

FOTOBİYOKATALİZ YÖNTEMİ KULLANILARAK PESTİSİT GİDERİMİ-DERLEME ÇALIŞMASI

Gamze DOĞDU OKÇU¹ (ORCID: 0000-0002-0278-8503)*

Hatice Eser ÖKTEN² (ORCID:0000-0001-7511-940X)

Arda YALÇUK¹ (ORCID:0000-0002-8090-5357)

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye

²Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Urla, İzmir, Türkiye

Geliş / Received: 11.03.2018

Kabul / Accepted: 24.09.2018

ÖZ

Aromatik yapılı, çevresel koşullarda zorlukla parçalanabilen, kararlı organik kirleticilerin başında gelen pestisitler, atmosfere, su sistemlerine, besin zincirine taşınmakta, asıl kaynaklarından çok uzak noktalarda birikebilmektedir. Konvansiyonel arıtma proseslerinin pestisitlerin gideriminde yetersiz kalmasından dolayı kirlenmiş suların uzaklaştırılmaları için yeni arıtım teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Son yıllarda, su sistemlerinden konvansiyonel tekniklerle arıtılmayan kirleticilerin giderilmesinde birleşik fotokatalitik-biyolojik arıtma umut verici bir alternatiftir: Fotokataliz toksik organikleri biyolojik olarak parçalanabilir ürünlere dönüştürürken, biyolojik parçalama ürünlerini verimli şekilde mineralize eder. Ön arıtma sırasında gereksiz kimyasal ve %60 oranında enerji sarfiyatından kaçınmak amacıyla ön arıtma basamağında mineralizasyon yüzdesi minimize edilerek çalışma maliyeti düşürülür. Literatüre göre yalnız kimyasal prosesle yaklaşık %80 pestisit parçalanması ve %50'den az mineralizasyon gözlemlenebilirken hibrit reaktör sistemiyle tamamen parçalanma ve yaklaşık %90 pestisit mineralizasyonu elde edilebilmektedir. Bu derlemenin amacı, fotobiyokataliz işleminin, bireysel fotokataliz ve/veya biyolojik arıtma yöntemlerine göre pestisit giderim koşulları kapsamında, temellerini, mekanizmalarını ve literatürde yer alan güncel çalışmaları ele almak ve incelemektir.

Anahtar kelimeler: Hibrit, ileri oksidasyon prosesleri (İOPs), kataliz işlemi, organik kirleticiler, yeni nesil su/atıksu arıtma yöntemleri

THE REVIEW STUDY ON REMOVAL OF PESTICIDES IN PHOTOCATALYSIS AND BIOLOGICAL TREATMENT HYBRID PROCESS

ABSTRACT

Pesticides, which are aromatic, hardly degradable under environmental conditions, leading to stable organic contaminants are transported to the atmosphere, water systems, food chain, and can accumulate at far distances from their original sources. Novel treatment technologies are required to eliminate pesticides from contaminated waters due to ineffectiveness of the conventional treatment processes for pesticide removals. In recent years, combined photocatalytic-biological degradation is a promising alternative to eliminate contaminants not treatable by conventional techniques from water systems: Photocatalysis converts toxic organics into biodegradable products, while biodegradation efficiently mineralizes the products. In order to avoid unnecessary chemical and 60% energy consumption during pre-treatment, the percentage mineralization in the pre-treatment step is minimized and the operating cost is reduced. According to the literature, while only about 80% pesticide degradation and less than 50% mineralization can be observed by the chemical process, a completely degradation and about 90% pesticide mineralization can be obtained with hybrid reactor system. The aim of this review is to

*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: +90 374 254 10 00; e-mail / e-posta: dogdu.gamze@gmail.com

G. DOĞDU OKÇU, H. E. ÖKTEN, A. YALÇUK

evaluate handling and examining fundamentals, mechanisms and recent studies in the literature within scope of pesticide removal conditions accordance with individual photocatalysis and/or biological treatment methods.

Keywords: Hybrid, advanced oxidation processes (AOPs), catalysis process, organic pollutants, new generation water / wastewater treatment methods

1. GİRİŞ

Antropojenik aktiviteler sonucu meydana gelen küresel çevre sistemindeki değişiklikler, doğal kaynakların ve enerjinin aşırı tüketimine neden olur [1]. Temelde birçok farklı organik kirleticiden dolayı (pestisitler [2], yüzey aktif maddeleri [3], boyalar [4], farmasötikler [5], polinükleer aromatik hidrokarbonlar [6]) gelişmekte olan ülkelerde en yüksek çevresel hava ve su kirlilikleri gözlenmektedir. Bu kirleticiler çevrede insan kaynaklı faaliyetler (evsel, tarımsal, endüstriyel aktiviteler) sonucu var olmakta ve birçoğu karakteristik olarak inatçı, biyolojik olarak yoğunlaşma ve birikim gösteren, yüksek yarılanma ömürlerine sahip özelliklerdedir [7, 8]. WHO'ya göre dünyada milyarlarca insan temiz içme suyuna ulaşamamaktadır. Ayrıca, her yıl milyonlarca insan su kaynaklı hastalıkların bulaşması sonucu hayatını kaybetmektedir [9]. Endüstriyel prosesler sonucu meydana gelen organik kirleticilerin büyük çoğunluğu oldukça kararlı olup geleneksel atıksu arıtma prosesleriyle sentetik kökenlerinden ve kompleks aromatik yapılarından dolayı arıtılmamaktadır [10, 11]. Bu kirleticileri içeren suların verimli ve yeterli arıtım olmadan deşarjının yapılmaması ve endüstriyel atıksuların bazı çevresel standart ve yasal gerekliliklere uygun hale getirilmesinin izlenmesi gerekmektedir.

Aromatik yapılı, çevresel koşullarda zorlukla parçalanabilen, kararlı organik kirleticilerin başında gelen pestisitler, tarımda bitkileri zararlılara karşı koruyarak ürün kalitesini arttırmak amacıyla kullanılır [12, 13]. Pestisitler çevrede kararlı, biyolojik birikime sahip veya yüksek yarılanma ömrü gösteren bileşiklerdir [14, 15]. Birçok çalışmaya göre pestisit maruziyeti ile insanlarda artan kronik rahatsızlıklar (diyabet, Alzheimer, Parkinson ve motor nöron hastalığı (ALS) gibi nörodejeneratif bozukluklar, vb.) arasında epidemiyolojik bir ilgi vardır [16]. Ayrıca birtakım pestisitler endokrin bozucu, kanser ve doğuştan gelen özürlerle, üreme bozukluklarına da neden olabilmektedir [17, 18]. Hedef türe bağlı olarak, pestisitler doğal flora, fauna ve sucul yaşama da toksik etki yapmaktadır [19]. Çevreye bırakıldıklarında, pestisitler "metabolit" denilen aktif bileşenlere göre daha toksik maddelere parçalanabilirler [20].

Literatürde pestisitlerin giderilmesi amacıyla çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotlar (adsorpsiyon [21, 22], koagülasyon, oksidasyon [23], biyolojik arıtma [24], katalitik parçalama [25], membran filtrasyon [26], dezenfeksiyon, vb.) kullanılmaktadır. Fakat bu prosesler, pestisitleri kısmi olarak parçalarken, pestisit parçalanma verimi genelde artılacak pestisit yapısına bağlıdır [27, 28]. Son yıllarda, kimyasal, fotokimyasal, fotokatalitik ve elektrokimyasal reaksiyonlar yoluyla OH⁻ radikalleri üretimine dayalı ileri oksidasyon prosesleri (İOPs), su sistemlerinden pestisit türü kirleticilerin giderilmesi için umut verici bir teknolojidir [29, 30]. Tüm atık çeşitleri ve konsantrasyonlarının arıtımında İOP'ların kullanılması oldukça verimli olmasına rağmen oluşturacağı toksik temelli ara ürünler, reaktif maliyeti, yüksek enerji sarfıyatı hala İOP proseslerinin geniş çaplı uygulamaları için önemli zorluklar oluşturmaktadır [31].

Son yıllarda yapılan birçok çalışmada, biyolojik temelli arıtım teknikleri ile ileri biyolojik arıtım metodunun birlikte kullanımı, diğer bir ifadeyle "hibrit sistem uygulaması" pestisitlerin arıtımının optimizasyonu için önerilmektedir [32, 33]. İleri oksidasyon prosesleri bir ön arıtım metodu olarak kullanılıp, inhibitör bileşikler biyolojik olarak kolayca parçalanabilir ara ürünlere dönüştürülmesinde veya bu bileşiklerin konsantrasyonlarını azaltarak inhibisyon derecelerinin düşürülmesinde kullanılırlar [34, 35]. Bu kimyasal basamak bir biyolojik arıtım sisteminden önce kullanılarak kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) yükü giderimi ve sonuçtaki ara ürünlerin biyokütle, biyogaz, CO₂, HCl ve suya dönüşümü sağlanmış olur [36, 37]. Biyolojik arıtım birçok atıksuyun arıtımı için verimli bir yöntem olmasına rağmen biyolojik olarak kararlı ve/veya toksik organik bileşiklerin arıtılmasında önemli ölçüde sınırlıdır. İleri oksidasyon prosesleri oldukça kararlı ve biyolojik parçalamayı inhibe edici bileşiklerin biyolojik parçalanma kapasitesini artırarak biyolojik tekniklerle birlikte kullanımını destekler. İOP, biyolojik arıtım tekniklerine göre oldukça verimli fakat pahalı bir yöntemdir. Bununla birlikte, bu iki arıtım metodunun birlikte kullanımı daha verimli ve ekonomik bir arıtım tekniğini ortaya koyar [38].

