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

BOYAR MADDE, PESTİSİT ve ANTİBİYOTİK İÇEREN SULARIN FOTOKATALİTİK PROSESLERLE ARITIMINDA ZnO/TiO_2 KOMPOZİT PLAKALARIN KULLANIMI

EYLEM TOPKAYA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2014

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYAR MADDE, PESTİSİT ve ANTİBİYOTİK İÇEREN SULARIN FOTOKATALİTİK PROSESLERLE ARITIMINDA ZnO/TiO_2 KOMPOZİT PLAKALARIN KULLANIMI

EYLEM TOPKAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI

DOÇ. DR. HÜSEYİN CENGİZ YATMAZ

GEBZE

2014

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

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 30/12/2013 tarih ve 2013/68 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 07/01/2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Eylem TOPKAYA 'nın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Hüseyin Cengiz YATMAZ

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK

ÜYE : Doç. Dr. Nihal BEKTAŞ

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada; çeşitli atıksularda aktif madde olarak bulunan Reaktif red 180 boya, 2,4-Diklorofenoksiasetik asit pestisit ve Enrofloksasin antibiyotik içeren çözeltilerin; iki farklı yarı iletken fotokatalizör plakalar (saf ZnO ve ZnO-TiO_2 kompozit (% 50-50)) ve iki farklı dalga boyuna sahip ultraviyole lamba (UVA ve UVC) kullanılarak fotokatalitik proses yöntemleri ile arıtımı incelenmiştir. Deneylerde çözelti konsantrasyonu olarak 50 mg/L ve kesikli tip kuvars reaktör kullanılarak; yarı iletken fotokatalizör plakaların fotokatalitik oksidasyon prosesine olan giderim verimi etkileri ve reaksiyon kinetiği incelenmiştir. RR180 boyar madde çözelti konsantrasyonlarının renk giderim verimi fotometrik absorbans ölçümleriyle, 2,4-D ve enrofloksasin çözeltilerinin konsantrasyon giderim verimleri ise HPLC (Yüksek Basınçlı Sıvı Kromotografisi) analiziyle yapılmıştır. RR180, 2,4-D ve enrofloksasin çözeltilerine ait deneysel veriler, yalancı birinci derece kinetik hız modeli ile açıklanmıştır.

Yarı iletken katalizör plakalar ile her üç organik kimyasal için yapılan deneylerde UVC lamba tipinde, bu dalga boyunun yüksek enerji etkisinden dolayı UVA lamba tipinden daha iyi giderim verimleri elde edilmiş ancak UVA dalga boyundaki giderim verimlerinin de yaklaşık izlediği görülmüştür. Bu yüzden güneş enerjisi spektrumunda yer alan UVA dalga boyunun kullanılması proses ekonomisi açısından tercih edilmiştir. Fotokatalitik oksidasyon deneyleri sonucunda; her iki katalizör türünde benzer verimler gözlenmiştir ve en yüksek verim 2,4-D çözeltisi için bulunmuştur. Ayrıca deneyler sonrasında plakalar 1 saat saf su içerisinde ve UVA lamba altında temizlenerek; plakaların temizliğinin verimleri olumlu yönde etkilediği ve tekrar kullanılabilirliği de tespit edilmiştir.

Sonuç olarak; saf ZnO plakalar, TiO_2 karışımı kompozit plakalar ile kıyaslandığında verim etkisi ve tekrar kullanım kararlılığı her üç kimyasal içinde kompozit plakalar kadar iyi olduğu gözlemlenmiş ve daha ekonomik olan ZnO'nun bu proses için yarı iletken katalizör olarak değerlendirilebileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Çinko Oksit (ZnO); Titanyum Dioksit (TiO_2); Fotokataliz; UVA; UVC; Azo Boyalar; Pestisit; 2,4-D; Antibiyotik; Enrofloksasin.

SUMMARY

In this study; photocatalytic treatment of reactive red 180 dye, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid pesticide and enrofloxacin antibiotic containing solutions as an active chemical of various wastewaters was investigated using two different semi-conductor photocatalyst plates (pure ZnO and ZnO-TiO_2 composite (50-50%)) and two different wavelength UV source lamps (UVA and UVC). Experiments were conducted in batch type quartz reactor using semi-conductor photocatalyst plates and 50 mg/L solution concentration. Photocatalytic process efficiency of the plates was investigated and reaction kinetics was evaluated. Color removal efficiency of RR180 dye solution concentrations was analyzed by photometric absorbance measurements, removal efficiencies of 2,4-D and enrofloxacin solution concentrations were analyzed by HPLC (High Pressure Liquid Chromatography). Degradation of RR180, 2,4-D and enrofloxacin solutions were also evaluated using pseudo first order kinetic rate model.

Semi-conductor catalyst plates performed higher removal efficiencies for each of three organic chemical solutions at UVC lamp type due to the higher energy impact of this wavelength. However efficiencies under UVA wavelength have followed close rates to UVC wavelength. Subsequently UVA lamp type is preferred in terms of process economy because this wavelength is located under the spectrum of solar energy. Photocatalytic oxidation results showed that both catalyst plates have indicated similar removal efficiency values and the highest value was obtained for using 2,4-D pesticide solutions. Meanwhile cleaning the plates in deionized water at least 1 hour under UVA light has gained them reuse efficiency.

Consequently when pure ZnO plates compared to TiO_2 composite plates in degradation efficiency and re-use stability, they have performed as good as composite plates for each of the three chemical solutions and ZnO could be benefited as the more economical semi-conductor catalyst.

Keywords: Zinc Oxide (ZnO); Titanium Dioxide (TiO_2); Photocatalysis; UVA; UVC; Azo Dyes; Pesticides; 2,4-D; Antibiotics; Enrofloxacin.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince beni her konuda destekleyen, bu çalışmanın her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Hüseyin Cengiz YATMAZ'a,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca bilimsel desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen sayın Yrd. Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK, Arş.Gör.Mehmet KONYAR, Ayşegül Derya ALTINAY ve Nalan İLHAN'a,

Yüksek Lisans eğitimime katkı sağlayan tüm Çevre Mühendisliği Bölüm hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Özellikle bu günlere gelmemde büyük emekleri olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her türlü kararımda yanımda olan sevgili babam Fehmi TOPKAYA, annem Himaye TOPKAYA ve kardeşlerime en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLOLAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. İleri Oksidasyon Prosesleri	5
2.1.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri	9
2.1.1.1. Fenton Prosesleri	9
2.1.1.2. Foto - Fenton Prosesleri	11
2.1.1.3. UV/Fe^{3+}– Oksalat/H_2O_2	11
2.1.1.4. Ozon/ H_2O_2 ve Ozon/UV Sistemi	12
2.1.1.5. H_2O_2 Fotolizi	14
2.1.1.6. Kavitasyon	15
2.1.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri	15
2.1.2.1. Heterojen Fotokataliz	15
2.1.2.2. Yarı İletken Fotokatalizörler	17
2.1.2.2.1. Titanyum Dioksit (TiO_2)	23
2.1.2.2.2. Çinko Oksit (ZnO)	25
2.1.3. Fotokataliz Proseslerine Dair Çeşitli Çalışmalar	27
2.2. Fotokatalitik Giderimi Yapılan Toksik Kimyasallar	34
2.2.1. Boyar Maddeler	34
2.2.1.1. Bazik Boyar Maddeler	35
2.2.1.2. Asit Boyar Maddeler	35
2.2.1.3. Direkt Boyar Maddeler	35
2.2.1.4. Dispers Boyar Maddeler	36

2.2.1.5. Reaktif Boyar Maddeler 36
2.2.1.5.1. Reaktif Boyar Maddelerin Özellikleri 40
2.2.1.5.2. Reaktif Boyar Maddelerin Sınıflandırılması 41
2.2.1.5.3. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre Üzerine Etkileri 45
2.2.2. Pestisitler 45
2.2.2.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması 48
2.2.2.1.1. Formulasyon Şekillerine Göre 48
2.2.2.1.2. Kullanma Tekniğine Göre 48
2.2.2.1.3. İlaçların Fiziki Hallerine Göre 48
2.2.2.1.4. Kullanıldıkları Zararlılara Göre 48
2.2.2.1.5. Etki Şekillerine Göre 49
2.2.2.1.6. Zararlıların Biyolojik Dönemine Göre 49
2.2.2.1.7. Kontrol Ettiği Zararlının Bulunduğu Yere ve Konukçunun Durumuna Göre 49
2.2.2.1.8. Bileşimindeki Etkili Madde Grubuna Göre 50
2.2.2.2. Pestisitlerin Çevresel Etkileri 50
2.2.2.2.1. Toprak Ortamındaki Etkileri 52
2.2.2.2.2. Su Ortamındaki Etkileri 54
2.2.2.2.3. Hava Ortamındaki Etkileri 57
2.2.2.3. Pestisitlerin Toksikolojik Açıdan Değerlendirilmesi 58
2.2.2.4. 2,4-Diklorofenoksi Asetik Asit (2,4- D) 60
2.2.2.4.1. 2,4-D'nin Mikrobiyal Parçalanması 63
2.2.3. Antibiyotikler 66
2.2.3.1. Antibiyotiklerin Sınıflandırılmaları 66
2.2.3.1.1. Antibiyotiklerin Etki Güçlerine Göre Sınıflandırılmaları 66
2.2.3.1.2. Antibiyotiklerin Etki Mekanizmalarına Göre Sınıflandırılmaları 67
2.2.3.1.3. Antibiyotiklerin Farmakokinetik Özelliklerine Göre Sınıflandırılmaları 68
2.2.3.2. Antibiyotiklerin Çevreye Etkisi 69
2.2.3.2.1. Çevrede Antibiyotikler 71
2.2.3.3. Enrofloksasin 77

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 79
3.1. Deneysel Çalışma 79
3.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller 80
3.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzeneği 80
3.2.2. Yarı İletken Fotokatalizör Plakalar 84
3.2.3. Reaktif Boya (RR 180) 85
3.2.4. Pestisit Maddesi (2,4- Diklorofenoksiasetik Asit) 86
3.2.5. Antibiyotik Maddesi (Enrofloksasin) 86
3.2.6. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler 87
3.2.7. Kullanılan Diğer Ekipmanlar 87
3.3. Deneysel Metot 88
3.4. Analiz Metodu 89
4. TARTIŞMA ve DEĞERLENDİRMELER 94
4.1. Fotokatalitik Oksidasyona Etki Eden Parametreler 94
4.1.1. Boyar Madde Kullanılarak Yarı İletken Katalizör Plakalar ve Lamba Dalga Boyunun İncelenmesi 94
4.1.2. 2,4-D Kullanılarak Yarı İletken Katalizör Plakalar ve Lamba Dalga Boyunun İncelenmesi 97
4.1.3. Enrofloksasin Kullanılarak Yarı İletken Katalizör Plakalar ve Lamba Dalga Boyunun İncelenmesi 99
4.1.4. Farklı Plakalar İle Lamba Tipinin Karşılaştırılması 101
4.1.4.1. UVA Işığının Etkisi 101
4.1.4.2. UVC Işığının Etkisi 103
4.1.5. Farklı Organik Kimyasalların Saf ZnO Plakalara Göre Verimlerinin Karşılaştırılması 105
4.2. Fotokatalitik Oksidasyonda Yarı İletken Katalizör Plakaların Yeniden Kullanım Verimi 107
4.3. Fotokatalitik Proses Giderimi Sırasında Oluşan Yan Ürünlerin İzlenmesi 107
4.3.1. Pestisit Gideriminde Oluşan Yan Ürünlerin İzlenmesi 107
4.3.2. Antibiyotik Gideriminde Oluşan Yan Ürünlerin İzlenmesi 108
4.4. Farklı Organik Kimyasal Çözeltilerin Giderim Verimlerinin 1. Dereceden Kinetik Hız Verilerine Göre Karşılaştırılması 109
4.4.1. Farklı Organik Kimyasal Çözeltilerin Saf ZnO Plakalara Göre Kinetik Hız Verilerinin Karşılaştırılması 109

4.4.2. Farklı Organik Kimyasal Çözeltilerin ZnO-TiO_2 Kompozit Plakalara Göre Kinetik Hız Verilerinin Karşılaştırılması 111
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR 114
5.1. Öneriler 116

KAYNAKLAR 117
ÖZGEÇMİŞ 130

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar	**Açıklamalar**
%	: Yüzde
λ	: Dalga boyu
μm	: Mikron metre
°C	: Santigrat derece
Ca^{+}	: Kalsiyum iyonu
COOH-	: Karboksilik asit
CO_2	: Karbondioksit
CO_3^{2-}	: Karbonat
$C_2O_4^{\bullet-}$	: Oksalat
CdS	: Kadmiyum sülfür
CeO_2	: Seryum dioksit (Cerium dioxide)
Ce-Ti-lap (tur)	: CeO_2 tarafından TiO_2 ile modifiye sütunlu Laponit
CH_3CN	: Asetonitril
CH_3COOH	: Asetik asit
CH_4OH	: Methanol
Fe^{+2}	: +2 Yüklü demir iyonu
Fe^{+3}	: +3 Yüklü demir iyonu
$Fe(OH)^{+2}$	: Demir (II) hidroksit
Fe_2O_3	: Demir-3 oksit
eV	: Elektron volt
et	: Elektron transferi
HCl	: Hidroklorik asit
HCO_3^{-}	: Bikarbonat
H_2O	: Su
H_2O_2	: Hidrojen peroksit
$HO_2^{\cdot}$	: Hidroperoksil
$HOO^{\bullet}$	: Hidroperoksi radikali
In_2O_3	: İndiyum trioksit (Indium(III) oxide)
ln	: Logaritma

Mn^{+2}	: Mangan iyonu
MoO_3	: Molibden trioksit (Molybdenum trioxide)
MPa	: Mega paskal
MoS_2	: Molibden disülfür (Molybdenum disulfide)
mW	: Miliwatt
Na^+	: Sodyum iyonu
NH_4	: Amonyum
nm	: Nanometre
O_2	: Oksijen
O_3	: Ozon
OH•	: Hidroksil radikali
SiC	: Silisyum karbür (Silicon carbide)
$SrTiO_3$	: Stransiyum titanyum oksit (Strontium titanium oxide)
SO_3H-	: Sülfonik asit
TiO_2	: Titanyum dioksit
TiO_6	: Oktahedra şeklindeki titanyum oksit düzeni
V_2O_5	: Vanadyum pentaoksit (Divanadium pentoxide)
W	: Watt
WO_3	: Tungsten oksit (tungsten trioxide)
AOP	: Advanced Oxidation Proceses (İleri Oksidasyon Prosesleri)
BAT	: Best Available Technique (Mevcut En İyi Teknik)
BET	: Brumauer-Emmett-Teller
BHC	: Benzen Hekza Klorür
BREF	: MET Referans Dökümanı
C.I.	: Colour Index (Renk İndisi)
CB	: İletkenlik Bandı
Co	: Başlangıç konsantrasyonu
Ct	: t zamanındaki konsantrasyonu
DDE	: Dikloro Difenildikloro Etilen
DDT	: Dikloro Difenil Trikloroethan
dk	: Dakika
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
Ebg	: Band Delik Enerjisi

EDS	: Enerji Dağılımlı X-ray Spektrometresi
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
FAO	: Food and Agriculture Organization (Gıda ve Tarım Örgütü)
FT-IR	: Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi
GABA	: Gamma-Aminobütirik Asit
GYTE	: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
HPLC	: Yüksek Basınçlı Sıvı Kromotografisi
IC	: Indigo Carmine
IPPC	: Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrolü
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
İB	: İletim Bandı
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı (COD)
L–H	: Langmuir–Hinshelwood
MB	: Metilen Mavisi (Methylene Blue)
MBK	: Minimum Bakterisid Konsantrasyonu
MİK	: Minimum İnhibitör Konsantrasyonu
MO	: Metil turuncu (Methyl Orange)
OA	: Oleik Asit
pH	: Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu
pKa	: Asitlik sabit
ppb	: Milyarda bir (parts per billion)
PVdF	: Poli Vinylindene Florür
RGV	: Renk Giderim Verimi
RNA	: Ribo Nükleik Asit
RPM	: Revolution Per Minute (Dakikadaki devir sayısı)
RR180	: Remazol Brilliant Red F3B (C.I.Reactive Red 180)
RSM	: Yüzey Yanıt Yöntemi
SC	: Yarı İletken
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
sn	: Saniye
TOK	: Toplam Organik Karbon (TOC)

UV	: Ultraviyole (Mor ve Ötesi Işık)
UVA	: 315-400 nm Dalga boyundaki Işın
UVB	: 280-315 nm Dalga Boyundaki Işın
UVC	: 100-280 nm Dalga Boyundaki Işın
UV-Vis	: UV-Absorpsiyon Spektrumu
VB	: Değerlik Bandı (Valans Bandı)
VIS	: Görünür Spektrofotometre
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
XRD	: X-Işını Difraksiyonu (difraktometre)
2,4- D	: 2,4- Diklorofenoksiasetik asit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	İleri oksidasyon süreçlerinin etkileşimlere göre sınıflandırılması.	9
2.2:	Yarı iletkenin ışınlanmasıyla gerçekleşen tepkimeler.	17
2.3:	Yarı iletken parçacıkta hidroksil radikalinin oluşum mekanizması.	18
2.4:	TiO_2 ve ZnO için dalga boyuna bağlı olarak abzorbans değerleri.	22
2.5:	TiO_2 yapıları: a) anataz, b) rutil, c) brokit, Sarı: Titanyum, Beyaz: Oksijen.	24
2.6:	Çinko Oksit (ZnO) kristal yapısı (Wurtzite). Gri renkli atomlar çinko, sarı renkliler oksijendir.	26
2.7:	Boyar maddelerin gruplandırılması.	35
2.8:	Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı.	40
2.9:	Örnek reaktif boya molekülü.	41
2.10:	Azo grubuna ait farklı tiplerde reaktif boyar madde yapıları.	42
2.11:	Kromofor yapılarında antrokinon grubu bulunduran reaktif boyar madde örneği.	43
2.12:	Kromoforlarında fitalosiyanin grubu bulunduran reaktif boyar madde örneği.	43
2.13:	Kromofor yapılarında metal-kompleks azo grubu bulunduran reaktif boyar madde örneği.	43
2.14:	Monofonksiyonel ve bifonksiyonel reaktif boyarmadde yapılarına ait birer örnek.	44
2.15:	Pestisit gruplarına göre Türkiye'de tarım ilacı kullanımı.	47
2.16:	Pestisit gruplarına göre dünyada tarım ilacı kullanımı.	47
2.17:	2,4-D'nin yapısal formülü ve üç boyutlu görünüşü.	62
2.18:	2,4-D'nin parçalanma yolları.	65
2.19:	Tıbbi ilaçların kaynakları ve çevresel etkileri.	70
2.20:	Enrofloksasinin kimyasal yapısı.	77
3.1:	Fotokatalitik reaktör tasarımı.	81
3.2:	UVA ve UVC lambalarının UV Light Meter ile ölçülen ışık şiddetlerine göre lamba sayısı-ışık şiddeti kalibrasyon grafikleri.	83

3.3: Remazol Brilliant Red F3B için dalga boyu – absorbans eğrisi. 90
3.4: Remazol Brilliant Red F3B için absorbans – boya konsantrasyon kalibrasyon grafiği. 90
3.5: 2,4-D standardının farklı konsantrasyondaki (2mg/L- siyah renk, 10 mg/L - pembe renk, 20 mg/L - mavi renk, 35 mg/L - bordo renk, 50 mg/L - yeşil renk grafik) HPLC kromotogramları. 91
3.6: Enrofloksasin standardının farklı konsantrasyondaki (2 mg/L - siyah renk, 10 mg/L - pembe renk, 20 mg/L - mavi renk, 35 mg/L – bordo renk, 50 mg/L - yeşil renk grafik) HPLC kromotogramları. 91
3.7: 2,4-D için HPLC de belirlenen pik alanı – konsantrasyon kalibrasyon grafiği. 92
3.8: Enrofloksasin için HPLC de belirlenen pik alanı – konsantrasyon kalibrasyon grafiği. 93
4.1: RR180 çözeltisinin UVA dalga boylarında tekrarlanan renk giderim verimleri a) Saf ZnO, b) ZnO -TiO_2 (%50-50) kompozit plakalar (500 mL, 50 mg/L RR180). 95
4.2: RR180 çözeltisinin fotoliz etkisi. 96
4.3: 2,4-D çözeltisinin UVA ve UVC dalga boylarında giderim verimleri a) Saf ZnO, b) ZnO - TiO_2 (%50-50) kompozit plakalar (500 mL, 50 mg/L 2,4-D). 98
4.4: Enrofloksasin çözeltisinin UVA ve UVC dalga boylarında giderim verimleri a) Saf ZnO, b) ZnO-TiO_2 (%50-50) kompozit plakalar (500 mL, 50 mg/L Enrofloksasin). 100
4.5: Saf ZnO ve ZnO-TiO_2(%50-50) kompozit plakaların UVA ışığı altında giderim verimlerinin karşılaştırılması a) RR180, b) 2,4-D ve c) Enrofloksasin çözeltisi (500 mL, 50 mg/L). 102
4.6: Saf ZnO ve ZnO-TiO_2(%50-50) kompozit plakaların UVC ışığı altında giderim verimlerinin karşılaştırılması a) RR180, b) 2,4-D ve c) Enrofloksasin çözeltisi (500 mL, 50 mg/L). 104
4.7: Saf ZnO plakaların farklı organik kimyasallar kullanılarak verimlerinin karşılaştırılması a) UVA lambalar, b) UVC lambalar (500 mL, 50 mg/L RR180, 2,4-D ve Enrofloksasin çözeltisi). 106

4.8: 2,4-Diklorofenoksiasetik-asit'in optimum şartlardaki fotokatalitik oksidasyonundaki HPLC pikleri (Saf ZnO, UVA lambalar, 500 mL, 50 mg/L çözelti) (0. dk - siyah renk, 30. dk – pembe renk, 60. dk - mavi renk, 90. dk - bordo renk, 120. dk - yeşil renk grafik). 108
4.9: Enrofloksasin'in optimum şartlardaki fotokatalitik oksidasyonun HPLC pikleri (Saf ZnO, UVA lambalar, 500 mL, 50 mg/L çözelti) (0.dk - siyah renk, 30. dk - pembe renk, 60. dk - mavi renk, 90. dk – bordo renk, 120. dk - yeşil renk grafik). 109
4.10: Saf ZnO plakaların, UVA-UVC dalga boylarında, farklı organik kimyasalların bozunma süreçlerinin 1.derece kinetik hız verimleri a) UVA lambalar, b) UVC lambalar. 110
4.11: ZnO-TiO_2 kompozit plakaların, UVA-UVC dalga boylarında, farklı organik kimyasalların bozunma süreçlerinin 1.derece kinetik hız verimleri a) UVA lambalar, b) UVC lambalar. 112

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	İleri oksidasyon prosesleri.	6
2.2:	Bazı temel yarı iletkenlerin bant aralığı enerjileri ile kullanıldıkları fotokatalitik giderim ortamlarına ilişkin bazı örnekler.	21
2.3:	Remazol reaktif tekstil boyalarının özellikleri.	37
2.4:	Yaygın olarak kullanılan bazı remazol reaktif tekstil boyaları.	39
2.5:	Pestisitlerin önemli sınıfları.	46
2.6:	Türkiye'de pestisit tüketim miktarları (kg/lt).	46
2.7:	Pestisitlerin farklı ortamlarda dağılım yüzdesi.	51
2.8:	Pestisitlerin toprakta kalıcılık durumları.	53
2.9:	Pestisitlerin su ortamına taşınma yolları.	55
2.10:	Bazı pestisitlerin içme suyundaki tolerans miktarı.	56
2.11:	Pestisitlerin toksik değerlerine göre ana sınıflandırması.	59
2.12:	Toprakta bulunan-tespit edilen antibiyotikler.	72
2.13:	Suda bulunan antibiyotikler.	76
3.1:	Yeryüzü dışında var olan güneş ışığı bağıl spektral dağılımı (E_{ex}) için fotokimyasal olarak 400 nm dalga boyu altında geçerli dalga boyu aralığı.	82
3.2:	RR180'nin özellikleri.	85
3.3:	2,4-D'nin özellikleri.	86
3.4:	Enrofloksasin'in özellikleri.	87
4.1:	Saf ZnO plakaların kinetiği.	111
4.2:	ZnO-TiO_2 kompozit plakaların kinetiği.	113

1.GİRİŞ

Dünya nüfusundaki artış, nüfusta yoğunlaşmaya neden olmuştur. Öte yandan, hızla gelişen teknoloji, günlük yaşamı büyük ölçüde etkileyerek tüketimin artmasına yol açmıştır. Sanayileşme, yerleşim alanlarının hızla gelişmesine sebep olmaktadır. Üretim ve tüketimin yoğun olduğu sanayiden, kurumlardan ve konutlardan kaynaklanan atıkların oluşması ise kaçınılmazdır. Yeni teknolojiler; toplumsal ve bireysel yaşama kazandırdığı üstünlüklere rağmen, eko sistem açısından büyük sorunları da beraberinde getirmektedir. Atıkların niteliği ve oranı gittikçe tehlikeli bir boyuta ulaşmaktadır. Bu da küresel anlamda çevre kirliliğinin artmasına neden olmaktadır.

Günümüzde, su ve atık sularda bulunan toksik maddeler ve bu maddelerin sulardan giderimi önemli bir sorun oluşturmaktadır. Halen kullanımda olan geleneksel arıtım yöntemleri bu tip kirleticilerin gideriminde çoğu kez yetersiz kalmakta, ileri arıtım yöntemlerinin kullanılması durumunda ise çok düşük kirletici seviyelerinde istenen verim alınamamakta ya da proses çok masraflı olmaktadır. Bunun yanı sıra, birçok ileri arıtma prosesi arıtımda etkili olmasına rağmen, kirleticileri yalnızca bir ortamdan diğerine transfer etmekte ya da bertaraf edilmesi gereken atık meydana getirmektedir (örn. adsorpsiyon, iyon değişimi). Biyolojik bozunma prosesi, organik atıkların arıtılmasında en çok kullanılan yöntem olmakla birlikte, birçok toksik karışımın mikroorganizmalara karşı öldürücü olması, bazı kimyasal maddelerin biyolojik olarak bozunması sonucunda ise daha toksik ürünlerin meydana gelebilmesi nedeniyle yöntemin uygulanabilirliği sınırlıdır. Bundan dolayı, son yıllarda toksik maddelerin zararsız bileşenlere dönüşümünün sağlandığı prosesler ile ilgili araştırılmalar sürdürülmektedir.

Son zamanlarda, toksik organik kirleticilerin giderimi için ileri oksidasyon yöntemlerinin kullanımı büyük ilgi uyandırmaktadır. İleri oksidasyon yöntemleri, verimli olmaları, seçici olmamaları ve geniş kullanıma sahip olmaları nedeniyle, ümit verici bir yöntem olarak görünmektedirler. Bu proseste, toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı organik maddelerin zararsız formlara dönüşmesi yoluyla giderilmesi sağlanmaktadır. Prosesin birçok organik kirleticinin (klorlu organikler, deterjanlar, pestisitler, boyalar, fenoller vb) gideriminde etkili olduğu tespit

edilmiştir. Bunun yanı sıra, ileri oksidasyon yöntemleri bazı metallerin gideriminde (örn. siyanür) de denenmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır.

Tekstil endüstrisi kaynaklı boyar kirleticiler, önemli bir çevre kirliliği kaynağıdır. Boyama ve son işlemler esnasında boyanın %1-15'inin kaybolduğu ve atık su akımına bırakıldığı tahmin edilmektedir. Bu renkli atıksuların alıcı ortamlara deşarjı, estetik bozunmanın yanısıra içerikleri ve karakterleri gereği de çevreyi tehdit etmektedirler. Mevcut 10.000 farklı boya ve pigment arasında azo boyalar, sağladığı çeşitli avantajlar nedeniyle endüstride kullanılan tekstil boyalarının %50'sini oluşturmaktadır. Bu boyaların bazıları toksik, büyük moleküllü organik yapılarından ötürü biyolojik olarak kendiliğinden parçalanamayan boyalardır, bu nedenle geleneksel fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemlerinin tek ya da bir arada kullanılması ile istenilen düzeyde giderilemezler. Adsorpsiyon, membran işlemleri, biyodegradasyon, ağartma, kimyasal oksidasyon gibi yöntemler atığı bir formdan bir diğer forma dönüştürerek başka atıklar meydana getirmekte, bu atıklar su ve besin çevrimine girmeye devam etmekte ve sorunu ortadan kaldırmamaktadır. Son yıllarda bu ihtiyacı gidermeye yönelik ileri oksidasyon prosesleri ile ilgili çeşitli bilimsel çalışmalar yapılmaktadır. Bu prosesler arasında yer alan "Fotokatalitik Oksidasyon Tekniği" kirletici maddeleri parçalayarak zararsız son ürünlere dönüştürmesi açısından renkli tekstil atıksularının istenen düzeyde arıtılmasında ve istenen karaktere dönüştürülmesinde en uygun yöntemlerden biri olarak öne çıkmaktadır. Ülkemizde de tekstil endüstrisi tarafından uyarlanması zorunlu olan IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control = Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrolü) direktifi ve Su Çerçeve Direktifine referans olan BREF (MET referans dökümanı) dökümanında İleri Oksidasyon Prosesleri, En İyi Mevcut Yöntem (BAT = Best Available Technique) olarak tariflenmiştir [IPPC, 2003].

Dünya nüfusunun hızla artmasıyla birlikte tarım ürünlerine duyulan ihtiyaç da artmakta; fakat tarım arazileri amaç dışı kullanımlarla (yazlıklar, fabrikalar, otoyollar, yerleşimler v.b.) sürekli olarak azalmaktadır [Web 3, 2013]. Tarım ürünlerinin verimli bir şekilde üretilmesi de her geçen gün çok daha önemli bir hale gelmektedir. Verimliliği etkileyen temel faktörlerden biri, ürünlerin ortaya çıkması ve gelişmesini engelleyen çeşitli bitki, hayvan ya da mikroorganizmalardır. Bu zararlıların önlenmesi için farklı yöntemler kullanılmaktadır ve en çok kullanılanı kimyasal yöntemdir [Delen vd., 2005].

Doğada insan, bitki ya da hayvanlara zarar veren varlıkların etkilerini önleme, yok etme, azaltma ya da bu varlıkları geri püskürtme amacıyla kullanılan kimyasal madde veya madde karışımlarına "pestisit" adı verilmektedir [Web 2, 2013]. Pestisitlerin zararlı organizmalara karşı yüksek etkinliğe sahip olmaları, hızlı sonuç vermeleri, ürünü toksin salgılayan organizmalardan da koruyabilmeleri ve bilinçli ve kontrollü kullanıldıklarında ekonomik olmaları yaygın bir şekilde kullanılmalarına neden olmaktadır [Delen vd., 2005].

Türkiye'de pestisit tüketiminde sırasıyla en fazla fungisit (%45), herbisit (%18) ve insektisit (%15)'ler de yer almaktadır. Türkiye'de birim alana kullanılan ilaç miktarı gelişmiş ülkelere göre çok düşük düzeyde kalmaktadır. Türkiye'de ilaç kullanımı daha çok polikültür tarımın yapıldığı Akdeniz ve Ege bölgelerinde yoğunlaşmaktadır. Entansif tarım yapılan bu bölgelerde pestisit kullanımının ülke ortalamasının çok üzerinde olduğu ve bu bölgelerde tüketimin gelişmiş ülkeler düzeyine ulaştığı söylenebilir [Canik ve Yüksel, 2012]

Endüstriyel atıksular, kanalizasyon suları, su yüzeyine doğrudan pestisit uygulamaları, artık kimyasalların kazayla yüzey sularına karışması veya bilerek boşaltılması gibi etkiler alıcı sulardaki pestisit derişimlerinin önemli ölçüde artmasına neden olmaktadır [Balkaya, 1998]. Çevreye yayılan bu pestisitler, su, bitki, hayvan ya da farklı organizmalarda birikerek besin zincirinin en üstünde olan insana yüksek dozlarda geçebilir [Web 2, 2013]. Sudaki pestisit kalıntıları, bozunma veya dönüşüm ürünlerinin canlılara olumsuz etkilerinin bilinmesi ise, pestisitlere olan ilginin gün geçtikçe artmasına neden olmakta, alıcı sulara deşarj edilen atıksulardan giderilmelerini, bu amaçla değişik teknolojilerin uygulanmasını ve geliştirilmesini zorunlu hale getirmektedir [Balkaya ve Bayraklı, 2000]. UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunumu yani fotokatalitik bozunma son yıllarda pek çok organik kirleticide olduğu gibi pestisit gideriminde de ümit verici bir yöntem olarak görünmektedir [Balkaya, 1998].

Antibiyotikler, antibakteriyel ilaçlar, ağrı kesiciler ve ateş düşürücü ilaçlar, betablokerler, kolesterol ilaçları, sitostatik ilaçlar, sentetik steroidler v.b. çeşitli araştırmalarla ekosistemde tespit edilen ilaçlardır. İlaç sektörü, son 40 yılda hızla gelişme gösteren bir endüstri koludur. Ancak, ilaçların üretildiği veya tüketildiği alanlarda oluşan ilaç kaynaklı atıklar, özellikle gelişmekte olan ülkelerde, atık yönetiminde hak ettiği önemi kazanmamıştır. Hastaneler, poliklinikler, laboratuarlar, veteriner klinikleri ve diğer sağlık birimleri, ilaç kaynaklı atıkların yönetimi ile ilgili

birimler oluşturarak bu konuyu özenle ele almalıdır [Ruhoy and Daughton, 2008], [Duong et al., 2008].

İlaçların, ilaç üretim aşamasında kullanılan veya sentezlerde yan ürün olarak elde edilen birtakım kimyasalların atık olarak çevreye geçtiklerinde ortaya çıkabilecek olası zararlı etkilerinin değerlendirilmesi, bu maddelerin yerüstü ve yeraltı su kaynaklarına geçen miktarlarının izlenmesi yakın gelecekte ciddi problemlerin önlenmesi açısından önem verilmesi gereken bir konudur [Larsson et al., 2007]. Zira; kullanılmayan veya raf ömrü dolmuş ilaçlar çöp kutusuna ya da tuvaletlere dökülerek [Seehusen and Edwards, 2006]; topikal kullanılan ilaçlar banyo yapılırken yıkama suyuna karışarak; oral alınmış ilaçların bir kısmı ise, bağırsaklardan emilmeden; emilen ilaçların kendileri veya metabolitleri de idrar ya da feçes ile kanalizasyon suyuna karışarak ekosistem açısından tehlikeli bir bulaşan halini alır. Diğer atıklar gibi ilaç kaynaklı atıkların yönetimi hususu da, bu konuda farkındalık yaratılmamış olması, bu konuda yetişmiş elemanın olmayışı ve finansal kaynakların yetersizliği nedeniyle sorun teşkil etmektedir. Bu tip atıkların toplanması ve imhası, hem halk sağlığı, hem de çevre üzerine doğrudan etkileri nedeniyle önemlidir [Ekedahl, 2006].

Literatürde yer alan bazı araştırmalarla antibiyotiklerin atıksu arıtma sistemlerinde ve çevrede biyolojik olarak giderilemediği saptanmıştır [Ternes, 1998], [Kümmerer et al., 2000], [Heberer, 2002]. Bu nedenle çevrede önemli problemlere yol açan antibiyotik kirliliğinin giderimi için alternatif arıtım yöntemlerinin geliştirilmesi son yıllarda önem kazanmıştır. İleri oksidasyon proseslerinin antibiyotiklerin arıtımında etkili olduğu bulunmuştur [Alaton vd., 2004], [Zwiener and Frimmel, 2000].

Sonuç olarak; sanayide çeşitli sektörlerde kullanılmaları sonucu gerek çevre, gerekse de insanlar üzerinde çeşitli yan etkilere sebep olan tüm bu toksik kimyasal kalıntılarının, doğru yöntemlerle giderilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu sebeple yapılan çalışmada; tekstil sektöründe yaygın olarak kullanılan boyar maddelerin, tarım sektöründe kullanılan pestisitlerin ve veterinerlik hekimliğinde tedavi amaçlı kullanılan antibiyotiklerin fotokatalitik proseslerle arıtımında saf ZnO ve ZnO/TiO_2 yarı iletken kompozit plakaların ve UVA-UVC dalga boyu kullanımının, giderim verimlerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2.KURAMSAL TEMELLER

2.1.İleri Oksidasyon Prosesleri

Doğal çevre şartlarında bozunmadan kalabilen toksik organik maddelerin bir takım kimyasal işlemlerden geçirilerek arıtılabilir atık haline dönüştürülmesini sağlamak ve aynı zamanda ekolojik dengenin zarar görmesini engellemek adına özellikle tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuların artımında yaklaşık 20 yıldır etkin rol oynayan İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) arıtmada oldukça agresif ve reaktif bir yapıya sahip olduğu bilinen, sulu ortamda reaksiyona girdiği organik ve inorganik maddelere karşı güçlü bir oksidan olan [Legrini et al., 1993] hidroksil radikallerinin (OH•) üretilmesi prensibine dayalıdır. Diğer bir ifade ile suda bulunan kirleticileri gidermek amacıyla kullanılan çeşitli yükseltgenme yöntemlerinin genel adıdır. Genel olarak amacı; kirletici maddeyi gidermek ve oksidasyon yan ürünlerinin de tehlikesiz ve kendiliğinden parçalanabilir formlara dönüştürmektir [Andreozzi et al., 1999].

Temiz bir çevre için verilen uğraşlarda her geçen gün daha avantajlı ve ekonomik arıtma yöntemleri aranmaktadır. Şimdiye kadar biyolojik, fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Biyolojik yöntemler her ne kadar ekonomik ve basit olsa da, boyaların hali hazırdaki renklerini koruma amacıyla gün ışığı, su ve oksitlendirici pek çok doğal dış etkene karşı dirençli olarak yapılandırılmaları dolayısıyla oldukça pasif kalmaktadır [Stolz, 2001]. Sadece son zamanlarda geliştirilen bazı mikroorganizmalar reaktif azo boyaları parçalayabilse de, aslında düşük tepkime hızı nedeniyle oldukça etkisiz görünmektedir [Ali vd., 2010], [Rajaguru et al., 2000]. Fiziksel yöntemler ise bilinen filtrasyon yöntemleridir. Ancak bu yöntemler nihayetinde temizlenen atığı çamurumsu bir yapı haline getirir ve bu nedenle ilave bir filtreleme işlemi daha gerektirir. Son zamanlarda denenen zeolit veya benzeri bir yapı üzerine demir yüklemesi yapılması [Neamtu et al., 2004], oluşan yapının da temizlenmesi için ilave bir filtreleme süreci gerektirmektedir. Bu süreçler her ne kadar etkili gibi görünse de aslında bu nedenlerle oldukça zahmetli ve pahalıdır. Kimyasal süreçler ise genelde klorlama, ozon etkisi ve potasyum permanganat ile ilgilidir. Klorlama süreci beraberinde çok daha zehirli olan klorlu bir

atık bıraktığından tercih edilmesi sakıncalı bir yöntemdir. Ozon ise aslında çok etkili bir renk giderim metodudur [Chu and Ma, 2000]. Ancak çok seçicidir ve nadiren kinetiği yavaş bozunma tepkimelerine yol açarak karbondioksit (CO_2) ve su (H_2O) oluşturur. Potasyum permanganat ise çok basit ama uygulaması oldukça pahalı bir yöntemdir. Süreç maliyeti, bozunum tepkimeleri sonucu mangan oksit oluşması ve bunun ilave bir yöntemle giderilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenlerden ötürü ileri oksidasyon süreçleri geliştirilmiş ve değişken şartlar altında çalışabilmiştir [Munter, 2001]:

i) Değişen sıcaklık aralığında (200-300°C) ve değişken basınç (1-20MPa) altında oksidasyon.
ii) Ozon, H_2O_2 ve/veya hidroksil radikali ($OH^{\bullet}$) üretebilen fotonlar gibi yüksek enerjili ortamlar.

İleri oksidasyon proseslerine örnek olarak; ıslak hava oksidasyonu, süper kritik su oksidasyonu, elektrokimyasal oksidasyon, H_2O_2 ile oksidasyon, O_3 ile oksidasyon, Fenton ve Fenton-benzeri reaksiyonu, UV ışını ile oksidasyon, UV ışınının birlikte kullanımıyla oksidasyon verilebilir [Irmak, 2000]. İleri oksidasyon prosesleri Tablo 2.1'de gösterilmektedir [Parsons, 2004].

Tablo 2.1: İleri oksidasyon prosesleri.

Oksidasyon Prosesleri	**Açıklamalar**
H_2O_2/Fe^{+2}	Fenton
H_2O_2/Fe^{+3}	Fenton-benzeri
H_2O_2/UV, UV/ H_2O_2/Fe^{+2}	Foto- Fenton
UV/ H_2O_2/Fe^{+3}	Foto-Fenton-benzeri
H_2O_2/Fe^{+3}-oksalat	
Mn^{+2}/Oksalik Asit/Ozon	
TiO_2/hv/O_2	Fotokataliz
O_3/ H_2O_2	
O_3/UV	

İleri oksidasyon prosesleri tekstil atıksularında özellikle renk, KOİ ve TOK gideriminde kullanılmıştır. Kullanılan proseslerden bazıları; Fenton (H_2O_2/Fe^{+2}), Fenton-benzeri (H_2O_2/Fe^{+3}), Foto-Fenton (UV/H_2O_2/Fe^{+2}), ile fotokatalitik oksidasyon prosesleri uygulamalarıdır [Lin and Lai, 2000], [Chen et al., 2003].

İleri oksidasyon proseslerin diğer başlıca uygulama alanları; içme suyu arıtımı (dezenfeksiyon), endüstriyel atıksu arıtımı (kısmi oksidasyon), biyolojik olarak ayrışmayan/zor ayrışan bileşiklerin oksidasyonu, toksik kirleticilerin arıtımı, atık suyun yeniden kullanımı için ileri arıtma, proses suyu arıtımı, aktif çamur minimizasyonu, kimyasal/biyokimyasal üretim prosesleri ve ultra saflıkta su üretimi sayılabilir [Parsons, 2004].

İleri oksidasyon proseslerinden biri olan fotokatalitik oksidasyon prosesi; doğal güneş ışığından ya da bir UV lambasından sağlanan UV ışınları ile oksijen ve fotokatalizörden oluşan sistemin kimyasal reaksiyon sonucunda organik/inorganiklerin parçalanıp yok edilmesi işlemidir.

Organik maddenin oksidasyonu için Fe^{+2} /H_2O_2 (fenton reaktanı) ve Fe^{+3} /H_2O_2 (Fenton–benzeri reaktan) proseslerinden yararlanabileceği ispatlanmıştır. Ancak Fe^{+3}'ün H_2O_2'ye karşı reaksiyon ilgisinin düşük olması, organik maddenin ilk bozunma hızının, Fe^{+2} /H_2O_2'ye göre çok yavaş olmasına sebep olmaktadır. Bunun sonucunda ışıksız ve sudan başka kompleks oluşturan ligandların bulunmadığı ortamda H_2O_2 ayrışması sonucu $HO_2^{\cdot}$ (hidroperoksil) ve $OH^{\cdot}$ radikalleri oluşmaktadır [Parsons, 2004].

$$Fe^{+3} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+2} + HO_2^{\cdot} + H^+ \qquad (2.1)$$

$$k = 0.002\ M^{-1}\ s^{-1}$$

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + OH^- + OH^{\cdot} \qquad (2.2)$$

$$k = 76\ M^{-1}\ s^{-1}$$

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 mineralizasyon gerçekleştirilir. Bununla birlikte H_2O_2 ve UV'nin birlikte kullanıldığı sistemlerle organik maddenin kısmi oksidasyonu sağlanabilir. Ancak toksik ara ürünler oluşmadıkça, etkili bir arıtma için organik maddenin tam mineralisazyonu yerine kısmi oksidasyonu yeterlidir [Ana et al., 2004].

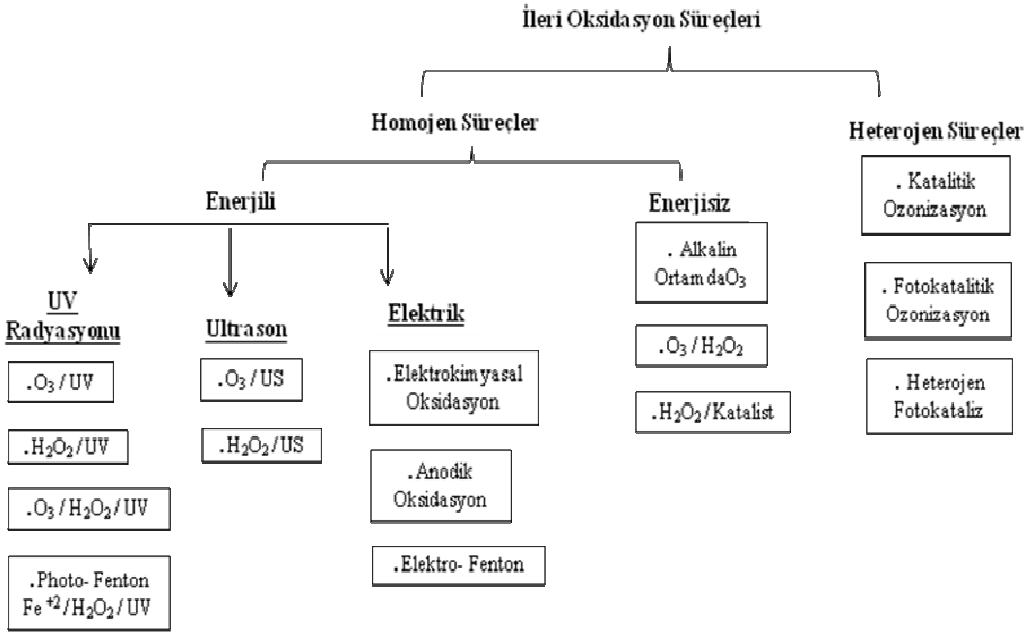
Işıklı ortamda gerçekleşen Fenton reaksiyonları Foto-Fenton reaksiyonları olarak ifade edilir. Fe^{+2} /H_2O_2 + UV (Foto-Fenton) ve Fe^{+3} /H_2O_2 + UV (Foto-Fenton benzeri) reaktanları ile organik kirleticilerin bozunma hızı ve mineralisazyonu

önemli derecede arttırılabilir. UV ışığının proses verimini önemli derecede etkilediği bilinmektedir [Antonio et al., 2004]. Bunun en önemli sebeplerinden biri de UV ışığının etkisiyle (2.3) no'lu reaksiyonda görüldüğü gibi daha fazla $OH^{\cdot}$ radikallerinin oluşması, fotokimyasal olarak Fe^{+2}'ye indirgenen ve fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{+3}'ye yükseltgenen demir iyonlarının geri çevrimi nedeniyle daha az Fe^{+2} / Fe^{+3} iyonuna ihtiyaç duyulmasıdır [MingCuhn et al., 2004].

$$Fe(OH)^{+2} + h\upsilon \rightarrow (Fe(OH)^{+2})^{*} + OH^{\cdot} \qquad (2.3)$$

İleri oksidasyon yöntemleri, verimli olmaları, seçici olmamaları, geniş kullanım alanına sahip olmaları, kirleticilerin yüksek hızda oksidasyonu ve su kalitesindeki salınımlara karşı esnek olması gibi avantajlara sahiptir. Aynı zamanda mikro kirlilik içeren çözeltide; su gazlarının içindeki iz kirleticilere dahi başlangıç noktasında maddelere tesir edebilmektedir. Ancak; yüksek enerji ihtiyacının ve yüksek işletme maliyetinin olması, reaktif kimyasal maddelerin (H_2O_2, ozon) kullanılmasından dolayı özel güvenlik gereksinimi gibi durumlar sistemin dezavantajları olarak sayılmaktadır [Herrmann, 1999].

