

T.C.
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



SULARDAN 2,4-DİKLOROFENOKSİ ASETİK ASİT (2,4-D)
HERBİSİTİNİN SONOKATALİZ VE SONOFOTOKATALİZ
YÖNTEMLERİYLE ARITILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EMRE DİKMEN

BOLU, TEMMUZ - 2020

KABUL VE ONAY SAYFASI

Emre DİKMEN tarafından hazırlanan “**SULARDAN 2,4-DİKLOROFENOKSİ ASETİK ASİT (2,4-D) HERBİSİTİNİN SONOKATALİZ VE SONOFOTOKATALİZ YÖNTEMLERİYLE ARITILMASI**” adlı tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda 27.08.2020 tarihinde savunularak **Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü** Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Danışman
Doç. Dr. Arda YALÇUK
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Üye
Doç. Dr. Fatma ÖZTÜRK
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Üye
Dr. Öğr. Üyesi Hasan KOÇYİĞİT
Aksaray Üniversitesi

İmza

.....

.....

.....

Prof. Dr. Osman GÖRÜR

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü



Aileme,

ETİK BEYAN

Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

1. Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 2. Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 3. Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 4. Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 5. Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Emre DİKMEN

ÖZET

SULARDAN 2,4-DİKLOROFENOKSİ ASETİK ASİT (2,4-D) HERBİSİTİN SONOKATALİZ VE SONOFOTOKATALİZ YÖNTEMİYLE

ARITILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EMRE DİKMEN

BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. ARDA YALÇUK)

(İKİNCİ DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ GAMZE DOĞDU OKÇU)

BOLU, TEMMUZ - 2020

Yapılan bu çalışmada, 2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) herbisitinin hibrid sonokataliz ve sonofotokataliz arıtma sistemleri kullanılarak sulu çözeltiden giderilmesi çalışılmıştır. Proseslerde ticari formdaki Amin EXT 500 SL® 2,4-D amin tuzu herbisitinin laboratuvar koşullarında kesikli parçalanma ve mineralizasyon performansı incelenmiştir. Proseslerin optimizasyonu için Taguchi DeneySEL Dizaynı kullanılmıştır. Sonokataliz prosesi için optimum olarak pH 2, TiO₂ konsantrasyonu 0.5 g/L, başlangıç 2,4-D konsantrasyonu 75 mg/L ve 60 dakika proses süresi elde edilirken, sonofotokataliz prosesi için ise pH 3, başlangıç 2,4-D konsantrasyonu 50 mg/L, TiO₂ konsantrasyonu 1 g/L, H₂O₂ konsantrasyonu 250 mg/L ve 60 dakika proses süresi elde edilmiştir. Deneyler UV-A ışınması altında (365 nm/36 Wm⁻²) ve 35±1°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullar elde edildikten sonra yapılan 6 saatlik mineralizasyon deneyi sonucunda sonokataliz için %65,58±0.42 parçalanma, %7,84±1.3 mineralizasyon, %15,86±0.39 oksidasyon ve %57,05 AOX giderim verimi elde edilirken, sonofotokataliz için ise %82,25±2.91 parçalanma, %44,50±0.11 mineralizasyon, %55,13±0.35 oksidasyon ve %72,03 AOX giderim verimi elde edilmiştir. Bu çalışmayla sulardan birleşik sonokataliz ve sonofotokataliz prosesleri kullanılarak 2,4-D herbisitinin parçalanması ve mineralizasyonu başarıyla gerçekleştirilmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: 2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D), Sonokataliz, Sonofotokataliz, Titanyum dioksit (TiO₂), Taguchi deneySEL tasarımı

ABSTRACT

TREATMENT OF 2,4-DICHLOROPHENOXY ACETIC ACID (2,4-D) HERBICIDE FROM WATER BY SONOCATALYSIS AND SONOPHOTOCATALYSIS

MSC THESIS

EMRE DİKMEN

**BOLU ABANT İZZET BAYSAL UNIVERSITY GRADUATE EDUCATION
INSTITUTE**

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. ARDA YALÇUK)

(CO-SUPERVISOR: ASSIST. PROF. DR. GAMZE DOĞDU OKÇU)

BOLU, JULY 2020

In this study, it is investigated to remove the 2,4-Dichlorophenoxy acetic acid (2,4-D) herbicide from aqueous solution by using hybrid sonocatalysis and sonophotocatalysis process. In processes the batch degradation and mineralization performance of commercial Amin EXT 500 SL® 2,4-D salt herbicide were analyzed under the laboratory condition. Taguchi Experimental Design was used for optimization of processes. While it is obtained optimally for the sonocatalysis process pH as 2, TiO₂ concentration 0.5 g/L, initial 2,4-D concentration as 75 mg/L and 60 minute process time, for the sonophotocatalysis process pH as 3, TiO₂ concentration 1 g/L, initial 2,4-D concentration as 50 mg/L, H₂O₂ concentration 250 mg/L and 60 minute process time were obtained. The experiments were carried out under UV-A radiation (365 nm/36 Wm⁻²) and at a temperature of 35 ±1°C. As a result of the 6 hour mineralization experiment performed after obtaining optimum conditions, 65.58%±0.42 degradation, 7.74%±1.3 mineralization, 15.86%±0.39 oxidation and 57.05% AOX removal efficiency were obtained for sonocatalysis, 82.25%±2.91 degradation, 44.50%±0.11 mineralization, 55.13%±0.35 oxidation and 72.03% AOX removal efficiency were obtained for sonophotocatalysis. With this study, the degradation and mineralization of the 2,4-D herbicide was successfully carried out by using the combined sonocatalysis and sonophotocatalysis processes.

KEYWORDS: 2,4-Dichlorophenoxy acetic acid (2,4-D), Sonocatalysis, Sonophotocatalysis, Titanium dioxide (TiO₂), Taguchi experimental design

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ	xi
TEŞEKKÜR	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1 Pestisitlerin Tanımı	5
2.1.1 Pestisitlerin Türleri.....	5
2.2 Dünya Genelinde ve Türkiye’de Pestisit kullanım oranları.....	6
2.3 Pestisitlerin Çevre Üzerine Etkileri.....	8
2.3.1 Pestisitlerin Suyu Olan Etkileri	8
2.3.2 Pestisitlerin Toprağa Olan Etkisi	9
2.3.3 Pestisitlerin Havaya Olan Etkisi.....	9
2.4 Pestisit Kullanımının Avantajları ve Dezavantajları.....	10
2.5 2,4-Diklorofenoksi asetik asit	11
2.5.1 Tarihi	11
2.5.2 Formları ve Kimyasal Özellikleri.....	12
2.5.2.1 2,4-D’nin Ester Formu	12
2.5.2.2 2,4-D’nin Amin Formu	13
2.6 İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)	14
2.6.1 Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri.....	15
2.6.1.1 Fenton Prosesleri.....	15
2.6.1.2 UV Işıması	16
2.6.1.3 Foto-Fenton Prosesi	17
2.6.1.4 Sonoliz prosesi	17
2.6.2 Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri.....	20
2.6.2.1 Fotokataliz Yöntemi.....	21
2.6.2.2 Sonokataliz yöntemi.....	22
2.6.2.3 Sonofotokataliz yöntemi	23
2.7 Yarı İletken Katalizörler	25
2.7.1 Titanyum Dioksit (TiO ₂).....	26
2.8 Literatür Taraması.....	27
2.8.1 Literatürde Yer Alan Sonokataliz vs Sonofotokataliz çalışmaları... 27	
2.8.2 Literatürdeki 2,4-D herbisitinin Degradasyon ve Mineralizasyonu Çalışmaları	29
3. MATERYAL VE METOT	31
3.1 Kullanılan Kimyasal ve Cihaz Listesi.....	31
3.2 Pestisit (2,4-Diklorofenoksi asetik asit)	32

3.3	Sonokataliz Reaktörü	34
3.4	Sonofotokataliz Reaktörü.....	35
3.5	Sonokataliz ve sonofotokataliz deney prosedürleri	36
3.6	Analitik metotlar	37
3.7	Taguchi dizayn	38
3.7.1	Ortogonal dizi seçimi	39
3.7.2	S/N Oranı	40
3.7.3	Matrislerin belirlenmesi	41
3.7.3.1	Sonokataliz Yöntemi İçin Matrislerin Belirlenmesi	41
3.7.3.2	Sonofotokataliz Yöntemi İçin Matrislerin Belirlenmesi	42
3.8	ANOVA Metodu	43
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER	44
4.1	Ön Çalışmalar.....	44
4.2	2,4-D'nin Sonokataliz ve Sonofotokataliz Yöntemleriyle Degradasyonu.....	44
4.2.1.	Sonokataliz Prosesi İçin Yapılan Çalışmalar	44
4.2.2.	Sonofotokataliz Prosesi İçin Yapılan Çalışmalar	47
4.2.3.	Sonokataliz ve Sonofotokataliz Proseslerini Etkileyen Optimum Parametrelerin Yorumlanması	49
4.2.3.1	pH'ın 2,4-D Herbisiti Parçalanması Üzerindeki Etkisi.....	49
4.2.3.2	TiO ₂ Konsantrasyonunun 2,4-D Herbisiti Parçalanması Üzerindeki Etkisi.....	50
4.2.3.3	Başlangıç 2,4-D Konsantrasyonunun 2,4-D Herbisiti Parçalanması Üzerindeki Etkisi	51
4.2.3.4	Proses Süresi Etkisi.....	52
4.2.3.5	H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun 2,4-D Herbisiti Parçalanması Üzerindeki Etkisi.....	52
4.2.4	2,4-D Herbisiti Mineralizasyonu.....	53
4.2.5	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FTIR) Analizi	57
4.2.6	Sinerjistik Etki.....	62
4.2.7	2,4-D Parçalanma Kinetiği.....	63
4.2.8	Proseslere ait Enerji ve Maliyet Hesabı	66
5.	BULGULAR VE TARTIŞMA	69
6.	KAYNAKLAR.....	72
7.	EKLER.....	85
EK A :	Ticari 2,4-D Herbisitinin Konsantrasyon-Absorbans Eğrisi	85
8.	ÖZGEÇMİŞ.....	86

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Pestisitlerin sınıflandırılması (Ware ve Withcare, 2004)	6
Çizelge 2.2. Türkiye’de pestisit kullanım miktarları (T.C. Gıda Tarım Hayvancılık Bakanlığı., 2013)	7
Şekil 2.3. 2,4-D’nin formülü ($C_8H_6Cl_2O_3$)	11
Şekil 2.4. 2,4-D dimetilamin tuzunun formülü($C_8H_6Cl_2O_3$).....	14
Şekil 2.5. İOP’lerin sınıflandırılması, (Kısaltmalar: O_3 : ozon, H_2O_2 : Hidrojen Peroksit. US: Ultrases)	15
Şekil 2.6. Ultraseste oluşan sıkışma ve genleşme döngülerinin şematik görünümü	18
Şekil 2.7. Ultrases uygulanan sıvı çözeltisinin reaksiyon alanları (Thompson and Doraiswamy, 1999)	19
Şekil 2.8. Kavitasyon baloncuklarından radikallerin oluşumunun şematik diyagramı (Yap vd., 2019)	20
Şekil 2.9. Fotokataliz reaksiyonun şematik gösterimi	21
Şekil 2.10. Ultrasonik ses altındaki radikallerin şematik oluşumu.....	22
Şekil 3.1. Sonokataliz reaktörünün şematik diyagramı	34
Şekil 3.2. Sonofotokataliz reaktörünün şematik diyagramı.....	35
Şekil 3.3. Sonofotokataliz reaktör sistemi (a) UVA lamba (b).....	36
Şekil 3.4. Ortogonal dizi seçimi tablosu	40
Şekil 4.1. Sonokataliz prosesi için proses parametrelerinin etkisi.....	50
Şekil 4.2. Sonofotokataliz prosesi için proses parametrelerinin etkisi	51
Şekil 4.3. 2,4-D’nin Sonokataliz ve sonofotokataliz prosesleriyle degradasyonu.....	54
Şekil 4.4. 2,4-D’nin sonokataliz ve sonofotokataliz prosesleriyle KOİ giderimi grafiği	55
Şekil 4.5. 2,4-D’nin sonokataliz ve sonofotokataliz prosesleriyle TOK giderimi	56
Şekil 4.6. 2,4-D’nin sonokataliz ve sonofotokataliz prosesleriyle AOX giderimi	57
Şekil 4.7. Sonokataliz FTIR sonuçları a)30. dakika b)120. dakika c)360. dakika	58
Şekil 4.8. Sonofotokataliz FTIR sonuçları a)30. dakika b)120. dakika c)360. dakika	60
Şekil 4. 9. 2,4-D'nin sonokatalitik ve sonofotokatalitik bozunumu için zamana karşı $\ln (C_0 / C)$ doğrusal değişimi	64
Şekil 4.10. Başlangıç 2,4-D herbisiti konsantrasyonuna karşı hız sabitinin tersinin değişimi	66

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Pestisitlerin sınıflandırılması	6
Çizelge 2.2. Türkiye’de pestisit kullanım miktarları	7
Çizelge 2.3. 2,4-D’nin formları ve kimyasal özellikleri	12
Çizelge 2.4. 2,4-D’nin kimyasal karakteristiği	12
Çizelge 2.5. Bazı oksidanların standart oksidasyon potansiyelleri	14
Çizelge 2.6. Işıma türlerinin dalga boyu aralığı.....	16
Çizelge 2.7. Yaygın olarak kullanılan yarı iletken katalizörlerin pH’ı 1 olan sulu çözeltideki bant konumları	26
Çizelge 3.1. Kullanılan cihazlar.....	31
Çizelge 3.2. 2,4-D’nin kimyasal ve fiziksel özellikleri	33
Çizelge 3.3. Sonokataliz Prosesi İçin belirlenen Taguchi L25 (5 ⁵) Ortogonal Dizimi	42
Çizelge 3. 4. Sonofotokataliz Prosesi İçin belirlenen Taguchi L16 (4 ⁴) Ortogonal Dizimi	43
Çizelge 4.1. Sonokataliz prosesi için Proses parametreleri ve seviyeleri	45
Çizelge 4.2. Sonokataliz Reaktörü için Taguchi L25 Deney Dizaynı ve Deney Sonuçları	45
Çizelge 4.3. 2,4-D Arıtımı için S/N Sonuçları ve Verim Değerleri.....	46
Çizelge 4.4. Sonokataliz prosesi için ANOVA tablosu	46
Çizelge 4. 5. Sonofotokataliz Yöntemi için Proses Parametreleri ve Seviyeleri ..	47
Çizelge 4.6. Sonofotokataliz Reaktörü için Taguchi L16 Deney Dizaynı ve Deney Sonuçları.....	47
Çizelge 4. 7. 2,4-D Arıtımı için S/N Sonuçları ve Verim Değerleri.....	48
Çizelge 4.8. Sonofotokataliz prosesi için ANOVA tablosu.....	48
Çizelge 4.1. Hibrid sistem ve bireysel sistemler için sinerji indeksi	62
Çizelge 4.10. Elde edilen kinetik parametreler.....	65
Çizelge 4.11. Sonokataliz ve sonofotokataliz proseslerinin elektrik enerjisi değerleri(EEO).....	68
Çizelge 4.12. Sonokataliz ve Sonofotokataliz proseslerinin giderim maliyet analizi.....	68

KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

%	: Yüzde
°C	: Santigrat derece
µm	: Mikron metre
2,4-D	: 2,4-Diklorofenoksi asetik asit
AOX	: Toplam Adsorplanabilir Halojen
C _t	: t zamanındaki konsantrasyonu
dk	: Dakika
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
eV	: Elektron volt
FAO	: Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
FTIR	: Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi
H ₂ O	: Su
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
HCl	: Hidroklorik asit
HOO•	: Hidroperoksi radikali
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesi
K	: Langmuir adsorpsiyon sabiti
K _{LH}	: Langmuir-Hinshelwood adsorpsiyonu denge sabiti, Lmg ⁻¹
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
k _r	: Reaksiyon hız sabiti
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
L-H	: Langmuir-Hinshelwood
nm	: Nanometre
O ₂	: Oksijen
O ₃	: Ozon
OH•	: Hidroksil radikali
P	: UV lamba gücü, kW
pH _{zpc}	: Sıfır noktası yükü
pKa	: Asitlik sabit
ppm	: Milyonda bir (part per million)
t _{1/2}	: Yarılanma ömrü, dk
TiO ₂	: Titanyum dioksit

TOK	: Toplam Organik Karbon
UV	: Ultraviyole (Mor ve Ötesi Işık)
UVA	: 315-400 nm Dalga boyundaki Işın
UV-Vis	: UV-Absorpsiyon Spektrumu
WHO	: Dünya Sağlık Ajansı



TEŞEKKÜR

Bu uzun süreçte her türlü bilgisini, desteğini özellikle de sabrını benden eksik etmeyen, başarılı olabilmem için elinden gelen her türlü desteği veren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Arda YALÇUK'a,

Lisanstan beri yanında çalıştığım, her türlü bilgisini deneyimini bana aktaran, kimi zaman kızan ama her durumda yanımda olduğunu bildiğim, tezimin yürütülmesi ve bitirilmesi kısmında bütün desteğini sunan, bir abla şefkatiyle yaklaşan eş danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Gamze DOĞDU'ya,

Çalışmalarına başlağında lisans öğrencisi olmasına rağmen her türlü desteğini sunan, sonrasında lisanstan mezun olup yüksek lisansa başlayan meslektaşım Sayın Nazmiye Ebru ŞEN'e,

Tezimde yaptığım analizlere yardımcı olan Abant İzzet Baysal Üniversitesi Bilimsel Endüstriyel ve Teknolojik Araştırma ve Uygulama Merkezi (BETUM), Yenilikçi Gıda Teknolojileri Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi (YENİGİDAM)'daki tüm uzman arkadaşlarımıza,

2018.09.02.1346. numaralı projeyi mali olarak destekleyen Üniversitemiz Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Başkanlığına (BAP),

Hayatımdaki her an yanımda olan maddi ve manevi hiçbir desteğini eksik etmeyen anneme, babama, babaanneme ve dedeme,

Teşekkürü bir borç bilirim.

Emre DİKMEN

1. GİRİŞ

İnsanların yerleşik hayata geçmeleriyle beraber dünya nüfusunda artış meydana gelmiş ve bunun sonucunda da besin ihtiyacı artmıştır. Artan besin ihtiyacını karşılayabilmek için tarım üretimi fazlalaşmış ve bununla beraber tarımdaki su kullanımı da artmıştır. İnsanlığın bilimde ve teknolojiye gelişmesiyle beraber tarımdaki verimi artırmak için kimyasal tarım ilaçları “pestisitler” geliştirilmiştir. Pestisitlerin tarımda kullanılmasıyla hava, su ve toprakta kirlilikler meydana gelmektedir. Pestisitlerin uzun yarılanma ömürlerinden dolayı doğada uzun süre kalabildikleri bilinmektedir. Bunun sonucu olarak pestisitler uzak mesafelere taşınabilmektedirler (Kaymak vd., 2015). Ayrıca bu maddeler insanlara ve hayvanlara karşı yüksek toksisiteye sahip olup, bu toksik etki canlılarda kronik rahatsızlıklara (alzheimer, parkinson vb.), kansere ve endokrin sisteminin bozulmasına neden olabilir (Lee vd., 2014). Her yıl milyonlarca insan su kaynaklı hastalıklardan dolayı hayatını kaybetmektedir. Pestisit kullanımından dolayı ise her yıl 3 milyon zehirlenme ve 220.000 ölüm vakası gerçekleşmektedir (Ojanpera, 2000).

Dünyada zararlı haşere ve yabancı otların hasattan önce neden olduğu ürün kaybı yaklaşık %35’tir; hasattan sonra ise böcekler, kemirgenler ve zararlı mikroorganizmalar %14’lük ek bir zarara neden olurlar. Böylece toplam zarar yaklaşık %50’ye varmaktadır. Fakat yapılan çalışmalara göre bu tür zararlılarla mücadelenin yapılmadığı durumda, ürün kaybının ciddi boyutlara varabileceği öngörülmüştür (Kaymak vd., 2015). Bu durum, gıda noksanlığının meydana getirdiği hastalıkların artışına, kıtlığa, göçlere ve savaşlara neden olacağı için bitki sağlığı çok önemlidir. Bu nedenle de pestisitlerin kullanılması mecburi hale gelmiştir.

Pestisitlerin tanımı Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) tarafından şu şekilde yapılmaktadır; “gıdaların, tarımsal ürünlerin, ahşap ürünlerinin, hayvan yemlerinin, üretimi, işlenmesi, taşınması, depolanması ve pazarlanmasında bu aşamaları olumsuz etkileyecek herhangi bir zararlının önlenmesi, imha edilmesi veya

kontrol edilmesi için kullanılan maddelerdir”. Pestisitlerin kararlı yapıları ve uzun yarılanma ömürlerinden dolayı başta ABD olmak üzere birçok AB ülkesinde bazı türlerinin kullanımı kısıtlanmış veya yasaklanmıştır.

Kullanıldıkları zararlı gruplarına veya hedef olan organizmaya göre yapılan sınıflandırmada; en önemli pestisit grupları olarak insektisit, fungusit ve herbisitlerdir. Dünyada tarım ilaçları olan herbisitler %47’lik bir yüzdeyle birinci sırada bulunmaktadır, bunu %29 ile insektisit ve %19’luk bir payla fungusitler gelmektedir. Dünyadaki pestisit satış tutarı 45 milyar dolara ulaşmıştır (Kaymak vd., 2015). Türkiye’de 2003 yılında bayilerden satılan pestisit miktarı 29.675 ton iken 2012 yılında 52.397 tona ulaşmıştır ve artarak devam etmektedir (Kaymak vd., 2015).

Klorofenoksiasetik herbisitler gibi klorlu birleşikler, yabancı otları kontrol etmek için yaygın olarak kullanılan toksik bileşiklerin en büyük ailesidir (Rogues, 1996; Lee vd., 2014). 2,4-Diklorofenoksiasetik asit (2,4-D), 1940’larda geniş yapraklı ot kontrol pazarına uygulanan ilk ticari fenoksiasetik herbisittir ve düşük maliyeti, seçiciliği, etkinliği ve yabancı ot kontrolü aralığı nedeniyle hala dünyanın en sık kullanılan herbisitlerinden biridir. (Islam vd., 2017; Jaafarzadeh vd., 2017). Bununla birlikte, 2,4-D’nin bir nörotoksik herbisit olduğu, yani deri yoluyla emilebileceği veya solunabileceği, bunun da karaciğere, böbreklere, kaslara ve beyin dokusuna zarar verebileceği bildirilmiştir (González vd., 2019). Bu nedenle, 2,4-D’nin insan sağlığı ve çevre için tehlikesini azaltmak için yeni arıtma teknolojilerinin geliştirilmesini gerektirir (Huy vd., 2017; Singh vd., 2017). WHO’ya göre (2004) 2,4-D’nin referans dozu 0.01 mg/kg/gün’dür. Maksimum Kirletici Seviyesi (MKS) içme sularında 0.07 mg/L’dir. Türkiye’de ise İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik’de (2005) belirlenen sulardaki yasal pestisit sınır konsantrasyonu ise 0,1 µg/L⁻¹’dir.

Literatürde pestisitlerin arıtımı için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotlar (koagülasyon, oksidasyon, dezenfeksiyon, aktif çamur vb.) kullanılmaktadır (Trivedi vd., 2016; Muruganandham vd., 2014). Fakat bu prosesler, pestisitleri kısmi olarak parçalarlar (Herrmann ve Guillard, 2000). Bu nedenlerden dolayı son yıllarda su kalitesini artırmak amacıyla ileri oksidasyon prosesleri (İOP) çalışmaları

hızlanmıştır. Bu kimyasal-yükseltgeyici prosesler, oksidan adı verilen güçlü hidroksil radikallerinin oluşumuyla karakterize edilir. Hidroksil radikallerinin oluşmasıyla, organik moleküller CO_2 ve inorganik iyonlara parçalanabilir bununla beraber de maddenin mineralizasyonu gerçekleşir (Rayaroth vd., 2017). Çeşitli İOP'lar 2,4-D herbisitini parçalamak için kullanılmıştır. Bunlar; elektrokimyasal oksidasyon (Souza vd., 2016), elektro-fenton (Casado vd., 2006), fotokataliz (Dogdu vd., 2019), fenton (Chen vd., 2015) ve ozonlama (Rodríguez vd., 2017) kullanılmıştır.

Ultrases prosesi son yıllarda ilgi çekici araştırma konularından olmuştur. Temelde “akustik kavitasyon” olayına dayanmaktadır. Akustik kavitasyon bir sıvıda oluşan ses dalgalarının sebep olduğu kabarcıkların, çok küçük zamanlarda, çok büyük enerji açığa çıkararak oluşması, büyümesi ve çökmesi olarak tanımlanır (Eren, 2018). Kavitasyonla beraber su molekülleri H ve OH radikallerine ayrılır. (Wang vd., 2009). Fotokataliz prosesi de ileri oksidasyon proseslerinden (İOPs) biri olup, UV ışığı ve TiO_2 'in kullanılmasına bağlıdır (Zeghioud vd., 2016). Son yıllarda sonoliz ve fotokataliz kombinasyonu olan sonofotokataliz prosesi bu iki prosesin bireysel avantajlarını birleştirmek için geliştirilmiştir (Gogate, 2008). Hibrid sonofotokataliz prosesinin amacı, çalışma maliyeti azaltarak ve arıtım süresini kısaltmaktır. Sonokataliz prosesinin aksine, sonofotokataliz prosesi UV ışığının kullanılması nedeniyle zaman ve maliyeti azaltacaktır. Bu hibrit prosesin bir başka avantajı, organik bileşiklerin hızlı bir şekilde uzaklaştırılması ve reaktif kullanımını azaltmasıdır (Rayaroth vd., 2016).

Bu çalışmanın amacı, pH, proses süresi, başlangıç 2,4-D konsantrasyonu, katalizör ve H_2O_2 konsantrasyonu gibi farklı koşullar altında sonokataliz ve sonofotokataliz hibrid süreçlerini karşılaştırarak 2,4-D herbisitinin parçalanmasını ve mineralizasyonunu araştırmaktır. Şimdiye kadar, 2,4-D herbisitinin hibrit sonokataliz ve sonofotokataliz prosesleriyle kapsamlı mineralizasyonu, maliyet ve enerji analizi karşılaştırılmamıştır. Bu nedenle, bu çalışma sonokataliz ve sonofotokataliz hibrit prosesleri farklı koşullar altında karşılaştırarak 2,4-D herbisitinin parçalanması ve mineralizasyonu üzerine odaklanmıştır. Ayrıca İOP kombinasyonlarının sinerjistik

etkisi de değerdendirilmiştir ve bu hibrit prosesler için ekonomik analiz ve enerji tüketimi de hesaplanmıştır.