Bu çalışmayla pestisitlerin fotobiyokataliz yöntemiyle giderimi fotokataliz, biyolojik giderim ve birleşik sistem gideriminde ilgili parametreler ve dizayn faktörleri ele alınarak değerlendirilmiştir. Her bir prosesi etkileyen parametreler ve buna bağlı pestisit giderim verimindeki değişimler ele alınmıştır. Pestisitlerin parçalanması ve mineralizasyonu için başarıyla uygulanan fotobiyokataliz yönteminin diğer organik kirleticilerin yüzey suları, artezyen ve yer altı sularından giderilmesinde umut verici bir yöntem olduğu düşünülmektedir.

FOTOBİYOKATALİZ YÖNTEMİ KULLANILARAK PESTİSİT GİDERİMİ-DERLEME ÇALIŞMASI

2. HETEROJEN FOTOKATALİZ TANIMI

Heterojen İOP'larda bir katalizör yardımıyla bileşikler parçalanmaktadır. Enerji kuantumunu absorblamak için, heterojenik proseslerde katalizöre (genellikle bir yarı iletken) ihtiyaç duyulur [39]. Heterojenin anlamı kirleticilerin sıvı fazda, katalizörün katı fazda olmasındandır. Heterojen prosesler, katalizör kullanımından ötürü daha hızlı, maliyeti düşük ve uygulaması kolay prosesler olduğundan daha çok tercih edilmektedir [40]. Fotokatalitik oksidasyon prosesleri temel olarak, organik kirleticilerin yarı iletken bir fotokatalizör (TiO_2 , ZnO , vb.), bir enerji ışık kaynağı ve oksijen veya hava gibi bir yükseltgen madde varlığında parçalanması işlemine dayanmaktadır. TiO_2 fotokatalizör olarak yüzeyindeki yükseltgenme ve indirgenme prosesleri için en çok kullanılan yarı iletkendir [41]. Bu çalışmada da TiO_2 katalizörü kullanılarak yapılan fotokataliz çalışmaları sunulmaktadır.

Foton enerjisi ($h\nu$), yüzeyinde aydınlatılmış TiO_2 'in bant genişliği enerjisine eşit veya büyük olduğu zaman, genellikle 3,2 eV (anataz) ve 3,0 eV (rutil), tek elektron femtosaniyelik sürede boş iletken bandına uyarılır [9]. Şekil 1, TiO_2 partikülünün yeterli $h\nu$ ile ışınlandığında elektron-boşluk çifti oluşumu mekanizmasını göstermektedir. Foton enerjisi için ışık dalgaboyu $\lambda < 400 \text{ nm}$ 'ye karşılık gelir. Fotonik uyarılma, değerlik bandında bir boşluk meydana getirir ve böylece elektron-boşluk çifti oluşturulmuş olur (e^-h^+). Yeterli enerji ile fotokatalizör yüzeyinin ışınlandırılmasıyla, değerlik bandında pozitif boşluk (h^+), iletken bandında ise (CB) bir elektron (e^-) meydana gelir. Pozitif boşluklar hidroksil radikali $\bullet\text{OH}$ oluşturmak için direk olarak suyu veya kirleticiyi oksitlerken iletken bandındaki elektron fotokatalizör yüzeyinde (TiO_2) adsorplanan oksijeni indirger [42]. Heterojen fotokataliz prosesinin temel mekanizmaları ve fotokataliz prosesi verimine etki eden faktörler detaylı olarak Özkal ve Pagano'nun çalışmasında [43] ele alınmıştır. Tablo 1'de çeşitli pestisitlere ait TiO_2 katalizörü kullanılarak fotokatalitik parçalanma ve mineralizasyonları için gerekli çalışma koşulları sunulmuştur.

Tablo 1. Pestisit çeşitlerine ait literatürde yapılan fotokataliz çalışmaları

Pestisit	pH	TiO_2 konsantrasyonu	Pestisit konsantrasyonu	Çalışma süresi	Referans
indol-3-asetik asit (IAA), indol-3-bütirik asit (IBA)	pH 9,1, pH 8,8	2 gL^{-1} ve 5 gL^{-1}	0,30 mM	40 dk	[44]
2,4-D, MCPA	pH 4,2, pH 3,85	2 gL^{-1}	5x 10 ⁴ M	70 dk, 80 dk	[45]
Diuron	pH 5-6	0,5 gL^{-1}	10 mgL^{-1}	120 dk	[46]
Karbendazim	pH 6	1 gL^{-1}	40 mgL^{-1}	60 dk	[47]
Klorpirifos	pH ~ 7	0,2 gL^{-1}	5 mgL^{-1}	60 dk	[48]
Klorpirifos, Sipermetrin, Klorotalonil	pH 6	1.5 gL^{-1}	400 mgL^{-1} (100 mgL^{-1} Klorpirifos, 50 mgL^{-1} Sipermetrin ve 250 mgL^{-1} Klorotalonil)	300 dk	[49]
Linuron	pH 7	0,3 gL^{-1}	10 mgL^{-1}	240 dk	[50]
Endosülfan, Klorpirifos	pH 7	1 gL^{-1}	10 mgL^{-1}	300 dk	[51]
3,5,6-trikloro-2-pyridinol	pH 4,9	10 mgL^{-1}	50 mgL^{-1}	120 dk	[52]
Diazinon	pH 5	150 mgL^{-1}	10 mgL^{-1}	30 dk	[53]
Karbofuran	pH 6,6	5 mgL^{-1}	50 mgL^{-1}	120 dk	[54]
2,4-D	pH 5	1,5 gL^{-1}	25 mgL^{-1}	180 dk	[55]

3. ATIKSULARIN BİYOLOJİK ARITIMI

Biyolojik oksidasyon, senelerdir atıksuyun kirlilik seviyesini azaltmak için senelerdir en çok kullanılan teknolojidir. Biyolojik parçalama (biyodegradasyon) büyük moleküler ağırlıklı kirleticilerin bakteri, alg, mantar gibi mikroorganizmalar tarafından küçük moleküllere hatta CO₂ ve H₂O'ya kadar parçalanması prosesidir [56]. Bilinen biyolojik parçalama proseslerinde, mikroorganizmalar kendi hücre gelişmeleri ve asimilasyon için enzimleri tetiklemek amacıyla organik maddeleri birincil substrat olarak kullanırlar [57]. Biyolojik atıksu arıtımının amacı biyolojik olarak parçalanabilir bileşikler kabul edilebilir son ürüne dönüştürmek, besin maddelerini gidermek veya dönüştürmek, askıda katı maddeleri tutmak ve çökemeyen koloidal katıların biyolojik floklara katılımını sağlamaktır. Endüstriyel atıksu arıtımının amacı, organik ve inorganik bileşiklerin konsantrasyonunu azaltmak ve uzaklaştırmaktır. Bazı organik maddeler toksik veya mikrobiyal gelişmeyi sınırlandırıcı olmasına rağmen, kimyasal oksidasyon ön arıtım basamağı ile toksik veya dirençli maddeler giderilir. Biyolojik atıksuların arıtımındaki temel yararlar olarak düşük çalışma maliyeti ve yüksek miktarda bileşiğin giderilebilmesidir. Atıksu arıtımında kullanılan başlıca biyolojik prosesler 3 ana kategoriye ayrılır:

(i) Askıda gelişme prosesleri: Bu proseste mikroorganizmalar atıksuda askıda bulunan organik maddelerin dönüşümünden sorumludurlar (örneğin; aktif çamur, havalandırılmalı lagünler). Aktif çamur prosesinde organik madde giderimi %90 iken havalandırılmalı lagünlerde giderim yazın yüksek, kışın ise düşüktür.

(ii) Bağlı gelişme (biyofilm) prosesleri: Mikroorganizmalar bazı durağan ortamlarda (taş, plastik, cüruf maddeler) bağlı bulunan organik maddelerin dönüşümünden sorumludur (Örneğin; damlatılmalı filtre, dönen biyolojik diskler (RBCs) ve dolgulu yatak reaktörler). Bu prosesin giderim verimi atıksuyun yüküne bağlıdır.

(iii) Anaerobik prosesler: Yukarı yatay akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörler, çamur sıyırıcılar gibidir.

