

**ORGANİK KİRLETİCİ İÇEREN ATIK SULARIN
ELEKTRO-FENTON YÖNTEMİYLE ARITILMASI**

Ali ÖZCAN

Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Mart 2010

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 061022**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ali ÖZCAN'ın “Organik Kirlenici İçeren Atık Suların Elektro-Fenton Yöntemiyle Arıtılması” başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi, 19.03.2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. YÜCEL ŞAHİN	
Üye : Prof. Dr. MEHMET ALİ OTURAN	
Üye : Prof. Dr. KADİR PEKMEZ	
Üye : Prof. Dr. OTAVIO GIL	
Üye : Dr. NİHAL OTURAN	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET**Doktora Tezi****ORGANİK KİRLETİCİ İÇEREN ATIK SULARIN
ELEKTRO-FENTON YÖNTEMİYLE ARITILMASI****Ali ÖZCAN****Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı****Danışman: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN
2010, 180 sayfa**

Bu tezde, su arıtımı için bazı kalıcı organik kirleticilerin yükseltgenmelerinde elektro-Fenton yönteminin kullanımına yönelik detaylı bir araştırma yürütülmüştür. Bu yöntemde elektrokatalitik olarak hidroksil radikalleri oluşturulur ve bunlar organik kirleticilerin yükseltgenmesinde kullanılır. Bu çalışma üç ana bölümden oluşmaktadır. İlk olarak önemli organik kirleticiler olan bazı pestisit ve sentetik boyar maddelerin karbon keçe katot kullanılarak elektro-Fenton yöntemiyle yükseltgenmesi ve mineralizasyonu incelenmiştir. Hidroksil radikalleri ve organik kirleticiler arasındaki tepkimenin hız sabiti yarışma kinetiği yöntemiyle belirlenmiştir. Yükseltgenme ara ürünlerinin sistematik analizleri organik kirleticilerin aromatik ara ürünler, kısa zincirli alifatik karboksilik asitler ve anorganik iyonlar olmak üzere üç ara ürün formuna dönüştüğünü göstermiştir. Bu ara ürünlere dayanılarak her kirletici için bir mineralizasyon şeması önerilmiştir. İkinci aşamada karbon köpük elektrodun elektro-Fenton yönteminde kullanılabilirliği ilk defa bu çalışma kapsamında araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, karbon köpük elektrodun karbon keçe elektroda göre H_2O_2 üretiminde yaklaşık üç kat daha etkin olduğunu göstermiştir. Çalışmanın üçüncü aşamasında ise anot olarak kullanılan bor katkılı elmasın (BDD) elektro-Fenton yönteminde karbon köpük katot varlığında etkinliği araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre elektro-Fenton yönteminde BDD kullanımının organik kirletici ve toplam organik karbon (TOK) giderimini önemli derecede artırdığı gözlenmiştir. Ayrıca BDD elektrodun organik kirleticilerin yükseltgenmesi sonucu oluşan ara ürünlerin elektroliz ortamında birikmesi üzerine önemli etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Elektro-Fenton, Elektrokimyasal Yükseltgenme, Pestisit, Sentetik Boyar Madde, Karbon Köpük, Bor Katkılı Elmas

ABSTRACT**PhD Dissertation****TREATMENT OF WASTEWATERS CONTAINING
ORGANIC POLLUTANTS BY THE ELECTRO-FENTON METHOD****Ali ÖZCAN****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program****Supervisor: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN
2010, 180 pages**

In this thesis, a detailed investigation has been carried out on the use of electro-Fenton technique for the oxidation of the some persistent organic pollutants for the sake of water remediation. This technique produces hydroxyl radicals by electrocatalytically and uses them to oxidize the organic pollutants. The overall study can be divided into three parts. Firstly, the oxidation and mineralization of some selected pesticides and synthetic dyes which are important organic pollutants were performed by the electro-Fenton process using a carbon felt cathode. The rate constants of the reaction between hydroxyl radicals and the organic pollutants were determined by the competition kinetic. The systematic analysis of the oxidation intermediates showed that the initial organic pollutants were converted into three intermediate forms; organic intermediates, short-chain aliphatic carboxylic acids and inorganic ions. Based on these intermediates, a mineralization scheme was proposed for each compound. In the second part of the study, the use of the carbon sponge (CS) cathode in the electro-Fenton process was investigated for the first time in this work. The obtained results showed that the H₂O₂ formation ability of CS cathode was three times higher than that of carbon felt cathode. In the third part, the effect of boron doped diamond (BDD) electrode used as anode on the efficiency of electro-Fenton method was investigated in the presence of CS cathode. The results showed that the removal of organic pollutant and total organic carbon increased prominently in the presence of BDD anode. Moreover, BDD anode affected the accumulation characteristics of the intermediates formed during the electro-Fenton method.

Keywords: Electro-Fenton, Electrochemical Oxidation, Pesticide, Synthetic Dyes, Carbon Sponge, Boron Doped Diamond

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde başından sonuna kadar yanımda olan, deneyimlerini benimle paylaşan ve desteğini hiç eksik etmeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Yücel ŞAHİN'e,

Tez kapsamındaki deneysel çalışmalarında deneyimlerinden yararlandığım ve beni her zaman destekleyen ve cesaret verici yönlendirmelerinden dolayı sayın hocam Prof. Dr. Mehmet A. OTURAN'a,

Karbon köpük elektrot ve bor katkılı elmas elektrotları temin eden, deneyimlerini benimle paylaşan sayın hocam Prof. Dr. A. Savaş KOPARAL'a,

Üniversitemizde yapılan her türlü bilimsel araştırmanın yürütülebilmesi için gerekli altyapının oluşturulmasında büyük katkısı olan ve bu projenin maddi desteğini sağlayan Anadolu Üniversitesi Rektörlüğü ve Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na,

Kimya Bölümü laboratuvar olanaklarından yararlanmamızı sağladıkları için Kimya Bölüm Başkanlığı'na,

Tez İzleme Komitesinde ve Tez Savunma Jürisinde yer alan değerli hocalarım Prof. Dr. Kadir PEKMEZ, Prof. Dr. Figen KADIRGAN, Prof. Dr. Otavio GIL ve Dr. Nihal OTURAN'a,

LC-MS analizlerinin yapılmasına yardımcı olan Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi Müdürlüğü ve Dr. Erol ŞENER'e,

TOK analizlerinin yapılmasına yardımcı olan Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na,

Tez çalışmalarım boyunca Yurt İçi Doktora Burs Programı kapsamında almış olduğum burs için Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na,

Tez kapsamında Fransa'da yürüttüğüm deneysel çalışmalar boyunca beni evlerinde misafir eden sayın Prof. Dr. Mehmet A. OTURAN ve ailesine,

Yardım ve destekleri için laboratuvar çalışma arkadaşlarım ve özellikle de Dr. Levent ÖZCAN ve Kimya Bölüm çalışanlarına,

Son olarak her zaman ve her koşulda yanımda olan aileme, canımdan çok sevdiğim eşim Yard. Doç. Dr. Ayça ÖZCAN ve oğlum Hasan Berk ÖZCAN'a,

En içten duygularıyla teşekkür ediyorum.

Ali ÖZCAN

Mart 2010

2.2. Karbon Köpük Elektrodun Elektro-Fenton Yönteminde	
Etkinliğinin İncelenmesi.....	54
2.2.1. Kullanılan kimyasallar.....	54
2.2.2. Elektrokimyasal sistem.....	55
2.2.3. Hidrojen peroksit tayini.....	55
2.2.4. HPLC analizleri.....	56
2.2.5. TOK analizleri.....	56
2.3. Bor Katkılı Elmas (BDD) Elektrodun Elektro-Fenton	
Yönteminde Etkinliğinin Araştırılması.....	56
2.3.1. Kullanılan kimyasallar.....	56
2.3.2. Elektrokimyasal sistem.....	57
2.3.3. Analitik Ölçümler.....	57
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	58
3.1. Karbon Keçe Elektrot İle Bazı Organik	
Kirleticilerin Sudan Giderimi.....	58
3.1.1. Bazı organik kirleticilerin hidroksil radikalleri ile	
yükseltgenme kinetiklerinin incelenmesi.....	58
3.1.2. Organik kirleticilerin hidroksil radikalleri ile	
yükseltgenmesine sistem parametrelerinin etkisi.....	62
3.1.3. Organik kirleticilerin mineralizasyon kinetiklerinin	
incelenmesi.....	66
3.1.4. Mineralizasyon akım verimlerinin incelenmesi.....	73
3.1.5. Organik kirleticilerin hidroksil radikalleri ile	
yükseltgenmeleri esnasında oluşan ara	
ürünlerinin belirlenmesi.....	78
3.1.5.1. Pikloram.....	78
3.1.5.2. Protham.....	89
3.1.5.3. Klopuralid.....	99
3.1.5.4. Azinfos-metil.....	104
3.1.5.5. AO7.....	111

3.1.5.6. BB3.....	117
3.2. Karbon Köpük Ve Karbon Keçe Elektrotların H ₂ O ₂ Üretiminde Etkinliklerinin Karşılaştırılması.....	124
3.2.1. Karbon köpük elektrot ile H ₂ O ₂ üretimine akım yoğunluğunun etkisi.....	126
3.2.2. Karbon köpük elektrot ile H ₂ O ₂ üretimine destek elektrolit türünün etkisi.....	128
3.2.3. Karbon köpük elektrot ile H ₂ O ₂ üretimine O ₂ akış hızının etkisi.....	129
3.2.4. Karbon köpük elektrot ile H ₂ O ₂ üretimine pH ve sıcaklığın etkisi.....	131
3.2.5. Karbon köpük ve karbon keçe elektrotların BM3 giderimi ve mineralizasyonunda etkinliklerinin karşılaştırılması.....	133
3.3. Bor Katkılı Elmas (BDD) Elektrodun Elektro-Fenton Yönteminde Etkinliğinin Araştırılması.....	137
3.3.1. Anodik yükseltgeme koşullarında BDD etkinliğinin araştırılması.....	138
3.3.1.1. Uygulanan akımın etkisi.....	139
3.3.1.2. Elektroliz ortamının sıcaklığının etkisi.....	141
3.3.1.3. Ortam pH'sının etkisi.....	142
3.3.1.4. Destek elektrolit türünün etkisi.....	144
3.3.1.5. Prophanın BDD elektrot ile yükseltgenme ve mializasyon kinetiği.....	145
3.3.1.6. Prophanın yükseltgenme ara ürünlerinin belirlenmesi ve tayini.....	147
3.3.1.7. Prophanın anodik yükseltgenmesi için önerilen reaksiyon mekanizması.....	152
3.3.2. BDD ve karbon köpük elektrotların elektro-Fenton yönteminde etkinliklerinin incelenmesi.....	154

KAYNAKLAR.....	164
-----------------------	------------

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1	Pikloramın molekül yapısı.....	8
1.2.	Prophamın molekül yapısı.....	9
1.3.	Klopíralidin molekül yapısı.....	10
1.4.	Azinfos-metilin molekül yapısı.....	11
1.5.	AO7'nin molekül yapısı.....	13
1.6.	BM3'ün molekül yapısı.....	14
1.7.	Asidik ortamda 0,1 M NaClO ₄ varlığında 25 °C'de Fe ³⁺ türlerinin mol kesrinin pH ile değişimi.....	28
1.8.	Sulu fazdan katot yüzeyine oksijenin kütle transferi.....	30
1.9.	Elektrokimyasal katalitik hidroksil radikali oluşturulması.....	38
2.1.	Elektro-Fenton deneylerinde kullanılan elektrokimyasal hücrenin şematik olarak görünümü.....	48
3.1.	Elektro-Fenton koşullarında pikloramın yükseltgenmesi esnasında farklı tepkime zamanlarında elde edilen HPLC kromatogramları.....	59
3.2.	Pikloram için zamana karşı ln([pikloram] ₀ /[pikloram] _t) ve ln([BA] ₀ /[BA] _t) grafikleri.....	61
3.3.	Elektro-Fenton koşullarında farklı akım değerlerinde pikloramın yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiğı.....	63
3.4.	Elektro-Fenton koşullarında farklı derişimlerde Fe ³⁺ varlığında pikloramın yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiğı.....	64
3.5.	Elektro-Fenton koşullarında farklı derişimlerde pikloram içeren çözeltilerin yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiğı.....	65
3.6.	Pikloram, propham, AO7 ve BM3 içeren çözeltilerin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmelerine ait zaman-TOK grafiğı.....	67

3.7.	Klopipiralid ve azinfos-metil içeren çözeltilerin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmelerine ait zaman-KOİ grafiği.....	67
3.8.	Elektro-Fenton koşullarında farklı derişimlerde pikloram içeren çözeltilerin yükseltgenmesi esnasında elde edilen zamana karşı TOK değerleri.....	72
3.9.	Pikloramın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elde edilen GC-MS kromatogramı.....	79
3.10.	Pikloramın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında TMS türevlendirmesi yoluyla elde edilen GC-MS kromatogramı.....	80
3.11.	Elektro-Fenton koşullarında pikloram ve ara ürün IV'ün zamanın fonksiyonu olarak 254 nm'deki pik alanları.....	82
3.12.	Pikloramın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesine ait elektrolizin (a) 0., (b) 2. ve (c) 8. saatinde elde edilen HPLC kromatogramları.....	83
3.13.	Pikloramın elektro-Fenton yöntemiyle giderimi esnasında oluşan karboksilik asitlerin zaman-derişim grafikleri.....	84
3.14.	Pikloramın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elektrolizin 60. dk'sında gerçekleştirilen (a) anyon ve (b) katyon analizlerine ait kromatogramlar.....	86
3.15.	Pikloramın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan anorganik iyonların zaman-derişim grafikleri.....	86
3.16.	Pikloramın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi için önerilen tepkime mekanizması.....	88
3.17.	Prophamın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elektrolizin (a) 0., (b) 30. ve (c) 45. dk'sında elde edilen HPLC kromatogramları.....	89
3.18.	Prophamın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elde edilen GC-MS kromatogramı.....	90

3.19.	Prophamın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında TMS türevlendirmesi yoluyla elde edilen GC-MS kromatogramı.....	90
3.20.	Prophamın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan aromatik ara ürünlerin zamana karşı pik alanları.....	92
3.21.	Prophamın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elektrolizin (a) 0., (b) 2. ve (c) 8. saatinde gerçekleştirilen HPLC analiz kromatogramları.....	93
3.22.	Prophamın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan karboksilik asitlerin zaman-derişim grafikleri.....	95
3.23.	Prophamın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan anorganik iyonlarının zaman-derişim grafikleri.....	96
3.24.	Prophamın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi için önerilen tepkime mekanizması.....	98
3.25.	Klopiralidin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elde edilen GC-MS kromatogramı.....	99
3.26.	Kopiralidin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elektrolizin (a) 0., (b) 2. ve (c) 8. saatinde elde edilen HPLC analiz kromatogramları.....	100
3.27.	Klopiralidin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan karboksilik asitlerin zaman-derişim grafikleri.....	101
3.28.	Klopiralidin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan anorganik iyonlarının zaman-derişim değışimleri.....	102
3.29.	Klopiralidin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi için önerilen tepkime mekanizması.....	103
3.30.	Azinfos-metilin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elde edilen GC-MS kromatogramı.....	104

3.31.	Benzotriazinonun elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elde edilen GC-MS kromatogramı.....	105
3.32.	Azinfos-metilin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elektrolizin (a) 0., (b) 2. ve (c) 8. saatinde gerçekleştirilen HPLC analiz kromatogramları.....	107
3.33.	Azinfos-metilin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan karboksilik asitlerin zaman-derişim grafikleri.....	108
3.34.	Azinfos-metilin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan anorganik iyonlarının zaman-derişim grafikleri.....	109
3.35.	Azinfos-metilin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi için önerilen tepkime mekanizması.....	110
3.36.	AO7'nin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elde edilen GC/MS kromatogramları.....	112
3.37.	AO7'nin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan karboksilik asitlerin zaman-derişim grafikleri.....	114
3.38.	AO7'nin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan anorganik iyonların zaman-derişim grafikleri.....	114
3.39.	AO7'nin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi için önerilen tepkime mekanizması.....	116
3.40.	BM3'ün elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elde edilen GC/MS kromatogramı.....	117
3.41.	BM3'ün elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elde edilen ESI-MS spekturumları.....	118
3.42.	BM3'ün elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elektrolizin (a) 0., (b) 2. ve (c) 8. saatinde gerçekleştirilen HPLC kromatogramları.....	120

3.43.	BM3'ün elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan karboksilik asitlerin zaman-derişim grafikleri.....	121
3.44.	BM3'ün elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan anorganik iyonların zaman-derişim grafikleri.....	122
3.45.	BM3'ün elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi için önerilen tepkime mekanizması.....	123
3.46.	Karbon keçe elektrodun farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	124
3.47.	Karbon köpük elektrodun farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	125
3.48.	Karbon köpük ve karbon keçe elektrotlar yüzeyinde elektrokimyasal olarak üretilen H_2O_2 miktarları.....	125
3.49.	Uygulanan akımın karbon köpük elektrot yüzeyinde H_2O_2 oluşturulma hızına etkisi.....	127
3.50.	Kullanılan destek elektrolit türünün karbon köpük elektrot yüzeyinde H_2O_2 oluşturulma hızına etkisi.....	129
3.51.	O_2 akış hızının karbon köpük elektrot yüzeyinde H_2O_2 oluşturulma hızına etkisi.....	130
3.52.	pH'nın karbon köpük elektrot yüzeyinde H_2O_2 oluşturulma hızına etkisi.....	131
3.53.	Sıcaklığın karbon köpük elektrot yüzeyinde H_2O_2 oluşturulma hızına etkisi.....	132
3.54.	Elektro-Fenton koşullarında BM3'ün karbon köpük ve karbon keçe elektrotlar varlığında giderimi.....	134
3.55.	Elektro-Fenton koşullarında BM3'ün karbon köpük ve karbon keçe elektrotlar varlığında yükseltgenmesi esnasında elde edilen TOK değerleri.....	136
3.56.	Elektro-Fenton yöntemiyle karbon köpük ve karbon keçe varlığında BM3'ün yükseltgenmesi için % MAV değerleri.....	137
3.57.	BDD anot ile farklı akım değerlerinde prophan giderimi.....	139
3.58.	BDD anot ile farklı sıcaklık değerlerinde prophan giderimi.....	142
3.59.	BDD anot ile farklı pH değerlerinde prophan giderimi.....	143

3.60.	BDD anot ile farklı destek elektrolitler varlığında prophamın elektrokimyasal yükseltgenmesi.....	145
3.61.	Prophamın BDD anot varlığında yükseltgenme ve mineralizasyon kinetiği.....	147
3.62.	Prophamın BDD anot varlığında yükseltgenmesi esnasında elde edilen GC-MS kromatogramı.....	148
3.63.	Prophamın BDD elektrot ile yükseltgenmesi esnasında oluşan aromatik ara ürünlere ait 254 nm'deki pik alanları.....	150
3.64.	Prophamın BDD elektrot ile yükseltgenmesi esnasında oluşan alifatik karboksilik asitlerin zaman-derişim grafikleri.....	150
3.65.	Prophamın BDD elektrot ile yükseltgenmesi esnasında oluşan anorganik iyonların zaman-derişim grafikleri.....	151
3.66.	Asidik ortamda prophamın BDD anot ile yükseltgenmesi için önerilen tepkime mekanizması.....	153
3.67.	Elektro-Fenton yöntemiyle BDD ve Pt anotlar varlığında propham giderimi.....	154
3.68.	Elektro-Fenton yöntemiyle BDD ve Pt anotlar varlığında prophamın yükseltgenmesi esnasında TOK giderimi.....	155
3.69.	Elektro-Fenton yöntemiyle BDD ve Pt anotlar varlığında propham giderimi esnasında oluşan benzokinon, o-hidroksipropham ve p-hidroksiprophamın zaman-pik alanı grafikleri.....	156
3.70.	Elektro-Fenton yöntemiyle BDD ve Pt anotlar varlığında propham giderimi esnasında oluşan okzalik ve okzamik asitlerin derişim değışimleri.....	157
3.71.	Elektro-Fenton yöntemiyle BDD ve Pt anotlar varlığında propham giderimi esnasında oluşan anorganik iyonlar.....	159

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Bazı yükseltgenlerin sulu ortamda indirgenme yarı tepkimeleri ve standart indirgenme potansiyelleri.....	20
1.2. Hidroksil radikal üretiminde kullanılan ileri yükseltgeme yöntemleri.....	22
1.3. Fenton tepkimesine dayanan başlıca elektrokimyasal ileri yükseltgeme yöntemleri.....	37
2.1. Tez kapsamında çalışılan organik kirleticilerin fizikokimyasal özellikleri	47
2.2. Organik kirleticilerin tayinlerinde kullanılan HPLC analiz koşulları.....	49
2.3. Organik kirleticilerin mutlak hız sabitlerinin belirlenmesinde kullanılan HPLC analiz koşulları.....	50
2.4. Aromatik ara ürünlerin belirlenmesinde kullanılan HPLC analiz koşulları.....	51
2.5. GC-MS analiz koşulları.....	52
2.6. Anorganik türlerin belirlenmesinde kullanılan IC analiz koşulları.....	53
3.1. Organik kirleticilerin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmeleri için uygulanan deneysel parametreler ve elde edilen ikinci derece hız sabitleri.....	61
3.2. Organik kirleticilerin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmeleri için uygulanan deneysel parametreler ve optimum akım değerleri.....	63
3.3. Organik kirleticilerin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmeleri için uygulanan deneysel parametreler ve optimum Fe^{3+} derişim değerleri.....	65
3.4. Farklı akım değerlerinde 0,25 mM pikloram çözeltisine ait TOK giderim değerleri.....	68
3.5. Farklı akım değerlerinde 0,25 mM prophan çözeltisine ait TOK giderim değerleri.....	68

3.6.	Farklı akım değerlerinde 0,2 mM BM3 çözeltisine ait TOK giderim değerleri.....	68
3.7.	Farklı derişimde Fe^{3+} varlığında 0,25 mM pikloram çözeltisine ait TOK giderim değerleri.....	69
3.8.	Farklı derişimde Fe^{3+} varlığında 0,25 mM prophan çözeltisine ait TOK giderim değerleri	70
3.9.	Farklı derişimde Fe^{3+} varlığında 0,1 mM AO7 çözeltisine ait TOK giderim değerleri.....	70
3.10.	Farklı derişimde Fe^{3+} varlığında 0,2 mM BM3 çözeltisine ait TOK giderim değerleri	70
3.11.	Tez kapsamında çalışılan organik kirleticiler için yükseltgenme tepkimeleri	74
3.12.	Farklı akım değerlerinde 0,25 mM pikloram çözeltisine ait % MAV değerleri.....	74
3.13.	Farklı akım değerlerinde 0,25 mM prophan çözeltisine ait % MAV değerleri.....	74
3.14.	Farklı akım değerlerinde 0,2 mM BM3 çözeltisine ait % MAV değerleri.....	75
3.15.	Farklı derişimde Fe^{3+} varlığında 0,25 mM pikloram çözeltisine ait % MAV değerleri.....	75
3.16.	Farklı derişimlerde Fe^{3+} varlığında 0,25 mM prophan çözeltisine ait % MAV değerleri.....	75
3.17.	Farklı derişimde Fe^{3+} varlığında 0,1 mM AO7 çözeltisine ait % MAV değerleri.....	76
3.18.	Farklı derişimde Fe^{3+} varlığında 0,2 mM BM3 çözeltisine ait % MAV değerleri.....	76
3.19.	Farklı derişim değerlerinde pikloram çözeltisine ait % MAV değerleri.....	76
3.20.	Optimum koşullarında mineralizasyon için gerekli enerji tüketim değerleri.....	77

3.21.	Pikloramın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında gerçekleştirilen LC-MS ve GC-MS analiz sonuçları ve belirlenen ara ürünler	81
3.22.	Pikloramın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında HPLC analizleri ile belirlenen alifatik karboksilik asit yapıları ve alıkonma zamanları.....	83
3.23.	Prophamın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan ve HPLC, LC-MS ve GC-MS analizleri ile belirlenen aromatik ara ürünler	91
3.24.	Prophamın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında belirlenen alifatik karboksilik asit yapıları ve alıkonma zamanları.	94
3.25.	Klopiralidin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında belirlenen alifatik karboksilik asit yapıları ve alıkonma zamanları	100
3.26.	Azinfos-metilin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan ve GC-MS analizleri ile belirlenen aromatik ara ürünler	105
3.27.	Benzotriazinonun elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan ve GC-MS analizleri ile belirlenen aromatik ara ürünler	106
3.28.	Azinfos-metilin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında belirlenen alifatik karboksilik asit yapıları ve alıkonma zamanları	107
3.29.	AO7'nin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan aromatik ara ürünler.....	112
3.30.	AO7'nin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan alifatik karboksilik asit yapıları ve alıkonma zamanları	113
3.31.	BM3'ün elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında LC-MS ile belirlenen ara ürünler	119

3.32.	BM3'ün elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında ESI MS analizleri ile belirlenen ara ürünler.....	119
3.33.	Prophamın BDD anot ile anodik yükseltgenmesi esnasında farklı akım değerlerinde elde edilen TOK giderim ve karşılık gelen %MAV değerleri.....	140
3.34.	Prophamın BDD anot ile yükseltgenmesi esnasında farklı sıcaklıklarda elde edilen TOK giderim ve karşılık gelen %MAV değerleri	142
3.35.	Prophamın BDD anot ile yükseltgenmesi esnasında farklı destek elektrolitler varlığında elde edilen TOK giderim ve karşılık gelen %MAV değerleri.....	145
3.36.	Prophamın BDD elektrot ile yükseltgenmesi esnasında oluşan ve LC-MS, HPLC ve GC-MS analizleri ile belirlenen ara ürünler.....	149

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

İYY	: İleri yükseltgeme yöntemleri
KOK	: Kalıcı organik kirletici
PVC	: Polivinilklorür
EPA	: Avrupa çevre koruma birliği
BM3	: Bazik mavi 3
KOI	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
UV	: Ultra viyole
EİYY	: Elektrokimyasal ileri yükseltgeme yöntemleri
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
LC-MS	: Sıvı kromatografisi kütle spektrometrisi
GC-MS	: Gaz kromatografisi kütle spektrometrisi
IC	: İyon kromatografisi
BSTFA	: N,O-bis-(trimetilsilil)trifloroasetamit
TOK	: Toplam organik karbon
TK	: Toplam karbon
AK	: Anorganik karbon
BDD	: Bor katkılı elmas
OK	: Organik kirletici
BA	: Benzoik asit
MAV	: Mineralizasyon akım verimi

1. GİRİŞ

Hızlı nüfus artışı ve teknolojik ilerlemeler sonucunda sentetik organik maddelerin kullanımına olan talep hızla artmaktadır. Bu durum sonucunda da bu maddelerden kaynaklanan çevre ve özellikle de su kirliliği günümüzde önemli bir problem haline gelmiştir. Bu sorunun en belirgin örnekleri zirai faaliyetlerde yoğun bir şekilde kullanılan pestisitler ve bir çok endüstri tarafından tüketilen sentetik boyar maddelerdir.

Pestisitler zirai verimliliği artırmak için yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. FAO (Food and Agriculture Organization) tarafından yayımlanan istatistiksel verilere göre son yüzyılın ortalarında tarım sektörüne 1,2 milyon ton pestisidin satıldığı bildirilmiştir (Schulze ve ark., 2002). Bu bileşikler zararlı mikroorganizmalara ve böceklerle karşı çok etkili olmalarına karşın yapıları gereği bunların depolanması ve uygulanmaları esnasında oluşan atıklar doğaya karşı büyük bir tehlike unsuru oluşturmaktadır.

Organik kirleticiler arasında önemli bir yer tutan sentetik boyar maddeler, tekstil, deri, kağıt, ilaç ve gıda sanayi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Bu endüstrilerden açığa çıkan atık sular, yüksek miktarlarda sentetik boyar madde içermektedir. Sentetik boyalar genellikle biyolojik olarak bozunmaya karşı dirençlidirler, bu yüzden ciddi çevresel ve ekolojik problemlere neden olurlar (Allen ve ark., 1995). Dünya çapında boyama endüstrilerinden her yıl 50.000 ton atık boyanın meydana geldiği tahmin edilmektedir (Brown, 1987). Ayrıca bazı boyalar veya bunların bozunma ürünleri zehirli, mutajen ve/veya kanserojendir (Heiss ve ark., 1992; Chen ve ark., 2003). Bu yüzden, bu tür maddeleri içeren atık suların arıtılması, su kaynakları ve çevrenin korunması açısından son derece önemlidir.

Son yıllarda, organik kirleticilerin gideriminde faz transfer yöntemlerinden yükseltgeyici parçalama yöntemlerine doğru bir geçiş gözlenmektedir. Bu kapsamda gerçekleştirilen çalışmalar ileri yükseltgeme yöntemleri başlığı altında toplanmıştır. Bu yöntemler genel olarak hidroksil radikalleri gibi yükseltgeme gücü yüksek yükseltgenlerin oluşturulması temel prensibine dayanır. Dolaylı bir elektrokimyasal yükseltgeme yöntemi olan elektro-Fenton yöntemi ileri

yükseltgenme yöntemleri arasında önemli bir yere sahiptir. Maliyetinin düşük olması, kolay uygulanabilir olması ve yüksek oranlarda mineralizasyon değerlerine ulaşabilmesi gibi avantajlarıyla atık su arıtımı için gelecek vadede bir yöntem olarak göze çarpmaktadır.

Bu çalışmada, organik kirletici (pestisitler, sentetik boyar maddeler, vb.) içeren atık suların arıtılmasında elektro-Fenton yönteminin etkinliği araştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak literatürde yoğun olarak kullanılan karbon keçe elektrot ile seçilen organik kirleticilerin elektro-Fenton koşullarında dolaylı yükseltgenmeleri incelenmiştir. Yükseltgenme tepkime kinetiği incelenen her bir kirletici için ikinci derece hız sabiti hesaplanmıştır. Organik kirleticilerin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmeleri esnasında oluşan ara ürünlerin belirlenmeleri yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi (LC-MS), gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ve iyon kromatografisi (IC) analizleriyle gerçekleştirilmiştir. Belirlenen ara ürünlerden yararlanılarak çalışılan her bir organik kirletici için bir yükseltgenme tepkime mekanizması önerilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında yeni bir katot malzemesi olarak karbon köpük elektrodun elektrokimyasal H_2O_2 üretiminde ve elektro-Fenton koşullarındaki etkinliği literatürde ilk defa araştırılmıştır. Karbon köpük elektrodun etkinliği çalışmanın birinci aşamasında kullanılan karbon keçe elektrot ile karşılaştırılmıştır. Çalışmanın son aşamasında ise anot olarak bor katkılı elmas (BDD) elektrodun etkinliği incelenmiştir. BDD elektrodun yükseltgeme etkinliği tek başına anodik koşullarda propanın yükseltgenmesinde ve elektro-Fenton koşullarında karbon köpük katot varlığında araştırılmıştır. Geleneksel Pt anot yerine BDD anot kullanıldığında sistemin yükseltgeme gücünde önemli artış olduğu gözlenmiştir. Ayrıca BDD elektrodun elektro-Fenton koşullarında oluşan ara ürünlere etkisi de araştırılmıştır.

1.1. Çevre Kirliliği

Son yıllara kadar atıklar doğal olarak bozunmaları için çevreye bırakılmışlardır. Çevrenin kendi kendini temizleme kapasitesinin aşılması sonucunda ise çevre kirliliği problemi ortaya çıkmıştır. Çevre kirliliği genel olarak

evre üzerinde yıkıcı etkilere neden olan kimyasal maddelerin çevreye bırakılmasıdır. Bilimsel anlamda ise evre kirliliği insan hayatını, endüstriyel işlemleri ve kültürel yapıyı olumsuz yönde etkileyebilen veya etkileyebilecek olan su, hava ve toprağın fiziksel, biyolojik ve kimyasal özelliklerinde istenmeyen bir değişim olarak tanımlanır (Sheoran, 2008). Kullanılabilir su kaynaklarının giderek azalması nedeniyle su kirliliği günümüzde giderek önemli bir sorun haline gelmiştir.

1.2. Su Kirliliği

Su yaşam için hayati öneme sahiptir. Canlıların tüm metabolizmaları suyun karakteristik özellikleri ile yakından ilgilidir. Dünyamızda varolan toplam suyun ancak % 2,66'sı içme suyu olarak kullanılabilmektedir (Falbe ve ark., 1992). Endüstriyel, zirai ve evsel atıklar bu sınırlı kaynağın kirlenmesine neden olmaktadır. Bunun sonucunda da doğal su kaynaklarımızın büyük bir bölümü kullanılamaz hale gelmiş veya karakteristik özelliklerinde büyük değişimler meydana gelmiştir. Suyun kirlenmesine neden olan bileşikler ağır metaller, anorganik ve organik kirleticiler olmak üzere üç önemli sınıfa ayrılabilir. Ağır metaller kadmiyum, civa ve kurşun gibi geçiş metallerini içerir. Hidroklorik asit, sodyum klorür ve sodyum karbonat gibi anorganik kirleticiler suyun asidik, bazık ve tuzluluk özelliklerinde değişime neden olur. Bunun sonucunda da insan yaşamı için çeşitli türde olumsuzluklar oluştururlar. Organik kirleticiler ise pestisitler, sentetik boyar maddeler, deterjanlar ve fenoller gibi bileşiklerden oluşmaktadır. Bu çalışmada sulardan organik kirleticilerin uzaklaştırılması amaçlanmaktadır.

1.3. Organik Kirleticiler

Suda znmş oksijeni tketererek kirlenmeye sebep olan maddelerdir. Böyle maddeler antropojenik faaliyetler (ev, hayvan, gıda fabrikaları, kağıt fabrikası, mezbaha ve dericilik atıkları gibi) sonucu sulara karışır. Karıştıkları sular durgunsa bunlar suyun dibinde toplanırlar. Buna sedimentasyon denir. Sedimentasyonla ken organik maddeler içinde anorganik maddelerde bulunur.

Organik ve anorganik maddelerin bir karışımı olan sedimentler bakteriler ve diğer organizmalar için iyi bir yaşam ortamıdır. Böyle bir ortamda mikroorganizmalar suda çözünmüş oksijeni kullanarak sedimentteki organik maddeleri parçalar ve bunun sonucunda H_2O , CO_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} meydana getirir. Bu şekilde sedimentte bulunan organik maddelerin suda çözünmüş halde bulunan oksijen ile mikroorganizmalar tarafından parçalanmasına aerobik parçalanma denir. Aerobik parçalanma çözünmüş oksijeni harcadığından çözünmüş oksijen derişimi azalır. Bu azalma havadan oksijen absorplanarak telafi edilmeye çalışılır. Ancak sudaki sedimentte organik madde çok ise birim hacimde üreyen bakteri sayısı da çok olur. Havadan absorplanan oksijen bakteriler tarafından kullanılan oksijeni karşılayamaz hale gelir. Bu durumda aerobik bakteriler ölür. Onların yerini anaerobik bakteriler alır. Bunlar da sedimentteki organik maddeleri parçalamaya devam ederler. Ancak bunların organik maddeleri parçalamaları aerobik bakterilerin parçalamalarından farklı olup parçalama tepkimeleri aerobik bakterilerin tersine indirgenme tepkimeleri üzerinden yürür. Bunun yanında bazı tür organik kirleticiler ileri derecede dirençli olmaları nedeniyle bulaştıkları ortamda uzun süre kalabilir, besin zincirinde aktararak biyolojik birikime uğrayabilir, bu yolla insan sağlığı ve çevre üzerinde zararlı etkilere yol açabilir. Bu tür bileşiklere kalıcı organik kirleticiler (KOK'lar) adı verilir.

Zirai faaliyetlerde zararlı böcek, ot ve mantarların yok edilmesi için kullanılan ve pestisit olarak adlandırılan kimyasallar KOK'lar içinde önemli bir yer tutmaktadır. Bunun yanında pek çok endüstri tarafından kullanılan sentetik boyar maddeler de önemli KOK'lardandır.

KOK'lar çevreden besinler yoluyla insan vücuduna alınır, yağ dokusunda birikir ve insan yaşamı boyunca organizmada kalarak başta hormonal bozukluklar, bağışıklık sistemi bozuklukları, üreme bozuklukları ve kanser olmak üzere çok sayıda sağlık sorununa yol açabilir.

Tez çalışması kapsamında çalışılan organik kirleticiler en önemli KOK gruplarından olan pestisitler ve sentetik boyar maddelerden seçilmiştir.

1.4 Pestisitler

Pestisit, zararlı organizmaları engellemek, kontrol altına almak, ya da zararlarını azaltmak için kullanılan madde/maddelerden oluşan karışımlardır. Pestisit, kimyasal bir madde, virüs veya bakteri gibi biyolojik bir ajan, antimikrobiyal bir madde, dezenfektan vb. olabilir. Zararlı organizmalar insanların besin kaynaklarına, mal varlıklarına zarar veren, hastalık yayan böcekler, bitki patojenleri, yabani otlar, yumuşakçalar, kuşlar, memeliler, balıklar, solucanlar ve mikroplar olabilir. Pestisit deyimi, insektisit (böcek öldürücü), herbisit (yabani ot öldürücü), fungusit (küf öldürücü), rodentisit (kemirgen öldürücü) vb. şeklinde sınıflandırılan kimyasal maddelerin tümünü kapsamaktadır.

Kimyasal pestisitlerin çoğu hedef organizmaya yeterli seçicilik gösteremedikleri için hedef organizma dışındaki organizmalarda da çeşitli hastalıklara yol açar hatta öldürücü olabilirler. Bir çok pestisit insanlar için de zararlıdır. Kullanıldıkları canlıların yiyecek şeklinde insanlar tarafından tüketilmesi sonucunda insanlarda yaygın hastalıklara ve istenmeyen sıkıntılı durumlara sebep olurlar. Kimyasal pestisitlerin ve etken maddelerinin akut toksik etkileri vardır. Karbamatlar, organofosfatlar ve klorlanmış hidrokarbonları içeren bir çok pestisit genetik etkiye sahiptir. Tarım ile uğraşan ve pestisite maruz kalan insanlarda yapılan çalışmalarda yapısal ve sayısal kromozom anomalileri ile kardeş kromatid değişiminde artmalar gözlenmiştir.

Pestisitlerin kronik etkisine maruz kalan tarım işçilerinde bir çok genetik hasarın yanı sıra karaciğer, böbrek ve kaslarda bozukluklar görülmüştür. Pestisitlerin canlılar üzerindeki etkisi fetal yaşamdan itibaren başlamaktadır. Bu ilaçlar plasentadan fetüse geçmekte ve bunun sonucu olarak düşükler, hiperpigmente ve hiperkeratolitik çocuk doğumları görülmektedir. Yapılan hayvan deneylerinde ise radyoaktif olarak işaretlenip anneye verilen pestisit 5 saat sonra plasentadan fetüse geçtiği ve fetüsün göz, sinir sistemi ve karaciğerine yerleştiği gözlenmiştir. Organofosfat ve karbamat pestisitler ise etkilerini doğrudan periferik ve merkezi sinir sistemi üzerinde göstererek canlı yaşamını tehdit etmektedir.