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Pestisitlerin Tanımı

Toprak, su ve hava kirliliği son yıllarda ciddi problemler teşkil etmektedir. Özellikle topraktaki kirliliklerin nedeninin ana kaynağının pestisitler olduğu düşünülmektedir. 20. yüzyılın gelmesiyle beraber dünya nüfusu 5 milyarın üzerine çıkmış ve bu nüfus miktarının ihtiyaçlarını karşılamak için de tarım uygulamaları yoğunlaşmıştır. Buna bağlı olarak da bitkilerde verimin yükselmesi için tarım ilaçlarının kullanımı kaçınılmaz hale gelmiştir.

Pestisitler ürünlerde oluşabilecek zararlı organizmaları yok etmede kullanılan bileşiklerdir. Doğal yöntemlerle üretilbildikleri gibi sentetik yöntemlerle de üretimleri gerçekleştirilebilir (Dehghani vd., 2019). Pestisitlerin uzun süre kullanımından sonra her ne kadar tarımsal verimi artırdığı görülse de, ekosisteme ve insan sağlığına verdiği zararlar kaçınılmazdır. Pestisit kalıntıları ilk defa 1940'lı yıllarda insan vücudunda farkedilmiştir. Bazı pestisitler toksikolojik açısından zararlı değilken bazıları ise kanser yaparak sinir sistemini etkileyebilirler. Pestisit kalıntılarında en önemli kaynak gıdadır. Bu nedenden dolayı 1960 yılında FAO ve WHO Entegre zararlı yönetimi (Integrated Pest Management, IPM)'ni kurmuşlardır. 1940'larda yabancı otların kontrol edilmesi için üretilen 2,4-D herbisiti piyasaya girmiştir (Islam vd., 2017). 1970'lerde, Amerika'da DDT tamamen yasaklanmış, Stockholm Sözleşmesi ile de 12 pestisit kullanımı tamamen yasaklamıştır.

2.1.1 Pestisitlerin Türleri

Pestisitler hedefledikleri organizma, kimyasal yapıları ve fiziksel yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Pestisit kelimesi, algisit (alg öldürücü), herbisit (yabancı ot öldürücü), insektisit (böcek öldürücü), avisit (kuş öldürücü), bakterisit (bakteri

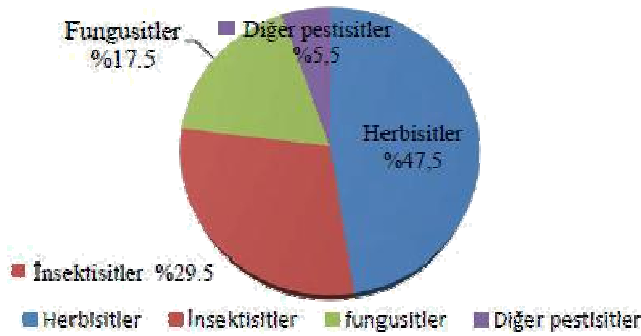
öldürücü), fungusit (mantar öldürücü), vb. olarak sıralanmaktadır(Ware ve Withcare, 2004). Çizelge 2.1’de pestisitlerin sınıflandırılması verilmiştir.

Çizelge 2.3. Pestisitlerin sınıflandırılması (Ware ve Withcare, 2004)

Pestisitler	Hedef Grubu	Örnekleri
İnsektisit	Böcekler	Diklorofeniltrikloretan (DDT), aldrin
Fungusit	Mantarlar	Ftalimid Türevleri (Kaptan, folpet vb.)
Avenisit	Kuşlar	
Herbisit	Yabancı otlar	2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D)
Algisit	Algler	
Rodentisit	Kemirgenler	Antikoagulanlar (Kumatetralil vb.)
Akarisit	Örümcekler	
Mollusit	Yumuşakçalar	
Mitisit	Keneler	

2.2 Dünya Geneline ve Türkiye’de Pestisit kullanım oranları

Dünya çapında her yıl 3.2 milyon ton pestisit kullanılmaktadır. Bunun değerinin ise yaklaşık 45 milyar dolar olduğu düşünülmektedir (Kaymak vd., 2015). Bu pestisitlerin kullanımının ABD %25’ini, Avrupa %45’ini ve Dünya’nın diğer ülkeleri ise %25’ini oluşturmaktadır. Şekil 2.1’e bakıldığında pestisit türlerine göre Dünya’daki ortalama kullanımları gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Dünya’da pestisit kullanım oranları (Kaymak vd. 2015)

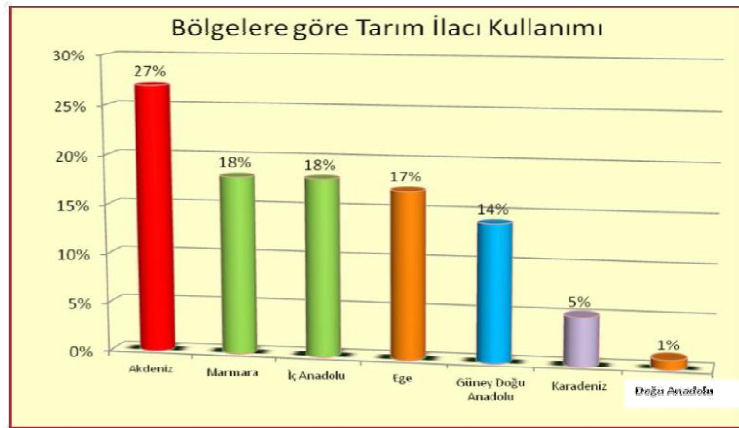
Pestisit kullanımının %47.5’i herbisitler, %29.5’i insektisitler, %17.5’i fungusitler, %5.5’ini ise diğer pestisit türleri meydana getirir (Kaymak vd., 2015). Türkiye 62.5 milyar dolar tarımdan oluşan gayri safi milli hasılası ve yaklaşık 16 milyar dolar ihracatı ile Dünya’da yedinci, Avrupa’da ise birinci sırada yer

almaktadır. Ülkemizde yaklaşık 24 milyon hektar ekilebilecek alan ve 170 ticari bitki çeşidi bulunmaktadır(Kaymak vd., 2015). Ülkemizde pestisitler 1930'lerden beri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Türkiye'de her yıl 500 milyon dolar değerinde pestisit kullanımı olmaktadır. (T.C. Gıda Tarım Hayvancılık Bakanlığı., 2013). Bitki sağlığı için bu pestisit kullanımlarının maliyeti 500 milyon dolar olup kazanılan ekonomik değeri çok daha fazladır. Verilere göre Türkiye'de kullanımı olan pestisit miktarları Çizelge 2.2'de gösterilmiştir

Çizelge 2.4. Türkiye'de pestisit kullanım miktarları (T.C. Gıda Tarım Hayvancılık Bakanlığı., 2013)

Yıllar	Fungusit	Akarisit	Rodentisit	İnsektisit	Herbisit	Diğer	Toplam(Kg)
2001							51.208.739
2005							43.352.627
2010	17.545.584	1.039.739	147.404	7.175.831	7.451.591	5.343.714	38.703.860
2011	18.123.614	1.061.609	421.426	6.119.933	7.406.602	6.977.775	40.110.950
2012	15.525.122	859.265	246.590	7.263.617	7.350.997	8.766.030	40.011.620
2013	16.247.979	857.597	128.812	7.740.595	7.335.914	7.127.740	39.438.630

Türkiye'de pestisit kullanım artış hızı 2000'li yıllardan sonra 1970-2000 arasına göre azalarak düşüşe geçmiştir. Çizelge 2.2'de gösterildiği gibi 2001 yılından 2005 yılına kadar ki süreçte azalma yaklaşık %18 olurken 2005 yılından 2013 yılına kadar olan süreçte yaklaşık %10 olmuştur.



Şekil 2.2. Ülkemizdeki bölgelere göre pestisit kullanımı (Kaymak vd., 2015)

Şekil 2.2’de gösterildiği gibi en çok pestisit %27 ile Akdeniz daha sonra %18 ile Marmara bölgesinde olmuştur, en az kullanım ise %1 ile Doğu Anadolu bölgesinde gerçekleşmiştir.

2.3 Pestisitlerin Çevre Üzerine Etkileri

Tarımda kullanılan pestisitler suya, toprağa ve havaya oradan da diğer canlılara geçmektedirler. Pestisitlerin çevredeki hareketlerini fiziksel yapısı, kimyasal özellikleri ve iklim gibi faktörler etkilemektedir. Pestisitlerin çevreye olan etkileri su, toprak ve hava kirliliği açısından değerlendirilecektir.

2.3.1 Pestisitlerin Suya Olan Etkileri

Su insanlar için yaşamın temelidir. İnsanlar suyu içerken, pişirirken, yıkanırken kullanırlar ve aynı zamanda temiz su çiftçilerin sulama yapmak için temel kaynağıdır. Yeraltı suları Dünya’nın temel su kaynağıdır. Bitkilere ve toprağa olan pestisit uygulamasından sonra toprak yüzeyinde olan pestisitler yağmur suyu ve normal sulamayla birlikte yeraltı su kaynaklarına ulaşabilirler. Yeraltı suları kirlendiğinde yeraltı sularından beslenen nehirler, göller ve diğer su kaynakları da kirlenirler. Pestisit kullanımları durdurulmuş olsa bile suların kendini yenilemesi zaman alacaktır. Yeraltında olan su kirliliğini temizlemesi zor olacağı için en iyi koruma kirliliğin engellenmesidir.

Ülkemizde bulunan yerleşim yerlerinin çoğu suyu yeraltından sağladıkları için çok önemli bir konudur. Sularda bulunan pestisitler genelde çözünemez, organik maddelerde planktonlarda tutunurlar daha sonra besin zincirine katılırlar ve suda yaşayan canlılarda birikirler. Planktonlarda, omurgasızlarda biriken pestisitler daha sonrasında balıkların bunları yemesiyle balıkların vücuduna geçerler. Ülkemizde Kalyoncu vd. (2009) tarafından Konya’da yapılan çalışmada 18 balık türünden 14’ünde pestisit kalıntısı varlığı tespit edilmiştir.

2.3.2 Pestisitlerin Toprağa Olan Etkisi

İnsanlar ve diğer canlılar için yaşamın zemini olan toprağın ekosistemde önemli bir yeri vardır. Toprak besin kaynağının ilk parçası olan bitkilerin yaşama alanlarını oluşturmaktadır. Bu yaşama alanında bitkiler insanlar ve hayvanlar için gerekli olan besinleri üretmektedirler. Tarımda kullanılan ilaçlar doğrudan toprak yüzeyine, bitki üzerine veya tohumlara uygulanabilir. Toprak pestisitleri filtre görevi görerek tutar (Yıldırım, 2008). Toprak yüzeyine geçen pestisitler güneş ışınlarıyla fotokimyasal degradasyona, bitkiler ve diğer organizmalarla beraber biyolojik degradasyona veya kimyasal degradasyona uğrarlar. Toprak yüzeyine geçtiklerinde toprağın organik madde içeriği, demir miktarını pH'sını ve diğer özelliklerini değiştirdiklerinden bütün canlıları etkilerler. Toprakta yaşayan mikroorganizmalar toprağın kimyasal ve fiziksel yapısını düzenlediklerinden dolayı onların öldürülmesiyle toprakta bulunan denge bozulur (Yıldırım, 2008).

Pestisit kullanılan topraklarda yetiştirilen ürünler pestisit kalıntılarını vücutlarına alabilirler, insanlar bu ürünleri direk yiyerek veya bu ürünlerle beslenen hayvanları yiyerek vücutlarına bu pestisitleri alabilirler.

2.3.3 Pestisitlerin Havaya Olan Etkisi

Pestisitler uygulandığında bir kısmı buharlaşma yoluyla kaybolurken bir kısmı bitki yüzeyinde, toprak yüzeyinde veya su yüzeyinde kalmaktadır. Havada bulunan pestisit rüzgârlarla başka yerlere taşınıp tekrardan yeryüzüne inebilir. Bunun sonucunda hedef olarak görülmeyen diğer organizma ve bitkilere bulaşabilir (Sofuoğlu, 2009).

Birçok ülkede sürüklenme kontrolünün güçlüğünden dolayı havadan ilaçlama yapılmamaktadır. Ülkemizde yaşam alanlarıyla tarım alanlarının iç içe oluşundan dolayı havadan ilaçlama yapılmaması tavsiye edilmektedir.

2.4 Pestisit Kullanımın Avantajları ve Dezavantajları

Pestisit kullanımın sağladığı faydalar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Tarımsal mücadelede en çok kullanılan yöntemdir.
- Yüksek etkinliği vardır, hızlı sonuç verebilir, ekonomik olması için bilinçli kullanım gereklidir.
- Pestisitler kullanılmadığında üretim oranlarında %60 ile %100 arasında kayıp olabilir.
- Dünya nüfusun artmasıyla ve ekim alanlarının gittikçe azalmasıyla beraber gıda üretimi ancak modern tarım teknikleri ve entansif tarımla mümkün olmuştur.
- Yüksek kalitede tarımsal ürün üretiminde kullanılmasının rolü büyüktür.

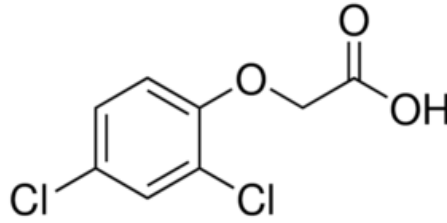
Bununla birlikte pestisit kullanımının dezavantajları ise aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Pestisitler kansere, sinir sistemi problemlerine ve uzun dönemde oluşan diğer yan etkilere neden olabilirler.
- Pestisitler ve parçalandıklarında oluşan ürünlerin toksikliği fazladır.
- Parçalandıklarında oluşan ürünlerin bazıları temel pestisitten daha zararlıdır.
- Buharlaşması fazla olanlar havayı kirletmektedir.
- Aşırı kullanıldığında organizmalarda direnç oluşur ve pestisit uygulaması başarısız olabilir.
- Hedef olarak görülen veya görülmeyen organizmaları öldürdükleri için yeni salgınlara yol açabilirler (Kaymak vd., 2015).

2.5 2,4-Diklorofenoksi asetik asit

2.5.1 Tarihi

2,4-D 70 yıldır tarımda kullanılmaktadır ve hala Dünya’da geniş yapraklı bitkilerin kontrolünde önemli bir oynamaktadır. 2,4-D, İngiliz ve Amerikalı araştırmacılar tarafından 1940’lı yılların başında gerçekleşen bir dizi deney sonucunda bulunmuştur (Kirby, 1980). Bu deneyler II. Dünya Savaşı’nın ortasında gerçekleştiği için, klorofenoksiasetik asitlerle ilgili yayınlar ve patentler tam zamanında yayınlanamamıştır (Troyer, 2001). Keşfin zamanı ve nerede olduğu tam olarak bilinemese de 1945’te 2,4-D’nin ticarileştirilmesi sektörde devrime yol açmıştır. 2,4-D ile beraber diğer fenoksi-karboksil asitler (MCPA vd.) geliştirilmiş olsa da hala en çok kullanılan fenoksi-karboksil asit 2,4-D’dir (Peterson vd., 2016). EPA ofisi pestisit programı 2,4-D’nin 46 milyon pounds kullanımla toplam tarımsal pestisit uygulamalarının %66’sını kapsadığını bildirmiştir. Aerobik ortamlarda 2 ile 13 gün arasında degradasyonu gerçekleşmektedir (Wilson vd., 1997). İnsanlarda ise idrarla beraber dışarı atılması ortalama 17.7 saati bulmaktadır (CDC, 2009). 2,4-D’nin taşıma kapasitesini belirlemek için kemirgenlerde ve tavşanlarda yapılan çalışmalarda vücut ağırlığının 50 mg/kg’ı aşan dozlarda hızla zararlı olduğu görülmüştür (Burns vd., 2012).



Şekil 2.3. 2,4-D’nin formülü (C₈H₆Cl₂O₃)

2.5.2 Formları ve Kimyasal Özellikleri

2,4-D'nin saf formu nispeten uçucu olmayan kuru kristal yapıdadır ve suda çözünürlüğü düşüktür (44,558 mg/L). Bu nedenle suda kolayca çözünen bir yapıya getirilmesi gerekmektedir. Piyasada geniş ölçekte kullanılan 2 yapısı (Amin tuzu formu, Ester formu) ve yakın bir zamanda tanıtılan 2,4-D “choline” adındaki formülasyonu vardır (Gervais vd., 2008). Çizelge 2.3'te 2,4-D'nin formları ve kimyasal özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 2.5. 2,4-D'nin formları ve kimyasal özellikleri (Koca, 2001)

2,4-D formu	Sudaki çözünürlüğü	Yağdaki çözünürlüğü	Su ile karıştırıldığında görümü	Buharlaşılabilişi
2,4-D asidi, saf	Çözünmez	Çözünmez	Süt gibi (sütümsü)	Tehlikeli değil
Amin tuzu	Çözünür	Genelde çözünmez	Temiz	Tehlikeli değil
Sodyum tuzu	Orta Çözünürlük	Çözünmez	Temiz	Tehlikeli değil
Ester formu	Çözünmez	Çözünür	Süt gibi (sütümsü)	Buharlaşılabılır

2,4-D'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.6. 2,4-D'nin kimyasal karakteristiği (Tomlin, 1994)

2,4-D'nin Kimyasal Karakteristiği	
Molekül formülü	$C_8H_6Cl_2O_3$
Molekül ağırlığı	221.04(g/mol)
Suda çözünürlüğü	3.39×10^4 ppm
Erime noktası	135-142 °C
Kaynama noktası	160 °C

2,4-D'nin Ester Formu

Esterler 2,4-D asitinin alkollerle tepkilerinden oluşmaktadır. 2,4-D'nin bulunduğu bazı ester formları; 2-ethylhexyl ester, propilen glikol butil ester, metil ester, izopropil esterdir. Dört veya daha az karbonlu bir alkil zincirine sahip alkollerden yapılan esterler oldukça uçucu kabul edilir. Bu grup metil, izopropil ve bütil esterleri içerir. Öte yandan, dörtten fazla karbonu olan bir alkil zincirine sahip alkollerden yapılan 2,4-D esterleri, düşük uçucu esterler olarak sınıflandırılmaktadır.

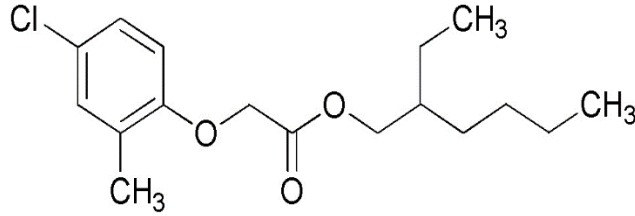
Düşük uçucu esterler olarak sınıflandırılan uzun zincirli alkollerden yapılan 2,4-D esterler arasında BEE ve 2-EHE bulunur. Esterler suda çözünmez ancak petrole beraber kolay bir şekilde çözünürler (Peterson vd., 2016)

Genel olarak 2,4-D'lerin ester formlarının tuz formlarına göre aktiviteleri daha fazladır ama bu aktivite geçici olarak bitkilerin detoksifikasyon mekanizmasını bozmak gibi problemlere de yol açabilir. Bir kere uygulandığında ester formları hızlı bir şekilde yaprağa giriş yaparlar ve asite çevirirler. Ester formülasyonları, amin formülasyonları gibi suya ilave edildiğinde ayrılmaz veya iyonize olmazlar. Bu nedenle, çözünmeyen çökeltiler oluşturmak için sert sudaki katyonlarla reaksiyona girmezler.

2,4-D'nin Amin Formu

2,4-D asidi bir amin ile reaksiyona girdiğinde, 2,4-D tuzu oluşur. Tuz bazlı formülasyon, 2,4-D asidi ile suda çözünür hale getirir. Amin formülasyonları suda (ağırlıkça % 50'den fazla) kolayca çözünür ve gerçek bir çözelti oluşturur. Amin tuzları yavaş yavaş mineral tuzların (lityum, potasyum, sodyum ve amonyum) yerini almıştır çünkü amin tuzları suda daha kolay çözülür. Bu tür tuz formülasyonları suya yerleştirildiğinde ayrılır veya negatif yük taşıyan asit parçası olur ve amin kısmı pozitif yük taşır. Kalsiyum ve magnezyum iyonları (Ca^{+2} ve Mg^{+2}) bakımından yüksek olan sert suda molekülün negatif yüklü kısmı ile birleşebilir ve çökebilene çözünmeyen tuzlar oluşturabilir. Bu nedenle, bu sorunu azaltmak veya ortadan kaldırmak için çoğu amin formülasyonuna sekestrasyon (sequestering) dahil edilir. 2,4-D amin tuzlarının çoğu, suda çözündüğünde berrak bir çözelti oluşturur; bununla birlikte, formülasyona sekestrasyonun eklenmesi daha koyu, kehribar rengi verebilir. Renkteki bu değişikliğin, formülasyonun biyolojik aktivitesi veya ürün toleransı üzerinde hiçbir etkisi yoktur. Çoğu amin tuzu petrol yağlarında çözünür değildir. Tuzlar, sıvı veya kuru halde formüle edilebilir (Peterson vd., 2016). 2,4-D amin tuzu formülasyonları arasında izopropilamin, triizopropanolamin, dietanolamin ve dimetilamin bulunur. Dimetilamin en yaygın kullanılanıdır ve bu çalışmada da 2,4-D

dimetil amin tuzu tercih edilmiştir. 2,4-D asidi ve 2,4-D dimetilamin tuzunun kimyasal yapıları aşağıda Şekil 2.4’te verilmiştir.



Şekil 2.4. 2,4-D dimetilamin tuzunun formülü($C_8H_6Cl_2O_3$)

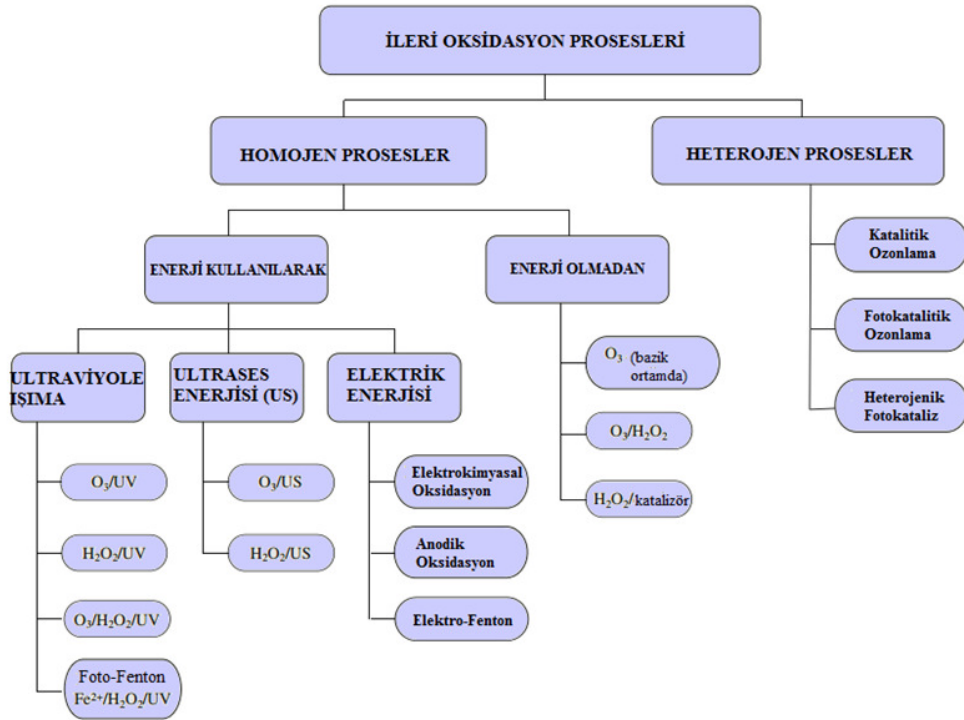
2.6 İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

İleri oksidasyon prosesleri 1980’li yılların başında kullanılmaya başlanmıştır (Glaze vd., 1987). İOP’lerin temel amacı toksik ve biyolojik açıdan dayanaklı olan organiklerin arıtılmasıdır. Bu arıtma yöntemi organik kirleticilerin CO_2 , H_2O , mineraller gibi inorganiklere dönüşmesiyle tamamlanmış olur (Parsons, 2002). İOP’lerin temel yöntemi hidroksil radikalleri oluşturmaya ve bu radikallerle beraber arıtım yapmaya dayanmaktadır. Çizelge 2.5’te oksidanların oksidasyon potansiyelleri gösterilmiştir (Pera-Titus vd., 2004).

Çizelge 2.7. Bazı oksidanların standart oksidasyon potansiyelleri (Pera-Titus vd., 2004)

Oksidan	Standart oksidasyon potansiyeli (volt)
Flor	3.03
Hidroksil radikal	2.80
Atomik oksijen	2.42
Ozon	2.07
Hidrojen peroksit	1.77
Hipokloröz asit	1.49
Klor	1.36

Çizelge 2.5’te de görüldüğü üzere florun oksidasyon potansiyeli en fazladır ama uygulandığında zehirli olduğu için uygulanamaz ve ikinci sıradaki hidroksil radikalının uygulanması tavsiye edilir.



Şekil 2.5. İOP'lerin sınıflandırılması, (Kısaltmalar: O₃: ozon, H₂O₂: Hidrojen Peroksit. US: Ultrases)

Şekil 2.5'te de görüldüğü üzere İOP'ler 2'ye ayrılmaktadır. Bunlar homojen prosesler ve heterojen proseslerdir. Bu ayrımındaki fark heterojen proseslerde suyun yanında katalizörün (TiO₂, ZnO vb.) kullanılmasıdır. Şekil 2.5'ten de görülebildiği gibi çok fazla İOP çeşidi vardır ama temelde ozon, UV, katalizör, fenton, ultrases ve H₂O₂'nin kendi başına ve beraber kullanımlarından oluşmaktadır.

2.6.1 Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

2.6.1.1 Fenton Prosesleri

Fenton prosesi 1894 yılında Fenton tarafından çalışması yayınlandıktan sonra çalışılmaya başlanmıştır (Oturan ve Aaron, 2014). Asidik ortamda çalışılan homojen bir arıtım yöntemidir (Türel, 2008). Fenton proseslerinde olması gereken pH aralığı 2 ile 4 tür. 2'den küçük olduğunda proses kompleks Fe bileşiklerinden dolayı

yavaşlarken 4'den de büyük olduğunda ferrik-hidroksi bileşikler oluşur ve bu prosesi yavaşlatır (Odabaşı vd., 2017). Fenton prosesinin çalışma denklemleri (Denk. 2.1-2.7) aşağıda gösterilmektedir (Pignatello vd., 2006):



2.6.1.2 UV Işıması

UV aydınlatması, organiklerin bozunmasında önemli potansiyele sahip İOP'lerden biridir. Bu uygulama uygun dalga boyundaki ışığın kullanılmasıyla, ışıktaki bulunan fotonların istenmeyen maddelere saldırmasını ve degradasyonunu içerir (Burrows vd., 2002). Çizelge 2.6'den de görüldüğü gibi UV spektrumu temel olarak, 100 ila 400 nm dalga boyu aralığına sahiptir. Ayrıca en 3 gruba ayrılabilir: UV-A (315-380 nm), UV-B (280-315 nm) ve UV-C (200-280 nm) (Zoschke vd., 2014). Güneş ışınları %47 kızılötesi, %46 görünür ışınlar ve %7 ultraviyole ışın yayar.