Değişken koşullardan bağımsız olarak, ileri oksidasyon sürecinde (Advanced Oxidation Process = AOP) aktif hidroksil radikali oluşur ve oluşan bu radikaller bilinen (-1) yüklü hidroksit yapısının yüksüz halidir. Yapısında bir elektronu eksik olduğundan ötürü kararsızdır ve kararlı duruma geçmek için tepkimeye girdiği yapıdan bir elektron almak ister ki, bu da yapının bozunmasına yol açar [Adams et al., 1965]. Hidroksil radikali ($^{\bullet}OH$) genellikle O_3 [Wert et al., 2007], UV/H_2O_2 [Mamane et al., 2007] ve TiO_2 [Hirakawa et al., 2007] ile oluşur ve bağlandığı bir yapıda yük dengesini korumak ister ki, bu da genelde yapının bozunmasına yol açar. Özellikle O_3/H_2O_2, O_3/UV, H_2O_2/UV etkileşimleri tekstildeki atık suların oksitlenmesinde oldukça aktiflerdir [AlKdasi et al., 2004]. İleri oksidasyon süreçleri özetlenecek olursa etkileşimlere bağlı olarak iki dalda, homojen ve heterojen süreçler olarak, özetlenebilir (Şekil 2.1) [Poyatos et al., 2010].



Şekil 2.1: İleri oksidasyon süreçlerinin etkileşimlere göre sınıflandırılması.

Homojen süreçler genellikle mor ve ötesi (UV) ışınım emen bileşiklerin parçalanmasında kullanılırlar. Bileşiklerin emilim tarzına bağlı olarak bozunma süreci maliyetleri değişiklik göstermektedir. Heterojen süreçler ise bir katalizör vasıtasıyla bozunma sürecini ilerletirler. Karşılaştırmak gerekirse, heterojen süreçlerin katalizör kullanımından dolayı, bozunma sürecinin daha hızlı ilerlediği görülmektedir [Kuşvuran vd., 2004], [Wu and Chang, 2006]. Ayrıca kullanım basitliği ve sürecinin kolaylığı nedeniyle oldukça ucuz olan fotokatalitik süreçler, heterojen süreçler arasında oldukça ilgi çekicidir.

2.1.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri; enerji kullanımı ve enerji kullanılmadan olmak üzere iki ana bölümden oluşmaktadır.

2.1.1.1. Fenton Prosesleri

Fenton prosesi biyolojik parçalanabilirliğin artırılması, toksisitenin azaltılması, koku ve renk giderimin de etkili olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem asidik koşullarda $FeSO_4$ ve H_2O_2'nin birbirleriyle reaksiyona girerek kuvvetli bir oksitleyici

olan hidroksil radikallerinin oluşturulması esasına dayanmaktadır [Perkins et al., 1995]. Fenton reaktifi ile OH• radikallerinin üretimi Fe^{2+} tuzlarına H_2O_2'nin eklenmesiyle meydana gelir [Bauer et al., 1999].

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH\bullet \qquad (2.4)$$

Fenton prosesi, OH• radikallerinin üretildiği çok basit bir yöntemdir. Atık sularda demirin bol olduğu düşünülürse atıksu arıtımı için bu reaktif oldukça cazip bir oksidasyon sistemidir. Toksik olmayan elementin ve hidrojen peroksitin eldesi kolay ve çevre açısından güvenlidir. Sistem davranışı ancak bir reaksiyon zinciri modeli ile bütünüyle açıklanabilir [Parsons, 2004].

$$Fe^{+3} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{+2} + HO_2^{\bullet} + H^+ \qquad (2.5)$$

$$HO\bullet + H_2O_2 \longrightarrow HO_2\bullet + H_2O \qquad (2.6)$$

$$HO\bullet + Fe^{+2} \longrightarrow Fe^{+3} + OH^- \qquad (2.7)$$

$$Fe^{+3} + HO_2\bullet \longrightarrow Fe^{+2} + HO_2\bullet \qquad (2.8)$$

$$Fe^{+2} + HO_2\bullet + H^+ \longrightarrow Fe^{+3} + H_2O_2 \qquad (2.9)$$

$$HO_2\bullet + HO_2\bullet \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (2.10)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + FeOOH^{2+} \qquad (2.11)$$

$$FeOOH^{2+} \longrightarrow HO_2\bullet + Fe^{2+} \qquad (2.12)$$

Hidroksil radikali OH•, organik bileşikle etkileşir ve bileşiği kimyasal olarak parçalar. Fenton prosesi, oksidasyon ve koagülasyon yöntemlerinin bir kombinasyonu olarak düşünülebilir. Reaksiyon boyunca Fe^{3+} iyonu oluşturulur ve bu serbest demir iyonu atıksudaki boya moleküllerini koagüle ederek çöktürür [Akyol vd., 2004].

Fenton proseslerinin en büyük dezavantajı etkin çalışma pH aralığının sınırlı olması ve kullanılan demirli katalizörün çöktürülmesi sonucu oluşan arıtma çamurunun yeniden arıtılması gerekliliği ve buna bağlı olarak arıtım maliyetinin artması gibi nedenlerden dolayı tek başına uygulanmaz [Parsons, 2004].

2.1.1.2. Foto - Fenton Prosesleri

Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, 300 nm'den daha yüksek dalga boyu değerlerinde UV–VIS ışınlamasıyla büyük ölçüde arttırılabilmektedir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, foto-fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Bu şartlarda Fe^{3+} komplekslerinin fotolizi ile Fe^{2+} iyonları yeniden üretilir ve H_2O_2'nin varlığından dolayı fenton reaksiyon zinciri meydana gelir.

$$Fe(OH)^{2+} \xrightarrow{hv} Fe^{2+} + HO\bullet \qquad (2.13)$$

Foto-fenton proseslerine dair laboratuar ölçekli pek çok çalışma yapılmasına rağmen büyük ölçekli endüstriyel uygulamaları hakkındaki veriler çok kısıtlıdır. Fenton proseslerinin etkin pH aralığının dar olması nedeniyle dikkatli pH izlemesi gerektirir ve arıtma çamurunun bertarafı halen problemdir [Bauer et al., 1999].

Foto-Fenton reaksiyon mekanizması demir ve hidrojen peroksitin OH• radikalleri oluşturmak üzere inorganik termal ve fotokimyasal reaksiyon adımlarını ve OH• radikallerinin bozunmasını kapsar.

2.1.1.3. UV/Fe^{3+}– Oksalat/H_2O_2

UV–VIS/Demiroksalat/H_2O_2 sisteminin organik kirletici degradasyon veriminin Foto-fenton proseslerinden daha yüksek olduğu ispatlanmıştır [Bauer et al., 1999].

Bu reaksiyon zinciri aşağıdaki şekilde gerçekleşir:

$$[Fe^{III}(C_2O_4)_3]^{3-} + hv \rightarrow [Fe^{II}(C_2O4)_2]^{2-} + C_2O_4^{\bullet -} \qquad (2.14)$$

$$C_2O_4^{\bullet -} + [Fe^{III}(C_2O_4)_3]^{3-} \rightarrow [Fe^{II}(C_2O_4)_2]^{2-} + C_2O_4^{2-} + 2CO_2 \quad (2.15)$$

$$C_2O_4^{\bullet -} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} + 2CO_2 \quad (2.16)$$

Demiroksalat, Fe^{3+} – polikarboksilat komplekslerinin en eski ve en iyi bilinen örneğidir. Asidik çözelti içinde demiroksalatın ışıması ile karbondioksit ve demir iyonları, serbest Fe^{2+} veya sürekli Fenton reaktifi sağlayan H_2O_2'li bileşik içindeki oksalatlar ile kompleksleşmiş demir iyonlarını üretir. Bu prosesin diğer proseslere göre veriminin yüksek olması şu verilerle açıklanabilir:

- Demiroksalat, UV–VIS ışımasını daha etkili bir şekilde kullanırken geniş dalga boyu (200 – 400 nm) aralığı üzerinde absorbe eder.
- Isıma alanı üzerinde Fe^{2+} oluşumunun kuantum verimi 1.0 – 1.2 iken foto – fenton prosesi ile Fe^{2+}'nin ışıması 313 nm'de 0.14'den 360 nm'de 0.017'ye kadar azalır.
- Verimler arasındaki belirgin fark 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 atıksularda görülmektedir [Daneshvar et al., 2005].

2.1.1.4. Ozon/ H_2O_2 ve Ozon/UV Sistemi

O_3/H_2O_2 ve O_3/UV proseslerinin mekanizmasının kimyasal olarak açıklanabilmesi için sulu alkali çözeltiler içinde ozon davranışının ortaya konması gerekmektedir. Ozonun kararsız kimyasal yapısı ve kısa ömürlü olması test edilmiş ve sulu çözeltideki ozon ayrışmasının OH• radikallerinin oluşumundan dolayı geliştiğini göstermiştir [Hoigné, 1998]. Reaksiyon mekanizmasındaki OH^- iyonu başlatıcı (initiator) rolüne sahiptir [Daneshvar et al., 2005].

$$HO^- + O_3 \longrightarrow O_2 + HO_2^- \quad (2.17)$$

$$HO_2^- + O_3 \longrightarrow HO_2\bullet + O_3\bullet- \quad (2.18)$$

$$HO_2\bullet \rightleftharpoons H + O_2\bullet- \quad (2.19)$$

$$O_2\bullet- + O_3 \longrightarrow O_2 + O_3\bullet- \quad (2.20)$$

$$O_3\bullet- + H^+ \longrightarrow HO_3\bullet \quad (2.21)$$

$$HO_3\bullet \longrightarrow HO\bullet + O_2 \quad (2.22)$$

$$HO\bullet + O_3 \longrightarrow HO_2\bullet + O_2 \quad (2.23)$$

Sulu çözelti içinde ozon ayrışması gerçekleştiği sürece H_2O_2 sarfiyatı vardır. Bu nedenle ozonlu sulu çözeltiye hidrojen peroksit eklenmesiyle reaksiyon dengesi sağa kayarak OH• radikalleri oluşumunu ve dolayısıyla O_3 parçalanma oranını artıracaktır. Ozonun ayrışma mekanizmasında aktif türler konsantrasyonun pH'a kesin olarak bağlı olduğu bileşik baz HO_2^- olduğu için pH'ın etkisi de bellidir. pH artısı ve sulu ozonlu çözeltiye H_2O_2'nin eklenmesi bu şekilde OH• radikalleri üretiminin daha yüksek oranları ile ve radikal zincir ayrışma prosesinde OH• radikallerinin daha yüksek kararlı hal konsantrasyonlarının elde edilmesi ile sonuçlanabilir [Parsons, 2004].

Bu sisteme H_2O_2 dozaj sistemi eklenmesi gerektiğinden bir tek O_3 kullanılmasını kabul eden H_2O_2/O_3 prosesinin kullanılmasının önemli değişiklikler içermeyeceği söylenmelidir [Daneshvar et al., 2005]. Ozonun suda UV ışığıyla fotolizi, OH• oluşturmak üzere UV radyasyonu ya da ozonla reaksiyona giren H_2O_2 oluşturmaktadır [Sağlam, 2008].

O_3/UV prosesi etkili oksidasyon ve su içinde toksik ve ateşe dayanıklı organiklerin yok edilmesi için ileri su arıtım metodudur. Aslında böyle heterojen ortam için uygun bir reaktör içinde ozonla doygun sulu sitemler 254 nm'de UV ışığı ile ışık yayılır. 254 nm'de O_3'ün söndürme katsayısı H_2O_2'den 3600 $M^{-1}cm^{-1}$ çok daha yüksektir. •OH radikalleri farklı reaksiyon yollarından geçerek üretildiğinden O_3/UV oksidasyon prosesi diğerlerinden daha komplekstir [Herrmann, 1999].

$$O_3 \xrightarrow[kO3]{hv} O1\ (D) + O2 \quad (2.24)$$

$$O1\ (D) + H_2O \longrightarrow H_2O_2 \quad (2.25)$$

$$H_2O_2 \xrightarrow{hv} HO\bullet + \bullet OH \quad (2.26)$$

Bu şartlar altında sistemin hem O_3/H_2O_2 hem de H_2O_2/UV sistemlerinin kimyasal davranışına sahip olduğu aşikardır. Fotokimyasal bakış açısından ozonun absorpsiyon spektrumu H_2O_2'den çok daha yüksek bir absorpsiyon kesiti sağlamaktadır ve örneğin aromatikler daha şüpheli olmasından iç filtre etkileri sağlamaktadır [Herrmann, 1999].

2.1.1.5. H_2O_2 Fotolizi

Hidrojen peroksit kuvvetli bir kimyasal oksidandır. UV ışığı, oksidan bir molekülü parçaladığı zaman meydana gelen serbest radikaller daha enerjik oksidanlardır [Başıbüyük vd., 1998]. Hidrojen peroksit UV ışınlaması altında fotokimyasal olarak kararsızdır. UV ışığı ile hidrojen peroksitin ışınlanması çok sayıda kimyasal madde ile reaksiyona girdiği bilinen OH• oluşturmaktadır [İnce, 1990].

Bu yöntem, 280 nm'den daha küçük dalga boylarına sahip UV ışığı ile birlikte H_2O_2 içeren kirletici solüsyonunun ışımasından etkilenmektedir. Bu etkileşim H_2O_2'nin homolitik ayrılmasına neden olur [Daneshvar et al., 2005].

$$H_2O_2 \xrightarrow{hv} 2OH\bullet \quad (2.27)$$

$$hv + H_2O_2 \longrightarrow H\bullet + HO_2\bullet \quad (2.28)$$

Sulu çözeltide, su moleküllerinin kafes etkisi birinci kuantum verimi 0.5'te azaltılır. H_2O_2'nin kendisi OH• radikallerinden etkilendiği için kuantum verimi 1 olur [Daneshvar et al., 2005].

$$2(H_2O_2 + OH\bullet) \longrightarrow H_2O + HO_2\bullet \quad (2.29)$$

$$2HO_2\bullet \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (2.30)$$

Bu prosesin önemli dezavantajı sadece 254 nm'de 18.6 $M^{-1}cm^{-1}$ 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 254 nm'de 240 $M^{-1}cm^{-1}$ olan HO_2^- peroksit anyonunun daha yüksek molar absorpsiyon katsayısından dolayı olabilir [Daneshvar et al., 2005].

2.1.1.6. Kavitasyon

Mikro kabarcık oluşumunu ve kritik rezonans boyutuna ulaştıktan sonra bu kabarcıkların büzüşerek patlaması sonucu hidroksil radikal oluşumunu kapsayan bir prosestir. Bu mikro kabarcıklar çeşitli mekanizmalar sonucu oluşabilir:

- Su hızının bölgesel artışı,
- Sonikasyon vasıtasıyla hızlı titreşim,
- Statik basınçtaki azalma.

2.1.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

2.1.2.1. Heterojen Fotokataliz

Heterojen fotokatalitik oksidasyon, sudaki organik kirliliklerin giderimi için ümit verici yeni alternatif bir yöntem olarak bilinmektedir. Bu tepkimenin gerçekleşmesi için üç bileşene gerek vardır:

- uygun dalga boyunda foton yayan ışın,
- katalizör yüzeyi (genellikle yarı iletken madde) ve
- güçlü bir oksitleyici ajan (genellikle oksijen).

Heterojen fotokatalitik proses fotonun enerjisi fotokatalizörün band aralık enerjisine eşit ya da daha büyük olduğu zaman başlayıp moleküler uyarılma ile sonuçlanmaktadır. Bu olay sonucunda, katalizörün yüksek enerjili iletkenlik bandında hareketli elektronların ve düşük enerjili değerlik bandında pozitif boşlukların üretildiği gözlenmektedir [Kaneko and Okura, 2002].

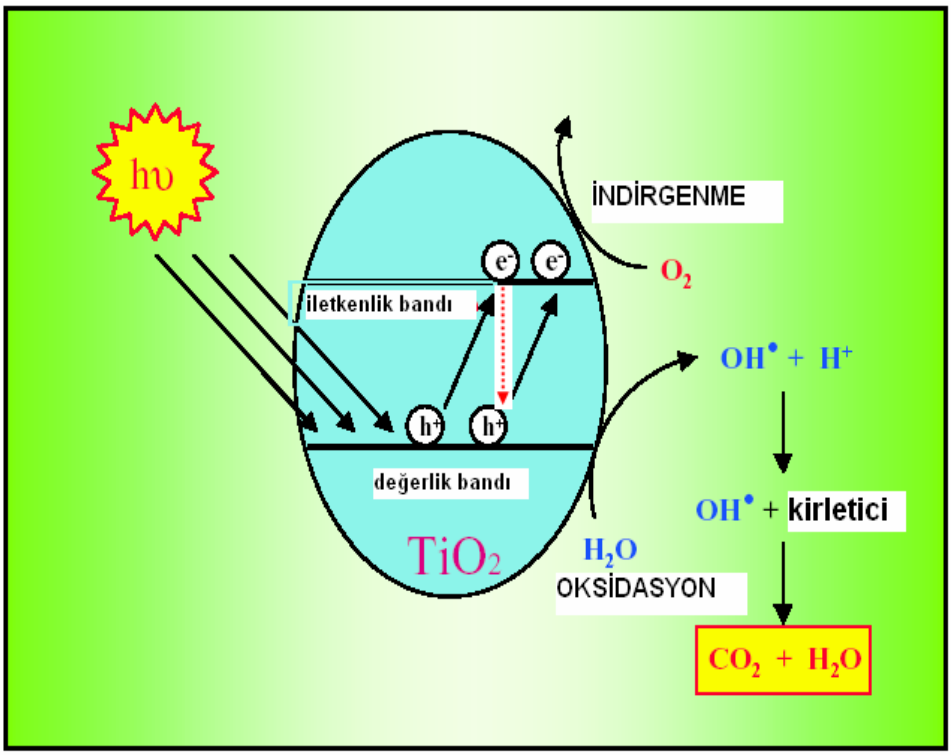
$$\text{Fotokatalizör} \xrightarrow{\text{UV}} e^- + h^+ \qquad (2.31)$$

Fotokatalitik tepkime; bir seri kimyasal tepkimeden oluşmakta ve başlangıç adımı elektron-boşluk çiftinin oluşumu olarak verilmektedir (Şekil 2.2). Ancak elektron ve elektron-boşluk yeniden birleşimi gerçekleşirse (eşitlik 2.31'in tersi) proseste verim azalmakta ve fotondan sağlanan enerji boşuna harcanmaktadır. Bu nedenle elektron - boşluk yeniden birleşmesi fotokatalitik prosesin verimini sınırlayan en önemli faktörlerden birisi olarak bilinmektedir [Lasa et al., 2005].

Heterojen fotokatalitik oksidasyonla organik kirleticilerin giderimi aşağıdaki eşitlikle gösterilmektedir:

$$\text{Organik kirletici} + O_2 \xrightarrow[h\nu]{\text{Yarı iletken}} CO_2 + H_2O + \text{Mineral asitler} \qquad (2.32)$$

Bu proseste, organik kirleticiler, yarı iletken maddelerde UV ışını etkisiyle oluşturulan hidroksil radikali ile CO_2, H_2O ve mineral asitler gibi toksik olmayan ürünlere dönüştürülmektedir [Kartal, 2000].



Şekil 2.2: Yarı iletkenin ışınlanmasıyla gerçekleşen tepkimeler.

Heterojen fotokatalitik oksidasyonla, alifatik alkoller (metanol, etanol vb.), alifatik karboksilik asitler (sitrik asit, formik asit vb.), aminler, aromatikler (toluen vb.), fenolik bileşikler, halofenoller (2,4 - diklorofenol vb.), sürfaktanlar (trimetil fosfat vb.), herbisitler (atrazin vb.), pestisitler/fungisitler (fenitrotion, metalaksil vb.), boyalar, sülfitler (tiyofen, trimetilen sülfit vb.) gibi birçok madde giderilebilmektedir [Wang et al., 2010], [Garcia and Takashima, 2003], [Gogate and Pandit, 2004a].

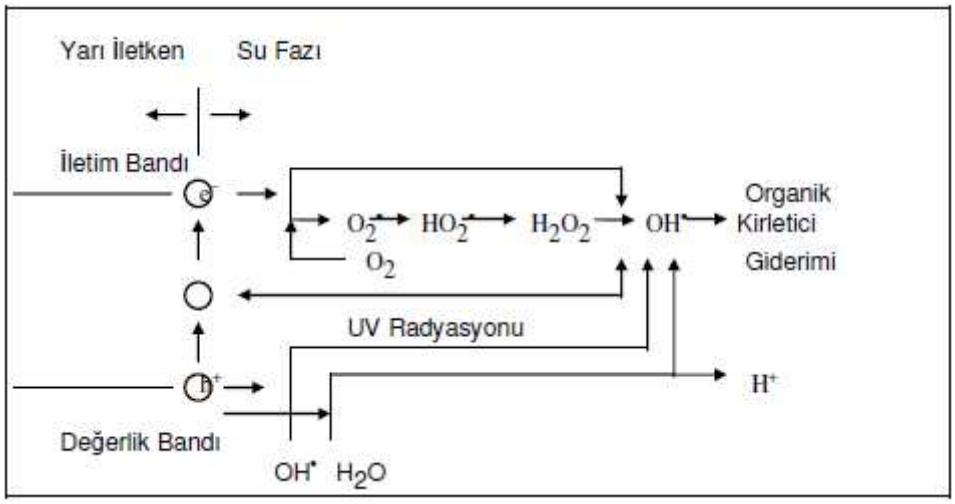
2.1.2.2. Yarı İletken Fotokatalizörler

UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunması yani fotokatalitik bozunma, birçok organik kirletici ve toksik madde bozunmasında önemli bir yoldur. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücüde süspanse halde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır [Bahnemann et al., 1991]. 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 [Kim and Vogelpohl, 1998].

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik bozunma prosesi için Fe_2O_3, $SrTiO_3$, In_2O_3, K_4NbO_{17}, WO_3, V_2O_5, TiO_2, MoO_3, MoS_2, SiC ve $ZnFe_2O_4$ gibi çok sayıda madde; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır [Malati, 1995], [Ha and Anderson, 1996]. Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise, TiO_2 olduğu belirlenmiştir. TiO_2, geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir [Mehos and Turchi, 1993]. Bunun yanı sıra, diğer maddelerin aksine korozyona da neden olmamaktadır. TiO_2'nin fotokatalitik aktivitesi ise, hammaddeye ve TiO_2'yi hazırlamak için kullanılan metoda bağlıdır [Davidson et al., 1984].

Yarı iletkenler sulu ortamda ışınlama altında etkili fotokatalizördürler. Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan valans bandı (VB) ve boş enerji seviyelerini ihtiva eden iletim bandından (İB) meydana gelmektedir. Yarı iletkenin band aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlanması durumunda, yarı iletkende kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron-boşluk çiftleri meydana gelmektedir [Pelizzetti et al., 1990]. Valans bandı boşlukları oksitleyici, iletim bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler.

$$TiO_2 \longrightarrow e^-_{İB} + h^+_{VB} \qquad (2.33)$$



Şekil 2.3: Yarı iletken parçacıkta hidroksil radikalinin oluşum mekanizması.

UV ışınlaması altında yarı iletkende meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir. OH- iyonları ve H_2O molekülleri, TiO_2 yüzeyine en çok adsorblanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda

yüzeydeki OH- ve H_2O gruplarının TiO_2'nin değerlik bant boşlukları ile OH• oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür [Gouvêa et al., 2000].

Yarı iletkenlerde OH• oluşumu iki şekilde gerçekleşir:

i) Değerlik bandı boşluklarının adsorblanan H_2O ya da yüzey OH- grupları ile reaksiyonu yoluyla;

$$TiO_2 \longrightarrow e^-_{İB} + h^+_{VB} \quad (2.34)$$

$$h^+_{VB} + H_2O \longrightarrow OH^\bullet + H^+ \quad (2.35)$$

$$h^+_{VB} + OH^- \longrightarrow OH^\bullet \quad (2.36)$$

ii) $O_2 \bullet^-$'den, H_2O_2 oluşumu yoluyla; yüzeye adsorblanmış olan oksijen iletim bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu ($O_2 \bullet^-$) vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda $O_2\bullet^-$ ile H+ reaksiyonundan perhidroksil radikali ($HO_2\bullet$) oluşabilir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur.

$$O_2 + e^-_{İB} \longrightarrow O_2 \bullet^- \quad (2.37)$$

$$O_2 \bullet^- + H^+ \longrightarrow HO_2^\bullet \quad (2.38)$$

$$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (2.39)$$

$$O_2 \bullet^- + HO_2^\bullet \longrightarrow HO_2^- + O_2 \quad (2.40)$$

$$HO_2^- + H^+ \longrightarrow H_2O_2 \quad (2.41)$$

H_2O_2'nin herhangi bir reaksiyonla parçalanması OH• meydana getirmektedir [İnce, 1990]. H_2O_2, elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve OH• meydana getiren elektron alıcısı olarak davranmaktadır. Yarı iletken partikül yüzeyinde meydana gelen H_2O_2 fotolizi (heterojen fotoliz) daha verimlidir ve homojen H_2O_2 fotolizinin gözlenmediği dalga boylarında meydana gelmektedir.

$$H_2O_2 + e^-_{İB} \longrightarrow OH^\bullet + OH^- \quad (2.42)$$

$$H_2O_2 + O_2^{\bullet -} \longrightarrow OH^\bullet + OH^- + O_2 \quad (2.43)$$

$$H_2O_2 \longrightarrow 2\ OH^\bullet \quad (2.44)$$

Uyarılmış partiküller üzerinde ya da yakınında uygun alıcıların olmaması durumunda elektron-boşluk çiftleri birleşmektedir. Bu olay enerji bantları arasında ya da yüzeyde meydana gelmektedir. Elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi sonucunda fotokatalitik verim azalmaktadır. Çevre şartlarına bağlı olarak elektron-boşluk prosesinin ömrü, birkaç nanosaniye ile birkaç saat arasında olabilmektedir [Lisenbigler et al., 1995].

$$e^-_{İB} + h^+_{VB} \longrightarrow ısı \quad (2.45)$$

Fotokatalitik süreçlerde pek çok yarı iletken renk ve organik içerim gideriminde kullanılmaktadır (Tablo 2.2).

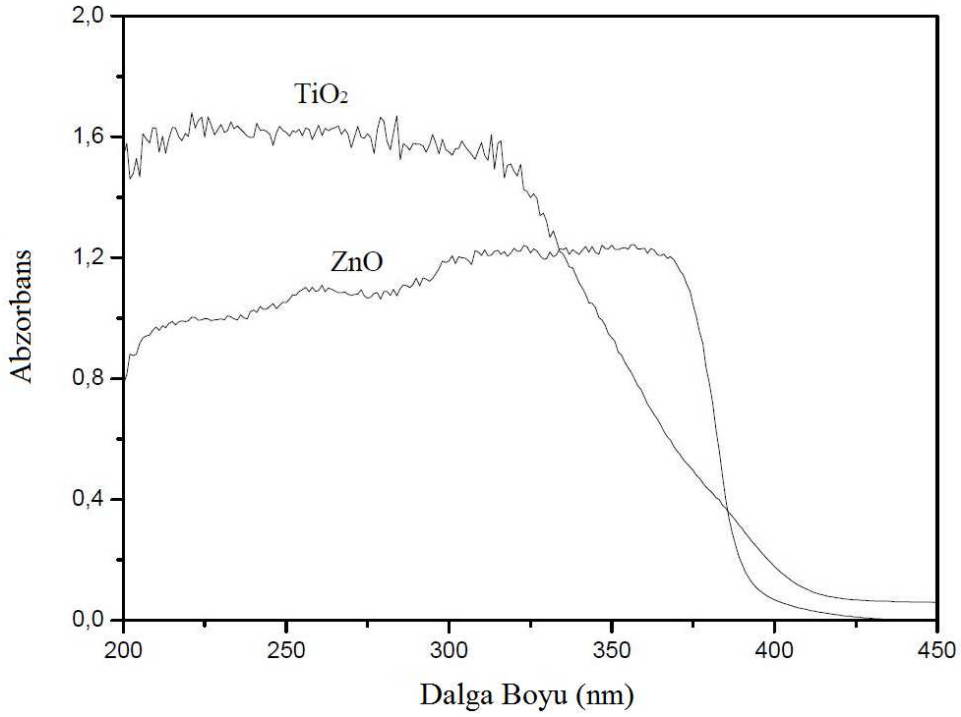
Tablo 2.2: Bazı temel yarı iletkenlerin bant aralığı enerjileri ile kullanıldıkları fotokatalitik giderim ortamlarına ilişkin bazı örnekler.

Yarı İletken		**Bant Aralığı Enerjisi (eV)**	**Giderim Ortamı**	**Giderim Koşulları**	**Referans**
TiO_2	Anataz	3.0	Metilen Mavisi	UVB, 300nm	[Xu et al., 1999]
	Rutil	3.2	Fenol	UVB, 300nm	[Tsai and Cheng, 1997]
ZnO		3.2	Reaktif Kırmızı 180 (RR 180)	UVA, 365nm	[Yassıtepe vd., 2008]
WO_3		2.6	Kongo Kırmızısı, Rodamin B, Indigo Carmine	UVA, 365nm	[Sánchez et al., 2011]
SnO_2		3.7	Metilen Mavisi	UVA, 350nm	[Talebian and Nilforoushan, 2010]
CdS		2.5	Rodamin B	UVA, 400nm	[Wang et al., 2010]
Fe_2O_3		2.1	Salisilik Asit	UVA, 412nm	[Pal and Sharon, 1998]
ZnS		3.7	Metil Turuncusu, Rodamin 6G	UVA, 365nm	[Kansal et al., 2007]

Günümüzde TiO_2 varlığında fotokatalitik bozunma; ucuzluğu, basit oluşu, etkinliği ve son derece düşük organik kirletici seviyeleri sağlanabilmesi nedeniyle ticari açıdan da ilgi görmektedir [Standfford et al., 1996]. Fotokatalitik bozunma işlemlerinde, TiO_2 iki şekilde uygulanmaktadır. Sulu ortamda süspanse halde veya destek materyallerde immobilize edilmiş bir şekilde (örneğin; kuvars kum, cam, aktif karbon vb.) [Herrmann, 1999].

Heterojen proseslerde bozunma hızını arttıracak yöntemlerden bir tanesi de araştırmacıların üzerinde çalıştıkları kompozit yapıdır. Bu yapının amacı, fotokatalitik aktivitesi oldukça yüksek olan iki veya daha fazla yarıiletken

kullanılarak verimliliklerini incelemektir. Buna göre iki yarıiletkenin eş zamanlı çalışarak bozunma tepkimelerinin sayısının arttırılması ve dolayısıyla bozunma hızının da arttırılması hedeflenmektedir [Chen et al., 2010]. Bu amaca uygun olarak şimdiye kadar yapılan çalışmalar arasında fotokatalitik aktiviteleri katkısız olarak ölçülen yarıiletkenler arasında TiO_2 aktivitesi en fazla olarak belirlenmiştir [Sobczynski and Dobosz, 2001], [HernandezAlanso et al., 2009]. Buna rağmen, ZnO'nun aktivitesi de oldukça fazla bulunmuş [Kansal et al., 2007], bazı durumlarda ise TiO_2'den fazla olduğu tespit edilmiştir [Akyol ve Bayramoğlu, 2008]. Bahsi geçen çalışmada iki farklı UV dalga boyu altında deneme yapılmış ve UVA dalga boyunda (365 nm) ZnO'nun çok daha aktif olduğu görülmüştür (Şekil 2.4) [Akyol ve Bayramoğlu, 2008].



Şekil 2.4: TiO_2 ve ZnO için dalga boyuna bağlı olarak abzorbans değerleri.

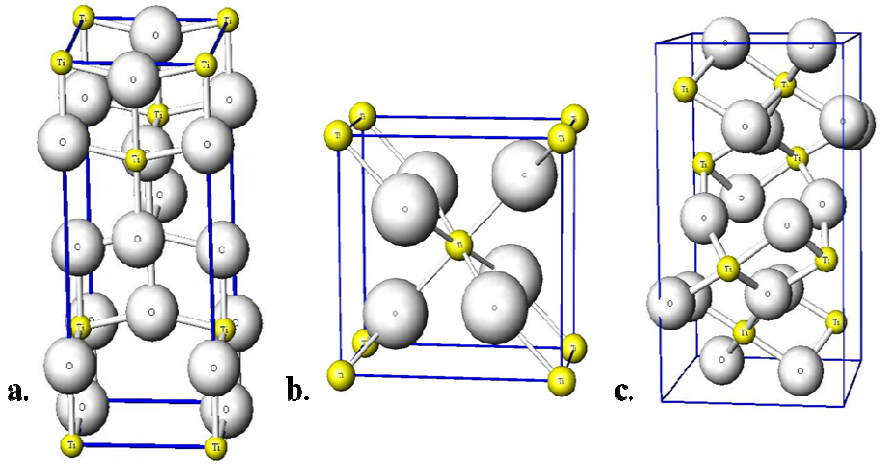
Şekil 2.4'e göre, artan dalga boyuyla TiO_2'nin absorbans değerinin belirli bir dalga boyundan sonra giderek azaldığı, ZnO'nun ise belirli bir miktar arttıktan sonra aniden düştüğü görülmektedir. Yaptığımız çalışmada bir önceki çalışmayla [Yassıtepe vd., 2008] kıyaslama yapabilmek ve aynı zamanda gün ışığına en yakın dalga boyu olduğundan ötürü 365 nm dalga boyunda ışık yayan UVA lambalar kullanılmıştır. Bu grafiğe göre, ZnO'nun TiO_2'ye oranla çok daha fazla yüksek

abzorbans değerine sahip olması gerekmekte ve dolayısıyla aktivitesinin de bununla orantılı olarak yüksek olması beklenmektedir. Bununla beraber, ZnO'nun asidik ortamlardaki çözünürlüğü [Akyol ve Bayramoğlu, 2005] TiO_2'nin ise geniş bir pH aralığında olan kararlığı ZnO ve TiO_2'nin oluşturulacak yapısının çok daha kararlı olacağını düşündürmektedir. Bu etkenler göz önüne alındığında kararlı bir kompozit yapı elde edebilmek için, iki aktif yarıiletkenin birlikte oluşturdukları yapı tercih edilmiş ve bu yapının fotokatalitik aktivitesi UVA ışık altında incelenmiştir.

2.1.2.2.1.Titanyum Dioksit (TiO_2)

Boya pigmenti, kozmetikte kalınlaştırıcı, güneş kremlerinde engelleyici ve teknolojik olarak fotokatalizör olarak kullanımı oldukça yaygındır. Yüksek kırınım indisi (n=2.7) ve parlaklığından ötürü pigment olarak tercih edilmektedir. Toz halinde kullanıldığında opaklık sağlayarak duvar boyalarında, kaplamalarda, plastiklerde, kâğıtlarda, ilaçlarda, yemeklerde ve diş macununda pigment olarak kullanılmaktadır [Zhu et al., 2008]. Seramik karolarda da benzer şekilde opaklık sağlar ve sırlarda çekirdekleyici görevi üstlenerek kristallenmeyi düzenler [Teixeira and Bernardin, 2009]. Gıda endüstrisinde sütlerde renklendirici olarak ve kremamsı kıvamı ayarlamak için kullanılmaktadır [Phillips and Barbano, 1997]. Ayrıca bir örnek olarak da nano boyutlarda üretildiğinde bakterileri parçalama yeteneğine sahiptir [Yao et al., 2007].

Titanyum dioksit üç farklı faz yapısına sahiptir: anataz (tetragonal) [Horn et al., 1972], rutil (tetragonal) [Swope and Smyth, 1995] ve brokit (ortorombik) [Meagher and Lager, 1979], sarı: titanyum ve beyaz: oksijen (Şekil 2.5). Üç faz arasında tane boyutuna bağlı bir kararlılık mevcuttur. Anataz 11 nm boyutundan az tane boyutunda kararlı iken, brokit 11 ile 35 nm arasında, rutil ise 35 nm ve üstündeki tane boyutlarında kararlıdır [Zhang and Banfield, 2000]. Doğada ise en kararlı olarak rutil fazı, tüm sıcaklıklarda ve 60 kbar basınca kararlı olmasından ötürü, bulunmaktadır. Ancak fazlar arasındaki Gibbs Enerjisi farkının az olmasından ötürü birbirlerine dönüşmelerinin ya da kimyasal tepkimeler sonucu oluşan ürünlerin farklı fazlarda olabilmesi mümkündür.



Şekil 2.5: TiO_2 yapıları: a) anataz, b) rutil, c) brokit, Sarı: Titanyum, Beyaz: Oksijen.

Her üç yapıya da bakıldığında, farklı şekilde ancak TiO_6 oktahedralarından oluştukları görülmektedir. Rutil'de (Şekil 2.5.b) bu yapı [0 0 1] yönünde ve doğrusal zincirler olarak köşelerinden paylaşıldığı görülmektedir. Anataz yapısında ise köşe paylaşımları yerine, 4 eksenli yapısından ötürü, kenarlarından paylaşım vardır. Bu oktahedronları yapıda düşündüğümüzde, zig zag bir zincir yapıda ve her kafesin kenarlarından paylaşılmaktadır. Brokit yapıda ise her iki yapıya benzer olarak oktahedralar, hem kenar hem de köşelerden paylaşılarak ortorombik yapı meydana getirmektedir. Ancak brokit, rutil ve anataz yapılarının polimorfudur ve çoğu zaman doğada rutil ile birlikte bulunur ya da suni yöntemlerle sentezlenerek elde edilir [Li and Ishigaki, 2004].

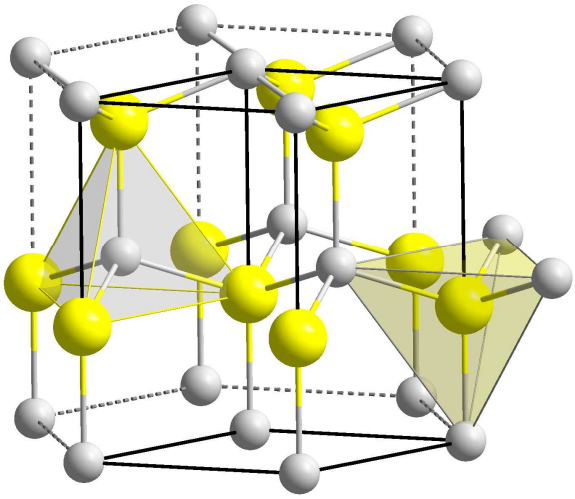
Brokit yapısının ısıtıldığında 750°C üzerinde [Li and Ishigaki, 2004], anataz yapısının ise 1000°C civarında rutile dönüştükleri bilinmektedir [Gouma and Mills, 2001]. Bu dönüşüm, yapılarındaki simetrinin TiO_6 oktahedralarının düzen değiştirmesiyle gerçekleşmektedir. Bu mekanizma eski yapıdaki TiO_6 oktahedra zincirleri arasındaki Ti-O bağlarının kırılarak titanyumların daha kararlı alanlara geçerek yeni düzen oluşturması, yani yeni bir TiO_6 oktahedrası oluşturmasıyla gerçekleşir [Shannon and Pask, 1964]. Bu düzen aynı zamanda her bir yapı türünün birbirine kıyasla farklı elektronik düzenlerinin olmasını sağlar [ReyesCoronado et al., 2008] ve her üç fazın da sahip olduğu farklı bant aralığı enerjileri (rutil için 3,00 eV, brokit için 3,13 eV ve anataz için 3,21 eV) ile buna bağlı olarak farklı fotokatalitik aktiviteyi açıklamaktadır [Li et al., 2007].

1972 yılında Akira Fujishima ve Kenichi Honda'nın TiO_2'nin fotokatalizi üzerine yaptığı çalışmayla birlikte TiO_2'nin fotokatalitik süreçlerde de kullanılabileceği ortaya çıkmıştır [Fujishima and Honda, 1972].

2.1.2.2.2. Çinko Oksit (ZnO)

Çinko oksit de (ZnO) TiO_2 gibi günümüzde pek çok alanda kullanılmaktadır. Fiziksel özellikler açısından yüksek kırınım indisi [Park and Schneider, 1968], yüksek ısıl iletkenliği [Özgür vd., 2006], antibakteriyel olması [Zhang et al., 2007] ve özellikle de UV ışınımla olan etkileşimi [Zheng et al., 2007] oldukça önemlidir. Titanyum dioksitle benzer olarak seramiklerde sır olarak [Yekta et al., 2006], pigment olarak [Webb, 1971], yemeklerde katkı maddesi olarak ve tıp sektöründe kullanılmaktadır. Tıp sektöründe diş hekimleri çinko oksit mineralini protezlerde görsel malzeme olarak kullanmaktadır [Lee et al., 2000]. Bunlara ek olarak UV ışınımla etkileşiminden ötürü, UVA ve UVB dalgalarını engellemek üzere, güneş kremlerinde de kullanımı mevcuttur [Mitchnick et al., 1999].

Çinko oksit, literatürdeki kimyasal kısaltması ZnO olarak bilinir, II-VI grubu yarıiletkendir. Geniş bant aralığına (3,2 eV) sahip olan ZnO [Zhang et al., 2009], doğada en kararlı olarak altıgen (hegzagonal) şeklinde, teknik terimi wurtzite adı verilen kristal biçiminde, kristalleşir (Şekil 2.6) [Kisi and Elcombe, 1989]. Bu kafes yapısına ilaveten, çinko sülfürün oluşturduğu bir yapı olan kübik bir yapı da mevcuttur. Ancak bu yapı, sadece kübik yapılar üzerine yapılan büyütme süreçleriyle elde edilir ve ZnS'in de yapısı olduğu Zinc Blende yapısında kristalleşmektedir [Jagadish and Pearton, 2006].



Şekil 2.6: Çinko Oksit (ZnO) kristal yapısı (Wurtzite). Gri renkli atomlar çinko, sarı renkliler oksijendir.

Çinko oksit yapısında titanyum dioksite benzer şekilde tipik sp^3 hibritleşmesi yapan kovalent tetrahedral bağlantılar polar bir simetriye yol açmaktadır. Ancak IV-A grubu elementlerinin bu şekilde tamamen bir kovalent bağlanmaya sahip olmalarına karşın bileşik şeklindeki bu yarıiletkenin bağ karakteri tamamen kovalent değildir, ZnO yapısında da önemli derecede iyonik bağlanma vardır [Klingshirn, 2007].

Eğer çinko oksit tamamen hatasız (noktasal hatalar, tane sınırları, safsızlıklar ve dislokasyonlar) üretilebilseydi bugün bir yarıiletken olarak anılmaktan çok, bir yalıtkan olarak anılacaktı. Öyle ki, iletkenlik bandı bünyesinde birim m^3 başına sadece 4 elektronu bulunacaktı. Aksine bugün yapısındaki sitokiyometri bozukluğundan ötürü n-tipi bir yarıiletken olarak bilinmektedir. Bu bozukluğun sebebi ise yapıdaki oksijen boşlukları (V_o) ya da ara yer konumundaki çinko iyonlarıdır (Zn_i). Bu vesileyle çinko okside lityum katkılandırılarak çinko iyonlarının kafes yapısı içerisindeki yerlerine geçilebilirliğine bakılır. Bu şekilde ZnO içerisinde foto-etkilerin oluşabileceği, daha da açık söylenmek gerekirse ZnO'nun tepki şiddeti yüksek bir foto-yarıiletken olduğu söylenebilmektedir [Hirschwald, 1985].

2.1.3. Fotokataliz Proseslerine Dair Çeşitli Çalışmalar

Yarı iletken fotokatalitik oksidasyon yöntemiyle literatürde çok farklı alanlarda çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların özellikle yarıiletkenlerin bir yüzeye sabitlenmiş veya bir sabit yüzeyde oluşturulmuş formları ile ilgili çalışmalar aşağıda sunulmaktadır.

TiO_2 üzerine bor ve vanadyum yüklenmiş (modifiye sol-gel yöntemiyle) katalizörlerin fotokatalitik etkinliğini ve bu katalizörlerle metilen mavisinin fotokatalitik giderimi çalışmasında; bor miktarı arttıkça B/TiO_2 katalizörünün spesifik yüzey alanı artmıştır. Molce % 1 vanadyum ilavesi ile metilen mavisinin foto giderimi artmıştır, ancak deaktivasyon ve bazı zehirli etkiler gözlenmiştir. Bor ilave edilmiş TiO_2 katalizörü ile metilen mavisinin en iyi giderimi molce % 9 bor ilave edildiğinde gözlenmiştir [Bettinelli et al., 2007].