Bir çok pestisit insanlara, hayvanlara ve çevreye zarar vermektedir. Bununla ilgili ilk çalışmalar 70'li yılların başında, UNEP Stokholm İnsan Çevresi

Konvansiyonunun hazırlanması ile başlamıştır. 30 yıl sonra ABD, Avustralya, Kanada, Japonya ve Yeni Zellanda uluslar arası baskılara boyun eğerek küresel anlaşma taslağı oluşturulmasına karar vermişlerdir. Bu çalışmalar kapsamında; aldrin, endrin, toksafen, klordan, dieldrin, heptakol, mireks, DDT ve endüstriyel kimyasallar olan heksaklorobenzen ve poliklorobifeniller yasaklanmış ve stokları takip altına alınmıştır.

Pestisitlerin kan hücreleri üzerine de olumsuz etkileri vardır. Organofosfat insektisitleri eritrositlerin (kırmızı kan hücreleri) membran özelliklerini değiştirerek eritrosit fonksiyonunu engellemektedir. Diğer bazı pestisitler de eritrositlerin boyut ve yüzey şekillerinin bozulmasına ve eritrosit antioksidan sistem enzimlerinin aktivitelerinin değişmesine sebep olmaktadır. Pestisitlerin en önemli etkilerinden biri de asetilkolinesteraz enzimini inhibe etmeleridir. Bu durumda alt beyin kökünde solunum kontrol merkezlerinin baskılanması ile canlı ölüme gider.

1.4.1. Pestisitlerin özellikleri

Bir pestisitın potansiyel su kirleticisi olmasını belirleyen özellikleri; pestisit bileşimi, toksisitesi, uçuculuğu, sudaki çözünürlüğü ve toprak adsorpsiyonu olarak verilebilir. Bunun yanında kirlilik riski toprak özellikleri, uygulama metotları, hava ve diğer faktörlere de bağlıdır ([Sheoran, 2008](#)).

- **Toksisite:** Hedef zararlıyı öldüren veya etkileyen bir pestisitteki etken madde bir kimyasal bileşiktir. Bir pestisit formülasyonundaki diğer bileşenler uygulamayı kolaylaştırıcı, karışmayı sağlayan, etken maddenin taşınmasını ve korunmasını sağlayan katkı maddeleridir. Bir pestisit belirlenirken çevre koruma birliği (EPA) etken maddenin toksisitesini göz önüne alır. Toksisite biyolojik etki oluşturabilecek gerekli miktarı ile belirlenir.
- **Doz ve etkin doz:** Bir doz bileşiğin bir defada uygulanan miktarıdır. Pek çok bileşiğin yüksek miktarları toksiktir. Buna karşın düşük miktarlarda zararsız veya faydalıdır. İçme suyu buna örnek olarak verilebilir. İnsanlar genellikle her gün bir miktar suya ihtiyaç duyar. Buna karşın vücut

ağırlığının %15'ine denk gelen su miktarının içilmesi ölümcül sonuçlar doğurur. Etkin doz ise bir bileşiğin hedef zararlının öldürülmesi veya etkisiz hale getirilmesi için gerekli miktarıdır. Etkin dozdan daha az madde kullanılması hedef zararlının etkisiz hale getirilememesine neden olur. Diğer taraftan etkin dozun üzerindeki miktarlar ise hedef zararlı ile birlikte diğer canlıların da ölmesine neden olur. Ayrıca bu durum sistemin maliyetinin artmasının yanında büyük oranda çevre kirliliğine ve ekolojik dengenin bozulmasına neden olur.

- **Kalıcılık:** Bir pestisit ne kadar süre aktif olarak kaldığını gösterir. Yarı-ömür kalıcılığın bir ölçüsüdür. Bir bileşiğin yarı-ömrü mutlak bir değer olmayıp orjinal derişiminin yarısının bozunması için geçen süre olarak tanımlanır. Toprağın nemi, sıcaklık, organik madde, oksijen, mikrobiyel aktiviteler, toprak pH'sı, foto-bozunma ve diğer faktörler bir bileşiğin yarı ömrünün değişmesine neden olur. Genel olarak bir pestisit ne kadar kalıcı ise bir yerden başka bir yere taşınması ve kirlilik oluşturma riski de o denli yüksektir.
- **Uçuculuk:** Pek çok pestisit toprak ve sudan buharlaşarak atmosfere karışabilir. Daha sonra yağmur ve kar gibi etmenlerle yer yüzüne dönerek su kaynaklarına karışabilir.
- **Suda çözünürlük:** Bir pestisit sudaki çözünürlüğü suyla ne kadar kolay çözelti oluşturacağını belirler. Bu bileşikler çözelti oluşturdukları zaman su ile toprak boyunca taşınırlar. Pestisitlerin çözünürlük değerleri genellikle ppm cinsinden verilir.

1.4.2. Pestisit kirliliği

Pestisitlerden kaynaklanan çevre kirliliği son zamanlarda özellikle su ekosistemleri üzerinde önemli bir problem haline gelmiştir. Pestisitlerin zirai faaliyetlerde yoğun kullanımları ve kararlılıkları sonucunda bu bileşiklerin pek çoğu yer altı veya yer üstü sularında bulunmaktadır ve içme suyu kalitesine ek olarak deniz yaşamı için de potansiyel bir tehlike olarak görülmektedir. Pestisitlerin topraktan uzaklaştırılması başlıca mikrobiyel parçalanma ile

gerçekleşir. Genellikle biyolojik metotlar yüksek derişimde pestisit içeren atık suların arıtılması için çok uzun zaman gerektirir. Bu nedenle pestisit içeren atık suların arıtılması için hızlı ve basit yöntemlerin geliştirilmesi oldukça önem arz etmektedir.

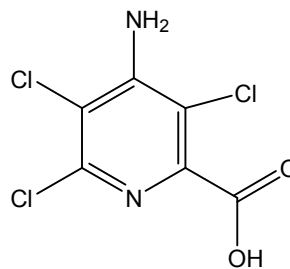
1.4.3. Pestisitlerin su kaynaklarına bulaşma yolları

Pestisitlerin yoğun veya yanlış kullanımları bunların yer altı ve yer üstü sularına girmesine neden olur. Buharlaşma ve rüzgar erozyonu sonucu pestisit kalıntılarının atmosfere taşınması söz konusudur. Bu bileşikler daha sonra yağmur ve kar suları ile nehir ve göllere ulaşarak kirlilik oluştururlar. Poröz ve geçirgen topraklarda yoğun pestisit kullanımı bu maddelerin yer altı sularına karışmasına neden olur. Pestisit içeren kaplarının özensiz temizlenmesi veya atılması ayrıca pestisitlerin karıştırılma ve yüklenme alanlarındaki atıklar yer altı ve yer üstü sularının kirlenmesine neden olmaktadır.

Bu çalışma kapsamında en yaygın kullanılan pestisitlerden protham, pikloram, klopıralid ve azinfos-metil kalıcı organik kirletici olarak seçilmiştir. Bu pestisitler aşağıda sırayla açıklanmıştır.

1.4.4. Pikloram

Pikloram (4-amino-3,5,6-trikloro-2-piridinkarboksilik asit) buğday, arpa, yulaf gibi bitkilerin ekim alanlarında ve otlaklarda ortaya çıkan geniş yapraklı yabancı otlar ve odunsu bitkiler için kullanılan bir herbisittir (Ahrens, 1994a). Pikloramın molekül yapısı Şek. 1.1’de verilmiştir.



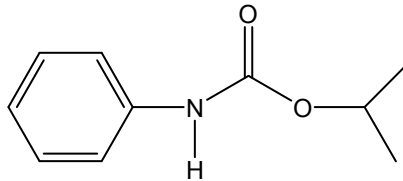
Şekil 1.1. Pikloramın molekül yapısı

Pikloram, toprak ortamında 20 günden 300 güne kadar değişebildiği belirtilen yarı ömrü ile orta veya yüksek seviyede kalıcılığa sahiptir. Ortalama yarı-ömrü 90 gün olarak tahmin edilmektedir (Wauchope ve ark., 1992). Fotokimyasal olarak parçalanması sadece toprak yüzeyinde gerçekleşir. Uçuculuğu pratik olarak sıfırdır. Mikroorganizmalar tarafından parçalanma başlıca aerobiktir ve uygulama hızına bağlıdır. Topraktaki organik madde miktarının artışı pikloramın sorpsiyonunu ve toprakta kalma zamanını artırır (Ahrens, 1994b). Suda çözünür olması nedeniyle hareket edebilir (Kidd ve James, 1992). Bu özellikleri ve yapısal kararlılığı göz önüne alındığında pikloramın su kaynakları için potansiyel bir kirletici olduğu görülmektedir. Bu nedenle, bu bileşiği içeren su veya atıksuların dikkatli bir şekilde arıtılması gerekmektedir

Literatürde pikloram giderimi ve mineralizasyonuna yönelik az sayıda çalışma mevcuttur. Ghauch (2001) pikloram giderimi için sıfır-değerlikli demiri kullanmıştır. Bu çalışmada, bir saatlik tepkime sonrasında pikloramın, 4-amino-2-pridilkarbinol molekülüne dönüşmesine karşın tam mineralizasyona ulaşamamıştır. Rahman ve Munuer (2005) farklı türde titanyum dioksit katalizörler varlığında heterojen fotokataliz yöntemini kullanmışlardır. Ayrıca, kalsine edilmiş hidrotalsit (Pavlovica ve ark., 2005) ve Mg-Al-CO₃-LDH adsorbanları kullanılarak pikloramın sudan uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan literatür araştırmasında pikloramın elektro-Fenton yöntemi kullanılarak atık sulardan uzaklaştırılması ve mineralizasyonuna yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

1.4.5. Protham

Protham, yonca, marul, ıspanak, keten, şeker kamışı ve pancarı gibi bitkilerin yabancı otlardan korunması amacıyla filizlenme öncesi ve sonrasında kullanılan bir karbamat pestisitidir (Şek. 1.2).

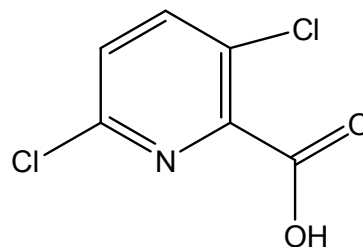


Şekil 1.2. Prothamın molekül yapısı

Karbamat bileşikleri 1950'li yıllarda pestisit olarak kullanılmaya başlanmış ve hala yoğun bir şekilde kullanılmaktadırlar (Hassal, 1983; Sole ve ark., 2003). Karbamat pestisitlerinin yapıları N-süstitüe karbamik asit esterlerine ($R_1OCONHR_2R_3$) dayanır. R_1 grubu genellikle bir fenil veya bir heterosiklik aromatik halka, R_2 grubu genellikle bir metil süstitüenti ve R_3 grubu ise hidrojen, metil veya daha büyük bir grup olabilir. Propham kendisinden daha tehlikeli olan anilin metabolitlerine parçalanabilir (Orejuela ve Silva, 2004). İçme suyunda izin verilen maksimum propham derişimi $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ 'dir. Prophamın atık sulardan uzaklaştırılmasına yönelik literatürde çok az sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmalar membran ayırması yöntemi (Kosutic ve Kunst, 2002) ve TiO_2 katalizörü varlığında heterojen fotokatalize dayanmaktadır (Muneer ve ark., 2005; Bahneman ve ark., 2007). Buna karşın prophamın elektro-Fenton yöntemiyle giderimine yönelik literatürde her hangi bir çalışma yer almamaktadır.

1.4.6. Klopivalid

Klopivalid çiftlik ve çeşitli alanlardaki yabani otlar ve odunsu bitkilerin kontrolü için kullanılan bir sistemik herbisittir (Şek. 1.3). Ticari olarak Transline, Stinger ve Reclaim isimleri altında satılmaktadır.



Şekil 1.3. Klopivalidin molekül yapısı

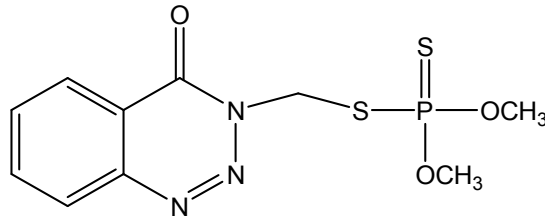
Klopivalid hücre bölünmesi ve yenilenmesini engeller. Klopivalid toprakta aktiftir ve düşük düzeyde mikroorganizma içeren ortamda anareobik koşullarda kararlı olarak kalabilir. Topraktaki yarı ömrü 15 ile 280 gün aralığında değişmektedir. Toprakta bozunma ürünleri şu ana kadar tespit edilememiştir (Corredor ve ark., 2006). Sudaki yüksek çözünürlüğü nedeniyle bu bileşik toprak

partiküllerine adsorplanmaz ve yer altı sularına karışabilir. Bunun sonucunda da çevre ve insan sağlığı açısından önemli bir tehlike oluşturur. Bu nedenle bu bileşiği içeren atık suların çevreye bırakılmadan önce dikkatli bir şekilde arıtılması gerekir. Buna karşın literatürde klopıralid giderimine yönelik çok az çalışma yer almaktadır.

Bu kapsamda klopıralidin giderimi için kalsine edilmiş hidrotalsit (Pavlovica ve ark., 2005) yüzeyine adsorpsiyon ve TiO_2 ile heterojen fotokataliz (Abromovic ve ark., 2007; Šojić ve ark., 2009) çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan literatür araştırmasında pikloramin elektro-Fenton yöntemi kullanılarak atık sulardan uzaklaştırılması ve mineralizasyonuna yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

1.4.7. Azinfos-metil

Azinfos-metil süs bitkileri, ağaçlar, gıda ve diğer tarım ürünlerinde görülen pek çok insektisit için yaygın olarak kullanılan bir organofosfor pestisitidir (Şek. 1.4).



Şekil 1.4. Azinfos-metilin molekül yapısı

Bu pestisit genel olarak bitkilerin büyüme döneminde sprey olarak uygulanır. Azinfos-metilin 1997 yılında Amerika’da en çok kullanılan yedinci pestisit olduğu rapor edilmiştir (US EPA, 1998). Azinfos-metilin yüksek toksisitesi ve yoğun kullanımına rağmen literatürde azinfos-metilin su kaynaklarından uzaklaştırılmasına yönelik sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Bu kapsamda azinfos-metilin fotobozundurulması (Bavkon-Kralj ve ark., 2007), alfalfa bitkileri yüzeyine adsorpsiyonu (Flocco ve ark., 2004) ve enzimatik

bozundurulmasına (Hernandez ve ark., 1998) yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Buna karşın daha önce elektro-Fenton yönteminin bu amaçla kullanımı rapor edilmemiştir.

1.5. Sentetik Boyar Maddeler

Bazı ortamlarda çözünerek ortama belli renk veren doğal veya yapay renkli maddelere boyar madde adı verilir. Boyar maddeler doğal veya sentetik kökenli olabilir. Bunlardan sentetik olanlar genellikle çeşitli fonksiyel gruplara sahip aromatik bileşiklerden sentezlenirler. Sentetik boyalar tekstil, boya, kağıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde 100.000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır.

Boyar madde molekülleri, aromatik yapılar gibi, görünür ışığı (400-750 nm dalga boyunda) absorbe eden ve boyanın tutunmasını sağlayan kromojen gruplar içerir. Kromojen gruplar, kromofor adı verilen grupları içeren aromatik yapılardır. Kromofor renk verici anlamındadır ve kimyasal yapılarına göre; nitroso, nitro, azo, etilen, karbonil, karbon-azot ve kükürt grupları olmak üzere yedi gruba ayrılabilir. En yaygın kromofor grubu üretilen boyaların %90-80'ini oluşturan azo ($-N=N-$) sınıfıdır. Ayrıca boya molekülünde oksokrom kısım da bulunmaktadır. Bu grup moleküle iyonik karakter kazandırarak suda çözünmesini sağlar. Oksokrom grubu boyanın renk tonunu da değiştirebilir, fakat gerçek rengin ortaya çıkmasını sağlayamaz.

Boyar maddeler; çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri gibi çeşitli karakteristikleri göz önüne alınarak sınıflandırılır. Genel bir sınıflandırma yapmak gerekirse boyar maddeler üç grupta incelenebilir.

- i) Katyonik boyar maddeler: Bazik boyar maddeler
- ii) Anyonik boyar maddeler: Direkt, asit ve reaktif boyar maddeler
- iii) İyonik olmayan boyar maddeler: Dispers boyar maddeler

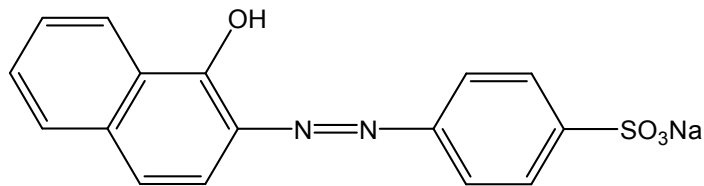
Boyama endüstrisine ait sistemlerde ciddi boyutlarda bozunmamış boyalar ve boyama işlemine yardımcı kimyasallar içeren atık sular üretilmektedir. Yılda ortalama 7×10^5 ton üzerinde yaklaşık 100.000 farklı boya üretilmekte ve bu boyaların % 10'u endüstriyel arıtma tesisi çıkış suları ile çevreye salınmaktadır. Boyama atık suları oldukça yüksek oranda organik yüke sahip olmaları yanında, alıcı ortamın görünümünü de olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle boyama atık sularında boyar madde giderimi önem kazanmaktadır (Gümüşdere, 2007).

1.5.1. Sentetik boyar madde içeren atık suların çevre üzerine etkileri

Sentetik boyar madde kaynaklı renk, boyama atık sularından kaynaklanan ilk kirliliktir ve nehirlere veya toprağı deşarj edilmeden önce atık sudan uzaklaştırılması gerekmektedir. Boyar madde içeren atık sular doğıal bir su ortamına karıştıkları zaman ışığın yansımaya neden oldukları için ışığın suya girişini engelleyerek sudaki doğıal ekolojik dengeyi bozarlar. Böylece fotosentez solunum dengesi bozulmaktadır. Sonuçta da çözünmüş oksijen seviyesi azalmakta ve aerobik organizmaları olumsuz yönde etkilemektedir. Boyar maddeler, görünüm, ışık geçirgenliğı ve gaz çözünürlüğünü etkilediklerinden dolayı alıcı ortama verilmeden önce mutlaka rengin giderilmesi gereklidir (Banat ve ark., 1996). Boyar madde içeren atık suların bir kısmının toksik etkileri de belirtilmiştir (Hu ve Wu, 2001; Mercimek, 2007).

1.5.2. Asit oranj 7 (AO7)

AO7 yoğun olarak pek çok endüstri tarafından kullanılan bir azo boyar maddesidir (şek. 1.5).



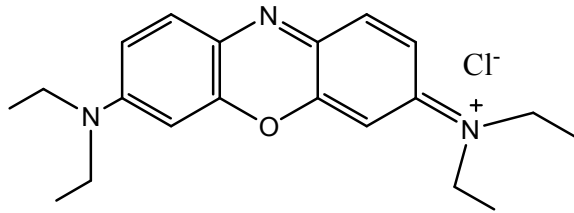
şekil 1.5. AO7'nin moleköl yapısı

Azo boyar maddeleri iki aromatik halkayı birleştiren bir azo (-N=N-) grubu içerir. Tekstil, gıda, kozmetik ve ilaç endüstrisinde kullanılan boyaların % 65'ini azo boyar maddeler oluşturur. AO7 biyolojik bozunmaya, kimyasal yükseltgenmeye ve ışımaya karşı dirençlidir. Bu nedenle klasik arıtım yöntemleri ile giderimi gerçekleştirilemez. AO7 yapısının nispeten basit olması nedeniyle azo boyar maddelerinin giderimine yönelik pek çok çalışmada model madde olarak kullanılmıştır. AO7'nin giderimine yönelik pek çok çalışma rapor edilmiştir.

[Bandara ve ark. \(1996\)](#) AO7 giderimi için doğal güneş ışığı varlığında foto-Fenton yöntemini kullanmışlardır. [Kiwi ve ark. \(2001\)](#) Fe^{3+} /nafyon/cam fiberlere dayalı bir foto destekli sistem önermişlerdir. [Daneshvar ve ark. \(2003\)](#) elektroçöktürme yöntemini kullanmışlardır. [Ray ve ark. \(2004\)](#) TiO_2 kullanımıyla fotokatalitik bir sistem önermişlerdir. [Ramirez ve ark. \(2005\)](#) kimyasal Fenton tepkimesini kullanmışlardır. [Inoue ve ark. \(2006\)](#) ultrasound (ses-üstü) dalgalarını kullanmışlardır. AO7'nin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesine yönelik literatürde sadece bir tek çalışma mevcut ([Daneshvar ve ark., 2008](#)) olup gerilim kontrollü bir çalışma sonucunda ancak % 75 mineralizasyon değerlerine ulaşılabilmiştir.

1.5.3. Bazik mavi 3 (BM3)

BM3 naylon ve akrilik endüstrisinde yoğun bir şekilde kullanılan katyonik bir boyadır (Şek. 1.6).



Şekil 1.6. BM3'ün molekül yapısı

Katyonik boyalar aynı zamanda bazik boyalar olarak da bilinirler. Bu boyalar akrilik, naylon, ipek ve yün boyamasında kullanılırlar. Bu grup başlıca sübstitüe aromatik gruplar içeren farklı kimyasal yapıda çok geniş bir yelpazedeki maddeleri kapsar. Karmaşık kimyasal yapıları gereği fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemlerle bozunmaya karşı dirençlidirler. Ayrıca, fiziksel, kimyasal veya biyolojik işlemler sırasında daha küçük ve çoğunlukla daha toksik ve kanserojenik bileşikler oluşturabilirler.

BM3'ün uzaklaştırılması pek çok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Bu kapsamda yapılan çalışmalara örnek olarak poliamit temelli membranlarla nano-süzme (Akbari ve ark., 2002), elektrokimyasal çöktürme (Daneshvar ve ark., 2006) ve çeşitli adsorbanlar kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon (Allen ve ark., 2005; Abdel-Aal ve ark., 2006; Crini ve ark., 2008) verilebilir. Öte yandan BM3'ün mineralizasyonuna yönelik literatürde herhangi bir çalışma mevcut değildir.

1.6. Organik Kirleticilerin Gideriminde Kullanılan Klasik Yöntemler

Farklı türdeki kirletici içeren su veya atık suların arıtılması için kullanılan arıtım yöntemleri bu atıklar için konulan desarj limitlerine ulaşmak için kirleticilerin giderimini veya geri kazanılmasını sağlamalıdır. Konulan desarj limitleri su veya atık suda bulunan kirleticinin türüne bağlıdır. Genel olarak organik kirleticilerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için bir veya daha fazla giderim tekniğinin birlikte kullanılması gerekir (Weber ve Smith, 1986; Chuang ve ark., 1992). Bu yöntemlere yakma, havalandırma, adsorpsiyon, kimyasal yükseltgeme ve biyolojik arıtım yöntemleri örnek olarak verilebilir. Bu yöntemlerden hangisinin kullanılacağı atığın derişimine bağlıdır. Derişime göre en uygun yöntemin seçilmesi gerekir. Organik bileşiklerin işlenmesinde yaygın olarak kullanılan klasik yöntemler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

1.6.1. Yakma

Yakma yüksek kirletici derişimine sahip küçük miktardaki atıklar için uygun bir yöntemdir. Buna karşın, yüksek enerji maliyetinin yanında büyük yatırımlar gerektirmesi dezavantajına sahiptir. Bu yöntemde kullanılan yakma üniteleri dikey, yatay veya akışkan yatak şeklinde olabilir. Organik çözeltilerinin yakılması için en temel ekonomik boyut yanma işleminin sürdürülebilmesi için kullanılan yardımcı yakıttır. Bu yöntemle fenolik atıkların giderimi rapor edilmiştir (Lanouette, 1997). Pestisit atık sularının bu yöntemle işlenmesine yönelik bir çalışma literatürde yer almamaktadır. Tekstil atıksularından oluşan çamurun arıtılması için yakma yöntemi kullanılmıştır ve oluşan kül toprak altına doldurulmuştur (Maselli ve ark., 1970). Yakma aynı zamanda tekstil atık sularının miktarını azaltmak için diğer metotlarla birlikte de uygulanabilir.

1.6.2. Havalandırma

Havalandırma hava/su temas alanının büyük bir şekilde artırılması ile uçucu organik bileşiklerin su fazından gaz fazına geçirilmesine dayanan bir yöntemdir. Bu yöntemle trikloroetilen, diklorometan, 1,2-dikloroetilen, 1,2-dikloroetan, klorobenzen ve dikloroetilenlerin giderimi rapor edilmiştir. Bu bileşiklerden dikloroetilen hariç diğerlerinin sudan kolayca uzaklaştırıldığı görülmüştür.

1.6.3. Çöktürme

Çöktürme anorganik ve organik kolloidal maddeleri sudan uzaklaştırmak için kullanılan iki aşamalı bir işlemdir. Kolloidal malzemeler suda asılı halde bulunan ve çapları 10 µm'den daha küçük partiküllerdir. Yüzeyleri genellikle yüklüdür, bunun sonucunda birbirlerini iterler. Çöktürme işlemi kolloidin yüzey yükünün nötralize edilmesi sonucunda ayrı halde bulunan partiküllerin birleşerek büyümesi ve bunun sonucunda da sudan ayrılacak büyüklükte çökeltiler oluşturmasıyla gerçekleşir. Bu yöntem bulanıklık (anorganik kolloidler) ve renk (organik kolloidler) giderimi için kullanılır. Organik kolloidler örnek olarak humik

ve fulvik asitlerin uzaklaştırılması çok önemlidir. Çünkü bu türler dezenfeksiyon esnasında klor gazı ilave edildiğinde yan ürünlerinin (örneğin trihalometanlar) oluşmasına neden olurlar.

1.6.4. Islak yükseltgeme

Islak yükseltgeme yöntemlerinde organik ve anorganik bileşikler su ortamında oksijen veya hava ile yüksek basınç ve sıcaklıkta yükseltgenirler. Sıcaklık yükseltgenecek maddenin yapısına bağlı olmasına karşın 150 ile 350 °C arasında kademeli olarak değiştirilir. Basınç 20'den 200 bar'a kadar artırılabilir. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) uzaklaştırma değerleri %75'den %90'a değişir (Li ve ark., 1991). Islak yükseltgeme mekanizması detaylı bir şekilde incelenmiş ve bu sistemde serbest radikalik tepkimelerin etkin olduğu bulunmuştur. Halojen ve nitro fonksiyonel grubu içeren bileşiklerin bu yöntemle yükseltgenmesinin zor olduğu rapor edilmiştir (Scott, 1997).

1.6.5. Biyolojik yükseltgeme

Biyolojik arıtım genellikle aktif çamur yoluyla uygun koşullarda organik bileşiklerin giderimi için çok avantajlı bir yöntemdir. Buna karşın pek çok organik kirletici biyolojik yükseltgeme ile etkin bir şekilde giderilemez. Bu yöntemin fenoller, nitro bileşikleri, alifatik eter bileşikleri ve tekstil atık sularının arıtımında uygulanması kısmen sınırlıdır. Çünkü bu atıklar yüksek derecede iç toksisiteye sahiptir. Bunun yanında pH'ın uygun değere ayarlanma gereksinimi, dönüşüm yapan mikroorganizmalar için yeterli miktarda besin ve oksijen ilave edilmesi gibi dezavantajları vardır. Aerobik ve anaerobik olmak üzere iki tür biyolojik arıtım yöntemi mevcuttur. Aerobik yöntemler verimlilikleri ve uygulama kolaylığı nedeniyle daha çok tercih edilirler.

1.6.6. Adsorpsiyon yöntemi

Aktif karbon üzerine adsorpsiyon potansiyel bir atık su arıtım yöntemidir. Bu yöntem organik ve anorganik bileşiklerin uzaklaştırılması için etkin bir şekilde kullanılabilir. Adsorpsiyon yöntemi kütle transfer işlemi olarak tanımlanabilir. Kirletici su fazından daha sonra ekstraksiyon ve parçalanması için aktif karbon yüzeyine transfer edilir.

1.6.7. Kimyasal yükseltgeme

Bu yöntem genellikle biyolojik olarak parçalanamayan atıklar içeren suların arıtılması ve kirletici derişiminin yüksek olduğu durumlarda tercih edilen bir yöntemdir. Kimyasal yükseltgeme iki ana başlık altında incelenebilir.

- i) Klasik yükseltgeme
- ii) İleri yükseltgeme ([Rodriguez ve ark., 2000](#))

Klasik yükseltgeme işlemi kısaca kirletici içeren suya yükseltgeyici bir reaktifin ilave edilmesi olarak tanımlanabilir. Daha sonra yükseltgeyici reaktif ile kirletici arasında kimyasal yükseltgenme gerçekleşir bu da kirleticinin uzaklaştırılmasını sağlar. En çok kullanılan yükseltgen reaktifler aşağıda kısaca açıklanmıştır ([Rodriguez, 2003](#)).

- **Klor:** Organik atıkların giderimi için etkin bir şekilde kullanılan güçlü ve ucuz bir yükseltgendir. Buna karşın, tek dezavantajı düşük seçiciliği nedeniyle yüksek miktarlarda kullanılmasıdır. Ayrıca, yükseltgeme sonucunda klor içeren ara ürünler oluşumu da söz konusudur.
- **Potasyum permanganat:** Su arıtımında yoğun bir şekilde kullanılan bir yükseltgeyicidir. Katı ya da çözelti şeklinde uygulanabilir. Çok güçlü fakat pahalı bir yükseltgendir. Geniş bir pH aralığında çalışabilir. Yükseltgen olarak potasyum permanganat kullanılmasının dezavantajlarından birisi magnezyum dioksit çökeleği oluşumudur. Oluşan çökeleğin uzaklaştırılma gereksinimi sistemin maliyetini arttırmaktadır.

- **Oksijen:** Orta derecede yükseltgeme gücüne sahip bir reaktiftir. Tepkimenin başlaması için yüksek basınç ve sıcaklık değerleri gerektirir. Uygulama maliyetinin düşük olması kullanımına olan ilgiyi arttırmaktadır.
- **Hidrojen peroksit:** Pek çok sistem için en çok önerilen reaktiflerden birisidir. Tek başına veya bir katalizör varlığında kullanılabilir. Buna karşın bazı organik maddelerin giderimi için tek başına yeterli değildir.
- **Ozon:** Güçlü bir yükseltgendir. Oksijen ve hidrojen peroksitin avantajlarına sahiptir. En büyük dezavantajı uygulamada gaz kontrolünün zor olması ve kararsızlığıdır.

Kirleticilerin yüksek kimyasal kararlılığa sahip olması durumunda biyolojik ve klasik kimyasal yöntemlerin yeterli olmadığı görülmüştür. Bu durumda su arıtımı için daha etkin sistemlerin kullanılması gerekmektedir. Son yıllarda bu kapsamda gerçekleştirilen çalışmalar ileri yükseltgeme yöntemlerinin gelişmesine neden olmuştur.

1.7. İleri Yükseltgeme Yöntemleri

İleri yükseltgeme yöntemleri toksik ve biyo-bozunur olmayan kirleticiler içeren su ve atık suların arıtılması için en önemli metotlar olarak son yıllarda öne çıkmaktadır. İleri yükseltgeme yöntemleri oda sıcaklığı ve basıncında yüksek reaktiviteye sahip radikallerin oluşturulması temel prensibine dayanan su saflaştırma yöntemleri olarak tanımlanmıştır (Glaze ve ark., 1987). Bu sistemlerde başlıca yükseltgenin $\cdot\text{OH}$ radikali olduğu belirlenmiştir (Masten ve Davies, 1994). $\cdot\text{OH}$ radikalleri çok güçlü yükseltgenlerdir (Hoigne, 1997). Çizelge 1.1’de bazı yükseltgenlerin standart indirgenme potansiyelleri verilmiştir. Görüldüğü gibi hidroksil radikali flordan sonra en yüksek standart indirgenme potansiyeline sahip türdür.

Çizelge 1.1. Bazı yükseltgenlerin sulu ortamda indirgenme yarı tepkimeleri ve standart indirgenme potansiyelleri (Brillas ve ark., 2009)

Yükseltgen	İndirgenme tepkimesi	$E^\circ / \text{V (SHE)}$
Flor	$\text{F}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{HF}$	3,05
	$\text{F}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{F}^-$	2,87
Hidroksil radikali	$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,80
Sülfat radikal iyonu	$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	2,60
Ferrat iyonu	$\text{FeO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	2,20
Ozon	$\text{O}_3 (\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	2,075
Peroksidisülfat	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}$	2,01
Hidrojen peroksit	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,763
Permanganat iyonu	$\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 (\text{k}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,67
Hidroperoksil iyonu (I)	$\text{HO}_2^{\cdot} + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,65
Hidroperoksil iyonu (II)	$\text{HO}_2^{\cdot} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,44
Dikromat iyonu	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	1,36
Klor	$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	1,358
Oksijen	$\text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,229

Hidroksil radikallerinin sudaki yarı ömrü ise çok kısadır ($\sim 10^{-9}$ s) (Janzen ve ark., 1992). Bu nedenle $\cdot\text{OH}$ radikallerinin tepkime ortamında eş-zamanlı olarak oluşturulması gerekir. Çözelti ortamında veya elektrot yüzeyinde oluşturulan $\cdot\text{OH}$ radikalleri organik moleküllerle seçimsiz olarak tepkimeye girerek bu türlerin karbon dioksit, su ve anorganik iyonlara kadar yükseltgenmesine neden olurlar. Hidroksil radikalleri organik moleküllerle üç farklı şekilde etkileşebilir;

- i) Dehidrojenasyon veya su oluşturmak üzere hidrojen koparma
- ii) Hidroksilasyon veya doymamış bağlara elektrofilik katılma
- iii) Elektron transferi veya redoks tepkimeleri

Bu tepkimelerin özelliklerini incelemeye yönelik gerçekleştirilen bazı çalışmalar sonucunda ilk tepkime türünün alkanlar ve alkollere özgü ve hız sabitlerinin ise $10^6 - 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmalar kapsamında ikinci tepkime türünün ise aromatik türlere özgü ve hız sabitlerinin $10^8 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aralığında olduğu rapor edilmiştir (Buxton ve ark., 1988).

İleri yükseltgeme yöntemleri atık su arıtımı yanında yer altı sularının, toprak ve nehir sedimentlerinin arıtımı, su dezenfeksiyonu, ultra saf su üretimi, uçucu organik bileşik ve koku giderimi amacıyla da kullanılmaktadır.

İleri yükseltgeme yöntemlerinin en önemli avantajlarından biri $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşturulması için farklı yöntemlerin kullanılabilmesidir (Sarria-Munoz, 2003). Hidroksil radikal oluşturulmasında genel olarak kullanılan ileri yükseltgeme yöntemleri Çiz. 1.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 1.2. Hidroksil radikal üretiminde kullanılan ileri yükseltgeme yöntemleri

Homojen ileri yükseltgeme yöntemleri	
1.	Kimyasal yöntemler ❖ <i>Fenton tepkimesi</i> : Kimyasal olarak hidrojen peroksit ve demir (II) iyonlarının tepkimesi sonucunda homojen olarak hidroksil radikalleri oluşturulmasına dayanan bir yöntemdir.
2.	Sonokimyasal yöntemler : Ultrasound dalgaları yardımıyla oluşturulan bölgesel yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında suyun parçalanması sonucu hidroksil ve diğer radikalik türlerin oluşturulması temel prensibine dayanan bir yöntemdir.
3.	Fotokimyasal yöntemler ❖ <i>Homojen fotokataliz</i> : Hidrojen peroksit ve ozonun UV ışınları yardımıyla parçalanması sonucunda ortamda hidroksil radikallerinin oluşturulması temel prensibine dayanan bir yöntemdir. ❖ <i>Foto-Fenton yöntemi</i> : Fenton tepkimesi koşullarında oluşan demir (III) iyonlarının UV veya görünür bölge ışıması yardımıyla demir (II) iyonlarına indirgenmesi böylece de Fenton tepkimesinin katalizlenmesi temel prensibine dayanan bir yöntemdir.
4.	Elektrokimyasal yöntemler ❖ <i>Elektrokimyasal yükseltgeme</i> : Elektrokimyasal olarak yüksek O₂ aşırı gerilimine sahip bir anot yüzeyinde suyun yükseltgenmesi sonucunda hidroksil radikallerinin oluşturulması temel prensibine dayanan bir yöntemdir. ❖ <i>Elektro-Fenton yöntemi</i> : Fenton tepkimesinde kullanılan hidrojen peroksitin elektrokimyasal olarak oksijenin bir katot yüzeyinde indirgenmesiyle oluşturulması, ayrıca Fenton tepkimesi esnasında oluşan demir (III) iyonlarının katot yüzeyinde demir (II) iyonlarına indirgenmesi böylece de Fenton tepkimesinin elektrokatalitik olarak katalizlenmesi temel prensibine dayanan bir yöntemdir.
Heterojen ileri yükseltgeme yöntemleri	
1.	Fotokimyasal yöntemler ❖ <i>Heterojen fotokataliz</i> : TiO₂ gibi bir yarı iletken yüzeyinde UV veya görünür bölge ışıması yardımıyla heterojen olarak hidroksil radikallerinin oluşturulması temel prensibine dayanan bir yöntemdir.

Hidroksil radikallerinin oluşturulması için Çiz. 1.2’de görüldüğü gibi pek çok yöntem olmasına karşın bunların büyük bölümü hidrojen peroksit kullanımına dayanmaktadır. Bu bileşik doğa dostu bir kimyasaldır ve yan ürün olarak zararsız

türler olan oksijen ve su oluşturur. Hidrojen peroksit kağıt, kağıt hamuru ve bazı tekstil ürünlerinin ağartılmasında, temiz elektronik devrelerin oluşturulmasında, zirai atıkların yumuşatılmasında, medikal ve endüstriyel uygulamalarda dezenfektan olarak, atıksu arıtımı ve organik sentezlerde yükseltgen olarak kullanılmaktadır (Pletcher, 1999). İlk defa 1818 yılında Thénard tarafından baryum peroksit ve nitrik asitin karıştırılmasıyla sentezlenmiş ve kanalizasyon arıtım sistemlerinde kötü kokunun azaltılması amacıyla kullanılmıştır (Thénard, 1818). Hidrojen peroksitin ilk endüstriyel boyutta üretimi Consortium für Elektrochemische Industrie tarafından 1853 yılında sülfirik asit veya bisülfatin anodik yükseltgenmesi sonucu oluşan türün hidrolizi ve daha sonra oluşan hidrojen peroksitin damıtılması yoluyla gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 1882 yılında Traube sulu NaOH ortamında çözünmüş O_2 'nin katodik indirgenmesi yoluyla sentezlemiştir. Günümüzde en yaygın endüstriyel üretimi ise Riedl ve Pffleiderer tarafından 1935- 1954 yılları arasında geliştirilen antrakınon dönüşüm yöntemi veya AO yöntemi olarak bilinen antrakınonun çok basamaklı katalitik yükseltgenmesine dayanmaktadır. Gününüzde kullanılan diğer yaygın bir yöntem ise Dow Chemical firması tarafından geliştirilen karbon-politetrafloretilen O_2 difüzyon katotlarına dayanmaktadır.

