

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

M. Burcu GİZİR

**NİTROAROMATİK BİLEŞİKLERİN ISLAK PEROKSİT VE
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE OKSİDASYONLARININ
KARŞILAŞTIRILMASI**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2006

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NİTROAROMATİK BİLEŞİKLERİN ISLAK PEROKSİT VE
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE OKSİDASYONLARININ
KARŞILAŞTIRILMASI**

M.Burcu GİZİR
ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
KİMYA ANABİLİMDALI

**Bu tez18..../...09..../...2006. Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.**

İmza.....	İmza.....	İmza.....
Prof.Dr.İlyas DEHRİ	Prof.Dr.Mehmet ERBİL	Yrd.Doç.Dr.Nermin Şimşek KUŞ
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof.Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü

Not:Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin , çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı,5846 sayılı Fikir ve Sanat eserleri Kanundaki Hükümlere tabidir.

ÖZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NİTROAROMATİK BİLEŞİKLERİN ISLAK PEROKSİT VE
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE OKSİDASYONLARININ
KARŞILAŞTIRILMASI**

M.Burcu GİZİR
ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
KİMYA ANABİLİMDALI

Danışman: Prof.Dr. İlyas DEHRİ

Yıl:2006 Sayfa:57

Jüri: Prof.Dr. İlyas DEHRİ

Prof.Dr. Mehmet ERBİL

Yrd.Doç.Dr. Nermin Şimşek KUŞ

Biyolojik olarak degradasyona direnç gösteren ve biyodegrade olsa bile oluşan ürünleri daha toksik olan 4-nitrofenol ve 2,4-dinitrotoluen maddeleri üzerinde elektrooksidasyon ve ıslak peroksit oksidasyonu yöntemlerini uygulayarak oksidasyon verimlerini karşılaştırılmıştır. Islak peroksit oksidasyonun da sıcaklık ve hidrojen peroksit derişimleri değıştirilerek oksidayona etkileri incelenmiştir. Belirli zaman aralıklarında toplanan örneklerdeki kalan organik madde miktarından yola çıkılarak reaksiyon kinetiğı türetilmiştir. Islak peroksit oksidasyonunda her iki madde için reaksiyon derecesi 0,98-1,02 arasında değışim göstermiştir. Elektrooksidasyon çalışmalarında ise oksidasyon işlemleri pH=12 de ve 1,8 V oksidasyon potansiyelinde, platin elektrotlar varlığında başlangıç organik madde derişimi değıştirilerek gerçekleştirilmiştir. Her iki yöntem karşılaştırıldığında yüksek derişimdeki nitrobileşikler için Islak peroksit oksidasyonunun hızlı ve etkili bir yöntem olduğı söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Islak peroksit Oksidasyonu, elektrooksidasyon, Nitroaromatik bileşikler.

ABSTRACT

MS THESIS

COMPARASION OF NITRO AROMATIC COMPOUNDS OXIDATION BY WET PEROXIDE OXIDATION AND ELECTROOXIDATION

M.Burcu GİZİR

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

ISTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

UNIVERSITY OF CUKUROVA

Supervisor: Prof.Dr. İlyas DEHRİ

Year:2006 Page:57

Jury: Prof.Dr. İlyas DEHRİ

Prof.Dr. Mehmet ERBİL

Asst.Prof..Dr. Nermin Şimşek KUŞ

The oxidation efficiency of 2,4-dinitrotoluene and 4-nitrophenol which are highly toxic and nonbiodegradable, compared by two methods wet peroxide oxidation and electrooxidation. Two parameters have been investigated during wet peroxide oxidation process, temperature and oxidant concentration (hydrogen peroxide). From concentration vs time graphic oxidation kinetics equation has been created. For wet peroxide oxidation reactions reactions degrees have been cahnged 0.98-1,02. pH=12 and oxidation potential 1,8V values have been applied for electrooxidation experiments in existence of platinum electrodes. The obtained results from two methods have been compared. The results show us that wet peroxide oxidation much more effective than electrooxidation of nitroaromatics in high concentration.

Key words: Wet peroxide oxidation, electrooxidation, nitroaromatic compounds

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen sayın danışman hocam, Prof.Dr. İlyas DEHRİ'ye. Elektrooksidasyon deneylerinde kıymetli yardımlarını esirgemeyen Yard.Doç.Dr. Belgin GÖZMEN'e. Ayrıca tezin oluşumunda sabır ve yardımlarından ötürü kıymetli eşim Dr. A.Murat Gizir'e, yine destek ve sevgilerini hiçbir zaman esirgemeyen çok sevgili Anneme ve aileme sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER	SAYFA
ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Islak Hava Oksidasyonu.....	2
1.2. Islak Peroksit Oksidasyonu.....	7
1.3 Süperkritik Su Oksidasyonu.....	9
1.4. Elektrooksidasyon.....	10
1.5. Fotooksidasyon.....	11
1.6. Nitroaromatik Bileşikler.....	12
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	14
3. MATERYAL VE METOD.....	26
3.1. Materyal.....	26
3.1.1. Kullanılan Organik Bileşikler ve Standartlar.....	26
3.1.2. Kullanılan Cihaz, Araç-Gereçler.....	26
3.2 Metot.....	27
3.2.1 Islak Peroksit Oksidasyon Deneyleri.....	27
3.2.2. Elektrooksidasyon Deneyleri.....	29
3.2.3. Analitik Yöntem.....	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	34
4.1. 2,4 Dinitrotoluen'in Islak Peroksit Oksidasyonu.....	34
4.1.1. Sıcaklık Etkisi.....	34
4.1.2. Hidrojen Peroksit Derişiminin Etkisi.....	36

4.1.3. 2,4-Dinitrotoluenin ıslak peroksit oksidasyonunda hidrojen peroksit derişiminin azalması.....	36
4.2. 4-Nitrofenol'ün Islak Peroksit Oksidasyonu.....	37
4.2.1 Sıcaklık Etkisi.....	37
4.2.2. Hidrojen Peroksit Derişiminin Etkisi.....	39
4.3 Oksidasyon Kinetiği.....	40
4.3.1. 2,4-Dinitrotoluenin Tepkime Kinetiđ.....i	41
4.3.2. 4-Nitrofenolün Tepkime Kinetiği.....	43
4.4. Elektrooksidasyon.....	45
4.4.1. 2,4-Dinitrotoluenin Elektrooksidasyonu.....	45
4.4.2. 4-Nitrofenolün Elektrooksidasyonu.....	46
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	49
KAYNAKLAR.....	51
ÖZGEÇMİŞ.....	57

ÇİZELGELER DİZİNİ	SAYFA
Çizelge 1.1. Bazı Maddelerin Oksidasyon Potansiyelleri.....	8
Çizelge 1.2. Bazı Nitrobileşiklerin toksisite limitleri.....	13
Çizelge 4.1. 2,4-Dinitrotoluen'in farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri ve hız dereceleri.....	42
Çizelge 4.2. 2,4-Dinitrotoluen'in farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri ve hız derecelerinin literatür verileriyle karşılaştırılması.....	42
Çizelge 4.3. 4-Nitrofenol'ün farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri ve hız dereceleri.....	43
Çizelge 4.4. 4-Nitrofenol'ün farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri ve hız derecelerinin literatür verileriyle karşılaştırılması.....	44

ŞEKİLLER DİZİNİ	SAYFA
Şekil 1.1. Suyun faz diyagramı.....	3
Şekil 1.2. Arazi tipi ıslak hava oksidasyon sistemi	5
Şekil 1.3. Endüstriyel ıslak hava oksidasyonu sistemi	
Texas Amerika.....	6
Şekil 1.4. Ticari süperkritik su oksidasyon sistemi.....	9
Şekil 1.5 Ticari anodik oksidasyon sistemleri.....	11
Şekil 2.1 Islak hava Oksidasyon mekanizmasının basitçe görünümü.....	14
Şekil 2.2. 2,4-Dinitrotoluenenin önerilen ıslak hava oksidasyon	
mekanizması.....	17
Şekil 2.3. Azotlu bileşikler için önerilen ıslak hava oksidasyonu	
mekanizması.....	18
Şekil:2.4. Anilinin elektrooksidasyon mekanizması	19
Şekil 2.5. Anilinin anodik oksidasyon mekanizması.....	21
Şekil 2.6. Reaktif Blue 19 boyasının elektrooksidasyon mekanizması.....	24
Şekil 3.1. Model organik nitro bileşikler.....	26
Şekil 3.2. Islak peroksit oksidasyon düzeneğinin şematik gösterimi.....	29
Şekil 3.3. Islak peroksit oksidasyon düzeneği.....	30
Şekil 3.4. Elektrooksidasyon düzeneğinin şematik gösterimi.....	31
Şekil 3.5. Nitrofenol çalışma grafiği.....	32
Şekil 3.6. 2,4-Dinitrotoluen çalışma grafiği.....	32
Şekil 3.7. Hidrojen peroksit çalışma grafiği.....	33
Şekil 4.1. 2,4 Dinitrotoluenin ıslak peroksit oksidasyonuna	
sıcaklığın etkisi.....	35
Şekil 4.2. 2,4-Dinitrotoluenin ıslak peroksit oksidasyonunda sıcaklığa bağlı	
% oksidasyon.....	35
Şekil 4.3. 2,4-Dinitrotoluenin ıslak peroksit oksidasyonuna	
hidrojen peroksit derişiminin etkisi-100 °C	36
Şekil 4.4. Hidrojen peroksit derişiminin sıcaklıkla azalması.....	37

Şekil 4.5. 4-Nitrofenolün ıslak peroksit oksidasyonuna sıcaklığın etkisi.....	38
Şekil 4.6. 4-Nitrofenol'ün ıslak peroksit oksidasyonunda sıcaklığa bağlı% oksidasyon.....	39
Şekil 4.7. 4-Nitrofenolün ıslak Peroksit oksidasyonuna hidrojen peroksit derişiminin etkisi-100 °C	40
Şekil 4.8. 2,4-Dinitrotoluenin Arrhenius grafiğı.....	43
Şekil 4.9. 4-Nitrofenolün Arrhenius grafiğı.....	44
Şekil 4.10. 2,4-Dinitrotoluenin elektrooksidasyonu (pH=12 1,8V).....	45
Şekil 4.11. 2,4-Dinitrotoluenin başlangıç derişimine bağlı % oksidasyonu (pH=12 1,8 V).....	46
Şekil 4.12. 4-Nitrofenolün elektrooksidasyonu (pH=12 1,8V).....	47
Şekil 4.13. 4-Nitrofenolün başlangıç derişimine bağlı % oksidasyonu (pH=12 1,8 V).....	47

SİMGELER VE KISALTMALAR

WPO	: Islak peroksit oksidasyonu
WAO	: Islak Hava Oksidasyonu
SCWO	: Süperkritik Su oksidasyonu
E_A	: Aktivasyon enerjisi
k'	: Reaksiyon hız sabiti

1. GİRİŞ

Günümüzde insanların ihtiyaçlarının artması, endüstri ve sanayinin bu yönde gelişmesi sonucunda yaşanan yerlerin özellikle suların kirlenmesine sebep olmaktadır. Endüstriyel kuruluşlarda genelde su üç ana başlık altında kullanılmaktadır; soğutma suyu, ısıtma suyu ve proses suyu. Bu tip endüstriyel kuruluşlardan çevreye birçok organik bileşik proses sularıyla birlikte direk olarak verilmektedir. Kimyasal ve biyokimyasal olarak parçalanması ve yok olması uzun süre alan bu maddeler direk olarak toprağa, suya ve atmosfere karışarak insan hayatını ve ekolojik dengeyi etkilemektedir. Atık sularda bulunan toksik organik kirleticiler suda çözünmüş olarak bulunan oksijenin azalmasına sebep olmakta bu azalma sudaki ve karadaki yaşam döngüsünü önemli ölçüde etkilemektedir.

Günümüzde endüstriyel atık sulardaki organik ve inorganik bileşiklerin zararsız hale getirilmesinde birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin seçilmesinde kirleticinin kimyasal yapısı ve biyolojik özellikleri önemli bir rol oynamaktadır. Suların temizlenmesinde kullanılan bu yöntemlerin kendilerine özgü bazı dezavantajları olduğundan günümüzde ileri oksidasyon teknikleri dediğimiz yöntemler hızla yayılmaya başlamıştır. İleri oksidasyon yönteminde amaç bir oksidant yardımıyla suda veya toprakta bulunan kirleticiyi zararsız bir bileşiğe dönüştürmektir. İleri oksidasyon teknikleri sulu ortamda hidroksil radikallerinin oluşturulup ortamda bulunan organik maddelerle reaksiyona girmesini sağlayıp organik maddelerin parçalanması olarak tanımlanmaktadır. Hidroksil radikali oluşturmak için kullanılan kaynakların başında su, hidrojen peroksit ve ozon gelmektedir. Kullanılacak hidroksil kaynaklarının seçiminde kirleticinin türü, atık suyu reaktöre gönderme tipi önemli olup bu faktörler göz önünde tutularak yapılmaktadır.

Atık suların temizlenmesi için uygulanan ileri oksidasyon yöntemleri

- a. Islak Hava Oksidasyonu (WAO)
- b. Islak Peroksit Oksidasyonu (WPO)
- c. Süperkritik Su oksidasyonu (SCWO)
- d. Elektrooksidasyon

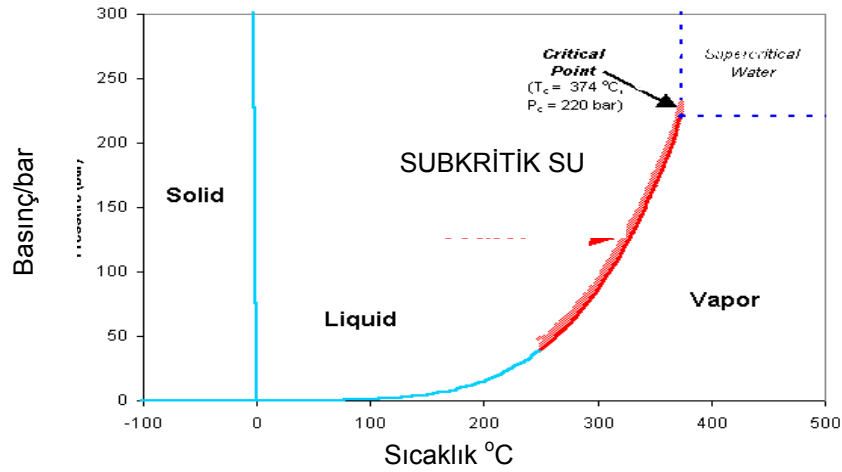
e. Fotooksidasyon (UV/H₂O₂ , O₃, Fenton)

Yukarıda belirtilen ileri oksidasyon sistemlerinde farklı yöntemlerle sulu ortamda hidroksil radikali üretilmektedir. Farklı ileri oksidasyon teknikleri Esplugas, S. ve ark (2002) tarafından fenol model kirletici için karşılaştırılmıştır. Düşük maliyet bakımından ozon, ve yüksek oksidasyon hızı bakımından UV/H₂O₂ etkili bulunmuştur.

Bunun yanında bazı durumlarda su sistemlerinin temizlenmesinde ileri oksidasyon yöntemlerine fotokatalitik yöntemlerde dahil edilerek ikili arıtma yöntemleri oluşturmaktadır. Fotokatalitik etki sayesinde hidroksil radikali üretimi hızlandırılmaktadır. Bu tip yöntemle örnek olarak foto Fenton yöntemi olarak adlandırılan hidrojen peroksit demir tuzları ve UV ışığının birlikte kullanımı verilebilir.

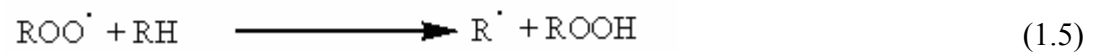
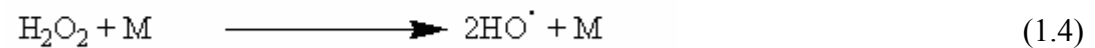
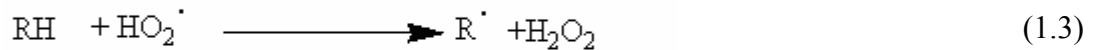
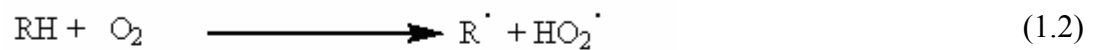
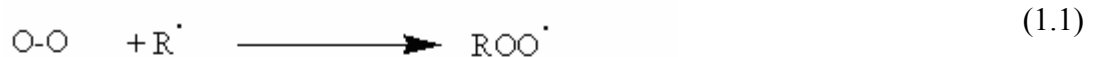
1.1. Islak Hava Oksidasyonu

Islak hava oksidasyonu bir sulu faz oksidasyon prosesi olup yüksek sıcaklık ve basınçta (105-320°C, 05-20 MPa) organik maddelerle kirletilmiş halde bulunan çamur, sulu çözeltiler ve direk olarak fabrika atık sularına uygulanabilir. Kullanılan oksitleyici maddelerden en yaygın olanı oksijendir. Bu şartlarda su subkritik durumda olduğu için bu yöntemle subkritik su oksidasyonunda denilmektedir (Şekil 1.1). Bu teknik Zimmerman tarafından 1954 yılında patentlenmiş ticari bir yöntem olarak da 1957 yılında kullanılmaya başlanılmıştır. İlk pilot fabrika günlük kapasitesi 2000 kg kanalizasyon çamurunu işlemek üzere 1957 yılında Chicago'da kurulmuştur. 1960 lara kadar devam eden ve kullanılan bu proses çevre bilincinin ortaya çıkması ve yürürlüğe giren kanunlar nedeniyle 1980 li yıllarda yeniden keşfedildi.



