



Bu proje Avrupa Birliği ve Türkiye Cumhuriyeti tarafından finanse edilmektedir

***Çevre ve Şehircilik Bakanlığının ÇED Alanında
Kapasitesinin Güçlendirilmesi için Teknik Yardım
Projesi***

Sözleşme N° 2007TR16IPO001.3.06/SER/42

TARIM İLAÇLARI VE FARMASOTİK SEKTÖRÜ

ARALIK 2017



Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın Çevresel Etki Değerlendirmesi (ÇED) Alanında Kapasitesinin Güçlendirilmesi İçin Teknik Yardım Projesi

Proje Adı	Çevre ve Şehircilik Bakanlığının ÇED Alanında Kapasitesinin Güçlendirilmesi için Teknik Yardım Projesi
Sözleşme Numarası	2007TR16IPO001.3.06/SER/42
Proje Değeri	€ 1.099.000,00
Başlangıç Tarihi	Şubat 2017
Hedeflenen Son Tarih	Aralık 2017
Sözleşme Makamı	T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Avrupa Birliği Yatırımları Dairesi Başkanlığı
Daire Başkanı	İsmail Raci BAYER
Adres	Mustafa Kemal Mahallesi, Dumlupınar Bulvarı No: 278, Çankaya - Ankara / TÜRKİYE
Telefon	+ 90 312 474 03 51
Faks	+ 90 312 474 03 52
e-mail	ab@csb.gov.tr
Faydalanıcı	T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevresel Etki Değerlendirmesi, İzin ve Denetim Genel Müdürlüğü
Genel Müdür	Mehmet Mustafa SATILMIŞ
Adres	Mustafa Kemal Mahallesi, Dumlupınar Bulvarı No: 278, Çankaya - Ankara / TÜRKİYE
Telefon	+ 90 312 410 10 00
Faks	+ 90 312 419 21 92
e-mail	cedproje@csb.gov.tr
Danışman	NIRAS IC Sp. z o.o.
Proje Direktörü	Bartosz Wojciechowski
Proje Yöneticisi	Kira Kotulska-Kozłowska
Adres	ul. Pulawska 182, 02-670, Warsaw, Poland
Telefon	+48 22 395 71 16
Faks	+48 22 395 71 01
e-mail	eiaturkey@niras.com
Yardımcı Proje Direktörü	Rast Mühendislik Hizmetleri Ltd.'yi temsilen Fazıl Baştürk
Proje Takım Lideri	Radim Misiacek
Adres (Proje Ofisi)	ÇŞB Mustafa Kemal Mahallesi, Dumlupınar Bulvarı No: 278 Çankaya Ankara
Telefon	+90 312 410 18 55
Faks	+90 312 419 0075
e-mail	r.mis@seznam.cz
Raporlama Dönemi	Uygulama Aşaması
Raporlama Tarihi	Aralık 2017

**ÇEVRE VE ŞEHİRCİLİK BAKANLIĞI'NIN
ÇEVRESEL ETKİ DEĞERLENDİRMESİ (ÇED) ALANINDA
KAPASİTESİNİN GÜÇLENDİRİLMESİ İÇİN TEKNİK YARDIM
PROJESİ**



**Faaliyet 1.2.3
ÇEVRESEL ETKİLER VE ALINACAK ÖNLEMLER KILAVUZU –
TARIM İLAÇLARI VE FARMASOTİK SEKTÖRÜ**

Proje Adı	Çevre ve Şehircilik Bakanlığının ÇED Alanında Kapasitesinin Güçlendirilmesi için Teknik Yardım Projesi
Sözleşme Numarası	2007TR16IPO001.3.06/SER/42
Faydalanıcı	T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevresel Etki Değerlendirmesi, İzin ve Denetim Genel Müdürlüğü
Adres	Mustafa Kemal Mahallesi, Dumlupınar Bulvarı No: 278, Çankaya - Ankara / TÜRKİYE
Telefon	+ 90 312 474 03 51
Faks	+ 90 312 474 03 52
Tarih	Aralık 2017
Hazırlayan	Prof. Dr. Ülkü Yetiş
Kontrol Eden	Radim Misiacek

*Bu yayın Avrupa Birliği'nin mali desteğiyle hazırlanmıştır.
Bu yayının içeriği Niras IC Sp. z o.o. sorumluluğu altındadır ve hiçbir şekilde AB Yatırımları Dairesi Başkanlığı ve Avrupa Birliği'nin görüşlerini yansıtır şekilde ele alınamaz*

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	1
KISALTMALAR VE TERİMLER	2
I. GİRİŞ	4
II. SEKTÖRÜN ÇED YÖNETMELİĞİ KAPSAMINDAKİ YERİ	5
III. TARIM İLAÇLARI VE FARMASÖTİK SEKTÖRÜ, UYGULANAN PROSES VE YARDIMCI İŞLETMELER	6
III.1. Aktif Madde Hazırlanması	7
III.1.1. Fermentasyon	7
III.1.2. Ekstraksiyon, Damıtma ve Presleme	10
III.1.3. Kimyasal Sentez	13
III.2. Formülasyon	25
III.3. Yardımcı İşletmeler	26
III.3.1. Enerji ve Buhar	26
III.3.2. Su Yumuşatma Tesisleri	26
III.3.3. Atık Gaz Geri Kazanım/Kontrol	26
III.3.4. Atıksu Arıtma Tesisleri	27
III.3.5. Solvent Geri Kazanımı	28
III.3.6. Soğutma Yapıları	29
IV. ÇEVRESEL ETKİLER VE ALINACAK ÖNLEMLER	30
IV.1. Arazi Hazırlık ve İnşaat Aşaması	30
IV.1.1. Toprak ve Jeoloji	30
IV.1.2. Gürültü ve Titreşim	31
IV.1.3. Hava Kalitesi	31
IV.1.4. Halk sağlığı etkileri de dahil genel sosyo-ekonomik etkiler	31
IV.1.5. Yüzey ve Yeraltı Sularına Etkiler	32
IV.1.6. Peyzaj ve Korunan Alanlar Üzerine Etkiler	32
IV.1.7. Atıklar	32
IV.2. İşletme Aşaması	33
IV.2.1. Toprak ve Jeoloji	33
IV.2.2. Gürültü ve Titreşim	33
IV.2.3. Hava Kalitesi	34
IV.2.4. Atıklar	36

IV.2.5. Atıksular	38
IV.2.6. Radyofarmasötikler	44
IV.3. Faaliyet Sonrası.....	45
IV.3.1. Toprak ve Jeoloji.....	45
IV.3.2. Gürültü ve Titreşim.....	45
IV.3.3. Hava Kalitesi	45
IV.3.4. Atıklar	46
V. ALTERNATİFLER.....	47
V.1. Proje Yeri Alternatifleri.....	47
V.2. Proje Teknoloji/Proses Alternatifleri	47
VI. BOYA VE CİLALARIN (REÇİNE ÜNİTESİNİ İHTİVA EDEN) ÜRETİLDİĞİ TESİSLER.....	48
VI.1. Çevresel Etkiler ve Alınacak Önlemler	50
VII. ELASTOMER ESASLI ÜRÜNLERİN (VULKANİZASYON İŞLEMİNİ İÇEREN) İŞLEME TABİ TUTULDUĞU TESİSLER	53
VII.1. Çevresel Etkiler ve Alınacak Önlemler	56
VIII. PEROKSİTLERİN ÜRETİMİNİN YAPILDIĞI TESİSLER.....	59
VIII.1. Çevresel Etkiler ve Alınacak Önlemler	60
IX. İZLEME	62
X. UYGULAMADA DİKKAT EDİLMESİ GEREKEN HUSUSLAR	66
XI. KAYNAKLAR	67

ÖNSÖZ

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 25 Kasım 2014 tarih ve 29186 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanarak yürürlüğe giren Çevresel Etki Değerlendirmesi Yönetmeliği'ni uygulamak için yetkili makam olup Yönetmelik Ek II kapsamında listelenen projeler için görevlerinin bir kısmını Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüklerine devretmiştir.

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, projelerin çevresel etkilerini ve bu etkilere azaltmak için gerekli önlemleri belirlemek üzere geçmişte belirli sektörler için kılavuzlar hazırlamış olup, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın ÇED Alanında Kapasitesinin Güçlendirilmesi için Teknik Yardım Projesi kapsamında ÇED Yönetmeliği'nde yer alan tüm sektörler için kılavuzlar yerli ve yabancı teknik uzmanlar tarafından güncellenmiştir.

Yukarıda bahsi geçen proje kapsamında, aşağıdaki ana sektörler için toplam 42 adet kılavuz hazırlanmıştır;

- Atık ve Kimya
- Tarım ve Gıda
- Sanayi
- Petrol ve Metalik Madenler
- Agregat ve Doğaltaş
- Turizm ve Konut
- Ulaşım ve Kıyı
- Enerji

Bu kılavuzların genel amacı, çevresel etki değerlendirme çalışmalarının incelenmesine veya ÇED Raporlarının ve/veya Proje Tanıtım Dosyalarının hazırlanmasına dahil olan ilgili taraflara arazi hazırlık, inşaat, işletme ve kapatma aşamaları boyunca tarım ilaçları ve farmasötik projelerinden kaynaklı çevresel etkileri ve alınması gereken önlemler hakkında bilgi vermektir.

Bu kılavuz yasal olarak bağlayıcı bir belge olmayıp ve sadece tavsiye niteliğindedir.

KISALTMALAR VE TERİMLER

Abzorpsiyon	Bir akışkanın başka bir sıvı veya katı madde ile çözülmesi işlemidir.
ADP	Acil Durum Planı
Adzorpsiyon	Bir maddedeki atom, iyon veya moleküllerin emici maddenin yüzeyine yapışması, tutunması işlemidir.
Ajan/Katalizör	Kimyasal tepkimelerin gerçekleşmesini sağlayan, tepkime hızının değişimine sebep olan kimyasal maddelerdir
Alkilasyon	Bir molekül grubuna alkil grubun (metil, etil, bütil, propil vb.) eklenmesi işlemidir.
Ana Çözelti	Tepkimenin gerçekleştiği çözelti
AOX	Adzorblanabilir Organik Halojenür
Aromatik Bileşik	Benzen, benzen türevleri ve naftalin, antrasen gibi benzen halkası ihtiva eden bileşikler sınıfına aromatik bileşikler denir
Asilasyon	Bir molekül grubuna asil grubun (ester, keton, aldehit, amid vb.) eklenmesi işlemidir.
Azo kuplaj	Diazonyum bileşiklerinin yer değiştirme reaksiyonuna girmesi işlemidir.
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı
Damıtma	Bir çözültideki maddeleri buharlaşma sıcaklıklarındaki farktan yararlanarak ayırma/saflaştırma yöntemidir.
Diazolama	Birincil arilaminlerin tepkime sonucu diazonyum bileşiklerine dönülmesidir.
Düzenleme	Kararsız bir molekülün kararlı yapısına geçişte izomerini oluşturmasıdır.
Ekstraksiyon	Bir çözelti ya da süspansiyon içindeki organik maddeyi, bir başka organik yardımıyla ayırmaktır.
Elektrodiyaliz	Elektrik potansiyel farkı kullanılarak bir membran ile ayrılmış çözültülerdeki iyonların bir çözültiden diğerine geçirilmesi işlemidir.
Esterleşme	Bir alkolün karboksilik asitle reaksiyona girmesi sonucu su kaybetmesidir
Filtrat	Filtreden geçerek ayrılan kısım
Halojenleme	Bir moleküle halojen (F, Cl, Br, I, At, Ts) katılma tepkimesidir.
HHC	Halojenli hidrokarbonlar
HX	Bir hidrojen ve bir halojen atomundan oluşan inorganik bileşiklerdir
İndirgeme	Bir atomun elektron kazanmasıdır
İSG	İş sağlığı ve güvenliği
Katılma	İki molekülün birleşerek tek bir molekül oluşturma tepkimesidir.

KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
Kondensasyon	Bir molekülden su veya amonyak gibi moleküllerin uzaklaştırılması sonucu yeni ürün elde edilmesi işlemidir.
Kristalleşme	Katı bir maddenin uygun bir solvent içinde çözünmesi sonrasında çöktürülmesi yoluyla katı ve sıvı fazlarının birbirinden ayrılmasını sağlayan işlem
Nitrasyon	Bir moleküle nitro (NO_2) fonksiyonunun kazandırılması işlemidir.
NO_x	Tek bir azot atomu ve oksijen içeren bileşiklere verilen genel ad
Oksidasyon	Bir atomun elektron kaybetmesidir
ÖTL	Ömrünü tamamlamış lastik
SKHKKY	Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği
Solvent	Bir katıyı, sıvıyı ya da gaz çözünen maddeyi çözerek çözelti oluşturan sıvı ya da gaz madde
SO_x	Tek bir sülfür atomu ve oksijen içeren bileşiklere verilen genel ad
Sülfonlama	Bir moleküle sülfon grubun ($\text{R-S(=O)}_2\text{-R}'$) katılması işlemidir.
TAT	Taşıma-ayırma-toplama
TOK	Toplam organik karbon
VOC	Uçucu Organik Bileşik
X	Halojen atomları
Yardımcı Sürükleyici	Belli bir grubu çözeltiden uzaklaştırmak için kullanılan taşıyıcı moleküllerdir.
Yer Değiştirme	Molekül üzerindeki bir atom ya da grubun, başka bir atom ya da grup ile yer değiştirmesini sağlayan tepkimedir.

I. GİRİŞ

Bu ÇED kılavuzu, tarım ilaçlarının ve farmasötik ürünlerin üretildiği tesislerinin neden olduğu çevresel etkileri en aza indirmek / önlemek için çevresel etkileri ve etki azaltma tedbirlerini ele almak üzere hazırlanmış olup, ÇED çalışmalarını geliştirmek ve bu faaliyetleri standartlaştırmak için ÇED sürecinde yer alan tüm ilgili tarafların kullanımına yönelik olarak hazırlanmıştır.

Bu kılavuzların ana hedef grubu, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı personelinin yanı sıra, ÇED sürecine dahil olan Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü çalışanları, her bir proje için seçilen inceleme ve değerlendirme komisyonu üyeleri, proje sahipleri ve Yönetmeliğe göre ilgili dokümanların hazırlanmasına aktif olarak katılım gösteren danışmanlardır.

Kılavuz, tarım ilaçlarının ve farmasötik ürünlerin üretildiği tesislerinin çevresel etkilerini üç aşamada değerlendirmektedir; inşaat, işletme ve işletme sonrası kapatma.

Her sektörel kılavuz aşağıdaki bölümleri içermektedir:

- Sektörün ÇED Yönetmeliği Kapsamındaki Yeri
- Sektörde Uygulanan Prosesler
- Çevresel Etkiler ve Alınacak Önlemler
- Alternatifler
- İzleme
- Uygulamada Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar

II. SEKTÖRÜN ÇED YÖNETMELİĞİ KAPSAMINDAKİ YERİ

ÇED Yönetmeliği'nin "Çevresel etki değerlendirmesine tabi projeler" başlıklı 7 no'lu maddesi, aşağıdaki projelere ÇED Raporu hazırlanmasını zorunlu kılmaktadır:

1. Ek-1 listesinde yer alan projeler
2. "ÇED gereklidir" kararı verilen projeler
3. Kapsam dışı değerlendirilen projelere ilişkin kapasite artırımı ve/veya genişletilmesinin planlanması halinde, mevcut proje kapasitesi ve kapasite artışları toplamı ile birlikte projenin yeni kapasitesi Ek-1 listesinde belirtilen eşik değer veya üzerinde olan projeler.

ÇED Yönetmeliği'nin Ek-1 Listesi'nde tarım ilaçları ve farmasötik sektörüne ilişkin olarak verilen tanımlama Kutu 1'de sunulmaktadır. Görüldüğü gibi, tarım ilaçlarının ve/veya farmasötik ürünlerin etken maddelerinin üretildiği tesisler için ÇED gerekmektedir.

Kutu 1. ÇED Yönetmeliği Ek I'deki Tarım İlaçlarının ve Farmasötik Ürünlerin Üretildiği Tesisler

35 – Tarım ilaçlarının ve/veya farmasötik ürünlerin etken maddelerinin üretildiği tesisler

ÇED Yönetmeliği'nin Ek-2 Listesi'nde tarım ilaçları ve farmasötik sektörüne ilişkin olarak verilen tanımlama ise Kutu 2'de sunulmaktadır. Görüldüğü gibi; tarım ilaçları ve farmasötik ürünlerin, boya ve cilaların, peroksitlerin ve bitki gelişim düzenleyicilerin üretildiği, elastomer esaslı ürünlerin işleme tabi tutulduğu tesisler "Çevresel etki değerlendirmesi gereklidir veya çevresel etki değerlendirmesi gerekli değildir" kararı verilmesi gereken faaliyetler olarak tanımlanmaktadır. Bu faaliyetler, Seçme ve Eleme Kriterleri'ne tabi tutulması gereken projeler olup, 2014/24 sayılı Genelge ile Çevre ve Şehircilik Bakanlığı bu projeler için yetkisini Valiliklere devretmiştir. Bu çerçevede, bu faaliyetler için Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüklerinin "ÇED Gereklidir" veya "ÇED Gerekli Değildir" kararı vermesi gerekmektedir.

Kutu 2. ÇED Yönetmeliği Ek II'deki Tarım İlaçlarının ve Farmasötik Ürünlerin Üretildiği Tesisler

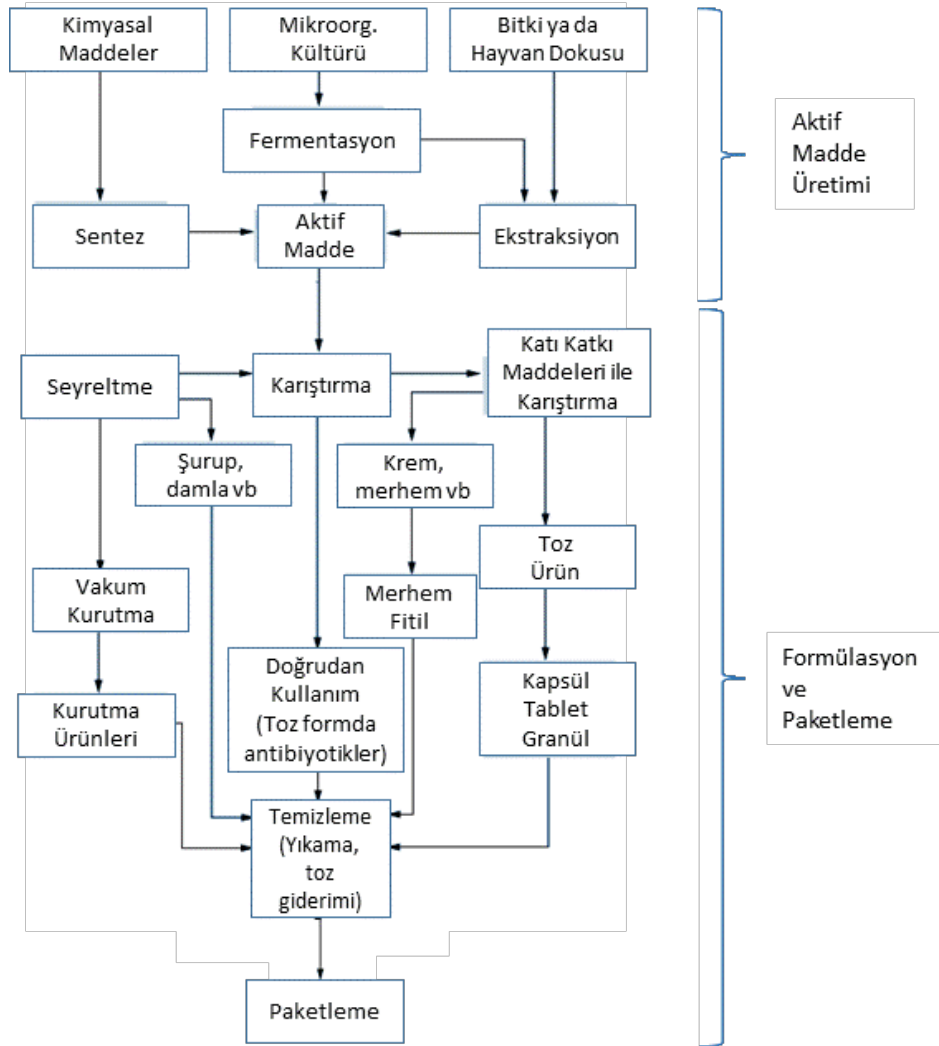
4 – Tarım ilaçları ve farmasötik ürünlerin (Aşı ve serum üretimi hariç), boya ve cilaların (Reçine ünitesini ihtiva eden), peroksitlerin ve bitki gelişim düzenleyicilerin üretildiği, elastomer esaslı ürünlerin (Vulkanizasyon işlemini içeren) işleme tabi tutulduğu tesisler

III. TARIM İLAÇLARI VE FARMASÖTİK SEKTÖRÜ, UYGULANAN PROSES VE YARDIMCI İŞLEMLER

Tarım ilaçları ve farmasötik üreticileri, düşük hacimli fakat yüksek katma değerli bir dizi ürünü çok işlevli tesislerde genellikle kesikli proseslerle üretirler. Bu ürünlerin kimyası çok büyük çeşitlilik göstermektedir [1]. Buna karşın, üretim proseslerindeki çeşitlilik ise çok azdır.

Tarım ilaçları ve farmasötik maddelerin üretiminde kullanılan birincil kimyasallara "aktif madde" denir. Aktif maddeler, formülasyon basamağı ile tüketici kullanımı için dozaj formuna dönüştürülür. Bu çerçevede ilaç üretiminde uygulanan temel işlemler şunlardır:

1. Aktif maddenin üretimi
 - a. Kimyasal sentez
 - b. Fermentasyon
 - c. Doğal hammaddelerden (bitki ya da hayvan organları) ekstraksiyon
2. Formülasyon ve Paketleme



Şekil 1. İlaç üretim süreci [2]

Aktif madde, çeşitli kimyasal sentez prosesleri, fermentasyon ya da ekstraksiyon prosesleri ile hazırlanır. Bu proseslerde, hammaddeler ve çözücüler bir reaktöre doldurulur, reaksiyon gerçekleşir ve

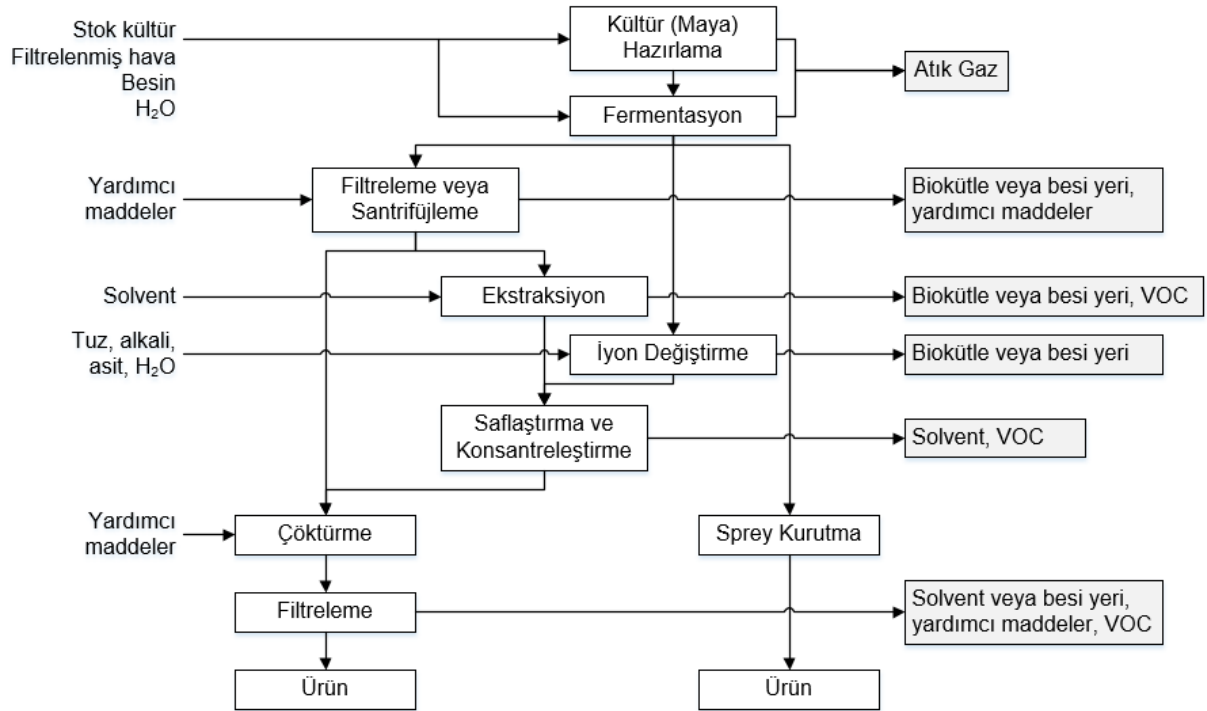
reaksiyon sonucu oluşan ürün/yan ürün ve çözücüler boşaltılır. Sonrasında ise, çeşitli saflaştırma işlemleri (ayırma, filtrasyon, damıtma, ürün yıkama vb) uygulanır. Bu işlemler sırasında birçok durumda soğutma, ısıtma veya vakum veya basınç uygulanması gereklidir. Aşağıdaki bölümlerde aktif madde hazırlanması ve formülasyon işlemleri anlatılmaktadır.

III.1. Aktif Madde Hazırlanması

Tarım ilacı ve farmasötiklerin üretimi sırasında aktif madde sentezi için kullanılan temel yöntemler; fermentasyon, ekstraksiyon ve kimyasal sentezdir. Bu yöntemler için genel açıklamalar aşağıdaki bölümlerde verilmiştir. Spesifik ürünlerin üretimi için uygulanmakta olan işlemler ürünlere göre farklılık gösterebilmektedir. Burada, genel olarak uygulanan prosesler tanımlanmıştır.

III.1.1. Fermentasyon

Fermentasyon yöntemi ile aktif madde hazırlama; kültür hazırlama, fermentasyon ve ürün kazanma olmak üzere üç temel basamaktan oluşmaktadır (Şekil 2). Fermentasyon yöntemi kullanılarak üretilen farmasötiklere bazı antibiyotikler (Amphotericin, Chlortetracycline, Lincomycin, Nystatin, Penicillin G, Penicillin V, Streptomycin, Vancomycin), antinoplastik ajanlar (Dextran), terapötik besinler, vitaminler (Ascorbic acid (C), Riboflavin (B2)) ve steroidler örnek olarak verilebilir [12].



Şekil 2. Fermentasyon yöntemi ile aktif madde üretimi [1]

Fermentasyon yöntemiyle farmasötik üretimi, ana kültürün (maya stoğunun) hazırlanması aşamasıyla başlar. Üretilen ana kültür, kontrollü ortamlarda ana kültür tankında depolanır.



Şekil 3. Fermentörler

Fermentasyon aşaması başlatılmadan önce, paslanmaz çelikten yapılmış fermentörler (Şekil 3) suyla yıkanır ve buharla sterilize edilir. Suda sterilize edilmiş nütrientler fermentere yüklenir. Ana kültür tankından alınan küçük kültür örnekleri, fermentörlere aktarılır ve fermentasyon başlar. Fermentasyon esnasında, fermentöre kesikli düzende hava verilir ve sıcaklık kontrol edilir. Tipik olarak 12 saatten bir haftaya kadar sürebilen fermentasyon süreci sonunda, filtrasyon, iyon değiştirme vb yöntemlerle, ürünü içeren sıvı faz biyokütleden ayrılır. Daha sonra, sıvı fazda bulunan aktif maddeyi (ürünü) elde etmek için, fermentasyon sıvısına solvent ekstraksiyonu, doğrudan çöktürme, iyon değişimi veya adsorpsiyon başta olmak üzere çeşitli saflaştırma işlem/işlemleri uygulanır (Şekil 2).

Solvent ekstraksiyonunda aktif maddeyi sıvı besiyerden ayırmak ve daha konsantre çözelti oluşturmak için organik solvent kullanılır. Solvent ekstraksiyonu işlemi kullanılan solventler geri kazanılıyor olmalarına rağmen küçük bir bölümü sıvı fazda kalarak tesisin atıksu hattına karışmaktadır. Fermentasyon işleminde kullanılan bazı solventler Tablo 1'de verilmiştir [12].

Ürünün solventten ayrılması için ise çöktürme, solvent buharlaştırma veya başka ekstraksiyon prosesleri de kullanılabilir. Çöktürme; ürünün fermentasyon sıvısından metal tuzu olarak çöktürülmesi, filtrasyon ile çökeltinin ayrılması ve çökeltiden ürünün ekstraksiyonunu içerir. Çöktürme amacıyla kullanılan bakır ve çinkonun, önemli kirleticiler olması bu prosesin uygulanmasında göz önünde bulundurulması gereken bir husustur.

Alternatif olarak ürünü solventten ayırmak için iyon değiştirme ya da adsorpsiyon da uygulanabilir. Bu prosesler uygulandığında katı fazda (adsorban madde ya da reçine) biriken ürün, bir solvent kullanılarak katı fazdan alınır. Ürünü içeren solvent, daha sonra buharlaştırma işlemi ile solventten ayrılır.

Ürün ayrıldıktan sonra geri kalan atık fermentasyon sıvısı; şeker, nişasta, protein, azot, fosfat ve diğer besin maddelerini içerdiğinden, atıksularda kirletici yükünü ciddi olarak artırır. Atık fermentasyon sıvısı, biyolojik olarak arıtılabilir niteliktedir.

Bazen fermentasyon işlemi kontaminasyon nedeni ile başarısız olur. Bu durumda tüm fermentör içeriği atıksu olarak deşarj edilir.

Fermentörlerin dezenfeksiyonu için çoğunlukla buhar kullanılmasına rağmen deterjan ve dezenfektanlar da kullanılmakta ve atık yüküne dahil olmaktadır. Yaygın olarak kullanılan dezenfektanlara örnek olarak, bir öncelikli kirletici olan fenol verilebilir [12]. Fermentörlerden atılan hava emisyonları, genellikle azot ve kükürt oksit gibi bileşikler ve büyük miktarda karbondioksit içerir. Atmosfere salınmadan önce bu gazların arıtılması gerekir. Bu gazların arıtımında bazı tesisler yakma, diğerleri ise sıvı sıyırıcılar kullanmaktadır. Sıyırıcıların temizleme suyu, absorblanan kimyasallar, çözülmüş organik bileşikler ve çözünmeyen organik yağlar ve mum içermektedir. Fermentasyon gazlarını temizlemek için kullanılan hava kirliliği kontrol ekipmanı, diğer bir atıksu kaynağıdır.