Hidrojen peroksit tek başına zayıf bir yükseltgendir. Sadece sülfür bileşikleri, siyanürler, aldehytler, formik asit ve bazı organik nitro ve sülfobileşiklerini yükseltgeyebilir. Hidrojen peroksitin yükseltgeme gücü ozon, UV ışınması ve geçiş metal iyonları varlığında önemli derecede artar. Geçiş metali olarak demir iyonları kullanıldığında ise yöntem Fenton yöntemi olarak adlandırılır.

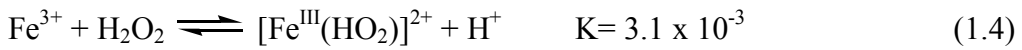
1.8. Fenton Yöntemi

Fenton yöntemi asidik ortamda H_2O_2 ve Fe^{2+} iyonlarının tepkimesi sonucunda $\cdot OH$ radikallerinin oluşturulması temel prensibine dayanır (Eş. 1.1 veya Eş. 1.2). Fenton tepkimesi ilk defa 1894 yılında H.J.H Fenton tarafından bulunmuştur (Fenton, 1894). Bu tarihten 40 yıl sonra Fenton tepkimesinde etkin yükseltgenin $\cdot OH$ radikalleri olduğu ortaya çıkarılmıştır (Haber ve Weis, 1934). O

zamandan beri bazı gruplar tarafından tam mekanizma açıklanmaya çalışılmaktadır. Işık ve sudan başka kompleks yapan türler bulunmadığında asidik çözeltilerde H_2O_2 'nin bozunması için en çok kabul edilen mekanizma hidroperoksil ($\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^-$) ve hidroksil ($^\bullet\text{OH}$) radikallerinin oluşumu yönündedir (De Laat ve Gallard, 1999; Gallard ve De Laat, 2000).



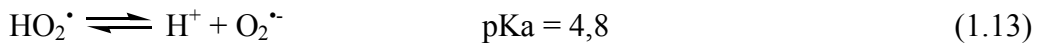
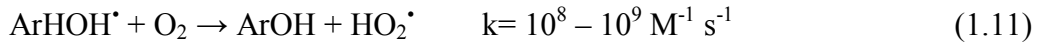
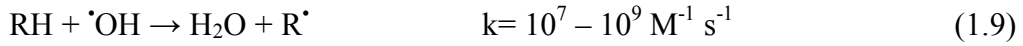
Fenton yöntemi çözelti pH'sı 2,8-3 aralığında olduğu zaman kullanışlıdır. Çünkü bu pH aralığında $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ çiftinin katalitik aktivitesi maksimumdur. İlginç bir şekilde sistemin işlerliği için çok az miktarda Fe^{2+} yeterlidir. Bu iyon Fe^{3+} ve hidrojen peroksit arasındaki Fenton benzeri tepkime yoluyla rejenere edilir (Eş. 1.3) (Sychev ve Isak, 1995). Bu tepkime aslında iki basamakta gerçekleşir. Öncelikle Fe^{3+} ve H_2O_2 tepkimeye girerek $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+}$ kompleks iyonunu oluşturur (Eş. 1.4), daha sonra oluşan bu kompleks iyon birinci derece kinetik göstererek bozunur (Eş. 1.5).



Oluşan $\text{HO}_2^\bullet$ radikalleri hidroksil radikallerine göre daha zayıf yükseltgenlerdir (Çiz. 1.1). Görüldüğü gibi Fenton benzeri tepkime, Fenton tepkimesinden çok daha yavaştır. Buna karşın, Fe^{2+} iyonlarının rejenerasyonu Fe^{3+} iyonlarının $\text{HO}_2^\bullet$ (Eş. 1.6), bir organik radikal ($\text{R}^\bullet$) (Eş. 1.7) ve/veya O_2^- radikal iyonu ile (Eş. 1.8) indirgenmesi yoluyla daha hızlı bir şekilde gerçekleşebilir.



Fenton tepkimesi, tepkime ortamında hidroksil radikallerinin doymuş veya aromatik organik türlerle tepkimesine (Eş. 1.9 – 1.11) ilave olarak $\text{HO}_2^\bullet$ (Eş. 1.12) ve $\text{O}_2^{\bullet-}$ (Eş. 1.13) oluşumundan dolayı sürdürülebilir.



Eşitlik 1.3 ve 1.12 hidrojen peroksit miktarını tüketerek Fenton tepkimesi ile yarışmaktadır, bu nedenle bu tepkimeler parazitik tepkimelerdir. Hidroksillenmiş organik bileşikler R^+ 'nın hidrolizi ile doğrudan oluşabilir.



Proton koparılması pozitif yüklü karbona komşu pozisyonundan gerçekleşirse çift bağ oluşumu nedeniyle Eş. 1.14 tepkimesi gerçekleşmez. Buna karşın, $\text{R}^\bullet$ radikali Eş. 1.7'ye göre Fe^{2+} rejenerasyonuna katılırken aynı zamanda Fe^{2+} 'nın harcanması (Eş. 1.15) tepkimesine de katılır. Son olarak $\text{R}^\bullet$ radikal eşlenmesi tepkimesine (Eş. 1.16) girerek R-R oluşturabilir.



Eşitlik 1.14-1.24 aralığındaki tepkimeler organik bileşiklerle yarışarak reaktif radikallerin tüketilmesini sağlar ve pek çok deneysel parametreyi kısıtlar. Örneğin parazitik tepkime (1.17)'nin varlığı ortamda kullanılan Fe^{2+} miktarını (<1,0 mM) sınırlayan büyük bir öneme sahiptir. (1.9) ile (1.17) tepkimeleri Fenton tepkimesinin yükseltgeme gücünü düşüren önemli parazitik tepkimelerdir. (1.20) – (1.24) tepkimelerinin hız sabitleri yüksek olmasına karşın çözeltide bu türler

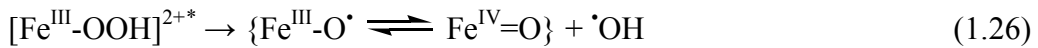
düşük miktarlarda bulunduğundan bu tepkimelerin etkisi ihmal edilebilir düzeydedir.



Bazı araştırmacılar Fenton tepkimesinin hızının büyük ölçüde klorür, sülfat, nitrat, karbonat ve hidrojen karbonat gibi radikal tüketici türlere bağlı olduğunu iddia etmişlerdir. Buna karşın bu davranış pratikte hiç gözlenememiştir. Bu çelişkiye dayanarak bazı yazarlar Fenton yönteminde hidroksil radikalleri yanında farklı yükseltgenlerin de oluştuğunu iddia etmişlerdir. Paramanyetik elektron rezonans ölçümleri kullanılarak yüksek değerlikli demir komplekslerinin (Fe^{4+} iyonları gibi) oluşumuna dair deneysel kanıtlar elde edilmiştir (Yamazaki ve Piette, 1991; Bossmann ve ark., 1998). Bu gözlemlere dayanarak mononükleer Fe(IV) okzo kompleks oluşumu önerilmiştir (Eş. 1.25) (Kremer, 1999).

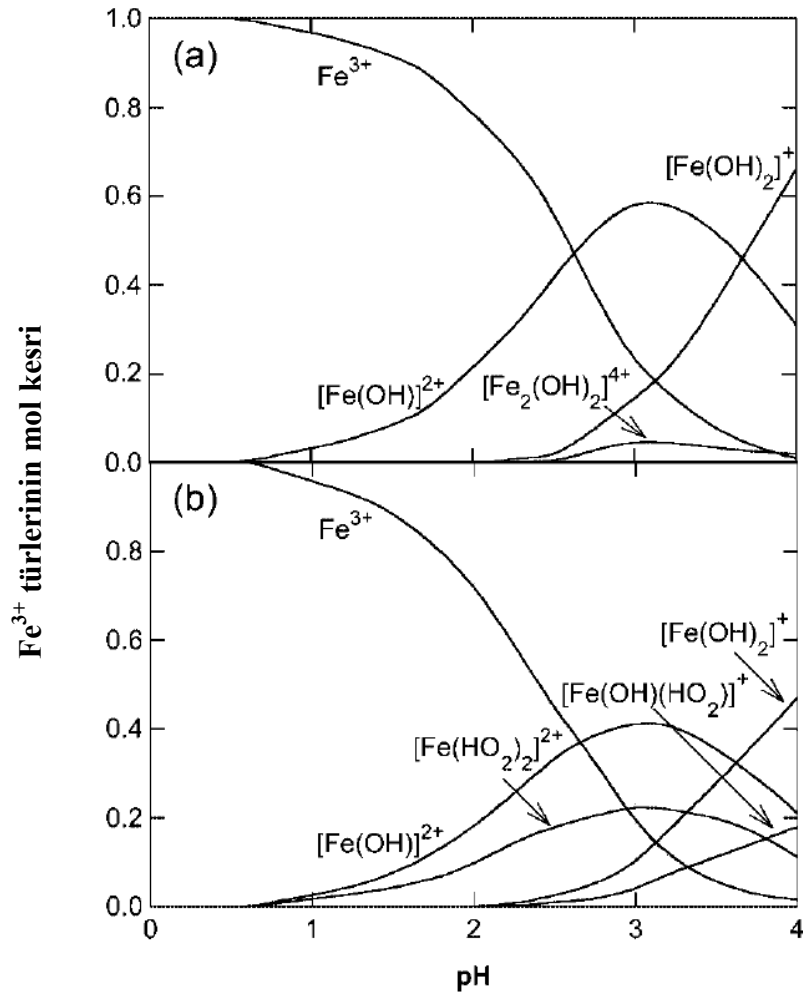


Hidroksil radikallerinin aksine ferril ($[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{2+}$) iyonları organik molekülleri sadece elektron aktarımı ile yükseltgeyebilir. Piknatello ve ark. (1999) spektroskopik bir yöntem yardımıyla hidroksil radikali ve yüksek değerlikli bir okzo-demir kompleksinin oluşumunu göstermişlerdir (Eş. 1.26).



Burada $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}]^{2+*}$ türü uyarılmış durumu simgelemektedir ve tüm tepkime ligandlar arası bir tepkime olarak düşünülebilir. Bu sonuçlara dayanarak aynı araştırmacılar klasik Fenton koşullarında ikincil tepkimelerde ferril iyonlarının oluşmadığını önermişlerdir.

Fenton tepkimesinin etkinliği sıcaklık, pH, H_2O_2 ve katalizör derişimi gibi pek çok faktöre bağlıdır. Demir türlerinin katalitik aktivitesi başlıca çözeltinin pH'sına bağlıdır (Mantzavinos ve Psillakis, 2004). pH 2,8'de Fenton tepkimesi en yüksek hızına ulaşır çünkü tepkimeyi katalizleyen Fe^{2+} derişimi bu pH değerinde maksimumdur (Fenton, 1894; Manchot, 1901). Bunun aksine pH 5'den büyük olduğunda Fe^{3+} türleri $\text{Fe}(\text{OH})_3$ olarak çökmeye başlar, bu da tepkime ortamındaki katalizör miktarını azaltır ve aynı zamanda H_2O_2 molekülleri de O_2 ve H_2O 'ya dönüşür. Şekil 1.7'de iyonik şiddeti 0,1 M olan bir çözeltide H_2O_2 yokluğunda ve varlığında 1 mM Fe^{3+} türlerinin pH ile değişimi görülmektedir. Her iki durumda da pH 0'da ortamdaki tek tür Fe^{3+} iyonlarıdır. Buna karşın bu türün derişimi pH 4'de sıfıra yaklaşır. Bu tür pH'nın artırılması ile H_2O_2 içermeyen ortamda $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ ve $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ kompleksleri, H_2O_2 içeren ortamda ise $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{HO}_2)_2]^{2+}$ ve $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$ komplekslerini oluşturur. Fenton tepkimesi için optimum pH değeri olan 2,8'de ise Fe^{3+} 'nın yarısı çözeltide serbest halde bulunur. Bu nedenle uygulama koşullarında pH'nın sıkı bir şekilde kontrol edilmesi gerekir. Sıcaklık bir diğer önemli parametredir. Sıcaklık artırıldığı zaman ortamdaki tepkimelerin hızları artarken aynı zamanda H_2O_2 'nin O_2 ve H_2O 'ya bozunma tepkimesinin hızı da önemli bir şekilde artar. Fenton tepkimesinde uygun reaktif derişimlerinin belirlenmesi için $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$ oranı optimize edilmelidir.



Şekil 1.7. Asidik ortamda 0,1 M NaClO₄ varlığında 25 °C’de Fe³⁺ türlerinin mol kesrinin pH ile değişimi; a) [H₂O₂]: 0 mM, [Fe³⁺]: 1,0 mM; b) [H₂O₂]: 0,5 mM, [Fe³⁺]: 0,5 mM (Mantzavinos ve Psillakis, 2004)

Fenton tepkimesinin atık su arıtımı için başlıca avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir (Bautista ve ark., 2008).

- Var olan atık su arıtım sistemlerine kolayca adapte edilmesini sağlayan basit ve esnek uygulamaya sahip olması,
- Kullanılan kimyasalların kolayca elde edilebilmesi,
- Enerji girişi gerektirmemesidir.

Fenton yönteminin yukarıda verilen avantajları yanında bazı dezavantajları da mevcuttur.

- H_2O_2 'nin taşıma ve depolama maliyetinin yüksek olması ve derişik çözeltilerinin tehlikeli olması,
- Çözelti pH'sının 2-4 aralığına düşürülmesi ve işlem sonunda nötrleştirilmesi için çok fazla miktarda kimyasal gerektirmesi,
- İşlem bittiğinde uzaklaştırılması gereken demir çökeleklerinin oluşması,
- Oluşan alifatik karboksilik asitlerle demir türleri arasında oluşan komplekslerin çözelti ortamında üretilen hidroksil radikalleri ile parçalanmasının zor olması nedeniyle tam mineralizasyona ulaşılmasının mümkün olmamasıdır.

1.9. Su Arıtımı İçin Elektrokimyasal H_2O_2 Oluşturulması

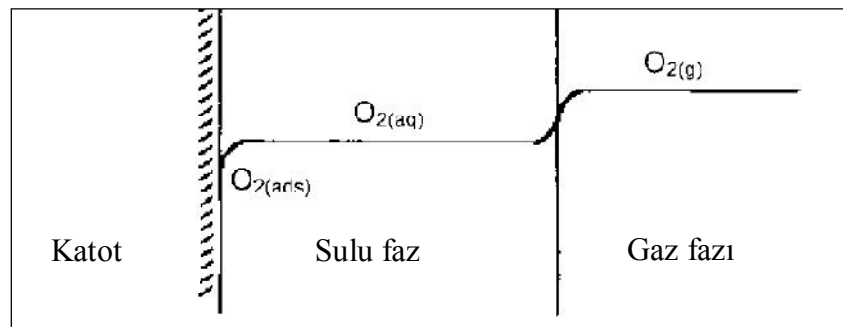
H_2O_2 'nin katodik olarak elektrokimyasal sentezine dayanan elektrokimyasal ileri yükseltgeme yöntemleri kalıcı organik kirletici içeren asidik atık suların arıtımında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu dolaylı elektrokimyasal yükseltgeme yöntemlerine gösterilen aşırı ilgi oksijenin katodik indirgenmesinin düşük gerilimlerde ve homojen çevrede gerçekleştirilebilir olmasıdır (Kornienko ve Kolyagin, 2003). H_2O_2 'nin elektrokimyasal sentezi bazen elektroperoksidasyon olarak da adlandırılır. Bu işlem bölünmüş ve bölünmemiş hücrelerde gerçekleştirilebilir ve seçilen parametrelere göre farklı davranış gösterir.

H_2O_2 asidik kirletici çözeltisi içeren bir elektrokimyasal hücrede oksijen gazının iki elektron alarak indirgenmesi (Eş. 1.27) sonucunda sürekli olarak oluşturulur. Bu tepkime oksijen gazının dört elektron indirgenmesi sonucu su oluşturması (Eş. 1.27) tepkimesinden daha kolaydır. Çözünmüş oksijen derişimi oksijen veya sıkıştırılmış havanın sürekli olarak çözeltilen geçirilmesiyle sabit tutulur. Bazı çözeltilerde oksijen gazı hidrojen peroksitin ($pK_a = 11,64$) konjuge bazı hidroperoksit iyonuna (HO_2^-) indirgenir (Eş. 1.29). Bu tepkime de oksijen gazının 4 elektron alarak hidroksit iyonuna indirgenmesinden (Eş. 1.30) daha kolay gerçekleşir.



Çözünmüş oksijen kullanıldığında oksijenin gaz fazından katoda olan kütle aktarımı Şek. 1.8'de gösterilmiştir. Oksijen gazı öncelikli olarak sulu fazda çözünür ve daha sonra homojen çözeltide katot yüzeyine taşınır ve burada hidrojen peroksit indirgenir. [Agladze ve ark. \(2007\)](#) oksijen indirgenmesinin her zaman Eş. 1.29 yoluyla HO_2^- ve OH^- oluşturmak üzere gerçekleştiğini öne sürmüşlerdir. Bu durum gaz difüzyon elektrodun gözenekleri içinde belirlenen bazik ortamı açıklamaktadır. Bu da Eş. 1.27'deki tepkimenin iki aşamada gerçekleştiğini göstermektedir. Önce HO_2^- oluşur daha sonra elektrot ve çözelti ara yüzeyinde bu türün protonlanması sonucunda hidrojen peroksit oluşur.

Hidrojen peroksitin üretimi ve kararlılığı hücre konfigürasyonu, katot özellikleri ve uygulama koşulları gibi pek çok faktöre bağlıdır. Hem asidik hem de bazik çözeltelerde düşük akım verimlerine neden olan başlıca parazitik tepkimeler bulunmaktadır. Örnek olarak katot yüzeyinde elektrokimyasal indirgenme (Eş. 1.31) ve daha düşük olasılıkla disproporsiyon (Eş. 1.32) tepkimeleri verilebilir.



Şekil 1.8. Sulu fazdan katot yüzeyine oksijenin kütle transferi ([Do ve Chen, 1993](#))

Bölünmemiş hücre kullanıldığı zaman H_2O_2 'nin anot yüzeyinde $HO_2^\bullet$ üzerinden O_2 'ye yükseltgenmesi (Eş. 1.33-1.34) söz konusudur.



Sonuç olarak H_2O_2 'nin çözelti ortamında birikmesi onun elektrokimyasal üretiminden daha azdır. Çözelti ortamındaki H_2O_2 miktarı reflaktometri (Pozzo ve ark., 2005), permanganometri (Alvares-Gallegos ve Pletcher, 1998) ve iyodometri (Do ve Chen, 1993) gibi yöntemlerle belirlenebilir. Çözelti ortamında biriken H_2O_2 miktarı belirlendikten sonra yüzde akım verimi (% AV) aşağıdaki formüle (Eş. 1.35) göre hesaplanabilir.

$$AV = \frac{nFc(H_2O_2)V}{1000M(H_2O_2)Q} \times 100 \quad (1.35)$$

- n : H_2O_2 oluşturma tepkimesinde yer alan elektron sayısı
 F : Faraday sabiti (96487 C mol^{-1})
 c (H_2O_2) : H_2O_2 miktarı (mg L^{-1})
 V : Çözelti hacmi (L)
 M (H_2O_2) : H_2O_2 'nin molekül kütlesi (34 g mol^{-1})
 Q : Elektroliz esnasında tüketilen yük miktarı

Su arıtımı için elektrokimyasal H_2O_2 üretimi çözünmüş O_2 veya havanın sulu ortamda katot yüzeyinde indirgenmesi yoluyla veya doğrudan gazın bir GDE içine enjekte edilmesi ile gerçekleştirilir. Bu amaçla kullanılan katot malzemeleri civa (Tomat ve Vecchi, 1971; Tzedakis ve ark., 1989), grafit (Sudoh ve ark., 1986; Do ve Chen, 1993), karbon-PTFE- O_2 difüzyon (Brillas ve ark., 1995; Harrington ve Pletcher, 1999), karbon keçe (Oturam ve ark., 1999; Oturan, 2000), aktiflenmiş karbon fiber (Wang ve ark., 2005), camsı karbon (Alvares-Gallegos ve Pletcher, 1998) ve carbon nanotüptür (Fu ve ark., 2007). Civa zehirli olması nedeniyle artık kullanılmamaktadır.

Karbon elektrotların O_2 indirgenmesinden H_2O_2 oluşturduğu uzun zamandır bilinmesine karşın bu alandaki yoğun araştırmalar 1970'lerde başlamıştır (Oloman

ve Watkinson, 1975; 1979). Karbon civanının aksine toksik değildir. Karbon elektrotlar H_2 oluşumunun yüksek gerilim değerlerine kadar gerçekleşmemesi, H_2O_2 bozunması için düşük katalitik aktivite göstermesi yanında iyi derecede mekanik kararlılık, iletkenlik ve kimyasal dirence sahiptir. Sulu çözeltilerde oksijenin düşük çözünürlüğünden dolayı pratik uygulamalarda makul akım yoğunluklarına ulaşılabilmesi için katot olarak gaz difüzyon elektrotları (GDE) veya yüksek yüzey alanına sahip üç boyutlu elektrotlar tercih edilmektedir.

GDE enjekte edilen oksijenin elektrodun porları arasından geçerek çözelti ara yüzeyine ulaşabilmesi için ince ve poröz bir yapıya sahiptir. Bu elektrot O_2 'nin etkin bir şekilde indirgenmesini sağlayan çok sayıda aktif bölgeye sahiptir. Genellikle grafit partiküllerinin PTFE içine yüksek basınç ve sıcaklık altında gömülmesiyle elde edilir ve yüzeyi kısmen hidrofobik özellik gösterir.

Üç boyutlu elektrotlar birim hacim başına çok yüksek yüzey alanına sahiplerdir. Bu elektrotlar ayrıca kolay elde edilebilme ve düşük maliyetleri ile göze çarpmaktadırlar. Üç boyutlu elektrotlar dolgulu yatak, akışkan yatak, katlanmış tüp veya poröz materyal şeklinde olabilir. Atık su arıtımı için araştırılan katotlar en çok poröz materyallerden hazırlanır. Bu tür elektrotların içinde özel hidrodinamik koşullar nedeniyle hem yüksek yüzey alanına hem de çözünmüş O_2 için yüksek kütle transfer katsayılarına ulaşılabilir.

Karbon keçe o kadar yüksek yüzey alanına sahiptir ki Fenton reaktiflerinin (H_2O_2 ve Fe^{2+}) her ikisini de etkili bir şekilde oluşturabilir. Daha sonra çözelti ortamında önemli miktarda H_2O_2 birikmeden Fenton tepkimesine göre homojen ortamda $\cdot OH$ radikali oluşur. Aktiflenmiş karbon fiber yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve yüksek iletkenliğe sahip üç boyutlu bir elektrot materyalidir. Bu elektrodun yüksek derecedeki mekanik kararlılığı H_2O_2 üretimi için elektrotların kolayca hazırlanabilmesini sağlar. RVC (Reticulated vitreous carbon) elektrot H_2O_2 üretimi için tercih edilir. Bu elektrot yüksek termal ve elektrik iletkenliği yanında düşük yoğunluk ve termal genleşmeye sahip mikroporöz camsı karbon materyalden oluşur. Açık bal peteği yapısına sahiptir. Bu da yüksek yüzey alanı ve kırılğan yapı göstermesini sağlar.

1.10. Elektrokimyasal İleri Yükseltgeme Yöntemleri

Elektrokimyasal ileri yükseltgeme yöntemlerinde $\cdot\text{OH}$ radikalleri elektrokimyasal yükseltgeme ve dolaylı elektrokimyasal yükseltgeme yöntemi olarak bilinen elektro-Fenton yöntemi ile oluşturulabilir.

1.10.1. Elektrokimyasal yükseltgeme

Elektrokimyasal yükseltgeme atık sulardan organik kirleticilerin giderilmesi için en popüler elektrokimyasal yöntemdir. Bu yöntemle kirleticilerin bir elektrokimyasal hücrede yükseltgenmesi iki şekilde gerçekleşebilir.

- i) Kirleticilerin anot yüzeyine doğrudan elektron aktarımı yoluyla,
- ii) Anot yüzeyinde suyun yükseltgenmesi sonucunda elektrokimyasal olarak oluşturulan türlerle kirleticilerin yükseltgenmesiyle,

Elektrokimyasal hücreye kirleticilerin ve suyun eş zamanlı yükseltgenmesini sağlamak amacıyla yüksek hücre gerilimleri uygulanır. O_2 oluşumu sağlamayan düşük hücre gerilimlerinin uygulanması, kirleticilerin doğrudan yükseltgenmesi sonucunda oluşan ara ürünlerin elektrot yüzeyine adsorplanarak elektrodun aktivitesini kaybetmesine neden olur. Bu durumda sistem su arıtımı için uygun değildir. Elektrokimyasal yükseltgeme yönteminin seçiciliği ve verimi büyük oranda kullanılan anot malzemesinin doğasına bağlıdır.

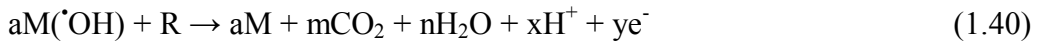
Comminellis (1994) elektrokimyasal yükseltgeme yönteminde aktif ve pasif anotlar olarak adlandırılan iki uç durumu dikkate alarak elektrotların davranışlarını açıklamıştır. Pt, IrO_2 ve RuO_2 elektrotları aktif elektrotlara, PbO_2 , SnO_2 ve bor katkılı elmas (BDD) ise pasif elektrotlara örnek olarak verilebilir. Her iki anot türü (M olarak gösterilir) için kabul edilen mekanizmada suyun yükseltgenmesi sonucu fiziksel olarak yüzeye tutunmuş hidroksil radikallerinin ($\text{M}(\cdot\text{OH})$) olduğu kabul edilmiştir (Eş. 1.36).

Heterojen $\text{M}(\cdot\text{OH})$ radikallerinin kimyasal ve elektrokimyasal reaktivitesi kullanılan elektrodun doğasına bağlıdır. Aktif anotların yüzeyi $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile

kuvvetli bir şekilde etkileşir, bunun sonucunda da süper oksit olarak adlandırılan MO oluşumu gerçekleşebilir (Eş. 1.37). Bu durum oksijen oluşum tepkimesinin standart geriliminden ($E^\circ = 1,23 \text{ V} / \text{SHE}$) daha büyük değerlerde yükseltgenen metal oksit elektrotlar söz konusu olduğunda gerçekleşebilir.

MO/M redoks çifti organik türlerin yükseltgenmesinde bir mediatör gibi davranır (Eş. 1.38). Bu tepkime yanında MO türü oksijen gazı oluşturmak üzere M türüne dönüşebilir (Eş. 1.39).

Aktif elektrotların tersine pasif elektrotlar $\cdot\text{OH}$ radikallerini çok zayıf tutarlar bunun sonucunda da yüzeydeki $\text{M}(\cdot\text{OH})$ radikalleri organik türlerle doğrudan etkileşerek bu türleri karbon dioksit ve suya kadar yükseltger (Eş. 1.40).



MO/M redoks çiftinin organik türlerle vermiş olduğu tepkime (Eş. 1.38) heterojen $\text{M}(\cdot\text{OH})$ türlerinin verdiği tepkimeye (Eş. 1.40) göre daha seçicidir. Heterojen $\text{M}(\cdot\text{OH})$ radikalleri organik türler yanında etkinliğini azaltan yan tepkimeler de verebilir (Eş. 1.41-1.42).



Bir pasif elektrot organik türlerin doğrudan yükseltgenmesine katılmaz ve aynı zamanda sulu çözeltiden organik türlerin adsorplanması için katalitik bölge içermez. Sadece inert bir malzeme gibi davranır ve elektronların uzaklaştırılması için bir havuz gibi davranır. Teorik olarak bu elektrotlarla dış tabaka tepkimeleri ve suyun yükseltgenmesi gerçekleştirilebilir. Hidroksil radikalleri suyun bozunması sonucu oluşturulur ve daha sonra organik türlerin yükseltgenmesinde yer alır.

Yukarıda açıklanan model fiziksel olarak tutunmuş $M(\cdot OH)$ radikallerinin elektrokimyasal (O_2 oluşumu için aşırı gerilime bağlı) ve kimyasal reaktivitesinin (organik türlerin yükseltgenme hızına bağlı) büyük ölçüde $M-\cdot OH$ etkileşiminin gücüne bağlı olduğunu kabul etmektedir. Genel bir kural olarak etkileşim ne kadar zayıfsa anodun organik türleri yükseltgeme reaktivitesi o kadar düşüktür, buna karşın $M(\cdot OH)$ türlerin kimyasal tepkimesi o kadar hızlıdır. Bu davranışı gösteren en iyi pasif elektrot BDD'dir (Marselli ve ark., 2003). Elektrokimyasal $\cdot OH$ radikali oluşturulması nedeniyle elektrokimyasal yükseltgeme elektrokimyasal ileri yükseltgeme yöntemi olarak kabul edilir.

Ayrıca yukarıda verilen tepkimeler haricinde anot yüzeyinde suyun bozunması sonucu ozon oluşumu da gerçekleşebilir (Eş. 1.43).



Görüldüğü gibi elektrokimyasal yükseltgeme esnasında reaktif oksijen türleri (ROT) örneğin heterojen hidroksil radikalleri, hidrojen peroksit ve ozonun oluşması muhtemeldir, fakat bunlar içinde kirleticiler için en güçlü yükseltgen heterojen $\cdot OH$ radikalleridir. Buna karşın bu türlerin ömrü o kadar kısadır ki sadece elektroda gerilim uygulandığı zaman oluşabilirler ve sadece bu süre zarfında etkilidirler.

BDD elektrot anot olarak kullanıldığında elektroliz ortamında bulunan sülfat karbonat ve fosfat türlerinin reaktif oksijen türleri ile yarışmalı olarak yükseltgenmesi sonucunda peroksidisülfat, peroksidikarbonat ve peroksidifosfat oluşumu da gerçekleşebilir (Eş. 1.44-1.46).



Elektrokimyasal yükseltgeme esnasında klorür içeren çözeltiler kullanıldığında reaktif oksijen türleriyle yarışmalı olarak elektrot yüzeyinde klorürün yükseltgenmesi sonucu oluşan klor türleri (Cl_2 , $HClO$ veya ClO^-) (Eş.

1.47 ve 1.48) organik kirleticilerin yükseltgenmesinde yer alarak farklı bir davranış gösterir.



Comminellis modeline göre elektrokimyasal yükseltgeme yönteminin en önemli kısmı anot malzemesidir. Anot malzemelerinin yüksek oksijen aşırı gerilimine sahip olması gerekir. Aksi takdirde uygulanan akımın büyük çoğunluğu suyun ayrışmasına harcanır. Çalışmalarda kullanılan anot malzemeleri Ti/RuO₂ ve Ti/Pt-Ir (Naumczyk ve ark., 1996), karbon fiber (Szpyrkowicz ve ark., 1994), MnO₂ (Rao ve ark., 2001), Pt-karbon siyahı (Boudenne ve Cerclier, 1999), karbon keçe (Polcaro ve Palmas, 1997), paslanmaz çelik (Abuzaid ve ark., 1999) ve camsı karbon (Gattrell ve Kirk, 1990, Manriquez ve ark., 1999)'dur. Buna karşın bunlardan hiçbirisi yeterli aktiviteye ve kararlılığa sahip değildir. Son zamanlarda yüksek oksijen aşırı gerilimine sahip bor katkılı elmas elektrotların elektrokimyasal yükseltgemedede kullanımı artmıştır. Bu elektrotlarla yapılan çalışmalarda yüksek akım verimlerine ulaşılmıştır (Brillas ve ark., 2004; Flox ve ark., 2005).

Elektrokimyasal yükseltgeme esnasında kullanılan katot materyalinin türüne göre elektrokimyasal H₂O₂ oluşumu da söz konusudur. Oluşan H₂O₂ türleri de organik türlerin yükseltgenmesinde rol alabilir. Buna karşın bu türlerin yükseltgeme gücü hidroksil radikallerine kıyasla çok düşüktür.

1.10.2. Elektro-Fenton yöntemi

Fenton tepkimesine dayanan elektrokimyasal ileri yükseltgeme yöntemleri su arıtımı için gelecek vadede yöntemlerdir. Geçen on yılda bu yöntemler pek çok kalıcı organik kirleticilerin giderilmesinde önemli etkinlik göstererek büyük ilerleme kaydetmişlerdir. Elektro-Fenton yöntemi diğer elektrokimyasal ileri yükseltgeme yöntemleri içerisinde bu anlamda önerilen ilk yöntemdir ve Çiz. 1.3'de verilen pek çok yöntemin oluşturulmasına öncülük etmiştir.

Çizelge 1.3. Fenton tepkimesine dayanan başlıca elektrokimyasal ileri yükseltgeme yöntemleri

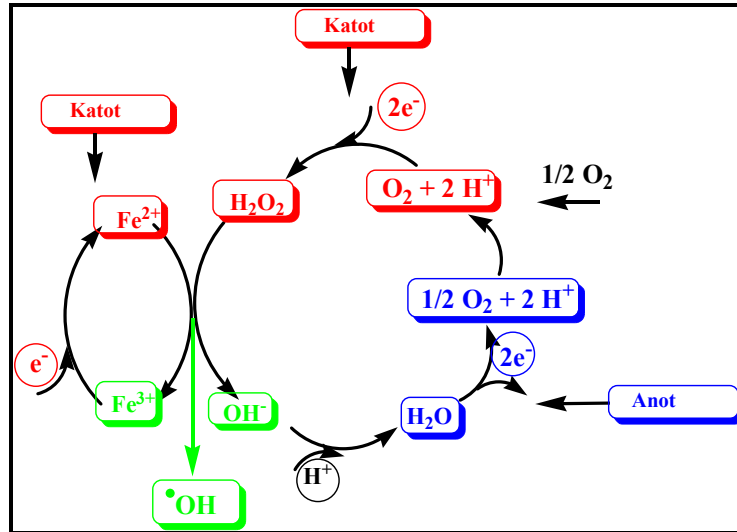
a) Elektrokimyasal katodik H₂O₂ üretimine dayanan yöntemler		
i	Elektro-Fenton yöntemi	• Bölünmüş veya bölünmemiş hücreler kullanılır. • Potansiyel veya akım kontrollü gerçekleştirilir. • Katalizör ilave edilir (Fe²⁺, Fe³⁺ veya demir oksit). • Katot olarak O₂ ile beslenen karbon esaslı bir malzeme veya gaz difüzyon elektrot kullanılır. • Anot olarak yükseltgeme gücü düşük veya yüksek elektrotlar kullanılır.
ii	Hibrit elektro-Fenton yöntemleri	• Peroksi çöktürmesi • Foton destekli elektro-Fenton yöntemleri • Fotoelektro-Fenton yöntemi • Solar fotoelektro-Fenton yöntemi • Fotoperoksi çöktürmesi • Sonoelektro-Fenton • Katodik Fe²⁺ oluşturulması
b) Çözeltiye H₂O₂ ilave edilmesi veya dolaylı olarak oluşturulmasına dayanan yöntemler		
i	Elektrokimyasal Fenton yöntemleri	• Fered-Fenton yöntemi • Elektrokimyasal peroksidasyon yöntemi • Anodik Fenton yöntemi
ii	Hibrit Fenton yöntemleri	• Hibrit foto yöntemleri • Foto destekli Fered-Fenton yöntemi • Foto destekli elektrokimyasal peroksidasyon yöntemi • Biyo-elektrokimyasal peroksidasyon yöntemi • Dolaylı H₂O₂ üretimine dayanan yöntemler • Plazma destekli Fenton yöntemi • Anodik elektrokimyasal H₂O₂ oluşturulması

Elektro-Fenton yöntemi O₂ veya hava ile beslenen uygun bir katot yüzeyinde H₂O₂'nin elektrokimyasal olarak oluşturulması ve katalitik miktarda demir tuzu varlığında çözeltide hidroksil radikallerinin oluşturulması temel prensibine dayanır. Elektrokimyasal olarak Fenton reaktifinin katalitik olarak oluşturulması şematik olarak Şekil 1.9'da verilmiştir. Burada katot yüzeyinde eş zamanlı olarak O₂'nin indirgenmesiyle H₂O₂ ve Fe³⁺'nin indirgenmesi sonucunda ise Fe²⁺ oluşturulur. Oluşturulan H₂O₂ ve Fe²⁺'nin tepkimesi sonucunda homojen olarak hidroksil radikalleri oluşturulur. Bu döngü elektroliz boyunca sürdürülür ve harcanan O₂'nin yaklaşık % 75'i elektroliz esnasında anot yüzeyinde suyun

yükseltgenmesi sonucunda oluşan O_2 ile geri kazanılır. Bölünmemiş hücrelerde süreç reaktif oksijen türleri üzerinden karmaşık bir halde ilerlemesine karşın başlıca yükseltgen $\cdot OH$ radikalleridir.

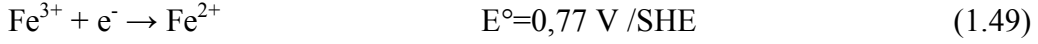
Bir dolaylı elektrokimyasal yükseltgeme yöntemi olan elektro-Fenton yönteminin klasik Fenton yöntemine göre başlıca avantajları aşağıdaki gibi verilebilir;

- i) H_2O_2 'nin taşıma, depolama ve uygulama maliyet ve risklerini minimuma indiren H_2O_2 'nin eş zamanlı sentezi
- ii) Mekanistik çalışmalar için yükseltgenme kinetiklerinin kontrol edilebilmesi
- iii) Organik kirleticilerin daha çok yükseltgenmesini sağlayan ve çökelek oluşumunu minimuma düşüren Fe^{2+} 'nin katot yüzeyinde sürekli rejenerasyonu
- iv) Uygulama koşulları optimize edilerek kısmen daha düşük maliyetlerde tam mineralizasyona ulaşılabilmesi



Şekil 1.9. Elektrokimyasal katalitik hidroksil radikali oluşturulması (Oturun, 2000).

Elektro-Fenton ve pek çok benzer yöntemde elektrokimyasal kataliz olarak bilinen süreçle çözünür Fe^{3+} katodik olarak Fe^{2+} 'ya indirgenir (Eş. 1.49).



Fe^{2+} rejenerasyonunun hızlı olması Fenton tepkimesiyle $\cdot\text{OH}$ radikal oluşturulmasını hızlandırır. Bu da ayrı olarak uygulanan anodik yükseltgeme ve Fenton türü tepkimelere göre organik kirleticilerin giderimini hızlandırır. Bu durum literatürde yer alan bir çalışma da açıkça gösterilmiştir. Bu çalışmada H_2O_2 ve Fe^{2+} iyonları eş zamanlı olarak bir elektrokimyasal hücreye ilave edilmiş ve yöntem Fered-Fenton olarak adlandırılmıştır. $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ elektrotlarla gerçekleştirilen anodik yükseltgeme çalışmalarında % 10'luk KOİ giderimi elde edilmiştir. Bunun aksine sadece Fenton yöntemi kullanıldığında ise KOİ giderimi % 34 civarında olduğu görülmüştür. Her iki yöntem birleştirildiğinde yani Fered-Fenton yöntemi uygulandığında ise KOİ giderim değerleri % 81'e ulaşmıştır. Bu artışın Fe^{2+} 'nın katodik olarak etkili bir şekilde rejenerasyonundan kaynaklandığı rapor edilmiştir (Zhang ve ark., 2006).