Çizelge 2.8. Işıma türlerinin dalga boyu aralığı.

Işıma	Dalga Boyu
UV-C	100-280 nm
UV-B	280-315 nm
UV-A	315-400 nm
Görünür	400-700 nm
Kızılötesi	750 nm- 1µm

UV ışığı, arıtıma olan uygunluğu, pH değişikliklerinden az etkilenmesi ve kimyasal reaktiflerin eklenmesine gerekli olmamasından dolayı atıksu arıtımında kendi başına da kullanılabilir. Bununla birlikte, UV ışığının kullanımında bazı

dezavantajlar vardır. Bunlar, yüksek güç gereksinimine ve sık sık ampül değişimine ihtiyaç duymasıdır (Ou vd., 2016). UV ışıması atomun elektron orbitaliyle ilişkilidir. Yörüngede hareketli olan elektron ışımayla beraber yörüngeden ayrılacak bir enerjiye sahip olur ve üst kademeye yükselerek aktif hale (radikal) geçer.

2.6.1.3 Foto-Fenton Prosesi

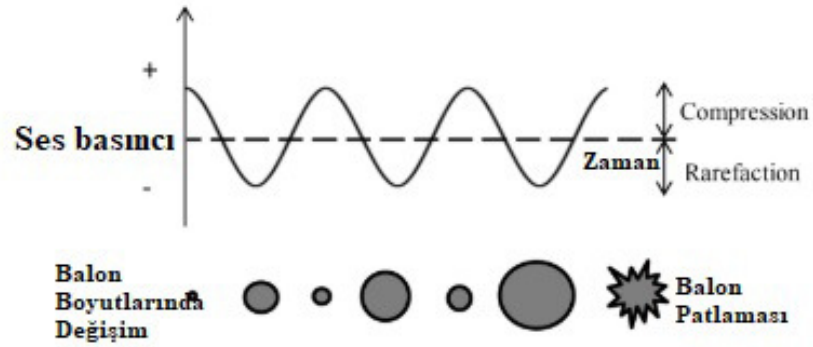
Fotofenton prosesinde, Fe(II), H₂O₂ ve UV ışınları beraber kullanılır. Aşağıda verilen tepkimeler sonucunda proses elde edilir.



Tepkimelerde ilk olarak Fe⁺² Fe⁺³'e dönüştürülür. Bunun sonucunda OH radikali oluşur. Fotofentonun fentona göre artısı ışık olmayan ortam bir süre sonra tepkime hızının düşmesi ama ışık olduğunda düşüşün gözlemlenmemesidir.

2.6.1.4 Sonoliz prosesi

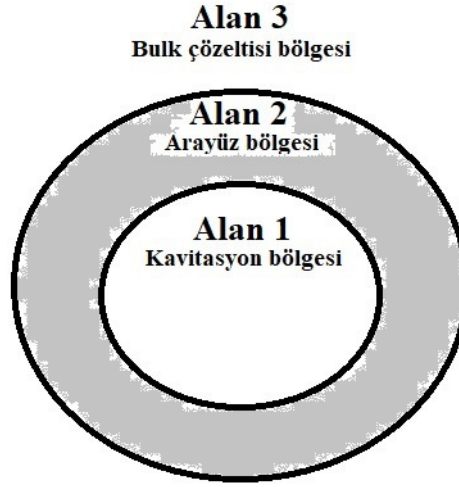
Sonoliz prosesi ultrases diye tanımlanan insan işitme yeteneğinden daha yüksek frekansa sahip ses dalgalarının kullanıldığı prosestir. Ultrases genellikle 18–0,01 cm arası ardışık dalga boyları ile 18 kHz ile 500 MHz arasında değişen bir frekansa sahiptir (Eren, 2012). Akustik kavitasyon sonoliz prosesinde ultrases verilmesi sonucu ortaya çıkan, sıvıdaki kirleticilerin yıkımını hızlandırmak için kimyasal ve mekanik değişikliklere neden olan etkidir (Adewuyi, 2001). Ultrason Şekil 2.6'da gösterildiği gibi sıkışma ve genleşme (rarefaction) döngülerini içerir (Adewuyi, 2001)



Şekil 2.6. Ultraseste oluşan sıkışma ve genleşme döngülerinin şematik görünümü

Akustik kavitasyon genleşme döngüsü sırasında oluşur. Bu olay, su moleküllerini ayırmak için negatif basıncın büyüklüğü yeterli olduğunda meydana gelir. Sonuç olarak, çekirdeklenme (nucleation) yerleri sıkışmış gazlarla oluşur (Thompson ve Doraiswamy, 1999). Sıkışma döngüsü sırasında akustik basınç pozitifdir. Pozitif basıncın etkisi altında, kavitasyon kabarcıkları yavaş yavaş büyür. Sonunda kritik boyutlarına ulaştıklarında kavitasyon kabarcıkları çöker ve patlamalar meydana gelir (Mahvi, 2009). Kısacası, akustik kavitasyon, sıvıdaki sıkışma genleşme döngüleri sırasında üretilen bir dizi çekirdeklenme (nucleation), büyüme ve çökme ile anlatılabilir.

Sonoliz şekil 2.7’de görülebildiği üzere 3 bölgeden meydana gelir. Bunlar; birinci bölge: kavitasyon bölgesi, ikinci bölge: arayüz bölgesi ve üçüncü bölge: bulk çözeltisi bölgesidir (Thompson and Doraiswamy 1999). Sonoliz prosesinde bulunan 3 bölgeden ilki kavitasyon bölgesidir. Bu bölgede sıcaklık 5000 K’e kadar basınç ise 1000 atm’ye varabilir. Su molekülleri bu sıcaklık ve basınç altında H ve OH radikallerine ayrılırlar (Eren, 2012).



Şekil 2.7. Ultrases uygulanan sıvı çözeltisinin reaksiyon alanları (Thompson and Doraiswamy, 1999)

Kaviteler bir anda çöktüğünde sıcak noktalar (hot spot-alan 1) oluşur. Bu bölgede sıcaklık ve basınç çok fazladır. 5000 K ve 1000 atm'ye kadar ulaşabilir. Bu kadar büyük bir sıcaklık ve basınç altında termal ayrışma meydana gelir ve su molekülleri H ve OH radikallerini oluşturur (Eren 2012).

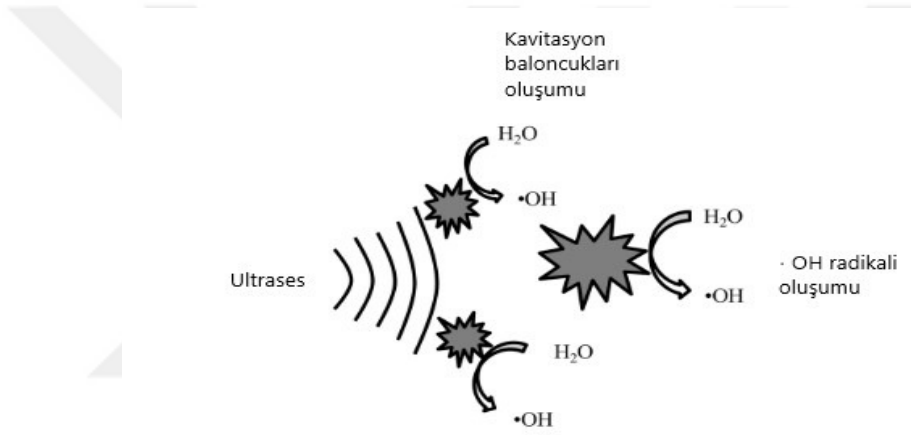


İkinci bölge arayüz bölgesidir. İkinci bölgede sıcaklık 1000-2000 K arasındadır bu da birinci bölgeden daha düşük olduğu anlamına gelmektedir (Eren 2012). Bu iki bölge arasındaki büyük sıcaklık değişimi radikallerin bölge 1'den bölge 2'ye olan geçişini sağlar. Denklem 2.15 ile 2.18 arasında gösterildiği gibi bölge 2'de H_2O_2 $\cdot \text{OH}$ and $\cdot \text{OOH}$ radikalleri meydana gelir (Yap vd., 2019).





Üçüncü bölge bulk çözeltisi bölgesidir. Bu bölgede sıcaklık ortam sıcaklığındadır. Bölge ortam sıcaklığında olduğundan dolayı piroliz meydana gelmez sadece radikal atakları gözlemlenebilir. Hidrofilik veya uçucu olmayan maddeleri kavitasyon içerisinde bozmak çok zordur, bu yüzden bu maddeler $\cdot \text{OH}$ radikallerinin ataklarıyla bulk çözeltisi içerisinde bozunurlar (Yap vd., 2019). Şekil 2.8'te kavitasyon baloncuklarından radikallerin oluşumu gösterilmektedir.



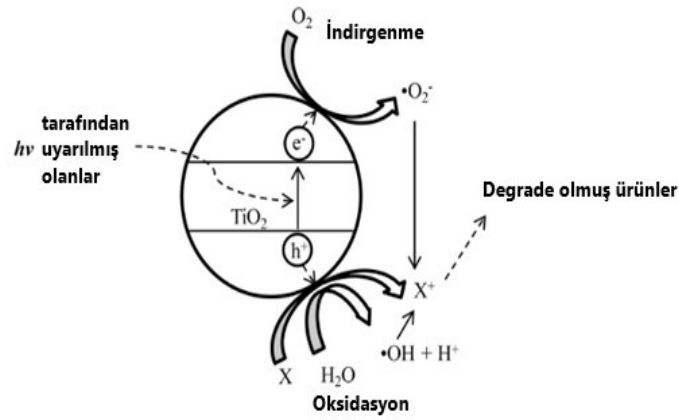
Şekil 2.8. Kavitasyon baloncuklarından radikallerin oluşumunun şematik diyagramı (Yap vd., 2019)

2.6.2 Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Hetererojen proseslerin ismi kirleticilerin sıvı kullanılan katalizörün katı olmasından dolayıdır. Katalizör kullanılmasından dolayı heterojen olan proseslerin homojenlere göre uygulamasının daha kolay ve daha hızlı olduğu görülmüştür (Wu ve Chang, 2006).

2.6.2.1 Fotokataliz Yöntemi

UV ışığı ve yarı iletken maddeler bir araya geldiğinde fotonlar yarı iletken tarafından absorbe edilir ve bozunma gerçekleşir (Schneider vd., 2014). Bir yarı iletken enerjiye maruz kaldığında elektronlar (e^-) ve boşluk ortaya çıkarır bunun sonucunda redoks tepkimeleri meydana gelir (Schneider vd., 2014). TiO_2 yüzeyinde absorbe edilmiş olan su molekülü diğer su molekülleri tarafından oksitlendiği zaman hidroksil radikalleri meydana gelir (Şam vd., 2007). Hidroksil radikalleri öncelikle serbest radikal oluştururlar daha sonra organiklerle tepkimeye girerler (Şam vd., 2007). Bir süre sonra bileşikler tamamen parçalarlar ve CO_2 ile H_2O oluştururlar. Fotokataliz reaksiyonun şematik gösterimi şekil 2.9'de gösterilmektedir.

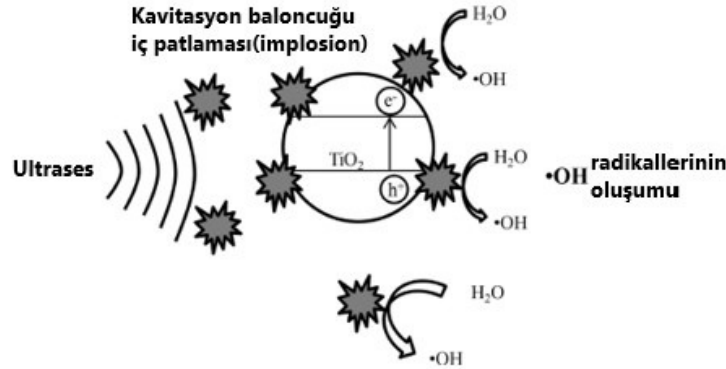


Şekil 2.9. Fotokataliz reaksiyonun şematik gösterimi

TiO_2 veya diğer yarı iletkenler kendi enerjilerinden daha yüksek bir enerji ile uyarıldığında valans (valance band) bandında olan bir elektron (e^-) iletkenlik bandına geçer bu durumda valans (valence band) bandında pozitif yüklü bir boşluk kalmasını sağlar (Thiruvengkatachari vd., 2008).

2.6.2.2 Sonokataliz yöntemi

Sonokataliz yönteminde ultrasesle beraber oluşan akustik kavistasyonla sonolüminesans etkisi de oluşur (Adewuyi, 2001). Sonolüminesans etkisinde 6 eV boyutunda bir foton üretebilen ışık oluşur (Pang vd., 2010). Çok hızlı bir şekilde oluşan ışık patlamasıdır (100 ps'lik). Sonolüminesans aracılığıyla yayılan foton ışığı katalizörü tetikleyen bir enerji kaynağı haline gelir. Eğer yarı iletkenin bandı sonolüminesans etkisinden küçükse bu ışık elektronu (e^-) valans bandından iletim bandına taşır (Thompson ve Dorais, 1999). İletim bandında oluşan elektron (e^-) oksijeni azaltır ama değerlik bandında oluşan h^+ radikalleri üretmek için su molekülleri oksitler. Kavitasyon sırasında oluşan baloncuklar katalizör çöktüğünde sistemde türbülanslı mikrojet akışı (Turbulent microjet Flow) meydana gelir (Adewuyi, 2001). Burada oluşan bu akış katalizörü daha küçük parçalara ayırır. Bu ayrılma sonucunda yüzey temas alanı artar, kavitelerin ve radikallerin sayısı artar (Şekil 2.10) Radikallerin fazla sayıda olması baloncukların bulk çözeltisine olan geçişini kolaylaştırır.



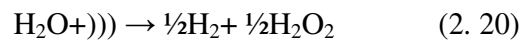
Şekil 2.10. Ultrasonik ses altındaki radikallerin şematik oluşumu.

Sonokataliz reaksiyonlarda yer alan bazı parametreler verimi belirler. Sonokataliz reaksiyon sırasında uygulanan ultrases frekansı, akustik kavitasyon sırasında mikro kabarcıkların ve radikallerin üretiminde önemli bir rol oynar. Literatürde sonokataliz reaksiyonları için optimum ultrason frekansı bulunmaya çalışılmıştır ve ultrason frekansının 20 kHz ila 1056 kHz arasındaki etkisi

incelenmiştir. Sonokataliz reaksiyonlarına 20 kHz ultrason frekansının uygulanmasının, sonokatalitik reaksiyonları için gerekli olan baloncuğu ürettiği bulunmuştur. Bununla birlikte, 1056 kHz ultrason frekansı, çok sayıda çarpışmayla birincil radikal ürettiğinden daha az sayıda aktif radikal üretir, sıkışma döngüsü ve baloncukların çökmesi için gereken süre kısalmıştır (Thompson ve Dorais, 1999). Kullanılan cihazın ultrases gücünün akustik kaviteasyon sırasında olumlu bir etkisinin olduğu görülmüştür. Sonokataliz reaksiyonunda ultrases gücünün bir yere kadar reaksiyon hızını artırdığı görülmüştür. Bir süre sonra güçteki artış reaksiyon hızının düşmesine neden olmuştur. Bununla birlikte, literatürde sonokataliz reaksiyonlarda uygulanacak ultrases gücü hakkında bilgi bulunmamaktadır.

2.6.2.3 Sonofotokataliz yöntemi

Sonofotokataliz katalizörle beraber sonoliz ve fotolizin kullanılmasıdır (Adewuyi, 2001). Joseph vd. (2009) sonofotokataliz terimi, (i) Fotoliz; (ii) Fotokataliz; (iii) Sonoliz; (iv) Sonokataliz ve (v) Sonofotoliz gibi çeşitli İOP'lerin birleşiminden oluşmaktadır. Bu İOP'lerin kombinasyonu sonofotokataliz; ultrason ve ışığı sulu ortamda bulunan yarı iletkenlerden geçirilerek çevresel kirleticilerin parçalanmasını sağlar. Yarı iletkenlerin bant boşluğunun uyarılması ve sonofotokatalitik degradasyon sırasında akustik baloncukların oluşumu sonokimyasal reaksiyonları oluşturmaktadır. Bu İOP'lerin birleştirmenin temel amacı, bozunma sürecinde meydana gelen maliyeti ve zamanı azaltmaktır. Bu nedenle sonofotokatalizin daha ekonomik olması beklenir sonuç ve tartışma kısmında sinerjistik etki ile bu verim hesaplanacaktır.



(TiO₂ ve UV varlığında)

(2.24)

5) H_2O_2 'nin elektronlarla reaksiyonu $\text{H}_2\text{O}_2 + e^- \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{OH}^-$
(UV ışığı altında iletim bandı oluşumu) (Sathishkumar vd., 2016)

Aynı anda kullanıldığında kullanılmasıyla beraber daha iyi sonuç vereceğini düşündüren bir başka faktör ise her iki durumda da temel reaksiyon mekanizmasının serbest radikallerin üretilmesini sağlayacağı ve toplamda daha fazla radikal olacağıdır. Sonofotokataliz sisteminde verimin reaktörlerin kendi başına çalıştıklarına göre daha fazla olduğu görülmüştür (Sathishkumar vd., 2016).

Kirleticilerin parçalanması ve mineralizasyonu sırasında sonofotokatalizin etkinliği aşağıdakilere bağlanabilir:

- A. Ultrasesle beraber oluşan kavitasyonla OH kaynağı sağlar,
- B. Kavitasyon, katalizör alanlarını adsorpsiyon için yeniden kullanırabilir,
- C. Kavitasyon, katalitik yüzeyinde düzenleme yapan türbülans ve mikrojet gibi etkileri üretir.
- D. Kavitasyon, dağılımın homojenliğini sağlar yüzey alanını artırır.
- E. Kavitasyon, katı ve sıvı arasındaki transferi güçlendirir
- F. Kavitasyon, fotokatalizörün adsorpsiyon hızını artırır.
- G. Kavitasyon, fotokatalizörün üzerinde oluşan kirleticinin hidrofobik kısmını parçalar.

Yukarıdaki akustik kavitasyon etkilerinden anlaşılacağı üzere, fotokataliz ve sonoliz aynı anda kullanılmasının sinerjik yönden daha etkili olacağı söylenebilir. Verimlilik ve sinerji, sonoliz frekansına bağlıdır. Yüksek frekanslı sonoliz prosesi ile birleştirilen fotokataliz prosesiyle bu proseslerin bireysel kullanılmasında elde edilen kirletici parçalanması oranına eşit sonuçlar elde edilebilir. Fakat fotokataliz prosesi ile düşük frekanslı sonoliz prosesi birleştirilirse, daha güçlü sinerjik etki elde edilir. (Anju ve Yesodharan, 2012) Jelic vd., (2013) sonoliz ile fotokataliz arasındaki sinerjistik etkinin, sıvı faz ile katalizörün arasındaki kütle aktarım hızına katkıda bulunabileceğini düşünmektedirler. Jagannathan vd. (2013), ultrases ve ultraviyole kombinasyonunun, H_2O_2 bölünmesini artırarak OH radikalının sayısının arttığını ve

bu nedenle bir farmosötik olan parasetamol arıtımı daha hızlı yaptıklarını bildirmişlerdir.

2.7 Yarı İletken Katalizörler

Fizikokimyasal ve optik özellikleri yüksek seviyede olan yarı iletken katalizörler, ilk olarak 1970'lerde fotokataliz arıtım yöntemiyle kullanılmaya başlamıştır. Yarı iletkenler, bir valans bandı (Valance band) ve bir iletim bandı (Conduction band) ile katalizör görevi görürler. Katalizörün etkili olması için hidrojenin ve reaktif oksijenli türlerin (hidrojen peroksit, hidroksil ve süperoksit radikallerinin) oluşumundan dolayı redoks potansiyelinin, yarı iletken bant boşluğu içinde yer almalıdır. Çevreye karşı zararlı bir etkisi olmayan kimyasal malzemelerin kullanımı gün geçtikçe artmaktadır (Zhou ve Deng, 2007). Katalizörler sıvılarda ışına maruz kaldığında aktif hale gelir ve elektronlardan meydana gelen değerlik bandı ile boş enerji seviyelerinden oluşan iletim bandından oluşurlar. Katalizörler kendisinin sahip olduğu bant aralığından daha yüksek bir enerjiyle (foton) karşılaştığında elektron-boşluk çiftleri meydana gelir. Değerlik bandı oksitleyici, iletim bandı ise indirgeyici olarak görev yaparlar. Parçacıkların boyutu küçüldüğünde katalizördeki e^-/h^+ birleşme sayısı azalır ve katalizörlerin parçacıklarının boyutu azaldığında bant aralığının enerji seviyesi artar ve redoks potansiyelinin artmasına sebep olur. Bundan dolayı nano boyutta olan katalizörlerin aktivitesinin daha fazla olması tahmin edilmektedir (Sharma vd., 2012).

Sonokataliz ve sonofotokataliz sistemleri katalizörlerin ışınlanmasına bağlıdır. Birçok yarı iletken metallere meydana gelmektedir. Çizelge 2.7'de yaygın olarak kullanılan yarı iletkenleri gösterilmiştir. TiO_2 , fotoreaktivite ve stabilite performansının iyi olmasından dolayı hem sıvı hem de gaz sistemlerde yaygın olarak kullanılır (Bojinova vd., 2007).

Çizelge 2.9. Yaygın olarak kullanılan yarı iletken katalizörlerin pH'ı 1 olan sulu çözeltideki bant konumları (Robertson, 1996)

Yarı İletken	Değerlik Bandı (V)	İletkenlik Bandı (V)	Bant Aralık Enerjisi (eV)	Dalga Boyu (nm)
TiO ₂	+3.1	-0.1	3.2	380
SnO ₂	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	390
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

2.7.1 Titanyum Dioksit (TiO₂)

Sonofotokataliz işlemi için özellikle son yıllarda TiO₂; yüksek stabilite, kararlı yapısı, yüksek verim, düşük maliyet ve sudaki organik kirleticileri ve sentetik boya maddelerini UV ışını altında su ve karbondioksit gibi zararsız formlara parçalaması sebebiyle kullanılan en yaygın yarı iletkenidir (Stylidi vd., 2013) TiO₂, boya kirleticilerinin (Neppolian vd., 2005) ve organiklerin (Lathasree vd., 2004) gideriminde başarılı bir katalizördür. İçme suyu dezenfeksiyonu ve organik madde giderimi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Çünkü toksik değildir, ucuzdur, uygulaması basittir, bant aralığı oldukça geniştir Moleküler oksijene elektron aktarımını çabucak sağlayarak oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta çalışılabilmektedir. Bunlardan dolayı son derece düşük organik kirletici seviyeleri sağlayarak verimli olmaktadır. Ayrıca foto-korozyona karşı direnç göstermektedir. Bu sebeplerden dolayı ticari açıdan da ilgi görmektedir. Spesifik yüzey alanının geniş olması fiziksel-kimyasal kararlılığının bulunması ve yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olmasından ötürü seçici olmadan pek çok maddenin giderimini gerçekleştirmektedir (Guetta ve Amar 2005). TiO₂'in aktivitesi; elektron-boşluk çiftinin tekrar birleşme kapasitesine, yüzey alanına, adsorpsiyon kapasitesine, ışık şiddetine, kristal yapısına, TiO₂'i hazırlamak için kullanılan metoda, reaksiyon ortamında elektron alıcılarının bulunup bulunmadığına, hammaddeye, kirletici

maddelerin konsantrasyonuna, fotoreaktörün tasarımına ve işletme şartlarına bağlıdır. Geniş pH aralığında TiO₂ yarı iletkeni, yüksek fotokimyasal kararlılık gösterir.

2.8 Literatür Taraması

2.8.1 Literatürde Yer Alan Sonokataliz vs Sonofotokataliz çalışmaları

Literatürde sonokataliz ve sonofotokataliz kullanarak (boya vb kararlı bileşikler da dâhil) yapılan çalışmalar çalışma yılına göre aşağıda sıralanmıştır:

- Kaur ve Singh'in yaptıkları çalışmada (2007), Red dye 198 boyasını sonofotokataliz metoduyla arıtmışlardır. Ayrıca ZnO ve P25 TiO₂ katalizörünün performansının karşılaştırılması da yapılmıştır. Ultrasonik güç olarak 47 kHz'lik sonoliz probu kullanmışlardır. Fotokataliz ve sonolizin yanında H₂O₂'nin de parçalanmaya etkisi incelenmiştir. Optimum giderim koşulları; boya konsantrasyonu 50 ppm, TiO₂ konsantrasyonu 300 mg/L ve pH 4.6 bulunmuştur.
- Selli ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada (2008), 1,4-dichlorobenzene (1,4-DCB)' i TiO₂(P25) katalizörü kullanarak, 20-40 kHz ultrases ve 340-400 spektrum aralığında parçalanmasını incelemişlerdir. Parçalanma verimi en yüksek US + UV + TiO₂ reaktöründe %100 olarak elde edilmiştir. Reaksiyonun süresi 41 dakikada olup 0.58 kWh enerji tüketilmiştir.
- Cheng ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada (2012), Methyl Orange boyasını katalizör olarak TiO₂'yi kullanarak arıtmışlardır. Yaptıkları çalışmada incelenen parametreler ultrases gücü, katalizör miktarı ve hava akış miktarıdır. Ultrases gücü olarak 600W, katalizör miktarı 3 g/L ve hava akış miktarı 0.2 L/dk olarak elde edilmiş olup ve bu optimum koşullar kullanılarak elde edilen verim %91.52'dir.
- Ertugay ve Acar 2014 yılında yaptıkları yayında, Direct Blue 71 boyasını sonofotokatalitik yöntemle arıtmışlardır. Kullandıkları ses şiddeti sabit olup 20 kHz'dir. Katalizör olarak ZnO kullanmışlardır. Deneyde yaptıkları

parametler boya konsantrasyonu, pH, H₂O₂ ve katalizör miktarıdır. Daha sonra boyanın yapısını görebilmek için XRD ve SEM cihazlarıyla incelemişlerdir. Çalışmanın sonunda ultrasesin boyanın arıtımında oldukça etkili olduğunu belirtmişlerdir. En fazla verimi UV/US/ZnO/H₂O₂ reaktöründe %100 degradasyon ile bulmuşlardır.

