

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

KESİKLİ REAKTÖRDE
FOTOKATALİTİK PROSESLERLE
PESTİSİT GİDERİMİ

Hale ARSLAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GEBZE

2007

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

KESİKLİ REAKTÖRDE
FOTOKATALİTİK PROSESLERLE
PESTİSİT GİDERİMİ

Hale ARSLAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç.Dr. Cengiz YATMAZ

GEBZE
2007

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: Kesikli Reaktörde Fotokatalitik Proseslerle Pestisit Giderimi

YAZAR ADI : Hale ARSLAN

Organofosfatlı bir pestisit olan ve kent/orman ilaçlamalarının yanı sıra, tarımda ürünlerin korunmasında kullanılan geniş spektrumlu ve temas etkiye sahip insektisit (böcek öldürücü) ve akarisit (örümcek öldürücü) olan monocrotophos'un sulu çözeltilerinin fotokatalitik oksidasyonda göstereceği performansı saptamak ve optimum koşulları belirlemek için fotokatalitik oksidasyonla bozunum ve mineralizasyon verimleri araştırılmıştır.

Fotokatalitik oksidasyon prosesi kesikli tip kuvars reaktörle, farklı dalga boylarında ışınım yapan lambalar (UVA-White, UVA-Blue ve UVC) ve değişik yarı iletken fotokatalizör (TiO₂ P-25 and Tronox, ZnO Fluka and Sigma) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Monocrotophos için fotokatalitik oksidasyon prosesinde katalizör tipi ve uygun dalga boyu seçimi, katalizör konsantrasyonu, başlangıç monocrotophos konsantrasyonu, pH, ışık şiddeti gibi parametreler incelenmiştir. Sulu pestisit çözeltisi için Monocrotophos giderim verimleri konsantrasyonları HPLC analizi ve organik madde giderimi ise TOC analizi ile saptanmıştır.

Fotokatalitik oksidasyon deneyleri sonucunda Monocrotophos için kullanılan katalizörler olan ZnO 'nun ve de TiO₂ 'nin UVC 'de en yüksek fotokatalitik giderim verimine sahip olduğu tespit edilmiştir. Ancak proses parametrelerindeki değerlendirmeler için UVA tipi lamba seçilmiştir. Lamba sayısı arttıkça giderim veriminin arttığı, pH değişikliğinin giderim verimine etkisinin olmadığı görülmüştür. Kataliz konsantrasyonunun 1.5 g/mL den itibaren çok fazla giderim verimine katkısı olmadığı, pestisit konsantrasyonun artmasıyla giderim veriminin düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca deneysel veriler, yalancı birinci derece hız modeli ile açıklanmıştır. Minerilizasyon sonucu verimi incelendiğinde TOC giderim veriminin belirlenen süre için düşük kaldığı gözlemlenmiştir.

SUMMARY

THESIS TITLE : Pesticide Degradation by Photocatalytic Processes in the Batch Type Reactor

WRITER NAME : Hale ARSLAN

Photocatalytic degradation and mineralization performance of Monocrotophos (MCP) aqueous solutions was performed using semiconductor catalysts under different UV illumination. MCP is an insecticide and acaricide with wide spectrum and contact effect. It is used not only in disinfecting of urban/forest life but also protection of agriculture.

Photocatalytic oxidation was carried out in the batch quartz reactor, using different type ultraviolet lamps (UVA-White, UVA-Blue and UVC) and using different semiconductor photocatalysts (TiO₂ P-25 and Tronox, ZnO Fluka and Sigma). In order to evaluate photocatalytic oxidation of monocrotophos, different process parameters i.e. catalyst type, effect of radiation wavelength, catalyst loading, initial MCP concentration, pH and light intensity were examined. Removal efficiency of MCP aqueous solutions was determined via HPLC analysis and the mineralization effect was determined via TOC analysis.

As a result of photocatalytic oxidation experiments, it is found out that ZnO (Fluka) and TiO₂ (P-25) catalysts had the maximum photocatalytic removal efficiency for UVC wavelength. Whereas related removal efficiencies were also obtained with UVA type lamps which were selected for the evaluation of other process parameters. Removal efficiency was increased with increasing light intensity. pH variation indicated that it did not have strong effect on process degradation. Optimum catalyst loading was obtained as 1.5 g/mL and removal efficiency was decreased when the pesticide concentration was increased. In addition, experimental data was evaluated using pseudo first order rate model. Based on TOC data, mineralization efficiency was lower than the MCP degradation for the current process time.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bana destek olup, ilgi ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım sayın Yrd.Doç.Dr. Cengiz YATMAZ'a,

Laboratuar çalışmalarım sırasında yardımcı olan Meral ONUR'a, Polisan PVA Laboratuar Sorumlusu Tekniker Aziz GÜNAYDINOĞLU'na ve Polisan'daki mesai arkadaşlarıma,

Çalışmalarımda, bilgilerinden yararlandığım sayın Araş.Gör. Abdurrahman AKYOL'a,

Manevi desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen Araş.Gör. Elif ŞENTÜRK'e ,

Yarım kalan işlerimi bitirmeme vesile olan ve maddi/manevi desteğini esirgemeyen M.Orhan KILINÇ'a,

Hayatımın her noktasında desteklerini ve yardımlarını gösteren aileme,

Samimi olarak en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Hale ARSLAN

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SIMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	3
2. PESTİSİTLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	4
2.1. Giriş	4
2.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması	5
2.2.1. Formülasyon Şekillerine Göre	5
2.2.2. Kullanma Tekniğine Göre	5
2.2.3. İlaçların Fiziki Hallerine Göre	5
2.2.4. Kullanıldıkları Zararlılara Göre	6
2.2.5. Etki Şekillerine Göre	6
2.2.6. Zararlıların Biyolojik Dönemine Göre	6
2.2.7. Kontrol Ettiği Zararlının Bulunduğu Yere ve Konukçunun Durumuna Göre	7
2.2.8. Bileşimindeki Etkili Madde Grubuna Göre	7
2.3. Pestisitlerin Çevreye Etkisi	9
2.4. Pestisitlerin Toksikolojik Açıdan Değerlendirilmesi	19
2.5. Monocrotophos Hakkında Genel Bilgiler	28
2.5.1. Monocrotophosun Kimyasal Yapısı	28
2.5.2. Monocrotophosun Kimyasal İsimlendirilmesi	28
2.5.3. Monocrotophosun Ticari İsimleri	28
2.5.4. Monocrotophosun Fiziksel Özellikleri	29

2.5.5. Monocrotophosun Formülasyon Tipleri	29
2.5.6 Monocrotophosun Kullanım Alanları	29
2.5.7 Monocrotophosun Toksikolojik Özellikleri	30
2.5.8 Monocrotophosun Çevresel Karakteristikleri	30
2.5.8.1. Çevresel Direnci	30
2.5.8.2. Ekotoksitesi	30
3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ	31
3.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri	34
3.1.1. Fenton Prosesleri	35
3.1.2. Foto Yardımcı Fenton Prosesleri	36
3.1.3. UV/Fe ³⁺ - Oksalat/H ₂ O ₂	37
3.1.4. Ozon/Su ve Ozon/UV Sistemi	38
3.1.5. Mn ²⁺ /Oksalik Asit/Ozon	40
3.1.6. H ₂ O ₂ Fotolizi	40
3.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri	41
3.3. Katalizörler	44
3.4. Kinetikleri Kontrol Eden Fiziksel Parametrelerin Etkisi	46
3.4.1. Dalga Boyu	46
3.4.2. Kataliz Kütlesi	49
3.4.3. Başlangıç Konsantrasyonu	49
3.4.4. Sıcaklık	49
3.4.5. Radyan Akı	50
3.4.6. Kuantum Verimi	50
3.4.7. Oksijen Basıncının Etkisi	51
3.5. Fotoreaktörler	51
3.6. Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemiyle Yapılan Çalışmalar	53
4. MATERYAL VE METOD	59
4.1. Deneysel Çalışma	59
4.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller	59
4.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzeneği	60
4.2.2. Yarı İletken Fotokatalizörler	64
4.2.3 Monocrotophos	64
4.2.4. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler	65
4.2.5. Kullanılan Diğer Ekipmanlar	65
4.3. Deneysel Metot	66

4.4. Analiz Metodu	66
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	70
5.1. Fotokatalitik Oksidasyona Etki Eden Parametreler	70
5.1.1. Katalizör Tipi Seçimi	70
5.1.2. Lamba Tipi Seçimi	71
5.1.3. Katalizör Konsantrasyonu	73
5.1.4. Başlangıç Monocrotophos Konsantrasyonu	75
5.1.5. Ortamın pH değışimi	78
5.1.6. Işık Şiddeti	80
5.2. Fotokatalitik Pestisit Gideriminde Oluşan Yanürünlerin İzlenmesi	82
5.3. Fotokatalitik Oksidasyonda Mineralizasyon	83
6. SONUÇ ve ÖNERİLER	85
KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ	96

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Birim</u>
AOP	İleri Oksidasyon Prosesleri	[-]
BET	Yüzey Alanı	[m ² /g]
CA	Kimyasal özet	[-]
C _o	Pestisit Başlangıç Konsantrasyonu	[mg/L]
C _t	Pestisit t Zaman Sonraki Konsantrasyonu	[mg/L]
CIE	Uluslararası Aydınlatma Komisyonu	[-]
COD	Kimyasal Oksijen İhtiyacı	[mg O ₂ /L]
dk	Dakika	[-]
E.C.	Emülsiyon konsantre	[-]
EPA	Çevre Koruma Kurumu (ABD)	[-]
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü	[-]
HPLC	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi	[-]
IB	İletim Bandı	[-]
IPM	Entegre Zararlı Yönetimi	[-]
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği	[-]
k	1. Derece Hız Sabiti	[-]
MCP	Monocrotophos	[-]
MCPGV	Monocrotophos Giderim Verimi	[%]
N ₂	Azot Gazı	[ml/dk]
O ₂	Oksijen Gazı	[ml/dk]
PCD	Fotokatalitik Degradasyon	[-]
PO	Fotokatalitik Oksidasyon	[-]
T	Sıcaklık	[°C]
t	Zaman	[sn, dk, h]
TiO ₂	Titanyum Dioksit	[-]
TOC	Toplam Organik Karbon	[mg/L]
ULV	Çok Düşük Hacim	[-]
UNİDO	Birleşmiş Milletler Sinai Kalkınma Teskilati	[-]
UV	Ultraviyole	[-]
UVA-W	UVA white	[-]
UVA-B	UVA blue	[-]
λ	Dalga Boyu	[nm]
VB	Değerlik Bandı	[-]
VIS	Görünür	[-]
WHO	Dünya Sağlık Örgütü	[-]
WP	Islanabilir toz	[-]
ZnO	Çinko Oksit	[-]

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. İndirgeme Reaksiyonları	17
2.2. Monocrotophos (MCP) Açık Formülü	28
3.1. Yarı İletken Partikülde Hidroksil Radikalinin Oluşum Mekanizması	42
3.2. 1600x'de Yarı İletken ZnO Fotokatalizörünün Gösterimi	45
3.3. Fotoreaktörlerde En Yaygın Kullanılan Fotoreaktör Geometrilere	52
4.1. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi	60
4.2. (A) UVC, (B) UVA-B, (C) UVA-W Dalga Boyu Dağılım Spektrumları	62
4.3. (A)-(B)-(C) UVA-W, UVA-B ve UVC Lambaların UV Light Meter ile Ölçülen Işık Şiddetlerine Göre Lamba Sayısı-Işık Şiddeti Kalibrasyon Grafikleri	63
4.4. Monochrotophos'un Formülü ve Yapısal Özellikleri	64
4.5. Monocrotophos Standardının (A) Farklı Konsantrasyonlardaki - (B) 50 mg/L Konsantrasyonundaki HPLC kromatogramı	67
4.6. Monocrotophos İçin HPLC' de Belirlenen Pik Alanı – Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği	68
5.1. UVA-B'de Katalizör Tipi Tayini	71
5.2. Farklı Lamba Tipinde Katalizör Tipinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi	72
5.3. Kataliz Miktarının Zamanla Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi	73
5.4. Farklı Katalizör Yüklerinde Yalancı 1. Derece Hız Doğruları	74
5.5. Farklı Başlangıç Pestisit Konsantrasyonunun Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi	76

5.6.	Değişik Pestisit Konsantrasyonlarının Yalancı 1. Derece Hız Doğruları	77
5.7.	pH'ın Bir Fonksiyonu Olarak ZnO İle Dengedeki Çözünmüş Zn Türlerinin Konsantrasyonları	79
5.8.	Ortam pH'sının Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi	80
5.9.	Işık Şiddetinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi	81
5.10.	Işık Şiddetinin Yalancı 1. Derece Hız Doğruları	82
5.11.	Monocrotophos'un Optimum Şartlardaki Fotokatalitik Oksidasyonun HPLC pikleri	83

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>		<u>Sayfa</u>
2.1.	Pestisidlerin Toprakta Kalıcılık Durumları	11
2.2.	Bazı Pestisitlerin Sulardaki Kalıcılıkları	13
2.3.	Bazı Pestisitlerin İçme Suyundaki Tolerans Miktarı	15
2.4.	Pestisitlerin Toksik Değerlerine Göre Ana Sınıflandırması	20
2.5.	Bazı Pestisidlerin Sıçanlarda Yapılan Oral Zehirlilik Değerleri	22
2.6.	Gelişmekte Olan Ülkelerdeki Toplam Pestisid Tüketimi	24
2.7.	İnsan Sağlığı ve Çevre Açısından Sakıncalı Bazı Pestisitler ve Tüketimleri	25
2.8.	Türkiye’de Yıllara Göre Pestisit Tüketimi (kg veya L)	25
2.9.	Zehirliliği Yüksek Pestisitlerin Türkiye’deki 2002 Yılı Tüketimleri	26
2.10.	ABD ve AB’de Yasaklanmış, Kısıtlanmış yada Geri Çekilmiş Pestisitler ile Bunların 2002 Yılında Türkiye’deki tüketimleri	26
2.11.	Düşük Riskli yada Çevre Dostu Pestisitlerden Ülkemizde Ruhsatlı Olanların 2002 Yılı Tüketimleri	27
3.1.	İleri Oksidasyon Prosesleri	33
3.2.	Bazı Yarı İletkenlerin pH’1 Olan Sulu Çözeltilerdeki Değerlik ve İletkenlik Band Enerjileri	46
3.3.	Belirli Dalga Boylarındaki (λ) Bazı VUV ve UV Lambaların Foton Akışı ($\Phi_p/\text{mol saat}^{-1}$)	47
3.4.	Dünyadışı Güneş Parlaklığının (E_{ex}) Bağlı Tayf Dağılımının, 400 Nm nin Altındaki Dalgaboyu İle Bağlılığı	48
3.5.	Bazı Bileşiklerin Fotokatalitik Olarak Oksidasyon Şartları ve Sonuçları	57
5.1	Değişik Başlangıç Konsantrasyonlarında Tespit Edilen k_1 ve k_2 Katsayıları	78
5.2	TOC analiz sonuçları	84

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Günümüzde tarımda daha fazla verim alınması ve insanlarla hayvanlara zararlı olan çeşitli hastalıkların önlenmesi amacıyla pestisit adı verilen kimyasal maddeler yaygın olarak kullanılmaktadır [1].

Türkiye' de tarım ilaçları kullanımına, pestisit gruplarına göre bakıldığında; en önemli grubun %47 ile insektisit olduğu, bunu %24 ile herbisitlerin izlediği, fungusitlerin ise %16 payı olduğu görülmektedir. Türkiye'de tarım ilaçları sektörünün en önemli bölümü olan insektisit satışlarının %47'si pamuk, %20'si ise meyve pazarında yer almaktadır. İnsektisit satışlarında %40 ile organik fosforlular en büyük pazardır. Başlıca organik fosforlu aktif maddeler chlorpyrifos, diazinon, dichlorvos, dimethoate, malathion, methamidophos, methidathion, monocrotophos ve parathion methyl'dir [1].

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. 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 [2,3].

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 [2].

Birçok araştırmada da kirleticilerin bozunumu için UV ışığı ve yarı iletken varlığında çalışılmıştır. Bu metodun aktif karbon adsorbsiyonu, kimyasal oksidasyon, biyolojik arıtım gibi bazı klasik arıtım tekniklerine göre bazı avantajları vardır. Örneğin aktif karbon adsorbsiyonunda kirleticinin bozunma olmaksızın taşınması gerekir ki bu da başka bir çevre kirliliğine neden olmaktadır. Kimyasal oksidasyon ise yüksek konsantrasyondaki kirleticilerin gideriminde ekonomiktir. Biyolojik arıtımda ise yavaş reaksiyon oranı, çamur atık oluşumu ve titiz pH ve sıcaklık kontrolü gibi dezavantajlar vardır. Sudaki kirleticilerin fotokatalitik prosesle giderimin avantajları şunlardır:

- Birkaç saat içerisinde organik kirletici için oksidasyonun tamamlanması
- Yan ürün oluşmaması
- Yüksek aktivite varlığı ve ucuz katalizlerin özel dizayn edilmiş reaktir sistemlerine adapte olabilmesi
- Kirletici maddenin oksidasyonunun ppb düzeyinde olması vb. [4].

Bir çok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. [10] Kullanılan değişik yarı iletkenler arasında TiO_2 ve ZnO yüksek fotoelektrik hassasiyetleri, stabiliteleri ve büyük band deliklerinden dolayı ayrı çevre kirleticilerinin degradasyonu için iyi fotokatalizörler olarak bilinmektedir. Uygun bir ışık kaynağı ile aydınlatıldığı zaman fotokatalizör, değerlik bandında üretilen serbest elektronlarla elektron/delik çiftleri kirleticileri sonunda minerale dönüştüren kimyasal reaksiyonların başlangıç serileridir. Bu proses ile çoğu toksik kimyasallar parçalanabilir. Ayrıca zararsız ekoloji dostu nihai ürünlerin oluşumu bu prosesin başka cazibeli özelliğini göstermektedir [5].

Fotokatalitik bozunmada, ışık kaynağı olarak UV lambalarının yanı sıra güneş ışığından da yararlanılmaktadır. Güneş ışığı etkisiyle fotokatalizör varlığında kirleticilerin bozunumu ile ilgili en azından son 30 yıldır bilimsel araştırmalar gerçekleştirilmesine rağmen, prosesin endüstriyel ve ticari uygulamaları, mühendislik ve mühendislik projelendirme sistemleri yalnızca son yıllarda gelişme göstermiştir [6]. Bu yöntemle atıksuların arıtımı, halen birkaç deneysel işletme ile sınırlıdır. Bu tesislere örnek olarak, Almanya ve

Amerika Birleşik Devletleri'nde 1-6 m³/saat' lik akış hızları ile işletilen tesisler örnek verilebilir [7,8].

Güneş ışığından yararlanarak sulardaki kirleticilerin bozunumu diğer arıtım teknolojileri ile kıyaslandığında, dikkate değer ölçüde düşük enerji gereksinimi ve yerinde arıtım imkanı gibi avantajlara sahiptir [9]. Çeşitli araştırmacılar tarafından arazide pilot ölçekte gerçekleştirilen çalışmalarda, laboratuvarda UV lambası ile gerçekleştirilen fotokatalitik bozunma çalışmalarında elde edilen verimlere ulaşıldığı literatürlerden bilinmektedir [8,10]. Bu çalışmalarda ayrıca, doğal ortamda katalizör varlığında güneş ışığı etkisiyle kirleticilerin bozunumunun yalnızca Akdeniz ülkeleri gibi bol güneş alan ülkelerde etkin olmadığı, güneşten az veya çok yararlanabilen tüm alanlarda etkili olduğu ifade edilmektedir.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı; organofosfatlı bir pestisit olan monocrotophos (Dimethyl (E)-1-methyl-2-(methyl-carbamoyl) vinyl phosphate)'un fotokatalitik oksidasyon yöntemleriyle giderim verimlerinin incelenmesidir. Bu kapsamda öncelikle fotokatalitik oksidasyon prosesinde sulu pestisit çözeltisinin optimum katalizör tipini ve katalizör üzerindeki dalga boyunun etkisini saptamak amacıyla farklı dalga boylarında ışınım yapan lambalar (UVA-White, UVA-Blue ve UVC) ve değişik yarı iletken fotokatalizör kullanılarak katalizör ve ışık tipinin bozunma verimine etkisi tayin edilmiştir. Daha sonra diğer optimum şartların saptanması için katalizör konsantrasyonu, başlangıç pestisit konsantrasyonu, pH ve ışık şiddetinin etkisi belirlenmiştir. Optimum şartlar belirlendikten sonra prosesin değerlendirme ve kinetik modelleme çalışmaları yapılmıştır.

HPLC (yüksek basınçlı sıvı kromatografisi) ile MCP konsantrasyonları ve TOC (toplam organik karbon) ile minerilizasyon verimleri tespit edilmiştir.

2. PESTİSİTLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1. Giriş

Tarım ürünlerini ve diğer besinleri büyük ölçüde zarara sokan zararlılara, ayrıca mikropları taşıma, ısırma ve sokma gibi yollarla hastalıkların yayılmasına neden olan organizmalara karşı savaşta kullanılan kimyasal maddelerin tümüne pestisit adı verilmiştir. Pestisitler hangi zararlıya karşı kullanılıyorsa, ona göre isimlendirilir. Örneğin insektisidler böceklerle, akarısıidler örümceklerle, herbisidler yabancı otlara, nemasidler kurtlara, mantarısidler bitki mantar hastalıklarına, rodentisidler de kemiricilere karşı kullanılan ilaçlardır [11].

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 ilaçları kullanımına, pestisit gruplarına göre bakıldığında; en önemli grubun %47 ile insektisit olduğu, bunu %24 ile herbisitlerin izlediği, fungusitlerin ise %16 payı olduğu görülmektedir. Türkiye' de tarım ilaçları sektörünün en önemli bölümü olan insektisit satışlarının %47' si pamuk, %20' si ise meyve pazarında yer almaktadır. İnsektisit satışlarında %40 ile organik fosforlular en büyük pazardır. Başlıca organik fosforlu aktif maddeler chlorpyrifos, diazinon, dichlorvos, dimethoate, malathion, methamidophos, methidathion, monocrotophos ve parathion methyl' dir. İnsektisit satışlarının %21' ni sentetik piretroidler kapsamakta olup, en önemlileri arasında cypermethrin, lambda cyhalothrin, tralomethrin, zetacypermethrin ve alpha cypermethrin yer almaktadır. Carbamatlar geniş kullanım alanı bulmakta olup carbosülfan, carbaryl, furathiocarb en önemlileridir [1].

2.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması

2.2.1. Formülasyon 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
- Kapsül şekli verilmiş formülasyonlar
- Gübre karışımları
- Akıcı konsantreler
- Yağ konsantreleri ve yağ solüsyonları
- Çok düşük hacimli ilaçlamaya uygun olanlar [1].

2.2.2. Kullanma Tekniğine Göre

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

2.2.3. İlaçların Fiziki Hallerine Göre

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

2.2.4. Kullanıldıkları Zararlılara Göre

- Böcekleri öldürenler (İnsektisidler)
- Mantarları öldürenler (Fungusitler)
- 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 kaçırınlar (Avenisitler)
- Kaçırıcılar (Repellentler)
- Çekiciler (Atraktanlar)

2.2.5. Etki Şekillerine Göre

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

2.2.6. Zararlıların Biyolojik Dönemine Göre

- Larvaları öldürenler (Larvisitler)
- Yumurtaları öldürenler (Ovisitler)

- Hem yumurtaları, hem de larvaları öldürenler (Ovalarvasitler)
- Erginleri öldürenler

2.2.7. 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.)

2.2.8. Bileşimindeki Etkili Madde Grubuna Göre

1. Böcekleri öldürenler (İnsektisidler)

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

2. Örümcekleri öldürenler (Akarisitler)

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

3. Kış Mücadele İlaçları ve yazlık yağlar

4. Fumigantlar, nematisitler ve toprak fumigantları

5. Rodentisit ve mollusisitler

6. Mantarları öldürenler (Fungusitler)

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

7. Yabancı otları öldürenler (Herbisitler)

- Phonoksi bileşikler
- Karbamatlar
- Üre bileşikleri
- Sülfoni üreler
- Anilinler
- Amidler
- Benzoik asitler
- Pikolinik asitler
- Organik halojen asitler
- Diazinler
- Triazinler
- Benzoitriller

- Siklohekzonlar
- İmidazolinonlar
- Triazoller
- Oxadiazoller
- Aminofosfonatlar

8. Zirai Mücadelede kullanılan diğer maddeler

- Demirli bileşikler
- Böcek cezbedicileri
- Bitki gelişim düzenleyicileri [1].

2.3. Pestisitlerin Çevreye Etkisi

Tarımsal savaşım değişik yöntemler içermektedir. Bu yöntemlerden birisi de tarım ilaçlarının (pestisitlerin) kullanıldığı kimyasal savaşımdır. Her ne kadar kimyasal savaşım tarımsal savaşımda bir yöntem ise de, tüm savaşım yöntemleri arasında en fazla kullanılanıdır. Çünkü kimyasal savaşım yüksek etkililiğe sahiptir, hızlı sonuç verir, bilinçli ve kontrollü kullanıldığında ekonomiktir ve ürünü toksin salgılayan organizmalardan da koruyabilir [12].

Bu avantajlar, kimyasal savaşımın modern bitki korumada uygulanması gerekli bir yöntem olma özelliğini günümüzde de sürdürmesinin en önemli nedenidir. Ancak, pestisitlerin bilinçsiz ve kontrolsüz kullanımı sonucu, zararlı organizmalarda dayanıklılık oluşturabilme riskleri ve kalıntılar yoluyla insan sağlığına ve çevreye olumsuz etkileri kesinlikle göz ardı edilmemelidir. Söz konusu riskler nedeniyle, özellikle gelişmiş ülkelerde pestisitler daha bilinçli ve kontrollü kullanılmaktadır. Bunu sağlayabilmek için, örneğin Avrupa Birliği (AB) ülkelerinde ve Amerika Birleşik Devletleri (ABD)'nde bir çok yasa çıkarılmış, resmi örgütler kadar, sivil toplum örgütleri de bu yönde söz sahibi duruma gelmişlerdir [13].