UV ve görünür ışık altında bor yüklü TiO_2'nin (sol-gel metodu ve havan ile toz haline getirme) fotokatalitik etkinliği çalışmasında ise; sadece borik asit trietil ester ile TiO_2'nin karıştırılıp öğütüldüğü katalizör λ>400 nm de aktif bulunmuştur. UV ışığı altında fenolün fotokatalitik oksidasyonu için saf TiO_2'ye göre % 30 daha iyi sonuçlar elde edilememiştir. Sol-gel metoduyla hazırlanan katalizör TiO_2'nin amorf yapıdan anatas yapıya dönüşümünü engellemiştir. Daha çok bor ilavesi (% 10) diboron trioksit (Fotokatalitik etkinliği TiO_2'nin yüzeyini kaplayarak azaltmaktadır.) fazın oluşumuyla sonuçlanmıştır. B-TiO_2 görünür ışık altında etkin duruma getirilmiştir [Zaleska et al., 2008].

4-klorofenolün (4-CP) fotokatalitik giderimi üzerinde TiO_2 ve aktif karbon (AC) arasında sinerjik etki olup olmadığının incelenmesi çalışmasında; kullanılan aktif karbonlar Tabebuia pentaphyla ağacından CO_2 ile fiziksel aktivasyonla ya da azot bulunan ortamda 1 saat boyunca 450° C'da karbonizasyonla elde edilmiştir. Sonuçlar TiO_2'nin fotokatalitik aktivitesinin aktif karbonun yüzey kimyasıyla doğrudan bağlantılı olduğunu göstermiştir. Karbon desteğinde elektronik yoğunluğun artmasının TiO_2'nin fotokatalitik aktivitesini arttırarak 4-CP giderimini kolaylaştırdığı belirlenmiştir [Cordero et al., 2007].

Toz ve pellet olmak üzere aktif karbonun iki farklı formuna TiO_2'nin (sol – gel metoduyla) sabitlenmesiyle oluşturulan katalizörlerle fenolün UV ve güneş ışığı altında fotokatalitik giderimi çalışmasında ise; TiO_2, AC toz haldeyken pellet forma

göre daha iyi yayılmıştır. Spesifik yüzey alanları incelendiğinde, AC toz halde daha büyük yüzey alanına sahipken (1007±15 m^2/g), TiO_2/AC formunda; pelletle hazırlanmış katalizörün tozla hazırlanmış olana göre daha büyük yüzey alanına (780±54 m^2/g) sahip olduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları yapıldığında sadece AC'nun bulunduğu ortamda sonuçlar daha iyi çıkmış ve UVA ışığı altında TiO_2/AC katalizörüyle fenolün giderimi başarılmıştır. TiO_2/AC tozu ile fenolün adsorpsiyonu, TiO_2/AC pellete göre daha yüksek çıkmıştır. Fotokatalizle % 50 fenol giderimi başarılmıştır. UV ve güneş ışığı altında giderimin gerçekleşebileceği belirlenmiştir [Carpio et al., 2005].

TiO_2/AC katalizörüyle metil oranjın fotokatalitik gideriminin ve kinetiğinin incelenmesi deneysel çalışmalarında; BET, SEM, XRD ve optik absorpsiyon spektroskopisi kullanılmıştır. BET verilerine göre, AC/TiO_2 yüzey alanı AC'a göre azalmıştır. Ortamın sıcaklığı arttıkça TiO_2'nin anatas yapıdan rutil yapıya geçtiği gözlenmiştir. Katalizörün fotokatalitik aktivitesinin çok yüksek olduğu belirlenmiştir. Sistemin kinetiği pseudo 1.mertebe olarak bulunmuştur. TiO_2 ağırlıkça % 47 olduğu zaman en iyi verilerini elde etmişlerdir. Kc (adsorpsiyon sabiti)'yi 0.1116 L/mmol ve kc (hız sabiti)'yi 0.1872 mmol/Ldk olarak hesaplanmıştır [Li et al., 2007].

Tekstil boyar maddeleriyle yapılan çalışmada ise; oksijenlendirilmiş – UV – ZnO sisteminde Remazol Brilliant Blue R, Remazol Black B, Reactive Blue 221 ve Reactive Blue 222'nin toplam renk giderimi yaklaşık 60 dk'lık reaksiyon zamanında gözlenmiştir. 120 dk'ya kadar fotokimyasal arıtım sürerken tüm boyalar için %80'den daha yüksek mineralizasyon gözlenmiştir. Aynı reaksiyon süresince kalıntı keskin toksisite sadece Remazol Black B için önemli bir şekilde azaltılmıştır. Test edilen reaktif boyalar için ZnO yarı iletkenin kristal TiO_2 ile gözlenenden daha iyi bir verim sergilendiğini gösteren faktöryel dizayn ile sistematik bir optimizasyon çalışması yapılmıştır. Birleştirilmiş TiO_2 – ZnO sisteminde sinerjik etki gözlenmiştir [Gouvêa et al., 2000].

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 kuvars reaktörde ticari bir azo reaktif tekstil boyası olan Remazol Red RR'nin sulu çözeltisinin fotokatalitik renk giderimi araştırılmıştır. ZnO ve TiO_2'nin çok aktif fotokatalizörler olduğu bulunmuş; fakat ZnO az bir şekilde daha yüksek verim göstermiştir. Prosesin renk giderim performansı üzerine çeşitli proses değişkenlerinin etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar

göstermiştir ki; renk giderim verimi ZnO için pH 10'da maksimum değere erişerek pH'daki artışla artmıştır. ZnO için sıfır-nokta şarjı güçlü oksidant OH• radikallerini tercih ederek adsorplanmış, OH− iyonları ile negatif olarak yüklenen ZnO yüzeyinin yukarısında 9.0 bulunmuştur. Ters şekilde verim boya konsantrasyonu ile ilgili; artan boya konsantrasyonu kataliz yüzeyinin aktif yerleri üzerinde boya adsorpsiyonunu arttırmış ve sonuç olarak azalan OH• teşekkülü oranı ile bu sonuçlar aynı yer üzerinde OH− adsorpsiyonunu engellemiştir [Akyol vd., 2004].

Doğal deniz suyundaki fenolun görünür ışık kullanılarak aktif karbonla modifiye (CM)-n-TiO_2 nanopartiküllerinin, UV ışığı ve doğal güneş ışığı aydınlatması altındaki fotokatalitik bozunması araştırmasında; deniz suyundaki fenolun fotokatalitik bozulması UV ve doğal güneş ışığı altında bir sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş, aktif karbon modifiyeli (CM)-n-TiO_2 nanopartiküller, görünür ışık kullanarak incelenmiştir. n-TiO_2'nun karbon modifiyesi titanyum butoksit, karbon ihtiva eden ön-madde kullanılarak, karbon ve titanyum kaynağı olarak gerçekleştirilmiştir. Karşılaştırma için, değiştirilmemiş n-TiO_2 aynı zamanda herhangi bir karbon kaynağı yokluğunda titanyum triklorürün hidrolizi ve oksidasyonu ile sentezlenmiştir. CM-n-TiO_2 nanopartiküllerin karbon varlığı enerji dağılımlı spektroskopisi (EDS) analizi ile doğrulanmıştır. Karbon değişikliği, n-TiO_2 için enerji band aralığını 3.14 eV'den 1.86 eV düşürmek için sorumlu olduğu ve CM-n-TiO_2 için deniz suyundaki fenol bozulmasına karşı, hem UV ışık aydınlatmada hem de doğal güneş ışığı altında CM-n-TiO_2 nin fotokatalitik etkinliğinin gelişmiş olduğu bulunmuştur. Bu CM-n-TiO_2'nin gelişmiş fototepki olduğu, UV-Vis spektroskopik sonuçları ile uyum içinde olduğu, hem UV hem de görünür ışık bölgede daha yüksek absorpsiyon göstermiştir. Katalizör dozun, fenol başlangıç konsantrasyonunun ve pH'ın etkisi incelenmiştir [Shaban et al., 2013].

AgI/AgCl/TiO_2'nin hazırlanması, karakterizasyonu ve görünür ışığın fotokatalitik aktivitesi araştırmasında; yeni bir kompozit fotokatalist AgI/AgCl/TiO_2, iyon değiştirme yöntemiyle ve XRD, SEM ve UV-Vis spektrometresi ile karakterize olarak hazırlanmıştır. AgI/AgCl/TiO_2 olarak hazırlanmış kompozitler; görünür ışık altında (> 400 nm) ve metil turuncu (MO) bozulma sürecinde AgCl/TiO_2, AgI/TiO_2'den daha yüksek fotokatalitik faaliyet göstermiştir. AgCl için başlangıç

AgI molar yüzdesi % 20 (örnek SE-% 20) olduğu zaman, 120 dakika ışınlama sonrasında MO maksimum bozulması verimliliği % 85.8 ulaşmıştır. Kompozit fotokatalist AgI/AgCl/TiO_2 nin fotokatalitik aktivite gelişimi, görünür ışık bölgesindeki iyi emme, özellikle düşük rekombinasyon oranındaki AgI/AgCl/TiO_2 en fotolüminesans (PL) spektrumları soruşturmaya dayalı elektron-delik çiftleri ve AGI, AgCl ve TiO_2 dönemsellik bant yapıları ile bağlanmıştır. Radikal temizleyiciler tarafından reaktif türlerin tespit görüntüleri • O^{2-} ve H_2O_2 görünür ışık ışınlama altında ana reaktif türlerin MO bozulması için bulunmuştur. Ayrıca, PL analizi bir prob molekülü olarak Tereftalik asit (TA) •OH'nun daha fazla MO bozulması için önemsiz olduğunu ortaya koymuştur [Cao et al., 2011].

"Çıplak (naked)" nanovoid mikrokapsül içinde poli (viniliden florür) destekçisi ile geliştirilmiş TiO_2 kapsüllünün fotokatalitik aktivitesi araştırmasında; fotokatalitik boyaların arıtımı, polimerik TiO_2 fotokatalizörlerin immobilizasyonunun yüksek seviyede foto aktivitesi ile destekçileri ve kütle transferi, hala önemli bir sorun olarak bulunmuştur. Bu yazıda, TiO_2 (çekirdek)/ TiO_2/OA olarak ifade oleik asit (OA) (kabuk) parçacıklar, önceden sentezlenmiş poli vinylindene florür (PVdF) destekçilerine katkı edilmiş ve sonra yeni bir kompleks oluşturmak için UV ışık altında, ışınlanmış NTİP kompozit olarak belirtilmiştir. Numunelerinin karakterizasyonu ile FT-IR ve SEM göstermiştir ki NTİP kompozit başarılı bir şekilde üretilmiştir. NTİP kompozitlerin elde edilen ortalama gözenek büyüklüğü ve BET yüzey alanı, BET yöntemi ile sırasıyla bulunmuştur. Buna ek olarak; metil turuncu adsorpsiyonu ve NTİP kompozitlerin fotokatalitik testleri, doğrudan PVdF malzemeye sabit TiO_2'ye göre nispeten olağanüstü sonuçlar sunan, TiP kompozitler olarak belirtilmiştir. Bu göstermiştir ki, TiO_2 parçacık ve PVdF malzeme alanı arasındaki nanovoid tabaka UV ışını etkisini bıraktığı TiO_2 parçacıkların aktif siteleri serbest olmuş ve kütle transferi ve fotokatalitik aktiviteyi teşvik etmiştir. Bu nedenle, bir çalışma olarak TiO_2-hareketsiz yapısı ile NTİP kompozit antidecomposed polimerik malzeme ile TiO_2 katalizörün kurtarılması, umut verici bir uygulama olarak belirtilmiştir [Zhang et al., 2012].

C.I. Direct Red 23'ün sulu çözeltilerinin katalizör olarak $SrTiO_3/CeO_2$ bileşikleri kullanılarak UV ışınlaması altında fotokatalitik bozunması çalışmasında; katalizör olarak $SrTiO_3/CeO_2$ bileşiği ile araştırma yapılmıştır. $SrTiO_3/CeO_2$ tozlar, UV ışını altında 4BS renk giderimi saf $SrTiO_3$ tozundan daha fotokatalitik faaliyet göstermiştir. Katalitik dozunun, pH değerinin, boya başlangıç konsantrasyonunun, ışınlama yoğunluğu gibi süpürücü KI etkileri ve maksimum bozulması için uygun koşullar tespit edilmiştir. Bir 250 W civa lamba ışınlama altında, en iyi katalitik dozu 1.5 g / L ve en iyi pH 12.0 bulunmuştur. Işık yoğunluğu, renk giderimi verimi üzerinde olumlu bir etki göstermiştir, başlangıç boya konsantrasyonu ise olumsuz bir etki göstermiştir. Katalitik dozun 1.5 g/ L koşullar altında, pH 12.0, giriş boya konsantrasyonu 100 mg / L, ışık yoğunluğu 250 W, ve hava akış hızı 0.15 m^3/h, tam renk giderimi, UV-görünür analizi ile belirlenmiş, 60 dakika içinde elde edilmiştir. 240 dakika sonra, reaksiyondaki % 69'lık azalma kimyasal oksijen talebine (COD) karşılık gelmiştir. Fotokatalizin hassasiyet mekanizmasına dayalı geçici bir bozulma yolu önerilmiştir [Songa et al., 2008].

Dumbbell şeklinde ZnO fotokatalistin; mikrodalga destekli hazırlığı, karakterizasyonu ve fotokatalitik özellikleri araştırmasında; dambıl şeklindeki ZnO fotokatalist bu çalışmada mikrodalga ısıtma ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Hazırlanan ZnO fotokatalizörleri X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve UV-absorpsiyon spektrumu (UV-Vis) ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki; hazırlanan ZnO fotokatalist 2 mikrometre çap ve 5 mikrometre süresine birleşik bir dumbbell şeklindedir. Dambıl şeklinde hazırlanan ZnO fotokatalistin fotokatalitik aktivitesi, sulu çözelti içindeki metilen mavisi (MB) degradasyonu ile değerlendirilmiştir. pH etkisi, katalizör doz (ZnO) ve MB başlangıç konsantrasyonu (MB) ile MB fotokatalitik bozulması verimliliği incelenmiştir. Optimum durumu pH 7-8 [ZnO] = 1.0 g ZnO-L-1 ve [MB] = 15 mg-MBL-1 olarak belirlenmiştir. Optimum şartlar altında, MB nin 75 dakikalık reaksiyon süresinde renk ve TOC giderim verimi sırasıyla, 99.6% ve 74.3% olarak elde edilmiş, ticari ZnO tozunun verimi daha yüksek bulunmuştur. Buna ek olarak, MB nin fotokatalitik bozunma kinetiği de araştırılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki; MB nin fotokatalitik

bozunma kinetiği yalancı (sözde) birinci mertebe kinetik ve Langmuir-Hinshelwood modeli olarak monte edilmiştir [Yang et al., 2010].

ITO / CdS / ZnO arayüzü kompozit filmler üzerindeki metil turuncunun (MO) fotokatalitik bozunması araştırmasında; ITO / CdS / ZnO arayüzlü kompozit filmler, CdS sonraki elektrodepozisyon tarafından ve indiyum kalay oksit (ITO) cam yüzeyler üzerine, ZnO başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Elde edilen ITO / CdS / ZnO kompozit filmler X-ışını difraksiyonu (XRD), elektron mikroskobu (SEM) ve UV-Vis spektroskopisi tarama ile karakterize edilmiştir. ITO / CdS / ZnO kompozit filmlerin fotokatalitik aktiviteleri UV ışık ışınlama altında bir model organik bileşik olarak metil turuncu (MO) kullanarak incelenmiştir. MO bozulması çalışan parametrelerin etkisi MO başlangıç konsantrasyonu dahil olmak üzere, çözeltinin pH değerini ve kompozit filmler üzerindeki inorganik anyon türleri incelenmiştir. Emilen mavinin kayma eşiği ITO / ZnO film ile ITO / CdS / ZnO film için karşılaştırıldığında gözlenmiştir. Belirli koşullar altında hazırlanan ITO / CdS / ZnO kompozit filmler ITO / ZnO filmler arasında daha yüksek bir fotokatalitik etkinlik göstermiştir. Ayrıca, kompozit filmlerde MO nun fotokatalitik bozulması yalancı birinci dereceden kinetik izlenerek bulunmuştur [Shouqiang et al., 2009].

TiO_2 parçacıklı kauçuk levha mayınlarının: fotokatalitik aktivitesi ve geri dönüşümü araştırmasında; kauçuk levha hazırlanması için Titanyum dioksit parçacıklarının (TiO_2 mayınları levha) ile kaplandığı yeni bir yöntem sunulmuştur. Bu yöntem kauçuk lateks (% 60 HA) sac üzerine saçılmış olan çelik bir elekten TiO_2 tozu kullanımı (Degussa P25) esas alınarak yapılan, basit ve düşük maliyetli bir yöntemdir. TiO_2-mayınları sacının karakteristiği taramalı elektron mikroskobu / enerji dağılımlı X-ray spektrometresi (SEM / EDS) ve X-ışını difraktometresi (XRD) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. TiO_2-mayınlarının kauçuk levha fotokatalitik aktivitesi suda organik boya kirletici için bir model olarak Indigo Carmine (IC) boya kullanılarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki; TiO_2-mayınları levhası UV ışık ışınları altında IC boya çözeltisini düşürmüştür. PH etkisi, başlangıç konsantrasyonu, ve UV ışık yoğunluğunun fotodegradasyonu da incelenmiştir. Fotokatalitik bozunma kinetiği birinci dereceden reaksiyon olmuştur. Kullanılan

TiO_2-mayınları levhası kurtarılmış ve herhangi bir temizlik gerektirmeden yeniden kullanılabilmiştir. Geri dönüşümlü kullanılan yeni hazırlanmış TiO_2 mayınları, levha ile karşılaştırıldığında izleyen kullanımlar arasında fotodegradasyon verimliliğinde herhangi bir azalma gözlenmemiştir [Sriwong et al., 2012].

Gaz-sıvı-katı akışkan yataklı bir reaktörde sirküle ve mikrometre Gd-katkılı TiO_2 parçacıkları ile yeni bir entegre sistem kullanılarak bisfenol A'nın fotokatalitik bozunması araştırmasında; yeni bir gaz-sıvı-katı dolaşımında dahili yerleştirilen çok katmanlı UV lambaları ile akışkan yataklı fotokatalitik reaktör (GLSCFBPR) geliştirilmiştir. Mikrometre Gd-TiO_2 parçacıkları ve ticari nanometre P25-TiO_2 fotokatalizörler olarak seçilmiştir ve tehlikeli madde bisfenol A (BPA) bu yeni foto katalitik sistemin performansını araştırmak için model kirletici olarak seçilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki; mikrometre Gd-TiO_2 parçacıkların fotokatalitik etkinliğinin bozulmasının uygun dozajda nanometre P-25 partikülleri ile benzer olduğunu ancak eskisinden yerçekimi tarafından kolayca ayrılmıştır. Fotokatalitik BPA bozulması üzerine işlem parametrelerinin etkisini araştırdıktan sonra, yüzey yanıt yöntemi (RSM), başka bir işlem optimizasyonu için kullanılmıştır. Proses parametreleri arasındaki etkileşimler, yani TiO_2 konsantrasyonu, yüzeysel gaz hızı ve yüzeysel sıvı hızı keşfedilmiş ve ilgili analizler altta yatan mekanizmayı keşfetmek için yapılmıştır. İkinci dereceden matematik modeli tahmin için kurulmuş ve yeterli bir şekilde kullanılmıştır. Bu yeni işlem için optimum koşullar aşağıdaki gibi belirlenmiştir: TiO_2 konsantrasyonu 4.5 g / L, yüzeysel gaz hızı 7.83×10^{-3} m / sn ve yüzeysel sıvı hızı 8.65×10^{-3} m / sn [Cheng et al., 2012].

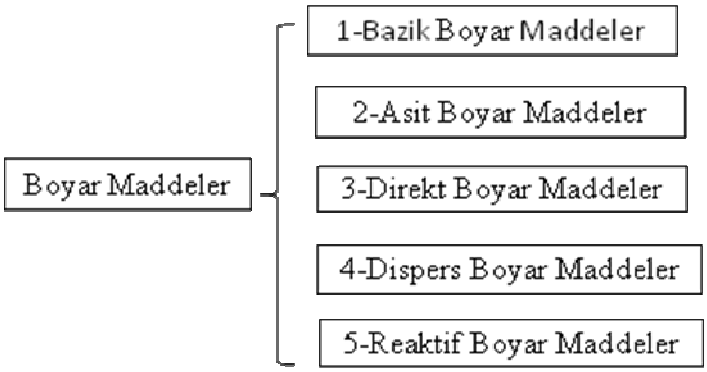
CeO_2 tarafından TiO_2 ile modifiye sütunlu laponitin hazırlanması ve fotokatalitik aktivitesi araştırmasında; CeO_2 tarafından TiO_2 ile modifiye sütunlu Laponit (Ce-Ti-lap (tur)) mikrodalga araya ekleme reaksiyonu ile tetrabutil titanate gibi olan kil laponit, Ce-Ti kompozit pillaring ajan olarak seryum klorür ve X-ışını difraksiyonu (XRD) ile karakterize edilen, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Brumauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ile hazırlanmıştır. Ce-Ti-lap'ın fotokatalitik faaliyetleri ile metil oranj (MO) bozulması incelenmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki; Ce ve Ti, laponitin arakatı olarak tanıtılmıştır. CeO_2, TiO_2 sütunlu

yapılar ile modifiye bazal aralıklar oluşturulabilmiş ve Ce-Ti-lap'ın BET yüzey alanı önemli ölçüde artmıştır. Ce-Ti-lap, en iyi fotokatalitik aktivitesini MO bozulması saf TiO_2 ile karşılaştırıldığında göstermiş, sadece TiO_2 sütunlu laponit (Ti-lap) tarafından ve sadece CeO_2 sütunlu laponit (Ce-lap) ile göstermiştir. 0.05 Ce / Ti (XCe) kütlesi fraksiyonu ile Ce-Ti-tur kullanılarak, MO 20 mg /L başlangıç konsantrasyonu koşulları altında, ışınlama süresi 120 dakika, pH değeri 4, fotokatalist doz 1.5 g / L, % 96.3 başarı oranı ile MO rengini almıştır. 5 kez kullanıldıktan sonra sadece % 3.9 azalmıştır. Ce-Ti-lap'ın belirtilen şartlarda mükemmel fotokatalitik aktivitesi ve aktif istikrarı belirlenmiştir [Yingguang et al., 2010].

2.2. Fotokatalitik Giderimi Yapılan Toksik Kimyasallar

2.2.1.Boyar Maddeler

Boyar maddeler prensip olarak içerdikleri kimyasal gruplara ve uygulama yerlerine göre gruplara ayrılırlar. Uluslararası genel geçer bir yöntem olarak Society of Dyers and Colourists oluşumu tarafından geliştirilmiş Colour Index sistemi de benimsenmiştir. Bu sınıflandırmada boyalar öncelikle uygulama özelliklerine göre tanımlanan jenerik isimler altında toplanır ve kimyasal yapısı biliniyorsa ona göre bir C.I. numarası belirlenir. Kimyasal yapılarına göre; azo, antrakinon, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosyanin, nitro ve sülfür boyarları olarak, uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif boyarmaddeler olarak gruplandırılabilir (Şekil 2.7). Bunlardan pazarda en yaygın kullanılanları sağladıkları pek çok avantajlar nedeniyle dispers ve reaktif boyarmadde gruplarıdır [Andreozzi et al., 1999].



Şekil 2.7: Boyar maddelerin gruplandırılması.

2.2.1.1. Bazik Boyar Maddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Elyaf-boyar madde ilişkisi iyoniktir. Boyar madde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur [Başer ve İnanıcı, 1990].

2.2.1.2. Asit Boyar Maddeler

OH-, SO_3H-, COOH- gibi oksokrom grupları içerirler. Bu boyalar Na^+, K^+, Ca^+, NH_4^+ vb. gruplarla tuz oluştururlar ve çözelti içinde negatif yükü verecek şekilde iyonlaşırlar. Yün, ipek ve derilerin boyanmasında kullanılırlar [Rys and Zollinger, 1972].

2.2.1.3. Direkt Boyar Maddeler

Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Suda çözünebilen bileşikler olan direkt boyar maddeler önceden bir işlem yapılmaksızın boyar madde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler [Başer ve İnanıcı, 1990]. Kağıt, deri, yün, ipek, naylon ve bast elyafın boyanmasında kullanılırlar [Özcan, 1984].

2.2.1.4.Dispers Boyar Maddeler

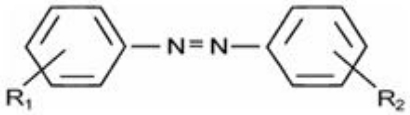
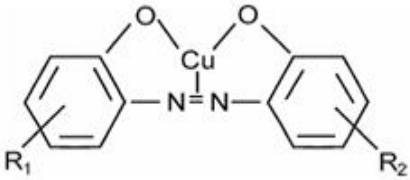
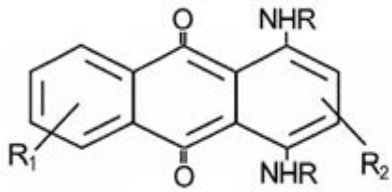
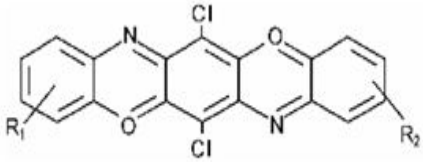
Amino ve hidroksil grupları içeren düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir [Bozdoğan, 1984]. Suda eser miktarda çözünebildiklerinden dolayı elyafa sudaki dispersiyonları halinde uygulanırlar. Boyar maddeler, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilirler. Boyama, boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Poliester, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılırlar [Başer ve İnanıcı, 1990].

2.2.1.5.Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif boyar maddeler uygun koşullar altında lif ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ özelliğine sahip tek boyar madde sınıfıdır. Küçük ve basit molekül yapısına sahiptirler. Molekül ağırlıkları genellikle 69-221 g/mol'dür. Küçük partikül özelliği life hızlı bir şekilde nüfuz etmelerini sağlar. Reaktif boyar maddeler suda kolay çözünürler. Selülozun –OH, poliamidin – NH_2, protein esaslı liflerin – NH_2, SH (merkaptan) grupları ile gerçek kovalent bağlar oluşturarak liflere bağlanırlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılan, son yıllarda geliştirilen, bu boyar maddeler yün, ipek, orlon, akrilik karışımları ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar [Başer ve İnanıcı, 1990].

Her reaktif boyar maddede kromoforu selüloza bağlamaya yarayan fonksiyonel grup olarak bir reaktif grup bulunmaktadır. Bu boyalarda genellikle çözünür grup, kromofor grup, reaktif grup ve köprüden oluşur. Ticari reaktif boyalar bu reaktif gruplara göre sınıflandırılırlar. Çeşitli Remazol tekstil boyaları ve özellikleri sırasıyla Tablo 2.3'de gösterilmektedir [Tanaka et al., 2000].

Tablo 2.3: Remazol reaktif tekstil boyalarının özellikleri.

Anchor Sistem	Açıklama	Özellik
Azo, Disazo		- Sarı, turuncu, kırmızı, mavi ve koyu tonlar,
Metal-Azo Kompleksi		-Sarı, kahverengi, mavi, menekşe, koyu yeşil, siyah tonlar, -Yüksek ışık kalıcılığı -Metal kompleksleri,
Anthrakinon		-Mavi, menekşe renkler, parlak tonlar, -Yüksek ışık kalıcılığı,
Cu- (Ni) Formazin	-	-Kırmızımsı, yeşilimsi ve mavi tonlar, -Yüksek ışık kalıcılığı, -Cu, Ni metal kompleks,
Triphendioxazine		-Mavi, kırmızı, menekşe renkler, parlak tonlar, -Yüksek ışık kalıcılığı, -Organik bağlı AOX,
Cu ve Ni Phthalocyanine	-	-Parlak turkuaz ve yeşil tonlar, -Yüksek ışık kalıcılığı, -Kararlı metal kompleks.

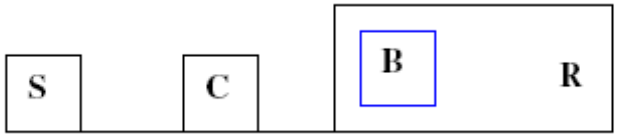
Reaktif boyalar dayanımları bakımından tekstil sektörünce avantajlı kabul edilseler de bu dayanıklı boya bileşiğinin giderilmesinin zorluğu bakımından yarattığı çevresel kaygı yüksektir [Meshko et al., 2001]. Tekstil sektöründe yaygın olarak kullanılan bazı reaktif teksil boyaları Tablo 2.4'de gösterilmektedir [Sağlam, 2008]. Reaktif boya molekülleri boyama prosesi esnasında su ile parçalanarak hidrolize olma eğilimindedir, ancak bazı reaktif boyar maddeler hidroliz reaksiyonunu yenerek etkisiz hale gelirler. Böylece ortalama olarak başlangıç boya konsantrasyonunun %10-15'i boyama likörü içinde kullanılmadan kalarak atık deşarjına verilir. Kimyasal stabilitesi yüksek ve biyolojik parçalanabilirliği yok denecek kadar az olan reaktif boyalar ancak ileri arıtma yöntemleri ile bertaraf edilebilirler [Meshko et al., 2001].

Tablo 2.4: Yaygın olarak kullanılan bazı remazol reaktif tekstil boyaları.

Marka Adı	CI İndex	Anchor Grup	Kromofor Grup
Remazol Black A	-	VS+DCT	-
Remazol Black B 133	Black 5	VS+VS	Diazo
Remazol Black RL	Black 31	VS	Azo Cu Complex
Remazol Black GF	-	VS+VS	-
Remazol Black NF	-	VS+VS	-
Remazol Deep Black N150	-	VS	-
Remazol Turquoise Blue G133	Blue 21	VS	Phthalocyanine/ Cu comp.
Remazol Navy Blue GG	-	VS+VS	-
Remazol Navy Blue RGB	-	VS+VS	-
Remazol Brilliant Blue R	Blue 19	VS	-
Remazol Brilliant Blue RN	-	VS	-
Remazol Brilliant Blue BB	Blue 220	VS	Formazan Cu comp.
Remazol Brilliant Violet 5R	-	VS	-
Remazol Blue CA	-	MFT+VS	-
Remazol Red 3B	-	VS	-
Remazol Red GWF	-	VS	Azo
Remazol Red	Red 23		-
Remazol Red RB 133	Red 198	MCT+VS	-
Remazol Rot 3B (Red 3B)	-	VS	-
Remazol Brilliant Red F3B	Red 180	VS	-
Remazol Brilliant Red 3BS	-	MCT+VS	-
Remazol Red RR	-	MCT+VS	-
Remazol Red FLM	-	VS	-
Remazol Orange RR gran	-	MCT+VS	-
Remazol Brilliant Orange 3R	Orange 16	VS	Azo
Remazol Orange BN	-	VS	-
Remazol Brilliant Yellow GL	-	VS	-
Remazol Brilliant Yellow 4GL	Yellow 160	VS	Azo
Remazol Golden Yellow RNL	Orange 107	VS	Azo
Remazol Yellow GR	Yellow 15	VS	-
Remazol Yellow 3RS	Yellow 176	MCT+VS	-
Remazol Brilliant Green GB	-	VS	-

2.2.1.5.1. Reaktif Boyar Maddelerin Özellikleri

Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik, hepsinin kromoforu taşıyan renkli bir grup yanında bir reaktif grup, bir köprü grubu ve bir de moleküle çözünürlük sağlayan gruptan oluşmasıdır. Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı şematik olarak şu şekilde gösterilebilir:



Şekil 2.8: Bir reaktif boyar maddenin karakteristik yapısı.

• S: Suda Çözülebilen Grup (Genellikle $–SO_3Na$, SO_3H)

Selüloz ve protein elyafı boyayabilen reaktif boyarmaddelerde 1-4 adet sülfonik asit grubu bulunur. Moleküle çözünürlük sağlayan bu özel gruplara poliamid elyafı boyayan reaktif dispersiyon maddelerde rastlanmaz. Bunlarla dispers boyama yöntemine göre boyama yapılır. Selülozik elyafın boyamasında son yıllarda çokça kullanılan reaktif boyarmaddeler yapılarındaki bu anyonik grup nedeniyle anyonik azo boyarmaddeler konusu içerisinde yer almaktadır [Reife and Fremann, 1996].

• C: Moleküle Renk Veren Grup

Reaktif boyarmaddenin molekülünde, renk verici grup olarak kimyasal sınıflandırmada gördüğümüz her sınıfa rastlamak mümkündür. Ancak genelleme yapmak gerektiğinde sarı, turuncu ve kırmızı boyarmaddelerin basit monoazo yapısında, mor, koyu, kırmızı ve lacivert renklerin bakırlı mono ve diazo yapısında, parlak ve açık mavi renklerin ise antrokinon ve ftalosiyanin türevleri olduğu söylenebilir.

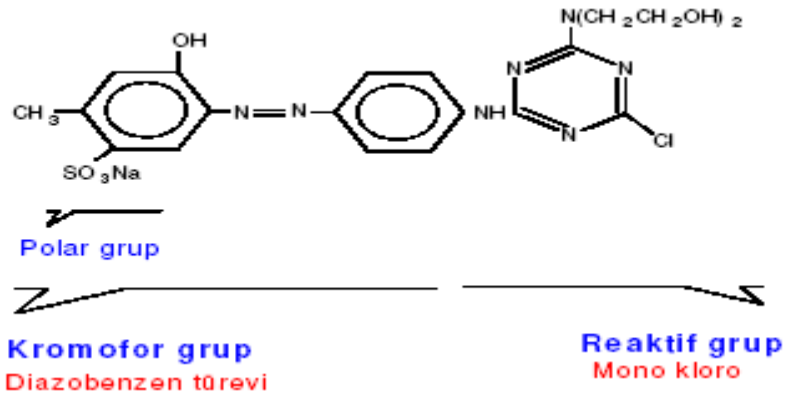
• B: Köprü Bağları

Moleküldeki renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan –NH- ,-CO- , $-SO_2-$ gibi gruplardır. Bunların köprü görevi görmekten başka etkileri de vardır. Örneğin reaktif grubun reaktivitesi üzerine etki eder. Bir imino köprüsünün dissosyiasyonu reaktiviteyi on kat düşürebilir. Böyle durumda substantivite ve buna bağlı olarak

bağlanma hızı düşer. Ayrıca köprü bağlarının önemli bir özelliği boyarmadde ile elyaf bağının ayrılmasının önlenmesidir.

• R: Reaktif Grup

Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan gruptur. Reaktif grup ile reaksiyon verebilecek olan fonksiyonel gruplar, selülozda hidroksil, yün ve ipekte ise amino, karboksil, hidroksil ve tiyoalkol gruplarıdır. Poliamidde ise birkaç tane uç amino ve karboksil grubu vardır. Bütün bu gruplar nükleofilik karakterdedir ve bu nedenle reaktif grubun yapısındaki elektrofilik merkeze katılırlar. Boyamanın yapıldığı ortamda su da mevcut olduğundan sudaki hidroksit iyonları da reaktif grup ile reaksiyona girebilirler. Yani boyarmaddenin hidrolizi söz konusudur. Hidrolize uğramış boyarmadde elyaf ile reaksiyona girmez. Elyaf-boyarmadde bağlanma reaksiyonu ile su-boyarmadde hidroliz reaksiyonu birbirleri ile yarışma halinde olduğundan şartlar bağlanma reaksiyonu yararına olacak şekilde hazırlanmalıdır. İkinci olarak reaktif boyarmaddelerle boyamanın başarısı elyaf boyarmadde arasındaki kovalent bağın stabilitesine de bağlıdır. Bu bağın yıkama ve apre işlemlerinde hidrolize karşı dayanıklı olması önemlidir [Reife and Fremann, 1996].



Şekil 2.9: Örnek reaktif boya molekülü.

2.2.1.5.2. Reaktif Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Reaktif boyar maddeler üç grupta sınıflandırılır. Bunlar aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

i) Reaktif Grubun Kimyasal Yapısına Göre

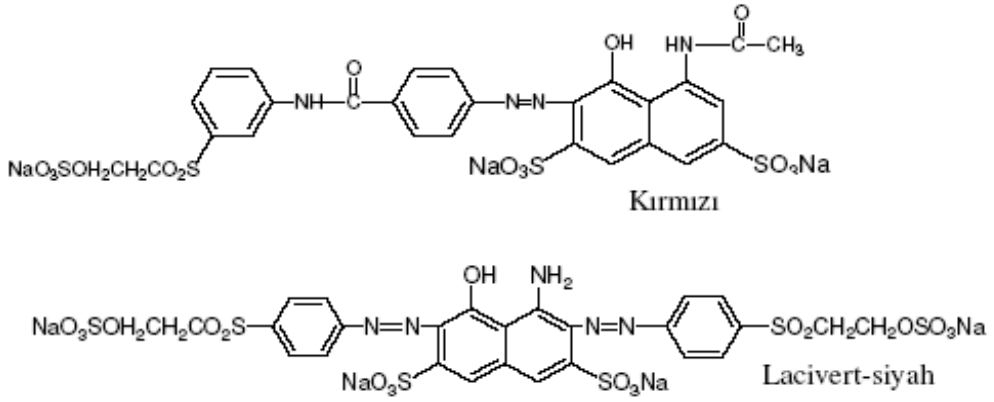
- Oynak halojen atomu içeren heterosiklik halka sistemleri, nükleofilik bimoleküler substitüsyon mekanizmasına göre reaksiyon verirler. Bu gruba ait önemli reaktif gruplar; diklortriazin, monoflortriazin, triklorprimidin, diflormonoklorprimidin, flormetilklorprimidin, diklorkinoksalin.
- Nükleofilik adisyon mekanizması ile eter bağı oluşturanlar. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılan bu gruba ait olan önemli boyarmadde grubu β-Sülfatoetilsülfon (Vinilsülfon) boyar maddeleridir [Reife and Fremann, 1996].

ii)Kromofor Gruplarına Göre

Reaktif boyar maddeler de bulunan kromofor gruplarının çoğu asit boyar maddelerinden türetilmiştir. Çoğunlukla azo, antrakinon ve fitalosiyanin türevleridir.

• Azo Grubuna Sahip Reaktif Boyarmaddeler

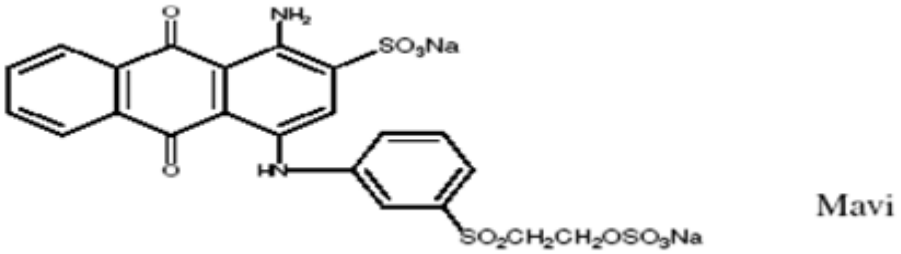
Kromofor yapılarında azo (-N=N-) grubu bulunduran reaktif boyarmaddeler olup çoğu reaktif boyarmadde grupları bu sınıfa dahildir. Aşağıda azo grubuna ait farklı tiplerde reaktif boyarmadde yapıları görülmektedir.



Şekil 2.10: Azo grubuna ait farklı tiplerde reaktif boyar madde yapıları.

• Antrokinon Grubuna Sahip Reaktif Boyarmaddeler

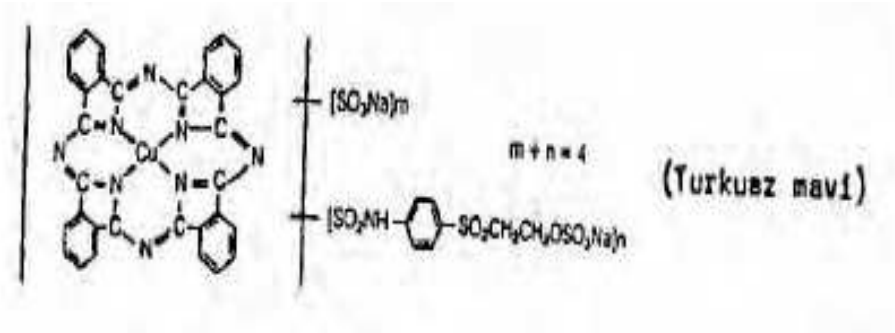
Kromofor yapılarında antrokinon grubu bulunduran reaktif boyar maddelerdir.



Şekil 2.11: Kromofor yapılarında antrokinon grubu bulunduran reaktif boyar madde örneği.

• Fitalosiyanin Grubuna Sahip Reaktif Boyarmaddeler

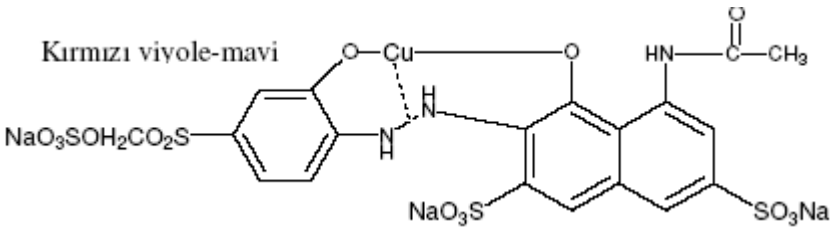
Kromoforlarında fitalosiyanin grubu bulunduran reaktif boyarmaddelerdir.



Şekil 2.12: Kromoforlarında fitalosiyanin grubu bulunduran reaktif boyar madde örneği.

• Metal-Kompleks Azo Grubuna Sahip Reaktif Boyarmaddeler

Kromofor yapılarında metal-kompleks azo grubu bulunduran reaktif boyarmaddelerdir. Metal kompleksi azo grubunun ışık enerjisine karşı dayanıklılığını artırmaktadır [Reife and Fremann, 1996].



Şekil 2.13: Kromofor yapılarında metal-kompleks azo grubu bulunduran reaktif boyar madde örneği.

iii)Reaktifliklerine Göre

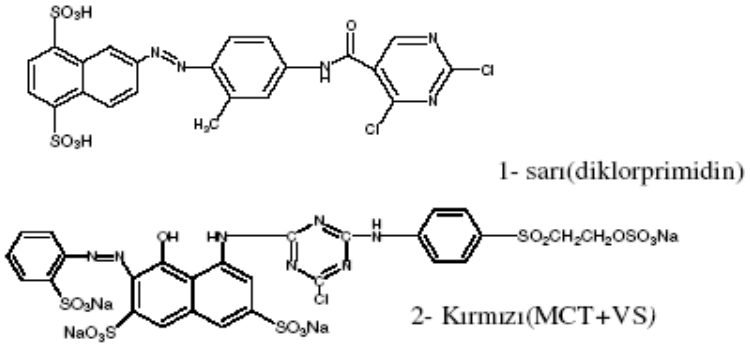
Reaktif boyarmaddeleri reaktifliklerine göre soğukta boyayanlar (ılıkta boyayanlar da bu gruba dahil) ve sıcakta boyayanlar olarak iki gruba ayırmak mümkündür.

• Soğukta Boyayan Reaktif Boyar Maddeler

Diflormonoklorprimidin, diklortriazin, monoflortriazin, diklorkinoksalin ve vinilsülfon boyarmaddeleri bu gruba dahildir. Ancak vinilsülfon boyarmaddelerini soğuk ve sıcak reaktif gruplar arasında geçiş grubu olarak kabul etmek daha doğru olacaktır.

• Sıcakta Boyayan Reaktif Boyarmaddeler

Monoklortriazin, triklorprimidin ve florklormetilprimidin gibi reaktif boyarmaddeler bu grubun önemli üyelerindendir. Aşağıda monofonksiyonel (1) ve bifonksiyonel (2) reaktif boyarmadde yapılarına ait birer örnek görülmektedir. Bifonksiyonel tip reaktif boyarmaddeler iki tane reaktif grubuna sahiptirler.



Şekil 2.14: Monofonksiyonel ve Bifonksiyonel reaktif boyar madde yapılarına ait birer örnek.

Reaktif boyarmaddelerin boyama yöntem ve şartlarını reaktif grup belirler. Çünkü boyarmaddenin reaksiyon yeteneğini bu grup tayin eder. Suda çözünürlük kazandıran gruplar ihtiva ettiklerinden suda çözünürler ve substantif boyar maddelerde olduğu gibi boyamalar doğrudan doğruya bunların sudaki çözeltileriyle yapılır. Reaktif boyarmaddeler selülozun -OH gruplarıyla, poliasidlerin $–NH_2$ grupları ve protein esaslı liflerdeki $–NH_2$ ve –SH gruplarıyla kovalent bağ oluşturacak şekilde reaksiyon verirler [Reife and Fremann, 1996].

2.2.1.5.3. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre Üzerine Etkileri

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar madde kaynaklı renk atık sularda tanımlanmış ilk kirleticidir ve nehirlere veya karaya deşarj edilmeden önce atık sudan uzaklaştırılmalıdır. Boyar madde içeren atık sular doğal bir su ortamına karıştıkları zaman ışığın yansımasına neden oldukları için ışığın suya girişini engelleyerek sudaki doğal ekolojik dengeyi bozarlar. Böylece fotosentez solunum dengesi bozulmaktadır. Sonuçta da çözünmüş oksijen seviyesi azalmakta ve aerobik organizmaları olumsuz yönde etkilemektedir. Bunun sonucu anaerobik sürecin başlamasıdır. Boyar maddeler, görünüm, ışık geçirgenliği ve gaz çözünürlüğünü etkilediklerinden dolayı alıcı ortama verilmeden önce mutlaka rengin giderilmesi gereklidir. Boyar maddeler ve tekstil fabrikası atık sularının bir kısmının toksik etkileri de belirtilmiştir [Ramchandani et al., 1994], [Hu and Wu, 2001].