Şekil 1.1: Suyun faz diyagramı

Laboratuarlarda yapılan çalışmalarda oksidasyon reaksiyonunun doğasını anlamak ve mekanizmasının aydınlatılması için çaba gösterildi ve geçerli bir reaksiyon mekanizması türetildi (Debelletfontaine ve Foussard, 2000). Li ve ark (1991) tarafından önerilen mekanizmaya göre öncelikle zayıf C-H bağından oluşan organik radikali oksijen arasındaki bağın kırılmasına sebep oluyor oluşan OH₂ radikali yine bir hidrokarbonla reaksiyon vererek hidrokarbon radikali ve hidrojen peroksit oluşturmaktadır. Oluşan hidrojen peroksit ortamada bulunan metal ile tekrar bozunarak 2 mol hidroksi radikali oluşturup bu radikalde organik maddeyle reaksiyona girerek peroksiyi oluşturup parçalanmayı gerçekleştirmesi şeklindedir. Aşağıda reaksiyonlar gösterilmiştir.



Islak hava oksidasyonu yöntemi endüstrinin herhangi bir kolundan gelmiş herhangi bir organik atığa uygulanabilir, günümüzde bu işlemler biyolojik arıtma ile beraber uygulanabilmektedir.

Bu oksidasyon yönteminde oksidant olarak hava, oksijen ve diğer oksitleyici maddeler (hidrojen peroksit, potasyum permanganat...vs) kullanılabilir. Hidrojen peroksit su ve oksijenin bir kombinasyonu olup normal şartlar altında zayıf bir oksidanttır. Endüstride hidrojen peroksit kullanımı oldukça yaygındır ve yıllardır kağıt ve tekstil endüstrisinde ağartıcı olarak kullanılmaktadır. Fakat yüksek sıcaklıklarda hidrojen peroksit çok iyi bir oksidant özelliğine sahip olmaktadır, bu nedenle süperkritik su ve ıslak hava oksidasyon sistemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda hidrojen peroksitin bozunması sonucu ortaya çıkan serbest radikallerin hızlı oksidasyonlarda önemli rol oynadığı ortaya çıkmıştır.

Ticari ıslak hava oksidasyon sistemi temel olarak beş ana kısımdan oluşmaktadır; yüksek basınçlı besleme pompası, serbest oksidant kaynağı, reaktör, ısı merkezi ve proses regülatörü.



Şekil 1.2: Arazi tipi ıslak hava oksidasyon sistemi

Bugün dünyada ıslak hava oksidasyon sistemini kullanan birçok endüstri kuruluşları vardır ve bu sistemler kendi adlarına patentledikleri temeli ıslak hava oksidasyon sistemine dayanan yöntemler kullanmaktadır. Dünyada bugün lider kuruluş olan US/Fitler/Zimpro şirketinin yanında Avrupada da aşağıda isimleri yazılı kuruluşlarda bu yöntem kullanılmaktadır (Debelfontaine ve ark, 2000).

1. Eastman Fine Chemicals (Newcastle, UK)
2. Hoffman La Roche (Almanya)
3. Ciba Geigy (İsviçre ve Almanya)
4. Kruger AS (Danimarka)



Şekil 1.3 Endüstriyel ıslak hava oksidasyonu sistemi-Texas Amerika

1.2. Islak Peroksit Oksidasyonu

Islak hava oksidasyonu şartlarında oksijen yerine hidrojen peroksit kullanıldığı zaman yöntemin ismi Islak Peroksit Oksidasyonu adını almaktadır. Yüksek sıcaklıklarda hidrojen peroksitin bozunması sonucu ortaya çıkan serbest radikallerin hızlı oksidasyonlarda önemli rol oynadığı ortaya çıkmıştır. Hidrojen peroksit çözeltisi yüksek sıcaklıkta öncelikle tersinmez bir şekilde su ve oksijene dönüşür, sıcaklığın artmasıyla oksijen reaktif duruma gelir ve su içerisinde bulunan organik maddeler ile reaksiyona girer. Islak hava oksidasyonu ve süperkritik su oksidasyon sistemlerinde hidrojen peroksit kullanımının avantajı, oksidant olarak sisteme oksijenden daha kolay bir şekilde verilmesi ve yine sulu fazdaki reaksiyonlar için iyice karışabilmesidir.

Islak Peroksit yöntemi ile organik maddelerin parçalanması 3 aşamadan oluşmaktadır:

1. *OH radikal oluşumu:* Hidrojen peroksit bozunduğu zaman hidroksil radikali oluşur. Hidrojen peroksitin bozunması genelde metal rektörün yüzeyinde veya kullanılıyorsa ortamdaki homojen-heterojen katalizör yüzeyinde meydana gelmektedir.



2. *Zincir reaksiyonları ve organik bileşiğin oksidasyonu:* Bu aşamada hidroksil radikali yardımıyla organik madde daha az küçük moleküllere zincir reaksiyonu ile okside olur.

3. *Final Reaksiyon:* Zincir reaksiyonu ortamda hidroperoksit oluştuğunda sonlanır ve oluşan hidroperoksit organik madde ile reaksiyona girerek alkol oluşturur veya hidroperoksit ketona dönüşerek daha sonra aside parçalanır.

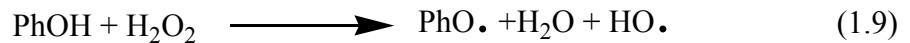


Bu nedenle Hidrojen peroksit oksijene alternatif bir oksidant olarak atık suların temizlenmesi amacıyla bazı çalışmalarda kullanılmıştır. Hidrojen peroksit, klor, potasyum permanganat ve klordioksitten güçlü olduğu bilinen bir oksidanttır ve ortamda bir katalizör varlığında reaktivitesi flordan sonra gelen hidroksil radikalına dönüşür (<http://www.h2o2.com/intro/overview.html>).

Çizelge 1.1. Bazı maddelerin oksidasyon potansiyelleri

Oksidant	Oksidasyon Potansiyeli V
Florür	3.0
Hidroksil Radikali	2.8
Ozon	2.1
Hidrojen Peroksit	1.8
Potasyum permanganat	1.7
Klor dioksit	1.5
Klor	1.4

Oksijene alternatif bir oksidant olan hidrojen peroksit ile fenol oksidasyonu çalışması ilk olarak SHIBAEVA L.V ve arkadaşları tarafından 1964 yılında gerçekleştirilmiştir. Yüksek sıcaklıkta hidrojen peroksitin serbest radikal oluşturarak fenol ile tepkimeye girdiğini iddia ederek aşağıdaki reaksiyonu önermişlerdir.

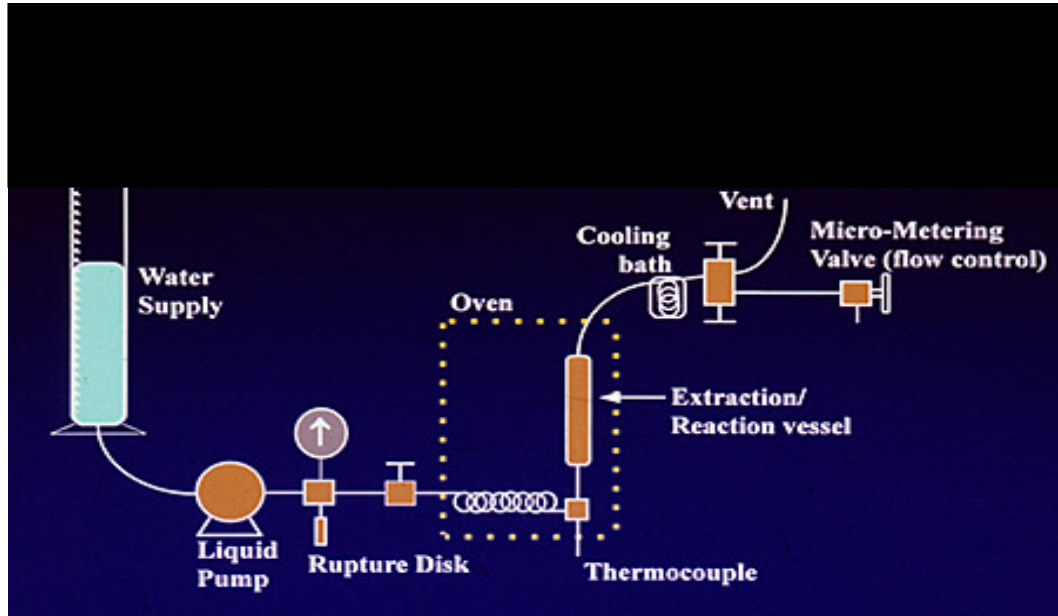


Bishop ve ark (1968), kentsel atık suyun oksidasyonunu hidrojen peroksit kullanarak gerçekleştirmişlerdir. pH 3 ve 5 aralığında en etkili oksidasyonun gerçekleştiğini öne sürmüşlerdir.

1.3 Süperkritik Su Oksidasyonu

Süperkritik su oksidasyonu yöntemi su içerisinde bulunan organik maddelerin suyun kritik sıcaklık ve basınç üzerindeki değerlerde (374 °C ve 22 bar), ortama ilave edilen bir oksidant yardımıyla oksidasyon işlemidir. 1975 yılında Model M tarafından patentlenen metot, ticari olarak 1994 yılının yaz ayında kullanılmaya başlanmıştır. Teksas'ta inşa edilen bir fabrikada dakikada 19 L atık su işlemektedir [Brennecke, J,1996).

Bu yöntemin bilimsel olarak ispatından sonra birçok grup tarafından birçok araştırma yapılmıştır. Özellikle saf maddeler model kirletici olarak seçilmiş ve bu maddeler üzerinde laboratuvar skalasında çalışmalar yapılmıştır. Çalışmaların çoğu, biyodegradasyonu zor olan ve endüstriyel atık suların içerisinde bulunan fenol maddesi üzerinde yoğunlaşmıştır. THORNTON ve SAVAGE (1996) fenol oksidasyonu ile ilgili ilk kinetik çalışmayı yapmışlardır, fenol oksidasyon kinetiğinde kinetik eşitliğin fenol için 1,5 ile 1. dereceler arasında oksijen içinde sıfırıncı dereceden büyük olduğunu göstermişlerdir. Bunların yanında 16 farklı ara ürün tespitinde bulunmuşlardır.



Şekil 1.4. Ticari süperkritik su oksidasyon sistemi

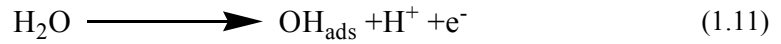
1.4. Elektrooksidasyon

Çözeltide bulunan birçok organik madde elektrot yüzeyinde oksidasyonla parçalanır. Bu olay eletrooksidasyon olarak bilinir. Organik maddeler bu yöntemle parçalanarak ortamdan uzaklaştırılabilir ya da bir başka organik maddeye dönüştürülebilir. 1834 yılında Faraday asetat anyonunun CO₂ de oksidasyonunun yapılabileceğini açıklamıştır.

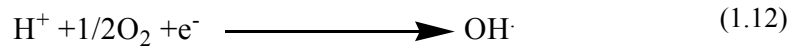
Birçok organik maddenin elektrooksidasyonu değişik şekillerde gerçekleşebilir.

1.Organik molekülün metal yüzeyde absorpsiyonu ve doğrudan elektron transferinin gerçekleşmesi ile maddenin başka ürünlere dönüşmesidir. Elektrooksidasyon son ürünleri su ve karbondioksit veya kararsız radikal ürünler olabilir.

2.Organik molekülün dışında bazı iyon ya da moleküllerin elektrokimyasal tepkimeye katılması ve bu tepkime sonucu oluşan radikallerin oksidasyonu sürdürmesidir. Suyun Anodik Oksidasyonu ile hidroksil radikali oluşabilir:

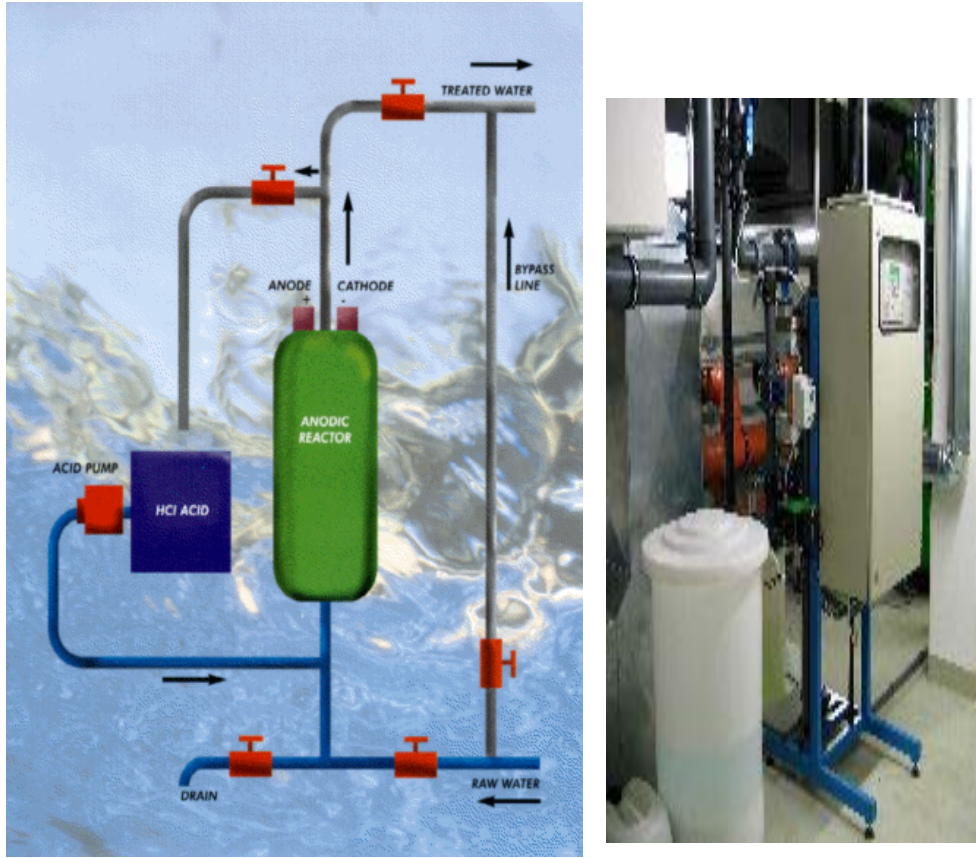


Aynı zamanda hidroksil radikali çözünmüş oksijenin kattotta indirgenmesi sırasında da oluşabilir:



Bu tepkime sonucu meydana gelen oksidasyonda olay önce metal yüzeyinde hidroksil oluşumu daha sonra oluşan bu hidroksit ile maddenin oksidasyonu şeklinde olduğundan direkt elektrooksidasyon diye adlandırmak tam anlamıyla doğru değildir. Elektrooksidasyonda oksidasyon basamaklar halinde olduğundan şartlar iyi ayarlandığında tam mineralizasyon yapmadan reaksiyon ürünleri elde edilebilir. Bu prosese elektroorganik sentez adı verilmektedir. Örneğin Glukozun elektrokimyasal oksidasyonu ile glukonik asit endüstriyel olarak elde edilmiştir. Bunun yanında aşağıdaki organik sentezde örnek olarak verilebilir

Anodik oksidasyon toksik ve parçalanması bir hayli güç olan organik kirleticileri içeren atık suların temizlenmesi için kullanılan bir elektrokimyasal metottur. Burada yaygın olarak platin veya yüksek aşırı gerilime sahip anot elektrotlar (PbO₂ veya SnO₂) bölünmüş hücrelerde kullanılır.



Şekil 1.5. Ticari anodik oksidasyon sistemleri [<http://www.eidn.com.au/anodic.html>]

Günümüzde elektrooksidasyon yöntemi ile su arıtma sistemleri ticari olarak da bulunmaktadır (Şekil 1.5)

1.5 Fotooksidasyon

Fotooksidasyon, ışık veya başka tür radyant enerji kaynağı kullanılarak kimyasal maddeleri okside etme yöntemi olarak tanımlanmaktadır. Fotooksidasyonda da diğer ileri oksidasyon tekniklerinde olduğu gibi amaç hidroksil radikali oluşturarak organik maddeyi parçalamaktır. Hidroksil radikali, eğer bileşik halkalı bir yapıya sahipse halkanın açılmasını sağlayarak organik maddenin parçalanmasına sebep olmaktadır. Ilımlı koşullarda gerçekleştirilmeleri nedeniyle fotooksidasyon yöntemleri diğer yöntemlere göre maliyet yönünden avantajlı duruma

geçmesine rağmen, reaksiyon süresi olarak bakıldığında ıslak hava oksidasyonu ve süperkritik su oksidasyon yöntemlerine nazaran daha uzun sürede gerçekleşmektedir.