Pestisitlerin piyasa ömrünü, insan sağlığını ve çevreye etkililiğini en fazla etkileyen olayların başında pestisitlere organizmaların duyarlılık azalışı

gelmektedir. Bir pestisite organizmaların duyarlılığı azaldıkça, o pestisit etkinliği de düşmektedir. Uygulayıcı ise, eski etkinliği elde edebilmek için devamlı doz yükseltmesine gitmektedir. Böylece artan dozlara paralel olarak çevrede pestisit kalıntıları daha fazla yoğunlaşmaya başlamaktadır [14].

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

Pestisitlerin su, toprak ve hava fazları arasındaki taşınimleri üç ana işlev vasıtasıyla gerçekleşir.

1. Buharlaşma
2. Biyolojik ayrışma
3. Işıksal ayrışma

Pestisitlerin buharlaşma hızları ile ilgili pek fazla sayıda çalışma yapılmamakla birlikte, “zararlı atık” sınıfında yer alan klorlu insektisidlerin bazılarının beklenilen aksine, yüzey sularından önemli ölçüde ve hızla 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 [11].

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

Tarım ilaçları, doğrudan toprak yüzeyine ve içine, bitki üzerine veya tohum ilaçlaması şeklinde tohumluk üzerine uygulanırlar. Bitki yüzeyine atılan ilacın önemli bir kısmı toprağa düşer. Toprağa düşen ilaçlar, toprak tipi çözünübilirlik kalıcılık ve iklim faktörlerine bağlı olarak toprak içinde zamanla hareket edebilirler [1].

Aşağıdaki tabloda pestisitlerin topraktaki kalıcılık durumları görülmektedir.

Tablo 2.1. Pestisitlerin Toprakta Kalıcılık Durumları [1]

Kalıcılık durumu	Süre	Pestisit grubu
Kalıcı değil	1-12 hafta	Organik fosforlar 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 bileşikler

Pestisitler toprakta iki yolla dağılır;

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

Pestisitlerin topraktaki kalıntıları aşağıdaki sonuçlara yol açar;

- Kirlenmiş toprakta yetişen ürünler pestisit kalıntılarını kökleriyle topraktan alacaklarından, insan ve hayvanlar için yem ve gıda maddeleri olarak kullanılacak olanlar az da olsa kalıntı içerir.

- Toprak mikroorganizmalarının kısmen ya da tamamen yok olmasına neden olurlar.
- Toprak verimliliğini arttırmada önemli bir rol oynayan solucanlar da topraktan pestisit kalıntılarını doğrudan zarar görürler.
- Pestisitler topraktan süzülerek yer altı sularına veya buharlaşma yolu ile atmosfere karışabilirler.

Su içindeki veya kenarındaki bitkiler ve böceklerle mücadele sırasında kullanılan ilaçların doğrudan uygulanması, ilaçlanmış bitki ve toprak yüzeylerinden ilaçların yağmur suları ile yıkanması, ilaç endüstrisi artıklarının akar veya durgun sulara boşaltılması ya da toprağa boşaltılması halinde bunların topraktaki hareketleri, uygulama aletlerinin, boş ambalaj kaplarının su kaynaklarında yıkanması suretiyle pestisitler sulara erişir. 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.

Pestisitlerin balıklara etkisi çok çeşitlidir. Direkt olarak öldürmelerinden başka, beslenme ortamlarındaki değişiklikleri sudaki oksijenin azalması vb. yollarla da ölüme yol açabilir [1].

EPA'ya göre pestisitlerden DDVP, DNOC, endosülfan, methyl-bromide ve parathion-methyl tehlikeli hava kirleticileridir. Ayrıca yine EPA'ya göre, endosülfan, methamidophos, methyl-bromide ve parathion-methyl yer altı sularını kirletebilmektedir [15].

Suda çözünür özellikteki malathion, parathion, metylparathion ethion ve dimethoate gibi organik fosforlu pestisitlerle aldicarb, methiocarb, carbaryl, mexacarbate ve aminocarb gibi karbonatlı pestisitler sularda en yaygın rastlanabilenler arasındadır [16].

Fakat bu pestisitlerin suda çözünebilir özellikte oluşu ve ayrıca hızlı hidrolize olabilmeleri nedeniyle sulu ortamlarda yarı ömürleri birkaç hafta gibi oldukça kısadır. Özellikle organik fosforlu pestisitler tarımda uygulandıktan

sonra ilk yağan yağış ile ve önemli miktarlarda kaybolurlar. Geri kalanı ise fazla uzağa gidemeden parçalanırlar ve neticede bu gruptaki pestisitler sularda devamlı bir kalıntı bırakmazlar [16].

Organik klorlu pestisitler ise doğada en yaygın olarak kullanılmış olan ve kalıcı özellikleri nedeniyle de çevrede birikim yapan grubu meydana getirirler. Gerçi kalıcı özellikte organik klorlu pestisitlerden başka tarım ilaçları da bulunmaktadır. Örneğin cıvalı ve arsenikli pestisitlerde parçalanmayan ve doğada birikim yapan çeşitlerdir. Fakat bunlar tarımda çok yaygın olarak kullanılmadıkları için organik klorlular düzeyinde sorun olmamaktadır. Çeşitli pestisitlerin sularda kalıcılıkları hakkında aşağıdaki çizelge bilgi vermektedir [16].

Tablo 2.2. Bazı Pestisitlerin Sulardaki Kalıcılıkları [16].

A	B	C	D
Azinphosmethyl	Aldrin	Celdicarb	Benomyl
Captan	Amitrole	Atrazine	Dieldrin
Carbaryl	CDA	Ametryhe	Endrin
Chlorpyrifos	CDEC	Bromacil	Hexachlorobenzen
Demeton	Chloramben	Carbofuran	Heptachlor
Dichlorvos	Chlorpropha	Carboxin	İsodrin
Dicrotophos	CIPC	Chlordane	Monocrotophos
Diquat	Dalapon	Chlorfenvinphos	
DNOC	Diazinon	Chloroxuran	
Endosulfan	Dicamba	Dichlorbenil	
Endothal	Disulfoton	Dimethoate	
Fenitrothion	DNBP	Diphenamid	
IPG	EPTC	Diuron	
Malathion	Fenuron	Ethion	
Methiocarb	MCPA	Fensulfothion	
Methoprene	Monuron	Fonofos	
methyl parathion	Phorate	Lindane	
Mevinphos	Propham	Linoron	
Parathion	Swep	Prometone	

Nalet	TCA	Propazine	
Phosphamidon	Thionazin	Quintozene	
Propoxur	Vernolate	Simazine	
Pyrethrum		TBA	
Rotenone		Terbacil	
Temephos		Toxaphene	
TFM		Trifluralin	
2,4 – D			

- A : Kalıcı olmayanlar, 2 haftadan az yarı ömür
 B : Az kalıcı olanlar, 2 – 6 hafta yarı ömür
 C : Orta derecede kalıcılar, 6 hafta – 6 ay yarı ömür
 D : Kalıcı olanlar, 6 aydan fazla yarı ömür.

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

DDT ve Cyclo diene grubu bazı organik klorlu pestisitler, sularda kolloidal halde asılı bulunan maddelerin yüzeylerine kuvvetle tutunurlar, örneğin bulanık görünümlü sulara atılan pestisitlerden pp - DDT nin % 99 u methoxychlor un % 90 ı ve endosülfan in % 75 i sudaki kolloidal parçacıkların yüzeylerine adsorbe olmaktadır [16].

Bilerek veya bilmeyerek doğrudan veya dolaylı olarak olsun 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 2.3. Bazı Pestisitlerin İçme Suyundaki Tolerans Miktarı [16]

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

Sulara geçmiş bulunan pestisitlerin parçalanarak ortamda azalması doğal şartlarda olabilmektedir. Örneğin suyun bizzat kendisinin kimyasal yönden reaktif olması ve kimyasal reaksiyonlar içinde uygun bir ortam oluşturması nedeniyle ve özellikle alkali su ortamlarında pestisitlerin çoğunun alkali hidrolizasyonu ile parçalanması söz konusudur

Sularda pestisitler "fotokimyasal" yollardan da parçalanmaktadır. Ayrıca pestisitlerin biyotik çevrede, sudaki çeşitli bitki ve hayvanların bünyelerinde değişmelere uğraması göz konusudur. Su ortamında özellikle mikroorganizma faaliyeti, topraktaki kadar olmasa bile yine de pestisitlerin biyokimyasal yollardan parçalanmalarında oldukça önemli bir rol oynamaktadır [16].

Yapılan araştırmalarda kolloidal maddeler içeren fakat aerobik özellikteki su sistemlerinde DDT, dieldrin, endrin veya lindanın parçalanmadıkları, fakat endosülfan ve heptochlorun 1-2 hafta içinde

tamamen parçalandıkları görülmüştür. Ayrıca bu şartlarda parçalanmayan endrinin de % 80' i, yine parçalanmadan dieldrine dönüşmektedir

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 [16].

Bu konudaki bazı araştırmalara göre ozon sudaki lindane üzerinde etkili olmamıştır. Fakat fazla ve pratik olmayan düzeylerde ozon kullanımı organik klorlu pestisitleri azaltmışsa da oluşan yeni maddeler tanımlanamamıştır

Bir başka çalışmada ise 0.8 – 4.0 mg/L yüzeyindeki ozonun sudaki carbofosu % 50 ve trichlormetophosu % 60.6 oranında azalttığı bildirilmiştir. Bu çalışmada ayrıca klor gazının sularda organofosforlu pestisitleri parçaladığı ve carbofosu %90 – 98, trichlormetaphosu ise %64 - 81 oranında azalttığı da saptanmıştır

Ozonun içme sularında dezenfekte edici olarak kullanıldığı düzeylerde sulardaki organik klorlu pestisitler üzerine etkisinin az olması, ozonun yapısı, etki mekanizması ve suda dakika ile ölçülebilen kısa kalıcılığı ile de ilgili olabilir. Zira gıda endüstrisinde ve özellikle süt endüstrisinde mikroorganizmalara karşı kullanılan hidrojen peroksit ise düşük düzeylerde de suda bulunan organik klorlu pestisitlere %60 a varan oranlarda azaltıcı etki gösterebilmektedir [16].

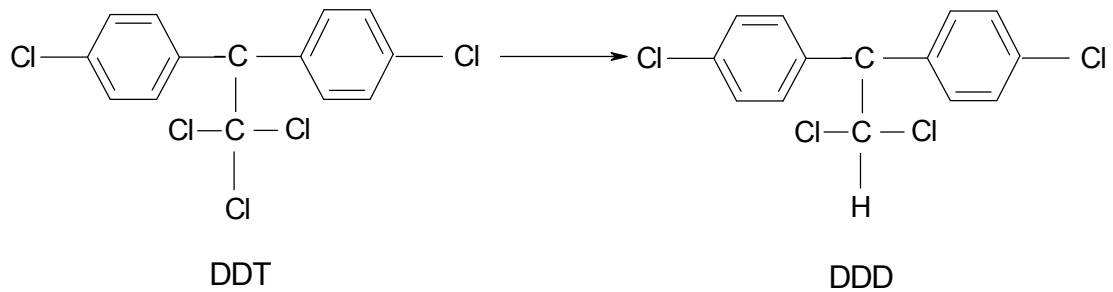
Bilindiği gibi, mikroorganizma dünyasındaki metabolik süreçlerin ana gayesi, enerji üretimi ve hücre sentezidir. Organik maddelerin büyük bir çoğunluğu, heterotrofik bakterilerin bu iki amacını karşılayacak özelliktedir. Bu açıdan bakıldığında, aromatik yapıdaki halojenli organiklerin mikroorganizmaların metabolik süreçlerine uygun olmadıkları, yani biyolojik bozunmaya direnç gösterdikleri ve hatta öldürdükleri bilinmektedir. Biyolojik ayrışmaya direnç gösteren, yani doğada uzun süre kalma eğilimi olan klorlu

insektisidlerin dahi, belirli bir mikroorganizma türüne yavaş yavaş ve çok düşük konsantrasyonlarda uygulanması halinde, zaman içinde kendilerine adapte olmuş ve bu maddeleri enerji ve besin kaynağı olarak kullanabilen mikroorganizma türleri geliştireceği kesindir.

Pestisitlerin maruz kaldığı biyolojik bozunma reaksiyonları ana hatlarıyla şu şekilde özetlenmektedir [11].

Pestisitlerin Maruz Kaldıkları Biyolojik Bozunma Reaksiyonları

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



Şekil 2.1 : İndirgeme Reaksiyonları

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

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

Gelişmiş ülkeler pestisitlerin çevre ve sağlık açısından risklerini artık ciddi biçimde değerlendirmektedir. Bu nedenle, bir yandan pestisitleri çok bilinçli ve kontrollü kullanırlarken, diğer yandan da riskli pestisitlerin kullanımlarını sınırlamak yada tamamen durdurmak yönüne gitmektedirler [15].

EPA tarafından bazı pestisitler düşük riskli ya da çevre dostu olarak nitelendirilmektedir. Böyle etkili maddelerin ruhsatlandırılması daha hızlı yapılmakta ve kullanımları desteklenmektedir. EPA' ya göre düşük riskli yada çevre dostu pestisitlerde bulunması gerekli kriterler şöyle özetlenebilir; insan sağlığına düşük etki, hedef dışı organizmalara düşük zehirlilik, yer altı sularını kirletme potansiyelinin düşüklüğü, uygulama dozunun daha düşük olması, zararlı organizmalarda dayanıklılık potansiyelinin düşüklüğü, entegre zararlı yönetimi (IPM)' ne uygun olması [15].

Pestisitlerin, çevreye zarar vermeyecek düzeyde ve gerçekten gerekli olduğunda kullanılmaları benimsenmiştir. Bunun bir sonucu olarak doğaya zararsız ya da az zararlı pestisitler, başta A.B.D olmak üzere gelişmiş ülkelerde “düşük riskli pestisitler” ya da “doğa dostu pestisitler” adı altında toplanmışlardır. Böyle pestisitlerin hem ruhsatlandırılması kolaylaştırılmış ve hem de kullanımları teşvik edilmeye başlanmıştır [17,18]. Diğer yandan pestisit kullanımını sürekli arttırarak verimi etkilemenin olanaksızlığı yanı sıra gereksiz pestisit uygulamalarının maliyetleri de yükselttiği modern toplumlarda gayet iyi anlaşıldığından, gereksiz ilaçlamalardan kaçınılmaya başlanmıştır [13].

Pestisitler birçoğumuzun zannettiği gibi sorunun değil çevresel çözümün bir parçasıdır. Pestisitler kullanılmadan düşük verimli tarım sürdürülemez, çünkü dünya nüfusunu besleme çabası ile bu yetersiz üretim senaryosu yabancı hayat alanlarının büyük bir bölümünün ekime ayrılmasını gerektirecektir [15].

2.4.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 maddesinde üretmektedir. Ancak bunların çoğu patent koruması kalkmış olan maddeleri imal etmekte olup, yeni sentez çalışmaları yapan firmaların sayısı 50 civarındadır. Bu firmalar her yıl yeni madde geliştirmek için binlerce sentez yapmaktadır. Şu anda yaklaşık 1500 civarında pestisit aktif maddesi mevcuttur. Kullanılan ilaçlara karşı hastalık ve zararlılarda oluşan direnci kırabilecek yeni maddelerin bulunması, insan ve çevre sağlığına daha az zararlı maddelerin geliştirilmesi, mevcut ilaçlardan daha ucuz ve kullanım kolaylığı olan geniş spektrumlu maddelerin geliştirilmesi amacıyla her yıl binlerce sentez yapılmaktadır. Bunlardan biyolojik, formülasyon, toksisite (ilaçların sıcakkanlıklara 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. Halbuki kemoterapik ilaçların organizmaya girmesi gereklidir.

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 [11].

Bu listeler, yüzlerce kimyasal maddenin 5 ana tablo içerisinde ve değişim özellikleri listelenerek hazırlanmaktadır. Kene öldürücülerden mantar öldürücülere, bitki büyütme ilaçlarından topraktaki bakteri öldürücülerine kadar yayılan çok geniş bir yelpazedeki bu listeler yerine, hedef ajanlarımız ile ilgili olan kimyasal maddeler seçilerek ve Pesticide Manual' daki değerleri gözetilerek, güncel ve sağlıklı olduğu kadar, değerlendirilmesi de kolay bir düzenleme yapılmıştır. Pestisitlerin toksik değerlerine göre ana sınıflandırması Tablo 2.4.' de sunulmuştur.

Tablo 2.4. Pestisitlerin Toksik Değerlerine göre Ana Sınıflandırması

SINIF		DİŞİ SİÇANLAR 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		

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

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 sınıfa girebilir. Bazı formülasyonların uygulama tekniğine bağımlı olarak, inhalasyon (solunum ile alma) toksisitelerini de gözden uzak tutmamak gerekir. Özellikle yoğun bir biçimde ve ne yazık ki çoğu kez de bilinçsiz bir biçimde uygulanan sıcak sistem (thermal fogging) veya ULV (Low Ultra Volume) uygulamalarında çözücü olarak kullanılan petrol türevlerinin (ağırlıklı olarak mazot) kullanıldığı ilaçlar daha yoğun inhalasyon riski yaratmaktadır.

Pestisitlerin toksik değerlerine göre yapılan sınıflandırmalarda aktif maddelerin toksik değerleri LD₅₀ cinsinden bu maddelerin saf halleri baz alınmıştır. Oysa bu aktif maddeler bazı formülasyonlar içinde belirli konsantrasyonda bulunabilecekleri gibi, çoğu zaman, bir formülasyonda birden fazla aktif madde bulunabilir. Böyle durumlarda formülün toksik değerini bulmak için şu hesaplamalar yapılmalıdır [11].

- Tek aktif maddeli formülasyonda:

$$\text{Formülün toksik değeri} = \frac{\text{Aktif madde LD}_{50} \times 100}{\text{Formüldeki aktif maddenin yüzdesi}} \quad (2.1)$$

- Çok aktif maddeli formülasyonda:

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

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

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

T_f: Pestisit formülasyonun toksik değeri (LD₅₀)

Pestisitlerin zehirlilik düzeylerinin belirlenmesinde, kullanılan hedef organizmalar sırasıyla balıklar, kümes hayvanları ve nihayet insanlardır. Tablo 2.5' de bazı pestisit türlerinin fareler üzerinde ölçülen LD₅₀ değerleri görülmektedir.

Tablo 2.5. Bazı Pestisidlerin Sıçanlarda Yapılan Oral Zehirlilik Değerleri [11]

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

Hijyenik ve toksikolojik açıdan pestisitler, 1) Dikkatsiz kullanım sonucu (ürününün hasat zamanından önce toplanması, kullanma talimatına uyulmaması vb.) akut ve kronik zehirlenmelerin görülmesi, 2) Çevreyi

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

Doğada biyolojik olarak parçalanmayan dayanıklı maddelerin beslenme zinciri yolu ile alt düzeydeki organizmalardan en üst düzeydeki organizmalara taşınması ve onun kütlesinde birikmesi söz konusudur. Canlı organizma ile temas eden kimyasal maddeler bir yandan organizmaya etki eder, diğer yandan da bu kimyasal maddelerin organizmalar tarafından alınması, yapılması ve ifrazı söz konusudur. 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 [11].

Kimyasal maddenin eliminasyonu idrar ve safra sıvısı ile gerçekleşmektedir. Bünyeden çabuk atılan zehirli maddelerin etki süresi az olduğu için zararsız kabul edilirler. Maddenin bünyede uzun süre beklemesi halinde ise olumsuz etkisi görülebilir. Eliminasyon hızı azalır veya durursa vücutta birikme (akümülyasyon) olur. Her yeni alımda organizmada etkili madde konsantrasyonu artar. Kimyasal maddeler sinir sistemine zarar verebilir ve biyolojik etkisine göre kanserojen veya mutajen olabilirler.

Pestisitlerin tolerans limitlerinin (izin verilen seviyenin) belirlenmesinde iyi tarım tekniği sonucunda bitkide kalan gerçek ilaç kalıntısı ile ilacın kronik toksisitesi dikkate alınır.

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

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

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

Günlük alınabilir miktar = Etkili olmayan seviye / Güven faktörü (2.3)

İzin verilen seviye (ppm) = Günlük alınabilir miktar x 60*/Besin Faktörü (2.4)

(*) Ortalama insan ağırlığı 60 kg kabul edilmiştir.

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

UNİDO’ nun 1988’ de yayınladığı bir rapora göre Türkiye gelişmekte olan ülkeler arasında en çok pestisit tüketen ilk on ülke arasında yer almaktadır (Tablo 2.6.).

Tablo 2.6. Gelişmekte Olan Ülkelerdeki Toplam Pestisit Tüketimi (1988) [11].

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

Tablo 2.7. İnsan Sağlığı ve Çevre Açısından Sakıncalı Bazı Pestisitler ve Tüketimleri [19]

Pestisit	Oral LD50 değeri mg/kg	Tüketim kg veya L
Methamidophos	13	326.832
Monocrotophos	8	47.823
Parathion-methyl	9	246.828
Fenamiphos	8	32.493
Methyl bromide	15 (Dermal)	261.449
Paraquat	150-256 (Dermal)	18.344
TOPLAM		933.769

Tablo 2.7.' deki pestisitlerden methamidophos, monocrotophos ve parathion-methyl FAO'nun en zararlı kimyasallar listesinde yer almaktadır.

Tablo 2.8. Türkiye' de Yıllara Göre Pestisit Tüketimi (kg veya L)* [15]

Pestisit Grupları	1987	1994	1996	2002
İnsektisitler	3.303.446	2.064.991	3.027.380	2.250.898
Akarisitler	240.360	192.279	223.857	296.809
Yağlar	2.147.106	2.147.106	2.871.160	2.428.238
Fumigant ve Nematosisitler	322.227	530.738	1.076.661	1.559.489
Rodentisit ve Mollusisitler	2.124	2.509	3.268	1.794
Fungisitler	2.611.960	2.201.406	2.951.191	1.964.292
Herbisitler	3.495.044	3.902.588	3.643.971	3.697.397
TOPLAM	12.112.267	10.871.792	13.797.488	12.198.917

Tablo 2.9. Zehirliliği Yüksek Pestisitlerin Türkiye’ deki 2002 Yılı Tüketimleri [15]

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

Tablo 2.10. ABD ve AB’ de Yasaklanmış, Kısıtlanmış ya da Geri Çekilmiş Pestisitler ile Bunların 2002 Yılında Türkiye’ deki Tüketimleri [15]

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

Tablo 2.10' de özetlendiği gibi, ABD' de veya AB' de kullanımı yasaklanmış, kısıtlanmış ya da geri çekilmiş pestisitlerin, 2002 yılı tüketimi temel alındığında, ülkemiz pestisit tüketimindeki paylarının %6,47 olduğu görülmektedir. Yine ülkemizde ruhsatlı pestisitlerden acephatein, aldicarbin, metalaxylin ve parathion-methylin AB'deki kullanımları 2003'de durdurulmuştur.

EPA tarafından bazı pestisitler düşük riskli ya da çevre dostu olarak nitelendirilmektedir. Böyle etkili maddelerin ruhsatlandırılması daha hızlı yapılmakta ve kullanımları desteklenmektedir [17,18]. EPA' ya göre düşük riskli ya da çevre dostu pestisitlerde bulunması gerekli kriterler şöyle özetlenebilir; insan sağlığına düşük etki, hedef dışı organizmalara düşük zehirlilik, yer altı sularını kirletme potansiyelinin düşüklüğü, uygulama dozunun daha düşük olması, zararlı organizmalarda dayanıklılık potansiyelinin düşüklüğü, entegre zararlı yönetimi (IPM)' ne uygun olması. Bu kriterlere göre düşük riskli pestisitlerden ülkemizde ruhsatlı olanların 2002 yılı tüketimleri Tablo 2.11.' de verilmiştir.

Tablo 2.11. Düşük Riskli ya da Çevre Dostu Pestisitlerden Ülkemizde Ruhsatlı Olanların 2002 Yılı Tüketimleri [15]

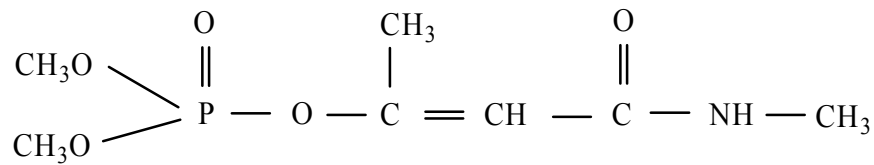
Pestisit	Türkiye' de tüketimi (kg veya L)
Acetamiprid	14.012
Azoxystrobin	856
Cyprodinil	2.998
Fenhexamid	3.390
Glyphosate*	491.663
Hymexazole	2.518
Imazamox	289
Indoxacarb	1.139
Lambda cyhalothrin	2.264
Mefenoxam (Metalaxyl M)	1.542
Pymethroline	5.711
Spinosad	927
Thiamethoxam	13.479
Trifloxystrobin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

Tablo 2.11. görüldüğü gibi, 2002 pestisit kullanımına göre, Türkiye’ de tüketilen etkili maddelerin ancak %4,45’ i düşük riskli ya da çevre dostu pestisitlerdir.

2.5. Monocrotophos Hakkında Genel Bilgiler

2.5.1. Monocrotophosun Kimyasal Yapısı

- Monocrotophosun Açık Formülü



Şekil 2.2 Monocrotophos (MCP) Açık Formülü

- Kapalı formülü : $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NO}_5\text{P}$
- Kimyasal Tipi : Organik fosforlu [20].

