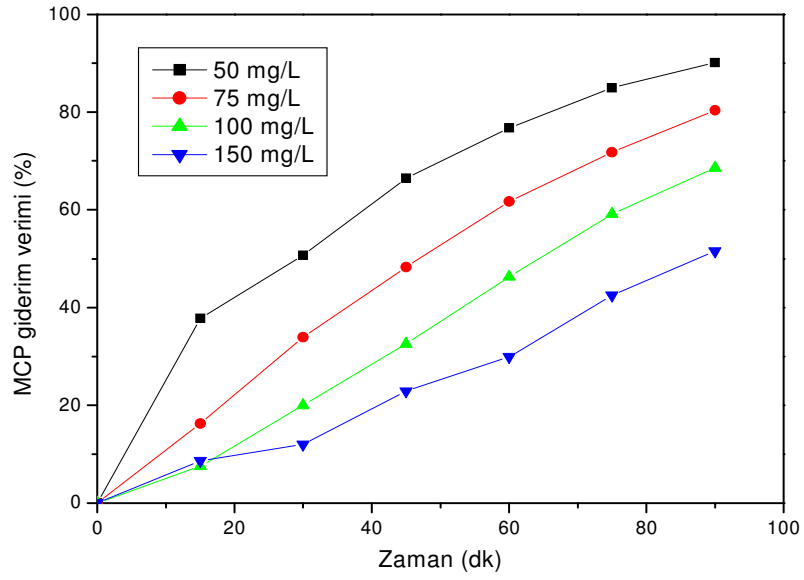
Şekil 6.13. Başlangıç katalizörün miktarı ve hız sabiteleriyle olan değişimi

6.2.7. Başlangıç Pestisit Konsantrasyonu

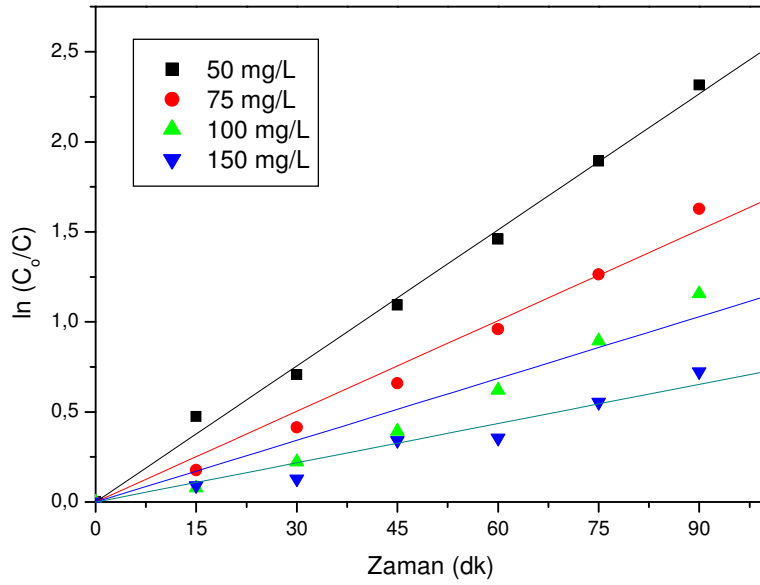
Bu çalışmada optimum olarak tayin edilmiş 1.0 g/L Fe^{3+} -Z katalizör konsantrasyonu ve UV-A lamba tipi ile 50–150 mg/L aralığında değişik pestisit konsantrasyonlarında deneyler yapılarak başlangıç pestisit konsantrasyonunun fotokatalitik Fenton prosesinin giderim verimine etkisi incelenmiştir. Şekil 6.14'te görüldüğü üzere ters orantılı olarak pestisit konsantrasyonu arttıkça pestisit çözeltisinin giderim verimi azalmaktadır. Çözeltide artan pestisit konsantrasyonu kataliz yüzeyi üzerine adsorpsiyon kapasitesini arttırmakta ve bu durumla birlikte kataliz yüzeyinde oluşan indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının oluşumunu engelleyerek fotokatalitik fenton aktivasyonunu azaltmaktadır. Bu reaksiyonların oluşumundaki azalış giderim veriminde düşüşe yol açmaktadır

Lambert – Beer kanunu temel alınarak başlangıç pestisit konsantrasyonunun artmasıyla çözeltiye foton girişi azalmakta ve kataliz yüzeyinde daha az foton adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Bunun sonucu olarak daha düşük reaksiyon hızı olmaktadır.