Fotooksidasyon, homojen ve heterojen fotoliz olarak ikiye ayrılmaktadır. Homojen fotolizde 200-290nm dalga boyunda UV ışığı ve direk olarak hidrojen peroksit ya da ozon kullanılarak hidroksil radikali üretilir. Heterojen fotokatalizde ise hidroksil radikali titanyum dioksit yarı iletkeninin üzerinde ve 320-400 nm dalga boyları arasında UV ışınları kullanılarak üretilmektedir.

UV/H₂O₂ ilk defa Berlind ve ark (1972) tarafından oksidant olarak kullanılmıştır. Sulu çözeltide hümk yapıların oksidasyonu hakkında yapılan bu çalışmanın temel prensibi, hidrojen peroksiti UV fotolizine tutarak hidroksil radikallerinin üretilmesidir. Bu yöntemlerde suni ışık kaynağı olarak yüksek basınçlı ksenon ve ark lambaları veya doğal güneş ışınları kullanılmaktadır.

UV/H₂O₂ ye alternatif olarak atık sulardaki organik kirleticilerin yok edilmesinde UV/O₃ kombinasyonu da kullanılmaktadır. Buradaki prensip ozonu UV ışını ile parçalayıp hidroksil radikallerini oluşturmaktır.

Hidrojen peroksit kolay elde edilebilen ve ozona göre nispeten pahalı olmayan bir madde olduğundan ozona göre daha fazla tercih edilir. Ayrıca hidrojen peroksitin hidroksil radikallerine fotoliz hızı 210-230 nm arasında maksimumdur.

1.6. Nitroaromatik Bileşikler

Benzen ve türevlerinin sülfürik asit katalizörlüğünde nitrik asit ile tepkimesinden oluşan nitroaromatik bileşikler başlıca patlayıcı endüstrisinde poliüretan ve kauçuk üretiminin başlangıç maddeleri olarak kullanılmaktadır. Nitroaromatik bileşikler oldukça polar olmalarından dolayı polar çözücü olarak kullanılabilir. Aromatik nitrobileşikleri nitro grubunun elektron çekici özelliğinden dolayı biyolojik, kimyasal oksidasyon ve hidrolize karşı direnç gösterebilmektedir. Askeri kullanımlar için endüstride bu bileşiklerin üretilmesi test edilmesi ve kullanılması bileşiklerin çevreye yayılarak çözünürlüklerinin de fazla olmasıyla direk olarak suya karışmasına sebep olmaktadır. Örneğin TNT üretilmesi

sırasında doğal ortama verilen atık su içerisinde 40 farklı nitroaromatik bileşiği bulunmaktadır.

Bu sebeple biyolojik olarak degradasyona direnç gösteren ve biyodegrede olsa bile oluşan ürünleri daha toksik (Çizelge 1.1) olan 4-nitrofenol ve 2,4-dinitrotoluen maddeleri üzerinde elektrooksidasyon ve ıslak peroksit oksidasyonu yöntemlerini uygulayarak oksidasyon verimlerini karşılaştıracaktır.

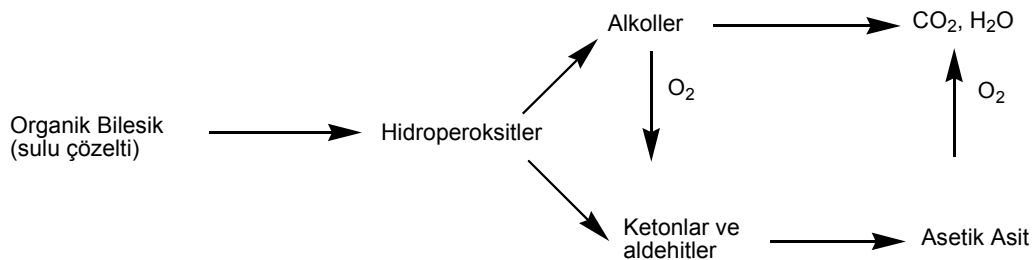
Çizelge 1.2. Bazı nitrobileşiklerin toksisite limitleri (EPA www.epa.gov)

Madde	Toksik Limit (LD₅₀)
Azobenzen	50 mg/kg
Nitrobenzen	200 mg/kg
Anilin	250 mg/kg
Amonyak	350 mg/kg
4-nitrofenol	20 mg/kg
Fenol	23,5 mg/kg
2,4-Dinitrotoluen	268 mg/kg

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Birçok araştırmacı ıslak hava oksidasyonunun mekanizması ve işlem parametreleri üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bütün bu çalışmalar sonucunda organik maddelerin tamamının tam dönüşüm yaptığı, dirençli olanların ise asetik asit ve propiyonik asitte kaldığı görülmektedir. Bazı çalışmalarda ise optimal şartların sağlanması reaksiyon süresinin kısaltılması için katalizör kullanılmıştır. Islak hava ve ıslak peroksit oksidasyon sistemlerinde homojen ve heterojen katalizörler farklı araştırma grupları tarafından kullanılmıştır. Aşağıda bazı araştırmacıların çalışmalarından görüleceği üzere genelde geçiş elementlerinin metal tuzları ya da oksitleri katalizör olarak denenmiştir.

Pujol ve ark (1980), Immamura ve ark (1998) çalışmaları sonucunda asetik asitin önemli rol oynadığı reaksiyon mekanizması ortaya çıkarılmıştır.



Şekil 2.1. Islak hava oksidasyon mekanizmasının basitçe görünümü (Pujol ve ark 1980).

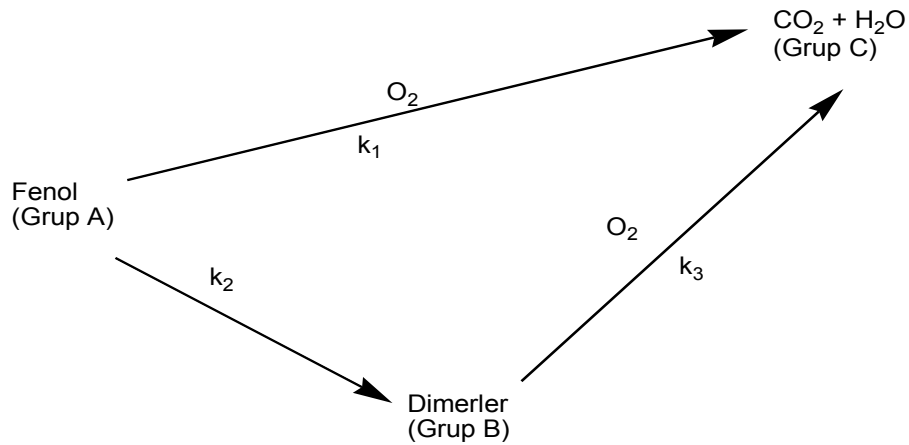
Mekanizmadan görüldüğü üzere oksidasyon mekanizmasında asetik asit önemli derecede rol oynamaktadır, bu yüzden bazı araştırmacılar çalışmalarını model karboksilik asitler üzerinde yapmışlardır.

Day ve arkadaşları (1973) propanoik asit çözeltilerini 237-288°C arasında 1,71-5,17 MPa oksijen kısmi basıncında propanoik asitin iki farklı reaksiyon yolu izleyerek birincisinde karbondioksit ve suya diğerinde ise asetaldehit ve asetik asite dönüştüğünü bulmuştur. Propiyonik asiti ıslak hava oksidasyonunda hesaplanan aktivasyon enerjisi 134,82 kJ/mol'dür. Aktivasyon enerjisinin bu derece yüksek

çıkması bu maddenin yüksek bir oksidasyon direncine sahip olduğunu göstermektedir.

Gallezot ve ark (1996) maleik, formik ve okzalik asit çözeltilerinin katalitik olarak hava ile 20-190°C arasında karbon üzerine tutturulmuş platin katalizörlüğünde oksidasyonunu gerçekleştirmiştir. Okzalik ve formik asit oksidasyonunun tam dönüşümle (karbondioksit ve su) sonuçlandığı gözlenmiştir.

Li ve ark. (1991) organik bileşiklerin ıslak hava oksidasyonu için kinetik bir model geliştirmişlerdir, bu modele göre ıslak hava oksidasyon mekanizması üç ana başlıktan oluşmaktadır. Başlangıç ve ana ürün bileşikler (A) refrakter ara ürünler (B) ve yükseltgenmiş son ürünler(C) ile ifade ederek aşağıdaki şemayı türetmişlerdir.



Model organik bileşik olarak da biodegradasyonu uzun sürede gerçekleşen fenol kullanılmıştır. Model organik bileşikler dışında gerçek endüstriyel atıklar üzerine de bir takım çalışmalar yapılmıştır.

Foussard ve ark, (1989), kağıt fabrikası atığı olan siyah likör, biyolojik çamur ve asidik organik maddeler üzerinde çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Deneyleri sonucunda organik maddelerinin % 98 ini ıslak hava yöntemiyle zararsız hale dönüştürmüşlerdir

Brett, W.J.R ve Gurnmham C. F (1973) yine kentsel atık suyun hidrojen peroksit ile oksidasyonu çalışmaları sırasında bazı metal tuzlarının (bakır (II) ve demir (II)) oksidasyonu hızlandırdığını gözlemlemişler.

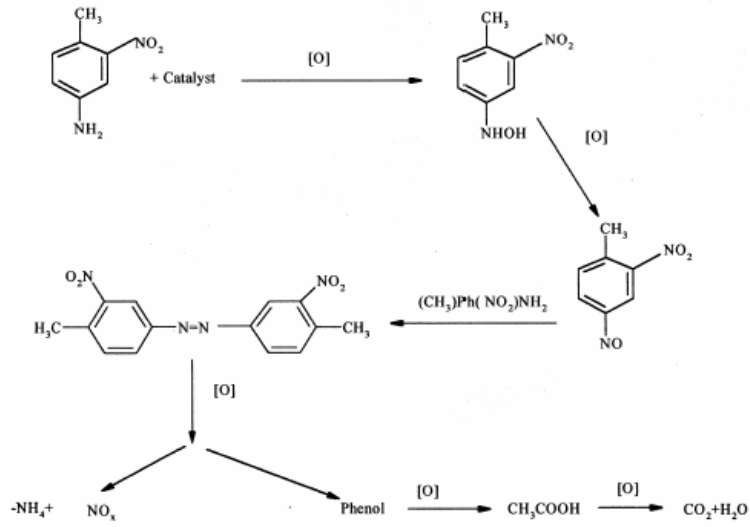
Piccino, T ve ark. 1991 yılında yaptıkları bir çalışmada hidrojen peroksitin klorlü, radyoaktif ve organik toksik bileşikler için de iyi bir oksidant olduğunu ortaya çıkarmışlardır.

Glaze W. H. ve Kangt J-W.(1989) organik mikrokirleticiler için kinetik bir model geliştirmişlerdir, oksidant olarak hidrojen peroksit ve ozon kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar ortaya atılan kinetik model ile karşılaştırılmıştır.

Esplugas S ve ark (2002) tarafından ozon ozon/hidrojen peroksit, UV, UV/Ozon, UV/Hidrojen peroksit, Ozon/UV/hidrojen peroksit ve Foto fenton yöntemleri fenol model kirletici için karşılaştırılmıştır. Düşük maliyet bakımından ozon, ve yüksek oksidasyon hızı bakımından UV/H₂O₂ etkili bulunmuştur.

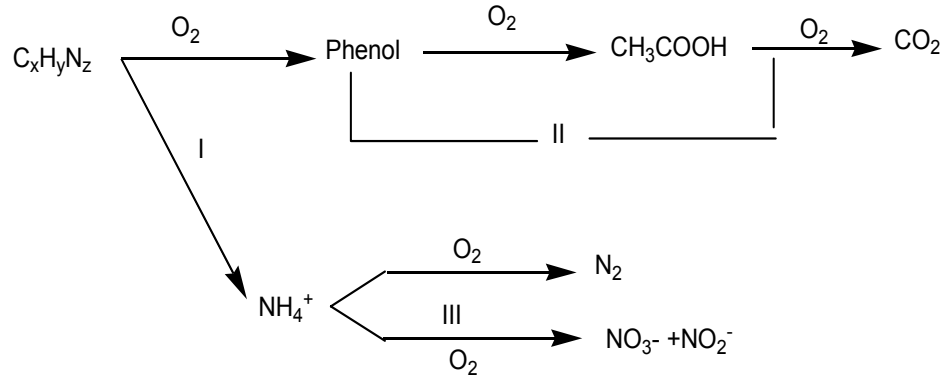
Kayan B (2004) 2,4-dinitrotoluen, 2-nitrotoluidin ve 4-nitrofenol maddelerini ıslak hava oksidasyon yöntemi ile farklı sıcaklık ve farklı oksijen kısmi basınçlarında katalizörsüz ve bakır (II) tuzununu kullanılarak katalizörlü olarak incelemişlerdir. Sonuçta sıcaklığın artmasıyla tüm bileşiklerin oksidasyon hızlarının arttığı hem kinetik sonuçlarından hemde TOC analizlerinden gözlenmektedir.

Kayan B ve ark (2005), Bakır (II) Katalizörü varlığında ve katalizörsüz olarak 2,4-dinitrotoluen, 2-nitrotoluidin'in Islak hava oksidasyonunu incelemişler ve bakır varlığında oksidasyon hızının yaklaşık olarak 2-nitrotoluidin için yüksek sıcaklıklarda 11 kat, 2,4-dinitrotoluen için ise bakırın fazlaca bir katalitik etki göstermediğini öne sürerek 2,4 dinitrotoluen için aşağıda Şekil 2.2 de verilen mekanizmayı önermişlerdir.



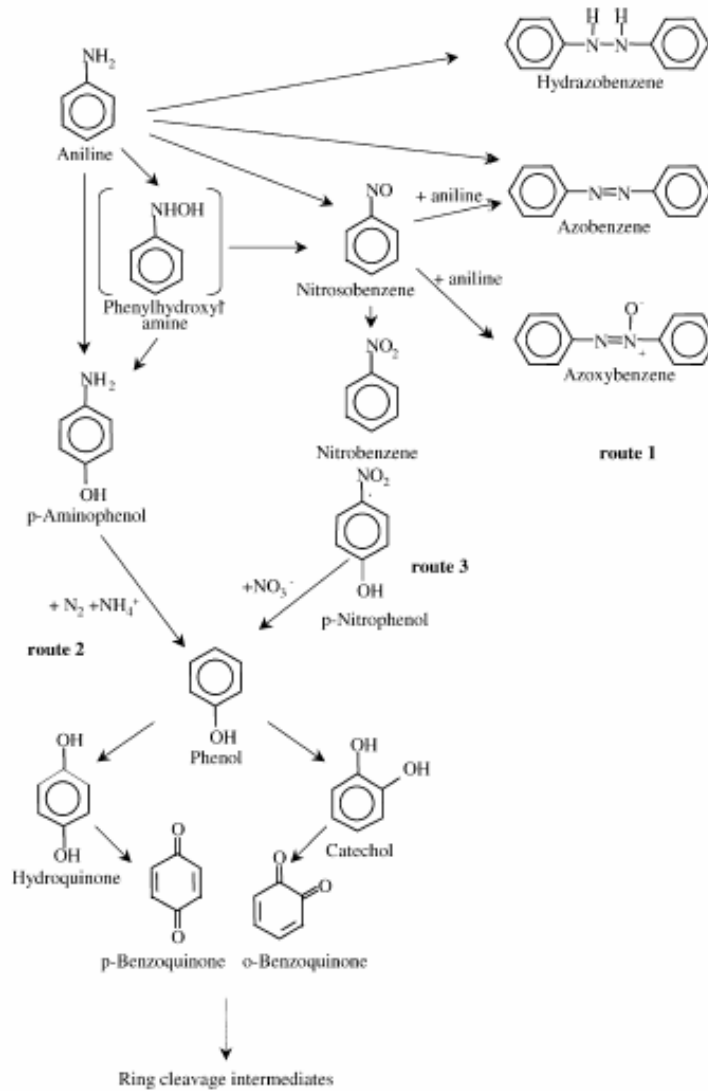
Şekil 2.2. 4-Nitrotoludin'in önerilen ıslak hava oksidasyon mekanizması (Kayan B ve ark, 2005)

Oliviero L. ve ark (2003), azot içeren bileşiklerin ileri oksidasyon teknikleri ile oksidasyonunu inceleyerek literatürdeki çalışmaları derlemişlerdir. Bu çalışmaların büyük bir kısmında tam oksidasyonun olup olmadığı TOC ve COD analizleri ile izlenmiştir, bu analizlerin yanında GC-MS ve HPLC_MS teknikleride kullanılarak oluşan ara ürünlerin tespiti yapılmıştır. Anilin ile yapılan çalışmalarda, anilin oksidasyonu sırasında oluşan ara ürünler 3 ana sınıftaki organik bileşikler olarak başarıyla tanımlanmıştır. Anilinin oksidasyon mekanizması başarıyla çözülerek birincil olarak nitro ve nitrozo, ikincil olarak azobenzen ve azoksibenzen, son olarak da N-C bağının kırılmasıyla hidrokinon benzokinon ve karboksilli asitlere kadar giden bir mekanizma olduğu düşünülmektedir. Aynı araştırmacılar genel bir mekanizma olarak aşağıdaki mekanizmayı önermişlerdir.