Biyolojik proseslerin çalışması ve başarılı dizaynı, mikroorganizma ve organik bileşiklerin çeşidine, performansı etkileyen çevresel faktörlere ve reaktör çeşidine bağlıdır. Birçok mikroorganizma çeşidi tarafından (örneğin; bakteri, vb.) atıksudaki çözünmüş ve giderimi sağlanıp verimli bir giderim gerçekleştirilmektedir. Mikroorganizmalar çözünmüş ve karbonlu partikül organikleri basit ürünlere ve ekstra biyokütleye dönüştürürler. Çevresel faktörler arıtma prosesini etkileyip sıcaklık ve pH'ın mikroorganizma gelişiminde, seçiminde ve hayatta kalmasında önemli etkilere sahiptir. Çoğu mikroorganizma pH seviyesi 9,5'un üzerinde ve 4,0'un altında yaşayamaz. Genel olarak, bakterilerin yaşaması ve gelişimi için optimum pH 6,5 ile 7,5 arasındadır [58].

3.1. Su ve Atıksulardaki Organik Kirleticilerin Arıtımında Hibrit İleri Oksidasyon Prosesi (İOP) ve Biyolojik Arıtımın Kullanılması

Gelişmekte olan kirleticiler "emerging contaminants (RCs)" olarak bilinen organik kimyasallardan sentezlenen, doğal çevrede son zamanlarda tespit edilen yeni grup kirleticiler, yarattıkları çevresel ve sağlık tehditlerinden dolayı Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Çevre Koruma Ajansı (EPA), Birleşmiş Milletler (EU) ve Kimyasal Güvenlik Uluslararası Programı (IPCS) tarafından potansiyel problem olarak tanımlanmaktadır [59]. Bu kirleticiler arasında, pestisitler, endokrin bozucular, farmasötikler, kişisel bakım ürünleri ve yüzey aktif maddeler bulunup yeni nesil arıtma teknolojileri veya hibrit arıtma konfigürasyonlarının kullanılarak bu tür maddelerin arıtımının gerçekleştirilmesi son yıllarda bir gereklilik arz etmektedir. Tablo 2'de pestisit vb. kirleticilerin arıtımında kullanılan farklı prosesler ile bunların avantaj ve dezavantajları verilmektedir.

Kirletici mineralizasyonunun tamamlanması için kullanılan kimyasal oksidasyon işlemi oldukça pahalı bir yöntem olup arıtma esnasında oluşan oksidasyon yan ürünleri kimyasal parçalamanın tamamlanması için oldukça direnç gösterir. Ayrıca, bu oksidanların tümü arıtma sırasında zamana bağlı olarak enerji (radyasyon, ozon, vb.) ve kimyasal reaktif (katalizör ve yükseltgeyici) tüketir [60]. Potansiyel bir alternatif olarak kimyasal oksidasyon prosesi bir ön arıtma olarak değerlendirilip bu kararlı organik bileşikler daha çok biyolojik olarak parçalanabilir ve sonra biyolojik oksidasyon prosesiyle arıtılabilir bir forma dönüştürülür. Böylece işletme maliyeti düşürülmüş olur [61]. Ön arıtma sırasında gereksiz kimyasal ve enerji harcanmasından kaçınmak amacıyla ön arıtma basamağında mineralizasyon yüzdesi minimize edilerek çalışma maliyeti düşürülür. Fotokatalitik reaktörlerde toplam çalışma maliyetinin %60'ı elektrikten meydana geldiği bilindiğine göre bu durum oldukça önem taşımaktadır [62]. Fakat eğer ön arıtma süresi kısa tutulursa, reaksiyon ara ürünleri yapısal olarak biyolojik olarak parçalanması zor ve/veya toksik hedef bileşenlere benzer olur.

FOTOBİYOKATALİZ YÖNTEMİ KULLANILARAK PESTİSİT GİDERİMİ-DERLEME ÇALIŞMASI

Tablo 2. Kirleticilerin gideriminde farklı teknolojilerin avantaj ve zorlukları [59]

Aritma Prosesi	Avantajları	Dezavantajları
Biyolojik aktif karbon	Atıksudan birçok çeşit kirletici giderilip toksik ürün oluşturmaz. Kalıntı dezenfeksiyon/oksidasyon ürünleri giderilir.	Bakım ve çalışma maliyeti yüksek Yüksek miktar çamur meydana gelir Çamurun prosesi toplam maliyeti %50-60 artırır
Mikroalg reaktörü	Alg biyokütlesi gübre olarak tekrar kullanılabilir Yüksek kaliteli çıkış suyu elde edilir.	Giderim verimi soğuktan etkilenir
Aktif Çamur	İOP prosesinden daha düşük maliyet ücreti Klorlamadan daha çevre dostudur	Farmasötikler için düşük verimlidir Yüksek miktar çamur oluşur 4000 mgL ⁻¹ 'den yüksek KOİ seviyeleri için uygun değildir
Yapay Sulak Alanlar	Düşük enerji tüketimi ve düşük çalışma-bakım maliyeti Pestisit, patojen, östrojenler için yüksek verimli	Sediment oluşumu, tıkanıklık, katı sıkışması, biyofilm oluşumu, kimyasal çökeltme, mevsime bağlılık yüksek bekleme süresi, büyük alan ihtiyacı
Ozonlama	H ₂ O ₂ varlığında güçlü çekim kuvveti Seçici oksidanlar dezenfeksiyonu ve sterilizasyonu destekler	Yüksek enerji tüketimi, oksidatif yan ürün oluşumu Radikal tutucularla girişim
Kimyasal Proses Koagülasyon	Bulanıklık azaltılır Askıda katı partikülü oluşumundan çökeltme hızı artar	Yüksek çamur oluşumu Verimsiz mikrokirletici giderimi
MBR	Biyolojik olarak dirençli kirleticilerin giderim verimi yüksektir Ayak izi küçüktür	Farmasötikler için verim düşüktür Havalandırma maliyeti ve membran pürüzlülüğü,yüksek enerji tüketimi, ısı ve kütle transferinin kontrolü
İOP'ler	Kısa parçalanma hızı Kirletici gideriminde yüksek verim	Enerji tüketimi, işletim ve bakım maliyeti Toksik yan ürün oluşumu
Fenton/Foto-Fenton	Kirleticilerin parçalanma ve mineralizasyonu	OH [•] azalımı ile klor ve sülfat-Fe(III)kompleksi oluşumu,sülfat iyonu ve klörür varlığında Cl ₂ ⁻ ve SO ₄ ²⁻ oluşumu
Fiziksel prosesler (Mikro ve ultra filtrasyon)	Patojenleri giderir Ağır metal gideriminin uygulanabilirliği	Yüksek çalışma maliyeti Mikrokirleticilerden 100 ile 1000 kat por çaplı kirleticiler için verimli değildir
Nanofiltrasyon/Ters Ozmoz	Tuzlu su ve Atıksu Arıtma Tesisi giriş suları için kullanışlıdır, pestisit ve boya giderimi yapabilir	Yüksek enerji talebi, membran kirlenmesi, farmasötik giderimi için sınırlı uygulama

Hibrit sistemlerin kullanımı ile aşağıda sıralanan kirleticilerin giderim verimleri artmaktadır [63]:

Zor ayrışabilir bileşikler;

Küçük miktarda kararlı bileşikler ile biyolojik olarak parçalanabilir atıklar;

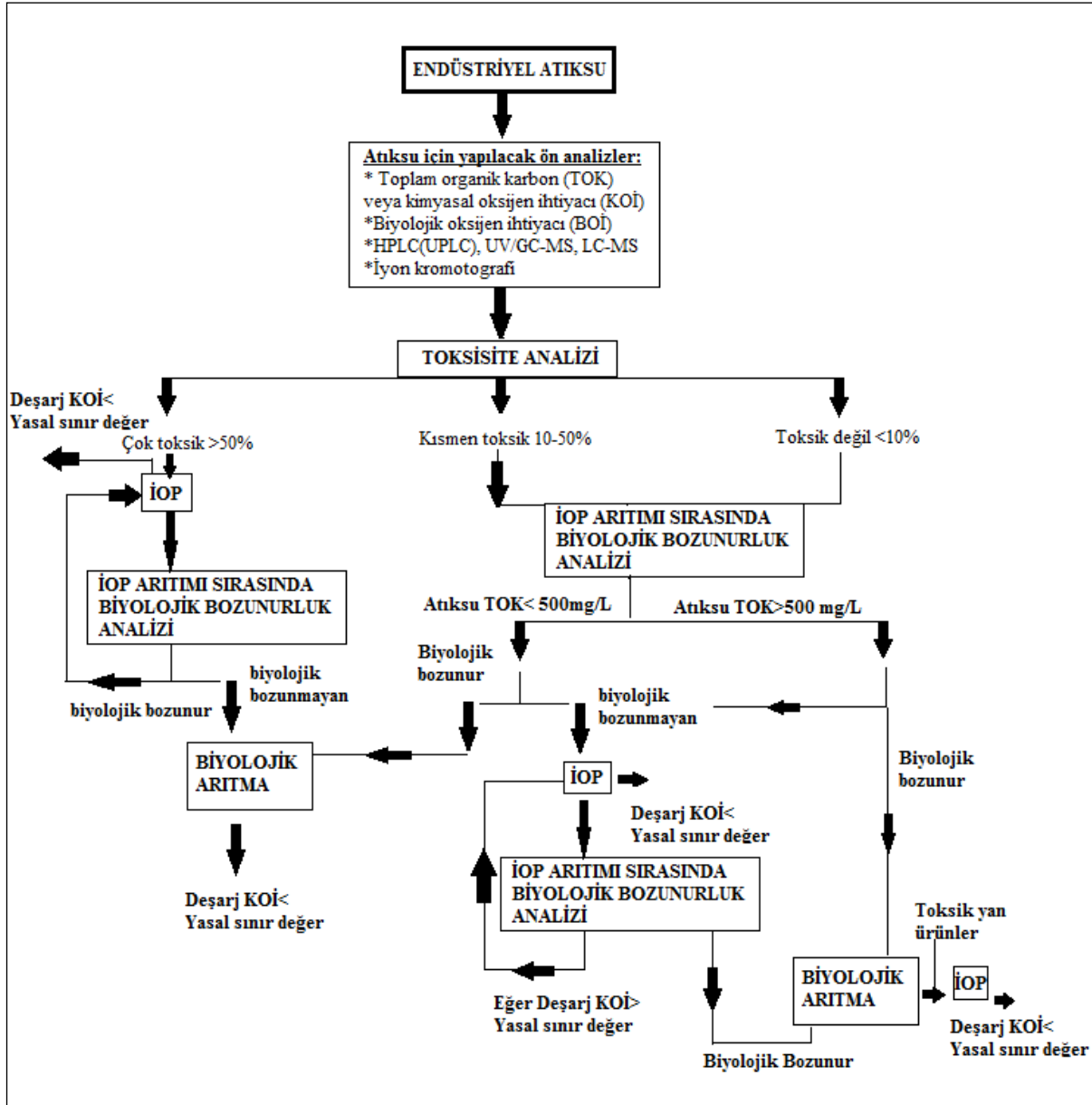
İnhibitör (kısıtlayıcı) bileşikler;