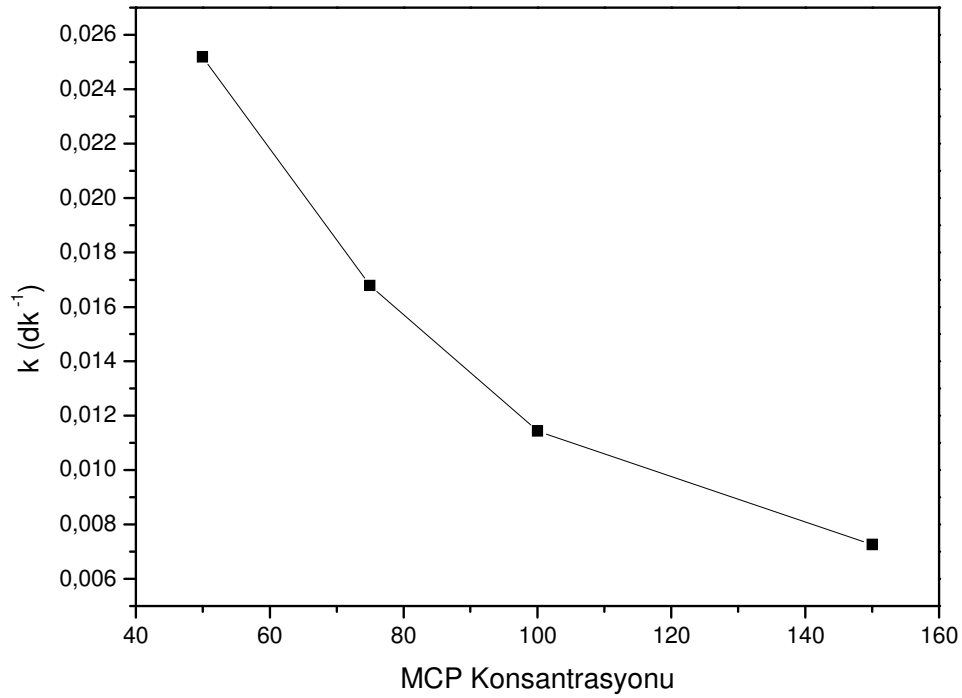
Şekil.6.15.'dan da görüldüğü gibi pestisit konsantrasyonu arttıkça hız doğruları birinci derece hız denklemine uyum sağlamaktadır. Şekil.6.16'da ise pestisit konsantrasyonunun hız sabitleriyle olan ilişkisi verilmektedir.



Şekil.6.14 Başlangıç pestisit konsantrasyonu (500mL, 15mmol H_2O_2 , 1g/L Fe^{3+} -Z, 35°C, pH 5.7)



Şekil.6.15. Değişik pestisit konsantrasyonlarının birinci derece hız doğruları



Şekil.6.16.Pestisit konsantrasyonu ve hız sabitleri

Şekillerden görüldüğü üzere pestisit giderim verimi bütün konsantrasyonlarda yalancı 1.derece hız doğrularına uyum sağlamaktadır. Ancak heterojen fotokataliz proseslerde Langmuir-Hinshelwood kinetik modeli yaygın olarak kullanılmasından dolayı pestisit konsantrasyonu ile adsorpsiyon katsayısı ve kinetik hız sabiti arasındaki ilişkiyi ortaya koymak açısından aşağıda verilen denklem uygulanmıştır.

$$r = \frac{-dC}{dt} = \frac{k_1 k_2 C}{1 + k_1 C} \quad (6.3)$$

Burada; k_1 adsorpsiyon katsayısı (Lmg^{-1}), k_2 kinetik hız sabiti ($mgL^{-1}dk^{-1}$) ve C başlangıç pestisit konsantrasyonu (mgL^{-1})

Tablo.6.1’de değişik başlangıç konsantrasyonlarında belirlenen k_1 ve k_2 katsayısı sunulmaktadır.

Başlangıç Pestsit Konsantrasyonu	Adsorpsiyon katsayısı k_1 (Lmg^{-1})	k_2 kinetik hız sabiti ($\text{mgL}^{-1}\text{dk}^{-1}$)	R^2
50 mg/L	0.00323	8.361	0.991
75mg/L	0.028	1.248	0.999
100mg/L	0.0067	2.903	0.974
150mg/L	0.00175	5.854	0.958

Tablo 6.1.Değişik Başlangıç Konsantrasyonlarda Tespit Edilen k_1 ve k_2 Katsayıları