Şekil 2.3. Azotlu bileşikler için önerilen ıslak hava oksidasyonu mekanizması (Oliviero L. ve ark ,2003)

Cases F., ve ark. (2001) Anilinin elektrooksidasyonunu düşük anilin derişiminde pH=5 tamponunda gerçekleştirerek ara ürünlerini de FTIR yardımıyla tanımlayarak anilinin elektrooksidasyon kinetiğini aşağıdaki şekilde ifade etmişlerdir. Ayrıca başlangıçta anilinin dimer oluşturduğunu daha sonra bozunma işleminin gerçekleştiğini ifade etmektedirler.



Şekil:2.4 Anilinin elektrooksidasyon Mekanizması (Cases F., ve ark.,2001)

Gontier Ve Tuel S. (1994) tarafından Anilin oksidasyonu hidrojen peroksitli ortamda incelenmiştir . Ti^{2+} , V^{4+} , Mo^{6+} ve Fe^{3+} geçiş metal tuzlarının oksidasyona etkisini araştırmışlardır. Bu tuzlar kullanılarak oksidasyon düşük sıcaklıklarda ($<100^\circ C$) gerçekleşmiştir. Ara ürün olarak Nitrobenzen ve azobenzenin yüksek seçicilikleri oluştuğunu gözlemlemişlerdir.

Chakchouk ve ark (1994), anilinin katalitik ıslak peroksit oksidasyonunu incelemişlerdir, bu çalışmada 15 ppm demir(II) tuzu katalizör olarak kullanılmıştır, oksidantta 0,15 g/l olarak kullanılan hidrojen peroksittir $200^\circ C$ de yapılan oksidasyon

reaksiyonu sonucunda 20. dakikada anilinin %100 lük bir dönüşüme uğradığını gözlemlemişlerdir.

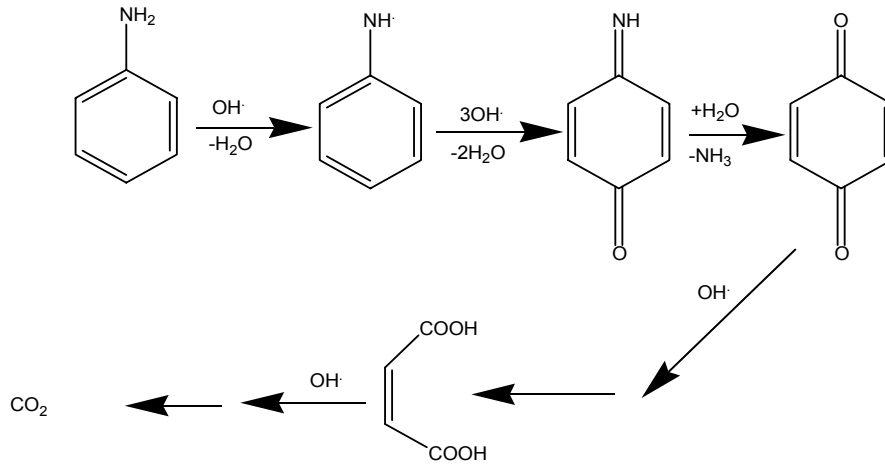
Randall ve Knopp (1980), akrilonitril, nitrofenol bileşiklerinin 275°C de 10 bar oksijen basıncında Cu 2+ tuzu katalizörlüğü varlığında katalitik ıslak hava oksidasyonunu incelemişler ve bu inceleme sonucunda 1 saatlik reaksiyon periyodunda %100 oranında bir dönüşüm gerçekleştirilmiştir.

Chung ve ark.(2000), Ce⁴⁺ nın bulunduğu ortamda çalışma elektrotu olarak RuO₂ ve referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanarak 1,5 V sabit potansiyelde 25°C de 81 saat süresince anilin oksidasyonunu gerçekleştirmişlerdir, anilinin başlangıç miktarındaki TOC azalması % 18 olarak belirlenmiştir, fakat reaksiyon sonucunda toplanan gaz ürünlerde karbondioksit rastlanmıştır.

Beltran , F.J., ve ark (1998), 2.6-dinitrotoluen ve nitrobenzenin 30oC de pH=7-9 aralığında ozonlanmasını incelemişlerdir, aromatik bileşikteki nitro gruplarının elektrofilik saldırıdan dolayı aktif olmaması, oksidasyon reaksiyon hızının düşük olmasına sebep olmuştur. Optimum ozonlama koşulları sağlandığında dinitrobenzaldehit ve nitrofenollerin ara ürün olarak oluştukları gözlenmiştir.

McPhee, W ve ark (1993), yer altı sularındaki TNT in dönüşümünde UV/O₃ kullanılması UV/H₂O₂' ye göre daha avantajlı olduğunu belirtmişlerdir. Bunun nedeni olarakta ozonun UV ışığını daha iyi absorplaması olduğu belirtilmiştir.

Brillas E. ve ark (1998) İleri oksidasyon teknikleri (elektrokimyasal ve fotokatalitik) ile anilin mineralizasyonu yapmıştır ve bu teknikleri karşılaştırmıştır. Anilinin elektrokimyasal oksidasyonunda benzokinon, hidrokinon, nitrobenzen, fenol ve 1,2,4-benzentriol gibi oksidasyon ara ürünlerini gözlemişlerdir ve aşağıdaki reaksiyon mekanizmasını öne sürmüşlerdir.



Şekil 2.5 Anilinin Anodik Oksidasyon Mekanizması (Brillas E, ve ark, 1998)

Chalakapul O. ve ark (2000) boron ile doplanmış elmas elektrotta sitrik asit malenik asit alanin ve sistein gibi organik asitlerin elektrooksidasyonunu incelemiştir.

Vlyssides A.G. ve ark: (2002) % 0.8 NaCl ile elektrolit haline dönüştürülen evsel atık suların Ti/Pt anot Paslanmaz Çelik 304 katot olarak kullanılarak pH a bağlı olarak temizlenmesini incelemiştir. pH 9 da ve akım yoğunluğu 0.075 A/cm^2 olduğunda COD %89 oranında düşüş göstermiştir. Sonuç olarak araştırmacılar evsel atık sulara uygulanan bu yöntemin diğer biyolojik yöntemlere göre avantajlı olduğunu iddia etmektedirler.

Vlyssides A.G. ve ark (1999) zeytin yağı üretimi sırasında açığa çıkan ve toksik olan atık suların elektrokimyasal oksidasyonunu incelemiştir, laboratuvar ve pilot çalışmalar sonucunda bu metodun bu tip atık sular için uygulanabilirliğini ortaya koymuşlardır. Bu teknikte atık suyu elektrolit haline dönüştürmek için 40g/L NaCl eklenmiş olup yine Ti/Pt anot Paslanmaz Çelik 304 katot olarak kullanılmıştır. 1 ve 10 saat elektroliz sürelerinde COD değerleri sırasıyla %41 ve %93 oranında azalma göstermiştir.

Comninellis C.H ve Nerrini A (1995), NaCl lü ortamda fenolün anodik oksidasyonunu incelemiştir. Oksidasyon sırasında Ti/SnO₂ ve Ti/IrO₂ yi anot olarak kullanmışlardır. Fakat oksidasyon ürünlerinin analizleri sırasında organo klorürlü bileşikler gözlenmiştir.

Dziewinski J ve ark. (1996) farklı kirleticiler içeren atık suların elektrokimyasal olarak yok edilmesini incelemişlerdir.

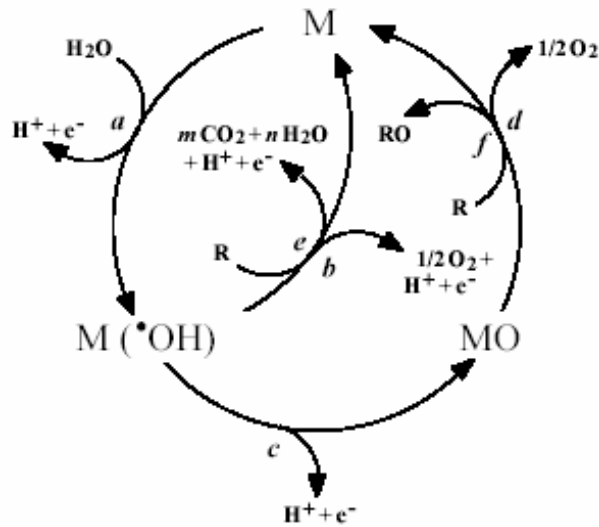
Kaba L ve ark. (1990) tarafından atık suların elektrokimyasal olarak yok edilmeleri araştırılmıştır.

Vlyssides A.G. ve ark (2003), çöp deponi alanındaki atık sularda elektrokimyasal oksidasyon parametrelerini kurdukları pilot bir tesis üzerinde incelemişlerdir, bu parametreler

- i- atık su giriş hızı
- ii-pH ve sıcaklık
- iii-eklenen elektrolit miktarı (NaCl)
- iv-uygulanan voltaj
- v-eklenen Fe^{2+} miktarı

Bu optimizasyon parametrelerini kullanarak elektrokimyasal oksidasyon için bir model geliştirmişlerdir.

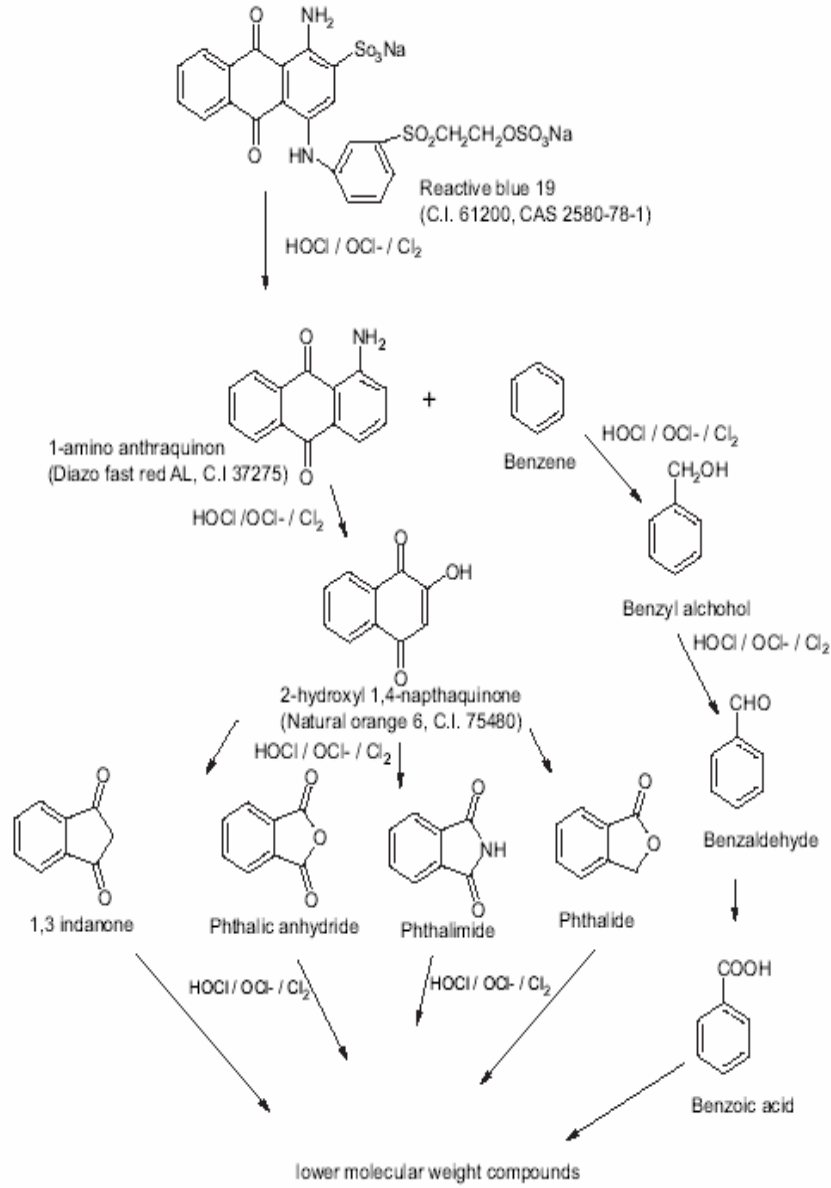
Comninellis C.H (1992) platin anot kullanarak fenol içeren atık suyun oksidasyonu üzerine çalışma yapmıştır. Elektrokimyasal oksidasyon ile kimyasal oksidasyon karşılaştırılması yapılarak elektrokimyasal oksidasyon için aşağıda verilen oksidasyon mekanizmasını türetmişlerdir.



Bu mekanizmaya göre *a* ile sudan hidroksil radikalı çıkışını, *b* ile elektrokimyasal olarak hidroksil radikalinden oksijen oluşumunu, *c* ile yüksek metal oksit oluşumunu, *d* ile yüksek metal oksitin bozunmasıyla oksijen çıkışını, *e* ile R ile sembolize edilen organik maddenin oksidasyonunu ve son olarak ile organik maddenin yüksek metal oksit ile oksidasyonunu göstermiştir. Yine aynı çalışma grubu boron doplu elmas elektrodun elektrokimyasal oksidasyon sistemlerinde çok iyi bir elektrot olduğundan bahsetmişlerdir

Faouzi A.M. ve ark (2007) yaptıkları çalışmada, Antrakinon boya tipinde olan Alizarin kırmızı S boyasının elektrokimyasal degradasyonunu siklik voltametrik elektroliz yöntemleriyle boron ile doplanmış elmas elektrotta incelemişlerdir. Yüksek ve düşük akım yoğunluklarında boyanın tamamının uzaklaştırıldığını TOC ve COD analizleri ile destekleyerek gözlemlemişlerdir.

Rajkumar D ve ark (2007) Reaktif Blue 19 adı verilen bir tekstil boyasının elektrokimyasal degradasyonunu pH 4-5 aralığında 25°C sıcaklıkta incelemişlerdir. Akım yoğunluğun artması başlangıç boya derişiminin düşmesiyle renk gideriminin arttığı gözlenmiştir. Degradasyon sırasında ara ürünlerinin tespitini yaparak boyanın elektrodegradasyonu ile ilgili aşağıdaki mekanizmayı öne sürmüşlerdir.



Şekil 2.6. Reaktif Blue 19 Boyasının elektrooksidasyon mekanizması (Rajkumar D ve ark 2007)

Benitez (2000), çevresel olarak çok önemli kirleticiler grubuna giren klorofenollerin sulu çözeltilerinin kimyasal parçalanmasını farklı oksidantları tek tek kullanarak yada bunların kombinasyonunu yaparak ileri oksidasyon tekniklerini gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları deneyler sonucunda ozonun yüksek substitute klor içeren maddeler için çok hızlı bir tepkime verdiğini gözlemlerken, kombine

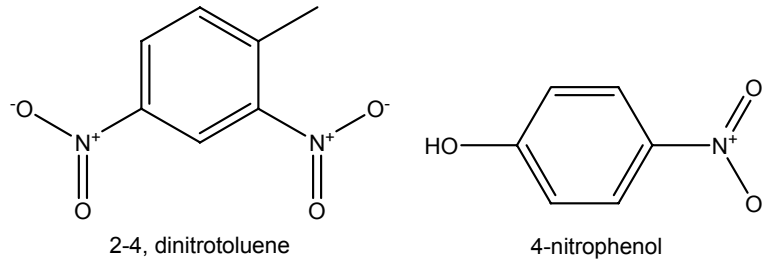
proseslerde bozunmanın hidroksil radikali üretime bağlı olarak arttığını belirtmişlerdir.

3. MATERİYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Organik Bileşikler ve Standartlar

Bu çalışmada model kirletici olarak kullanılan nitroaromatik bileşiklerden 2,4 Dinitrotoluen Merck® firmasından temin edilmiş olup %99.5 saflıktadır. 4-Nitrofenol Merck® firmasından temin edilmiş olup %99 saflıktadır. Oksidant olarak kullanılan hidrojen peroksit (%30) de Merck® firmasından temin edilmiştir. Oksidasyon reaksiyonları sonucunda geriye kalan model kirleticilerin miktar tayininde HPLC 'de mobil faz olarak metanol-su-asetik asit karışımı kullanılmıştır. Bu hareketli faz için kullanılan kimyasallardan Metanol ve asetik asit % 99 saflıkta olup Merck® firmasından temin edilmiştir. Su (18 ω) ise laboratuvarımızdaki bidistile su cihazından elde edilmiştir.



Şekil 3.1. Model organik nitro bileşikler

3.1.2 Kullanılan Cihaz, Araç-Gereçler

Yüksek Basınç reaktörü: 316 L paslanmaz çelikten yapılmış ve 150 mL sıvı alma kapasitesine sahip paslanmaz çelik reaktör, model organik nitro bileşiklerin yüksek sıcaklık ve basınçta hidrojen peroksit ile oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleştirilmesinde kullanılmıştır. Şekil 3,1 de görüldüğü üzere reaktör kapağına

iç basıncın takibi için bir manometre ve örnek almak için örnek valfi monte edilmiştir. Ayrıca sıcaklık termocouple ile reaktöre bağlanan dijital termometre ile takip edilmiştir.

Potansiyostat: Sabit potansiyelde elektrooksidasyonların gerçekleştirilmesi için EGΣG Inst. Model 362 potansiyostat kullanılmıştır.