Kullanılmış fermentasyon besiyeri, şeker, nişasta, protein, azot, fosfat ve diğer besin maddeleri gibi içerdiği gıda maddeleri de atıksuda kirlilik kaynaklarıdır [12].

Fermentör sonrası uygulanan ayırma işlemlerinde ise, kullanılan solvent nedeniyle VOC emisyonları söz konusu olmaktadır. Solvent ekstraksiyonu adımı ve izleyen diğer ayırma/saflaştırma proseslerinde bu tür emisyonlar üretilmektedir.

Tablo 1. Farmasötiklerin üretiminde kullanılan bazı solventlerin listesi [1][12]

Solvent	Kullanıldığı Üretim İşlemi
Aseton	Fermentasyon, Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
Asetonitril	Fermentasyon, Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
Amonyak (Sıvı)	Fermentasyon, Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
N-Amil Asetat	Fermentasyon, Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
Amil Alkol	Fermentasyon, Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
Anilin	Kimyasal Sentez
Benzen	Kimyasal Sentez
2-Bütanon	Kimyasal Sentez
N-Butil Asetat	Fermentasyon, Kimyasal Sentez
N-Butil Alkol	Fermentasyon, Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
Klorobenzen	Kimyasal Sentez
Kloroform	Fermentasyon, Ekstraksiyon,
Klorometan	Kimyasal Sentez
Sikloheksan	Kimyasal Sentez
O-Diklorobenzen (1,2-Diklorobenzen)	Kimyasal Sentez
1,2-Dikloroetan	Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
Dietilamin	Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
Dietil Eter	Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
N,N-Dimetil Asetamid	Kimyasal Sentez
Dimetilamin	Kimyasal Sentez
N,N-Dimethilanilin	Kimyasal Sentez
N,N-Dimethylformamid	Fermentasyon, Kimyasal Sentez
Dimetil Sulfoksit	Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
1,4-Diokzan	Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
Etanol	Fermentasyon, Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
Etil Asetat	Fermentasyon, Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
Etilen Glikol	Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
Formaldehid	Fermentasyon, Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
Formamid	Kimyasal Sentez
Furfural	Kimyasal Sentez
N-Heptan	Fermentasyon, Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
N-Hekzan	Fermentasyon, Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
Izobutiraldehid	Kimyasal Sentez
Izopropanol	Fermentasyon, Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
Izopropil Asetat	Fermentasyon, Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
Izopropil Eter	Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
Metanol	Fermentasyon, Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
Metilamin	Kimyasal Sentez
Metil Selusol	Fermentasyon, Kimyasal Sentez
Metilen Klorid	Fermentasyon, Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
Metil Format	Kimyasal Sentez
Metil İzobutil Keton	Fermentasyon, Kimyasal Sentez
2-Methylpiridin	Kimyasal Sentez

Solvent	Kullanıldığı Üretim İşlemi
Petrol Nafta	Fermentasyon, Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
Fenol	Fermentasyon, Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
Polyetilen Glikol 600	Kimyasal Sentez
N-Propanol	Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
Piridin	Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
Tetrahidrofuran	Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez
Toluen	Fermentasyon, Kimyasal Sentez
Triklorofloromethan	Kimyasal Sentez
Trietilamin	Fermentasyon, Kimyasal Sentez
Ksilenler	Kimyasal Sentez

III.1.2. Ekstraksiyon, Damıtma ve Presleme

III.1.2.1 Ekstraksiyon

Bitkilerden ya da bazı hayvan dokularından ekstraksiyon yöntemi ile çeşitli ilaç hammaddesi üretilmektedir. Örneğin; insülin, morfin hayvan dokularından üretilirken, pekçok alerji ilacı bitkilerden elde edilmektedir.

Ekstraksiyon, istenen aktif maddeyi içeren büyük miktarda bitki veya hayvan dokularının işlenmesi ile başlayan bir dizi aşamadan oluşmaktadır. Uygulanan her adımdan sonra, işlenen materyal hacmi önemli ölçüde azalmakta ve en sonunda aktif madde elde edilmektedir. Ekstraksiyon işlemi için, klasik sürekli reaktörler ya da kesikli reaktörler uygun değildir. Bu nedenle yarı kesikli olarak tanımlanabilecek bir sistem uygulanır. Materyal, bir üretim hattı boyunca, bir dizi işlemde geçer ve her bir işlemde ayrı bir proses uygulanır. Hat boyunca işlem gören madde hacmi azaldığı için, reaktörler küçülür, çoğu durumda laboratuvar boyutunda reaktöre dönüşür [12].

Ekstraksiyon yöntemi kullanılarak üretilen ilaçlara, antinoplastik ajanlar (Vinblastine, Vincristine), enzimler ve sindirim destekleri (Pancreatin USP, Papain), merkezi yatıştırıcılar (Codeine, Morphine Sulphate, Noscapine, Thebaine), hematolojik ajanlar (Heparin), insülin ve aşılarda (Strepvax II) örnek verilebilir [12].

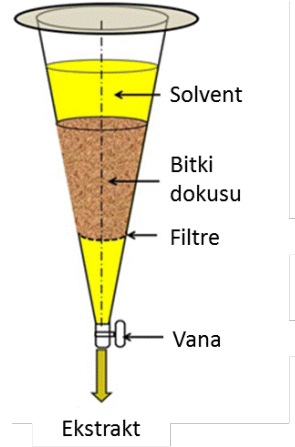
Ekstraksiyon işlemlerinde; metilen klorür, toluen, kloroform, 1,2-dikloroetan ve fenol gibi öncelikli kirlenici solventler olarak kullanılabilir. Kurşun ve çinko bileşikleri de çöktürücü kimyasallar olarak kullanılmaktadır. Ekstraksiyon işlemleri sırasında kullanılan diğer solventler Tablo 1'de verilmiştir.

İlaç aktif maddelerinin ekstraksiyonunda uygulanan başlıca ekstraksiyon prosesleri aşağıda tanımlanmaktadır.

III.1.2.1.1 Katı-Sıvı Ekstraksiyonu

Çeşitli bitkilerden yağların ya da morfin gibi pekçok aktif maddelerin eldesi için uygulanır. Bitki ya da hayvan dokusu doğrudan bir solvent ile muamele edilerek, aktif madde ayrılır.

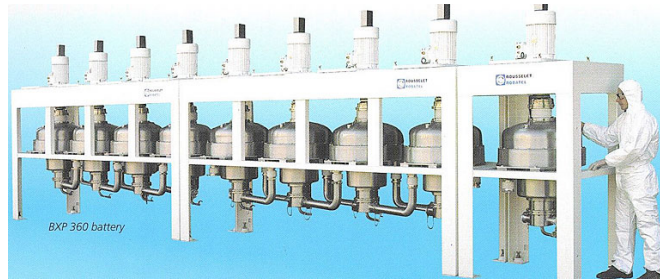
İşlemden önce sürekli ya da kesikli reaktörler (perkolatör) kullanılabilir. Perkolatörlere toz halde bitki dokuları yüklenir, ardından n-heksan ya da alkol gibi bir solvent eklenir ve belirli bir süre iki fazın teması sağlanır. Süreç sonunda; sıvı faz katı fazdan ayrılır ve aktif maddenin ayrılmasına yönelik olarak işlemler uygulanır. Katı faz atık olarak çıkar.



Şekil 4. Perkolatör ekstraksiyon [4]

III.1.2.1.2 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Büyük hacimli sıvılardan (örneğin fermentasyon sıvısı) küçük miktarlarda bulunan aktif maddenin ayrılması için uygulanır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu veya solvent ekstraksiyonu, aktif maddenin bulunduğu fazdan aktif maddenin bir solvent kullanılarak ayrılması işlemidir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, damıtma ve kristalleştirme gibi direkt ayırma yöntemlerinin kullanılmadığı veya maliyetinin çok yüksek olduğu durumlarda uygulanır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, ayrıca bileşenler ısıya hassas olduğunda (örn., antibiyotikler) veya nispeten uçucu olmadığında da kullanılır.

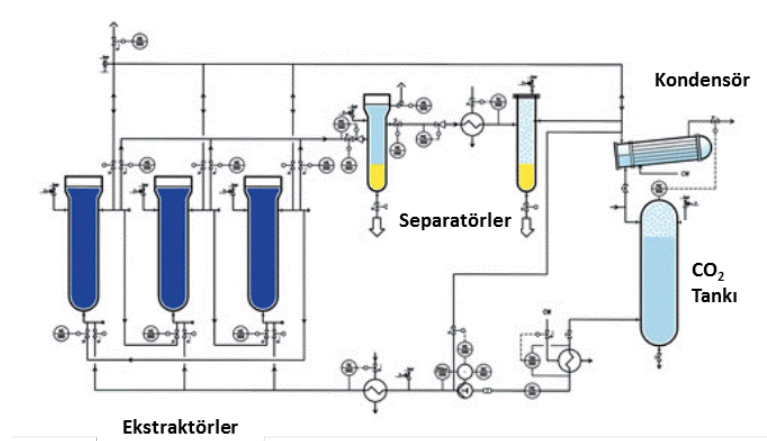


Şekil 5. Santrifüj tip ekstraksiyon ünitesi [5]

Ekstraksiyon ekipmanı olarak; ters akımlı kolonlar, santrifüj cihazları veya karıştırıcılı çökticiler kullanılabilir. Tüm bu ekipmalardaki ana amaç, kütle transferini hızlandırmak için fazlar arası temas alanını arttırmak için iki sıvının birbiri içine dağıtılması esasını kullanmaktadır.

III.1.2.1.3. Süperkritik CO₂ ekstraksiyonu

Süperkritik CO₂ (73.8 bar /31°C'deki süper kritik nokta) ile ekstraksiyon, solvent ekstraksiyonuna alternatiftir. Süperkritik CO₂, solventin yerini alır. Bu işlemler, yüksek kalite ve saflıktaki ekstraktlar (aktif madde), solvent ayırma problemi olmaksızın elde edilebilir. Çünkü, sıvı haldeki CO₂ uygun basınç uygulamasıyla kolayca gaz forma dönüştürülerek aktif maddeden ayrılır. Sonrasında gaz halindeki CO₂ yoğunlaştırılır, ara depolanır ve tekrar kullanılır (Şekil 6).



Şekil 6. Süper kritik CO₂ Ekstraksiyonu [6]

III.1.2.2 Damıtma

Bitkilerden ilaç hammaddesi üretme tekniklerinden bir diğeri de damıtmadır. Damıtma, bitkilerin çiçek, meyve, yaprak, gövde, kök ve kabuklarında çok az miktarlarda bulunan uçucu ve eteri yağların elde edilmesinde kullanılan doğal bir yöntemdir. Suda çözünmeyen bu yağlar oda sıcaklığında genellikle sıvı formda ve uçucu özelliktedir. Uçucu yağların bileşimleri ve miktarları yetiştikleri yerin coğrafi yapısına, iklimine, cinsine, bitkinin hangi kısmından elde edildiğine ve üretim yöntemine göre değişmekte olup, temel olarak terpenoidler, asitler, alkoller, ketonlar, asiklik esterler, laktonlar, azotlu ve kükürlü bileşikler, kumarinler ve fenilpropanoidlerin homologlarını içermektedirler [7].

Elde edilmek istenen ürünün kullanım amacına bağlı olarak kullanılacak yöntem de değişmektedir. Damıtma yoluyla bitkilerden uçucu ve eteri yağ elde etme yöntemleri su ile damıtma (hidro-distilasyon), buhar damıtma (buhar distilasyon) ve vakum damıtmadır (vakum distilasyon) [7].

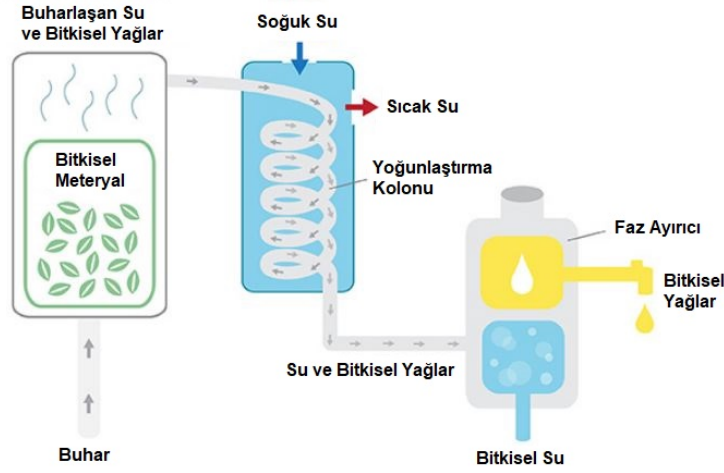
III.1.2.2.1. Su ile Damıtma

Su ile damıtma bitkisel uçucu yağların elde edilmesinde kullanılan en geleneksel yöntemdir. Bir kabın içerisine su ve bitki meteryali eklendikten sonra ortalama 2-8 saat boyunca kaynatılarak bitkisel yağların suya geçmesi sağlanır. Buharlaşan su ve yağ molekülleri damıtma kolonunda yeniden yoğunlaştırıldıktan sonra sıvı-sıvı faz ayrımı yapılarak uçucu ve eteri yağlar elde edilir. Ayrılan su aynı yağın elde edilmesinde tekrar kullanılabilir.

Kaynatma sırasında oluşan yüksek sıcaklık sebebiyle istenmeyen kimyasal hidroliz, izomerizasyon ve degradasyon olayları meydana geldiğinden, bu tip damıtma buhar kullanıldığında birbirine yapışan ve buharın tüm bitkisel meteryale nüfuz etmesini engelleyen yaprak, bitki tozu gibi kaynaklardan yağ elde etmek için kullanılmaktadır [8].

III.1.2.2.2. Buhar Damıtma

Buhar damıtma yöntemi (Şekil 7), bitki meteryalinin üzerine buhar uygulanarak yağ damlacıklarının buharla birlikte ayrıldıktan sonra yoğunlaştırılması prensibine dayanmaktadır. Yağ ve su birbirine karışmadığından, sıvı-sıvı faz ayırma ile bitkisel yağlar bitki özleri içeren sudan ayrıştırılmaktadır. Buhar damıtma günümüzde en çok kullanılan endüstriyel damıtma metotlarından biridir [8][9].



Şekil 7. Buhar Damıtma [9]

III.1.2.2.2. Vakum Damıtma

Vakum damıtma buhar ya da su damıtma metoduyla elde edilemeyen bazı yağları damıtmak için kullanılmaktadır. Buharlaştırma sıcaklığı çok yüksek olan yağları buharlaştırmak için sıcaklığı arttırmak yerine vakum ile basınç düşürülerek kaynama sıcaklığı aşağı çekilmektedir [8].

III.1.2.3 Presleme

Bazı turunçgillerin kabuklarındaki uçucu yağlar damıtma ve ekstraksiyon uygulandığında bozunmaktadır. Bu tarz bitkilerden yağ elde edebilmek için soğuk pres uygulanmaktadır [8]. Mekanik preslerde kabuğun altındaki yağ keseleri parçalanarak yağ ve pigmentlerin açığa çıkması sağlanır. Sprey yıkama sonra santrifüj ile bitkinin katı ve sıvı fazı birbirinden ayrılır. Daha sonra yağ ve su birbirine karışmadığından sıvı kısımda sıvı-sıvı faz ayırma uygulanarak bitkisel yağlar elde edilir [9].

III.1.3. Kimyasal Sentez

Kimyasal sentez organik ve inorganik kimyasal reaksiyonları kullanarak aktif madde üretim sürecidir. Bugün ilaç sanayiinde ilaçların büyük bir kısmı kimyasal sentez ile üretilmektedir [10].

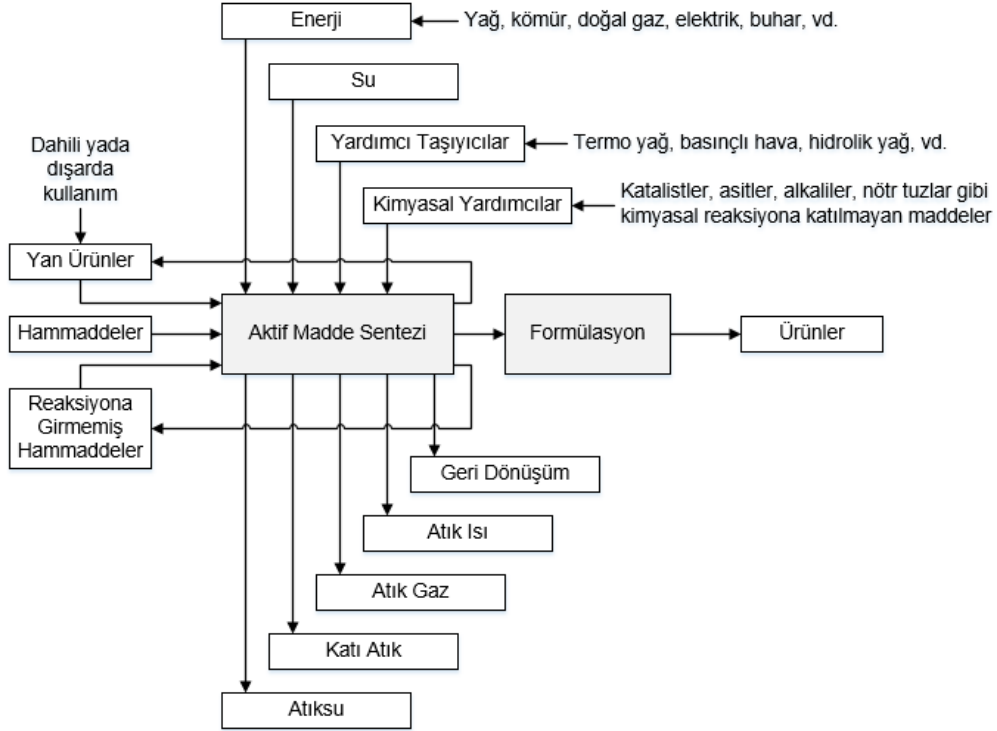
Kimyasal sentez yöntemi ile üretilen farmasötiklere antibiyotikler (Aztreonam, Clindamycin), antihistaminler (Mecfizone dihydrochloride), kardiyovasküler ajanlar (Methyldopa), merkezi uyarıcılar (Amitriptyline, Caffeine), merkezi yatıştırıcılar (Acetaminophen, Aspirin (acetyl salicylic acid)), hormonlar (Cortisone acetate, Dexamethasone acetate, Fluorometholone, Hydrocortisone, Testosterone) ve vitaminler (Niacinamide) örnek verilebilir [12].

Kimyasal sentez işlemlerinde (Şekil 8), genellikle bir ya da daha fazla aşamalı kesikli reaktörlerde (Şekil 9) çeşitli hammaddelerin kullanılmasıyla kimyasal reaksiyonlarla üretim gerçekleştirilmekte, ardından reaktör sıvısına çeşitli ayırma ve saflaştırma adımları uygulanmaktadır. Sentez aşamasında, reaktörlere ısıtma, soğutma, geri akışlı yoğunlaştırma, buharlaştırma, karıştırma gibi farklı cihazlar eklenerek, kullanım amacına göre reaktörler modifiye edilebilmektedir [12].

Tarım ilaçları ve farmasötik maddelerin sentezinin tipik birim işlemleri ve ilişkili emisyonları Şekil 8'de gösterilmiş ve aşağıdaki bölümlerde açıklanmıştır.

Verilen tarife göre, operatör (veya programlı bir bilgisayar) reaktifleri ekler; soğutma suyunu veya buharın hızını azaltıp artırır ve reaktör içeriğini başka bir reaktöre aktaran pompaları başlatır. İşlemdaki uygun basamaklarda, çözeltiler filtrelerden veya santrifüjlerden solvent geri kazanım basamağına veya atıksu hattına pompalanır [12]. Kimyasal sentez yöntemi ile aktif madde sentezi

sırasında uygulanan temel prosesler ve işlemler Tablo 2'de verilmiştir. Genellikle, temel organik hammaddenin hedef ürüne dönüşümü için izlenen yol, birkaç temel prosesin arka arkaya uygulanması ile gerçekleşir [1]. Tarım ilaçları ve farmasötik maddelerin üretiminde kullanılan bu temel işlemler ve prosesler aşağıdaki bölümlerde detaylı açıklanmıştır. Bir ürünün belirlenen üretim süresi sona erdiğinde ekipman temizlenerek başka bir ürün üretilmeye hazır hale getirilir.



Şekil 8. Tarım ilacı ve farmasötiklerin sentezinde kullanılan tipik temel işlemler [3]



Şekil 9. Kimyasal sentez reaktörleri [11]

Tablo 2. Tarım ilaçları ve farmasötiklerin sentezinde kullanılan temel işlem ve prosesler [3]

Temel Prosesler	Temel İşlemler
Açılma (Asilasyon)	İnertleştirme
Katılma, Düzenleme, Yer Değiştirme	Reaksiyon

Temel Prosesler	Temel İşlemler
Alkilasyon	Kristalleşme
Karboksilasyon	Filtreleme
Karboksimetilasyon	Ürün yıkama
Kondensasyon	Kurutma
Diazolama ve diazo gruplarının modifikasyonu	Ekstraksiyon
Esterleşme	Elektrodializ
Halojenleme	Absorpsiyon
Nitrasyon	Faz ayırma
Oksidasyon ve İndirgeme	Adzorsiyon
Sülfonlama	Damıtma
	Öğütme
	Soğutma
	Temizleme

Kimyasal sentez sırasında reaksiyon ve saflaştırma solventi olarak benzen, klorobenzen, kloroform, klorometan, o-diklorobenzen, 1,2-dikloroetan, metilen klorit, fenol , toluen ve siyanit gibi birçok öncelikli kirlenici kullanılmaktadır. Bazı solventler reaksiyon sıcaklığını kontrol etmek için kullanılır. Kimyasal sentez yöntemi ile farmasötiklerin hazırlanmasında kullanılan bazı solventler Tablo 1'de, tarım ilaçlarının hazırlanmasında kullanılan solventler ise Tablo 3'te verilmiştir [12].

Tablo 3. Tarım ilacı üretiminde kullanılan solventler [1][28]

Solventin Adı	Kullanıldığı Ürünlerin Listesi
Aseton	Kinalfos, Asetamiprid, Triazofos, Pendimetalin
Asetonitril	Divenil asit klorür, Asetamiprid, İmidaklorpid, Tetrakloro butironitril, Sipermetrin, Alfametrin, Permetrin
Asetik asit	Asefat, 2,4-D asit, Mankozeb
Asetik anhidrid	Asefat, 2,4-D asit
Benzen	Malation, Dietil Anilin, Dimdethoat, Lindan
Bütanol	Aureofungin
Karbon tetraklorid	Endosulfan, 2,6, Dikloro piridin, Divenil asit klorür, İzoproturan, Tetrakloro butironitril, Sipermetrin, Alfametrin, Permetrin
Dioksan	Metkonazol
Dietil Amin	Sipermetrin, Alfametrin, Permetrin, Devrinol
Di Methyl Formamid	Fenvalerat, Heksakonazol, Propikonazol, Heksakonazol
Etanol	Malation, Forat, Eton, Terbufos, Dietil Anilin, Etil klorür, Fentoat, Lindan
Etil asetat	Asefat
Etilen Diklorür	Captan, Dimethot, Monokrotofos, Meta Bromo Benzaldehit, Fenvalerat, Sipermetrin, Fosfamidon
Formaldehid	Forat, Tebufos
Hekzan	Sipermetrin, Alfametrin, Permetrin, Deltametrin, Fenvalerat, Sipermetrin, Divenil asit klorür, Iso proturon
İzopropil alkol	Delatametrin, Fosfamidon, İmidaklorpid
Metanol	Dimeto, Malation, Metil Bromür, Heksakonazol, Kuinalfos, Metamitron, Fentoat, Metil Parathion, Temefos
Metilen Klorür	Asefat, Diklorvos, Mepikuar klorür, Hekzakonazol
Metilen Diklorür	Asefat, Deltametrin, Propikonazol
Piperidin	Mepikat klorür
Fenol	2,4-D asit, Meta Fenoksi Denzaldehit
Piridin	D-Alletrin, Carbendazin
Renin	Formülasyonlar için
Toluene	Captafol, Captan, Sipermetrin, Etiyon, Malaton, Dimetot, Fenvalerat, 5-Amino Salisilik asit, Andpa, Meta Fenoksi Denzaldehid, Permetrin, Benfuresat, d-Alletrin, Penpropatrin, Tenefos, Metkonazol
Trietil amin	Sipermetrin, Divenil asit klorür, Benfuresat, Permetrin, Deltametrin

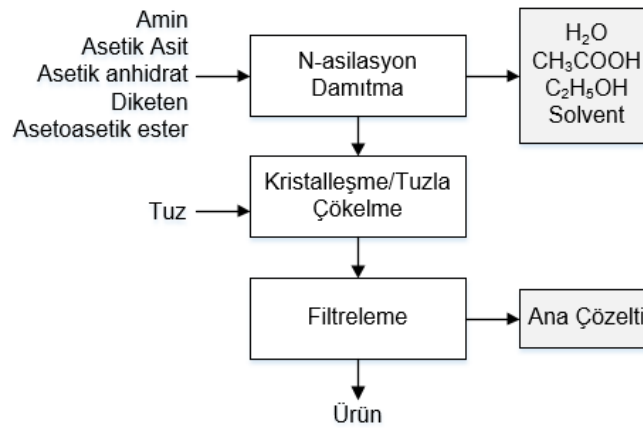
Solventin Adı	Kullanıldığı Ürünlerin Listesi
Ksilen	Kuinalfos, Triazofos, Simoksanil, Melalksil, Markozeb, Anilofos, DMTA, Oksadiargil, Benfuresat, Fosfamidon, Pendimetalin

Aşağıdaki bölümlerde kimyasal sentez yöntemi ile aktif madde üretimi sırasında uygulanan temel prosesler ve işlemler anlatılmaktadır.

III.1.3.1. Açılme

Açılme, bir moleküle asil grubun (RCO) eklenmesi işlemidir. Asetik anhidrat ve klorobütiril klorid ve tetraklorometan gibi açılme ajanları farmasötik üretiminde, dikloroasetil klorid ve tetraklorometan ise pestisit üretiminde kullanılan başlıca aromatik bileşik açılme ajanlarıdır. Bu ajanların aromatik bileşiklerle girdiği reaksiyonlar sonucu ilaç ve pestisit üretiminde kullanılan çeşitli hammaddeler elde edilmektedir. Benzer şekilde parafin ve olefin gibi alifatik hidrokarbonlar da açılme işlemine tabi tutulabilir [13].

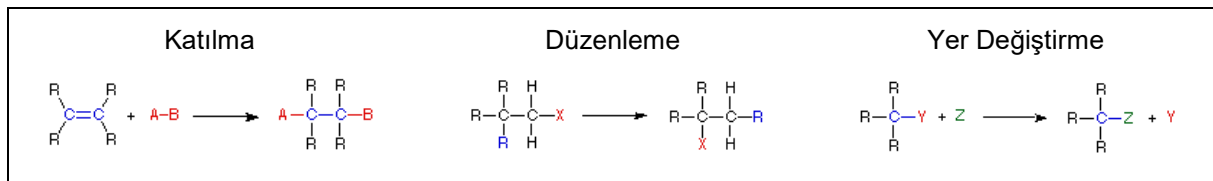
Klorlama, nitratlama ya da sülfonlama işlemlerinden önce anilink amino gruplarını korumak amacıyla yaygın olarak uygulanmakta olan yöntem N-açılme'dir. Bu işlemdeki en önemli açılme ajanları asetik asit, asetik anhidrat, diketen, asetoasetik ester, asetik klorid ve N-karboksi anhidratlardır [1]. Şekil 10'da N-açılme işleminin akım şeması ve temel atık oluşum noktaları verilmiştir.



Şekil 10. N-açılme akım şeması ve atık oluşum noktaları [1]

III.1.3.2. Katılma, Düzenleme, Yer Değiştirme

Katılma, düzenleme ve yer değiştirme reaksiyonları moleküllerde gerçekleşen yapısal değişikliklerdir. Katılma tepkimeleri iki molekülün birbirine katılarak yeni ve tek bir molekül oluşturmasıdır. Düzenleme tepkimeleri kararsız olan bir maddenin kararlı yapısına geçişinde izomerini oluşturmasıdır. Yer değiştirme reaksiyonları ise molekül üzerindeki bir atom ya da grubun, bir başka atom ya da grup ile değiştirilmesi reaksiyonudur. Şekil 11'de katılma, düzenleme ve yer değiştirme tepkimeleri birer örnek ile gösterilmiştir [14].



Şekil 11. Katılma, düzenleme ve yer değiştirme reaksiyonları

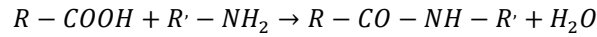
III.1.3.3. Alkilasyon

Alkilasyon, bir moleküle alkil grubun (R) eklenmesi işlemidir. Asilasyon işleminde olduğu gibi aromatik bileşiklerin ve alifatik hidrokarbonların alkilasyonu sonucu farmasötik ve pestisit üretiminde kullanılan ara ürünler elde edilir. Etilbenzen, alkilbenzen, o-kresol, bisfenol(a) ve metil ter-bütül eter gibi aromatiklerin üretimi çeşitli ajanların eklenmesiyle elde edilir [13].

Alkil halojenürler ile alkilasyon işlemi endüstriyel düzeydeki kimyasal üretiminde önemli bir reaksiyon basamağıdır. Başlıca farmasötik ve pestisit sentezinde kullanılırlar. Başlıca kullanılan alkil halojenler metil klorit, metil iodit, etil klorit, izopropil klorit, ter-bütül klorit ve benzil klorittir [1]. Alkilasyon reaksiyonları doğada çok farklı şekillerde gerçekleşebildiğinden, belirli bir ürünü üretmek için kullanılan metotlar birbirinden oldukça farklıdır.