2.5.2. Monocrotophosun Kimyasal İsimlendirilmesi

Dimethyl (E)-1-methyl-2-(methyl-carbamoyl) vinyl phosphate (IUPAC)
 (E)-dimethyl 1-methyl-3-(methylamino)-3-oxo-1-propenyl phosphate (CA)
 [20].

2.5.3. Monocrotophosun Ticari İsimleri

Apadrin (KenoGard VT AB)
 Azodrin (Shell)
 Crotos (Siapa)
 Nuvacron (Ciba-Geigy AG) [20].

2.5.4. Monocrotophosun Fiziksel Özellikleri

Saf monocrotophos renksiz, higroskopik kristal; teknik madde ise en az %74 saflıkta (safsızlık trimethyl phosphate [21]) 20°C'de koyu kahverengi yarı katı kristal şeklindedir.

- Molekül Ağırlığı: 223,2 g/mol dür.
- Erime Noktası: Saf halde :54-55°C
Teknik madde : 25-35°C
- Kaynama Noktası: Saf halde : 125 °C/0,0005 mmHg
- Çözünürlük (20°C):1 kg/1 L su; 700g/kg aseton; 800g/kg diklorometan; 1 kg/kg metanol; 250 g/kg oktan-1-ol; 60g/kg toluen.
- Reaktiflik: 20°C'de hidroliz olur. Sulu çözeltilerinde yarı ömrü; pH 5 te 96 gün, pH 7 de 66 gün, pH 9 da 17 gündür. 38°C'nin üzerinde bileşenlerine ayrışır (dekompoze). Kısa zincirli alkollerde kararlı değildir. Demir, çelik, paslanmaz çelik ve pirinç için aşındırıcıdır [20].

2.5.5. Monocrotophosun Formülasyon Tipleri

Monocrotophosun 200, 400 ve 600 g aktif madde/L konsantre; 400, 500 ve 600 g aktif madde/L suda çözünen konsantre; 250 g aktif madde/L ULV (çok düşük hacimli sıvı) olmak üzere çeşitli formülasyonları vardır.

Monocrotophos ayrıca diğer pestisitlerle karıştırılabilir [1].

2.5.6. Monocrotophosun Kullanım Alanları

Monocrotophos sistemik ve kontak etkiye sahip insektisit ve akarisitlerdir.

Pamukta; bitki tahta kuruları, emici böcekler, çiçek thripsi için, Antep fıstığında; sıralı zenk antepfıstığı iç kurdu, fıstık karagözkurdu, fıstık gözkurdu için, Zeytinde ; zeytin sineği, zeytin güvesi için, Bağda; maymuncuk için, Mercimekte; apion için, Ayçiçeğinde; Çayır tirtili için, Hububatta; Ekin güvesi için kullanılır [1].

2.5.7. Monocrotophosun Toksikolojik Özellikleri

Monocrotophos, sinir iletimi için zorunlu enzim olan asetilkolinesteraziyi inhibe ederek sinir sistemini etkiler. Yutma, soluma ve cilde temas ile absorbe olur. Tekrarlayan maruziyetlerde günbegün artan bir zehirlenmeye sebebiyet verebilir [1].

2.5.8. Monocrotophosun Çevresel Karakteristikleri

2.5.8. 1. Çevresel Direnci

Monocrotophosun çevresel direnci düşüktür. Biyolojik olarak parçalanabildiğinden toprakta birikmez. Yarılanma süresi güneş ışığında toprakta 7 günden azdır [22, 23, 24].

2.5.8. 2. Ekotoksitesitesi

Balıklar için kısmen toksiktir. LC_{50} 48 saat 7mg/L'dir [22, 25].

Sudaki omurgasızlarda EC_{50} 48 saat 0.023 mg/l 'dir.

Kuşlarda Akut oral LD_{50} 0.9-6.7 mg/kg arasındadır. Kuşlar için oldukça toksiktir.

Arılarda tehlikelidir, LD_{50} 28-33 μ g/arı 'dır [22].

3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

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 yada proses çok masraflı olmaktadır. Bunun yanı sıra, birçok ileri arıtma prosesi arıtımda etkili olmasına rağmen, kirleticileri yalnızca bir ortamdan diğerine transfer etmekte yada 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 araştırmalar sürdürülmektedir.

Günümüzde, toksik organik kirleticilerin giderimi için ileri oksidasyon yöntemlerinin kullanımı büyük ilgi uyandırmaktadır. İleri oksidasyon yöntemleri, verimli olmaları, seçici olmamaları ve geniş kullanıma sahip olmaları nedeniyle, ümit verici bir yöntem olarak görünmektedirler [26].

Son 10 yıldır sosyal, politik ve bazı durumlarda çoğu katı düzenlemelerin çıkışına yol gösteren kanun yapan uluslararası izinlerle çevrenin yararına olan çeşitli ilginin sonucu olarak çevreyi korumaya adanmış araştırma aktivitelerinin daha hızlı değişimi kaydedildi. Biyolojik parçalanma proseslerinin aktivasyonunu önleyerek biyolojik alan üzerine toksik etkileri veren bu maddeler için özellikle katı kalite standartlarının yerine getirilmesi istenmektedir [27].

İleri oksidasyon proseslerinde hidroksil radikallerinin organik madde oksidasyonundan sorumlu başlıca reaktif ara ürünler olduğu düşünülmektedir [28].

Hidroksil radikalleri ($\text{OH}^\bullet$), suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girerler [29]. Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidandırılar [30].

Doğal sulardaki $\text{OH}^\bullet$ konsantrasyonları güneş ışınlarındaki ısı değişimlere olduğu kadar suyun bileşimine de bağlıdır. Nitrat fotolizi, deniz suyunda önemli bir radikal kaynağıdır. Hidrojen peroksit (H_2O_2) göllerin, nehirlerin, deniz suyunun ve atmosferdeki su damlalarının bileşenidir ve bir diğer önemli $\text{OH}^\bullet$ kaynağıdır. Hidrojen peroksit suda bulunan organik bileşenlerden fotokimyasal olarak meydana gelmektedir. Suda bulunan doğal humik maddeler oksijeni süperoksit anyonu ($\text{O}_2^{\bullet-}$) vermek üzere fotokimyasal olarak indirgeyebilmekte ve daha sonra bu radikaller de H_2O_2 oluşumuna neden olmaktadır [31]. Hidrojen peroksitin doğrudan fotolizi $\text{OH}^\bullet$ oluşturmaktadır, fakat H_2O_2 güneş radyasyonunu zayıf olarak absorbladığı için bu prosesle $\text{OH}^\bullet$ oluşumu nispeten yavaştır [30].



Hidroksil radikalleri, oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmede daha az seçicidirler ve hız sabitleri ozon, H_2O_2 ya da UV radyasyonu ile karşılaştırıldığında daha büyüktür. Bu prosesler çoğunlukla "ileri oksidasyon prosesleri" ya da $\text{OH}^\bullet$ oluşumu için UV radyasyonu kullanıldığı zaman "UV/Oksidasyon Teknolojileri" olarak bilinmektedir [32].

İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örn. ışınlama dozu) bağlıdır. Yöntemin başlıca avantajları ise, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal

maddelerin (H_2O_2 , ozon) kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi ve yüksek enerji kaynağı kullanılmasıdır [33].

Günümüzde kullanılmakta olan ileri oksidasyon teknolojileri arasında; hidrojen peroksit ve ozon gibi oksitleyici maddelerin, titanyum dioksit gibi yarı iletkenlerin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı UV/oksidasyon teknolojileri ve demir tuzları ile hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı Fenton prosesi yer almaktadır.

İleri oksidasyon prosesleri Tablo.3.1.'de sunulmaktadır.

Tablo 3.1. İleri Oksidasyon Prosesleri [27]

Oksidasyon Prosesleri	Açıklamalar
H_2O_2/Fe^{2+}	Fenton
H_2O_2/Fe^{3+}	Fenton - benzeri
$H_2O_2/Fe^{2+}(Fe^{3+})/UV$	Foto Yardımcı Fenton
H_2O_2/Fe^{3+} - oksalat	
Mn^{2+} /Oksalik Asit/Ozon	
$TiO_2/h\nu/O_2$	Fotokataliz
O_3/H_2O_2	
O_3/UV	
H_2O_2/UV	

Atıksu arıtmalarında AOP'nin yerinde uygulaması H_2O_2 ve/veya O_3 gibi pahalı reaktiflerin kullanımı düşünülmelidir. AOP ile sunulan nitelikler biyolojik safhaya giren veya ayrılan toksik veya ateşe dayanıklı maddelerin oksitleyici degradasyon ile biyolojik arıtmaları tamamlamak için geliştirilebilir. Daha büyük ve ağır içerikli kirleticilerle birlikte atıklar ıslak oksidasyon veya yakma vasıtasıyla daha uygun arıtılabilir. Islak oksidasyon yüksek sıcaklıkta ($130 - 300C^\circ$) ve basınçta ($0,5 - 20$ Mpa) kirletici oksidasyonunu elde etmek için oksijen veya havayı kullanır. Oksidasyon bir ekzotermik proses olduğu için basit termal denge göstermektedir ki, yaklaşık 20 g/L' den daha yüksek COD içerikli atıklar ototermik ıslak oksidasyona uğramaktadır, oysa daha zayıf atıklar için yanma sıcaklıklarını elde etmek için yakıt yanması hesaba katılmalıdır. Bu atıklar için yakıt yanma maliyetinin değerlendirmesi AOP

uygulaması veya ıslak oksidasyon arıtımı için seçme kriterlerini verecektir [27].

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

Katalitik reaksiyona fotonlar karıştığında sistem fotokatalitik olur. Katalizör substrat ile yerinde veya uyarılmış durumda ve/veya birincil foto ürün ile herbiriyle etkileşim ile fotoreaksiyonu hızlandırabilir. Henüz ticari olarak uygulanabilir olmamasına karşın fotokatalitik prosesler su tasfiyesinde, bakteriyel maddeleri ve atık akıntıları içindeki çözünmüş organikleri yok etmede geleneksel metotlara bir alternatif sağlar. Proses bir oksidant ve ultraviyole ışık kullanarak homojen veya hava, yarı iletken partiküller (fotokatalizör) ve ultraviyole radyasyon kullanarak heterojen olabilir [34].

Ayrıca fotonlar prosese karıştığında fotokataliz bazı özel veya spesifik mekanizmaları karıştırmaksızın bir katalizörün varlığında fotoreaksiyonun yapılmasının hızlandırılması olarak tanımlanmaktadır. Fotoreaksiyonun mekanizmasına bağlı olarak katalizör her bir substrat ile onun normal enerji seviyesi halinde veya uyarılmış durumunda ve/veya birincil fotoürün ile etkileşim ile fotoreaksiyonu hızlandırabilir. Bu nedenle, kolay tanımlanmayan terim fotokataliz; ışığı ve birkaç maddeyi, katalizör veya başlatıcıyı ve reaksiyona etki edecek gerekli maddeleri göstermek için genel bir isimdir [34].

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

3.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Organik kirleticilerden atıksuyun iyileştirilmesi ozon veya hidrojen peroksit gibi oksitleyicileri kullanarak çözünmüş karbonlu türleri yakacak bazı oksidasyon prosesi gerektirir. Önemlidir, fakat oksidasyon prosesi kirleticilerin

tam yok edilmesine yol açar. Tek başına kullanıldığında, hiçbir oksidan etkili değildir [34].

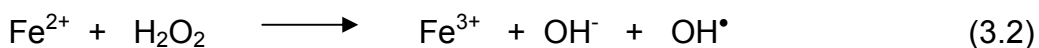
Bununla birlikte O₃/UV ışık enerjisini kullanmada daha etkili olmasına ve nicel olarak H₂O₂'yi vermesine karşın sadece fotolizleşmiş ozonun %5ca •OH radikallerini verir. UV ışığı absorbe edecek uygun organik maddeleri içeren çözeltilerde H₂O₂ büyük konsantrasyonları kullanmaksızın oldukça verimsiz olur. O₃/HO₂⁻ için •OH teşekkülü alkali ortamda asidik ortamdaki daha etkilidir. Bu •OH radikallerinin üretimi ve organiklerin oksidasyonu için pH_s>7 gerektiren O₃/H₂O₂/karanlık ile eşitliği bulur. pH_s>7' de •OH radikalleri üretimi için O₃/H₂O₂/karanlık üzerinde O₃/UV kullanımında avantajlar yoktur. Alkali sulu çözeltilerde sık sık tekrarlanan dezavantajı pH'a bağlı olarak CO₃²⁻ ve/veya HCO₃⁻ ün aynı zamanda her yerde bulunmasıdır [34].

Homojen fazda üretilen •OH radikallerinin daha etkili sistemi kuantum veriminin Q₂₅₄, 0,50 olduğu H₂O₂/UV' dir. H₂O₂/UV'den •OH radikallerinin oluşumu pH ve sıcaklıktan bağımsızdır, fakat uygulamalı verimi pH' a ve atıksu içindeki karbonatların miktarına bağlıdır [34].

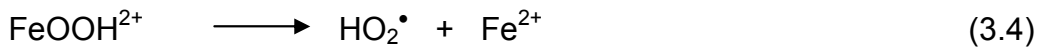
3.1.1. Fenton Prosesleri

Fenton yöntemi biyolojik ayrışabilirliğin artırılması, toksisitenin azaltılması, koku ve renk gideriminde etkili olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem asidik koşullarda FeSO₄ ve H₂O₂'nin birbirleriyle reaksiyona girerek kuvvetli bir oksitleyici olan hidroksil radikallerinin oluşturulması esasına dayanmaktadır [35].

Fenton reaktifinin fenol ve herbisitler gibi atıksu içindeki toksik bileşikler yok edebileceği kanıtlandı. Fenton reaktifi ile •OH radikallerinin üretimi Fe²⁺ tuzlarına H₂O₂'nin eklenmesiyle meydana gelir [27].



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



redüksiyonu ile sonuçlanabilir. Bu şartlarda demir gerçek katalizör gibi düşünülebilir [27].

Hidroksil radikali $\text{OH}\cdot$, organik bileşiğe (RH) saldırır ve onu kimyasal olarak ayrıştırır. Fenton prosesi oksidasyon ve koagülasyonu birleştirmiş olma avatajına sahiptir. Reaksiyon boyunca Fe^{3+} iyonu oluşturulur ve atıksudaki boya molekülleri koagüle edilerek çöktürülür. [36].

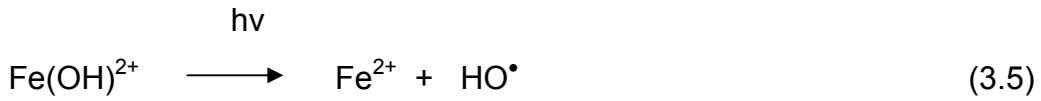
Fenton proseslerinin en büyük dezavantajı belirli pH aralığında çalışıyor olması ve kullanılan demir içeren katalizörün çöktürülmesi sonucu oluşan çamurun yeniden arıtılması gerekliliği yani arıtım maliyetinin artması gibi nedenler dolayısıyla başka bir uygulama gerçekleştirilir. [37].

3.1.2. Foto Yardımcı Fenton Prosesleri

Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, UV ışınlamasıyla büyük ölçüde artırılabilir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, foto-fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemde $\text{OH}\cdot$, Fe^{+2} fotolizi ve Fe^{+2} ile H_2O_2 reaksiyonu ile oluşmaktadır [38].

Fenton – Fenton benzeri reaktifler ile organik kirleticilerin degradasyon oranı UV-VIS ışıkla aydınlatma ile kuvvetli bir şekilde hızlanmaktadır. Bu,

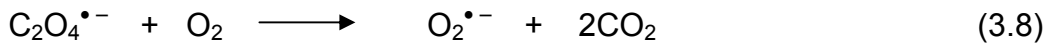
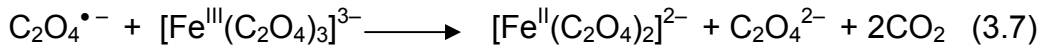
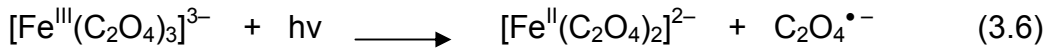
300nm'den daha yüksek dalga boyu değerlerinde UV-VIS ışık aydınlatması ile avantajı olan Fenton prosesinin çoğalmasdır. Bu şartlarda Fe^{3+} komplekslerinin fotolizi Fe^{2+} 'nin yeniden üretimine



ve H_2O_2 'nin varlığından dolayı Fenton reaksiyonlarının meydana gelmesine olanak tanır. Araştırmacılar tarafından bu proseslere pek çok çalışma ayrılmasına rağmen endüstriyel uygulamalarında yetersiz göstergeler bulunmaktadır. Fenton prosesleri uygulaması sıkı pH kontrolü gerektirir ve çamurlar ilgili boşaltma problemleri oluşturabilir [27].

3.1.3. UV/ Fe^{3+} - Oksalat/ H_2O_2

Işıkla yardımcı Fenton proseslerinin çok yakınlarda organik kirleticilerin azaltılması için foto – Fenton' dan daha etkili olabildiği ispatlanan UV–VIS/Demiroksalat/ H_2O_2 sitemidir [27].



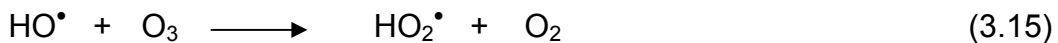
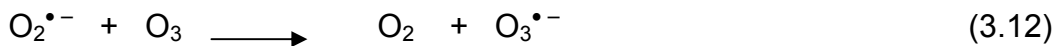
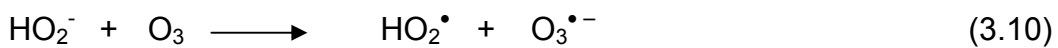
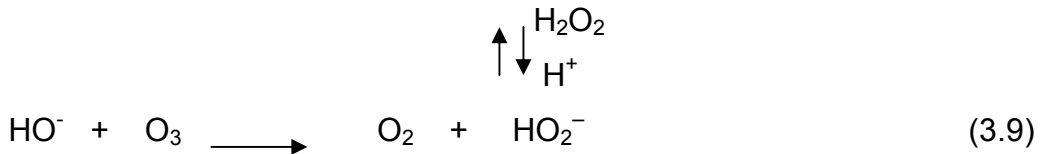
Demiroksalat, Fe^{3+} – polikarboksilat komplekslerinin eski ve en iyi bilinen örneğidir. Asidik çözelti içinde demiroksalatın ışıması karbondioksit ve demir iyonları, serbest Fe^{2+} veya Fenton reaktifinin sürekli bir kaynağını sağlayan H_2O_2 'li bileşik içindeki oksalatlar ile kompleksleşmiş demir iyonlarını üretir. Ali Safarzadeh bildirmektedir ki, seçilmiş atıksuyun aynı hacmi arıtma için gerekli enerji foto – Fenton sistemine göre gerekli enerjinin yaklaşık %20' sidir. Diğer proseslere göre bu prosesin yüksek verimi karşılaştırmalı olarak şu gerçeklere bağlanmaktadır: Demiroksalatın böyle UV–VIS radyasyonu daha etkili bir şekilde kullanırken dalga boylarının (200 –

400nm) geniş aralığı üzerinde absorbe eder. Işıma alanı üzerinde Fe^{2+} teşekkülünün kuantum verimi 1,0 – 1,2' dir, oysa foto – Fenton prosesi ile Fe^{2+} ' nin ışıması 313nm' de 0,14' den 360nm' de 0,017' ye kadar azalır [27].

Verimdeki büyük farklılık H_2O_2 gibi aynı UV aralığında kuvvetli bir şekilde absorbe edildiği birinci oksidasyon safhasında hidroksi türevlerini üreten aromatik kirleticileri ve esas moleküllerin çok yavaş oranda yok edilmesine yol açan Fe^{3+} içeren atıksularla görülmektedir [27].

3.1.4. Ozon/Su ve Ozon/UV Sistemi

$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ve O_3/UV proseslerine dayandırılması üzerine temel kimyayı örneklendirmek için sulu alkali çözeltilerde ozon kimyasına bir referans gerekli olmaktadır. Bu tartışma kapsamlı bir şekilde oldu ve alkali çözeltiler içerisindeki ozonun kısa ömrünü kimyasal açıklama girişiminde Hoigne ve yardımcıları tarafından başarılı bir şekilde çalışıldı [27]. Hoigne, sulu çözeltideki ozon ayrışmasının $\cdot\text{OH}$ radikallerinin teşekkülünden dolayı geliştiğini gösterdi [39]. Reaksiyon mekanizmasındaki OH^- iyonu deklanjör (başlatıcı) rolüne sahiptir [27].



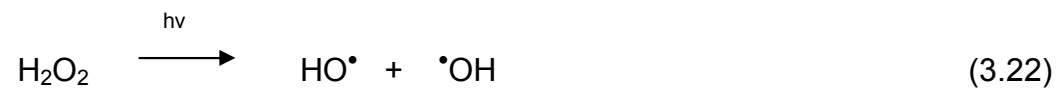
Ayrıca sulu çözeltide mekanizma ozon ayrışması süresince olduğu için H_2O_2 ile sarf edilmiş rolü açıklamaktadır. Bu nedenle ozonlu sulu çözeltiye hidrojen peroksit eklenmesinin $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile birlikte ozonun ayrışmasını artıracak aşıkardır. Ozonun ayrışma mekanizmasında aktif türler

konsantrasyonun pH'a kesin olarak bağılı olduğu bileşik baz HO_2^- olduğu için pH'ın etkisi de bellidir. pH artışı ve sulu ozonlu çözeltiye H_2O_2 'nin eklenmesi bu şekilde $\cdot\text{OH}$ radikalleri üretiminin daha yüksek oranları ile ve radikal zincir ayrışma prosesinde $\cdot\text{OH}$ radikallerinin daha yüksek kararlı – hal konsantrasyonlarının elde edilmesi ile sonuçlanabilir [27].

Sadece H_2O_2 dozaj sistemini ilave etmek gerekli olduğu için bir tek O_3 kullanılmasını kabul eden $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ prosesinin kullanılmasının önemli değişiklikler içermeyeceği söylenmelidir [27].

Ozonun suda UV ışığıyla fotolizi, $\text{OH}\cdot$ oluşturmak üzere UV radyasyonu ya da ozonla reaksiyona giren H_2O_2 oluşturmaktadır [41].

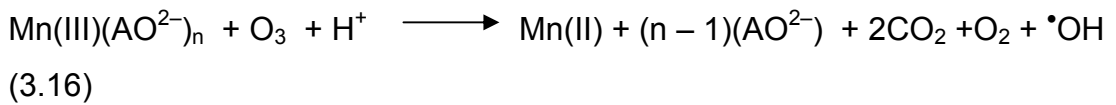
O_3/UV prosesi etkili oksidasyon ve su içinde toksik ve ateşe dayanıklı organiklerin yok edilmesi için ileri su arıtım metodudur. Aslında böyle heterojen ortam için uygun bir reaktör içinde ozonla doymuş sulu sistemler 254nm' de UV ışığı ile ışık yayılır. 254nm' de O_3 'ün söndürme katsayısı H_2O_2 'den $3600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ çok daha yüksektir. $\cdot\text{OH}$ radikalleri farklı reaksiyon yollarından geçerek üretildiğinden O_3/UV oksidasyon prosesi diğerlerinden daha komplekstir [27].



Bu şartlar altında sistemin hem $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ hem de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 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 [27].

3.1.5. Mn²⁺/Oksalik Asit/Ozon

•OH üretecek ozonun ayrışmasını artırmak için Mn²⁺/oksalik asit sistemi uygun bir şekilde kullanılabilir. Oksalik asitten katalizleşmiş Mn²⁺ ozonlama pH>4,0' da Mn(III) – dioksalat ve Mn(III) – trioksalatın oluştuğu radikal mekanizmaya göre geliştiği gösterildi. Bu şartlarda tahminen oksidasyon prosesi



manganes kompleksleri ve ozon arasında reaksiyonun bir sonucu olarak •OH radikallerinin teşekkülünden dolayı devam eder. Sistem priazin ve pridin gibi ateşe dayanıklı kirleticilerin azaltımı için etkili olduğu kanıtlandı [27].

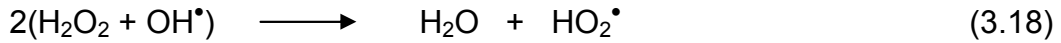
3.1.6. H₂O₂ Fotolizi

Hidrojen peroksit kuvvetli bir kimyasal oksidandır. UV ışığı, oksidan bir molekülü parçaladığı zaman meydana gelen serbest radikaller daha enerjik oksidanlardır [40]. Hidrojen peroksit UV ışınlaması altında fotokimyasal olarak kararsızdır. UV ışığı ile hidrojen peroksitin ışınlanması çok sayıda kimyasal madde ile reaksiyona girdiği bilinen OH• oluşturmaktadır [42].

Bu proses 280nm'den daha küçük dalga boylarına sahip UV ışığı ile birlikte H₂O₂ içeren kirletici solüsyonunun ışımasından etkilenmektedir. Bu, H₂O₂' nin homolitik ayrılmasına neden olur [27].



Sulu çözeltide, su moleküllerinin kafes etkisi birinci kuantum verimi 0,5 'te azaltılır. H₂O₂' nin kendisi •OH radikallerinden etkilendiği için



kuantum verimi 1 olur [27].