Elektrotlar: Elektrot olarak platin (anot ve katot) ve Ag/AgCl referans elektrot kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Elektrooksidasyon reaksiyonlarında çözeltileri karıştırmak için kullanılmıştır.

pH metre: Çözeltilerin pH'sının ayarlanmasında kullanıldı.

Yüksek Performanslı sıvı kromatografisi (HPLC): Oksidasyon sonucu geriye kalan başlangıç maddelerinin miktarının tayininde kullanılmıştır. Sistem isokrotik bir sistem olup %49 su-%50 metanol-%1 asetik asit, hareketli faz olarak kullanılmış, ODS- (250mm x 4.6mm- 10µm) kolon ile analizler Perkin Elmer Serisi 200 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazda dedektör olarak DAD dedektör bulunmaktadır. Kromatografik ölçümler ters faz HPLC yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.

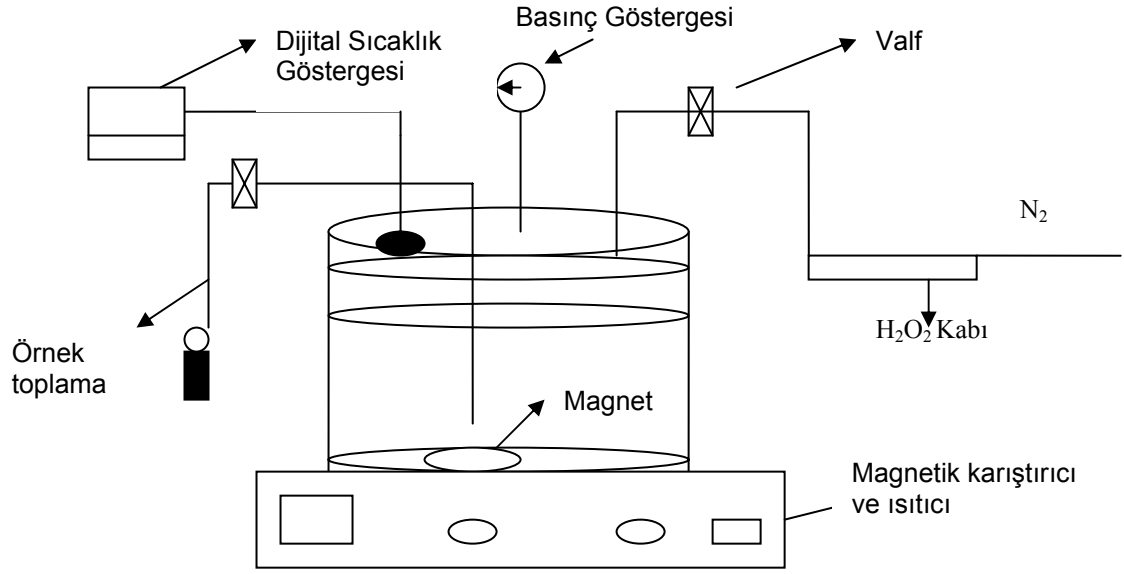
3.2 Metot

Nitroaromatik bileşiklerin yüksek sıcaklık ve basınçta ve elektrokimyasal olarak oksidasyonu incelenmiştir.

3.2.1 Islak Peroksit Oksidasyon Deneyleri

Yüksek basınç ve sıcaklıkta hidrojen peroksit oksidant olarak kullanılarak yapılan deneyler çelik bir reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2 ve 3.3). Çalışılacak maddelerin sudaki maksimum çözünebilecek derişimlerdeki çözeltileri model kimyasallar olarak kullanılmıştır. Yüksek basınç deneyleri için 4-nitrofenol maddesinden 50 ppm lik, 2,4 dinitrotoluen'den ise 18,2 ppm lik çözeltiler hazırlanmıştır.

Hazırlanan bu çözeltilerden çalışılacak olanı reaktör içine (hacim 150 mL) konulmuş ayrıca reaktör içine magnetik bar yerleştirilerek reaktörün kapağı ve valfler sıkı bir şekilde kapatılmıştır. Daha sonra reaktör magnetik karıştırıcı ve ısıtıcı üzerine konularak çalışma sıcaklığına gelmesi beklenmiştir. Reaktör çalışma sıcaklığına gelince reaktöre özel haznesinden azot gazı basıncı yardımıyla hidrojen peroksit gönderilmiştir ve bu an deneyin başlangıç anı olarak kabul edilmiştir tüm deneylerde reaktörün iç basıncı 30 bar olarak azot gazı ile sabit tutulmuştur. Daha sonra farklı zaman aralıklarında örnekler toplanılarak, maddelerin başlangıç derişimlerinden azalma miktarları yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile tespit edilmiştir. Oksidasyon süresi sonunda reaktörden alınan örneklerle tam oksidasyonu belirlemek amacıyla toplam organik karbon (TOC) analizi de yapılmıştır. Oksidasyon deneyleri 90, 100,125 ve 150 °C sıcaklıklarda yapılmış olup, reaksiyon süreleri minimum 1 dakika maksimum 60 dakika tutulmuş ve bu zaman aralığında örnekler toplanmıştır.



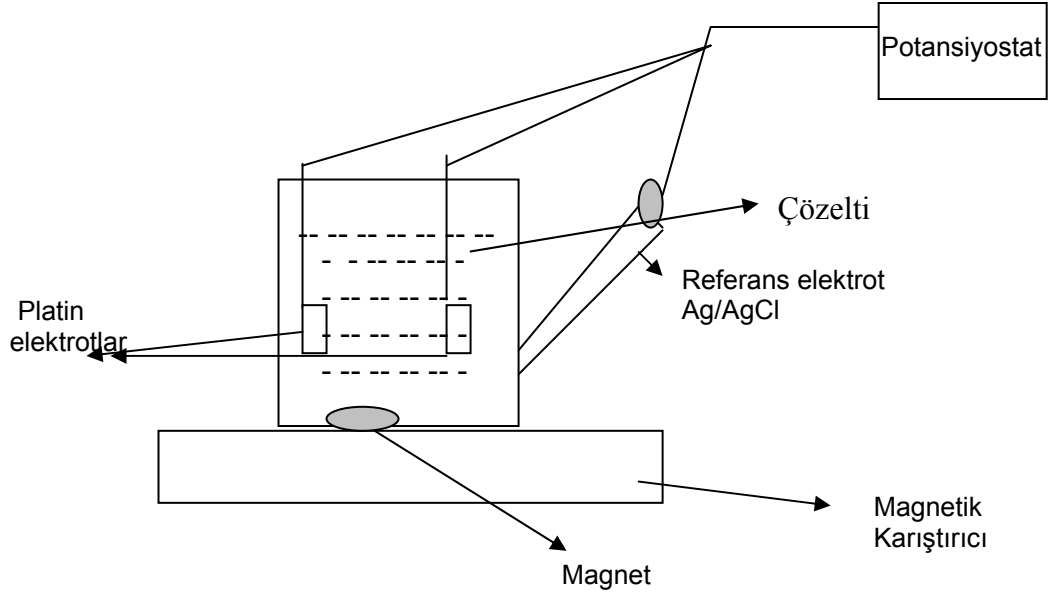
Şekil 3.2: Islak peroksit oksidasyon düzeneğinin şematik gösterimi



Şekil 3.3. Islak peroksit oksidasyon düzeneği

3.2.2. Elektrooksidasyon Deneyleri

Elektroliz deneyleri üç elektrotlu cam hücre içinde gerçekleştirildi. Elektrot olarak 1 cm² lik yüzey alana sahip platin kullanıldı.



Şekil 3.4. Elektrooksidasyon düzeneğinin şematik gösterimi

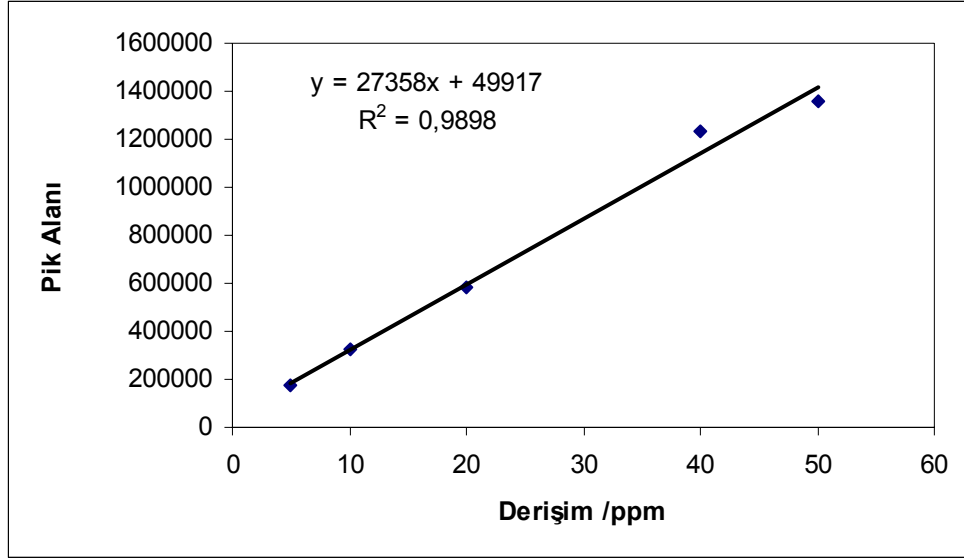
Daha önceden belirlenen derişimlerdeki çözeltiler hazırlanarak cam hücre içerisine yerleştirildi, çözeltinin pH sı 12 ye ayarlandıktan sonra sisteme 1,8 V luk bir potansiyel uygulandı. Sistemden belirli zaman aralıklarında örnek alınarak HPLCde zamanla azalması izlendi.

3.2.3. Analitik Yöntem

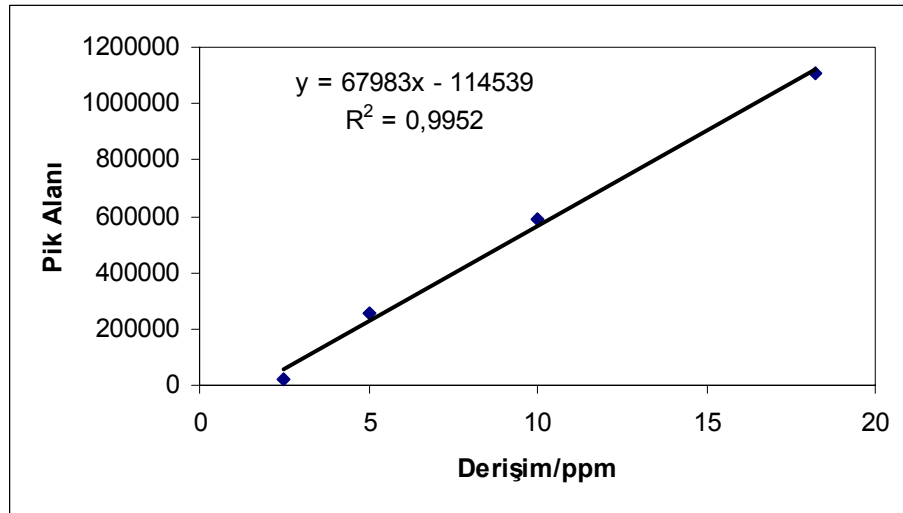
Yüksek basınç reaktörü ve elektrooksidasyon sisteminden belirli aralıklarda alınan çözeltilerin kantitatif analizleri HPLC kullanılarak yapılmıştır. Analizlerde sabit faz olarak 25cm ×4.6mm id, 5µm parça boyutlu ODS C18 Capital HPLC Ltd ‘den sağlanan kolon kullanılmıştır. 2,4 dinitrotoluen analizleri için % 50 metanol, %49 su ve % 1 asetik asit içeren mobil faz eşliğinde UV dedektör ile 280nm de

yapılmıştır. 4-Nitrofenol analizleri için ise mobil faz olarak % 60 metanol, %39 su ve % 1 asetik asit kullanılmış dedektör 320 nm de set edilmiştir.

Bileşiklerin miktar tayinini yapmak için her bir bileşiğin standart kalibrasyon eğrisi çizilmiştir (Şekil 3.5-3.6).

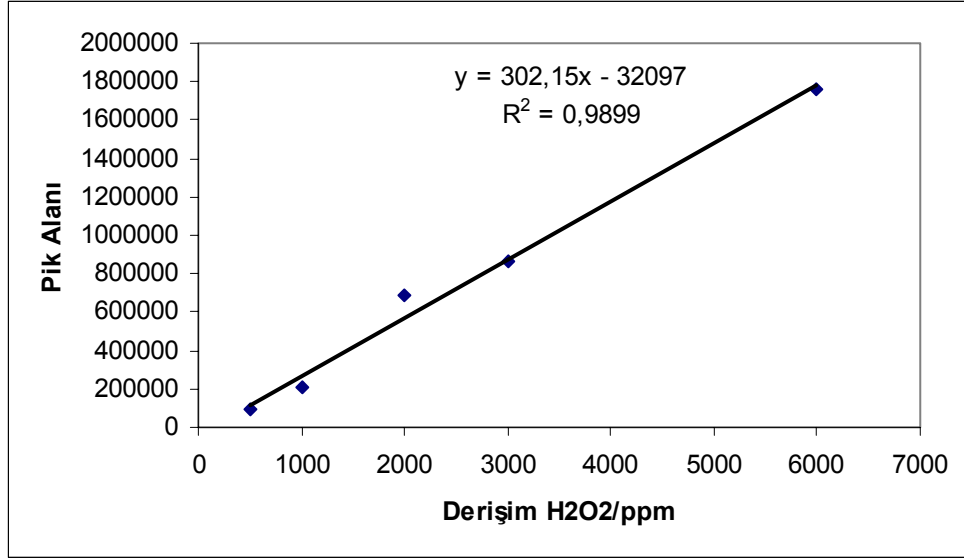


Şekil 3.5: 4-Nitrofenol çalışma grafiği



Şekil 3.6: 2,4-dinitrotoluen çalışma grafiği

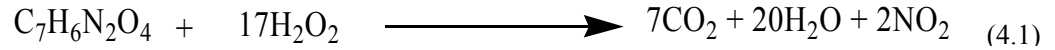
2,4 dinitrotoluen'in hidrojen peroksit ile oksidasyonunda ortamdaki reaksiyona girmeyen hidrojen peroksit miktarı da tayin edilmiştir. Bu sebeple hidrojen peroksit standartları hazırlanarak HPLC de tayini yapılmıştır. Bu standartlardan oluşan kalibrasyon eğrisinin grafiği Şekil 3.4 te görülmektedir.



Şekil 3.7: Hidrojen peroksit çalışma grafiği

4. BULGULAR VE TARTIŞMA**4.1. 2,4 Dinitrotoluen'in Islak Peroksit Oksidasyonu**

Model kirleticilerimizden bir tanesi olan 2,4 dinitrotoluenin Islak peroksit oksidasyonu farklı sıcaklıklarda ve farklı hidrojen peroksit derişimlerinde incelenmiştir.

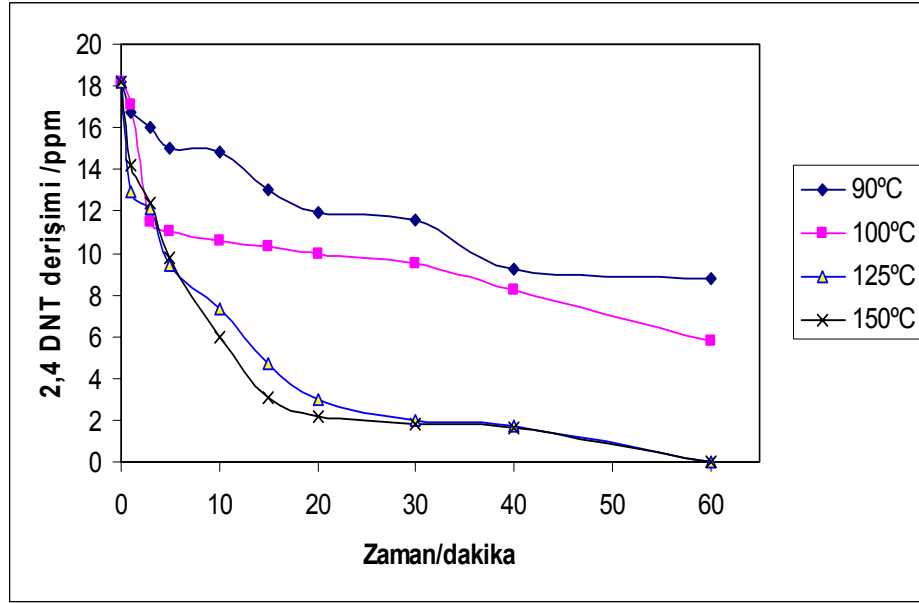


Başlangıç 2,4 dinitrotoluen derişimi $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L (18, 2 ppm) olarak alınmış ve oksidasyon işlemlerinde Hidrojen peroksitin aşırısı kullanılmıştır. $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L 2,4 DNT için $3,4 \times 10^{-2}$ mol/L hidrojen peroksit oksidant olarak kullanılmıştır (20 kat fazla).