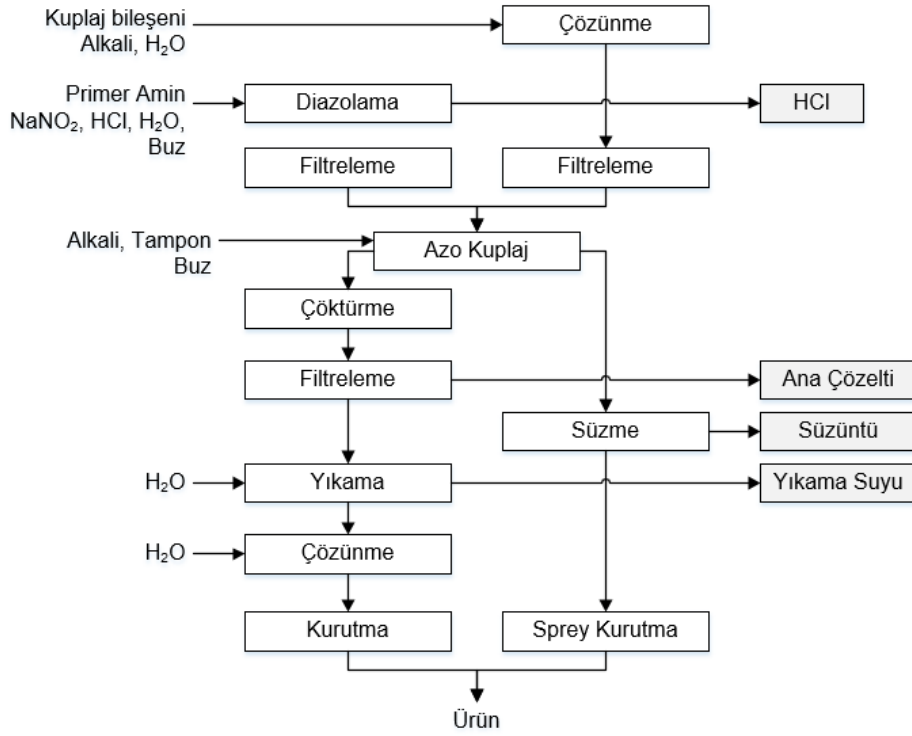
III.1.3.4. Kondensasyon (Yoğunlaşma)

Endüstriyel organik kimyada kullanılan en yaygın metotlardan biri kondensasyondur. Boya ve pigmentlerin ara ürünü olan aromatik azo ve poli azo bileşiklerin üretimi ya da triazol, pirimidin, tiazol gibi heterosiklik bileşiklerin üretiminde kullanılan üretim yöntemidir. Kondensasyon reaksiyonlarının ortak özelliği su ya da amonyak gibi bir molekülün ayrılmasıyla yeni ürün elde edilmesidir [1]. Farmasötik ve pestisit üretiminde de kullanılan bu yöntemin uygulamaları arasında fudostein, d-penisilinamin ve valinamid fungusitler gibi amino asitlerin sentezi örnek verilebilir [15]. Temel üretim yöntemi aşağıda verilen kondensasyon reaksiyonları doğada çok farklı şekillerde gerçekleşebildiğinden, belirli bir ürünü üretmek için kullanılan metotlar birbirinden oldukça farklıdır [1].



III.1.3.5. Diazolama ve diazo gruplarının modifikasyonu

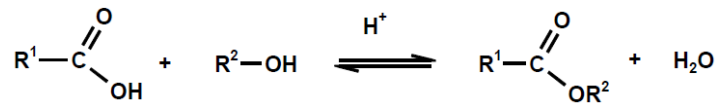
Nitrasyon kimyası, özellikle kompleks farmasötiklerin üretiminde üstün bir araç sağlamaktadır. Diazolama ve diazo grupların modifikasyonu nitrasyon kimyası kullanılarak yeni bileşiklerin üretiminde kullanılan yöntemlerden biridir [16]. Diazolama, birincil arilaminlerin tercihen sodyum nitrit gibi nitritler ile mineral asit solüsyonunda reaksiyona girerek diazonyum bileşiklerine dönüşmesidir. Diazonyum bileşiklerinin seyreltik asit çözeltileri ile hazırlanması, zayıf asit ortamında kolayca hidroliz olmalarına ve diazoamino bileşikleri oluşturmalarına sebep olduğundan, genellikle derişik asidik çözeltiler kullanılarak sentezlenmektedir. Elde edilen diazonyum bileşiklerinin R'H kuplaj bileşeni kullanılarak elektrofilik yer değiştirme reaksiyonuna girmesi işlemine ise azo kuplaj denilmektedir. Kuplaj bileşenleri genellikle fenoller, naftoller ve aminlerden oluşmaktadır. Şekil 12'de diazolama ve azo kuplaj işlemlerinin tipik uygulaması ve temel girdiler ve atıklar verilmiştir [1].

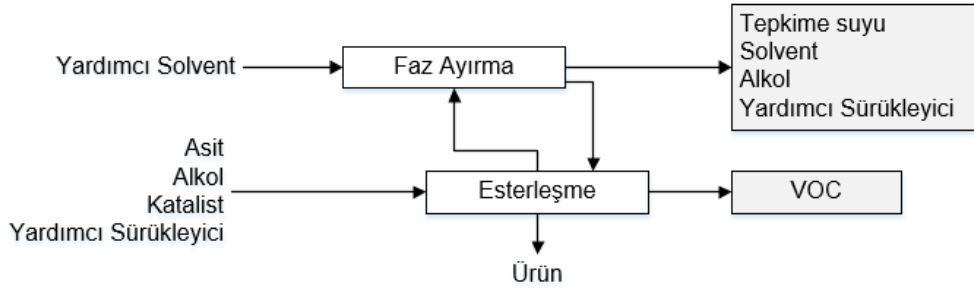


Şekil 12. Tipik diazolama ve azo kuplaj işlemleri dizisi ve atık oluşum noktaları [1]

III.1.3.6. Esterleşme

Organik esterlerin lipofilik ve hidrofilik yapıda olmaları sebebiyle solvent, özütleyici ve seyreltici olarak kullanımları yaygındır. Esterler birçok türeve dönüştürülebileceği gibi sentezlerde ara hammadde olarak da kullanımları yaygındır. Bu sebeple esterler, farmasötik ve vitaminlerin sentezinde kullanılmaktadır. Karboksilik asit esterleri oluşturmanın birçok yolu olmakla birlikte, en basit ve en yaygın esterleştirme metodu aşağıdaki esterleşme reaksiyonunda da gösterildiği gibi bir alkolün karboksilik asitle reaksiyona girmesi sonucu su kaybetmesidir. Suyun ortamdaki uzaklaştırılabilmesi için, genellikle düşük kaynama sıcaklığına ve yüksek su içeriğine sahip toluen, ksilen, sikloheksan, benzen ve CCl₄ gibi uzaklaştırıcı kimyasalların eklenmesi gerekmektedir [1]. Esterleşmenin farmasötik alanında kullanımlarına örnek olarak analjezik aspirin, lokal anestetik benzokain ve antiparazitik fenil salisilat verilebilir [17]. Tipik bir esterleşme reaksiyonu sonucunda açığa çıkan atıklar başlıca uçucu organik karbonlar ve ana çözelti ile birlikte atılan alkol ve uzaklaştırıcılarıdır (Şekil 13).





Şekil 13. Tipik esterleşme dizisi ve atık oluşum noktaları [1]

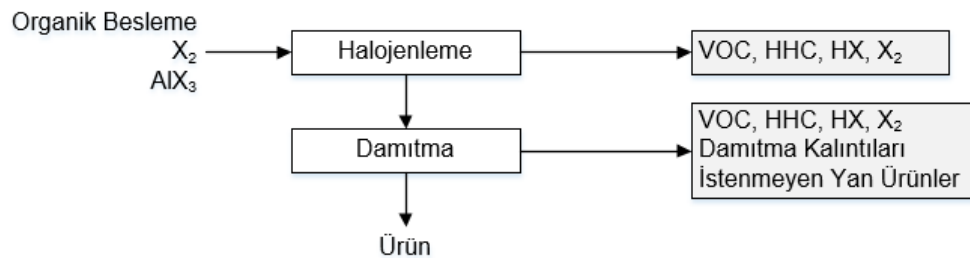
III.1.3.7. Halojenleme

Halojenlemenin endüstriyel kullanımında, bromin, iodin ve florinin maliyetinin yüksek olması sebebiyle klorlama yaygın olarak kullanılan metottur. Farmasötik ve pestisit üretiminde kullanılan yan halka klorlu alkil aromatiklerden özellikle toluen ve ksilen bazlı olanlar önemli bir yere sahiptir. Bromlama, organik alev geciktiricilerin üretimindeki kilit prosestir [1].

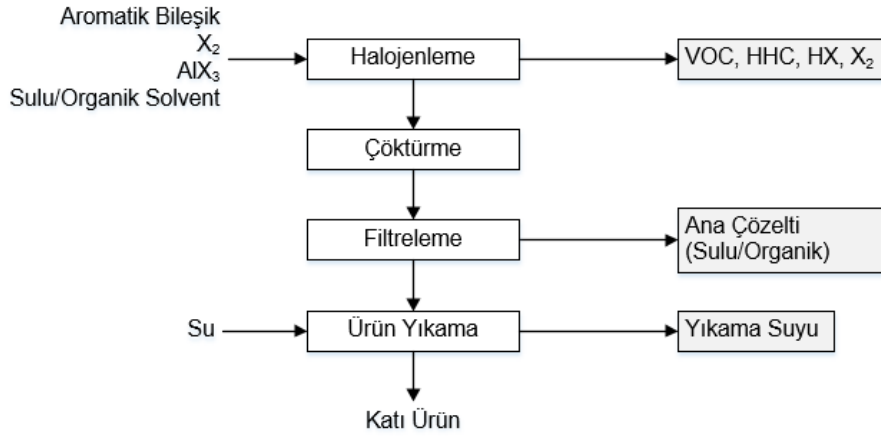
Ağır halojenli aromatik hidrokarbonların (ağır klorlu benzen, toluen ve bifenil) çevresel kalıcılığının bir sonucu olarak son yıllarda bu kimyasalların üretimi, kullanımı ve bertarafına yönelik sıkı önlemler alınmıştır. Klorlama prosesinin muhtemel yan ürünleri arasında poliklorlu bifeniller ya da hazzaklorobenzenler yer almaktadır. Aromatik bileşiklerin yakılması sonucunda ise poliklorodibenzo dioksin/furan (PCDD/PCDF) açığa çıkmaktadır [1].

Halojenli bileşiklerin sentezlenme şekli moleküldeki mevcut hidrojenin bir halojen ile değiştirilerek, hidrojen halojenür açığa çıkmasıdır. Çeşitli organik ve sıvı çözeltiler kullanılabilmeyle birlikte, yaygın olarak kullanılan ve tavsiye edilenler tetraklorometan, tetrakloroetan, diklorobenzen ve triklorobenzen'dir [1]. Temel halojenleme dizileri ve muhtemel atık üretim noktaları Şekil 14 ve Şekil 15'te verilmiştir.

Dezenfektanların üretiminde kullanılan 4-Benzil-2-kloro-6-metilfenol, 4-Bromo-2,6-dimetilfenol, kozmetik ve sabun üretiminde kullanılan Hekzaklorofen ve biosit üretiminde kullanılan kloroksilenol, klorokresol ve klorofen, farmasötik ve pestisit üretiminde kullanılan halojenli ara ürünlere örnek olarak verilebilir [18][19].



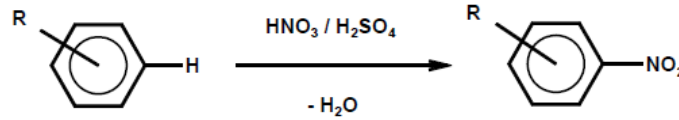
Şekil 14. Damıtma yapılabilen ürünler için tipik halojenleme dizisi ve atık oluşum noktaları [1]



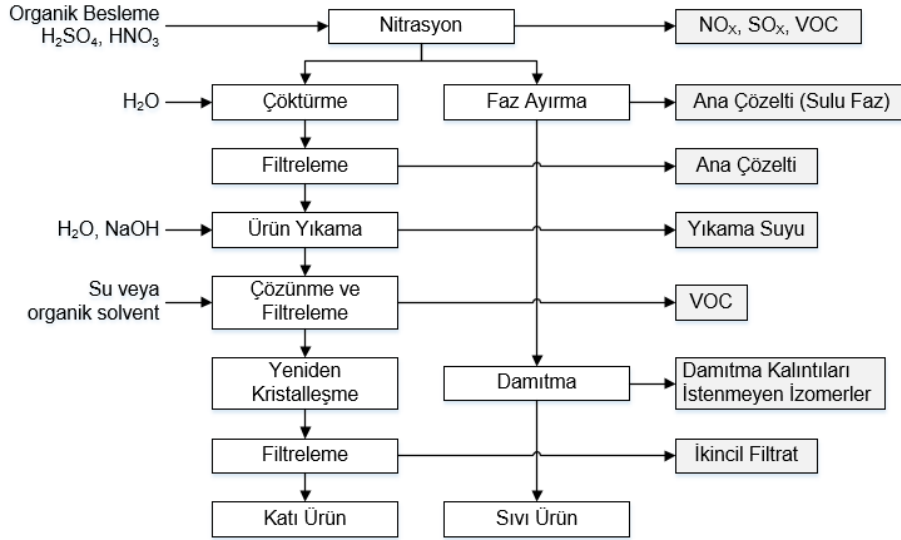
Şekil 15. Çökeltiyle oluşturulan ürünler için tipik halojenleme dizisi ve atık oluşum noktaları [1]

III.1.3.8. Nitrolama

Nitrolama, aşağıdaki reaksiyonda da gösterildiği gibi bir moleküle nitro grubunun (-NO₂) eklenmesi işlemidir. En yaygın proses ise nitrit iyonunun (NO₂⁺) elektrofilik reaksiyonudur. Patlayıcılardan boya hammaddelerine, aktif farmasötik ürünlerden biosit hammaddelerine kadar geniş bir yelpazede hammadde üretimi için 100 yılı aşkın bir süredir kullanılmaktadır. Nitrit iyonu kaynağı; nitrik asit, metal nitratlar, alkil nitratlar, asil nitratlar, nitrojen oksitler ve nitrosil halojenler olabilir. Reaksiyonların gerçekleşmesi için kullanılan asit katalistler ise kullanılan nitrit iyonunun çeşidine bağlı olarak sülfirik asit, (poli)fosforik asit, perklorik asit, asetik asit, hidrojen halojenürler, sülfonik asit ya da Lewis asidi gibi çeşitli asit çözeltileridir [16].



Tek bir nitrit grubun eklendiği büyük ölçekli tipik bir nitrasyon ajanı %20 nitrik asit, %60 sülfirik asit ve %20 su içermektedir. Genellikle, aromatik substrat ve nitratlanmış ürün asit çözeltisi içerisinde ayrı bir katman oluşturur. Katı substratlar en iyi sülfirik asit fazında çözüldükleri için etkili bir karıştırma mekanizması ile kontak süresinin artırılması gerekmektedir. Kuvvetli nitrik asit oksidatif yan ürünlere, yüksek sıcaklık ise düşük nitronyum iyonu konsantrasyonuna sebep olmaktadır. Elde edilmek istenen ürüne göre sistem parametreleri ve yan ürün miktarı optimize edilmelidir [20]. Tipik nitrolama dizisi ve muhtemel atık üretim noktaları Şekil 16'da verilmiştir.



Şekil 16. Tipik nitrasyon dizisi ve atık oluşum noktaları [1]

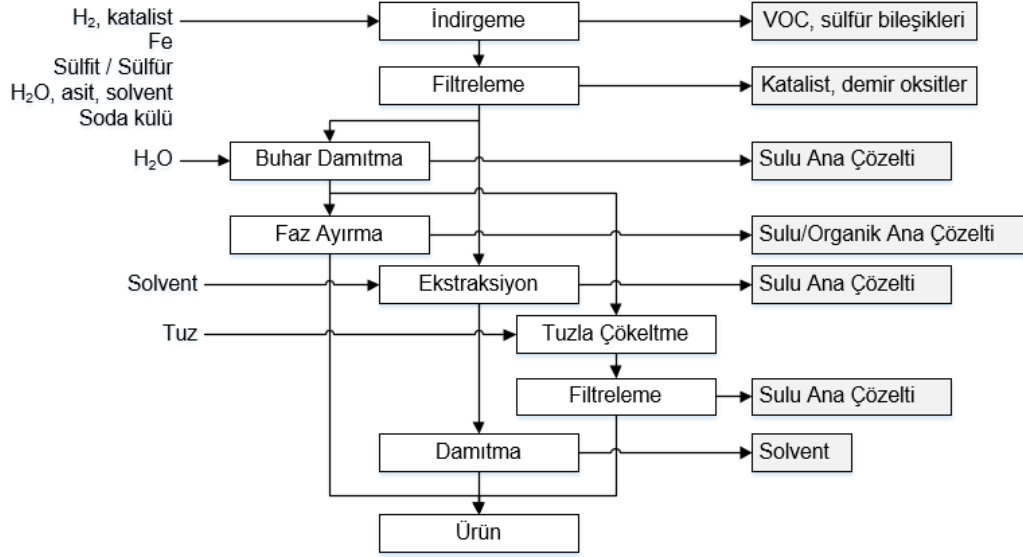
III.1.3.9. Oksidasyon ve İndirgeme

Oksidasyon, düşük oksidasyon halinde bulunan ve aksi halde kullanılması mümkün olmayan bir pozisyonu istenen fonksiyonelliğe dönüştürmek için kullanılan reaksiyon çeşididir. Farmasötik endüstrisinde kullanılan tepkimeler arasında %3'lük bir paya sahiptir. Bu kadar az rastlanır olmasının sebepleri arasında güvenlik ve sağlık etmenleri vardır. Oksidanların yan ürünleri çoğunlukla çevresel açıdan zararsızken, oluşan ürünlerin çoğu istenmeyen atıklardır. Yanıcı organik çözeltilerin bulunduğu tesislerde yangın ve patlamalara sebep olabileceğinden güvenlik sebebiyle de tercih edilmemektedir [21].

Genellikle en çok tercih edilen oksidan hava ya da saf halde O_2 olduğu gibi, genellikle O_3 , H_2O_2 , NO_2 , HNO_3 , MnO_2 , Cl_2 , N_2O , $ROOH$, Cr^{+6} ya da bunların karışımı kullanılmaktadır [22]. Karbon-karbon, karbon-hidrojen, azot, karbon-azot, karbon-oksijen ya da sülfür bağlarının oksidasyonu sonucunda farmasötik endüstrisinde kullanılan yüzlerce ara üründen birini elde etmek mümkündür. Her tepkime kullanılan hammadde ve yöntemine göre değiştiğinden, belirli bir ürünü üretmek için kullanılan metotlar birbirinden oldukça farklıdır [21].

Oksidasyon reaksiyonlarındaki güvenlik ve sağlık etmenleri dolayısıyla, büyük ölçekli tesislerde daha güvenli ve verimli bir yol olan indirgeme reaksiyonları tercih edilmektedir. $LiAlH_4$, $NaBH_4$ gibi kimyasal seçici indirgeyicilerin sentezinden sonra indirgeme tepkimelerinin kullanım alanı genişlemiştir. Farmasötik üretiminde kullanılan karbonil indirgeme tepkimeleri genel olarak aldehit, keton, karboksilik asit, ester, amid, imid ve asit kloritlerin, alkol, alkan, laktol, diol ve aminlere indirgenmesini içermektedir [23]. İndirgeyicilerin ve indirgeme tepkimelerinin tamamını yazmak mümkün olmamakla birlikte en çok kullanılan indirgeyiciler H_2 , $LiAlH_4$, $NaBH_4$, N_2H_2 , Li/NH_3 , Na_2S_2 , $NaSH$, $Na_2S_2O_3$, $TiCl_3$, Li , Na , Fe , K , Cs , Zn ve elektroliz olarak tanımlanabilir [24].

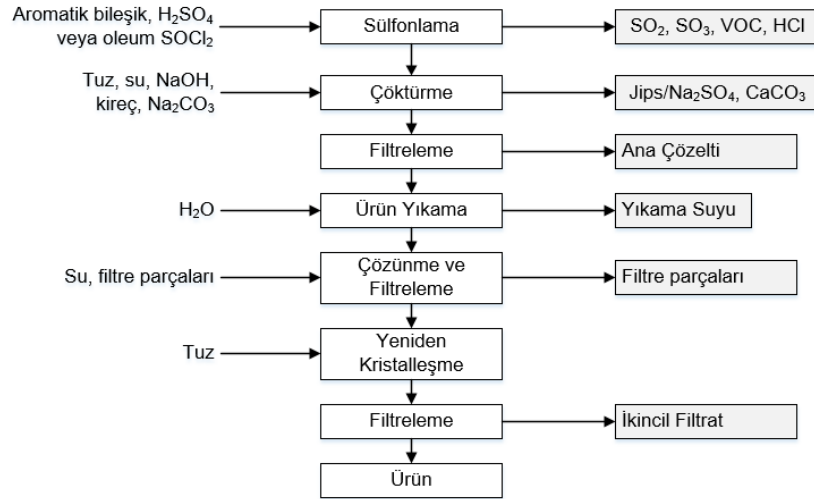
Farmasötik ve pestisit üretiminde en çok kullanılan indirgeme tepkimeleri arasında aromatik nitro bileşiklerin hidrojen, demir ya da alkali sülfür indirgenleri aracılığıyla arilamin ve arilen diamin bileşiklerine indirgeme tepkimeleri yer almaktadır. Her üç metot da halojenli nitro bileşiklere uygulandığından atıksu sistemlerinde adsorblanabilir organik halojenür (AOX) kirliliğine yol açmaktadır [1]. Şekil 17'de aromatik nitro bileşiklerin tipik indirgenme dizisi ve muhtemel atık oluşum noktaları verilmiştir.



Şekil 17. Aromatik nitro bileşiklerin tipik indirgenme dizisi ve atık oluşum noktaları [1]

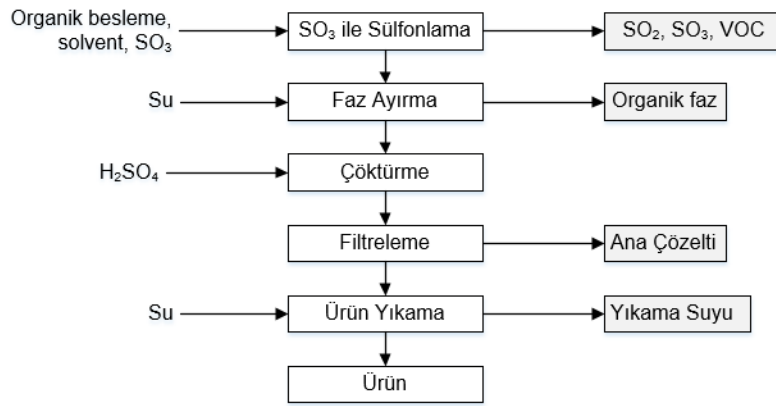
III.1.3.10. Sülfonlama

Farmasötik ve pestisitlerin hammaddelerinin üretiminde tercih edilen bir diğer tepkime çeşidi sülfonlama reaksiyonlarıdır. Asidik ortamda (sülfirik asit) ve oleum eklenerek aromatik bileşiklerin tepkimeye girmesi sonucu sülfonların oluşması sağlanır. Bu nedenle atıksu sistemlerinde AOX kirliliğine yol açmaktadır. Tepkime çift yönlü olduğundan elde edilen izomer ve ürünlerin miktarı tepkimenin koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Kullanılan sülfirik asit ya da sülfür trioksitin oksidatif etkileri sebebiyle istenmeyen oksidasyon ürünleri elde edilmesi de muhtemeldir. Şekil 18'de tipik sülfonlama tepkimesi dizisi ve muhtemel atık üretim noktaları verilmiştir [1].

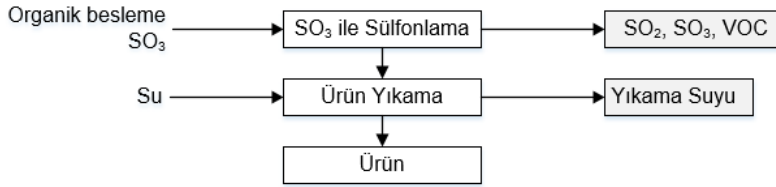


Şekil 18. Tipik sülfonlama dizisi ve atık oluşum noktaları [1]

Daha düşük miktarlardaki üretimler için tercih edilen yöntem ise SO₃ kullanarak sülfonlama tepkimesinin gerçekleşmesidir. Bu tepkime sıvı ortamın yanı sıra gaz-sıvı karışımı ortamlarda da gerçekleştirilebilir. Yalnızca sıvı fazda gerçekleştirildiğinde halojenli bileşikler kullanıldığından atıksuya metilen klorit ve dikloroetan gibi AOX bileşiklerinin geçmesine sebep olmaktadır. Her iki tepkimenin gerçekleşme dizisi ve muhtemel atık oluşum noktaları Şekil 19 ve Şekil 20'de verilmiştir.

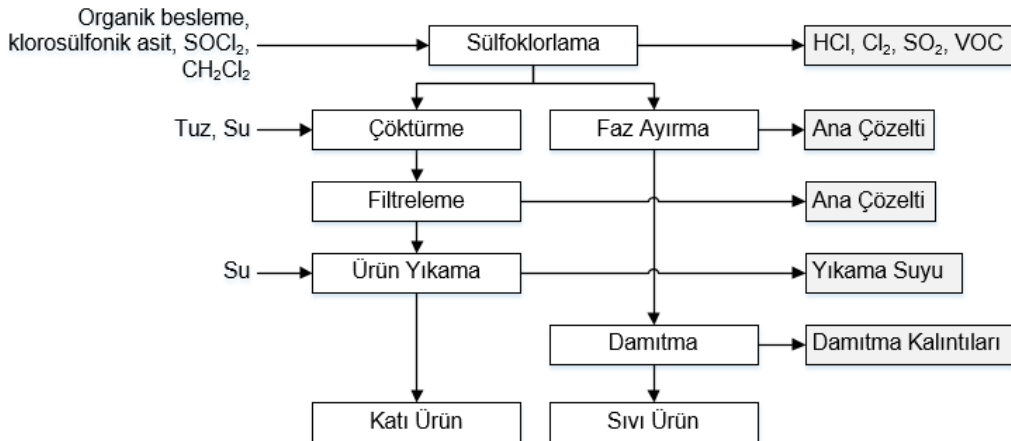


Şekil 19. Sıvı fazda SO₃ ile sülfonlama dizisi ve atık oluşum noktaları [1]



Şekil 20. Sıvı-Gaz fazda SO₃ ile sülfonlama dizisi ve atık oluşum noktaları [1]

Sülfonamid, sülfonik ester, sülfonik asit, sülfonlar ve tiofenoller gibi sülfokloritlerin sentezinde kullanılan metot ise klorosülfonik asit ile sülfoklorlama işlemidir. Önceden sülfonlanmış bir bileşiğe uygulanan geri döndürülebilir bir tepkimedir. Yan ürün olarak elde edilmek istenen ürünün izomerleri ve halojenli bileşikler açığa çıkmaktadır. Tipik sülfoklorlama dizisi ve muhtemel atık üretim noktaları Şekil 21'de verilmiştir.



Şekil 21. Tipik sülfoklorlama dizisi ve atık oluşum noktaları [1]

III.1.3.11. İnertleştirme

Patlama ve yangından korunmak için ortam havasının kimyasal olarak tepkimesiz olan azot gibi inert gazlarla doldurulması/değiştirilmesi işlemidir.

III.1.3.12. Kristalizasyon

Solüsyonlarda yer alan maddelerin farklı sıcaklık, basınç vb. Fiziksel koşullarda sahip oldukları çözünürlük farklarından yararlanılarak maddenin kristal katı hale geçişini sağlayan ayırma yöntemidir [25].

III.1.3.13. Soğutma

Soğutma işlemi doğrudan ya da dolaylı olarak uygulanabilmektedir. Soğutma sistemleri tepkime sıcaklıklarını sağlamak, korumak ya da azaltmakta kullanıldığı gibi, acil durumlarda tepkimeleri sonlandırmak için de kullanılmaktadır. Doğrudan ya da dolaylı soğutma sistemlerinin atıkları farklılık göstermektedir (Tablo 4). Dolaylı sistemlerde atıksu miktarı önemli ölçüde azaltılabildiğinden çevresel açıdan daha avantajlı olmakla birlikte ekonomik koşullar ve işletme yöntemine de bağlıdır. Ani sıcaklık düşüşlerinin kullanıldığı tepkimelerde dolaylı sistemlerin kullanılması mümkün değildir. Ayrıca kazaları engellemek ve kontrol altına alabilmek için doğrudan soğutma uygulamalarına ihtiyaç vardır [1].

Tablo 4. Tepkime hızlarını kontrol etmek için uygulanan soğutma türleri ve çevresel etkileri [1]

Türü	İşlem	Uygulama	Çevresel Etkiler
Doğrudan	Su Püskürtme	Genellikle buhar fazlarını soğutmak için doğrudan su püskürtülmesi	Buhardaki kirleticileri içeren atıksu
	Buz ya da Su Ekleme	Proseslerin sıcaklığını kontrol etmek amacıyla doğrudan buz ya da su eklenmesi	Atıksu miktarında artış
Dolaylı	Yüzey Isı Alışverişi	Su, tuzlu su yada yağ içeren kapalı devre soğutucular aracılığıyla yüzey soğutma uygulanması	Atık blöf, atık yağlar ve atık tuzlu su

III.1.3.14. Temizleme

Reaktörlerin, santrifüj ve elekler gibi ekipmanların belirli aralıklarla temizlenmesi gerekmektedir. Temizlik için genellikle suyla birlikte bazik ya da asidik çözeltiler kullanılmaktadır. Temizlikten sonra su ile durulama yapılmakta, ortamda su kalması istenmiyorsa da genellikle uçucu organik maddeler kullanılarak durulama yapılmaktadır. Temizlik sonrası proses kalıntılarını ve temizlik maddelerini içeren atıksu ya da solvent oluşmaktadır. Uçucu organik maddeler ile temizlik yapıldığı durumlarda ise havaya VOC geçişi olmaktadır [1].

III.1.3.15. Vakum

Kimyasal tepkimelerin birçoğu vakum altında gerçekleştirilmektedir. Tepkime sıcaklığı, tepkimeye giren maddelerin hacmi ve vakumla elde edilmesi gereken basınç farkı gibi faktörler de göz önünde bulundurularak vakum pompasının türü ve çeşidine karar verilmektedir. Vakum pompaları, vakum sisteminin bir sıvının akışıyla sağlandığı sıvı halkalı vakum pompaları ve vakumun hava ile sağlandığı kuru vakum pompaları olmak üzere iki kategoride değerlendirilirler. Tablo 5'te gösterildiği gibi kullanılan vakum pompasının çeşidine göre çevresel etkileri ve düzeyleri değişmektedir [1].