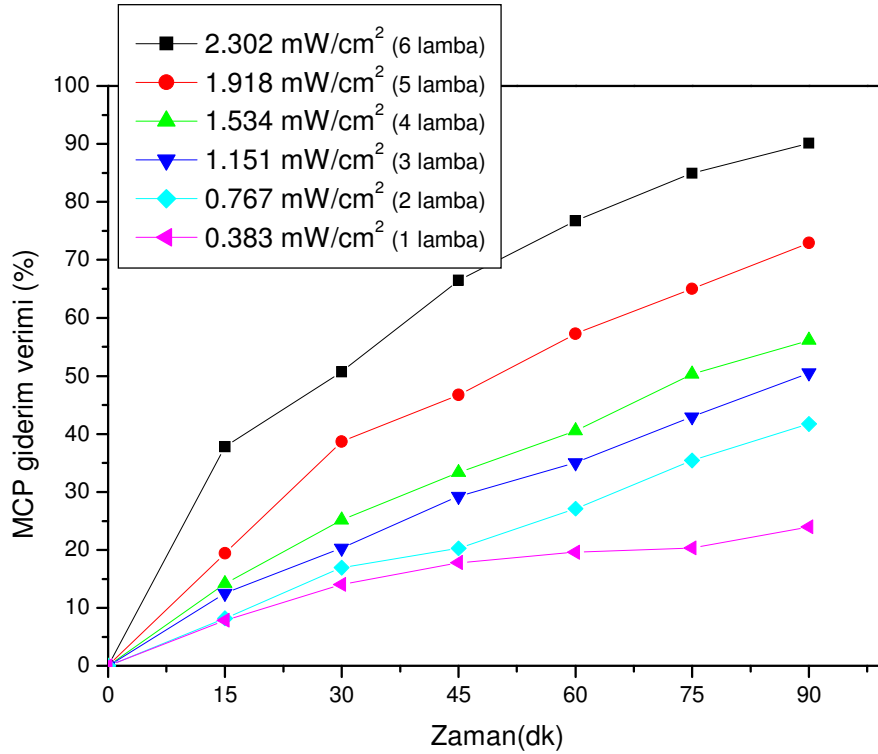
Bu tablodan görüldüğü üzere k_1 adsorpsiyon katsayısı 75mg/L pestisit konsantrasyonu hariç, diğer pestisit çözeltilerinde düşük gözükmemektedir. k_2 kinetik hız sabiti 50 ve 150 mg/L konsantrasyonlarında daha yüksektir.

6.2.8. Işık Şiddeti

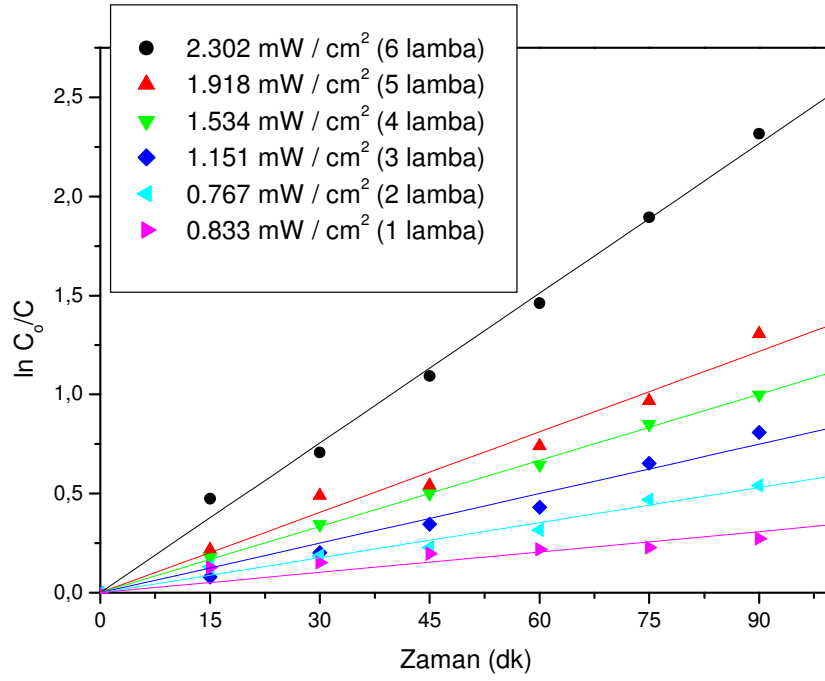
Katalizör ve H_2O_2 yanında bölüm 6.2.3.’tende görüldüğü üzere pestisit fotokatalitik fenton oksidasyonu ile degradasyona uğratılmasında UV ışığının varlığı ve şiddetinde önemli etkenlerden biri olduğu belirtilmiştir. Fotokatalitik fenton oksidasyonu için ışık ve katalizör mutlaka bir arada bulunmalıdır. Sabit pestisit konsantrasyonu 50 mg/L ve optimum 1.0 g/L Fe^{3+} -Z /UV-A’da lamba sayısı 1-6 arasında değişen ve sırasıyla 0.383mW/cm², 0.767mW/cm², 1.151mW/cm², 1.534mW/cm², 1.918mW/cm², 2.302mW/cm² ışık şiddetlerine sahip lambalar ile ışık şiddetinin oksidasyona etkisini araştırılmıştır. Lamba düzeninde her bir lambanın ayrı şekilde açma – kapama düğmelerinin olmasından dolayı istenen lamba sayısında lambalar açılmış, 2 ve 4’lü

lamba düzeninde lambalar karşılıklı gelecek şekilde yerleştirilerek aydınlatma yapılmıştır. Şekil 6.17. den de görüldüğü gibi artan ışık şiddetiyle birlikte giderim veriminin arttığı görülmektedir.