- Khan ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları çalışmada blue 19 boyasını arıtmışlardır. Sol-gel yöntemiyle TiO₂ üzerine sülfür yerleştirmiş ve kullanmışlardır. Yapısını incelemek için XRD ve SEM cihazlarını kullanmışlar. Spektrofotometrede yaptıkları çalışmalarda boyanın nanometrisini 594 bulmuşlardır. Çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleşmiştir. Optimum koşullar olarak katalizör oranı 50 mg/L boya konsantrasyonu 20 mg/L pH 3 ve ultrasonik güç olarak 100 kHz bulunmuştur. GC-MS sonuçları 120 dakika içerisinde blue 19 boyasının %90 arıtıldığını göstermiştir.
- Tabasideh vd. 2017 yılında yaptıkları çalışmada, diazinon pestisitini fotokatalitik sonokatalitik ve sonofotokatalitik yöntemlerle parçalamaya çalışmışlar ve sonuç olarak pH 5.5'da sonofotokatalitik yöntemle %70 oranında en yüksek verimi elde etmişlerdir. Çalışmanın devamında başlangıç pestisit konsantrasyonu değiştirilerek (10,20,30,40,60,100 mg/L) sonofotokatalitik reaktör düzeneğiyle 30 mg/L pestisit konsantrasyonunda 100 dk verim %85 bulunmuştur.
- Khataee vd. 2018 yılında yaptıkları çalışmada sonokataliz prosesiyle organik boya solüsyonunu arıtmışlardır. Optimum parametreler olarak 1 g/L = W_{S₂} katalizörü, 10 mg/L = başlangıç konsantrasyonu, pH = 4,5, ultrasonic güç = 400 W, reaksiyon zamanı = 150 dakika bulmuşlardır. En yüksek olarak % 94,01 degradasyon verimi elde etmişlerdir.
- Mehrizad vd. 2019 yılında yaptıkları çalışmada sonokataliz prosesiyle acid red 1 boyasını arıtmışlardır. Optimum parametreler olarak başlangıç konsantrasyonu = 15 mg/L, ZnS- TNT miktarı =1g/L, pH = 6, ultrasonik güç = 75 W ve zaman olarak 20 dakika bulmuşlardır. Boya moleküllerinin

%75'inden fazlasını arıttıklarını belirtmişlerdir. Degradasyonu GC-MS ile belirlemişlerdir

2.8.2 Literatürdeki 2,4-D herbisitinin Degradasyon ve Mineralizasyonu Çalışmaları

- Sponza ve Ulukoy yaptıkları çalışmada (2008), yukarı akışlı anaerobik çamur reaktöründe (UASB) ve aerobik sürekli karıştırılmalı reaktörde sabit alıkonulma süresinde KOİ giderim verimi ile 2,4-Diklorofenolün arıtılabilirliğini izlemişlerdir. Başlangıç derişimi 5 ve 120 mgL⁻¹ olduğunda sırasıyla %99 ve %78 giderim elde edilmiştir.
- Khan vd. yaptıkları çalışmada (2011), 2,4-D aerobik granüllerin olduğu ardışık kesikli reaktör (SBR) sistemine beslemişlerdir. 60 günlük çalışma sonunda %95 verim elde edilmiştir.
- Fontmorin vd. yaptıkları çalışmada (2013); elektrokimyasal akış hücresi ve biyolojik arıtım sistemini birleştirerek klorlu pestisitleri uzaklaştırmışlardır. Çalışmada 2,4-D yanında Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) değerine de bakılmış olup %66 mineralizasyon verimi elde etmişlerdir.
- Ghoshdastidar ve Tong, yaptıkları çalışmada (2013); membran biyoreaktör (MBR) teknolojisi kullanarak 2,4-D, mecocrop, dikamba pestisitlerini uzaklaştırmışlar, 2-4 D için %99, mecocrop ve dikamba için sırasıyla %69 ve %75,4 verim elde edilmiştir.
- Jung vd. yaptıkları çalışmada (2013); ilk defa metal organik iskelet (MOF)(MIL 53) üzerine 2,4 D'nin adsorpsiyonunu incelemişler ve adsorpsiyon kapasitesinin ticari aktif karbon ve zeolite göre daha etkin olduğunu izlemişlerdir.
- Cuna vd. yaptıkları çalışmada (2016); 2-4 D ve dikamba sürekli işletilen dolgulu kolonda mikrobiyal kütle ile muamele edilmiştir. Bozunma verimi 2,4-D ve Dikamba için sırasıyla %100 ve %84 olarak elde edilmiştir.

- Souza vd. yaptıkları çalışmada (2016), fotoliz ve elektroliz sistemlerini ayrı ayrı kullanarak ve ya UV ve elektroliz proseslerini birleştirerek 2,4-D giderimini denemişlerdir. Sonuçta, 10 mAcm^{-2} değerinde parçalanmanın daha etkin olduğunu gözlemlemişlerdir.
- Dogdu Okçu yaptığı çalışmasında (2018), 25 mgL^{-1} 2,4-D'nin pH 5'de, UVA ışınması altında (365 nm) sabit karıştırma hızında (150 rpm) ve sıcaklıkta (22°C) fotokatalitik prosesiyle (UVA+TiO₂) optimum koşullarda 180 dakika sonunda %97,47 parçalanma, %39,89 mineralizasyon ve %65,52 oksidasyon elde edilmiştir.

3. MATERİYAL VE METOT

3.1 Kullanılan Kimyasal ve Cihaz Listesi

Deneylerde katalizör olarak TiO_2 (Sigma-Aldrich Inc., St. Louis, MO; Ürün Kodu: 14021) kullanılmıştır. Arıtılan pestisit olan ticari Amin EXT 500 SL (500 gL $\pm$ 2,4-D'ye eşdeğer) 2,4-D amin tuzu ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}_3$, MW: 266.12 g/mol) Agrofarm® Company'den temin edilmiştir. pH'ı ayarlamak için kullanılan H_2O_2 çözeltisi (%30 (w/w)), H_3PO_4 (%85), NaOH ve H_2SO_4 (97%) gibi diğer kimyasallar Merck'ten (Darmstadt, Almanya) temin edilmiştir. Tüm kimyasallar, başka bir işlem yapılmadan alındığı saflıkta kullanılmıştır. Tüm çözeltiler ve reaksiyon karışımlarında saf su kullanılmıştır (Spesifik Direnç: $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$; Merck Millipore, Burlington, MA). Sonokataliz ve sonofotokataliz deneylerinde kullanılan cihazlar Çizelge 3.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. Kullanılan cihazlar

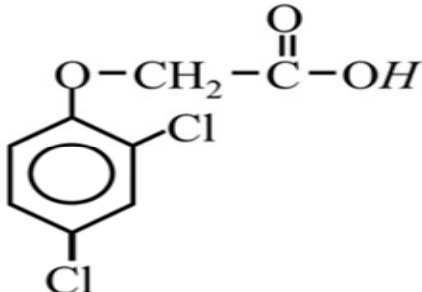
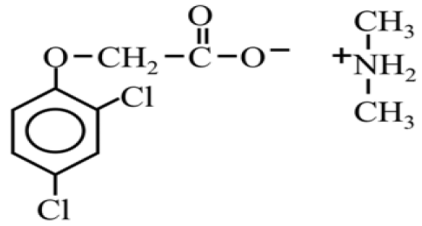
Cihaz Adı	Markası
UV-Spektrofotometre	Shimadzu UV-1601-PC ve Merck Pharo 100
Termoreaktör	Merck Spectroquant TR 320
Hassas Terazî	Acculab Sartorius Group ALC-210.4
2 adet peristaltik pompa	Filtec PH-15X3S-FPP-1 Model
Manyetik Karıştırıcı	Rocker HP 220 Hot Plate/Stirrer
Manyetik Karıştırıcı	Heidolph MR-Hei standard D-91126
Santrifüj	Nüve NF 200
Akvaryum pompası	Hailea ACO-6603
pH/ORP/EC multi ölçer	Orion Star A329 Thermo Scientific
Saf su/Ultra Saf Su cihazı	Merck Direct-Q 3UV Millipore
HPLC	Shimadzu – Prominence LC- 20A
TOC (Toplam Organik Karbon)	Lotix TOC Combustion Analyzer
AOX (Toplam Adsorplanabilir Halojen)	Behr CL 10
FTIR (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre)	Shimadzu IR-Affinity Prestige21

3.2 Pestisit (2,4-Diklorofenoksi asetik asit)

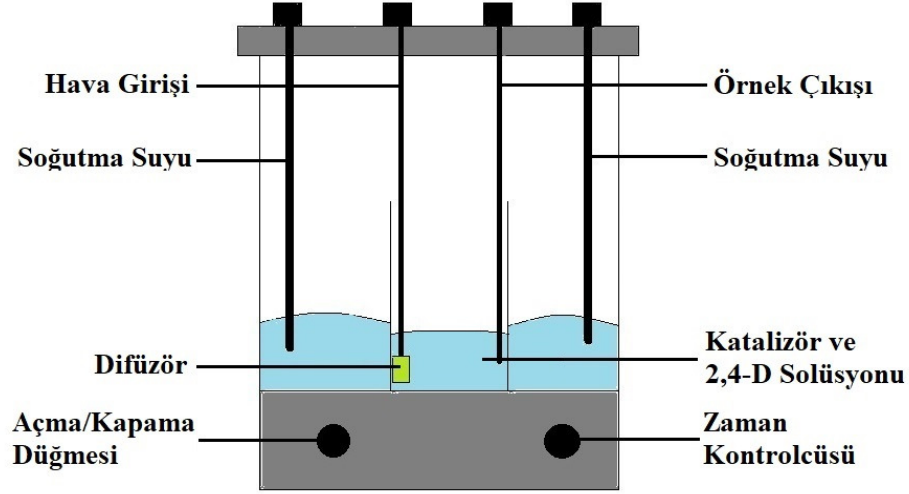
2,4-D grubu herbisitler; evler, bahçeler, parklar ve ormanlar, ayırklar, buğday, mısır, soya fasulyesi, pirinç, yulaf ve şeker pancarı gibi oldukça farklı yerlerde, farklı amaçlar için geniş yapraklı zararlı otlara karşı mücadele amacıyla, toprakta ve sucul ortamlarda da kullanılan bir tür herbisitinin aktif bileşenidir (Tu vd., 2001). 2,4-D'nin bir üyesi olduğu klorlanmış fenoksi asetik asit türevleri (esterler ve aminler) en genel ve en geniş alanda kullanılan herbisitlerdir. Bu herbisitler yabancı otların mekanik olarak ayrılmasının yerini almıştır.

Bu alışmada 2,4-D'nin bir tür ticari formu olan ve suda çözünebilen amin türevi [Amin EXT 500 SL (500g/L-1 2,4-D'ye eşdeğer)] kullanılmıştır. 2,4-D'ye ait bazı kimyasal özellikler ve yapısal formül izelge 3.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.2. 2,4-D'nin kimyasal ve fiziksel özellikleri (CSI, 2001)

Kimyasal Formülü	2,4-diklorofenoksiasetik asit
Herbisit Ailesi	Fenoksi
Hedef Zararlılar	Geniş yapraklılar
Formları	Tuz ve ester
Molekül Formülü	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
Moleküler Ağırlığı	221.04 g / mol
Ortalama Topraktaki Yarı-Ömrü	10 gün
Ticari İsimleri	Aqua-Kleen, Barrage ve Weedone
CAS Numarası	94-75-7 (asit)
Erime Sıcaklığı	139.25°C
Organik Çözücülerdeki Çözünürlüğü (20°C)	n-heksan 0.03 g/l at 25°C toluen 6.4 g/l diklorometan 13 g/l metanol >810 g/l izopropanol 220 g/l n-oktanol 120 g/l aseton 390 g/l etilasetat 170 g/l
Sudaki Çözünürlüğü	900 mg/L
Kaynama Noktası	160 °C, 433 K , 320 °C (0.4 mm Hg)
Yapısal Formülü (2,4-D asit)	
(2,4-asit Dimetil amin tuzu)	

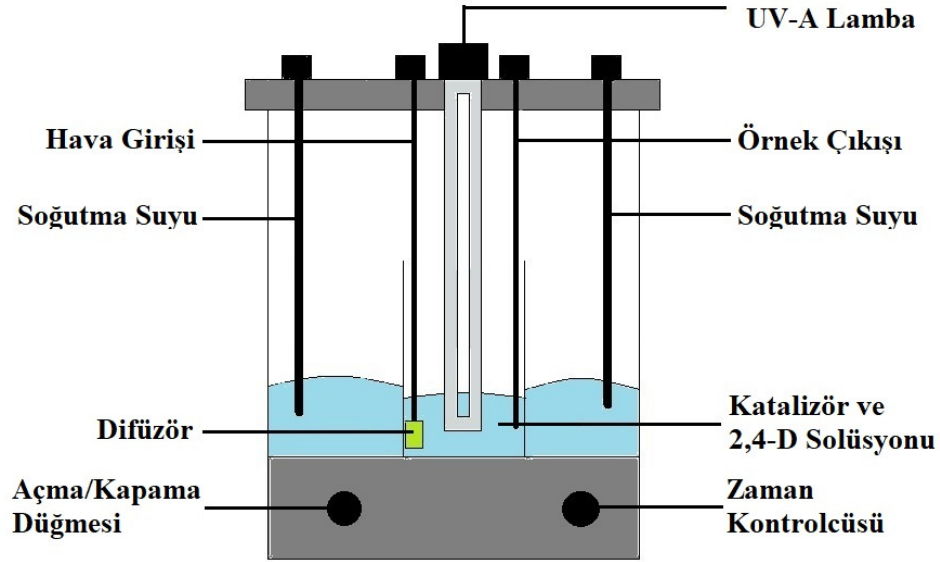
3.3 Sonokataliz Reaktörü



Şekil 3.1. Sonokataliz reaktörünün şematik diyagramı

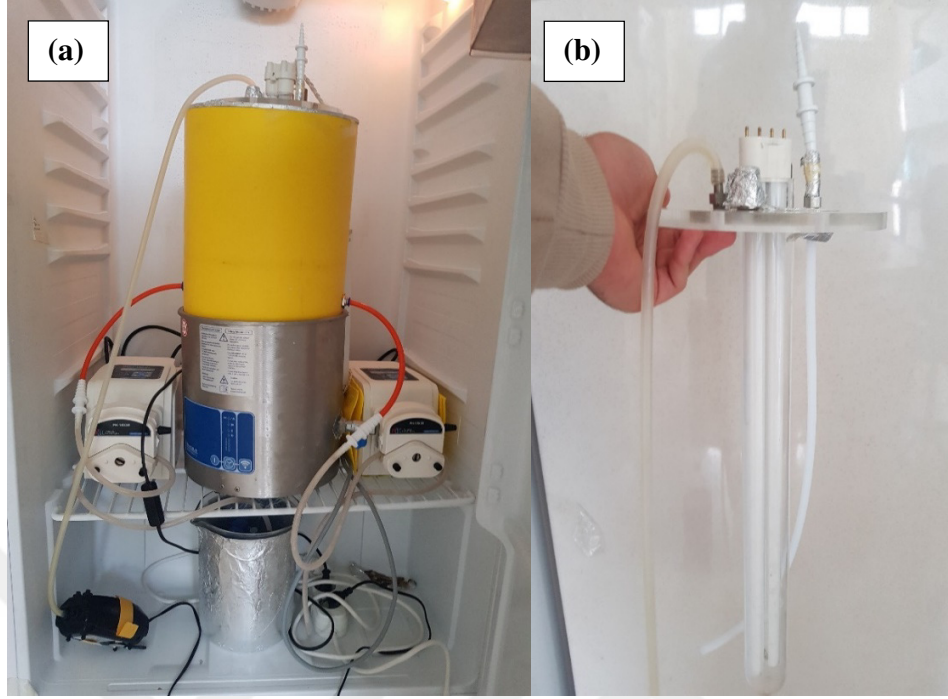
Bu çalışmada kullanılan sonokataliz reaktörünün şematik diyagramı Şekil 3.1’de verilmiştir. Sonokatalitik deneylerde ultrasonik ses banyosu (Bandelin DT 106) kullanılmıştır. Cihaz silindirik yapıda olup, toplam hacmi 5.6 L (çalışma hacmi: 1L), cihazın çalışma frekansı 35 KHz’dir (120 W, 220V). Çalışmada reaktörde kesikli modda çalışılmış olup reaktör sıcaklığı 35 ± 1 °C’de içerisinde sürekli bir su banyosu ve pompa yardımıyla soğuk su geçirilerek sabit tutulmuştur ve buzdolabı içerisinde çalıştırılmıştır. Deneyler sırasında 3.5 L/dk kapasiteye sahip bir difüzör yardımıyla sisteme hava beslenmiştir. Deneyler için, istenen 2,4-D çözeltisi konsantrasyonları günlük olarak 1000 mg/L stok çözeltisinden amber-cam balon jojelerde hazırlanmıştır. Reaksiyon karışımının pH’ı, 1 N NaOH ve 1N H₂SO₄ ilave edilerek ayarlanmıştır. TiO₂’un çözeltiden ayrılması için numuneler 15 dakika boyunca 5000 rpm’de santrifüjlendikten sonra 0.45 mikrometrelik şırınga filtreye süzme işlemi yapılmıştır.

3.4 Sonofotokataliz Reaktörü



Şekil 3.2. Sonofotokataliz reaktörünün şematik diyagramı

Bu çalışmada kullanılan sonofotokataliz reaktörünün şematik diyagramı Şekil 3.2’de verilmiştir. Sonofotokatalitik deneylerde ultrasonik ses banyosu (Bandelin DT 106) kullanılmıştır. Cihaz silindirik yapıda olup, toplam hacmi 5.6 L (çalışma hacmi: 1L), cihazın çalışma frekansı 35 KHz’dir (120 W, 220V). Sonokatalitik reaktöre ek olarak sonofotokatalitik reaktörde UV lamba kullanılmaktadır. Bu UV lamba Şekil 3.3 ‘de gösterilen kuartz cam içerisine Philips PL-L UVA 36 W lamba (315-380 nm; $110 \mu\text{Wcm}^{-2}$) yerleştirilmektedir. Çalışmada reaktörde kesikli modda çalışılmış olup reaktör sıcaklığı $35 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de içerisinden sürekli bir su banyosu ve pompa yardımıyla soğuk su geçirilerek sabit tutulmuştur ve buzdolabı içerisinde çalıştırılmıştır. Deneyler sırasında 3.5 L/dak kapasiteye sahip bir difüzör yardımıyla sisteme hava beslenmiştir. Deneyler için, istenen 2,4-D çözeltisi konsantrasyonları günlük olarak 1000 mg/ L stok çözeltisinden amber-cam balon jojelerde hazırlanmıştır. Reaksiyon karışımının pH’ı, 1 N NaOH ve 1N H₂SO₄ ilave edilerek ayarlanmıştır. TiO₂’un çözeltiden ayrılması için numuneler 15 dakika boyunca 5000 rpm’de santrifüjlendikten sonra 0.45mikrometrelik şırınga filtreyle süzme işlemi yapılmıştır.



Şekil 3.3. Sonofotokataliz reaktör sistemi (a) UVA lamba (b)

3.5 Sonokataliz ve sonofotokataliz deney prosedürleri

Öncelikle sonokataliz yöntemi için Taguchi deney tasarımı uygulanmış olup 4 parametre (pH, başlangıç 2,4-D konsantrasyonu, proses süresi, başlangıç TiO_2 konsantrasyonu) optimize edilmeye çalışılmıştır [pH (2-10), TiO_2 miktarı (0-1.5 g/L), başlangıç 2,4-D konsantrasyonunun (25-100 mg/L), süre (60-210 dakika)]. Optimum koşulları bulmak için 25 (kontrol setiyle beraber toplam 50) deney yapılmış ve 2,4-D için optimum giderim değerleri elde edilmiştir.

Sonofotokataliz yöntemi için Taguchi deney tasarımı uygulanmış olup 5 parametre (pH, başlangıç 2,4-D konsantrasyonu, proses süresi, başlangıç TiO_2 konsantrasyonu ve H_2O_2 konsantrasyonu) optimize edilmiştir [pH (3-9), TiO_2 miktarı (0-1,5 g/L), başlangıç 2,4-D konsantrasyonunun (25-100 mgL^{-1}), süre (60-210 dakika), H_2O_2 konsantrasyonu (0-1000 mgL^{-1})]. Optimum koşulları bulmak için 16 (kontrol setiyle beraber toplam 32) deney yapılmış ve 2,4-D için optimum giderim değerleri elde edilmiştir.

Sonokatalitik ve sonofotokatalitik oksidasyon ile yapılan deneylerde alınan numunelerin pH ve sıcaklık ölçümleri pH metre vasıtasıyla anlık olarak ölçülmüştür. Çalışmanın başında ve deney esnasında belirli aralıklarla numuneler alınarak 0.45 mikrometre çaplı Millipore filtrelerden geçirilerek TiO₂ çözeltiden uzaklaştırılmış ve sonrasında analizler yapılmıştır. Tüm optimizasyon deneyleri ve tüm mineralizasyon deneyleri 2 tekrarlı olarak ölçülmüştür. Ayrıca TiO₂ katalizörü yapısını belirlemek için FTIR analizleri ile TiO₂ üzerine 2,4-D herbisiti tutuklaması incelenmiştir. Deneylerin sonunda alınan numunelerle pestisit mineralizasyonunu incelemek amacıyla; toplam organik karbon (TOK), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), HPLC yöntemiyle kalan pestisit miktarı da belirlenmiştir. Fourier Dönüşümlü Infrared (FTIR) analizi ile pestisit organik bağlarının proses sonrası değişimi incelenmiştir. Ayrıca Adsorplanabilir Organik Halojen (AOX) analizi ile pestisitteki adsorplanabilir organik bileşenlerin zamanla değişimleri gözlemlenerek, proses sonucunda organik bileşiğin parçalanabilirliği konusunda fikir edinilmiştir.

3.6 Analitik metotlar

Sonokatalitik ve sonofotokatalitik deneylerin optimizasyonu için ticari 2,4-D amin tuzunun aydınlatma süresinin fonksiyonu olarak konsantrasyon değişimi, UV-Vis spektrofotometre (Shimadzu UV-1601-PC) kullanılarak 190-1100 nm dalga boyu aralığında, maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyu olan 283 nm’de optik yoğunluk (OD) ölçülmüştür.

2,4-D herbisiti için kalibrasyon eğrisi Lambert-Beer yasasına göre absorbans ile konsantrasyon ilişkisine göre, 0-50 mg/L aralıklarında hazırlanan standart pestisit çözeltileri için çizilmiştir (EK-A). 2,4-D herbisiti için fotokatalitik parçalanma verimi aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır:

$$\text{Parçalanma verimi \%} = (C_0 - C_t) / C_0 \quad (3.1)$$

C₀; pestisit ilkin konsantrasyonu,

C_t; t (dak) belirli reaksiyon zamanındaki pestisit konsantrasyonudur.

KOİ test kitleri (No:1.14541, Merck, Almanya) kullanılarak 120 dakika, 150 °C termoreaktörde (Merck Spectroquant TR 320) tekniği sonucunda spektrofotometre olarak Pharo 100 cihazı kullanılarak ölçülmüştür. KOİ ile girişimini önlemek için H₂O₂ içeren numuneler pH 10 üzerine çıkarılarak ölçülmüştür (Tahinli ve Anderson, 1992).

Reaktörlerden alınan numunelerde pH ve sıcaklık ölçümleri pH metre (Orion Star A329 Thermo Scientific) ve pH probu (8107UWMMD ROSS pH/sıcaklık elektrodu) kullanılarak ölçülmüştür.

Ek A'da verilen kalibrasyon eğrisi Shimadzu UV-1601-PC ve Merck Pharo 100 cihazı kullanılarak oluşturulmuştur.

Toplam organik karbon (TOK) ölçümleri Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi YENİGIDAM merkezinde Lotix TOC Combustion Analyzer ile ölçülmüştür.

Toplam adsorplanabilir halojen konsantrasyonu (AOX) analizi Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Bilimsel Endüstriyel ve Teknolojik Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (BETÜM) Behr CL 10 cihazı kullanılarak yapılmıştır.

FTIR (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre) analizi Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi YENİGIDAM'da Shimadzu IR-Affinity Prestige21 cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

Kalan 2,4-D herbisiti konsantrasyonunu zamana karşı belirlemek için HPLC analizi Abant İzzet Baysal Üniversitesi YENİGIDAM'da Shimadzu– Prominence LC- 20A cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

3.7 Taguchi dizayn

Maliyetler düşünüldüğünde deneylerin ekonomik olması, kısa sürede yapılması ve sonuçların doğru bir şekilde yorumlanması için deney tasarımları doğru

yaklaşımlardır. Taguchi, deneylerin tasarlanması için kullanılan bir yaklaşımdır. Genichi Taguchi tarafından 1960'lı yıllarda geliştirilen metot, ürün kalitesi iyileştirmesindeki başarısından dolayı çokça uygulanmaktadır. (Gorji vd., 2015). Bu yöntemde kullanılan ortogonal diziler toplam deney sayısını azaltarak maliyeti önemli ölçüde düşürür. Ayrıca Taguchi analizi, özellik faktörlerinin genel eğilimini kontrol faktörleriyle belirleyebilir. Taguchi analizi bireysel faktörlerin katkısını gösterir ve optimum deney tasarımını tahmin etmekte kullanılabilir (Gorji vd., 2015).

Faktör ve seviyelerine bağlı olarak fazla deney sayısı içeren çalışmalar için Taguchi yöntemi, ortogonal diziler kullanılarak daha az deney sayısı ile sonuçlara ulaşmayı mümkün kılmaktadır. Planlanan deneyler için faktör ve seviyelere bağlı olarak ortogonal dizi tablosundan uygun çalışma matrisi belirlenerek deneysel çalışmalar bu matrise göre gerçekleştirilir. Taguchi metodu deney sayısını en aza indirerek en uygun parametre kombinasyonlarını belirler (Googerdchian, 2018).

3.7.1 Ortogonal dizi seçimi

Ortogonal diziler, kontrol edilemeyen parametrelerin etkilerini en aza indirmeyi ve daha az deney gerçekleştirmeyi amaçlar (Kotcioglu, 2018).

Taguchi yönteminde en uygun ortogonal dizi seçilerek çalışma matrisi oluşturulmaktadır. Ortogonal dizi seçiminde tablodan faydalanılır, faktör ve seviye sayılarına karşılık gelen en uygun dizi seçilir ve matris oluşturulur. Dizi seçim tablosu şekil 3.4'de verilmiştir.