Tablo 5. Vakum sistemleri ve çevresel etkileri [1]

Pompa Çeşidi	Vakum Ortamı	Çevresel Etki
Sıvı Halkalı Vakum Pompası	Su	Ortam sıvısı olarak su kullanan sistemlerde vakum sağlanan ortamdaki gazlardan suya kirletici madde geçişi
	Solvent	Solvente kirletici madde geçişi, solvent geri kazanma atıkları
Kuru Vakum Pompası	Ortam sıvısı yok, yağsız tip	-
	Ortam sıvısı yok, yağlı tip	Yağlama yağı atıkları

III.1.3.13. Diğer İşlemler

Aktif madde üretiminde yukarıda verilenlere ek olarak aşağıda kısaca tanımlanan işlemler uygulanabilmektedir.

- **Filtrasyon** (Sıvı ve gazlardan partikül maddeleri ayırmak için kullanılan teknikler)
- **Ürün yıkama** (Ürünlerdeki safsızlıkları azaltmak amacıyla ürünün su ya da solüsyonlar ile yıkanması)
- **Kurutma** (Üründeki su miktarının buharlaştırma ile uzaklaştırılması)
- **Ekstraksiyon** (Bkz. Bölüm 3.1.2)
- **Elektrodiyaliz** (Elektrik potansiyel farkı kullanılarak bir membran ile ayrılmış çözeltilerdeki iyonların bir çözeltiden diğerine geçirilmesi)
- **Abzorpsiyon** (Bir akışkanın başka bir sıvı veya katı madde ile çözülmesi)
- **Adzorpsiyon** (Bir maddedeki atom, iyon veya moleküllerin emici maddenin yüzeyine yapışması, tutunması)
- **Damıtma** (Bir çözeltideki maddeleri buharlaşma sıcaklıklarındaki farktan yararlanarak ayırma/saflaştırma yöntemi)
- **Öğütme** (Katı fazdaki maddelerin fiziksel işlemlerde öğütülmesi ve toz hale getirilmesi).

III.2. Formülasyon

Formülasyon işlemleri aktif maddenin diğer maddelerle karıştırılarak tüketici kullanımı için uygun forma dönüştürülmesi işlemlerinden oluşur. Genellikle formülasyon işlemleri arasında kimyasal reaksiyonlar bulunmaz. Tüketici için yaygın dozaj biçimleri katı formlar (toz, granül, pastil, tablet, draje ve kapsüller), yarı katı formlar (pomad, merhem, suppozituar, krem, ovul ve jel) ve likit formlardır (steril (ampul, damla ve serumlar) ve nonsteril (şurup veya diğer solusyonlar)). Bunlara etken maddeler, yamalar ve zaman salınımlı kapsüller de eklenebilir [12][30][31][32].

Tabletler, aktif madde, dolgu maddesi ve bağlayıcının harmanlanmasıyla tablet pres makinesinde oluşturulur. Aktif maddenin uygun konsantrasyonda dolgu maddesiyle (örn., nişasta, şeker), seyreltilmesi gerekmekte ve tablet parçacıklarını birbirine bağlamak için bir bağlayıcı (örneğin, mısır şurubu veya nişasta) kullanılmaktadır. Uygun bir tablet makinesi çalışması için kayganlaştırıcılar (örneğin, magnezyum stearat) eklenebilir. Tablet üretimi sırasında oluşan toz genellikle üretim hattına geri döndürülür. Tablet kaplama işlemleri sırasında solvent bazlı kaplamalar kullanılıyorsa solventler hava emisyonlarının önemli bir kaynağı olabilir. Islak sıyırıcı, aktif karbon gibi hava kirliliği kontrol ekipmanı kullanılıyorsa solventler atıksuya dahil olabilir [12].

Kapsül üretimindeki ilk adım sert jelatin kabuğu oluşturmaktır. Kabuklar kapsül üretim cihazlarında üretilir. Kusurlu kapsüller yeniden eritilir ve mümkünse tekrar kullanılır veya tutkal üretimi için satılır. Çoğu üretici, boş kapsülleri dışarıdan atın almaktadır. Aktif bileşen ve dolgu maddesi, boş jelatin kapsüllere dökülmeden önce karıştırılır. Doldurulan kapsüller şişelenir ve ambalajlanır. Tablet üretiminde olduğu gibi, kapsül üretiminde de üretim hattına geri dönüştürülen bir miktar toz oluşur. Sıvı hazırlanan ilaçlar enjeksiyon veya oral kullanım için formüle edilmiştir. Her iki durumda da, sıvı aktif bileşen önce tartılır ve daha sonra su içerisinde çözülür. Enjeksiyon solüsyonları ısı veya filtrasyon yoluyla toplu olarak sterilize edildikten sonra sterilize edilmiş şişelere koyulur. Oral sıvı ilaçlar doğrudan sterilize edilmeden şişelenebilir. Atıksu, genel temizleme işlemleri, dökülmeler ve kırılmalar sonucu oluşur [12].

Merhemler, aktif maddenin polietilen glikol gibi bir merhem bazıyla harmanlanmasıyla üretilir. Harmanlanmış ürün daha sonra tüplere dökülüp paketlenir. Bu işlemler sonucunda ortaya çıkan atıksuların hepsi ekipman temizleme işlemlerinden kaynaklanmaktadır [12].

III.3. Yardımcı İşletmeler

III.3.1. Enerji ve Buhar

Kimyasal tepkimelerin gerçekleşmesi için belirli sıcaklıklar gerektiğinden, farmasötik ve pestisit üretim tesislerinde ihtiyaca göre buhar üretimi yapılması gerekmektedir. Gereken buhar, fosil yakıt ya da doğal gaz kullanan buhar kazanları ile üretilmektedir. Kazan sistemleri, temel olarak yakma sistemi ve buhar kazanı bileşenlerini içermektedir. Başlıca çevresel etkileri, baca gazı emisyonları ve cüruf ile ilişkili olan buhar kazanlarının çevresel etkilerinin detaylı değerlendirilebilmesi için ilişkin sektörel kılavuzdan yararlanılması gerekmektedir.

Kazan ve eşanjörlerde kullanılan suların belli bir pH, iletkenlik, sertlik ve tuzluluk değeri olması gerektiğinden, buhar üretimi yapan tesislerde kazan suyu hazırlamak için ön arıtma tesisi yer almaktadır.

III.3.2. Su Yumuşatma Tesisleri

Proseste, temizlikte ve kazanlarda kullanılması gereken yumuşak su ihtiyacının karşılanması amacıyla su arıtma tesisleri işletilmektedir. Bu tesislerde farklı prosesler uygulanması ihtimali söz konusu olmakla birlikte, genellikle iyon değiştirme ve ters ozmoz proseslerinden ibaret arıtma uygulanmaktadır.

III.3.2.1. İyon Değiştirme

İyon değiştirme prosesinde, suda bulunan sertlik yapıcı Ca ve Mg iyonları, suyun reçine dolu kolonlardan geçirilmesi ile reçine üzerinde tutulur. Reçinenin iyon değiştirme kapasitesi tükendiğinde, rejenere edilmesi gerekir. Rejenerasyon amacıyla, kolonlardan gerektiği kadar tuz çözeltisi geçirilir ve ardından kolonlar yumuşak su ile yıkanır. Dolayısıyla, iyon değiştiriciler; atık tuz çözeltisi ve atık yıkama suları olmak üzere iki tip atıksu üretir. Ayrıca, kullanım ömrü dolduğunda atık reçine şeklinde katı atık da üretilir.

III.3.2.2. Ters Ozmoz Tesisleri

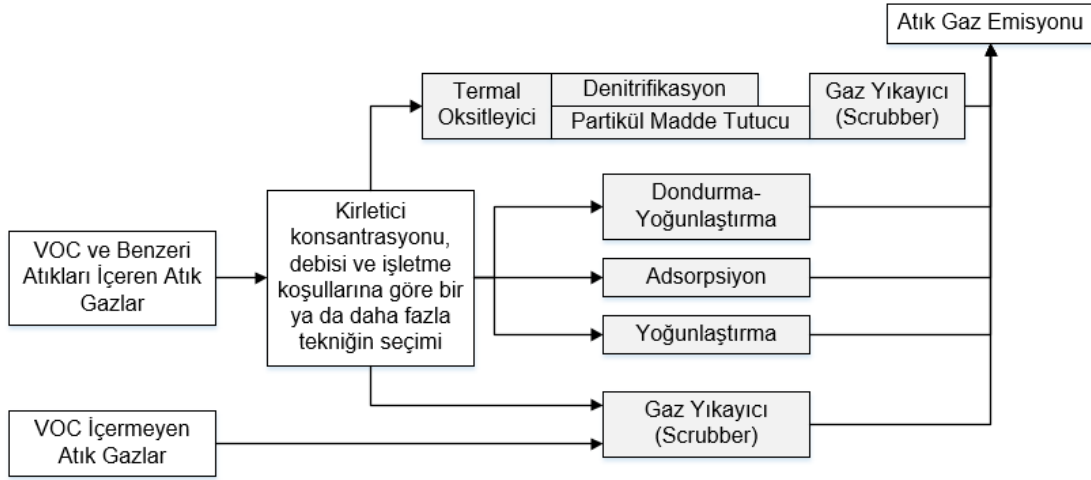
Ters ozmozda, yoğunluğu fazla olan sert su içerisinde bulunan mineraller, tuzlar ve organik maddeler, membranın bir tarafında bırakılarak diğer tarafa, yoğunluğu daha az, tuzlar ve minerallerden arındırılmış yumuşak sıvı geçirilir. Pratikte, sisteme verilen sert suyun, sadece belli bir yüzdesi membranı geçebilir ve geride içinde mineraller, tuzlar ve organik maddelerin biriktiği yoğunluğu çok daha fazla olan, uygun bir şekilde bertaraf edilmesi gereken konsantre kalır.

Konsantrasyon polarizasyon olarak bilinen polarize olmuş moleküllerin membran üzerinde birikerek daha fazla akışa geçiş vermemesi tıkanmaya neden olur. Tıkanma sorununun önüne geçilmesi için membranların periyodik olarak basınç altında temiz su ile ve daha seyrek aralıkla kimyasallarla yıkanması gerekir [26]. Dolayısıyla, bu yıkanma süreçleri, bertaraf edilmesi gereken atıksular üretmektedir.

III.3.3. Atık Gaz Geri Kazanım/Kontrol

Farmasötik ve pestisit üretimi sırasında kimyasal reaksiyonlardan kaynaklı atık gazlar oluşmaktadır. Bu gazlar atmosfere verilmeden önce baca gazı arıtma sistemleri ile arıtılmalıdır. Baca gazı arıtma sistemlerinin kapsamında belirleyici olan faktör içerisindeki VOC miktarıdır. Yüksek miktarda VOC içeren atık gazlar oksidasyon, yoğunlaştırma, filtreleme, yıkama ve adsorbsiyon gibi kontrol

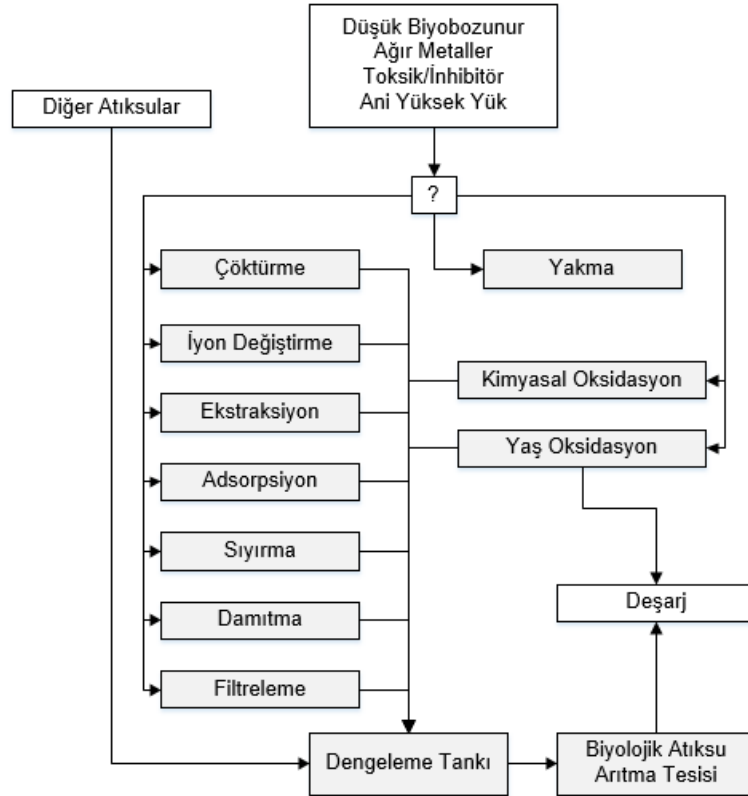
mekanizmalarından bir ya da birkaçının beraber kullanımı ile artırılmalıdır (Şekil 22). Gaz atıkların yanı sıra, kullanılan tekniğe göre baca gazı kontrol sistemlerinden katı ve sıvı atıkların oluşması muhtemeldir. Yanıcı gazları içeren atık gazlarda "Alt Patlama Sınırı" belirlenerek gaz miktarı sürekli kontrol edilmelidir [1].



Şekil 22. Tipik baca gazı geri kazanımı/kontrol teknikleri akış şeması [1]

III.3.4. Atıksu Arıtma Tesisleri

Farmasötik ve pestisit üretim tesislerinin atıksuları genellikle biyolojik atıksu arıtma tesisleri ile arıtılmaktadır. Tesisin bulunduğu bölgeye ve atıksu kompozisyonuna göre kentsel ve endüstriyel arıtma tesislerine doğrudan deşarj sağlayabildikleri gibi, ön arıtma tesisinde belli bir miktar arıtılması da istenebilmektedir. Herhangi bir ortak atıksu arıtma tesisine deşarj etmeyen tesislerin deşarj etmeden önce atıksularını arıtarak (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY) Tablo 14.6) deşarj etmeleri gerekmektedir. Arıtma aşamasından önce atıksu içerisinde yer alan ekonomik değeri bulunan madde ve solüsyonları geri kazanabilmek ya da tekrar kullanabilmek için ön arıtma uygulanabilmektedir. Geri kazanımın mümkün olmadığı durumlarda eğer atıksu kompozisyonu biyolojik arıtım için elverişli değilse, bir ön arıtmaya tabi tutularak içerisindeki toksik maddelerin giderimi sağlanmalıdır. Atıksu arıtma tesislerinde uygulanabilecek alternatif prosesler Şekil 23'te verilmiştir. Atıksuların arıtılması mümkün değilse, alternatif olarak yakma tesislerine gönderilmeleri gerekmektedir [1].



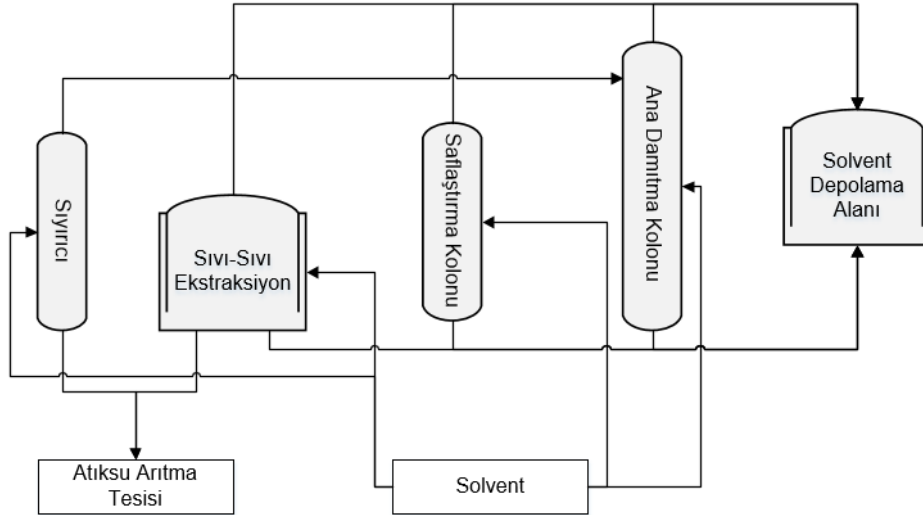
Şekil 23. Tipik atıksu geri kazanımı/arıtımı akış şeması [1]

III.3.5. Solvent Geri Kazanımı

Solvent geri kazanım üniteleri tesis dışında olabileceği gibi tesis içerisinde de bulunabilmektedir. Şekil 24'te tipik solvent geri kazanım ünitesi akış şeması verilmiştir. Atık solventlerin geri kazanımının yapıp yapılmayacağı hakkında belirleyici olan faktörlerden bazıları şunlardır [1]:

- Yeniden kullanımda istenen saflık düzeyi
- Satışı için gerekli olan saflık düzeyi
- Saflaştırma prosesinin kolaylığı
- Solvent ve içerisindeki maddelerin kaynama sıcaklıkları arasındaki fark
- Yeni solventin maliyeti
- Açığa çıkan atık miktarı
- Geri kazanım prosesinin risk değeri

Solvent geri kazanım teknikleri geri kazanılmak istenen solventin içeriğine ve kazanılmak istenen solventin çözeltideki oranına göre değişmektedir. Geri kazanım sırasında çözeltideki yabancı maddelerin (su, çözünmüş organik maddeler, tuz, diğer solventler vb.) uzaklaştırılması gerektiğinden çözeltide yer alan maddelerin buharlaşma sıcaklıkları arasındaki fark kullanılarak damıtma ve ekstraksiyon teknikleri ile solvent ya da yabancı maddeler çözeltiden uzaklaştırılmaktadır. Gaz fazındaki organiklerin gideriminde kullanılan kolonlardan ve gaz yıkama sistemlerinden kaynaklı atıksu ve katı atık oluşumu söz konusudur. Uzaklaştırılmayan uçucu organik maddelerden kaynaklı olarak ise baca gazı emisyonları oluşmaktadır [27].



Şekil 24. Tipik solvent geri kazanım ünitesi akış şeması [1]

III.3.6. Soğutma Yapıları

Soğutma yapıları, tesiste ihtiyaç duyulan soğutma suyunun devamlılığının sağlanması için gerekli olan yapılardır. Proseste açığa çıkan ısı soğutma suyuna geçtikten sonra, kullanılan soğutma sisteminin tipine bağlı olarak soğutma suyunda kalabileceği gibi atmosfere de iletilebilmektedir.

Soğutma yapıları tek geçişli sistemler, açık ve kapalı devre soğutma sistemleri olmak üzere üç ana gruba ayrılabilir. Tek geçişli sistemlerde soğutma suyu kaynaktan alınıp ısı transferi gerçekleştirildikten sonra tekrar kaynağa deşarj edildiğinden, yüksek hacimli su kaynaklarının bulunduğu bölgelerde tercih edilmektedir. Soğutma suyuna herhangi bir kimyasal madde eklemesi yapılmadığından ya da proses kirleticileri ile kontamine olmadığından, yalnızca su kütlesinde sebep olunabilecek azami sıcaklık farkı gözetilerek deşarj edilebilir.

Açık ve kapalı devre sistemlerde ise soğutma suları kapalı bir devre içerisinde çevrilerek proseste açığa çıkan ısıyı atmosfere atmaktadır. Açık devre sistemlerde sıcak su soğutma kulelerinde hava ve fanlar kullanılarak buharlaşmayla soğutma sağlanır. Kapalı devre soğutmada ise sıcak su soğutma kulelerinde serpantin yapıdaki borulardan geçirilirken, önceden soğutulmuş su serpantin yapının üzerinde püskürtülerek soğutma sağlanır.

Hem kapalı hem açık devre sistemlerde buharlaşan suyla birlikte ısı atmosfere atılır. Bu nedenle belirli aralıklarla soğutma suyunda azalma meydana geleceğinden su içerisindeki çözünmüş madde konsantrasyonları da artacaktır. Belirli aralıklarla bu suyun belirli bir kısmı atılarak (blöf suyu) yerine temiz su eklemesi yapılmalıdır. Her iki sistemde de borularda aşınma, kireçlenme ve biyolojik aktivitenin engellenebilmesi için kimyasal ön arıtma (yumuşatma ve dezenfeksiyon) uygulanması gerekmektedir. Ayrıca açık devre sistemler atmosferik kirlilikten de etkilenebilmektedir. Bu sebeple açık ve kapalı devre sistemlerden atılan blöf sularının atıksu arıtma tesisinde arıtıldıktan sonra deşarj edilmeleri gerekmektedir.

IV. ÇEVRESEL ETKİLER VE ALINACAK ÖNLEMLER

IV.1. Arazi Hazırlık ve İnşaat Aşaması

IV.1.1. Toprak ve Jeoloji

Oluşması Muhtemel Etkiler

- Arazinin inşaat amacıyla düzenlenmesi sırasında, toprak profilinin bozulması ve geçici olarak arazinin kullanım amacının değişikliği,
- Bitki örtüsünün sıyrılması, vb. nedenlerle oluşan toprak erozyonu, dik arazilerde toprak kayması ve heyelanlar,
- Humus katmanının sıyrılarak uzaklaştırılması sonrasında toprağın bozulması,
- İnşaat alanında faaliyet gösteren araç ve ekipmanların temizlenmesi, yağlanması ve yakıt ikmali sırasında yakıt ve yağların kazara dökülmesine bağlı kirlilik,
- İnşaat alanında kimyasalların kazara dökülmesi ve kontrolsüz depolanmış atıklardan kaynaklanan toprak kirliliği,
- Zeminin korozif özelliği nedeniyle boru veya beton temel gibi altyapılarda oluşan bozulmalar.

Alınması Gereken Önlemler

Toprak bozulmalarını ve erozyonunu azaltmak için:

- Doğal bitki örtüsü ile yeniden bitkilendirme amacı ile üst toprak ayrı yığınlar halinde çıkartılıp saklanmalıdır.
- Bitki örtüsü ve toprak, eşyükselti eğrilerine paralel olacak şekilde, yüksek kottan başlanarak sıyrılmalıdır.
- Zemine olan etkileri en aza indirmek için, tesviye işlemleri için uygun makineler kullanılmalıdır.
- Büyük ölçekli kazı işlerinin yağışlı mevsimlerde yürütülmesi mümkün olduğunca kısıtlanmalıdır.
- Yağmur suyunu yönlendirmek için inşaat alanında drenaj çalışması yapılmalı ve mümkünse çöktürme yolu ile silt yüklemesi azaltılmalıdır.
- Özellikle yamaçlar gibi erozyona yatkın alanlar olmak üzere çalışma sahasında yeniden bitkilendirme çalışmaları yürütülmelidir.

İnşaat alanında kaza ve sızıntı kaynaklı toprak kirliliğini azaltmak için:

- İnşaat faaliyetlerinde kullanılan ekipman ve araçlar için geçirimsiz yüzeyli park alanı teşkil edilmelidir.
- Araç ve ekipmanların bakım, temizlik ve yakıt doldurulma işlemleri, sızıntıların önlenmesi için gerekli tedbirlerin alındığı (örn: geçirimsiz yüzey, yağ tutucu, çöktürme tankı) atölye veya sahalarda yapılmalıdır.
- Yağ, yakıt ve kimyasallar sızdırmaz zemini ve kısıtlı erişimi olan uygun depolama alanlarında saklanmalıdır.
- Akaryakıt tankları sızdırmaz olmalı ve geçirimsiz yüzey üzerine teşkil edilmelidir. Kazara bir sızma durumu için emici malzemeler ve yangın müdahale ekipmanları hazır bulundurulmalıdır.
- İnşaat ve taşıma ekipmanlarının düzenli olarak bakımı yapılmalıdır.
- Ekipmanlar ve kontamine toprak için temizleme prosedürleri önceden hazırlanmış olmalıdır.

Altyapılarda, zeminin korozif ve bozucu yapısından kaynaklı bozulmaları önlemek için, uygun inşaat malzemeleri seçilmeli ve yine uygun yapım prosedürleri takip edilmelidir.

IV.1.2. Gürültü ve Titreşim

Oluşması Muhtemel Etkiler

- İnşaat çalışmalarında kullanılacak araç ve ekipmanların, çevrede bulunan işçileri, yöre halkını ve hayvanları etkileyebilen gürültüye neden olması,
- Taş ve kaya çıkarma, yapı temellerinin oluşturulması, kazık çakma ve özellikle bozuk zemin üzerindeki kamyon trafiği gibi faaliyetlerin neden olduğu titreşim sebebiyle:
 - Binalarda değişik derecelerde yüzeysel ve/veya yapısal hasarlar oluşması,
 - İnsanlar üzerinde rahatsızlığa veya huzursuzluğa neden olması veya daha yüksek seviyelerde, çalışma becerisini etkilenmesi.

Alınması Gereken Önlemler

- Kullanılacak makine ve ekipmanların bakımları zamanında ve düzenli olarak yapılmalıdır.
- Güzergah üzerindeki inşaat faaliyetlerinin programı etkileri azaltacak şekilde hazırlanmalıdır.
- Konut trafiğini ve yerleşim alanlarındaki geçiş sıklığını sınırlayacak şekilde düzenlemeler yapılmalıdır.
- Yerleşim alanlarından geçen kamyonlar için hız sınırına ve tonaja uyulması sağlanmalıdır.
- Gereken yerlerde geçici ses izolasyon bariyerleri kullanılmalıdır.

IV.1.3. Hava Kalitesi

Oluşması Muhtemel Etkiler

- Toprak hafriyatı, kazı çalışması, ulaşım trafiği, asfalt ve beton hazırlama tesisleri, malzemelerin yüklenmesi ve boşaltılması, vb. Kaynaklı toz oluşumu,
- Nakliye ve inşaat için kullanılan araç ve ekipmanların neden olduğu hava kirlenici emisyonları (partikül madde, NO_x, hidrokarbonlar, CO vb.).

Alınması Gereken Önlemler

- Özellikle kuru mevsimlerde, inşaat alanları arazöz ile ıslatılarak toz oluşumu engellenmelidir.
- Kazı malzemesinin taşınması sırasında periyodik olarak su püskürtülmelidir.
- Kazı fazlası malzemeyi taşıyacak kamyonların üzeri branda ile örtülmelidir.
- İnşaat sahasını terk ederken kamyonların tekerlekleri yıkanmalıdır.
- Ulaşım yolları günlük olarak temizlenmelidir.
- Araç ve inşaat ekipmanları düzenli aralıklarla kontrol edilmeli ve bakımları yapılmalıdır.
- Araçların ve inşaat ekipmanlarının yola elverişliliği kontrol edilmelidir.

IV.1.4. Halk sağlığı etkileri de dahil genel sosyo-ekonomik etkiler

Oluşması Muhtemel Etkiler

- Yerel halkın, yerleşim bölgelerinde geçen inşaat malzemesi nakliye araçlarından rahatsızlık duyması ve kaza riski,
- İnşaat alanında iş sağlığı ve güvenlik sorunları.

Alınması Gereken Önlemler

- Yol güzergahlarının mümkün olduğunca yerleşim bölgelerinden geçmesi engellenmelidir.
- Çalışan personel için işyeri sağlık riskleri azaltılmalıdır.
- Yerel halka yönelik sağlık riskleri azaltılmalıdır.

- İnşaat araç ve ekipmanları için kesin bir güzergah belirlenmeli ve çalışma saatlerine kesin olarak uyulması sağlanmalıdır.
- Servis yolları veya inşaat döneminde kullanılan yolların yakınındaki yerleşimlerde düzenli bilgilendirme toplantıları yapılarak; yerel halk, yürütülmekte olan çalışmalar ve alınması gereken önlemler hakkında bilgilendirilmelidir.

IV.1.5. Yüzey ve Yeraltı Sularına Etkiler

Oluşması Muhtemel Etkiler

- Yüzeysel su kaynaklarının, şantiye sahası ve çalışma alanından gelen ve uygun olmayan depolama koşulları sebebiyle tehlikeli madde, yakıt, yağ ve atık içeren yağmur suları ile kirlenmesi,
- Uygun olmayan depolama koşulları, yakıt doldurma veya taşıma işlemleri sırasında kaza sonucu oluşan dökülmeler (örn: mazot ve yağ) ile yeraltı suyunun kontamine olması,
- Şantiye tesislerinden kaynaklanan evsel atıksular,
- Hafriyat çalışmaları nedeniyle yeraltı suyu seviyesinde bozulma.

Alınması Gereken Önlemler

- İnşaat malzemeleri, tehlikeli maddeler, yakıt, yağ ve atıkları uygun depolama alanlarında saklanmalı, depolanması ve taşınması için prosedürler oluşturulmalıdır.
- Akaryakıt tankları sızdırmaz olmalı ve geçirimsiz yüzey üzerine teşkil edilmelidir. Acil durumlar için emici malzemeler ve yangın müdahale ekipmanları hazır bulundurulmalıdır.
- Araç ve ekipmanların bakım, temizlik ve yakıt doldurulma işlemleri, sızıntıların önlenmesi için gerekli tedbirlerin alındığı (örn: geçirimsiz yüzey, yağ tutucu, çöktürme tankı) atölye veya sahalarda yapılmalıdır.
- İnşaat malzeme stoklarının üzeri branda veya benzeri bir malzeme ile örtülmelidir.
- Kaza, bozulma, sızıntı, vb. Olaylar için acil durum prosedürleri ve müdahale planları önceden hazırlanmış olmalıdır.
- Yakın çevrede kanal bağlantısı mevcut değilse, şantiye içerisine evsel atıksu arıtma tesisi teşkil edilmelidir.
- Yeraltı suyu çıkışı var ise, güvenli bir şekilde pompalanarak drene edilmelidir.

IV.1.6. Peyzaj ve Korunan Alanlar Üzerine Etkiler

Oluşması Muhtemel Etkiler

- Rekreasyon alanı, turizm bölgesi, yerleşim alanı, vb. gibi bölgelerde oluşan görsel rahatsızlık,
- Araçların neden olduğu titreşimler nedeniyle inşa edilmiş çevrenin hasar görmesi.

Alınması Gereken Önlemler

- Yollara yakın alanlara görüntü perdesi olarak ağaç dikilmelidir.
- Araçların geçiş yolları belirlenirken, kültürel ve arkeolojik sahaların yakınından geçen güzergahlardan mümkün olduğu kadar kaçınılmalıdır.