1.10.2.1. Tarihçesi

Katodik olarak O_2 'nin ve Fe^{3+} türlerinin indirgenmesi yoluyla Fenton reaktifinin eş zamanlı oluşturulmasına yönelik ilk çalışmalar elektrokimyasal sentez amaçlı bazı aromatik bileşiklerin tek basamaklı hidroksillenmelerine dayanır. Buna karşın düşük verimler, tepkimenin durdurulmasındaki güçlükler ve hidroksil radikallerinin seçimsiz olmaları bu yöntemi sınırlamıştır. Bu alandaki ilk çalışmalardan birisi Tomat ve Vecchi tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada Hg katot kullanılarak -0,35 V'da H_2SO_4 içinde benzenin fenole dönüştürülmesinde % 60 akım verimlerine ulaşılmıştır (Tomat ve Vecchi, 1971). Daha sonra Tomat ve Rigo toluen, bazı metil benzenler, sikloheksan ve alifatik hidrokarbonların aynı koşullarda Fenton benzeri tepkimeleri kullanarak incelemişlerdir (Tomat ve Rigo, 1976; 1979; 1980; 1984; 1985). Fleszar ve Sobkowiak benzen ve fenolü hidroksillemek için 0,1 M H_2SO_4 içinde Pb, Cu ve

Ag katotlar kullanarak Fenton tepkimesini genişletmişlerdir (Fleszar ve Sobkowiak, 1983). Tzedakis ve ark. (1989) yaptıkları çalışmada oluşan fenolün elektroliz ortamından sürekli olarak çekilmesi halinde benzenin kesikli ve sürekli sistemde Hg katot ile yükseltgenmesi esnasında % 70 akım verimine ulaşılabilceğini rapor etmişlerdir. Daha yakın geçmişte ise salisilik asit (Oturam ve ark., 1992), benzoik asit (Oturam ve Pinson, 1995) ve bazı klorfenoksi herbisitler ve aromatik pestisitlerin Hg katot yüzeyinde polihidroksilasyonu rapor edilmiştir.

Katot olarak kullanılan Hg ve diğer metallerin toksisitelerinin yüksek olması nedeniyle karbon materyallerden yapılan çevre dostu elektrotların elektrokimyasal H_2O_2 oluşturulmasında kullanımına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu elektrot materyallerinin etkinliği de ilk olarak elektrosentez amaçlı denenmiştir. Örneğin benzen, klorbenzen, florbenzen ve bezonitril gibi bazı organik bileşiklerin karşılık gelen fenollere doğrudan hidroksillenmeleri bir grafit katot kullanılarak gerçekleştirilmiş ve % 20-80 aralığında akım verimlerine ulaşılmıştır (Wellmann ve Steckhan, 1977). Benzer şekilde seyreltik sulu çözeltilerde bazı alkilbenzenlerin hidroksilasyonu gerçekleştirilmiştir (Matsue ve ark., 1981). Savinova ve ark. (1998) etanın asetaldehit ve etanole kısmi oksidasyonu esnasında GDE katot ve Fe^{2+}/Cu^{2+} katalizörleri varlığında beklenmedik seçicilik elde etmişlerdir. Bu durumu GDE elektrot-elektrolit-gaz ara yüzeyinde hidroksil radikalleri ve tepkime ürünlerinin ayrımının iyi sağlanmasıyla açıklamışlardır. Hsiao ve Nobe (1993) fenol ve klorbenzenin pH 3,8'de O_2 gazı geçirmeden hidroksillenmesi için bir dolgulu yatak reaktör önermişlerdir. Burada oksijen Pt anot yüzeyinde oluşturulmuş ve çözeltiye Fe^{3+} ilave edilerek RVC katot yüzeyinde H_2O_2 ve Fe^{2+} oluşturulması sağlanmıştır. Ne yazık ki pratik uygulamalar için bu sistemin hızı çok yüksek değildir ve düşük H_2O_2 üretimi ile sınırlanmaktadır. Son zamanlarda elektro-Fenton yöntemiyle oda sıcaklığında pH 2'de karbon keçe katot kullanılarak riluzolün monohidroksilasyon ürünlerinin (Oturam ve ark., 1999), klorfenoksi pestisitlerin mono-, di- ve trihidroksi türevlerinin (Aaron ve Oturan, 2001) oluşturulması rapor edilmiştir.

Elektrokimyasal olarak oluşturulan Fenton reaktifinin atık su arıtımında kullanımı ilk defa 1986'da rapor edilmiştir (Sudoh ve ark., 1986). Bu çalışmadan

sonra elektro-Fenton ve benzeri yöntemler kullanılarak kalıcı organik kirleticilerin giderimine yönelik pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar arasında en belirgin yeri Brillas ve Oturan grupları tarafından O_2 difüzyon karbon-PTFE ve karbon keçe katotlar kullanılarak yapılan çalışmalar tutmaktadır. Elektro-Fenton yönteminin su arıtımı için kullanımına yönelik patentler de alınmıştır (Clifford ve ark., 1998; Casado ve ark., 2001).

1.10.2.2. Hücre dizaynı

Elektro-Fenton yönteminde iki ve üç elektrotlu bölünmüş ve bölünmemiş elektrokimyasal hücreler kullanılır. Bu hücrelerde O_2 veya hava ile beslenen katot yüzeyinde H_2O_2 sürekli olarak elektrokimyasal olarak üretilir. En çok kullanılan katot malzemeleri grafit, RVC, ACF, karbon keçe ve GDE'lerdir. Anot olarak grafit, platin, metal oksitler ve bor katkılı elmas elektrotlar kullanılır.

1.10.2.3. Katodik Fe^{2+} rejenerasyonu

Elektro-Fenton yönteminde katodik olarak Fe^{2+} rejenerasyonu sistemin etkinliği açısından çok önemlidir. Bu nedenle Fe^{2+} rejenerasyonuna etki eden etmenlerin bilinmesi gerekir. Qiang ve ark. (2003) katodik Fe^{2+} rejenerasyonunun elektrot gerilimi, yüzey alanı, pH, sıcaklık ve katalizör gibi faktörlere bağlı olduğunu rapor etmişlerdir. Sires ve ark. (2007) yaptıkları bir çalışmada seçilen demir kaynağının kullanılan elektrot türüne önemli ölçüde bağlı olduğunu göstermişlerdir. Bu çalışmada GDE kullanıldığında çözelti ortamına ilave edilen 4 mM Fe^{3+} 'nın büyük oranda değişmeden kaldığını buna karşın üç boyutlu karbon keçe elektrot kullanıldığında ise 2 mM Fe^{3+} 'nın tamamının Fe^{2+} 'ya indirgendiğini gözlemişlerdir. Bu durum GDE'nin düşük Fe^{2+} rejenerasyonundan kaynaklanmaktadır. Üç boyutlu karbon elektrotlarda ise Fe^{2+} rejenerasyonu çok hızlı olduğu için kullanılan demir kaynağının Fe^{3+} veya Fe^{2+} olması sistemin hızında önemli bir değişim meydana getirmemiştir (Oturan ve ark., 2008).

1.10.2.4. Anodik heterojen hidroksil radikal oluşturulması

Bölünmemiş bir hücrede organik maddeler hem çözelti ortamında Fenton tepkimesi sonucu oluşan hidroksil radikalleri ile hem de yüksek O_2 aşırı gerilimine sahip bir anot yüzeyinde suyun yükseltgenmesi sonucu (Eş. 1.19) oluşan hidroksil radikalleri ($M(\bullet OH)$) ile tepkimeye girer. Tüm süreç eşlenmiş elektrokataliz olarak adlandırılır, çünkü yükseltgenler hem anot hem de katot tepkimeleri sonucunda oluşturulur. Bu sistemlerde suyun yükseltgenmesi sonucu O_2 gazı oluşumunu (Eş. 1.24) engellemek için yüksek O_2 aşırı gerilimine sahip elektrotların kullanılması gerekir. Pt, SnO_2 , PbO_2 , IrO_2 veya RuO_2 elektrotlar kullanıldığında $M(\bullet OH)$ radikallerinin yükseltgeme gücü çok düşüktür buna karşın BDD elektrot kullanıldığında ise önemli derecede etkinlik gösterir. BDD elektrot kullanılarak yüksek gerilimlerde çalışıldığında $M(\bullet OH)$ radikalleri pek çok organik, doymamış ve karboksilik asit türlerini yükseltgeyebilecek özelliktedir. Ayrıca, $\bullet OH$ radikallerinin BDD elektrot yüzeyine düşük adsorpsiyonu, bu radikallerin dimerizasyon sonucunda H_2O_2 oluşturmaya neden olur (Eş. 1.42). Bu elektrodun yüksek yükseltgeme gücü suyun bozunması sonucu ozon (Eş. 1.43) oluşumuna da neden olur. Ayrıca sülfat ortamında çalışılıyorsa SO_4^{2-} 'nin yükseltgenmesi sonucu $S_2O_8^{2-}$ gibi zayıf yükseltgenmelerin oluşumu da söz konusudur (Eş. 1.44).

Bölünmemiş hücrede organik maddelerin yükseltgenmesi genel olarak Fenton tepkimesinden oluşan hidroksil radikalleri ve anot yüzeyinde oluşan $M(\bullet OH)$ radikallerinden kaynaklandığı düşünülse de reaktif oksijen türleri ($HO_2\bullet$, H_2O_2 , O_3), ferrat iyonları ve diğer yüksek değerlikli demir türleri, $S_2O_8^{2-}$, Cl_2 gibi zayıf yükseltgenlerle paralel olarak gerçekleşmektedir. Karbon keçe katot ve Pt anot kullanıldığında Fenton tepkimesinden oluşan $\bullet OH$ radikalleri haricindeki yükseltgenlerin katkısı ihmal edilebilir düzeydedir. Çünkü yüksek miktarda Fe^{2+} oluşumu söz konusu olduğu için Fenton tepkimesi baskındır. Buna karşın GDE kullanıldığında ise kullanılan anot materyali önemlidir, çünkü Fe^{2+} rejenerasyonu bu katot varlığında zayıftır, bunun sonucunda da Fenton tepkimesinin hızı daha düşüktür.

1.10.2.5. Uygulama koşullarının etkisi

Elektro-Fenton yönteminde organik kirleticilerin bozunma hızı O_2 beslemesi, karıştırma hızı veya sıvı akış hızı, sıcaklık, çözelti pH'sı, elektrolit bileşimi, uygulanan gerilim veya akım, katalizör ve kirletici derişimi gibi uygulama parametrelerine bağlıdır. Elektrokimyasal hücrelerde bu parametrelerin büyük çoğunluğu yüksek akım verimleri ve düşük enerji maliyetlerine ulaşmak için optimize edilir. Maksimum H_2O_2 üretimi sağlamak için GDE'leri beslemek veya çözeltiyi O_2 ile doymun halde tutmak amacıyla yüksek akış hızlarında saf O_2 veya hava kullanılır. Benzer şekilde çözeltilerin homejenliğinin sağlanması ve elektrot tepkimelerinin sürdürülebilirliğini sağlamak amacıyla uygun karıştırma hızları veya akış hızları kullanılır. Genellikle oda sıcaklığı civarında çalışılır. Sıcaklığın 35-40 °C civarına artırılması organik kirleticilerin mineralizasyon hızını önemli ölçüde artırır. Buna karşın sıcaklığın daha fazla arttırılması H_2O_2 bozunma hızını artırdığı için mineralizasyon verimini düşürür.

Çözelti pH'sı elektro-Fenton yönteminin etkinliğini sürdürebilmesi için önemli parametrelerden birisidir. Pek çok araştırmacı bölünmemiş hücrelerde GDE ve karbon keçe elektrotlar için maksimum etkinliğin pH 3 civarında elde edildiğini rapor etmişlerdir (Boye ve ark., 2002; Sires ve ark., 2006; Diagne ve ark., 2007). Bu pH değeri ise Fenton tepkimesinin maksimum etkinlik gösterdiği 2,8 değerine oldukça yakındır. pH'nın ayarlanması amacıyla kullanılan mineral asidin türü de önemlidir. Diagne ve ark. (2007) metil-parationun elektro-Fenton koşullarında giderimi esnasında sülfat ve perklorat iyonlarının etkisini incelemişler ve perklorat içeren çözeltilerde giderim hızının daha yüksek olduğunu gözlemişlerdir.

Diğer bir önemli parametre ise üç veya iki elektrotlu sistemlerde uygulanan gerilim veya akım değerleridir. Üç elektrotlu sistemlerde maksimum H_2O_2 'nin oluşturulduğu E_{Kat} değeri optimize edilir. E_{Kat} değeri karbon keçe (Oturun ve ark., 1999; Oturan, 2000), grafit (Qiang ve ark., 2003) ve grafit keçe (Daneshvar ve ark., 2008) elektrotlar için -0,5 V / SCE olarak belirlenmiştir. Karbon PTFE GDE için ise -0,9 V / SCE olarak bulunmuştur (Da Pozzo ve ark., 2005). Bu değer modifiye grafit keçe (Panizza ve Cerisola, 2001) için -1,0 V / SCE ve RVC

(Badellino ve ark., 2007) için -1,6 V / SCE olarak belirlenmiştir. Akım kontrollü şartlarda uygulanan akım değeri kirleticilerin gideriminde önemli bir etkiye sahiptir.

Elektro-Fenton yönteminde katalizör olarak kullanılan Fe^{2+} veya Fe^{3+} derişim değeri anahtar parametredir. Katalizör derişimi büyük oranda kullanılan katoda bağlıdır. Örneğin karbon keçe katot kullanıldığında pH 3'de optimum Fe^{3+} derişimi 0,1 – 0,2 mM aralığındadır. Buna karşın GDE kullanıldığında ise bu değeri 0,5 -1,0 mM düzeyindedir.

Kirletici derişiminin arttırılması bozunma kinetiği ve mineralizasyon verimini düşürmektedir çünkü aynı koşullarda oluşturulan hidroksil radikal miktarının aynı olması beklenir, kirletici derişiminin artması ile bozunma ve mineralizasyon verimi düşer.

Sonuç olarak organik kirleticilerin elektro-Fenton yöntemiyle giderimi için en iyi deneysel parametreler; yüksek O_2 veya hava akış hızı, yüksek karıştırma veya akış hızı, sıcaklık 35-40 °C, çözelti pH'sı 3 ve optimize edilen Fe^{2+} veya Fe^{3+} derişimi olarak özetlenebilir. Kullanılan elektrolit bileşimi sülfat ve klorür ile sınırlıdır, çünkü perklorat iyonları kompleks oluşturmamalarına rağmen çevreye zararlıdır. Üç elektrotlu sistemlerde gerilim değeri optimize edilirken iki elektrotlu sistemlerde yükseltgeme gücü uygulanan akım değeri kirletici derişimi, hücre konfigürasyonu ve kullanılan anot materyaline bağlıdır. Genel olarak düşük akım ve yüksek organik derişimlerinde yüksek akım verimlerine ve düşük enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır. Buna karşın kabul edilebilir mineralizasyon değerlerine ulaşılması ise uzun zaman gerektirir.

1.11. Tez Çalışmasının Amacı

Bu çalışmada,

- a) Karbon keçe katot kullanılarak bazı pestisit ve sentetik boyar maddelerin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenme ve mineralizasyon kinetiklerinin incelenmesi ve bazı deneysel parametrelerin etkilerinin araştırılması,
- b) Elektro-Fenton koşullarında seçilen organik kirleticilerin oluşturduğu aromatik ara ürünler, alifatik karboksilik asitler ve anorganik iyonların belirlenmesi ve tayinlerinin gerçekleştirilmesi,
- c) Elektro-Fenton koşullarında seçilen organik kirleticilerin mineralizasyon tepkime mekanizmalarının belirlenmesi,
- d) Elektro-Fenton koşullarında yeni bir katot malzemesi olarak karbon köpük elektrodun etkinliğinin incelenmesi,
- e) Bor katkılı elmas (BDD) elektrodun elektrokimyasal yükseltgeme ve elektro-Fenton koşullarında anot olarak etkinliğinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

2. MATERİYAL VE YÖNTEM

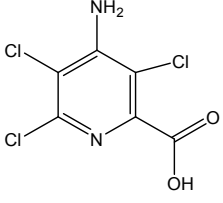
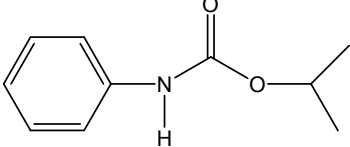
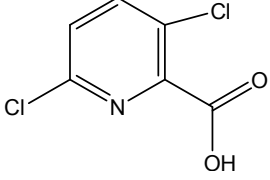
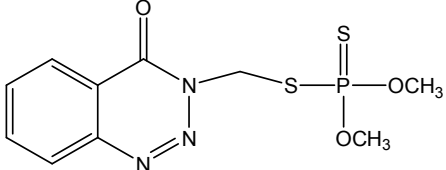
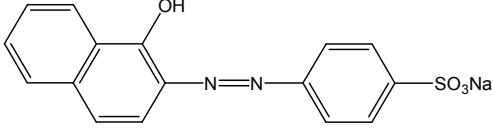
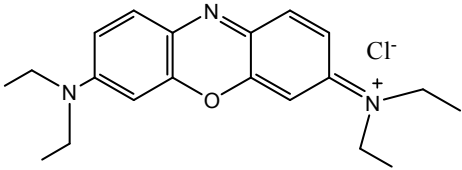
2.1. Karbon Keçe Elektrot İle Bazı Organik Kirleticilerin Sudan Giderimi

Tez çalışmasının bu kısmında, kalıcı organik kirleticiler olarak seçilen bazı pestisit ve boyar maddelerin karbon keçe katot varlığında elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmeleri incelenmiştir.

2.1.1. Kullanılan kimyasallar

Propham, pikloram, klopuralid ve azinfos-metil saf olarak Riedel-de Haën'den, Asit Oranj 7 (AO7) ve Bazik Mavi 3 (BM3) ise Fluka'dan temin edilmiştir. Bu kirleticilerin fizikokimyasal özellikleri Çiz. 2.1'de verilmiştir. Elektro-Fenton deneylerinde demir (III) sülfat pentahidrat (%97, Aldrich), demir(III) klorür (%98, Labosi) ve demir (III) nitrat (%99, Merck) katalizör, sodyum sülfat (%98, Aldrich), sodyum klorür (%99, Aldrich) ve sodyum nitrat (%99, Aldrich) ise destek elektrolit olarak kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanmasında sülfürik asit (ACS reagent grade, Acros), hidroklorik asit (%37, Aldrich) ve nitrik asit (%70, Fluka) kullanılmıştır. Metanol (HPLC saflıkta, Lab-Scan), asetonitril (HPLC saflıkta, Lab-Scan) ve asetik asit (glacial p.a., Acros) HPLC analizlerinde hareketli faz olarak kullanılmıştır. Hidrokinon (%98+, Fluka), benzokinon (%98+, Fluka), 1,2,4-benzentriol (%99, Aldrich), piragallol (%98+, Fluka), 4-aminofenol (%97+, Acros Organics) ve 2-aminofenol (%98+, Fluka) aromatik ara ürünlerin belirlenmesi çalışmalarında standart olarak kullanılmıştır. N,O-bis-(trimetilsilil)trifloroasetamit (BSTFA, Varian) GC-MS analizlerinde türevlendirme ajanı olarak kullanılmıştır. Okzalik, glioksilik, glikolik, formik ve okzamik asitler Fluka'dan temin edilmiş ve karboksilik asitlerin tayininde karşılaştırma maddesi olarak kullanılmıştır.

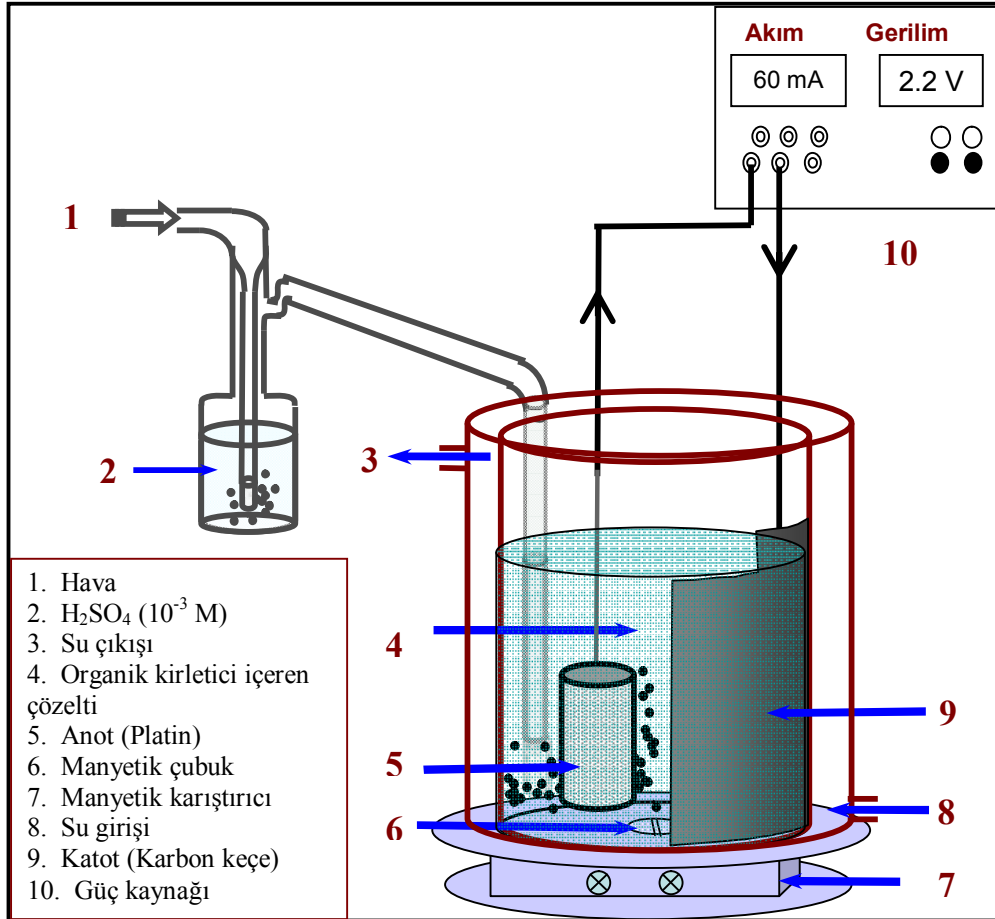
Çizelge 2.1. Tez kapsamında çalışılan organik kirleticilerin fizikokimyasal özellikleri

Organik kirletici	Kimyasal yapısı	Molekül kütlesi (g mol ⁻¹)	Sudaki çözünürlük (g L ⁻¹)
Pikloram		241,48	0,43
Propham		179,2	0,032-0,25
Klopiralid		192	1,0
Azinfos-metil		317,32	0,025-0,030
AO7		350,32	116
BM3		359,9	Yüksek derecede çözünür

2.1.2. Elektrokimyasal sistem

Elektro-Fenton deneyleri 5,0 cm çapında 0,175 L'lik iki elektrotlu bir cam hücrede gerçekleştirilmiştir. Kullanılan elektrokimyasal hücre Şek. 2.1'de şematik olarak gösterilmiştir. Elektroliz ortamının sıcaklığı Clifton (Nickel-Electro Ltd.) marka sirkülasyonlu su banyosu ile kontrol edilmiştir. Çalışma elektrodu olarak

karbon keçe ve karşıt elektrot olarak bir platin tel örgü kullanılmıştır. Deneyler bir DC akım kaynağı (HAMEG Instruments, HM8040-3) yardımıyla akım kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir. Elektrolizden önce sisteme katalitik miktarda Fe^{3+} tuzu ilave edilmiştir. Tepkime ortamı Ikamag RCT marka manyetik karıştırıcı ile elektroliz boyunca (400 rpm) karıştırılmış ve hücre hava ile doyurulmuştur.



Şekil 2.1. Elektro-Fenton deneylerinde kullanılan elektrokimyasal hücrenin şematik olarak görünümü

2.1.3. Yükseltgenme kinetiklerinin incelenmesi

Elektro-Fenton yöntemiyle organik kirleticilerin giderimi çalışmalarında organik kirleticinin derişimi Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) analizleriyle izlenmiştir. AO7 analizlerinde Merck Lachrom marka HPLC sistemi kullanılmıştır. Bu sistem L-7455 diyot sıralı dedektör (DAD), Merck L-7350 kolon fırını ve Purospher RP-18 (5 µm, 4.6x250 mm) kolon içermektedir. Diğer kirleticilerin analizlerinde Agilent 1100 marka HPLC sistemi ve inertsil ODS-3 (5 µm, 4.6x250 mm) marka kolon kullanılmıştır. Analizler esnasında kolon sıcaklığı 40 °C’de sabit tutulmuştur. Diğer analiz koşulları Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Hidroksil radikalleri ile organik kirleticiler arasındaki tepkimeye ait hız sabiti yarışma kinetiği kullanılarak belirlenmiştir (Hanna ve ark., 2005). Referans madde olarak benzoik asit (25 °C’de $k = 4,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) kullanılmıştır. Eşit derişimde benzoik asit ve organik kirletici içeren çözeltilerin elektrolizi esnasında alınan örneklerin HPLC analizleri Çizelge 2.3’de verilen koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 2.2. Organik kirleticilerin tayininde kullanılan HPLC analiz koşulları

Organik kirletici	Hareketli faz bileşimi				Akış hızı (mL dk ⁻¹)	Dalga boyu (nm)
	H ₂ O (%)	CH ₃ OH (%)	CH ₃ CN (%)	CH ₃ COOH (%)		
Propham	44	54	---	2	1,0	254
Pikloram	64	---	34	2	1,0	254
Azinfos-metil	50 ^a	---	50	---	0,8	282
Klopiralid	75 ^b	25	---	---	0,8	235
Asit Oranj 7	19	79	---	2	1,1	486
Bazik Mavi 3	34	64	---	2	1,0	654

^a15 mM (C₂H₅)₃N, pH: 4

^bpH : 3

Çizelge 2.3. Organik kirleticilerin mutlak hız sabitlerinin belirlenmesinde kullanılan HPLC analiz koşulları

Organik kirletici	Hareketli faz bileşimi				Akış hızı (mL dk ⁻¹)	Dalga boyu (nm)
	H ₂ O (%)	CH ₃ OH (%)	CH ₃ CN (%)	CH ₃ COOH (%)		
Propham	39	59	---	2	0,8	254
Pikloram	64	---	34	2	0,8	254
Azinfos-metil	50 ^a	---	50	---	0,8	254
Klopiralid	75 ^b	25	---	---	1,0	254
Asit Oranj 7	29	69	---	2	0,8	250
Bazik Mavi 3	34	64	---	2	0,8	254

^a15 mM (C₂H₅)₃N, pH: 4

^bpH : 3

2.1.4. Aromatik ara ürünlerin belirlenmesi

Elektro-Fenton yöntemi kullanılarak eş-zamanlı olarak çözelti ortamında oluşturulan hidroksil radikalleri ile organik kirleticilerin tepkimesi sonucunda hidroksillenmiş ve/veya dehidrojene olmuş türlerin oluşması söz konusudur. Oluşan bu ara ürünlerin belirlenmesi amacıyla yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC), sıvı kromatografi-kütle spektrometri (LC-MS) ve gaz kromatografi-kütle spektrometri (GC-MS) analiz sistemleri kullanılmıştır. HPLC analizlerinde 2.1.3. bölümünde adı geçen sistemler kullanılmış ve analiz koşulları Çizelge 2.4’de verilmiştir.

LC-MS analizlerinde Agilent 1100 sıvı kromatografi ve Agilent 6300 kütle spektrometresinden oluşan sistem kullanılmıştır. Sıvı kromatografi analiz koşulları Çizelge 2.4’de verilmiştir. Kromatografi sisteminden çıkan hareketli faz bir nebulözör ve elektron sprey iyonlaşma (ESI) ara yüzeyi ile kütle spektrometresine alınmıştır. Analizler esnasında ESI ara yüzey sıcaklığı 350 °C’de sabit tutulmuş ve analizler pozitif iyon modunda gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 2.4. Aromatik ara ürünlerin belirlenmesinde kullanılan HPLC analiz koşulları

Organik kirletici	Hareketli faz bileşimi				Akış hızı (mL dk ⁻¹)	Dalga boyu (nm)
	H ₂ O (%)	CH ₃ OH (%)	CH ₃ CN (%)	CH ₃ COOH (%)		
Propham	54	44	---	2	0,5	254
Pikloram	64	---	34	2	0,8	254
Azinfos-metil	50 ^a	---	50	---	0,8	282
Klopiralid	75 ^b	25	---	---	1,0	235
Asit Oranj 7	89-9 ^c	9-89 ^c	---	2	0,6	486
Bazik Mavi 3	34	64	---	2	0,8	654

^a15 mM (C₂H₅)₃N, pH: 4^bpH : 3^c (0-50 dk)

ESI-MS analizlerinde örnekler bir hareketli piston sistemine yerleştirilmiş şırınga yardımıyla nebulizör ve ESI ara yüzeyinden doğrudan MS dedektöre gönderilmiştir.

GC-MS analizleri ise Thermo Finnigan Polaris Q marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. GC-MS analizleri için örnek hazırlanması amacıyla uygun derişimde organik kirletici içeren çözeltilerin elektro-Fenton yöntemiyle belirli bir süre elektrolizleri gerçekleştirilmiş ve daha sonra bu çözeltilere diklormetan ve/veya etil asetat ile çekme işlemi uygulanmıştır. Elde edilen çözeltilerin hacimleri Heidolph marka döner buharlaştırıcı kullanılarak 2 mL'ye indirilmiştir. Daha sonra hazırlanan örneklerin Çizelge 2.5'de verilen koşullarda analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizlerde Permabond SE-54 marka fused silika kolon (25 m) kullanılmıştır. Enjeksiyon portu, ara geçiş ve dedektör sıcaklıkları sırasıyla 200 °C, 200 °C ve 250 °C'dir. Bazı durumlarda oluşan ara ürünlerin polaritelerinin düşürülmesi ve daha uçucu hale getirilmesi için türevlendirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, GC-MS analizleri için hazırlanan örneğin 1 mL'sinin içinden azot gazı geçirilerek çözücüsü uçurulmuş ve daha sonra oluşan katı madde üzerine 100 µL BSTFA türevlendirme ajanı ve 100 µL etil asetat ilave edilmiş ve 60 °C'de etüvde 1 saat bekletildikten sonra aynı koşullarda GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 2.5. GC-MS analiz koşulları

Organik kirletici	Elektroliz parametreleri			GC-MS analiz parametreleri		
	[OK] (mM)	I (mA)	t (dk)	Başlangıç sıcaklığı (°C)	Sıcaklık artış hızı (°C dk ⁻¹)	Son sıcaklık (°C)
Propham	0,5	60	15	50 (2 dk)	10	250 (4 dk)
Pikloram	0,5	100	15	50 (2 dk)	20	280 (8 dk)
Azinfos-metil	0,075	60	15	40 (2 dk)	10	280 (4 dk)
Klopiralid	1,0	100	15	40 (2dk)	10	280 (4dk)
Asit Oranj 7	1,0	100	30	40 (2dk)	10	280 (4dk)
Bazik Mavi 3	0,5	100	15	40 (2dk)	10	280 (4dk)

2.1.5. Alifatik karboksilik asitlerin belirlenmesi

Elektro-Fenton yöntemiyle organik kirleticiler ve bunlardan oluşan aromatik ara ürünlerin yükseltgenmesi sonucunda farklı türde alifatik karboksilik asitler oluşmaktadır. Bu türlerin nitel ve nicel analizleri yukarıda adı geçen HPLC analiz sisteminde Supelcogel H ($\phi = 7,8 \times 300$ mm) marka kolon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kolon sıcaklığı 40 °C sabit tutulmuş ve ölçümler 210 nm’de gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon hacmi 20 μ L’dir. Hareketli faz olarak 4 mM H₂SO₄ kullanılmıştır. Akış hızı AO7 analizlerinde 0,2 mL dk⁻¹ iken diğer kirleticilerin analizlerinde 0,5 mL dk⁻¹’dir.

2.1.6. Anorganik türlerin belirlenmesi

Elektro-Fenton yönteminde organik kirleticilerin yapısında bulunan heteroatomlar hidroksil radikallerinin etkisi ile anorganik iyonlara yükseltgenirler. Açığa çıkan anorganik türlerin belirlenmesi ve bunların nicel analizleri iyon kromatografisi (IC) ile gerçekleştirilmiştir. İyon kromatografisi çalışmalarında iletkenlik dedektörüne sahip Dionex ICS-1000 (sadece AO7 analizlerinde) ve Dionex IC-100 marka cihazlar kullanılmıştır. Katyon analizlerinde Dionex-IonPac® CS12A marka kolon ve Dionex CMMS III marka membran suprasör,

anyon analizlerinde ise Dionex-IonPac® AS14 kolon ve AMMS III anyonik membran suprasör kullanılmıştır. Membran supresörler için anyon analizlerinde rejenerant çözeltisi olarak 11 mM H₂SO₄ (ACS reagent grade, Acros), kation analizlerinde ise 100 mM tetrabütilamonyum hidroksit (%40, Aldrich) kullanılmıştır. Bütün analizler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Diğer analiz koşulları Çizelge 2.6’da verilmiştir.

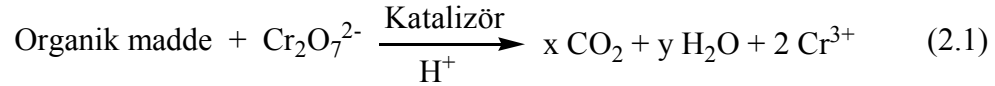
Çizelge 2.6. Anorganik türlerin belirlenmesinde kullanılan IC analiz koşulları

Organik kirleticisi	Kasyon analizleri		Anyon analizleri	
	Hareketli faz bileşimi	Akış hızı (mL dk ⁻¹)	Hareketli faz bileşimi	Akış hızı (mL dk ⁻¹)
Diğer organik kirleticiler	4,0 mM CH ₃ SO ₃ H	0,8	30,0 mM NaOH	0,8
Asit Oranj 7	11 mM H ₂ SO ₄	1,0	1,7 mM NaHCO ₃ ve 1,8 mM Na ₂ CO ₃	2,0

2.1.7. Mineralizasyon kinetiklerinin incelenmesi

Elektro-Fenton yönteminde temel amaç, organik kirleticilerin tamamen zararsız türler olan karbondioksit ve suya kadar yükseltgenmeleri sonucunda ortamdan uzaklaştırılmalarıdır. Organik kirleticilerin ortamdan uzaklaştırılma etkinliği toplam organik karbon (TOK) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizleriyle izlenmiştir. Başlangıçta ve elektroliz esnasında alınan örneklerin TOK analizleri Shimadzu TOC-V marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karbonat anyonlarını uzaklaştırmak için elektroliz ortamından alınan örneklerin pH’sı sülfürik asit ile 2’ye ayarlanmıştır. Daha sonra örnekler platin katalizörlüğünde 680 °C’de yakılmış ve oluşan karbon dioksit taşıyıcı gaz (150 mL dk⁻¹) olan oksijen ile dedektöre gönderilmiştir. Tayin işlemi bir Non Dispersif Infra-Red (NDIR) dedektör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Toplam karbon (TK) ve anorganik karbon (AK) analizlerinde analizörün kalibrasyonu sırasıyla potasyum hidrojen ftalat (Nacalai tesque Inc.) ve sodyum hidrojen karbonat (%99, Fluka) ile gerçekleştirilmiştir.

KOİ analizleri için elektroliz çözeltisinden belirli zaman aralıklarında alınan örnekler bir hidrofilik membran yardımıyla süzölmüştür. Daha sonra alınan 1,0 mL örnek çözeltisi, 3,5 mL asit çözeltisi ($10,2 \text{ g L}^{-1} \text{ Ag}_2\text{SO}_4$ içeren derişik H_2SO_4), 1,5 mL yükseltgen çözeltisi ($33,3 \text{ g L}^{-1} \text{ HgSO}_4$ ve $20,432 \text{ g L}^{-1} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ içeren derişik H_2SO_4) ve 1,5 mL deiyonize su ile karıştırılmıştır. Bu karışım sıcaklığı 150°C olan ısıtıcı blokta 2 saat tutulmuştur. Bu koşullar altında organik maddeler ile $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tepkimeye girerek eşdeğer miktarda Cr^{3+} iyonu oluşturur (Eş. 2.1). Oluşan Cr^{3+} iyonları 600 nm 'de bir Ultra-viyole (UV) spektrofotometresi yardımıyla kantitatif olarak tayin edilmiştir. Bilinen derişimde potasyum hidrojen ftalat ($0,425 \text{ g L}^{-1}$) ile aynı koşullarda kalibrasyon grafiği oluşturulmuş ve bu grafik yardımıyla KOİ miktarları hesaplanmıştır.



2.2. Karbon Köpük Elektrodun Elektro-Fenton Yönteminde Etkinliğinin İncelenmesi

Tez çalışmasının bu bölümünde, yeni bir elektrot malzemesi olarak düşünülen karbon köpük elektrodun elektrokimyasal H_2O_2 üretiminde ve elektro-Fenton koşullarındaki etkinliği karbon keçe elektrot ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

2.2.1. Kullanılan kimyasallar

Bazik mavi 3 ve hidrojen peroksit (%30) Fluka'dan temin edilmiştir. Sodyum nitrat (%99, Aldrich), sodyum klorür (%99,9, Merck) ve sodyum sülfat destek elektrolit olarak kullanılmıştır. Bu tuzların mineral asitleri, nirtik asit (%70, Fluka), hidroklorik asit (%37, Riedel de-Haen) ve sülfürik asit (%98, Carlo Erba) ilgili tuz çözeltilerinin pH'larının ayarlanması için kullanılmıştır. Potasyum iyodür (%99, Merck) ve amonyum molibdat (%99, Fluka) hidrojen peroksit tayininde kullanılmıştır. Demir (III) nitrat pentahidrat (%97, Aldrich) elektro-

Fenton deneylerinde katalizör olarak kullanılmıştır. Metanol (HPLC saflıkta, Lab-Scan) ve asetik asit (susuz, Across) HPLC analizlerinde hareketli faz olarak kullanılmıştır. Çözeltileri doyurmak için kullanılan oksijen gazı (%99.99) BOSS'dan (Birleşik Oksijen Sanayi) temin edilmiştir.