	SEVİYE SAYISI							
	2		3		4		5	
PARAMETRE SAYISI	P:2,S:2 P:3,S:2	L4	P:2,S:3 P:3,S:3 P:4,S:3	L9	P:2,S:4 P:3,S:4 P:4,S:4 P:5,S:4	L16	P:2,S:5 P:3,S:5 P:4,S:5 P:5,S:5 P:6,S:5	L25
	P:4,S:2 P:5,S:2 P:6,S:2 P:7,S:2	L8	P:5,S:3 P:6,S:3 P:7,S:3 P:8,S:3	L18	P:6,S:4 P:7,S:4 P:8,S:4 P:9,S:4 P:10,S:4	L32	P:7,S:5 P:8,S:5 P:9,S:5 P:10,S:5 P:11,S:5 P:12,S:5	L50
	P:8,S:2 P:9,S:2 P:10,S:2 P:11,S:2	L11	P:9,S:3 P:10,S:3 P:11,S:3 P:12,S:3 P:13,S:3	L27				
	P:12,S:2 P:13,S:2 P:14,S:2 P:15,S:2	L16	P:14,S:3 P:15,S:3 P:16,S:3 . . P:23,S:3	L36				
	P:17,S:2 P:18,S:2 . . . P:30,S:2 P:31,S:2	L32						

Şekil 3.4. Ortogonal dizi seçimi tablosu (Gökçe ve Taşgetiren, 2009)

3.7.2 S/N Oranı

S/N oranı (Signal to noise); proste elde edilen çıktıların, beklenmeyen proses tarafından gürültü olarak adlandırılan sonuçlara olan oranı olarak tanımlanır. S/N oranı 3 farklı durum için belirlenmiştir. Bu durumlar aşağıda formülleri gösterildiği gibi; “En yüksek en iyi”, “Nominal en iyi” ve “En düşük en iyi”dir (Gökçe ve Taşgetiren, 2009).

$$\text{En yüksek en iyi; } \frac{S}{N} = -\log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (3.2)$$

$$\text{Nominal en iyi; } \frac{S}{N} = \log \left(\frac{y^2}{S^2} \right) \quad (3.3)$$

$$\text{En düşük en iyi; } \frac{S}{N} = -\log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \quad (3.4)$$

Denklemlerdeki y_i : performans karakteri,

i : gözlem değerini,

n : 1 denemedeki test sayısı,

y : gözlem değeri ortalaması

S^2 : gözlem değeri varyansını ifade etmektedir.

Bu çalışmada tasarım en yüksek en iyi kabulüne göre yapılmıştır.

3.7.3 Matrislerin belirlenmesi

3.7.3.1 Sonokataliz Yöntemi İçin Matrislerin Belirlenmesi

2,4-D'nin sonokataliz yöntemi ile arıtım verimini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmalar için, yöneme etki eden 4 bağımsız değişken (TiO_2 başlangıç konsantrasyonu, pH, proses süresi ve başlangıç 2,4-D konsantrasyonu) ve bu değişkenlere ait 4 seviye belirlenmiştir. Deneysel çalışmalara ait faktör ve seviye değerleri Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Sonokataliz Prosesi İçin belirlenen Taguchi L25 (5⁵) Ortogonal Dizimi

Deney Numarası	pH	Proses süresi (Dakika)	TiO ₂ Konsantrasyonu (g/L)	2,4-D Konsantrasyonu (mg/L)
1	2	60	0	10
2	2	120	0.5	25
3	2	150	1	50
4	2	180	1.5	75
5	2	210	2	100
6	4	60	0.5	50
7	4	120	1	75
8	4	150	1.5	100
9	4	180	2	10
10	4	210	0	25
11	6	60	1	75
12	6	120	1.5	100
13	6	150	2	10
14	6	180	0	25
15	6	210	0.5	75
16	8	60	1.5	100
17	8	120	2	10
18	8	150	0	25
19	8	180	0.5	50
20	8	210	1	75
21	10	60	2	10
22	10	120	0	25
23	10	150	0.5	50
24	10	180	1	75
25	10	210	1.5	100

3.7.3.2 Sonofotokataliz Yöntemi İçin Matrislerin Belirlenmesi

2,4-D'nin sonofotokataliz yöntemi ile arıtım verimini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmalar için, yönteme etki eden 5 bağımsız değişken (TiO₂ konsantrasyonu, pH, proses süresi, H₂O₂ konsantrasyonu ve başlangıç 2,4-D konsantrasyonu) ve bu değişkenlere ait 4 seviye belirlenmiştir. Deneysel çalışmalara ait faktör ve seviye değerleri Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Sonofotokataliz Prosesi İçin belirlenen Taguchi L16 (4⁴) Ortogonal Dizimi

Deney No	pH	Proses Süresi (Dakika)	TiO ₂ Konsantrasyonu (g/L)	2,4-D Konsantrasyonu (mg/L)	H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (mg/L)
1	3	60	0	25	0
2	3	90	0.5	50	250
3	3	150	1	75	500
4	3	180	1.5	100	1000
5	5	60	1.5	75	1000
6	5	90	0	100	500
7	5	150	1.5	25	250
8	5	180	1	50	0
9	7	60	1	100	250
10	7	90	0.5	75	0
11	7	150	0	50	1000
12	7	180	1.5	25	500
13	9	60	1.5	50	750
14	9	90	1	25	1000
15	9	150	0.5	100	0
16	9	180	0	75	250

3.8 ANOVA Metodu

ANOVA metodunun amacı varyans analizi ile seçilen parametrelerin deney sonucuna etkisinin belirlenmesidir. ANOVA kullanılarak en etkili faktör belirlenir ve faktörlerin hangi düzeyde katkısı olduğu anlaşılır. Aynı zamanda sistemde bizim dışımızda gerçekleşen olayları da hata olarak hesaplar ve modelin içerisinde gösterir. (Sadrzadeh ve Mohammadi, 2008)

p değeri sonucu ile parametreler arasında gerçekleşen farklılıkların anlamlı olup olmadığı sonucuna varılır. Yapılan istatistiksel çalışmalar genelde %95 güven düzeyinde gerçekleştirilir. p değeri ne kadar düşük çıkarsa sonucun o kadar güvenli olduğu kabul edilir. p değerinin ≤ 0.05 olması beklenir. R^2 testi modelden elde edilen denklemin deney sonucu ile uygunluğunu gösterir. R^2 değeri $0 \leq R^2 \leq 1$ değerleri arasındadır ve değerin yüksek olması istenir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1 Ön Çalışmalar

2,4-D herbisitinin arıtılması için mevcut yöntemler, fotoliz; sonoliz; sonofotoliz; sonokataliz ve sonofotokatalizdir. UV-A ışığı altında (fotoliz) 6 saatlik arıtım gerçekleştirildiğinde %35 2,4-D degradasyonu gerçekleşmiştir. Sadece ultrasese maruz bırakıldığında ise 6 saat sonunda %39.6 giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca 6 saatlik sonofotoliz prosesine maruz bırakıldığında ise %51.2 degradasyon verimi elde edilmiştir.

Yöntemlerimizde sadece UV-A lambasının kullanılma nedeni literatürden daha önce yapılan çalışmalarda UV-A lambasının diğer lambalara göre daha verimli olduğunun belirtilmesinden dolayıdır(Doğdu vd., 2019)

4.2 2,4-D'nin Sonokataliz ve Sonofotokataliz Yöntemleriyle Degradasyonu

2,4-D herbisitinin parçalanmasında optimum koşulların belirlenmesi için sonokatalizde pH, TiO_2 , başlangıç 2,4-D herbisiti ve proses süresi, sonofotokatalizde pH, TiO_2 , başlangıç 2,4-D herbisiti, proses süresi ve H_2O_2 konsantrasyon aralıkları belirlenmiş olup her bir parametrenin 2,4-D herbisiti giderim verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

4.2.1 Sonokataliz Prosesi İçin Yapılan Çalışmalar

Sonokataliz metodunda 2,4-D'nin arıtılması için 4 parametre(TiO_2 başlangıç, pH, proses süresi ve başlangıç 2,4-D konsantrasyonu) kullanılmıştır. Aynı zamanda

Taguchi L_{25} Tasarım diyazını kullanılmış olup toplamda (2*25, paralel şekilde çalışılmıştır) 50 deney yapılmıştır. Deneylerdeki 2,4-D arıtımı için yüzde verim önemli olduğundan S/N oranı olarak “En yüksek en iyi” parametresi seçilmiştir. Çizelge 4.1’de parametre seviyeleri ve sembolleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Sonokataliz prosesi için Proses parametreleri ve seviyeleri

Parametreler	Sembol	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3	Seviye 4	Seviye 5
p						
H	A	2	4	6	8	10
TiO ₂ konsantrasyonu (g/L)	B	0	0.5	1	1.5	2
Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)	C	10	25	50	75	100
Proses süresi	D	60	120	150	180	210

Yapılan 50 deney sonucunda sonokataliz yöntemi için optimum seviyeler ve parametreler elde edilmiştir. Çizelge 4.2’den de görülebildiği gibi %0 ile %91.45 arası değerler elde edilmiştir.

Çizelge 4.3. Sonokataliz Reaktörü için Taguchi L_{25} Deney Dizaynı ve Deney Sonuçları

Deney no	Faktör A	Faktör B	Faktör C	Faktör D	Sonuç (%)
1	1	1	1	1	54.67
2	1	2	2	2	91.45
3	1	3	3	3	77.10
4	1	4	4	4	87.84
5	1	5	5	5	42.85
6	2	1	2	3	52.41
7	2	2	3	4	71.66
8	2	3	4	5	71.77
9	2	4	5	1	86.26
10	2	5	1	2	0
11	3	1	3	4	22.14
12	3	2	4	5	67.42
13	3	3	5	1	52.76
14	3	4	1	2	0
15	3	5	2	3	0
16	4	1	4	5	25.83
17	4	2	5	1	50.51
18	4	3	1	2	0
19	4	4	2	3	0
20	4	5	3	4	0
21	5	1	5	1	8.03
22	5	2	1	2	12
23	5	3	2	3	51.75
24	5	4	3	4	23.4
25	5	5	4	5	14.75

Çizelge 4.3'te her parametre için optimum seviyeler ve en etkili parametreler yüzdeleriyle beraber gösterilmiştir. Bu tabloya göre 2,4-D arıtımı üzerindeki etkinliği sırasıyla pH, TiO₂ konsantrasyonu, 2,4-D konsantrasyonu ve proses süresidir.

Çizelge 4.4. 2,4-D Arıtımı için S/N Sonuçları ve Verim Değerleri

Seviyeler	Kontrol Faktörleri			
	2,4-D'nin % Arıtımı			
	A	B	C	D
Seviye 1	36.64	26.78	11.27	28.87
Seviye 2	29.34	33.64	21.63	25.92
Seviye 3	19.59	28.72	25.70	25.91
Seviye 4	12.46	20.93	32.78	16.94
Seviye 5	23.25	11.20	29.90	23.65
Verim sırası	1	2	3	4

*Koyu değerler arıtım için optimum seviyeleri göstermektedir

Çizelge 4.3'e göre optimum kontrol faktörleri A1, B2 C4 ve D1'dir. Bu faktörleri kullanarak ((A) pH 2, (B) TiO₂ konsantrasyonu 0.5 g/L, (C) başlangıç 2,4-D konsantrasyonu 75 mg/L ve (D) 60 dakika 2,4-D'nin %100 arıtımı gerçekleştirebileceğini Taguchi Dizaynı öngörmektedir.

Çizelge 4.5. Sonokataliz prosesi için ANOVA tablosu

Kaynak	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
pH	4	1707.0	1694.3	423.58	5.64	0.000
TiO ₂ Konsantrasyonu	4	1537.3	1117.8	279.46	3.72	0.000
Başlangıç 2,4-D Konsantrasyonu	4	1525.7	119.7	29.92	0.43	0.805
Proses Süresi	4	129.5	129.5	32.39	0.40	0.783
Hata	8	600.6	600.6	75.07		
Toplam	24	5500.1				

ANOVA sonuçlarına göre pH ve TiO₂ konsantrasyonu istatistiksel olarak anlamlıyken, başlangıç 2,4-D konsantrasyonu ve proses süresi istatistiksel olarak anlamsızdır. F-test sonuçlarına göre en önemli faktör pH daha sonra TiO₂ konsantrasyonu daha sonra başlangıç 2,4-D konsantrasyonu ve son olarak proses süresi olarak bulunmuştur.

4.2.2 Sonofotokataliz Prosesi İçin Yapılan Çalışmalar

Sonofotokataliz metodunda 2,4-D'nin arıtılması için 5 parametre (TiO₂ başlangıç, pH, proses süresi, H₂O₂ konsantrasyonu ve başlangıç 2,4-D konsantrasyonu) kullanılmıştır. Aynı zamanda Taguchi L₁₆ Tasarım diyazını kullanılmış olup toplamda (2*16, paralel şekilde çalışılmıştır) 32 deney yapılmıştır. Deneylerdeki arıtım için yüzde verim önemli olduğu için S/N oranı olarak “En yüksek en iyi” parametresi seçilmiştir. Çizelge 4.5’de parametreleri, seviyelerini ve sembollerini görebilirsiniz.

Çizelge 4. 6. Sonofotokataliz Yöntemi için Proses Parametreleri ve Seviyeleri

Parametreler	Sembol	Seviye□1	Seviye□2	Seviye□3	Seviye 4
pH	A	3	5	7	9
Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)	B	25	50	75	100
TiO ₂ konsantrasyonu (g/L)	C	0	0.5	1	1.5
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/L)	D	0	250	500	1000
Proses süresi	E	60	90	150	180

Yapılan 32 deney sonucunda sonofotokataliz yöntemi için optimum seviyeler ve parametreler elde edilmiştir. Çizelge 4.6’dan da görülebildiği gibi %21.01 ile %94.20 arası değerler elde edilmiş ve bu değerlerin S/N oranları bulunmuştur.

Çizelge 4.7. Sonofotokataliz Reaktörü için Taguchi L16 Deney Dizaynı ve Deney Sonuçları

Deney no	Faktör A	Faktör B	Faktör C	Faktör D	Faktör E	Sonuç (%)
1	1	1	1	1	1	56.04
2	1	2	2	2	2	81.51
3	1	3	3	3	3	94.20
4	1	4	4	4	4	67.25
5	2	1	2	3	4	76.92
6	2	2	1	4	3	76.56
7	2	3	4	1	2	67.68
8	2	4	3	2	1	75.17
9	3	1	3	4	2	50.55
10	3	2	2	3	1	34.90
11	3	3	1	2	4	21.01
12	3	4	4	1	3	70.47
13	4	1	4	2	3	65.93
14	4	2	3	1	4	54.69
15	4	3	2	4	1	70.02
16	4	4	1	3	2	42.82

Çizelge 4.7’de her parametre için optimum seviyeler ve en etkili parametreler yüzdeleriyle beraber gösterilmiştir. Bu tabloya göre 2,4-D arıtımı üzerindeki etkinliği sırasıyla pH, TiO₂ konsantrasyonu, H₂O₂ konsantrasyonu 2,4-D konsantrasyonu ve proses süresidir.

Çizelge 4. 8. 2,4-D Arıtımı için S/N Sonuçları ve Verim Değerleri

Seviyeler	Kontrol Faktörleri				
	% 2,4-D Arıtımı				
	A	B	C	D	E
Seviye 1	37.04	34.50	34.13	31.05	31.09
Seviye 2	35.78	34.86	34.48	36.03	36.32
Seviye 3	31.52	34.54	36.40	35.87	35.94
Seviye 4	33.68	34.13	33.39	34.70	34.67
Delta	5.52	0.73	2.64	5.35	1.87
Sıralama	1	5	2	4	3

*Koyu değerler arıtım için optimum seviyeleri göstermektedir

Tablo 4.7’ya göre optimum kontrol faktörleri A1, B2 C4 ve D1’dir. Bu faktörleri kullanarak ((A) pH 3, (B) başlangıç 2,4-D konsantrasyonu 50 mg/L, (C) TiO₂ konsantrasyonu 1 g/L, (D) H₂O₂ konsantrasyonu 250 mg/L ve (E) 60 dakika proses süresi 2,4-D’nin %100 arıtımı gerçekleştirebileceği tahmin edilmektedir.

Çizelge 4.9. Sonofotokataliz prosesi için ANOVA tablosu

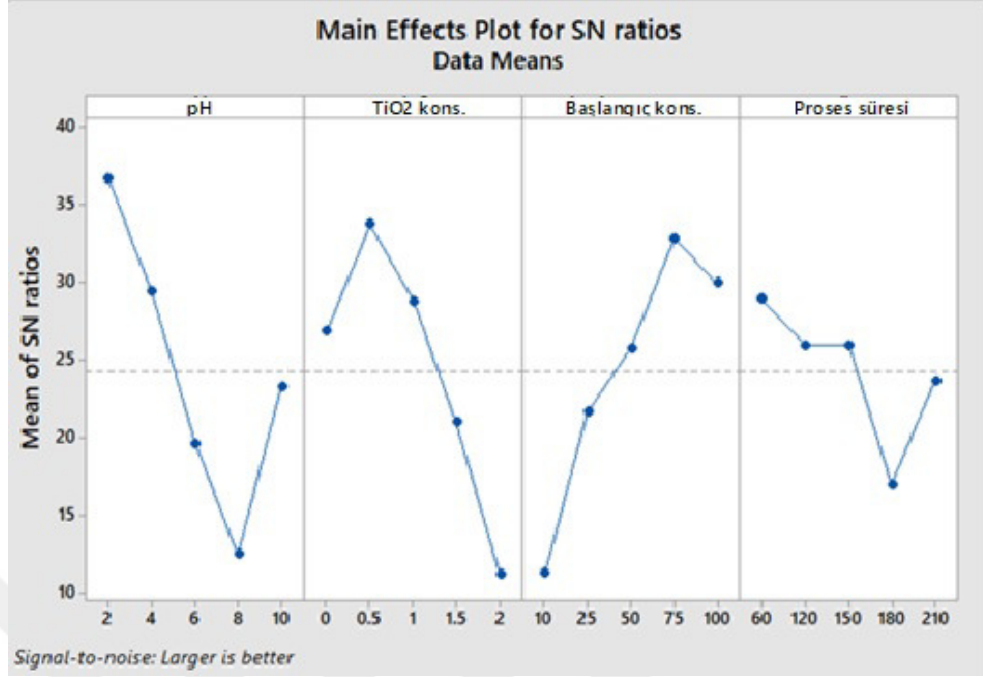
Kaynak	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
pH	3	67.476	67.4759	22.4920	255.59	0.000
Proses Zamanı	3	8.961	8.9611	2.9870	36.87	0.436
TiO ₂ Konsantrasyonu	3	28.755	28.7549	8.9183	105.32	0.000
Başlangıç 2,4-D Konsantrasyonu	3	0.925	0.9249	0.3083	40.54	0.312
H ₂ O ₂ Konsantrasyonu	3	14.275	14.2749	4.7583	56.64	0.000
Hata	6	12.777	12.690	4.382		
Toplam	21	117.985				

ANOVA sonuçlarına göre pH, TiO₂ konsantrasyonu ve H₂O₂ konsantrasyonu istatistiksel olarak anlamlıyken, başlangıç 2,4-D konsantrasyonu ve proses süresi istatistiksel olarak anlamsızdır. F-test sonuçlarına göre en önemli faktör pH daha sonra TiO₂ konsantrasyonu daha sonra H₂O₂ konsantrasyonu başlangıç 2,4-D konsantrasyonu ve son olarak proses zamanı olarak bulunmuştur.

4.2.3 Sonokataliz ve Sonofotokataliz Proseslerini Etkileyen Optimum Parametrelerin Yorumlanması

4.2.3.1 pH'ın 2,4-D Herbisiti Parçalanması Üzerindeki Etkisi

Reaksiyon ortamının pH'ının organik kirleticilerin US veya UV kaynaklı bozunması üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Sonokataliz prosesinde pH' seviyesi Şekil 4.1'de gösterildiği gibi 2-10 aralığında 5 değer çalışılmıştır. Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi, optimum pH 2 bulunmuştur. Sonofotokataliz prosesinde ise Şekil 4.2'de gösterildiği gibi pH 3-9 aralığında 4 değer çalışılmıştır ve optimum değer pH 3 bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre sonofotokatalizde sonokataliz prosesine benzer asidik pH değeri bulunmuştur. Taguchi dizaynında elde edilen sonuçlara göre iki proste de en önemli faktör olarak pH bulunmuştur. 2,4-D, fenoksiasetik asitler olarak bilinen bir herbisit sınıfına aittir. Asidik karboksilinden dolayı sulu sistemlerde mobilitesi yüksektir ($pK_a = 2.8$) (Aquino vd. 2007). TiO_2 için sıfır yük noktası pH'ı 6.5'tir. 2,4-D'nin pK_a 'sı ise 2,8'dir. Bu da negatif yüklü olan moleküllerin asit pH'ında daha kolay arıtılabildiği anlamına gelir (Bazrafshan vd. 2013; Prieto vd. 2005). Zhou vd. (2018) 2,4-D arıtımı için pH 3-12 aralığını incelemiştir. Buna göre asidik koşullar altında 2,4-D giderimin maksimum olduğunu bulmuşlardır. Bu nedenle çalışmamızdaki sonokataliz ve sonofotokataliz prosesleri için optimizasyon sonucunda elde ettiğimiz asidik koşullar literatürle uyumludur.

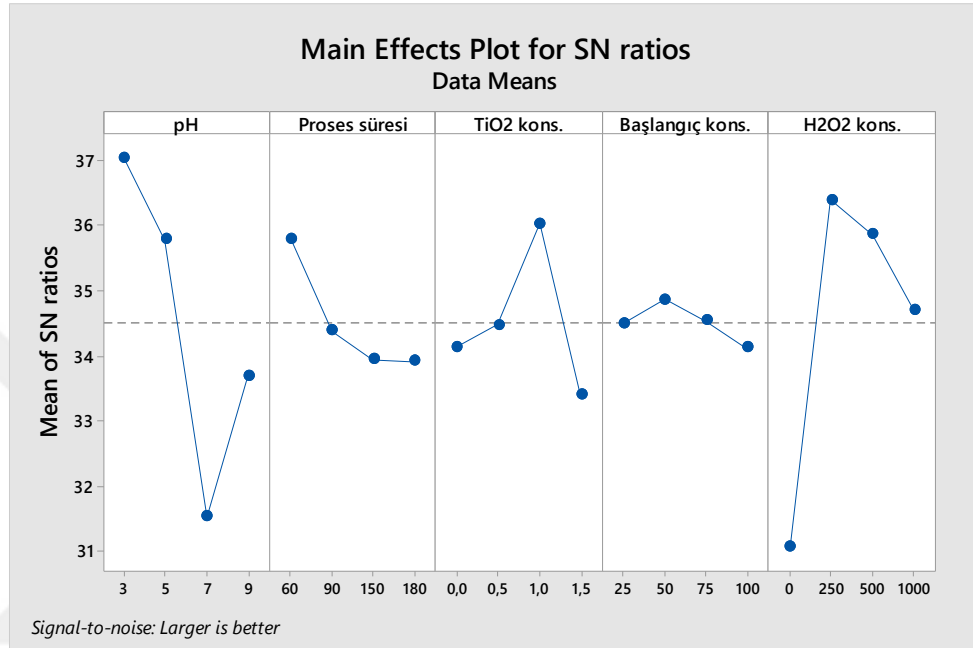


Şekil 4.1. Sonokataliz prosesi için proses parametrelerinin etkisi

4.2.3.2 TiO₂ Konsantrasyonunun 2,4-D Herbisiti Parçalanması Üzerindeki Etkisi

pH'dan sonra incelenen diğer bir parametre TiO₂ konsantrasyonudur. Sonokataliz prosesi için Şekil 4.1'de gösterildiği gibi 0-2 g/L aralığında 5 farklı değer çalışılmıştır. Optimum değer olarak 0.5 g/L elde edilmiştir. Sonofotokataliz prosesi için ise 0-1.5 g/L aralığında 4 farklı değer çalışılmıştır ve optimum olarak 1 g/L elde edilmiştir. Artan katalizör miktarıyla 2,4-D'nin bozunması da artar. Bunun nedeni ise, 2,4-D moleküllerinin katalizör yüzeyine adsorbe edilmesiyle arıtımın gerçekleşmesidir (Piscopo vd., 2001). Ayrıca katalizör miktarının artması ile degradasyon verimliliğindeki artışın nedeni, katalizörün aktif yüzeyindeki artıştan kaynaklanmaktadır (Khan vd., 2015). TiO₂'nin temel çalışma prensibi, TiO₂ yüzeyi üzerinde elektronların (e⁻) ve boşlukların (h⁺) yer değiştirmesine neden olan UV veya ultrases radyasyonu ile uyarılan ve nispeten yüksek olan yük hareketliliğidir (Sun vd., 2014; Talebian vd., 2013). Bu çalışmaya benzer şekilde Zuniga-Benitez vd., (2016) Benzofenon-3 atılımı için 0,2-1,5 g/L aralığında TiO₂ konsantrasyonu çalışmış ve

TiO₂ konsantrasyonunun 1.2 g/L aştığında arıtımın azaldığını belirtmişlerdir. Guzman vd., (2008) Gesaprim'i TiO₂ katalizörü ve sonofotokataliz yöntemiyle 0,1-5 g/L aralığında arıtmışlar ve optimum katalizör konsantrasyonu olarak 0,2 g/L belirlemişlerdir.



Şekil 4.2. Sonofotokataliz prosesi için proses parametrelerinin etkisi

4.2.3.3 Başlangıç 2,4-D Konsantrasyonunun 2,4-D Herbisiti Parçalanması Üzerindeki Etkisi

Şekil 4.1’de gösterildiği gibi sonokataliz prosesi için 10-100 mg/L aralığında 5 nokta değerlendirilmiştir. Optimum konsantrasyon olarak 75 mg/L elde edilmiştir. Sonofotokataliz prosesi için ise Şekil 4.2’de gösterildiği gibi 25-100 mg/L aralığında 4 farklı nokta değerlendirilmiş ve optimum olarak 50 mg/L elde edilmiştir. Sonofotokatalizde sonokatalize benzer şekilde düşük konsantrasyonlarda verim artarken bir süreden sonra konsantrasyon artışıyla beraber verim düşmektedir. Mehrizad vd. (2019), başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla verimin azalmasını birkaç nedene bağlamıştır: İlk olarak, artan molekül sayısı, akustik kabarcıklar çöktükten sonra salınan ısı ve enerjinin emilimini sınırlayan daha aktif katalitik

bölgelerin işgal edildiği anlamına gelir. İkinci neden olarak ise, molekül sayısının artmasının çözeltideki bulanıklığını arttırmasıdır. Çalışmamıza benzer şekilde Mishra ve Gogate (2011) sonofotokataliz reaktöründe 10-100 mg/L aralığında p-nitrophenol giderimi çalışmışlar ve 10 ppm'de %76,4 giderim verimi elde etmişlerdir. Bian vd., (2013) 2,4-D giderimi için 20-100 mg/L konsantrasyonlar arası konsantrasyonlar çalışmış olup ve optimum 40 mg/L bulmuşlardır.