Orta seviyeli proses sonu ürünleri.

Şekil 1 endüstriyel atık suların arıtılmasında (toksik ve/veya biyolojik olarak parçalanamayan) birleşik İOP-biyolojik arıtım stratejisinin elverişliliğini değerlendirmek için gerekli farklı basamakları özetlemektedir. Bu şekil

G. DOĞDU OKÇU, H. E. ÖKTEN, A. YALÇUK

sadece belli endüstriyel atık suların arıtılmasında gerekli kimyasal ve biyolojik analizleri değil belli atık suların özel karakteristiğine bağlı olan farklı durumları da göstermektedir. Şekil 1’den de görüldüğü gibi, kimyasal oksidasyonu tanımlarken kullanılan değişkenler genellikle toplam organik karbon (TOK), çözülmüş organik karbon (ÇOK) ve kimyasal oksijen ihtiyacıdır (KOİ). Bunların dışında, İOP prosesinde izlenen değişkenler arasında katalizör miktarı (TiO₂ veya Fe(III)), hidrojen peroksit ve ozon konsantrasyonu, pH ve sıcaklık gösterilebilir.



Şekil 1. Spesifik toksik ve/veya biyolojik bozunmayan endüstriyel atık suların arıtılmasında en iyi arıtma metodunun seçilmesi için genel strateji şeması [61]

3.2. Birleşik Sistem için Dizayn Faktörleri

Proses dizaynında ilk önemli faktör, ekonomik ve ekolojik performansı en iyi düzeyde uygulamaktır. Tüm çalışma maliyetini düşürmek için aralarında mali açıdan yüksek farklar bulunan iki proseste, İOP arıtımı minimize, biyolojik arıtma ise maksimize edilmelidir. Hibrit kimyasal ve biyolojik atıksu arıtma sisteminde, unutulmaması gereken önemli diğer faktör de bireysel arıtma yöntemlerinin nasıl karakterize edilmesi gerektiğidir. Örneğin, kullanılan kimyasal oksidan (foto-Fenton veya Fenton reaktifi, O₃/H₂O₂, O₃/UV, H₂O₂/UV, TiO₂/UV, vb.) kararlı

FOTOBİYOKATALİZ YÖNTEMİ KULLANILARAK PESTİSİT GİDERİMİ-DERLEME ÇALIŞMASI

kirleticilerin parçalanmasını artırır. Bunun dışında düşünülmesi gereken diğer en önemli konular ise; kimyasal oksidasyon kapasitesi, toksik yan ürün oluşma potansiyeli, biyolojik etkin madde seçimi, kirletici davranışı değişimi, farklı kültürlerin karşılaştırılması, ortama almış ve almamış kültürün karşılaştırılması, anaerobik kültür ve saf (tek türden oluşan) kültürün kullanılması gibidir [61].

Hibrit sistemin veriminin ölçümü arıtmanın amacına bağlı olup, gerçekte her bir kimyasal ve biyolojik arıtma adımının bağımsız optimizasyonuna ihtiyaç duyulur. Örneğin, eğer oldukça saf çıkış suyu veya belli çözünmüş organik karbon limiti isteniyorsa, organik maddenin mineralizasyonunun süresi verimi etkilemektedir. Diğer arıtımların nedeni ise, spesifik kirletici grubu için toksisitenin azaltılmasıdır. İOP tabanlı sistemler için, hedef kirleticinin tamamen mineralleşmesi dikkate alınması gereken kritik bir konudur. Tamamlanmayan mineralizasyon, ana bileşikten daha toksik veya daha az toksik olabilecek sistemdeki ara ürün kalıntılarına işaret eder [64, 65]. Bir organik molekülün tamamen fotokatalitik olarak bozunması genel olarak tüm karbon atomlarının gaz halindeki CO₂'ye dönüştürülmesine ve heteroatomların çoğunlukla çözeltide kalan inorganik anyonlara kadar ilerlemesine neden olur. Birleşik sistemlerde amaçlanan ürünün belirlenmesi, verimin tanımlanması veya farklı işletme koşullarının ve proses optimizasyonunun eldesi için önem taşımaktadır.

Bireysel biyolojik ve kimyasal oksidasyon verimlerinin hesaplanması hibrit sistemlerde optimum çalışma koşullarının bulunması için önemlidir [63]. Bu nedenle, her bir arıtma basamağında farklı parametrelerin izlenmesi gerekmektedir. Ölçülen kimyasal parametreler normal olarak, toplam organik karbon (ve/veya kimyasal oksijen ihtiyacı), hedeflenen atık sudaki kirleticinin konsantrasyonu (kromotografik metotla; HPLC-UV gibi), salınan heteroatomların oksidasyonu (Cl, N, P...), inorganik türler (Cl, NO₃, PO₄³⁻) İOP arıtımında iyon kromatografi yöntemiyle belirlenir. Pestisitlerin mineralizasyonu KOİ ve TOK ölçümleri ile incelenir. KOİ atıksuyun organik gücünü ölçmek için kullanılan ve organik maddelerin düşük içeriğini ve çevredeki tamamlanmış oksidasyon için düşük oksijen ihtiyacını ifade eder [66]. KOİ'nin azalması mineralizasyon veya organik bir türün parçalanma derecesinin de ifadesidir [67]. Aydınlatma süresi boyunca da TOK'un azalması, pestisit foto-oksidasyonla ara ürünlere ve reaksiyon ilerledikçe CO₂ ve H₂O'ye dönüştürüldüğünü ifade eder [68]. Hedef bileşiğin oksidasyonunun kimyasal yapısını değiştirmesi ve bunun sonucunda KOİ azalması beklenir. Daha da önemlisi, fotokatalizör ürünlerinin biyolojik olarak parçalanabilirliği, mevcut çalışmayı izleyecek olan biyolojik aşamada önem kazanmaktadır. Bu nedenle, sınırlı mineralizasyon (düşük TOK azalışı) ile hedef bileşiğin oksidasyonundaki (KOİ azalmasındaki artış) artış, mikrobiyal kültür için önemli kalan organik bileşiği anlamak için istenilen bir durumdur [69]. Sonuç olarak, hedef bileşiğin fotokatalitik parçalanması sırasında KOİ/TOK oranındaki azalma istenilen orandır.

Biyolojik çalışmalar için, toksisite analizlerinin (*Vibrio fischeri*, *Daphnia magna*, respirometrik değerlendirme tarafından aktif çamur) ve biyolojik bozunurluk testlerinin (aktif çamur kullanarak) yapılması önemli olup İOP çıkış suyunun konvansiyonel biyolojik arıtmayla artırılması şartlarını kesinleştirir. Biyolojik arıtmada kontrol parametreleri arasında, toplam askıda katılar, uçucu katılar, toplam organik karbon ve kimyasal oksijen ihtiyacı ile pH, çözünmüş oksijen gelmektedir. Ayrıca aktif çamurdaki mikroorganizma popülasyonu için besin maddeleri hayati önem taşımaktadır. Azot türlerinin izlenmesi, nitrifikasyon ve denitrifikasyon için bilgi sağlar. Tüm bu analitik parametrelerin ölçümü hibrit sistem dizaynında önemli mühendislik bilgisi sağlar. Kromatografi ve kütle spektroskopisine başvurarak ayrıntılı oluşan ara ürünler hakkında bilgi alınarak toksisitenin maddenin kendisinden mi yoksa oluşan ara ürünlerden mi kaynaklandığı anlaşılabilir [70].