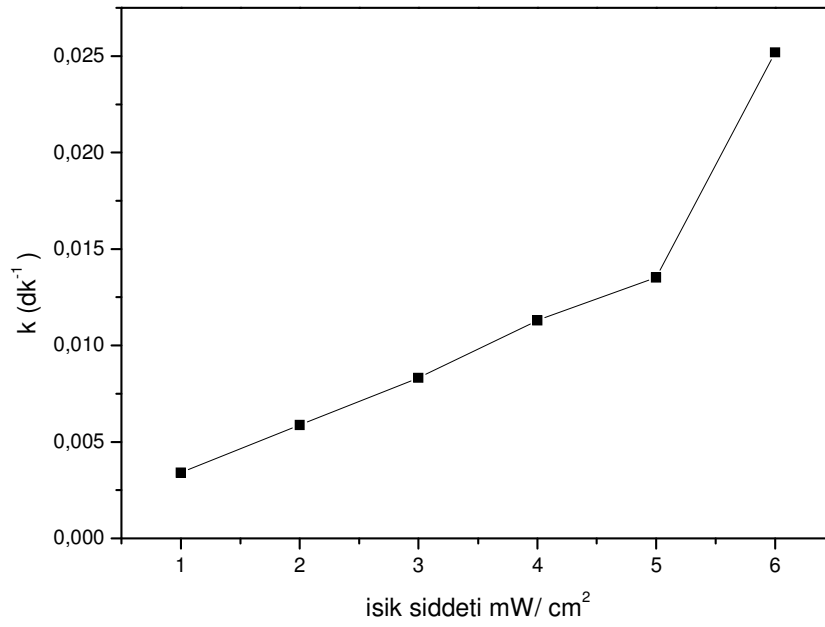
Şekil.6.18 'da birinci derece hız doğruları görülmektedir. Hız doğruları da birinci derece hız denklemiyle uyum içindedir. Şekil 6.19 hız sabitleri ve ışık şiddetini göstermektedir Şekil.6.17. Başlangıç ışık şiddetini göstermektedir.



Şekil.6.17.Farklı ışık şiddeti değerlerine göre MCP giderim verimi (500mL, 50mg/L MCP, 15mmol H₂O₂, 1g/L Fe³⁺-Z, 35°C, pH 5.7)



Şekil.6.18. Farklı ışık şiddeti değerlerinin birinci derece hız doğruları



Şekil.6.19. Farklı ışık şiddeti değerleri ve hız sabitine etkisi

6.3 Fotokatalitik Fenton Oksidasyonunda Mineralizasyon

Pestisit gideriminin Fotokatalitik fenton oksidasyonunda MCP'nin parçalanması yanında parçalanmış ürünlerinde CO₂, H₂O ve mineral asitlere dönüşmesi açısından minerilizasyon verimi önem taşımaktadır.

Bu amaçla TOC (Toplam Organik Karbon) analizi hem UV A-W için hem de UVC tipindeki lambalarda yapılan oksidasyon deneyleri sonucu gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik Fenton Oksidasyonu UVC dalga boyunda UVA dalga boyuna göre daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir. UVA-W ile yapılan çalışmalar sonucunda başlangıç konsantrasyonu 28.36mg C ve 180 dk sonra kalan 25.73mg C miktarına ulaşılmış bu %9.3 TOC giderim verimine eşdeğerdir. Ancak, Tablo 6.2. incelediğimizde UVC dalga boyunda yapılan çalışmalara göre 180dk sonunda verim%95.9olarak elde edilmiştir. UVC' de TOC veriminin daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak UVC yapay olarak oluşturulabilen bir dalga boyudur. Güneş enerjisi spektrumunda bulunan UVC ışınları yeryüzüne ulaşmamaktadır.

t (dk)	C (mg)	%C (giderim)	N (mg)	% N (giderim)
0	27.70	0	4,6	0
30	9,05	67.3285	2,97	35.43
60	4,27	84.5848	2,29	50.21
90	2,16	92.2021	2,17	52.820
120	1,88	93.21	2,18	52.60
150	1,49	94.6209	1,85	59.78
180	1,118	95.96	1,75	61.95

Tablo 6.2. TOC analiz sonuçları

Bölüm 7

Sonuç ve Öneriler

7.1. Sonuç

●Fotokatalitik fenton oksidasyon prosesinde optimum lamba tipinin belirlenebilmesi için denemelerde 3 farklı lamba tipi kullanılmıştır.Bu çalışmalarda UVA-B,UVA-W,UVC kullanılmış, en uygun lamba tipinin UVA-W olduğu tespit edilmiştir. En yüksek pestisit giderim verimini UVC lambasında elde edilmiştir. UVA-W ve UVA-B dalga boylarındaki verimlerinde zaman içerisinde daha etkili olduğu belirlenmiştir. UVA dalga boyu güneş enerjisi spektrumunda yer almaktadır ve relatif spektral dağılımın %7 sini teşkil etmektedir, güneş ışınları spektrumunda yer alan UVC (%0.5) ise yeryüzüne ulaşmadığından ancak yapay olarak kullanılabilir. Yapay ışık yerine alternatif ışık kaynağı olarak güneş enerjisinin kullanılması açısından UVA dalga boyundaki lambaların değerlendirilmesi daha önem taşımaktadır. Bundan dolayı UVA dalga boyundaki lambalar tercih edilmiştir. Bu proseslerde etkili olan önemli parametrelerden biri sıcaklıktır. MCP giderimindeki optimum sıcaklık 35°C bulunmuştur.