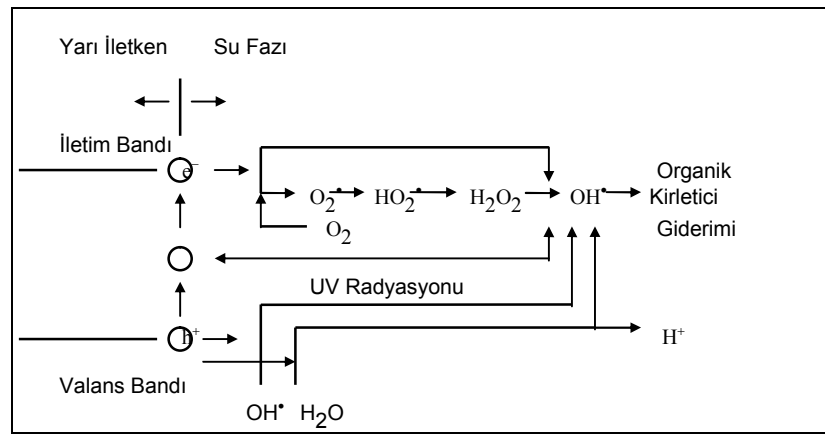
Bu prosesin önemli dezavantajı sadece 254nm' de $18,6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olan H_2O_2 ' nin küçük molar söndürme katsayısından dolayıdır, bu nedenle sadece gelen ışığın nispi küçük fraksiyonu organik ürünlerin özellikle iç filtreler gibi davranacağı durumlarda kullanılmaktadır. Sulu H_2O_2 ' nin fotoliz oranı pH' a bağlı olarak ve daha alkali şartlarda kullanıldığı zaman artacağı bulundu. Bu, aslında 254nm' de $240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olan HO_2^- peroksit anyonunun daha yüksek molar absorpsiyon katsayısından dolayı olabilir [40].

3.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunması yani fotokatalitik bozunma, bir çok organik kirletici ve toksik madde bozunmasında önemli bir yoldur. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücünde süspanse halde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır [26].

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik bozunma prosesi için Fe_2O_3 , SrTiO_3 , In_2O_3 , $\text{K}_4\text{NbO}_{17}$, WO_3 , V_2O_5 , 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 [27, 28]. Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise, TiO_2 olduğu belirlenmiştir. TiO_2 , geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir [29]. Bunun yanı sıra, diğer maddelerin aksine korozyona da neden olmamaktadır. TiO_2 ' nin fotokatalitik aktivitesi ise, hammaddeye ve TiO_2 ' i hazırlamak için kullanılan metoda bağlıdır [30-35].

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 [38]. Valans bandı boşlukları oksitleyici, iletim bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler.



Şekil 3.1. Yarı İletken Partikülde 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 'in valans bant boşlukları ile $\text{OH}^\bullet$ oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür [39].

Yarı iletkenlerde $\text{OH}^\bullet$ oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır:

1. Valans bandı boşluklarının adsorblanan H_2O ya da yüzey OH^- grupları ile reaksiyonu yoluyla;



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



$H_2O_2^{\cdot}$ in herhangi bir reaksiyonla parçalanması $OH^{\cdot}$ meydana getirmektedir [27]. H_2O_2 , elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve $OH^{\cdot}$ 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.



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 [41].



Günümüzde TiO_2 varlığında fotokatalitik bozunma; ucuzluğu, basit oluşu, etkinliği ve son derece düşük organik kirletici seviyeleri sağlanabilmesi nedeniyle ticari açıdan da ilgi görmektedir [40].

Fotokatalitik bozunma işlemlerinde, TiO_2 iki şekilde uygulanmaktadır. Sulu ortamda süspanse halde veya destek materyallerde immobilize edilmiş bir şekilde (örn. kuvars kum, cam, aktif karbon vb). Immobilize TiO_2 kullanımının etkinliği, genellikle süspanse TiO_2 'nin kullanıldığı sistemlere göre daha düşük gibi görünmektedir. Ancak, teknik uygulamalar için immobilize edilmiş TiO_2 kullanımı süspanse halde TiO_2 kullanımına göre daha uygundur. Çünkü, sulu ortamda süspanse halde TiO_2 kullanımı durumunda katalizör partiküllerin geri kazanımı için ilave ekipman ve enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır [42]. Katalitik modifikasyon, işletme şartlarının değiştirilmesi (pH gibi), oksidant kullanımı (H_2O_2 gibi) ve gelişmiş reaktör tasarımı ile sistemin etkinliğini artırmak da mümkündür [36]. Bu faktörler, sistemin etkinliğini artırmanın yanı sıra aynı zamanda fotokatalitik bozunmanın dezavantajı olan enerji maliyetini de azaltmaktadır.

3.3. Katalizörler

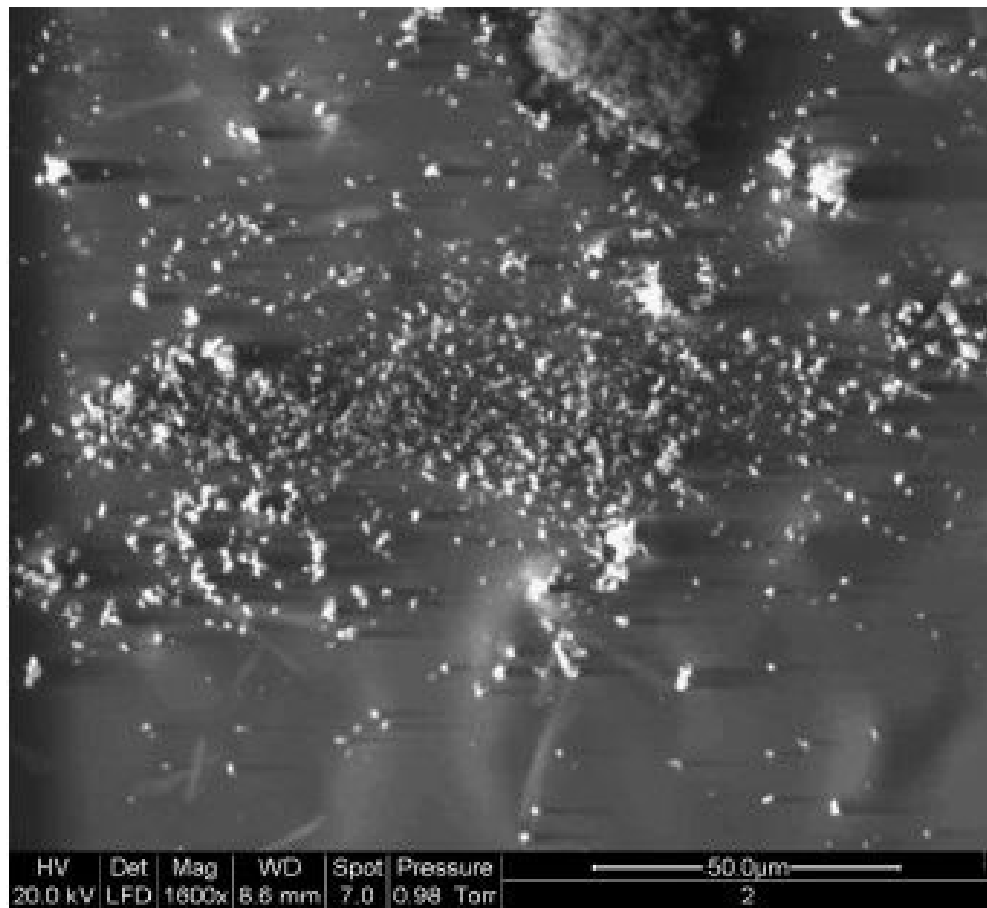
Değişik chalcogenidler (oksitler ve sülfidler) TiO_2 , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS , vs. kullanılmaktadır. Genel olarak gözlemlendiği gibi kuantum verimi ile birlikte en iyi fotokatalitik performanslar her zaman titanyum oksitle elde edilmektedir. Ayrıca kristal şekli kullanılabilir, herbiri doğal (tabii titandioksit ve brokite) veya yapay ($\text{TiO}_2 - \text{B}$, $\text{TiO}_2 - \text{H}$) değişik şekilleri arasında en aktif değişik halli şeklidir. Kristal şekli termodinamik olarak tabii titan dioksitten daha az stabildir, fakat onun oluşumu daha düşük sıcaklıkta ($<600^\circ\text{C}$) kinetiksel olarak tercih edilir. Bu daha düşük sıcaklık, yüksek yüzey alanını ve adsorpsiyon ve kataliz için aktif yerlerin daha yüksek bir yüzey yoğunluğunu açıklayabilir [37].

TiO_2 ucuz stabil olması ve sudaki zararlı organik bileşikler UV ışınlanması altında oksijen, su ve CO_2 gibi zararsız bileşiklere dönüştürmesi

nedeniyle literatürde en çok kullanılan yarı iletken madde olup Avrupa ve ABD' inde içme suyunda dezenfeksiyon ve organik madde arıtımı amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat diğer taraftan süspansiyon haldeki TiO_2 katalizörünün sudan ayrılması oldukça zordur ve solar enerjinin maksimum %10' u TiO_2 yüzeyinde kullanılabilmektedir. [43]

Fotokatalitik bozunma işlemlerinde ZnO , TiO_2 ' e alternatiftir [5]. TiO_2 ' ye göre ucuzdur ve bazı fotokatalitik reaksiyonlar için daha iyi performans göstermesinden dolayı araştırmacıları cezbetmektedir[44-45].

Şekil 3.2' de yarı iletken fotokatalizör ZnO 'nun 1600x' de resmi ve gösterilmektedir.



Şekil 3.2. 1600x'de Yarı İletken ZnO Fotokatalizörünün Gösterimi [46]

Bazı yarı iletkenlerin sulu çözeltilerdeki değerlik ve iletkenlik band enerjileri aşağıdaki Tablo 3.2'de sunulmaktadır.

Tablo 3.2 Bazı Yarı İletkenlerin pH'1 Olan Sulu Çözeltilerdeki Değerlik ve İletkenlik Band Enerjileri [47]

Yarı İletken	Değerlik Bandı (E°_{vb})	İletkenlik Bandı (E°_{cb})	Işık Enerjisi (eV)	Dalga Boyu (nm)
TiO ₂	+3,0	-0,1	3,1	380
SnO ₂	+4,1	+0,3	3,8	318
SnO			3,95	
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	390
Fe ₃ O ₄			0,2	
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	336
WO ₃	+3,0	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	-0,4	2,5	497
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	730
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	887
GaP	+1,3	-1,0	2,3	540
Fe ₂ O ₃	2,2	+0,2	2,0	
PbO			2,8	

3.4. Kinetikleri Kontrol Eden Fiziksel Parametrelerin Etkisi

3.4.1. Dalga Boyu

Dalga boyunun bir fonksiyonu olarak reaksiyon oranının değişimleri band boşluğu enerjisinde aynı eşikle katalizin absorpsiyon spektrumunu takip eder. $E_G = 3,02$ eV' a sahip TiO₂ için $\lambda \leq 400$ nm, örneğin yakın UV dalga boyu (UVA) gereklidir. Ayrıca gerçek heterojen katalitik sistem (adsorbe edilmiş fazda ne homojen ne de fotokimya) için katalizin direkt foto aktivasyonunu koruyacak ışığı absorbe etmeyecek reaktifler kontrol edilmelidir [37].

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

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

Elektromanyetik tayfında UV ya da VUV bölgesindeki belli dalgaboylarında farklı lambaların foton miktarına ait fikir verecek birkaç örnek Tablo 3.3'de verilmiştir. Daha kısa dalga boylu bir lamba tarafından periyod başına üretilen aynı miktar foton, lambanın daha fazla güç sarfetmesine neden olur ve foton akışı (Φ_p), dalga boyu (λ) ile doğru orantılıdır. Öneğin; Tablo 3.3 den görüleceği üzere, LP civa lamba 253,7 nm dalga boyunda 0,344 mol sa^{-1} foton gönderir. Bu dalga boyunda 45 W'lık lambanın tayf gücüne (P_λ) eşdeğerdir. [48]

Tablo 3.3. Belirli Dalga Boylarındaki (λ) Bazı VUV ve UV Lambaların Foton Akışı ($\Phi_p/\text{mol saat}^{-1}$) [48]

Lamba tipi	P_{el}^{in}/W^a	Dalga Boylarındaki (λ /nm) Foton Akışı ($\Phi_p/\text{mol sa}^{-1}$)					
		172	222	253.7	308	313	366
MP Hg ^{b)}	2000	-	-	0.28	-	0.43	0.73
	10000	-	-	3.06	-	3.72	7.66
	20000	-	-	7.90		6.30	12.70
LP Hg ^{c)}	150	-	-	0.344 ^{d)}			
Xe ₂ * Excimer ^{e)}	130	0,024	-	-		-	-
XeCl* Excimer ^{f)}	150	-	-	-	0.096	-	-

a) Literatürde verilen lambanın elektrik giriş gücü

b) [49].

c) TNN 150/150 Heraus (Hanau, Germany)

d) Üretici bilgilerinden hesaplanan ekivalent $P_{254}=45$ W

e) [50].

f) [51].

Güneş, güçlü bir parçacık ve elektromanyetik radyasyon kaynağıdır. Diğer deyişle güneş radyasyonu diye adlandırılır. Dünya dışından gelen güneş radyasyonu, Dünya yüzeyine ulaşan güneş radyasyonu ile

kıyaslandığında ışık yoğunluğu ve tayf dağılımının farklı olduğu görülür. Bu güneş radyasyonunun dağılma ve atmosferik komponentler tarafından absorbe olması nedeniyle azalmasının sonucudur [52].

Küresel radyasyon dağılımı atmosferik şartlara bağlıdır. Ortalama değer standart şartlarda hesaplanır. Dünya yüzeyine güneş parlaklığının sadece yaklaşık % 4,5'i varır ve UV ışığın dalgaboyu 300 nm nin üzerindedir. Yaklaşık % 43'ü görünür ışıktır ve %53'ü kızılötesi ışık olarak görünür. [53].

Dünyadışı güneş parlaklığının 400 nm dalgaboyunun altındaki spektral dağılımı ile ilgili Tablo 3.4. de özetlenmiştir.

Tablo 3.4. Dünyadışı Güneş Parlaklığının (E_{ex}) Bağlı Tayf Dağılımının, 400 nm nin Altındaki Dalgaboyu İle Bağlantısı [48].

Dalgaboyu aralığı ($\Delta\lambda$ /nm)	Güneş tayf parlaklığı ^{a)} $E_{ex, \Delta\lambda}/Wm^{-2}$	Rölatif değerler ^{b)} $E_{ex}=1367Wm^{-2}$
315-400 (UV-A)	-	7%
280-315 (UV-B)	-	1.5% ^{c)}
<280	-	0.5% ^{d)}
180-400(VUV/UV)	118	-
<180	0.023	-
100-150	0.0075	-
10-100	0.002	-
1-10(X-Rays)	5×10^{-5}	-
0.1-1 ^{e)}	1×10^{-4}	-

a) ECSS tarafından verilen ortalama değerler (2001) [54].

b) [55]

c) dünya dışındaki ışığın yaklaşık %33'ü UVB ışığı olarak dünya yüzeyine ulaşır. [56].

d) Dünya yüzeyinde mevcut değil

e) X-Ray ışığı

3.4.2. Kataliz Kütlesi

Statik veya çamur veya dinamik akışlı fotoreaktörler içinde herbiri başlangıç oranları katalizin kütlesi m' 'ye direkt olarak orantılı olduğu bulundu. Bu, doğru heterojen katalitik sistemi gösterir. Fakat, m' nin belirli değeri üzerinde reaksiyon oranı ayrılır ve m' den bağımsız olur. Bu limit, geometriye ve fotoreaktörün çalışma şartlarına bağlıdır. Bu limitler tüm partiküllerin (örneğin maruz bırakılan tüm yüzey) tamamen aydınlatıldığı TiO_2 ' nin maksimum miktarına uyar. Katalizin yüksek miktarları için artan partiküllerin koruma etkisi ışığa karşı hassas yüzeyin gizlenen bölümünde oluşur [37].

3.4.3. Başlangıç Konsantrasyonu

Genel olarak kinetikler, orantılı olarak değişen r oranı ile nitelik θ ile sistemin heterojen katalitik karakterini doğrulayan Langmuir–Hinshelwood mekanizmasını izler. Seyreltilmiş çözeltiler için ($C < 10^{-3}$ M), $KC \ll 1$ olur ve reaksiyon zahiri birinci derecedendir, oysa $> 5 \times 10^{-3}$ M konsantrasyonlar için ($KC \gg 1$), reaksiyon oranı maksimumdur ve sıfırıncı derecedendir [37].

3.4.4. Sıcaklık

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

şekilde aktivite azalır ve zahiri aktivasyon enerjisi Q_A' ya negatif meyilli olur [37].

Sonuç olarak optimum sıcaklık genellikle 20 ve 80°C arasında olur. Bu niçin ışık konsantrator (toplayıcı) kullanan solar mekanizmanın soğutucuya gereksinimi olduğunu açıklamaktadır. Sulu ortamlarda uygulanan fotokatalitik reaksiyonlar için ve özellikle çevresel amaçlar (fotokatalitik su tasfiyesi) için ısının bulunmaması caziptir. Yüksek ısı kapasitesine sahip ısıtma suyunda atık enerjisine ihtiyaç yoktur. Bu, fotokatalizin niçin insinerasyondan daha ucuz olduğunu açıklamaktadır [37].

3.4.5. Radyan Akı

Reaksiyon oranı r radyan akı ϕ 'ya orantılıdır. Bu, reaksiyon mekanizmasında ışığa karşı uyarılmış elektrik şarjların (elektronlar ve delikler) katılımı ile katalitik prosesin aktivasyonunun ışığa karşı uyarılmış şeklini doğrulamaktadır. Fakat, belirli bir değerin üzerinde yaklaşık olarak tahmin edildi. Laboratuvar deneylerinde 25 mW/cm², reaksiyon oranı r $\phi^{1/2}$ ye orantılı olur. Optimum ışık gücü kullanımı r' nin ϕ' ye orantılı olduğu nüfuz alanına benzerdir [37].

3.4.6. Kuantum Verimi

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

prosesin enerjik (faal) verimini ve aynı maliyeti hesaplamak için birine imkan verir [37].

3.4.7. Oksijen Basıncının Etkisi

Reaksiyon çok safhalı olduğundan PO_2 'nin etkisini çalışmak sıvı faz reaksiyonlar için zordu. Genellikle oksijenin Henry Kanunu izleyerek çözündüğü sıvı fazda titanyum oksit üzerinde adsorbe edildiği varsayılır. Eğer oksijen düzenli olarak beslenirse, onun miktarının titanyum oksit üzerinde sabit olduğu varsayılabilir ve zahiri oran sabitine katılabilir. Aslında zahiri oran sabiti güç akımının (mW/cm^2 'de ifade edilen) ve oksijen miktarının bir fonksiyonudur [37].

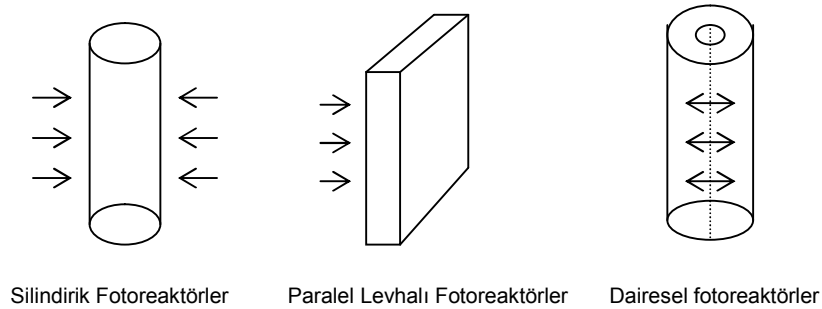
3.5. Fotoreaktörler

O_3/UV ve H_2O_2/UV sistemlerine dayalı oksidasyon arıtımlarının benimsenmesi, yerinde UV kaynağı kullanımını ve uygun fotoreaktörlerin kullanımını gerektirmektedir [57].

Fotoreaktör tasarımındaki ilk aşamalar; ışık kaynağı, ışınlama sistemi, reaktör tipi ve en uygun katalizörün seçilmesidir. Tasarım aşamasında, birçok reaktör tipinin incelenmesi gerekli olabilir. Çoğu durumda, özellikle reaksiyon kinetiği bilinmiyorsa laboratuvar deneyleri ve/veya pilot tesis çalışmaları gerçekleştirilir. Bu sonuçlar daha sonra ölçek yükseltilmesinde kullanılabilir [8]. Reaktör tasarımı ya sabit yatak ya da akışkan yatak olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir [28, 29, 42]. Eğer sabit yataklı reaktör kullanılırsa, katalizör ince bir tabaka şeklinde uygulanır ve büyük reaktör hacmi gereklidir. Akışkan yataklı fotoreaktörler temas veriminin artırılması için daha uygundur. Fotoreaktör tipinin seçilmesinde bazı faktörlere öncelikle dikkat edilmesi gerekmektedir. Bu faktörler aşağıda sırasıyla sunulmaktadır [58]:

a. Işık kaynağı: Bir fotoreaktörün performansı, ışık kaynağına bağlıdır. Işık kaynağı reaktörde cam bir kılıf içersine yerleştirilir. Lamba seçimi reaksiyon enerji gereksiniminin lamba özellikleriyle karşılaştırılmasıyla yapılır. Fotokatalitik bozunma prosesinde ışık kaynağı olarak düşük, orta ve yüksek basınçlı cıva lambaları, ksenon lambaları, cıva/ksenon lambaları veya güneş ışığı kullanılmaktadır [27, 28]. Güneş enerjisinin kullanılması düşünülüyorsa, güneş ışığının UV bölümünün oldukça az olduğu hatırlanmalıdır.

b. Reaktör geometrisi: Fotoreaktörler için reaktör geometrisi çok önemlidir. Bir fotoreaktörün geometrik şekli genellikle ışınlamadan maksimum fayda alınacak şekilde seçilir. En yaygın kullanılan fotoreaktör geometrileri silindirik, paralel levhalı ve daireseldir. Her üç reaktör için ışınlama reaktör yüzeyine dikey yöndedir. Eğer reaktör sürekli ise, reaktörü eksen yönünde ışınlamak da uygundur.



Şekil 3.3 Fotoreaktörlerde En Yaygın Kullanılan Fotoreaktör Geometrileri

c. Reaktör materyali: Fotoreaktörler için inşa materyalinin seçimi, kullanılacak materyalin ışık geçirgenliği sağlayacak özellikte olmasının gerekli oluşu nedeniyle sınırlıdır. Tasarımcı farklı tipte camlar arasında seçim yapmak durumundadır. Ticari olarak bulunabilen materyaller; optik cam, pyreks cam, vycor cam ve kuvarstır. Kuvars en iyi ışık geçirgenliği sağlar, fakat maliyeti diğerlerinden çok daha yüksektir. Bununla birlikte, düşük dalga boylarında (<300 nm) kuvars en uygun materyaldir. Işık geçirgenliğindeki azalma, reaktör duvarının kalınlığı ile de artmaktadır. Bu yüzden reaktör boyutu, işletme sıcaklığı ve basınç aralıkları da sınırlıdır.

d. Karıştırma ve akım karakteristikleri: Homojen fotoreaksiyonlar için reaktantların fotonlarla temasının sağlanması gereklidir. Bu tür temaslar reaktör içindeki karıştırma ve akım karakteristiklerine bağlıdır. Katalizörlerin mevcut olduğu fotoreaktörler için reaktantlar, fotonlar ve katalizörler arasındaki temas çeşitli yollarla sağlanabilir. Reaktörün karıştırılması, karıştırıcılar vasıtasıyla sağlanabilmektedir, özellikle sıvı-katı fotoreaktörler için bu en kolay yöntemdir. Reaktör, katalizörün sürekli hareketini sağlamak için döndürülerek de karıştırılabilmektedir.

3.6. Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemiyle Yapılan

Çalışmalar

Fotokatalitik oksidasyon yöntemiyle literatürde çok farklı alanlarda çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar aşağıda sunulmaktadır.

Çoğu kez yarı iletken fotokataliz organik kirleticilerin kısmi veya tam mineralizasyonuna yol açar. UV/VIS ışınım üzerinde yarı iletkenler hava/O₂ ve su varlığında redoks reaksiyonları kataliz eder. Burada iki model boya Metilen Blue ve Erosin Y'nin fotodegradasyonu için etkili bir katalizör olarak yarı iletken ZnO'nun potansiyeli incelendi. Fotodegradasyon boyutu hakkında kataliz yükü, başlangıç boya konsantrasyonu, hava akış hızı, UV-radyasyon yoğunluğu ve pH gibi proses parametrelerinin etkileri araştırıldı. Renk gideriminin yanı sıra COD' nin önemli azaltımı başarıldı. Degradasyon için Langmuir–Hinshelwood modele dayalı oran denklemi önerildi. Bu çalışma sonucunda; ZnO ile Metilen Blue ve Erosin Y' nin PCD'si sulu çözeltiden bu boyaların gideriminde etkili oldu. Ayrıca renklerin giderimi reaksiyona eş zamanlı olarak çözülmüş organiklerin en azından kısmen oksitlendiğini önerirken COD' yi azalttı. Oksidasyon prosesi hava, su, bir fotokatalizör ve UV radyasyonunu gerektirdi. Genellikle PCD verimi sınırlı değere, başlangıç konsantrasyonunda düşüşe, hava akış hızında artışa, pH'a ve UV ışık yoğunluğuna yol açan katalizördeki artışla artacağı bulundu. İki boyadan Metilen Blue daha hızlı parçalandı. Langmuir-Hinshelwood modelini kullanarak PCD için sahte-birinci derece kinetikleri izleyen oran denklemi ve

oran – sabitleri saptandı. Kinetik model hidroksil radikal saldırısına dayandırıldı. Birkez geri kazanılmış katalizörün verimi yeni katalizörden %58,9' a kadar azaltıldı [46].

Poulios ve Tsachpinis, farklı yarı iletken oksitler P-25 Degussa TiO_2 , UV-100 TiO_2 , ZnO ve TiO_2/WO_3 kullanarak Reaktif Black 5' in PCD' sini incelediler. 4 paralel siyah ışık mavi fluorasan tüpler UV-ışık kaynağı olarak kullanıldı. Renk giderim projesi TiO_2/WO_3 ile en yavaştı ve ZnO ile en hızlıydı. Fotokatalitik pH 6 civarında maksimuma ulaştı. Degradasyon oranı Langmuir-Hinshelwood modeline dayalı sahte birinci derece kinetikleri izledi [59].