2.2.2. Elektrokimyasal sistem

Deneyler Şek. 2.1'de verilen elektrokimyasal hücre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak eşit geometrik yüzey alanına sahip Magneto BV Holland'dan temin edilen karbon köpük (4,0x1,0x1,0 cm) ve Carbone Lorraine'den sağlanan karbon keçe (4,0x1,55x0,5 cm) kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak Pt kullanılmıştır. Elektrolizden önce manyetik karıştırıcı ile karıştırılan sulu çözeltilerden oksijen gazı geçirilmiştir. Çözeltilerin iyonik şiddeti bir destek elektrolit (Na_2SO_4 , NaNO_3 ve NaCl) ilavesi ile sabit (50 mM) tutulmuş ve çözeltilerin pH'sı seyreltik asit çözeltisi ile 3'e ayarlanmıştır. Elektroliz boyunca çözeltilerden geçen akım ve yük miktarı bir akım/gerilim kaynağı (HAMEG Instruments, Germany) kullanılarak kontrol edilmiştir.

Elektro-Fenton deneylerinde elektroliz başlamadan önce çözeltiye katalitik miktarda demir tuzu ilave edilmiştir.

2.2.3. Hidrojen peroksit tayini

Hidrojen peroksit miktarı iyodür metodu (gözlenebilme sınırı $\sim 10^{-6}$ M) kullanılarak fotometrik olarak belirlenmiştir (Ge ve Qu, 2004). 20 μL 'lik örnek kısımları deiyonize su kullanılarak 1,5 mL'ye seyreltilmiştir, daha sonra 0,75 mL 0,1 M potasyum hidrojen ftalat ve 0,75 mL iyodür reaktifi (0,4 M KI, 0,06 M NaOH, $\sim 10^{-4}$ M amonyum molibdat) ile karıştırılmıştır. Hidrojen peroksitin iyodürle tepkimesi sonucunda iyot oluşur (Eş. 2.2). Oluşan iyot da ortamda bulunan iyodür ile triyodürü (I_3^-) oluşturur (Eş. 2.3). Elde edilen karışım 10 mm'lik kuartz yarı-mikro küvete aktarılmıştır. Çözeltide oluşan I_3^- 'nin 352 nm'deki absorpsiyonu spektrofotometre ile (Shimadzu 1610) ölçülmüştür (I_3^- için molar absorpsiyon katsayısı $26400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'dir).



2.2.4. HPLC analizleri

Elektroliz esnasında BM3 derişiminde meydana gelen değişimler 2.1.3 bölümünde adı geçen HPLC analiz sistemi ile izlenmiştir. Analizlerde inertsil ODS-3 (5 µm, 4,6x250 mm) marka kolon kullanılmış ve kolon sıcaklığı 40 °C’de sabit tutulmuştur. Hareketli faz olarak 1,0 ml dk⁻¹ akış hızında 64:34:2 (h/h) oranında su-metanol-asetik asit karışımı kullanılmıştır.

2.2.5. TOK analizleri

TOK analizleri Bölüm 2.1.7’de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

2.3. Bor Katkılı Elmas (BDD) Elektrodun Elektro-Fenton Yönteminde Etkinliğinin Araştırılması

Tez çalışmasının bu bölümünde, son yıllarda yaygın bir şekilde araştırılan BDD elektrotların öncelikli olarak anodik yükseltgeme koşullarında daha sonra da elektro-Fenton koşullarındaki etkinliği araştırılmıştır.

2.3.1. Kullanılan kimyasallar

Propham Riedel-de Haën’den temin edilmiştir. Sodyum nitrat (%99, Aldrich), sodyum klorür (%99,9, Merck), lityum perklorat (%99,99, Aldrich) ve sodyum sülfat (%99, Across) destek elektrolit olarak kullanılmıştır. Bu tuzların mineral asitleri; nitrik asit (%70, Fluka), hidroklorik asit (%37, Riedel de-Haen), perklorik asit (%70, Aldrich) ve sülfürik asit (%98, Carlo Erba) ilgili tuz çözeltilerinin pH’larının ayarlanması için kullanılmıştır.

2.3.2. Elektrokimyasal sistem

Deneyler Şek. 2.1’de verilen elektrokimyasal hücre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak Magneto BV Holland’dan sağlanan bor katkılı elmas (BDD, 4.0x1.55x0.5 cm) kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak hücrenin ortasına yerleştirilen silindirik bir Pt örgü kullanılmıştır. Çözeltilerin iyonik şiddeti bir destek elektrolit (Na_2SO_4 , NaNO_3 , ve NaCl) ilavesi ile sabit (50 mM) tutulmuş ve çözeltilerin pH’sı seyreltik asit ve baz çözeltileri kullanılarak uygun değere (3, 6, 9 ve 11) ayarlanmıştır. pH değerleri standart tampon çözeltilerle kalibre edilen bir pH metre (IONcheck45 model, Radiometer, France) ile ölçülmüştür. Elektroliz boyunca çözeltiden geçen akım ve yük miktarı bir akım/gerilim kaynağı (HAMEG Instruments, Germany) kullanılarak kontrol edilmiştir.

Elektro-Fenton deneyleri aynı elektrokimyasal sistemde Pt katot yerine karbon köpük katot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak belirli derişimde demir (III) sülfat pentahidrat (%97, Aldrich) kullanılmıştır ve elektroliz esnasında ortamdan basınçlı hava geçirilmiştir.

2.3.3. Analitik ölçümler

Elektroliz esnasında prophan derişiminde meydana gelen değışimler 2.1.3. bölümünde adı geçen HPLC cihazıyla izlenmiştir. Hareketli faz olarak 39:59:2 (h/h) oranında su-metanol-asetik asit karışımı kullanılmıştır. Akış hızı $1,0 \text{ ml dk}^{-1}$ ’de sabit tutulmuş ve analizler 254 nm’de gerçekleştirilmiştir.

Prophanın yükseltgenmesi sonucu oluşan aromatik ara ürünlerin belirlenmesi HPLC, LC-MS ve GC-MS analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Analiz koşulları bölüm 2.1.4’de verilmiştir.

Prophanın yükseltgenmesi sonucu açığa çıkan alifatik karboksilik asitler ve anorganik türlerin belirlenmesi ve tayinleri bölüm 2.1.5 ve 2.1.6’da anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

Anodik yükseltgeme yöntemiyle organik kirleticilerin ortamdan uzaklaştırılma etkinliği TOK analizleriyle incelenmiştir. Analiz detayları Bölüm 2.1.7’de verilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

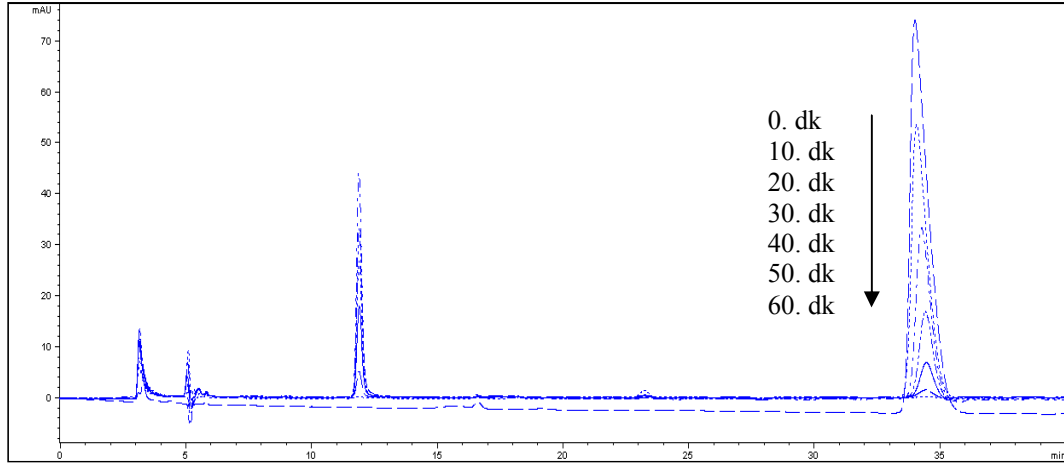
Tez çalışması kapsamında elde edilen bulgular üç ana başlık altında verilmiştir.

3.1. Karbon Keçe Elektrot İle Bazı Organik Kirleticilerin Sudan Giderimi

Tez çalışmasının birinci kısmında, kalıcı organik kirletici olarak seçilen bazı pestisit ve boyar maddelerin karbon keçe katot varlığında elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmeleri incelenmiştir. Bu kapsamda öncelikli olarak seçilen organik kirleticilerin yükseltgenme ve mineralizasyon kinetikleri incelenmiştir. Daha sonra yükseltgenme esnasında oluşan ara ürünler belirlenmiş ve son olarak seçilen her bir kirletici için bir yükseltgenme tepkime mekanizması önerilmiştir.

3.1.1. Bazı organik kirleticilerin hidroksil radikalleri ile yükseltgenme kinetiklerinin incelenmesi

Elektro-Fenton yöntemiyle oluşturulan hidroksil ($\cdot\text{OH}$) radikalleri asidik ortamda organik moleküllerle seçimsiz olarak tepkimeye girme eğilimi gösterir. Bu tepkimeler sonucunda organik moleküller karbon dioksit ve suya kadar bir seri yükseltgenmeye uğrar. $\cdot\text{OH}$ radikallerinin organik moleküllerle bu şekilde seçimsiz olarak tepkimeye girme etkinliği, bu radikallerle kalıcı organik kirletici içeren sulu çözeltilerin arıtılması fikrini doğurmuştur. Bu tez çalışmasında, $\cdot\text{OH}$ radikallerinin elektrokimyasal olarak eş zamanlı çözelti ortamında oluşturulmaları ve bazı pestisit (pikloram, protham, azinfos-metil, klopuralid) ve boyar maddelerin (asit oranj 7, bazik mavi 3) yükseltgenmeleri incelenmiştir. Bu kapsamda öncelikli olarak adı geçen kirleticilerin elektro-Fenton koşullarında elektrolizleri gerçekleştirilmiş ve derişimleri yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile takip edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, tez kapsamında çalışılan organik kirleticilerin elektro-Fenton koşullarında benzer davranış sergilediğini göstermiştir. Bu nedenle Şek. 3.1’de sadece piklorama ait kromatogramlar verilmiştir.



Şekil 3.1. Elektro-Fenton koşullarında pikloramın yükseltgenmesi esnasında farklı tepkime zamanlarında elde edilen HPLC kromatogramları; Tayin dalga boyu 254 nm

Görüldüğü gibi 35. dk'da gözlenen ve piklorama ait olan pik şiddeti, tepkime süresiyle doğru orantılı olarak azalmaktadır. Diğer taraftan, başlangıçta pikloram haricinde herhangi bir pik gözlenmemesine karşın, tepkime süresinin artmasıyla yeni piklerin oluştuğu görülmektedir. Oluşan bu pikler pikloramın $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile tepkimesi sonucunda farklı ara ürünlere dönüştüğünü göstermektedir. Bu ara ürünlerin belirlenmesi ve tayinleri ilerleyen bölümlerde verilmiştir. Burada organik kirleticilerle hidroksil radikalleri arasındaki tepkimenin kinetiği incelenecektir.

Belirli bir akım değerinde çözelti ortamında eş zamanlı olarak oluşturulan H_2O_2 ve Fe^{2+} miktarları dolayısıyla da $\cdot\text{OH}$ miktarı kısa sürede doygunluğa ulaşır. $\cdot\text{OH}$ radikalleri çok kararsızdır, bu nedenle $\cdot\text{OH}$ radikal oluşum ve bozunma hızı kısa sürede birbirine eşitlenir. Bunun sonucunda da elektroliz boyunca akım değeri değiştirilmediği takdirde organik kirletici ile tepkimeye girebilecek $\cdot\text{OH}$ miktarı da sabit bir değerdir.

Organik kirletici ve $\cdot\text{OH}$ radikalleri arasında gerçekleşen tepkime (Eş. 3.1) için hız ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir (Eş. 3.2).



$$-d[\text{OK}]/dt = k_{\text{OK}} [\cdot\text{OH}][\text{OK}] = k_{\text{Gör(OK)}} \times [\text{OK}] \quad (3.2)$$

Eşitlik 3.2'den de görüldüğü gibi $\cdot\text{OH}$ derişimi sabit bir değere ulaştığı zaman ikinci derece olan tepkime kinetiğı yalancı-birinci dereceye dönüşür. Bu durum literatürde pek çok defa rapor edilmiştir (Oturam 2000; Oturan ve ark. 2001; Brillas ve ark., 2003; Brillas et al., 2009).

Tez kapsamında çalışılan organik kirleticiler ile $\cdot\text{OH}$ radikalleri arasındaki tepkimeye ait hız sabitlerinin belirlenmesi için yarışma kinetiğı yöntemi (Hanna ve ark., 2005) kullanılmıştır. Bu yöntemde $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile verdiği tepkimeye ait hız sabiti daha önceden belirlenmiş bir madde referans olarak kullanılmaktadır. Tez kapsamında referans madde olarak benzoik asit (BA) (25 °C'da, $k_{\text{BA}} = 4,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) kullanılmıştır. BA ve $\cdot\text{OH}$ radikalleri arasındaki tepkime için de Eş. 3.2'ye benzer bir eşitlik yazılabilir (Eş. 3.3).

Görünür hız sabitlerinin belirlenmesi için Eş. 3.2 ve 3.3'ün integralinin alınmasıyla elde edilen kinetik eşitlik kullanılır (Eş. 3.4). Görünür hız sabitlerinin oranı ise ikinci dereceden tepkime kinetiğıne ait hız sabitini verir (Eş. 3.5).

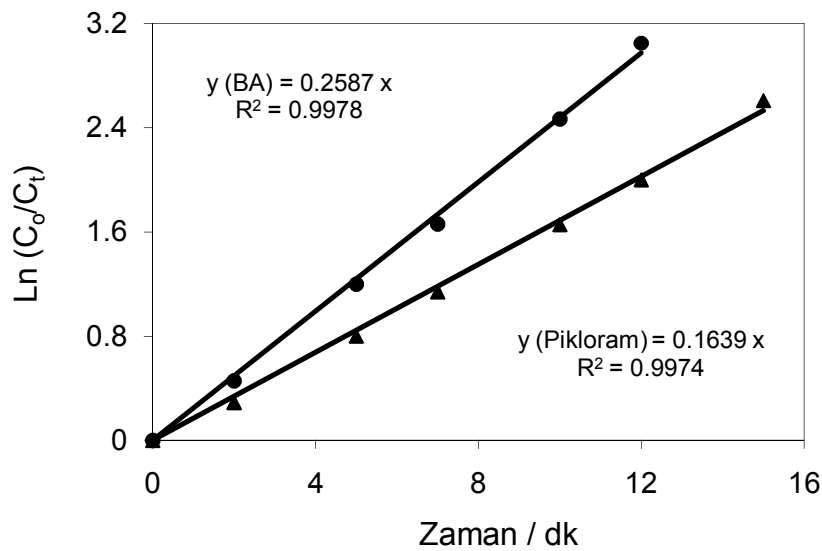
$$-d[\text{BA}]/dt = k_{\text{BA}} [\cdot\text{OH}][\text{BA}] = k_{\text{Gör(BA)}} \times [\text{BA}] \quad (3.3)$$

$$\ln(C_0/C_t) = k_{\text{gör}} \times t \quad (3.4)$$

$$k_{\text{OK}} = k_{\text{BA}} \{k_{\text{Gör(OK)}} / k_{\text{Gör(BA)}}\} \quad (3.5)$$

Tez kapsamında çalışılan organik kirleticilerin herbiri eşit derişimde BA ile karıştırılmış ve elde edilen çözeltilerle elektro-Fenton deneyleri yürütülmüştür. Elektroliz boyunca organik kirletici ve BA derişiminde meydana gelen değışimler HPLC analizleriyle uygun koşullarda izlenmiş ve $\ln([\text{OK}]_0/[\text{OK}]_t)$ ve $\ln([\text{BA}]_0/[\text{BA}]_t)$ değerleri zamana karşı grafiğı geçirilmiştir. Tez kapsamında çalışılan organik kirleticiler benzer davranış sergilediğı için Şek. 3.2'de sadece pikloram için zamana karşı $\ln([\text{pikloram}]_0/[\text{pikloram}]_t)$ ve $\ln([\text{BA}]_0/[\text{BA}]_t)$ grafiğı verilmiştir. Grafikten elde edilen doğruların eğimleri yalancı-birinci derece (görünür) hız sabitlerine eşittir. Bu hız sabitleri kullanılarak da Eş. 3.5'e göre ikinci derece hız sabitleri hesaplanmıştır. Tez kapsamında çalışılan organik kirleticiler için elde edilen ikinci derece hız sabitleri Çiz. 3.1'de verilmiştir. Görüldüğü gibi her madde için farklı hız sabiti değerleri elde edilmiştir. En yüksek hız sabiti değeri Asit oranj 7 için, en düşük değeri ise klopinalid için elde

edilmiştir. Hız sabitlerinin çok yüksek olmaması bu moleküllerin ne denli kararlı olduğunun bir göstergesidir. Elde edilen değerlerin literatürde belirtilen organik maddelerin hidrosillenmesine ait hız sabiti değerleri ile uyumlu olduğu görülmüştür (Buxton ve ark., 1988; Karam ve ark., 1991).



Şekil 3.2. Pikloram için zamana karşı $\ln([pikloram]_0/[pikloram]_t)$ ve $\ln([BA]_0/[BA]_t)$ grafikleri; $[Pikloram]_0$: 0,125 mM, $[BA]_0$: 0,125 mM, $[Na_2SO_4]$: 50 mM, $[Fe^{3+}]$: 0,2 mM, I: 60 mA, V: 0,15 L, pH: 3,0 T: 25 °C

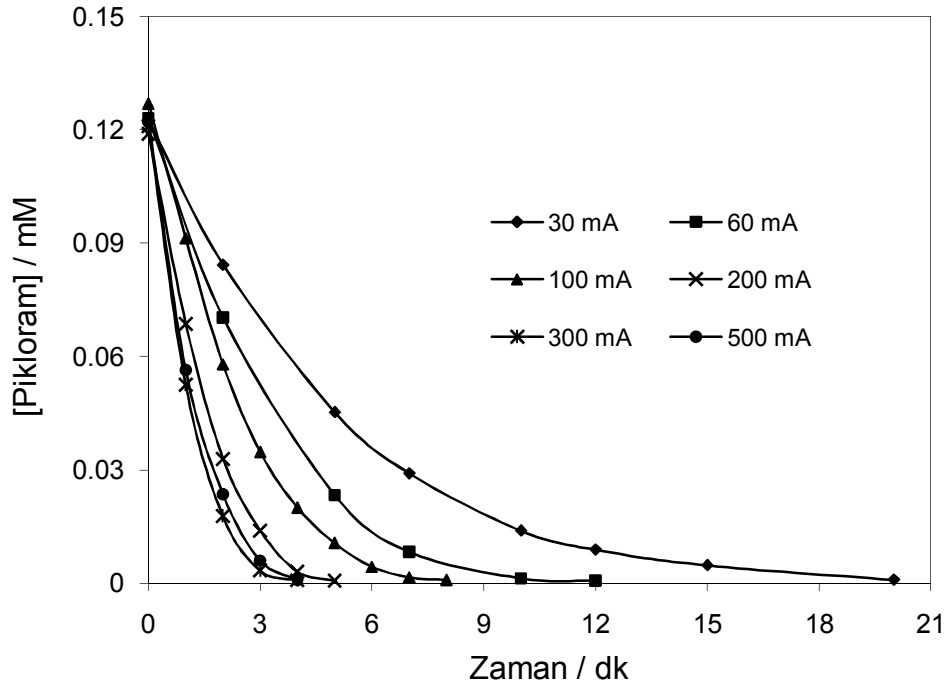
Çizelge 3.1. Organik kirleticilerin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmeleri için uygulanan deneysel parametreler ve elde edilen ikinci derece hız sabitleri; I: 60 mA, $[Na_2SO_4]$: 0,05 M, pH: 3, T: 25 °C

Molekül adı	Deneysel parametreler				İkinci dereceden hız sabiti ($k_{OK} / M^{-1} s^{-1}$)
	[OK] (mM)	[BA] (mM)	$[Fe^{3+}]$ (mA)	$V_{Çözelti}$ (L)	
Pikloram	0,125	0,125	0,2	0,15	$(2,73 \pm 0,08) \times 10^9$
Propham	0,25	0,25	0,1	0,15	$(2,21 \pm 0,09) \times 10^9$
Klopiralid	0,5	0,5	0,1	0,15	$(4,4 \pm 0,2) \times 10^8$
Azinfos-metil	0,075	0,075	0,1	0,15	$(6,82 \pm 0,18) \times 10^9$
Asit Oranj 7	0,1	0,1	0,1	0,20	$(1.20 \pm 0.17) \times 10^{10}$
Bazik Mavi 3	0,2	0,2	0,2	0,20	$(2.61 \pm 0.06) \times 10^9$

3.1.2. Organik kirleticilerin hidroksil radikalleri ile yükseltgenmesine sistem parametrelerinin etkisi

Organik kirleticilerin $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile yükseltgenme tepkimesine bazı sistem parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda ilk olarak elektro-Fenton sisteminin uygulama maliyetleri açısından önemli bir parametresi olan uygulanan akım şiddetinin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla belirli bir miktarda organik kirletici içeren sulu çözeltilerin çeşitli akım şiddeti değerlerinde elektrolizleri gerçekleştirilmiştir. Organik kirletici derişiminde meydana gelen değişimler HPLC analizleri ile izlenmiştir. Tez kapsamında çalışılan maddeler akım değişimlerine benzer davranış göstermişlerdir, bu nedenle Şek. 3.3’de sadece piklorama ait veriler verilmiştir. Görüldüğü gibi başlangıç derişimi (0,125 mM) 30, 60, 100, 200, 300 ve 500 mA akım değerlerinde sırasıyla 20, 12, 8, 5, 4 ve 4 dk’da kullanılan analiz sisteminin duyarlılığı ($\sim 10^{-6}$ M) altına düşmektedir. Uygulanan akım değeri 30 mA’dan 60 mA’e çıkarıldığında pikloramın yükseltgenmesi için geçen süre yaklaşık olarak iki kat azalmaktadır. Aynı zamanda, akım değerinin 300 mA’e artırılmasıyla pikloramın yükseltgenmesi için geçen sürenin daha da azaldığı görülmektedir. Fakat akım değeri 500 mA’e çıkarıldığında ise pikloramın yükseltgenmesi için geçen sürenin artık değişmediği görülmektedir. Bu nedenle optimum akım değeri 300 mA olarak belirlenmiştir. Diğer organik kirleticiler için aynı yolla elde edilen optimum akım değerleri ve kullanılan deneysel parametreler Çiz. 3.2’de verilmiştir. Görüldüğü gibi hemen hemen bütün kirleticiler için optimum değer olarak 300 mA bulunmuştur. Akım değerinin 300 mA’dan daha yüksek değerlere artırıldığında organik kirleticilerin yükseltgenme hızının daha fazla artmadığı hatta bazı durumlarda belirli bir miktarda azaldığı gözlenmiştir. Bu durum 300 mA’dan daha yüksek akım değerlerinde O_2 ’nin belirli bir kısmının $2e^-$ yerine $4e^-$ olarak doğrudan suya indirgenmesi ile açıklanabilir (Eş. 3.6). Bunun sonucunda da akım artışına karşın H_2O_2 miktarında herhangi bir artış sağlanamamaktadır, bu da ortamda üretilen $\cdot\text{OH}$ radikal miktarını çok fazla değiştirmemektedir.





Şekil 3.3. Elektro-Fenton koşullarında farklı akım değerlerinde pikloramın yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiği; [Pikloram]₀: 0,125 M, [Na₂SO₄]: 0,05 M, [Fe³⁺]: 0,2 mM, pH: 3, V: 0,15 L

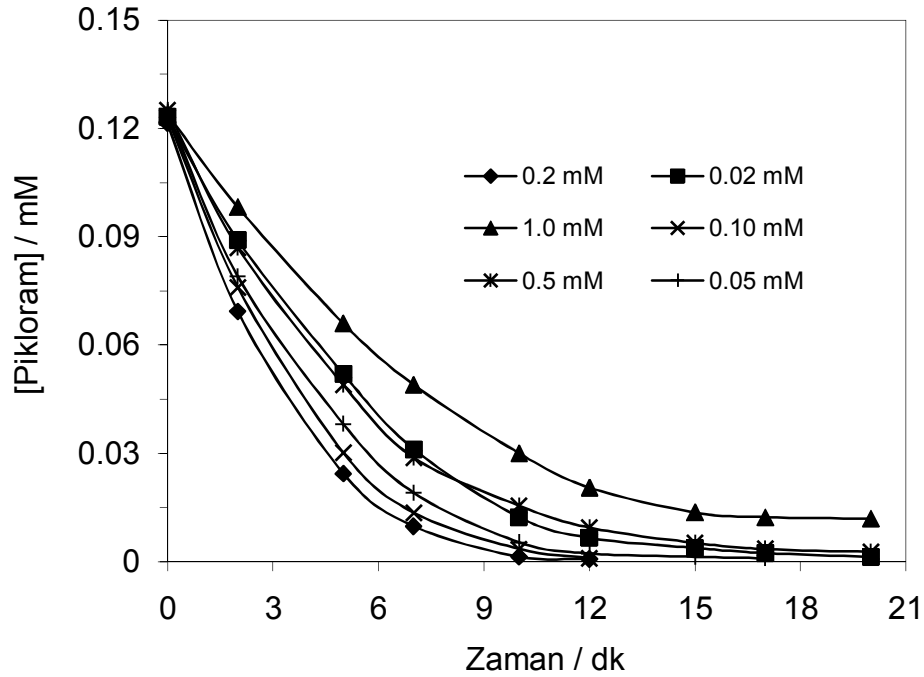
Çizelge 3.2. Organik kirleticilerin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmeleri için uygulanan deneysel parametreler ve optimum akım değerleri; [Na₂SO₄]: 0,05 M, pH: 3

Molekül adı	Deneysel parametreler			Optimum akım değeri / mA
	[OK] / mM	[Fe ³⁺] / mM	V _{Çözelti} / L	
Pikloram	0,125	0,1	0,15	300
Propham	0,5	0,2	0,15	300
Klopıralid	0,5	0,1	0,15	500
Azinfos-metil	0,075	0,1	0,15	300
Asit Oranj 7	0,1	0,1	0,20	300
Bazik Mavi 3	0,2	0,2	0,20	300

Elektro-Fenton yönteminde katalizör derişimi de önemli sistem parametrelerinden birisidir. Bu nedenle organik kirleticilerin yükseltgenme kinetiklerine Fe³⁺ derişiminin etkisi asidik ortamda 0,05 M Na₂SO₄ varlığında farklı miktarlarda Fe³⁺ tuzu içeren çözeltilerin elektroliz edilmeleri ile

incelenmiştir. Tez kapsamında çalışılan organik kirleticiler benzer davranış gösterdiği için, Şek. 3.4’de sadece piklorama ait veriler verilmiştir.

Görüldüğü gibi Fe^{3+} derişimi 0,02 mM’dan 0,1 mM’a arttırıldığında pikloramın yükseltgenme hızında belirgin bir artış görölmektedir. Benzer şekilde pikloramın yükseltgenme hızının Fe^{3+} derişimi 0,2 mM oluncaya kadar arttığı gözlenmiştir. Fe^{3+} derişimi 0,2 mM’dan daha yüksek değerlere arttırıldığında yükseltgenme hızının azaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle pikloramın yükseltgenmesi için optimum Fe^{3+} derişimi 0,2 mM olarak belirlenmiştir. Benzer yolla diğer organik kirleticiler için elde edilen optimum Fe^{3+} derişim değerleri Çiz. 3.3’de verilmiştir. Optimum Fe^{3+} derişim değerlerinin 0,1 mM ile 0,5 mM aralığında değiştiği gözlenmiştir.

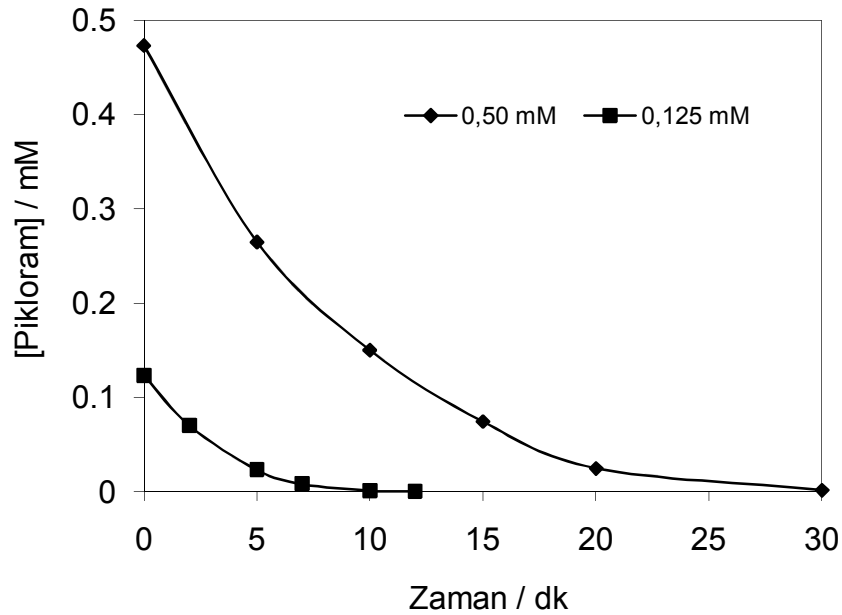


Şekil 3.4. Elektro-Fenton koşullarında farklı derişimlerde Fe^{3+} varlığında pikloramın yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiği; $[\text{Pikloram}]_0$: 0,125 M, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: 0,05 M, I: 60 mA, pH: 3, V: 0,15 L

Çizelge 3.3. Organik kirleticilerin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmeleri için uygulanan deneysel parametreler ve optimum Fe^{3+} derişim değerleri; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: 0,05 M, pH: 3

Molekül adı	Deneysel parametreler			Optimum $[\text{Fe}^{3+}]$ / mM
	$[\text{OK}]$ / mM	I / mA	$V_{\text{Çözelti}}$ / L	
Pikloram	0,25	200	0,15	0,20
Propham	0,5	100	0,15	0,50
Klopiralid	0,5	300	0,15	0,10
Asit Oranj 7	0,1	60	0,20	0,10
Bazik Mavi 3	0,2	60	0,20	0,40

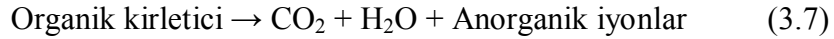
Elektro-Fenton yönteminde organik kirleticilerin yükseltgenme hızına kirletici derişim etkisinin incelenmesi için farklı derişimlerde pikloram içeren çözeltilerin 60 mA'de 0,2 mM Fe^{3+} varlığında elektrolizleri gerçekleştirilmiştir (Şek. 3.5). Görüldüğü gibi yüksek derişimlerde pikloramın tamamen yükseltgenmesi için gerekli süre daha fazladır.



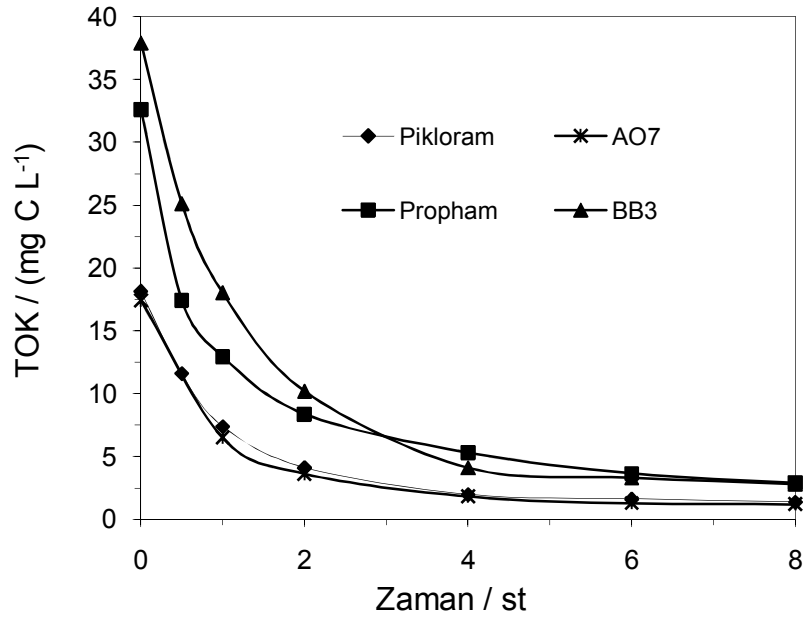
Şekil 3.5. Elektro-Fenton koşullarında farklı derişimlerde pikloram içeren çözeltilerin yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiği; I : 60 mA, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: 0,05 M, $[\text{Fe}^{3+}]$: 0,2 mM, pH: 3, V : 0,15 L

3.1.3. Organik kirleticilerin mineralizasyon kinetiklerinin incelenmesi

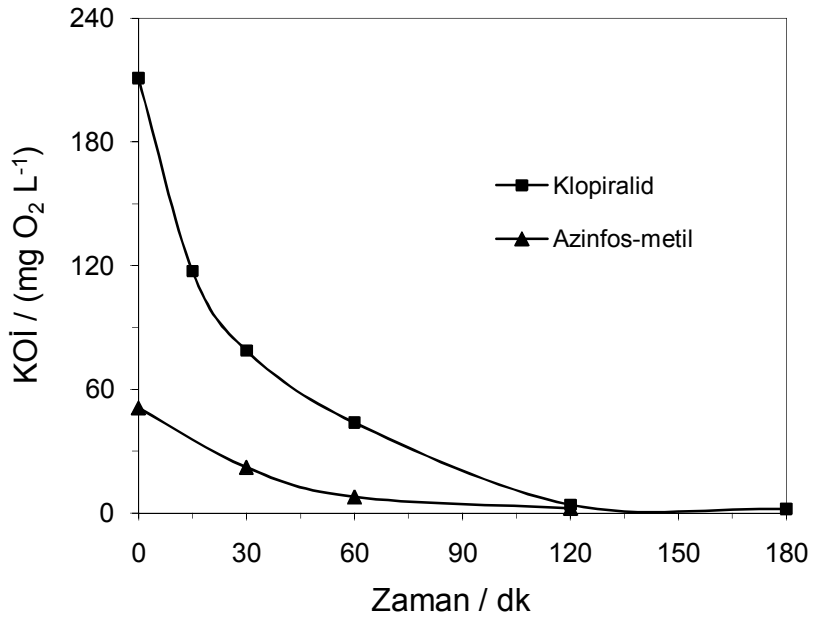
Organik kirleticilerin elektro-Fenton yöntemiyle giderimi çalışmalarında yukarıda da değinildiği gibi hidroksil radikalleri ile tepkimeleri sonucunda elektroliz ortamında değişik türde ara ürünlerin oluşumu söz konusudur. Bu ara ürünler yapılarına göre aromatik, alifatik karboksilik asitler ve anorganik iyonlar olarak sınıflandırılmaktadır. Bazı durumlarda oluşan ara ürünlerin özellikle de aromatik ara ürünlerin başlangıç maddesinden daha zararlı olduğu literatürde bir çok kez belirtilmiştir (Orujela and Silva, 2004). Bu nedenle oluşan ara ürünlerin tamamının zararsız türlere yani karbondioksit ve suya yükseltgenmesi gerekmektedir (Eş. 3.7).



Ortamda bulunan organik türlerin elektro-Fenton yöntemiyle mineralizasyon etkinlikleri sistemin toplam organik madde içeriği hakkında bilgi veren toplam organik karbon (TOK) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizleri ile incelenmiştir. Tez kapsamında çalışılan organik kirleticilerden pikloram, protham, AO7 ve BM3 mineralizasyon etkinlikleri TOK analizleri ile izlenmiştir. Şek. 3.6'da bu kirleticiler için elektroliz boyunca TOK bileşimi verilmiştir. Görüldüğü gibi pikloram, protham, AO7 ve BM3'ün başlangıç TOK değerleri elektroliz boyunca belirgin bir şekilde azalmakta ve sekiz saatlik bir elektroliz sonunda nerdeyse sıfıra yaklaşmaktadır. Bu da ortamdaki organik türlerin hidroksil radikalleri ile su ve karbon dioksit kadar yükseltgendiğini göstermektedir. Klopuralid ve azinfos-metilin mineralizasyon etkinlikleri ise KOİ analizleri ile izlenmiştir. Şekil 3.7'de klopuralid ve azinfos-metil için elektroliz boyunca elde edilen KOİ değerleri verilmiştir. Başlangıç KOİ değerinin tepkime süresince belirgin bir hızla azaldığı görülmektedir. Bu da ortamdaki organik türlerin yükseltgendiğini göstermektedir. TOK ve KOİ değerlerinin sıfıra yakın değerlere düşürülmesi elektro-Fenton yönteminin bu maddelerin gideriminde ne denli etkin olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.6. Pikloram, propham, AO7 ve BM3 içeren çözeltilerin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmelerine ait zaman-TOK grafiği; [Pikloram]₀: 0,25 mM, [Propham]₀: 0,25 mM, [AO7]₀: 0,1 mM, [BM3]₀: 0,2 mM, [Na₂SO₄]: 0,05 M, I: 300 mA, pH: 3, [Fe³⁺]: 0,2 mM (♦, ▲), 0,5 mM (■), 0,1 mM (*)



Şekil 3.7. Klopıralid ve azinfos-metil içeren çözeltilerin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmelerine ait zaman-KOİ grafiği; [Klopıralid]₀: 1,5 mM, [Azinfos-metil]₀: 0,075 mM, [Na₂SO₄]: 0,05 M, [Fe³⁺]: 0,1 mM, I: 300 mA, pH: 3, V: 0,2 L

Tez kapsamında çalışılan organik kirleticilerin mineralizasyon etkinliklerine uygulanan akım etkisi incelenmiş ve her bir madde için elde edilen TOK giderim değerleri Çiz. 3.4-6’da verilmiştir.

Çizelge 3.4. Farklı akım değerlerinde 0,25 mM pikloram çözeltisine ait TOK giderim değerleri;
[TOK]₀ : ~ 18,2 mg C L⁻¹, [Na₂SO₄]: 0,05 M, [Fe³⁺]: 0,2 mM, pH : 3, V : 0,2 L

I / mA	t / st	0	0,5	1	2	4	6	8
60	TOK giderim miktarı (mg C L ⁻¹)	0	2,4	4,80	8,27	12,38	14,21	14,82
100		0	4,98	7,90	11,82	14,82	15,69	15,78
200		0	5,70	9,60	13,27	15,79	16,39	16,51
300		0	6,53	10,76	14,04	16,18	16,54	16,77
500		0	8,13	11,44	14,23	16,11	16,58	16,80

Çizelge 3.5. Farklı akım değerlerinde 0,25 mM protham çözeltisine ait TOK giderim değerleri;
[TOK]₀: ~ 33,0 mg C L⁻¹, [Na₂SO₄]: 0,05 M, [Fe³⁺]: 0,5 mM, pH : 3, V : 0,2 L

I / mA	t / st	0	0,5	1	2	4	6	8
60	TOK giderim miktarı (mg C L ⁻¹)	0	4,95	9,69	15,27	20,03	23,58	25,25
100		0	9,78	13,82	19,99	25,76	27,82	29,20
300		0	14,59	19,66	24,24	27,32	28,96	29,27
500		0	15,19	21,12	25,67	29,08	30,24	30,85

Çizelge 3.6. Farklı akım değerlerinde 0,2 mM BM3 çözeltisine ait TOK giderim değerleri;
[TOK]₀: ~ 38,0 mg C L⁻¹, [Na₂SO₄]: 0,05 M, [Fe³⁺]: 0,2 mM, pH: 3, V: 0,225 L

I / mA	t / st	0	0,5	1	2	4	6	8
60	TOK giderim miktarı (mg C L ⁻¹)	0	3,1	5,4	9,22	15,01	19,46	21,01
100		0	8,4	13,52	20,52	26,6	30,1	31,5
300		0	17,6	24,48	30,03	34,94	35,7	36,09
500		0	17,85	23,09	27,05	31,6	33,48	34,18

Çizelge 3.4-6'dan da görüldüğü gibi akım değeri 60 mA'den 300 mA'e arttırıldığında TOK giderim değerlerinde önemli ölçüde artış gözlenmektedir. Buna karşın 300 mA'den daha büyük değerlerde örneğin 500 mA'de TOK giderim değerlerinde önemli bir artış gözlenmemekte hatta bazı durumlarda bir miktar azalma meydana gelmektedir. Bu durum bölüm 3.1.2'de açıklandığı gibi yüksek akım değerlerinde O_2 'nin belirli bir kısmının Eş. 3.6'ya göre karbon keçe katot yüzeyinde $2e^-$ yerine $4e^-$ olarak doğrudan suya indirgenmesinden kaynaklanır.