● Deneyler sonucunda; katalizör miktarının artmasıyla pestisit giderim verimin arttığı, fakat belli bir değerden sonra sabit kaldığı yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Artan katalizör miktarı sisteme giren UV ışığının sisteme girmesini güçleştirmekte ve katalizör taneciklerinin giderek kümeleşmesiyle sıvı/katı temas yüzeyinin küçülmesini sağlayarak oksidasyon hızını azalttığı belirlenmiştir. Bu durum neticesinde optimum katalizör miktarı 1.0g/L olarak saptanmış ve diğer yapılan tüm denemelerde belirlediğimiz optimum katalizör miktarı kullanılmıştır. Farklı katalizör miktarları ile yapılan denemelerde; katalizör miktarı belli bir değerin üzerinde olduğunda verim hemen hemen sabit kalmaktadır. Uygulanan hız denklemlerinde de bu durum görülmektedir.

- Pestisit konsantrasyonu arttıkça giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Artan pestisit konsantrasyonu katalizör yüzeyine adsorpsiyon kapasitesini arttırmakta ve bu yüzden katalizör yüzeyinde oluşan OH^- adsorpsiyonunu engelleyerek fotokatalitik pestisit giderim verimini azaltmaktadır. Yapılan kinetik çalışmalarda 50-150 mg/L arasındaki konsantrasyonların 1.derece hız doğruları ile uyumlu olduğu görülmektedir. Pestisit konsantrasyonu arttıkça yüzeye adsorplanan katalizör miktarı sabit kaldığından kinetik grafiğimizden de görülebileceği gibi giderim verimi sürekli bir şekilde düşmektedir.

- Fotokatalitik fenton oksidasyonu ile bileşenlerin her birinin yokluğunda gerçekleştirilen reaksiyonlar göstermiştir ki ışığın ve H_2O_2 olmadığı durumlarda giderim hemen hemen gerçekleşmemektedir. Katalizin olmadığı durumda kısmen giderim gerçekleşmekte ortama hava beslemesiyle reaksiyonun daha kısa sürede gerçekleşmesi açısından daha önemli olduğu ortaya çıkmaktadır.

- Deneylerde pestisit giderim etkisinin asidik pH' larda daha iyi verim verdiği görülmektedir. Çünkü artan pH'la birlikte OH^- iyonları da arttığından böylelikle yüzeyde oluşan $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşum miktarı da artmaktadır. Bunun yanında pestisit molekülleri katalizör yüzeyinde $\cdot\text{OH}$ radikalleriyle bir adsorpsiyon rekabetine girmektedir. $\cdot\text{OH}$ radikali oldukça reaktiftir ve biyolojik bozunmayan birçok doğal ve sentetik organik bileşiklerin oksidatif olarak parçalanma reaksiyonlarını gerçekleştirebilir, bu bileşikleri CO_2 ve H_2O 'ya mineralize etme özelliğine sahip, seçici olmayan bir radikaldir. $\cdot\text{OH}$ radikalının oluşumu ortamın pH'nın asidik olmasıyla yakından alakalıdır. Bu yüzden organik maddelerin asidik ortamlarda giderimi daha kolaydır. Değişik pH değerlerinde kinetik modelin 1.derece hız doğruları ile uyumlu olduğu görülmektedir.

●Lamba sayısına paralel olarak artan ışık şiddeti ile pestisit giderim veriminin doğru orantılı olarak arttığı, bundan yola çıkarak giderim veriminin ışık şiddetine bağlı olduğu ve fotokatalitik oksidasyonda meydana gelen reaksiyonların ışıksız bir ortamda kısmen (yok denecek kadar az) olacağı belirlenmiştir. Kinetik çalışma uygulamalarında 1.derece hız doğrularına uyum gösterdiği anlaşılmıştır.

7.2. Öneriler

Fotokatalitik fenton oksidasyon prosesinde yapay ışık yerine güneş ışığı kullanılarak pestisit maddelerin giderim verimlerinin araştırılması.

Farklı reaktör tipleri (kesikli, sürekli – kesikli birleşik sistemi) kullanılarak fotokatalitik oksidasyonun parametrelerinin ve uygulaması yapılan arıtım sisteminin pestisit giderim verimleri üzerine etkilerinin incelenmesi.

Farklı fotokatalizör karışımları (Fe^{3+} , Fe^{2+}) yüklü zeolit ve tane boyutu kullanılarak fotokatalitik oksidasyon arıtım sisteminin pestisit giderim verimleri üzerine etkilerinin araştırılması.

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde ışık şiddetlerinede lambalar kullanılarak pestisitlerin giderim verimleri üzerine etkinliğinin incelenmesi.

Farklı pestisit tipleri ile pek çok kirleticinin yer aldığı pestisit fabrikası atıksularının fotokatalitik oksidasyon prosesiyle arıtımının mümkün olup olmayacağının incelenmesi.