3.3. Pestisitlerin Atıksulardan Giderilmesinde Birleşik Sistemlerin Kullanılmasına Dair Yapılan Çalışmalar

Literatürde yapılan sınırlı sayıda hibrit fotokatalitik ve biyolojik proseslerle pestisitlerin giderimi konusunda çalışma mevcuttur.

Dogdu Okcu [55] yaptığı çalışmada, ticari 2,4-D herbisitini hibrit fotokataliz (1,5 gL⁻¹ TiO₂, 50 mgL⁻¹ 2,4-D, pH 5) ve biyolojik arıtım prosesiyle gidermişlerdir. Çalışmaya göre, tek başına biyolojik arıtım prosesiyle 6 günlük havalandırmalı (A-BR) ve havalandırmasız (NA-BR) biyolojik reaktörde oksidasyon ve 50 mgL⁻¹ 2,4-D parçalanma miktarı 4. gün sonunda maksimuma ulaşmış olup sırasıyla; %78,78±0,30 ve %78,33±0,15 oksidasyon ile %38,23±3,12 ve %42,26±0,42 parçalanma elde edilmiştir. 15 dakika fotokataliz ön işleminden geçmiş çıkış suyunun arıtımında ise (P&B), 4. gün sonunda maksimum %88,88±0,12 oksidasyon ile %87,14±0,75 herbisit parçalanması elde edilmiştir.

Jimenez-Tototzintle vd. [71] yaptıkları çalışmada, tarımsal atık su yüksek organik madde ve iz organik kirleticileriyle karakterize edilmiş, TiO₂/H₂O₂ solar fotokataliz ile biyolojik arıtımın bütünleşmiş sistemiyle arıtımı incelenmiştir. Kesikli ve sürekli modda çalışan devinimsiz biyolojik reaktörle tarımsal gıda işleyen tesisin atık suyu arıtılmıştır. Birleşik sistem arıtımı sonucu, imazalil ve tiabendazol tamamen giderilmiş, %90'ın üzerinde asetamiprid uzaklaştırılmış, elektron alıcısı olarak çok az miktar hidrojen peroksit kullanılmıştır.

G. DOĞDU OKÇU, H. E. ÖKTEN, A. YALÇUK

Samir vd. [72] çalışmasında, 2,4-D herbisitinin parçalanması ve biyolojik arıtımı incelenmişlerdir. Mikrobiyal topluluk tarafından 2,4-D parçalanması 2,4-D başlangıç konsantrasyonundan, karıştırma hızından, ortam pH'ı ve sıcaklığından etkilenmiştir. 700 mgL⁻¹ 2,4-D Mısır'da çevreden izole edilen bir protozoa türü ve karma kültür bakterileri tarafından parçalanmıştır. TiO₂ fotokatalizörü kullanarak UV ışınmasıyla yapılan ön arıtım biyolojik parçalama prosesini hızlandırmıştır.

Marsolek vd. [73] çalışmasına göre, ışık yoğunluğu, katalizör varlığı, reaksiyon süresine bağlı fotokataliz ön arıtımı denenmiş, çıkış suyu KOİ, klorin konsantrasyonu, aromatiklik ve kalan 2,4,5-triklorofenol (TCP) konsantrasyonuna göre analiz edilmiştir. Fotokatalizör çıkış suları 40 mgL⁻¹ KOİ'ye göre normalize edilmiş olup sürekli bir biyoreaktöre beslenmiştir. Biyoreaktör ise KOİ giderimi, TCP giderimi, optik yoğunluk, DGGE ile mikrobiyal çeşitlilik açısından değerlendirilmiştir. Genel olarak, fotokatalizörden çıkan çıkış suyunun aromatikliği azaldıkça KOİ giderimi artmıştır. En aromatik karakterli fotokatalizör çıkışı, en dirençli topluluk meydana getirmiştir.

Fontmorin vd. [74] yaptıkları çalışmada, 2,4-D pestisitinin giderilmesinde ön arıtım olarak ev yapımı elektrokimyasal hücre ve bir lokal atık su arıtma tesisinden alınan aktif çamur kullanılarak biyolojik arıtma prosesini birleştirmişlerdir. Çözünmüş organik karbon, hedef bileşik ve temel yan ürünler çalışma süresince izlenmiş olup biyolojik arıtımda erken ÇOK giderimi gözlenmiş, 7. gün sonunda %79 mineralizasyon elde edilmiştir. Arıtmanın 2. gününden sonra HPLC sonuçlarına göre temel yan ürün olarak Klorohidrokinon'un tamamen parçalandığı gözlenmiş olup, elektrokimyasal ön arıtmanın biyolojik arıtma süresini kısalttığı ortaya konulmuştur.

Liberatore vd. [75] yaptıkları çalışmada, Dazomet ve Fenamifos pestisitlerinin birleşik kimyasal oksidasyon (Fenton) ve biyolojik arıtım prosesleriyle arıtılmışlar ve birleşik sistemde seçilen mikrobiyal topluluğun, uçucu olan ve uçuşu olmayan organik bileşiklerin CO₂ ve biyokütleyle parçalanması incelemişlerdir.

Loveira vd. [76] çalışmaları, benzalkonium klorit (BKC) bakteri öldürücü ilacın TiO₂ ile fotokatalizini incelemişlerdir. Heterojen fotokataliz ile BKC çabuk parçalanmasına rağmen mineralizasyon derecesi düşüktür. Ayrıca ara ürünlerin oluşumu fotokatalitik arıtmaya karşı oldukça dirençlidir. Bunun yanı sıra, biyolojik arıtmanın fotokataliz ile birleşmesi arıtmayı arttırmıştır. Yeterli besin ve karbon konsantrasyonunda ve düşük BKC miktarında biyoreaktör KOİ ve BKC konsantrasyonunu düşürmüştür.

Yahiat vd. [69] çalışmasında, hibrit fotokataliz ve biyolojik arıtma prosesiyle (*Pseudomonas fluorescens*) siprokonazol fungusunun sudaki giderimini incelemişlerdir. 500 dakika aydınlatma sonunda, 85 mgL⁻¹ siprokonazol giderimi yapılmıştır. Sonraki biyolojik arıtma için artık organik madde miktarı önemli olduğundan, %85,8 parçalanma, %38,5 mineralizasyon ve %51,6 oksidasyonun olduğu 255 dakikalık aydınlatma süresi seçilmiştir. İstenilen eğilim olarak bu çalışma süresinde KOİ/TOK oranı azalmasına rağmen toksisite azalmamış, başlangıçta %61 iken 255 dakika sonunda %64 olmuştur. Sonuçta, sulardan siprokonazol gideriminde biyolojik arıtım öncesi fotokataliz prosesi başarılı olmamıştır.

Suryaman ve Hasegawa'nın [77] çalışmalarına göre, çeşme suyundaki toplamda 100 mgL⁻¹ 2-diklorofenol, 2,4-diklorofenol, 2,4,5-triklorofenol ve pentaklorofenol karışımı, fotokatalitik, biyolojik ve bu iki sistemin bileşimiyle arıtılmıştır. Sonuçta birleşik sistemin parçalanma ve mineralizasyon süresini her iki ayrı arıtma metoduna göre kısalttığı tespit edilmiştir.

Goel vd. [78] yaptıkları çalışmada, atık sudaki 4-klorofenol parçalanmasını bütünleşmiş fotokatalitik ve biyolojik arıtmanın varlığında incelemişlerdir. TiO₂ katalizörü kullanılarak biyolojik arıtma gibi ön arıtma olan fotokataliz performansı incelenmiştir. Yüksek konsantrasyonda bile (400 mgL⁻¹) birleşik biyolojik-fotokatalizör arıtımı verimi oldukça etkili olmuş, 96 saatte birleşik sistem ile mineralizasyon tamamlanmıştır.

Ballesteros Martin vd. [79] yaptıkları çalışmada, pestisit karışımının foto-Fenton ön arıtmalı ve aktif çamur kesikli reaktörü ile giderimini incelemiştir. 4 ticari pestisit türü Laition, Metasystox, Sevnol ve Ultracid deneylerde kullanılmış olup orijinal pestisit konsantrasyonu 200 mgL⁻¹ seçilmiştir. %31 fotokatalitik mineralizasyondan sonra 5 saat, 6 L'lik kesikli biyolojik reaktörde aklime edilmemiş aktif çamur ile arıtma başlamış ve sonuçta tüm foto-Fenton çıkış suyu arıtılmıştır. Biyolojik arıtım süresi evsel atıksu arıtma tesisine göre (8-10 saat) daha kısa sürmüştür.

Oller vd. [34] çalışmasında, MrthomyI, Dimethoate, Oxamyl, Cymoxanil, Pyrimethanil pestisitlerini solar fotokatalitik-biyolojik pilot ölçekli reaktör sistemiyle arıtmıştır. TiO₂ ve Fenton ileri oksidasyon prosesleri ile devinimsiz aerobik biyolojik reaktör atık suların arıtılmasında kullanılmıştır. Sonuçta %90 mineralizasyon ile birleşik sistemde nitrifikasyon prosesi meydana gelmiştir.