4.2.3.4 Proses Süresi Etkisi

Mehrizad vd., (2019)'a göre ultrases gücü ve süresinin ultrases içeren prosesler için önemli faktörler olduğunu vurgulamışlardır. Şekil 4.1'de gösterildiği gibi sonokataliz prosesi için 60-210 dakika aralığında 5 farklı değer çalışılmış ve optimum proses süresi 60 dakika belirlenmiştir. Sonofotokataliz prosesi için ise şekil 4.2'de gösterildiği gibi 60-180 dakika arasında 4 farklı değer denenmiş ve optimum proses süresi 60 dakika bulunmuştur. Buna göre sonokataliz ve sonofotokataliz prosesinde de optimum olarak aynı proses süresi elde edilmiştir. Musterman vd., (2018) methyl orange boyasını sonokataliz prosesiyle optimum 60 dakikada giderek bu proses sonucunda %99 methyl orange degradasyonu elde ettiklerini belirtmişlerdir.

4.2.3.5 H₂O₂ Konsantrasyonunun 2,4-D Herbisiti Parçalanması Üzerindeki Etkisi

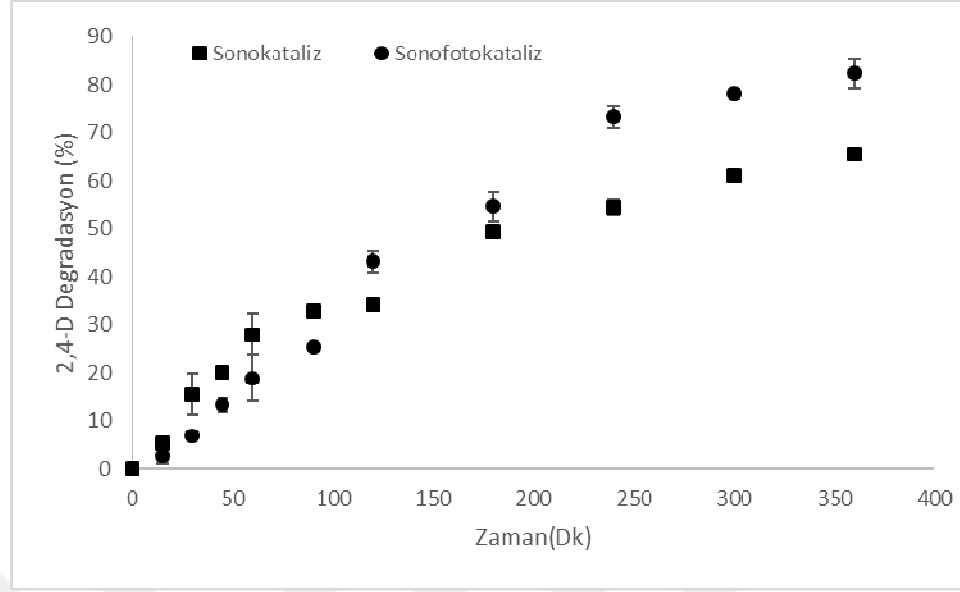
Şekil 4.2'de görüldüğü gibi 0-1000 mg/L aralığında 4 farklı konsantrasyon çalışılmış ve optimum H₂O₂ konsantrasyonu 250 mg/L elde edilmiştir. Bu çalışmaya benzer olarak Mishra ve Gogate (2011) p-nitrofenolun parçalanması için sonofotokataliz prosesinde 0-2000 mg/L H₂O₂ konsantrasyonu aralığını incelemiş ve optimum 500 mg/L'de %94.6 parçalanma verimi elde etmişlerdir. Al-Hamadani vd. (2016) 2 farklı ultrasonik frekansta (28-1000 kHz) deneylerini gerçekleştirerek, düşük frekansta (28 kHz) H₂O₂ üretiminin önemli ölçüde arttığını belirlemişlerdir. Bu

çalışmada kullanılan sonoliz reaktörü 35 kHz frekansında çalıştığından dolayı benzer şekilde H_2O_2 üretiminin arttığı düşünülmektedir.

4.2.4 2,4-D Herbisiti Mineralizasyonu

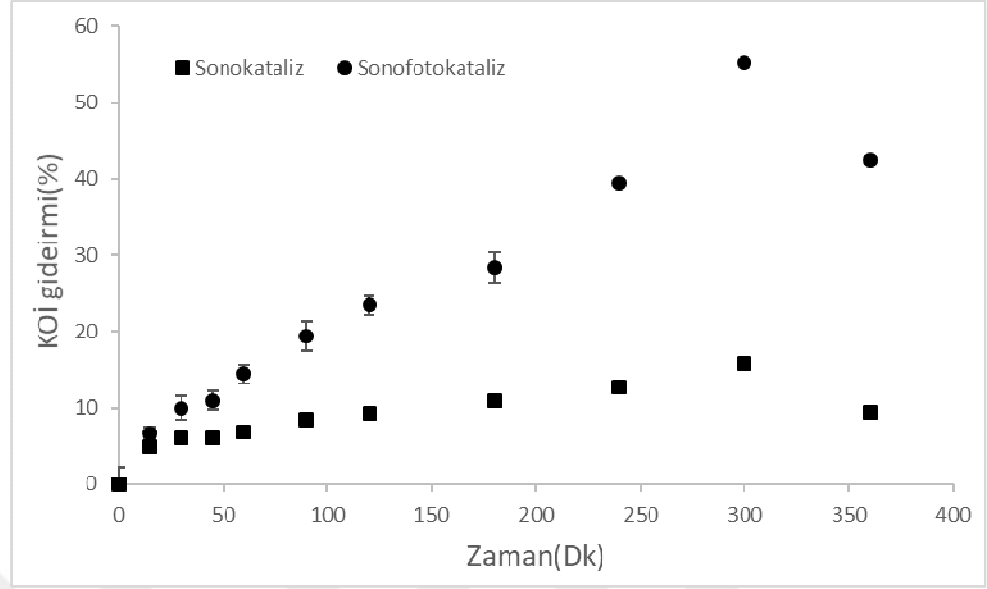
İOP'lerde kirleticinin tamamen mineralizasyonu önemli bir kriterdir. Mineralizasyonun tamamlanmaması, ana bileşikten daha toksik veya daha az toksik olabilen yan ürünlerin oluşabileceği anlamına gelir (Dong vd., 2015; Amalraj ve Pius, 2015). Sonokataliz için elde edilen optimum parametreler pH 2, TiO_2 konsantrasyonu 0,5 g/L, başlangıç 2,4-D konsantrasyonu 75 mg/L ve 60 dakikadır. Sonofotokataliz için elde edilen optimum parametreler ise pH 3, TiO_2 konsantrasyonu 1 g/L, başlangıç 2,4-D konsantrasyonu 50 mg/L, 60 dakika ve 250 mg/L H_2O_2 konsantrasyonudur. Bu çalışmada mineralizasyonu gözlemlemek için kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon (TOK) ve adsorblanabilir organik halojen (AOX) testleri yapılmıştır. Degradasyonu gözlemleyebilmek amacıyla ise HPLC sonuçları incelenmiştir.

Şekil 4.3'de görülebildiği gibi, HPLC sonuçlarına göre sonokataliz için 360. dakikada %65,58 sonofotokataliz için ise 360. dakikada %82,25 bozunma verimi elde edilmiştir. Djebbar vd. (2006) yaptığı çalışmada 2,4-D'yi pH 4.2 ve $5,10^{-4}$ M deney koşullarında 100 dakika proses süresinde parçalayabildiklerini belirtmişlerdir. 200 dakika sonunda sonokataliz ve sonofotokataliz prosesleri arasında verim farkı yüksek gözlemlenmezken 360. dakikaya geldiğinde yaklaşık %17 verim farkı oluşmuştur. 2,4-D herbisidinin hızlı bozunması yapısındaki klor atomlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.



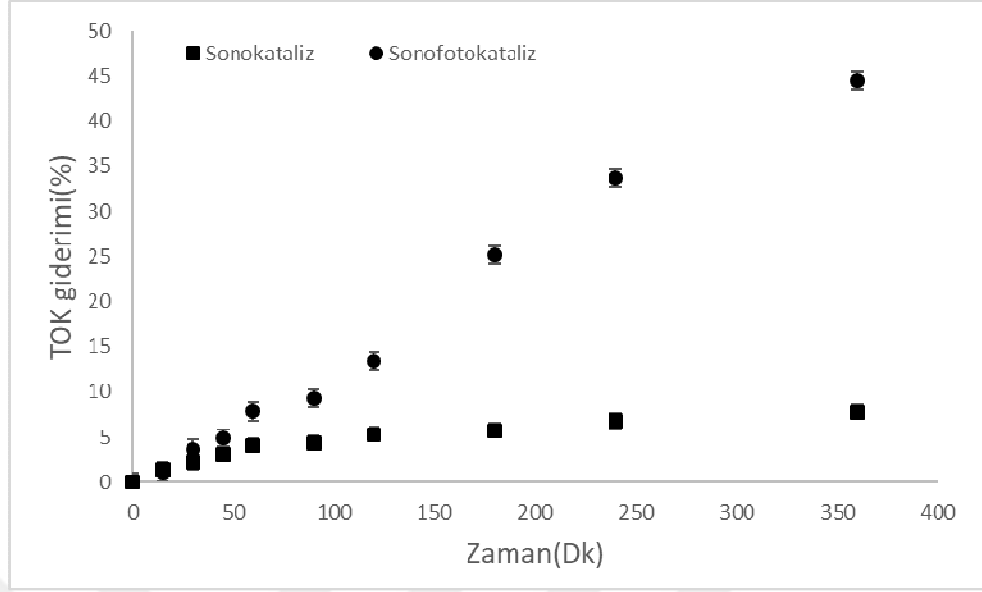
Şekil 4.3. 2,4-D'nin Sonokataliz ve sonofotokataliz prosesleriyle degradasyonu

KOI, CO₂ ve H₂O'ya organik ve inorganik maddelerin oksidasyonu için gerekli olan oksijen miktarının ölçümünü gösterir (Bouafia-Chergui vd., 2016). Şekil 4.4 Sonokataliz ve sonofotokataliz prosesleri için KOİ giderim oranlarını göstermektedir. Sonokataliz prosesi için 300. Dakika sonunda %15,92 sonofotokataliz prosesi için ise % 55,13 verim elde edilmiştir. Şekil 4.4'e göre KOİ giderimi iki proses için de 5 saat sonunda en yüksek verime ulaşmış olup, 5. saatten sonra KOİ gideriminin düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun nedeni Doğdu Okçu (2019)'ya göre, KOİ gideriminin maksimum olduğu noktadan sonra yan ürünlerin oluştuğu ve bu yan ürünlerin giderimi azalttığındandır. Bouafia-Chergui vd., (2016)'ye göre, KOİ'nin tamamen giderilememesinin nedeni, arıtma sonunda oluşan toksik yan ürünler oluşmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir. Literatürde fenoksi herbisitler için en önemli oksidasyon göstergesi aromatik zincirdeki C-O bağının bozunması olarak bahdedilmiştir. İki proses için de gözlemlenen FTIR sonuçlarına göre C-O bağına ait pikler elde edilmiştir. Bu durum 2,4-D oksidasyonun gerçekleştiğine dair bir gösterge olarak yorumlanabilir (Diaz vd., 2016). Shokri (2016) Acid red 14'ü sonokataliz ve sonofotokataliz yöntemleriyle beraber arıtmıştır. KOİ giderimi sonokataliz için %25.4 sonofotokataliz için ise %55.5 elde etmiştir.



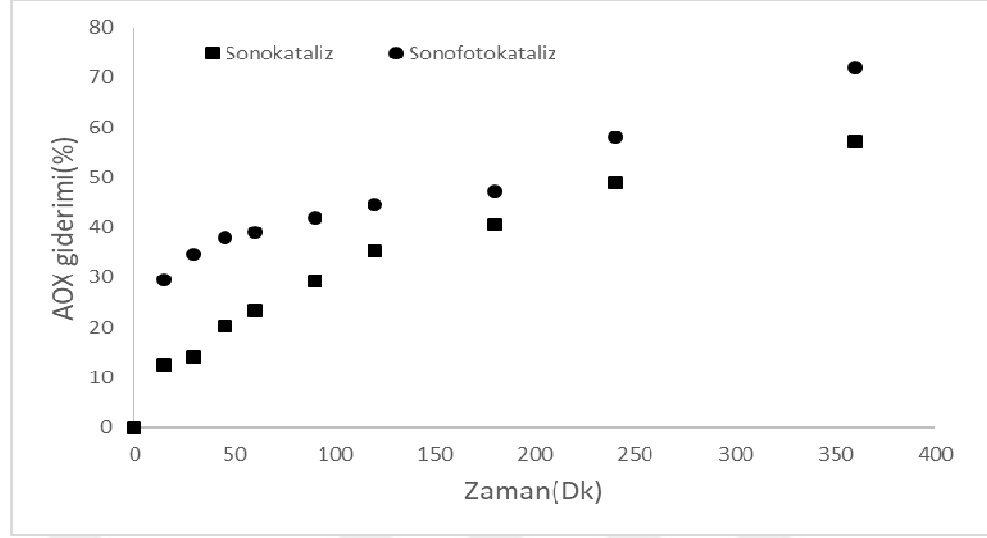
Şekil 4.4. 2,4-D'nin sonokataliz ve sonofotokataliz prosesleriyle KOİ giderimi grafiği

Bu çalışmadaki her iki proses için de 360. dakika sonunda TOK giderimi artarak devam etmektedir. Şekil 4.5'de görüldüğü gibi sonokataliz yöntemi için 360 dakika sonunda %7.84, sonofotokataliz prosesi için ise 360 dakika sonunda %44.50 giderim verimi elde edilmiştir. TOK gideriminin artışıyla, 2,4-D'nin oksidasyonla beraber ara ürünlere, daha sonrasında CO_2 ve H_2O 'ya dönüştürüldüğü anlamına gelir (Diaz vd., 2016). Sathishkumar vd., (2016) norflurazonu arıttıkları çalışma sonunda 300 dakika sonunda sonokataliz için %17 sonofotokataliz için ise %58 TOK giderimi elde etmişlerdir.



Şekil 4.5. 2,4-D'nin sonokataliz ve sonofotokataliz prosesleriyle TOK giderimi

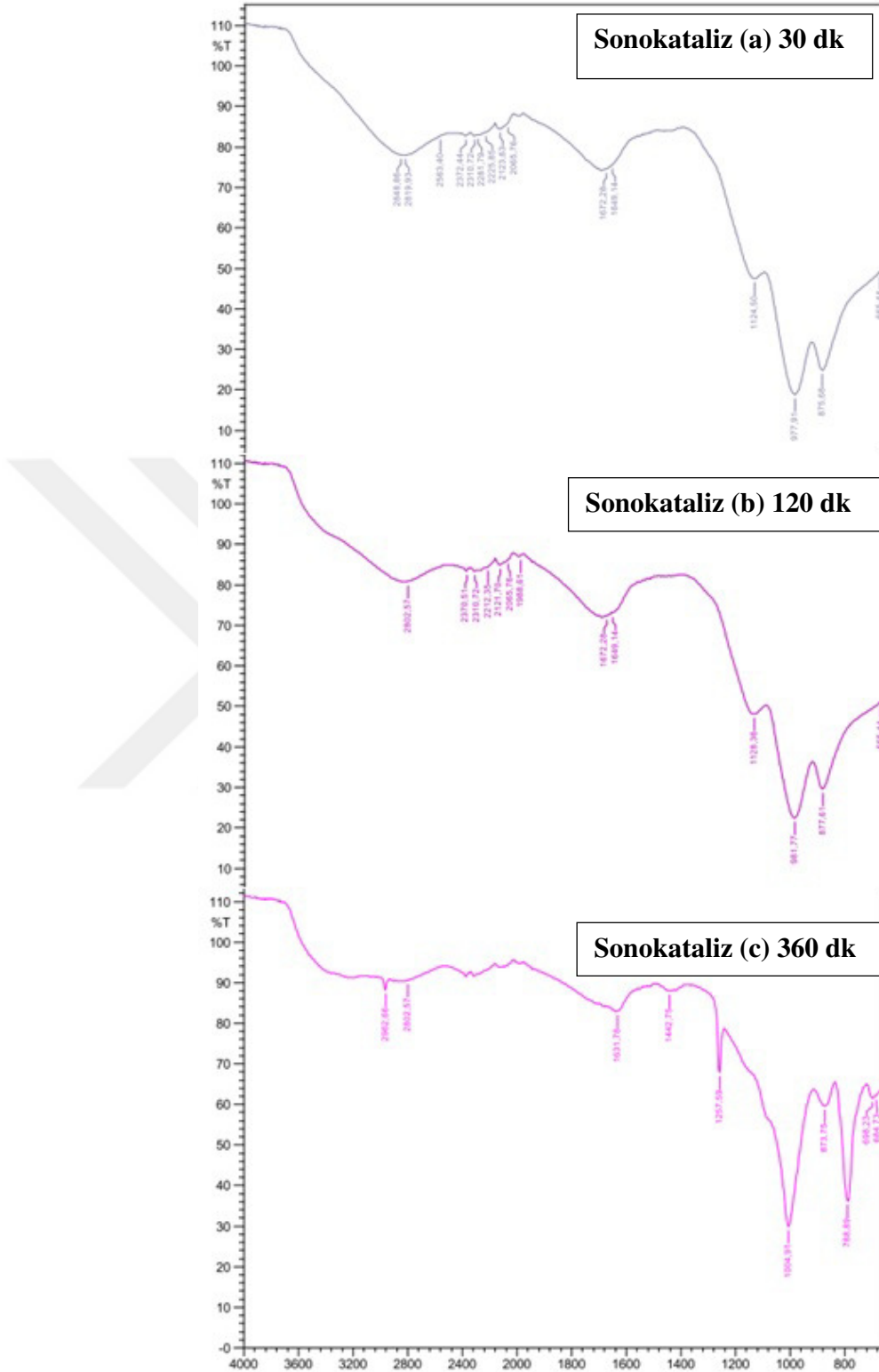
Adsorblanabilir organik bağlı halojenler (AOX), bir atık sudaki toplam organik bağlı halojenlerin miktarını belirleyen genel bir parametredir (Kaczmarczyk ve Niemirycz, 2005). Organik moleküldeki halojen bağı, halojenli organik maddelerdeki ana toksisiteyi oluşturur. Bu nedenle organik bileşiğin ekonomik olarak tamamen ayrıştırılması gerekli değildir (Huang vd., 2014). Şekil 4.6'ya göre, 360 dakikada sonokataliz için %57,05 ve sonofotokataliz için %72,03 giderim verimi elde edilmiştir. Catalkaya ve Kargi (2006) yaptıkları çalışmada %79 AOX giderimi elde etmişlerdir.



Şekil 4.6. 2,4-D'nin sonokataliz ve sonofotokataliz prosesleriyle AOX giderimi

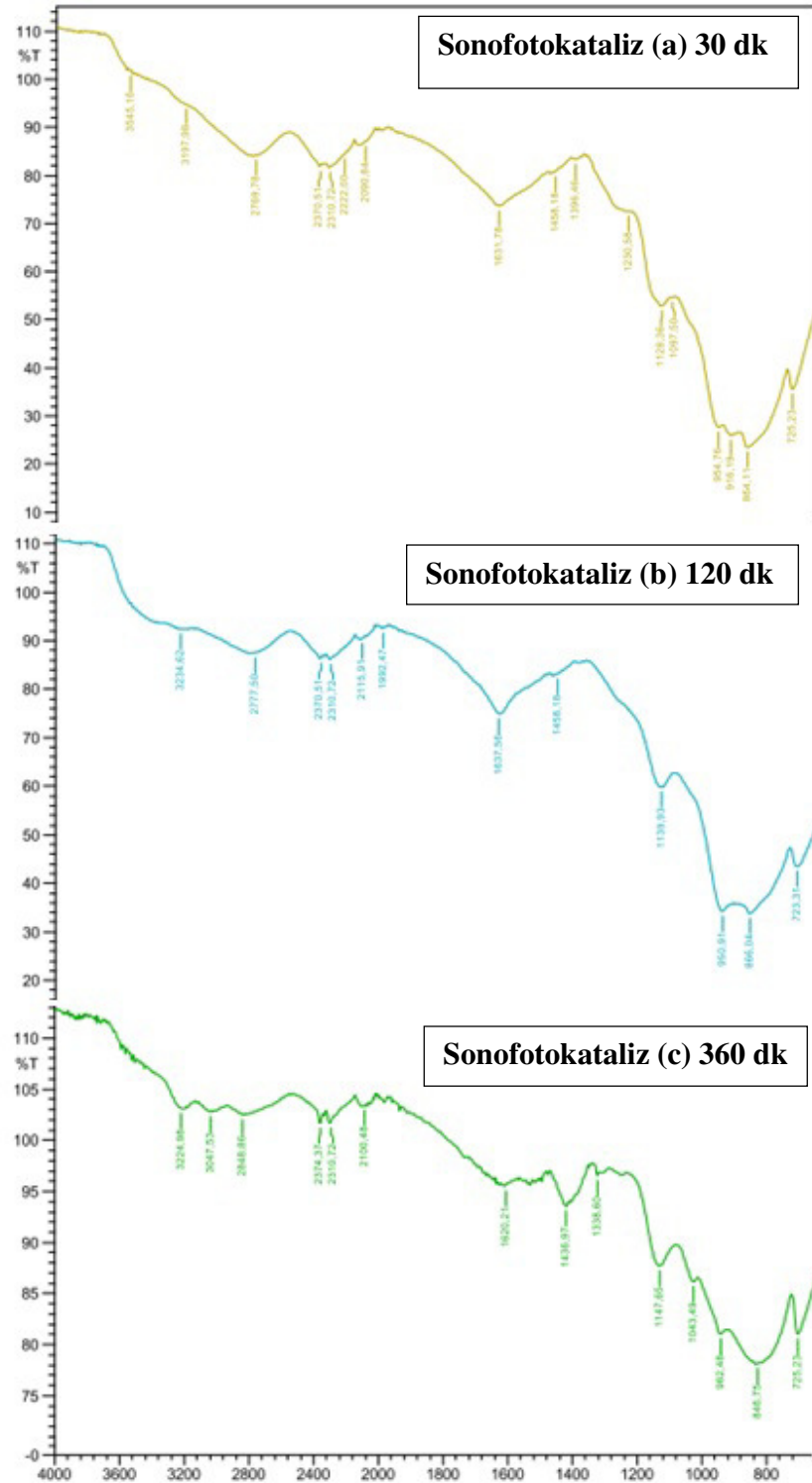
4.2.5 Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FTIR) Analizi

FTIR analizi $650-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında bir spektrum oluşturarak 2,4-D herbisitinin sonokataliz ve sonofotokataliz prosesleri sonucu oluşan yapısal değişiklikleri hakkında bilgi verir. Şekil 4.7'de sonokataliz prosesi sürecinde 2,4-D herbisitinde oluşan yapısal değişiklikler gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Sonokataliz FTIR sonuçları a)30. dakika b)120. dakika c)360. dakika

Arıtılmış pestisit çözeltilerinin FTIR spektrumundaki değişiklikler, pestisitlerin organik bağlarının bozulmasını gösterir (Affam ve Chaudhuri 2013). Sonokataliz işleminde 684 cm^{-1} , 870 cm^{-1} ve 1250 cm^{-1} pikleri gözlemlendi. Literatüre göre kalsiyum karbonat bağının aralığı $770\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır, C-Cl bağının noktası ise 690 cm^{-1} 'de elde edilmiştir (Trivedi, Kharkar ve Mandavgane 2016). Bizim sonuçlarımızla karşılaştırıldığında 870 cm^{-1} noktasında bulduğumuz pik kalsiyum karbonat, 684 cm^{-1} noktasında bulduğumuz pikin ise C-Cl bağı olduğu düşünülmektedir. Literatürde 1234 cm^{-1} noktasında bulunan pikin C-O ile birleştirilmiş O-H'dan meydana geldiği gözlenmiştir (Pavlovic ve ark. 2005). Bu çalışma sonucunda bulunan 1250 cm^{-1} pikinin de bu bağ olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.8. Sonofotokataliz FTIR sonuçları a)30. dakika b)120. dakika c)360. dakika

Şekil 4.8’de sonofotokataliz prosesinde 2,4-D herbisitinin FTIR spektrumundaki değişiklikleri göstermektedir. Sonofotokataliz prosesinde 720 cm^{-1} , 860 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} ve 2340 cm^{-1} pikleri elde edilmiştir. Literatüre göre 1475 ve 1435 cm^{-1} pikleri aromatik halkalarının ($\text{C} = \text{C}$) titreşimini, 693 cm^{-1} ’deki piki C-Cl gerilmesini $770\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ aralığı ise kalsiyum karbonat bağını ifade etmektedir (Trivedi vd., 2019). Çalışmada bulunan sonuçlara göre 720 cm^{-1} piki C-Cl bağını, 860 cm^{-1} ’deki pikimiz kalsiyum karbonat pikini ve 1450 cm^{-1} ’deki piki ise $\text{C} = \text{C}$ bağını ifade etmektedir. Yap ve vd. (2019) 2344 cm^{-1} ’deki elde ettikleri pikin $\text{C} \equiv \text{C}$ bağına ait olabileceğini söylemişlerdir. Bu çalışmada elde edilen 2340 cm^{-1} pikin $\text{C} \equiv \text{C}$ pikine olduğu düşünülmektedir. Literatürde 1119 cm^{-1} ’deki pikin C-OH bağına ait olduğu düşünülmektedir (Foo ve Hameed, 2010). Bu çalışmadaki sonuçlara göre 1130 cm^{-1} pikinin $\text{C} - \text{OH}$ bağı olabileceği belirlenmiştir..

Çalışmamızda bulunan FTIR sonuçlarında iki proses için de klor bağında gerginleşme görülmüştür bunun da hızlı degradasyona sebep olduğu düşünülebilmektedir (D’Oliveira vd., 1993). Çizelge 4.9’den proseslerimizdeki FTIR spektrumlarını görebilirsiniz.