KAYNAKLAR

1. Olhan, E.,“Tarımsal Çevre Politikası”, A.Ü.Z.F. Tarım Ekonomisi Bölümü Ders Notları, Yayınlanmamış, 2004, Ankara.
2. Yıldız, K., Sipahioğlu, Ş., Yılmaz, M., “Çevre Bilimi”, Gündüz Eğitim ve Yayıncılık, Sayfa: 91, 2000, Ankara.
3. Tanrıvermiş, H.,“Doğal Kaynaklar ve Çevre Ekonomisi”, A.Ü.Z.F. Tarım Ekonomisi Bölümü Ders Notları, Yayınlanmamış, 2003, Ankara.
4. Anonim 1997, Türkiye Çevre Vakfı, Haber Bülteni, Sayı 76, Aralık 1997, Ankara.
5. Karaer, F., Gürlük, S., “Gelişmekte Olan Ülkelerde Tarım-Çevre-Ekonomi Etkileşimi”, Doğu Üniversitesi Dergisi, 4 (2) 2003.
6. Altan, T., Kanber, R., Özbek, H., Şekeroğlu, E., “Tarım ve Çevre”, Özgürlük Dünyası Dergisi, Sayı:102, Ağustos 2000, Ankara.
- 7 Zeytinoğlu, S.: “ Metamidofos analizi için yeni bir yöntem geliştirilmesi”, Doktora Tezi , Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye (2001), 1-11.
- 8 Özçatalbaş, O., “Çevre Korumada Tarımsal Yayım”, Bilim ve Teknik Dergisi, Nisan 1996.
- 9 Öztürk, S.: “Tarım İlaçları”, İstanbul, Türkiye (1990) , 50-56, 59-66, 245-246.
- 10 Morgan, N.L.: “Bull. Environ. Contam. Toxicol.”, 6 (1964) 110
- 11 Anonim 1994, Ülke Tarım Politikaları ve Ticareti, Ülke Raporu Türkiye, OECD Paris.
- 12 Zweig, G.: “Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators, and Food Additives”, *California*, America, volume II (insekticides) (1964) 263-271
- 13 Nafiz Delen Enver Durmuşoğlu Ali Güncan Nurdan Güngör Cafer Turgut Alev Burçak Türkiye’de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Organizmalarda Duyarlılık azalışı sorunları Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongre
- 14 Barbera, J. C.; Lopez, F. J.; Pastor, A.; Medina, J.; Hernandez, F.: “Gas Chromatographic Determination of Organochlorine Pesticides; Contamination of Dicofol, Fenson, and Tetradifon in Fish and Natural Waters of a Wet Area Beside the Mediterranean Sea”, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 36 (2) (1986) 211-218

- 15** Gunderson E. L.: “Determination of Dicofol (Kelthane) Residues in Fruits and Vegetables”, *J.Assoc.Off.Anal.Chem.* 51(4) (1968) 899-900.
- 16** Zir. Yük. Müh. Mahir GÜRBÜZ TEMA Danışmanı Eylül 2002Türkiye ve Tarım – 1
- 17** R. C. MUIRHEAD-THOMPSON^dLaboratory evaluation of pesticide impact on stream invertebrates
- 18** E. P. Meier¹, W. H. Dennis¹, A. B. Rosencrance¹, W. F. Randall¹, W. J. Cooper¹ and M. C. Warner¹Sulfotepp, a toxic impurity in formulations of diazinon july 08 2005
- 19** Servintuna, C. ;Güvener, A. ;Günay, Y. : “İktisadi Önemi Haiz Meyva ÇeşitlerindenElmada İlaç Bakiyeleri Üzerinde Araştırmalar”, *Bitki Koruma Bülteni*, 5 (1) (1965) 40-53.
- 20** Data Sheet for monocrotophos
- 21** The pesticide Manuel 8.ed,A world Compendium The British Crop Protection Counal581-582
- 22** American Conference of Governmental Industrial Hygienists. 1991. Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices: Sixth Edition, Volume I. ACGIH. Cincinnati, OH.
- 23** Malik M .Haque,Mohd Muneer, and Detlefw BahnemaSemiconductor-Mediated Photocatalyzed Degradation of aHerbicide Derivative, Chlorotoluron in Aqueous SuspensionsEnviron. Sci. Technol. 2006, 40, 4765-4770
- 24.** www.inchem ipcs Monocroyophos 1976 jmprr
- 25** Jaramillo, A.P. (1993). Food and age segregation. *Condor* 95, 475-479
- 26** Detlef Bahnemann Photocatalytic water treatment: solar energy applicationsSolar Energy 77 (2004) 445–459
- 27** I. Oller¹, W. Gernjak¹, M. I. Maldonado¹, P. Fernández-Ibáñez¹, J. Blanco¹, J. A. Sánchez-Pérez² and S. Malato¹Photocatalytic treatment of dimethoate by solar photocatalysis at pilot plant scaleNovember 11, 2005 118-121
- 28** Pierre Pichat^a, Sophie Vannier^b, Joseph Dussaud^c and Jean-Philippe Rubis^dField solar photocatalytic purification of pesticides-containing rinse waters from tractor cisterns used for grapevine treatment November 2004 533-542
- 29.**Serge Chironi, Amadeo Fernandez-Alba1*, Antonio Rodriguez2 and Eloy Garcia-Calvo2 Pesticide Chemical Oxidation: State-of-the-art PII: S0043-1354(99)00173-6