Chan vd. [80] çalışmalarına göre, farklı çalışmalar altında fotokatalitik oksidasyon ile atrazin parçalanması yapılmış olup 2 saat içerisinde atrazinin tamamen parçalandığı tespit edilmiştir. Sonuçlar ayrıca H₂O₂ eklenmesinin atrazinin fotokatalitik oksidasyon ile parçalanmasını arttırdığını göstermektedir. Fotokataliz sonrası *Sphingomonas capsulata* ile yapılan biyolojik çalışma ile atrazinin tamamen parçalanıp mineralize olduğu bildirilmiştir.

FOTOBİYOKATALİZ YÖNTEMİ KULLANILARAK PESTİSİT GİDERİMİ-DERLEME ÇALIŞMASI

Hibrit sistemin arıtma sürecinin maliyet bakımından değerlendirilmesinde ise ekonomik analiz büyük önem taşımaktadır. Dogdu Okcu [55] yaptığı çalışmada, ticari 2,4-D herbisitini birleşik fotokataliz ($1,5 \text{ gL}^{-1} \text{ TiO}_2$, 50 mgL^{-1} 2,4-D, pH 5) ve biyolojik arıtım prosesiyle arıtmıştır. Çalışmaya göre, 15 dakikalık ön fotokatalitik arıtım işlemi ardından yapılan havalandırılmalı 96 saatlik biyolojik arıtım sistemi sonucunda toplam maliyet 247.59 USD/kg (881.56 TRY/kg) olarak hesaplanmıştır. Sadece fotokataliz prosesiyle 50 mgL^{-1} 2,4-D'nin 180 dakika arıtımının toplam maliyeti ise 723.86 USD/kg (2579.17 TRY/kg) yani hibrit prosesin yaklaşık 3 katı kadar elde edilmiştir. Buna göre, fotobiyokataliz sistemiyle, hem %90'a yakın 2,4-D herbisiti giderimi elde edilirken fotokataliz sistemine göre daha kısa sürede, daha düşük maliyetlerde organik kirletici giderimi başarılmıştır. Benzer şekilde, Kitis vd. [81] çalışmalarında, Fenton prosesi gibi herhangi ileri oksidasyon prosesindeki bir kimyasal proses, toplam maliyetin %90-95'inden fazla olduğu belirtilmiştir.

4. SONUÇLAR

En ideal atıksu arıtımına karar vermek ve uygulamak bugün en zorlu işlemlerden biridir. Konvansiyonel su/atıksu arıtım metotları, uzun yıllardan beri insan sağlığı ve çevrenin korunması için çoğu kimyasal ve mikrobiyal kirleticinin arıtılmasında kullanılmaktadır. Fakat bu proseslerin verimsizliği son yirmi yıldır uygulanmasını sınırlandırmıştır. Kararlı organiklerin giderimi için ekonomik olarak faydalı ama verimsiz biyolojik proseslerin uygulanması yerine biyolojik olmayan oksitleyici-indirgeyici teknolojiler tercih edilmeye başlanmıştır. Bunların arasında, fotokimyasal arıtma prosesleri, veya ileri oksidasyon prosesleri (İOPs) son yıllarda kirleticilerin tamamen arıtımını sağlayabilmelerinden dolayı oldukça popülerdir. Bu proseslerin avantajı, yıkıcı ve seçici olmayan doğası olup çamur üretimine sebep olmazlar. Fakat hedeflenen çıkış kalitesine bağlı olarak, uzayan arıtma süresi İOP'ler için yüksek işletim maliyetlerine ve kimyasal ihtiyacına neden olmaktadır. Ayrıca, tekli arıtma metoduyla atıksudaki kirleticilerin tamamen parçalanması oldukça zorken, biyolojik ve kimyasal arıtımın birleşimi tüm prosesi optimize etmek için en uygun yoldur.

Bu çalışmada yapılan literatür araştırmasına göre; organik kirleticiler arasında atıksulardan giderimi en zor olan pestisitlerin giderildiği sınırlı sayıda hibrit fotokataliz-biyolojik arıtım prosesinin mevcut olduğu görülmüştür. Hibrit sistemlerin hem kirletici parçalanmasında ve mineralizasyonundaki başarısı, hem de ekonomik üstünlüğünden dolayı özellikle toksik ve biyolojik parçalanması zor kirleticilerin sulardan arıtılmasında oldukça başarılı bir metot olduğu ortaya koyulmuştur. Bunun yanı sıra, atıksu arıtımında hibrit metotun kullanılmasıyla kimyasal ve biyolojik reaktörlerdeki toplam alıkonma süresi azaltılırken istenilen toplam verim elde edilir.

Literatürde incelenen çok sayıda çalışmada kimyasal oksidasyon ve özellikle İOP'lerin atıksuların arıtılmasında ön arıtma olarak kullanılması üzerinedir. Reaktör konfigürasyonunun yanı sıra her bir arıtım metodundaki çalışma parametreleri (pH, katalizör konsantrasyonu, kirletici konsantrasyonu, vb.) ve arıtım süresini minimum yapmak için gerekli kimyasal parametrelerin (TOK, KOİ, ÇOK) takibi kirletici giderim verimini etkileyen temel unsurlardır. Yapılan literatür çalışmalarında, hibrit sistemin kirletici parçalanması ve mineralizasyonu üzerinde %90'ın üzerinde başarı sağlarken maliyeti en az yarı yarıya azalttığı görülmüştür.

Su arıtım sistemlerinde maliyeti belirleyen anahtar kelime proses süresidir. Bununla birlikte, biyolojik çalışmalar için, toksisite analizlerinin ve biyolojik bozunurluk testlerinin yapılması önemli olup bu analizler İOP çıkış suyunun konvansiyonel biyolojik arıtımla arıtılması gerekliliğini ortaya koyar. Organik kararlı kirleticilerin fotokatalitik proseslerle parçalanması sonucu hedef bileşikten daha toksik yan ürünler meydana gelebilmektedir. Bu nedenle, temel kirleticinin tamamlanmış mineralizasyonundan ziyade yan ürünlerin parçalanması için biyolojik arıtımın kullanılması ekonomik nedenlerden dolayı daha verimlidir. Özetle, Türkiye'de İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik'de (2005) belirlenen sulardaki biyolojik bozunması zor pestisitlerin yasal sınır konsantrasyonunun başarılanması için fotobiyokataliz yöntemi umut verici yeni nesil su arıtma yöntemlerinden biridir.

G. DOĞDU OKÇU, H. E. ÖKTEN, A. YALÇUK

TEŞEKKÜR

Yazarlar, değerli desteklerinden dolayı Abant İzzet Baysal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (2016.09.02.1032 ve 2016.09.02.1033) sayılı projelerin desteği için teşekkür ederler. Ayrıca, yazarlar Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK), BİDEB’e (Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı) 2228-B Yüksek Lisans Öğrencileri için Doktora Burs Programı kapsamında yazar Gamze Doğdu Okçu’yu desteklediğinden teşekkürü bir borç bilirler.