Çizelge 4.9. 2,4-D degradasyonunun sonokataliz ve sonofotokataliz proseslerindeki FTIR spektrumu

Proses tipi	Literatürde bulunan dalga numaraları (cm ⁻¹)	Çalışmada bulunan dalga numaraları (cm ⁻¹)	Tayin edilmiş bağ	Referanslar
Sonokataliz	770-870	870	Kalsiyum karbonat bağı	Trivedi vd. 2016
Sonokataliz	693	684	C — Cl bağı gerginliği	Trivedi vd. 2016
Sonokataliz	1234	1250	C — O ve O — H bağı	Pavlovic vd. 2005
Sonofotokataliz	1435-1475	1450	C = C bağı	Trivedi vd. 2016
Sonofotokataliz	693	710	C—Cl bağı gerginliği	Trivedi vd. 2016
Sonofotokataliz	770-870	860	Kalsiyum karbonat bağı	Trivedi vd. 2016
Sonofotokataliz	2344	2340	C ≡ C bağı gerginliği	Salman vd. 2011
Sonofotokataliz	1119	1130	C—OH bağı gerginliği	Foo ve Hameed, 2010

4.2.6 Sinerjistik Etki

Sonofotokataliz ve sonokataliz bozunma işleminde organik ve inorganik maddeler için en çok kullanılan kinetik yöntemi Langmuir– Hinshelwood (L – H) modelidir (Mosleh ve ark. 2016).

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = -kt \quad (4.1)$$

C₀; pestisit ilkin konsantrasyonu,

C_t; t (dak) belli reaksiyon zamanındaki pestisit konsantrasyonudur.

Sonoliz ve fotokatalizin sonofotokataliz prosesine olan katkılarıyla, bu proseslerin bireysel olarak verimlerinin oranı kullanılarak sinerjistik etki elde edilmiştir (Denk. (4.2)) (He ve ark. 2011)

$$\text{sinerjistik etki}(s) = \frac{k_{\text{sonofotokataliz}}}{k_{\text{sonoliz}} + k_{\text{fotokataliz}}} \quad (4.2)$$

Çizelge 4.10. Hibrid sistem ve bireysel sistemler için sinerji indeksi

k(L/dk)			
Sonoliz	Fotokataliz	Sonofotokataliz	Sinerji İndeksi
0.00017	0.00133	0.00266	1.77

1.0'dan yüksek olan sinerjistik efekt değerleri pozitif etki gösterir (Mosleh vd., 2016). Çizelge 4.10'dan fotoliz, sonokataliz ve sonofotokataliz prosesleri için her prosesin degradasyon verimine katkısı ve sonuç olarak oluşan sinerji indeksi gösterilmiştir. Sinerjistik indeks değeri 1.77 olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde sinerjistik indeks olarak Samanta vd., (2020) 1.609 ve He vd. (2011) 1.4 bulmuşlardır. Bu çalışmadaki prosesler sonucunda $K_{\text{Sonofotokataliz}} > K_{\text{Sonoliz}} + K_{\text{Fotokataliz}}$ elde edilmiştir.

4.2.7 2,4-D Parçalanma Kinetiği

Langmuir-Hinshelwood (L-H) denklemi, UV ışınlaması altında olan TiO_2 'nin kinetiğinin modellenmesi için kullanılır (Mosleh vd., 2016). LH modeline göre, reaksiyon hızı (r), organik maddenin kapladığı yüzeyin fraksiyonu (θ_x), reaksiyon hızı sabiti (k_r), organik maddenin konsantrasyonu ve Langmuir adsorpsiyon sabiti (K):

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1+KC} \quad (4.3)$$

Başlangıç konsantrasyonu düşükse, paydadaki k ihmal edilir. Birinci dereceden denklem aşağıdaki gibi yazılabilir:

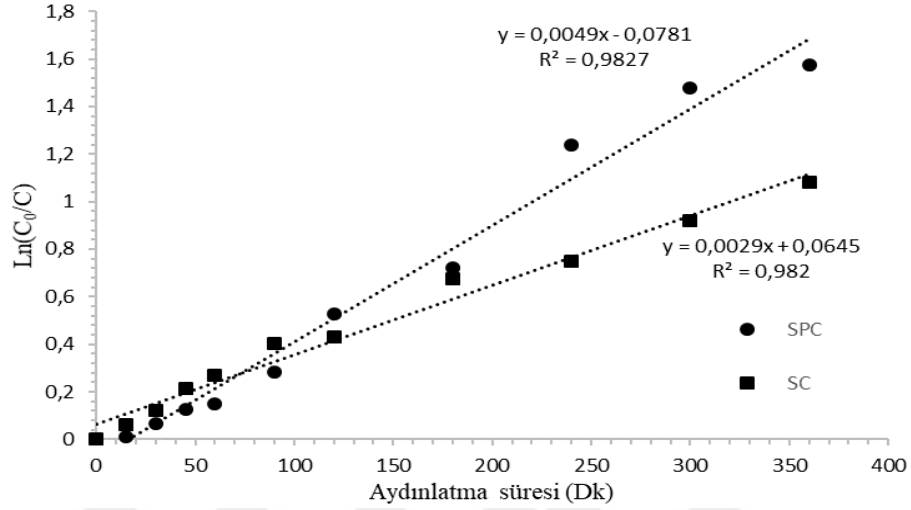
$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta = k_r k_c t = k_{app} t \quad (4.4)$$

Duruma bağlı olarak yukarıdaki denklem (4.4) aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = -k_{app} t \quad (4.5)$$

Şekil 4.9'da $\ln(C_0/C)$ 'e karşı t (aydınlatma süresi) sonokataliz ve sonofotokataliz prosesleri verilmiştir. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi birinci dereceden

hız sabiti (k_{app}) eğrinin eğiminden elde edilir. Bu eğriler doğrusal bir davranışı tanımlar ve doğrusal regresyon (R^2) katsayıları 0,98 ile 0,98'dir. Bu katsayılar da 2,4-D'nin degradasyon tepkimesinin birinci dereceden kinetiğe uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. 9. 2,4-D'nin sonokatalitik ve sonofotokatalitik bozunumu için zamana karşı $\ln(C_0 / C)$ doğrusal değişimi

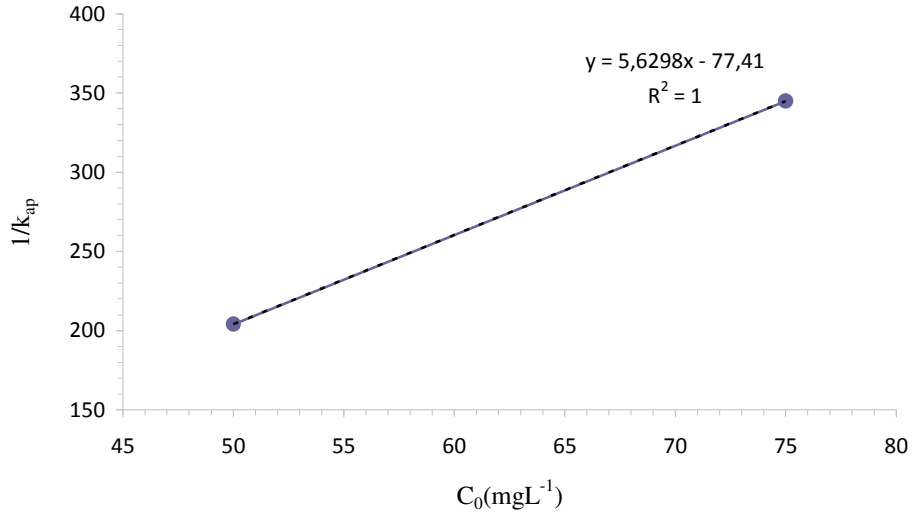
Parçalanma hızı prosesteki hidroksil radikallerinin oluşum hızına bağlı olarak değişmektedir (Kaur vd., 2015). Sonokataliz prosesi için k_{app} değeri 0,0029 sonofotokataliz için ise 0.0049 bulunmuştur. Song vd. (2012) SC yönteminde $R^2 = 0.99$ 'da 0.00498 k_{app} değerinin olduğunu belirtmiştir. İlk bozunma hızı (r_0) sonofotokataliz için $0.245 \text{ mgL}^{-1} \text{ dakika}^{-1}$ ve sonokataliz için $0.217 \text{ mgL}^{-1} \text{ dakika}^{-1}$ 'dir. Sonofotokatalizin arıtım verimliliği sonokatalizden daha hızlı olduğundan, sonofotokatalizin r_0 değeri sonokatalizdenden daha yüksek olmalıdır. Sonokataliz işlemine ek olarak, sonofotokataliz işleminde UV-A lambası kullanılır. Bu kullanımda OH radikali üretiminin artmasına yol açacaktır. OH üretimi arttıkça da, TiO_2 üzerindeki serbest bölgelere adsorpsiyon artacaktır.

Çizelge 4.11. Elde edilen kinetik parametreler

Co (mgL ⁻¹)	r ₀ (mgL ⁻¹ dk ⁻¹)	k _{app} (dk ⁻¹)	t _{1/2} (dk)	R ²	k _c (mgL ⁻¹ dk ⁻¹)	K _{LH} (Lmg ⁻¹)
50	0.245	0.0049	141.45	0.98		
75	0.217	0.0029	239.01	0.98		
				1.00	0.1776	0.072

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_c K_{LH}} + \frac{C_0}{k_c} \quad (4.3)$$

Denklem 4.3'de C₀ başlangıç herbisit konsantrasyonu (mgL⁻¹), K_{LH} Langmuir-Hinshelwood adsorpsiyonu denge sabiti (mgL⁻¹) ve k_c yüzey reaksiyonunun hız sabitidir (mgL⁻¹ min⁻¹). Denklem 4.3'e göre, 1/k_{app}'ın C₀' a karşı grafiği Şekil 4.10'da verildiği gibi lineer bir değişim meydana getirir ve başlangıç parçalanma hızı ile Langmuir-Hinshelwood ilişkisini doğrular. k_c ve K_{LH}, doğrunun eğiminden ve keseninden hesaplanır (R²=1,00) ve sırasıyla 0.1776 mg/ L, min⁻¹ ve 0.072 mg/L olarak elde edilir. İki proses için de r₀ değerleri olarak sonokataliz için 0.245 sonofotokataliz değeri için ise 0.217 değeri elde edilmiştir. Vishnuganth vd. (2017), karbonfuranın uzaklaştırılması için k_c = 1.51 mg/Ldk ve K_{LH} = 0.1942 L/mg değerleri elde etmiştir. Singh vd. (2016) DB-199 boyasının arıtılması için sırasıyla 1.135 mg/Ldk ve 0.016 L/mg k_c ve K_{LH} değerleri elde etmiştir. Elde ettiğimiz değerlere göre sonofotokataliz prosesinin sonokataliz prosesinden daha hızlı olduğu görülmüştür.



Şekil 4.10. Başlangıç 2,4-D herbisiti konsantrasyonuna karşı hız sabitinin tersinin değişimi

Yarılma ömrü ($t_{1/2}$), indirgeme işlemi sırasında başlangıç 2,4-D konsantrasyonunu yarıya indirmek için çözeltide gereken süre olarak tanımlanır. Denk. 4.4’de C_0 yerine $C_{0/2}$ yazılarak $t_{1/2}$ elde edilir:

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k_c} + \frac{\ln 2}{k_c K_{LH}} \quad (4.3)$$

Deneysel verilere göre yarı ömür süresi ($t_{1/2}$) sözde birinci dereceden oran sabiti (k_{app}) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}} \quad (4.4)$$

Tablo 4.3’e göre, sonokataliz ve sonofotokataliz prosesleri için $t_{1/2}$ değerleri sırasıyla 239.01 ve 141.45 dakika olarak hesaplanmıştır.

4.2.8 Proseslere ait Enerji ve Maliyet Hesabı

Kesikli tip reaksiyon için E_{EO} (proses başına harcanan kW enerji miktarı) aşağıdaki denklemle hesaplanabilir (Daneshvar vd., 2006):

$$E_{EO} = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60 \times \log\left(\frac{C_0}{C_t}\right)} \quad (4.5)$$

P; kullanılan güç (kW)

V; arıtılan hacim (L)

C₀; başlangıç kirletici konsantrasyonu (mg/L)

C_t; t süresi anındaki kirletici konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıdaki denklem, dolaylı olarak Langmuir-Hinshelwood (L-H) model birinci derece kinetik ile ilişkilidir:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{app} t \quad (4.6)$$

k_{ap}; görünür psödo birinci dereceden hız sabiti, dk⁻¹

Denklem (4.6) ile L-H model birinci dereceden kinetik denklemlerinin birleşmesiyle (4.7) E_{EO} şu şekilde ifade edilebilir:

$$E_{EO} = \frac{38.4 \times P}{V \times k_{app}} \quad (4.7)$$

Yukarıda gösterilen Denklem 4.7 (E_{EO}), her ideal kesikli reaktör için elektrik enerjisi modelini belirlemek için kullanılır. Birincil dereceli parçalama kinetiği düşünülürse, UV dozu her bir prosesten Denk. (4.8) kullanılarak hesaplanır (Daneshvar vd., 2006).

Yapılan çalışmada, 2,4-D herbisitinin optimum şartlarda parçalanmanın toplam çalışma maliyeti Denk. (4.8) ve Denk. (4.9)'ye göre hesaplanmıştır. Kesikli reaktörde, sonokataliz ve sonofotokataliz gibi farklı şartlarda 2,4-D herbisitinin arıtımı çalışma maliyetini değerlendirmek için ekonomik analiz çalışılmıştır. Deneysel sonuçları kullanarak, atık sudaki 2,4-D herbisitinin her kilogram (kg) KOİ gideriminin US Doları (USD) ve Türk Lirası (TRY) cinsinden işletme maliyeti (4.10) eşitliğine göre hesaplanmıştır (Asha vd., 2015). Her 2 eşitlikte de ultrases reaktörü (120 W), UV-A lamba için (sadece sonofotokataliz reaktörü için 36 W), peristaltik pompa (40 W) ve hava pompası (3 W) için gereken gücün toplamıdır.

$$\text{Toplam harcanan enerji (kWh)} = \frac{\text{Tüketilen güç (W)} \times \text{Reaksiyon süresi (dk)}}{(1000 \times 60)} \quad (4.9)$$

$$\text{Toplam çalışma maliyeti} \left(\frac{\text{USD}}{\text{kg}} \right) = \frac{\text{Toplam harcanan enerji (kWh)} \times \text{Birim enerji maliyeti (USD/kWh)}}{(C_{\text{ilk KOI}} - C_{\text{son KOI}}) \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times \text{Çalışma Hacmi (V)}} \times 10^6 \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) \quad (4.10)$$

Çizelge 4.12. Sonokataliz ve sonofotokataliz proseslerinin elektrik enerjisi değerleri(EEO)

Deneyisel Koşullar						
Proses Türü	Başlangıç Konsantrasyonu (mgL ⁻¹)	TiO ₂ Konsantrasyonu (mgL ⁻¹)	Proses Süresi (dakika)	H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (mgL ⁻¹)	pH	EEO (kWhm ⁻³ order ⁻¹)
Sonofotokataliz	50	1	60	250	3	7797
Sonokataliz	75	0.5	60	-	2	10791

Çizelge 4.12’de gösterildiği gibi sonokataliz prosesi için 10791 sonofotokataliz prosesi için 7797 EE/O değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre sonokataliz prosesi enerji kullanımı açısından daha verimli bulunmuştur.

Çizelge 4.10. Sonokataliz ve Sonofotokataliz proseslerinin giderim maliyet analizi

2,4-D kons. (mgL ⁻¹)	TiO ₂ Kons. (mgL ⁻¹)	TiO ₂ maliyeti (USD/g)	H ₂ O ₂ kons. (mgL ⁻¹)	H ₂ O ₂ maliyeti (USD/L)	pH	KOI giderimi (mgL ⁻¹)	Reaksiyon süresi (dakika)	Total power consumed per mg 2,4-D removal (kWh)	Toplam Maliyet (USD/kg)
Sono kataliz	75	0.5	0.80		2	20	300	0.815	4075
Sono fotokataliz	50	1	1.60	250	28.15	3	50	0.995	1990

1. Çalışma hacmi 1L. 2. Sonofotokataliz reaktörü için enerji ihtiyacı = 199 W- Sonokataliz reaktörü için enerji ihtiyacı=163 W 3. Birim enerji maliyeti = 10.4 US cents/kWh [TEDAŞ, 2020 July] 4. TiO₂ fiyatı = 100 G:160.50 EUR (Sigma-Aldrich®) 5. H₂O₂ (30 %) fiyatı = 1 L: 23.90 EUR.

Çizelge 4.13’de gösterildiği gibi sonokataliz prosesinin saatlik enerji tüketimi 163 W ve sonofotokataliz prosesinin ise saatlik enerji tüketimi 199 W’tır. Sonofotokataliz prosesinde sonokataliz prosesine ek olarak H₂O₂ kullanılmıştır. Toplam maliyet göz önüne alındığında sonokataliz için 4075.8 USD/kg ve sonofotokataliz için 1990 USD/kg’dır. Bu sonuçlara göre, sonofotokataliz prosesinin maliyeti sonokatalizden daha düşük olduğu görülmektedir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada patates, mısır ve arpa gibi ürünlerin verimini artırmak için Türkiye ve dünyada kullanılan 2,4-D herbisitinin sonokataliz ve sonofotokataliz prosesleriyle sudan arıtılabilirliği görülmüştür. Bu tez çalışmasındaki amacımız hibrit sonokataliz ve sonofotokataliz proseslerinin 2,4-D giderim verimlerini degradasyon, oksidasyon ve mineralizasyon bakımından karşılaştırarak, proseslerin maliyet analizi ve enerji tüketimleri açısından en verimli olan prosesi belirlemektedir.

- Bu çalışmada sonokataliz ($US+TiO_2$) ve sonofotokataliz ($UV+US+TiO_2$)+ H_2O_2 prosesleri kullanılmıştır. Reaktörlerdeki optimum parametleri bulabilmek için iki prosese de Taguchi dizaynı uygulanmıştır.
- Ön çalışma olarak UV ışık altında (fotoliz) 6 saatlik arıtım gerçekleştirildiğinde %35 2,4-D degradasyonu gerçekleşmiştir. Sadece ultrasese maruz bırakıldığında ise 6 saat sonunda %39.6 giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca 6 saatlik sonofotoliz prosesine maruz bırakıldığında ise %51.2 degradasyon verimi elde edilmiştir.
- Uygulanan Taguchi dizaynına göre iki proses için de optimum koşullar elde edilmiştir. Bu koşullar sonokataliz için: pH 2, TiO_2 konsantrasyonu 0.5 g/L, başlangıç 2,4-D konsantrasyonu 75 mg/L ve 60 dakika proses süresi elde edilmiştir. Sonofotokataliz için ise: pH 3, başlangıç 2,4-D konsantrasyonu 50 mg/L, TiO_2 konsantrasyonu 1 g/L, H_2O_2 konsantrasyonu 250 mg/L ve 60 dakika proses süresidir.
- ANOVA sonuçlarına göre sonokataliz prosesi için pH ve TiO_2 konsantrasyonu istatistiksel olarak anlamlıyken, sonofotokataliz için ise pH, TiO_2 konsantrasyonu ve H_2O_2 konsantrasyonu istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur.
- Yapılan çalışmalar sonucunda H_2O_2 konsantrasyonun sonokataliz prosesinde negatif etkiye neden olurken sonofotokataliz prosesinde pozitif etkiye neden olduğu görülmüştür.

- Elde edilen bu optimum koşullar sonucunda iki proste de 6 saatlik mineralizasyon çalışmaları yapılmıştır.
- Bu mineralizasyon çalışmalarında sonokataliz için %65,58 $\pm$ 0,42 degradasyon, %7,84 $\pm$ 1,3 mineralizasyon, %57,05 AOX ve % 15,86 $\pm$ 0,39 oksidasyon sonuçları elde edilmiştir. Sonofotokataliz için ise %82,24 $\pm$ 2,91 degradasyon, % 44,50 $\pm$ 0,11 mineralizasyon, %72,03 AOX ve % 55,11 $\pm$ 0,35 oksidasyon sonuçları elde edilmiştir.
- Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FTIR), 2,4-D herbisitinin TiO₂ katalizörü üzerindeki adsorpsiyonunu doğrulamaktadır. Pestisit çözeltisinin FTIR spektrumundaki farklılıklar pestisitlerin organik bağlarının bozunmasına işaret etmektedir.
- Elde edilen veriler birinci dereceden kinetik modeline sonokataliz ve sonofotokataliz için değerlendirilmiştir ve sonuçlar L-H modeliyle açıklanmıştır.
- Her iki proses için de Kapp değerleri elde edilmiştir. Bu değerler sonofotokataliz için 0,0049 sonokataliz için ise 0.0029'dir.
- Modele göre k_c ve K_{LH} verileri sırasıyla 0,178 mg/Ldk ve 0,072 L/mg elde edilmiştir.
- Yapılan çalışmalardan sonra maliyet ve enerji verimi karşılaştırması yapılmıştır. Enerji verimliliği karşılaştırılması EEO değerlerine göre yapılmış olup sonokataliz için 10791 kWhm⁻³order⁻¹ sonofotokataliz için ise 7797 kWhm⁻³order⁻¹ sonuçları elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre sonofotokataliz prosesi sonokataliz prosesine göre enerji verimliliği açısından daha verimli bulunmuştur.
- KOİ sonuçlarına göre maliyet hesapları yapılmış ve bu hesaplara göre sonokataliz prosesinde KOİ'nin kilogramı 4075 dolara artılırken bu değer sonofotokataliz prosesinde 1990 dolar olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre sonofotokataliz prosesi maliyet açısında sonokataliz prosesine göre daha verimlidir.

Elde edilen sonuçlara göre sonofotokataliz prosesi sonokataliz prosesine göre aynı süre içerisinde daha fazla 2,4-D degradasyonu, oksidasyonu ve mineralizasyonu gerçekleştirmiştir. Aynı zamanda enerji verimliliği ve maliyet açısından da sonokataliz prosesine göre daha verimlidir. Bu sonuçlara göre hibrit sonofotokataliz prosesinin 2,4-D gideriminde sonokataliz prosesinden daha verimli olduğu sonucuna varılmıştır.

Gelecekte yapılması planlanan çalışmalar olarak;

- Proseslere güneş panelleri ekleyerek daha çevreci yapmak,
- TiO_2 geri kazanımı ile ilgili çalışmak,
- Proseslerde ölçeğini büyütmek
- Daha farklı katalizör türleri ile çalışmak,
- Gerçek atıksularla çalışmalar yapılması düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Adewuyi YG (2001) "Sonochemistry: Environmental science and engineering applications", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40: 4681-4715.
- Affam AC and Chaudhuri M (2013) "Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis", *Journal of Environmental Management*, 130: 160-165.
- Al-Hamadani YAJ, Chu KH, Flora JRV, Kim DH, Jang M, Sohn J and Yoon Y (2016) "Sonocatalytic degradation enhancement for ibuprofen and sulfamethoxazole in the presence of glass beads and single-walled carbon nanotubes", *Ultrasonics Sonochemistry*, 32: 440-448.
- Amalraj A and Pius A (2015) "Photocatalytic degradation of monocrotophos and chlorpyrifos in aqueous solution using TiO₂ under UV radiation", *Journal of Water Process Engineering*, 7: 94-101.
- Anju SG, Yesodharan S and Yesodharan EP (2012) "Zinc oxide mediated sonophotocatalytic degradation of phenol in water", *Chemical Engineering Journal*, 189: 84-93.
- Aquino AJA, Tunega D, Haberhauer G, Gerzabek MH and Lischka H (2007) "Interaction of the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide with soil organic matter moieties: A theoretical study", *European Journal of Soil Science*, 58(4): 889-899.
- Asha CR, Vishnuganth MA, Remya N, Selvaraju N and Kumar M (2015) "Livestock wastewater treatment in batch and continuous photocatalytic systems: performance and economic analyses", *Water Air Soil Pollution*, 226: 132-154.
- Bazrafshan E, Mostafapour FK, Faridi H, Farzadkia M and Sohrabi, A (2013) "Removal of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2, 4-D) From Aqueous Environments Using Single-Walled Carbon Nanotubes", *Materials*, 2(1): 39-46.
- Bian X, Chen J and Ji R (2013) "Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by novel photocatalytic material of tourmaline-coated TiO₂ nanoparticles: Kinetic study and model", *Materials*, 6(4): 1530-1542.

- Bojinova A, Kralchevska R, Poullos I and Dushkin C (2007) "Anatase/rutile TiO₂ Composites: Influence of the Mixing Ratio on the Photocatalytic Degradation of Malachite Green and Orange 2 in Slurry", *Material Chemical Physics*, 106: 187-192.
- Bouafia-Chergui S, Zemmouri H, Chabani M and Bensmaili A (2016) "TiO₂-photocatalyzed degradation of tetracycline: kinetic study, adsorption isotherms, mineralization and toxicity reduction", *Desalination and Water Treatment*, 57(35): 16670-16677.
- Burns CJ and Swaen GMH (2012) "Review of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) biomonitoring and epidemiology", *Critical Reviews in Toxicology*, 42(9): 768-786.
- Burrows HD, Canle LM, Santaballa JA and Steenken S (2002) "Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 67(2): 71-108.
- Casado J, Fornaguera J and Galán MI (2006) "Pilot scale mineralization of organic acids by electro-Fenton® process plus sunlight exposure", *Water Research*, 40(13): 2511-2516.
- Centers for Disease Control and Prevention (CDC), Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals, http://www.cdc.gov/exposurereport/data_tables/index.html, 26 Kasım 2019.
- Chen H, Zhang Z, Yang Z, Yang Q, Li B and Bai Z (2015) "Heterogeneous fenton-like catalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water with FeS", *Chemical Engineering Journal*, 273: 481-489.
- Cheng Z, Quan X, Xiong Y, Yang L and Huang Y (2012) "Synergistic degradation of methyl orange in an ultrasound intensified photocatalytic reactor", *Ultrasonics Sonochemistry*, 19: 1027-1032.
- CSI (2001) "Herbicide risk assessment for the aquatic plant management final supplemental environmental impact statement", Appendix C, 3(1): 4-12.
- Cuna SG, Mayer JG, Ordaz NR, Murugesan S, Escobedo AP, Mena JG, Martinez EL and Tepole FS (2016) "Aerobic biofilm reactor for treating a commercial formulation of the herbicides 2,4-D and dicamba: Biodegradation kinetics and biofilm bacterial diversity", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 107: 123-131.