IV.1.7. Atıklar

Oluşması Muhtemel Etkiler

Hazırlık ve inşaat aşamasındaki faaliyetlerden kaynaklanacak atıklar şunlardır:

- Evsel atıklar,
- Ekipmanlarına ait ambalaj atıkları,

- Tehlikeli atıklar (boya ve solventler gibi kimyasal maddeler, kapları, yağlı ambalaj ve bezler, vb.),
- Özel atıklar (atık yağlar, akü ve piller, filtreler, vb.),
- Hafriyat ve inşaat atıkları (ör: hurda metal, ahşap, beton atık, vd.).

Alınması Gereken Önlemler

- Evsel nitelikli atıklar ayrı olarak üstü kapalı olarak konteynırlarda biriktirilmeli ve ilgili belediye tarafından bertarafı sağlanmalıdır.
- Tehlikesiz nitelikteki ambalaj atıkları diğer atıklardan ayrı olarak toplanarak saha içinde ayrılmış geçici bir alanda biriktirilmeli, lisanslı kuruluş/firmalar tarafından toplanması sağlanmalıdır.
- Tehlikeli atıklar, saha içinde oluşturulacak geçici depolama alanında tehlikesiz atıklardan ayrı olarak toplanmalı ve lisansı bulunan araçlarla gönderilerek, lisanslı tesislerde geri kazanılması ya da bertaraf edilmesi sağlanmalıdır.

IV.2. İşletme Aşaması

Tarım ilaçları ve farmasötiklerin üretimi ve ürünü saflaştırma veya ayırma işlemleri sırasında çeşitli atık akımları (atık gazlar, ana çözelti, yıkama suları, kullanılmış solventler, kullanılmış katalizörler, yan ürünler) oluşur. Tarım ilaçları ve farmasötik tesislerinin temel emisyonları uçucu organik bileşikler, yüksek derecede bozunmayan organik bileşikler içerebilen atık sular, nispeten yüksek miktarda kullanılmış solventler ve geri dönüşümsüz atıklardır. Sektörde üretilen kimyasal çeşitlilik göz önüne alındığında çok geniş bir emisyon çeşitliliği söz konusudur [1].

Her aktif madde üretim reaksiyonu, reaksiyona girmeyen bazı hammaddeler ve bazı istenmeyen yan ürünlerle sona erer. Reaksiyonlardan istenen ürünler sistemin her adımında dikkatli bir şekilde ayrılırken istenmeyen ürünler atılır. Bu istenmeyen ürünlerin pekçoğu, atıksu ya da katı atık formunda atılır. Bunlardan gaz formunda olanlar ise atmosfere salınır. Bazı durumlarda geri dönüştürülebilen yan ürünler, sisteme geri döndürülebilir. Hammaddelerde bulunan yabancı maddeler de birbirleriyle reaksiyona girebilir ve birçok durumda köpük veya katran veya tepkimeye girmemiş hammadde olarak ortaya çıkar [3].

IV.2.1. Toprak ve Jeoloji

Oluşması Muhtemel Etkiler

- Dökülme sebebiyle oluşan sızıntılardan kaynaklanabilecek toprak kirliliği,
- Dökülme sebebiyle oluşan sızıntılardan kaynaklanabilecek yeraltı suyu kirliliği.

Alınması Gereken Önlemler

- Kimyasal, yağ, vb. malzemelerin kullanıldığı ya da depolandığı alanlar, uygun şekilde (beton, vb) kaplanmalı; boru, tesisat, vb. Yapılar düzenli aralıklarla kontrol edilmeli ve bakımı yapılmalıdır.
- Kaza, arıza, kaçak ve dökülme durumları için acil durum müdahale planları hazırlanmış olmalıdır.

IV.2.2. Gürültü ve Titreşim

Oluşması Muhtemel Etkiler

- Pompa, kompresör, blover, buhar ventleri ve jeneratörlerin yol açtığı gürültünün çevreye olumsuz etkisi.

- Araç hareketleri ve konveyörlerin çalışması, fabrika içi ve dışı paketleme makinelerinden kaynaklanan gürültü

Alınması Gereken Önlemler

- Pompa, kompresör, blower, buhar ventleri ve jeneratörler için bir akustik muhafaza sağlanmalı veya bulunduğu mekan akustik olarak muamele edilmelidir.
- Pompa, kompresör, blower, buhar ventleri ve jeneratörler, uygun egzoz susturucusu ile donatılmalıdır.

IV.2.3. Hava Kalitesi

Hava emisyonları, tarım ilaçları ve farmasötiklerin üretiminde çevresel sorunların başında gelmektedir. Kimyasal sentez prosesi uygulanarak aktif madde üretimi başlıca hava kirletici kaynağıdır. Üretim sırasında meydana gelen emisyonları proses kaynaklı ve kaçaklar olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür. Proses kaynaklı emisyonlar uygulanan işlemlerden kaynaklanan noktasal kaynaklı emisyonlarken kaçak emisyonlar depolama tanklarından, dökülmelerden, sızıntılardan, taşmalardan vs kaynaklı kontrolsüz emisyonlardır. Tarım ilacı ve farmasötik üretiminde ortaya çıkan başlıca hava emisyonları ve kirleticiler Tablo 6'da ve spesifik olarak bazı tarım ilaçlarının üretimi sırasında ortaya çıkan hava emisyonları

Tablo 7'de verilmiştir. Tarım ilaçları ve farmasötiklerin üretimi sırasında meydana gelebilecek örnek emisyon değerleri ise Tablo 8'de verilmiştir.

Tablo 6. Tarım ilacı ve farmasötik üretimi sırasında ortaya çıkan hava emisyonları [12][28][29]

İşlem	Emisyonlar
Fermentasyon	Azot ve Sülfür Oksitler
	Karbon Dioksit
Kimyasal sentez	VOC
	Uçucu İnorganik Bileşikler (Örn. NO _x , SO ₂ , HCl, HF, HBr, Cl ₂)
	Partiküller
Formülasyon	VOC
	Solvent Kullanımı Kaynaklı Gazlar
Yakma Prosesleri	SO ₂ , HCl, HF, HBr, NO _x
	Partiküller

Tablo 7. Tarım ilacı üretimi sırasında ortaya çıkan birincil hava kirleticileri [28]

Tarım ilacı	Kirletici Adı
Asefat	HCl
Aluminyum fosfid	P ₂ O ₅ (H ₃ PO ₄ olarak)
Kaptafol	Cl ₂ ve HCl
Kaptan	Cl ₂ ve HCl
Sipermetrin	Cl ₂ , HCl ve SO ₂
Dimetoat	H ₂ S
2, 4 – D Asit	HCl ve Cl ₂
Diklorvos	CH ₃ Cl
Etiyon	H ₂ S ve C ₂ H ₅ SH
Endosulfan	HCl
Fenvalerat	HCl, Cl ₂ ve SO ₂
Izoproturon	NH ₃
Malation	H ₂ S
Monokrotofos	HCl ve CH ₃ Cl
Fosalon	NH ₃ , HCl ve H ₂ S
Forat	H ₂ S ve C ₂ H ₅ SH
Fosfamidon	HCl ve CH ₃ Cl
Çinko fosfid	P ₂ O ₅ (H ₃ PO ₄ olarak)

Tablo 8. Tarım ilaçları ve farmasötiklerin üretiminde örnek emisyon değerleri [1]

Emisyon	Miktar
HCl, mg/m ³	0,2 – 10,4
HBr, mg/m ³	0,1 – 0,4
Cl ₂ , mg/m ³	0,04 - <55
Br ₂ , mg/m ³	-
SO ₂ , mg/m ³	0,08 – 82
NO _x , mg/m ³	1,4 – 836
NH ₃ , mg/m ³	0,09 – 6,1
Partiküller, mg/m ³	0,05 – 13
Uçucu organik bileşikler, mgC/m ³	0,04 – 1688
Dioksinler/Furanlar, ng/m ³	0,00 – 0,09

Tarım ilacı ve farmasötiklerin üretimi sırasında karıştırma, sentez, formülasyon, hammadde depolanması, paketleme, prosesler arasında nakliye, tesise veya tesisten nakliye işlemleri sırasında toz oluşabilmektedir. Tesiste en çok hava emisyonları kurutuculardan, reaktörlerden, damıtma ünitelerinden ve hammadde ve yakıtın depolanması ve nakliyesinden meydana gelmektedir. Bunları filtrasyon, ekstraksiyon, santrifüj ve kristalizasyon takip etmektedir [29].

N-asilasyon işleminden kaynaklı atık gazlar genellikle asetik asit, etanol ve ksilen ihtiva etmektedir. Yoğunlaştırma ve saflaştırma işlemleri ile atık gazda bulunan solvent ve VOC'ler geri kazanılarak yeniden kullanılması ya da ticari amaçla satılması mümkündür.

Alkilasyon prosesi sırasında oluşan atık gazlar kullanılan organik maddelerden kaynaklı VOC'lerdir. Atık gaz kullanılan halojene bağlı olarak dimetil eter ve metil klorit gibi halojenür maddeler ihtiva etmektedir. Gaz kompozisyonunda bulunan kirleticilerin suda çözünme oranları yüksek olduğunda gaz yıkama (scrubber) ile temizlenmesi mümkündür. Düşük çözünürlüğe sahip kirleticiler ise genellikle oksidasyon ile arıtılmaktadır.

Yoğunlaşma tepkimelerinde kullanılan solvent ve uçucu kimyasallardan ötürü atık gazlar VOC ihtiva etmektedir. VOC'lerin kontrol yöntemi suda çözünürlüklerine bağlı olarak gaz yıkama ya da oksidasyondur.

Diazolama ve azo kuplaj proseslerinden kaynaklanan atık gazlar HCl içermektedir. Atık gazda bulunan kirleticiler gaz yıkama üniteleri ile temizlenebilmektedir.

Halojenleme işleminde halojenürleri içeren atık gazlar oluşmaktadır. Hidrojen halojenür (HX) içeren gazlardan yıkama işlemi ile hidrojen halojenürlerin rejenerasyonu sağlanabilmektedir. Ayrıştırılmayan kısım HHC ve VOC giderimi için yakıldıktan sonra sıyırma ve/veya adsorblama işlemiyle geri kazanılmaktadır. Arıtılmayan gazlar ise kalan HHC, HX ve X₂ arıtımı için yıkama sistemlerinden geçirildikten sonra atmosfere verilebilir konsantrasyonlara düşürülebilmektedir.

Nitratlama prosesi sırasında oluşan atık gazlar SO_x, NO_x ve VOC içermektedir. Atık gaz içerisindeki kirleticilerin miktarı tepkime sıcaklığına ve kullanılan asidin kuvvetine göre değişmektedir. Gaz yıkama sistemleri ile kirletici miktarını azaltmak mümkündür. Yıkamanın yeterli olmadığı durumlarda oksidasyon da uygulanabilmektedir.

Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenme tepkimeleri sırasında VOC ve sülfür bileşikleri atık gaza geçebilmektedir. Atık gaz içerisindeki VOC miktarına göre yalnızca gaz yıkama ya da yıkama ve yakmanın birlikte kullanılması ile atık gaz arıtımı sağlanmaktadır.

Sülfonlama tepkimelerinde açığa çıkan atık gazlar SO_2 , SO_3 , HCl ve VOC ihtiva etmektedir. Atık miktarı kullanılan sülfürik asit ve oleum miktarına göre değişiklik göstermektedir. Sülfoklorlama tepkimelerinde ise HCl, Cl_2 , SO_2 ve VOC ihtiva eden atık gazlar açığa çıkmaktadır. Atık gaz içerisindeki gazlardan absorblama, sıyırma, yoğunlaştırma ve yıkama işlemleri kullanılarak sülfürik asit, HCl, Cl_2 ve bazı solventlerin rejenerasyonu mümkündür. Geri kalan atık gaz ise içerisindeki kirletici organik miktarına bağlı olarak yıkama ya da yakma işlemlerine tabi tutularak bertaraf edilmektedir.

Oluşması Muhtemel Etkiler

- Baca gazı emisyonu sebebiyle hava kalitesinin bozulması (özellikle fosil yakıtların kullanıldığı tesisler)
- Üretim prosesleri sırasında kullanılan solventlerden kaynaklı organik ve inorganik kirleticileri içeren emisyonlar
- Üretim sırasında meydana gelebilecek depolama tanklarından, dökülmelerden, sızıntılardan ve taşmalardan kaynaklanan kaçak emisyonlar
- Üretim, depolama ve nakliye sırasında ortaya çıkan tozlar

Alınması Gereken Önlemler

- Baca gazı arıtma sistemi, her koşulda ilişkin yönetmelikte belirtilen emisyon limit değerlerini sağlayacak şekilde tasarlanmalıdır.
- Hava Kalitesi Dağılım Modellemesi yapılarak, tesisten çıkan emisyonların hava kalitesi ile ilgili tüm mevzuatları ihlal etmediği gösterilmelidir.
- Fosfidli aktif maddelerin üretimi sırasında ortaya H_3PO_4 buharı olarak ortaya çıkan P_2O_5 gazı sıyırıcıdan geçtiği için bu emisyonu kontrol etmek için buhar giderici (mist eliminator) kullanılmalıdır.
- Kullanılan solventler geri dönüştürülmeli veya geri kazanılmalıdır.
- Proses izin verdiği sürece daha çevre dostu solventler seçilmelidir.
- Kaçak emisyonların kontrolü için sızıntı tespit ve onarım programı uygulanmalıdır.
- Kimyasal sentez sırasında ortaya çıkan emisyonunun azaltılması için:
 - ayırma teknikler (örn. Siklonlar, buhar filtreleri, ıslak sıyırıcılar)
 - oksidasyon teknikleri (örn. Isıl yakma, katalitik yakma)
 - tehlikesiz ürünlere dönüştürme (örn. Biyofiltrasyon, biyosıyırma)uygulanmalıdır.
- Ortaya çıkan tozlar mümkün olduğunca toplanarak eğer mümkünse sentez aşamasına geri dödürülmeli, mümkün değilse bertaraf edilmelidir.
- Mümkün olduğunca alternatif sentez ve reaksiyon şartları kullanımı sağlanmalıdır (örn. mikro yapılandırılmış reaktör sistemleri kullanımı, kimyasal prosesler yerine enzimatik proseslerin tercih edilmesi, reaksiyonların iyonik sıvılarda gerçekleştirilmesi, vs)
- Emisyonların oluştuğu kimyasal depolama alanları, reaksiyon tankları vb birimlerin kapalı alanlar içine alınarak emisyonlar kontrol edilmelidir.
- Tesisteki havalandırma kanalları baca gazı arıtım sistemlerine bağlanmalıdır.

IV.2.4. Atıklar

Tarım ilaçları ve farmasötiklerin üretimi işlemlerinden aktif madde sentezinde fermentasyon, kimyasal sentez ve formülasyon işlemlerinde oluşması muhtemel tehlikeli ve tehlikesiz atıklar miktar ve çevresel etkiler açısından üçüncü sırada yer alırken ekstraksiyon işlemlerinde ekstrakte edilen aktif maddeler genellikle hammaddede çok düşük seviyelerde bulunduğundan bu atıklar miktar bakımından neredeyse hammadde ağırlığı kadardır. Bu atıklar, artık kullanılmayan veya standartları sağlamayan hammadde veya ürünler, harcanmış solventler, reaksiyon kalıntıları olan filtreler, kullanılmış kimyasal reaktifler, filtre ve hava kirliliği kontrol ekipmanlarından tozlar, hammadde paketleme atıkları,

laboratuvar atıkları, döküntüler, ürünlerin paketlenmesi sırasında oluşan atıklardır [29]. Atık üreten proses aşamaları ve atıklar Tablo 9'da özetlenmektedir.

Tablo 9. Tarım ilaçları ve farmasötiklerin üretimi sırasında ortaya çıkan atıklar [1][12][29][30]

İşlem	Atıklar
Fermentasyon	Filtre kekleri, kullanılmış hammadde, bakır ve çinko tuzları
Biyolojik ekstraksiyon	Filtre kekleri, atık plazma fraksiyonları, kullanılmış besiyer, bitki kalıntıları gibi hammaddeler
Formülasyon	Üretim sırasında oluşan toz (üretim hattına geri gönderilir)
Kimyasal sentez	Reaksiyon kalıntıları ve filtratlar,
Tesis geneli	Artık kullanılmayan veya standartları sağlamayan hammadde veya ürünler, harcanmış solventler, reaksiyon kalıntıları olan filtreler, kullanılmış kimyasal reaktifler, filtre ve hava kirliliği kontrol ekipmanlarından tozlar, hammadde paketlenme atıkları, laboratuvar atıkları, döküntüler, ürünlerin paketlenmesi sırasında oluşan atıklar, Ekipman bakımından kaynaklı atıklar (yağlar ve diğer yağlama atıkları, kullanılmış organik solventler, boya ve kaplamalardan kaynaklanan çamur ve katılar)

Alkilasyon prosesinde kullanılan katalizörler ve filtreleme ekipmanlarından kaynaklı atık oluşumu söz konusudur. Rejenerasyonu mümkün olmayan katalizörler ve filtre ekipmanları halojenli maddeler ile kontamine olabildikleri için genel bertaraf yöntemi yakmadır. Üretilen her ton ürün başına ortalama 50 kg atık oluşmaktadır.

Yoğunlaşma tepkimelerinde kullanılan ekstraksiyon ve ürün yıkama işlemlerinden kaynaklı çözeltiler oluşmaktadır. Çözeltilerde bulunan organik maddeleri fiziksel işlemler kullanarak geri kazanmak mümkündür. Bu çözeltilerin içerisindeki organik maddelerin biyobozunurluğu düşük olduğundan en uygun bertaraf yöntemi yakmadır.

Halojenleme işleminde kullanılan saflaştırma ekipmanlarından kaynaklı halojenürleri ve VOC içeren filtre ve atık solventler oluşmaktadır. Bu atıklar tehlikeli madde içeriklerine göre yakma ya da depolama ile bertaraf edilmelidir. Damıtma işleminden kaynaklı atıklar ve istenmeyen yan ürünlerin bertaraf yöntemi ise genellikle yakmadır. 100 ton ürün için ortalama 6 ton atık açığa çıkmaktadır.

Nitratlama sırasında açığa çıkan atık solventlerin büyük bir kısmı geri kazanılabilmektedir. Geri kazanılamayan solventlerin, damıtma işleminden kaynaklı atıkların ve istenmeyen yan ürünlerin bertaraf yöntemi ise yakmadır. Kristalleşme ve filreleme işlemlerinden kaynaklanan atıklar ise yakma ya da depolama ile bertaraf edilebilmektedir.

Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenme tepkimeleri sırasında kullanılan asidik solventlerin geri dönüştürülemeyen kısımları, demir oksitler ve katalizörlerden kaynaklı atıklar oluşmaktadır. Ortalama olarak üretilen ton ürün başına 2,2 ton atık demir oksit ve diğer organiklerin karışımı açığa çıkmaktadır.

Sülfonlama ve sülfoklorlama tepkimelerinde kullanılan jips, Na₂SO₄ ve CaCO₃ kaynaklı kontamine atıklar açığa çıkmaktadır. Bu atıkların tek bertaraf yöntemi düzenli depolamadır. Diğer atıklar ise filtreleme ve abzorbanlarda kullanılan ekipmanların ömrünü tamamlamış atıklarıdır. Bu atıkların bertaraf yöntemi genellikle yakmadır.

Oluşması Muhtemel Atıklar/Etkiler

- Kimyasal madde ambalajları,
- Atık mamul ambalajları,
- Mutfak vb. Birimlerden kaynaklanan evsel atıklar,

- Atıksu arıtma tesisinden kaynaklanan arıtma çamurları (birincil ya da ikincil arıtma olmasına bağlı olarak niteliği değişecektir),
- Ofis vb. birimlerden kaynaklanan baskı toneri, atık floresan, pil, vb. atıklar,
- Baca gazı arıtma çamurları,
- Laboratuvar atıkları ve diğer kimyasallar.
- Kimyasal sentez proseslerinden kaynaklanan kalıntılar
- Kristalleşme, ekstraksiyon, damıtma gibi ünitelerde gerçekleşen reaksiyonlar sonucu tank diplerinde biriken ve periyodik olarak tank diplerinden uzaklaştırılan tortu, çamur ve reaksiyon kalıntıları,
- Kullanılmış asit, baz, solvent, aktif madde bileşenleri, siyanit ve metallerle kontamine olmuş katı veya yarı katı atıklar
- Paketleme şartlarına uymayan ürünler
- Kullanılmış hava filtresi parçaları (örn. Kullanılmış aktif karbon vs)
- Fermentasyon ve kimyasal sentez kaynaklı filtre kekleri
- Proseslerde oluşan kullanılmış katılar (örn. Ara ürünler, inorganik tuzlar, organik yan ürünler, metal bileşikler)
- Bitik katalizörler/ajanlar,
- Proseslerde kullanılan çözeltilerin depolanması sırasında tanklardan sızan ya da proseste kullanım sırasında dökülen, saçılan ya da raf ömrünü tamamladığı için atık konumuna geçen miktarları

Alınması Gereken Önlemler

- Ambalajlama hataları azaltılmalıdır.
- Atık gazların temizleme vb. süreçlerinden kaynaklanan yağla kirletilmiş atıklar önlenmelidir.
- Mümkün olduğunca alternatif sentez ve reaksiyon şartları kullanılmalıdır (örn. mikro yapılandırılmış reaktör sistemleri kullanımı, vs)
- Atıkların (katalizörler, adsorbanlar, filtreler, iyon değiştirici reçineleri, vb.) rejenerasyonu ve geri dönüşümü sağlanmalı, geri dönüşümü mümkün olmayan atıklar ise bertaraf edilmelidir.
- Kalorifik değeri yüksek olan atık solventler, organik kirleticiler ve atık çamurlar içerisindeki tehlikeli madde içeriğine göre yakıt olarak değerlendirilmeli ya da bertaraf edilmelidir.

IV.2.5. Atıksular

Tarım ilaçları ve farmasötiklerin üretimi, ürün saflaştırma ve ayırma işlemleri sırasında kullanılan kimyasal proseslerden kaynaklı konvansiyonel parametreler (örn. BOİ, TAK ve pH) ile birlikte farklı kimyasal bileşenler (aktif madde, hammadde kalıntıları) içeren atıksu oluşmaktadır. Bunun dışında zemin ve ekipman temizlenmesinden, dökülmelerden vs. atıksular oluşmaktadır. Farmasötiklerin üretimi sırasında en çok kullanılan on kimyasal metanol, etanol, aseton, izopropanol, asetik asit, metilen klorür, formik asit, amonyum hidroksit, N, N-dimetilasetamid ve toluen olarak sayılabilir [29].

Kimyasal sentez işlemleri sırasında kullanılan kontamine olmuş solventleri arındırarak tekrar kullanmak için birçok tesis solvent geri kazanım üniteleri işletir. Bu işlemler, kullanılmış solventle tamamen veya kısmen doymuş sıvı atıklarla sonuçlanabilmektedir. Atıksu genellikle kesikli reaktörlerin doldurulması ve boşaltılmasını gerektiren kimyasal değişiklikler sonucunda ortaya çıkar. Bu atıksu, reaksiyona girmemiş hammadde, bazı solventler ve gerçekleştirilen kimyasal reaksiyona (örn., aminasyon, halojenleme, sülfonlama, alkilasyon) bağlı olarak çok çeşitli bileşikler içerir. Kimyasal sentez atıksuyu genellikle yüksek BOİ₅ ve KOİ atık yüküne sahiptir ve atıksudaki kirleticiler toksisite ve biyolojik bozunurluk açısından farklılık gösterir. Üretim basamaklarında asitler, bazlar, siyanürler, metaller ve diğer kirleticiler oluşabilirken, atık proses çözeltileri ve kuvvet yıkama suyu atık organik

solventler içerebilir. Bazen kimyasal sentez atık suyu arıtım sistemindeki biyokütle için çok konsantre veya çok toksik olabildiği için biyolojik arıtma sistemlerinde arıtılamaz. Bu nedenle, biyolojik arıtma öncesinde bazen kimyasal sentez atık suyunu dengelemek ve/veya kimyasal olarak ön işleme tabi tutmak gerekebilir [12]. Kimyasal sentez işlemlerinden kaynaklanan atıksuların başlıca kaynakları şunlardır:

- Kullanılmış solventler, filtratlar ve konsantreler gibi proses atıkları;
- Zemin ve ekipman yıkama suları;
- Pompa sızdırmazlık suyu;
- Islak gaz sıyırıcı atıksuyu;
- Dökülmelerin temizlenmesi [12].

Aktif madde üretiminde en yaygın olarak uygulanan ekstraksiyon işlemlerinden kaynaklanan atıksuların başlıca kaynakları şunlardır:

- Kullanılan ham maddeler (örneğin, atık plazma fraksiyonları, kullanılmış besiyerler (fermentör sıvıları, bitki kalıntıları);
- Zemin ve ekipman yıkama suları;
- Kimyasal atıklar (örneğin, kullanılmış solventler);
- Döküntülerin temizlenmesi [12].

Formülasyon işlemlerinden kaynaklanan atıksuların başlıca kaynakları şunlardır:

- Zemin ve ekipman yıkama suyu,
- Islak sıyırıcılar,
- Döküntülerin temizlenmesi [12].

Formülasyon işlemleri için kullanılan karıştırma tanklarını temizlemek için kullanılan su nedeni ile alışılmadık bileşimdeki seyreltik atık sular periyodik olarak kanalizasyon sistemine boşaltılır. İnorganik tuzlar, şekerler ve şurup içerebilen karıştırma tanklarından çıkan yıkama suları, farmasötik bileşiklerin ana partilerini hazırlamak için kullanılabilir. Formülasyon işlemlerinden kaynaklanan atık suyun diğer kaynakları, bina havalandırma sistemlerinde veya spesifik teçhizatda bulunan gaz yıkayıcılardan gelen toz ve dumanlardır. Genel olarak, bu atıksu biyolojik arıtma sistemleri ile kolaylıkla arıtılabilir [12].

Tarım ilaçları ve farmasötiklerin üretimi sırasında ortaya çıkan atıksular ve kaynakları Tablo 10'da, bazı tarım ilaçlarının üretiminde meydana gelen atıksular ve kaynakları ise Tablo 11'de özetlenmiştir. Tarım ilaçları ve farmasötiklerin üretiminden kaynaklanan örnek atıksu değerleri Tablo 12'de verilmiştir.

Tablo 10. Tarım ilaçları ve farmasötiklerin üretimi sırasında ortaya çıkan sıvı atıklar [12][33]

İşlem	Emisyonlar
Kimyasal sentez	Zemin ve ekipman yıkama suyu
	Pompa sızdırmazlık suyu
	Islak gaz sıyırıcı atıksuyu
	Kullanılmış solventler, filtratlar ve konsantreler gibi proses atıkları
	Dökülmeler
Fermentasyon	Abzorblanan kimyasallar, çözünmüş organik bileşikler ve çözünmeyen organik yağlar ve mum içeren atıksular
	Fermentasyon besiyeri, şeker, nişasta, protein, azot, fosfat ve diğer besin maddeleri içeren atıksular
	Feneol gibi dezenfektanlar içeren atıksular
	Solvent geri kazanımı kaynaklı atıksular
Biyolojik	Zemin ve ekipman yıkama suyu

İşlem	Emisyonlar
Ekstraksiyon	Solventler gibi kullanılmış kimyasallar, atık plazma fraksiyonları, kullanılmış besiyer, bitki kalıntıları içeren atıksular Döküntülerden kaynaklanan atıksu
Formülasyon	Islak sıyırıcı yıkama atıksuyu, genel temizleme işlemleri Dökülmeler ve kırılmalar sonucu meydana gelen atıksu Ekipman temizleme atıksuyu
Tesis geneli	Tesisdeki duşlar (ilaçla temas eden çalışanların tesis çıkışı öncesi kullanımı)

Tablo 11. Tarım ilaçlarının üretimi sırasında meydana gelen atık sıvılar [28]

Aktif Madde	Uygulanan Proses	Atık
Asefat	Ekstraksiyon	Asetik asit (50%) ve amonyum sülfat içeren sıvı faz
	İzomerizasyon	MeCl ₂ (geri dönüşüm)
Aluminyum fosfid	Abzorber, Fosfor eritme	Absorber ve fosfor eritme kaynaklı atıksu
	Abzorber	H ₃ PO ₄ (Yan ürün)
	Elek	Büyük parçalar kırmaya geri gönderilir
Kaptafol	Yıkama	Atıksu
Kaptan	Yıkama, Sıyırıcı	Atıksu
Sipermetrin	Reaksiyon, Yıkama	Siyanür içeren sıvı atık
	Yoğunlaşma	Hekzan (geri dönüşüm)
	Reaksiyon	Kullanılmış sülfürik asit
		AlCl ₃ çözeltisi (satılabilir)
Dimetoat	Ayırma	Toluen (Damıtma)
		NaCl çözeltisi
		Atıksu
	Filtrasyon	P ₂ S ₅ (Kalıntı)
2,4-D asit	Kurutma	Etilen diklorür (Geri dönüşüm)
Diklorvos	Filtrasyon	2,4-D Sodyum
Etiyon	Reaksiyon	Metil klorür (Yakma)
	Sıyırıcı	Sodyum bromür (yan ürün)
Endosülfan	Damıtma	Sodyum sülfat (yan ürün)
	Reaksiyon	Geri kazanılmış Karbon tetra klorür Het Diol sulu çamuru (Buharlaştırma ile Hekzaklorosiklopentadien geri kazanım)
Fenvalerat	Damıtma	Para kloro toluen (Geri dönüşüm)
		İzopropil Bromür
		Hekzan (Geri kazanım)
		Kalıntı (Yakma)
	Yıkama	Siyanürlü atık
		NaBr (Br ₂ Geri kazanım)
		Atıksu
	Hidroliz	H ₂ SO ₄ (Satılabilir)
	İzolasyon	Etilen diklorür
		Atıksu
Reaksiyon	Hekzan (Geri kazanım)	
	Di Metil Formamid	
	Siyanürlü atık	
Yoğunlaştırma	Toluen (Geri kazanım)	
Malation	Sıyırıcı	Kullanılmış NaOH çözeltisi
	Esterleşme	Etanol
		Benzen
		Su
		H ₂ SO ₄

Aktif Madde	Uygulanan Proses	Atık
	Nötrleşme	Atıksu
	Kurutma	Toluen
Monokrotofos	Damıtma	Geri kazanılmış metanol
		Geri kazanılmış etilen diklorür
		NaCl çözeltisi
	Yoğuşurma	Metil klorür
	Safılaştırma	Trimetil fosfit + Etilen diklorür + safsızlık (Etilen diklorür geri kazanımına gider)
	Nitratlama	Kullanılmış asit (Satılabilir)
Izoproturon	Yıkama	Atıksu
	Sülfür geri kazanımı	Sülfür (Reaksiyonda kullanılmak üzere)
		Atıksu
	Damıtma	Kalıntılar (Yakma)
	Amonyak geri kazanımı	Dimetil amin (Yoğunlaşmaya geri döndürülür)
		Geri kazanılan amonyak (Satılabilir)
		Atıksu
Safılaştırma	Atıksu	
Hidroliz	Parakümidin (Yoğuşurmada tekrar kullanılmak üzere geri kazanım)	
	Orto-nitro-kümen (Yakma)	
Fosalon	Reaksiyon	Solvent (Geri kazanım)
	Kristalizasyon	Solvent (Geri kazanım)
	Santrifüj	Solvent (Geri kazanım)
	Solvent (Geri kazanım)	Atıksu
	Dekantasyon	Asit (Reaksiyonda geri kullanılmak üzere)
	Yıkama	Atıksu
	Yoğunlaşma	Solvent
Forat	Reaksiyon	Sodyum sülfid (Yan ürün)
		Atıksu
Fosfamidon	Sıyırıcı	Atıksu
	Toksikleşme	Metil klorür
		Jet kondensat (Detoksifikasyona)
	Detoksifikasyon	Atıksu
	Önderiştirme	Tehlikeli atıklar (Yakma)
	Safkaştırma	Jet kondensat (Yakma)
Çinko fosfid	Fosfor Havuzu	Atıksu

Tablo 12. Tarım ilaçları ve farmasötiklerin üretiminden kaynaklanan örnek atıksu kompozisyonu [1]

Parametre	Miktar
KOİ, mg/L	100 – 25000
BOİ ₅ , mg/L	370 – 3490
NH ₄ -N, mg/L	3,9 – 152
Toplan N, mg/L	6,4 – 5458
İnorganik N, mg/L	10,7 – 153
Toplam P, mg/L	3,5 – 48
AOX, mg/L	0,57 – 14

Tarım ilaçları ve farmasötiklerin üretiminden kaynaklanan atıksuların karakteristiği ve miktarı prosesten prosese farklılık göstermekte, birden fazla prosesin bir arada olduğu durumlarda mümkün olduğu kadar atıksu hatlarını doğrudan birbiri ile karıştırmamak gerekmektedir. Atıksuların kaynaklandığı prosesler genellikle reaktif maddeleri içerdiğinden birbiri ile karıştırılması durumunda istenmeyen kazalara ve çevresel açıdan tehlikeli maddelerin oluşmasına sebebiyet verebilmektedir. Ayrıca çoğu proseste açığa çıkan atıksuların büyük bir kısmı arıtılmadan önce içerisindeki kimyasallar ve ana

çözeltiler çeşitli saflaştırma ve ayırma işlemleri kullanılarak yeniden kullanılabilir hale ya da yan ürünlere dönüştürülebilmektedir. Yeniden kullanılamayacak durumda olan atıksular ise diğer atıksular ile karıştırılmadan önce içerisindeki toksik madde, ağır metal ve biyobozunur madde konsantrasyonu ile yük miktarı belirlendikten sonra ön arıtmaya ihtiyaç olup olmadığı değerlendirilmelidir. Ön arıtmaya ihtiyaç duymayan ya da toksik özellikleri ön arıtma tesisi ile giderilen tarım ilaçları ve farmasötik ürünlerin imalatı atıksularının büyük bir kısmı, biyolojik atıksu arıtma sistemleri ile arıtılabilmektedir. Ön arıtma ve biyolojik arıtma tesislerinde tercih edilen proses ve mikroorganizmalar atıksuyun içerisinde bulunan kimyasalların ve toksik maddelerin türüne göre belirlenmelidir.