Tekstil atık sularındaki en önemli kirleticilerden biri olan sıcaklık ise akuatik canlıların büyüme hızını yükselterek organik maddelerin dekompozisyonunu hızlandırır. Böylece oksijen tüketim hızı artar [Kök, 1998].

Aynı zamanda boyar maddenin liflere fikse etmesine aracılık eden ajanların oluşturduğu kirleticiler ise toksisite değerlerinden dolayı toplu balık ölümleri gibi doğal ortamlarında yaşamakta olan canlılara etki ederler [Banat et al., 1996].

Memeli hayvanlarda azo boyalarının indirgenmesi bağırsaktaki bazı bakteriler ve karaciğerdeki hepatik enzimler tarafından gerçekleştirilmektedir. İndirgenme sonucu ortaya çıkan aromatik yapıdaki moleküller canlıya toksik etkide bulunmaktadır [Raffi et al., 1995].

2.2.2. Pestisitler

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. Pestisitlerin temel sınıfları kısaca Tablo 2.5’de gösterilmiştir [Güler ve Çobanoğlu, 1997].

Tablo 2.5: Pestisitlerin önemli sınıfları.

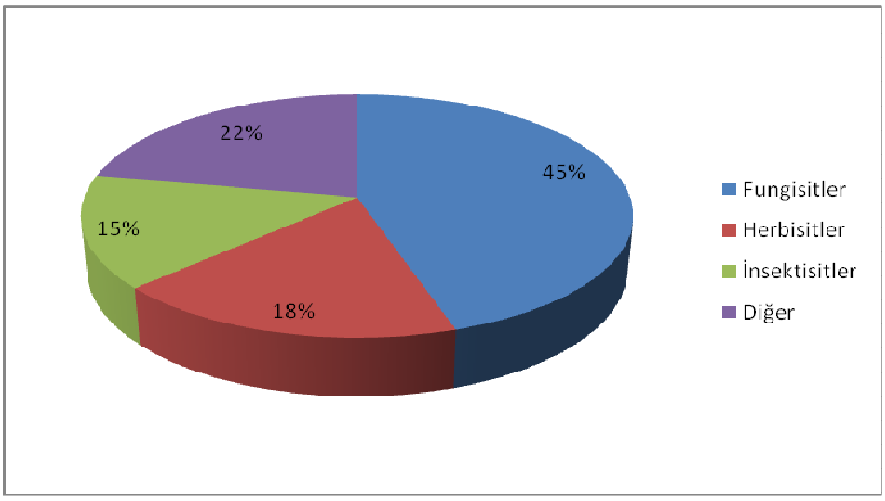
Pestisit Tipleri	Hedef Zararlı Grubu
Akarisit	Kene, örümcek
Antimikrobiyal	Bakteriler, virüsle, diğer mikroplar
Avenisit	Kuşlar
Fungisit	Funguslar
Herbisit	Yabancı otlar
İnsektisit	Böcekler
Molluskisit	Salyangoz, sümüklü böcek
Nematisit	Nematodlar
Predasit	Omurgalı yırtıcı hayvanlar
Rodentisit	Kemiriciler

Günümüzde tarımda daha fazla verim alınması ve insanlarla hayvanlara zararlı olan çeşitli hastalıkların önlenmesi amacıyla pestisit adı verilen kimyasal maddeler yaygın olarak kullanılmaktadır.

Türkiye'de tarım ilacı tüketimi ortalama 40.110 ton'dur. Türkiye'de yıllar itibariyle pestisit tüketimleri Tablo 2.6'da görülmektedir. Türkiye'de pestisit tüketiminde sırasıyla en fazla fungisitler (%45), herbisitler (%18) ve insektisitler (%15) yer almaktadır (Şekil 2.15) [Canik ve Yüksel, 2012].

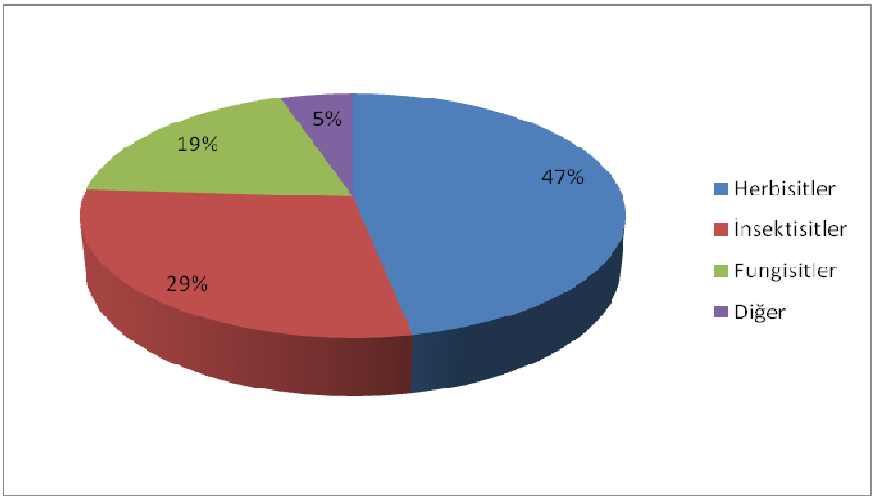
Tablo 2.6: Türkiye'de pestisit tüketim miktarları (ton/lt).

Yıllar	İnsektis -it	Fungisit	Herbisit	Akarisit	Rodentis -it	Diğer	Toplam
2004	-	-	-	-	-	-	41.223
2005	-	-	-	-	-	-	43.363
2006	7.628	19.900	6.956	902	3	9.987	45.376
2007	21.046	16.707	6.669	966	51	3.277	48.716
2008	9.251	17.863	6.177	737	351	5.613	39.992
2009	9.914	17.396	5.961	1.533	78	2.303	37.183
2010	7.176	17.545	7.452	1.040	147	5.344	38.704
2011	6.120	18.124	7.407	1.062	421	6.978	40.112



Şekil 2.15: Pestisit gruplarına göre Türkiye'de tarım ilacı kullanımı.

Dünyada tarım ilacı üretimi 3 milyon ton, yıllık satış tutarı ise 25-30 milyar $ arasında değişmektedir. Dünya pestisit pazarında tonaj olarak yılda %1 civarında bir büyüme beklenmektedir. Herbisitler tarım ilaçları içinde %47'lik bir payla birinci sırayı almaktadır. Bunu %29 ile insektisitler izlemekte, fungisitlerin ise %19'luk bir payı bulunmaktadır. Herbisitler ve insektisitler, kullanımın %70'den fazla bir bölümünü kapsamaktadır. Diğer pestisit grupları ise %5'lik bir paya sahiptir (Şekil 2.16) [EÜFBED, 2010]. Parasal olarak değerlendirildiğinde tüketimin %31'ini insektisitler, %26'sını herbisitler, %20'sini de fungisitler oluşturmaktadır [Dağ vd., 2000].



Şekil 2.16: Pestisit gruplarına göre dünyada tarım ilacı kullanımı.

2.2.2.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması

2.2.2.1.1. Formulasyon Şekillerine Göre

- Toz ilaçlar,
- Islanabilir toz ilaçlar,
- Kuru tohum ilaçları; suda çözünen tozlar, solüsyonlar veya sulu çözeltiler,
- Emülsiyon konsantre ilaçlar; yazlık ve kışlık yağlar (beyaz ve sarı yağlar), granüller, pelletler, aerosoller, zehirli yemler, kapsülm şekli verilmiş formülasyonlar,
- Gübre karışımları; akıcı konsantreler, yağ konsantreleri ve yağ solüsyonları, çok düşük hacimli ilaçlamaya uygun olanlar [Güler ve Çobanoğlu, 1997].

2.2.2.1.2. Kullanma Tekniğine Göre

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

2.2.2.1.3. İlaçların Fiziki Hallerine Göre

- Katı formülasyonlar (Toz, Islanabilir Toz (WP), Granül ve benzeri); sıvı (likit) formülasyonlar (yağlar, solüsyonlar ve benzeri) [Stoytcheva, 2011].

2.2.2.1.4. Kullanıldıkları Zararlılara Göre

- Böcekleri öldürenler (İnsektisidler),
- Mantarları öldürenler (Fungisitler),
- Mantarların faaliyetlerini durduranlar (Fungistatikler),
- Yabancı otları öldürenler (Herbisitler),
- Örümcekleri öldürenler (Akarisitler),
- Bakterileri öldürenler (Bakterisitler),

- Yaprak bitlerini öldürenler (Afisitler),
- Kemiricileri öldürenler (Rodentisitler),
- Nematodları öldürenler (Nematisitler),
- Salyangozları öldürenler (Molluskisitler),
- Yosunları öldürenler (Algisitler),
- Kuşları öldürenler veya kaçıranlar (Avenisitler),
- Kaçırıcılar (Repellentler),
- Çekiciler (Atraktanlar) [Güler ve Çobanoğlu, 1997].

2.2.2.1.5. Etki Şekillerine Göre

- Bitkilerde; sistemikler, yarı sistemikler, sistemik olmayanlar,
- Zararlılarda; mide zehiri, değme (temas) zehiri, solunum (teneffüs) zehiri.

2.2.2.1.6. Zararlıların Biyolojik Dönemine Göre

- Larvaları öldürenler (Larvisitler),
- Yumurtaları öldürenler (Ovisitler),
- Hem yumurtaları, hem de larvaları öldürenler (Ovalarvasitler),
- Erginleri öldürenler [Stoytcheva, 2011].

2.2.2.1.7. Kontrol Ettiği Zararlının Bulunduğu Yere ve Konukçunun Durumuna Göre

- Kültür bitkilerindeki zararlılara karşı kullanılanlar,
- Orman zararlılarına karşı kullanılanlar,
- Kerestelerin korunmasında kullanılanlar,
- Depodaki ürüne zarar verenlere karşı kullanılanlar,
- Ev böceklerine karşı kullanılanlar,
- Hastalık ve vektörlerine karşı (karasinek, sivrisinek) kullanılanlar,

- Hayvan ve insandaki dış parazitlerle diğer hastalık etmenlerine karşı kullanılanlar (Veteriner ve insan sağlığı ilaçları konu dışındadır.) [Stoytcheva, 2011].

2.2.2.1.8. Bileşimindeki Etkili Madde Grubuna Göre

- Böcekleri öldürenler (İnsektisidler); klorlanmış hidrokarbonlular, organik fosfor bileşikleri, karbamatlar, sentetik piretroidler, benzoyl üreler, bakteriler,
- Örümcekleri öldürenler (Akarisitler); halojenliler, amin ve hidrazin türevleri, dinitrofenol ve esterler, kükürtlüler, organik kalaylılar,
- Kış mücadele ilaçları ve yazlık yağlar,
- Fumigantlar, nematisitler ve toprak fumigantları,
- Rodentisit ve mollusisitler,
- Mantarları öldürenler (Fungusitler); bakırlılar, dikarboksimidler, dithiokarbamatlar, kalaylılar, kükürtlüler, nitro bileşikler, amin ve amidler, benzimidaroller, morfolinler, pirimidinler, imidazoller, triazaller [Arslan, 2007].
- Yabancı otları öldürenler (Herbisitler); phonoksi bileşikler, karbamatlar, üre bileşikleri, sülfoni üreler, anilinler, amidler, benzoik asitler, pikolinik asitler, organik halojen asitler, diazinler, triazinler, benzoitriller, siklohekzonlar, imidazolinonlar, triazoller, oxadiazoller, aminofosfonatlar.
- Zirai mücadelede kullanılan diğer maddeler; demirli bileşikler, böcek cezp ediciler, bikri gelişim düzenleyicileri [Öztürk, 1997].

2.2.2.2. Pestisitlerin Çevresel Etkileri

Pestisitlerin piyasa ömrünü, insan sağlığını ve çevreye etkililiğini en fazla etkileyen olayların başında, pestisitlere organizmaların duyarlılık azalışı gelmektedir. Bir pestisite organizmaların duyarlılığı azaldıkça, o pestisitin etkililiği de düşmektedir. Uygulayıcı ise, eski etkililiği elde edebilmek için devamlı doz yükseltmesine gitmektedir. Böylece artan dozlara paralel olarak çevrede pestisit kalıntıları daha fazla yoğunlaşmaya başlamaktadır [Delen ve Tosun, 1996].

Genellikle kullanılan pestisit miktarının % 0.015 - % 6’sı hedef canlıya ulaşırken diğer kısmı ekosisteme karışmaktadır. Pestisitlerin bazıları toksikolojik

açıdan bir zarar oluşturmazken, bazılarının kanserojen, sinir sistemini etkileyici ve hatta mutasyon oluşturucu etkileri saptanmıştır. Dünyada da pestisitlerin yararlı fauna üzerindeki olumsuz etkilerini gösteren çok sayıda çalışma bulunmaktadır [Anonim, 2000]. Bunun sonucu olarak zararlılar kontrolsüz olarak çoğalmakta ve bu da ekstra savaşıma ve savaşım maliyeti artışına neden olmaktadır. Yine yoğun kullanılan ilaçlar ortamda bulunan diğer türleri de öldürdüğü için doğada denge bozulmaktadır. Pestisitlerin farklı ortamlardaki dağılım yüzdesi Tablo 2.7'de verilmiştir.

Tablo 2.7: Pestisitlerin farklı ortamlarda dağılım yüzdesi.

			Pestisit Birikim Yüzdesi (%)	**Toplam (%)**
ORTAM	**Karasal ve Kıyısıal Su Ortamları**	Hava	0.13	38.23
		Akarsu	0.94	
		Deniz suyu	0.64	
		Toprak	0.64	
		Sediment	34.73	
		Biyota	1.15	
	Okyanuslar	Hava	0.21	61.77
		Deniz suyu	61.45	
		Sediment	0.03	
		Biyota	0.07	

Pestisitlerin su, toprak ve hava fazları arasındaki taşınımları üç ana işlev vasıtasıyla gerçekleşir:

i) Buharlaşma,
ii) Biyolojik ayrışma,
iii) Işıksal ayrışma.

Pestisitlerin buharlaşma hızları ile ilgili pek fazla sayıda çalışma yapılmamakla birlikte, "zararlı atık" sınıfında yer alan klorlu insektisidlerin bazılarının beklenilenin aksine, yüzey sularından önemli ölçüde ve hızda buharlaşarak atmosfere karıştıkları bilinmektedir. Ancak yüzey suları, pestisit kalıntıları bakımından önemli bir ortam oluşturmadıklarından ve dökülme, sızma veya deşarj yoluyla sulara geçen pestisit kalıntılarının toprağa taşınma hızları yüksek olduğundan, pestisit taşınımı incelenirken, en önemli fazın toprak olduğu düşünülmektedir. Çünkü her ne amaçla kullanılırsa kullanılsın, pestisitlerin en yüksek kalıntı düzeyi toprakta gözlenir.

Pestisitler buharlaşma yoluyla atmosfere taşındıklarında, fotokimyasal bozulmaya maruz kalmaktadır [Zeytinoğlu, 2001].

Tarımsal alanlara, orman veya bahçelere uygulanan pestisitler havaya, su ve toprağa, oradan da bu ortamlarda yaşayan diğer canlılara geçmekte ve dönüşüme uğramaktadır. Bir pestisitin çevredeki hareketlerini onun kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri, formülasyon tipi, uygulama şekli, iklim ve tarımsal koşullar gibi faktörler etkilemektedir. Pestisitlerin çevresel etkilerini değerlendirirken kimyasal maddelerin dayanıklılık süresine göre yapılan sınıflandırma daha önemli olmaktadır. Pestisitlerin dayanıklılık sürelerine göre yapılan bu sınıflandırmaya göre dayanıklı olanlar (2-5 yıl), orta dayanıklı olanlar (1-18 ay), dayanıksız olanlar (1-2 hafta) çevrede bozulmadan kalabilmektedir. Ekosisteme geçen pestisitlerin çevresel etkileri aşağıdaki şekilde özetlenebilir [Sulak vd., 2012].

2.2.2.2.1. Toprak Ortamındaki Etkileri

Toprak ekosistemin her parçasında yer almakta olup, canlı doğal kaynakların varlıklarını sürdürebilmesi için, hava ve su ile birlikte vazgeçilmez cansız doğal bir kaynaktır. Toprak ayrıca, su kaynaklarının potansiyelini koruma, flora ve faunayı barındırma ve ekolojik dengenin sağlanması açılarından temel çevre öğesidir. Pestisitler doğrudan bitki üzerine, toprağa ve tohumluğa uygulanır. Her nereye uygulanırsa uygulansınlar sonuçta önemli bir bölümü toprakta kalır. Eğer uygulanan pestisit kalıcı ise çevre yönünden çok büyük sakıncalara yol açar. Pestisitler, mikroorganizmaların biyokimyasal etkileri sonucunda, hidroliz ve oksidasyonla bozulup, çözünebilir bileşikler oluşturarak, karbon gazı ve amonyak (NH_3) çıkartıp basit bir mineral yapıya dönüşmek suretiyle toprakta yayılırlar.

İnorganik pestisitlerin çevrede kalıcılık özellikleri yüksektir. Doğrudan toprağa veya bitkiye uygulanan pestisitler uygulama tekniği, bitki sıklığı vb. nedenlerle %14-80 oranında toprağa ulaşmaktadır. Toprağa geçen pestisitler güneş ışınlarının etkisiyle fotokimyasal, bitki, toprak mikroorganizmaları ve diğer organizmaların etkisiyle biyolojik parçalanmaya uğramaktadır. Parçalanan bu pestisitler toprak katı maddeleri (kil ve organik madde) tarafından adsorblanıp depolanmaktadır. Pestisit kalıntıları ayrıca, toprağın fiziksel özeliklerini düzeltmek, nitrifikasyonu gerçekleştirmek, toprakta organik maddenin ayrışması ve humus teşekküllünü

sağlamak gibi önemli görevler üstlenen, toprağın mikroflorasını oluşturan canlı organizmalara besin zinciri yoluyla toksik etki yapmakta, çalışmalarını sınırlandırmakta ve baskı altında tuttukları zararlıların artışına neden olmaktadır.

Kullanılan pestisitler uygulama sonrası belirli bir süreç içinde güneş ışığı ile dekompozisyona uğramamışsa ya da bakteri faaliyetleri ile kimyasal yapıları bozulmamışsa zamanla toprakta birikir. Toprakta biriken pestisitler toprak mikroorganizmaları ve bazı hayvansal zararlıların yok olmalarına ya da geçici süre inaktive olmalarına neden olurlar. Ayrıca alüminyum, bakır, kalay gibi ağır metaller içeren pestisitlerin yarılanma ömürleri uzun olduğu için bitkiler tarafından alınabilme ve sonrasında insanlarda sağlık sorunlarına neden olabilme durumları vardır [Menzer and Nelson, 1986].

Toprak içine geçmiş pestisitler kapiller su vasıtasıyla toprak yüzeyine taşınmakta ve buradan havaya karışabilmektedir. Toprağın yapısı, kil tipi ve miktarı, organik madde içeriği, demir ve alüminyum oksit içeriği, pH'sı ve toprakta var olan baskın mikroorganizma türleri tüm bu olayları etkileyen faktörlerdir. Toprakta pestisitin tutulmasıyla hareketi ve biyolojik alımı engellenmekte ve çeşitli şekillerde degradasyonu ile ya toksik özelliğini kaybetmekte ya da daha toksik metabolitlerine dönüşebilmektedir. Toprakta ve sulu ortamda kalıcılıkları ve doğal sulara muhtemel dağılımları ışık şiddeti ve pH'dan etkilenebilir. Organik fosforlu pestisitlerin çoğu çevrede karşılaştıkları 3-6 pH'da daha dayanıklıdırlar. Tekrarlanan organik fosforlu pestisit uygulaması bir sonraki ekim zamanına kadar toprakta birikmelere neden olabilmektedir. Hafif asidik (pH 4-5) toprakta yarılanma ömürleri birkaç katına çıkabilmektedir [Sulak vd., 2012]. Aşağıda Tablo 2.8'de pestisitlerin topraktaki kalıcılık durumları görülmektedir [Öztürk, 1997].

Tablo 2.8: Pestisitlerin toprakta kalıcılık durumları.

Kalıcılık durumu	**Süre**	**Pestisit grubu**
Kalıcı değil	1-12 hafta	Organik fosforlular ve karbamatlar
Orta derece kalıcı	1-18 ay	2,4-D, Atrazin
Kalıcı	2-5 yıl	Klorlanmış hidrokarbonlar
Devamlı kalıcı	Hiç bozulmadan Devamlı	Civa, arsenik ve kurşun bileşikleri

Pestisitler toprakta iki yolla dağılır:

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

Pestisitlerin topraktaki kalıntıları aşağıdaki sonuçlara yol açar:

- Kirlenmiş toprakta yetişen ürünler pestisit kalıntılarını kökleriyle topraktan alacaklarından, insan ve hayvanlar için yem ve gıda maddeleri olarak kullanılacak olanlar az da olsa kalıntı içerir,
- Toprak mikroorganizmalarının kısmen ya da tamamen yok olmasına neden olurlar,
- Toprak verimliliğini arttırmada önemli bir rol oynayan solucanlar da topraktan pestisit kalıntılarını doğrudan zarar görürler,
- Pestisitler topraktan süzülerek yer altı sularına veya buharlaşma yolu ile atmosfere karışabilirler [Öztürk, 1997].

2.2.2.2.2. Su Ortamındaki Etkileri

Pestisitler su ekosistemine; doğrudan suya uygulama, drenaj veya yüzey sularından, ilaç atık ve artıklarının doğaya atılmalarından, ambalaj malzemelerinin su kaynaklarında yıkanmasından, ilaç kalıntıları içeren bitki ve toprakların su kaynakları ile temasından ve hava sirkülasyonu gibi yollarla taşınmaktadır. Sızan sularla toprağın alt katmanlarına, oradan yeraltı sularına ulaşan pestisit kalıntıları içme suları yoluyla insan sağlığını tehdit eder duruma gelir. Özellikle toprak tarafından tutulan bu pestisitlerin yağmur suları ve yüzey akışı şeklinde veya toprak içerisinde aşağıya doğru yıkanmak suretiyle taban suyu ve diğer su kaynaklarına ulaşabilmesi birinci sırayı almaktadır. Ayrıca ilaçla bulaşan atmosferdeki katı ve sıvı ilaç zerrelerinin suda, planktonlarda ve balıklarda ilaç birikmekte ve buradan da bunları yiyen kuş ve bunun gibi diğer canlılarla insanlara da geçmektedir [Öztürk,

1997]. Pestisitlerin su ortamına taşınma yolları aşağıda Tablo 2.9'da özetlenmiştir [Saler, 2006].

Tablo 2.9: Pestisitlerin su ortamına taşınma yolları.

Su Ortamı	Erozyon	Atmosfer	Atıksu
Nehir	++	+	+++
Delta	+	+	++
Göl	++	+	+
Deniz	+	+++	+

Pestisitlerin su ekosisteminde yayılması ortam koşulları, ilacın fiziksel, kimyasal ve formülasyon yapısına bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca, toprak tipi, eğim, bitki örtüsü ve yağış miktarı da pestisitlerin suları kirletmesinde rol oynamaktadır. Bu kirlenme, sularda bulunan canlılar üzerinde akut veya kronik zehir etkisi yapabilmekte, üreme yeteneklerini olumsuz etkileyerek populasyonlarında azalmaya neden olabilmektedir. Ayrıca, kontamine sularla sulanan bitkilerin hasat ürünlerinde kalıntıya rastlanabilmekte, hasat ürünleriyle beslenen canlılarda kronik toksisiteler oluşabilmektedir. Eğim, bitki örtüsü, formülasyon, toprak tipi ve yağış miktarına bağlı olarak taşınan pestisitler, sularda balık ve diğer omurgasız su organizmalarının ölmesine neden olurlar [Sulak vd., 2012].

Organik fosforlu bileşikler başlıca ekim alanlarından sızarak ve/veya aşınan toprakla birlikte sürüklenerek doğal sulara karışırlar. Özellikle organik fosforlu pestisitler tarımda uygulandıktan sonra ilk yağan yağış ile ve önemli miktarlarda kaybolurlar. Geri kalanı ise fazla uzağa gidemeden parçalanırlar ve neticede bu gruptaki pestisitler sularda devamlı bir kalıntı bırakmazlar [Matsumoto, 1981].

Organik klorlu pestisitler ise doğada en yaygın olarak kullanılmış olan ve kalıcı özellikleri nedeniyle de çevrede birikim yapan grubu meydana getirirler. Örneğin cıvalı ve arsenikli pestisitlerde parçalanmayan ve doğada birikim yapan çeşitlerdir. Fakat bunlar tarımda çok yaygın olarak kullanılmadıkları için organik klorlular düzeyinde sorun olmamaktadır. DDT, dieldrin ve endrin gibi organik klorlu pestisitler ise sularda pek çözünmezler, yüzey sularında en sık bulunurlar ve çoğunlukla toprağın organik maddeleri ve küçük kısımlarıyla taşınarak yeraltı sularına ve taban sularına geçerler [Matsumoto, 1981].

Bilerek veya bilmeyerek doğrudan veya dolaylı olarak sulara geçmiş olan ve sularda bulunan pestisitler genel olarak az ve miktarca da düşük düzeydedir.

Amerikan tolerans değerlerine göre Kuzey Amerika'da içilebilir sularda bulunmasına izin verilen pestisit miktarları (ppb olarak) Tablo 2.10'da gösterilmektedir [Matsumoto, 1981].

Tablo 2.10: Bazı pestisitlerin içme suyundaki tolerans miktarı.

Pestisit Adı	**İçme Suyundaki Tolerans Miktarı (ppb)**
Dieldrin	1.0
Endrin	0.5
DDT	50.0
Heptachlor	0.1
Aldrin	1.0
Lindane	50.0
Chlordane	3.0
Methoxychlor	1000.0
Toxaphene	5.0
2,4 D	20.0
2,4,5 TP (Silvex)	30.0
2,4,5 T	2.0

İçme sularının ozonlanması sırasında suyun ozonun etkisi ile ve mikrobiyolojik yönden dezenfekte oluşu yanı sıra, suda bulunabilen bazı pestisitlerde ozonun kimyasal etkisi sonucu oksidasyona uğrayarak parçalanabilmektedir [Matsumoto, 1981].

Pestisitlerin maruz kaldığı biyolojik bozunma reaksiyonları ana hatlarıyla şu şekilde özetlenmektedir [Zeytinoğlu, 2001]:

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

- Yükseltgeme reaksiyonları: aromatik halkanın açılımı olarak tanımlanabilecek bu reaksiyonlar mikroorganizma dünyasında, diğer biyolojik sistemlere oranla daha az sıklıkta gerçekleşseler bile, pestisit bozunmasında önemli rol oynarlar. Bu tepkimelere örnek; aldrin ve heptaklorun epokside dönüşmeleridir. Bu tepkimenin indirgeme tepkimelerinden üstünlüğü, klorlu ve aromatik karbon atomunun tepkimeye girmesidir.
- Dehidroklorinasyon reaksiyonları: molekülden HCl molekülünün uzaklaşması anlamına gelen bu tepkimeler sonunda, zehirli madde zararsız olan bir olefinik yan ürüne dönüşür. En çarpıcı örnek, DDT molekülünün DDE' ye ve BHC molekülünün pentaklorosiklohekzana dönüşmesidir.
- İzomerleşme: mikroorganizmalar, pestisit içinde bir köprü oluşturarak ana maddeyi izomerine dönüştürürler. Endrinin ketoendrine ve dieldrinin fotoeldrine dönüşümü bu tepkimeler sonucudur.
- Sentetik metabolizmalar: mikroorganizmaların, pestisit molekülüne ilave ettikleri ligandlar vasıtasıyla oluşan büyük metabolik ürünlerin üretimini içeren bu reaksiyonların oluşturduğu ürünlerin çevre sağlığı açısından güvenirliliklerine şüpheyle bakılmaktadır.
- Polimerleşme: tepkimelerine en can alıcı örnek klorlu anilinlerin toprakta azobenzene dönüşmeleridir.

2.2.2.2.3.Hava Ortamındaki Etkileri

Pestisitlerin püskürtülerek uygulanması sırasında bir kısmı evaporasyon ve dağılma nedeniyle kaybolurken, diğer kısmı bitki üzerinde ve toprak yüzeyinde kalmaktadır. Havaya karışan pestisit rüzgârlarla taşınabilir; yağmur, sis veya kar yağışıyla tekrar yeryüzüne dönebilir. Bu yolla hedef olmayan diğer organizma ve bitkilere ulaşan pestisit, bunlarda kalıntı ve toksisiteye neden olabilir. Pestisitler, buharlaşarak atmosfere karışırlar. Atmosfer kirliliğine neden olan DDT, aldrin ve metil bromid gibi maddeler geniş alanlarda etkili olmaktadırlar. Örneğin kutup ayılarında bile DDT kalıntısına rastlanmıştır [AMAP, 1997]. Ayrıca ozon deliğinin büyümesinde metil bromidin önemli rolü bulunmaktadır. Pestisitler atmosferden yağmurla tekrar toprağa ve sulara, su canlıları ve balıklara, gıda zinciri ile insanlara

ulaşan bir etkileşim döngüsü ortaya çıkarmaktadırlar. Ayrıca her yıl pek çok kuş ve hayvan türü ve bunların yaşam alanları tarım ilaçları nedeniyle yok olmaktadır.

Organik fosforlu pestisitlerden diklorvos dışındakilerin uçuculuğu düşüktür buna rağmen buharlaşarak atmosfere karışabilirler ve sonradan yağmur sularıyla tekrar yeryüzüne dönebilirler. Havaya püskürtülerek uygulanmaları sırasında rüzgârla sürüklenebilirler ancak genellikle bu yolla dağılımları azdır [Sulak vd., 2012].

2.2.2.3.Pestisitlerin Toksikolojik Açıdan Değerlendirilmesi

Pestisitlerin 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 pestisit aktif maddeside üretmektedir. Ancak bunların çoğu patent koruması kalkmış olan maddeleri imal etmekte olup, yeni sentez çalışmaları yapan firmaların sayısı 50 civarındadır. Bu firmalar her yıl yeni madde geliştirmek için binlerce sentez yapmaktadır. Şu anda yaklaşık 1500 civarında pestisit aktif maddesi mevcuttur. Kullanılan ilaçlara karşı hastalık ve zararlılarda oluşan direnci kırabilecek yeni maddelerin bulunması, insan ve çevre sağlığına daha az zararlı maddelerin geliştirilmesi, mevcut ilaçlardan daha ucuz ve kullanım kolaylığı olan geniş spektrumlu maddelerin geliştirilmesi amacıyla her yıl binlerce sentez yapılmaktadır. Bunlardan biyolojik, formülasyon, toksisite (ilaçların sıcakkanlılara olan toksisitesi, kalıntı ve tolerans konulması), zehirlenme belirtileri, ilk yardım ve tedavi yöntemleri, çevre ve yabani hayata olan etkileri ilgili testlerden sonra ancak 10.000 sentezden bir tanesi ruhsatlanabilmektedir. İnsan vücudu dışındaki zararlılar ve organizmalardakilerle (enfeksiyon hastalıkları) mücadele, çok yönden birbirine benzemekle birlikte iki noktada ayrılır. Pestisitler insan vücudu ile doğrudan temas etmez. Pestisitlerin sınıflandırılmaları, ilk olarak WHO (Dünya Sağlık Örgütü)' nün 28. Genel Kurul toplantısında kararlaştırıldı ve WHO Chronicle "29.397 – 401" sayı ile 1975 yılında yayınlandı. Bu konudaki rehber de 2 yıllık aralıklarla yenilenmek üzere yine aynı örgüt tarafından ilk kez 1978 yılında yayınlanmıştır [Zeytinoğlu, 2001]. Pestisitlerin toksik değerlerine göre ana sınıflandırması Tablo 2.11'de sunulmuştur.

Tablo 2.11: Pestisitlerin toksik değerlerine göre ana sınıflandırması.

SINIF		DİŞİ SIÇANLAR İÇİN LD_{50} (mg/kg)			
		Oral (Ağız yolu)		Dermal (Deriden)	
		Katı	Sıvı	Katı	Sıvı
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		

LD_{50} üniversal değeri; kullanılan test hayvanlarının %50' sinin akut ölümlerine neden olan zehir miktarının, o grup hayvanın vücut ağırlıklarının kg 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. Ancak bu değerlerin her şeyi anlattığını düşünmek de yanlıştır. Formülasyon içindeki konumları, çözücü içindeki tavırları, kullanılan uygulama yöntemi ve daha birçok 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 sınıfına girebilir [Zeytinoğlu, 2001].

Hijyenik ve toksikolojik açıdan pestisitler:

- Dikkatsiz kullanım sonucu (ürününün hasat zamanından önce toplanması, kullanma talimatına uyulmaması vb.) akut ve kronik zehirlenmelerin görülmesi,
- 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. Alınması ağız, deri veya solunum yolu ile olabilir. Bünyeden atılması ise idrar veya safra sıvısı ile

olmaktadır. Bu yolla suda çözünebilen 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 [Zeytinoğlu, 2001].

2.2.2.4. 2,4-Diklorofenoksi Asetik Asit (2,4- D)

2,4-D (2,4-Diklorofenoksi asetik asit), hem toprakta hem de sucul uygulama alanlarında kullanılan bir çeşit herbisit ürünün aktif bileşenidir. 2,4-D, bitki içerisinde aktif bölgelere taşınan seçici bitkisel hormon tipinde bir üründür. Bunun hareket biçimi, temelde oksin ya da bitki gövde uzamasını uyaran bir madde gibidir. 2,4-D, nükleik asit ve protein sentezini uyarıp enzim aktivitesini, solunumu ve hücre bölünmesini uyarır. Bitki yaprakları, gövdeleri ve kökleri tarafından emilip bitki içerisinde etki etmektedir. 2,4-D büyüme uçlarında birikmektedir [CSI, 2001].

Uygun konsantrasyonlar da kullanıldıklarında, seçicilik göstermeleri ve çimler ile bunların akrabaları olan diğer monokotilleri öldürmemeleri nedeniyle, çimenliklerde, otlaklarda, mısır, buğday, çavdar ve pirinç tarlalarında geniş yapraklı türlerle mücadelede çok büyük ticari öneme sahiptirler [Keeton and Gould, 1986].

Çevrede pek çok formülasyonlar, suda çözünebilen ve yüksek hareket potansiyeline sahip aniyonik formlara indirgenirler. Ester formülasyonları, sucul omurgasızlara ve balıklara toksiktir fakat, tuz formülasyonları sucul zararlı otlarına karşı kullanılır. 2,4-D, hayvanlarda oldukça düşük toksisiteye sahiptir fakat, bazı formülasyonları şiddetli göz hasarına sebep olabilir. Pek çok formülasyonu yüksek derece uçucudur ve yüksek sıcaklıkta ve rüzgarlı havalarda uygulanmamalıdır [Tu et al., 2001]. Dimetil amin tuzları suda çok çözünürken (%300), esterler suda çözünmezler, fakat organik çözücülerde çözünürler. 2,4-D, 25º C'de 1.05×10^{-2} mmHg buhar basıncına sahiptir. Değişik esterlerin buhar basınçları daha düşüktür [Web 6, 2012]. Kirlilik, üretim sürecinin bir sonucu olarak, teknik ürün içinde ortaya çıkabilir. Bunlar; 2,6- diklorofenoksi asetik asit, 2- ve 4- klorofenoksi asetik asitler, bis-(2,4- diklorofenoksi) asetik asit ve 2,4- diklorofenol'dür [Web 5, 2012].

2,4-D'nin çevredeki yarı ömrü, ortalama 10 gün toprakta ve on günden daha az suda olmak üzere oldukça kısadır. Fakat, soğuk ve kuru topraklarda daha uzundur [Tu et al., 2001].

2,4-D'nin kalıntıları; doğrudan uygulamanın, akıntının ya da işlenmiş bölgelerde birikmenin bir sonucu olarak yüzey sularına karışabilir. Herbisit, suda hızla biyolojik ayrışmaya uğrar. Ayrıca yüzeye yakın bir kısmı da fotolitik olarak ayrışmaktadır. 2,4-D'nin esas parçalanma ürünü; 2,4-diklorofenol'dür. 2,4-D'nin sucul sistemlerdeki varlığı; su tipine, yağmura, güneş ışığına, sıcaklığa, popülasyona ve mikroorganizmalarla oksijen yoğunluğuna önceden maruz kalmaya dayanır. 2,4-D, dip tortullarda ve çamurlarda, sucul ya da karasal organizmalarda (bazı algler hariç) hızlı parçalanması nedeni ile biyolojik olarak birikmez [Que and Sutherland, 1981].

Yarı ömürler, aerobik koşullarda bir ile birkaç hafta arasında değişiklik gösterirken, anaerobik koşullarda 8 ile 120 günü geçebilir. 2,4-D ile atmosferik kontaminasyon, buharlaşmanın ve sprey ile uygulamadan dolayı birikmenin bir sonucu olarak meydana gelebilir. Atmosferdeki kalıntılar, baskın olarak izopropil ve bütil esterler formundadır. 2,4-D, foto-oksidasyon ve yağmur ile yarı ömrü bir günden kısa olarak atmosferden uzaklaştırılır [Gray et al., 1983].

2,4-D, oksin taklitçisi ya da sentetik oksindir. Bu tipte herbisit, hedef zararlıyı bitki büyüme hormonu oksini (indol asetik asit) taklit ederek öldürür. Etkili dozlar verildiğinde, bitki ölümüne neden olan kontrolsüz ve alt üst edilmiş bitki büyümesine neden olur. 2,4-D'nin kesin faaliyet biçimi tamamıyla anlaşılamamıştır. Ayrıca düşük konsantrasyonlarda ki 2,4-D, kontrolsüz hücre bölünmesi ve büyümesini yöneten RNA, DNA ve protein sentezini uyarır. Diğer yandan yüksek konsantrasyonlar da ki 2,4-D, hücre bölünmesi ve büyümesini engeller. Bitki ölümü, uygulamayı takiben 3 ile 5 hafta içinde meydana gelir [Tu et al., 2001].

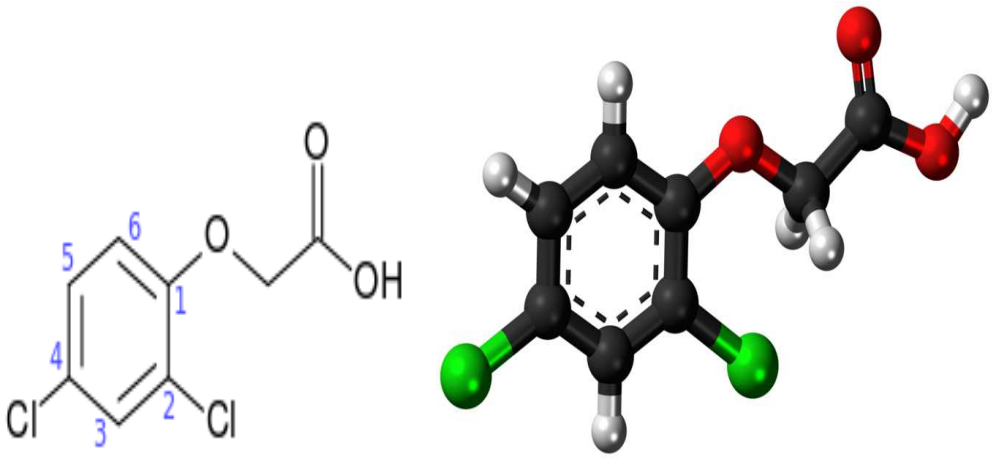
2,4-D'nin pek çok formülasyonu yüksek derece uçucudur ve uygulanmaları sırasında dikkat edilmelidir. Alkali ve amin tuz formulasyonları daha az uçucudur ve kullanılması uçucu olan ve hedef dışı bitkilere hasar veren esterlere göre daha uygundur [Web 5, 2012]. 2,4-D'nin uçuculuk potansiyeli ısının ve toprak neminin artmasıyla, toprakta kil ve organik madde içeriğinis2dedwn azalmasıyla artar [Helling et al., 1971].

2,4-D, laboratuar koşullarında güneş ışığında hızla parçalanır fakat, fotodegredasyon açık arazide kanıtlanmamıştır. Laboratuar koşullarında yarı

ömürlerin 2,4-D tuzları için 50 dakika ve 2,4-D esterleri için 5 dakika olduğu belirlenmiştir [Crosby and Tutass, 1966].

2,4-D'nin tuz formülasyonları, suda çözünürler ve toprağa sıkıca bağlanmazlar. Ester formülasyonları toprağa kolayca bağlanırlar. Açık arazide, ester formülasyonları, özellikle alkali şartlarda asit formuna hidrolize olma eğilimindedirler. Ve sonuç olarak toprak partiküllerine önemli miktarlarda yapışmazlar [Aly and Faust, 1964].

2,4-D, çevrede oldukça kalıcıdır ve diğer pestisitlere nazaran kolayca kimyasal parçalanmaya uğramaz. Ester formülasyonlarının asit ve alkol bileşiklerine hidrolizi, alkali sularda kolayca meydana gelebilir [QueHee and Sutherland, 1981]. Buna ilaveten, 2,4-D'nin tuz formülasyonları çevrede tuz ve aside ayrılırlar. Serbest asit ya da sodyum veya amin tuzları olarak ağızdan verilen 2,4-D, fareler, buzağılar, domuzlar ve gönüllü insanlarda hızla ve hemen hemen tamamıyla emilirler. İnsanlarda emilim için ortalama yarı-zaman 4 saattir. Şekil 2.17'de 2,4-D'nin yapısal formülü verilmiştir [Öztürkmen, 2005].



Şekil 2.17: 2,4-D'nin yapısal formülü ve üç boyutlu görünüşü.

Emilim, emilimden önce serbest aside hidrolize olan 2,4-D'nin esterleri için daha yavaş ve daha azdır [FAO/WHO, 1971]. İnsanlardaki asidin deri yüzeyinden emilimi yavaştır [Frank et al., 1985]. 2,4-D'nin deri yüzeyinden emilimi insan ön kolunda %6'dan, tavşan sırtında %36'ya kadar değişiklik gösterir [Moody et al., 1990]. 2,4-D farelerde oral yolla emilimden 3 saat sonra kanda [FAO/WHO, 1976] ve 6 saat sonra böbrekler, karaciğer, dalak ve akciğerlerde en yüksek düzeye ulaşır [FAO/WHO, 1971]. 2,4-D'nin dokulardaki konsantrasyonu; böbreklerde,

karaciğerde, kanda ve akciğerlerde en yüksek seviyededir. Beyindeki konsantrasyon, fareler [Khanna and Fang, 1966], domuzlar [FAO/WHO, 1971] ve insandaki diğer dokuların konsantrasyonundan daha düşük olarak ortaya çıkmıştır. İçme suyunda 2,4-diklorofenoksiasetik asit için maksimum kontaminant seviyesi 0.07 mg/L'dir [Web 2, 2013].

2.2.2.4.1. 2,4-D'nin Mikrobiyal Parçalanması

2,4-D'nin ortalama yarı-ömrü (herbisit konsatrasyonunun %50 azalması için geçen zaman) 10 gündür fakat, parçalanmanın oranları birkaç saatten, birkaç aya kadar değişiklik gösterebilir. Parçalanma oranları; mikrobiyal popülasyon, çevresel pH, toprak nemi ve ısı ile belirlenir [QueHee and Sutherland, 1981], [Sandmann et al., 1988], [Wilson et al., 1997].

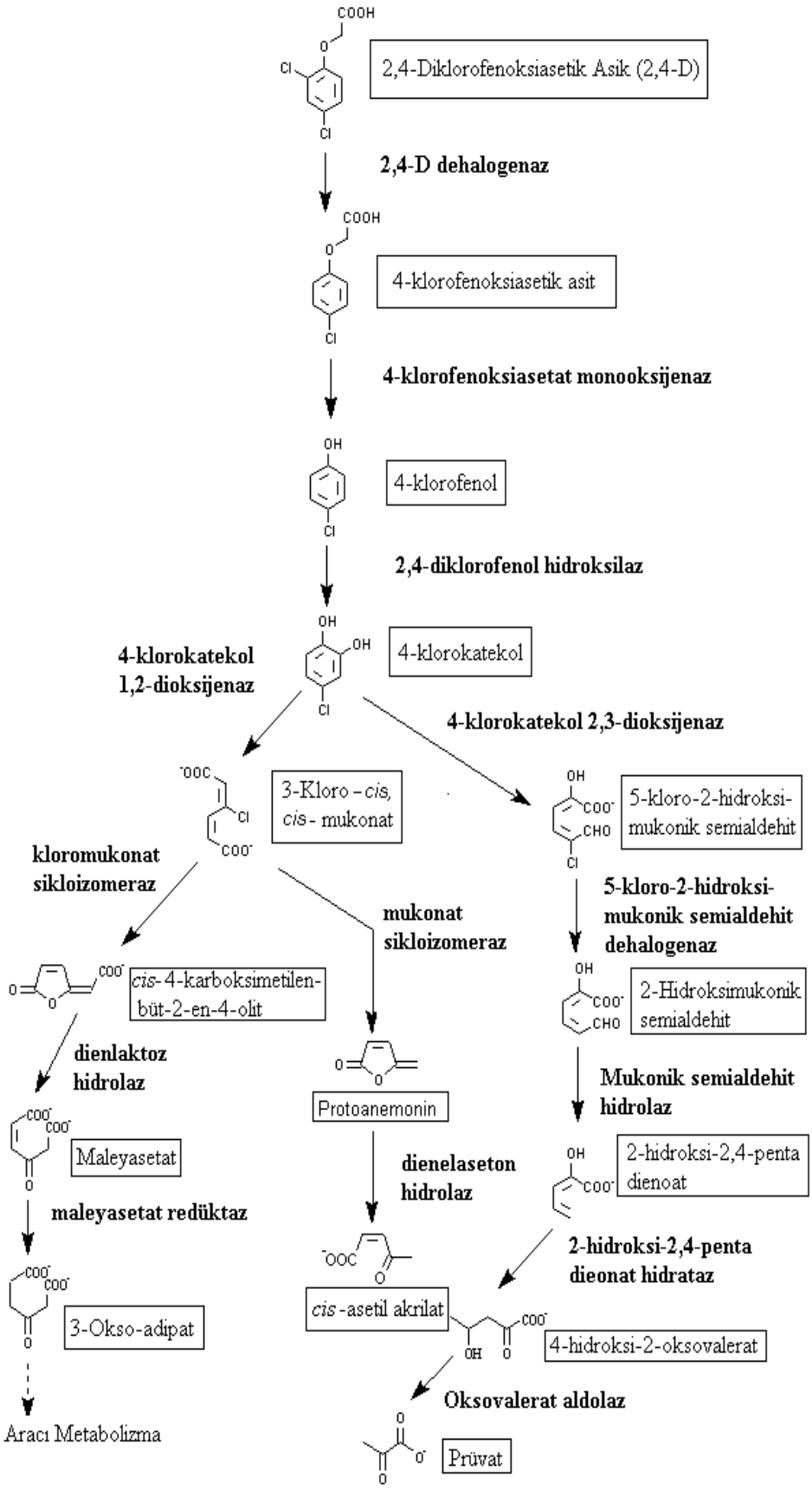
Toprakta 2,4-D öncelikli olarak mikroplar tarafından parçalanır. Biyolojik parçalanmanın oranını etkileyen faktörler; uygulanan herbisitin konsantrasyonu ve formülasyonu, toprak tipi, mikroorganizmaların konsantrasyonları ve iyi koşullara alışması, nem, sıcaklık, pH ve oksijen miktarıdır [Web 6, 2012], [Sandmann et al., 1988]. 2,4-D ile daha önceden muamele olmuş topraklarda, 2,4-D çok daha hızlı yok olmaktadır. Çünkü muhtemelen, ilk uygulamadan sonra 2,4-D parçalayan bakterilerde bir artma söz konusudur [Oh and Tuovinen, 1991], [Smith and Aubin, 1994]. Mikrobiyal parçalanma, eğer uygun mikrobiyal popülasyon varsa ve pH seviyesi yeterli derecede yüksekse, sucul sistemlerde dip tortullarda yer alabilir [QueHee ve Sutherland, 1981]. Asidik şartlar altında; mikrobiyal aktivite şiddetli şekilde engellenir [Sandmann et al., 1988].