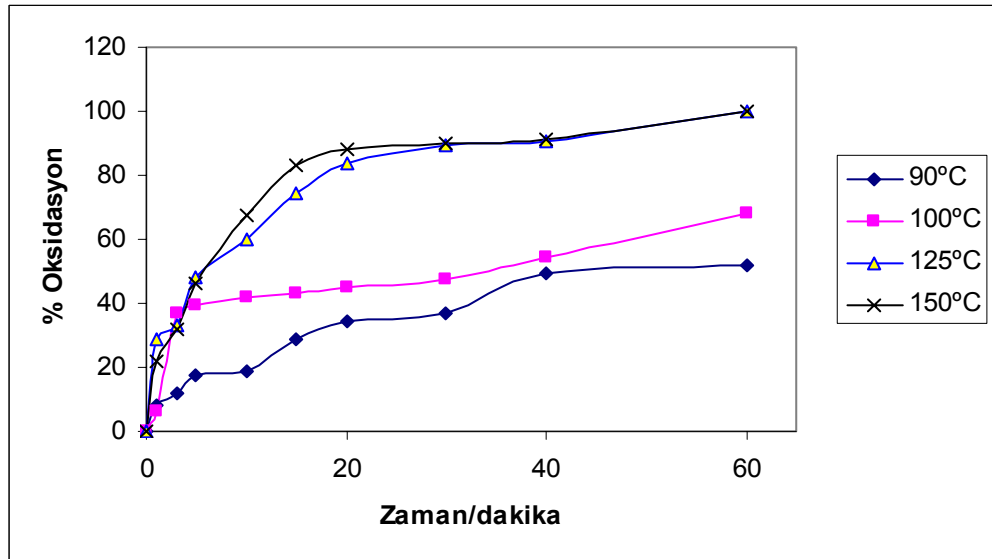
4.1.1. Sıcaklık Etkisi

Yüksek sıcaklıklarda hidrojen peroksitin bozunması sonucu ortaya çıkan serbest radikallerin hızlı oksidasyonlarda önemli rol oynadığı ortaya çıkmıştır. Hidrojen peroksit çözeltisi yüksek sıcaklıkta öncelikle tersinmez bir şekilde su ve oksijene dönüşür, sıcaklığın artmasıyla oksijen reaktif duruma gelir ve su içerisinde bulunan organik maddeler ile reaksiyona girer. Bu amaçla bu çalışmada ilk olarak ıslak hava oksidasyonunda, oksidasyon prosesinde etkili olan sıcaklık parametresi incelenmiştir

Çalışma sıcaklığı 90, 100, 125, 150 °C olarak belirlenmiştir. Şekil 4.1 de görüleceği üzere oksidasyonu zor olan 2,4 DNT için sıcaklığın artması oksidasyon hızını arttırmıştır (Şekil 4.1). 20 dakikalık oksidasyon süresi baz alındığında 90°C de 2,4 dinitrotoluen azalması %34 iken 100 °C de bu oran %45'e yükselmiş 125 °C ve 150 °C sıcaklıklarda ise sırasıyla %83 ve %85'e ulaşmıştır. Yani 25 °C lik bir sıcaklık yükselmesi oksidasyonu 2 kat arttırmıştır (Şekil 4.2).



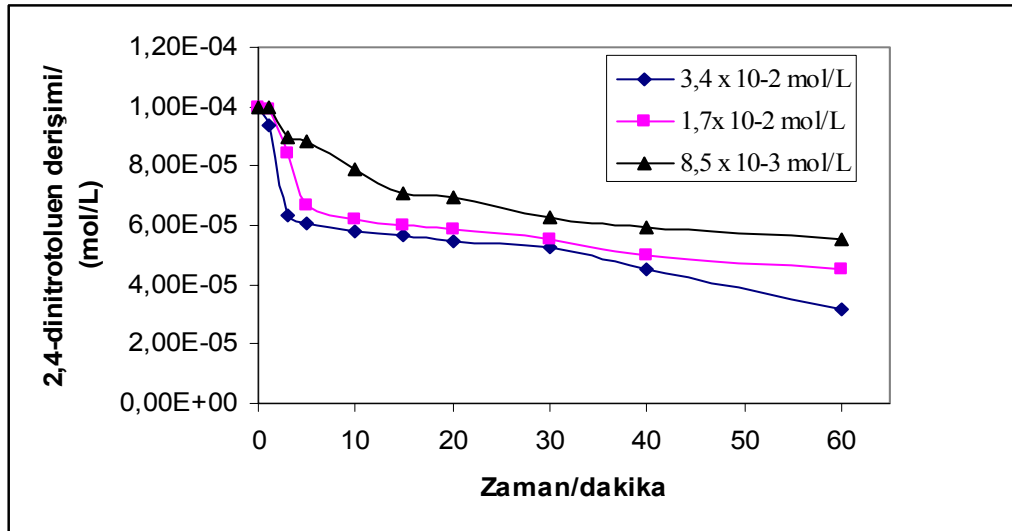
Şekil 4.1. 2,4 Dinitrotoluenin ıslak peroksit oksidasyonuna sıcaklığın etkisi



Şekil 4.2 2,4 Dinitrotoluenin ıslak peroksit oksidasyonunda sıcaklığa bağlı % oksidasyon

4.1.2. Hidrojen Peroksit Derişiminin Etkisi

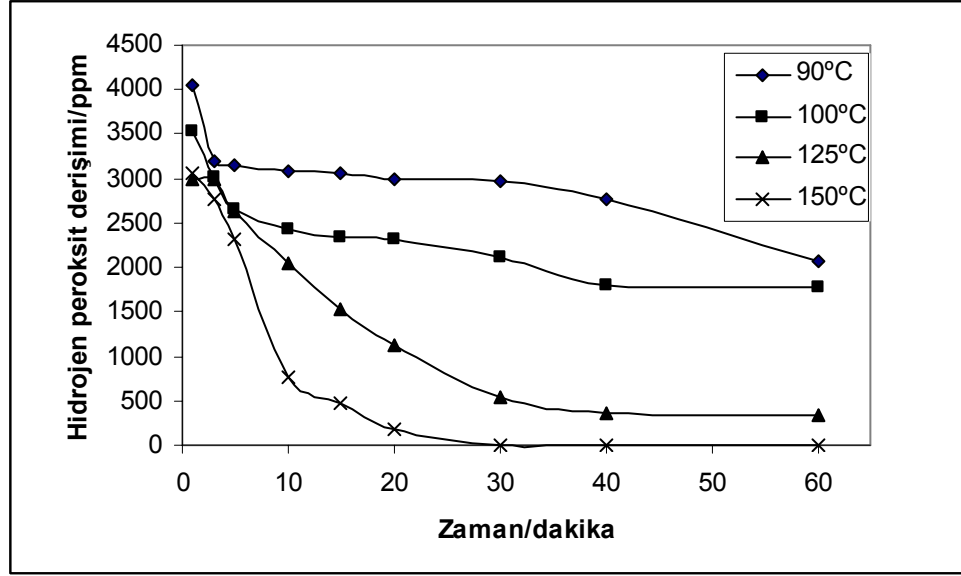
Hidrojen peroksit derişimi değiştirilerek oksidant derişiminin oksidasyon hızına etkisi incelenmiştir. Hidrojen peroksit değişim deneyleri sadece 100 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L (18, 2 ppm) 2,4-dinitrotoluenin ıslak peroksit oksidasyonu için 3 farklı hidrojen peroksit derişimi kullanılmıştır, bu derişimler sırasıyla $3,4 \times 10^{-2}$ mol/L, $1,7 \times 10^{-2}$ mol/L ve $8,5 \times 10^{-3}$ mol/L. Şekil 4.3 ten görüleceği üzere en yüksek oksidasyon en yüksek derişimdeki hidrojen peroksit kullanımında elde edilmiştir.



Şekil 4.3 2,4-Dinitrotoluenin ıslak peroksit oksidasyonuna hidrojen peroksit derişiminin etkisi-100 °C

4.1.3. 2,4-Dinitrotoluenin ıslak peroksit oksidasyonunda hidrojen peroksit derişiminin azalması

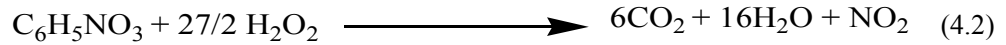
2,4-dinitrotoluenin ıslak peroksit oksidasyonunda 2,4-dinitrotoluenin derişim azalmasını gözlerken HPLC analizlerinde hidrojen peroksit derişimlerinin de azalması hesaplanabilmiştir. Farklı sıcaklıklarda en yüksek derişimdeki hidrojen peroksitin azalmasını gösteren grafik Şekil 4.4 te verilmiştir.



Şekil 4.4 Hidrojen peroksit derişiminin sıcaklıkla azalması

4.2. 4-Nitrofenol'ün Islak Peroksit Oksidasyonu

4-Nitrofenol model kirleticinin ıslak peroksit oksidasyon çalışması aşağıdaki stokiyometrik reaksiyon baz alınarak gerçekleştirilmiştir.

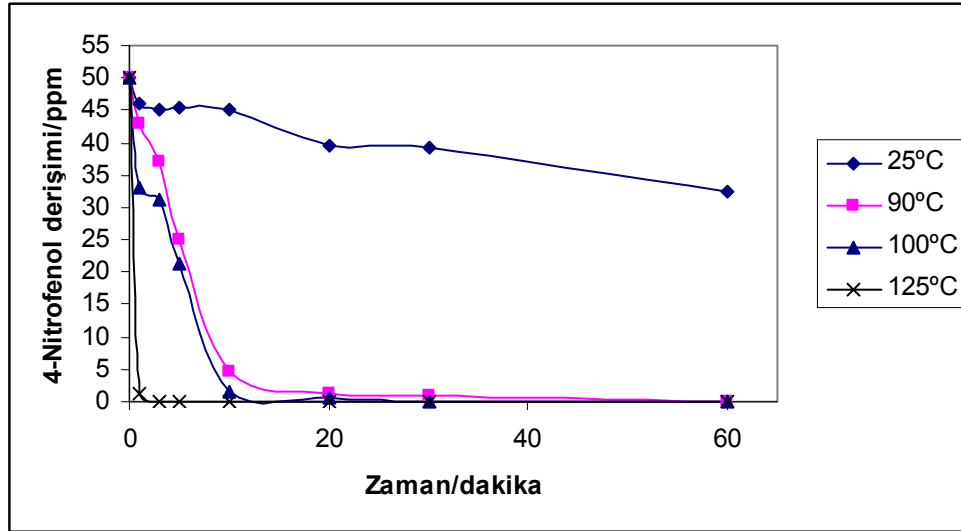


Başlangıç 4 nitrofenol derişimi $3,59 \times 10^{-4}$ mol/L (50 ppm) olarak alınmış ve oksidasyon işlemlerinde hidrojen peroksitin aşırısı ortama eklenmiştir. $3,59 \times 10^{-4}$ mol/L 4-nitrofenol için $3,4 \times 10^{-2}$ mol/L hidrojen peroksit oksidant olarak kullanılmıştır (7 kat fazla).

4.2.1. Sıcaklık Etkisi

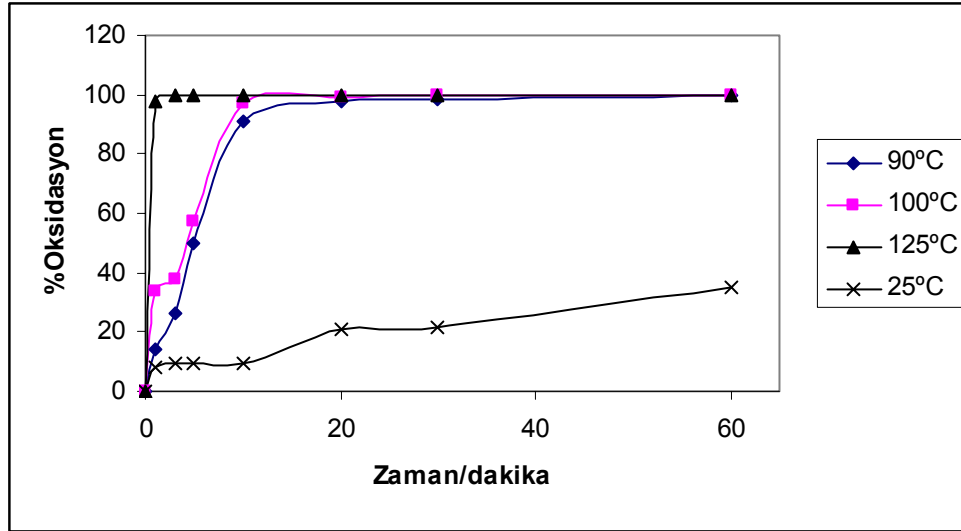
4-Nitrofenol için sıcaklık etkisi 90, 100, 125 °C sıcaklıklarında incelenmiştir. Sıcaklığın tam etkisini görebilmek için 25 °C'de atmosfer koşullarında oksidasyon deneyi gerçekleştirilmiştir. Debellefontaine H., Foussard J.N'in 2000 yılındaki

çalışmalarında ve daha önce yapılan birçok çalışmada olduğu gibi sıcaklık artışı oksidasyon hızını arttırmakta oksidasyon süresini kısaltmaktadır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 4-Nitrofenolün Islak Peroksit oksidasyonuna sıcaklığın etkisi

Şekil 4.4 'ten görüldüğü gibi sıcaklık artışı moleküllerin kinetik enerjisini ve aynı zamanda hidrojen peroksitin bozunma hızını arttırdığından oksidasyon hızında sıcaklığın artmasıyla önemli derecede artış olmaktadır. Şekil 4.6 da sıcaklık ve % oksidasyon grafiğı görülmektedir. Bu grafikten görüldüğü gibi 90 °C de 1 dakika içerisinde 4-nitrofenolün oksidasyonu % 14 iken sıcaklığın 125 °C ye artırılması ile aynı süre içerisinde oksidasyon oranı % 97 lere ulaşmaktadır. 4-nitrofenolün ıslak hava oksidasyonundaki sıcaklık etkisi 2,4-dinitrotolueninkine göre daha fazladır. Bu da her iki moleküldeki süstitüe grupların etkisinden kaynaklanmaktadır. 2,4-dinitrotoluenin yapısındaki-CH₃ grubu halkaya kararlılık kazandırmaktadır.

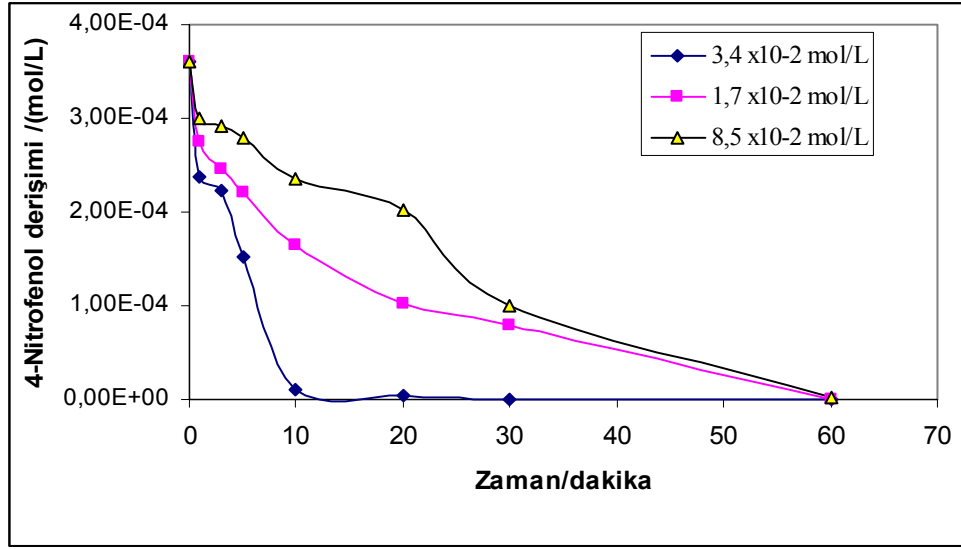


Şekil 4.6. 4-Nitrofenol'ün ıslak peroksit oksidasyonunda sıcaklığa bağlı % oksidasyon

4.2.2. Hidrojen Peroksit Derişiminin Etkisi

Hidrojen peroksit derişimi değıştirilerek oksidant derişiminin oksidasyon hızına etkisi incelenmiştir. Hidrojen peroksit değışim deneyleri 100 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. $3,59 \times 10^{-4}$ mol/L (50 ppm) 2,4-dinitrotoluenin ıslak peroksit oksidasyonu için 3 farklı hidrojen peroksit derişimi kullanılmıştır. Bu derişimler sırasıyla $3,4 \times 10^{-2}$ mol/L, $1,7 \times 10^{-2}$ mol/L ve $8,5 \times 10^{-3}$ mol/L. Hidrojen peroksit derişiminin oksidasyon hızına etkisi Şekil 4.7 de görölmektedir. En yüksek oksidasyon en yüksek hidrojen peroksit derişiminde elde edilmiştir.

Islak hava oksidasyonunda 4-nitrofenolün oksidasyon mekanizması KAYAN ve ark (2005) yaptığı çalışmada ifade edilmiştir. Hidrojen peroksit ile yaptığımız çalışmada da aynı mekanizmanın oluştuğu düşünülmektedir.