Oksijenlendirilmiş – UV – ZnO sisteminde hemen hemen Remazol Brilliant Blue R, Remazol Black B, Reaktif Blue 221 ve Reaktif Blue 221' nin toplam renk giderimi yaklaşık 60 dk'lık reaksiyon zamanında gözlemlendi. 120 dk' ya kadar fotokimyasal arıtım sürerken tüm boyalar için %80' den daha yüksek mineralleşme gözlemlendi. Aynı periyot süresince kalıntı keskin toksisite sadece Remazol Black B için önemli bir şekilde azaltıldı. 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 yapıldı. Birleştirilmiş TiO_2 – ZnO sisteminde sinerjik etki gözlemlendi [60].

Son zamanlarda TiO_2 kullanarak boyaların fotokimyasal degradasyonun birkaç çalışması bildirildi [61, 62, 63, 64, 65, 66]. Bütün durumlarda boyanın toplam degradasyonunu neredeyse uyaracak 60 dk'dan daha uzun reaksiyon zamanları gereklidir. Fakat genellikle reaksiyonların ilerlemesi onun maksimum absorpsiyon dalga boylarında sadece boyanın yok olmasını kontrol ederek takip edilir; bu nedenle bildiğimiz kadarıyla boyanın gerçek mineralizasyonu veya toksisiteki azalmalar hakkında bilgi bildirilmemektedir [60].

Çoğu fotokatalitik çalışma fotokatalizör olarak kristal TiO_2 kullanırken pek çok çalışma diğer metal oksitlerin potansiyelliğini değerlendirmek için

yapıldı. Diğerleri arasında, çinko oksit sulu sistemlerde organik çözeltilerin degradasyonu için umut verici olarak görünmektedir. Bazı durumlarda ZnO TiO₂' den daha etkiliydi [67, 68].

Değişen konsantrasyonlarda sodyum klorit ve ürenin varlığında UV/VIS spektrofotometre ile iki reaktif boyanın absorpsiyon spektrası çalışıldı. Nötr pH' da boya banyosuna eklenen ortak tuzun etkisinin boya türlerinin artan yığınının üretmek olduğunu göstermek için kanıt yapıldı. Karşıt olarak boya özüne üre eklenmesi artan boya yığını ve tek moleküllü türlerin artan miktarının üretimi ile sonuçlanır [69]. Sonuçta; çözelti içinde suda çözülebilir 2 reaktif kırmızı boya üzerinde tuz ve ürenin etkilerini saptama için bir metod olarak UV/VIS spektroskopi kullanıldı. Tuz boya banyosu içinde mevcut türlerinin yığılma derecesini arttırma etkisine sahiptir. Bu hem monomerik hemde daha küçük boyutta boyaların çözülebilir yığın türlerinin maksimumunda azalmayı göstermektedir. Çözelti içinde tek moleküllü türlerin konsantrasyonunu arttırması yüzünden tuza göre üre ters etkiye sahiptir. Bu çözülebilir yığın türlerine göre nispeten monomerik türlerin maksimumundaki artışla kanıtlanmaktadır. Bu teknik reaktif boyaların tuz/üreye hassasiyetini değerlendirmede kullanılabilir ve bu nedenle selülozda etkili uygulamaları için şartları tanımlamaya yardım edebilir [69].

Ticari ZnO tozunun fotokatalitik aktivitesi araştırıldı ve Degussa P-25 TiO₂ ile karşılaştırıldı. Hem ZnO hem de TiO₂ katalizörlerinin performansını değerlendirmek için bir model kirletici olarak Asit Brown 14 ile labaratuvar deneyleri yapıldı. Fotokatalitik deneyler için enerji kaynağı olarak solar ışık kullanıldı. Yüzey alanı, partikül boyutu ve kristallik için bu katalizörler incelendi. Başlangıç boya konsantrasyonun etkisi, kataliz yüklü, aydınlatma zamanı, pH, ZnO ve TiO₂ üzerine Asit Brown'un adsorpsiyonu, ışık yoğunluğu ve farklı ticari katalizörlerle fotokatalitik aktivitesi incelendi. HPLC kullanılarak ve renk giderimi için UV/VIS spektrofotometrede absorbans ölçerek model bileşiğin substrat konsantrasyonundaki değişimi kontrol ederek Asit Brown 14' ün fotokatalitik degradasyonunun ilerlemesi gözlemlendi. Her bir deney için fotodegradasyon oranı saptandı ve solar spektrumun büyük fraksiyonunu ve TiO₂' den daha fazla ışık kuantumun absorpsiyonunu

absorpladığı ileri sürülen ZnO için en yüksek değer gözlemlendi. Toplam organik karbon (TOC) analizi, COD ölçümü ve NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- ve SO_4^{2-} gibi organik iyonların oluşumunun tahmini ile tam mineralleşme doğrulandı [5].

Bu çalışma sonucunda; kompleks diazo boya Asit Brown 14'ün uyarılmış solar ışık deradasyonu hem ZnO hem de TiO_2 katalizörleri ile tamamen parçalandı. Tam mineralleşme karbondioksit, su, nitrat, amonyak, sülfat ve klor teşekkülü ile elde edildi. Sırasıyla, ZnO ve TiO_2 ile 120 ve 300 dk içinde Asit Brown 14 tamamen renksiz ara ürünlere dönüştürüldü. Fakat tam degradasyon ZnO ile 300 dk içinde ve TiO_2 kullanarak 420 dk'da gözlemlendi. Farklı yarı iletken metaryellerin fotokatalitik aktivitesinin karşılaştırması gösterdi ki, enerji kaynağı olarak güneş ışığı kullanarak Asit Brown 14'ün degradasyonunda en aktif fotokatalizör için ana sebep solar spektrumun büyük fraksiyonunu absorbe etmesidir. ZnO ve TiO_2 'nin deneysel sonuçları Asit Brown 14'ün degradasyonunu fotokatalitik oksidasyon oranlarının pH'a bağlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca Asit Brown 14'ün degradasyon oranı liner olarak farklı ışık yoğunluğu ile birlikte farklı zamanın periyotlarında solar ışığın aydınlatmasına bağlıdır [5].

Yapılan başka bir çalışmada ise; reaktif azo-boyası ve tipik boya banyosu kullanarak UV ışığının varlığında ve yokluğunda Fenton ve Fenton gibi indikatörlerle ($\text{FeII}/\text{H}_2\text{O}_2$ ve $\text{FeIII}/\text{H}_2\text{O}_2$), tekstil endüstrisi boya banyosu atıklarının ileri arıtımla arıtılabilirliği araştırıldı. Deneysel koşullar altında $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeII}$ molar oranı 20:1'ken ve sistemin pH' ı 3' e ayarlandığında, 20 dakikalık UV ışıması ile tam renk giderimi ve %79' luk organik karbon ayrışması sağlanabilir. Arıtılmış çözeltideki artmış bulunan çözünmüş katı, boya/yıkama prosesindeki atıkların tekrar kullanılması için uygun membran sisteminin gerekliliğini oluşturur [70].

Başka bir çalışmada; sulu ZnO süspansiyonlarında azo reaktif boyanın fotokatalitik renk gideriminin kinetikleri incelenmiştir. Bu çalışmada; ZnO süspansiyonunda ticari azo reaktif tekstil boyası remazol Red (RR)' nin fotokatalitik renk giderimi suni ışık (UV-C) kullanımı ile kesikli kuartz reaktörde incelendi. Reaksiyon kinetikleri psödo (sahte) – birinci – derece

oran kanunu ile modellendi. Sahte – birinci – derece oran sabiti ile ilgili regresyon analizi $k\alpha[\text{ZnO}]^{0,6}$ olarak ampirik şekilde kataliz yükü ile ilgiliydi. Renk giderim oranı pH 10’ da maksimum değere erişerek artan pH ile artmaktadır. Oran sabiti ters şekilde ampirik olarak $k\alpha[\text{C}_0]^{-1,5}$ bağıntısına göre başlangıç boya konsantrasyonuna bağlıdır. Sonuçta, oran sabiti $k\alpha[\text{I}]^{0,5}$ olarak ışık yoğunluğunun kare köküne orantılı bulunur. Bu nedenle bu ampirik modeller $k\alpha[\text{ZnO}]^{0,6} [\text{C}_0]^{-1,5} [\text{I}]^{0,5}$ olarak birleştirilmektedir [71].

Sulu ZnO süspansiyonları içinde Remazol Red RR’nin fotokatalitik renk giderimi çalışmasında ise; çeşitli yarı iletken toz süspansiyonlar varlığında yapay ışık kaynağı (UV-C) kullanımı ile kesikli kuartz reaktörde ticari bir azo reaktif tekstil boyası Remazol Red RR’nin sulu çözeltisinin fotokatalitik renk giderimi araştırıldı. ZnO ve TiO_2 ’nin çok aktif fotokatalizörler olduğu bulundu; fakat ZnO az bir şekilde daha yüksek verim gösterdi. Prosesin renk giderim performansı üzerine çeşitli proses değişkenlerinin etkileri araştırıldı. Sonuçlar göstermektedir ki, renk giderim verimi ZnO için pH 10’ da maksimum değere erişerek pH’ daki artışla artmaktadır. ZnO için sıfır-nokta şarjı güçlü oksidant $\cdot\text{OH}$ radikallerini tercih ederek adsorplanmış OH^- iyonları ile negatif olarak yüklenen ZnO yüzeyinin yukarısında 9,0’ dır. Ters şekilde verim boya konsantrasyonu ile ilgilidir; artan boya konsantrasyonu kataliz yüzeyinin aktif yerleri üzerinde boya adsorpsiyonunu artırır ve sonuç olarak azalan $\cdot\text{OH}$ teşekkülü oranı ile bu sonuçlar aynı yer üzerinde OH^- adsorpsiyonunu engeller [72].

Bazı kirleticilerin fotokatalitik olarak oksidasyon şartları ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.5’de verilmiştir.

Tablo 3.5. Bazı Bileşiklerin Fotokatalitik Olarak Oksidasyon Şartları ve Sonuçları

Kirletici Madde	Deney Şartları	Gözlem Sonuç
Fenol, Klorofenol, Anthracene, Naftalin	125 W Hg UV lamba, 30 mL/dk Hava Besleme, Kuars cam reaktör, ZnO	Fenol ve Ara ürünlere dönüşür ve UV ışıkla lineer olarak azalır. Klorofenol 200 dk. Işınlama ile tamamen degrade olmuştur. Naftalin 50-60 dk. Işınlama ile tamamen

	katalizin ince film alanı $2 \times 3 \text{ cm}^2$	mineralize olmuştur. ZnO ince film diğer sofistike metodlardan daha etkili olduğu görülmüştür [73].
Benzamide	450 W Hg UV lamba, 3 sıcaklık 20 ± 1 pyrex cam reaktör, resirkülasyon ($8 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$) Çözelti hacmi 1300 mL	Benzamide degradasyonu için kaplanmış iyi bir fotokatalitik etkiye sahiptir. Bu yöntemde aynı kataliz birkaç kez tekrar kullanılabilir. İki reaktör farklı geometri, hacim, akı, ışık kaynağı gibi nedenlerle karşılaştırılmaz [74].
Azo dye	Güneş ışığı, borosilikat fotoreaktör, 25°C - 30°C	Acid Brown 19 tekstil boyası tamamen degrade edildi. Mineralizasyonda CO_2 , su, nitrat, amonyak, sülfat, klor olmuştur. Konsantrasyon arttıkça her iki kataliz içinde hız sabiti düşmüştür. Acid Brown 19'un ZnO ile renk giderimi 120 dk TiO_2 ile renk giderimi 300 dk. ZnO ile degradasyon 360 dk. TiO_2 ile degradasyon 420 dk da gerçekleşmiştir. Işık şiddeti arttıkça degradasyon hızı artar. Yarı iletkenlerin degradasyon hızları . ZnO $> \text{TiO}_2 > \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO}_2 > \text{CdS} > \text{WO}_3 > \text{SnO}_2$ olarak görülmüştür [5].
Imidacloprid (insektisit)	3 tip güneş fotoreaktör pyrex cam silindir, reaktörün birtanesinde karıştırıcı olarak ultrasonik banyo kullanılmıştır.	Her reaktörde %50 TOC giderimi sağlandı. Diğer başka çalışmalarda aynı katalizin sabit film olarak kullanılması süspansiyon olarak kullanılmasından daha az verimlidir. Ultrasonik banyoda kullanılan reaktör daha yüksek giderim hızına sahiptir. Partikül boyutunun 2,2 kat %30 azaltılmasıyla 550 nm'den 250 nm'ye azalmasıyla fotokatalitik verim artmıştır. Ancak arıtım sonrası daha küçük partiküllerin ayrımı ek problem oluşturmaktadır [75].
Pestisitler Herbisit (2,4 dichlorophe noxy asetikasit) İnsektisit (tetraklorovi nphos, fenitrothion, pirimiphosm ethyl, fenamiphos)	125 W Hg UV lamba, Silindirik pyrex reaktör, hava besleme, ışık süzgeci olarak su ceket (sıcaklık ve IR)	Herbisit ve insektisitlerin kolay bir şekilde tamamen yok edildiği görülmüştür. Kolay ve uygun bir yöntemdir [76].

4. MATERİYAL ve METOD

4.1. Deneysel Çalışma

Bu çalışmada, organofosfatlı bir pestisit olan ve kent/orman ilaçlamalarının yanı sıra, tarımda ürünlerin korunmasında kullanılan geniş spektrumlu ve temas etkiye sahip insektisit (böcek öldürücü) ve akarisit (örümcek öldürücü) olan monocrotophos (Dimethyl (E)-1-methyl-2-(methyl-carbamoyl) vinyl phosphate) (IUPAC)' un sulu çözeltiden fotokatalitik oksidasyon prosesiyle 2 katalizör (ZnO (fluka), ZnO (sigma), TiO₂ (P-25), TiO₂ (tronox-AK1)) varlığında bozunumu araştırılmıştır.

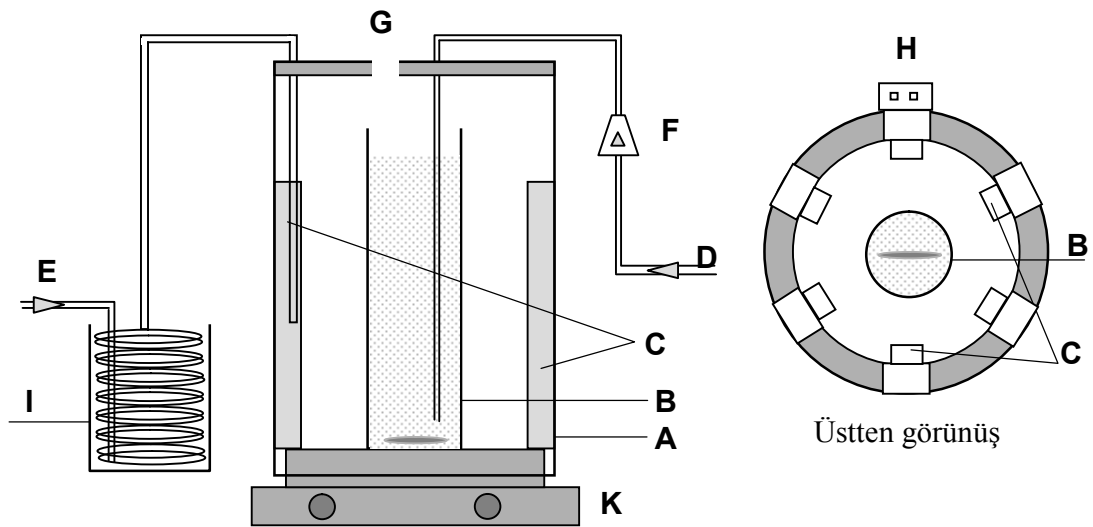
Öncelikle fotokatalitik oksidasyon prosesinde sulu pestisit çözeltisinin optimum katalizör tipini ve katalizör üzerindeki dalga boyunun etkisini saptamak amacıyla farklı dalga boylarında ışınım yapan lambalar (UVA-white, UVA-blue ve UVC) ve değişik yarı iletken fotokatalizör kullanılarak katalizör ve ışık tipinin bozunma verimine etkisi tayin edilmiştir. Daha sonra diğer optimum şartların saptanması için katalizör konsantrasyonu, başlangıç pestisit konsantrasyonu, pH ve ışık şiddetinin etkisi belirlenmiştir. Optimum şartlar belirlendikten sonra prosesin değerlendirme ve kinetik modelleme çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca TOC analizi ile prosesin mineralizasyon verim çalışması gerçekleştirilmiştir.

4.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde fotoreaktör, yarı iletken fotokatalizörler, sulu monocrotophos çözeltisi, gerekli olan kimyasal maddeler ve analitik ölçüm cihazları kullanılmıştır.

4.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzeneği

Deneysel aşamalarda kullandığımız 500 mL lik kapasiteye sahip kesikli fotoreaktör düzeneği Şekil 4.1' de gösterilmektedir. 33 cm yüksekliğinde ve 4.6 cm iç çapında hazırlanan kuvars, kesikli reaktör olarak kullanıldı. Deney süresince çözeltiye 150 mL/dk. akış hızıyla bir regülatör vasıtasıyla hava verildi. Katalizör partiküllerinin çözeltide daha homojen dağılması için sistem bir manyetik karıştırıcı yardımı ile 700 rpm hızıyla karıştırılmıştır. Fotokatalitik oksidasyon prosesinde kullanılan UV lamba sistemi pleksi yapılmış silindir şeklinde olup yüksekliği 33,5 cm ve iç çapı 14.3 cm'dir. İç yüzeyi alüminyum folyo ile kaplanmış olup, eşit aralıklarla heksagonal olarak maksimum 6 UV lambası konulmasına ve lamba tipinin değiştirilmesine olanak tanımaktadır.



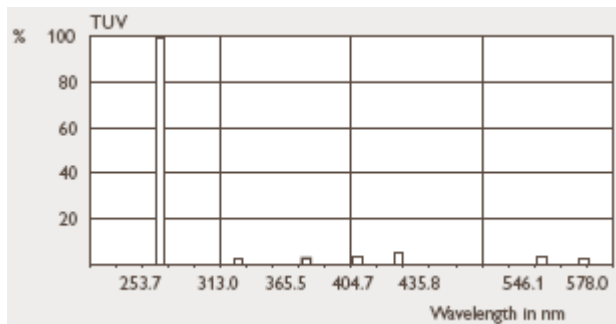
- | | |
|----------------------------------|--|
| A: Lamba düzeneği | F: Debimetre |
| B: Kuvars kesikli reaktör | G: Numune alma noktası |
| C: UVA veya UVC Lambalar | H: Açma/kapama anahtarı (Lambalar için) |
| D ve E: Hava girişi | I: Soğutma kabı |
| K: Manyetik karıştırıcı | |

Şekil 4.1. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi

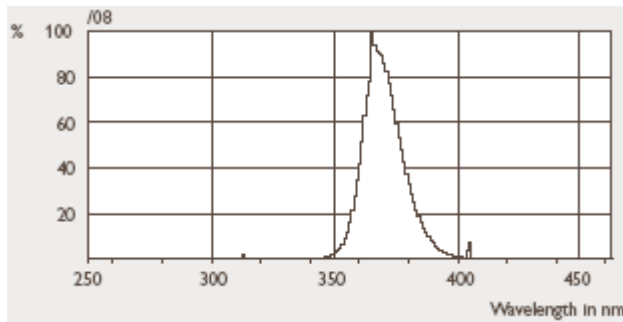
Fotokatalitik deneylerde reaktördeki işlem süresince zamana bağlı olarak lambalardan ortaya çıkacak sıcaklık artışını önlemek amacıyla buz banyosu konmuştur ve bu buz banyosu vasıtasıyla reaktörle lambalar arasına soğuk hava sağlanarak çözelti sıcaklığı $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 'de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

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

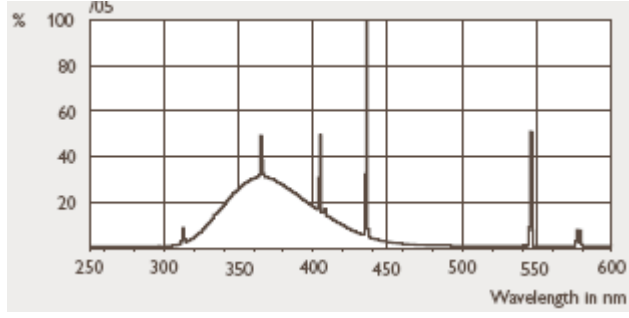
UV lambaların üreticisi (Philips) nin öngördüğü spektral dağılımları [77] her bir lamba için (UVC, UVA-B, UVA-W) Şekil 4.2 de verilmiştir.



(A) UVC



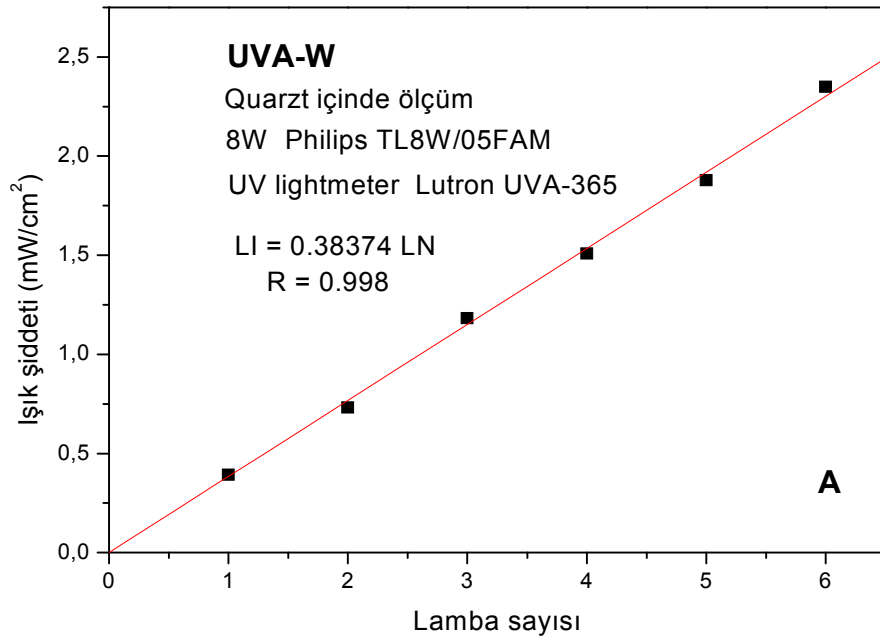
(B) UVA-B

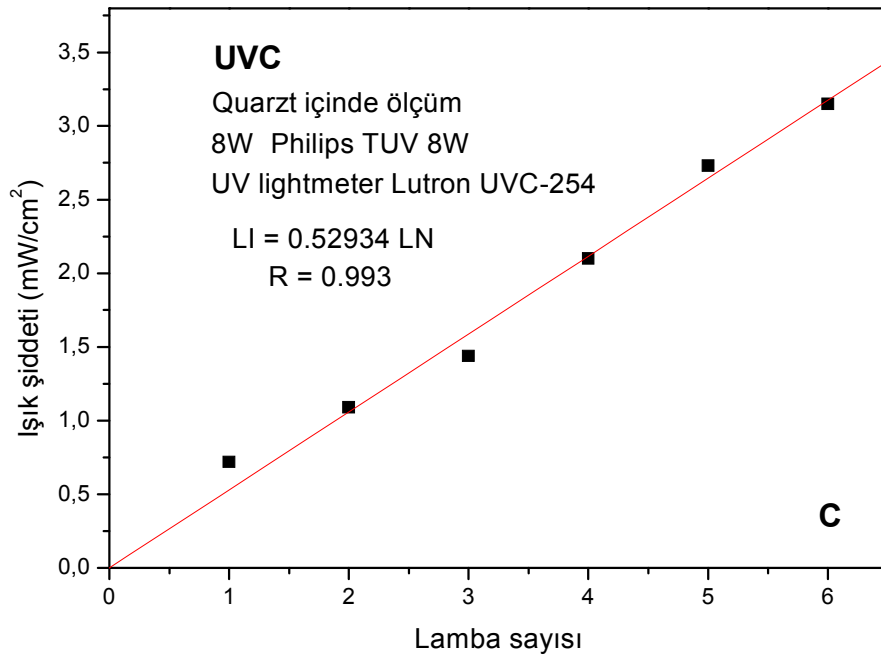
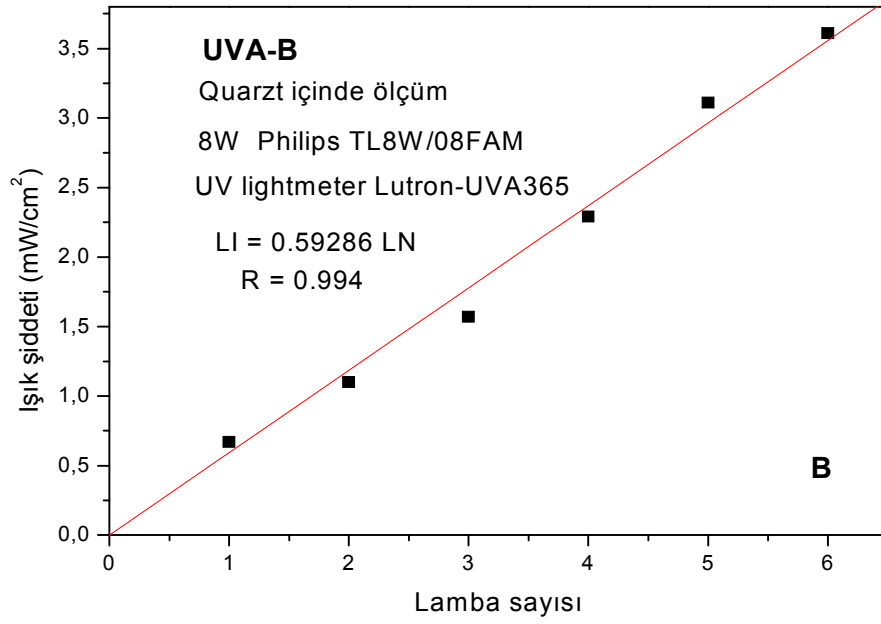


(C) UVA-W

Şekil 4.2. (A) UVC, (B) UVA-B, (C) UVA-W Dalga Boyu Dağılım Spektrumları

Kuarts reaktöre giren ışık şiddeti iki farklı tip UV light meter ile ölçülmüştür: LT Lutron UVA-254 ve LT Lutron UVA-365. Ölçüm için lambalar sırasıyla yakılmış ve her bir lamba sayısı için; sensör lambalara yöneltilerek ve alınan ölçümlerin ortalaması alınarak bir değer bulunmuş ve bu değerler lamba sayısı-ışık şiddeti arasında bir kalibrasyon grafiği için kullanılmıştır. Grafikler Şekil 4.3. A,B,C de gösterilmektedir.