- 30** Fung, P.C., Huang, Q., Tsui, S.M., Poon, C.S., Treatability Study of Organic and Colour Removal in Desizing/Dyeing Waste Water by UV/US System Combined with Hydrogen Peroxide, Fourth International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries, İstanbul, 37-44, (1998)
- 31.** İdil Arslan Alaton ve Filiz Gürses Penisilin Prokain G Antibiyotik Formülasyon Atıksuyunun Fenton –Benzeri ve Foto-Fenton –Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin incelenmesi 1 2004 11-16
- 32** Lin, S.H. and Peng, C.F., Treatment of Textile Waswater by Electrochemical Method, Water Res., 28, 277-282, (1994)
- 33.** Bishop,1968 ;Murpy ve diğ.,1989 ;Sun ve Pİgantello ,1993.
- 34** Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery, Catalysis Today, 53, 51-59, (1999)
- 35.** Chemogenesis Mark R.Leach 1999-2007
- 36.** Sai Wei Lam a, Ken Chiang, Tuti Mariana Lim b, Rose Amal a,*, Gary K.-C. Lowc The role of ferric ion in the photochemical and photocatalytic oxidation of resorcinol 234 (2005) 292–299
- 37** Serpone, N., Photocatalysis, Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Tech., John Wiley & Sons, Web Edition, (2005)
- 38.** W. Chu *, K.H. Chan, C.Y. Kwan, C.K. Lee The system design of UV-assisted catalytic oxidation process—degradation of 2,4-D 57 (2004) 171–178
- 39** Slokar, Y.M. and Marechal, A.M.L., Dyes and Pigments, 37(4), 335-356, (1998)
- 40** Raquel F. Pupo Nogueira *, Alam G. Trov_o, Daniela F. Mod_Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using an enhanced photo-Fenton processChemosphere 48 (2002) 385–391
- 41** Hamlin, J.D., Phillips, D.A.S., Whiting, A., UV/Visible Spectroscopic Studies of the Effects of Common Salt and Urea upon Reactive Dye Solutions, Dyes and Pigments 41, 137-142, (1999)
- 42.** De AK,Chaudhuri B,Bhattacharjee S, Dutta BK (1999) Enstimation of OH● Radical rate constant for Phenol and Chlorinated Phenols using UV/ H2O2 Photo oxidation J.Hazard Mat.B 64:91-104
- 43.** Stockwald K(1991)Neuartige Xenon und Xenon /Quecksilber –Lampen VUV/U Spetralbereich Dissertation,University Fredericana Karlsruhe (Germany)

- 44.** Metzger W, Falkenstein Z (2001) Development of an Excimer UV Light Source System for Water Treatment, Conference Proceedings of the first International Congress on Ultraviolet Technologies, International Ultraviolet Assoc. (IUVA) June 14-16, Washington, DC, electronic release
- 45** Bolton Jr (1999) Ultraviolet Applications Handbook, Bolton Photosciences Inc. Ayr, Ontario, Canada, ISBN 0-9685432-0-0 also published in: Europe, Photochem, Assoc Newsl. No:66:9-36
- 46.** vanLoon GW, Duffy SL (2000) Environmental Chemistry, A Global Perspective, Oxford university Press, Oxford
- 47** Kase, 1992 Fundamental and Limitation of Optical Radiation Measurements, in Göpel W, Hesse J, Zemel JN, Sensors, Vol.6, VCH, Weinheim
- 48** Herrmann, J.-M., Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants, Catalysis Today, 53, 115-129, (1999)
- 49** Kaase H (1992) Fundamental and Limitations of Optical Radiation Measurements, in: Göpel W, Hesse J, Zemel JN (eds) Sensors, Vol.6, VCH Weinheim
- 50** Anonymous 1988 Guidelines for safe warehousing for pesticides Gifap 70p
- 51** Jean-Marie Herrmann*, Chantal Guillard Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters 3 (23) 417–422
- 52** Gouvêa, C.A.K., Wypych, F., Moraes, S.G., Durán, N., Nagata, N., Peralta-Zamora, P., Semiconductor – Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes in Aqueous Solution, Chemosphere, 40, 433-440, (2000)
- 53** Chang PBL, Young TM (2000) Kinetics of Methyl Tert_Butyl Ether Degradation and By-Product Formation During UV/Hydrogen Peroxide Water Treatment, Wat. Res. 34, No:8:2233-2240
- 54** Vandevivere, P.C., Bianchi, R., Verstraete, W., Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet – Processing Industry: Review of Emerging Technologies, J. Chem. Technol. Biotechnol., 72, 289-302, (1998)
- 55** Malatyand M, Sadar MH, Lee P, O'Grady R (1980) Removal of Organics in Water Using Hydrogen Peroxide in the Presence of UV light Wat. Res. 14:1131-1135
- 56** Sarayu G, Kanmani S. Treatment of textile dyeing wastewater using UV/solar photofenton oxidation processes. 2003 Apr