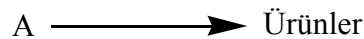


Şekil 4.7 4-Nitrofenolün Islak Peroksit oksidasyonuna hidrojen peroksit derişiminin etkisi-100 °C

4.3 Oksidasyon Kinetiği

Bir tepkimenin reaksiyon mekanizmasını anlamak ve tepkime için endüstriyel model geliştirmek için tepkime kinetiğinin detaylı bir şekilde bilinmesi gerekmektedir. Bu amaçla çalışılan iki model kirletici için uygun tepkime kinetiği farklı yaklaşımlarla türetilmiştir.

4-nitrofenol ve 2,4-dinitrotoluenin ıslak peroksit oksidasyon prosesinde Hidrojen peroksit ile verdiği tepkimeler tersinmez olarak kabul edilmiştir. Bu kabulden yola çıkılarak reaktant derişiminin tepkime süresine karşı grafiğe geçirilmesiyle tepkimelerin spesifik hız sabitleri ve tepkimenin derecesini belirlemek mümkün olmaktadır. Yapılan bütün oksidasyon deneylerinde oksidant olarak kullanılan hidrojen peroksitin derişimi reaktanta göre aşırı miktarda kullanılmış ve reaksiyonların yalancı 1. mertebeden olduğu kabul edilmiştir.



$$-r_A = -dC_A/dt = k' \cdot C_A^\alpha$$

Her iki tarafın doğal logaritması alındığında eşitlik

$$\ln[-dC_A/dt] = \ln k' + \alpha \ln (C_A)$$

Lineer denklem şekline dönüşmektedir.

Lineer denklemden de görüleceği üzere $\ln[-dC_A/dt]$ nın $\ln(C_A)$ 'ya karşı grafiğinin kaymasında k , tepkime hız sabiti, eğimden ise α , tepkime derecesi kolaylıkla bulunabilmektedir.

Tüm tepkimelerde kullanılan hidrojen peroksit göre tepkime derecesi 1 kabul edilmiştir. Bu sebeple Hidrojen peroksit derişimleri reaktant maddelerin derişiminden 10-20 kat fazla alınmıştır.

Tepkime hız sabitleri ve dereceleri yanında tepkimelerin kolay olup olmayacağı hakkında bizi bilgilendiren aktivasyon enerji değerleri ve Arrhenius sabitleri de her iki bileşik için ayrı ayrı hesaplanmıştır.

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (4.3)$$

denkleminin her iki tarafının doğal logaritması alınıp

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \text{ eşitliğinden} \quad (4.4)$$

$\ln k$ $1/T$ ye karşı grafiğe geçirilince eğimin evrensel gaz sabitinin çarpımı ile aktivasyon enerjisi (E_a) kaymadan ise $\ln A$ hesaplanabilir.

4.3.1. 2,4-Dinitrotoluenin Tepkime Kinetiği

2,4-dinitrotoluenin farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri ve hız dereceleri Çizelge 4.1 de görülmektedir. Çizelgeden görüldüğü üzere 2,4 -dinitrotoluen için reksiyon derecesi yaklaşık olarak 1 bulunurken 90 ile 150 °C deki hız sabitleri sırasıyla $1,21 \times 10^{-2}$ ve $6,50 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}^{(1-\alpha)}$ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1. 2,4-dinitrotoluen'in farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri ve hız dereceleri

Sıcaklık T°C	α	$k' \text{ (mol/L)}^{(1-\alpha)}$
90	0,99	$1,21 \times 10^{-2}$
100	1,00	$1,50 \times 10^{-2}$
125	1,00	$5,54 \times 10^{-2}$
150	0,99	$6,50 \times 10^{-2}$

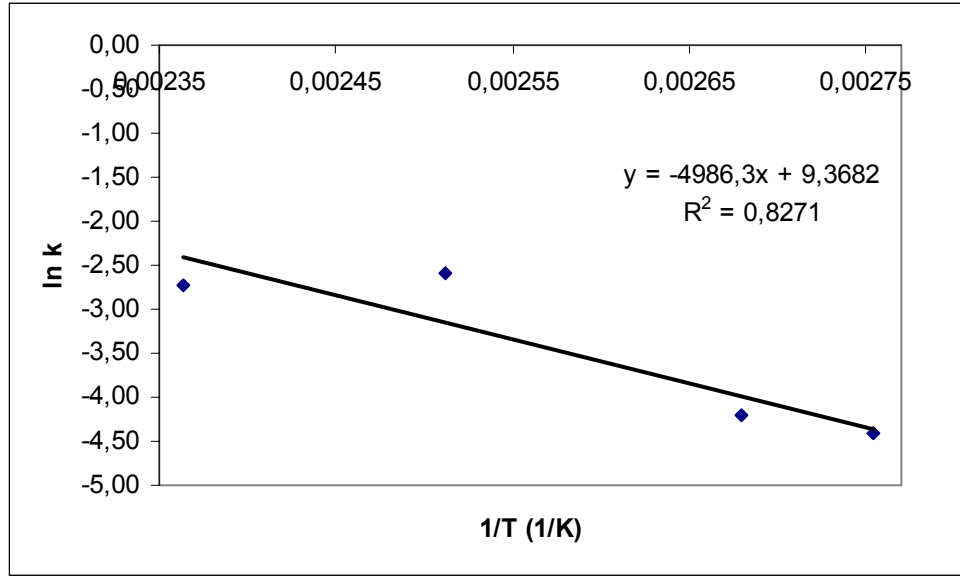
Hız sabitlerindeki sıcaklık etkisiyle meydana gelen artış literatürde daha önce yapılan çalışmalarla (KAYAN B, ve ark, 2005) paralellik göstermektedir. Fakat hidrojen peroksitin oksidant olarak oksitleme etkisi oksijene göre daha fazladır. Bu da yine daha önceki çalışmalardaki sonuçlarla (Çizelge 4.2) kıyaslamalarla açıkça görülmektedir. 2,4 dinitrotoluenin oksidasyonunda hidrojen peroksit, oksijenden, düşük sıcaklıklarda daha etkili bir oksidanttır.

Çizelge 4.2. 2,4-dinitrotoluen'in farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri ve hız derecelerinin literatür verileriyle karşılaştırılması

Sıcaklık T°C	Şimdiki Çalışma	Sıcaklık T°C	Literatür*
	$k' \text{ (mol/L)}^{(1-\alpha)}$		$k' \text{ (mol/L)}^{(1-\alpha)}$
90	$1,21 \times 10^{-2}$	180	$7,45 \times 10^{-3}$
100	$1,50 \times 10^{-2}$	200	$1,10 \times 10^{-2}$
125	$5,54 \times 10^{-2}$	225	$6,01 \times 10^{-1}$
150	$6,50 \times 10^{-2}$		

* Kayan, B ve ark, (2005)

Yukarıda belirtildiği gibi Arrhenius eşitliği kullanılarak tepkimenin aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti hesaplanmıştır (Şekil 4.8)



Şekil 4.8. 2,4-Dinitrotoluenin Arrhenius grafiği

Şekil 4.8 den görüldüğü üzere eğimin evrensel gaz sabiti ile çarpılması sonucu $E_a = 41,45$ kJ/mol olarak hesaplanırken A ise $1,710 \times 10^{-3}$ olarak hesaplanmıştır.

4.3.2. 4-Nitrofenolün Tepkime Kinetiği

4-Nitrofenolün tepkime hız sabiti ve tepkime derecesi yukarıdaki kinetik model kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 4-Nitrofenol için oksidasyon sıcaklıkları 90, 100 ve 125 °C olarak seçilmiştir. 4-nitrofenol için ayrıca 25 °C de deney yapılmıştır. Yapılan kinetik hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3 te görülmektedir.

Çizelge 4.3. 4-nitrofenol'ün farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri ve hız dereceleri

Sıcaklık T°C	α	$k'(\text{mol/L})^{(1-\alpha)}$
25	0,99	$8,35 \times 10^{-3}$
90	1,00	$1,35 \times 10^{-1}$
100	1,00	$2,77 \times 10^{-1}$
125	1,00	$7,54 \times 10^{-1}$

Sıcaklık artışı oksidasyon hız sabitinin değerini arttırmıştır. Sıcaklığın 100 °C'den 125 °C yükselmesiyle reaksiyon hızı yaklaşık 3 kat artmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürdeki değerlerle Çizelge 4.4'te karşılaştırılmıştır.

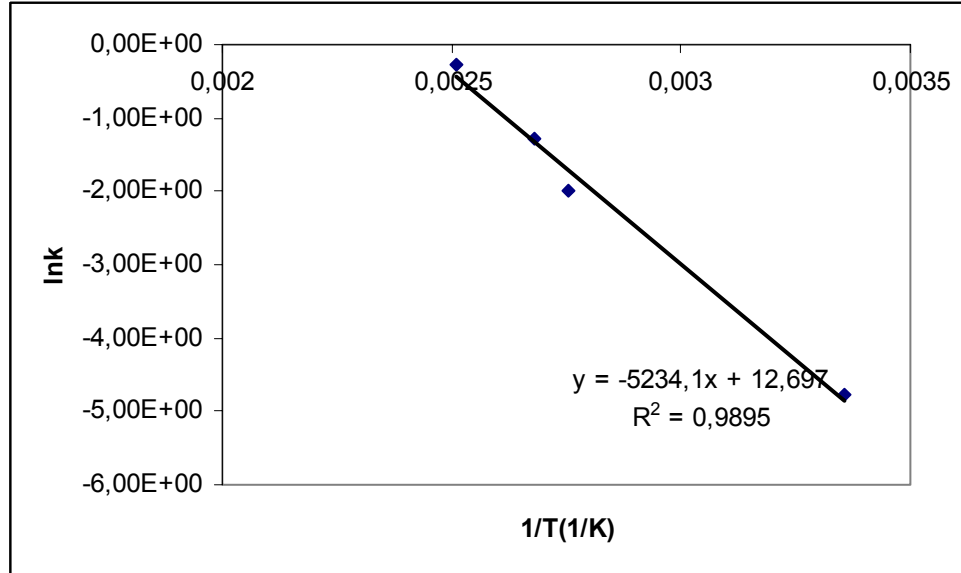
Çizelge 4.4.4-nitrofenol’ün farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri ve hız derecelerinin literatür verileriyle karşılaştırılması

Sıcaklık T°C	Şimdiki Çalışma	Sıcaklık T°C	Literatür*
	$k' \text{ (mol/L)}^{(1-\alpha)}$		$k' \text{ (mol/L)}^{(1-\alpha)}$
25	$8,35 \times 10^{-3}$	120	$3,82 \times 10^{-3}$
90	$1,35 \times 10^{-1}$	150	$3,29 \times 10^{-2}$
100	$2,77 \times 10^{-1}$	170	$1,19 \times 10^{-1}$
125	$7,54 \times 10^{-1}$	200	$1,55 \times 10^{-1}$

Kayan, B ve ark, (2004)

Çizelge 4.4’ten görüldüğü gibi hidrojen peroksit ile 100 °C de ulaşılan değere KAYAN ve ark(2004) 200 °C’lik çalışma sıcaklığında ulaşmışlardır. Bu da bize hidrojen peroksitin düşük sıcaklıklarda oksijene nazaran daha iyi bir oksidant olduğunu göstermektedir.

2,4-dinitrotoluende olduğu gibi 4-nitrofenol içinde Arrhenius grafiği çizilerek Arrhenius parametreleri hesaplanmıştır. Şekil 4.9’dan görüldüğü gibi eğimin evrensel gaz sabiti ile çarpılması sonucu Aktivasyon enerjisi(Ea), $E_a=43,52\text{kJ/mol}$ Arrhenius sabiti ise $3,26 \times 10^{-5}$ olarak hesaplanmıştır.



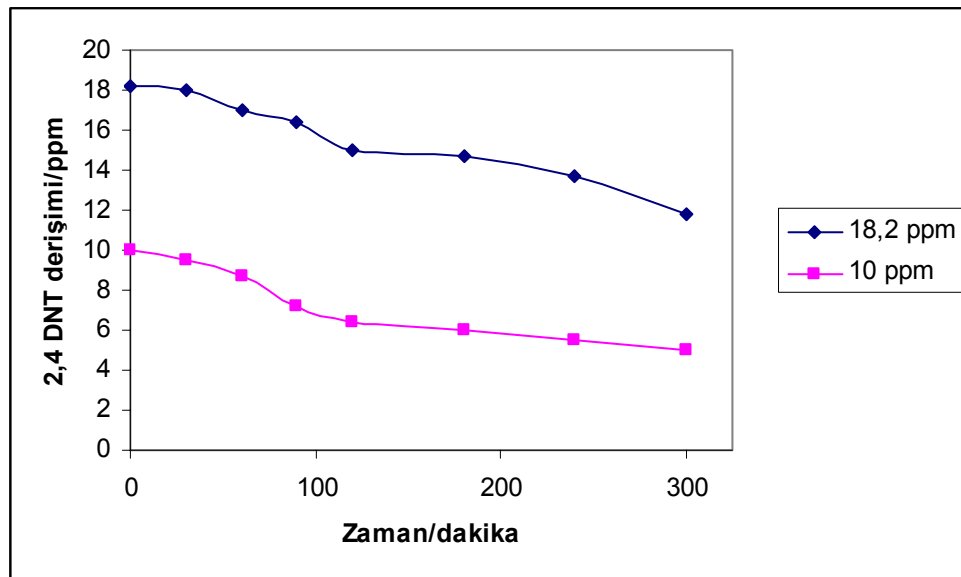
Şekil 4.9. 4-Nitrofenolün Arrhenius grafiği

4.4. Elektrooksidasyon

Elektrooksidasyon deneylerine başlamadan önce her iki madde için potansiyostat yardımıyla çalışılacak derişimlerde siklik voltamogramları alınarak maddelerin yükseltgenme potansiyelleri tayin edilmiştir. Model kirleticiler için çalışma şartları pH=12 ve oksidasyon potansiyelleri 1,8 V olarak bulunmuştur. Çözeltilerin pH ları NaOH çözeltisiyle 12'ye ayarlanmıştır. Elektrot olarak 1cm² yüzey alanına sahip platin elektrotlar kullanılmıştır. Elektrooksidasyonda oksidasyon hızı Islak peroksit oksidasyona göre daha yavaş olduğundan örnek alma süreleri daha uzun seçilmiştir. Belirli zaman aralıklarında reaksiyon kabından örnekler alınarak model kirleticilerin HPLC de derişim azalmaları takip edilmiştir. Çalışma sıcaklığı tüm deneyler için 25 °C olarak seçilmiştir.

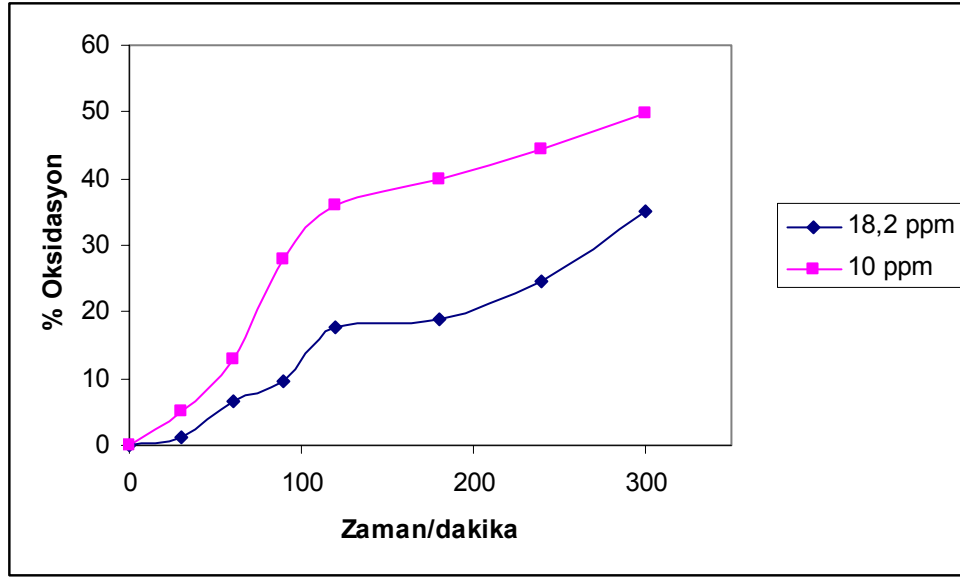
4.4.1. 2,4-Dinitrotoluenin Elektrooksidasyonu

2,4 Dinitrotoluenenin platin elektrotlar üzerinde elektrooksidasyonu iki farklı başlangıç derişimde gerçekleştirilmiştir. Başlangıç derişimi 18,2 ppm ve 10 ppm alınarak oksidasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Zaman 0-300 dakika aralığında tutulmuştur.



Şekil 4.10. 2,4-Dinitrotoluenin elektrooksidasyonu (pH=12 1,8 V)

Grafikten görüldüğü üzere başlangıç derişimi azaldıkça oksidasyon hızı artmaktadır. Islak peroksit oksidasyonu ile karşılaştırılınca 2,4 DNT için ıslak peroksit oksidasyonu yönteminin daha uygun olduğu görülmektedir. Sayısal veriler aşağıda verilen % oksidasyon zaman grafiğinden görülmektedir (Şekil 4.11).