Şekil 4.3. (A)-(B)-(C) UVA-W, UVA-B ve UVC Lambaların UV Light meter İle Ölçülen Işık Şiddetlerine Göre Lamba Sayısı-Işık Şiddeti Kalibrasyon Grafikleri

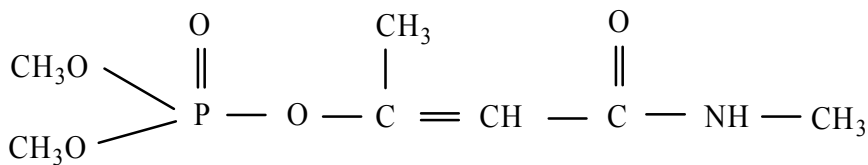
Her iki proseste sıcaklık ve pH ölçümleri pH metre vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik deneylerde 500 mL pestisit çözeltisi kullanılmıştır.

4.2.2. Yarı İletken Fotokatalizörler

Deneysel aşamalarda fotokatalizör olarak iki ayrı tip titanyum dioksit; ortalama tanecik boyutu 21 nm ve yüzey alanı BET $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ özelliklere sahip Degussa TiO_2 P-25 [78]; ortalama tane boyutu 20 nm ve yüzey alanı BET $90 \text{ m}^2/\text{g}$ özellikte Tronox TiO_2 AK1 [79]; tane boyutu $< 3.5 \mu\text{m}$ ve yüzey alanı BET $5,5 \text{ m}^2/\text{g}$ özelliğinde Fluka ZnO [80] ve tane boyutu $< 1 \mu\text{m}$ ve yüzey alanı BET $9 \text{ m}^2/\text{g}$ olan Sigma ZnO [81] firmalarından alındığı gibi kullanılmıştır.

4.2.3 Monocrotophos

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde kullanılan monocrotophosun kimyasal yapıları, özellikleri ve ağırlıkları aşağıda verilen Şekil 4.4'de sunulmaktadır. Ayrıca bölüm 2.5 de detaylı olarak verilmiştir. Monochrotophos organik fosforlu bir pestisittir. Fotokatalitik oksidasyon prosesinde kullanılan teknik monocrotophos Gold Chemical tarafından min %75 saflıkta üretilmektedir ve bu firmanın Türkiye'deki dağıtıcı firmasından temin edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar esnasında, hazırlanan monocrotophos çözeltileri için safsızlıklar da hesaba katılmıştır.



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

Molekül Ağırlığı: 223.2 g/mol

Şekil 4.4. Monochrotophos'un Formülü ve Yapısal Özellikleri

4.2.4. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Deneyler sırasında optimum şartları belirlemek amacıyla sistemin gerekli pH ayarı için 0.1 M veya 0.01 M H_2SO_4 ve 0.1 M veya 0.01 M NaOH kimyasal maddeleri kullanılmıştır.

HPLC de kalibrasyon grafiğini belirlemek üzere yapılan analizlerde Dr. Ehrenstorfer GmbH marka %97 saflıkta monocrotophos analitik standardı kullanılmıştır.

HPLC’de mobil faz için asetonitril (CH_3CN)ve saf su kullanılmıştır.

4.2.5. Kullanılan Diğer Ekipmanlar

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

HPLC analizlerinde kullanılan cihazlar :

- HPLC (Varian Prostar 210)
 - *Autosampler (Prostar 410 Variable Volume)
 - *Dedector (Prostar 325 LC UV/VIS Dual Wavelength)
 - * Column oven (Model 510)
- Saf Su Cihazı (UHQ purelab elga)
- Hassas Terazı (Mettler)

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde kullanılan cihazlar :

- Hassas Terazı (Ohaus)
- pH Metre (WTW Multiline P4)
- Santrifüj (Hettich EBA-20)
- TOC Ölçüm Cihazı (HachLange–IL 550)
- Manyetik Karıştırıcı (IKA-RCT)
- UV ışık ölçer (LT Lutron UV lightmeter UVA-365 ve UVC-254)

4.3. Deneysel Metot

Çalışmada gerçekleştirilen deneysel aşamalarda fotokatalitik oksidasyon prosesinde kullanılmak üzere 500 mg/L konsantrasyonunda 1 L'lik stok pestisit çözeltileri hazırlanmış ve buzdolabında saklanmıştır. Çalışmanın çeşitli aşamalarında farklı konsantrasyonlarda kullanılacak pestisit çözeltileri saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

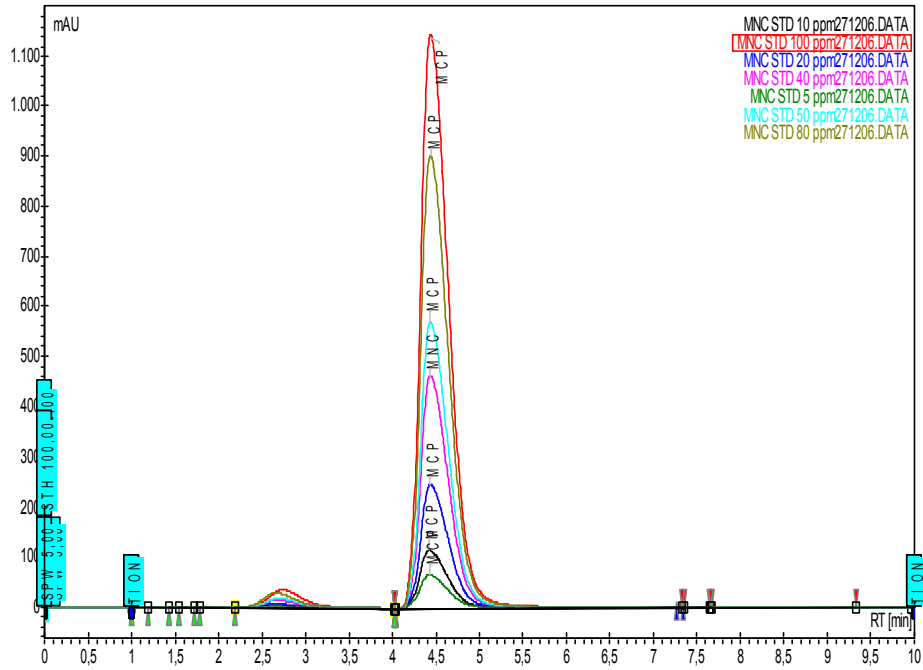
Fotokatalitik oksidasyon deneylerinde Şekil 4.1'de gösterilen sistem kullanılarak belirlenen konsantrasyonda 500mL pestisit çözeltisi kuvars reaktöre konulmuştur. Daha sonra optimum olarak belirlenen miktarda katalizör katıldıktan sonra katalizör yüzeyi ile sıvı faz arasında fiziksel adsorpsiyon dengesinin oluşması için süspansiyon karanlıkta 10 dk karıştırılmış ve hemen 5 mL'lik ilk numune alınmasıyla lambalar açılarak reaksiyon başlatılmıştır. 90 dk'lık deney süresince her 15 dk' da alınan 5 mL'lik numunelerdeki süspansiyonlardan katalizörü ayırmak için numuneler 5000 rpm' de 10 dk santrifüjlenmiştir. Katalizörden ayrılan sıvı faz HPLC analiz viallerine aktarılmıştır.

Fotokatalitik oksidasyon ile yapılan deneylerde alınan numunelerin pH ve sıcaklık ölçümleri pH metre vasıtasıyla anında ölçülmüştür.

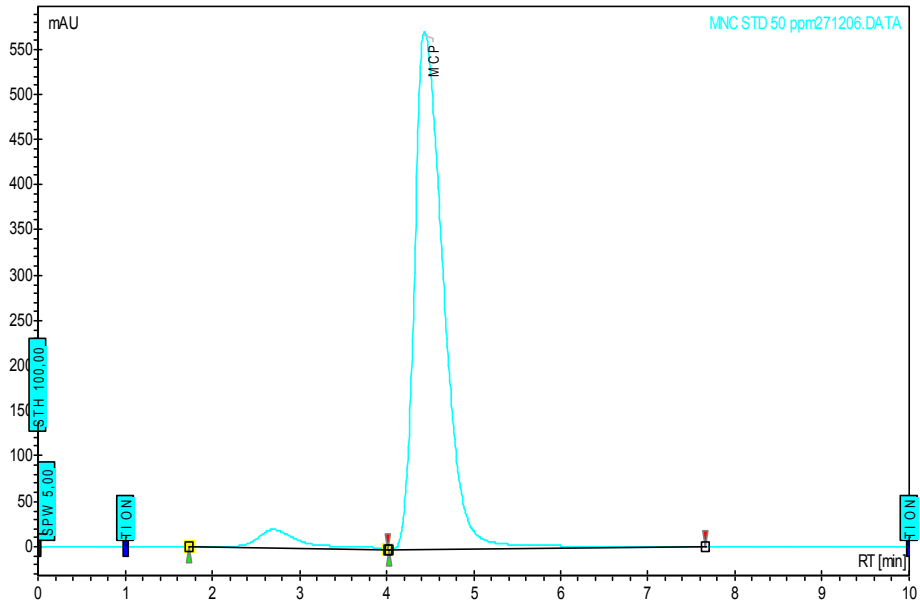
Daha sonraki aşamada ise, fotokatalitik oksidasyondan oluşan pestisit çözelti numunelerinin HPLC de analizi yapılarak konsantrasyonları tespit edilmiştir.

4.4. Analiz Metodu

Deneylerde alınan numunelerdeki pestisit konsantrasyonlarının saptanması amacıyla; Dr. Ehrenstorfer GmbH marka %97 saflıkta monocrotophos analitik standardından 0-100 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda standartlar hazırlanmıştır. Monocrotophos standardının HPLC kromatogramları Şekil 4.5'de gösterilmektedir.



(A)



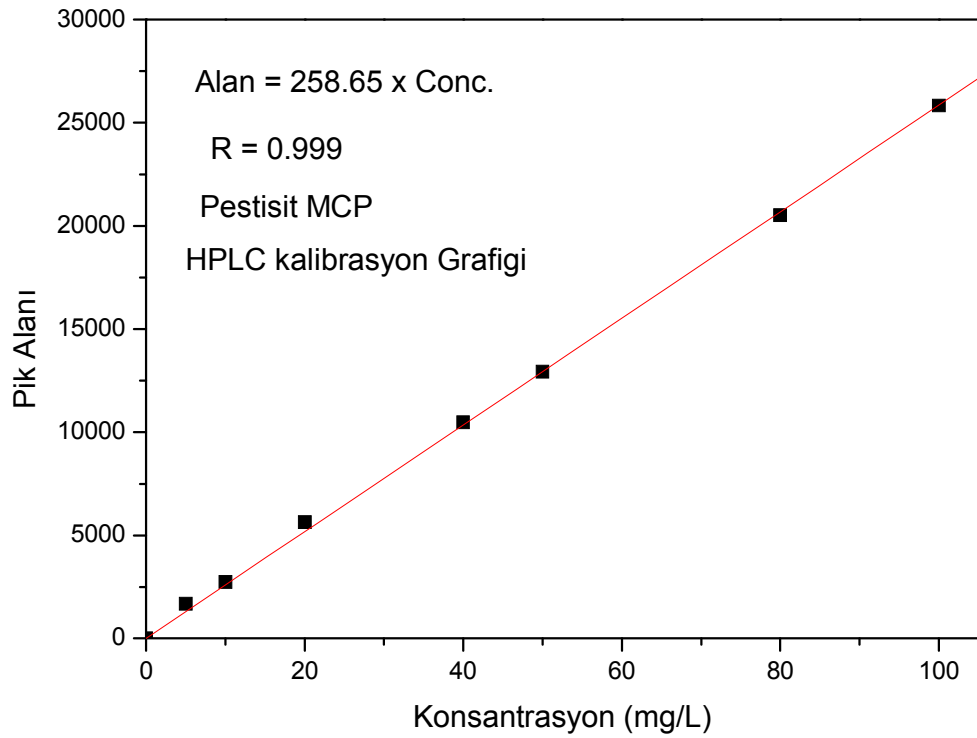
(B)

Şekil 4.5. Monocrotophos Standardının (A) Farklı Konsantrasyonlardaki - (B) 50 mg/L Konsantrasyonundaki HPLC Kromotogramı

HPLC'deki Monocrotophos analizlerinde kolon olarak Microsorb MV 100-5 C18 150x4 kullanılmıştır. Mobil faz (Hareketli faz) olarak acetonitril:su

çözeltisi 30:70 oranında hazırlanmıştır. Mobil fazda kullanılan su iki kez distile edilerek hazırlanmıştır. Mobil faz akış hızı 0.5 mL/dk. , dedektör dalga boyu 230 nm'dir [82]. Numune enjeksiyon miktarı 50 µL' dir.

HPLC de karşılık gelen alanlar tespit edilerek konsantrasyon-alan arasında kalibrasyon grafiği çizilmiş olup, bu grafik Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Bu grafikler yardımıyla, pestisit HPLC'de verdiği alan ile konsantrasyon (mg/L) hesaplamaları yapılmıştır.



Şekil 4.6. Monocrotophos İçin HPLC de Belirlenen Pik Alanı – Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği

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

$$\text{MCPGV} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (5.1)$$

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

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

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

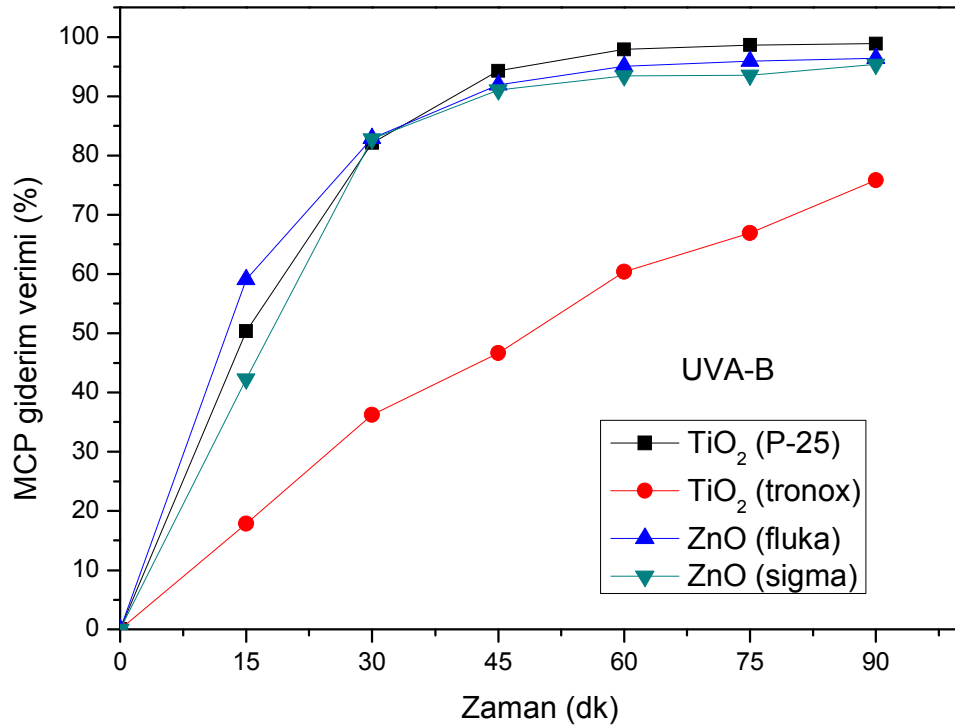
Monocrotophos sulu çözeltisinin fotokatalitik oksidasyonla giderim veriminin araştırıldığı fotokatalitik oksidasyon prosesinde, farklı UV lambalarla (UVA-W, UVA-B ve UVC), katalizör tipi, katalizör konsantrasyonu, başlangıç pestisit konsantrasyonu, pH, ışık şiddeti parametrelerinin pestisit giderim verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu parametreler incelenerek elde edilen sonuçlar doğrultusunda prosesin kinetik sabitleri belirlenmiştir. Ayrıca TOC analizi ile pestisit çözeltisinin optimum konsantrasyonunda prosesin mineralizasyonu araştırılmıştır.

5.1. Fotokatalitik Oksidasyona Etki Eden Parametreler

5.1.1. Katalizör Tipi Seçimi

Bu fotokatalitik oksidasyon prosesi çalışmasında ilk olarak, TiO_2 ve ZnO olmak üzere iki ayrı tip yarı iletken fotokatalizör seçilmiştir. TiO_2 katalizörü için P-25 ve Tronox; ZnO katalizörü için ise Fluka ve Sigma olmak üzere ikişer ayrı ticari tip katalizör ile çalışılmıştır. Bu dört ayrı yarı iletken katalizörün, 50 mg/L pestisit konsantrasyonu ve 1.5 g/L katalizör konsantrasyonu ile UVA-B lamba tipinde göstereceği fotokatalitik MCP giderim verimleri incelenmiştir. Şekil 5.1’ de verilen grafikte, dört ayrı katalizörün UVA-B lamba tipine göre zamana karşı MCP giderim verimi üzerine etkileri gösterilmektedir.

Bu şekilden görüldüğü üzere TiO_2 tronox katalizörünün UVA-B lamba tipinde MCP giderim veriminin diğerlerine kıyasla düşük olduğu görülmektedir. TiO_2 P-25, ZnO fluka ve ZnO sigma katalizörlerinin ise UVA-B lamba tipinde zamana bağlı MCP giderim verimleri ise birbirine yakındır. Bu sonuçlar ışığında, bundan sonraki çalışmalarımızda kullanmak üzere yarı iletken fotokatalizör olarak TiO_2 P-25 ve ZnO fluka katalizörleri belirlenmiştir.



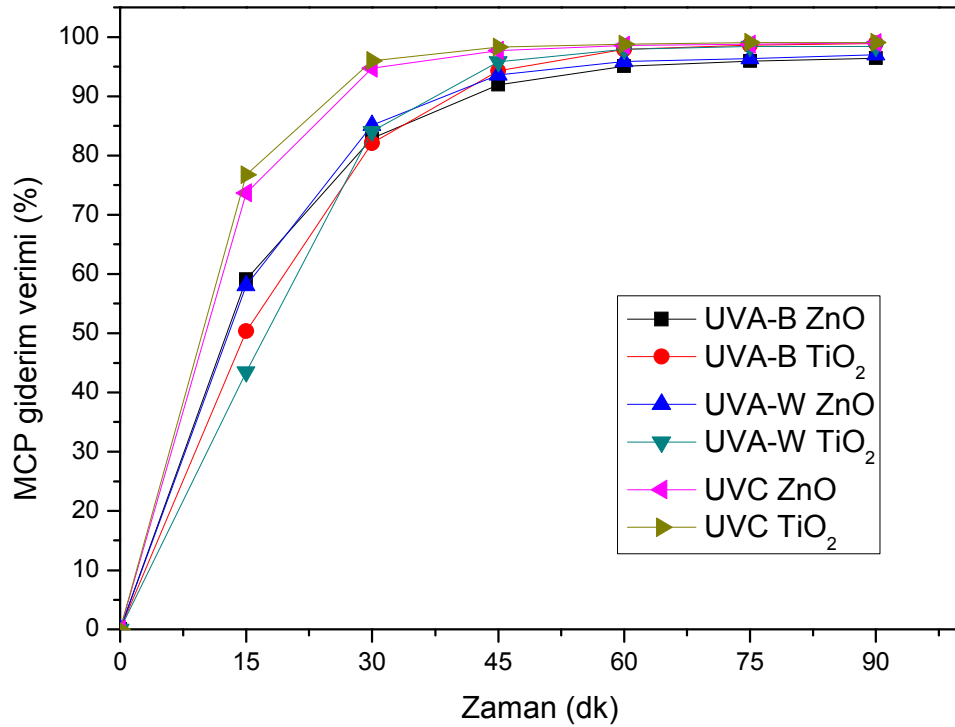
Şekil 5.1. UVA-B’de Katalizör Tipi Tayini

(500 mL, 50 mg/L MCP, 1.5 g/L katalizör konsantrasyonu, pH 5.7)

5.1.2. Lamba Tipi Seçimi

Lamba tipi seçimi için, 50 mg/L konsantrasyonundaki MCP sulu çözeltisi için bir önceki çalışmada yarı iletken fotokatalizör olarak belirlediğimiz TiO₂ P-25 ve ZnO fluka katalizörlerini 1.5 g/L kataliz konsantrasyonunda kullanarak, UVA-W, UVA-B ve UVC lamba tiplerine göre zamana karşı MCP giderim verimi çalışması yapılmıştır.

Şekil 5.2’ de verilen grafikte, iki ayrı katalizörün (TiO₂ P-25 ve ZnO fluka katalizörleri) UVA-W, UVA-B ve UVC lamba tiplerine göre zamana karşı MCP giderim verimi üzerine etkileri gösterilmektedir.

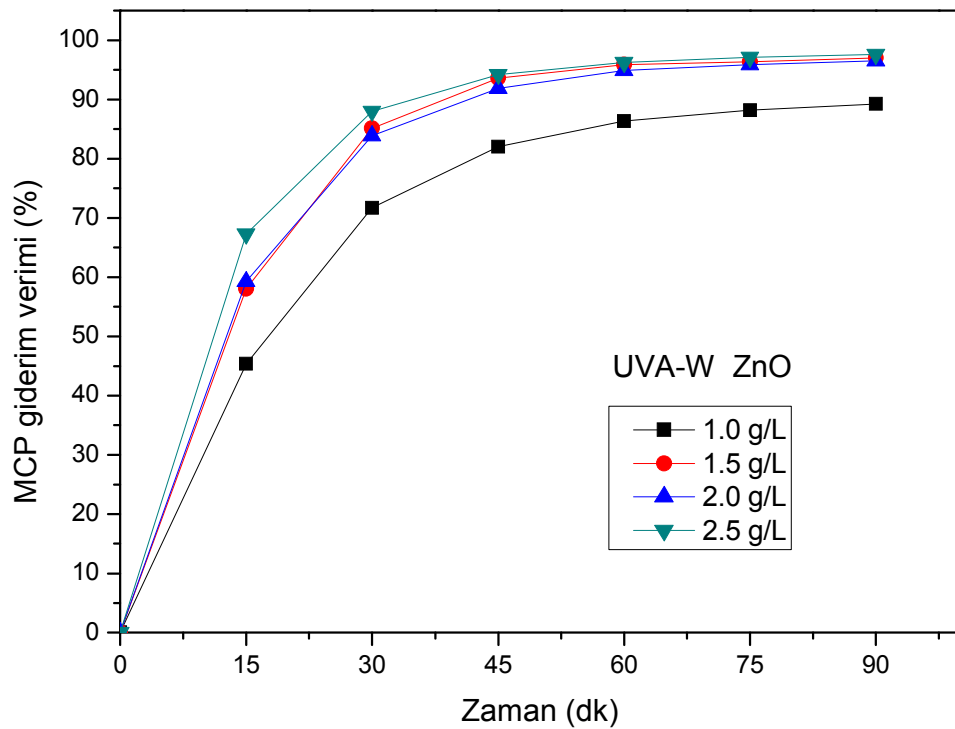


Şekil 5.2 Farklı Lamba Tipinde Katalizör Tipinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi
(500 mL, 50 mg/L MCP, 1.5 g/Lkatalizör konsantrasyonu, pH 5.7)

Bu şekilden görüldüğü üzere UVC lamba tipinde hem ZnO katalizörü, hem de TiO₂ katalizörü için MCP giderim veriminin en yüksek olduğu tespit edilmiştir. Fakat UVA dalga boylarında ki verimler de UVC deki verimlere yaklaşık çıkmıştır hatta 45. dk dan sonra benzeri verimler elde edilmiştir. Dolayısıyla bundan sonra yapılacak denemeler için doğal (güneş) ışık ortamına yakın UVA lambalardan spektrum dağılımı daha uygun olan (bölüm 4.2.1) UVA-W tipi lamba seçilmiştir. ZnO' nun yapılan birçok çalışmada TiO₂' ye alternatif olarak gösterilmesi ve TiO₂' ye göre daha ekonomik olması, UVA-W gibi doğal ışık ortamına daha yakın dalga boyunda daha iyi verim vermesi ve literatür incelendiğinde TiO₂' ye göre daha az çalışma yapılması nedeniyle diğer tüm deneylerde optimum katalizör olarak ZnO fluka seçilmiştir.

5.1.3. Katalizör Konsantrasyonu

50 mg/L pestisit konsantrasyonunda 1.0 g/L–2.5 g/L'ye kadar değişen miktarlarda ZnO konsantrasyonunda fotokatalitik oksidasyonun etkisini incelemek amacıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.3'de 1.0 g/L, 1.5 g/L, 2.0 g/L, 2.5 g/L katalizör (ZnO fluka) konsantrasyonlarında, UVA-W lamba tipinde zamana karşı MCP giderim verimi üzerine etkileri gösterilmektedir.