- Daneshvar N, Salari D, Niaei A and Khataee AR (2006) "Photocatalytic Degradation of the Herbicide Erioglaucine in the Presence of Nanosized Titanium Dioxide: Comparison and Modeling of Reaction", *Kinetics Journal Environment Science Health Part B*, 41(8): 1273-1290.
- Dehghani MH, Kamalian S, Shayeghi M, Yousefi M, Heidarinejad Z, Agarwal S and Gupta V K (2019) "High-performance removal of diazinon pesticide from water using multi-walled carbon nanotubes", *Microchemical Journal*, 145: 486-491.
- Diaz E, Cebrian M, Bahamonde A, Faraldos M, Mohedano AF, Casas JA and Rodriguez JJ (2016) "Degradation of organochlorinated pollutants in water by catalytic hydrodechlorination and photocatalysis", *Catalysis Today*, 266: 168-174.
- Djebbar K, Zertal A and Sehili T (2006) "Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid in water by using TiO₂. *Environmental Technology*", *Catalysis Today*, 27(11): 1191-1197.
- Dong H, Zeng G, Tang L, Fan C, Zhang C, He X and He Y (2015) "An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures", *Water Research*, 79: 128-146.
- Dogdu OG, Okten HE and Yalcuk A (2019) "The Heterogeneous Photocatalytic Degradation and Mineralization of 2,4-Dichlorophenoxy acetic acid (2,4-D): Its Performance, Kinetics and Economic analysis", *Desanilation*, 137: 312-327.
- Dogdu OG (2018) *Sulardan 2,4-Diklorofenoksi Asetik Asit (2,4-D) Herbisitinin Fotobiyokataliz Kullanarak Arıtılması, Doktora tezi, BAİBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Bolu.*
- Echeverri González AF, Zúñiga-Benítez H and Peñuela GA (2019) "Removal of herbicide 2,4-D using constructed wetlands at pilot scale", *Emerging Contaminants*, 5: 303-307.
- Ertugay N, Acar FN (2014) "The degradation of Direct Blue 71 by sono, photo and sonophotocatalytic oxidation in the presence of ZnO nanocatalyst", *Applied Surface Science*, 318: 121-126.
- Eren Z (2012) "Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: A review", *Journal of Environmental Management*, 104: 127-141.
- Eren Z (2018) "Su Kaynaklarındaki İlaç Kalıntılarının İleri Oksidasyon Yöntemleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi", *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 6-3: 153-163.

- Fontmorin JM, Fourcade F, Geneste F, Floner D, Huguet S and Amrane A (2013) "Combined process for 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid treatment—Coupling of an electrochemical system with a biological treatment", *Biochemical Engineering Journal*, 70: 17-22.
- Foo KY and Hameed BH (2010) "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems", *Chemical Engineering Journal*, 156(1): 2-10.
- Gervais JA, Luukinen B, Buhl K and Stone D (2008) "2,4-D Technical Fact Sheet; National Pesticide Information Center", *Oregon State University Extension Services*, 4(3): 235-252.
- Ghoshdastidar AJ and Tong AZ (2013) "Treatment of 2, 4-D, mecoprop, and dicamba using membrane bioreactor technology", *Environmental Science and Pollution Research*, 20(8): 5188-5197.
- Glaze WH, Kang JW and Chapin DH (1987) "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation", *Ozone: Science & Engineering*, 9(4): 335-352.
- Gogate PR (2008) "Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: A review of the current status and the way forward", *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(1): 1-15.
- Gogate PR, Mujumdar S and Pandit AB (2002) "A sonophotochemical reactor for the removal of formic acid from wastewater", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(14): 3370-3378.
- Gorji AH, Simchi A and Kokabi AH (2015) "Development of composite silver/nickel nanopastes for low temperature Joining of yttria-stabilized zirconia to stainless steels", *Ceramics International*, 41(1): 1815-1822.
- Googerdchian F, Moheb A, Emadi R and Asgari M (2018) "Optimization of Pb(II) ions adsorption of nanahydroxyapatite adsorbents by applying Taguchi method", *Journal of Hazardous Materials*, 349: 186-194.
- Gökçe B and Taşgetiren S (2009) "Kalite İçin Deney Tasarımı", *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 6: 71-83.
- Guettai N and Amar HA (2005) "Photocatalytic Oxidation of Methyl Orange in Presence of Titanium Dioxide in Aqueous Suspension, Part I: Parametric Study", *Desalination*, 185: 427-437.
- Guzma DM, Lizama C, Martı SS and Trejo R (2008) "Sonophotocatalytic degradation of alazine and gesaprim commercial herbicides in TiO₂ slurry", *Desalination*, 71: 982-989.

- Hapeshi E, Fotiou I and Fatta-Kassinos D (2013) "Sonophotocatalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluent and elucidation of its transformation products", *Chemical Engineering Journal*, 224(1): 96-105.
- He Y, Grieser F and Ashokkumar M (2011) "Kinetics and mechanism for the sonophotocatalytic degradation of p -chlorobenzoic acid", *Journal of Physical Chemistry A*, 115(24): 6582-6588.
- Huy BT, Jung DS, Kim PNT and Lee YI (2017) "Enhanced photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using a novel TiO₂@MgFe₂O₄ core@shell structure", *Chemosphere*, 184: 849-856.
- Islam F, Wang J, Farooq MA, Khan MSS and Xu L (2017) "Potential impact of the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems", *Environment International*, 111: 332-351.
- Jaafarzadeh N, Ghanbari F and Ahmadi M (2017) "Catalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by nano-Fe₂O₃ activated peroxymonosulfate: Influential factors and mechanism determination", *Chemosphere*, 169: 568-576.
- Jagannathan M, Grieser F and Ashokkumar M (2013) "Sonophotocatalytic degradation of paracetamol using TiO₂ and Fe³⁺", *Separation and Purification Technology*, 103: 114-118.
- Jelic AMI, Achilleos A, Hapeshi E, Lambropoulou D, Perez S and Barcelo D (2013) "Transformation products and reaction pathways of carbamazepine during photocatalytic and sonophotocatalytic treatment", *Journal of Hazardous Materials*, 263: 177-186.
- Jung BK, Hasan Z and Jhung SH (2013) "Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from water with a metal-organic framework", *Chemical Engineering Journal*, 234: 99-105.
- Kaymak S, Özdem A, Karahan A, Özercan B, Aksu P, Aydar A and Güler Y (2015) "Ülkemizdeki Zehirli Mücadele Girdiçleriñin Deęerlendiçriçlmesi", *Zirai Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü*, 1: 1-54.
- Kalyoncu L and Agca Aktumsek A (2009) "Some organochlorine pesticide residues in fish species in Konya", *Chemosphere*, 74: 885-889.
- Kaczmarczyk A and Niemirycz E (2005) "Adsorbable organic halogens (AOX) in Polish Rivers - Levels and changes", *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 33(4): 324-336.

- Kaur S and Singh V (2007) "Visible light induced sonophotocatalytic degradation of Reactive Red dye 198 using dye sensitized TiO₂", *Ultrasonics Sonochemistry*, 14: 531-537.
- Kaur T, Toor AP and Wanchoo RK (2015) "UV-assisted degradation of propiconazole in a TiO₂ aqueous suspension: identification of transformation products and the reaction pathway using GC/MS", *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 95(6): 494-507.
- Khan MZ, Khan F and Sabir S (2011) "Aerobic Granular Treatment of 2,4-Dichlorophenol. The Canadian Journal of Chemical Engineering", *Ultrasonics Sonochemistry*, 89: 914-920.
- Khan MAN, Siddique M, Wahid F and Khan R (2015) "Removal of reactive blue 19 dye by sono, photo and sonophotocatalytic oxidation using visible light", *Ultrasonics Sonochemistry*, 26: 370-377.
- Kirby C (1980) "The hormone weedkillers: a short history of their discovery and development. Croyden", UK: British Crop Protection Council, 55: 1-24.
- Koca M (2001) "2,4-Diklorofenoksiasetik asit herbisidinin lepistes (*Poecilia reticulata* P.,1859) üzerindeki akut toksik etkisinin araştırılması ve davranış değişimlerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enst., Ankara.
- Lathasree S, Nageswara RA, Sivasankar B, Sadasivam V and Rengaraj K (2004) "Heterogenous Photocatalytic Mineralisation of Phenols in Aqueous Solutions", *Journal Molecular Catalyst A:Chemistry*, 223: 101-105.
- Lee H, Hoon S, Park Y, Kim S, Seo S, Jin S and Jung S (2014) "Photocatalytic reactions of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid using a microwave-assisted photocatalysis system", *Chemical Engineering Journal*, 278: 259-264.
- Mahvi AH (2009). "Application of ultrasonic technology for water and wastewater treatment", *Iranian Journal of Public Health*, 38(2): 1-17.
- Mehrizad A, Behnajady MA, Gharbani P and Sabbagh S (2019) "Sonocatalytic degradation of Acid Red 1 by sonochemically synthesized zinc sulfide-titanium dioxide nanotubes: Optimization, kinetics and thermodynamics studies", *Journal of Cleaner Production*, 215: 1341-1350.
- Mishra KP and Gogate PR (2011) "Intensification of sonophotocatalytic degradation of p-nitrophenol at pilot scale capacity", *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(3): 739-744.
- Mosleh S, Rahimi MR, Ghaedi M and Dashtian K (2016) "Sonophotocatalytic

degradation of trypan blue and vesuvine dyes in the presence of blue light active photocatalyst of Ag₃PO₄/Bi₂S₃-HKUST-1-MOF: Central composite optimization and synergistic effect study", *Ultrasonics Sonochemistry*, 150: 122–135.

Musterman M, Placeholder P, Tio F and Musterman M (2018) "Sonocatalytic degradation of Different methyl orange in aqueous solution using nanoparticles under mechanical agitation What Is So Different About Was ist so anders am Neuroenhancement" *Ultrasonics Sonochemistry*, 2: 122–135.

Neppolian B, Choi HC, Sakthivel S, Arabindoo B and Murugesan V (2005) "Solar Light Induced and TiO Assisted Degradation of Textile Dye Reactive Blue 4", *Chemosphere*, 4: 1173-1181.

Odabaşı S, Maryam B and Büyükgüngör H (2017) "Fenton ve Fotofenton Prosesleri ile Atıksudaki Aspirinin Giderim Verimliliğinin Karşılaştırılması." *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6: 326-332.

Ojanperä I (2000) "Pesticides. In: Bogusz MJ (ed) *Forensic Science*", *Hanbook of Analytical Separations*, 2: 1-24.

Orang NS and Abdollahi R (2011) "Sonophotocatalytic degradation of poly (vinyl pyrrolidone) (PVP) in the presence of TiO 2 nanoparticles", *JICR*, 4: 165–175.

Oturan MA and Aaron J (2014) "Advanced Oxidation Processes in Water / Wastewater Treatment: Principles and Applications" *Chemical Engineering Journal*, 250: 350-364.

Ou H, Ye J, Shao MS, Wei C, Gao N and He J (2016) "Degradation of ciprofloxacin by UV and UV/H₂O₂ via multiple-wavelength ultraviolet light-emitting diodes: Effectiveness, intermediates and antibacterial activity", *Chemical Engineering Journal*, 289: 391–401.

Öden S (2009) *Pestisitler ve Pestisitlerin Çevre Etkileri*, www.tutuneksper.org.tr/yayin/bulten/bulten77/pestisitler.html, 31 Aralık 2019.

Pang YL, Abdullah AZ and Bhatia S (2010) "Effect of annealing temperature on the characteristics, sonocatalytic activity and reusability of nanotubes TiO₂ in the degradation of Rhodamine B". *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(1–2): 393–402.

Parson S (2002) *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London.

- Pavlovic I, Barriga C, Hermosín MC, Cornejo J and Ulibarri MA (2005) "Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite", *Applied Clay Science*, 30(2): 125–133.
- Pera-Titus M, García-Molina V, Baños MA, Giménez J and Esplugas S (2004) "Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review", *Applied Catalysis B: Environmental*, 47(4): 219–256.
- Peterson MA, McMaster SA, Riechers DE, Skelton J and Stahlman PW (2016) "2,4-D Past, Present, and Future: A Review", *Weed Technology*, 30(2): 303–345.
- Pignatello JJ, Oliveros E and MacKay A (2006) "Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1): 1–84.
- Piscopo A, Robert D and Weber J (2001) "Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds: part I. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution", *Applied Catalysis B: Environmental*, 35: 117–124.
- Prieto O, Fermoso J, Nuñez Y, Del Valle JL and Irusta R (2005) "Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO₂", *Solar Energy*, 79(4): 376–383.
- Rayaroth MP, Aravind UK and Aravindakumar CT (2016) "Degradation of pharmaceuticals by ultrasound-based advanced oxidation process.", *Environmental Chemistry Letters*, 14(3): 259–290.
- Rayaroth MP, Aravind UK and Aravindakumar CT (2017) "Ultrasound based AOP for emerging pollutants: from degradation to mechanism", *Environmental Science and Pollution Research*, 24(7): 6261–6269.
- Robertson PKJ (1996) "Semiconductor Photocatalysis: An Environmentally Acceptable Alternative Production Technique and Effluent Treatment Process", *Journal Cleaner Production*, 4 (3-4): 203-212.
- Rodríguez JL, Valenzuela MA, Tiznado H, Poznyak T, Chairez I and Magallanes D (2017) "A comparative study of alumina-supported Ni catalysts prepared by photodeposition and impregnation methods on the catalytic ozonation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid", *Journal of Nanoparticle Research*, 19(2): 430-446.
- Sadrzadeh M and Mohammadi T (2008) "Sea water desalination using electrodialysis." *Desalination*, 221(1-3): 440–447.

- Salman JM, Njoku VO and Hameed BH (2011) "Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon", *Chemical Engineering Journal*, 174(1): 41–48.
- Samanta M, Mukherjee M, Ghorai UK, Bose C and Chattopadhyay KK (2020) "Room temperature processed copper phthalocyanine nanorods: A potential sonophotocatalyst for textile dye removal", *Materials Research Bulletin*, 123: 110-118.
- Sathishkumar P, Mangalaraja RV and Anandan S (2016) "Review on the recent improvements in sonochemical and combined sonochemical oxidation processes - A powerful tool for destruction of environmental contaminants" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55: 426–454.
- Sathishkumar P, Mangalaraja RV, Rozas O, Vergara C, Mansilla HD, Gracia-Pinilla M A and Anandan S (2016), "Sonophotocatalytic mineralization of Norflurazon in aqueous environment", *Chemosphere*, 146: 216–225.
- Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J, Horiuchi Y, Anpo M and Bahnemann DW (2014) "Understanding TiO₂ Photocatalysis Mechanisms and Materials". *Chemosphere*, 184: 240–254.
- Selli E, Bianchi CL, Pirola C, Cappelletti G and Ragaini V (2008) "Efficiency of 1,4-dichlorobenzene degradation in water under photolysis, photocatalysis on TiO₂ and sonolysis", *Journal of Hazardous Materials* 153: 1136–1141.
- Sharma M, Jain T, Singh S and Pandey OP (2012) "Photocatalytic degradation of organic dyes under UV-Visible light using capped ZnS nanoparticles", *Solar Energy*, 86(1): 626–633.
- Shokri A (2016) "Application of Sonocatalyst and Sonophotocatalyst for Degradation of Acid Red 14 in Aqueous Environment.", *Archives of Hygiene Sciences*, 5(4): 229–235.
- Singh RK, Philip L and Ramanujam S (2017) "Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution by pulsed corona discharge treatment: Effect of different water constituents, degradation pathway and toxicity assay", *Chemosphere*, 184: 207–214.
- Singh P, Vishnu MC, Sharma KK, Singh R, Madhav S, Tiwary D and Mishra PK (2016) "Comparative study of dye degradation using TiO₂-activated carbon nanocomposites as catalysts in photocatalytic, sonocatalytic, and photosonocatalytic reactor", *Desalination and Water Treatment*, 57(43): 20552–20564.

- Sreeja PH and Sosamony KJ (2016) "A Comparative Study of Homogeneous and Heterogeneous Photo-fenton Process for Textile Wastewater Treatment", *Procedia Technology*, 24: 217–223.
- Sun H, Liu S, Liu S and Wang S (2014) "A comparative study of reduced graphene oxide modified TiO₂, ZnO and Ta₂O₅ in visible light photocatalytic/photochemical oxidation of methylene blue", *Applied Catalysis B: Environmental*, 146: 162–168.
- Suslick KS, Hammerton DA and Cline RE (1986) "Sonochemical hot spot", *Journal of the American Chemical Society*, 108(18): 5641–5642.
- Sponza D and Ulukoy A (2008) "Kinetic of carbonaceous substrate in an upflow anaerobic sludge sludge blanket (UASB) reactor treating 2,4 dichlorophenol (2,4 DCP)", *Journal Environment Management*, 86(1): 121-131.
- Sofuoğlu SC (2009) "Hava ve Sudaki Kirleticilere Maruziyet ve İnsan Sağlığı Riskleri-İzmir İli Deneyimi", 7. Uluslar arası Katılımlı Türk Toksikoloji Derneği Kongresi, 12-24 Ağustos 2014, Ankara.
- Song L, Zhang S, Wu X and Wei Q (2012) "Synthesis of porous and trigonal TiO₂ nanoflake, its high activity for sonocatalytic degradation of rhodamine B and kinetic analysis", *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(6): 1169–1173.
- Souza FL, Saez C, Lanza MRV, Canizares P and Rodrigo MA (2016) "Removal of pesticide 2,4-D by conductive-diamond photoelectrochemical oxidation". *Applied Catalysis B:Environmental*, 180:733-739.
- Stylidi M, Kondarides DI and Verykios XE (2013) "Pathways of Solar Lightinduced Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous TiO₂ Suspensions", *Application Catalyst B:Environment*, 40: 271-286.
- Şam ED, Ürgen M and Tepehan FZ (2007) "TiO₂ Fotokatalistleri", *İTÜ Dergisi*, 6(5–6): 81–92.
- Tabasideh S, Maleki A, Shahmorad B, Ghahremani E and McKay G (2017) "Sonophotocatalytic degradation of diazinon in aqueous solution using iron doped TiO₂ nanoparticles", *Separation and Purification Technology*, 189: 186–192.
- Taleblian A, Entezari MH and Ghows N (2013) "Complete mineralization of surfactant from aqueous solution by a novel sono-synthesized nanocomposite (TiO₂-Cu₂O) under sunlight irradiation", *Chemical Engineering Journal*, 229: 304–312.

- T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı. Bitki Sağlığı Uygulamaları. www.tarim.gov.tr/GKGM/Belgeler/.../2013_bitki_sagligi_faaliyet.docx, 10 Ocak 2020.
- T.C. Resmi Gazete, Sağlık Bakanlığı'ndan İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliği, Dördüncü Kısım, EK-1, Kimyasal Parametreler (25730), 17.02.2005,19.
- Thiruvengkatachari R, Vigneswaran S and Moon IS (2008) "A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process", Korean Journal of Chemical Engineering, 25(1): 64–72.
- Thompson LH and Doraiswamy LK (1999) "Sonochemistry: Science and engineering". Industrial and Engineering Chemistry Research, 38(4): 1215–1249.
- Troyer JR (2001) "In the beginning: the multiple discovery of the first hormone herbicides". Weed Science, 49(2): 290–297.
- Tomlin C (1994) The pesticide manual: a World compendium, 10th edition, British Crop Protection Council, London
- Tu M, Hurd C and Randoll JM (2001) "Weed Control Methods: Tools and Techniques for Use in Natural Areas", Wildland Invasive Species Team, 7: 1-10.
- Türeli G (2008) Treatment of an Azo Dye and Azo Dye Production Wastewaters with Fenton-Like and Photo-Fenton-Like Advanced Oxidation Processes, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Trivedi NS, Kharkar RA and Mandavgane SA (2016) "Utilization of cotton plant ash and char for removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid", Resource-Efficient Technologies, 2: 39–46.
- Trivedi NS, Kharkar RA and Mandavgane SA (2019) "2,4-Dichlorophenoxyacetic acid adsorption on adsorbent prepared from groundnut shell: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity", Arabian Journal of Chemistry, 12(8): 4541–4549.
- Vishnuganth MA, Remya N, Kumar M and Selvaraju N (2017) "Carbofuran removal in continuous-photocatalytic reactor: Reactor optimization, rate-constant determination and carbofuran degradation pathway analysis", Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes, 52(5): 353–360.

- Wang J, Jiang Z, Zhang Z, Xie Y, Lv Y, Li J and Zhang X (2009) "Study on inorganic oxidants assisted sonocatalytic degradation of Acid Red B in presence of nano-sized ZnO powder", *Separation and Purification Technology*, 67(1): 38–43.
- Ware GW and Whitacre DM (2004) *The Pesticide Book*, 6th edition, Meister Media Worldwide, Willoughby, Ohio.
- Wilson RD, Geronimo J and Armbruster JA (1997) "2,4-D dissipation in field soils after applications of 2,4-D dimethylamine salt and 2,4-D 2-ethylhexyl ester", *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16(6): 1239–1246.
- Wu CH and Chang CL (2006) "Decolorization of Reactive Red 2 by advanced oxidation processes: Comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems", *Journal of Hazardous Materials*, 128(2–3): 265–272.
- WHO (2004) "The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification: World Health Organization", Ginebra, 1:1-18.
- Yap HC, Pang YL, Lim S, Abdullah AZ, Ong HC and Wu CH (2019) "A comprehensive review on state-of-the-art photo-, sono-, and sonophotocatalytic treatments to degrade emerging contaminants" *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(1): 601–628.
- Yıldırım E (2008) "Tarımsal Zararlılarla Mücadele Yöntemleri ve Kullanılan İlaçlar" Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Yayınları, 219: 350 .
- Zhou G and Deng J (2007) "Preparation and Photocatalytic Performance of Ag/ZnO Nanocomposites", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 10: 90-96.
- Zhou M, Lu X, Pan Y, Serrano KG, Yang W and Cai J (2018) "Degradation and mechanism of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by thermally activated persulfate oxidation", *Chemosphere*, 212: 784–793.
- Zoschke K, Börnick H and Worch E (2014) "Vacuum-UV radiation at 185nm in water treatment - A review", *Water Research*, 52: 131–145.
- Zuniga-Benitez H, Aristizábal-Ciro C and Peñuela GA (2016) "Heterogeneous photocatalytic degradation of the endocrine-disrupting chemical Benzophenone-3: Parameters optimization and by-products identification", *Journal of Environmental Management*, 167: 246–258.



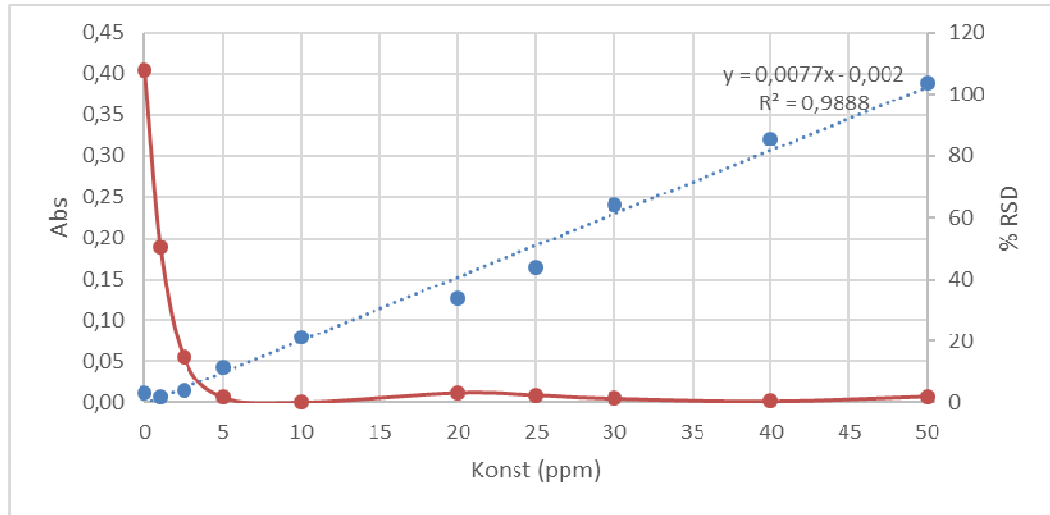
EKLER

7. EKLER

EK A : Ticari 2,4-D Herbisitinin Konsantrasyon-Absorbans Eğrisi

Ticari 2,4-D herbisiti için $\lambda_{\max}=283 \text{ nm}$

Konsantrasyon (mgL-1)	Ortalama	Bağıl Standart Sapma (%RSD)
0	0,012	108,008
1	0,007	50,508
2,5	0,015	14,630
5	0,043	1,638
10	0,079	0,000
20	0,127	3,068
25	0,165	2,353
30	0,240	1,237
40	0,320	0,368
50	0,389	1,941



8. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Emre DİKMEN

Doğum Yeri ve Tarihi : Bolu 24/11/1994

Lisans Üniversitesi : Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Elektronik posta : emredikmen@ibu.edu.tr

İletişim Adresi : B. A.İ.B.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü

Yayın Listesi :

- DİKMEN EMRE, DOĞDU OKÇU GAMZE, YALÇUK ARDA (2019). The sonocatalytic degradation of 2,4 Dichlorophenoxyacetic acid (2,4D) Herbicide using Taguchi experimental design. *IJEPEM*, 2(4), 186-195.
- DOĞDU OKÇU GAMZE, DİKMEN EMRE, TUNACAN TUĞBA (2019). Removal of indigo dye by photocatalysis process using Taguchi experimental design. *Environmental Research and Technology*, 2(2), 63-72., Doi: 10.35208/ert.457739
- DOĞDU OKÇU GAMZE, TUNACAN TUĞBA, DİKMEN EMRE (2019). Photocatalytic degradation of yellow 2G dye using titanium dioxide/ultraviolet A light through a Box–Behnken experimental design: Optimization and kinetic study. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE AND HEALTH PART A-TOXIC/HAZARDOUS SUBSTANCES ENVIRONMENTAL ENGINEERING*, 1-10., Doi: 10.1080/10934529.2018.1530540
- Lang Yona, Naama, Fatma Öztürk, Daniella Gat, Merve Aktürk, Emre Dikmen, Pavlos Zarmpas, Maria Tsagkaraki, Nikolaos Mihalopoulos, Perihan Binnur Kurt-Karakuş, and Yinon Rudich. 2020. “Links between Airborne Microbiome Meteorology and Chemical Composition in Northwestern

Turkey.” *Science of The Total Environment* 725 (July). Science of The Total Environment: 138227–0.

- DİKMEN EMRE,DOĞDU OKÇU GAMZE,YALÇUK ARDA (2019). The Sonocatalytic and Sonophotocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) Herbicide Using Taguchi Experimental Design. *6th International Conferance on Sustainable Agriculture and Environment* (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)
- DOĞDU OKÇU GAMZE,TUNACAN TUĞBA,DİKMEN EMRE (2018). Assessment knowledge of production companies about reverse logistic and waste management: Example of Bolu Province. *ICOEST IV International Conference on Environmental Science and Technology*Yıl:2018 (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)

Ödüller

:

- 2013-2017 İzzet Baysal Vakfı Başarı Bursu