N-asilasyon işlemi sırasında yan ürünler, amonyum sülfat, etanol, alüminyum, ve asetik asit kullanıldığı durumlarda AOX ihtiva eden çözeltiler oluşmaktadır. Proses sırasında açığa çıkan moleküller çoğunun biyobozunurluğu düşük olduğundan arıtma tesisleri için problem oluşturabilmektedir. Atıksu içerisindeki etanol, asetik asit ve solventlerin geri kazanımı sağlandıktan sonra arıtma tercih edilmelidir. 1 ton ürün başına ortalama 2 ton arıtma çamuru oluşması beklenmektedir. Kuru tip asilasyon tercih edilerek kullanılan tuz ve atıksu oluşumu engellenebilmekte, ancak bu durumda da oluşan atık gaz miktarı artmaktadır.

Alkilasyon işlemi sırasında açığa çıkan atıksular yüksek miktarda organik madde ve istenmeyen yan ürünleri içermektedir. Ortalama atıksu yükü 20 gr/L KOİ ve 14 gr/L BOİ'dir. Alkilasyon işleminde oluşan atıksuların önemli bir kısmı baca gazı yıkama sistemlerinden ve temizlik işleminden gelen sulardır. Bu atıksular yapıları itibarıyla biyolojik olarak arıtmaya uygundur.

Yoğunlaşma tepkimelerinden açığa çıkan atıksular yüksek miktarda VOC içermektedir. VOC içeriği hem kimyasal tepkimelerin gerçekleştiği çözeltilerden hem de ürün yıkama işleminden gelmektedir. Ön arıtmadan geçirilmiş atıksudaki ortalama AOX miktarı 300 mg/L, TOK miktarı ise 2,8 gr/L'dir. Oluşan atıksuları arıtmak mümkün olduğu gibi bir diğer bertaraf yöntemi de yakmadır.

Diazolama ve azo kuplaj proseslerinden kaynaklanan atıksular genellikle AOX, tuz ve ağır metal ihtiva edebilmektedir. Atıksu ortalama 7 gr/L KOİ ve 200 gr/L tuz içermektedir. Özellikle halojenür maddeleri içeren atıksuların biyobozunurluğu çok düşük olduğundan genellikle oksidatif ön arıtma gerekmektedir. Bazı durumlarda ön arıtmadan çıkan atıksuların bertaraf yöntemi yakmadır.

Esterleşme tepkimelerinde alkol ve yardımcı sürükleyicileri içeren solventler ile VOC içeren atıksular oluşmaktadır. Esterleşme tepkimelerinde açığa çıkan atıksular %93-100 biyobozunur özelliktedir.

Halojenleme tepkimeleri halojen grubun bağlanması ile gerçekleştiğinden atıksularda beklenen kirlenimler AOX türevleridir. AOX içeren atıksuları solvent geri kazanım ile büyük ölçüde yeniden kullanmak mümkündür. Halojenleme işleminde halojenürleri içeren atık gazlar olduğundan bu gazların arıtımı için gaz yıkama sistemleri (scrubber) kullanıldığı durumlarda VOC, HHC, X₂ ve HX içeren atıksular oluşmaktadır.

Nitratlama tepkimeleri sırasında oluşan atıksular organik maddeler, yan ürünler, fenoller, sülfirik asit ve nitrit asit içermektedir. Bir diğer atıksu kaynağı ise filtreleme sonrası elde edilen filtrattır. Ekstraksiyon ile asit rejenerasyonu mümkündür. Organiklerin arıtımı için oksidasyon ya da yakma tercih edilmektedir.

Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenme tepkimeleri sırasında oluşan atıksular yüksek miktarda organik madde, AOX, sülfür bileşikleri ve katalizör kalıntıları içermektedir. Katalizör ve solventler arıtılarak sonra yeniden kullanılabilirlerdir.

Sülfonlama tepkimelerinden oluşan atıksular genellikle yüksek miktarda organik kirlenimler, AOX, tuz ve sülfirik asit ihtiva etmektedir. Tipik bir atıksu örneği >20gr/L KOİ, 2,5-4 gr/L BOİ ve 200 mg/L'ye kadar AOX içermektedir. Sülfirik asit ve bazı solventlerin ön arıtma ile geri kazanımı mümkündür. Atıksuyun biyobozunurluğu %30-60 arasında olduğundan arıtma sistemlerinde genellikle oksidasyon

ve yakma tercih edilmektedir. Sülfoklorlama tepkimelerinde ise kullanılan tionil klorit ve CH_2Cl_2 ve organik kirleticiler atıksularda beklenen kirleticilerdendir. SO_x 'lerin atık gazdan yıkama ile uzaklaştırılması sonucu ortaya çıkan atıksu yüksek miktarda SO_4 içermektedir.

Oluşması Muhtemel Etkiler

- Atıksularda bulunan biyobozunurluğu düşük kimyasalların varlığından kaynaklanan zor arıtılabilirlik,
- Soğutma suları ve blöfler,
- Solvent geri kazanımı işlemlerinden kaynaklanan solventle kontamine olmuş atıksular,
- Formülasyon işlemleri sırasında karıştırma tanklarını temizlemek için kullanılan su nedeni ile kanalizasyon sistemine boşaltılan alışılmadık bileşimdeki seyreltik atık sular,
- Tesiste üretilmekte olan ürünün üretimi tamamlandıktan sonra farklı ürünün üretilmesine başlanması sırasında ekipmanların temizlenmesinden kaynaklanan atıksular,
- Acil durumlarda (örn. Tepkimenin kontrolden çıkması, dökülmeler, yangın, vs) ortaya çıkan yüksek hacimli kontamine sular
- Solventler için geri dönüşüm veya geri kazanım işlemleri uygulanmasına rağmen bir miktar solvent proses suyunda kalabilir

Alınması Gereken Önlemler

- Mümkün olduğunca alternatif sentez ve reaksiyon şartları kullanılmalıdır. (örn. sıvı-gaz reaksiyonlarda SO_3 'le sülfonlama yapılması, 2-naftilamin-8-sülfonik asitle asetilleme, Trifenilfofin oksit'in arıtılması veya eşarjı yerine geri dönüşümü, indirgeme işlemlerinin katalitik hidrojenasyonla sağlanması, mikro yapılandırılmış reaktör sistemleri kullanımı, vs)
- Münferit işletmelerde (tam arıtma gereken) tüm atıksular kimyasal ve biyolojik proseslerle arıtılmalıdır.
- Münferit işletmelerde atıksular ikinci (biyolojik) arıtma öncesi veya sonrası biyobozunurluğu düşük bileşiklerin bozunmasını sağlamak amacıyla ön işleme (ozonlanma, oksitleme vb. teknikler) tabi tutulmalıdır.
- Organize sanayi bölgelerinde bulunan işletmelerde, atıksular ortak arıtmanın gerektirdiği düzeyde ön arıtılmalıdır.
- Geri kazanılabilir atıksuların geri kazanımı yapılmalı ve diğer tüm atıksuların gerektiği düzeyde arıtımı sağlanmalıdır.
- Kazan (varsa kojenerasyon tesisi) soğutma suları tekrar kullanılmalı ya da arıtılmalıdır.
- Uygun şartlarda ekipman yıkanmalı, diğer proses sularının devamındaki ünitelerde ilave su olarak tekrar kullanımı mümkünse sağlanmalıdır.
- Atıksu arıtma tesisi girişine debi ve/veya beklenmedik yükleri kontrol etmek için dengeleme sistemlerinin kurulması
- Kullanılan solventler geri dönüştürülmeli veya geri kazanılmalıdır.
- Proses izin verdiği sürece daha çevre dostu solventler seçilmelidir.
- Tarım ilaçları ve farmasötiklerin üretildiği tesislerden kaynaklanan atıksular için uygun arıtma teknolojileri aşağıdaki gibi gruplandırılabilir:
 - Ağır metal, toksik veya biyolojik olarak parçalanamayan organik maddeleri içermeyen atıksulara biyolojik atıksu arıtma uygulanır.
 - Ağır metal, toksik veya biyolojik olarak parçalanamayan organik maddeleri içeren atıksular (yüksek AOX, HX veya yüksek KOİ/BOİ oranına sahip) diğer atıksulardan ayrı olarak arıtılır ya da geri kazanılır. Bu atıksu hatları için uygun arıtma teknolojileri, kimyasal oksidasyon, adsorpsiyon, filtreleme, ekstraksiyon, sıyırma, hidroliz (biyolojik parçalanmayı artırmak için) veya oksijensiz ön arıtım olarak sıralanabilir.

- o Metal içeren atıksu hatları (örneğin katalizör kullanımından kaynaklı) kimyasal çöktürme (tercihen metal geri kazanımına uygun), iyon değiştirici, elektrolitik geri kazanım veya ters ozmoz ile arıtılabilir.
- o Askıda katı madde içeren atıksular için çöktürme, flotasyon ve filtreleme uygulanabilir.
- o Yağ/organik ve su karışımları için API seperatörleri, hava flotasyonu veya hidrosiklonlar kullanılabilir.

IV.2.6. Radyofarmasötikler

Radyoizotoplar içeren radyofarmasötikler hem tanılama hem de tedavide kullanılan özgün ilaçlardır. İçerdikleri radyoaktif izotop sebebiyle radyoaktif madde sayıldıklarından, radyoaktif maddelerin tabi oldukları tüm yönetmeliklere de tabidiler. Kullanılacak olan ilacın dozajı elde edilmek istenen tanı/tedavinin ihtiyacına yönelik olarak tasarlanmaktadır [34]. Bu sebeple bu ilaçların yarılanma ömürleri 70,8 saniyeden (^{58}Co) 301.000 yıla kadar (^{36}Cl) değişen sürelerde olabilmektedir. Klinik tedavilerde kullanılan ilaçların yarı ömürleri genellikle birkaç dakika ile birkaç gün arasında değişmektedir [35]. Bu nedenle bu tarz ilaçların sentezlendikleri yerler genellikle hastane bünyesinde yer almaktadır.

Oluşması Muhtemel Etkiler

- Radyoaktif maddelerden kaynaklı zararlı ışınlar,
- Hatalı ürünler ya da yan ürünler,
- Radyoaktif maddeleri içeren atıksular ve solüsyonlar,
- Radyoaktif maddeler ile kontamine olmuş atık gazlar,
- Radyoaktif maddeler ile kontamine olmuş temizlik malzemeleri, kıyafetler, filtreler vb. atıklar,

Alınması Gereken Önlemler

- Çalışma ortamı radyoaktif madde ile çalışma koşullarına elverişli olarak hazırlanmalıdır. Radyoaktif maddenin sentezlendiği ortam çevre ve insan sağlığını koruyacak önlemleri içermelidir.
- Çalışan personel radyoaktif madde ile çalışma konusunda eğitilmelidir.
- Radyoaktif atıklar diğer atıklardan ayrı olarak toplanmalı, içeriğine uygun olarak etiketlenmeli ve radyoaktif maddeler için özel üretilmiş kaplarda ve depolama alanlarında muhafaza edilmelidir. Depolama alanlarına giriş-çıkışlar kontrol altında tutulmalı, izinsiz girişler engellenmelidir.
- Radyoaktif maddelerle kontamine olmuş her türlü ambalaj, kıyafet, bez, filtre, abzorban vb. yardımcı ekipman radyoaktif madde olarak kabul edilmelidir.
- Kısa ömürlü radyoaktif atıklar (Yarılanma ömrü 100 günden kısa olan atıklar) radyasyon doz hızları 1 $\mu\text{Sv/saat}$ değerinin altına düşünceye kadar radyoaktif madde depolama koşullarına uygun olarak geçici depolanmalıdır [36].
- Uzun ömürlü radyoaktif atıklar Radyoaktif Atık Yönetimi Yönetmeliği uyarınca bertaraf edilmelidir [37].
- Radyoaktif maddeler ile kontamine olmuş atıksular (temizlik, bakım, laboratuvar atıkları, personel duşları vb.) radyoaktivite değerleri yönetmelik sınır değerlerinin altına düşünceye kadar radyoaktif madde depolama koşullarına uygun olarak geçici depolanmalıdır
- Radyoaktif maddelerin sentezlendiği yerlerin havalandırma sistemleri ortak havalandırma sistemlerinden ayrı olarak tasarlanmalıdır.
- Depolama alanları uygun bir şekilde havalandırılmalı, havalandırma sistemleri ortak havalandırma sistemlerinden ayrı olarak tasarlanmalıdır.

- Radyoaktif madde ile kontamine olmuş atık gazlar atmosfere verilmeden önce baca gazı arıtım sistemleriyle kontrol altına alınmalıdır.

IV.3. Faaliyet Sonrası

IV.3.1. Toprak ve Jeoloji

Oluşması Muhtemel Etkiler

- Arazi kullanımının kalıcı olarak değişmesi.

Alınması Gereken Önlemler

- Kapatma sonrası tesis oturma alanı rehabilite edilmelidir.
- Faaliyet alanı başka bir amaçla kullanılmayacaksa arazi yeşillendirilmelidir.

IV.3.2. Gürültü ve Titreşim

Oluşması Muhtemel Etkiler

- Tesis söküm ve arazi rehabilitasyonu faaliyetleri sırasında kullanılacak araç ve ekipmanların, çevrede bulunan işçileri, yöre halkını ve hayvanları etkileyebilen gürültüye neden olması,
- Tesis söküm ve arazi rehabilitasyonunun ve özellikle bozuk zemin üzerindeki kamyon trafiği gibi faaliyetlerin neden olduğu titreşim sebebiyle:
 - Binalarda değişik derecelerde yüzeysel ve/veya yapısal hasarlar oluşması,
 - İnsanlar üzerinde rahatsızlığa veya huzursuzluğa neden olması veya daha yüksek seviyelerde, çalışma becerisini etkilenmesi.

Alınması Gereken Önlemler

- Kullanılacak makine ve ekipmanların bakımları zamanında ve düzenli olarak yapılmalıdır.
- Güzergah üzerindeki tesis söküm ve arazi rehabilitasyonu programı etkileri azaltacak şekilde hazırlanmalıdır.
- Konut trafiğini ve yerleşim alanlarındaki geçiş sıklığını sınırlayacak şekilde düzenlemeler yapılmalıdır.
- Yerleşim alanlarından geçen kamyonlar için hız sınırına ve tonaja uyulması sağlanmalıdır.
- Gereken yerlerde geçici ses izolasyon bariyerleri kullanılmalıdır.

IV.3.3. Hava Kalitesi

Oluşması Muhtemel Etkiler

- Atıkların ve malzemelerin taşınması sırasında oluşan egzoz gazları, koku ve toz sebebiyle hava kalitesinin bozulması.

Alınması Gereken Önlemler

- İnşaat yıkıntı atıkları mümkün olduğunca geri kazanılmalıdır.
- Yıkıntı atık yığınlarının üstüne belirli aralıklarla su püskürtülmelidir.
- Ulaşım yolları günlük olarak temizlenmelidir.
- Uygun ekipman ve taşıma araçları kullanılmalıdır.
- Araç ve inşaat ekipmanları düzenli aralıklarla kontrol edilmeli ve bakımları yapılmalıdır.
- Malzeme savrulmadan boşaltma ve doldurma işlemleri yapılmalıdır.
- Kamyonlar ve diğer taşıyıcılar branda ile kapatılmalıdır.

IV.3.4. Atıklar

Oluşması Muhtemel Etkiler

- Tesis sökümü sırasında ortaya çıkacak makine ve ekipman atıkları,
- Kirlenmiş temizlik malzemeleri, kullanılmış yağlar ve yağlayıcılar, kullanılmış hidrolik sıvıları, vb.

Alınması Gereken Önlemler

- Makine ve ekipmanların doğru kullanılması,
- Atık oluşumunun azaltılması.

V. ALTERNATİFLER

Yatırımcı tarafından araştırılan çeşitli alternatiflerin incelenmesi ve sunulması, ÇED sürecinin önemli bir şartıdır. ÇED Yönetmeliği Ek-3'te verilen Çevresel Etki Değerlendirmesi Genel Formatı, ÇED raporlarında projenin yeri ve teknolojisi ile ilgili alternatifler hakkında bilgi verilmesini istemektedir.

V.1. Proje Yeri Alternatifleri

Alternatif proje yerleri, planlama çalışmalarının ilk aşamalarında incelenmelidir. Alternatifleri göz önüne alarak proje için doğru yer seçimi, çevresel etkileri önleme ve azaltma için en etkili stratejidir. Değerlendirilen alternatifler proje bağlamı ile ilgili ve makul olmalıdır. Tarım ilacı veya farmasötik üretimi tesisi yapılması uygun olmayan alanlar çıkarıldıktan sonra kalan alternatif sahalar birbirleriyle karşılaştırılmalıdır. Tesis yeri alternatifleri belirlenirken dikkate alınması gereken kilit hususlar ve kısıtlar, verilenlerle sınırlı olmamakla birlikte aşağıda sunulmuştur:

- Stratejik çevresel değerlendirme, çevre düzeni planı, imar planı vb. çalışmalarda verilen çevresel hedeflere uygunluk,
- Yerleşim yerlerine yakınlık,
- Nüfus yoğunluğu,
- Saha zemini,
- Saha topoğrafyası,
- Sahanın hidrolojik ve hidrojeolojik durumu,
- Koruma bölgelerine yakınlık,
- Su kaynaklarının durumu,
- Atıksu deşarjı için alıcı ortam ve durumu,
- Ortak bir arıtma tesisine deşarj yapılacaksa, kanalizasyon sistemi ve durumu,
- Ekonomik ve sosyo-ekonomik faktörler.

V.2. Proje Teknoloji/Proses Alternatifleri

Proses/teknoloji alternatifleri; çevresel hususları (emisyonlar, gürültü, koku ve atıklardan kaynaklanan çevresel etkilerin en aza indirgenmesi), mevcut su temini ve atık su alımı altyapısını, gelecekte söz konusu olabilecek kapasite artışı, yatırım ve işletme maliyetleri gibi faktörleri göz önünde bulundurarak sunulmalıdır.

Aşağıda, proses/teknoloji alternatifleri ile ilgili örnekler verilmektedir:

- Alternatif kimyasallar,
- Alternatif su geri kazanım senaryoları,
- Alternatif solvent geri kazanım senaryoları,
- Alternatif enerji kaynakları, maliyetler, etkileri,
- Alternatif enerji tasarruf yaklaşımları,
- Alternatif su kaynakları, kaliteleri, su arıtma gereksinimleri,
- Su geri kazanım seçenekleri, ilişkin maliyetler,
- Alternatif alıcı ortamlar, kaliteleri, hassas alanlar,
- Alternatif arıtma prosesleri,
- Alternatif çamur arıtma ve bertaraf prosesleri,
- Atık ön işlem/bertaraf alternatifleri.

VI. BOYA VE CİLALARIN (REÇİNE ÜNİTESİNİ İHTİVA EDEN) ÜRETİLDİĞİ TESİSLER

Boya ve cilaların üretim prosesleri genel olarak benzerlik göstermektedir. İlk olarak kullanılacak hammadde ve katkı maddelerinin tartma ve karıştırılması yapıldıktan sonra öğütme, inceltme, filtreleme ve paketleme gibi adımlarla üretim süreci son bulmaktadır [38].

Boya ve cila üretiminde kullanılacak olan hammaddelerin miktarları belirlendikten sonra tartımı yapılır. Tartılan hammaddeler (reçine, solvent, pigment, dolgu maddeleri ve katkı maddeleri) bir kazan içerisinde karıştırılır. Karıştırılan maddeler öğütüldükten sonra gerekli olduğu durumlarda ileri karıştırma uygulanır. Elde edilmek istenen tane boyutuna göre farklı boyutlarda öğütme makineleri kullanılabilir. Karıştırma işleminden sonra boya ve cilalar inceltme tankına gönderilir. Sıvılaştırılan ürün süzülerek tortularından ayrılır ve doldurma makinesine iletilir. Dağılmamış renklendiricileri elemek için santrifüj, ızgara ya da basınçlı filtre kullanılmaktadır. Doldurulan kutu ve variller etiketleme ve paketleme işlemi yapıldıktan sonra satışa hazır hale getirilir [38].

Boyalar çözücü bazlı ve su bazlı olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Genel üretim prosesine uygun olarak çözücü bazlı boyaların üretiminde tartma, karıştırma, öğütme, ara depolama, inceltme, seyreltme, filtreleme ve paketleme işlemleri sırasıyla uygulanmaktadır. Su bazlı boyalarda ise çözücü madde olarak solventler yerine su kullanılmaktadır [38].

Toz boya üretimi ise yöntem ve içerik olarak diğer boyalardan ayrılmaktadır. Toz boyalar birçok diğer boya türünden farklı olarak solvent içermemektedirler. Toz boya çeşitleri termoset ve termoplastik olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Özellikle metal yüzeylerin boyanmasında yaygın olarak kullanılan toz boyalar, epoksi, polietilen, polyester, polivinil klorür ve akrilik reçineler kullanılarak üretilmektedirler. Toz boya üretiminde reçine, pigment, sertleştirici, dolgu ve katkı maddeleri tartılıp karıştırıldıktan sonra ekstrüzyondan geçirilmektedir. Ekstrüzyon aşamasında karışım çok yüksek sıcaklıklara çıkarıldıktan sonra soğuması sağlanır. Ekstrüzyondan çıkan karışım soğutulduktan sonra kırıcılarda cips parçaları haline getirilir ve daha sonra bu cipsler değirmende öğütülerek toz form oluşturulur. Eleme ve sınıflandırma yapıldıktan sonra paketlenerek ürün haline getirilir [38].

Cilalar ise son kat cilası ve dolgu cilası olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Genellikle ahşaplar için üretilen dolgu cilaları doldurucu olmaları, saydam olmaları, hızlı kurumaları, yapışma ve esneklik özellikleri bakımından son kat cilalar ile uyumlu olarak üretilmektedir. Son kat cilalar ise saydam katmanlardır. Son kat cilaların üretiminde uygulanacak nesnenin maruz kalacağı çevresel koşullar da dikkate alınarak dayanıklılığı ayarlanır. Örneğin mobilya cilaları ev kimyasallarına karşı dirençli üretilirken, otomobil cilaları UV ışınlarına karşı dirençli üretilmektedir. Cilaların üretim prosesleri boya prosesleri ile benzer olup, daha kısa ve basittir. Hammaddeler karıştırılıp filtrelendikten sonra paketlenir ve ürün olarak satışa sunulur [38].

Hem boyaların hem de cilaların üretiminde kullanılan, içerdikleri hammaddelerin bir arada kalmasını sağlayan "bağlayıcı" maddelere reçine adı verilmektedir. Reçinelerin toplam karışım içerisindeki oranı kütlice %30-45 arasındadır. Reçineler, boya ve cilaların uygulandıkları yüzeye tutunma oranlarını arttıran, kabarma, soyulma, solma, beyazlama ve çatlamalarını engelleyen, temizlenebilir özellik kazandıran, akışkanlığını ve parlaklığını etkileyen katkı maddeleridir. Boya ve cilalarda kullanılan bağlayıcıların yaklaşık olarak %90'ı sentetik reçinelerdir. Tablo 13'de boya ve cilalarda kullanılan sentetik reçinelere ait örnekler ve kullanım alanları verilmiştir. Sentetik reçine haricinde bağlayıcı madde olarak selülozik polimerler, kauçuk türevleri, asfalt ve silikat da kullanılabilir [39].

Tablo 13. Boya ve cilalarda kullanılan bağlayıcı reçine grupları, örnekleri ve kullanım alanları [39]

Reçinenin Kimyasal Grubu	Örnek Reçine	Kullanım Alanları
Vinil Reçine	Polivinil ester, polivinil alkol	Suyla inceltilebilir boya/cila, dispersiyonlar
Akrilik Reçine	Polimetil-metakrilat homo- ya da co- polimer (termoplastik) Hidroksil grupları içeren polimetil-metakrilat (termofiksaj)	Sentetik deri, plastik yüzeyler, metal olmayan yüzeyler için parlatici, otomotiv, alüminyum kutular
Alkid Reçine	Üretan-, silikon- ya da epoksi modifiyeli alkid reçineler	Otomotiv, denizcilik, yangına karşı dayanıklı boya, ev boyaları, ağaçlar için parlak boya/cila, astar boya, emülsiyonlar, yüzey kaplamaları
Polyester Reçine	Doymamış ve doymuş polyesterler	Bobin kaplamaları, mobilya boyası/cilasası, diğer yüzey kaplamalar
Epoksi Reçine	Bisfenol-A reçineler	Astar boya, toz boya, otomotiv, havacılık, metal, beton, boru ve kağıt boyaları
Poliüretan Reçine	Poli-izosiyanat, polihidroksil	Nükleer tesisler, otomotiv, denizcilik, havacılık, tren, plastik, deri ve ağaç boyası/cilasası
Fenolik Reçine	Novolak, resol	Denizcilik, alüminyum kutular, elektrik izolasyon malzemeleri

Bağlayıcıların haricinde boya ve cilaların içerisinde üç çeşit boyar madde bulunmaktadır. Tablo 14'de kullanılan boya çeşitleri, içerisinde çözündükleri solvent ve bazı uygulama alanları verilmiştir. Taşıyıcı faz olarak nitelendirilen organik solvent, su ya da solvent-su karışımları boya ve cilaların üretiminde kullanılan hammaddelerin karıştırılarak homojen hale getirilebileceği bir ortam hazırlarlar. En çok kullanılan taşıyıcı kimyasallar alkoller, aromatik, alifatik ve sikloalifatik hidrokarbonlar, esterler, glikol eterler, ketonlar ve sudur. Tek başlarına kullanılacakları gibi karışım olarak iki ya da daha fazla taşıyıcı kimyasal bir arada kullanılabilir. Temel özellikleri reçineleri çözmeleri, pigmentlerin karışımını sağlamaları, kararlı ve homojen bir yapı oluşturmaları ve istenilen akışkanlığı sağlamalarıdır. Boya ve cilaların yüzey uygulamasından sonra bu taşıyıcı faz kimyasallar genellikle buharlaşarak uzaklaşır. Tablo 15'de bu taşıyıcı kimyasalların ait olduğu gruplar, örnek kimyasal ve başlıca kullanım alanları verilmiştir [39].