Bazı mikroflora üyeleri, 2,4-D'yi tek karbon kaynağı olarak kullanırken; diğerleri 2,4-D'yi metabolize edebilir fakat, yine de diğer karbon kaynaklarına ihtiyaç duyarlar. 2,4-D'yi kullanan türler; Achoromobacter, Bordetella, Xanthobacter, Streptomyces, Aspergillus, Corymebacterium, Nocardia, Achrobacter, Alcanigenes, Arthrobacter, Flavobacterium ve Pseudomonas'dır. Son dört grubun üyeleri 2,4-D'yi tek karbon kaynağı olarak kullanırlar [Aislabie and Lloyd, 1995]. Pek çok 2,4-D parçalayan organizma aerobiktir. Oksijen isterler, bu yüzden anaerobik oksijensiz su ya da tortularda iş göremezler. Bununla birlikte, 2,4,5-T yolu

ile 2,4-D'nin anaerobik bozulması, metan üreten sulu çamurlar içerisinde görülmüştür [Aislabie and Lloyd, 1995].

Son zamanlarda 2,4-D kullanılmayan sistemlerde, 2,4-D uygulanmasını takiben, fark edilen bir parçalanmanın olmadığı, ilk lag periyodu vardır. Bu süre içinde mikrobiyal popülasyonlar, 2,4-D'yi metabolize ederler ve sayılarını 2,4-D konsantrasyonunu azaltacak kadar arttırırlar. 2,4-D'ye önceden maruz kalma lag fazını kısaltır [CSI, 2001].

2,4-D toprakta kolayca ve hızlıca parçalanır. Sıcak, nemli şartlar ve organik madde ilavesi parçalanmayı uyarır. Toprağı otoklavlamak ve bakteriyel metabolizmayı engellemek parçalanmayı azaltır. 2,4-D kayboluşunun kinetikleri, bundan mikroorganizmaların sorumlu olduklarını belirtir. Mikroorganizmaların çeşitli tiplerinin belirli türleri, izole edilmiştir ve saf kültür içinde fenoksi asetik asit herbisitleri parçaladıkları gösterilmiştir. Fenoksi asetik asitlerin parçalanmaları iki temel yol ile ilerler. Bunlar; arada bulunan hidroksifenoksi asetik asit yolu ile veya fenol yolu iledir. 2,4-D ile toprağa düzenli uygulama, bileşiği parçalamaya eğilimli organizmaların sayısını arttırır. Diğer fenoksi herbisitlerle de muamele, 2,4-D parçalamaya eğilimli organizmaların artışına neden olur [Audus, 1960]. Şekil 2.18'de 2,4-D'nin fenol yolu ile parçalanması gösterilmiştir [Web 4, 2013].



Şekil 2.18: 2,4-D'nin parçalanma yolları.

2.2.3. Antibiyotikler

Herhangi bir mikroorganizma tarafından, başka bir mikroorganizmayı öldürmek veya çoğalmasını durdurmak için üretilen her türlü maddeye antibiyotik denir. Antibiyotik üretimi, onu üreten mikroorganizma için selektif bir avantaj sağlar.

2.2.3.1. Antibiyotiklerin Sınıflandırılmaları

Antibiyotik ve kemoterapötikleri çeşitli kriterlere göre sınıflandırmak mümkündür. Ancak bugün en fazla kullanılan sınıflandırma, bu ilaçların etki mekanizmalarına ve etki güçlerine göre yapılanlarıdır [Akkan, 1997].

2.2.3.1.1. Antibiyotiklerin Etki Güçlerine Göre Sınıflandırılmaları

Antibiyotikler, vücut sıvılarında oluşturdukları konsantrasyonlarda, mikroorganizmalar üzerindeki etki derecelerine göre iki gruba ayrılır:

i) Bakteriyostatikler

Bunlar bakteri hücrelerinin gelişmesini veya üremesini önlerler. Gelişmesi ve üremesi duran bakteriler, vücudun savunma mekanizmaları tarafından kolaylıkla yok edilirler. Bakteriyostatik etki gücünün göstergesi “Minimum İnhibitör Konsantrasyon = MİK”dur.

- Tetrasiklinler,
- Makrolitler,
- Sülfonamidler,
- Amfenikoller,
- Linkozamidler,
- Metronidazol,
- Mikonazol.

ii) Bakterisidler

Bunlar bakteri hücresini dolaysız olarak yok ederler. Bakterisid etki gücünün göstergesi “Minimum Bakterisid Konsantrasyon =MBK”dur.

- Beta-Laktamlar: penisilinler, sefalosporinler, monobaktamlar, karbapenemler, polipeptidler, florokinolonlar, vankomisin, rifamisin, teikoplanin, beta-laktamaz inhibitörleri (sulbaktam, tazobaktam, klavulanik asit) [Perlman, 1974].

2.2.3.1.2.Antibiyotiklerin Etki Mekanizmalarına Göre Sınıflandırılmaları

Antibiyotikler etki mekanizmalarına göre beş gruba ayrılırlar. Bu gruplar aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler.

i) Bakteri hücre duvar sentezini bozan ve litik enzimleri aktive edenler

Beta-Laktamlar (penisilinler, sefalosporinler, monobaktamlar (aztreonam), karbapenemler (imipenem, meropenem)), sikloserin, ristosetin, basitrasin, teikoplanin ve vankomisindir.

ii) Sitoplazma membran permeabilitesini bozanlar (deterjan etkisi yapanlar)

Polimiksinler, gramisidin, nistatin, amfoterisin B, kandisein, ketokonazol ve diğer antifungal imidazoller, flukonazol ve diğer antifungal trizoller, hekzaklorofen ve katyonik deterjanlardır.

iii) Ribozomlarda protein sentezini bozanlar

Tetrasiklinler, aminoglikozidler, makrolitler, amfenikoller, linkozamidler ve füsidik asitlerdir [Perlman, 1974].

iv) Bakteri genetik materyali üzerine etki yapanlar (=DNA ve RNA sentezini bozanlar)

Florokinolonlar, rifamisinler, nalidiksik asit, metronidazol, aktinomisinler, mitomisinler, bleomisin, asiklovir, doksorubisin, daunorubisin ve metotreksatdır.

Florokinolonlar, kinolon grubundadır. Kinolonlar, DNA-giraz enzimini inhibe ederek bakterisid etki gösterirler. Kinolonların etkisine maruz kalan bakteriler bölünemezler, anormal şekilde uzayıp ölürler. Daha fazla gram (-)'ler olmak üzere gram (+) bakterilere de etkilidirler.

- I. Kuşak kinolonlar: nalidiksik asit, oksolinik asit, sinoksasin,
- II. Kuşak kinolonlar: pipedimik asit (florsuz, atipik), flumekin,
- III. Kuşak kinolonlar: florokinolonlar (siprofloksasin, enrofloksasin), floksasin, norfloksasin, pefloksasin, lomefloksasin, fleroksasin, temafloksasin, amifloksasin ve sparfloksasin).

v) Bakteriyel antimetabolitler

Sülfonamidler, sülfonlar, PAS, izoniazid (INH), etambutol ve trimetoprimdir [Perlman, 1974].

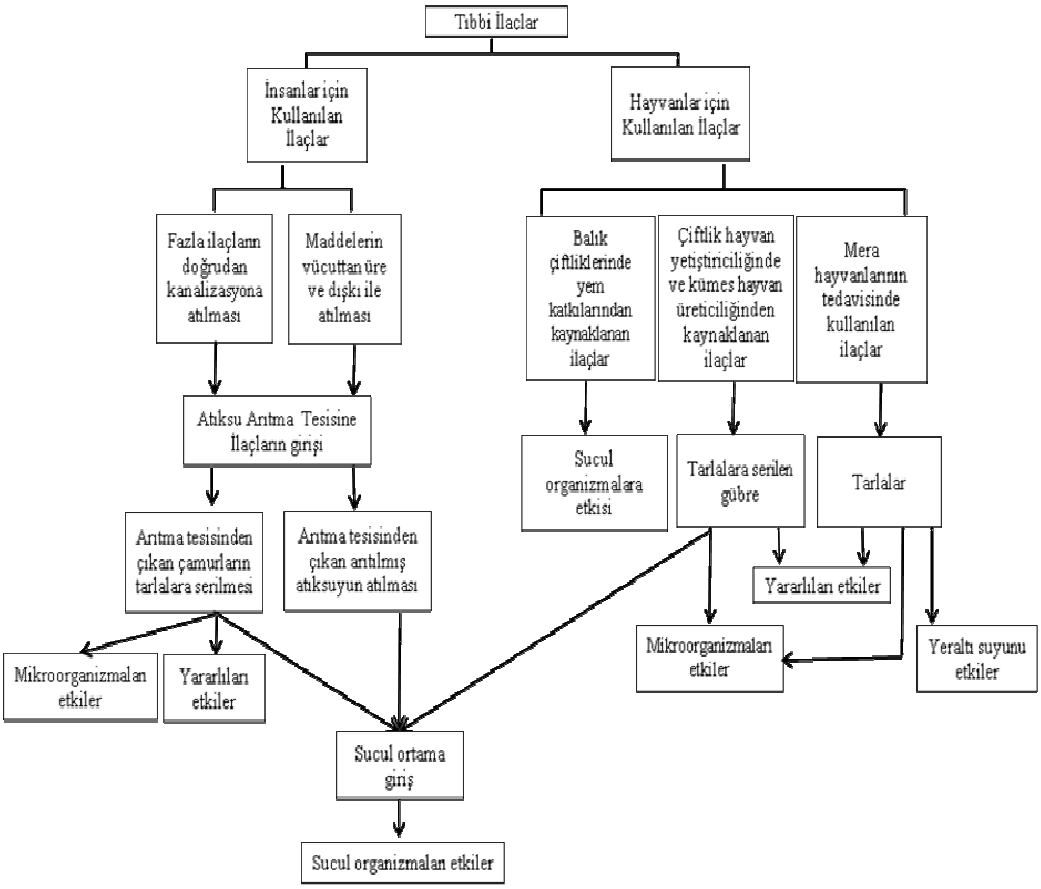
2.2.3.1.3.Antibiyotiklerin Farmakokinetik Özelliklerine Göre Sınıflandırılmaları

- Akciğer dokusuna girişi iyi olan antibiyotikler (penisilin G, ampisilin, tetrasiklin, eritromisin, spiramisin ve florokinolonlar),
- Kemik dokusuna girişi iyi olan antibiyotikler (metisilin, sefazolin, klindamisin ve linkomisin),
- İntraselüler penetrasyonu iyi olan antibiyotikler (tetrasiklinler, makrolitler, etambutol, kloramfenikol, rifamisin, florokinolonlar, klindamisin ve trimetoprim),
- Bağırsaklardan emilmeyen ve mide sıvısında parçalanmayan antibiyotikler (aminoglikozidler (kanamisin, neomisin, paromomisin), kolistin, polimiksin B ve vankomisin),
- Kan-beyin engelini aşabilen (Menenjit tedavisinde kullanılabilen) antibiyotikler (kolay aşabilenler (kloramfenikol, ko-trimoksazol, kuşak sefalosporinler, florokinolonlar), yüksek dozda aşabilenler (penisilinler, ampisilin, gentamisin) ve tüberküloz menenjitte kullanılanlar (rifampisin, isoniazid, streptomisin)),
- İdrarla aktif şekilde atılanlar (ampisilinler, sefalosporinler, aminoglikozidler, kolistin, polimiksin B, ko-trimoksazol ve kinolonlar),

- Safradan aktif şekilde atılanlar (ampisilin (plazma konsantrasyonunun 2-3 katı), makrolitler (plazma konsantrasyonunun 2-3 katı), linkomisin (plazma konsantrasyonunun 2-3 katı), tetrasiklin (plzma konsantrasyonunun 100 katı) ve tiamfenikoldur (plazma konsantrasyonunun 100 katı)) [Akkan, 1997].

2.2.3.2. Antibiyotiklerin Çevreye Etkisi

Antibiyotiklerin ana kaynakları; evler, hastaneler, sağlık ocakları (tıbbi tedavi, kullanılmayan ilaç uzaklaştırılması), kümes hayvanları ve çiftlik hayvanları besleme işlemleri (büyüme artırıcıları) ve ilaç üreticileridir [Kulis et al., 2003]. Kanalizasyon, tıbbi atıklar, endüstrideki aktiviteler, antibiyotik ve ilaç üreten endüstriler, gıda üretimi, ev gereçleri, ürünler üzerine spreyleme, çiftlik hayvanlarının üretimi, balık çiftlikleri gibi faaliyetler antibiyotiklerin temel kaynaklarını oluşturmaktadır. İlaç aktif maddelerinin çevreye girişi çeşitli yollarla olmaktadır. İnsanlar ve hayvanlardan başlayan bu çevrimde ilaç aktif maddeleri atık sulara, toprağa, yer altı sularına ve yeterli arıtım yapılmadığı takdirde içme sularımıza kadar ulaşır [Sorensen et al., 1998], [Ternes, 1998], [Daughton and Ternes, 1999]. Şekil 2.19’da tıbbi ilaçların kaynakları ve çevresel etkileri verilmiştir [Sorensen et al., 1998].



Şekil 2.19: Tıbbi ilaçların kaynakları ve çevresel etkileri.

Hayvanlar ve insanlar için kullanılan tıbbi maddeler yukarıdaki şekilde belirtilen yollarla sucul ortama girerler. Tıbbi ilaçlar ikiye ayrılabilir: insanlar tarafından kullanılan tıbbi ilaçlar ve veterinerlik ilaçlarıdır. Veterinerlik ilaçları çiftlik hayvanı yetiştiriciliğinde ve kümes hayvanı üreticiliğinde kullanılırlar. Bunlara ilave olarak meralardaki çiftlik hayvanlarının tedavisi için kullanılan ilaçlar ve balık çiftliklerinde kullanılan yem katkıları, veterinerlik amaçlı kullanım yoluyla doğaya karışırlar [Sorensen et al., 1998]. İnsanlar tarafından kullanılan ilaçlar insan vücudundan sadece çok az dönüştürülmüş halde veya hiç değişmeden atılır, idrar ve dışkı yoluyla kanalizasyona ve oradan da atıksu arıtma tesisine ulaşırlar. Arıtma tesisine ulaşan ilaçlar, arıtma tesisinde giderilemez [Sorensen et al., 1998], [Heberer, 2002]. Antibiyotiklerin bakteri etkileme gücü arıtma tesislerindeki biyolojik prosesler ile değişir. Polar antibiyotikler, büyük olasılıkla giderilemezler. Çünkü giderim için kullanılan aktif karbon adsorpsiyonu hidrofobik etkileşimle yürür [Hrisch et al., 1999]. Bunun sonucu olarak alıcı sular ve diğer çevre ortamları kirlenebilir. Bu şekilde doğaya ulaşan antibiyotiklerin bir kısmı yarı ömürlerinin

uzun olması nedeniyle uzun yıllar doğada bulunabilir. Aktif bileşikler hemen hemen hiç değişmeden atık su arıtma tesislerinden alıcı ortama deşarj edilirler. Metobolitlerin biyolojik olarak hala aktif olmaları durumunda da ortamdaki sucul organizmaları etkilemekte [Sorensen et al., 1998], ekosisteme ve insan sağlığı üzerine gerçek bir tehdit oluşturmaktadır.

2.2.3.2.1. Çevrede Antibiyotikler

Eğer bir madde herhangi bir yolla uzaklaştırılmazsa, sucul ve karasal organizmaları ters bir şekilde etkileyen potansiyelle çevreye ulaşabilir. Oradan içme suyuna karışarak insanlara ulaşabilir. Şimdiye kadar antibiyotiklerin içme sularında bulunduğu ifade edilmemiştir. Sadece klofibrik asit veya amidotrizoik asit gibi belirli ilaçlar rapor edilmiştir. Bakteri, fungi ve mikroalg birincil olarak antibiyotikler tarafından etkilenen organizmalardır. Çünkü antibiyotikler mikroorganizmaları etkilemek için tasarlanmıştır. Antibiyotikler çok az dönüşüme uğrayarak veya değişmeden ve polar moleküllere konjuge olarak çevreye serbest bırakılır [Kemper, 2008]. Antibiyotiklerin biyolojik ayrışabilirlikleri düşük olduğundan değişik ortamlarda birikirler [Çelebi ve Sponza, 2007].

•Toprakta Antibiyotikler

Çevrede antibiyotik bulunması, fiziksel ve kimyasal özelliklere, genel iklim şartlarına, toprak tipine ve diğer çevresel faktörlere bağlıdır. Toprakta antibiyotiklerin kaderi ve davranışı, çevre kimyasında önemli konulardan biri olarak tanımlanmaktadır. Veteriner amaçları için kullanılan antibiyotikler, hayvanlar tarafından atılır ve tarımsal gübre olarak kullanılan gübrede veya çiftlik hayvanlarının otlatılmasıyla toprakta son bulur [Jorgensen and Sorensen, 2000]. Gübrelemeyle dökülen antibiyotiklerin yüklenmesinin, hektar başına kilogramın üzerinde olduğu tahmin edilmektedir [Kemper, 2008]. Çamurda tutulma olasılığı olan maddeler, çamurun tarlalara serilmesi durumunda mikroorganizmaları ve yararlıları etkileyebilir. Ahırlardaki hayvanlar için büyümeyi destekleyici olarak kullanan tıbbi maddeler çoğunlukla gübreye kadar ulaşır. Bu maddeler toprak organizmalarını etkileyebilir [Sorensen et al., 1998].

Bazı antibiyotikler, ortamda, özellikle toprakta, uzun bir süre kalırken diğerleri çok hzlı bir şekilde parçalanır [Kemper, 2008]. Toprakta fiziksel ve kimyasal davranışlar ilaçların moleküler yapısına dayanır. Toprak, sediment ve çamurda sorpsiyon katsayıları ve toprakta antibiyotik bileşiklerin kaderi incelenmiştir [Bruhn, 2003]. Değişen yapısal sınıfları bakımından antibiyotikler, amfifilik veya amfoterik olarak iyonize olurlar ve bu nedenle toprakta adsorpsiyon olayı yer alır [Kemper, 2008]. Moleküler yapıları, boyutu, şekli, çözünürlüğü ve hidrofobikliği gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı, sorpsiyon ve buradaki maddelerin fiksasyonu toprakta farklıdır. Pek çok madde polardır, yavaşça suda çözünürdür ve bu nedenle toprakta güçlü şekilde engellenir [Bruhn, 2003]. Toprakta veteriner ilaçlarının sorpsiyonu üzerine detayları incelenmiştir [Tolls, 2001]. Toprak üzerinde kirletilmiş gübrenin uygulanması, antibiyotiklerin parçalanma hızını arttırırsa bu bileşiklerin birikimi beklenebilir. Genelde belirli toprak tabakasında antibiyotiklerin konsantrasyonu terracumulation olarak isimlendirilir [Rooklidge, 2004]. Tablo 2.12'de toprakta bulunduğu tespit edilen değişik antibiyotik bileşiklerini göstermektedir [Kemper, 2008].

Tablo 2.12: Toprakta bulunan-tespit edilen antibiyotikler.

Sınıf	**Madde**	**Konsantrasyon (ng/kg)**
Makrolidler	Claritromisin Linkomisin	-67.000 8.500
Sülfonamidler	Sülfadiazin Sülfadimidin Sülfametazin	1.000 11.000 2.000
Trimetoprim		500
Florokinolonlar	Ciprofloksasin	6.000 – 52.000
Tetrasiklinler	Tetrasiklin Oksitetrasiklin Klortetrasiklin	450.000-900.000-200.000 305.000 39.000

İlaç kalıntılarını içeren çamurlar, ticari toprak iyileştiricilere karıştırılabilir ve çiftçiler tarafından kullanılır. Toprakta antibiyotiklerin dönüşümü ve mobilitesi üzerine sadece birkaç çalışma vardır. Bu çalışmalarda; antibiyotiklerin tarımsal

topraklardan sızmasından sonra yüzeysel suların kirliliğine neden olduğu belirtilmiştir [Alder et al., 2001]. Yoğun çiftlik hayvanı üretimi ve gübrelemeyle, alanlarda oluşan sızma sonucu yer altı sularında az miktarda antibiyotiğin olduğu ya da hiç olmadığı tespit edilmiştir [Hrisch et al., 1999], [Kemper et al., 2007].

Antibiyotiklerin dekompozisyonu pek çok faktörle sürdürülür. Fotoparçalanma, florokinolonlar, tetrasiklinler ve sülfonamidler için [Sengelov et al., 2003] tanımlanmış olup önemli bir rol oynamaz. Çünki antibiyotikler, çamur içinde korunduğu zaman ışığın etkisi azalır. Toprakta parçalanma, esasen mikrobiyal aktiviteyle ilgilidir, özellikle enzimatik reaksiyonlar, hidroksilasyon ve oksidatif dekarboksilasyon işlemi sonucunda parçalanma şeklinde gerçekleşir. Buradaki reaksiyonlar tersinir olmasına karşın antibiyotikler genellikle toprakta ve gübrede parçalanır [Ingerslev and Sorensen, 2000].

Antibiyotikler, özellikle mikroorganizma ve organizmalar arasında doğal bir kimyasal düzenleme mekanizmasıdır. Bu nedenle, antibiyotiklerin biyosentezi toprakta meydana gelir [Tolls, 2001]. Yüzeysel akış ve sızmadan dolayı, topraklar sucul ortamlar için antibiyotik kirliliğinin bir kaynağı olarak hareket eder [Alder et al., 2001]. Antibiyotik kalıntıları ya patojenlerde dayanıklılığa neden olur ya da doğrudan veya dolaylı olarak patojen olmayan mikroorganizmalardan patojen olan mikroorganizmalara plazmidin taşınımıyla gerçekleşir. Antibiyotik kalıntıları ve dayanıklı mikroorganizmaların oluşu, doğal toprak mikrobiyal topluluğunu ve toprak fonksiyonlarını etkileyebilir ve hatta besin zinciri üzerinden insan ve hayvanlara zarar verebilir [Kennedy et al., 2000].

•Suda Antibiyotikler

İlaçların sucul ekosistemlerde meydana çıkmaları ayrıntılı olarak çalışılmıştır. Ancak, ilaç konsantrasyonları, akut toksik olmaları umulanların altında olsa da, sucul hayatın ilaçlara kronik maruz kalma etkileri büyük oranda bilinmemektedir. Sucul yaşama olan risklerin doğru değerlendirilmesi için, ilaçların kirleticiler olarak kaderinin ve çevrede ortaya çıkmalarının karakterize edilmesi için doğru bilgiler önemlidir. Suda ilaçların varlığı ve etkileri incelenmiştir [Sorensen et al., 1998], [Daughton and Ternes, 1999], [Kümmerer et al., 2000]. İlaçlar, kişisel bakım ürünleri ve onların metobolitleri birçok yolla, özellikle kanalizasyon arıtma sahalarının çıkış sularıyla, çevreye devamlı olarak giriş yaparlar.

Sucul ortamda antibiyotiklerin oluşu ve kaderi, bazı ülkelerde çalışılan pek çok araştırmanın konusunu oluşturmaktadır. 30'dan fazla antibiyotik maddesi, kanalizasyon giriş ve çıkış suyu örneklerinde, yüzeysel sularda ve hatta yeraltı ve içme sularında bulunmuştur. Antibiyotiklerin metobolitleri veya parçalanma ürünleri, tarımsal olarak kullanılan alanlara çamur veya gübrenin uygulanmasıyla veya arazi üzerine doğrudan hayvan dışkısıyla, yüzeysel yağmurlar vasıtasıyla veya yerkürenin derin tabakalarında sızmayla sucul ortama ulaşırlar. Bu yolla topraklar, sucul ortamın antibiyotik kirliliğinin bir kaynağı olarak hareket edebilir [Alder et al., 2001]. Araziye yayılmış olan arıtma çamurlarındaki ve gübredeki hidrofilik maddeler yağmurlar sonucunda sızma ile sucul çevreye ulaşır. Yüksek lokal konsantrasyon toprak organizmalarını etkiler. Araziye yayılmış tıbbi maddelerin toprakta mineralize olmaları veya yeraltı sularına ulaşmaları da olasıdır [Sorensen et al., 1998].

Balık üretimi için su kültüründe kullanılan tetrasiklinler, nitrofuranlar ve sülfonamidler sucul sedimentlerde birkaç yüz mg/kg konsantrasyonlarda kalıntı bırakırlar [Samuelsen et al., 1992]. Balık çiftliklerinde kullanılan tıbbi maddeler doğrudan alıcı sulara karışır. Çünkü antibiyotik ve diğer ilaçlarla balıkları tedavi etmenin en iyi yolu yem katkılarını kullanmaktır. Verilen yem katkılarının büyük bir kısmı balıklar tarafından yenmediği için kafeslerin içinden düşerek deniz yatağında birikir. Atık yemle birlikte ortama geçen ilacın bir kısmı doğal ortamdaki balık ve kabuklular tarafından alınır. Zamanla balık ve kabukluların bünyesinde birikerek yüksek konsantrasyonlara ulaşır ve insan tüketimi için kabul edilebilir sınırı aşabilir.

Antibiyotikler sucul organizmaları etkileyebilir. İnsanların kullanımı için satılan tıbbi ilaçların bilinmeyen bir kısmı, insanlar tarafından atık olarak tuvaletlere atılır ve kanalizasyon sistemine karışarak arıtma tesisine ulaşırlar [Sorensen et al., 1998].

Sıvı gübreyle deşarj edilen aktif maddeler, yağmur yağdıktan sonra toprağın üst kısmından yıkanır. Bu nedenle esasen kümes hayvanları işlemlerinden, yemek işlemlerinden ve evcil hayvanların yanı sıra su kültüründen doğrudan deşarj mümkün olup kanalizasyon ve yüzeysel sularda antibiyotiklerin toplam konsantrasyonlarında bir artışa katkı sağlayabilir [Kümmerer, 2009].

Atıksu ve tarımsal arazilerden yüzeysel akış, sucul sistemlerin kirlenmesinin başlıca kaynağıdır [Hrisch et al., 1999], [Alder et al., 2001]. Kirlenmiş yüzeysel sularla kıyı topraklarına su basması, olası antibiyotik girişine neden olur. İlaçların dağılımı ve üretiminden dolayı çevresel kirlenme çoğunlukla ayrı tutulabilir.

Antibiyotik üretiminden ilaç atıklarının çökelmesini takiben yer altı suyu kirliliğinin oluşması rapor edilmiştir [Holm et al., 1995].

Yerleşik deniz bakteri topluluğu üzerine antibiyotiklerin kalitatif ve kantitatif etkisi özetlenmiştir [Nygaard et al., 1992]. Denizde olmayan sucul bakterilere karşı yarı-inhibitör konsantrasyonların etkileri esasen bilinmemektedir, fakat atıksularda yaşayan bakterilere karşı aktif kalan çeşitli antibiyotiklerin etkisi ifade edilmiştir [Kümmerer, 2003]. Atıksu ve kanalizasyon arıtma tesislerinde, sulamada kullanılan atıksular veya gübre olarak kullanılan kanalizasyon çamuru doğrudan besin zincirine girdiğinden dolayı, dayanıklı ve multi dayanıklı bakteriler tespit edilmiştir [Kümmerer, 2003], [Guardabassi et al., 1998]. Alg ve su piresi gibi sucul ortamda yaşayan organizmalar üzerine antibiyotiklerin etkisi, 5 ve 100 μg/L arasında konsantrasyonlarda rapor edilmiştir [Wollenberger et al., 2000]. Bazı çalışmalar, özellikle doğal sularda bulunan enterecocci gibi indikatör bakterileri içeren bakterilerin populasyonu üzerine antibiyotik kullanımının etkileriyle ilgilidir [Kemper, 2008], [Urriza et al., 2000].

Sucul sistemlerde test şartları altında belirlenen antibiyotik bileşiklerinin çoğu, bazıları kısmen biyolojik olarak bozunmakla birlikte, sürekli bulunmaktadır [Kümmerer et al., 2000]. Kentsel atıksu arıtma tesisleri çıkış suyunda ve yüzeysel sularda antimikrobiyal ilaçların varlığını anlamak için bazı çalışmalar, Almanya'da [Christian et al., 2003], İsviçre'de [Kemper et al., 2007] ve Amerika'da [Kolpin et al., 2002] yapılmıştır. Antibiyotik maddelerin bir listesi Tablo 2.13'te gösterildiği gibi ng/L seviyelerinde su numunelerinde tespit edilmiştir [Kemper, 2008].

Tablo 2.13: Suda bulunan antibiyotikler.

Sınıf	**Madde**	**Konsantrasyon (ng/L)**	**Suyun Kaynağı**
Makrolidler	Linkomisin	21.100	Yüzeysel su
		-730	Yüzeysel su
	Klaritromisin	-260	Yüzeysel su
	Eritromisin	-1.700	Yüzeysel su
	Roksitromisin	-560	Yüzeysel su
Sülfonamidler	Tilosin	-50	Yüzeysel su
	Sülfodiazin	4.130	Yüzeysel su
	Sülfometazin	240	
		-480	Yüzeysel su
Trimetoprim		20	Yüzeysel su
		-200	Yüzeysel su
Florokinolonlar	Ciproflokazin	-405	
	Norflokazin	-120	Yüzeysel su
Tetrasiklinler	Tetrasiklin	400	
	Oksitetrasiklin	32.000	
	Klortetrasiklin	-690	Yüzeysel su

Kuzeybatı Almanya'da bir çalışma, yüzeysel sularda ciddi bir örnekleme yapılarak tüm numunelerde antibiyotiklerin geniş bir oranını tespit etmiştir [Christian et al., 2003]. Sülfonamid, makrolid ve linkosamidler sık sık analiz edilmiştir. Beta laktamlar ise nadir bulunmuştur. Tetrasiklin organik maddeye adsorpsiyonundan dolayı tespit edilememiştir. İki domuz üretim tesisi altında bulunan yeraltısuyu ve lagünlerde izole edilmiş olan tetrasikline dayanıklı bakterilerin varlığı yayınlanmıştır [Sanford et al., 2001]. Domuz üretim tesisleri tarafından etkilenen yeraltısularında hem tetrasiklin kalıntılarını hem de tetrasikline dayanıklı genler tespit edilmiştir [MacKie et al., 2006]. Ayrıca, tarımsal kullanımla sulara giren antibiyotikler, sucul ortamda antimikrobiyallerin ikincil kaynağıdır. Analizlenen maddelerin çoğu nehirlere deşarjdan veya kanalizasyondan kaynaklanır. Yüzeysel sularda antibiyotiklerin varlığı üzerine hayvan çiftliklerinin etkili olduğu kabul edilir.

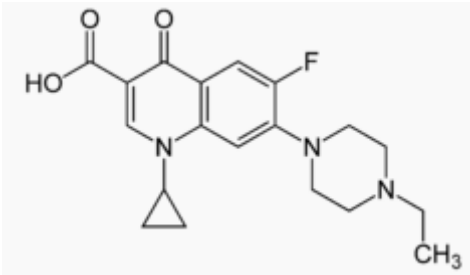
Antibiyotik girişinin başlıca kısmı, hastane çıkış suları [Kümmerer, 2001] veya kentsel atıksular yoluyla insan uygulamalarından kaynaklanır [Kemper, 2008].

Bu nedenle çevrede önemli problemlere yol açan antibiyotik kirliliğinin giderimi için alternatif arıtım yöntemlerinin geliştirilmesi son yıllarda önem kazanmıştır. İleri oksidasyon proseslerinin antibiyotiklerin arıtımında etkili olduğu bulunmuştur [Balcıoğlu ve Ötker, 2003], [Andreozzi et al., 2003], [Zwiener and Frimmel, 2000].

2.2.3.3. Enrofloksasin

Enrofloksasin, sentetik bir 6-florokinolondur. Çekirdek yapısı nalidiksik asit ile aynıdır. Temel yapısındaki değişiklikle, istenmeyen etkileri azalırken, antimikrobiyal etki gücü ve farmakokinetik özellikleri oldukça gelişmiştir. Geniş etki spektrumu ve antimikrobiyal etkinlik için, C6 grubuna bağlanan flor ve C7'de bulunan piperazin halkası esastır [Chu and Fernandes, 1989], [Anadon et al, 1999], [Web 1, 2013].

Enrofloksasin (1- siklopropil - 7 - (4 - etil - 1 - piperazinil) - 6 - floro - 1,4 - dihidro –4 - okso - 3 - kinolon karboksilik asit), nalidiksik asit çekirdeğinden türetilen sentetik 6 - florokinolonlar veya 4- kinolonlar grubuna aittir (Şekil 2.20) [Web 1, 2013]. Enrofloksasin, sadece veteriner hekimliği alanında kullanılmak üzere geliştirilmiş, florokinolonlar grubunda yer alan, bakterisid etkili antimikrobiyel bir ilaçtır. Enrofloksasin, aminoglikozidler, β-laktamlar, tetrasiklinler, folik asit antagonistleri ve makrolidler gibi antimikrobiyel ilaçlara dirençli mikroorganizmalara da etkilidir [Paton and Reeves, 1988], [Flammer et al., 1991], [Anadon et al., 1999].



Şekil 2.20: Enrofloksasinin kimyasal yapısı.

Çekirdek yapıdaki 3- ve 4- pozisyonlarında yer alan karbonil grupları (C=O), genel olarak florokinolonların antimikrobiyal etkinlikleri için gereklidir. Bu gruplar DNA jiraza (topoizomeraz II) bağlanma bölgesini oluştururlar. Altı- pozisyonunda yer alan bir flor atomu, gram negatif mikroorganizmalara karşı etkinliği artırırlar, Gram pozitif bakterilere karşı etki spektrumunun genişlemesini sağlar. Yedi-pozisyonundaki piperazin halkası pseudomonasları da içine alacak şekilde, antimikrobiyal etkinliğini arttırır. Piperazin halkasına bitişik durumda bir C_2H_5 grubunun varlığı, dokulara geçişi arttırır ve beyinde GABA (Gamma-aminobütirik asit) reseptörlerine bağlanan etkin madde miktarını azaltarak, merkezi sinir sistemi üzerindeki zehirli etkiyi düşürür. Karboksilik asit veya daha fazla sayıda amin fonksiyonel grubunun (bazik) varlığına bağlı molekül, amfoterik veya zwitteriyonik özellikler kazanır. Bundan dolayı, asidik ve bazik fonksiyonel grupları pKa değerlerine bağlı olarak, yağda çözünebilir, doku, irin ve organik artıklara nüfuz edebilir [Web 1, 2013].

Enrofloksasin soluk sarı renkli, yüksek saflıkta kristal bir maddedir. pH 7'de, suda az çözünür. Ancak, asidik ve bazik gruplar (betain yapısı) ihtiva etmesi nedeniyle, pH değerleri alkali veya asidik olsa dahi çözelti haline getirilebilir [Kaya vd., 2000]. İlacın, 2.5–5 mg/kg dozunda oral veya parenteral günde bir defa hayvanlara verilmesi, veteriner hekimliği uygulamasında kabul edilen ve önerilen dozaj rejimidir [Vancutsem et al., 1990], [Appelbaum and Hunter, 2000]. Enrofloksasinin eliminasyon yarı ömrü, uygulama yolu ve hayvan türüne göre değişmekle beraber uzun (2–9 saat) olması nedeniyle belirtilen dozlarda günlük tek veya iki kez yapılan ilaç uygulamalarının sağaltım için yeterli olduğu bildirilmektedir. Sistemik dolaşımda elde edilen ortalama doruk yoğunluğu ise yine uygulama yolu, dozu ve hayvan türüne göre değişmekle beraber 0.8–3 μg/ml arasındadır [Elmas vd., 2001].

Enrofloksasin, vücuttan başlıca böbrek, ikincil olarak da safra ile atılır [Vancutsem et al., 1990], [Kaya vd., 2000]. Enrofloksasin, % 20–55 oranında karaciğerde mikrozomal enzimlerce de-etilasyon tepkimesi sonucu, kendisi gibi güçlü antibakteriyel etkinliğe sahip ana metaboliti olan siprofloksasine dönüştürülür [Küng et al., 1993]. Enrofloksasinin siprofloksasine dönüşüm oranları kullanım yolu ve hayvan türlerine göre değişmektedir [Traş ve Elmas, 2005].

3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1.Deneysel Çalışma

Bu çalışmada çeşitli atıksularda aktif madde olarak bulunan toksik kimyasallardan oluşan boyar madde, tarımda kullanılan pestisit ve antibiyotik içeren çözeltilerin; değişik yarı iletken fotokatalizör plakalar (saf ZnO ve ZnO-TiO_2 kompozit (% 50-50)) ve iki farklı dalga boyuna sahip ultraviyole lamba (UVA ve UVC) kullanılarak fotokatalitik proses yöntemleri ile arıtımı incelenmiştir. Tez çalışması kapsamında yapılan deneylerde çözelti konsantrasyonu 50 mg/L olarak kullanılmış; reaksiyon kinetiği ve yarı iletken fotokatalizör plakaların fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Boyar madde olarak; tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir ticari boya olan reaktif mono azo Remazol Brilliant Red F3B (C.I.Reactive Red 180) (RR180) boya aktif maddesi seçilmiştir. Çözeltideki boyanın renk giderim verimi spektrofotometrik ve fotometrik absorbans ölçümleriyle yapılmıştır.

Pestisit olarak; tarımda geniş yapraklı yabani otların kontrolü için hem toprakta hem de sucul uygulama alanlarında kullanılan bir çeşit herbisit türünün aktif bileşeni olan 2,4-Diklorofenoksiasetik asit (2,4-D) kullanılmıştır. Pestisit çözeltisi konsantrasyon giderim verimleri HPLC (Yüksek Basınçlı Sıvı Kromotografisi) analizi ile tayin edilmiştir.

Antibiyotik olarak ise; genellikle veteriner hekimliğinde kullanılan florokinolon türevlerinden olan ve veteriner hekimliğinde ilk kullanılan antibiyotik olan Enrofloksasin kullanılmıştır. Enrofloksasin çözeltisinin konsantrasyon giderim verimleri HPLC (Yüksek Basınçlı Sıvı Kromotografisi) analizi ile tayin edilmiştir.

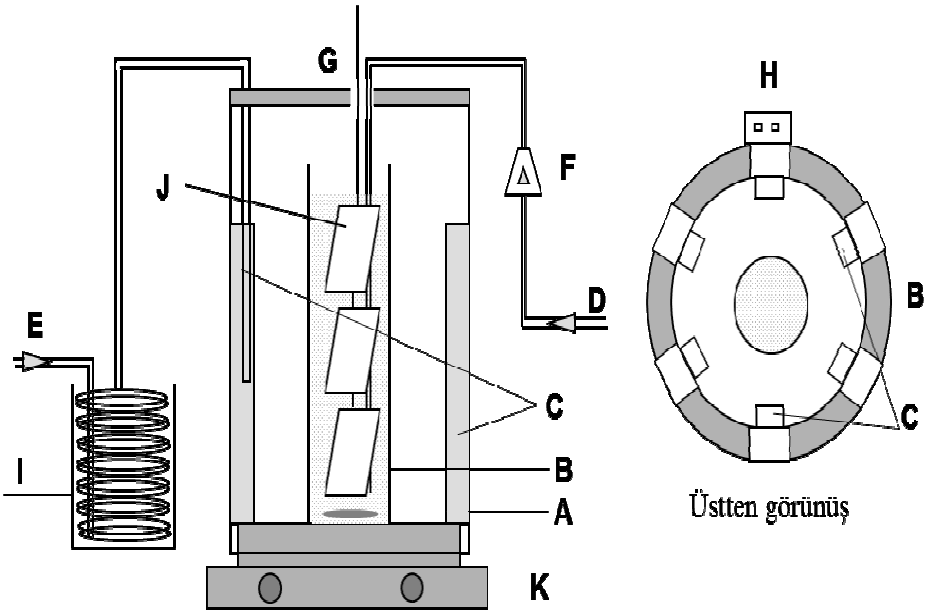
Bu aktif maddelerin sulu çözltilerinin fotokatalitik oksidasyon prosesi ile iki farklı yarı iletken katalizör plakaların varlığında, katalizör üzerindeki dalga boyunun etkisini saptamak amacıyla UVA-UVC olmak üzere iki farklı lamba tipi kullanılmıştır. Optimum şartların belirlenmesinin ardından fotokatalitik verimlerinin değerlendirilmesi için kinetik modellemeye yönelik çalışmalar yapılmıştır.

3.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde; fotoreaktör, yarı iletken fotokatalizör plakalar, Remozal Brilliant Red F3B (RR180) boya çözeltisi, 2,4-D pestisit çözeltisi, enrofloksasin antibiyotik çözeltisi, gerekli olan kimyasal maddeler, cam malzemeler, UVA ve UVC lambalar, santrifüj cihazı ve analitik ölçüm cihazları kullanılmıştır.

3.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzeneği

Deneysel aşamalarda fotokatalitik oksidasyon prosesi ile boyar madde, pestisit ve antibiyotik giderim süreçleri laboratuar ölçekli özel olarak tasarlanmış bir kuvars foto reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör sistemi Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Fotokatalitik reaktörün bulunduğu lamba sisteminin yapısı; boyu 35 cm, iç çapı 14 cm olan ve iç yüzeyi yansıtıcı alüminyum ile kaplanmış pleksi silindirik tüp şeklindedir. Bu silindirik tüpün içine altıgen olacak şekilde konumlandırılmış altı tane lamba (UVA için; aydınlatma boyu 30 cm olan Philips TL 8W Actinic BL lamba ve UVC için; aydınlatma boyu 30 cm olan Philips TUV 8W G8 T5 lamba) yerleştirilmiş ve düzenek manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir. Deney sırasında reaktör içerisine uzunluğu 33 cm, çapı 5 cm olan kuvars foto reaktör bir tüp yerleştirilip ve içerisine 500 mL, 50 mg/L konsantrasyonunda hazırlanan çözeltiler konulmuştur. Oksidasyonun gerçekleştirilmesi için fotokatalitik tepkimeleri hızlandırdığından, kuvars tüp içerisine kuru hava üflenmiştir. Ayrıca testler sırasında lambalarla kuvars reaktör tüp arasına tepkimelerin kararlılığını sağlamak ve sıcaklığı 25-30°C civarında tutabilmek için soğuk hava üflenmiştir. Soğuk hava, bir buz makinesinden elde edilen buzların içerisine spiral şekilde yerleştirilmiş bakır bir profilin içerisinden geçirilmeyle elde edilmiştir.



A: Lamba Düzeneği
B: Quartz Reaktör
C: UV Lambalar
D: Hava Girişi
E: Soğutucuya Hava Girişi
F: Debimetre
G: Numune Alma Noktası
H: Açma-Kapama Anahtarı
I: Soğutma Kabı
J: ZnO-TiO_2 Plakalar
K: Manyetik Karıştırıcı

Şekil 3.1: Fotokatalitik reaktör tasarımı.

Boya konsantrasyonu; ışığın absorbans değerinin bulunmasıyla UV-vis spektrofotometreyle (Hach-Lange DR 3800) ölçülmüştür. Absorbans ile konsantrasyon arasındaki model Beer-Lambert kanuna dayanır. Kanuna göre çözeltinin absorbans değeriyle konsantrasyonu arasında doğrusal bir ilişki vardır ve bu ilişki sabit bir katsayı ile ifade edilir. İki saatlik deney süresince her 15 dakikada bir 5 mL olacak şekilde alınan numuneler, spektrofotometrede renk analizi yapılmıştır.