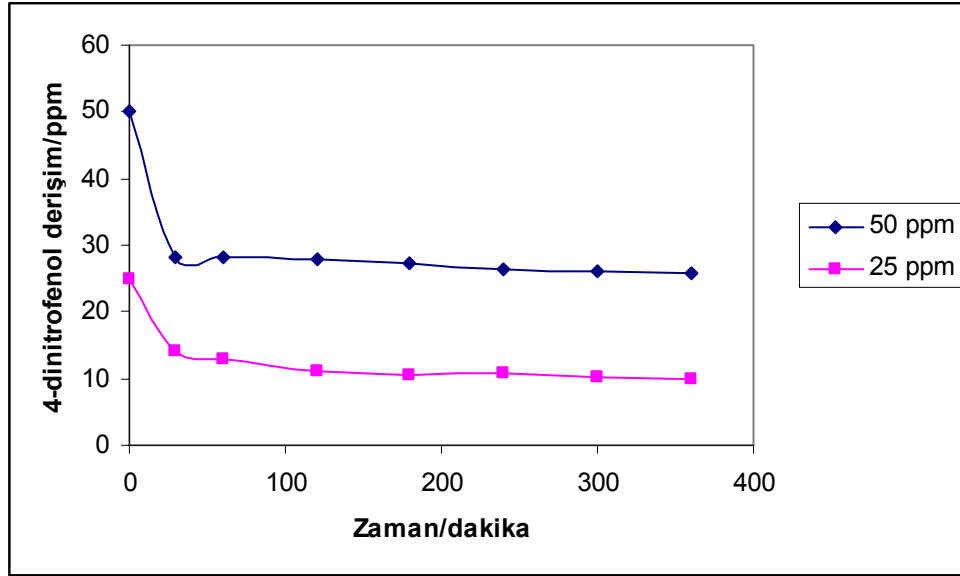


Şekil 4.11. 2,4-Dinitrotoluenin başlangıç derişimine bağlı % oksidasyonu (pH=12, 1,8 V)

300 dakikalık oksidasyon süresinde seyreltik çözeltide % 50 ye yakın bir oksidasyon değeri elde edilirken aynı sürede derişik model çözelti için bu değeri % 35 lerde kalmıştır. 2,4-dinitrotoluen için bu yöntem çok seyreltik çözeltiler için uygun olabilir.

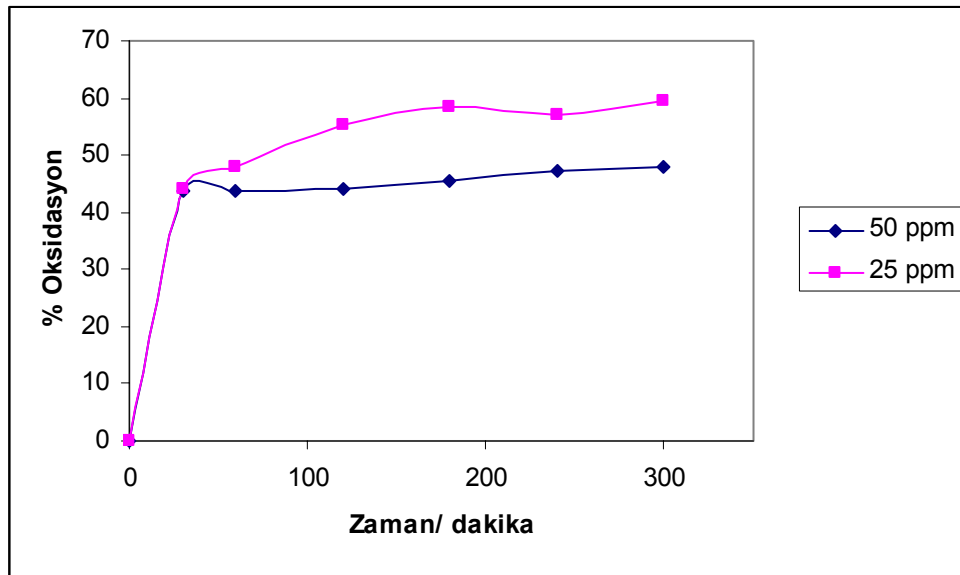
4.4.2. 4-Nitrofenolün Elektrooksidasyonu

4-Nitrofenolün platin elektrotlar üzerinde elektrooksidasyonu iki farklı başlangıç derişiminde gerçekleştirilmiştir. Başlangıç derişimi 50 ppm ve 25 ppm alınarak oksidasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir, zaman 0-300 dakika aralığında tutulmuştur.



Şekil 4.12. 4-Nitrofenolün elektrooksidasyonu (pH=12 1,8 V)

Şekil 4.12 den görüldüğü gibi burada da 2,4 dinitrotoluende olduğu gibi seyreltik çözeltide oksidasyon hızı derişik çözeltiliye göre biraz daha hızlıdır. Fakat 4-nitrofenolde bu hız fazla belirgin değildir. Bu değişim % oksidasyon zaman grafiğinde açıkça görölmektedir (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. 4-Nitrofenolün başlangıç derişimine bağlı % oksidasyonu (pH=12 1,8 V)

Başlangıç derişiminin yarı yarıya düşmesi oksidasyon hızını çok fazla etkilememiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde endüstriyel atık sulardaki organik ve inorganik bileşiklerin zararsız hale getirilmesinde birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin seçilmesinde kirleticinin kimyasal yapısı ve biyolojik özellikleri önemli bir rol oynamaktadır. Suların temizlenmesinde kullanılan bu yöntemlerin kendilerine özgü bazı dezavantajları olduğundan günümüzde ileri oksidasyon teknikleri dediğimiz yöntemler hızla yayılmaya başlamıştır. İleri oksidasyon yönteminde amaç bir oksidant yardımıyla suda veya toprakta bulunan kirleticiyi zararsız bir bileşiğe dönüştürmektir. İleri oksidasyon teknikleri sulu ortamda hidroksil radikallerinin oluşturulup ortamda bulunan organik maddelerle reaksiyona girmesini sağlayıp organik maddelerin parçalanması olarak tanımlanmaktadır. Hidroksil radikali oluşturmak için kullanılan kaynakların başında su, hidrojen peroksit ve ozon gelmektedir. Kullanılacak hidroksil kaynaklarının seçiminde kirleticinin türü, atık suyu reaktöre gönderme tipi önemli olup bu faktörler göz önünde tutularak yapılmaktadır.

Bu çalışmada 4-nitrofenol ve 2,4-dinitrotoluen maddeleri üzerinde elektrooksidasyon ve ıslak peroksit oksidasyonu yöntemlerini uygulayarak oksidasyon verimlerini karşılaştırılmıştır.

Her iki madde için çalışma sıcaklığı 90, 100, 125, 150 °C olarak belirlenmiştir. Islak peroksit oksidasyonunda her iki madde için de sıcaklığın artırılması oksidasyon hızlarını arttırmıştır, sıcaklık etkisi, reaksiyon hız sabitlerinin karşılaştırılması sonucu da ortaya çıkmıştır. 4-nitrofenol ve 2,4-dinitrotoluen maddelerinin ıslak peroksit oksidasyonu karşılaştırıldığında 4-nitrofenolün 2,4-dinitrotoluene göre daha kolay okside olduğu görülmüştür. Bu iki maddenin literatürde daha önce yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldığında; bu maddelerin oksidasyonunda hidrojen peroksitin oksijene göre daha iyi bir oksitleyici olduğunu ortaya çıkmıştır.

Eelektrooksidasyon deneyleri oda sıcaklığında 1,8 V potansiyelde pH 12 de ve platin elektrotlar eşliğinde 1-300 dk zaman arasında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan elektrooksidasyon ile ıslak hava oksidasyonu karşılaştırılınca 2,4 DNT

ve 4-nitrofenol için ıslak peroksit oksidasyonu yönteminin daha uygun olduğu görülmektedir.

Bu yapılan deneyler dışında her ne kadar elektrooksidasyon yöntemi ıslak peroksit oksidasyonuna göre dezavantaj gibi görülse de, farklı şartlarda ve farklı elektrotlarla denemeler yapılarak her iki yöntem tam olarak karşılaştırılabilir. Bunun yanında her iki maddenin tam oksidasyon mekanizmalarının türetilmesi için reaksiyon ara ürünlerinin belirlenip reaksiyon mekanizmalarının türetilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- BELTRAN, F.J., ENCINAR, J.M., and ALONSO, M.A., 1998, Nitroaromatic Hydrocarbon Ozonation In Water. 2. Combined Ozonation With Hydrogen Peroxide Or Uv Radiation, Ind. Eng.Chem Res., 37, 32-40.
- BENITEZ, F. J.,1995, Intermediates of the Oxidation Of Naphthalene in Water With The Combination Of Hydrogen-Peroxide and Uv-Radiation, Chemosphere, 41,1271-1277.
- BISHOP, D.F., STERN G., FLEISCHAN, M., MARSHALL, L.S., 1968, Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation of Refractory Organics in Municipal Waste Waters, I &E.C Proc. Des Dev. 7, 110-114,
- BRENNECKE, J, 1996, New Applications of Supercritical Fluids, Chemistry and Industry, 21, 831-834.
- BRETT R.W.J., GURNHAM C.F., LIXIGONG, L., 1990, Efficiency Of H₂O₂ And O₂ In Supercritical Water Oxidation Of 2,4-Dichlorophenol And Acetic Acid, Journal of Supercritical Fluids, 3, 249-255..
- BRILLAS, E., MUR E., SAULEDA,SANCHEZ,L., PERAL,J., DOMENECH CASES F., HUERTA F., GARCÈS P., MORALLON E., VAZQUEZ J.L., 2001, Mineralization Of Paracetamol In Aqueous Medium By Anodic Oxidation With A Boron-Doped Diamond Electrode, J.Electroanal. Chem. 501 186-192.
- CHAKCHOUK, M., DIEBER, G., FOUSSARD, J.N., DEBELLEFONTAINE, H., Proceedings in Grutee, Poitiers, France, 29-30 Sept. (1994).

- CHALIPAKUL, O., POPA, E., TAI, H., SARADA, D.A., TRYK, A. FUJISHIMA A., 2000, The Electrooxidation Of Organic Acids At Boron-Doped Diamond Electrodes, *Electrochemistry Communications*, 2, 422-426.
- CHUNG Y.H, PARK S.M, 2000, Destruction of aniline by mediated electrochemical oxidation with Ce(IV) and Co(III) as mediators, *Journal Of Applied Electrochemistry*, 30 (6), 685-691.
- COMNINELLIS C.H ,1992, Electrochemical Treatment of Waste Water Containing Phenol, *Process Safety And Environmental Protection*, 70 (B4), 219-224.
- COMNINELLIS C.H AND NERRINI, 1995, A., Anodic Oxidation of Phenol in the presence of NaCl for Wastewater Treatment, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25, 23-28.
- DAY D.C., HUDGI RR, SILVERSTONE PL.1973,, Oxidation of Propionic Acid Solutions , *Can J Chem. Eng.*, 51, 733-738
- DEBELLEFONTAINE H, CHAKCHOUK M, FOUSSARD JN, TISSOT D, STRIOLO P, 1996, Treatment of Organic Aqueous Wastes: Wet air oxidation and Wet Peroxide Oxidation, *Environmental Pollution*, 92(2) 155-164.
- DEBELLEFONTAINE H., FOUSSARD J.N, 2000, Wet Air Oxidation For The Treatment Of Industrial Wastes. Chemical Aspects, Reactor Design And Industrial Applications In Europe *Waste Management*, 20,15-25.
- DZIEWINSKI, J., MARCZAK, S., SMITH W.,1996, Electrochemical Destruction of Mixed Wastes, *Chemtech*,, 30-33, .

- ESPLUGAS S, GIMENEZ J., CONTRERAS S., PASCUAL E, RODRIGUEZ M., 2002, Comparison of Different Advanced Oxidation Processes For Phenol Degradation, Water Research, 36, 1034-1042.
- FAOUZI, A. M., NASR, B., ABDELLATIF, G., 2007, Electrochemical Degradation Of Anthraquinone Dye Alizarin Red S By Anodic Oxidation On Boron-Doped Diamond, Dyes and Pigments 73 86-89, (2007).
- FOUSSARD JN, DEBELFONTAINE H and VAILHE J B, 1989, Efficient Elimination Of Organic Liquid Wastes. Wet Air Oxidation, Environmental Engineering, 115(2) 367-385.
- GALLEZOT, P LAURAIN N, ISNARD P, 1996, Catalytic Wet-Air Oxidation Of Carboxylic Acids On Carbon-Supported Platinum Catalysts Applied Catalysis B: Environmental 9, 217-224
- GLAZE W. H. AND KANGT J-W.,1989, Advanced Oxidation Processes. Description of a Kinetic Model for the Oxidation of Hazardous Materials in Aqueous Media with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor, Ind. Eng. Chem. Res.,28, 1573-1580.
- GONTIER, A. TUEL S, 1994,Electooxidation of Phenol, Apply. Catal. A,118-125
- IMMAMURA S, FKUDA I, ISHIDA S., 1988, Wet Oxidation Catalyzed By Ruthenium Supported On Cerium (IV) Oxides, Ind Eng Chem Res 27, 721,
- KABA, L., HITCHENS, G.D., BOCKRIS J.O'M, 1990, Electrochemical Incineration Of Wastes, J.Electrochem. Soc, 137, 1341-1345

- KAYAN, B, ve GİZİR, A.M.,ERDOĞDU, F., 2005, Catalytic Wet Air Oxidation of 2-Nitrotoluidine And 2,4-Dinitrotoluene, Reaction. Kinet. Catal. Lett., 81(2), 241-246.
- KAYAN, B., 2004, Nitroaromatik Bileşiklerin Subkritik su oksidasyonu, Master Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- LI, L AND CHEN,P.,GLOYNA E.F, 1991, Generalized Kinetic Model For Wet Oxidation of Organic Compounds, AIChE Journal 37(11) 1687-1691.
- MCPHEE, W., WAGG, L., MARTIN P., 1993, Advanced oxidation processes for the destruction of ordnance and propellant compounds using Rayox, Solarchem Environ. Systems, Ontario Canada, 249-265 (1993).
- PICCINO, T., SALLUZO, A. ve NARDI ,L.,1991, Wet Oxidation By Hydrogen Peroxide For The Treatment Of Mixed Radioactive And Toxic Organic Wastes And Waste Waters, Waste Management 11, 125 (1991)
- PUJOL C, TALAYRACH B, BESOMBES-VAILHE J.,1980, Wet Air Oxidation of Acetic Acid Bull. Soc. Chim., 6, 967-974.
- RAJKUMAR, D., SONG, B. J, KIM J. G., 2007, Electrochemical Degradation Of Reactive Blue 19 In Chloride Medium For The Treatment Of Textile Dyeing Wastewater With Identification Of Intermediate Compounds, Dyes and Pigments 72 1-7.
- RANDALL, T.L., KNOPP, P.V., 1980, Wet Air Oxidation, JWPCF, 52, 2117-2120.
- RIVAS, J.F, KOLACZKOWSKI S.,T., BELTRAN F.J.and McLURGH, 1999, Hydrogen Peroxide Promoted Wet Air Oxidation Of Phenol: Influence Of

Operating Conditions And Homogeneous Metal Catalysts, J. Chem Technol Biotechnol. 74 :390-398.

SHIBAEVA L.V METELITSA, D.I., and DENISOV, E.T, 1964, Oxidation of Aqueous Phenol Solution by Hydrogenperoxide, Kinetics and Catalyst, 10, 1022-1027.

TETLETZKE, G.H., 1964, Industrial Wet Air Oxidation, Chemical Engineering Progress, 60,(1), 33-37.

THORNTON, T.D., SAVAGE, P.E., 1992, Kinetics Of Phenol Oxidation In Supercritical Water, AIChE Journal 38 (3): 321-327.

VLYSSIDES A.G., ARAPOGLOU, D.G., ISRAILIDES, C.J, BARAMPOUTI E.M.P. and MAI, S.T., 2004, Electrochemical Treatment Of Methyl Parathion Based On The Implementation of a Factorial Design, Journal of Applied Electrochemistry 34: 1265–1269.

VLYSSIDES A.G., KARLIS, P.K., RORIN., ZORPAS A.A., 2002, Electrochemical treatment in relation to pH of domestic wastewater using Ti/Pt electrodes Journal of Hazardous Material, B95, 215-226.

VLYSSIDES A.G., KARLIS, P.K., ZORPAS A.A, 1999, Electrochemical oxidation of noncyanide strippers wastes Environment International 25(5) 663-670.

VLYSSIDES A.G., KARLIS P.K and MAHNKEN G., Influence Of Various Parameters On The Electrochemical Treatment Of Landfill Leachates, Journal of Applied Electrochemistry 33: 155–159, (2003).

XAVIER, CASADO J., 1998, Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes, Applied Catalyst B: Environmental 16 31-32. (1998).

ZIMMERMAN, F.J., 1954, Wet Air Oxidation, Br. Patent 706,686.

ZIMMERMAN, F.J., 1958, Industrial Wet Air Oxidation, Chemical Engineering August 25 117-125.

ÖZGEÇMİŞ

12/07/1979 yılında Mersin’de doğdum, ilköğretimimi Mersin’de tamamlayarak 1997 yılında 19 Mayıs SüperLisesinden mezun oldum. Aynı yıl Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandım ve 2001 yılında aynı bölümden mezun oldum. 2003 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde OFMA’da tezsiz yüksek lisansımı tamamladım. Halen özel bir eğitim kurumunda kimya öğretmenliği yapmaktayım.