Tez kapsamında çalışılan organik kirleticilerin mineralizasyon etkinliklerine Fe^{3+} derişiminin etkisi incelenmiş ve her bir madde için elde edilen TOK giderim değerleri Çiz. 3.7-10'da verilmiştir.

Çizelge 3.7. Farklı derişimde Fe^{3+} varlığında 0,25 mM pikloram çözeltisine ait TOK giderim değerleri; $[TOK]_0$: ~ 18,2 mg C L⁻¹, $[Na_2SO_4]$: 0,05 M, I: 200 mA, pH: 3, V: 0,2 L

$[Fe^{3+}] /$ mM	t / st	0	0,5	1	2	4	6	8
0,02	TOK giderim miktarı (mg C L ⁻¹)	0	3,23	5,99	8,71	10,96	12,09	12,66
0,05		0	3,95	6,99	10,94	12,86	13,74	14,08
0,1		0	4,56	8,43	12,93	14,63	15,13	15,49
0,2		0	5,70	9,60	13,27	15,79	16,39	16,51
0,5		0	4,46	8,09	12,09	14,2	14,96	15,21
1,0		0	3,06	6,31	9,51	11,66	12,40	12,73

Çizelge 3.8. Farklı derişimde Fe^{3+} varlığında 0,25 mM prophan çözeltisine ait TOK giderim değerleri; $[\text{TOK}]_0$: $\sim 33,0 \text{ mg C L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: 0,05 M, I: 300 mA, pH: 3, V: 0,2 L

$[\text{Fe}^{3+}] / \text{mM}$	t / st	0	0,5	1	2	4	6	8
0,01	TOK giderim miktarı (mg C L^{-1})	0	4,63	6,92	9,59	13,22	16,38	17,95
0,05		0	7,71	10,65	13,45	16,94	19,35	20,63
0,1		0	9,05	13,05	17,40	21,05	22,75	23,32
0,5		0	14,59	19,66	24,24	27,32	28,96	29,27
1,0		0	11,02	15,21	19,92	23,31	25,21	25,86

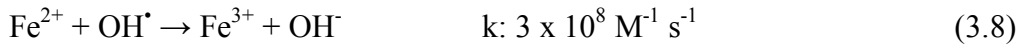
Çizelge 3.9. Farklı derişimde Fe^{3+} varlığında 0,1 mM AO7 çözeltisine ait TOK giderim değerleri; $[\text{TOK}]_0$: $\sim 17,44 \text{ mg C L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: 0,05 M, I: 300 mA, pH: 3, V: 0,225 L

$[\text{Fe}^{3+}] / \text{mM}$	t / st	0	1	2	4	6	8
0,1	TOK giderim miktarı (mg C L^{-1})	0	10,91	13,78	15,58	16,12	16,20
0,2		0	8,8	12,28	13,6	14,5	14,9
0,5		0	6,8	9,03	10,58	11,35	11,87
1,0		0	4,49	6,96	8,73	9,31	9,68

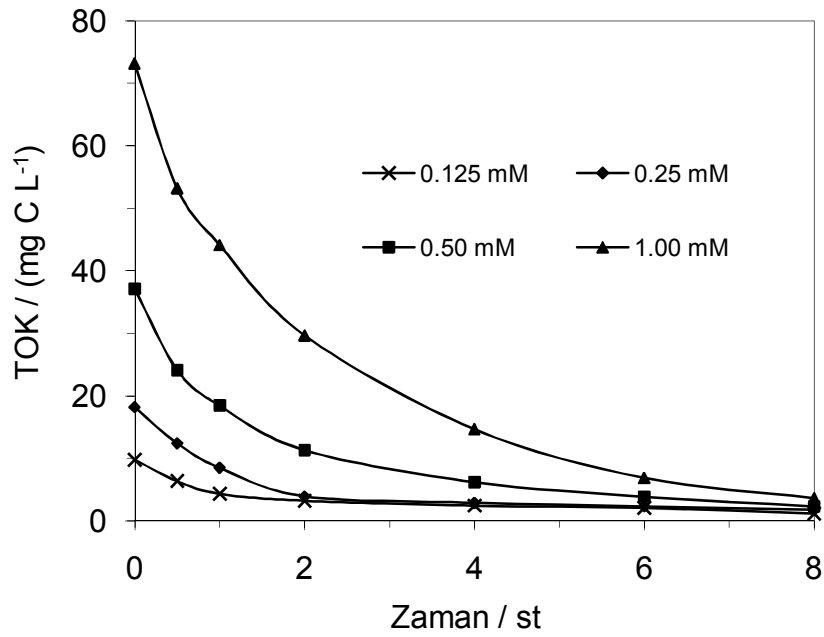
Çizelge 3.10. Farklı derişimde Fe^{3+} varlığında 0,2 mM BM3 çözeltisine ait TOK giderim değerleri; $[\text{TOK}]_0$: $\sim 38 \text{ mg C L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: 0,05 M, I: 300 mA, pH: 3, V: 0,225 L

$[\text{Fe}^{3+}] / \text{mM}$	t / st	0	0,5	1	2	4	6	8
0,02	TOK giderim miktarı (mg C L^{-1})	0	7,1	11,72	17	23,75	26,44	27,32
0,1		0	11,81	19,2	26,2	32,9	34,6	35,1
0,2		0	12,80	19,88	27,7	33,8	34,60	35,10
0,4		0	17,6	24,05	30,03	34,94	35,7	36,09
1,0		0	10,87	16,44	22,54	28,6	31,85	32,91
2,0		0	7,29	10,58	14,76	19,9	23,1	24,85

Çizelge 3.7-10'dan da görüldüğü gibi TOK giderim değerleri Fe^{3+} derişimine bağılı olarak değışmektedir. İlgili organik kirleticiler için belirli bir Fe^{3+} derişimi değıerinden sonra TOK giderim değıerlerinde önemli ölçüde azalma gözlenmiştir. Bu durum elektro-Fenton deneyleri esnasında oluşturulan hidroksil radikallerinin Fe^{2+} iyonları ile tepkimeye girmesi ile açıklanabilir (Eş. 3.8) (Benitez ve ark., 2001). Bu tepkimeye göre ortamdaki Fe^{2+} iyonları oluşturulan hidroksil radikallerini tüketmektedir. Fe^{2+} derişimi arttığı zaman tüketilen hidroksil radikal miktarı da artmaktadır. Bu da sistemin etkinliğini düşürmektedir. Ayrıca, Fe^{3+} iyonlarının, hidrojen peroksit ve hidroperoksil radikalleri ile tepkimeye girmesi de söz konusudur (Eş. 3.9 ve 3.10) (Neyens ve Baeyens, 2003). Bu da ortamdaki hidrojen peroksit miktarını azaltmaktadır. Bu sonuçlardan yola çıkılarak, elektro-Fenton yönteminde Fe^{3+} derişiminin organik kirleticilerin giderimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır.



Elektro-Fenton yöntemiyle organik kirleticilerin mineralizasyon etkinliğine kirletici derişiminin etkisi pikloram kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla asidik ortamda 0,125, 0,25, 0,5 ve 1,0 mM pikloram çözeltilerinin 200 mA sabit akımda elektrolizleri gerçekleştirilmiştir. Yukarıda belirtilen derişimlerdeki pikloram çözeltilerinin elektrolizleri esnasında TOK miktarındaki değıişim Şek. 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8. Elektro-Fenton koşullarında farklı derişimlerde pikloram içeren çözeltilerin yükseltgenmesi esnasında elde edilen zamana karşı TOK değerleri; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: 50 mM, $[\text{Fe}^{3+}]$: 0,2 mM, I: 200 mA, pH: 3, V: 0,15 L

Görüldüğü gibi TOK uzaklaşma miktarları pikloramın başlangıç derişimine bağlıdır. Örneğin 9,8, 18,2, 37,12 ve 73,14 mg C L^{-1} olan başlangıç TOK değerlerinin yarım saatlik elektrolizden sonra sırasıyla 6,38, 12,44, 24,13 ve 53,21 mg C L^{-1} 'e düştüğü gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan da görüldüğü gibi aynı koşullarda TOK uzaklaşma miktarı pikloram çözeltisinde başlangıç TOK değerinin artmasıyla artmaktadır. Bu durum yüksek pikloram derişimlerinde elektroliz çözeltisinde yüksek miktarda organik maddenin (pikloram ve yükseltgenme ürünleri) bulunması ile açıklanabilir. Aynı koşullarda ortamda oluşturulan hidroksil radikal miktarının da aynı olması beklenir. Bu durum, yüksek pikloram derişimlerinde $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile olan yan tepkimelerin daha az gerçekleşmesi ve daha fazla $\cdot\text{OH}$ radikalının pikloram ile tepkimeye girmesi ile açıklanabilir. Diğer taraftan elektroliz süresinin artmasıyla bütün pikloram derişimlerinde TOK uzaklaşma hızı kademeli olarak azalmaktadır. Sekiz saatlik elektroliz sonunda, bütün derişim değerleri için TOK miktarı yaklaşık olarak aynı değere ulaşmaktadır. Bu durum yukarıda belirtilen aynı nedenle açıklanabilir.

Organik maddelerin (pikloram ve yükseltgenme ürünleri) derişimi azaldığı zaman yan tepkimeler baskın hale gelir ve üretilen hidroksil radikallerinin büyük bir bölümü bu şekilde tüketilir, bunun sonucunda da TOK uzaklaşma hızı düşmektedir. Bütün derişim değerlerinde ortamda kalan TOK değeri pikloram mineralizasyonu esnasında oluşan okzalik ve okzamik asitlerden kaynaklanmaktadır. Okzalik ve okzamik asitler genellikle ileri elektrokimyasal yükseltgeme yöntemlerinde tam mineralizasyona ulaşılmadan önce gözlenen son ürünlerdir. Çünkü Fe^{3+} iyonları ile kararlı kompleksler oluştururlar ve sonuç olarak elektroliz ortamında sekiz saatlik elektroliz sonucunda bile gözlenebilirler (Brillas ve ark. 1998; Oturan ve ark. 2001; Boye ve ark. 2003).

3.1.4. Mineralizasyon akım verimlerinin incelenmesi

Elektro-Fenton yönteminin mineralizasyon etkinliğinin belirlenmesi için TOK analiz sonuçları kullanılarak Eş. 3.11 yardımıyla mineralizasyon akım verimi (MAV) değerleri hesaplanmıştır (Diagne ve ark., 2007):

$$MAV = \frac{\Delta(TOK)_{deneysel}}{\Delta(TOK)_{teorik}} \times 100 \quad (3.11)$$

Burada $\Delta(TOK)_{deneysel}$ ve $\Delta(TOK)_{teorik}$ ifadeleri belirli bir zamanda sırasıyla deneysel olarak giderilen TOK ve teorik olarak uzaklaşması beklenen TOK değerlerini ifade etmektedir. Tez kapsamında çalışılan organik kirleticiler için teorik TOK giderim miktarları Çiz. 3.11’de verilen yükseltgenme tepkimelerine göre her bir kirleticinin 1 molünün yükseltgenmesi için gerekli elektron miktarı ve uygulanan akım değerleri göz önüne alınarak hesaplanmıştır. Pikloram, propham, AO7 ve BM3 için Çiz. 3.4-10’da verilen farklı akım ve Fe^{3+} derişim değerlerinde elde edilen TOK giderim değerleri dikkate alınarak hesaplanan % MAV değerleri Çiz. 3.12-19’da verilmiştir.

Çizelge 3.11. Tez kapsamında çalışılan organik kirleticiler için yükseltgenme tepkimeleri

OK	Yükseltgenme tepkimesi	Eş. No
Pikloram	$C_6H_3N_2O_2Cl_3 + 16 H_2O \rightarrow 6 CO_2 + 2 NO_3^- + 3 Cl^- + 35 H^+ + 30 e^-$	(3.12)
Propham	$C_{10}H_{13}NO_2 + 21 H_2O \rightarrow 10 CO_2 + NO_3^- + 55 H^+ + 54 e^-$	(3.13)
AO7	$C_{16}H_{12}N_2O_4S + 38 H_2O \rightarrow 16 CO_2 + 2 NO_3^- + SO_4^{2-} + 88 H^+ + 84 e^-$	(3.14)
BM3	$C_{20}H_{26}N_3O + 48 H_2O \rightarrow 20 CO_2 + 3 NO_3^- + 122 H^+ + 119 e^-$	(3.15)

Çizelge 3.12. Farklı akım değerlerinde 0,25 mM pikloram çözeltisine ait % MAV değerleri

I / mA	t / st	0,5	1	2	4	6	8
60	% MAV	17,87	17,87	15,39	11,52	8,81	6,90
100		22,25	17,64	13,20	8,27	5,84	4,40
200		12,73	10,72	7,41	4,40	3,05	2,30
300		9,72	8,01	5,23	3,01	2,05	1,56
500		7,26	5,11	3,18	1,80	1,23	0,94

Çizelge 3.13. Farklı akım değerlerinde 0,25 mM propham çözeltisine ait % MAV değerleri

I / mA	t / st	0,5	1	2	4	6	8
60	% MAV	29,85	29,22	23,024	15,1	11,85	9,52
100		35,36	25,32	18,08	11,65	8,39	6,6
300		18,34	11,86	7,31	4,12	2,91	2,24
500		10,99	7,64	4,64	2,63	1,82	1,4

Çizelge 3.14. Farklı akım değerlerinde 0,2 mM BM3 çözeltisine ait % MAV değerleri

I / mA	t / st	0,5	1	2	4	6	8
60	% MAV	30,90	26,91	22,97	18,70	16,16	13,09
100		50,23	40,43	30,68	19,88	15,00	11,77
300		35,08	24,40	14,97	8,71	5,93	4,50
500		21,35	13,81	8,10	4,72	3,34	2,55

Çizelge 3.15. Farklı derişimde Fe^{3+} varlığında 0,25 mM pikloram çözeltisine ait % MAV değerleri

[Fe^{3+}] / mM	t / st	0,5	1	2	4	6	8
0,02	% MAV	3,23	5,99	8,71	10,96	12,09	12,66
0,05		8,82	7,81	6,11	3,60	2,56	1,97
0,1		10,19	9,41	7,22	4,10	2,82	2,16
0,2		12,73	10,72	7,40	4,40	3,05	2,30
0,5		9,96	9,03	6,75	3,96	2,78	2,12
1,0		6,83	7,04	5,31	3,26	2,31	1,78

Çizelge 3.16. Farklı derişimlerde Fe^{3+} varlığında 0,25 mM prophan çözeltisine ait % MAV değerleri

[Fe^{3+}] / mM	t / st	0,5	1	2	4	6	8
0,01	% MAV	5,58	4,17	2,89	1,99	1,65	1,35
0,05		9,3	6,42	4,05	2,55	1,95	1,56
0,1		10,91	7,87	5,25	3,17	2,29	1,76
0,5		18,34	11,86	7,31	4,12	2,91	2,24
1,0		13,26	9,17	6,0	3,51	2,53	1,95

Çizelge 3.17. Farklı derişimde Fe^{3+} varlığında 0,1 mM AO7 çözeltisine ait % MAV değerleri

$[\text{Fe}^{3+}] / \text{mM}$	t / st	1	2	4	6	8
0,1	% MAV	9,60	6,06	3,43	2,36	1,78
0,2		7,74	5,40	2,99	2,13	1,64
0,5		5,98	3,97	2,33	1,66	1,30
1,0		3,95	3,06	1,92	1,36	1,06

Çizelge 3.18. Farklı derişimde Fe^{3+} varlığında 0,2 mM BM3 çözeltisine ait % MAV değerleri

$[\text{Fe}^{3+}] / \text{mM}$	t / st	0,5	1	2	4	6	8
0,02	% MAV	14,15	11,68	8,47	5,92	4,39	3,40
0,1		23,54	19,14	13,06	8,20	5,75	4,37
0,2		25,51	19,81	13,80	8,42	5,75	4,37
0,4		35,08	24,40	14,97	8,71	5,93	4,50
1,0		21,67	16,39	11,23	7,13	5,29	4,10
2,0		14,53	10,54	7,36	4,96	3,84	3,10

Çizelge 3.19. Farklı derişim değerlerinde pikloram çözeltisine ait % MAV değerleri

$[\text{Pikloram}] / \text{mM}$	t / st	0,5	1	2	4	6	8
0,125	% MAV	7,64	6,07	3,65	2,05	1,43	1,20
0,25		12,73	10,72	7,41	4,40	3,05	2,30
0,50		29,01	20,85	14,41	8,63	6,18	4,86
1,0		44,51	32,40	24,27	16,32	12,33	9,7

Çizelge 3.12-14'den de görüldüğü gibi en yüksek % MAV değerlerine ilk 30 dk içinde 100 mA akım değerinde ulaşılmıştır. Mineralizasyon hızının 300 mA'de daha yüksek olmasına karşın 100 mA'e kıyasla daha düşük % MAV değerleri elde edilmiştir. Buradan sisteme verilen enerjinin büyük kısmının hidroksil radikallerini tüketen parazitik tepkimelere harcadığı söylenebilir. Çizelge 3.15-18'de elde edilen % MAV değerlerinin TOK giderim değerleri ile uyumlu olduğu, en yüksek % MAV değerlerine ilk 30 dk'da optimum Fe^{3+} derişim değerlerinde ulaşıldığı görülmüştür. Çiz. 3.19 ise organik kirletici derişiminin arttırılmasının genel olarak % MAV değerini arttırdığını göstermiştir.

Organik kirleticilerin mineralizasyonu için sistemin enerji gereksinimi Eş. 3.16'ya göre hesaplanmıştır (Brillas and Casado, 2002).

$$EC (kWst m^{-3}) = \left[\frac{V(V) \times I(A) \times t(st)}{v(L)} \right] \times \left[\frac{TOC_{Int}}{\Delta TOC_{Exp}} \right] \quad (3.16)$$

ET : Enerji tüketimi

V : Gerilim (V)

I : Uygulanan akım (A)

t : Elektroliz süresi (st)

v : Çözelti hacmi (L)

TOK_{Baş} : Başlangıç TOK değeri

Δ TOK_{Den} : t anında giderilen TOK değeri

Pikloram, propham, klopuralid ve azinfos-metil için Şek. 3.6'daki TOK giderim değerleri kullanılarak Eş. 3.16'ya göre hesaplanan enerji tüketim değerleri Çiz. 3.20'de verilmiştir.

Çizelge 3.20. Optimum koşullarda mineralizasyon için gerekli enerji tüketim değerleri

Organik kirletici	TOK _{Baş} , mg C L ⁻¹	Δ TOK _{Den} , mg C L ⁻¹		Enerji tüketimi, kWst m ⁻³	
		0,5 st	8,0 st	0,5 st	8,0 st
Pikloram	18,20	6,53	16,77	10,87	67,72
Propham	33,00	14,59	29,27	8,82	70,35
AO7	17,44	10,91	16,20	6,23	67,18
BM3	38,00	17,60	36,09	8,42	65,70

Çiz. 3.20'den de görüldüğü gibi 30 dk'lık bir elektroliz süresi için bütün kirleticiler için enerji tüketimi 6,23 ile 10,87 kWst m⁻³ arasında değişmektedir. Aynı çözeltiler için elektroliz süresi 480 dk'ya çıkarıldığında ise gerekli olan enerji miktarı yaklaşık olarak 10 kat artmaktadır. Burada elde edilen değerleri daha somut hale getirmek için aydınlatma amaçlı kullanılan 100 W'lık bir ampülün aynı sürelerde harcadığı enerji ile kıyaslayalım. 100 W'lık bir ampül sekiz saatte 800 W saat enerji harcar, bu miktardaki elektrik enerjisi ile ortalama 12 L suyun elektrolizi gerçekleştirilebilir. Görüldüğü gibi sistemin elektrik enerji sarfiyatı oldukça düşük düzeydedir, bu da yöntemin oldukça ekonomik olduğunu göstermektedir.

3.1.5. Organik kirleticilerin hidroksil radikalleri ile yükseltgenmeleri esnasında oluşan ara ürünlerin belirlenmesi

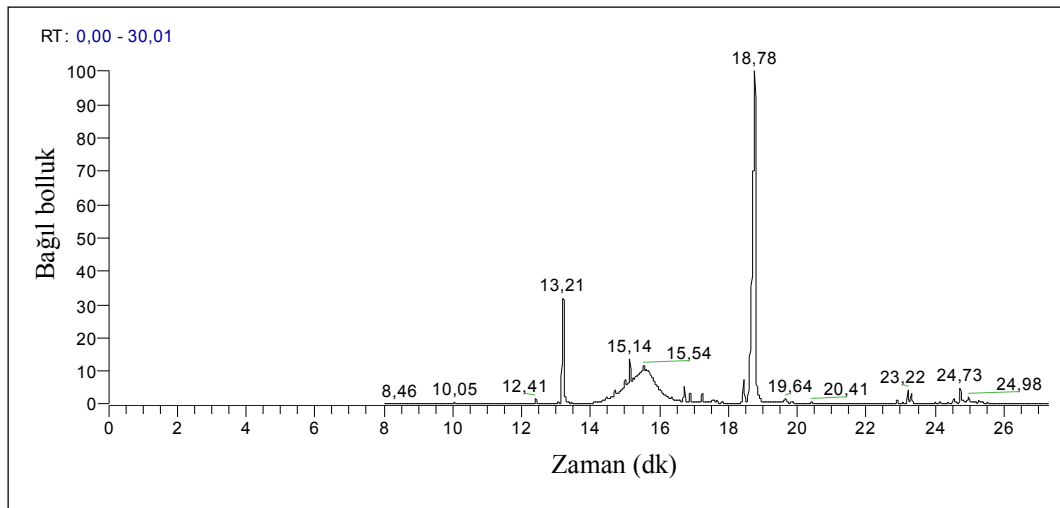
Elektro-Fenton yöntemiyle eş zamanlı çözelti ortamında oluşturulan hidroksil radikallerinin organik kirleticilerle tepkimesi sonucunda öncelikle aromatik ara ürünlerin oluşumu söz konusudur. Oluşan bu ara ürünler ile hidroksil radikallerinin tepkimesi sonucunda farklı türde alifatik karboksilik asitler oluşmaktadır. Oluşan alifatik karboksilik asitlerde aromatik türlere kıyasla daha düşük hızlarda olsa da hidroksil radikalleri ile tepkimeye girer ve bunun sonucunda da karbon dioksit ve suya yükseltgenirler. Bu tepkimeler esnasında başlangıç molekülü yapısında bulunan heteroatomlar ilgili anorganik türlere dönüşür. Organik kirleticilerin karbon dioksit ve suya kadar olan yükseltgenme sürecinde yer alan ara ürünlerin bilinmesi önemlidir. Bu nedenle bu türlerin belirlenmesi amacıyla bazı kromatografi ve kütle spektrometri analiz yöntemleri kullanılmıştır. Ara ürünlerin belirlenmesi süreci tez kapsamında çalışılan organik kirleticilerin her biri için sırayla verilmiştir.

3.1.5.1. Pikloram

Elektro-Fenton deneyleri esnasında gerçekleştirilen HPLC analizleri, pikloramın yükseltgenmesi sonucunda ara ürünler oluştuğunu göstermiştir (Şek.

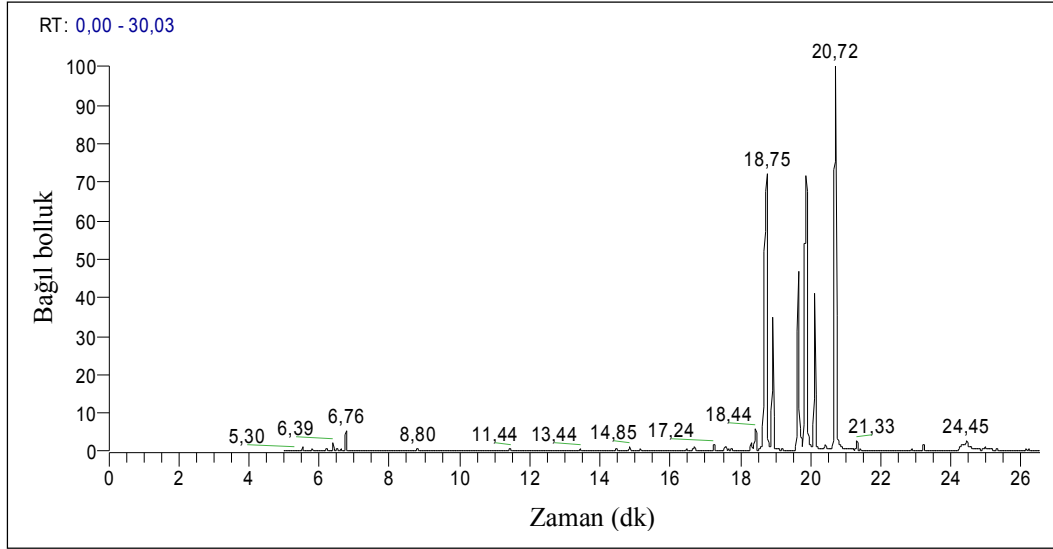
3.1'e bakınız). Bu ara ürünlerin belirlenmeleri amacıyla LC-MS ve GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Hidroksil radikalleri ile pikloram (I) arasında gerçekleşen tepkime sonucunda pek çok ara ürün oluşmasına karşın LC-MS analizleri bunlardan 11,12 dk alıkonma zamanına sahip olan ürünün baskın tür olduğunu göstermiştir. Bu tür, molekül iyon piki M^+ (223)'ya dayanarak 4-aminodiklorohidroksipikolinik asit (IV) olarak belirlenmiştir.

Elektroliz esnasında oluşan diğer aromatik ara ürünlerin belirlenmesi için pikloramın sulu çözeltisinin (1,0 mM/150 mL) 100 mA'de 15 dk elektrolizi gerçekleştirilmiş ve oluşan aromatik ara ürünler etil asetat kullanılarak organik faza alınmıştır. Daha sonra elde edilen ekstraktların GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz esnasında elde edilen kromatogram Şek. 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9. Pikloramın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elde edilen GC-MS kromatogramı

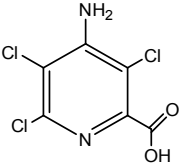
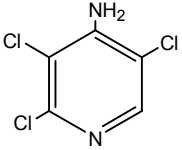
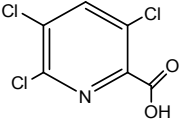
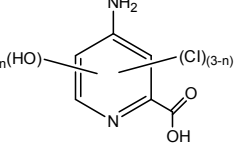
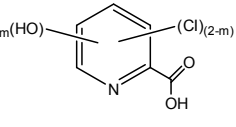
Bu analizler sonucunda sadece tek bir ara ürün (II) belirlenebilmiştir. Bu nedenle bu türleri daha uçucu hale getirebilmek için BSTFA kullanılarak türevlendirme işlemi gerçekleştirilmiş ve GC-MS analizleri tekrarlanmıştır. Bu analizler esnasında elde edilen kromatogram ise Şek. 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10. Pikloramın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında TMS türevlendirmesi yoluyla elde edilen GC-MS kromatogramı

Elde edilen kromatogramda alıkonma zamanları 18,75, 18,92, 19,66 ve 20,72 dk olan dört adet pik gözlenmiştir. Bu piklere karşılık gelen ara ürünlerin yapıları kütle spektrumlarından yararlanılarak aydınlatılmıştır (Çizelge 3.21).

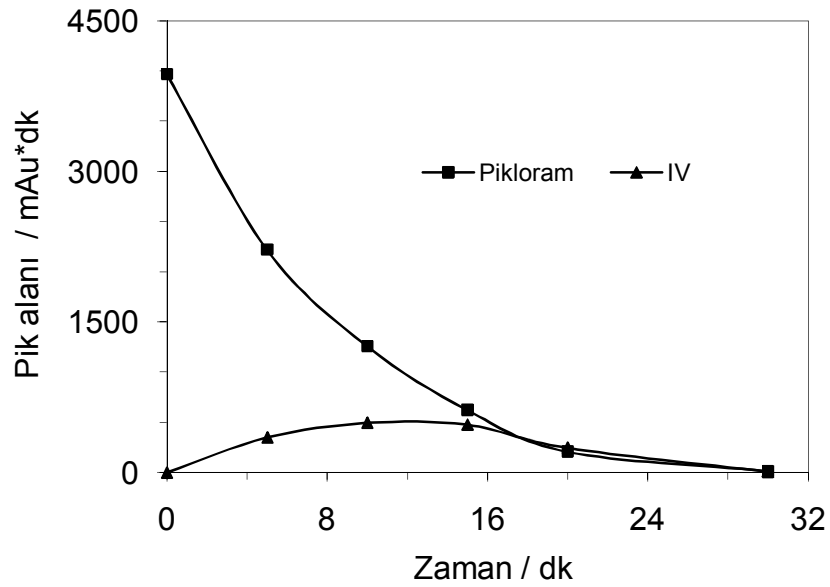
Çizelge 3.21. Pikloramın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında gerçekleştirilen LC-MS ve GC-MS analiz sonuçları ve belirlenen ara ürünler

Ürün	Bileşik adı	Kimyasal yapısı	t _R / dk	Molekül iyon piki, M ⁺	Kütle parçalanma değerleri
I	4-Amino-3,5,6-trikloropiridin-2-karboksilik asit (Pikloram)		31,70 ^a	241	-----
			19,66 ^{b,c}	384(97), 386(100), 388(36,6)	384, 369, 349, 321, 299, 279, 251, 233, 217, 178, 167, 155, 113, 93, 73, 65
II	2,3,5-Trikloro-piridin-4-ilamin		13,21 ^b	196(100), 198(96), 200(30,7)	196, 175, 171, 160, 133.1, 107, 98, 73, 63
III	3,5,6-Trikloro-piridin-2-karboksilik asit		18,75 ^{b,c}	297(100), 299(99,3), 301 (34,4)	297, 277, 255, 217, 197, 168, 125, 114, 93, 73
IV	Amino-dikloro-hidroksi-piridin-2-karboksilik asit		11,12 ^a	223	-----
			20,72 ^{b,c}	438(100), 440(78,3), 439(33,2), 441(22,9)	438, 423, 403, 375, 335, 305, 279, 261, 233, 213, 202, 167, 147, 133, 93, 73
V	Dikloro-hidroksi-piridin-2-karboksilik asit		18,92 ^{b,c}	351(100), 352(24,3), 353(67,1),	351, 335, 309, 291, 279, 261, 235, 203, 177, 147, 131, 93, 73

^a LC-MS analizi ile belirlenmiştir ^b GC-MS analizi ile belirlenmiştir ^c TMS türevi

Pikloramın TiO₂ ile fotokatalitik parçalanması esnasında II, III ve IV nolu bileşiklerin oluşumu daha önce rapor edilmiştir (Rahman ve Munuer, 2005). Ayrıca sıfır-değerlikli demir ile indirgeme yöntemiyle pikloramın bazı ara ürünlere ve son olarak da 4-amino-2-piridilkarbinol molekülüne dönüşümü de rapor edilmiştir (Gauch, 2000). Buna karşın, rapor edilen ara ürünlerin tez çalışması kapsamında elde edilen ara ürünlerden farklı olduğu görülmüştür.

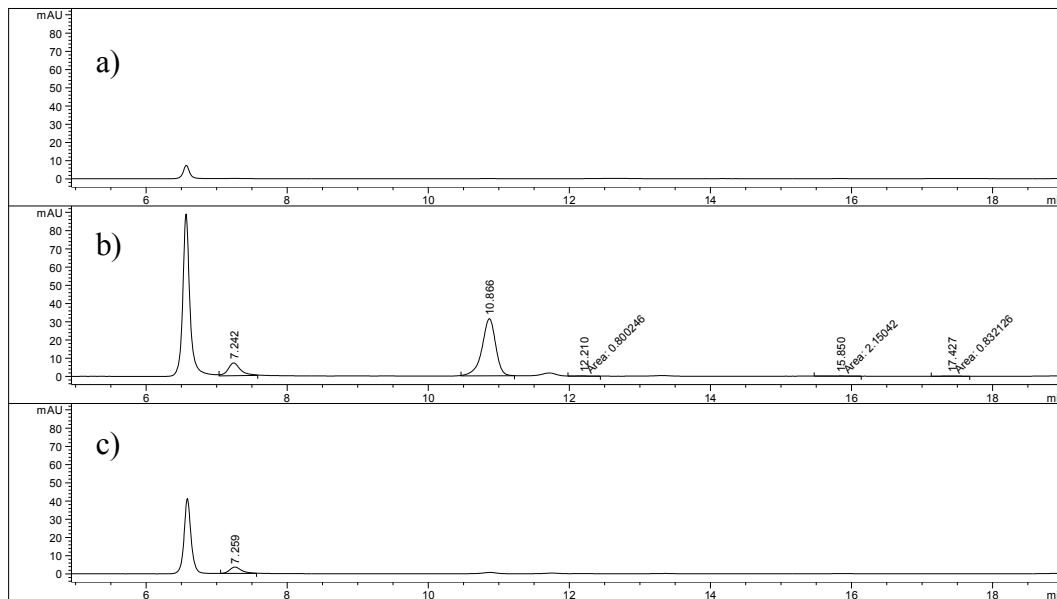
Pikloram ve ara ürün IV'ün elektroliz boyunca HPLC analizlerinden elde edilen pik alanlarındaki değişim Şek. 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11. Elektro-Fenton koşullarında pikloram ve ara ürün IV'ün zamanın fonksiyonu olarak 254 nm'deki pik alanları; [Pikloram]₀: 0,125 mM, [Na₂SO₄]: 50 mM, [Fe³⁺]: 0,2 mM, I: 100 mA, pH: 3, V: 0,15 L

Pikloram pik alanı elektroliz esnasında hızlı bir şekilde azalırken, ara ürün IV'ün pik alanı elektrolizin başlamasıyla artmakta ve 15 dk içinde maksimuma ulaşmaktadır. Bu zamandan sonra ise pik alanının azalmaya başladığı görülmekte ve 30 dk içinde tamamen analiz sisteminin duyarlılığı altına düşmektedir. Diğer ara ürünler elektroliz esnasında hızlı bir şekilde yükseltgendikleri için pik alanları çok küçük değerlerdedir.

Elektro-Fenton yöntemiyle pikloramın yükseltgemesi esnasında oluşan alifatik karboksilik asitlerin belirlenmesi HPLC analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.12'de elektroliz esnasında elde edilen HPLC kromatogramları görülmektedir. Elektrolizin başlangıcında herhangi bir karboksilik asit piki gözlenmemesine karşın, elektrolizin ikinci saatinde farklı alıkonma zamanına sahip çeşitli piklerin oluşumu söz konusudur. Bu piklerin hangi karboksilik asitlere ait olduğu standart ekleme yöntemi ile belirlenmiştir. Belirlenen karboksilik asit yapıları ve alıkonma zamanları Çiz. 3.22'de verilmiştir. Elektrolizin sekizinci saatinde ise oluşan piklerin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu da oluşan alifatik karboksilik asitlerinde hidroksil radikalleriyle yükseltgendiğini göstermektedir.