57 Ana M. Amat^a, Antonio Arques^a, Miguel A. Miranda^a and Sergio Seguí^a Photo-Fenton reaction for the abatement of commercial surfactants in a solar pilot plant 7 June 2004

58 Wolfgang Gernjak^a, Thomas Krutzler^a, Sixto Malato^b, Julia Cáceres^b, Rupert Bauer^a Applicability of the Photo-Fenton reaction for treating water containing natural phenolic pollutants

59 GHISELLI Gislaine; JARDIM Wilson F.; LITTER Marta I. ; MANSILLA Héctor D. ; Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation 2004, vol. 167

60 Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical Technology 4 ed, John Wiley & Sons New York Vol 13 1995

61 Karkmaz, M., Puzenat, E., Guillard, C., Herrmann, J.M., Photocatalytic Degradation of the Alimentary Azo Dye Amaranth Mineralization of the Azo Group to Nitrogen, Applied Catalysis B: Environmental, 51, 183-194, (2004)

62 Chung, K.T., Stevens, S.E., Degradation of Azo Dyes by Environmental Microorganism and Helminths, Environ. Toxicol. Chem., 12, 2121-2132, (1993)

63 .Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery, Catalysis Today, 53, 51-59, (1999)

64 Gottschalk C. Libra JA, Saupe A Ozonation of water and waste water Wiley VCH Weinheim (2000)

65 Hislop KA, Bolton JR, The Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in the UV-vis /Ferroxilate/H₂O₂ System Environ 3119-3126 2000

66 Kuhn HJ, Braslavsky SE, Schmidt R Chemical Actinometry Pure Appl. Chem. 1989

67 Chang PBL, Young TM Kinetics of Methyl Tert-Butyl Ether Degradation and By-Product Formation during UV/ Hydrogen Peroxide Water treatment 2233-2240 (2000)

68 Kall MMH, Abdel Shaft AA, Abdel Mottaleb MSA Photocatalytic Degradation of some toxic analytical reagent with TiO₂ 85- 86 2001

69 Deng N, Luo F, Wu F, Xiao M, Wu X, Discoloration of aqueous Reactive dye solution in the UV/Fe system 2408-2411 (2000)

70 Bossman SH, Dahlen EP, Oliveros E, Göb S, Siegwart S, Payawan LJr New evidence against Hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reaction 5542-5550 1998

- 71** Bandara J, Morisson C, Kiwi J, Pulgarin C, Peringer P Degradation of concentrated solutions of organic II kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via fenton 57-66 1996
- 72** Fallmann H, Krutzler T, Bauer R, Malato S, Blanco Applicability Photo -Fenton method for treating water containing pesticide 309-319 1999
- 73** Houas A, Lachheb H, Ksibi M, Elalou E, Guillard C, Herrmann JM, Photocatalytic Degradation Pathway of methylene blue in water 145-157 2001
- 74** Legrini O, Oliveros E, Braun AM, Photochemical process for water treatment 671-698 1993
- 75** Tanaka K, Padernale K, Hisanaga T, Photocatalytic degradation of commercial Azo dye 327-333 2000
- 76** Wang Y, Solar photocatalytic degradation of eight commercial dyes in TiO₂ suspension 990-994 2000
- 77** Kim SM, Vogelpohl A, degradation of organic pollutant by the photo-fenton process 187-189 1998
- 78** Yamazaki S, Matsunaga S, Hori K Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets 1022-1028 (2001)
- 79** Shen YS, Kub Y, Decomposition of gas-phase trichloroethene by the UV-TiO₂ process in the presence of ozone 101-107 2002
- 80.** Xiang-Rong Xu a, Hua-Bin Li a, Wen-Hua Wang b, Ji-Dong Gu a,c,* Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process 57 (2004) 595–600
- 81.** V. Kavitha, K. Palanivelu* Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes 170 (2005) 83–95
- 82** Yatmaz, H.C., Akyol, A., Bayramoğlu, M., Kinetics of The Photocatalytic Decolorization of an Azo Reactive Dye in Aqueous ZnO Suspensions, Ind. Eng. Chem. Res., 43, 6035-6039, (2004)
- 83** Akyol, A., Yatmaz, H.C., Bayramoğlu, M., Photocatalytic Decolorization of Remazol Red RR in Aqueous ZnO Suspensions, Applied Catalysis B: Environ., 54, 19-24, (2004)
- 84** Data Sheet For Philips
- 85** Nihal Bektas*, Serdar Kara Removal of lead from aqueous solutions by natural clinoptilolite: equilibrium and kinetic studies 39 (2004) 189–200

86 Hrvoje Kusic, Natalija Koprivanac ^{*}, Lidija SrsanAzo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study181 (2006) 195–202

ÖZGEÇMİŞ

20.04.1983 Tekirdağ/Çorlu'da doğdu. İlköğretim ve liseyi Çorlu'da tamamladı. 2001 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı. 2005 yılında üniversite eğitimini tamamlayıp, aynı sene Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalında Master eğitime başladı. Halen bu bölümde Master eğitime (bitirme aşamasında) devam etmektedir.