Tablo 14. Boya çeşitleri, çözündükleri solventler ve uygulama alanları [39]

	Metal Kompleks Boya	Anyonik Boya	Azo Boya
Solventi	Su, su/organik solvent karışımı, glikol eter	Alkol, ester, keton	Mineral yağ, aromatik hidrokarbon, parafin
Uygulama Alanı	Ağaç boyama, ağaç koruma ve emprenyeleme	Ağaç boyama, folyo kaplama, alüminyum kutular ve metal görünümlü boya/cila	Ağaç boyama, parafin boyama, yağlı ağaç koruyucular

Tablo 15. Boya ve cilaların üretiminde kullanılan taşıyıcı kimyasallar [39]

Kimyasal Grubu	Örnek	Kullanım Alanı
----------------	-------	----------------

Su	Su	Suyla inceltilebilir boya/cila, kolloid dispersiyonlar
Alifatik hidrokarbon	Beyaz İspirto	Klorlu kauçuk ve alkid reçine boya/cila, oleoreçine boya/cila
Aromatik hidrokarbon	Ksilen, toluen	Fırınlanabilir boya/cila, dış ortam boyası/cilas
Alkol	N-butanol, etanol, sikloheksanol	Epoksi-reçine boya/cila, yağ ve alkid reçine boya/cila, su bazlı boya tineri
Ester	Etil asetat, bütil asetat, etilheksil asetat	Nitroselüloz, poliüretan, epoksi, alkid reçine boyalar/cilalar
Keton	Aseton, metil izobütil keton, sikloheksanon, izoforon	Epokis-reçine, nitroselüloz, alkid reçine boyalar/cilalar
Glikol eter	Bütil glikol, bütil diglikol, etoksi propanol	Nitroselüloz, epoksi reçine, suyla inceltilebilir boyalar/cilalar

Reçine, solvent ve boyalara ek olarak boya ve cilaların bünyesinde dolgu maddeleri ve yardımcı kimyasallar da bulunmaktadır. Dolgu maddeleri genellikle alüminyum silikat (kil), diatomik silika, kalsiyum karbonat, talk ve kireç gibi düşük maliyetli ve dayanıklı malzemelerdir. Yardımcı kimyasallar ise üretim, depolama ve uygulama aşamalarına özgü özellikler kazandıran kimyasal maddelerdir. Kutularda saklandıkları süre boyunca oksidasyonu engelleyen ajanlar, kimyasal reaksiyona girmelerini önleyen katalizörler, biyolojik bozunmalarını engelleyen biyositler, köpük engelleyiciler, ağır kokuları engelleyen deodorantlar, homojenliği sağlayan çözücüler, yanma önleyici alev geciktiriciler, düz bir yüzey elde etmeyi sağlayan ajanlar, yüzey tutunmayı arttıran yüzey aktif maddeler ve akışkanlık sağlayan kimyasallar genel olarak boya ve cilaların üretiminde kullanılan başlıca katkı maddelerindedir [39]

VI.1. Çevresel Etkiler ve Alınacak Önlemler

Boya ve cilaların üretiminde kullanılan hammadde ve katkı maddelerin neredeyse tamamı üretilen boya ve cilanın bünyesinde kalmaktadır. Bu nedenle boya ve cilaların üretimi sırasında açığa çıkan çevresel etkiler büyük oranda temizlik sonrası gerçekleşen atıksu kaynaklı kirlilik ve uçucu organik maddeler ile toz boyalardan kaynaklı kaçak hava emisyonlardır. Toprak kirliliği genellikle kaza ya da kaçak hava emisyonlarının çökmesi sonucu oluşan bir çevresel etkidir [39]. Boya ve cilaların üretimi sırasında açığa çıkması beklenen muhtemel emisyonlar Tablo 16'da verilmiştir.

Tablo 16.Boya ve cilaların üretiminde beklenen kirleticiler [40]

Kirlilik Tipi	Beklenen Kirleticiler
---------------	-----------------------

Hava Emisyonları	Ozon Amonyak <u>Ağır Metaller:</u> Pb, Cr, Zn, Cu HF H ₂ S <u>Kalıcı Organik Kirlenitçiler:</u> bromlu dibenzofuranlar, dioksinler, klorlu parafinler, PAH, organohalojen bileşikleri, karbon tetraklorür, 1,2-dikloroetan, heksaklorobütadien, PCB'ler, tetrakloroetilen, 1,1,1-trikloroetan, trikloroetilen <u>Organokalay bileşikleri:</u> trifenilkalay bileşikleri VOC Fosgen Toz ve partikül madde emisyonları Koku
Atıksu	Amonyak Anilin Benzidin <u>Ağır Metaller:</u> Pb, Cr, Zn, Cu H ₂ S <u>Organohalojen Bileşikleri:</u> karbon tetraklorit, dikloroetan, heksaklorobütadien, PCB'ler, tetrakloroetilen, trikloroetan, trikloroetilen <u>Organokalay bileşikleri:</u> trifenilkalay bileşikleri Fenolik bileşikler <u>Konvansiyonel Parametreler:</u> BOİ, KOİ, TOK, AKM, pH, ÇO
Atık	Kimyasal madde ambalajları Evsel atıklar Arıtma çamurları Laboratuvar atıkları ve diğer kimyasallar Proseslerde oluşan kullanılmış kimyasal atıkları

Alınması Gereken Önlemler

Hava

- Baca gazı arıtma sistemi, her koşulda ilişkin yönetmelikte belirtilen emisyon limit değerlerini sağlayacak şekilde tasarlanmalıdır.
- Hava Kalitesi Dağılım Modellemesi yapılarak, tesisten çıkan emisyonların hava kalitesi ile ilgili tüm mevzuatları ihlal etmediği gösterilmelidir.
- Proses izin verdiği sürece daha çevre dostu kimyasallar seçilmelidir.
- Kaçak emisyonların kontrolü için sızıntı tespit ve onarım programı uygulanmalıdır.
- Ortaya çıkan toz ve ağır metaller mümkün olduğunca toplanarak bertaraf edilmelidir.
- Emisyonların oluştuğu kimyasal depolama alanları, reaksiyon tankları vb birimler kapalı alanlar içine alınarak emisyonlar kontrol edilmelidir.
- Tesisteki havalandırma kanalları baca gazı arıtım sistemlerine bağlanmalıdır.

Atık

- Atık gazların temizleme vb. süreçlerinden kaynaklanan yağla kirlenmiş atıklar önlenmelidir.
- Atıkların (katalizörler, adsorbanlar, filtreler, iyon değiştirici reçineleri, vb.) rejenerasyonu ve geri dönüşümü sağlanmalı, geri dönüşümü mümkün olmayan atıklar ise bertaraf edilmelidir.

- Kalorifik değeri yüksek olan atık solventler, organik kirleticiler ve atık çamurlar içerisindeki tehlikeli madde içeriğine göre yakıt olarak değerlendirilmeli ya da bertaraf edilmelidir.

Atıksu

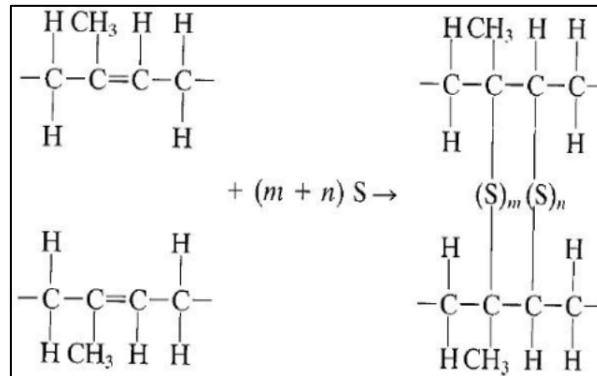
- Münferit işletmelerde (tam arıtma gereken) tüm atıksular kimyasal ve biyolojik proseslerle arıtılmalıdır.
- Münferit işletmelerde atıksular ikinci (biyolojik) arıtma öncesi veya sonrası biyobozunurluğu düşük bileşiklerin bozunmasını sağlamak amacıyla ön işleme (ozonlanma, oksitleme vb. teknikler) tabi tutulmalıdır.
- Organize sanayi bölgelerinde bulunan işletmelerde, atıksular ortak arıtmanın gerektirdiği düzeyde ön arıtılmalıdır.
- Geri kazanılabilir atıksuların geri kazanımı sağlanmalıdır.
- Kazan (varsa kojenerasyon tesisi) soğutma suları tekrar kullanılmalı ya da arıtılmalıdır.
- Uygun şartlarda ekipman yıkaması yapılmalı, yıkama suları proseslerde kullanılabildiği durumlarda tekrar kullanılmalıdır.
- Temizlik işlemleri vakumlu temizleyiciler ile yapılarak atıksu oluşumu en aza indirilmelidir.
- Atıksu arıtma tesisi girişine debi ve/veya beklenmedik yükleri kontrol etmek için dengeleme sistemleri kurulmalıdır.
- Proses izin verdiği sürece daha çevre dostu kimyasallar seçilmelidir.
- Atıksular için uygun arıtma teknolojileri aşağıdaki gibi gruplandırılabilir:
 - Ağır metal, toksik veya biyolojik olarak parçalanamayan organik maddeleri içermeyen atıksulara biyolojik atıksu arıtma uygulanır.
 - Ağır metal, toksik veya biyolojik olarak parçalanamayan organik maddeleri içeren atıksular (yüksek AOX, HX veya yüksek KOİ/BOİ oranına sahip) diğer atıksulardan ayrı olarak arıtılır ya da geri kazanılır. Bu atıksu hatları için uygun arıtma teknolojileri, kimyasal oksidasyon, adsorpsiyon, filtreleme, ekstraksiyon, sıyırma, hidroliz (biyolojik parçalanmayı artırmak için) veya oksijensiz ön arıtım olarak sıralanabilir.
 - Metal içeren atıksu hatları kimyasal çöktürme (tercihen metal geri kazanımına uygun), iyon değiştirici, elektrolitik geri kazanım veya ters ozmoz ile arıtılabilir.
 - Askıda katı madde içeren atıksular için çöktürme, flotasyon ve filtreleme uygulanabilir.
 - Yağ/organik ve su karışımları için API seperatörleri, hava flotasyonu veya hidrosiklonlar kullanılabilir.

VII. ELASTOMER ESASLI ÜRÜNLERİN (VULKANİZASYON İŞLEMİNİ İÇEREN) İŞLEME TABİ TUTULDUĞU TESİSLER

Elastomer esaslı ürünler doğal kauçuğun yapısı taklit eden sentetik kauçuklardır. Genellikle doğal kauçukta bulunan poliizopiren'in sentetik olarak üretilmesi ile elde edilirler. Doğal kauçuk (NR) genellikle Güneydoğu Asya ve Afrika'dan elde edilmektedir. Sentetik kauçuk ise petrol rafinerilerinde katalitik kırma işlemi sonucu elde edilen monomerlerden üretilmektedir. En sık kullanılan monomerler stiren, bütadien, izopiren, izobütülen, etilen, propilen ve akrilonitril'dir. Farklı özelliklerde kauçuk üretilmek istendiğinde kullanılan akrilik, klorosülfonatlı polietilen, klorlu polietilen (CPE), epiklorohidrin, etilen-akrilik, etilen-oktan kauçuk, etilen-propilen kauçuk (EPR), floroelastomer, polinorbornin, polisülfid, silikon kauçuk, termoplastik elastomer, üretan ve etilen-vinil asetat içeren monomerler de mevcuttur [41].

Elastomerler bir kuvvet uygulandığında yüksek oranda uzama gösterebilen, kuvvet kaldırıldığında ise ilk formuna geri dönebilen, çapraz bağlanmış kauçuğumsu ağ yapılarıdır. Elastomerlerin en önemli özellikleri bu elastikiyetleridir. Sıçrama olarak da bilinen bu elastikiyet özelliği, üretildikleri polimer zincirlerin sahip olduğu düşük çapraz bağ yoğunluğuna ve düzensiz yapılarına bağlıdır. Çapraz bağlanma, elastomerik davranış elde etmek için gerekli olan şartlardan biridir [42].

Vulkanizasyon işlemi bu çapraz bağların elde edilmesinde kullanılan yöntemdir. Çapraz bağlantı, genellikle kükürt (S) bileşiklerinin katkısıyla yüksek sıcaklıklardaki kimyasal işlemler sonucu elde edilen ve tekrarlanabilen bir reaksiyondur. Kükürt (S) atomları, çift bağlı karbon (C) atomları ile köprü şeklinde çapraz bağ kurarlar (Şekil 25). Sülfür kütlece ortalama %1-3 oranında kullanılarak, yaklaşık 120-180 °C sıcaklık aralığında pişirilerek elastomerler üretilir. İçerdikleri monomere göre sınıflandırılmış bazı elastomerler Tablo 17'de verilmiştir [42].



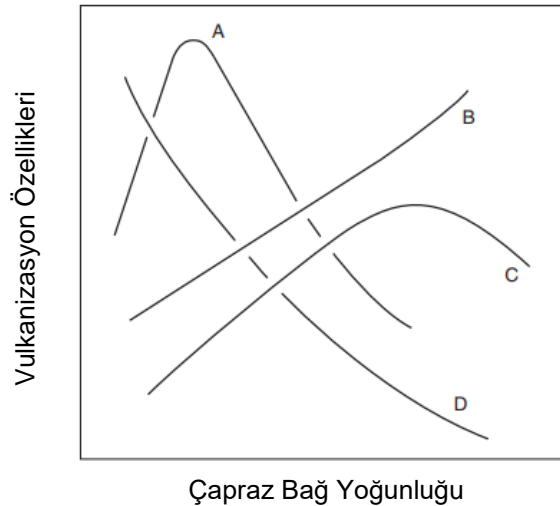
Şekil 25. Vulkanizasyon Reaksiyonu [42]

Tablo 17. Bazı elastomerler ve yapılarında kullanılan monomer çeşitleri [42]

Kısaltması	Yapısında Kullanılan Monomer
NR	Doğal Kauçuk
SBR	Stiren Bütadien Kauçuk
CR	Kloropiren Kauçuk
NBR	Nitril Bütadien Kauçuk
EPDM	Etilen Propilen Dien Kauçuk
CSM	Kloro Sülfonatlı Polietilen Monomer Kauçuk
VMQ	Silikon Kauçuk
FKM	Florokarbon/Floroelastomer Monomer Kauçuk
CO/ECO	Epiklorohidrin Kauçuk

Vulkanizasyona işlemi uygulanan kauçuklar içerdikleri monomere, işlem sıcaklığına, şekline ve kullanılan kimyasal yardımcıların çeşidine göre farklı fiziksel özellik kazanırlar. Kopma dayanımları, şekillerini geri kazanma oranları, aşınmaya ve yırtılmaya karşı dayanımları, ozon, akaryakıt, yağ, asit ve alkali gibi kimyasallara karşı dayanımları, yaşlanmaya dayanımları ve sıcak ve soğuğa karşı dayanımları farklılık göstermektedir. Örneğin doğal kauçuğun (NR) çekme ve kopma dayanımı çok düşükken, akaryakıt ve yağa karşı dayanımı oldukça yüksektir. Silikon kauçukların ise çekme/kopmaya karşı dayanımı, geri toplama oranları yüksek, akaryakıt ve yağlara karşı dayanımları oldukça düşüktür [42].

Vulkanizasyon ile elde edilen avantajlı fiziksel özelliklerin hepsini tek bir kür kullanarak elde etmek mümkün değildir. Bu nedenle vulkanizasyon sonucu elde edilmek istenen fiziksel özelliklerin optimum olduğu bir denge noktası üretim sırasında hedeflenmektedir (Şekil 26). Bu denge noktasının elde edilmesi sırasında kontrollü reaksiyon gerekmektedir. Erken/hızlı vulkanizasyon gerçekleştiği durumlarda elde edilen ürün hurdaya ayrılmaktadır. Bu nedenle reaksiyonu kontrol altında tutmak ve istenen fiziksel özellikleri açığa çıkarmak için çeşitli vulkanizasyon ajanları, hızlandırıcılar, aktivatörler ve geciktiriciler kullanılmaktadır [41].



Şekil 26. Çapraz bağ yoğunluğunun fiziksel özelliklere etkisi. A) Yırtılma ve yaşlanma dayanımı, mukavemet B) Elastik geri kazanım kabiliyeti ve sertlik C) Sağlamlık D) Elastik gecikim, kalıcı deformasyon, sürtünme katsayısı [41]

Kullanılan vulkanizasyon ajanları arasında en yaygın olanı kükürt (S) olmakla birlikte kükürt salıcı kimyasallar, peroksitler, reçineler ve metal oksitler de kullanılmaktadır. Tablo 18'de kullanılan vulkanizasyon ajanları ve bu ajanların getirdiği avantajlar ile dezavantajlar verilmiştir. Kükürt salıcı kimyasallar (Dimorfolinil disülfid – DTDM, tetrametiltiuram – TMTD) yalnızca kükürt salıcı kimyasal değil, aynı zamanda reaksiyon hızlandırıcı olarak da işlev göstermektedirler. Peroksitler dienler ve dien içermeyen elastomerler ile kararlı karbon bağları kurduklarından kükürtten sonra en çok tercih edilen ajanlardır. Halojenli elastomerler metal oksitler ile karbon bağları kurabildiklerinden otürü magnezyum oksit ve çinko oksit kür hızı kontrol edici ve erken vulkanizasyonu önleyici kimyasal ajan olarak kullanılmaktadır. Epoksi, kinin ve fenolik reçineler nitril kauçuk ve bütül kauçuk ve bazı termoplastik elastomerlerin üretiminde kullanılan ajanlardır [41].

Tablo 18. Kullanılan vulkanizasyon ajanları, avantajları ve dezavantajları [41]

Ajanlar	Elastomer	Avantajları	Dezavantajları
Kükürt	Dienler	Çok yönlü	Sıcaklık ve basınç dayanımı etkiler
Kükürt Salıncılar			
Peroksitler	Doygun Polimerler	Sıcaklık ve basınç dayanımı etkiler	Kür hızı kontrolü
	Dienler		
Reçineler	Primer Bütil Bazlı Polimerler	Isı dayanımı	Yavaş kür hızı
Metal Oksitler	Halojenli Polimerler	CR ve CSM için tercih edilir	Su Dayanımı

Kullanılan vulkanizasyon ajanına ek olarak, kükürt aktivasyonunu sağlamak için hızlandırıcılar, vulkanizasyon hızını kontrol altında tutmak için geciktiriciler ve çinko oksit ya da stearik asit gibi aktivatörler de kullanılması gerekmektedir. Hızlandırıcılar, reaksiyonun süresini kısaltmak ve kurulacak olan kükürt çapraz bağlarının sayısını ve çeşidini belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. Tiazol, sülfenamid, guanidin, karbamat, tiuram, ksantat ve fosfatları içeren yedi farklı hızlandırıcı ana sınıfı vardır. Bu hızlandırıcılardan bazılarında ait karşılaştırmalı örnekler ve yanma kontrolü, kür hızı ve çapraz bağ uzunluğuna ilişkin karşılaştırmalar Tablo 19'da verilmiştir. Kauçuk üretiminde birden çok hızlandırıcının beraber kullanımı ile ürün elde edilmesi yaygın olarak kullanılmaktadır.

Tablo 19. Vulkanizasyon hızlandırıcıları, yanma kontrolü, kür hızı ve kükürt çapraz bağ uzunluğuna ilişkin karşılaştırma tablosu [41]

Hızlandırıcı Sınıfı	Örnek	Kısaltması	Yanma Kontrolü	Kür Hızı	Kükürt Çapraz Bağ Uzunluğu
Yok	Yalnızca kükürt			Yavaş	S4-S8
Guanidin	Difenil guanidin	DPG	Orta	Orta	S2-S4
Merkapto-benzotiazol	Merkaoptobenzotiazol	MBT	Orta	Orta	S2-S4
	Merkaoptobenzotiazol-disülfid	MBTS	Orta	Orta	S2-S4
Sülfenamid	Sikloheksil-2-benzotiazol-sülfenamid	CBS	Uzun	Hızlı	S2-S4
	tert-Butil-2-benzotiazol-sülfenamid	TBBS	Uzun	Hızlı	S2-S4
Tiuram	Tetrametiltiuram disülfid	TMTD	Kısa	Çok hızlı	S2
Ditiokarbamat	Çinko dimetilditiokarbamat	ZDMC	Çok kısa	Çok hızlı	S2

Aktivatörler ise hızlandırıcılar ile ilk önce reaksiyona girerek çözünebilir kauçuk kompleksleri oluşturan kimyasallardır. Bu kompleksler daha sonra kükürt ile reaksiyona girerek kükürtleşme ajanlarını oluşturur. Yaygın olarak kullanılan aktivatörler çinko oksit ve stearik asittir. Laurik, oleik, propionik yağ asitleri ve çözünebilir çinko tuzları da kullanılan kimyasallar arasındadır [41].

Geciktiriciler ise vulkanize olmamış kauçuğun yeterli süre reaksiyonda kalması için prosesi yavaşlatan kimyasallardır. Organik asitler ve anhidratlar, sikloheksiltiofitalamid ve sülfenamid ticari olarak kullanılan örneklerdir. Organik asitlere bazı örnekler fitalik anhidrat, benzoik asit ve salisilik asittir. Bu kimyasallar hızlandırıcılar ve safsızlıklarla tepkimeye girerek reaksiyonu kontrol altında tutarlar. Tiofitalimid (CTP)

ve sülfenamit sınıfları yanma hızını kontrol ettiklerinden kür hızını ve performansını etkilemeyen geciktiricilerdir. Vulkanizasyonun ilk aşamalarında sülfenamitler bozunarak markaptbenzotiazol (MBT) ve aminleri oluşturur. MBT sülfenamitle reaksiyona girerek vulkanizasyon işleminin sonlanmasına neden olabilir. CTP'nin rolü, oluşan MBT'yi geçici olarak etkisizleştirerek vulkanizasyon prosesinin durmasını engellemektir [41].

VII.1. Çevresel Etkiler ve Alınacak Önlemler

Elastomer esaslı ürünlerin (vulkanizasyon işlemini içeren) işleme tabi tutulduğu tesislerin çevresel etkileri kauçuk esaslı ürünlerin üretimi sırasında kullanılan kimyasalların havaya ve suya karışması ile meydana gelmektedir. Kullanılan kimyasalların çok az bir kısmı çeşitli kazalar ve sızmalardan ötürü toprak kirliliğine de sebep olmaktadır. Elastomer esaslı ürünlerin (vulkanizasyon işlemini içeren) işleme tabi tutulduğu tesislerden kaynaklanması beklenen emisyonlar Tablo 20 ve Tablo 21'de verilmiştir.

Tablo 20. Elastomer esaslı ürünlerin işleme tabi tutulduğu tesislerden kaynaklanan çevresel etkiler [40]

Kirlilik Tipi	Beklenen Kirleticiler
Hava Emisyonları	Akrilonitril Amonyak Klor Etilen oksit <u>Ağır Metaller:</u> Pb, Cd, Zn, Cu Metil izosiyanat VOC Organik Asitler PCB'ler <u>Organokalay bileşikleri:</u> tetrabütilkalay, trifenilkalay bileşikleri Toz ve partikül madde emisyonları Koku
Atıksu	Akrilonitril Amonyak Anilin Benzen, Toluen, Ksilen Hidrokarbonlar Klor Etilen oksit <u>Ağır Metaller:</u> Pb, Cr, Zn, Cu Hekzakloroetan <u>Organokalay bileşikleri:</u> tetrabütilkalay, trifenilkalay bileşikleri Fenolik bileşikler <u>Konvansiyonal Parametreler:</u> BOİ, KOİ, TOK, AKM, pH, ÇO, renk, koku
Atık	Kimyasal madde ambalajları Evsel atıklar Arıtma çamurları Laboratuvar atıkları ve diğer kimyasallar Proseslerde oluşan kullanılmış kimyasal atıkları

Tablo 21. Elastomer esaslı ürünlerin işleme tabi tutulduğu tesislerden kaynaklanan atıksuların kompozisyonunda bulunan kirleticiler ve kaynakları [43]

Kaynak	KOİ	HC	SLS	AOX	BTX	NO ₂	P _{Toplam}	Pb	Cu	Zn	Cd
Karıştırma ve ekstrüzyon sonrası kullanılan soğutma suyu	X						X			X	X
Baca gazı temizleme sisteminden gelen atık gaz yıkama suları	X			X	X		X				
Vulkanizasyonun şekil verme aşamasından sonra yıkama ve temizleme aşamasında gelen atıksular	X							X	X	X	
Vulkanizasyonun otoklav aşaması sonrası yıkama ve temizleme aşamasından gelen atıksular	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X
Vulkanizasyonun tuz banyosu aşaması sonrası yıkama ve temizleme aşamasından gelen atıksular						X					
Genel temizlik kaynaklı atıksular	X	X	X	X			X	X	X	X	

KOİ: Kimyasal Oksijen İhtiyacı

HC: Hidrokarbonlar

SLS: Yarıuçucu Lipofil Maddeler

AOX: Adsorblanabilir Organik Halojenler

BTX: Benzen, Toluen, Ksilenü

Alınması Gereken Önlemler

Hava

- Baca gazı arıtma sistemi, her koşulda ilişkin yönetmelikte belirtilen emisyon limit değerlerini sağlayacak şekilde tasarlanmalıdır.
- Hava Kalitesi Dağılım Modellemesi yapılarak, tesisten çıkan emisyonların hava kalitesi ile ilgili tüm mevzuatları ihlal etmediği gösterilmelidir.
- Proses izin verdiği sürece daha çevre dostu kimyasallar seçilmelidir.
- Kaçak emisyonların kontrolü için sızıntı tespit ve onarım programı uygulanmalıdır.
- Ortaya çıkan toz ve ağır metaller mümkün olduğunca toplanarak bertaraf edilmelidir.
- Emisyonların olduğu kimyasal depolama alanları, reaksiyon tankları vb birimler kapalı alanlar içine alınarak emisyonlar kontrol edilmelidir.
- Tesisteki havalandırma kanalları baca gazı arıtım sistemlerine bağlanmalıdır.

Atık

- Atık gazların temizleme vb. süreçlerinden kaynaklanan yağla kirletilmiş atıklar önlenmelidir.
- Kalorifik değeri yüksek olan atık solventler, organik kirleticiler ve atık çamurlar içerisindeki tehlikeli madde içeriğine göre yakıt olarak değerlendirilmeli ya da bertaraf edilmelidir.

Atıksu

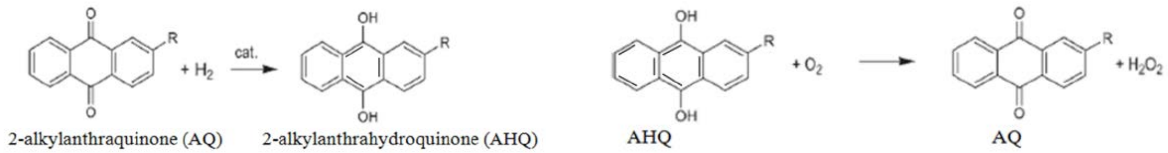
- Münferit işletmelerde (tam arıtma gereken) tüm atıksular kimyasal ve biyolojik proseslerle arıtılmalıdır.
- Münferit işletmelerde atıksular ikinci (biyolojik) arıtma öncesi veya sonrası biyobozunurluğu düşük bileşiklerin bozunmasını sağlamak amacıyla ön işleme (ozonlanma, oksitleme vb. teknikler) tabi tutulmalıdır.
- Organize sanayi bölgelerinde bulunan işletmelerde, atıksular ortak arıtmanın gerektirdiği düzeyde ön arıtılmalıdır.
- Geri kazanılabilir atıksuların geri kazanımı sağlanmalıdır.
- Kazan soğutma suları tekrar kullanılmalı ya da arıtılmalıdır.
- Uygun şartlarda ekipman yıkaması yapılmalı, yıkama suları proseslerde kullanılabilirdiği durumlarda tekrar kullanılmalıdır.
- Atıksu arıtma tesisi girişine debi ve/veya beklenmedik yükleri kontrol etmek için dengeleme sistemleri kurulmalıdır.
- Proses izin verdiği sürece daha çevre dostu kimyasallar seçilmelidir.
- Atıksular için uygun arıtma teknolojileri aşağıdaki gibi gruplandırılabilir:
 - Ağır metal, toksik veya biyolojik olarak parçalanamayan organik maddeleri içermeyen atıksulara biyolojik atıksu arıtma uygulanır.
 - Ağır metal, toksik veya biyolojik olarak parçalanamayan organik maddeleri içeren atıksular (yüksek AOX, HX veya yüksek KOİ/BOİ oranına sahip) diğer atıksulardan ayrı olarak arıtılır ya da geri kazanılır. Bu atıksu hatları için uygun arıtma teknolojileri, kimyasal oksidasyon, adsorpsiyon, filtreleme, ekstraksiyon, sıyırma, hidroliz (biyolojik parçalanmayı artırmak için) veya oksijensiz ön arıtım olarak sıralanabilir.
 - Metal içeren atıksu hatları kimyasal çöktürme (tercihen metal geri kazanımına uygun), iyon değiştirici, elektrolitik geri kazanım veya ters ozmoz ile arıtılabilir.
 - Askıda katı madde içeren atıksular için çöktürme, flotasyon ve filtreleme uygulanabilir.
 - Yağ/organik ve su karışımları için API seperatörleri, hava flotasyonu veya hidrosiklonlar kullanılabilir.

VIII. PEROKSİTLERİN ÜRETİMİNİN YAPILDIĞI TESİSLER

Peroksitler, R-O-O-R yapısında bulunan ve adını O-O grubundan alan (peroksit), peroksit grubu bileşiklerdir. Aralarında en bilindik olanı hidrojen peroksittir (H_2O_2). Hidrojen peroksit dışında, peroksi asitler, metal peroksitler ve organik peroksitler diğer peroksit gruplarını oluşturmaktadır. Organik peroksitler, hidrojen peroksitin türevleridir. Tüm peroksitler içerisinde en yaygın kullanıma sahip olanı hidrojen peroksittir. Çevre dostu bir kimyasal olarak kabul gördüğünden, su kullanımının yoğun olduğu birçok endüstride yaygınlaşmıştır. Başlıca kullanım alanları kâğıt hamurunun beyazlatılması, tekstilde ağartma prosesleri, gıda kaplarının dezenfeksiyonu, temizlik maddeleri, atıksu arıtımı gibi endüstriyel kullanımdır [44].