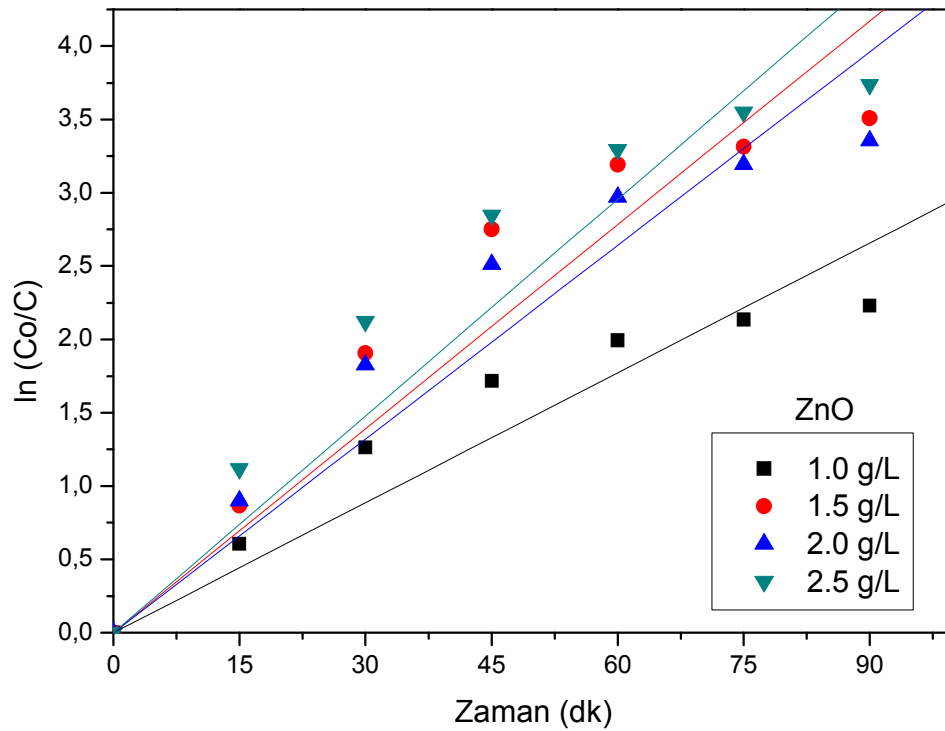


Şekil 5.3. Kataliz Miktarının Zamanla Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi (500 mL, 50 mg/L MCP, pH 5.7)

Bu grafikte 1.0 g/L ile 1.5 g/L kataliz konsantrasyonları arasındaki giderim verimi karşılaştırıldığında verim artışı açıkça görülürken 1.5 g/L konsantrasyonundan daha fazla ZnO kataliz yüklemesi yapıldığında giderim veriminin çok fazla etkilenmediği görülmektedir. Ekonomik nedenler de göz önüne alındığında harcanan kataliz miktarının 1.5 g/L olarak optimum sayılabileceği görülmektedir. Bu nedenle optimum kataliz konsantrasyonu 1.5 g/L olarak belirlenmiştir.

Artan ZnO miktarı ile doğru orantılı olarak sistem için gerekli aktif merkezlerin sayısı artmakta dolayısıyla kataliz yüzeyi üzerinde ışık absorpsiyonu ve $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşması ve bunun sonucunda sistemde gerçekleşen reaksiyonlar da hızlanmaktadır. Fakat katalizör miktarının daha fazla artışı sisteme gelen UV ışığının sisteme girmesini güçleştirmekte ve katalizör taneciklerinin giderek kümeleşmesiyle sıvı/katı temas yüzeyi küçülerek oksidasyon hızı azalmaktadır.

Farklı katalizör konsantrasyonları ile yalancı 1. derece hız modelinin deney verileriyle karşılaştırılması Şekil 5.4' de gösterilmektedir.



Şekil 5.4. Farklı Katalizör Yüklerinde Yalancı 1. Derece Hız Doğruları

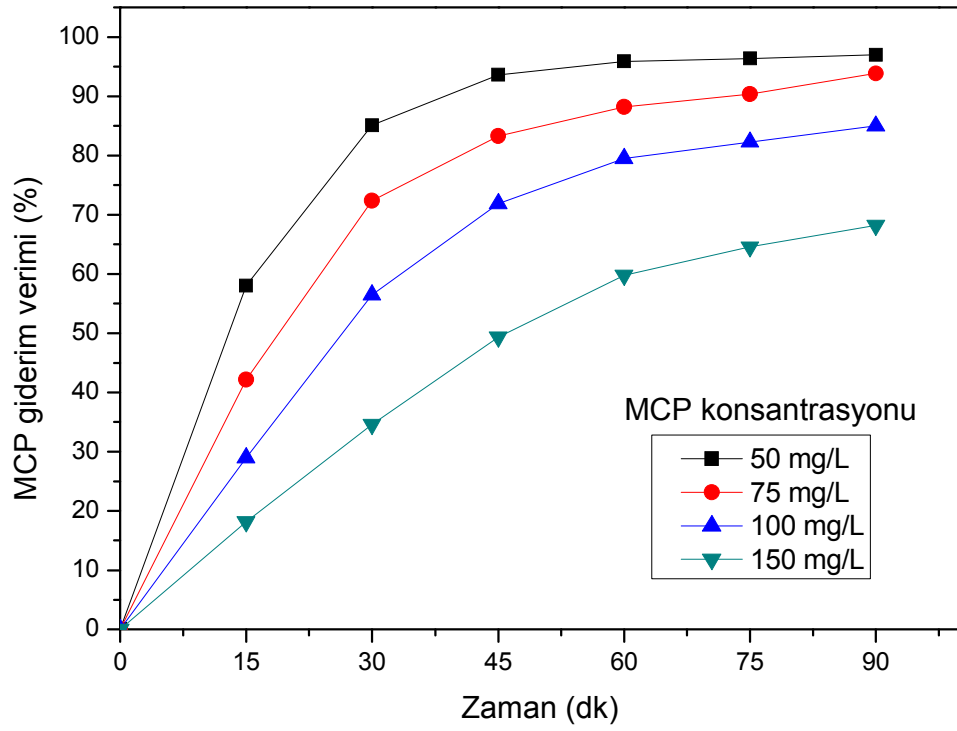
Şekilden de görüldüğü üzere yalancı 1. derece hız eğrileriyle doğrusal tam bir uyum göstermemektedir.

5.1.4. Başlangıç Monocrotophos Konsantrasyonu

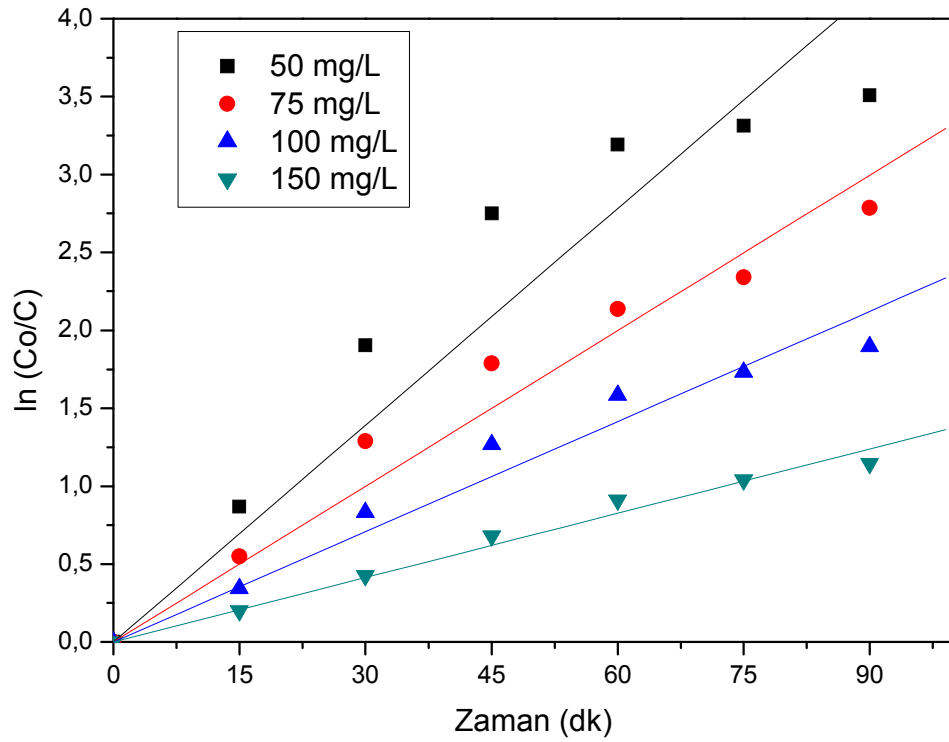
Bu çalışmada optimum olarak tayin edilmiş 1.5 g/L ZnO fotokatalizör yükünde ve UVA-W lamba tipi ile 50–150 mg/L aralığında değişik MCP konsantrasyonlarında deneyler yapılarak başlangıç pestisit konsantrasyonun fotokatalitik giderim verimine etkisi incelenmiştir. Şekil 5.5’ de görüldüğü üzere ters orantılı olarak pestisit konsantrasyonu arttıkça pestisit çözeltisinin giderim verimi azalmaktadır. Bu doğrultuda artan pestisit konsantrasyonu kataliz yüzeyi üzerine adsorpsiyon kapasitesini arttırmakta ve bu yüzden kataliz yüzeyinde oluşan OH^- adsorpsiyonunu engelleyerek fotokatalitik aktivasyonu azaltmaktadır. Bu şekilde OH^- oluşumundaki azalış MCP giderim veriminde düşüşe yol açmaktadır.

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

Şekil.5.6.’ dan da görüldüğü gibi pestisit konsantrasyonu arttıkça hız doğruları yalancı birinci derece hız denkleminde uyum sağlamaktadır.



Şekil 5.5. Farklı Başlangıç Pestisit Konsantrasyonunun Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi
(500 mL, 1.5 g/Lkatalizör konsantrasyonu, pH 5.7)



Şekil 5.6. Değişik Pestisit Konsantrasyonlarının Yalancı 1. Derece Hız Doğruları

Şekilden de görüldüğü üzere 50 mg/L MCP konsantrasyonunda kinetik hız eğrileri doğrusal bir uyum göstermemesine rağmen MCP konsantrasyonu arttıkça kinetik hız eğrilerine doğrusal uyum artmaktadır.

Ancak heterojen fotokataliz proseslerde Langmuir-Hinshelwood kinetik modeli yaygın olarak kullanılmasından dolayı pestisit konsantrasyonu ile adsorpsiyon katsayısı ve kinetik hız sabiti arasındaki ilişkiyi ortaya koymak açısından aşağıda verilen denklem uygulanmıştır.

$$r = \frac{-dC}{dt} = \frac{k_1 k_2 C}{1 + k_1 C} \quad (5.1)$$

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

Tablo 5.1’de değişik başlangıç konsantrasyonlarında belirlenen k_1 ve k_2 katsayısı sunulmaktadır.

Tablo 5.1. Değişik Başlangıç Konsantrasyonlarında Tespit Edilen k_1 ve k_2 Katsayıları

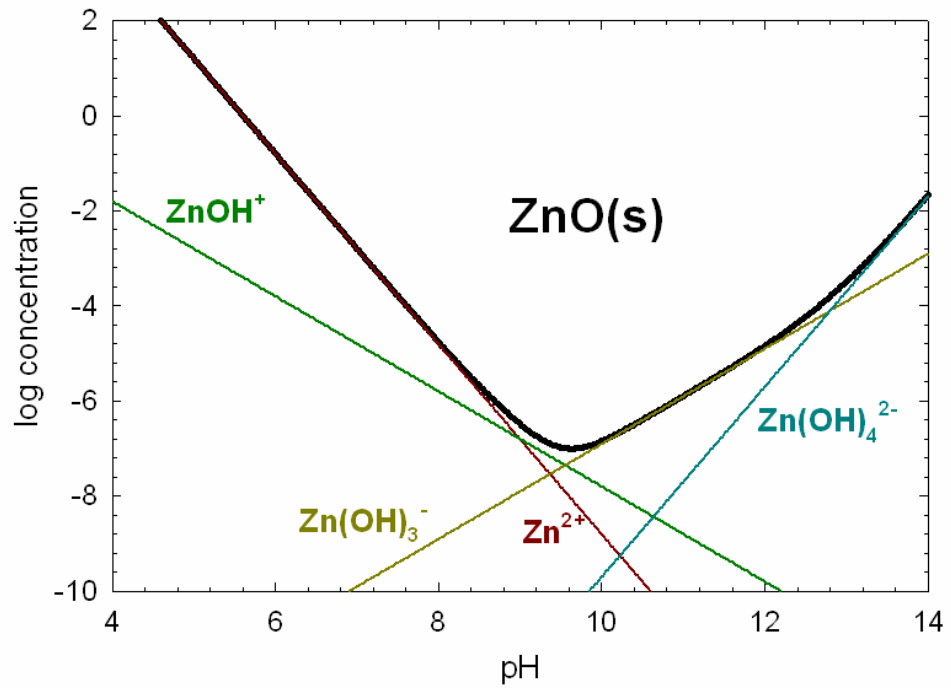
Başlangıç Pestisit Konsantrasyonu	Adsorpsiyon katsayısı k_1 (Lmg^{-1})	k_2 kinetik hız sabiti ($\text{mgL}^{-1}\text{dk}^{-1}$)	R^2
50 mg/L	0,00003	1482,34	0,901
75 mg/L	0,00007	506	0,955
100 mg/L	0,00007	320,65	0,960
150 mg/L	0,00008	172,73	0,983

Bu tablodan görüldüğü üzere k_1 adsorpsiyon katsayısı tüm başlangıç konsantrasyonlarında birbirine yakın değerlerdedir. k_2 kinetik hız sabiti 50 mg/L konsantrasyonunda daha yüksektir.

5.1.5. Ortamın pH değişimi

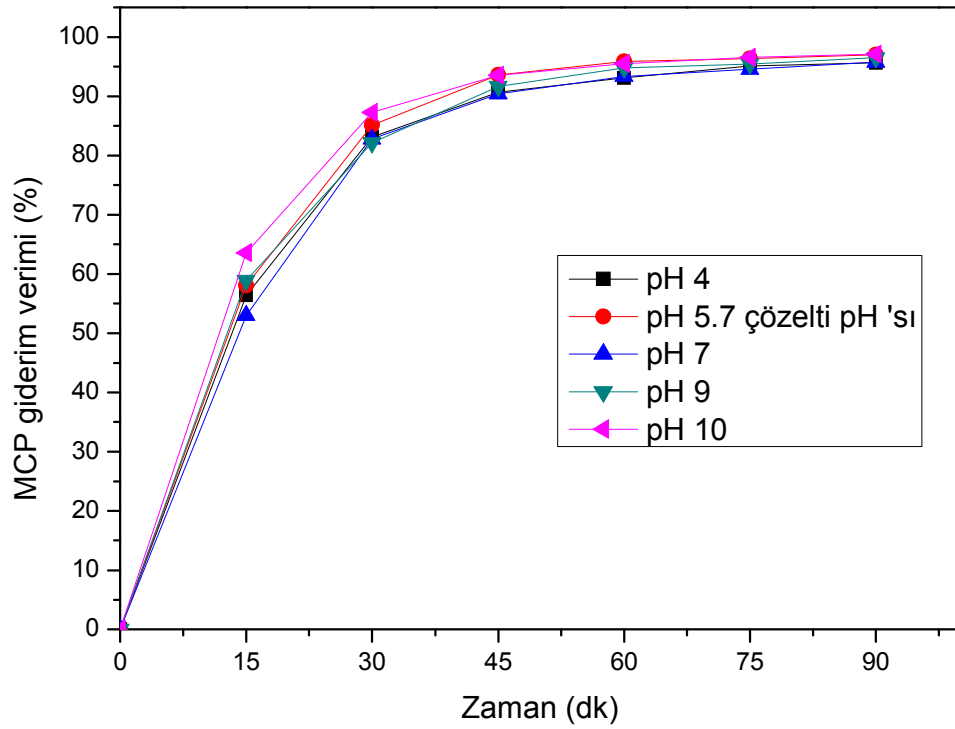
Ortamın pH’ının fotokatalitik oksidasyona etkisini saptamak amacıyla optimum 1.5 g/L ZnO/UVA-W ve sabit 50 mg/L pestisit konsantrasyonunda deneyler yapılmıştır. Aydınlatma yapılmadan ve katalizör eklenmeden önce pH, istenen pH’a ayarlanarak deneylere başlanmıştır. Literatürde belirtildiği üzere [71, 72] ZnO’nun pH=5’ in altında çözünürlük etkisinin artması nedeniyle bu pH’dan başlanarak daha yüksek değerlerde giderim çalışması yapılmıştır.

ZnO gibi metal oksit yüzeylerindeki asit–baz dengesi fotokatalitik reaksiyonlar üzerinde etkili olmaktadır. ZnO için sıfır nokta şarjı 9.0' dır ve bu değer üzerinde ZnO yüzeyi adsorplanan OH^- iyonlarının yüzeydeki miktarının artması $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşum miktarını artırmaktadır. $\cdot\text{OH}$ radikalleri ise fotokatalitik oksidasyonda rol alan en temel türlerden bir tanesidir [71]. Şekil 5.7' de ZnO çözünürlüğünün pH' ya göre değişimi görülmektedir.



Şekil 5.7. pH'ın Bir Fonksiyonu Olarak ZnO ile Dengedeki Çözünmüş Zn Türlerinin Konsantrasyonları [83]

Deney sonuçlarının sunulduğu Şekil 5.8' de görüldüğü üzere, çalıştığımız şartlarda, pH' nın ZnO katalizör varlığında fotokatalitik oksidasyonla pestisit giderimi veriminde ciddi bir etkisi yoktur.



Şekil 5.8. Ortam pH'sının Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi
(500 mL, 50 mg/L MCP, 1.5 g/Lkatalizör konsantrasyonu)

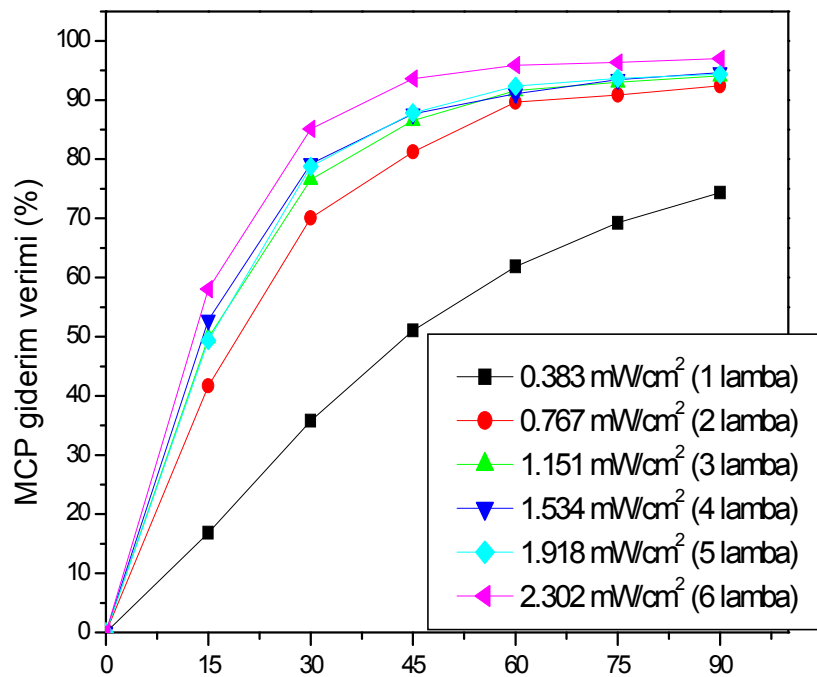
5.1.6. Işık Şiddeti

Pestisit fotokatalitik oksidasyonla degradasyona uğratılmasında yarı iletken fotokatalizörün etkisinin yanı sıra ışık ve ışığın şiddeti önemli faktörlerden biridir. Proses için yarı iletken fotokatalizör–ışık ikilisinin bir arada bulunması fotokatalitik degradasyonda gerçekleşen reaksiyonlar için gereklidir. Sabit pestisit konsantrasyonu 50 mg/L ve optimum 1,5 g ZnO/UVA-W' da, lamba sayısı 1–6 arasında değişen ve sırasıyla 0.383 mW/cm², 0.767 mW/cm², 1.151 mW/cm², 1.534 mW/cm², 1.918 mW/cm², 2.302 mW/cm² ışık şiddetlerine sahip lambalar ile ışık şiddetinin oksidasyona etkisi araştırılmıştır. Lamba düzeneğinde her bir lambanın ayrı şekilde açma–kapama düğmelerinin olmasından dolayı istenen lamba sayısında lambalar

açılmış, 2 ve 4' lü lamba düzeninde lambalar karşılıklı gelecek şekilde yerleştirilerek aydınlatma yapılmıştır.

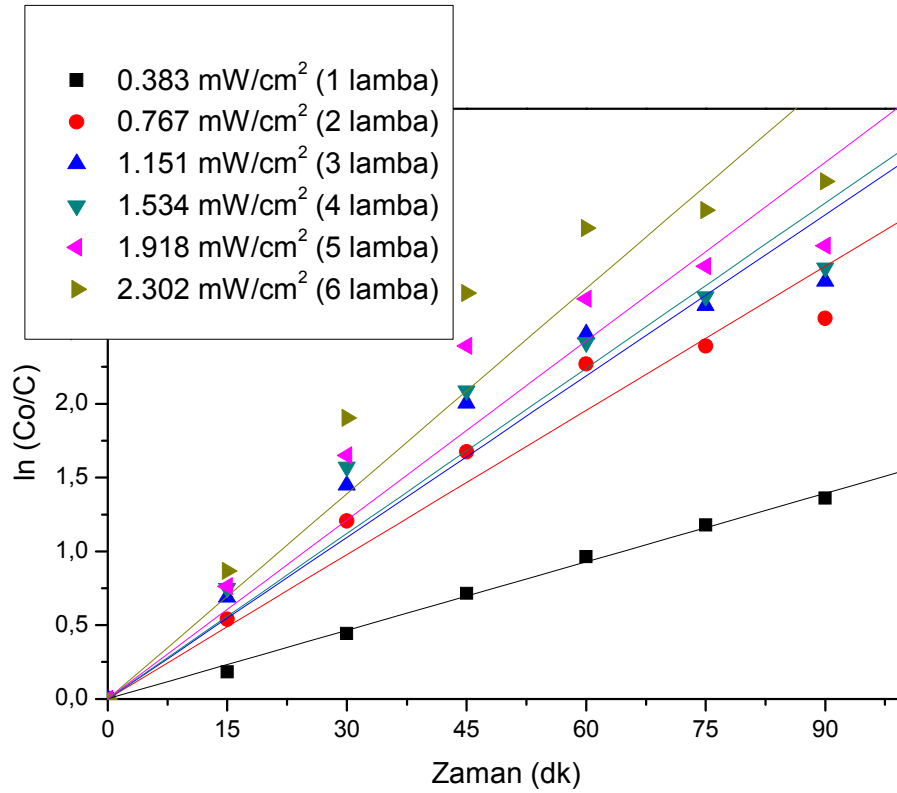
Şekil 5.9' da görüldüğü üzere artan lamba sayısına paralel olarak artan ışık şiddeti ile giderim veriminin doğru orantılı olarak arttığını, bu doğrultuda giderim veriminin ışık şiddetine bağlı olduğu ve fotokatalitik oksidasyonda meydana gelen reaksiyonların aydınlatma olmadan ışıksız ortamda gerçekleşemeyeceği sonucuna varılmaktadır.

Şekil 5.10' da ışık şiddetinin yalancı 1. derece hız doğruları verilmektedir.



Şekil 5.9. Işık Şiddetinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi

(500 mL, 50 mg/L MCP, 1.5 g/Lkatalizör konsantrasyonu, pH 5.7)

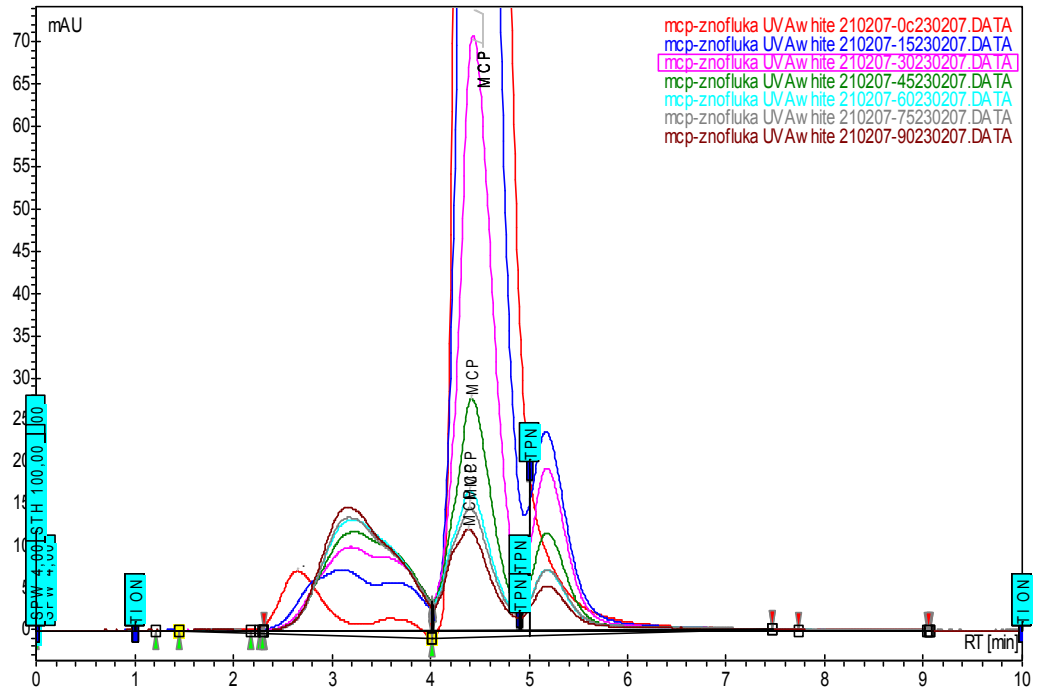


Şekil 5.10. Işık Şiddetinin Yalancı 1. Derece Hız Doğruları

Şekilden de görüldüğü üzere kinetik hız eğrileri ışık şiddeti arttıkça doğrusal modelden sapma gösterdiği ortaya çıkmıştır.