KAYNAKLAR

- [1] MORENO-SORIA, A.R., URBINA, F., “Impactos sociales del cambio climático en México”, Institute Nacional de Ecología, INE-PNUD Méx, 72, 41-64, 2008.
- [2] KRALJ, M.B., ČERNIGOJ, U., FRANKO, M., TREBŠE, P., “Comparison of photocatalytic and photolysis of malathion, isomalathion, malaaxon, and commercial malathion-Products and toxicity studies”, Water Research, 41, 4504-4514, 2007.
- [3] LIU, B., YU, Z., SONG, X., YANG, F., “Effects of sodium dodecylbenzene sulfonate and sodium dodecyl sulfate on the *Mytilus galloprovincialis* biomarker system”, Ecotoxicology and Environmental Safety, 73, 835–841, 2010.
- [4] MAIA C.G., OLIVEIRA A.S., SAGGIORO A.M., MOREIRA J.C., “Optimization of the photocatalytic degradation of commercial azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions”, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 113, 305-320, 2014.
- [5] DALRYMPLE, O.K., YEH, D.H., TROTZ, M.A., “Removing pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from wastewater by photocatalysis”, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 82, 121–134, 2007.
- [6] NING, X-A., WANG, J-Y., LI, R-J., WEN, W-B., CHEN, C-M., WANG, Y-J., YANG, Z-Y., LIU, J-Y., “Fate of volatile aromatic hydrocarbons in the wastewater from six textile dyeing wastewater treatment plants”, Chemosphere, 136, 50–56, 2015.
- [7] GARCIA, F.P., CORTÉS, ASCENCIO, S.Y., GAYTAN OYARZUN, J.C., HERNANDEZ, A.C., ALAVARADO, P.V., “Pesticides: classification, uses and toxicity. Measures of exposure and genotoxic risks”, Journal of Research in Environmental Science and Toxicology (JREST), 1 (11), 279-293, 2012.
- [8] ZEGHIOUD, H., KHELLAF, N., DJELAL, H., AMRANE, A., BOUHELASSA, M., “Photocatalytic Reactors Dedicated to the Degredation of Hazardous Organic Pollutants: Kinetics, Mechanistic Aspects, and Design-A Review”, Chemical Engineering Communications, 203, 1415-1431, 2016.
- [9] CHONG, M.N., JIN, B., CHOW, C.W.K., SAINT, C., “Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review”, Water Research, 44, 2997-3027, 2010.
- [10] DA SILVA, C.G., FARIA, J.L., “Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation”, Journal of Photochemistry and Photobiology A, 155, 133–143, 2003.
- [11] WHO, 2,4-D in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (WHO/SDE/WSH/03.04/70), Geneva, 2003.
- [12] MARTÍNEZ, C., GÓMEZ, S., “Riesgo genotóxico por exposición a plagucidas en trabajadores agrícolas”, Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 23 (4), 185-200, 2007.
- [13] RANI, M., SHANKER, U., JASSAL, V., “Recent strategies for removal and degradation of persistent & toxic organochlorine pesticides using nanoparticles: A review”, Journal of Environmental Management, 190, 208-222, 2017.
- [14] OJANPERÄ, I., Pesticides. In: Forensic Science, Handbook of Analytical Separations, Vol 2, Editor: Bogusz M.J., Elsevier Science, 2000.
- [15] SRAW, A., TOOR, A.P., WANCHOO, R.K., “Adsorption kinetics and degradation mechanism study of water persistent insecticide quinalphos: for heterogeneous photocatalysis onto TiO₂”, Desalination and Water Treatment, 57, 16831-16842, 2016.
- [16] YUSA, V., MILLET, M., COSCOLLA, C., ROCA, M., “Analytical methods for human biomonitoring of pesticides. A review”, Analytica Chimica Acta, 891, 15-31, 2015.
- [17] TU, W., XU, C., LU, B., LIN, C., WU, Y., LIU, W., “Acute exposure to synthetic pyrethroids causes bioconcentration and disruption of the hypothalamus–pituitary–thyroid axis in zebrafish embryos”, Science of the Total Environment, 542, 876-885, 2016.

FOTOBİYOKATALİZ YÖNTEMİ KULLANILARAK PESTİSİT GİDERİMİ-DERLEME ÇALIŞMASI

- [18] VENTURA, C., NIETO, M.R.R., BOURGUIGNON, N., LUX-LANTOS, V., “Pesticide chlorpyrifos acts as an endocrine disruptor in adult rats causing changes in mammary gland and hormonal balance”, *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 156, 1-9, 2016.
- [19] RASHID, B., HUSNAIN, T., RIAZUDDIN, S., Herbicides and pesticides as potential pollutants: a global problem, *Plant Adaptation Phytoremediation*, Springer, Dordrecht, 427- 447, 2010.
- [20] MAHMOOD, I., IMADI, S.R., SHAZADI, K., GUL, A., HAKEEM, K.R., *Plant Soil and Microbes: Implications in Crop Science*, Chapter: Effects of Pesticides on Environment, Volume 1, Springer International Publishing, Switzerland, 2016.
- [21] TRIVEDI, N.S., KHARKAR, R.A., MANDAVGANE, S.A., “Utilization of cotton plant ash and char for removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid”, *Resource-Efficient Technologies*, 2, 39-46, 2016.
- [22] AKSU, Z., YENER, J., “A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents”, *Waste Management*, 21 (8), 695–702, 2001.
- [23] MURUGANANDHAM, M., SURI, R.P.S., JAFARI, SH., SILLANPÄÄ, M., JJ WU, GANG-JUAN, L., SWAMINATHAN, M., “Recent Developments in Homogeneous Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment”, *International Journal of Photoenergy*, Volume 2014, Article ID 821674, DOI: 10.1155/2014/821674, 2014.
- [24] GONZÁLEZ, S., MÜLLER, J., PETROVIC, M., BARCELÓ, D., KNEPPER, T.P., “Biodegradation studies of selected priority acidic pesticides and diclofenac in different bioreactors”, *Environmental Pollution*, 144, 926-932, 2006.
- [25] CHEN, G., CHEN, X., YUE, P.L., “Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater”, *Journal of Environmental Engineering*, 126 (9), 858–863, 2000.
- [26] VAN HOOF, S.C.J.M., HASHIM, A., KORDES, A.J., “The effect of ultrafiltration as pretreatment to reverse osmosis in wastewater reuse and seawater desalination applications”, *Desalination*, 124 (1-3), 231–242, 1999.
- [27] HERRMANN, J.M., GUILLARD, C., “Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters”, *Comptes Rendus de l’Académie des Sciences-Series IIC-Chemistry*, 3 (23), 417-422, 2000.
- [28] BENITEZ, F.J., ACERO, J.L., GONZALEZ, T., GARCIA, J., “Organic matter removal from wastewaters with manure, household waste or sewage sludge”, *Process Biochemistry*, 37, 257-265, 2001.
- [29] NGUYEN, A.T., HSIEH, C.T., JUANG, R.S., “Substituent effects on photodegradation of phenols in binary mixtures by hybrid H₂O₂ and TiO₂ suspensions under UV irradiation”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 62, 68-75, 2016.
- [30] FINČUR, N.L., KRSTIĆ, J.B., ŠIBUL, F.S., ŠOJIC, D.V., DESPOTOVIĆ, V.N., BANIĆ, N.D., AGBABA, J.R., ABRAMOVIĆ, B.F., “Removal of alprazolam from aqueous solutions by heterogeneous photocatalysis: Influencing factors, intermediates, and products”, *Chemical Engineering Journal*, 307, 1105-1115, 2017.
- [31] COMNINELLIS, C., KAPALKA, A., MALATO, S., PARSONS, S.A., POULIOS, I., MANTZAVINOS, D., “Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 769-776, 2008.
- [32] XIONG, H., ZOU, D., ZHOU, D., DONG, S., WANG, J., RITTMANN, B.E., “Enhancing degradation and mineralization of tetracycline using intimately coupled photocatalysis and biodegradation (ICPB)”, *Chemical Engineering Journal*, 316, 7-14, 2017.
- [33] SHARMA, N.K., PHILIP, L., “Combined biological and photocatalytic treatment of real coke oven wastewater”, *Chemical Engineering Journal*, 295, 20-28, 2016.
- [34] OLLER, I., MALATO, S., SANCHEZ-PEREZ, J.A., MALDONADO, M.I., GASSO, R., “Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs-biological coupled system”, *Catalysis Today*, 129, 69-78, 2007.
- [35] ZHANG Y., WANG L., RITTMANN B.E., “Integrated photocatalytic-biological reactor for accelerated phenol mineralization”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 86, 1977-1985, 2010.
- [36] PARRA, S., SARRIA, V., MALATO, S., PERINGER, P., PULGARIN, C., “Photochemical versus coupled photochemical–biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon”, *Applied Catalysis, B*, 27, 153–168, 2000.
- [37] LAFI, W.K., AL-QODAH, Z., “Combined advanced oxidation and biological treatment process for the removal of pesticides from aqueous solutions”, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 489–497, 2006.
- [38] ORTEGA MENDEZ, J.A, HERRERA, MELIAN, J.A, ARANA, J, DONA RODRIGUEZ, J.M, GONZALEZ DIAZ, O., “Detoxification of waters contaminated with phenol, formaldehyde and phenol-formaldehyde mixtures using a combination of biological treatments and advanced oxidation techniques”, *Applied Catalysis, B*, 163, 63-73, 2015.