2,4-D ve Enrofloksasin sulu çözeltiside, aynı boya çözeltisindeki gibi konsantrasyonları 50 mg/L olacak şekilde hazırlanmış ve tüp içerisine plakalar daldırılmıştır. İki saatlik deney süresince her 30 dakikada bir 5 mL olacak şekilde alınan numuneler, 6000 RPM'de (Revolution Per Minute) 10 dakika santrifüj (Beckman Coulter, Allegra TM 64R Centrifuge) yapılmıştır. Santrifüj sonrasında HPLC cihazında analiz yapılmak üzere viallere alınmıştır. Analiz sonucunda elde

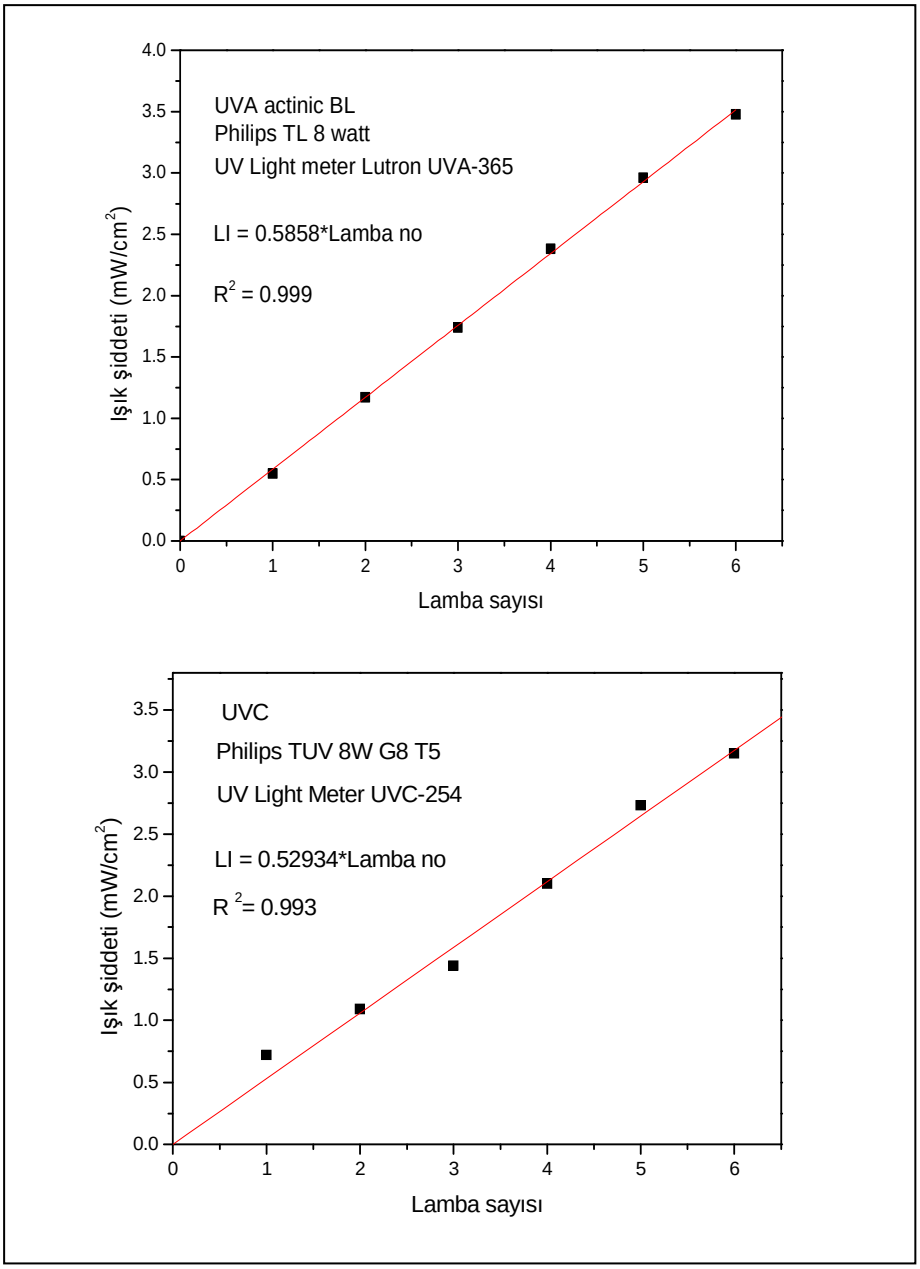
edilen verilere göre plakaların iki saatlik süre sonucundaki verim değeri belirlenmiştir.

Proseste güneş enerjisi verimliliğini kullanmak amacıyla UVA dalga boyunda çalışmak hedeflenmiştir, UVC ile yalnızca dalga boyu etkisi kıyaslanmıştır. Güneş enerjisi UV dağılım spektrumu verildiğinde (Tablo 3.1) spektrumun enerji dalga boyu dağılımı olarak UVA %7, UVB ise %1.5 verilmektedir [Vanloon and Duffy, 2000]. Güneş enerjisinden gelen UVC dalga boyu ise stratosferde tutulduğundan yeryüzüne ulaşmamaktadır.

Tablo 3.1: Yeryüzü dışında var olan güneş ışığı bağıl spektral dağılımı (E_{ex}) için fotokimyasal olarak 400 nm dalga boyu altında geçerli dalga boyu aralığı.

Dalga Boyu Aralığı	**E_{ex}=1367Wm^{-2} ile İlgili Bağıl Değerler [Rayer, 1997]**
315 - 400 (UVA)	7 %
280 - 315 (UVB)	1.5 %
< 280	0.5 %

Lambaların ışık şiddetleri bir UV ışıkmetre (Lutron) tarafından; kuvars tüp içerisindeki UVA-365 sensör vasıtasıyla 3.51 mW/cm^2 ve UVC-254 sensör ile 3.17 mW/cm^2 olarak ölçülmüştür. Grafikler Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



Şekil 3.2: UVA ve UVC lambalarının UV Light Meter ile ölçülen ışık şiddetlerine göre lamba sayısı-ışık şiddeti kalibrasyon grafikleri.

Her iki proseste de sıcaklık ve pH ölçümleri; pH metre vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.Yarı İletken Fotokatalizör Plakalar

Fotokatalitik proseslerde TiO_2'nin kullanımına literatürde çok daha yoğun rastlanmaktadır. ZnO'da TiO_2 gibi aynı değerlik bant aralığı ve yarı iletken özelliğe sahiptir. Ülkemizde de üretimi olması yüzünden ZnO kullanımının TiO_2 kadar verimli olduğunu göstermek ekonomik verim açısından önem taşımaktadır.

Deneysel aşamalarda fotokatalizör plakalar olarak; üç adet ZnO-TiO_2 (%50-50) kompozit ve üç adet de saf ZnO plakalar kullanılmıştır. Kullanılan plakalar daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda belirtilen yöntemlere göre üretilmiştir.

Çalışma amacına göre plakalar nihai olarak 4 cm genişlik, 9.5 cm uzunluğunda saf veya kompozit yapı olarak üretilmiş ve bu plakaların her iki ucunda da boyutu çok önemli olmayan delikler bulunmaktadır. Bu delikler plakaların fotokatalitik reaktörde üçünün seri olarak birlikte kullanımlarını sağlamak amacıyla açılmıştır. Bu tasarıma uygun olarak ise genel bir seramik süreci olarak bilinen şerit döküm yöntemi tercih edilmiştir. Çalışma, şerit döküm sürecinde molar oranlarda ZnO ve TiO_2 tozlarının karıştırılmasıyla veya yanlızca ZnO kullanımıyla başlamıştır. Sürece göre hazırlanacak asıltıya, toplam karışımın ağırlıkça %40'ı olacak şekilde 1:1 oranında bağlayıcı ve çözücü eklenmiştir. Asıltıya çözücü olarak, şerit dökümde ZnO ve TiO_2 için iyi uyumluluk sağladığı bilinen etil-metil-keton ile etanol ağırlıkça 2:1 oranlarında karıştırılarak eklenmiştir [Jingxian et al., 2004], [Yassıtepe vd., 2008]. Ayrıca eklenen çözücü miktarı kadar MSE Tic. ve Ltd. Şti. A.Ş.'den ticari olarak hazır alınan bağlayıcı eklenmiştir. Oluşturulan asıltı daha sonra 24 saat boyunca bir bilyalı değirmen içerisinde 3 mm çapındaki bilyalarla karıştırılmıştır [Konyar, 2011].

Bir günlük karışım sonrasında elde edilen çamur cam beher içerisine alınıp döküm için uygun kıvama gelene kadar açık atmosferde bekletilmiştir. Döküm için uygun kıvam viskozimetre aracılığıyla 212.5 centipoisse olarak ölçülmüştür. Kıvamı uygun hâle gelen çamur, düz bir cam yüzey üzerine doctor blade'in bıçak aralığı 200 μm olacak şekilde ve 10 cm/sn hızla çekilerek dökülmüştür. Elde edilen ince çamur, kontrollü buharlaştırma yapabilmek adına kapalı bir ortama konularak çözücüsü tamamen buharlaşana kadar bekletilmiştir. Çözücüsü tamamen buharlaşan film şeklindeki döküm sonrasında bir cetvel ve bıçak aracılığıyla nihai boyutları 4 cm x 9.5 cm olacak şekilde ayarlanmıştır. Ancak sinterleme sırasında numune boyutlarındaki çekmeden ötürü döküm sonrası dizilecek şeritlerin boyutları eni 5 cm,

boyu 11 cm olacak şekilde ayarlanmıştır. Kaldırılan şeritlerden 15 tanesi üst üste dizilerek yapılan preslemede numunede delaminasyon, yani şeritlerin bir bütün halinde yapı sağlayabilmesi ve şeritlerin birbirinden kolay ayrılmaması için laboratuar ölçekli bir hidrolik pres aracılığıyla 40 MPa basınç uygulanmıştır. Nihai numune boyutları 9.5 cm x 4.0 cm olacak bir numune için yaş numune boyu 9.9 cm, eni ise 4.2 cm olarak ayarlanmıştır. Yaş numune boyutlarının ayarlanmasından sonra bir kâğıt delgeci aracılığıyla numunenin iki kenarında delikler açılmıştır. Hazırlanan yaş numuneler son olarak bir kutu fırın aracılığıyla (Nabertherm Controller P320) $MoSi_2$ elektrodlarla sinterlenmiştir. Son olarak ise plakalar nihai sinterleme sıcaklıklarına ısıtılmıştır. Sinterleme sıcaklıkları ve süresi her bir numune için 600°C'de 2 saat olarak belirlenmiştir [Konyar, 2011].

3.2.3. Reaktif Boya (RR 180)

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde kullanılan Remazol Brilliant Red F3B (C.I. Reactive Red 180) (RR180) boyar maddesinin kimyasal yapısı, özellikleri ve ağırlıkları aşağıda verilen Tablo 3.2'de sunulmaktadır. Remazol Brilliant Red F3B reaktif azo boyar maddesi olup mono azo tipindedir. Dystar tarafından üretilen boyar madde Türkiye distribütöründen temin edilmiş ve saflaştırılmadan kullanılmıştır.

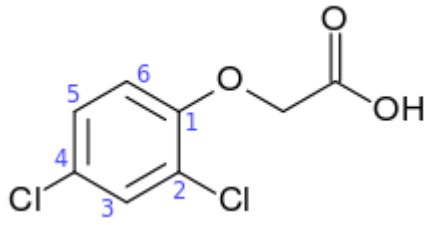
Tablo 3.2: RR180'nin özellikleri.

Ticari İsmi	Remazol Brilliant Red F3B
Molekül Formülü	$C_{29}H_{19}N_3O_{17}S_5.4Na$
Molekül Ağırlığı	933.7 g/mol
Cas Numarası	72828-03-6
Color Index İsmi	Reactive Red 180
Yapısal Formülü	

3.2.4. Pestisit Maddesi (2,4- Diklorofenoksiasetik Asit)

2,4- Diklorofenoksiasetik asit (2,4-D), hem toprakta hem de sucul uygulama alanlarında kullanılan bir çeşit herbisit ürünün aktif bileşenidir. Tablo 3.3'de 2,4-D'nin bazı kimyasal özellikleri ve yapısal formülü verilmiştir [Tu et al., 2001], [CSI, 2001].

Tablo 3.3: 2,4-D'nin özellikleri.

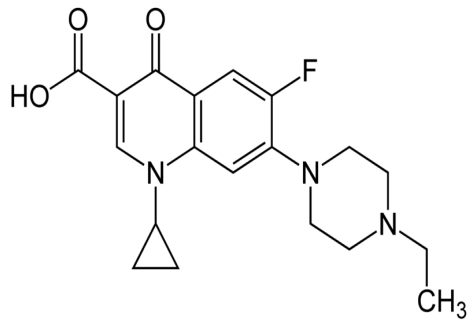
Kimyasal Formülü	(2,4-diklorofenoksi) asetik asit
Herbisit Ailesi	Fenoksi
Hedef Zararlılar	Geniş yapraklılar
Formları	Tuz ve ester
Molekül Formülü	$C_8H_6Cl_2O_3$
Moleküler Ağırlığı	221.04 g / mol
Ortalama Topraktaki Yarı-Ömrü	10 gün
Ticari İsimleri	Aqua-Kleen, Barrage ve Weedone
CAS Numarası	94-75-7 (asit)
Erime Sıcaklığı	139.25°C
Organik Çözücülerdeki Çözünürlüğü (20 C'de)	n-heksan 0.03 g/l at 25°C toluen 6.4 g/l dikloromethan 13 g/l metanol >810 g/l izopropanol 220 g/l n-oktanol 120 g/l aseton 390 g/l etilasetat 170 g/l
Sudaki Çözünürlüğü	900 mg/L
Kaynama Noktası	160 ^{o}C, 433 K , 320 ^{o}C (0.4 mm Hg)
Yapısal Formülü	

3.2.5. Antibiyotik Maddesi (Enrofloksasin)

Veteriner hekimliğinde özellikle çiftlik hayvanlarında önleyici ve tedavi edici amaçlar için kullanılan antibiyotik maddeler; Fluorokinolonlar'dır. En yaygın olarak

kullanılan florokinolon ise enrofloksasin'dir. Tablo 3.4'de Enrofloksasinin bazı kimyasal özellikleri ve yapısal formülü verilmiştir.

Tablo 3.4: Enrofloksasin'in özellikleri.

Kimyasal Formülü	1-siklopropil-7-(4-etil-1-piperazinil)-6-floro-1,4-dihidro-4-okso-3-quinolonecarboxylic asit
Molekül Formülü	$C_{19}H_{22}FN_3O_3$
Moleküler Ağırlığı	359.4 g / mol
CAS Numarası	93106-60-6
Metabolizma	Böbrek ve böbrek dışı
Kimyasal Özellikler	Soluk sarı renkli kristaller
Kullanım	Antibakteriyel fluorinatlı kinolon
Kaynama Noktası	560.458 °C , 760 mmHg
Erime Noktası	225 ^{o}C
Sudaki Çözünürlüğü	145.868 µg/Ml
Yapısal Formülü	

3.2.6. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

HPLC'de mobil faz için asetonitril (CH_3CN) , asetik asit (CH_3COOH), methanol (CH_4OH) ve ultra saf su kullanılmıştır.

3.2.7. Kullanılan Diğer Ekipmanlar

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

- Hassas Terazi (Denver Instrument TP-214)
- pH Metre (WTW –multi 340i)

- Santrifüj (Allegra ^{TM} 64R Centrifuge , Beckman Coulter)
- UV–Visible Spektrofotometre (Hach Lange DR 3800)
- HPLC –Yüksek Basınçlı Sıvı Kromotogram (Shimadzu)
- Saf Su Cihazı (Elga)
- Ultrasonik Titrasyon Banyo (Bandelin Sonorex Super RK106)
- Manyetik Karıştırıcı (IKA-RCT)
- UV Işık Ölçer (LT Lutron UV Lightmeter UVA-365 ve UVC-254)

3.3. Deneysel Metot

Boyar madde deneysel aşamalarında; fotokatalitik oksidasyon prosesinde renk giderimi yapılacak olan RR 180 boyası için 500 mg/L konsantrasyonunda 1 L'lik stok boya çözeltisi hazırlanmış ve buzdolabında saklanmıştır. Çalışmanın çesitli aşamalarında bu stok boya çözeltisi saf su ile seyreltilerek 50 mg/L, 500 mL olacak şekilde hazırlanmıştır. Fotokatalitik oksidasyon deneylerinde Şekil 3.1'de gösterilen sistem kullanılarak; 500 mL boya çözeltisi kuvars reaktöre konulmuş ve bir birine bağlı olacak şekilde 3 adet yarı iletken fotokatalizör plakalar (saf ZnO veya ZnO-TiO_2(%50-50) kompozit plakalar) reaktör içerisine asılmıştır. Işıklar açılmadan ve hava verilmeden önce 5 mL numune alındıktan sonra hava pompası ve lambalar açılarak reaksiyon başlatılmıştır. Başlangıçta ve 120 dk'lık deney süresince her 15 dk'da bir alınan 5 mL'lik numuneler spektrofotometrede okuma yapılarak absorbans değeri belirlenmiştir. Ayrıca fotokatalitik oksidasyon sisteminin pH ve sıcaklık ölçümleri pH metre vasıtasıyla numunelerin alındığı dakikalarda ölçülmüştür.

Pestisit (2,4-D) deneysel aşamalarında; fotokatalitik oksidasyon prosesinde kullanılmak üzere 100 mg/L konsantrasyonunda 1 L'lik stok pestisit çözeltileri hazırlanmış ve karanlıkta, oda sıcaklığında saklanmıştır. Çalışmanın çesitli aşamalarında kullanılmak üzere stok 2,4-D çözeltisi saf su ile seyreltilerek 50 mg/L, 500 mL olacak şekilde hazırlanmıştır. Fotokatalitik oksidasyon deneylerinde Şekil 3.1'de gösterilen sistem kullanılarak belirlenen konsantrasyonda 500 mL pestisit çözeltisi kuvars reaktöre konulmuş ve aynı yarı iletken fotokatalizör plakalar reaktör içerisine asılmıştır. Reaksiyon başlatılmadan önce 5 mL numune alındıktan sonra hava pompası ve lambalar açılarak reaksiyon başlatılmıştır. Başlangıçta ve 120 dk'lık deney süresince her 30 dk'da bir alınan 5 mL'lik numuneler, 6000 RPM'de 10

dakika santrifüj yapılmıştır. Santrifüj sonrasında katalizörden ayrılan üst duru sıvı faz, HPLC analizi için viallere alınmış ve konsantrasyonları tespit edilmiştir. Fotokatalitik oksidasyon ile yapılan deneylerde alınan numunelerin pH ve sıcaklık ölçümleri pH metre vasıtasıyla anında ölçülmüştür.

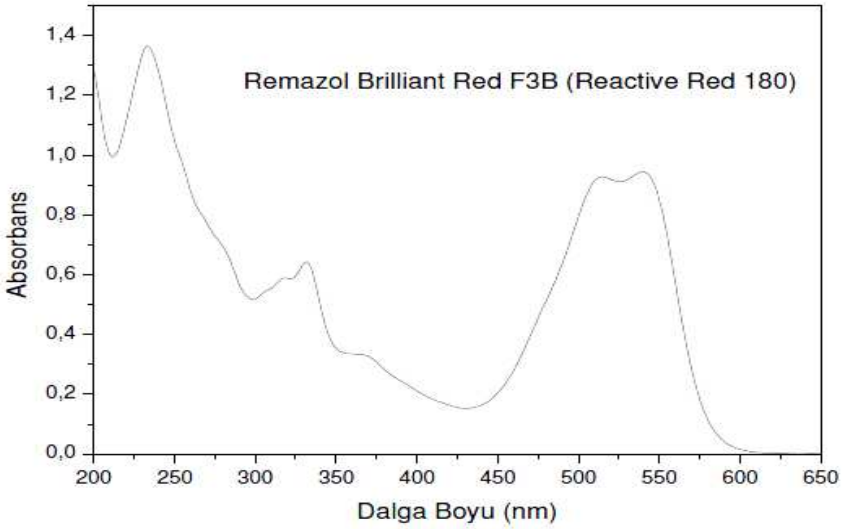
Antibiyotik çözeltisi ile yapılan deneysel aşamalarda da; 2,4-D pestisit deneysel aşamalarında kullanılan yöntem ve şartların aynısı uygulanmıştır. Bu kısımda da yine 100 mg/L, 1 L antibiyotik stok çözeltisi hazırlanmış ve karanlıkta, oda sıcaklığında saklanmıştır.

3.4. Analiz Metodu

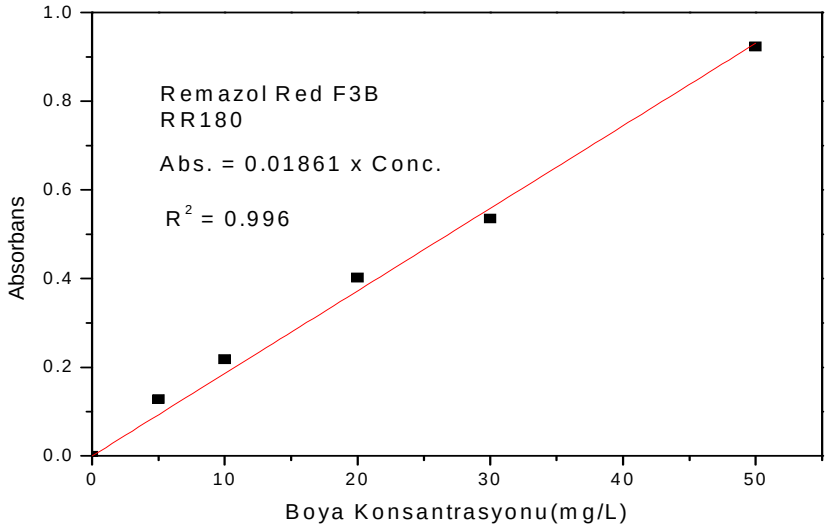
RR180 deneylerinden alınan numunelerdeki boyar madde konsantrasyonlarının belirlenmesi, UV–VIS spektrofotometre cihazında numunelerin 10 mm olan quartz hücreye konulması ile yapılmıştır. Spektrofotometre cihazında renk ölçümü 540 nm tek dalga boyunda okunarak ölçülmüştür. RR180 boyasının dalga boyu ve absorbans eğrileri Şekil 3.3 ve 3.4'de verilmektedir.

Bu şekillerde gösterilen eğrilerde saptanan dalga boyunda konsantrasyon – absorbans arasında kalibrasyon grafiği çizilmiş olup, bu grafikler boya çözeltisi için Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Bu grafikler yardımıyla boyanın absorbans değerleri fotometre ile ölçülmüş ve konsantrasyon hesaplamaları yapılmıştır. Belirlenen konsantrasyon değerlerinden boyar maddelerin renk giderim verimleri (RGV) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$Verim = \frac{C_0 - C_t}{C_0} x100 \tag{3.1}$$

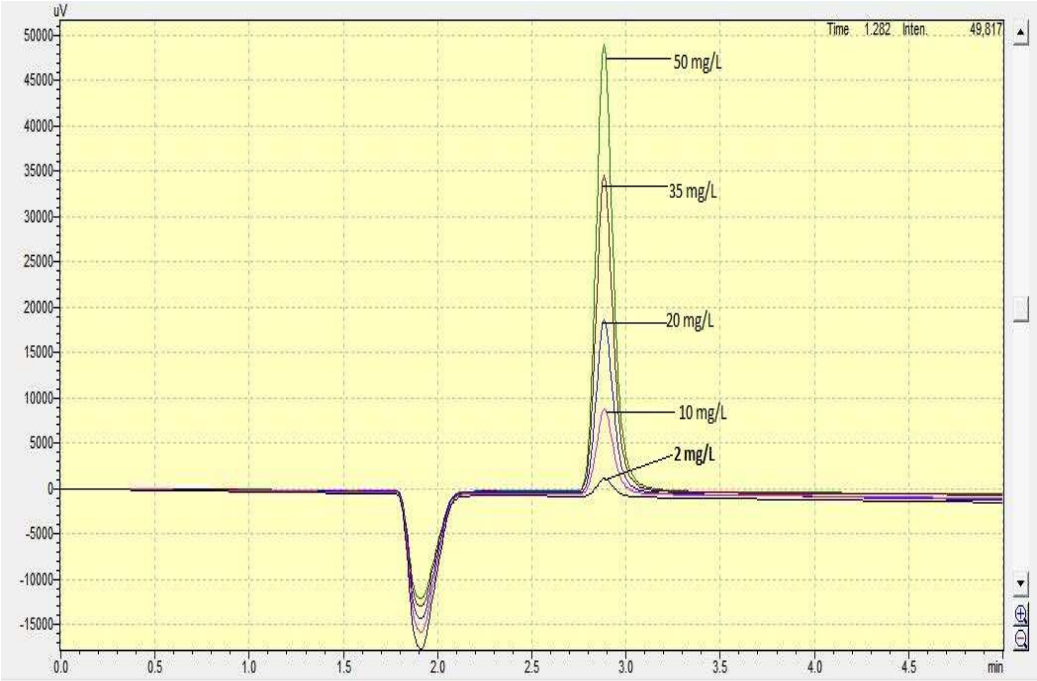


Şekil 3.3: Remazol Brilliant Red F3B için dalga boyu – absorbans eğrisi.

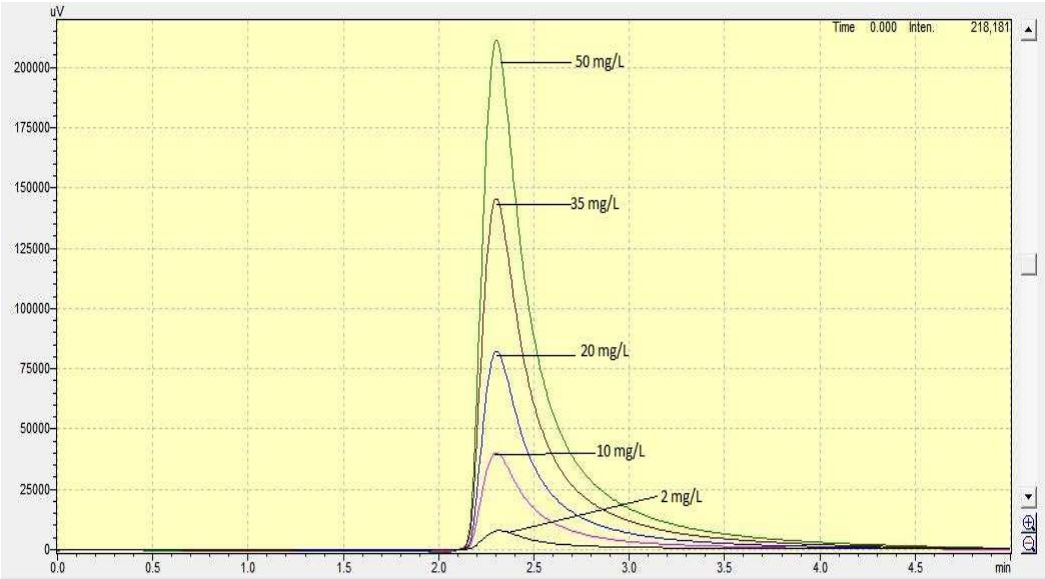


Şekil 3.4: Remazol Brilliant Red F3B için absorbans – boya konsantrasyon kalibrasyon grafiği.

Pestisit ve antibiyotik deneylerinden alınan numunelerdeki 2,4-D ve enrofloksasin konsantrasyonlarının saptanması amacıyla; 2-50 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda standartlar hazırlanmıştır. 2,4-D standardının HPLC kromotogramları Şekil 3.5'de ve enrofloksasin standardının HPLC kromotogramları Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



Şekil 3.5: 2,4-D standardının farklı konsantrasyondaki (2mg/L- siyah renk, 10 mg/L - pembe renk, 20 mg/L - mavi renk, 35 mg/L - bordo renk, 50 mg/L - yeşil renk grafik) HPLC kromotogramları.



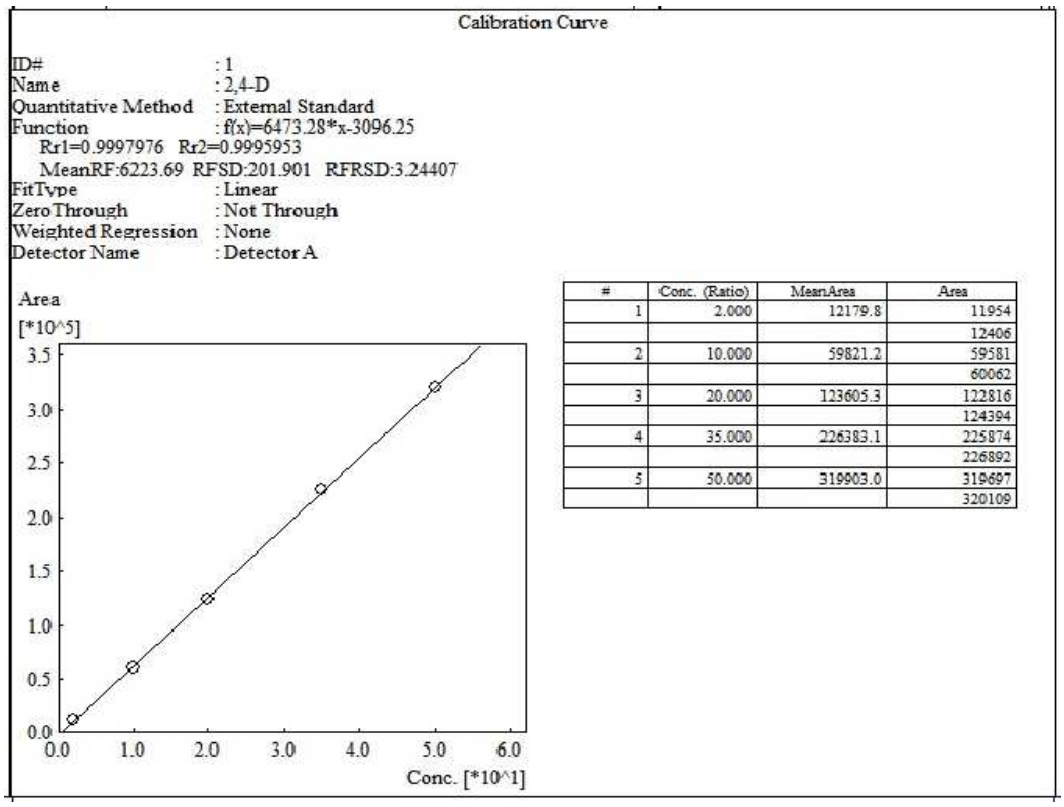
Şekil 3.6: Enrofloksasin standardının farklı konsantrasyondaki (2 mg/L - siyah renk, 10 mg/L - pembe renk, 20 mg/L - mavi renk, 35 mg/L - bordo renk, 50 mg/L - yeşil renk grafik) HPLC kromotogramları.

HPLC'deki 2,4-D ve enrofloksasin analizlerinde kolon olarak Reverse Phase C18 250 x 4 kullanılmıştır.

2,4-D için mobil faz (hareketli faz) olarak; 1:1 asetonitril ve asetik asit çözeltisi (%2'lik) olacak şekilde hazırlanmıştır. Pompa modu olarak izokratik akış yöntemi seçilmiştir. Mobil faz akış hızı 1.5 mL/min, dedektör dalga boyu 280 nm, numune enjeksiyon miktarı 20 µL olarak ayarlanmıştır.

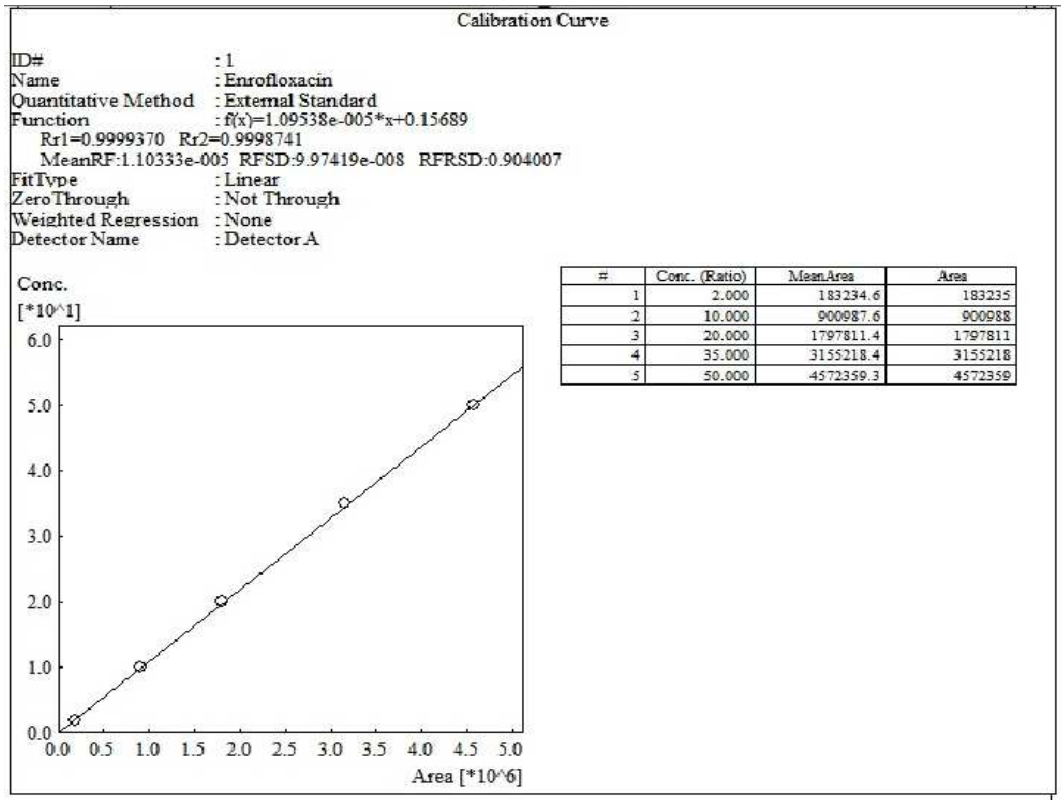
Enrofloksasin için mobil faz olarak iki ayrı çözelti (A ve B); A çözeltisi %2'lik asetik asit 1000 mL ve B çözeltisi %100'lük asetonitril 1000 mL olacak şekilde hazırlanmıştır. Pompa modu olarak gradient akış yöntemi seçilmiştir ve gradient akışı A-B 80:20 olarak ayarlanmıştır. Mobil faz akış hızı 1.5 mL/min, dedektör dalga boyu 280 nm, numune enjeksiyon miktarı 20 µL olarak ayarlanmıştır.

2,4-D ve enrofloksasin HPLC analizlerinde karşılık gelen alanlar tespit edilerek konsantrasyon-alan arasında kalibrasyon grafiği çizilmiş olup, bu grafik Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de gösterilmektedir. Bu grafikler yardımıyla, pestisitin ve enrofloksasinin HPLC'de verdiği alan ile konsantrasyon (mg/L) hesaplamaları yapılmıştır.



#	Conc. (Ratio)	MeanArea	Area
1	2.000	12179.8	11954
			12406
2	10.000	59821.2	59581
			60062
3	20.000	123605.3	122816
			124394
4	35.000	226383.1	225874
			226892
5	50.000	319903.0	319697
			320109

Şekil 3.7: 2,4-D için HPLC'de belirlenen pik alanı – konsantrasyon kalibrasyon grafiği.



#	Conc. (Ratio)	MeanArea	Area
1	2.000	183234.6	183235
2	10.000	900987.6	900988
3	20.000	1797811.4	1797811
4	35.000	3155218.4	3155218
5	50.000	4572359.3	4572359

Şekil 3.8: Enrofloksasin için HPLC de belirlenen pik alanı – konsantrasyon kalibrasyon grafiği.

HPLC ile belirlenen konsantrasyon değerlerinden 2,4-D ve enrofloksasin giderim verimleri bağıntı (3.1)'de verilen eşitlik ile hesaplanmıştır.

Burada; pestisit ve enrofloksasin giderim verimi (%), C_O ve Ct sırasıyla başlangıç ve t anındaki 2,4-D ve enrofloksasin konsantrasyonlarıdır.

4.TARTIŞMA ve DEĞERLENDİRMELER

Bu tez çalışmasında; Reaktif red 180 boya çözeltisi, 2,4-Diklorofenoksiasetik asit pestisit çözeltisi ve Enrofloksasin antibiyotik çözeltisi kullanılarak farklı UV lambalar (UVA ve UVC) ve farklı katalizör plakaların fotokatalitik oksidasyon prosesine olan giderim verimi etkileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Bu parametreler incelenerek elde edilen sonuçlar doğrultusunda prosesin kinetik modeli çıkartılmıştır. Birinci derece kinetik modeli uygulanarak giderim verimi ile kinetik hız sabiti arasındaki ilişki belirlenmiştir.

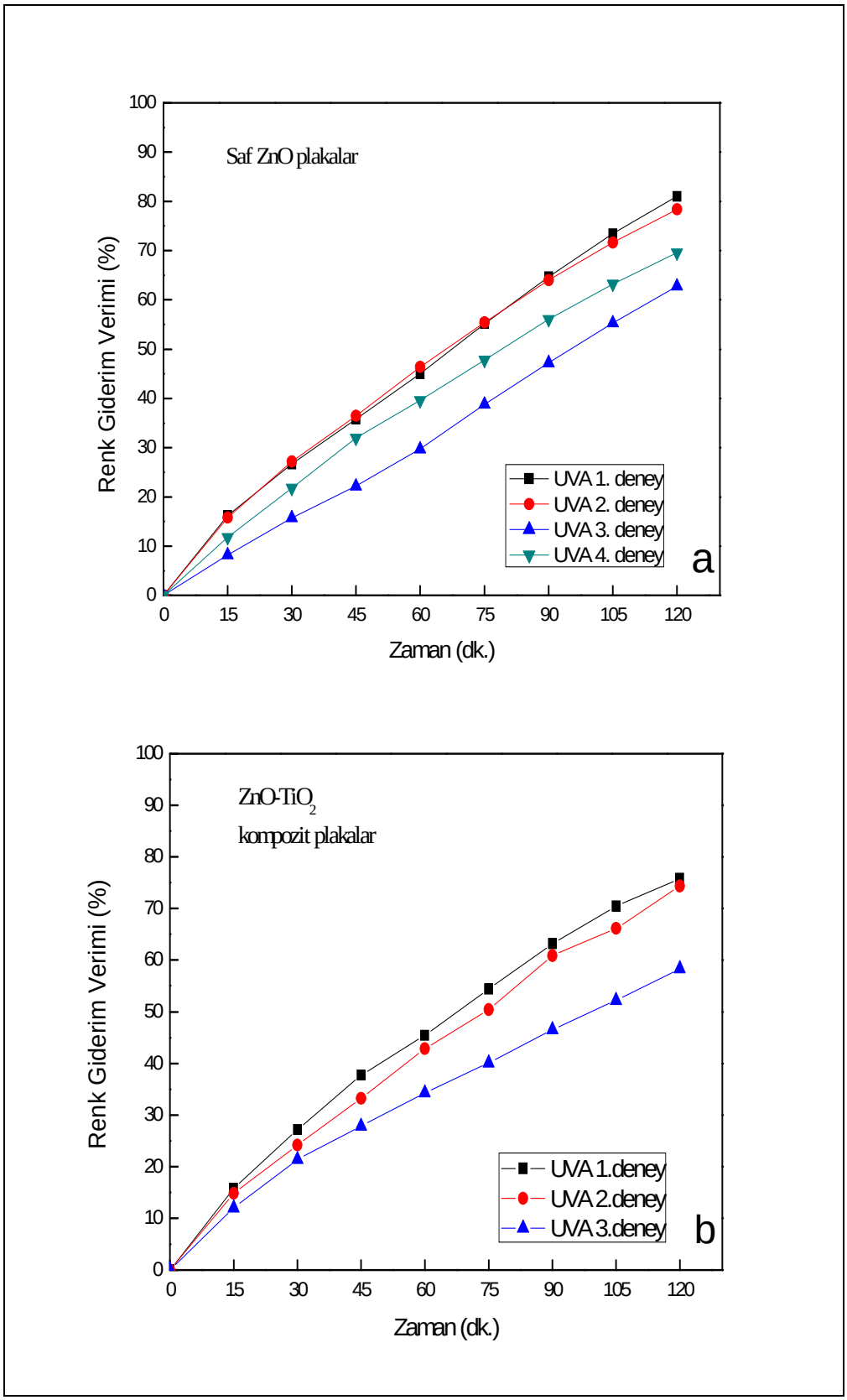
4.1. Fotokatalitik Oksidasyona Etki Eden Parametreler

4.1.1.Boyar Madde Kullanılarak Yarı İletken Katalizör Plakalar ve Lamba Dalga Boyunun İncelenmesi

Reaktif red 180 boya çözeltisinin renk giderim verimleri 50 mg/L boya konsantrasyonu ile iki farklı katalizör plaka, UVA ve UVC lamba tipinde ayrı ayrı incelenmiştir. Saf ZnO plakalarla yapılan denemelerde plaka seti (üç adet saf ZnO plakanın teflon ile peş peşe bağlanması ile oluşan) kullanımdan sonra saf su içinde UVA lambaları açık olarak 1 saat bekletilerek temizlenmiş ve daha sonra tekrar kullanım için aynı plakalar ile 2 defa daha test edilmiştir. Fakat aynı plakalar ile; 3. denemeden önce temizleme süresi yarım saate indirilmiş ve 4. denemede ise tekrar 1 saate çıkarılmıştır. UVA lambaları ve aynı plakalar temizlenip tekrar kullanılarak toplamda 4 adet deneme yapılmıştır. UVA denemelerinden sonra saf ZnO plakaları tekrar kullanılarak UVC lambaları ile de deney yapılmıştır.

Kompozit plakalar ile yapılan deneylerde ise denemeler arasındaki temizleme süresi 1 saat seçilmiştir. Ayrıca UVA ve kompozit plakalar ile yapılan tekrar denemeler sonunda yine 1 saatlik temizleme sonrası UVC lambalar ile de fotokatalitik proses test edilmiştir (Kompozit plakalar ile yapılan UVC deneme verileri 4.1.4.2.UVC Işığının Etkisi kısmında gösterilmiştir.).

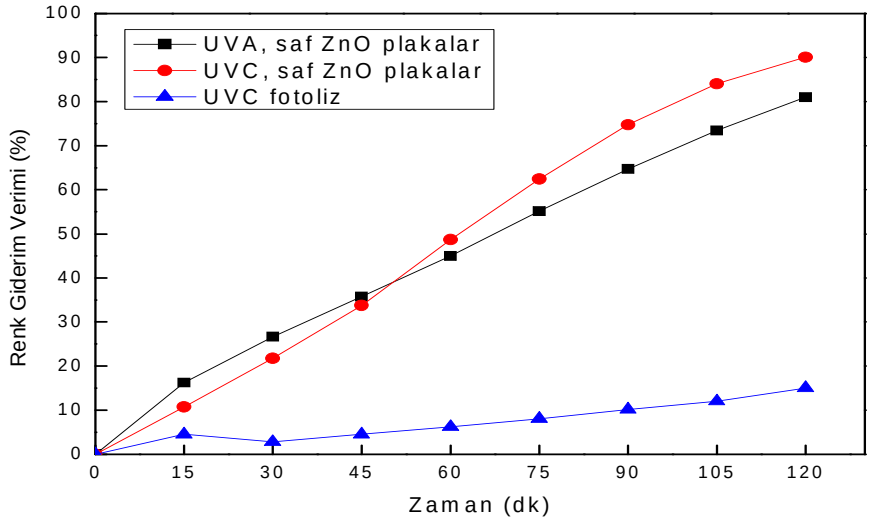
Yapılan deneylerle ilgili grafikler Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: RR180 çözeltisinin UVA dalga boylarında tekrarlanan renk giderim verimleri a) Saf ZnO, b) ZnO - TiO_2 (%50-50) kompozit plakalar (500 mL, 50 mg/L RR180).

Şekil 4.1.a)'dan görüldüğü üzere; saf ZnO plakaların tekrar deneme aşamaları olumlu sonuç vermiştir. Ancak plakaların temizleme süresinin 1 saatten yarım saate indirilmesi ile 3. denemede verimin düştüğü görülmüştür. Sonra plakaların temizleme süresi 1 saate çıkarılarak 4. denemede verimin tekrar yükseldiği görülmüştür.

Aynı şekilde kompozit plakalarında, aralarda temizlenerek 3 defa tekrar kullanımı test edilmiş ve benzeri sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.2: RR180 çözeltisinin fotoliz etkisi.

Şekil 4.2'de RR180 boyar maddenin, saf ZnO plakalarda renk giderim verimlerine göre fotoliz etkisi incelenmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere RR180 boyar maddenin UVC lamba tipindeki fotoliz etkisinin; saf ZnO plakalar kullanılarak UVA ve UVC lamba tipinde yapılan renk giderim verimleri deneyleri sonucuna göre çok daha düşük olduğu görülmüştür.