5.2. Fotokatalitik Pestsit Gideriminde Oluşan Yanürünlerin İzlenmesi

Fotokatalitik proseste fotokatalitik oksidasyonla pestsit çözeltisinde meydana gelen MCP giderimindeki ara ürünlerin araştırılması amacıyla sabit 50 mg/L pestsit konsantrasyonu ve optimum 1.5 g/L ZnO/UVA-W temel alınmıştır. Her 15 dk'da bir alınan numunelerin HPLC pik alanları Şekil 5.11'de görülmektedir. HPLC kromotogramından görüldüğü üzere 4. ve 5. dk. aralığındaki MCP pikidir. 2. ve 4. dk.lar ile 5. dk.dan sonra oluşan pikler yanürünlerdir. Sonuçlar göstermektedir ki, zamanla MCP pik alanı azalış göstermekteyken, diğer yan ürünlerde ise artış gözlemlenmektedir.



Şekil 5.11. Monocrotophos'un Optimum Şartlardaki Fotokatalitik Oksidasyonun HPLC pikleri

5.3. Fotokatalitik Oksidasyonda Mineralizasyon

Pestisit çözeltisinin TOC (Toplam Organik Karbon) değerleri standart metodlara göre ölçülmüş olup bulunan değerler aşağıdaki Tablo 5.2'de sunulmaktadır. TOC verimleri UVA-W, 1,5 g/L ZnO ve 50 mg/L MCP başlangıç konsantrasyonu şartlarındaki pestisit çözeltisi için araştırılmıştır.

Tablo 5.2. 'yi incelediğimizde giderim veriminin 180 dakika sonunda % 22.67 olduğu görülmektedir.

Tablo 5.2. TOC Analiz Sonuçları

t (dk)	C (mg)	%C
0	28.45	0
30	26.26	7.70
60	26.10	8.26
90	25.90	8.96
120	25.74	9.53
150	25.30	11.07
180	22.00	22.67

6. SONUÇ ve ÖNERİLER

➤ Fotokatalitik oksidasyon prosesinde, uygun katalizörün belirlenmesi için TiO_2 ve ZnO olmak üzere iki ayrı tip yarı iletken fotokatalizör seçilmiştir. TiO_2 katalizörü için P-25 ve Tronox; ZnO katalizörü için ise Fluka ve Sigma olmak üzere ikişer ayrı tip katalizör ile çalışılmıştır. Bu dört ayrı yarı iletken katalizörün, 50 mg/L pestisit konsantrasyonu ve 1.5 g/L katalizör konsantrasyonu ile UVA-B lamba tipinde göstereceği fotokatalitik MCP giderim verimleri incelenmiş, TiO_2 tronox katalizörünün UVA-B lamba tipinde MCP giderim veriminin diğerlerine kıyasla düşük olduğu görülmüştür. TiO_2 P-25, ZnO fluka ve ZnO sigma katalizörlerinin ise UVA-B lamba tipinde zamana bağlı MCP giderim verimlerinin ise birbirine yakın olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuçlar ışığında, çalışmalarımızda kullanmak üzere yarı iletken fotokatalizör olarak TiO_2 P-25 ve ZnO fluka katalizörleri belirlenmiştir.

➤ Fotokatalitik oksidasyon prosesinde lamba tipi seçimi için; 50 mg/L konsantrasyonundaki MCP sulu çözeltisi ve yarı iletken fotokatalizör olarak belirlediğimiz TiO_2 P-25 ve ZnO fluka katalizörlerini 1.5 g/L kataliz konsantrasyonunda kullanarak, UVA-W, UVA-B ve UVC lamba tiplerine göre zamana karşı MCP giderim verimi çalışması yapılmıştır. UVC lamba tipinde hem ZnO katalizörü, hem de TiO_2 katalizörü için MCP giderim veriminin en yüksek olduğu tespit edilmiştir. Fakat UVA dalga boylarındaki verimler de UVC deki verimlere yaklaşık çıkmıştır. Dolayısıyla sonraki denemeler için doğal (güneş) ışık ortamına yakın UVA lambalardan spektrum dağılımı daha uygun olan UVA-W tipi lamba seçilmiştir. ZnO ' nun yapılan birçok çalışmada TiO_2 ' ye alternatif olarak gösterilmesi ve TiO_2 ' ye göre daha ekonomik olması, UVA-W gibi doğal ışık ortamına daha yakın dalga boyunda daha iyi verim vermesi ve literatür incelendiğinde TiO_2 ' ye göre daha az çalışma yapılması nedeniyle diğer tüm deneylerde optimum katalizör olarak ZnO fluka seçilmiştir.

➤ Fotokatalitik oksidasyonda kataliz konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla, 50 mg/L pestisit konsantrasyonunda ve 1.0 g/L–2.5

g/L'ye kadar değişen miktarlarda ZnO konsantrasyonunda deneyler gerçekleştirilmiştir. 1.0 g/L ile 1.5 g/L kataliz konsantrasyonları arasındaki giderim verimi karşılaştırıldığında verim artışı açıkça görülürken 1.5 g/L konsantrasyonundan daha fazla ZnO kataliz yüklemesi yapıldığında giderim veriminin çok fazla etkilenmediği gözlemlenmiştir. Artan ZnO miktarı ile doğru orantılı olarak sistem için gerekli aktif merkezlerin sayısı artmakta dolayısıyla kataliz yüzeyi üzerinde ışık absorpsiyonu ve $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşması ve bunun sonucunda sistemde gerçekleşen reaksiyonlar da hızlanmaktadır. Fakat katalizör miktarının daha fazla artışı sisteme gelen UV ışığının sisteme girmesini güçleştirmekte ve katalizör taneciklerinin giderek kmeleşmesiyle sıvı/katı temas yüzeyi küçülerek oksidasyon hızı azalmaktadır. Ekonomik nedenler de göz önüne alınarak optimum kataliz konsantrasyonu 1.5g/L olarak belirlenmiştir. Farklı katalizör konsantrasyonlarının yalancı 1. derece hız eğrileriyle doğrusal tam bir uyum göstermediği grlmştir.

➤ Başlangıç pestisit konsantrasyonunun fotokatalitik giderim verimine etkisine incelemek amacıyla, optimum olarak tayin edilmiş 1.5 g/L ZnO fotokatalizör yükünde ve UVA-W lamba tipi ile 50–150 mg/L aralığında değişik MCP konsantrasyonlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Pestisit konsantrasyonu arttıkça pestisit çözeltinin giderim veriminin azaldığı grlmştir. Artan pestisit konsantrasyonu, kataliz yüzeyi üzerinde adsorpsiyon kapasitesini arttırmakta ve bu yüzden kataliz yüzeyinde oluşan OH^- adsorpsiyonunu engelleyerek fotokatalitik aktivasyonu azaltmaktadır. Bu şekilde OH^- oluşumundaki azalış MCP giderim veriminde düşüşe yol açmaktadır. Pestisit konsantrasyonu arttıkça hız doğruları yalancı birinci derece hız denklemine uyum sağlamaktadır. 50 mg/L MCP konsantrasyonunda kinetik hız eğrileri doğrusal bir uyum göstermemesine rağmen MCP konsantrasyonu arttıkça kinetik hız eğrilerine doğrusal uyumun arttığı grlmştir.

➤ Ortamın pH' sının fotokatalitik oksidasyona etkisini saptamak amacıyla optimum 1.5 g/L ZnO/UVA-W ve sabit 50 mg/L pestisit konsantrasyonunda deneyler yapılmıştır. ZnO'nun pH=5' in altında çözünürlük etkisinin artması nedeniyle bu pH'dan başlanarak daha yüksek

değerlerde giderim çalışması yapılmıştır. Çalıştığımız şartlarda, pH' nın ZnO katalizör varlığında fotokatalitik oksidasyonla MCP giderimi veriminde ciddi bir etkisi olmadığı görülmüştür.

➤ Pestisit fotokatalitik oksidasyonla gideriminde ışık şiddetinin etkisini incelemek amacıyla, UVA-W' da, 1–6 arasında değişen sayıda lambalar ile deney yapılmıştır. Artan lamba sayısına paralel olarak artan ışık şiddeti ile giderim veriminin doğru orantılı olarak arttığı, bu doğrultuda giderim veriminin ışık şiddetine bağlı olduğu ve fotokatalitik oksidasyonda meydana gelen reaksiyonların aydınlatma olmadan ışıksız ortamda gerçekleşemeyeceği sonucuna varılmıştır. Kinetik hız eğrilerinin ışık şiddeti arttıkça doğrusal modelden sapma gösterdiği gözlemlenmiştir.

➤ Fotokatalitik proseste fotokatalitik oksidasyonla MCP giderimindeki ara ürünlerin araştırılması amacıyla sabit 50 mg/L pestisit konsantrasyonu ve optimum 1.5 g/L ZnO/UVA-W temel alınmıştır. Yapılan analizler sonucunda HPLC kromatogramları incelendiğinde, MCP pik alanlarında azalış göstermekteyken, diğer yan ürünlerde ise artış olduğu görülmüştür.

Öneriler

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

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

➤ Farklı fotokatalizör karışımları kullanılarak fotokatalitik oksidasyon arıtım sisteminin pestisit giderim verimleri üzerine etkilerinin araştırılması.

- Fotokatalitik oksidasyon prosesinde farklı ışık şiddetinde lambalar kullanılarak pestisitlerin giderim verimleri üzerine etkinliğinin incelenmesi.
- Pek çok kirleticinin yer aldığı pestisit fabrikası atıksularının fotokatalitik oksidasyon prosesiyle arıtımının mümkün olup olmayacağının incelenmesi.

KAYNAKLAR

- [1] Öztürk, S., “Tarım İlaçları”, İstanbul, Türkiye, 13-142, 335-336, (1997).
- [2] Baklaya, N., (1998) Pestisitlerin Alıcı Su Ortamlarına Etkileri. In: Kayseri 1. Atıksu Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Atılı V, Belenli İ (eds), 22-24 Haziran 1998, Kayseri, 310-316.
- [3] Baklaya, N., Bayraklı, F., Atıksularda Pestisit Arıtım Yöntemleri. In: Tarımsal Çevre ve Su Kirliliği Semineri Tebliğler Kitabı, 26-28 Eylül 2000, Samsun, 33-40, (2000).
- [4] I.K. Konstaninou, T.A. Albanis, Appl. Catal. B 42, 319–335, (2003).
- [5] Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M.V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V., Solar Photocatalytic Degradation Of Azo Dye: Comparison Of Photocatalytic Efficiency Of ZnO And TiO₂, Solar Energy Materials & Solar Cells, 77, 65-82, (2003).
- [6] Malato S, Blanco J, Richter C, Curco D, Gimenez J Low-concentrating CPC Collectors for Photocatalytic Water Detoxification: Comparison with a Medium Concentrating Solar Collector. Wat. Sci. Tech., 35, 157-164, (1997).
- [7] Goswami D Y Advances in Solar Energy. In: Böer KW (ed) Energy Engineering of Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection Processes, American Solar Energy Society, Inc. Boulder, Colorado, 165-209, (1995).
- [8] Freudenhammer H, Bahnemann D, Bousselmi L, Geisen SU, Ghrabi A, Saleh F, Si-Salah A, Siemon U, Vogelpohl A Detoxification and Recycling of Wastewater by Solar-Catalytic Treatment. Wat. Sci. Tech. 35, 149-156, (1997).
- [9] Mehos MS, Turchi CS Field Testing Solar Photocatalytic Detoxification on TCE Contaminated Groundwater. Environ. Prog., 12, 194-199, (1993).
- [10] Goslich R, Dillert R, Bahnemann D Solar Water Treatment: Principles and Reactors. Wat. Sci. Tech., 35, 137-148, (1997).
- [11] Zeytinoğlu, S.: “Metamidofos analizi için yeni bir yöntem geliştirilmesi”, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,

- Türkiye, 1-11, (2001).
- [12] De Waard, M. A., S. G. Georgopoulos, D.W. Hollaman, H. Işhii, P. Leroux, N. N. Ragsdale and F. J. Schwinin, Chemical control of plant diseases: Problem and prospects. *Annu. Rev. Phytopathol.*, 31: 403-421, (1993).
- [13] Gullino, M. L. and L. A. M. Kuijpers,. Social and political implication of managing plant diseases with restricted fungicides in Europe. *Annu. Rev. Phytopath.*, 32: 559-579, (1994).
- [14] Delen, N. ve N. Tosun, 1996. Fungisitlere dayanıklılığı önleyici stratejiler. II. Ulusal Zirai Mücadele İlaçları Simp. 18-20 Ekim 1996 Bildirilen. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, 239-244.
- [15] Delen, N., Durmuşoğlu, E., Güncan, A., Güngör, N., Turgut, C., Burçak, A, Türkiye’de pestisit kullanımı, kalıntı ve organizmalarda duyarlılık azalışı. Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongre, 1-21, (2005).
- [16] Matsumoto, N, Experiences with Ozone in Japon. *Ozone: Science and Engineering* 3, 219 – 224, (1981).
- [17] EPA, 1999 a. Summary of OPP reduced- risk pesticides initavite. US EPA, 2 pp.
- [18] EPA, 1999 b. Fisal year 1999 work plan. US EPA, 4 pp.
- [19] Aydınoglu H., H.Y. Dursun ve L.Bayraktar,. Bitki koruma ürünleri. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü 336 pp. (2002).
- [20] The Pesticide Manual”, 8. th ed., A World Compendium , The British Crop Protection Council, (8.th Edition), 581-582, (1987).
- [21] FAO, 1988. Panel of Experts on Pesticide Specifications, Registration Requirements and Application Standards AGP: CP/224. Food and Agriculture Organization, Rome.
- [22] Tomlin, Clive 1994. The Pesticide Manual: A World Compendium. (10th ed.), British Crop Protection Council, Surrey, (United Kingdom)
- [23] IPCS, 1993. Health and Safety Guide No.80: Monocrotophos. International Programme on Chemical Safety, IPCS/ World Health Organization, Geneva.

- [24] US-EPA, 1985. Pesticide fact sheet No 72: monocrotophos. US Environmental Protection Agency. USEPA, Washington, DC, USA.
- [25] Farm Chemicals Handbook 1994. Meister Publishing, Willoughby, Ohio, USA.
- [26] Bahnemann, D., Bockelman, D., Goslich, R., "Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO_2 Suspensions", Solar Energy Materials, 24, 564-583, (1991).
- [27] Malati, M.A., "The Photocatalysed Removal of Pollutants from Water", Environ. Tech, 15, 1093-1099, (1995).
- [28] Ha, H.Y. and Anderson, M.A., "Photocatalytic Degradation of Formic Acid via Metal-Supported Titania", Journal of Environmental Engineering, March, (1996).
- [29] Mehos, M.S., Turchi, C.S., "Field Testing Solar Photocatalytic Detoxification on TCE-Contaminated Groundwater", Environmental Progress, 12, 3, 194-199, (1993).
- [30] Davidson, R.S, Morrison, C.L and Abrahams, J., "A comparison of the Photochemical Reactivity of Polycrystalline (Anatase), Amorphous and Colloidal Forms of Titanium Dioxide, J. Photochem., 24, 27-35, (1984).
- [31] Sclafani, A., Palmisano, L. and Schiavello, M., "Influence of the Preparation Methods of TiO_2 on the Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Dispersion", J. Phys. Chem., 94, 829-832, (1990).
- [32] Tanaka, K., "The Effect of Crystal Form of TiO_2 on the Photocatalytic Degradation of Pollutants" The First International Conference on TiO_2 Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Ontario, Canada, 8-13 November, (1992).
- [33] Suri, R.P.S, Liu, J., Hand, D.W., et al., "Heterogenous Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water", Wat. Environ. Res., 65, 665-673, (1993).
- [34] Abrahams, J., Davidson, R.S and Morrison, C., "Optimization of the photocatalytic properties of titanium dioxide", J. Photochem., 29, 353-361, (1985).
- [35] Crittenden, J.C., Liu, J., Hand, D.W. et al., "Photocatalytic Oxidation of Chlorinated Hydrocarbons in Water", Water Res., 31, 3, 429-438,

(1997).

- [36] Manilal, V.B., Haridas, A., Alexander, R., et al., "Photocatalytic Treatment of Toxic Organics in Wastewater: Toxicity of Photodegradation Products", *Water Res.*, 26, 8, 1035-1038,
- [37] Herrmann, J.-M., *Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals And Applications To The Removal Of Various Types Of Aqueous Pollutants*, *Catalysis Today*, 53, 115-129, (1999).
- [38] Pelizzetti, E., Pramuro, E., Minero, C., et al., "Sunlight Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Aquatic Systems", *Waste Management*, 10, 65-71, (1990).
- [39] Turchi, C.S., Ollis, D.F., "Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanism Involving Hydroxyl Radical Attack", *J. Catalysis*, 122, 178-192, (1990).
- [40] Kim, D.H. and Anderson, M.A., "Photoelectrocatalytic degradation of formic acid using a porous TiO₂ thin-film electrode", *Environ. Sci. Technol.*, 28, 3, 479-483, (1994).
- [41] Tseng, J.M., Huang, C.P., "Removal of Chlorophenols from Water by Photocatalytic Oxidation", *Wat. Sci. Tech.*, 23, 377-387, (1991).
- [42] Haarstrick, A., Kut, O.M. and Heinzle, E., "TiO₂-Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor", *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3, 817-824, (1996).
- [43] Vinodgopal, K., Stafford, U., Gray, K.A. ve Kamat, P.V., *Electrochemically assisted photocatalysis, 2. The role of oxygen and reaction intermediates in the degradation of 4-chlorophenol on immobilized TiO₂ films*. *Journal of Physical Chemistry*. 98, 6797-6803 (1994).
- [44] M.L. Curri, R. Comparelli, P.D. Cozoli, G. Mascolo, A. Agostiano, *Mater. Sci. Eng. C* 23, 285, (2003).
- [45] A. Sharma, P. Rao, R.P. Mathur, S.C. Ameta, J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 86, 197, (1995).
- [46] Chakrabarti, S., Dutta, B.K., *Photocatalytic Degradation Of Model Textile Dyes In Wastewater Using ZnO As Semiconductor Catalyst*,

- Journal of Hazardous Materials, B112, 269–278, (2004).
- [47] Akyol, A., Yök. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, (2004).
 - [48] Oppenlander, T., Photochemical Purification of Water and Air Wiley-Vch Germany 95-97, (2002)
 - [49] Pfoertner K-H Photochemistry, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. ed. Electronic release, Wiley-VCH, Weinheim, (1998).
 - [50] Heit G., Neuner A., Saugy P-Y., Braun AM, Vacuum-UV (172 nm) Actinometry. The quantum Yield of the Photolysis of Water, J.Phys. Chem. A 102:5551-5561, (1998).
 - [51] Benoit-Marquie F., Wilkenhörner U, Simon V., Braun AM., Oliveros E., Maureltem-T., VOC Photodegradation at the Gas-Solid Interface of a TiO₂ Photocatalyst Part I: 1-Butanol and 1-Butylamine, J Photochem. Photobiol. A: Chem. 132:225-232, (2000).
 - [52] Finlayson Pitts BJ, Pitts Jr JN, Atmospheric Chemistry, Fundamentals and Experimental Techniques, John Wiley & Sons, New York., (1986).
 - [53] Bolton Jr, Safarzadeh Amiri A, Cater Sr, The Detoxification of Waste Water Streams Using Solar and Artificial UV Light Sources, in: Sterret FS (ed.) AlternatiFuels and the Enviroment, Lewis Publishers, Boca Raton, .chap.11:187-192, (1995).
 - [54] ECCS (2001) Solar and Earth Electromagnetic Radiation and Indices, Chap.6, European Cooperation for Space Standardization; Internet www.estec.esa.nl/ecss.
 - [55] Vanloon, GW., Duffy SL, Enviromental Chemistry, A Global Perspective, Oxford University Press, Oxford, (2000).
 - [56] Sonnemann G (1992) Ozon, Akademie Verlag, Berlin
 - [57] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., Advanced Oxidation Processes (AOP) For Water Purification And Recovery, Catalysis Today, 53, 51-59, (1999).
 - [58] Rajenshwar, K., "Photochemical Strategies for Abating Environmental Pollution", Chemistry & Industry, 454-458, (1996).
 - [59] Poullos, I., Tsachpinis, I., J. Chem. Technol. Biotechnol., 74, 349–357, (1999).
 - [60] Gouvêa, C.A.K., Wypych, F., Moraes, S.G., Durán, N., Nagata, N.,

- Peralta-Zamora, P., Semiconductor – Assisted Photocatalytic Degradation Of Reactive Dyes In Aqueous Solution, *Chemosphere*, 40, 433-440, (2000).
- [61] Qu, P., Zhao, J., Shen, T., Hidaka, H., TiO_2 – Assisted Photodegradation Of Dyes: A Study Of Two Competitive Primary Processes In The Degradation Of RB In An Aqueous TiO_2 Colloidal Solution, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 129, 257- 268, (1998).
- [62] Lakshmi, S., Renganathan, R., Fujita, S., Study On TiO_2 - Mediated Photocatalytic Degradation Of Methylene Blue, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 88, 163-167, (1995).
- [63] Vinodgopal, K., Wynkoop, D.E., Kamat, P.V., Environmental Photochemistry On Semiconductor Surfaces: Photosensitized Degradation Of A Textile Azo Dye Acid Orange 7 On TiO_2 Particles Using Visible Light, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1660-1666, (1996).
- [64] Tang, W.Z., Zhang, Z., An, H., Quintana, M.O., Torres, D.F., TiO_2 /UV Photodegradation Of Azo Dyes In Aqueous Solutions, *Environ. Technol.*, 18, 1-12, (1997).
- [65] Shourong, Z., Quingguo, H., Jun, Z., Bingkun, W., A Study On Dye Photoremoval In TiO_2 Suspension Solution, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 108, 235-238, (1997).
- [66] Naskar, S., Pillay, S.A., Chanda, M., Photocatalytic Degradation Of Organic Dyes In Aqueous Solutions With TiO_2 Nanoparticles Immobilized On Foamed Polyethylene Sheet, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 113, 257-264, (1998).
- [67] Standfford, U., Gray, K.A., Kamat, P.V., Photocatalytic Degradation Of Organic Contaminants: Halophenols And Related Model Compounds, *HCR Advanced-Education Rev., Het. Chem. Rev.*, 3, 77-104, (1996).
- [68] Villaseñor, J., Mansilla, H., Effect Of Temperature On Kraft Black Liquor Degradation By ZnO – Photoassisted Catalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 93, 205-209, (1996).
- [69] Hamlin, J.D., Phillips, D.A.S., Whiting, A., UV/Visible Spectroscopic Studies Of The Effects Of Common Salt And Urea Upon Reactive Dye Solutions, *Dyes and Pigments* 41, 137-142, (1999).

- [70] İnce, N.H., Tezcanlı, G., Treatability Of Textile Dyebath Effluents By Advanced Oxidation: Preparation For Reuse, Fourth International Symposium On Waste Manengment Problems In Agro-Industries, 23-25 September, İstanbul, (1998).
- [71] Yatmaz, H.C., Akyol, A., Bayramoğlu, M., Kinetics Of The Photocatalytic Decolorization Of An Azo Reactive Dye In Aqueous ZnO Suspensions, Ind. Eng. Chem. Res., 43, 6035-6039, (2004).
- [72] Akyol, A., Yatmaz, H.C., Bayramoğlu, M., Photocatalytic Decolorization Of Remazol Red RR In Aqueous ZnO Suspensions, Applied Catalysis B: Environ., 54, 19-24, (2004).
- [73] Bonamali Pal, Maheswar Sharon, Materials Chemistry and Physics 76, 82-87, (2002).
- [74] D.Robert, A.Piscopo, O. Heintz, J.V. Weber, Catalysis Today 54, 291-296, (1999).
- [75] P.Fernandez-Ibanez, S. Malato, F.J. de las Nieves, Catalysis Today 54, 195-204, (1999).
- [76] Jean-Marie Hermann, Chantal Guillard, C.R. Acad. Sci. Paris, Serie IIc, Chimie/chemistry 3 (23) 417-422
- [77] <http://www.prismaecat.lighting.philips.com>
- [78] Data Fact Sheet for TiO₂ Degussa
- [79] Data Fact Sheet for TiO₂ Tronox
- [80] Data Fact Sheet for ZnO Fluka
- [81] Data Fact Sheet for ZnO Sigma
- [82] S. Anandana^{a,b}, A. Vinub, N. Venkatachalam ^a, B. Arabindoo ^a, V. Murugesan ^a, □ Photocatalytic activity of ZnO impregnated H₂O₂ and mechanical mix of ZnO/H₂O₂ in the degradation of monocrotophos in aqueous solution A: Chem (2006).
- [83] Kehew, A.E., Applied Chemical Hydrogeology; Prentice Hall: Chapter 4, New York, (2001).

ÖZGEÇMİŞ

10/ 12/ 1977' de Düzce' de doğdu. Orta öğrenimini 1993' de Erenköy Kız Lisesi' nde ve lisans eğitimini de 1997' de Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü' nde tamamladı. 2001 yılında GYTE Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen bu bölümde Yüksek Lisans eğitimine (bitirme aşamasında) devam etmektedir. 1998-2005 yılları arasında çeşitli firmalarda Kalite Kontrol Mühendisi olarak çalıştı. 2005 yılından itibaren POLİSAN Boya San.A.Ş.' de Ürün ve Proses Kalite Kontrol Sorumlusu olarak görev yapmaktadır.