G. DOĞDU OKÇU, H. E. ÖKTEN, A. YALÇUK

- [39] QUIROZ, M.A., BANDALA, E.R., MARTINEZ-HUITLE, C.A., *Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media, Pesticides-Formulations, Effects, Fate*, Margarita Stoytcheva (Ed.), ISBN:978-953-307-532-7, InTech, 2011.
- [40] WU, C-H., CHANG, C-L., “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, 2006.
- [41] ALVAREZ-CORENA, J.R., BERGENDAHL, J.A., HART, F.L., “Advanced oxidation of five contaminants in water by UV/TiO₂: Reaction kinetics and byproducts identification”, *Journal of Environmental Management*, 181, 544-551, 2016.
- [42] AHMED, S., RASUL, M.G., BROWN, R., HASHIB, M.A., “Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review”, *Journal of Environmental Management*, 92, 311-330, 2011.
- [43] ÖZKAL, C.B., PAGANO, S.M., “Antibiyotik ve antibiyotiklere dirençli bakterilerin fotokataliz prosesi ile gideriminin değerlendirilmesi”, *Niğde Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 5(1), 1-18, 2016.
- [44] QAMAR, M., MUNEER, M., “Comparative photocatalytic study of two selected pesticide derivatives, indole-3-acetic acid and indole-3-butyric acid in aqueous suspensions of titanium dioxide”, *Journal of Hazardous Materials*, B120, 219-227, 2005.
- [45] DJEBBAR, K., ZERTAL, A., SEHILI, T., “Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid and 4-Chloro-2-Methylphenoxyacetic Acid in Water by using TiO₂”, *Environmental Technology*, 27 (11), 1191-1197, 2006.
- [46] BAMBA, D., ATHEBA, P., ROBERT, D., TROKOUREY, A., DONGUI, B., “Photocatalytic degradation of the diuron pesticide”, *Environmental Chemistry Letters*, 6, 163-167, 2008.
- [47] RAJESWARI, R., KANMANI, S., “A study on degradation of pesticide wastewater by TiO₂ photocatalysis”, *Journal of Scientific & Industrial Research (JSIR)*, 68, 1063-1067, 2009.
- [48] MUHAMAD, S.G., “Kinetic studies of catalytic photodegradation of chlorpyrifos insecticide in various natural waters”, *King Saud Chemistry, Arabian Journal of Chemistry*, 3 (2), 127-133, 2010.
- [49] AFFAM, A.C., CHAUDHURI, M., “Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis”, *Journal of Environmental Management*, 130, 160-165, 2013.
- [50] LAOUFI, N.A., BENTAHAR, F., “Pesticide removal from water suspension by UV/TiO₂ process: a parametric study”, *Desalination and Water Treatment*, 52, 1947-1955, 2014.
- [51] SIVAGAMI, K., VIKRAMAN, B., RAVI KRISHNA, R., SWAMINATHAN, T., “Chlorpyrifos and Endosulfan degradation studies in an annular slurry photo reactor”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 134 (Part-2), 327-331, 2015.
- [52] ZABAR, R., SARAKHA, M., LEBEDEV, A.T., POLYAKOVA, O.V., “Photochemical fate and photocatalysis of 3,5,6-trichloro-2-pyridinol, degradation product of chlorpyrifos”, *Chemosphere*, 144, 615-620, 2016.
- [53] JAFARI, S.J., MOUSSAVI, G., HOSSAINI, H., Degradation and mineralization of diazinon pesticide in UVC and UVC/TiO₂ process, *Desalination and Water Treatment*, 57, 3782-3790, 2016.
- [54] VISHNUGANTH, M.A., NEELANCHERRY, R., KUMAR, M., SELVARAJU, N., “Carbofuran removal in continuous-photocatalytic reactor: Reactor optimization, rate-constant determination and carbofuran degradation pathway analysis”, *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 52(5), 353-360, 2017.
- [55] DOĞDU OKÇU, G., “Sulardan 2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) herbisitinin fotobiyokataliz kullanılarak arıtılması”, *Doktora Tezi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bolu*, 2018.
- [56] GARCIA-RODRÍGUEZ, A., MATAMOROS, V., FONTÀS, C., SALVADÓ, V., “The ability of biologically based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants—a review”, *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (20), 11708-11728, 2014.
- [57] TRAN, N.H., URASE, T., NGO, H.Y.H., HU, J., ONG, S.L., “Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants”, *Bioresource Technology*, 146, 721-731, 2013.
- [58] TABRIZI, G.B., MEHRVAR, M., “Integration of Advanced Oxidation Technologies and Biological Processes: Recent Developments, Trends, and Advances”, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, A39 (11-12), 3029-3081, 2004.
- [59] AHMED, M.B., ZHOU, J.L., NGO, H.H., GUO, W., THOMAIDIS, N.S., XU, J., “Progress in the biological and chemical treatment Technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review”, *Journal of Hazardous Materials*, 323, Part A, 274-298, 2016.

FOTOBİYOKATALİZ YÖNTEMİ KULLANILARAK PESTİSİT GİDERİMİ-DERLEME ÇALIŞMASI

- [60] MUÑOZ, J., RIERADEVALL, F., TORRADES, J., PERAL, X., DOMÉNECH., “Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes”, *Solar Energy*, 79, 369–375, 2005.
- [61] OLLER, I., MALATO, S., SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A., “Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review”, *Science of the Total Environment*, 409, 4141–4166, 2011.
- [62] BANDARA, J., PULGARIN, C., PÉRINGER, P., KIWI, J., “Chemical photoactivated coupling of biological homogeneous degradation of p-nitrotoluene sulfonic acid in a flow reactor”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 111, 253–63, 1997.
- [63] SCOTT, J.P., OLLIS, D.F., “Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations”, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 14 (2), 88-103, 1995.
- [64] LU, L-A., MA, Y-S., KUMAR, M., LIN, J-G., “Photo-Fenton pretreatment of carbofuran-analyses via experimental design, detoxification and biodegradability enhancement”, *Separation and Purification Technology*, 81, 325-331, 2011.
- [65] DONG, H., ZENG, G., TANG L., FAN, C., ZHANG, C., HE, X., HE, Y., “An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures”, *Water Research*, 1 (79), 128-46, 2015.
- [66] SARWAN, B., PARE, B., ACHARYA, AD., JONNALAGADDA, S.B., “Mineralization and toxicity reduction of textile dye neutral red in aqueous phase using BiOCl photocatalysis”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B*, 116, 48–55, 2012.
- [67] VERMA, A., PRAKASH, N.T., TOOR, A.P., “Photocatalytic degradation of herbicide isoproturon in TiO₂ Aqueous Suspensions: Study of Reaction Intermediates and Degradation Pathways”, *Environmental Technology*, 33 (2), 402-409, 2013.
- [68] DIAZ, E., CEBRIAN, M., BAHAMONDE, A., FARALDOS, M., MOHEDANO, A.F., CASAS, J.A., RODRIGUEZ, J.J., “Degradation of organochlorinated pollutants in water by catalytic hydrodechlorination and photocatalysis”, *Catalysis Today*, 266, 168-174, 2016.
- [69] YAHIAI, S., FOURCADE, F., BROSILLON, S., AMRANE, A., “Photocatalysis as a pre-treatment prior to a biological degradation of cyproconazole”, *Desalination*, 281, 61-67, 2011.
- [70] MALATO, S., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P., MALDONADO, M., BLANCO, J., GERNJAK, W., “Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends”, *Catalysis Today*, 147, 1-59, 2009.
- [71] JIMENEZ-TOTOTZINTLE, M., OLLER, I., HERNANDEZ-RAMIREZ, A., MALATO, S., MALNANDO, M.I., “Remediation of agro-food industry effluents by biotreatment combined with supported TiO₂-H₂O₂ solar photocatalysis”, *Chemical Engineering Journal*, 273, 205-213, 2015.
- [72] SAMIR, R., ESSAM, T., RAGAB, Y., HASHEM, A., “Enhanced photocatalytic-biological degradation of 2,4 dichlorophenoxyacetic acid”, *Bulletin of Faculty of Pharmacy, Cairo University*, 53, 77-82, 2015.
- [73] MARSOLEK, M.D., KIRISITS, M., GRAY, KA., RITTMANN, B.E., “Coupled photocatalytic-biodegradation of 2,4,5-trichlorophenol: Effects of photolytic and photocatalytic effluent composition on bioreactor process performance, community diversity, and resistance and resilience to perturbation”, *Water Research*, 50, 59-69, 2014.
- [74] FONTMORIN, J.M., FOURCADE, F., GENESTE, F., FLONER, D., HUGUET, S., AMRANE, A., “Combined process for 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid treatment—Coupling of an electrochemical system with a biological treatment”, *Biochemical Engineering Journal*, 70, 17-22, 2013.
- [75] LIBERATORE, L., BRESSAN, M., BELLI, C., LUSTRATO, G., RANALLI, G., “Chemical and Biological Combined Treatments for the Removal of Pesticides from Wastewaters”, *Water Air Soil Pollution*, 223 (8), 4751-4759, 2012.
- [76] LOVEIRA, E.L., FIOL, P.S., SENN, A., CURUTCHET, G., CANDAL, R., LITTER, M.I., “TiO₂-photocatalytic treatment coupled with biological systems for the elimination of benzalkonium chloride in water”, *Separation and Purification Technology*, 91, 108-116, 2012.
- [77] SURYAMAN, D., HASEGAWA, K., “Biological and photocatalytic treatment integrated with separation and reuse of titanium dioxide on the removal of chlorophenols in tap water”, *Journal of Hazardous Materials*, 183, 490-496, 2010.
- [78] GOEL, M., CHOCELON, J.M., FERRONATO, C., BAYARD, R., SREEKRISHNAN, T.R., “The remediation of wastewater containing 4-chlorophenol using integrated photocatalytic and biological treatment”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B*, 98, 1-6, 2010.
- [79] BALLESTEROS, MARTIN, M.M., SANCHEZ PEREZ, J.A., CASAS LOPEZ, J.L., OLLER, I., MALATO RODRIGUEZ, S., “Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation”, *Water Research*, 43, 653-660, 2009.

G. DOĞDU OKÇU, H. E. ÖKTEN, A. YALÇUK

- [80] CHAN, C.Y., TAO, S., DAWSON, R., WONG, P.K., “Treatment of atrazine by integrating photocatalytic and biological processes”, *Environmental Pollution*, 131, 45-54, 2004.
- [81] KITIS, M., ADAMS, C., DAIGGER G.T., “The effects of Fentons’s reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants”, *Water Research*, 3, 2561-2568, 1999.