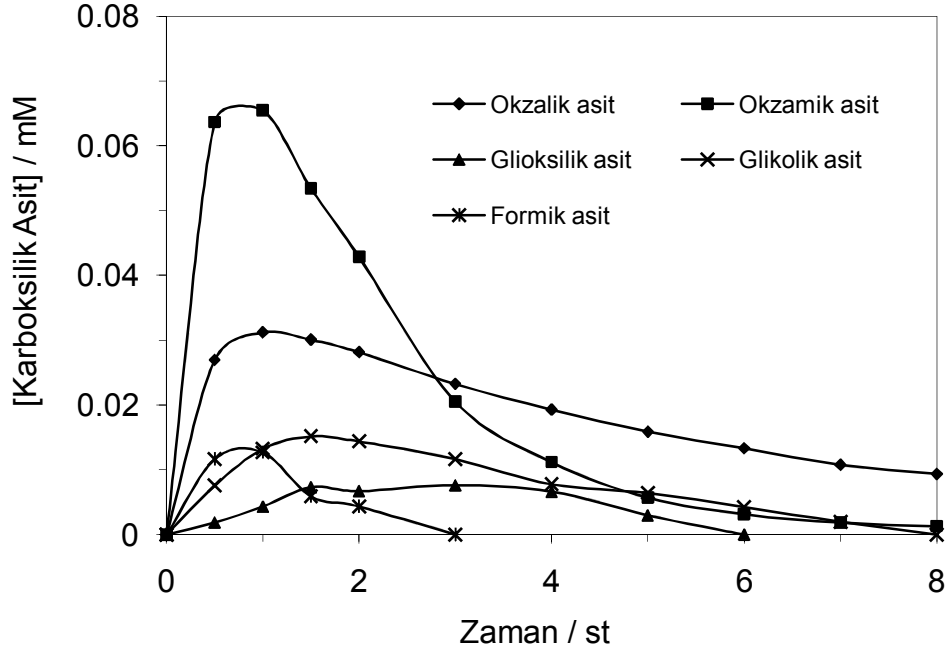


Şekil 3.12. Pikloramın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesine ait elektrolizin (a) 0., (b) 2. ve (c) 8. saatinde elde edilen HPLC kromatogramları; [Pikloram]: 0,125 mM, $[\text{Fe}^{3+}]$: 0,2 mM, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: 50 mM, I: 60 mA, pH: 3, Tayin dalga boyu: 210 nm

Çizelge 3.22. Pikloramın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesine ait HPLC analizleri ile belirlenen alifatik karboksilik asit yapıları ve alıkonma zamanları; [Pikloram]: 0,125 mM, $[\text{Fe}^{3+}]$: 0,2 mM, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: 0,05 M, I: 60 mA, pH: 3

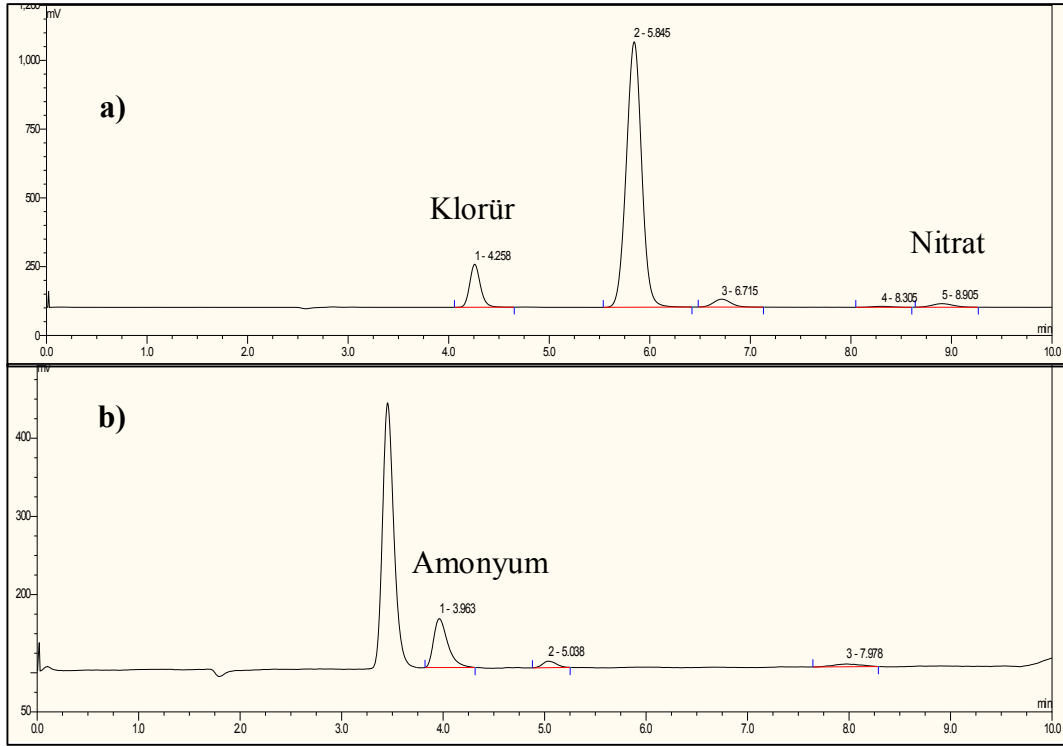
Karboksilik asit	Molekül yapısı	Alıkonma zamanı, (t_R) / dk
Okzalik asit	<chem>O=C(O)C(=O)O</chem>	7,25
Okzamik asit	<chem>O=C(O)C(=O)N</chem>	10,68
Glioksilik asit	<chem>O=C(O)CO</chem>	12,22
Glikolik asit	<chem>O=C(O)C=O</chem>	15,86
Formik asit	<chem>O=C(O)C</chem>	17,46

Belirlenen karboksilik asitlerin elektroliz boyunca derişimlerdeki değişim izlenmiş ve zamanın fonksiyonu olarak şek. 3.13’de verilmiştir. Görüldüğü gibi elektrolizin başlamasıyla okzalik, okzamik, glioksilik, glikolik ve formik asitler hızlıca oluşmaktadır. Elde edilen okzamik asit miktarı çok yüksektir. Bu durum, pikloram yapısında bulunan azotun büyük bir kısmının $\cdot\text{OH}$ radikalleriyle okzamik aside yükseltgendiğini göstermektedir. Oluşan glioksilik asit yükseltgenerek glikolik ve okzalik aside dönüşmektedir (Andreozzi ve ark. 2003). Glioksilik asit derişiminde gözlenen azalma glikolik ve okzalik asit derişimlerinde bir artışa karşılık gelmektedir. Diğer taraftan formik asit ise doğrudan karbon dioksit ve suya yükseltgenmektedir. Hanna ve ark. (2005) pentaklorofenol ve siklodekstrin’in mineralizasyonu esnasında klor s bstit ye karboksilik asitler örneğin diklormaleik asidin oluşumunu rapor etmişlerdir. Buna karşın tez kapsamında gerçekleştirilen analizlerde herhangi bir klor s bstit ye karboksilik asit oluşumuna rastlanmamıştır. Bu durum elektroliz esnasında klor iyonlarının salınma hızının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

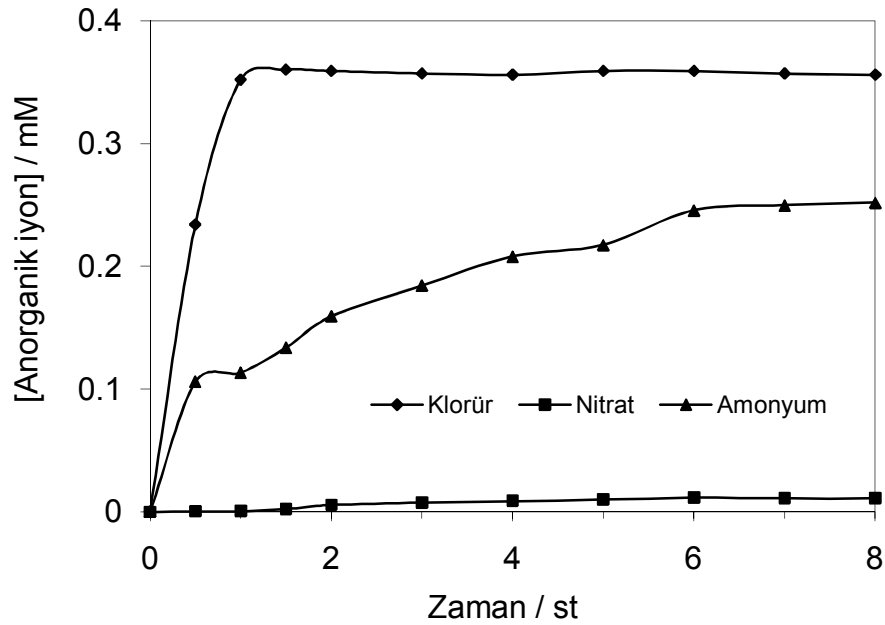


şekil 3.13. Pikloramın elektro-Fenton yöntemiyle giderimi esnasında oluşan karboksilik asitlerin zaman-derişim grafikleri; $[\text{Pikloram}]_0$: 0,125 mM, $[\text{Fe}^{3+}]$: 0,2 mM, V: 0,15 L, I: 60 mA, pH: 3

Pikloramın yükseltgenmesi sonucunda oluşan anorganik iyonlar iyon kromatografisi ile belirlenmiştir. Şekil 3.14’de elektrolizin 60. dk’sında gerçekleştirilen analizlere ait kromatogramlar görülmektedir. Pikloramın yükseltgenmesi esnasında NO_3^- , Cl^- ve NH_4^+ iyonlarının oluşumu gözlenmiştir. Bu iyonların derişimlerinin zamanla değışimi Şek. 3.15’de verilmiştir. Görüldüğü gibi klorür derişimi hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu da aromatik türlerde bulunan klor iyonlarının hızlı bir şekilde hidroksil radikalleri ile yer değıştirdiğini göstermektedir. Oluşan klorür iyonlarının derişimi bir saat içinde başlangıçta pikloram yapısında bulunan klor miktarının % 99’una ulaşmıştır. Bu sonuç bir saatlik elektroliz sonucunda ortamda klor içeren herhangi bir türün kalmadığını göstermektedir. Elektroliz sonunda elde edilen NO_3^- ve NH_4^+ iyonlarının derişim değeri başlangıçtaki azotun büyük bir kısmının NH_4^+ ’ya dönüştüğünü göstermektedir. Amonyumun ilk 30 dk içindeki oluşum hızı oldukça yüksektir ve daha sonra amonyum derişimi 0,106 mM’da sabitlenmiştir. Bu değeri sitokiyometrik olarak pikloram yapısında bulunan amino grubunun miktarına çok yakındır. Bu durum pikloram yapısında bulunan amino grubunun amonyum şeklinde hızlı bir şekilde yapıdan ayrıldığını göstermektedir. Piridin halkasında bulunan azot ise okzamik asite dönüşmektedir. Bu tür demir ile kompleks oluşturarak yükseltgenmeye karşı direnç göstermektedir (Benitez ve ark. 2001; Brillas ve ark. 2005). Bunun sonucunda da okzamik asit yavaşça amonyum ve/veya nitrata dönüşmektedir. Bu nedenle, elektroliz esnasında okzamik asit derişimi azalırken (Şek. 3.13) amonyum derişiminin arttığı (Şek. 3.15) gözlenmiştir. Sekiz saatlik bir elektroliz sonucunda, pikloram yapısında bulunan azotun başlangıç miktarının ($\sim 2 \times 0,125 \text{ mM}$) % 99’u NO_3^- ($\sim 0,0112 \text{ mM}$) ve NH_4^+ ($\sim 0,25 \text{ mM}$) olarak tayin edilmiştir.

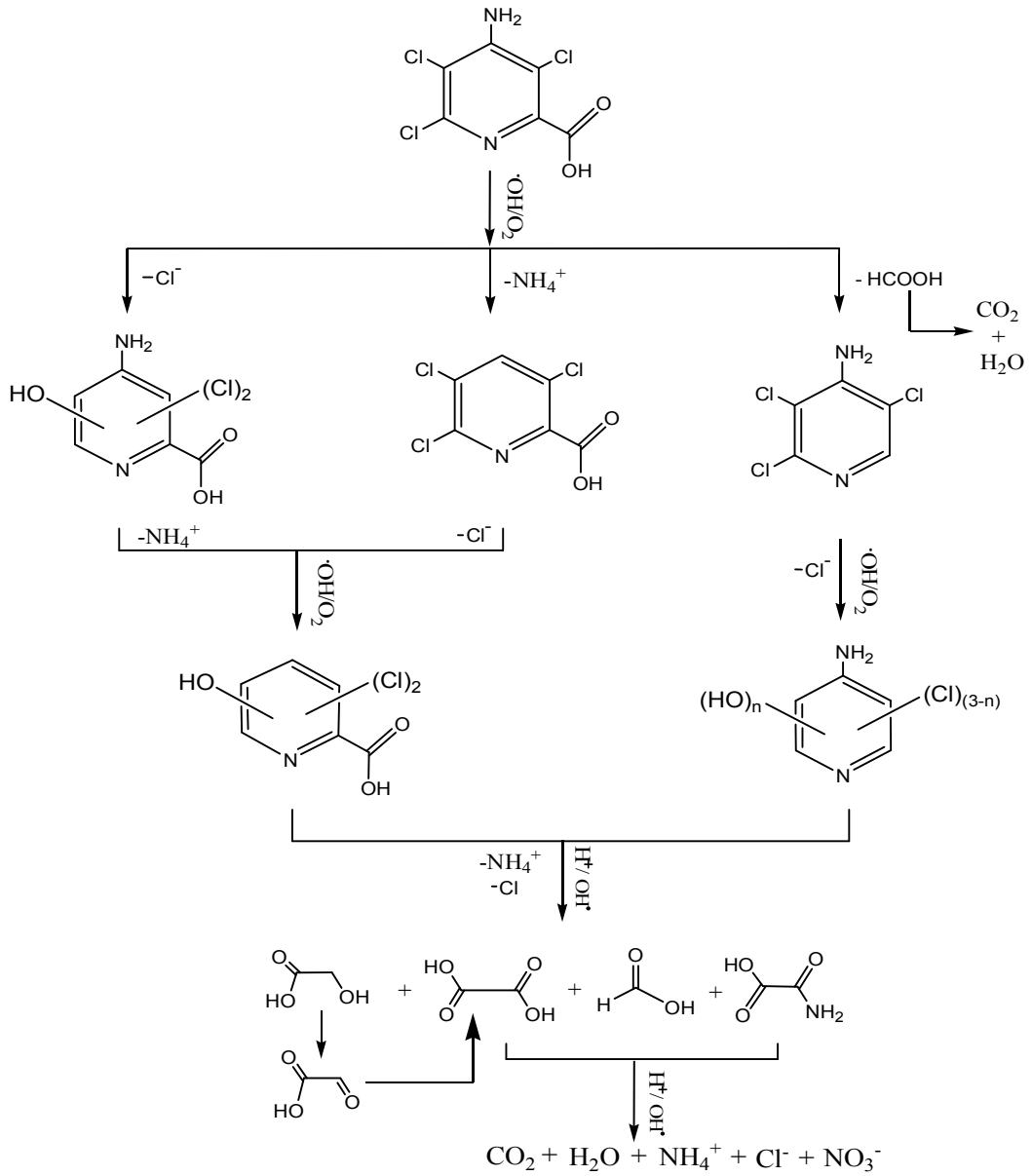


Şekil 3.14. Pikloramın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elektrolizin 60. dk'sında gerçekleştirilen (a) anyon ve (b) katyon analizlerine ait kromatogramlar; [Pikloram]: 0,125 mM, $[\text{Fe}^{3+}]$: 0,2 mM, I: 60 mA, pH: 3, V: 0,15 L



Şekil 3.15. Pikloramın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan anorganik iyonların zaman-derişim grafikleri; [Pikloram]: 0,125 mM, $[\text{Fe}^{3+}]$: 0,2 mM, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: 0,05 M, I: 60 mA, V: 0,150 L, pH: 3

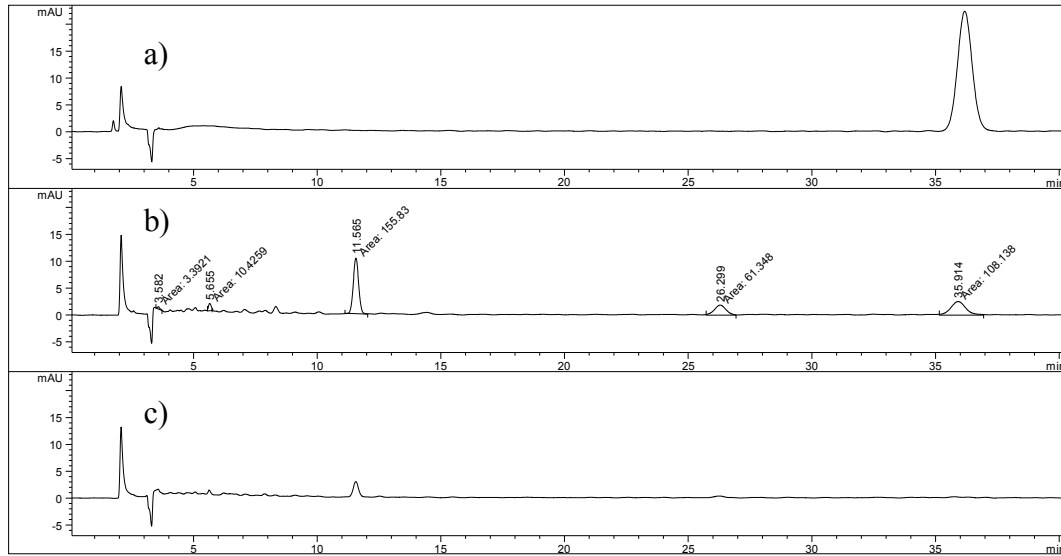
Pikloramın $\cdot\text{OH}$ radikalleriyle yükseltgenmesi için belirlenen ara ürünlere dayanılarak bir yükseltgenme mekanizması önerilmiştir (Şek. 3.16). Pikloram yapısında bulunan aromatik halkanın piridin azotu dışındaki bütün konumları doludur. Bu nedenle, klor, amino ve karboksil konumlarından herhangi birisine bir ipso-saldırısı beklenebilir. Elde edilen sonuçlar pikloram mineralizasyonunun klor atomlarının hidroksil radikalleri ile IV nolu ara ürünü oluşturmak üzere yer değiştirmesiyle başladığını göstermiştir. Ayrıca, pikloram yapısında bulunan amino ve karboksil grupları III ve II'yi oluşturmak üzere amonyum ve formik aside dönüşmüştür. III ve IV'ün hidroksil radikalleri ile tepkimesi sonucunda V oluşabilir. Diğer taraftan, klor atomlarının salınımının hızlı olması, II'nin $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile tepkimesi sonucunda daha fazla hidroksillenmiş ara ürünün oluşabileceğini göstermektedir. Oluşan aromatik ara ürünlerin halka kırılması tepkimeleri sonucunda okzalik, okzamik, glioksilik, glikolik ve formik asitler oluşmuştur. Elektroliz sonunda ise bütün ara ürünlerin karbon dioksit, su ve anorganik iyonlara dönüşmesiyle yükseltgenme tamamlanmıştır.



Şekil 3.16. Pikloramın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi için önerilen tepkime mekanizması

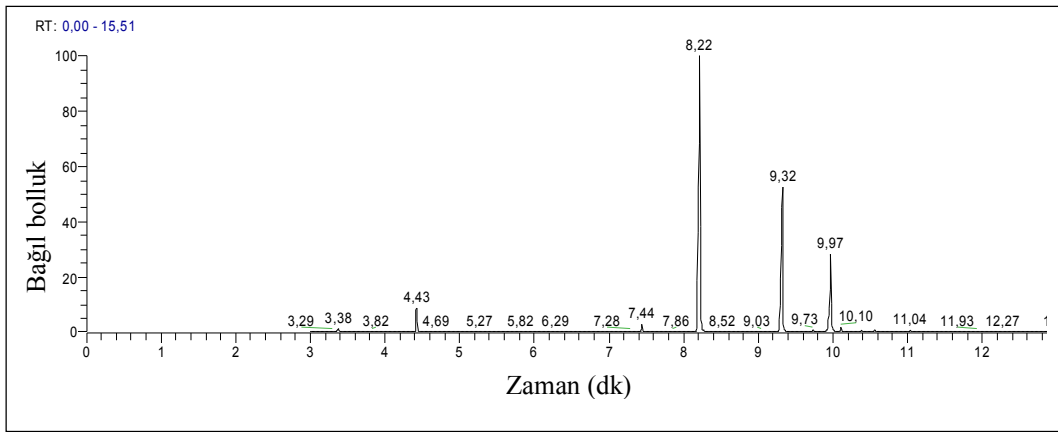
3.1.5.2. Propham

Prophamın yükseltgenmesi sonucu oluşan aromatik ara ürünler HPLC, GC-MS ve LC-MS yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Elektroliz boyunca belirli aralıklarla alınan örneklerin HPLC analizleri gerçekleştirilmiştir (Şek. 3.17). Elde edilen kromatogramlar prophamın hidroksil radikalleri ile yükseltgenmesi sonucunda pek çok ara ürünün oluştuğunu fakat bunlardan iki tanesinin baskın olduğunu göstermiştir. Standart ekleme yöntemiyle gerçekleştirilen analizler sonucunda 1,2,4-benzentriol (t_r : 3,63 dk), anilin (t_r : 3,59 dk), hidrokinon (t_r : 4,06 dk), kateşol (t_r : 5,79 dk) ve p-benzokinin (t_r : 5,36 dk) oluşumu belirlenmiştir. Buna karşın alıkonma zamanları sırasıyla 11,64 ve 26,32 dk'da baskın olarak gözlenen piklerin hangi ara ürünlere ait olduğu HPLC analizleriyle belirlenememiştir.

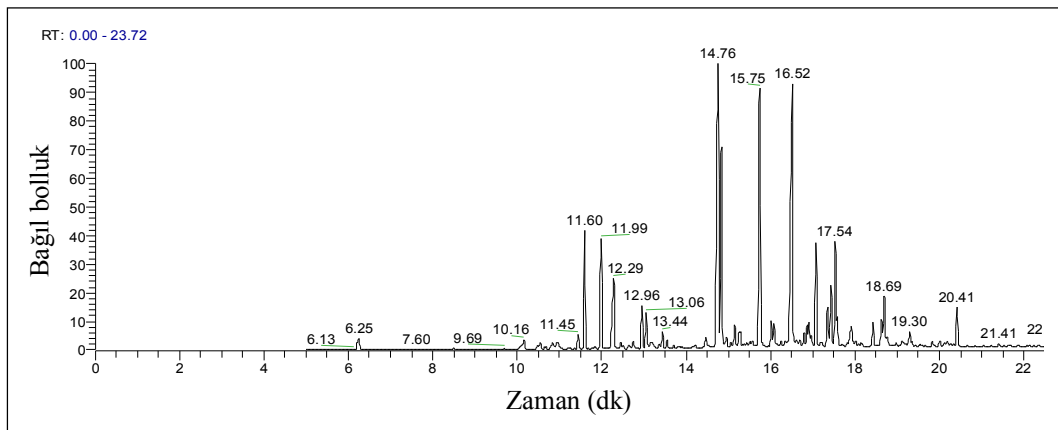


Şekil 3.17. Prophamın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elektrolizin (a) 0., (b) 30. ve (c) 45. dk'sında elde edilen HPLC kromatogramları; [Propham]: 0,5 mM, $[Fe^{3+}]$: 0,5 mM, $[Na_2SO_4]$: 0,05 M, I: 60 mA, pH: 3, Tayin dalga boyu: 254 nm

Belirli bir süre elektroliz edilen çözeltideki aromatik ara ürünler diklormetan kullanılarak organik faza alınmış ve elde edilen ekstrakt 2 ml'ye deriştirilerek GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen GC-MS kromatogramı Şek. 3.18'de verilmiştir. Kromatogramda görülen piklere karşılık gelen kütle parçalanma değerlerinden yararlanılarak, bu türlerin yapıları aydınlatılmıştır (Çiz. 3.13). GC-MS analizleri için hazırlanan örneklerin BTSFA ile trimetilsilil türevleri hazırlanmış ve GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir (Şek. 3.19). Elde edilen sonuçlar daha önce belirlenen ara ürünlerin varlığını doğrulamıştır. Ayrıca, HPLC ve GC-MS analizlerinden farklı olarak dihidroksipropham ara ürünü belirlenmiştir. Son olarak LC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir.

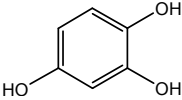
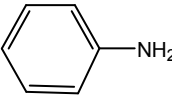
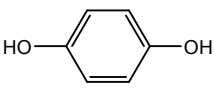
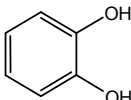
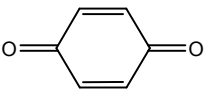
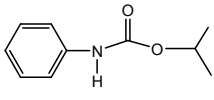
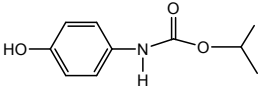
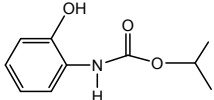
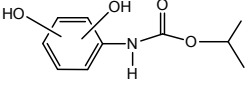


Şekil 3.18. Prophamın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elde edilen GC-MS kromatogramı



Şekil 3.19. Prophamın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında TMS türevlendirmesi yoluyla elde edilen GC-MS kromatogramı

Çizelge 3.23. Prophamın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan ve HPLC, LC-MS ve GC-MS analizleri ile belirlenen aromatik ara ürünler

Kimyasal adı	Kimyasal yapısı	t _R / dk	Kütle parçalanma değerleri
1,2,4-benzentriol		3.63 ^a	-----
Anilin		3.59 ^a	-----
		4.43 ^b	93.1 (M ⁺), 78.1, 66
Hidrokinon		4.06 ^a	-----
		11.60 ^c	254.1 (M ⁺), 239.2, 223.2, 195.2, 163.2, 147.2, 133.1, 105.2, 91.2, 73.1
Kateşol		5.79 ^a	-----
		11.76 ^b	110.1 (M ⁺), 92.1, 81.1, 63.1
		11.60 ^c	254.1 (M ⁺), 239.2, 223.2, 195.2, 163.2, 147.2, 133.1, 105.2, 91.2, 73.1
p-Benzokinon		5.36 ^a	-----
		4.78 ^b	108 (M ⁺), 80, 61.1, 52
Propham (Fenilkarbamik asit izopropilester)		36.18 ^a	-----
		8.22 ^b	179.1 (M ⁺), 137, 120.1, 93.1, 78.1, 66.1
		51.9 ^d	180.5 (M+1), 138.4, 120.4
p-Hidroksipropham (p-Hidroksi fenilkarbamik asit izopropilester)		11.64 ^a	-----
		9.32 ^b	195 (M ⁺), 177.6, 153, 135.1, 109.1, 80.1, 52
		14.76 ^c	267.1 (M ⁺), 252.1, 225.1, 210.1, 192.1, 181.1, 166.2, 150.2, 135.1, 106.2, 73.1
		14.8 ^d	197.1 (M+1), 186.3, 154.4, 136.3
o-Hidroksipropham (o-Hidroksi fenilkarbamik asit izopropilester)		26.32 ^a	-----
		9.97 ^b	195.1 (M ⁺), 153, 136.1, 109.1, 91.1, 80.1, 52
		16.52 ^c	267.1 (M ⁺), 225.2, 210.1, 192.1, 181.2, 166.2, 150.2, 106.2, 73.1
		37.1 ^d	196.7 (M+1), 154.4, 121.3, 110.4
Dihidroksipropham (Dihidroksi fenilkarbamik asit izopropilester)		18.43 ^c	355.2 (M ⁺), 329.3, 313.2, 298.1, 269.2, 238.2, 208.1, 180.1, 147.1, 133.1, 91.1, 73

^a HPLC analizleri ile elde edilmiştir

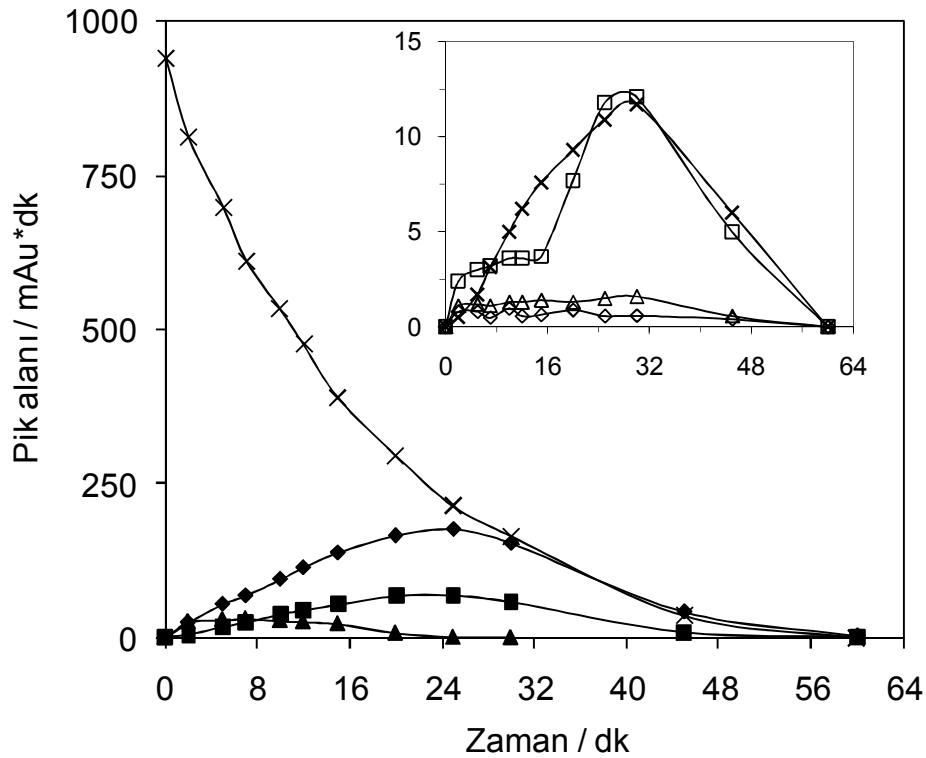
^b GC-MS analizleri ile elde edilmiştir

^c TMS türevi

^d LC-MS analizleri ile elde edilmiştir

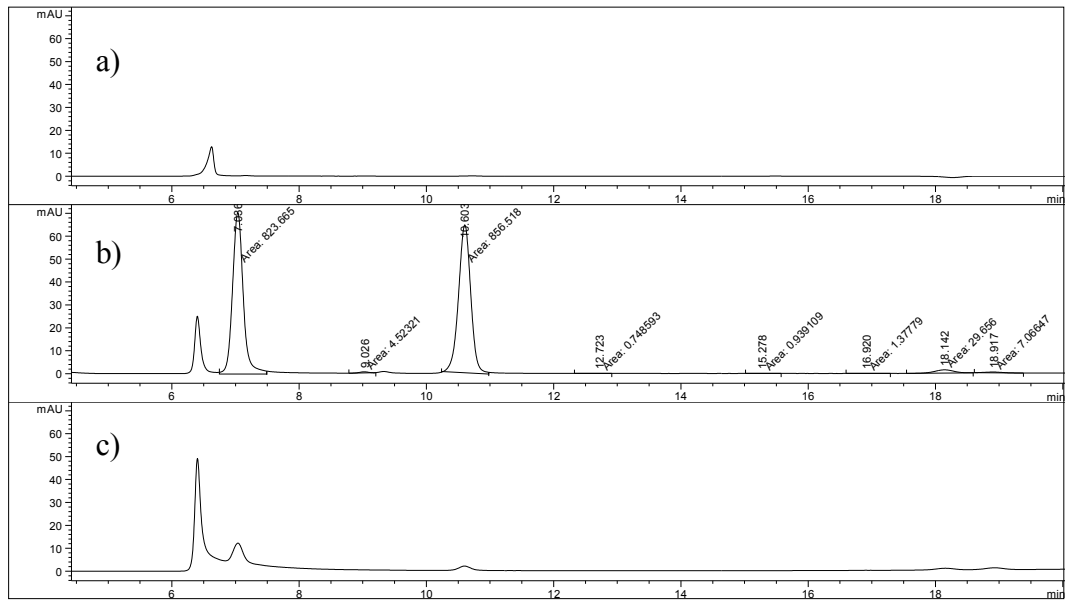
Elde edilen sonuçlar, HPLC kromatogramlarında 11,64 ve 26,32 dk'da gözlenen türlerin hidroksiprophamın izomerleri (*o*- veya *p*-) olduğunu göstermiştir. Kullanılan kolon ve bu izomerlerin polariteleri göz önüne alındığında 11,64 ve 26,32 dk'da gözlenen ara ürünlerin sırasıyla *p*- ve *o*-izomerlerine ait olabileceği sonucuna varılmıştır.

Belirlenen ara ürünlerin 254 ve 280 nm'deki pik alanlarının zamanla değişimi Şek. 3.20'de verilmiştir. Görüldüğü gibi proppham pikine ait alan değeri üstel olarak azalırken ara ürünlere ait pik alanlarının zamanla arttığı ve belirli bir süre sonra da azaldığı görülmektedir. Elektrolizin 60. dk'sında bütün türlere ait alan değerlerinin sıfır olduğu görülmektedir. Bu da ortamdaki aromatik türlerin karboksilik asitler ve anorganik iyonlara dönüştüğünü göstermektedir.



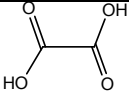
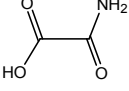
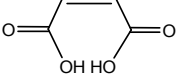
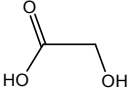
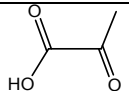
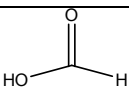
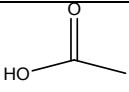
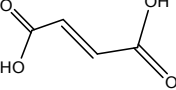
Şekil 3.20. Propphamın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan aromatik ara ürünlerin zamana karşı pik alanları; Proppham (x), benzokinin (▲), *p*-hidroksipropham (◆) ve *o*-hidroksipropham (■); İkinci grafik kateşol (x), hidrokinon (■), anilin (▲) ve benzentriolü (◆) göstermektedir; Pik alanları hidrokinon ve benzentriol için 280 nm'de diğer türler için 254 nm'de belirlenmiştir; [Proppham]: 0,5 mM, [Na₂SO₄] : 50 mM, [Fe³⁺] : 0,5 mM, V: 0,15 L, pH: 3,0, I: 100 mA

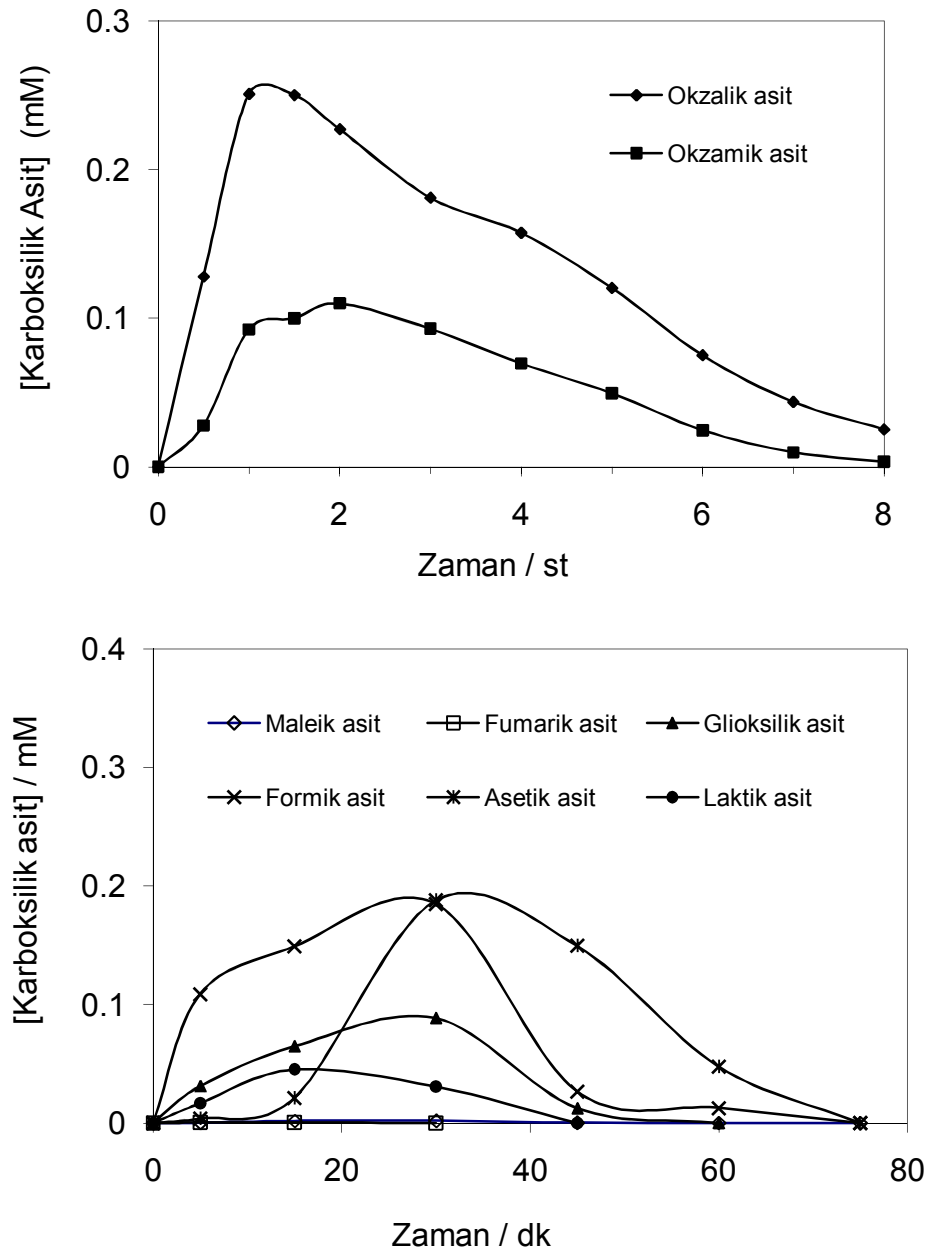
Prophamın yükseltgenmesi sonucu oluşan alifatik karboksilik asit türlerinin belirlenmeleri ve tayinleri HPLC analizleriyle gerçekleştirilmiştir (Şek. 3.21). HPLC kromatogramları prophamın yükseltgenmesi sonucu 7,04 ve 10,60 dk alıkonma zamanına sahip iki karboksilik asitin baskın olarak ortamda oluştuğunu göstermiştir. Bu piklerin sırasıyla okzalik ve okzamik asitlere ait olduğu belirlenmiştir. Anilin ve hidroksillenmiş aromatik ara ürünlerinin yükseltgenmesi sonucu okzamik asit oluşumu muhtemeldir. Ayrıca, elektrolizin ilk 80 dk'sında, okzalik ve okzamik asitler dışında altı adet pik gözlenmiştir. Bu piklerin hangi türlere ait olduğu Çiz. 3.24'de verilmiştir. Belirlenen karboksilik asitlerin elektroliz süresince derişimlerinde meydana gelen değışimler izlenmiş ve Şek. 3.22'de verilmiştir.



Şekil 3.21. Prophamın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elektrolizin (a) 0., (b) 2. ve (c) 8. saatinde gerçekleştirilen HPLC analiz kromatogramları

Çizelge 3.24. Prophamın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında belirlenen alifatik karboksilik asit yapıları ve alıkonma zamanları; [Propham]: 0,25 mM, $[\text{Fe}^{3+}]$: 0,5 mM, I: 100 mA, pH: 3

Karboksilik asit	Molekül yapısı	Alıkonma zamanı, (t_R) / dk
Okzalik asit		7,04
Okzamik asit		10,60
Maleik asit		8,91
Glioksilik asit		12,37
Laktik asit		15,67
Formik asit		16,81
Asetik asit		18,04
Fumarik asit		18,43

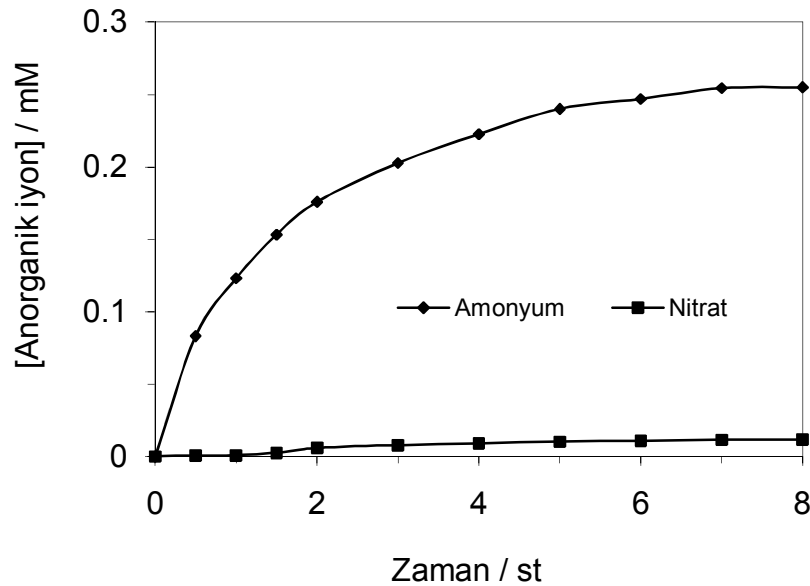


Şekil 3.22. Prophanın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan karboksilik asitlerin zaman-derişim grafikleri; [Prophan]: 0,25 mM, $[Fe^{3+}]$: 0,5 mM, I: 100 mA, pH: 3

Görüldüğü gibi prophanın hidroksil radikalleri ile tepkimesi sonucunda büyük oranda okzalik ve okzamik asit oluşmaktadır. Maleik ve fumarik asitler 0,0025 mM düzeyinde belirlenmiş ve sadece ilk 30 dk'da gözlenmişlerdir. Bu durum bu asitlerin hızlı bir şekilde okzalik asite dönüştüğünü göstermektedir.