Hidrojen peroksit, endüstriyel olarak alkilantrakinon oksidasyonu (AO) ile üretilmektedir. Organik solvent karışımında çözülmüş halde bulunan alkilantrakinon'un sıralı hidrojenleme ve oksitleme aşamalarından sonra sıvı-sıvı ekstraksiyon ile üretimi gerçekleştirilir. Reaksiyonların gerçekleştiği çözelti, solventlerin ve kinonların/hidrokinonların oluşturduğu bir karışım olup, "çalışma çözeltisi" olarak isimlendirilmiştir. Alkilantrakinonlar, alkil benzen gibi apolar aromatik solventlerde, hidrokinonlar ise alkol ve esterler gibi polar solventlerde çözüldüğünden kullanılan çalışma çözeltisinin mutlaka farklı özelliklerde iki solventin karışımı olması gerekmektedir [44].

Hidrojenleme aşamasında alkilantrakinon türevi (AQ) Paladyum katalizörü aracılığıyla hidrojen kazanarak antrahidrokinon (AHQ) oluşturur (Şekil 27). Daha sonra AHQ'nun hava kabarcıkları ya da oksijen ile oksitlenmesi sonucu AQ oluşurken, hidrojen peroksit açığa çıkar. Sıvı ekstraksiyon metodu ile oluşan hidrojen peroksit çözeltiden ayrıştırılırken, organik çözelti yeniden hidrojenleme aşamasına döndürülür [44].



Şekil 27. Alkilantrakinon indirgeme (solda) ve oksitleme (sağda) reaksiyonları

İlk organik peroksit 1858 yılında sentezlenen dibenzoil peroksit'tir (BPO). İlk başlarda margarin ve yemeklik un üretiminde beyazlatıcı olarak kullanılsa da, daha sonraları plastik ve sentetik kauçuk (lastik) üretiminde kullanılmak üzere 300'den fazla organik peroksit sentezlenmiştir. Başlıca ana grupları hidroperoksitler (organik (alkil) hidroperoksitler ve organomineral hidroperoksitler), dialkil peroksitler, peroksiasitler (peroksiasit ve peroksikarboksilik asit), asil peroksitler ve alkil peroksitler'dir [45].

Peroksitlerin üretiminin yapıldığı tesislerde, ihtiyaç duyulan yüksek saflıkta hidrojenin üretimi için hidrojen üretim tesisi, ekstraksiyon ve kazanlarda kullanılmak üzere saf su ihtiyacını karşılamak için su yumuşatma tesisi, buhar elde etmek için buhar kazanı, uçucu solventlerin atmosfere salımını azaltmak için baca gazı temizleme sistemi ve kullanılan katalizörlerin rejenerasyonu için kalsinatör sistemine ihtiyaç duyulmaktadır [46].

VIII.1. Çevresel Etkiler ve Alınacak Önlemler

Peroksitlerin üretildiği tesislerin çevresel etkileri indirgeme/yükseltgenme reaksiyonları sırasında kullanılan kimyasalların havaya ve suya karışması ile meydana gelmektedir. Kullanılan kimyasalların çok az bir kısmı çeşitli kazalar ve sızmalardan ötürü toprak kirliliğine de sebep olmaktadır. Genel olarak kullanılan kimyasallar geri kazanılarak tekrar sistemde kullanılsa da bir kısmı buharlaşma ile bir kısmı da blöf atıksu ve temizlik suları aracılığıyla atıksu arıtma sistemlerine karışmaktadır. Peroksitlerin üretildiği tesislerden kaynaklanabilecek kirlleticiler Tablo 22'de verilmiştir.

Tablo 22. Peroksitlerin üretildiği tesislerden kaynaklanabilecek çevresel etkiler [44]

Kirlilik Tipi	Beklenen Kirleticiler
Hava Emisyonları	VOC'ler Alkil benzen Ksilen Tert-bütilbenzen Trimetilbenzen Tetrametilbenzen Polialkil benzenler Metilnaftalin Alkil fosfatlar Nonil alkoller Alkilsikloheksanol Tetraalkil üre Sikloalkil üre
Atıksu	VOC'ler Alkil benzen Ksilen Tert-bütilbenzen Trimetilbenzen Tetrametilbenzen Polialkil benzenler Metilnaftalin Alkil fosfatlar Nonil alkoller Alkilsikloheksanol Tetraalkil üre Sikloalkil üre Konvansiyonal Parametreler: KOİ, TOK, AKM, pH
Atık	Kimyasal madde ambalajları Evsel atıklar Arıtma çamurları Laboratuvar atıkları ve diğer kimyasallar Proseslerde oluşan kullanılmış kimyasal atıkları Bitik katalizörler Kullanılmış adzorbantlar Kullanılmış iyon değiştirme reçineleri

Alınması Gereken Önlemler

Hava

- Baca gazı arıtma sistemi, her koşulda ilişkin yönetmelikte belirtilen emisyon limit değerlerini sağlayacak şekilde tasarlanmalıdır.
- Hava Kalitesi Dağılım Modellemesi yapılarak, tesisten çıkan emisyonların hava kalitesi ile ilgili tüm mevzuatları ihlal etmediği gösterilmelidir.
- Proses izin verdiği sürece daha çevre dostu kimyasallar seçilmelidir.
- Kaçak emisyonların kontrolü için sızıntı tespit ve onarım programı uygulanmalıdır.
- Emisyonların olduğu kimyasal depolama alanları, reaksiyon tankları vb birimler kapalı alanlar içine alınarak emisyonlar kontrol edilmelidir.
- Tesisteki havalandırma kanalları baca gazı arıtım sistemlerine bağlanmalıdır.

Atık

- Atık gazların temizleme vb. süreçlerinden kaynaklanan yağla kirletilmiş atıklar önlenmelidir.
- Atıkların (katalizörler, adzorbantlar, filtreler, iyon değiştirici reçineleri, vb.) rejenerasyonu ve geri dönüşümü sağlanmalı, geri dönüşümü mümkün olmayan atıklar ise bertaraf edilmelidir.
- Kalorifik değeri yüksek olan atık solventler, organik kirleticiler ve atık çamurlar içerisindeki tehlikeli madde içeriğine göre yakıt olarak değerlendirilmeli ya da bertaraf edilmelidir.

Atıksu

- Münferit işletmelerde (tam arıtma gereken) tüm atıksular kimyasal ve biyolojik proseslerle arıtılmalıdır. Atıksular ikinci (biyolojik) arıtma öncesi veya sonrası biyobozunurluğu düşük bileşiklerin bozunmasını sağlamak amacıyla ön işleme (ozonlanma, oksitleme vb. teknikler) tabi tutulmalıdır.
- Organize sanayi bölgelerinde bulunan işletmelerde, atıksular ortak arıtmanın gerektirdiği düzeyde ön arıtılmalıdır.
- Geri kazanılabilir atıksuların geri kazanımı sağlanmalıdır.
- Kazan (varsa kojenerasyon tesisi) soğutma suları tekrar kullanılmalı ya da arıtılmalıdır.
- Uygun şartlarda ekipman yıkaması yapılmalı, yıkama suları proseslerde kullanılabilirdiği durumlarda tekrar kullanılmalıdır.
- Temizlik işlemleri vakumlu temizleyiciler ile yapılarak atıksu oluşumu en aza indirilmelidir.
- Atıksu arıtma tesisi girişine debi ve/veya beklenmedik yükleri kontrol etmek için dengeleme sistemleri kurulmalıdır.
- Atıksular için uygun arıtma teknolojileri aşağıdaki gibi gruplandırılabilir:
 - Ağır metal, toksik veya biyolojik olarak parçalanamayan organik maddeleri içermeyen atıksulara biyolojik atıksu arıtma uygulanır.
 - Ağır metal, toksik veya biyolojik olarak parçalanamayan organik maddeleri içeren atıksular (yüksek AOX, HX veya yüksek KOİ/BOİ oranına sahip) diğer atıksulardan ayrı olarak arıtılır ya da geri kazanılır. Bu atıksu hatları için uygun arıtma teknolojileri, kimyasal oksidasyon, adzorsiyon, filtreleme, ekstraksiyon, sıyırma, hidroliz (biyolojik parçalanmayı artırmak için) veya oksijensiz ön arıtım olarak sıralanabilir.
 - Metal içeren atıksu hatları kimyasal çöktürme (tercihen metal geri kazanımına uygun), iyon değiştirici, elektrolitik geri kazanım veya ters ozmoz ile arıtılabilir.
 - Askıda katı madde içeren atıksular için çöktürme, flotasyon ve filtreleme uygulanabilir.
 - Yağ/organik ve su karışımları için API seperatörleri, hava flotasyonu veya hidrosiklonlar kullanılabilir.

IX. İZLEME

Tarım İlaçlarının ve Farmasötik Ürünlerin Üretildiği Tesisler'den kaynaklanan ve yukarıda detayları verilen etkilerin minimize edilmesi için yürütülen ÇED çalışmalarının önemli ayaklarından bir tanesi de izleme ve kontrol çalışmalarıdır.

Bu kapsamda projelerin arazi hazırlık, inşaat, işletme ve kapanış aşamalarında izleme çalışmalarının yürütülmesi büyük önem arz etmektedir. İzleme programları her bir projeye özgü olarak hazırlanmalı ve mümkün olduğunca ölçülebilir kriterlere (su analizi, arka plan gürültü ölçümü vb.) dayandırılmalıdır.

İzleme çalışmaları neticesinde meydana gelen uyumsuzluklar için iyileştirmeler yapılmalı ve uyumsuzluklar ortadan kaldırılmalıdır.

Tarım İlaçlarının ve Farmasötik Ürünlerin Üretildiği Tesislere ilişkin inşaat ve işletme dönemlerine ait izleme tabloları Tablo 23'de verilmiştir.

Tablo 23. Tarım ilaçlarının ve farmasötik ürünlerin üretildiği tesislere ilişkin inşaat ve işletme dönemi izleme tablosu

İzlenecek Husus	Nerede/Nasıl İzleneceği	Açıklama	Gerekli İzleme İşleminin Ne Zaman Yapılacağı
İNŞAAT DÖNEMİ			
Tarihi, kültürel ve arkeolojik varlıklar	Arazi	Gözlem	Kültür varlığına rastlandığında
Toz (PM ₁₀)	Alıcı ortam	Yetkili Akredite Laboratuarda analiz edilmelidir	Yoğun toz yayıcı işlemlerde (hafriyat vb)
Evsel atık su	Şantiye binasından kaynaklanan atıksu	-Paket arıtma -Mevcut kanalizasyon hattına verilmesi -Sızdırmaz fosseptiğe verilmesi	Sürekli
Hafriyat artığı	Şantiye alanı ve çalışma alanında (geçici depolama-yükleme-taşıma sırasında)	"Hafriyat Toprağı, İnşaat ve Yıkıntı Atıklarının Kontrolü Yönetmeliği" kapsamında ilgili Belediyenin göstereceği döküm alanına nakli sağlanmalı	Sürekli
Evsel Atıklar	Çalışma alanında	Ağız kapalı çöp kaplarında torbalar içerisinde biriktirilip ilgili Belediyeye teslimi sağlanmalı	Sürekli
Ambalaj Atıkları (Cam, Plastik, Karton, Pet Şişe, Teneke vb.)	Çalışma alanında	TAT (taşıma-ayırma-toplama) lisanslı yetkili firmalara verilmelidir.	Sürekli
Atık Pil ve Akümülatörler	Çalışma alanında	-Atık pillerin uygun şartlarda biriktirilmesi ve lisanslı tesislere verilmesi -Proje kapsamında çalıştırılacak iş makinelerinden ve taşıtlardan çıkacak akülerin, yenisini satın alınırken yetkili satıcıya iade edilmesi	Sürekli

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın Çevresel Etki Değerlendirmesi (ÇED) Alanında Kapasitesinin Güçlendirilmesi İçin Teknik Yardım Projesi

İzlenecek Husus	Nerede/Nasıl İzleneceği	Açıklama	Gerekli İzleme İşleminin Ne Zaman Yapılacağı
Atık Madeni Yağlar	Bakım alanlarında, sızıntının olabileceği şantiye alanı ve çalışma alanındaki iş makinelerinin hepsinde	Gözlemsel olarak bakılacaktır. Atık yağların geçici olarak depolandığına dair kayıtlar kontrol edilecektir. Günlük olarak sızıntı, döküntü olup olmadığı kontrol edilecektir. Sızıntı ve döküntü olması durumunda kayıt tutulacak ve şantiye şefine haber verilerek sızıntı-döküntü acil müdahale planı uygulanmalıdır. Yıllık olarak Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği gereği Ek-2 formlarının doldurularak Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü'ne düzenli olarak gönderildiğine dair belgelere bakılacaktır. Yine alınan yağ miktarları kontrol edilmelidir.	Sürekli Yıllık
Tehlikeli Atıklar	Çalışma alanında	Yağ, yakıt, boya vb. bulaşmış eldiven, üstüğü, ambalaj vb. tehlikeli atıklar ayrı olarak biriktirilecek ve belirli periyotlarla (180 günü aşmayacak şekilde) lisanslı taşıyıcılar vasıtası ile lisanslı bertaraf tesisine gönderilmelidir. Yıllık olarak Tehlikeli Atık Beyan sistemine atık beyanı yapıldığına dair belgelerin kontrolü yapılmalıdır.	Sürekli Yıllık
Ömrünü Tamamlamış Lastikler	Çalışma alanında	Proje kapsamında çalıştırılacak iş makinelerinden ve taşıtlardan çıkacak ÖTL'ler lisanslı kuruluşlara gönderilmelidir.	Sürekli
Gürültü	Alıcı ortamlarda	Yetkili akredite laboratuvar	Gürültünün yoğun olduğu durumlarda
Tıbbi Atık	Sağlık ünitesi	Tıbbi atıklar, belediye tıbbi atık toplama araçlarına veya lisanslı kuruluşlara verilmelidir.	Sürekli
Halkın Güvenliği	Çalışma alanlarında	İkaz panolarının yerinde olup olmadığı, reflektör lambalarının çalışıp çalışmadığı kontrol edilecektir. Güvenlik personeli tarafından çalışma alanına görevliden başkasının girmemesi sağlanmalıdır.	Sürekli

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın Çevresel Etki Değerlendirmesi (ÇED) Alanında Kapasitesinin Güçlendirilmesi İçin Teknik Yardım Projesi

İzlenecek Husus	Nerede/Nasıl İzleneceği	Açıklama	Gerekli İzleme İşleminin Ne Zaman Yapılacağı
İş Sağlığı ve Güvenliği	Çalışma alanında	Şantiyede yasal süresinde, ISG Uzmanı bulundurulacak olup "İSG Uzmanlarının Görev Yetki ve Sorumlulukları Hakkında Yönetmelik" esasları doğrultusunda hareket edilecektir. Periyodik kontrol listeleri doldurularak 6331 Sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu ve bağlı Yönetmeliklerin gereği kontrol edilecektir. Ayrıca Risk analizi ve Acil Durum Müdahale programına göre kontrol edilecektir. İSG kapsamında ortam ve kişisel maruziyet gürültü ölçümleri yaptırılacak gürültü derecesi sınır değerleri geçmeyecektir. Geçmesi durumunda işçilere baret, kulaklık veya kulak tıkaçları gibi uygun koruyucu araç ve gereçler verilecektir. Toz çıkışı olan işlerde çalışan işçilere, işin özelliğine ve tozun niteliğine göre uygun kişisel korunma araçları ile maskeler verilecektir.	Günlük/Haftalık/Aylık
İŞLETME DÖNEMİ			
Emisyon	Tablo 6, Tablo 7 ve Tablo 8'de verilen hava kirleticilerinin kontrolü doğrultusunda SKHKKY Ek-1'deki ilgili esaslar dikkate alınmalıdır.	Faaliyet Sahibi / Akredite Laboratuar	Sürekli / İlgili mevzuatta belirtilen periyotta
Proses Kaynaklı Atık Sular	Tesisin tabii olduğu atıksu deşarj standartları (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Tablo 14.6-14.9) çerçevesinde atıksuları analiz edilmelidir.	Faaliyet Sahibi / Akredite Laboratuar	Sürekli / İlgili mevzuatta belirtilen periyotta
Evsel Nitelikli Sıvı Atıklar	İdari birimlerden, tesisten, varsa lojman ve mutfaktan kaynaklanan atıksular	-Paket arıtma -Mevcut kanalizasyon hattına verilmesi -Sızdırmaz fosseptiğe verilmesi	Sürekli
Evsel Nitelikli Katı Atıklar	İşletmeden, ofis ve mutfaklardan, varsa lojman vb sosyal tesislerden kaynaklanan atıklar	Ağzı kapalı çöp kaplarında torbalar içerisinde biriktirilip ilgili Belediyeye teslimi sağlanmalıdır.	Sürekli
Ambalaj Atıkları (Cam, Plastik, Karton, Pet Şişe, Teneke vb.)	İşletme	TAT (taşıma-ayırma-toplama) Lisanslı yetkili firmalara verilmelidir.	Sürekli
Atık Yağlar	İşletme	-Gözlemsel olarak bakılması -Atık yağların geçici olarak depolandığına dair kayıtların kontrolü -Yıllık olarak Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği gereği Ek-2 formlarının doldurularak Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü'ne düzenli olarak gönderildiğine dair belgelerin kontrolü sağlanmalıdır.	Sürekli

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın Çevresel Etki Değerlendirmesi (ÇED) Alanında Kapasitesinin Güçlendirilmesi İçin Teknik Yardım Projesi

İzlenecek Husus	Nerede/Nasıl İzleneceği	Açıklama	Gerekli İzleme İşleminin Ne Zaman Yapılacağı
Proses atıkları ¹	İşletme	Atık Yönetimi Yönetmeliği Madde 9'da tanımlanmış yükümlülükler çerçevesinde atıkların bertarafının sağlanması ve Çevre ve Şehircilik Bakanlığına beyanda bulunulması temin edilmelidir.	Sürekli
Tıbbi Atık	Sağlık ünitesi	Tıbbi atıkların, belediye tıbbi atık toplama araçlarına veya lisanslı kuruluşlara verilmesi sağlanmalıdır.	Sürekli
Radyoaktif Atık	İşletme	-Kısa ömürlü radyoaktif atıklar (Yarılanma ömrü 100 günden kısa olan atıklar) radyasyon doz hızları 1 µSv/saat değerinin altına düşünceye kadar radyoaktif madde depolama koşullarına uygun olarak geçici depolanmalıdır -Uzun ömürlü radyoaktif atıklar Radyoaktif Atık Yönetimi Yönetmeliği uyarınca bertaraf edilmelidir -Radyoaktif maddelerle kontamine olmuş her türlü atık, atıksu ve gaz radyoaktif madde olarak kabul edilmelidir	Devamlı
Gürültü	Tesis içi / Alıcı ortam	Faaliyet sahibi / Yetkili Akredite Laboratuvar	Sürekli
İş Sağlığı ve Güvenliği	İşletme	-İSG Uzmanı/İşyeri Hekimi ataması -Risk Analizi -ADP ve Ekipleri -İş araçları/ekipmanlar periyodik kontrolleri -İSG izleme planı -Yıllık Çalışma Planı -İSG Eğitimleri -İSG Kurulu/Toplantıları -İSG Ölçümleri	Sürekli

¹ Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından yayımlanmış olan "İlaç Sanayi Atık Kılavuzu"nda işaret edilen atık listeleri ve Bölüm IV.2.4 göz önünde bulundurulmalıdır.

X. UYGULAMADA DİKKAT EDİLMESİ GEREKEN HUSUSLAR

Tarım İlaçlarının ve Farmasötik Ürünlerin Üretildiği Tesisler'de kimyasal sentez, fermentasyon, ekstraksiyon gibi yöntemlerle elde edilen hammaddeler ve ara ürünler bir takım kimyasal temel işlem ve proseslere tabi tutularak nihai ürünler elde edilir.

Tarım ilaçları ve farmasötiklerin üretimi ve ürünü saflaştırma veya ayırma işlemleri sırasında çeşitli atık akımları (atık gazlar, ana çözelti, yıkama suları, kullanılmış solventler, kullanılmış katalizörler, yan ürünler) oluşur. Tarım ilaçları ve farmasötik tesislerinin temel emisyonları uçucu organik bileşikler, yüksek derecede bozunmayan organik bileşikler içerebilen atık sular, nispeten yüksek miktarda kullanılmış solventler ve geri dönüşümsüz atıklardır. Sektörde üretilen kimyasal çeşitlilik göz önüne alındığında çok geniş bir emisyon çeşitliliği söz konusudur.

Her aktif madde üretim reaksiyonu, reaksiyona girmeyen bazı hammaddeler ve bazı istenmeyen yan ürünlerle sona erer. Reaksiyonlardan istenen ürünler sistemin her adımında dikkatli bir şekilde ayrılırken istenmeyen ürünler atılır. Bu istenmeyen ürünlerin pekçoğu, atıksu ya da katı atık formunda atılır. Bunlardan gaz formunda olanlar ise atmosfere salınır. Bazı durumlarda geri dönüştürülebilir yan ürünler, sisteme geri döndürülebilir. Hammaddelerde bulunan yabancı maddeler de birbirleriyle reaksiyona girebilir ve birçok durumda köpük veya katran veya tepkimeye girmemiş hammadde olarak ortaya çıkar

Tarım İlaçlarının ve Farmasötik Ürünlerin Üretildiği Tesisler'den kaynaklanan ve yukarıda genel hatları ile verilen çevresel etkilerin detayları bu rehberin ilgili bölümlerinde verilmektedir. Her tesisin prosesine özel çevresel etkiler oluşmaktadır. Yapılması planlanan kapasite artışlarında yalnızca kapasite artışının sebep olacağı çevresel etkilerin değerlendirilmesi yerine, kümülatif etkilerin ortaya koyulması gereklidir.

Sektörde yer alan tesislerin uygulamalarında dikkat edilmesi gereken başlıca hususlar aşağıda verilmiştir:

- Kullanılan solventler geri dönüştürülmeli veya geri kazanılmalıdır.
- Proses izin verdiği sürece daha çevre dostu solventler seçilmelidir.
- Baca gazı arıtma sistemi, her koşulda ilişkin yönetmelikte belirtilen emisyon limit değerlerini sağlayacak şekilde tasarlanmalıdır.
- Hava Kalitesi Dağılım Modellemesi yapılarak, tesisten çıkan emisyonların hava kalitesi ile ilgili tüm mevzuatları ihlal etmediği gösterilmelidir.
- Kaçak emisyonların kontrolü için sızıntı tespit ve onarım programı uygulanmalıdır.
- Emisyonların oluştuğu kimyasal depolama alanları, reaksiyon tankları vb birimlerin kapalı alanlar içine alınarak emisyonlar kontrol edilmelidir.
- Tesisteki havalandırma kanalları baca gazı arıtım sistemlerine bağlanmalıdır.
- Mümkün olduğunca alternatif sentez ve reaksiyon şartları kullanılmalıdır (örn. mikro yapılandırılmış reaktör sistemleri kullanımı, vs)
- Atıkların (katalizörler, adsorbanlar, filtreler, iyon değiştirici reçineleri, vb.) rejenerasyonu ve geri dönüşümü sağlanmalı, geri dönüşümü mümkün olmayan atıklar ise bertaraf edilmelidir.
- Münferit işletmelerde (tam arıtma gereken) tüm atıksular kimyasal ve biyolojik proseslerle arıtılmalıdır.
- Geri kazanılabilir atıksuların geri kazanımı yapılmalı ve diğer tüm atıksuların gerektiği düzeyde arıtımı sağlanmalıdır.

XI. KAYNAKLAR

- [1] European Commission (2006) Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Organic Fine Chemicals.
- [2] Tait, K.D. (U.D.) Chapter 79 – Pharmaceutical Industry, Encyclopedia of Occupational Health and Safety, 4th Edition, <http://www.ilocis.org/documents/chpt79e.htm>, Erişim Tarihi: 29.11.2017
- [3] IL&FS Ecosmart Limited Hyderabad (2010) Technical EIA Manual for Pesticides Industry and Pesticide Specific Intermediates.
- [4] Devay, A. (2013) Chapter 14 – Extraction, The Theory and Practice of Pharmaceutical Technology,http://www.tankonyvtar.hu/en/tartalom/tamop412A/2011-0016_01_the_theory_and_practise_of_pharmaceutical_technology/ch14.html, Erişim Tarihi: 29.11.2017
- [5] Rousselet Robatel (2017) Monostage Centrifugal Extractors – Type BXP, <http://www.rousselet-robatel.com/chemical-fine-chemical-pharmaceutical/monostage-centrifugal-extractors-type-bxp/>, Erişim Tarihi: 29.11.2017
- [6] Natex (2017) Supercritical fluid extraction, <https://www.natex.at/co2-technology/supercritical-fluid-extraction/>, Erişim Tarihi: 29.11.2017
- [7] Beyaz, M. (2014) Esansiyel Yağlar: Antimikrobiyal, Antioksidan ve Antimutajenik Aktiviteleri, Akademik Gıda 12(3) (2014) 45-53
- [8] Kılıç, A. (2008) Uçucu Yağ Elde Etme Yöntemleri, Bartın Orman Fakültesi Dergisi, Yıl: 2008 Cilt:10 Sayı:13
- [9] New Directions Aromatics (2017) How Essential Oils Are Made, <https://www.newdirectionsaromatics.com/blog/articles/how-essential-oils-are-made.html#production-of-essential-oils>, Erişim Tarihi: 29.11.2017
- [10] Kabataş, İ.S. (2010) Formülasyonlu İlaç Sanayiinde Atık Minimizasyonu, Y.Lisans Tezi, İTÜ
- [11] Pharmaceutical Technology (2017) ShangPharma Pilot Plant Facility - Fengxian, <http://www.pharmaceutical-technology.com/projects/shangpharma-plant/attachment/shangpharma-plant2/>, Erişim Tarihi: 29.11.2017
- [12] United States Environmental Protection Agency (1998). Development Document for Final Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Pharmaceutical Manufacturing Point Source Category.
- [13] Röper, M., Gehrler, E., Narbeshuber, T., Siegel, W., 2012, Acylation and Alkylation, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- [14] Michigan State University, Organik Kimya Ders Notları, <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/react1.htm#rx2>, Erişim Tarihi: 29.11.2017
- [15] Drauz, K., Grayson, I., Kleemann, A., Krimmer, H.-P., Leuchtenberger, W. and Weckbecker, C. 2007. Amino Acids. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

- [16] Firth, D., 2001, Nitration reactions in the manufacture of pharmaceutical intermediates, Innovations in Pharmaceutical Technology
- [17] Riemenschneider, W. and Bolt, H. M. 2005. Esters, Organic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- [18] Fiege, H., Voges, H.-W., Hamamoto, T., Umemura, S., Iwata, T., Miki, H., Fujita, Y., Buysch, H.-J., Garbe, D. and Paulus, W. 2000. Phenol Derivatives. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- [19] Uhr, H., Mielke, B., Exner, O., Payne, K. R. and Hill, E. 2013. Biocides. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 1–26.
- [20] Booth, G. 2000. Nitro Compounds, Aromatic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- [21] Caron, S., Dugger, R.W., Ruggeri, S.G., Ragan, J.A., Ripin, D.H.B., 2006, Large-Scale Oxidations in the Pharmaceutical Industry, Chem. Rev. 2006, 106, 2943–2989
- [22] Teles, J. H., Hermans, I., Franz, G. and Sheldon, R. A. 2015. Oxidation. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 1–103.
- [23] Magano, J., Dunetz, J.R., 2012, Large-Scale Carbonyl Reductions in the Pharmaceutical Industry, Organic Process Research & Development, 16, 1156–1184
- [24] Kammermeier, B. 2000. Reduction. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- [25] Zurich ETH, 2014, Practica in Process Engineering II – Crystallization
- [26] Yaşa, E. (2010). Ters Ozmoz (TO) Su Artıma Tekniği ve Muhtelif Kullanım Alanları.
- [27] Christ, C. (1999) Production-Integrated Onvironmental Protection and Waste Management in the Chemical Industry, Wiley-VCH
- [28] Central Pollution Control Board (2007). Development of National Emission Standards for Pesticides Manufacturing Industry.
- [29] Egyptian Environmental Affairs Agency Environmental Management Sector (2001). Environmental Impact Assessment Guidelines for Pharmaceutical Plants.
- [30] Yılmaz, Ö., Yetiş, Ü., Karanfil. Organik Bitki Koruma Ürünleri ve Biyositler Üretimi Sektörü. Sektörel Atık Kılavuzları. T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü
- [31] United States Environmental Protection Agency. (1990). Guides to Pollution Prevention, The Pesticide Formulating Industry. Cincinnati
- [32] Yılmaz, Ö., Yetiş, Ü., Karanfil. İlaç Sanayii. Sektörel Atık Kılavuzları. T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü
- [33] United States Environmental Protection Agency (1992). Development Document for Best Available Technology, Pretreatment Technology, and New Source Performance Technology for the Pesticide Chemical Industry (Proposed).
- [34] WHO (2008). Radiopharmaceuticals - Final text for addition to The International Pharmacopoeia
- [35] IAEA (2000). Management of radioactive waste from the use of radionuclides in medicine
- [36] TAEK (2004). Radyoaktif Madde Kullanımından Oluşan Atıklara İlişkin Yönetmelik
- [37] TAEK (2013). Radyoaktif Atık Yönetimi Yönetmeliği

- [38] Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2016, Sektörel Atık Kılavuzları – Boya Üretimi El Kitabı
- [39] OECD, 2009. Emission Scenario Documents On Coating Industry (Paints, Laquers and Varnishes), OECD Series On Emission Scenario Documents Number 22
- [40] UNECE, (n.d). Convention on Environmental Impact Assessment in a Transboundary Context United Nations Economic Commission for Europe - Environmental Impact Assessment Checklist
- [41] Rodgers, B., Tallury, S.S., Klingersmith, W., 2016. Rubber Compounding. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 1–60.
- [42] Evcin, A. 2017, Polimer Uygulamaları Elastomerler Ders Notu, Afyon Kocatepe Üniversitesi, <http://blog.aku.edu.tr/evcin/files/2017/05/10-polimer-uygulamalar%C4%B1-elastomerler.pdf>, Erişim Tarihi: 29.11.2017
- [43] European Chemicals Bureau, 2003. Technical Guidance Document on Risk Assessment - Part IV, IC-15 Others: Rubber Industry
- [44] European Commission (2017) Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Large Volume Organic Chemicals
- [45] Sanchez, J. and Myers, T. N. 2000. Peroxides and Peroxide Compounds, Organic Peroxides. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.
- [46] Deed, T., (n.d.) The Manufacture of Hydrogen Peroxide. <https://nzic.org.nz/ChemProcesses/production/1E.pdf> Erişim Tarihi: 29.11.2017