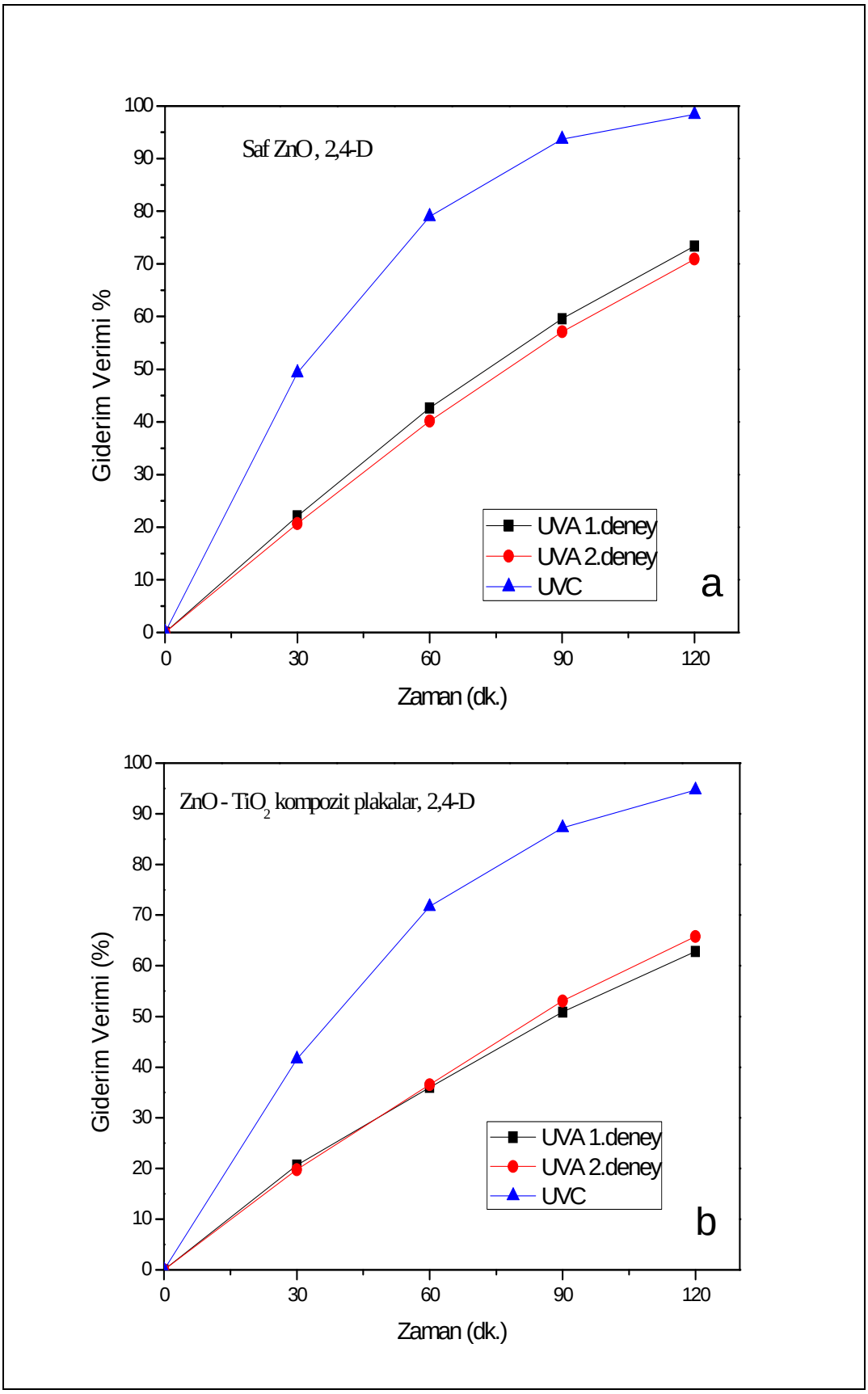
4.1.2. 2,4-D Kullanılarak Yarı İletken Katalizör Plakalar ve Lamba Dalga Boyunun İncelenmesi

Bu çalışmada farklı toksik kimyasal kirleticiler kullanılarak aynı zamanda plakaların yeniden kullanılanılabilirliğinin araştırılmasıda yapılmıştır. Bu kapsamda; 2,4-D pestisit çözeltisinin giderim verimleri 50 mg/L pestisit konsantrasyonu ile iki farklı katalizör plaka, UVA ve UVC lamba tipinde ayrı ayrı incelenmiştir. RR180 boya çözeltisi ile yapılan deneylerden sonra aynı plakalar 2,4-D pestisit çözeltilerine ait denemelerde de kullanılmıştır. Plakalar, deneylere başlanmadan önce ve deneyler sonrasında 1 saat temizlenmiştir.

Saf ZnO plakalar tekrar kullanılarak; 2 defa UVA ve 1 defa UVC lamba tipi olmak üzere aynı plakalarla toplamda 3 defa, temizleme yapılarak 2,4-D pestisit giderim denemeleri ile fotokatalitik proses verimleri belirlenmiştir.

Kompozit plakalar da tekrar kullanılarak, aynı şartlar altında UVA ve UVC lambalar ile fotokatalitik proses verimleri test edilmiştir.

Yapılan deneylerle ilgili grafikler Şekil 4.3’te gösterilmiştir.



Şekil 4.3: 2,4-D çözeltisinin UVA ve UVC dalga boylarında giderim verimleri a) Saf ZnO, b) ZnO - TiO_2 (%50-50) kompozit plakalar (500 mL, 50 mg/L 2,4-D).

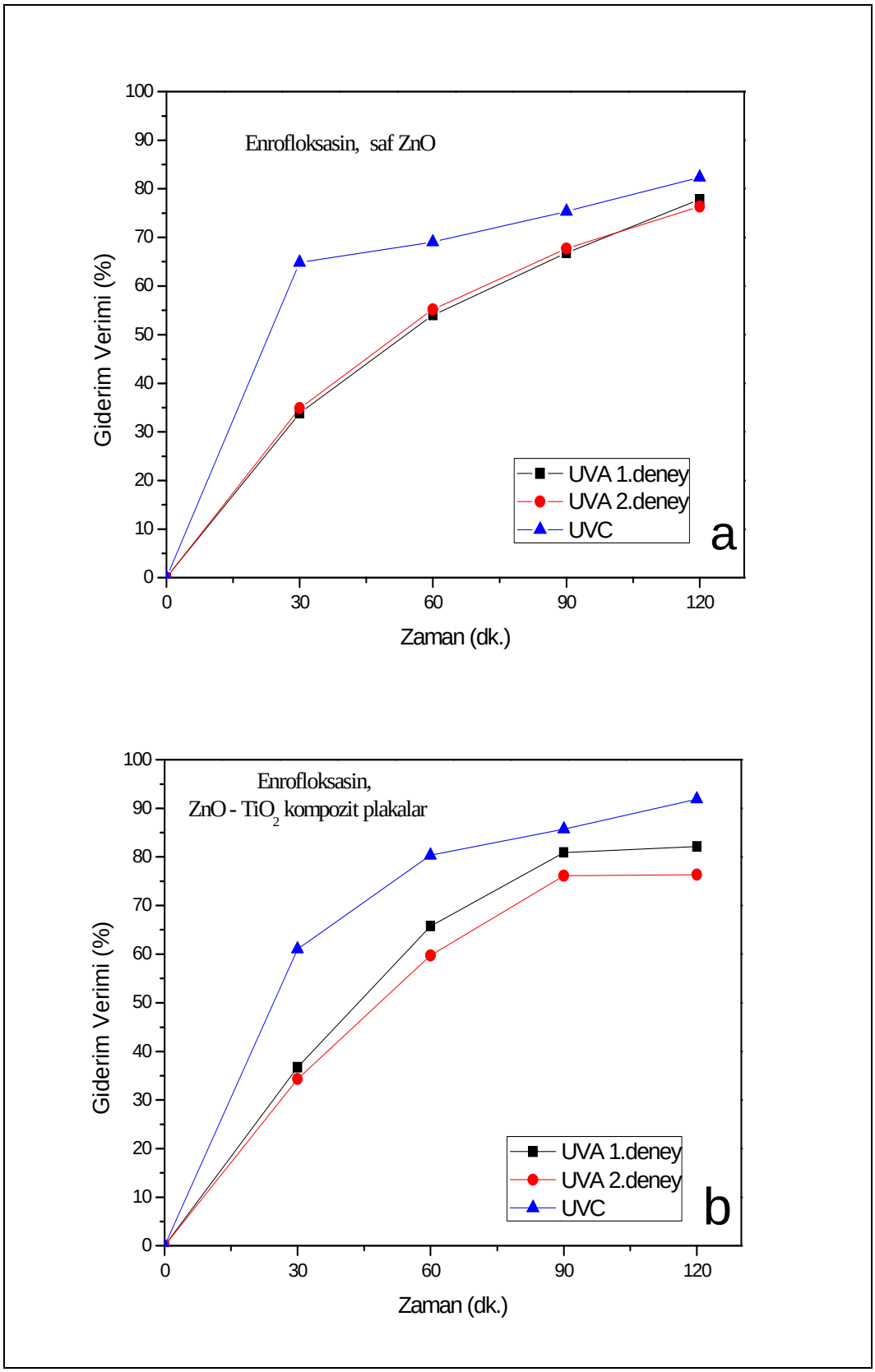
2,4-D pestisit çözeltisinin Şekil 4.3'te saf ZnO ve kompozit plaka deneylerinde; plakaların tekrar deneme aşamaları olumlu sonuç vermiştir. Her iki tür plakaya göre UVA lamba ile yapılan deneyler birbirine yakın verim değerlerini göstermiştir. Ayrıca her iki plakada bu denemeler sonunda UVC lambası ile karşılaştırma yapılmıştır. UVA deneylerinin peşine yapılan UVC deneylerinde ise verimler UVA deneylerine göre daha yüksek çıkmıştır. Bu durum 2,4-D pestisit çözeltisinin giderim veriminde UVC lambaların enerji etkisinin daha iyi olduğunu göstermektedir.

4.1.3. Enrofloksasin Kullanılarak Yarı İletken Katalizör Plakalar ve Lamba Dalga Boyunun İncelenmesi

Bir diğer farklı toksik kimyasal kirletici olarak enrofloksasin kullanılmıştır. Enrofloksasin antibiyotik çözeltisinin giderim verimleri; 50 mg/L konsantrasyon ile iki farklı katalizör plaka, UVA ve UVC lamba tipinde ayrı ayrı incelenmiştir. RR180 boya ve 2,4-D pestisit çözeltileri ile yapılan deneylerden sonra aynı plakalar enrofloksasin çözeltilerine ait denemelerde de kullanılmıştır. Plakalar, deneylere başlanmadan önce ve deneyler sonrasında 1 saat temizlenmiştir.

Saf ZnO ve ZnO-TiO_2 (%50-50) kompozit plakalar tekrar kullanılarak; 2 defa UVA ve 1 defa UVC lamba tipi olmak üzere toplamda 3 defa arka arkaya, aralarda temizleme yapılarak enrofloksasin çözeltisinin fotokatalitik proses verimleri tespit edilmiştir.

Yapılan deneylerle ilgili grafikler Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4: Enrofloksasin çözeltisinin UVA ve UVC dalga boylarında giderim verimleri a) Saf ZnO, b) ZnO - TiO_2 (%50-50) kompozit plakalar (500 mL, 50 mg/L Enrofloksasin).

Enrofloksasin antibiyotik çözeltisinin Şekil 4.4'de saf ZnO ve kompozit plaka deneylerinde de; plakaların tekrar deneme aşamaları olumlu sonuç vermiştir. Fakat bu çözelti ile yapılan deney sonuçlarına göre; ZnO-TiO_2 (%50-50) kompozit plakaların verimlerinin saf ZnO plakalara göre her iki lamba tipinde daha iyi olduğu gözlemlenmiştir.

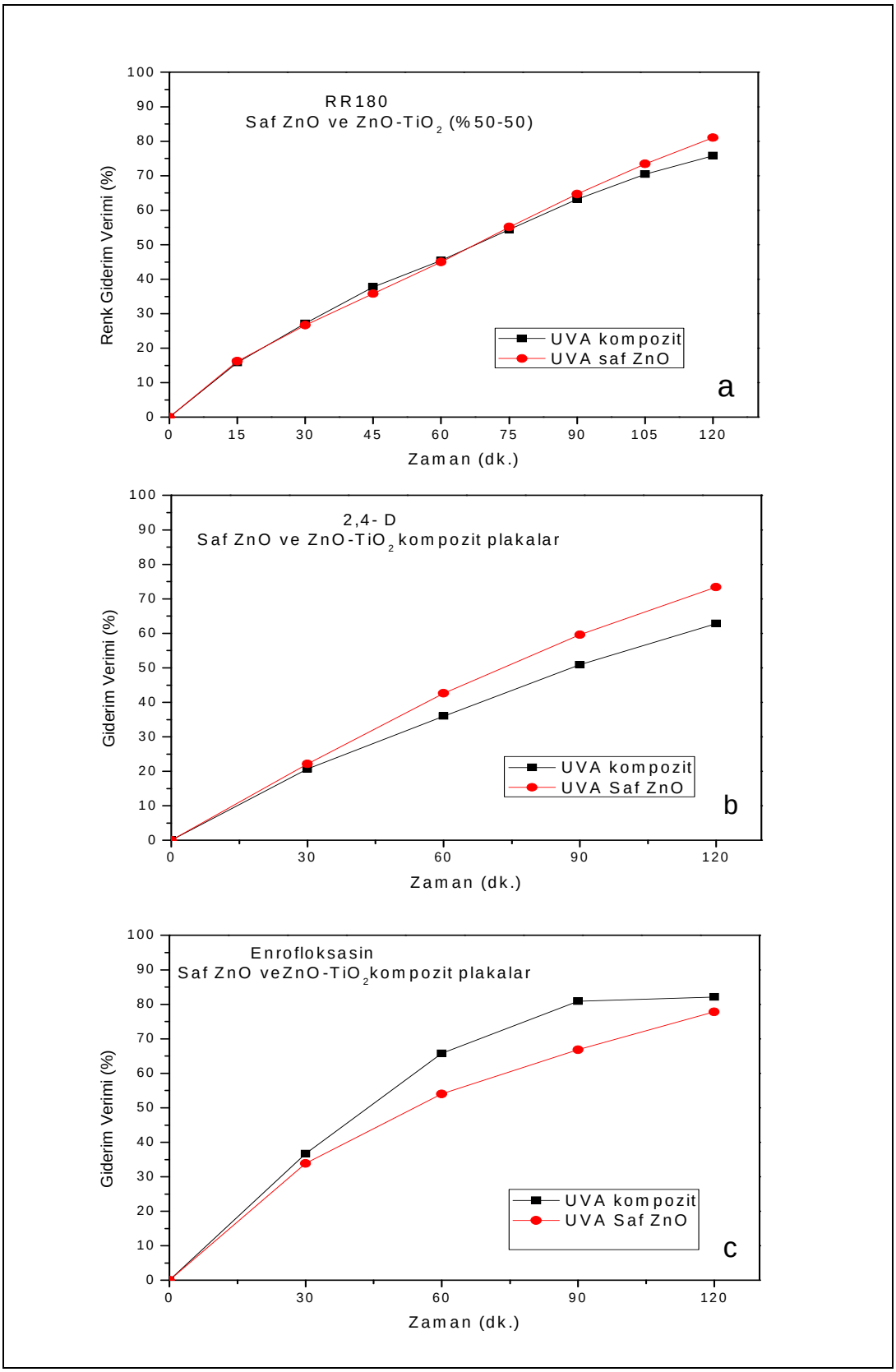
4.1.4. Farklı Plakalar ile Lamba Tipinin Karşılaştırılması

Bu aşamada fotokatalitik oksidasyon prosesinde kullanılan iki farklı lambanın RR180, 2,4-D ve Enrofloksasin çözeltileri üzerindeki verimleri karşılaştırılmıştır.

4.1.4.1. UVA Işığının Etkisi

Öncelikle 3 farklı kimyasal için UVA ışığının etkisi farklı plakalarla ayrı ayrı Şekil 4.5'te gösterilmiştir.

Şekil 4.5'te; UVA ışığı altında RR180 ve 2,4-D çözelti gideriminde saf ZnO plakaların verimlerinin kompozit plakalara göre daha iyi olduğu gözlemlenirken, enrofloksasin deneylerinde ise saf ZnO plakaların giderim verimleri kompozit plakalara göre daha düşük olduğu görülmektedir.

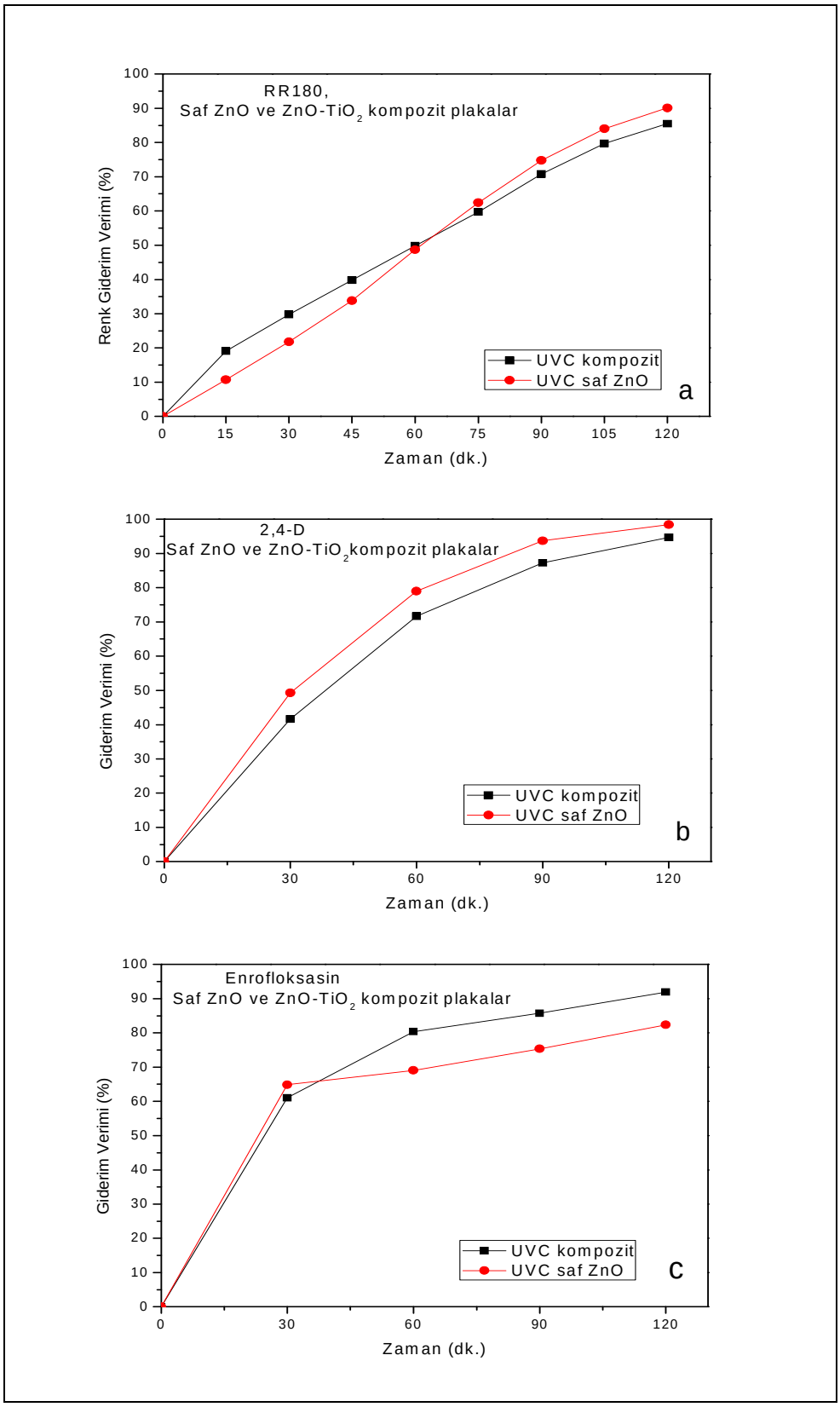


Şekil 4.5: Saf ZnO ve ZnO-TiO_2(%50-50) kompozit plakaların UVA ışığı altında giderim verimlerinin karşılaştırılması a) RR180, b) 2,4-D ve c) Enrofloksasin çözeltisi (500 mL, 50 mg/L).

4.1.4.2. UVC Işığının Etkisi

Üç farklı kimyasal için farklı plakalarla UVC ışığının etkisi ise ayrı ayrı Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

Şekil 4.6'da; UVC ışığı altında RR180 ve 2,4-D çözelti gideriminde saf ZnO plakaların verimlerinin kompozit plakalara göre daha iyi olduğu gözlemlenirken, enrofloksasin deneylerinde ise saf ZnO plakaların giderim verimleri kompozit plakalara göre daha düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca 2,4-D ve enrofloksasin çözeltileri ile yapılan UVC denemelerinde ilk 30 dakika içerisinde plakaların çok hızlı bir giderim sağladığı ve 120 dakikalık deney sonucunda verimlerin % 90'lara kadar ulaştığı ve aştığı görülmektedir.



Şekil 4.6: Saf ZnO ve ZnO-TiO_2(%50-50) kompozit plakaların UVC ışığı altında giderim verimlerinin karşılaştırılması a) RR180, b) 2,4-D ve c) Enrofloksasin çözeltisi (500 mL, 50 mg/L).

4.1.5. Farklı Organik Kimyasalların Saf ZnO Plakalara Göre Verimlerinin Karşılaştırılması

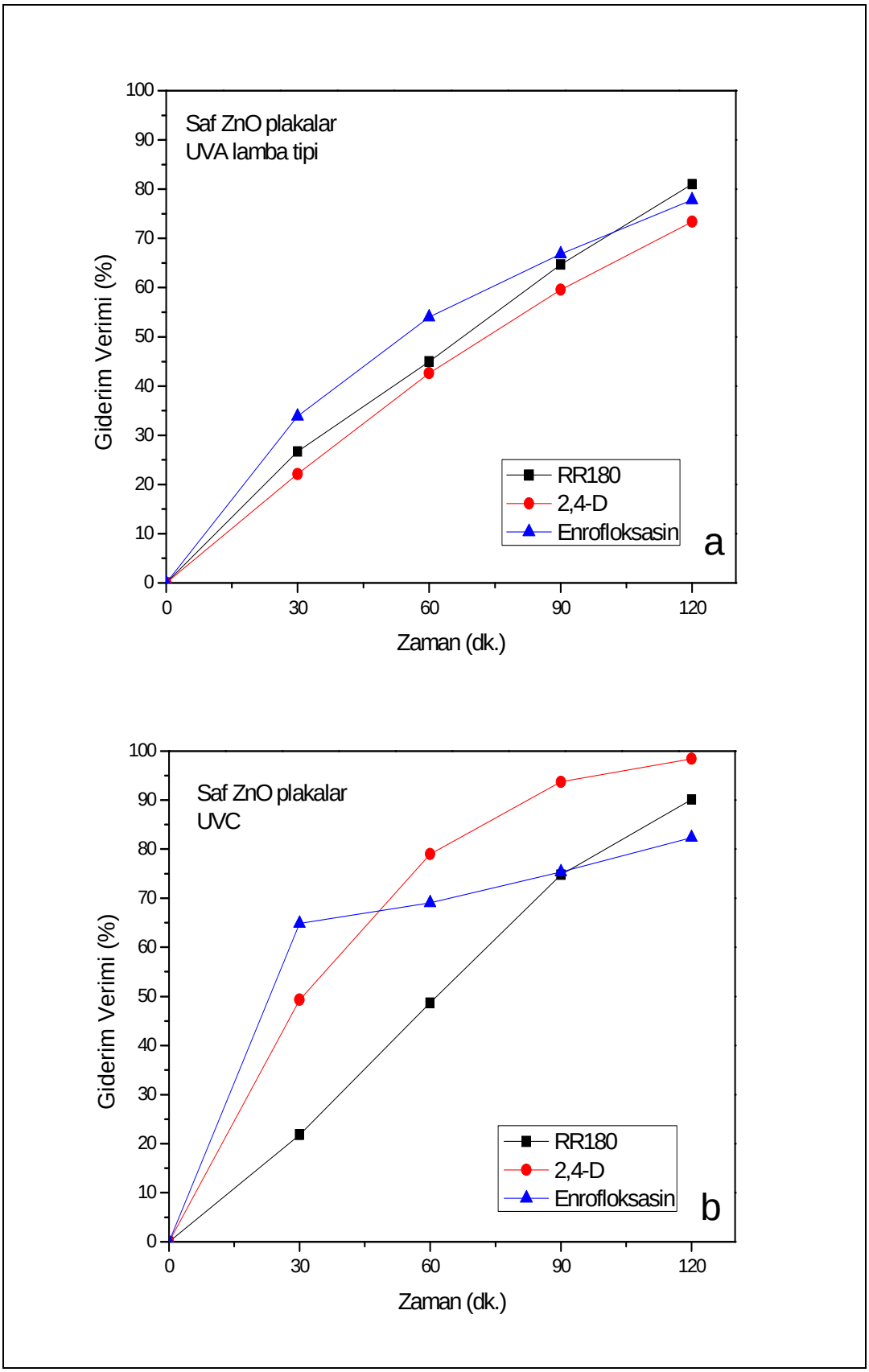
Her iki plaka ile yapılan boya, pestisit ve antibiyotik çözeltilerinin giderim verimi sonuçlarına göre; RR180 ve 2,4-D çözeltilerinin saf ZnO plakalar ile giderim verimlerinin, enrofloksasin de ise kompozit plakaların giderim verimlerinin daha yüksek olduğu Şekil 4.1, 4.3 ve 4.4'te gözlemlenmiştir.

Bu sonuçlara göre saf ZnO plakalar ile RR180 boya, 2,4-D pestisit ve enrofloksasin antibiyotik çözeltilerinin UVA ve UVC dalga boyunda yapılan verim kıyaslamaları Şekil 4.7'de gösterilmiştir.

Şekil 4.7.a)'da; ilk 90 dakika boyunca enrofloksasin antibiyotik çözeltisinin verimleri diğer kimyasalların çözeltilerine göre daha yüksek bulunmuştur. Sonuçta; UVA ışığı altında çeşitli organik kimyasal çözeltileri ile yapılan denemelerde RR180 boya çözeltisinin veriminin kısmen diğerlerine göre daha yüksek olduğu gözlenmiş ancak diğerleri ile paralel verim sonuçları elde edilmiştir.

Şekil 4.7.b)'de ise; ilk 30 dakika boyunca enrofloksasin antibiyotik çözeltisinin verimleri diğer kimyasallara göre daha yüksek bulunmuştur. Diğer kimyasallarda ise başlangıçtan 120'inci dakikaya kadar paralele yakın artış verimi gözlemlenmiştir. Sonuçta; UVC ışık altında yapılan denemelerde 2,4-D pestisit çözeltisinin giderim veriminin diğerlerine göre daha yüksek olduğu ve %99'lara ulaştığı tespit edilmiştir.

Genel olarak; saf ZnO plakaların UVC lamba verimlerinin yüksek enerji etkisinden dolayı, UVA'ya göre daha yüksek olduğu görülmüş ancak UVA verimlerininde UVC'ye paralel devam ettiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.7: Saf ZnO plakaların farklı organik kimyasallar kullanılarak verimlerinin karşılaştırılması a) UVA lambalar, b) UVC lambalar (500 mL, 50 mg/L RR180, 2,4-D ve Enrofloksasin çözeltisi).

4.2. Fotokatalitik Oksidasyonda Yarı İletken Katalizör Plakaların Yeniden Kullanım Verimi

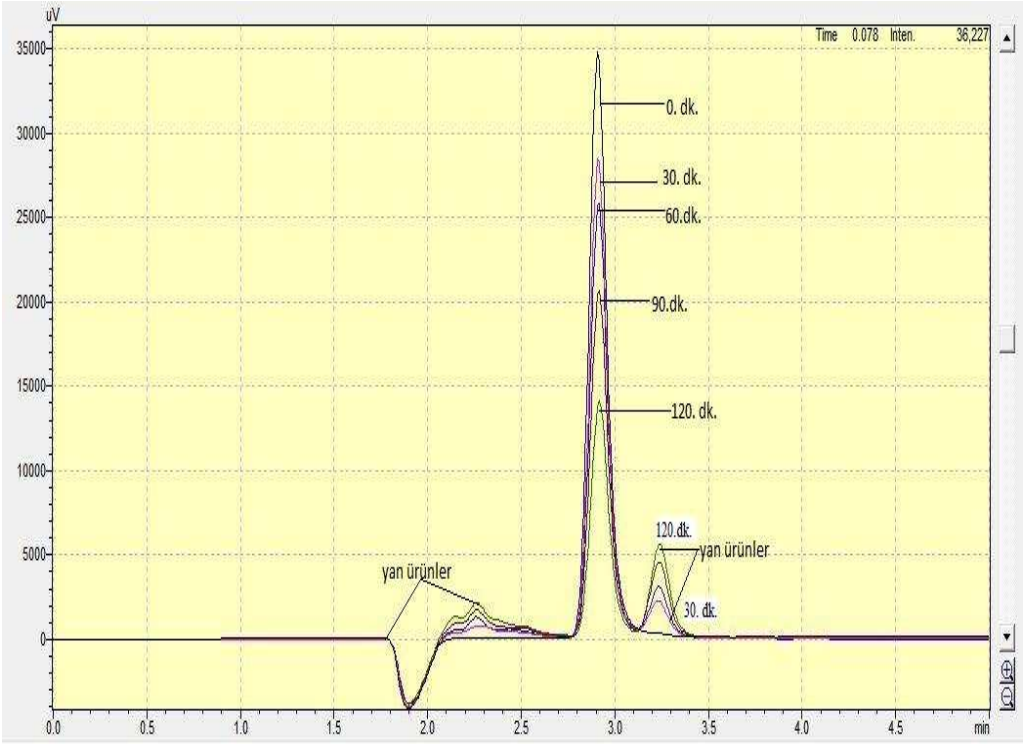
Şekil 4.1.a)'ya göre; plakaların tekrar kullanım verimlerinin iyileştirilmesi için plakaların UVA ışık altında, saf su içerisinde ve hava verilerek en az 1 saat fotokatalitik prosese tabi tutularak temizlenmesi gerektiği ve bu işlemin deneylere başlanmadan önce ve deney sonrasında tekrarlanması gerektiği tespit edilmiştir. Bu belirtilen temizleme şartları sağlanmadığı ve sürenin kısa tutulduğu zaman; giderim veriminde yarı iletken katalizör plakaların yüzeyinde kalan kirleticilere bağlı olarak düşüş görülmüştür.

Yarı iletken katalizör plakaların, farklı organik kimyasallar ile tekrar tekrar kullanılabilmesi ve giderim verimlerinin iyi sonuçlar vermesi için plakaların proses denemeleri öncesi ve sonrasında yanlızca saf su kullanılarak fotokatalitik prosese tabi tutulması gerektiği belirlenmiştir.

4.3. Fotokatalitik Proses Giderimi Sırasında Oluşan Yan Ürünlerin İzlenmesi

4.3.1. Pestisit Gideriminde Oluşan Yan Ürünlerin İzlenmesi

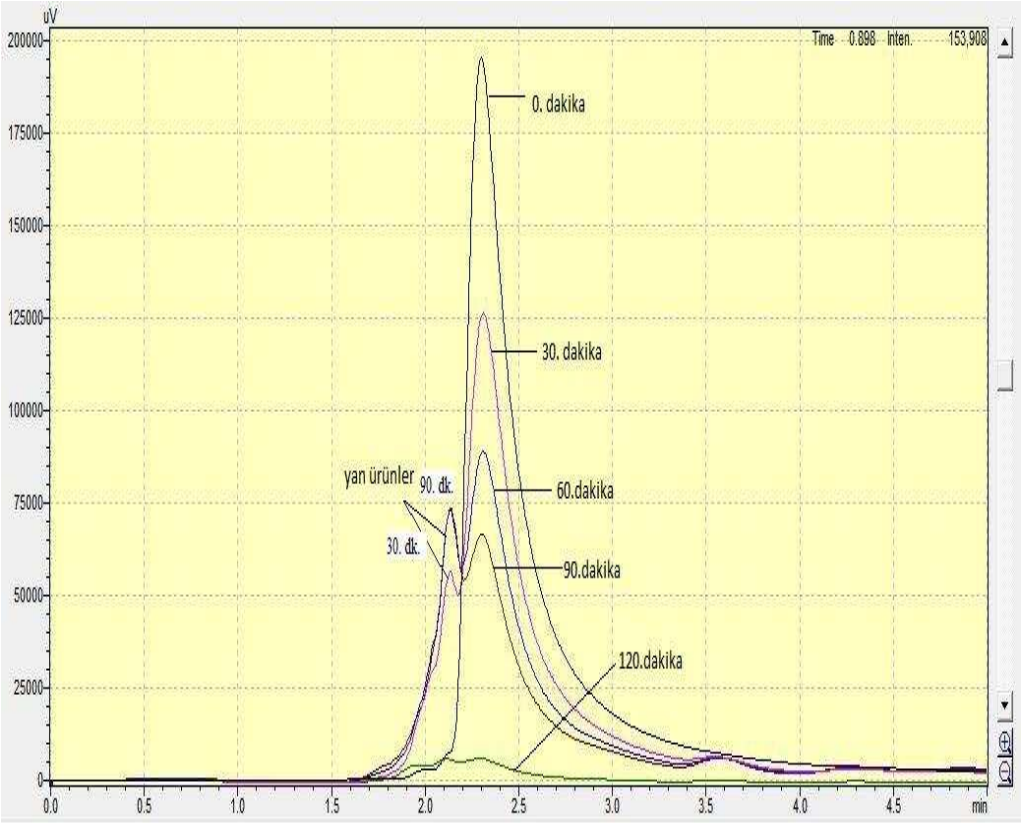
Fotokatalitik oksidasyon yöntemi ile 2,4-D pestisit çözeltisinin giderimi ve yan ürünlerin oluşması ve zamanla giderimi; 50 mg/L pestisit konsantrasyonu, UVA lambalar ve saf ZnO plakalarla yapılan deney sırasında HPLC analiz kromatogramı ile izlenmiştir. Her 30 dk'da bir alınan numunelerin HPLC pik alanları Şekil 4.8'de görülmektedir. HPLC kromotogramlarından görüldüğü üzere 2.8 ve 3.1 dakika aralığındaki pikler 2,4-D pikidir. 2.1 ve 2.8 dakika aralığı ile 3.2'inci dakikadan sonra oluşan pikler yan ürünlerdir. Sonuçlar göstermiştir ki; zamanla 2,4-D pik alanı azalış gösterirken, diğer yan ürünlerde ise artış gözlemlenmiştir.



Şekil 4.8: 2,4-Diklorofenoksiasetik-asit'in optimum şartlardaki fotokatalitik oksidasyonundaki HPLC pikleri (Saf ZnO, UVA lambalar, 500 mL, 50 mg/L çözelti) (0. dk - siyah renk, 30. dk - pembe renk, 60. dk - mavi renk, 90. dk - bordo renk, 120. dk - yeşil renk grafik).

4.3.2. Antibiyotik Gideriminde Oluşan Yan Ürünlerin İzlenmesi

Fotokatalitik oksidasyon yöntemi ile enrofloksasin antibiyotik çözeltisinin giderimi ve yan ürünlerin oluşması ve zamanla giderimi; 50 mg/L pestisit konsantrasyonu, UVA lambalar ve saf ZnO plakalarla yapılan deney sırasında HPLC analiz kromatogramı ile izlenmiştir. Her 30 dk'da bir alınan numunelerin HPLC pik alanları Şekil 4.9'da görülmektedir. HPLC kromotogramından görüldüğü üzere 2.1 ve 3.0 dakika aralığındaki pikler enrofloksasin pikidir. 1.5 ve 2.1 dakikalar ile 3. dakikadan sonra oluşan pikler yan ürünlerdir. Sonuçlar göstermiştir ki, zamanla enrofloksasin pik alanı azalış gösterirken, diğer yan ürünlerde ise artış gözlemlenmiş ancak zamanla yan ürünlerin pikinde de azalma görülmüştür. 120 dk'lık deney sonunda yan ürün piklerininde kaybolduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.9: Enrofloksasin'in optimum şartlardaki fotokatalitik oksidasyonundaki HPLC pikleri (Saf ZnO, UVA lambalar, 500 mL, 50 mg/L çözelti) (0. dk - siyah renk, 30. dk - pembe renk, 60. dk - mavi renk, 90. dk - bordo renk, 120. dk - yeşil renk grafik).

4.4. Farklı Organik Kimyasal Çözeltilerin Giderim Verimlerinin 1. Dereceden Kinetik Hız Verilerine Göre Karşılaştırılması

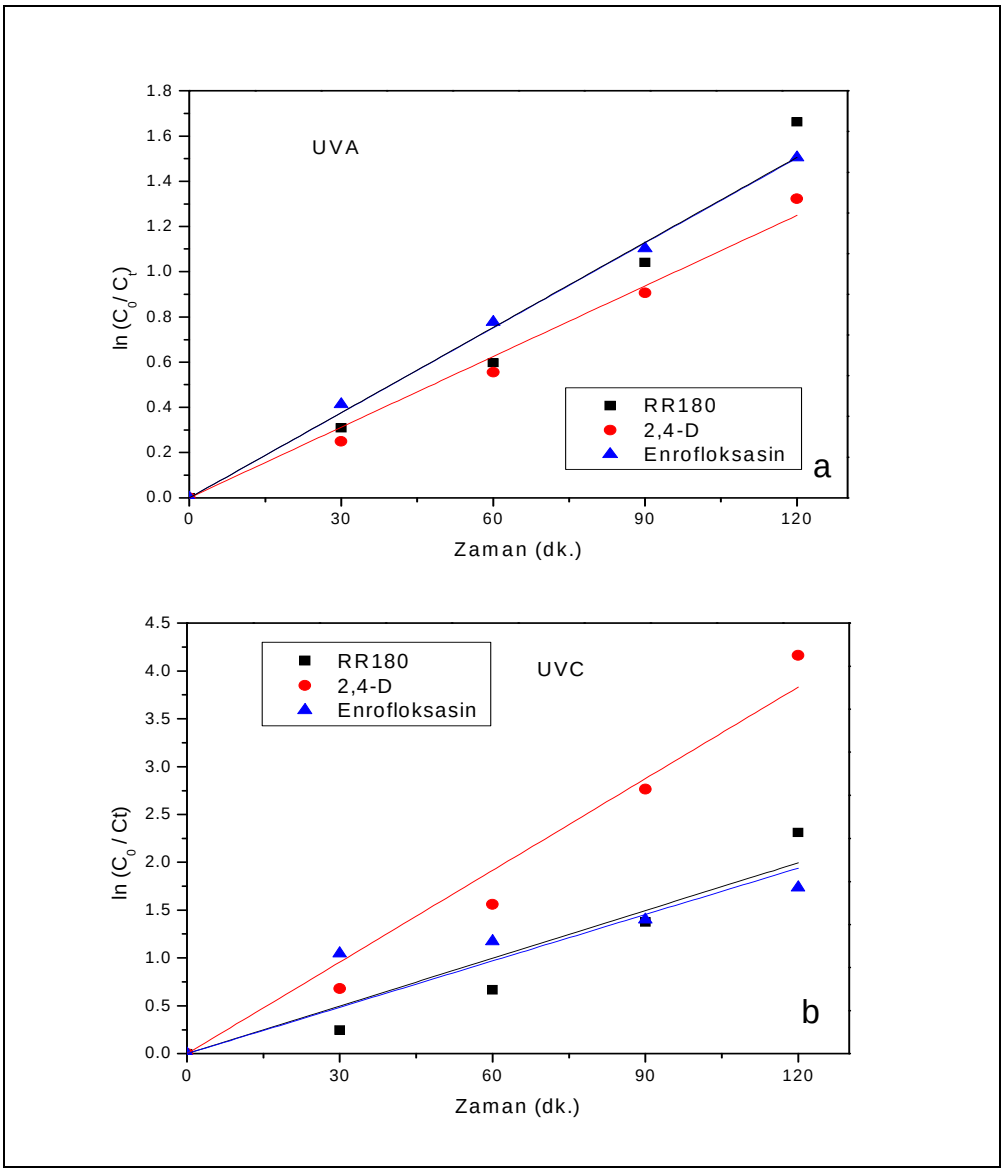
4.4.1. Farklı Organik Kimyasal Çözeltilerin Saf ZnO Plakalara Göre Kinetik Hız Verilerinin Karşılaştırılması

Organik kimyasal çözeltilerin giderim verimleri aynı zamanda 1. derece kinetik hız modeli kullanılarak ayrıca değerlendirilmiştir. Organik kimyasal konsantrasyonu ile kinetik hız sabiti (k) arasındaki ilişkiyi belirlemek için 4.1'de yer alan bağıntı kullanılmıştır. Bağıntının çözümlenmiş modeli olan 4.2'ye göre konsantrasyon ile zaman arasında grafikler çizilerek eğriler çıkarılmış ve bu eğrilerin eğimlerinden kinetik hız sabitleri hesaplanmıştır.

$$-\frac{dC}{dt} = kC \tag{4.1}$$

$$\frac{\ln C_0}{\ln C_t} = kt \tag{4.2}$$

Şekil 4.10'da saf ZnO plakalar ve farklı organik kimyasallar için 50 mg/L başlangıç konsantrasyonu alınarak yalancı 1.derece kinetik hız sabitleri belirlenmiştir.



Şekil 4.10: Saf ZnO plakaların, UVA-UVC dalga boylarında, farklı organik kimyasalların bozunma süreçlerinin 1.derece kinetik hız verimleri a) UVA lambalar, b) UVC lambalar.

Şekil 4.10.a)'da görüldüğü üzere; UVA dalga boyundaki foto katalitik proses denemeleri sonucunda RR180 ve enrofloksasin çözeltilerinin kinetik hız sabitleri bir birine paralel olarak gözlemlenirken, 2,4-D çözeltisinin kinetik hız sabiti diğerlerine göre daha düşük olduğu görülmüştür.

Şekil 4.10.b)'de ise; UVC dalga boyundaki deneme sonuçlarına göre 2,4-D pestisit çözeltisinin kinetik hız sabit değerleri diğer organik kimyasallara göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca şekilden görüldüğü üzere; UVA dalga boyunda enrofloksasin verileri, UVC dalga boyunda ise RR180 ve 2,4-D verileri 1. derece kinetik hız modeline daha iyi uyum sağlamıştır.

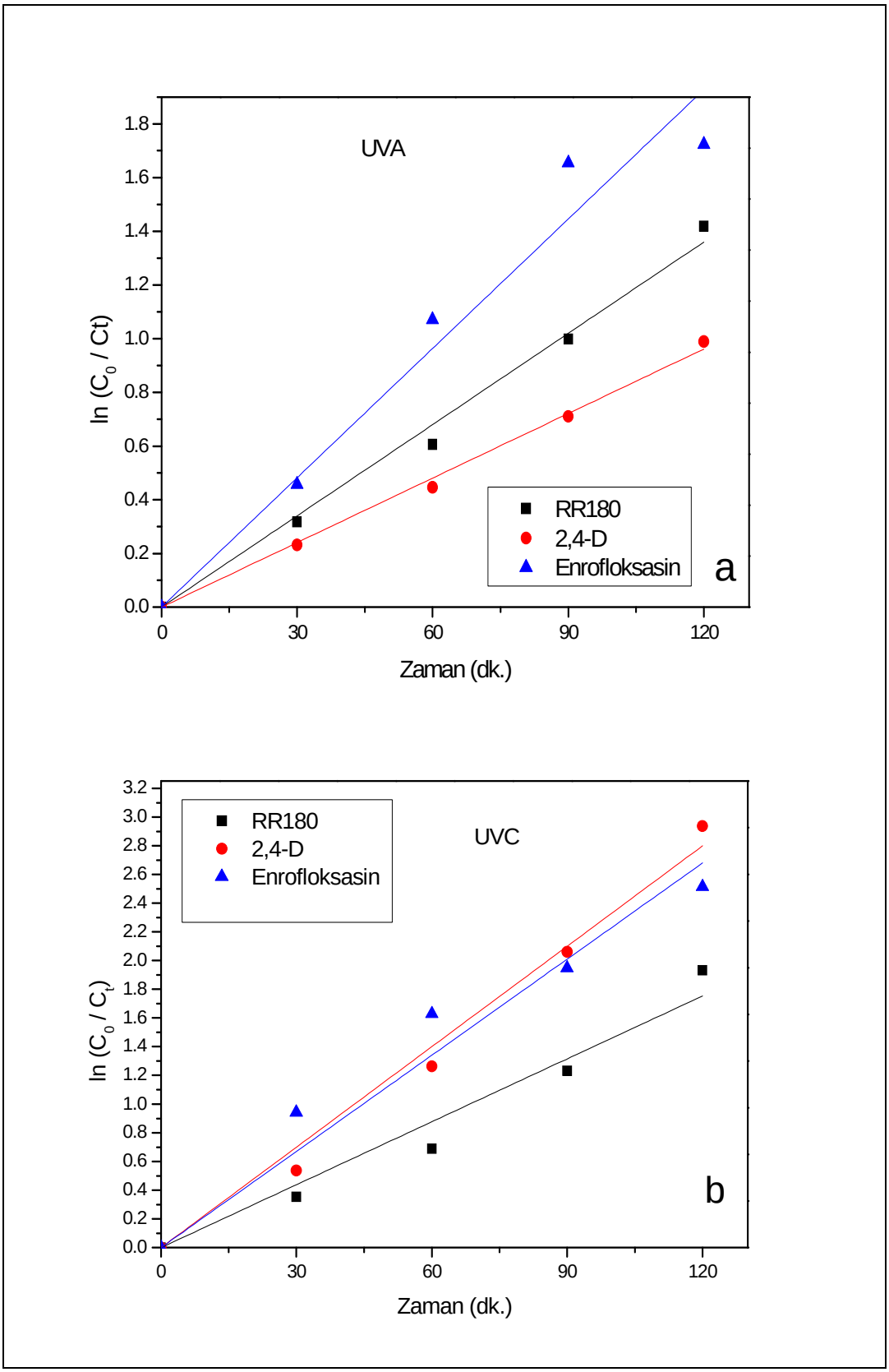
RR180, 2,4-D ve enrofloksasin için başlangıç konsantrasyonlarda ve farklı dalga boylarında zamanla bozunma kinetik grafiklerinden elde edilen hız sabit değerleri Şekil 4.10'daki doğruların eğiminden hesaplanmıştır. Sonuçlar UVA ve UVC karşılaştırılmalı olarak Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Saf ZnO plakaların kinetiği.

Kimyasal Kirleticiler	**UVA Lambalar**		**UVC Lambalar**	
	k (dk^{-1})	**R^2**	**k (dk^{-1})**	**R^2**
RR180	0.01253	0.982	0.01662	0.954
2,4-D	0.01041	0.993	0.03193	0.985
Enrofloksasin	0.01256	0.999	0.01616	0.933

4.4.2. Farklı Organik Kimyasal Çözeltilerin ZnO-TiO_2 Kompozit Plakalara Göre Kinetik Hız Verilerinin Karşılaştırılması

ZnO-TiO_2 (%50-50) kompozit plakalar ve farklı organik kimyasallar için 50 mg/L başlangıç konsantrasyonu alınarak yalancı 1.derece kinetik hız verileri 4.2'de yer alan bağıntı kullanılarak belirlenmiş ve Şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11: ZnO-TiO_2 kompozit plakaların, UVA-UVC dalga boylarında, farklı organik kimyasalların bozunma süreçlerinin 1.derece kinetik hız verimleri a) UVA lambalar, b) UVC lambalar.

Şekil 4.11.a)'da görüldüğü üzere; UVA dalga boyundaki foto katalitik proses denemeleri sonucunda enrofloksasin ve RR180 çözeltilerinin kinetik hız sabit verileri, 2,4-D'ye göre daha yüksek olduğu gözlemlenirken, her üç kimyasalın kinetik hız sabitlerinin birbirine paralel olarak arttığı görülmüştür.

Şekil 4.11.b)'de ise; UVC dalga boyundaki deneme sonuçlarına göre 2,4-D ve enrofloksasin çözeltisinin kinetik hız sabit değerlerinin birbirine paralel olarak artış gösterdiği gözlemlenirken, RR180 boya çözeltisinin kinetik hız sabit verilerinin diğer organik kimyasallara göre daha düşük olduğu görülmüştür.

Ayrıca şekilden görüldüğü üzere; her iki dalga boyundada RR180 ve 2,4-D verileri 1. derece kinetik hız modeline daha iyi uyum sağlamıştır.

RR180, 2,4-D ve enrofloksasin için başlangıç konsantrasyonlarda ve farklı dalga boylarında zamanla bozunma kinetik grafiklerinden elde edilen hız sabit değerleri Şekil 4.11'deki doğruların eğiminden hesaplanmıştır. Sonuçlar UVA ve UVC karşılaştırılmalı olarak Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2: ZnO-TiO_2 Kompozit Plakaların Kinetiği.

Kimyasal Kirleticiler	**UVA Lambalar**		**UVC Lambalar**	
	k (dk^{-1})	**R^2**	**k (dk^{-1})**	**R^2**
RR180	0.01134	0.996	0.01461	0.982
2,4-D	0.00801	0.998	0.02333	0.994
Enrofloksasin	0.01607	0.983	0.02233	0.983

5. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Fotokatalitik aktiviteleri oldukça yüksek yarıiletkenler olan ZnO ve TiO_2'nin bir aradaki yapıları şerit döküm yöntemiyle başarılı bir şekilde kendi kendini destekleyen plaka olarak üretilmiştir. Üretim sonucu elde edilen saf ZnO ve ZnO-TiO_2 (%50-50) kompozit plakalar kullanılarak; RR180, 2,4-D ve Enrofloksasin sulu çözeltilerinin 50 mg/L konsantrasyonunda farklı dalga boyundaki (UVA ve UVC) fotokatalitik giderim verimleri incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

- RR180 boyar maddesinin fotokatalitik oksidasyon prosesindeki renk giderim verimi incelenmiştir. Bu proseste iki farklı yarı iletken fotokatalizör plakalar ile farklı dalga boyuna sahip iki farklı lamba tipinde deneyler yapılmıştır. Saf ZnO plakaların renk giderim verimleri, kompozit plakalara göre daha yüksek bulunmuştur. Saf ZnO plakaların hem UVA hem de UVC dalga boyunda en yüksek renk giderim verimine ulaştığı tespit edilmiştir. Saf ZnO plakalar ile UVA ışık altında 3. denemeden önce, plakalar saf su içerisinde ve hava verilerek yarım saat temizlendikten sonra analiz yapılmıştır. Saf ZnO plaka ve UVA ile yapılan 4. denemeden önce ise plakalar tekrar 1 saat temizlenmiş ve analiz yapılmıştır. Sonuçta; 1 saatlik temizleme işleminden sonra saf ZnO ile yapılan 4. denemede daha iyi verim elde edilmiştir. Böylelikle plakaların daha uzun süre temizliğinin verimleri etkilediği tespit edilmiştir. Bu sebeple denemelere başlanmadan önce ve denemelerden sonra plakaların en az 1 saat temizlenmesi gerektiği belirlenmiştir.
- Fotokatalitik oksidasyon prosesinde; iki ayrı tip yarı iletken fotokatalizör plakalar tekrar kullanılarak, UVA ve UVC dalga boyunda, 2,4-D'nin giderim verimleri incelenmiştir. Saf ZnO plakalar ve UVA ile yapılan deneylerde 1. denemede elde edilen verimler 2. denemeye göre daha yüksek çıkmıştır. ZnO-TiO_2 kompozit plakalar ve UVA ile yapılan deneylerde ise; 2. denemede elde edilen verimler 1. denemeye göre daha yüksek çıkmıştır. Kompozit plakaların; UVA ve UVC dalga boyundaki 2,4-D giderim veriminin saf ZnO plakalara kıyasla düşük olduğu görülmüştür. Saf ZnO ve ZnO-TiO_2 kompozit plakaların, UVA dalga boyundaki zamana bağlı 2,4-D giderim verimlerinin ise birbirine

yakın olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Saf ZnO plakaların hem UVA hem de UVC dalga boyunda en yüksek giderim verimine ulaştığı tespit edilmiştir.

- Enrofloksasin; antibiyotik çözeltisinin fotokatalitik oksidasyon prosesindeki giderim verimi, boya ve pestisit çözeltilerindeki aynı şartlar tekrarlanarak incelenmiştir. Kompozit plakaların; UVA ve UVC dalga boyundaki antibiyotik giderim veriminin saf ZnO plakalara kıyasla yüksek olduğu görülmüştür. Saf ZnO ve ZnO-TiO_2 kompozit plakaların, UVA dalga boyundaki zamana bağlı antibiyotik giderim verimlerinin ise UVC dalga boyuna göre düşük olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Kompozit plakaların hem UVA hem de UVC dalga boyunda en yüksek giderim verimine ulaştığı tespit edilmiştir.
- Fotokatalitik oksidasyon yöntemi ile 2,4-D pestisit ve enrofloksasin çözeltilerinin giderimi, yan ürünlerin oluşması ve zamanla giderimi deney sırasında HPLC analiz kromatogramı ile izlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda 2,4-D HPLC kromotogramları incelendiğinde; zamanla 2,4-D pik alanlarında azalış gözlemlenirken, diğer yan ürünlerde ise artış olduğu görülmüştür. Enrofloksasin çözeltilerine ait HPLC kromotogramlarında ise; zamanla enrofloksasin pik alanı azalış gösterirken, diğer yan ürünlerde artış gözlendiği ancak yan ürünlerin piklerinin de zamanla azalarak kaybolduğu görülmüştür.
- Ayrıca RR180, 2,4-D ve enrofloksasin çözletileri ile yapılan denemelere göre; zamana karşı çizilen 1. derece kinetik hız grafikleri sonucunda UVA / UVC ışığı ve farklı yarı iletken katalizör plakalar ile 1. derece kinetik hız sabiti eğrilerinin doğrusal olarak tam bir uyum göstermediği görülmüştür. Kinetik hız eğrilerinin UVC ışık altında UVA'ya göre daha fazla doğrusal modelden sapma gösterdiği gözlemlenmiştir.
- Saf ZnO ve ZnO-TiO_2 kompozit plakalar ile aynı şartlar sağlanarak yapılan deneyler sonucu plakaların verimleri ve tekrar kullanılabilirliği gözlemlenmiştir.
- Sonuç olarak saf ZnO plakalar, TiO_2 karışımı kompozit plakalar ile kıyaslandığında verim etkisi ve tekrar kullanım kararlılığı her üç kimyasal içinde kompozit plakalar kadar iyi olduğu gözlemlenmiş ve daha ekonomik olan ZnO'nin bu proses için yarı iletken olarak değerlendirilebileceği görülmüştür.
- UVA ve UVC lamba tipi kıyaslandığında ise UVC lamba tipinde bu dalga boyunun yüksek enerji etkisinden dolayı daha iyi giderim verimlerinin elde edildiği gözlemlenmiştir. Ancak güneş enerjisi spektrumunda yer alan UVA

dalga boyunun da en az UVC kadar iyi verim gösterdiği görülmüş ve güneş enerjisinin kullanım avantajından dolayı UVA'nın çok daha ekonomik olduğu öngörülmüştür.

5.1.Öneriler

- RR180, 2,4-D ve Enrofloksasin içeren endüstriyel atıksuların kullanılarak, aynı plakaların verimlerinin araştırılması,
- Yarı iletken katalizör plakaların tekrar kullanım verimlerinin iyileştirilmesi için farklı temizlik proseslerinin geliştirilmesi,
- Fotokatalitik oksidasyon prosesinde yapay ışık yerine güneş ışığı ya da daha ekonomik lamba sistemleri kullanılarak farklı organik kimyasalların giderim verimlerinin araştırılması,
- Farklı reaktör tipleri kullanılarak fotokatalitik oksidasyon parametrelerinin ve hibrit proseslerin kirletici giderim verimleri üzerine etkilerinin incelenmesi,
- Farklı yapıdaki ZnO-TiO_2 kompozit katalizörlerin geliştirilmesi ve bu yapıların farklı kimyasallarla verim etkilerinin arttırılarak geliştirilmesi, sonraki benzer çalışmalar için önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Adams G. E., Boag J. W., Michael B. D., (1965), "Spectroscopic studies of reactions of the OH radical in aqueous solutions. Reaction of OH with the ferrocyanide ion", Transactions of the Faraday Society, 61 (1), 492-505.

Aislabie J., Lloyd G. J., (1995), "A Review of Bacterial Degradation of Pesticides", Australian Journal of Soil Research, 33(6), 925-942.

Akkan A. G., (1997), "Antibiyotiklerin Sınıflandırılmaları", İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Sürekli Tıp Eğitimi Etkinlikleri Pratikte Antibiyotik Kullanımı Sempozyumu, 53-62, İstanbul, Fatih, Türkiye, 2-3 Mayıs.

Akyol A., Yatmaz H. C., Bayramoğlu M., (2004), "Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions", Applied Catalysis B: Environmental, 54 (1), 19-24.

Akyol A., Bayramoğlu M., (2005), "Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst", Journal of Hazardous Materials, 124 (1-3), 241-246.

Akyol A., Bayramoğlu M., (2008), "The degradation of an azo dye in a batch slurry photocatalytic reactor", Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 47 (12), 2150-2156.

Alaton A., Doğruel S., Baykal E., Geron G., (2004), "Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent", Journal of Environmental Management, 73 (2), 155-163.

Alder A. C., McArdell C. S., Golet E. M., Ibric S., Molnar E., Nipales N. S., Giger W., (2001), "Occurrence and fate of flouroquinolone, macrolide and sulfanamide antibiotics, during wastewater treatment and in ambient waters in switzerland", Symposium Series 791 American Chemical Society, 56–69, Washington DC, USA, 27-29 March.

AlKdasi A., Idris A., Saed K., Guan C. T., (2004), "Treatment of textile wastewater by Advanced Oxidation Processes – A review", 6 (3), Global Nest The Int.

Aly O. M., Faust S. D., (1964), "Studies on the fate of 2,4-D and ester derivatives in natural surface waters", Agricultural Food Chemistry, 12 (6), 541-546.

AMAP, (1997), "Arctic Pollution Issues: A State of the Arctic Evironment Reopert", Arctic Monitoring and Assessment Programme, 6, Oslo, Norway, 21-24 March.

Anadon A., Martınez L., Dıaz J., Brıngas P., Martınez M., Fernandez C., Fernandez M. C., Fernandez R., (1999), "Pharmacokinetic and residues of enrofloxacin in chicken", American Journal of Veterinary Research, 56 (4), 501-506.

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., (1999), "Advanced Oxidation Processes for water purification and recovery", Catalysis Today, 53 (1), 51-59.

Andreozzi R., Caprio V., Marotta R., Radovnikovic A., (2003), "Ozonation and H_2O_2/UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation", Journal of Hazardous Materials, 103 (3), 233-246.

Anonim, (2000), "Crop Protection Association Handbook", 99, Peterborough.

Appelbaum P. C., Hunter P. A., (2000), “The fluoroquinolone antibacterials: past, present and future perspectives”, Journal of Antimicrobial Agents, 16 (1), 5–15.

Arslan H., (2007), “Kesikli Reaktörde Fotokatalitik Proseslerle Pestisit Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Audus L. J., (1960), “Microbiological Breakdown of Herbicides in Soils. In: Herbicides and Soil”, 1-19, Oxford.

Balcıoğlu A. I., Ötker M., (2003), “Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O_3 and O_3/H_2O_2 processes”, Chemosphere, 50 (1), 85-95.

Balkaya N., (1998), “Pestisitlerin Alıcı Su Ortamlarına Etkileri”, Kayseri 1. Atıksu Sempozyumu, 310-316, Kayseri, Türkiye, 22-24 Haziran.

Balkaya N., Bayraklı F., (2000), “Atıksularda Pestisit Arıtım Yöntemleri”, Tarımsal Çevre ve Su Kirliliği Semineri, 33-40, Samsun, Türkiye, 26-28 Eylül.

Banat I. M., Nigam P., Singh D., Marchant R., (1996), “Microbial decolorization of textile – dye – containing effluents: a review”, Bioresource Technology, 58 (3), 217-227.

Bahnemann D., Bockelman D., Goslich R., (1991), “Mechanistic studies of water detoxification in illüminated TiO_2 suspensions”, Solar Energy Materials, 24 (1), 564-583.

Başer I., İnanıcı Y., (1990), “Boyar Madde Kimyası”, 47-52, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları.

Başıbüyük M., Yüceer A., Yılmaz T., (1998), “Tekstil atık sularından kaynaklanan rengin giderilmesinde kullanılan ileri teknolojiler”, Kayseri I. Atıksu Sempozyumu, 82-86, Kayseri, Türkiye, 22-26 Haziran.

Bauer R., Waldner G., Fallman H., Hager S., Klare M., Krutzler T., Malato S., Maletzky P., (1999), “The Photo-Fenton Reaction and the TiO_2/UV Process for Wastewater Treatments- Novel Developments”, Catalysis Today, 53 (1), 131-144.

Bozdoğan A., (1984), “Atık Sulardaki Tekstil Boyar Maddeleri Renginin Devrettirilen Koagülant İle Giderilmesi”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Bruhn S. T., (2003), “Pharmaceutical antibiotic compounds in soils”, Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 166 (2), 145-167.

Cao J., Xu B., Luo B., Lin H., Chen S., (2011), “Preparation, characterization and visible-light photocatalytic activity of AgI/AgCl/TiO_2”, Applied Surface Science, 257 (16), 7083–7089.

Canik F., Yüksel N. Y., (2012), “Gıda Güvenliği ve Pestisitler”, 1303, TEPGE Bakış Yayınevi.

Chen G. H., Lei L. C., Hu X. J., Yue P. L., (2003), “Kinetic study into the wet air oxidation of printing and dyeing wastewater”, Separation and Purification Technology, 31 (1), 71-76.

Chen X., Shen S., Guo L. and Mao S. S., (2010), “Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation”, Chemical Reviews, 110 (11), 6503- 6570.

Cheng Z., Quan X., Xiang J., Huang Y., Xu Y., (2012), “Photocatalytic degradation of bisphenol A using an integrated system of a new gas-liquid-solid circulating fluidized bed reactor and micrometer Gd-doped TiO_2 particles”, Journal of Environmental Sciences, 24 (7), 1317–1326.

Christian T., Schneider R., Faürber H. A., Skutlarek D., Meyer M. T., Goldbach H. E., (2003), “Determination of antibiotic residues in manure, soil and surface waters”, Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 31 (1), 36–44.

Chu W., Ma Chi-W., (2000), “Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics”, Water Research, 34 (12), 3153-3160.

Chu D. T. W., Fernandes P. B., (1989), “Structure-activity relationship of the fluoroquinolones”, Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 33 (2), 131-135.

Crosby D. G., Tutass H. O., (1966), “Photodecomposition of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid”, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 14 (6), 596-599.

CSI, (2001), “Herbicide risk assessment for the aquatic plant management final supplemental environmental impact statement”, Appendix C, 3 (1), 4-12.

Çelebi H., Sponza D., (2007), “Antibiyotiklerin çevresel etkileri, toksisiteleri ve anaerobik arıtılabilirlilikleri”, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 367-373, İzmir, Türkiye, 24-27 Ekim.

Dağ S. S., Aykaç V. T., Gündüz A., Kantarcı M., Şişman N., (2000), “Türkiye’de tarım ilaçları endüstrisi ve geleceği”, Türkiye Ziraat Mühendisliği V. Teknik Kongresi, 933-958, Ankara, Türkiye, 17-21 Ocak.

Daneshvar N., Rabbani M., Modirshahla N., Behnajady M.A., (2005), “Photooxidative degradation of Acid Red 27 in a tubular continuousflow photoreactor : influence of operational parameters and mineralization products”, Journal of Hazardous Materials, 118 (1–3), 155-160.

Daughton C. G., Ternes T. A., (1999), “Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change”, Environmental Health Perspectives Supplements, 107 (56), 907 – 938.

Davidson R. S, Morrison C. L., Abrahams J., (1984), “A comparison of the photochemical reactivity of polycrystalline (Anatase), amorphous and colloidal forms of titanium dioxide”, Journal of Photochemistry, 24 (1), 27-35.

Delen N., Durmuşoğlu E., Güncan A., Güngör N., Turgut C., Burçak A., (2005), “Türkiye’de pestisit kullanımı, kalıntı ve organizmalarda duyarlılık azalışı sorunları”, Türkiye Ziraat Mühendisligi 6. Teknik Kongre, 10, Ankara, Türkiye, 3-7 Ocak.

Delen N., Tosun N., (1996), “Fungisitlere dayanıklılığı önleyici stratejiler”, II. Ulusal Zirai Mücadele İlaçları Sempozyumu, 239-244, Ankara, Türkiye, 18-20 Ekim.

Duong H. A., Pham N. H., Nguyen H. T., Hoang T. T., Pham H. V., Pham V. C., Berg M., Giger W., Alder A. C., (2008), “Occurrence, fate and antibiotic resistance of fluoroquinolone antibacterials in hospital wastewaters in Hanoi, Vietnam”, Chemosphere, 72 (6), 968–973.

Ekedahl ABE, (2006), “Reasons why medicines are returned to Swedish Pharmacies unused”, Pharm World Science, 28 (6), 352–358.

Elmas M., Traş B., Kaya S., Baş A., Yazar E., Yarsan E., (2001), “Pharmacokinetics of enrofloxacin after intravenous and intramuscular administration in Angora goats”, Canadian Journal of Veterinary Research, 65 (1), 64–67.

EÜFBED, (2010), “Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi”, 26 (2), Erciyes Üniversitesi Yayınevi.

FAO/WHO, (1971), “Pesticide residues in food; report of the 1970 Joint Meeting of the FAO Working Party of Experts on Pesticide Residues and the WHO Expert Group on Pesticide Residues”, FAO Agricultural Studies, 87, Geneva, Switzerland, 3-5 May.

FAO/WHO, (1976), “Evaluations of some pesticide residues in food”, WHO Pesticide Residues Series, 5, Geneva, Switzerland, 10-12 May.

Flammer K., Ancoin D. P., Whitt D. A., (1991), “Intramuscular and oral disposition of enrofloxacin in African grey parrots following single and multiple doses”, Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics, 14 (4), 359-366.

Frank R., Campbell R. A., Sırons G. J., (1985), “Forestry workers involved in aerial application of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D): exposure and urinary excretion”, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 14 (4), 427-435.

Fujishima A., Honda K., (1972), “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode”, Nature, 238 (5358), 37-38.

Gogate P. R., Pandit A. B., (2004a), “A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions”, Advances in Environmental Research, 8 (1), 501-551.

Gouma P. I., Mills M. J., (2001), “Anatase-to-rutile transformation in titania powders”, Journal of the American Ceramic Society, 84 (3), 619-622.

Gouvêa C. A. K., Wypych F., Moraes S. G., Durán N., Nagata N. and Peralta–Zamora, (2000), “P. Semiconductor – assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution”, Chemosphere, 40 (4), 433-440.

Gray D. A., Sugatt R. H., Foote K., Wılbur S. B., Remıngton M. B., Rosenberg A. and Orzel D., (1983), “Update and revision of multimedia criteria document for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid”, Syracuse Research Corporation, 83 (1), 721-725.

Guardabassi L., Petersen A., Olsen J. E., Dalsgaard A., (1998), “Antibiotic resistance in acinetobacter spp. isolated from sewers receiving waste effluent from a hospital and a pharmaceutical plant”, Applied and Environmental Microbiology, 64 (9), 3499 – 3502.

Güler Ç., Çobanoğlu Z., (1997), “Pestisitler”, 975, İlköz Yayınevi.

Ha H. Y., Anderson M. A., (1996), “Photocatalytic degradation of formic acid via metal-supported titania”, Journal of Environmental Engineering, 122 (3), 217-221.

Heberer T., (2002), “Occurence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment:a review of recent research data”, Toxicology Letters, 131(1-2), 5-17.

Helling C. S., Kearney P.C., Alexander M., (1971), “Behavior of pesticides in soil”, Advances in Agronomy, 23 (1), 147-240.

HernandezAlonso M. D., Fresno F., Suarez S., Coronado J. M., (2009), “Development of alternative photocatalysts to TiO_2: Challenges and opportunities”, Energy and Environmental Science, 2 (12), 1231-1257.

Herrmann J. M., (1999), “Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants”, Catalysis Today, 53 (1), 115-129.

Hirakawa T., Yawata K., Nosaka Y., (2007), “Photocatalytic reactivity for O_2 and OH^- radical formation in anatase and rutile TiO_2 suspension as the effect of H_2O_2 addition”, Applied Catalysis A, 325 (1), 105-111.

Hirschwald W. H., (1985), “Zinc oxide: an outstanding example of a binary compound semiconductor”, Accounts of Chemical Research, 18 (8), 228-234.

Hoigné J., (1998), “The Handbook of Envronmental Chemistry- Quality and Treatment of Drinking Water II”, 5, Springer.

Holm J. V., Rugge K., Bjerg P. L., Christensen T. H., (1995), “Occurrence and distribution of pharmaceutical organic-compounds in the groundwater downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark)”, Environmental Science and Technology, 29 (5), 1415-1420.

Horn M., Shwerdtfeger C. F., Meagher E. P., (1972), “Refinement of the Structure of Anatase at Several Temperatures”, Zeitschrift für Kristallographie, 136 (3-4), 273-281.

Hrisch R., Ternes T., Haberer K., Kratz K., (1999), “Occurence of antibiotics in the aquatic environment”, Science of the Total Environment, 225 (1), 109 -118.

Hu T. L., Wu S. C., (2001), “Assessment of the effect of dye RP2B on the growth of a nitrogen fixing cyanobacterium–Anabaena sp”, Bioresource Technology, 77 (1), 93-95.

Ingerslev F., Sørensen B. H., (2000), “Biodegradability properties of sulfonamids in activated sludge”, Environmental Toxicology Chemosphere, 19 (1), 2467–2473.

IPPC, (2003), “Reference Document on Best Available Techniques in Textile Industry Book”, 96-61, European Commission.

Irmak, S., (2000), “Fenolik Bileşiklerin Sulu Ortamda Foto Fenton Yöntemiyle Parçalanmalarının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.

İnce O., (1990) , “Anaerobik kontak proseslerde karşılaşılan çökelme problemlerine yeni bir çözüm yaklaşımı: membran ultrafiltrasyon tekniği”, İstanbul Teknik Üniversitesi 2. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, 109-120, İstanbul, Sarıyer, Türkiye, 24-26 Eylül.

Jagadish C., Pearton S., (2006), “Zinc oxide; bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications”, Science Publications, 3 (12), 43-83.

Jingxian Z., Dongliang J., Weisensel L., Greil P., (2004), “Binary solvent mixture for tape casting of TiO_2 sheets”, Journal of the European Ceramic Society, 24 (1), 147-155.

Jorgensen S. E., Sørensen B. H., (2000), “Drugs in the environment”, Chemosphere, 40 (7), 691–699.

Kaneko M., Okura I., (2002), “Photocatalysis: Science and Technology”, 10, Springer Verlag.

Kansal S. K., Singh M., Sud D., (2007), “Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts”, Journal of Hazardous Materials, 141 (3), 581-590.

Kaya S., Pirinçci İ., Bilgili A., (2000), “Antibiyotikler-Veteriner Uygulamalı Farmakoloji”, 2, Medisan Yayınevi.

Kemper N., Faürber H., Skutlarek D., Krieter J., (2007), “Determination of antibiotic residues in leachate of conventional and organic dairy farms”, Proceedings of the XIIIth International Congress in Animal Hygiene, 1, Tartu, Estonia, 17–21 June.

Kemper N., (2008), “Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment”, Ecological Indicators, 8 (1), 1-13.

Kennedy D. G., Cannavan A., McCracken R. J., (2000), “Regulatory problems caused by contamination, a frequently overlooked cause of veterinary drug residues”, Journal of Chromatography, 882 (1-2), 37-52.

Keeton W. T., Gould J. L., (1986), “Biological Science Book”, 4, Norton Company.

Khanna S., Fang S. C., (1966), “Metabolism of C-14 labeled 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in rats”, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 14 (5), 500-503.

Kim S. M., Vogelpohl A., (1998), “Degradation of organics pollutant by the photo-fenton process”, Chemical Engineering and Technology, 21 (2), 187-191.

Kisi E. H., Elcombe M. M., (1989), “u Parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction”, Acta Crystallographica Section C., 45 (12), 1867-1870.

Klingshirn C., (2007), “ZnO: material, physics and applications”, Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry, 8 (6), 782-803.

Kolpin D., Furlong E., Meyer M., Thurman E., Zaugg S., Barber L., Buxton H., (2002), “Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999– 2000: a national reconnaissance”, Environmental Science and Technology, 36 (6), 1202–1211.

Konyar M., (2011), “ZnO / TiO_2 Kompozit Yapısının Şerit Döküm Yöntemiyle Üretilmesi ve Fotokatalitik Verimlerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Kök K., (1998), “Endüstriyel Atık Sular ve Uygulanabilecek Kontrol ve Yöntemler”, I.Atık Su Sempozyumu, 96-101, Kayseri, Türkiye, 22-24 Haziran.

Kulis J., McQuillan D., Chapman T., Mawhinney D., Meyerhein R., (2003), “Antibotics in New Mexico wastewater and ground water”, Reporting Status or Progress, 1, New Mexico, USA, 22-24 September.

Kuşvuran E., Gülnaz O., Irmak S., Atanur O. M., Yavuz H. İ., Erbatur O., (2004), “Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution”, Journal of Hazardous Materials, 109 (1-3), 85-93.

Kümmerer K., Al-Ahmad A., Mersch-Sundermann V., (2000), “Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test”, Chemosphere, 40 (7), 701–710.

Kümmerer K., (2001), “Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources-a review”, Chemosphere, 45 (6-7), 957–969.

Kümmerer K., (2003), “Significance of antibiotics in the environment”, Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 52 (1), 5–7.

Kümmerer K., (2009), “Antibiotics in the aquatic environment - A review Part I”, Chemosphere, 75 (4), 417–434.

Küng K., Riond J. L., Wanner M., (1993), “Pharmacokinetics of enrofloxacin and its metabolite ciprofloxacin after intravenous and oral administration of enrofloxacin in dogs”, Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics, 16 (4), 462–468.

Larsson D. G., de Pedro C., Paxeus N., (2007), “Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals”, Journal of Hazardous Materials, 148 (3), 751– 755.

Lee S. Y., Wang C. C., Chen D. C., Lai Y. L., (2000), “Retentive and compressive strengths of modified zinc oxide-eugenol cements”, Journal of Dentistry, 28 (1), 69-75.

Legrini O., Oliveros, E., Braun A. M., (1993), “Photochemical Processes For Water Treatment”, Chemosphere, 93 (2), 671-698.

Li Ji-G., Ishigaki T., (2004), “Brookite - rutile phase transformation of TiO_2 studied with monodispersed particles”, Acta Materialia, 52 (17), 5143-5150.

Li Ji-G., Ishigaki T., Sun X., (2007), “Anatase, brookite and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: Phase-selective synthesis and physicochemical properties”, Journal of Physical Chemistry C, 111 (13), 4969-4976.

Lin S. H., Lai C. L., (2000), “Kinetic characteristics of Textile Wastewater Ozonation Infludizied and Fixed Activated Carbon Beds”, Water Research, 34 (3), 763-772.

Lisenbigler A. L., Lu G., Yates J. T., (1995), “Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanism, and selected results”, Chemical Reviews, 95 (3), 735-758.

MacKie R. I., Koike S., Krapac I., Sanford J. C., Maxwell S., Aminov R. I., (2006), “Tetracycline residues and tetracycline resistance genes in groundwater impacted by swine production facilities”, Animal Biotechnology, 17 (2), 157–176.

Malati M. A., (1995), “The photocatalysed removal of pollutants from water”, Environmental Technology, 16 (11), 1093-1099.

Mamane H., Shemer H., Linden K. G., (2007), “Inactivation of E. coli, B. subtilis spores, and MS2, T4, and T7 phage using UV/H_2O_2 advanced oxidation”, Journal of Hazardous Materials, 146 (3), 479-486.

Matsumoto N, (1981), “Experiences with Ozone in Japon”, Ozone: Science and Engineering, 3 (4), 219 – 224.

Meagher E. P., Lager G. A., (1979), “Polyhedral thermal expansion in the TiO_2 polymorphs: refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature”, Canadian Mineralogist, 17 (1), 77-85.

Mehos M. S., Turchi C. S., (1993), “Field testing solar photocatalytic detoxification on TCE-contaminated groundwater”, Environmental Progress, 12 (3), 194-199.

Menzer R. E., Nelson J. O., (1986), “Water and soil pollutants”, New York: Macmillan Publishing Company, 3 (1), 835-836.

Meshko V., Markorska L., Mincheva M., Rodrigues A. E., (2001), “Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite”, Water Research, 35 (14), 3357-3366.

MingChun L., JongNan C., MingJer L., (2004), “Oxidation of TNT by photo-fenton process”, Chemosphere, 57 (9), 1107–1114.

Mitchnick M. A., Fairhurst D., Pinnell S. R., (1999), “Microfine zinc oxide (Z-Cote) as a photostable UVA/UVB sunblock agent”, Journal of the American Academy of Dermatology, 40 (1), 85-90.

Moody R. P., Franklın C. A., Rıtter L., Maıbach H. I., (1990), “Dermal absorption of the phenoxy herbicides 2,4-D, 2,4-D amine, 2,4-D isooctyl, and 2,4,5-T in rabbits, rats, rhesus monkeys, and humans: a cross-species comparision”, Journal of Toxicology Environmental Health, 29 (3), 237-245.

Munter R., (2001), “Advanced Oxidation Processes - Current Status and Prospects”, Proceedings of the Estonian Academy of Sciences Chemistry, 32 (41), 59-80.

Neamtu M., Zaharia C., Catrinescu C., Yediler A., Macoveanu M. and Kettrup A., (2004), “Fe-exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL”, Applied Catalysis B: Environmental, 48 (4), 287-294.

Nygaard K., Lunestad B. T., Hektoen H., Berge J. A., Hormazabal V., (1992), “Resistance to oxytetracycline, oxolinic acid and furazolidone in bacteria from marine sediments”, Aquaculture, 104 (1), 21–36.

Oh K-H, Tuovinen O. H., (1991), “Bacterial degradation of phenoxy herbicide mixtures 2,4-D and MCPP”, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 47 (2), 222-229.

Özcan Y., (1984), “Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği”, 60, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınevi.

Özgür Ü., Gu X., Chevtchenko S., Spradlin J., Cho S., Morkoç H., Pollak F., Everitt H., Nemeth B., Nause J., (2006), “Thermal conductivity of bulk ZnO after different thermal treatments”, Journal of Electronic Materials, 35 (4), 550-555.

Öztürk S., (1997) , “Tarım İlaçları”, 13-142, İstanbul Yayınevi.

Öztürkmen Ö., (2005), “Pestisitlerin Alcaligenes denitrificans ve Alcaligenes xylosoxidans ile Mikrobiyal Bozunmasının Spektrofotometrik Tespiti”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.

Pal B., Sharon M., (1998), “Photocatalytic degradation of salicylic acid by colloidal Fe_2O_3 particles”, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 73 (3), 269-273.

Park Y. S., Schneider J. R., (1968), “Index of refraction of ZnO”, Journal of Applied Physics, 39 (7), 3049-3052.

Parsons S., (2004), “Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment”, 1, IWA Publishing.

Paton J. H., Reeves D. S., (1988), “Fluoroquinolone antibiotics;microbiology, pharmacokinetics and clinical use”, Drugs, 36 (2), 193-228.

Perlman D., (1974), “Advances in Applied Microbiology Book”, 12, London.

Phillips L. G., Barbano D. M., (1997), “The influence of fat substitutes based on protein and titanium dioxide on the sensory properties of lowfat milks1”, Journal of Dairy Science, 80 (11), 2726-2731.

Pelizzetti E., Pramuro E., Minero C., et al., (1990), “Sunlight Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Aquatic Systems”, Waste Management, 10 (1), 65-71.

Perkins W. S., Walsh W. K., Reed I. E., Namboodri C. G. A., (1995), “Textile Chemist and Colorist”, 28 (1), 31-37.

Poyatos J., Muñio M., Almecija M., Torres J., Hontoria E., Osorio F., (2010), “Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art”, Water, Air and Soil Pollution, 205 (1), 187-204.

QueHee S. S., Sutherland R. G., (1981), “The Phenoxyalkanoic Herbicides”, 319, CRC Press.

Raffi F., Moore J. D., Ruseler-Van Embden J. G. H., Cernıglıa C. E., (1995), “Bacterial reduction of Azo Dyes used in foods, drugs and cosmetics”, Microecology and Therapy, 25 (1), 147-156.

Rajaguru P., Kalaiselvi K., Palanivel M., Subburam V., (2000), “Biodegradation of azo dyes in a sequential anaerobic–aerobic system”, Applied Microbiology and Biotechnology, 54 (2), 268-273.

Ramchandani S., Das M., Khanna S. K., (1994), “Effect of metanil yellow, orange II and their blend on hepatic xenobiotic metabolizing enzymes in rats”, Food and Chemical Toxicology, 32 (6), 559-563.

Rayer A. D., (1997), “Light Measurement Handbook Technical Publications Department”, 1-5, Newburyport.

Reife A., Fremann H. S., (1996), “Environmental Chemistry of Dyes and Pigments”, 1, Wiley.

ReyesCoronado D., Rodriguez-Gattorno G., Espinosa-Pesqueira M. E., Cab C., De Coss R., Oskam G., (2008), “Phase-pure TiO_2 nanoparticles: anatase, brookite and rutile”, Nanotechnology, 19 (14), 14560.

Rooklidge S. J., (2004), “Environmental antimicrobial contamination from terraccumulation and diffuse pollution pathways”, Science of the Total Environment, 325 (1-3), 1–13.

Rys P., Zollinger H., (1972), “Fundamentals of the chemistry and application of dyes, willey”, London, 3 (21), 160-183.

Ruhoy I. S., Daughton C. G., (2008), “Beyond the medicine cabinet: an analysis of where and why medications accumulate”, Environment International, 34 (8), 1157–1169.

Sağlam Ç. Ş., (2008), “Boyar Madde İçeren Atık Suların Arıtımında Farklı Fotokatalitik Oksidasyon Parametrelerinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Saler S., (2006), “Pestisitlerin Akuatik Omurgasızlar Üzerine Etkisi”, 25-26, Sümder Yayınevi.

Sánchez M. D., Martínez-de la Cruz A., López Cuéllar E., (2011), “Photocatalytic properties of WO_3 nanoparticles obtained by precipitation in presence of urea as complexing agent”, Applied Catalysis A, 398 (1-2), 179-186.

Sandmann E.R.I.C., Loos M. A., Van Dyk. L.P., (1988), “The microbial degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in soil”, Reviews Environmental Contamination Toxicology, 101 (1), 1-53.

Sanford J. C., Aminov R., Krapac I., Garrigues-Jeanjean N., Mackie R., (2001), “Occurrence and diversity of tetracycline resistance genes in lagoons and groundwater underlying two swine production facilities”, Applied and Environmental Microbiology, 67 (4), 1494–1502.

Samuelsen O. B., Torsvik V., Ervik A., (1992), “Long-range changes in oxytetracycline concentration and bacterial resistance towards oxytetracycline in a fish farm sediment after medication”, Science of the Total Environment, 114 (1), 25–36.

Seehusen D. A., Edwards J., (2006), “Patient practices and beliefs concerning disposal of medications”, Journal of American Board of Family Medicine, 19 (6), 542-547.

Sengelov G., Agersø Y., Hallig-Sørensen B., Baloda S. B., Andersen J. S., Jensen L. B., (2003), “Bacterial antibiotic resistance levels in Danish farmland as a result of treatment with pig manure slurry”, Environment International, 28 (7), 587–595.

Shaban Y. A., Sayed M. A. El, Maradny Amr A. El, Farawati R. Kh. Al, Zobidi M. I. Al, (2013), “Photocatalytic degradation of phenol in natural seawater using visible light active carbon modified (CM)-n-TiO_2 nanoparticles under UV light and natural sunlight illuminations”, Chemosphere, 91 (1), 307–313.

Shannon R. D., Pask J. A., (1964), “Topotaxy in the Anatase-Rutile Transformation”, American Mineralogist, 49 (1), 1707-1717.

Shouqiang W., Zhongcai S., Xudong L., Ying L., Linlin C., Yan H., (2009), “Photocatalytic degradation of methyl orange over ITO/CdS/ZnO interface composite films”, Journal of Environmental Sciences, 21 (7), 991–996.

Smith A. E., Aubin A. J., (1994), “Loss of enhanced biodegradation of 2,4-D and MCPA in a field soil following cessation of repeated herbicide applications”, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 53 (1), 7-11.

Sobczynski A., Dobosz A., (2001), “Water purification by photocatalysis on semiconductors”, Polish Journal of Environmental Studies, 10 (4), 195-205.

Song S., Xu L., He Z., Ying H., Chen J., Xiao X., Yan B., (2008), “Photocatalytic degradation of C.I. Direct Red 23 in aqueous solutions under UV irradiation using

$SrTiO_3/CeO_2$ composite as the catalyst", Journal of Hazardous Materials, 152 (3), 1301–1308.

Sorensen B. H., Nors Nielsen S., Lanzky P. F., Ingerslev F., Holten Lützhoft H.C. and Jorgensen S.E., (1998), "Occurence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review", Chemosphere, 36 (2), 357-393.

Sriwong C., Wongnawa S., Patarapaiboolchai O., (2012), "Rubber sheet strewn with TiO_2 particles: photocatalytic activity and recyclability", Journal of Environmental Sciences, 24 (3), 464–472.

Standfford U., Gray K. A., Kamat P. V., (1996), "Photocatalytic degradation of organic contaminants: halophenols and related model compounds", Review of Heterocyclic Chemistry., 3 (1), 77-104.

Stolz A., (2001), "Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes", Applied Microbiology and Biotechnology, 56 (1), 69-80.

Stoytcheva M., (2011), "Pesticides - Formulations, Effects, Fate", 978, InTech.

Sulak M. T., Çalhan R., Tulger G., (2012), "Pestisitlerin Taşınım Süreçleri ve Çevresel Etkileri", Birinci Tarım Sağlığı ve Güvenliği Sempozyumu, 51, Şanlıurfa, Türkiye, 6-7 Nisan.

Swope R. J., Smyth J. R., (1995), "H in rutile-type compounds: I. Single- crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile", American Mineralogist, 80 (1), 448-453.

Talebian N., Nilforoushan M. R., (2010), "Comparative study of the structural, optical and photocatalytic properties of semiconductor metal oxides toward degradation of methylene blue", Thin Solid Films, 518 (8), 2210-2215.

Tanaka K., Padermpole K., Hisanaga T., (2000), "Photocatalytic degradation of commercial azo dyes", Water Research, 34 (1), 327-337.

Teixeira S., Bernardin A. M., (2009), "Development of TiO_2 white glazes for ceramic tiles", Dyes and Pigments, 80 (3), 292-296.

Ternes T. A., (1998), "Occurence of drugs in german sewage treatment plants and rivers", Water Research, 32 (11), 3245–3260.

Tolls J., (2001), "Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review", Environmental Science and Technology, 35 (17), 3397–3406.

Traş B., Elmas M., (2005), "Klinik farmakokinetik", 1, Selçuk Üniversitesi Yayınevi.

Tsai Shi-J., Cheng S., (1997), "Effect of TiO_2 crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants", Catalysis Today, 33 (1-3), 227-237.

Tu M., Hurd C., Randoll J. M., (2001), "Weed Control Methots: Tools and Techniques for Use in Natural Areas", 1, Chapter.

Urriza M. G., Capdepuy M., Arpin C., Raymond N., Caumette P., Quentin C., (2000), "Impact of an urban effluent on antibiotic resistance of riverine Enterobacteriaceae and Aeromonas", Applied Environmental Microbiology, 66 (1), 125–132.

Vancutsem P. M., Babish J. G., Schwark W. S., (1990), "The flouroquinolone antimicrobials: structure, antimicrobial activity, pharmacokinetics, clinical use in domestic animals and toxicity", Cornell Veterinary, 80 (1), 173-186.

VanLoon G. W., Duffy S. L., (2000), "Enviromental Chemistry, A Global Perspective", 1, Oxford University Pres.

Wang Q., Chen G., Zhou C., (2010), "Sacrificial template method for the synthesis of CdS nanosponges and their photocatalytic properties", Journal of Alloys and Compounds, 503 (2), 485-489.

Web 1, (2013), http://www.baytril.com/index.php/fuseaction/download/lrn, (Erişim Tarihi: 05/02/2013).

Web 2, (2013), http://www.epa.gov/pesticides/, (Erişim Tarihi: 26/02/2013).

Web 3, (2013), www.tarim.gen.tr, (Erişim Tarihi: 26/02/2013).

Web 4, (2013), http://umbbd.ahc.umn.edu/2,4-d/2,4-d_image_map2.html, (Erişim Tarihi: 20/ 03/2013).

Web 5, (2012), http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc29.htm , (Erişim Tarihi: 21/12/2012).

Web 6, (2012), http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc84.htm , (Erişim Tarihi: 21/12/2012).

Webb J. A., (1971), "Stabilized Zinc Oxide Coating Composition", U.S. Patent, 3576656.

Wert E. C., Rosario-Ortiz F. L., Drury D. D., Snyder S. A., (2007), "Formation of oxidation byproducts from ozonation of wastewater", Water Research, 41 (7), 1481-1490.

Wilson R. D., Geronimo J., Armbruster J. A., (1997), "2,4-D dissipation in field soils after applications of 2,4-D dimethylamine salt and 2,4-D 2-ethylhexyl ester", Environmental Toxicology and Chemistry, 16 (6), 1239-1246.

Wollenberger L., Sørensen B. H., Kusk K. O., (2000), "Acute and chronic toxicity of veterinary antibiotics to Daphnia magna", Chemosphere, 40 (7), 723–730.

Wu C-H., Chang C-L., (2006), "Decolorization of Reactive Red 2 by advanced oxidation processes: Comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems", Journal of Hazardous Materials, 128 (2-3), 265-272.

Xu N., Shi Z., Fan Y., Dong J., Shi J., Hu M. Z. C., (1999), "Effects of particle size of TiO_2 on photocatalytic degradation of Methylene Blue in aqueous suspensions", Industrial and Engineering Chemistry Research, 38 (2), 373-379.

Yang Li-Y., Dong Shu-Y., Sun Jian-H., Feng Jing-L., Wu Qiu-H., Sun Sheng-P., (2010), "Microwave-assisted preparation, characterization and photocatalytic properties of a dumbbell-shaped ZnO photocatalyst", Journal of Hazardous Materials, 179 (1-3), 438–443.

Yao K. S., Wang D. Y., Chang C. Y., Weng K. W., Yang L. Y., Lee S. J., Cheng T. C., Hwang C. C., (2007), "Photocatalytic disinfection of phytopathogenic bacteria by dye-sensitized TiO_2 thin film activated by visible light", Surface and Coatings Technology, 202 (4-7), 1329-1332.

Yassıtepe E., Yatmaz H. C., Öztürk C., Öztürk K., Duran C., (2008), “Photocatalytic efficiency of ZnO plates in degradation of azo dye solutions”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 198 (1), 1-6.

Yekta B. E., Alizadeh P., Rezazadeh L., (2006), “Floor tile glass-ceramic glaze for improvement of glaze surface properties”, Journal of the European Ceramic Society, 26 (16), 3809-3812.

Yingguang L., Pihui P., Dafeng Z., Zhuoru Y., Lianshi W., (2010), “Preparation and photocatalytic activity of laponite pillared by CeO_2 modified TiO_2”, Journal of Rare Earths, 28 (5), 732-736.

Zeytinoğlu S., (2001), “Metamidofos analizi için yeni bir yöntem geliştirilmesi”, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi.

Zhang H., Banfield J. F., (2000), “Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO_2”, The Journal of Physical Chemistry, 104 (15), 3481-3487.

Zhang L., Jiang Y., Ding Y., Povey M., York D., (2007), “Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids)”, Journal of Nanoparticle Research, 9 (3), 479-489.

Zhang H., Chen G., Bahnemann D. W., (2009), “Photoelectrocatalytic materials for environmental applications”, Journal of Materials Chemistry, 19 (29), 5089-5121.

Zhang Y., Zhang G., Liu S., Zhang C., Xu X., (2012), ““Naked” TiO_2 capsulated in nanovoid microcapsule of poly(vinylidene fluoride) supporter with enhanced photocatalytic activity”, Chemical Engineering Journal, 204 (206), 217–224.

Zheng Y., Chen C., Zhan Y., Lin X., Zheng Q., Wei K., Zhu J., Zhu Y., (2007), “Luminescence and Photocatalytic Activity of ZnO Nanocrystals: Correlation between Structure and Property”, Inorganic Chemistry, 46 (16), 6675-6682.

Zhu H. L., Chen K. F., Qi D. W., (2008), “Optimization of optical properties of polycrystalline TiO_2 nanoparticles”, Beijing, 10 (1), 1023-1025.

Zwiener C., Frimmel F. H., (2000), “Oxidative treatment of pharmaceuticals in water”, Water Research, 34 (6), 1881-1885.

ÖZGEÇMİŞ

Eylem TOPKAYA 1986 yılında Ardahan'da doğdu. 2004 yılında başladığı Uludağ Üniversitesi, Mühendislik - Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü lisans eğitimini 2009 yılında başarıyla tamamladı. 2011 yılı güz döneminde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü (GYTE), Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine başladı. Halen aynı Ana Bilim Dalı'ndaYüksek Lisans eğitimine devam etmekte olup aynı zamanda Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.