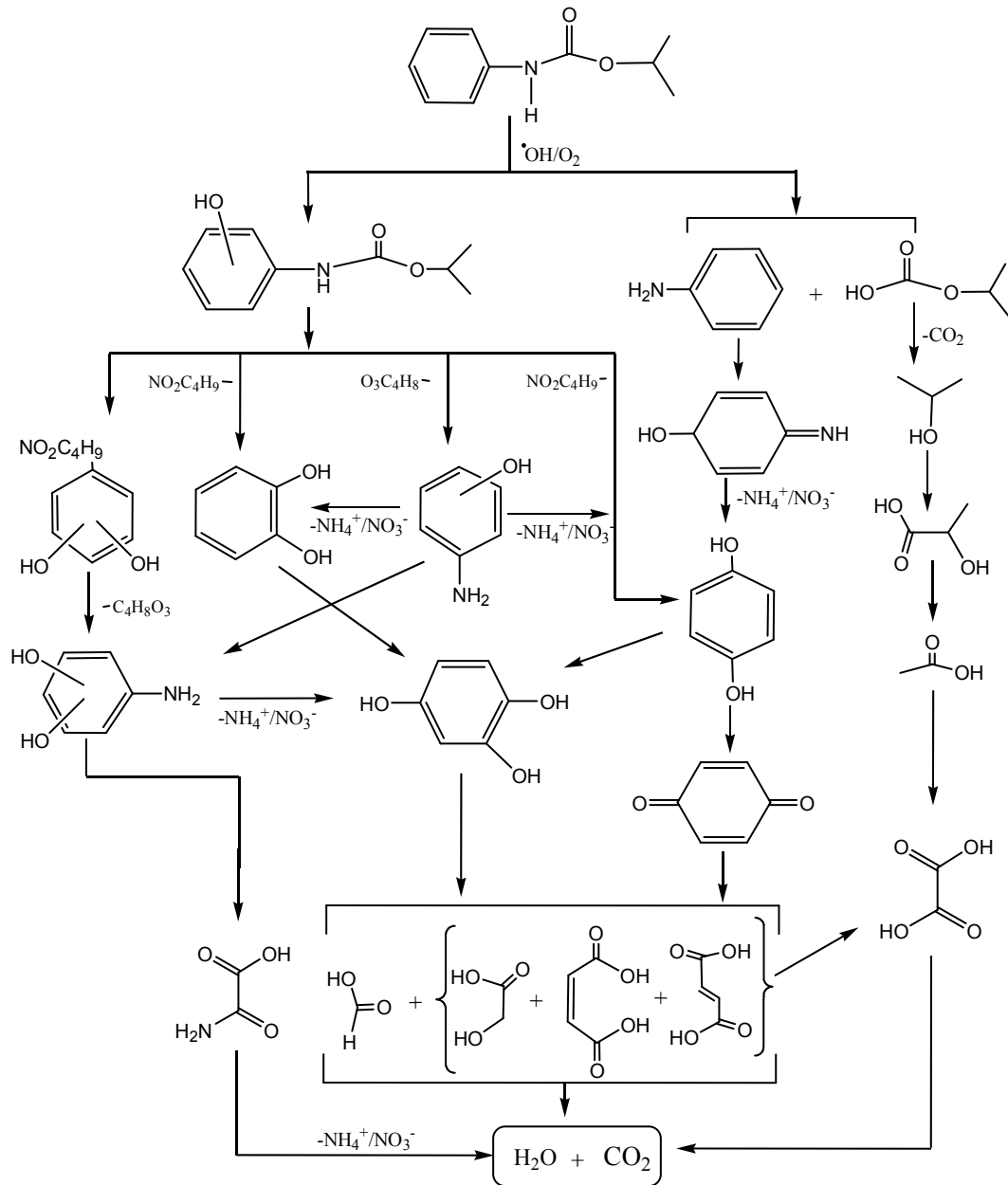
Laktik asidin önce pürivik aside, ardından da asetik ve okzalik asitlere dönüştüğü rapor edilmiştir (Flox ve ark., 2006 ve 2007). Pürivik asit yapılan analizler esnasında tayin edilememiştir çünkü hızlı bir şekilde asetik aside dönüşmüş ve bu nedenle de elektroliz ortamında birikmemiştir. Laktik asit ve ortamdaki aromatik türlerin yükseltgenmesi sonucu oluşan glioksilik asit daha sonra okzalik asite dönüşmüştür (Saulea ve ark. 2001; Andreozzi ve ark. 2003; Brillas ve ark. 2003). Diğer taraftan, asetik asitte okzalik asite yükseltgenmiştir (Gandini ve ark. 2000). Okzalik asit genellikle ileri elektrokimyasal yükseltgeme tekniklerinde tamamen mineralizasyon gerçekleşmeden önce gözlenen son üründür (Brillas ve ark. 1998; Oturan ve ark. 2000). Çünkü okzalat iyonları demir türleri ile kararlı demir-okzalat kompleksleri oluşturur (Boye ve ark. 2003).

Propham yapısında bulunan azotun elektroliz esnasında NH_4^+ ve NO_3^- 'ye dönüştüğü gözlenmiştir. Sekiz saatlik bir elektroliz sonucunda başlangıçta propham yapısında bulunan azotun ($\sim 0,25$ mM) %99'u amonyum ($\sim 0,24$ mM) ve nitrat ($\sim 0,01$ mM) olarak tayin edilmiştir (Şek. 3.23). Geri kalan % 1'lik kısmın ise çözeltide okzamik asit formunda kaldığı belirlenmiştir (Şek 3.22'ye bakınız).



Şekil 3.23. Prophamın elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan anorganik iyonlarının zaman-derişim grafikleri; [Propham]: 0,25 mM, $[\text{Fe}^{3+}]$: 0,5 mM, I: 100 mA, V: 0,150 L, pH: 3

Prophamın $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile yükseltgenmesi pek çok ara ürünün oluşmasına neden olmuştur. Bu bileşiklerin belirlenmesi, asidik ortamda elektro-Fenton yöntemi ile propham giderimi için genel bir mineralizasyon mekanizması önerilmesini sağlamıştır (Şek. 3.24). Sistemde başlıca yükseltgen elektrokimyasal olarak üretilen $\cdot\text{OH}$ radikalleridir. Ayrıca mineralizasyon şemasını sadeleştirmek için $\cdot\text{OH}$ radikalleri sadece tepkime başlangıcında verilmiştir. Prophamın yükseltgenmesi başlıca iki farklı yol izlemektedir. Birinci yolda yükseltgenme yapıda bulunan elektronca zengin benzen halkasının hidroksilasyonu ile başlamıştır. $\cdot\text{OH}$ radikalleri benzen halkasına *o*- ve *p*- pozisyonlarından bağlanabilir. Yapılan analizler sonucunda sistemde bu iki izomerin oluşumu gözlenmiştir. Bu izomerlerin $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile tepkimesi sonucunda karşılık gelen aminofenol izomerlerinin ve karbonik asit monizopropil esterinin oluşumu söz konusudur. Ayrıca, prophamın dihidroksi türevinin oluşumu da gözlenmiştir. Bu ürün tepkimenin daha ileri aşamasında karşılık gelen aminobenzendioli oluşturmuştur. Prophamın yükseltgenmesi sonucu aminofenoller ve aminobenzendiollerin oluşumu daha önceden rapor edilmesine ([Bahnmann ve ark. 2007](#)) karşın bu bileşikler yapılan analizlerde gözlenmemiştir. Bu durum, bu ara ürünlerin elektro-Fenton koşullarında kararsız olmaları nedeniyle hızlı bir şekilde hidrokinon, kateşol ve 1,2,4-benzentriole dönüşmeleri ile açıklanabilir. Ayrıca, bunların doğrudan alifatik karboksilik asitlere örneğin maleik, fumarik, glioksilik, formik ve okzamik asitlere dönüşmeleri de muhtemeldir. İkinci yolda, mineralizasyon C-N bağının anilin ve karbonik asit monoizopropil ester vermek üzere kırılmasıyla başlamıştır. Prophamın aniline dönüşümü daha önce rapor edilmiştir ([Orejuela ve Silva 2004](#)). Oluşan anilin ise hızlıca benzokinona dönüşmüştür ([Brillas ve ark. 1998](#)). Oluşan karbonik asit monoizopropil ester ise izopropil alkol ve karbon dioksit dönüşmüştür. İzopropil alkolün yükseltgenmesi laktik asit oluşumunu sağlamıştır. Daha sonra oluşan laktik asit yükseltgenerek asetik asit ve son olarak da okzalik asite dönüşmüştür. Propham yapısında bulunan azot atomları yükseltgenme esnasında amonyum ve nitrata dönüşmüştür. Sonuç olarak tepkime sonucunda ortamdaki bütün organik türler karbon dioksit ve suya dönüşmüş ve böylece mineralizasyon tamamlanmıştır.

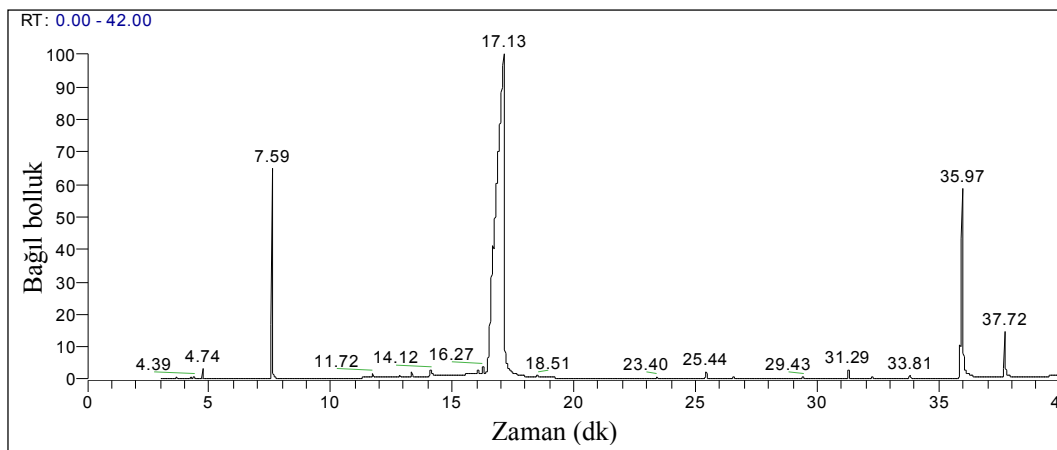


Şekil 3.24. Prophamin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi için önerilen tepkime mekanizması

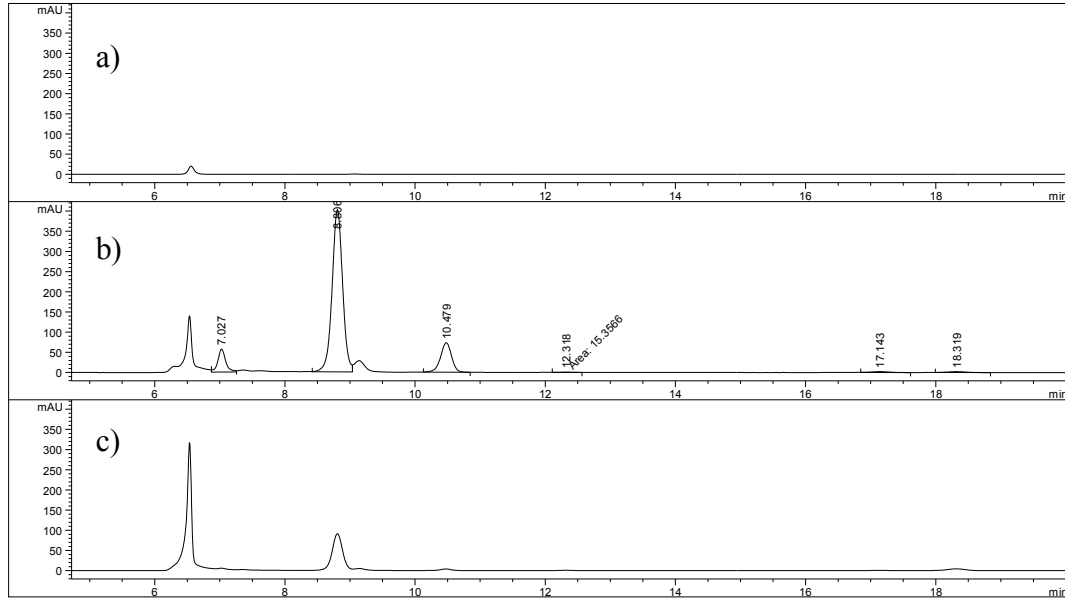
3.1.5.3. Klopinalid

Klopinalidin yükseltgenmesi esnasında oluşan aromatik ara ürünlerin belirlenmesi amacıyla GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler esnasında elde edilen kromatogram Şek. 3.25’de verilmiştir. Elde edilen kromatogramda klopinalid (17,13 dk) dışında farklı piklerin oluşumu gözlenmesine karşın bu piklerin kütle spektrumlarından anlamlı veriler elde edilememiştir.

Klopinalidin yükseltgenmesi sonucu oluşan alifatik karboksilik asit türlerinin belirlenmeleri ve tayinleri HPLC analizleriyle gerçekleştirilmiştir (Şek. 3.26). HPLC kromatogramları prophanın yükseltgenmesi sonucu farklı türde karboksilik asitlerin oluşmasına karşın okzalik, maleik ve okzamik asitlerin baskın türler olduğunu göstermiştir. Belirlenen karboksilik asitler Çiz. 3.25’de verilmiştir. Bu türlerin elektroliz boyunca derişimlerinde meydana gelen değişimler ise Şek. 3.27’de verilmiştir. Görüldüğü gibi okzalik, maleik ve okzamik asit derişimleri ilk 90 dk’da maksimuma ulaşmıştır. Daha sonra bu türlerin derişim değerleri azalırken glioksilik ve formik asit derişimleri artmakta ve daha sonra bu türlerin derişimlerinde zamanla azalmaktadır. Fumarik asit ise çok düşük derişimlerde gözlenmiştir.



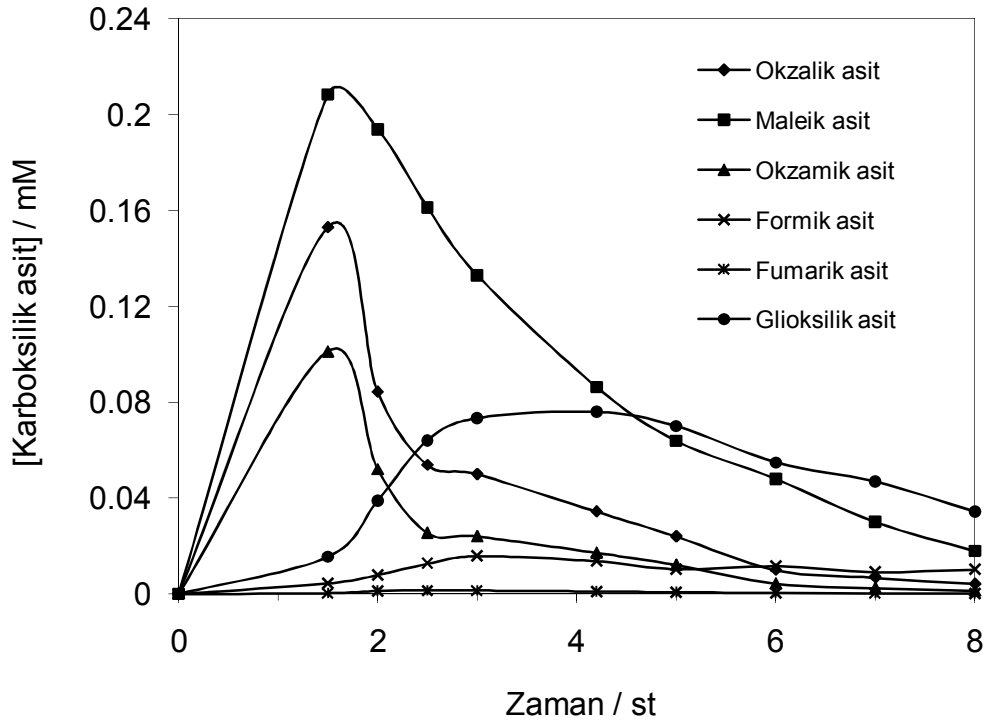
Şekil 3.25. Klopinalidin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elde edilen GC-MS kromatogramı



Şekil 3.26. Klopivaldin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elektrolizin (a) 0., (b) 2. ve (c) 8. saatinde elde edilen HPLC analiz kromatogramları; [Klopivalid]: 0, 5 mM, $[\text{Fe}^{3+}]$: 0,1 mM, I: 100 mA, pH: 3, Tayin dalga boyu: 210 nm

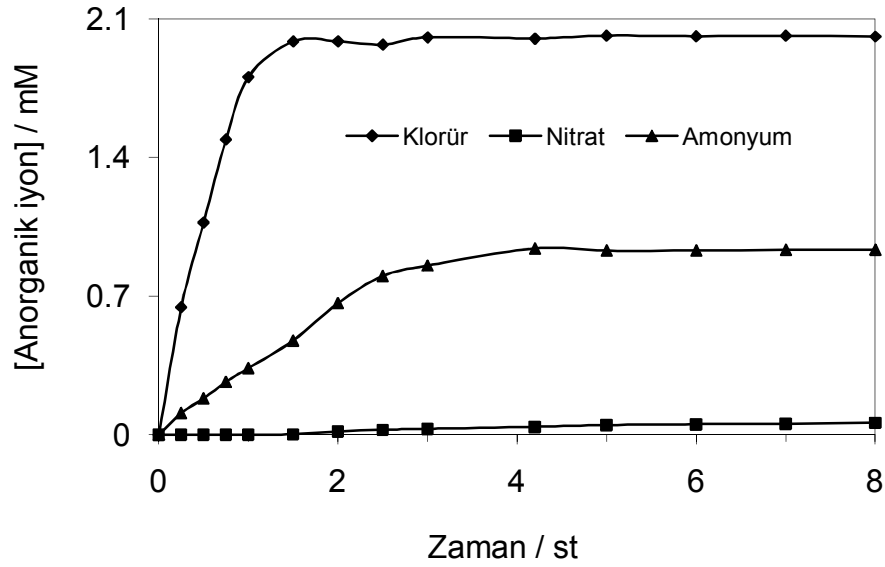
Çizelge 3.25. Klopivaldin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında belirlenen alifatik karboksilik asit yapıları ve alıkonma zamanları

Karboksilik asit	Molekül yapısı	Alıkonma zamanı, (t_R) / dk
Okzalik asit	<chem>O=C(O)C(=O)O</chem>	7,04
Okzamik asit	<chem>NC(=O)C(=O)O</chem>	10,50
Maleik asit	<chem>O=C(O)C=CC(=O)O</chem>	8,91
Gliksilik asit	<chem>O=C(O)CO</chem>	12,22
Formik asit	<chem>O=C(O)C=O</chem>	17,46
Fumarik asit	<chem>O=C(O)C=CC(=O)O</chem>	18,43



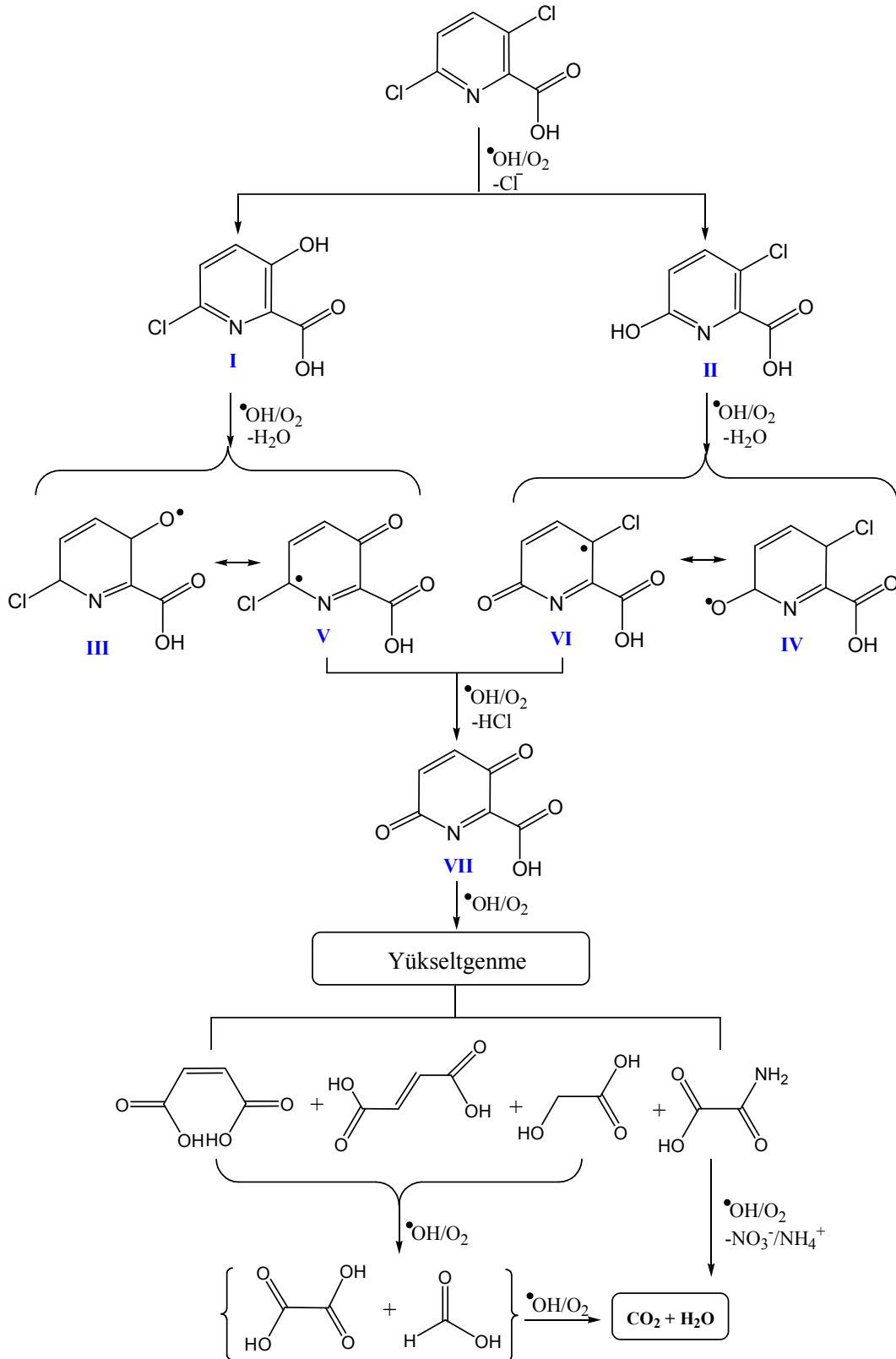
Şekil 3.27. Klopıralidin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan karboksilik asitlerin zaman-derişim grafikleri; [Klopıralid]: 0,5 mM, $[Fe^{3+}]$: 0,1 mM, I: 100 mA, pH: 3

Klopıralidin yükseltgenmesi sonucunda klorür, nitrat ve amonyum iyonlarının oluştuğu gözlenmiştir. Bu iyonların derişimlerinin zamanla değışimi Şek. 3.28'de verilmiştir. Görüldüğü gibi klorür derişimi hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu da aromatik türlerde bulunan klor iyonlarının pikloram da olduğu gibi hızlı bir şekilde hidroksil radikalleri ile yer değıştirdiğini göstermektedir. Oluşan klorür iyonlarının derişimi iki saat içinde başlangıçta klopıralid yapısında bulunan klor miktarının %99'una ulaşmıştır. Elektroliz sonunda elde edilen NO_3^- ve NH_4^+ iyonlarının derişim değeri başlangıçtaki azotun büyük bir kısmının NH_4^+ 'ya dönüştüğünü göstermektedir. Amonyumun derişimi ilk üç saatin sonunda belirgin bir değere ulaşmıştır. Bu zamandan sonra elde edilen derişim artışı çok küçüktür, bu da okzamik asitin yükseltgenme hızının düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Sekiz saatlik bir elektroliz sonucunda, klopıralid yapısında bulunan azotun başlangıç miktarının ($\sim 1,0$ mM) % 99'u NO_3^- ($\sim 0,06$ mM) ve NH_4^+ ($\sim 0,93$ mM) olarak tayin edilmiştir.



Şekil 3.28. Klopıralidin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan anorganik iyonlarının zaman-derişim grafikleri; [Klopıralid]: 1,0 mM, $[Fe^{3+}]$: 0,1 mM, I: 100 mA, V: 0,150 L, pH: 3

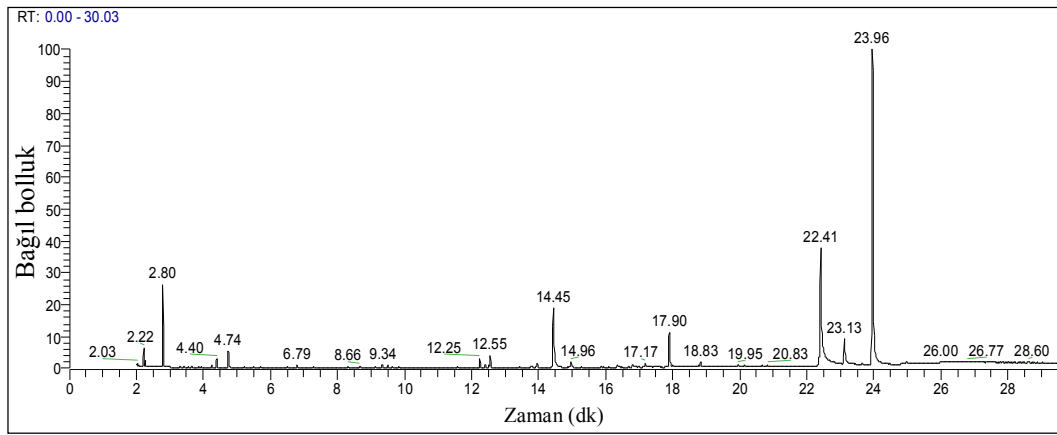
Klopıralidin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi sonucu oluşan ara ürünlerin belirlenmesi, klopıralid için bir tepkime mekanizması önerilmesini mümkün kılmıştır (Şek. 3.29). Belirlenen ara ürünlerden maleik asitin yüksek miktarda oluşması ve klorür derişiminin çok hızlı artması klopıralid yapısında bulunan klor atomlarının hidroksil radikalleri ile elektrofilik yer değiştirme tepkimesi verdiğini göstermektedir. Bu tepkime sonunda ise klopıralid I veya II nolu türlere dönüşür. Bu türlerin de hidroksil radikalleri ile tepkimeye girmesi sonucunda VII nolu tür oluşur. Bu türün tepkimesi sonucunda ise halka açılması yoluyla karboksilik asitler oluşur. Klopıralid yapısında bulunan azot atomları ise tepkimeler sonucunda amonyum ve nitrat iyonlarına dönüştürülür. Son olarak ortamdaki bütün organik türlerin karbon dioksit ve suya dönüştürülmesi sonucunda yükseltgenme tamamlanmış olur.



Şekil 3.29. Klopipalidin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi için önerilen tepkime mekanizması

3.1.5.4. Azinfos-metil

Azinfos-metilin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan ara ürünlerin belirlenmesi amacıyla öncelikli olarak GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kromatogram Şek. 3.30'da verilmiştir. Farklı alıkonma zamanlarına sahip pek çok pik oluşumu görülmektedir. Bu piklerden bazıları kütle spektrumlarından yararlanılarak hangi türlere ait oldukları belirlenmiştir (Çiz. 3.26).

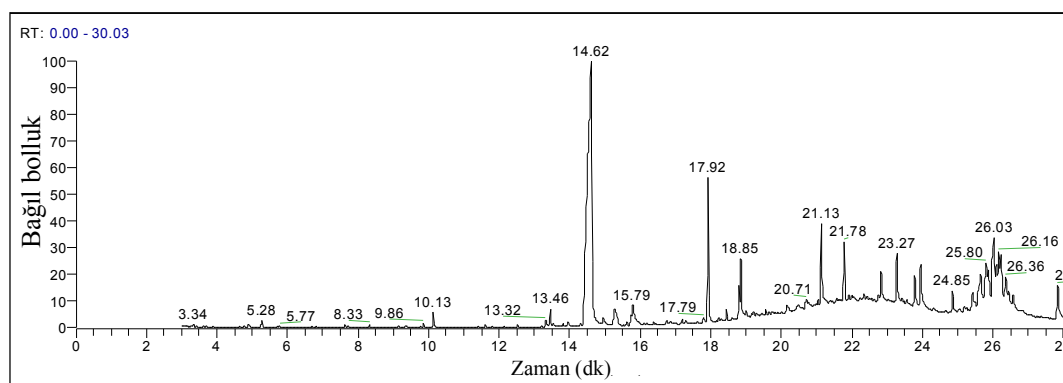


Şekil 3.30. Azinfos-metilin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elde edilen GC-MS kromatogramı

Çizelge 3.26. Azinfos-metilin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan ve GC-MS analizleri ile belirlenen aromatik ara ürünler

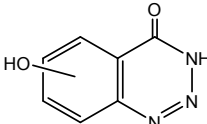
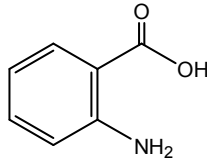
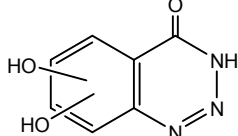
No	Molekülün adı	Molekülün yapısı	t _R / dk	Kütle parçalanma değerleri
I	Azinfos-metil		23.96	160, 132.1, 109.2, 104.2, 93.2, 77.1
II	Azinfos-metil oxon		23.13	160, 132.1, 109.2, 104.2, 77.1
III	Ditiyofosforik asit O,S,O'-trimetil ester		6.30	172 (M ⁺), 141, 125, 109.1, 93.1, 79
IV	Tiyofosforik asit O,S,O'-trimetil ester		5.51	156 (M ⁺), 141.1, 126, 110.1, 95, 79,1
V	1,2,3-benzotriazin-4(3H)-on		14.45	147 (M ⁺), 119, 104, 92.1, 76.1, 63.1

Azinfos-metilin yükseltgenmesi sonucu oluşan ara ürünler hakkında daha fazla bilgi edinmek amacıyla belirlenen ara ürünlerden bezotriazinon molekülünün aynı koşullarda elektrolizi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu molekül için GC-MS analizleri tekrarlanmıştır (Şek. 3.31). Bu analizler sonucunda üç farklı ara ürünün oluşumu belirlenmiştir (Çiz. 3.27).

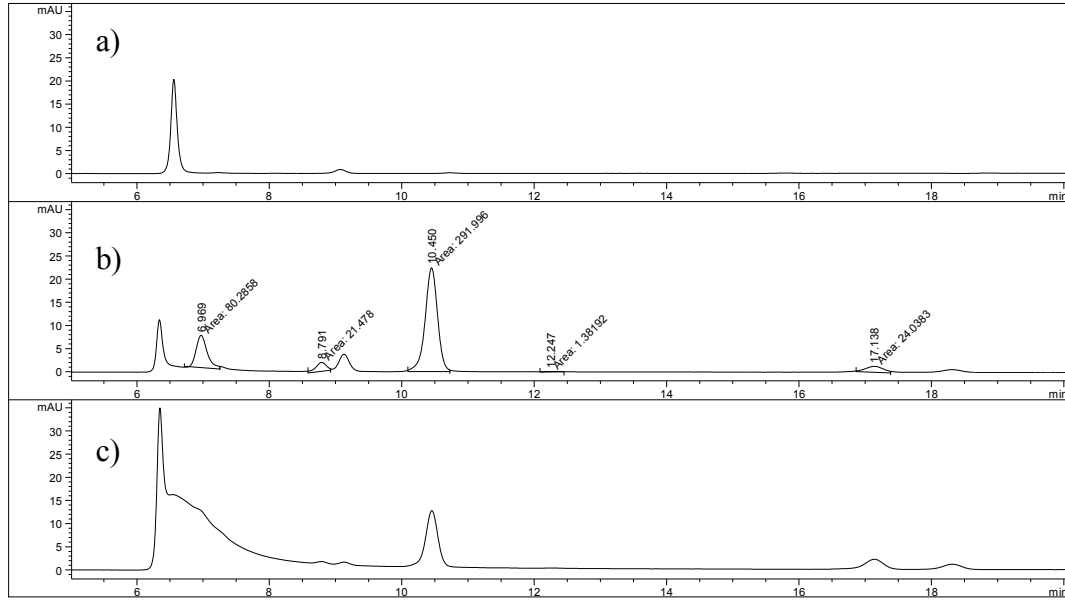


Şekil 3.31. Benzotriazinonun elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elde edilen GC-MS kromatogramı

Çizelge 3.27. Benzotriazinonun elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan ve GC-MS analizleri ile belirlenen aromatik ara ürünler

No	Molekülün adı	Molekülün yapısı	t_R / dk	Kütle parçalanma değerleri
VI	Monohidroksibenzotriazinon		15,92	163 (M^+), 147, 135, 120, 106, 92, 63
VII	2-aminobenzoik asit		13,32	137 (M^+), 120, 92, 80, 63
VIII	Dihidroksibenzotriazinon		16,92	179 (M^+), 163, 134, 123, 95, 78, 67

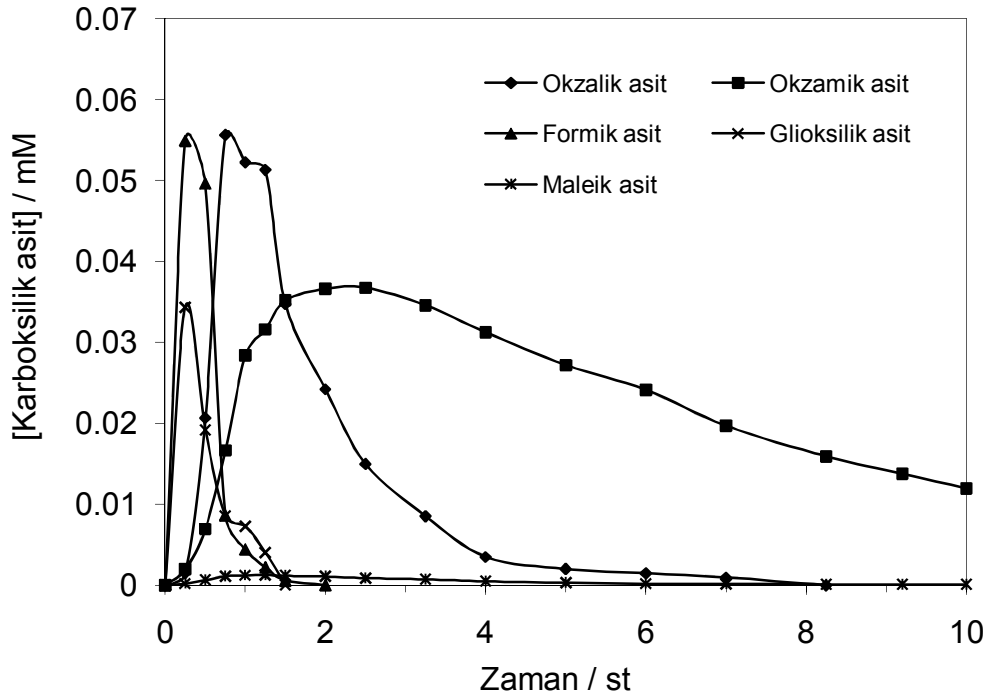
Azinfos-metilin yükseltgenmesi sonucu oluşan karboksilik asitlerin belirlenmesi amacıyla HPLC analizleri gerçekleştirilmiştir. Elektrolizin farklı zamanlarında elde edilen HPLC kromatogramları Şek. 3.32’de verilmiştir. Kromatogramlarda yer alan piklerden bazılarının hangi türlere ait olduğu belirlenmiştir (Çiz. 3.28). Belirlenen bu türlerin derişim değışimleri ise Şek. 3.33’de verilmiştir. Görüldüğü gibi elektrolizin ilk 30 dk’sında gliksilik ve formik asit derişimleri maksimuma ulaşmıştır. Okzalik asit derişimi ise 60 dk’da en yüksek değeriine ulaşmış ve daha sonra belirli bir hızda derişimi azalmıştır. Okzamik asit derişim ise ilk 2 saat içinde yavaş bir şekilde artmış ve daha sonra yavaş bir şekilde miktarı azalmıştır. Maleik asit derişiminin ise çok düşük düzeylerde olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.32. Azinfos-metilin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elektrolizin (a) 0., (b) 2. ve (c) 8. saatinde gerçekleştirilen HPLC analiz kromatogramları; [Azinfos-metil]: 0,075 mM, $[\text{Fe}^{3+}]$: 0,1 mM, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: 50 mM, I: 60 mA, pH: 3, Tayin dalga boyu: 210 nm

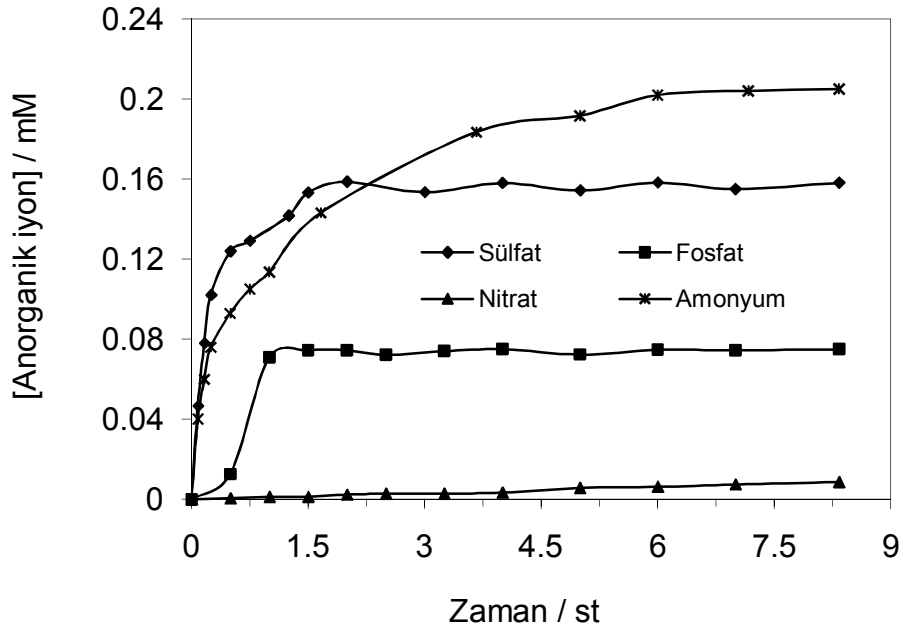
Çizelge 3.28. Azainfos-metilin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında belirlenen alifatik karboksilik asit yapıları ve alıkonma zamanları

Karboksilik asit	Molekül yapısı	Alıkonma zamanı, (t_R) / dk
Okzalik asit	<chem>O=C(O)C(=O)O</chem>	7,04
Okzamik asit	<chem>NC(=O)C(=O)O</chem>	10,5
Maleik asit	<chem>O=C(O)/C=C/C(=O)O</chem>	8,91
Glioksilik asit	<chem>O=C(O)CO</chem>	12,22
Formik asit	<chem>O=C(O)C=O</chem>	17,13



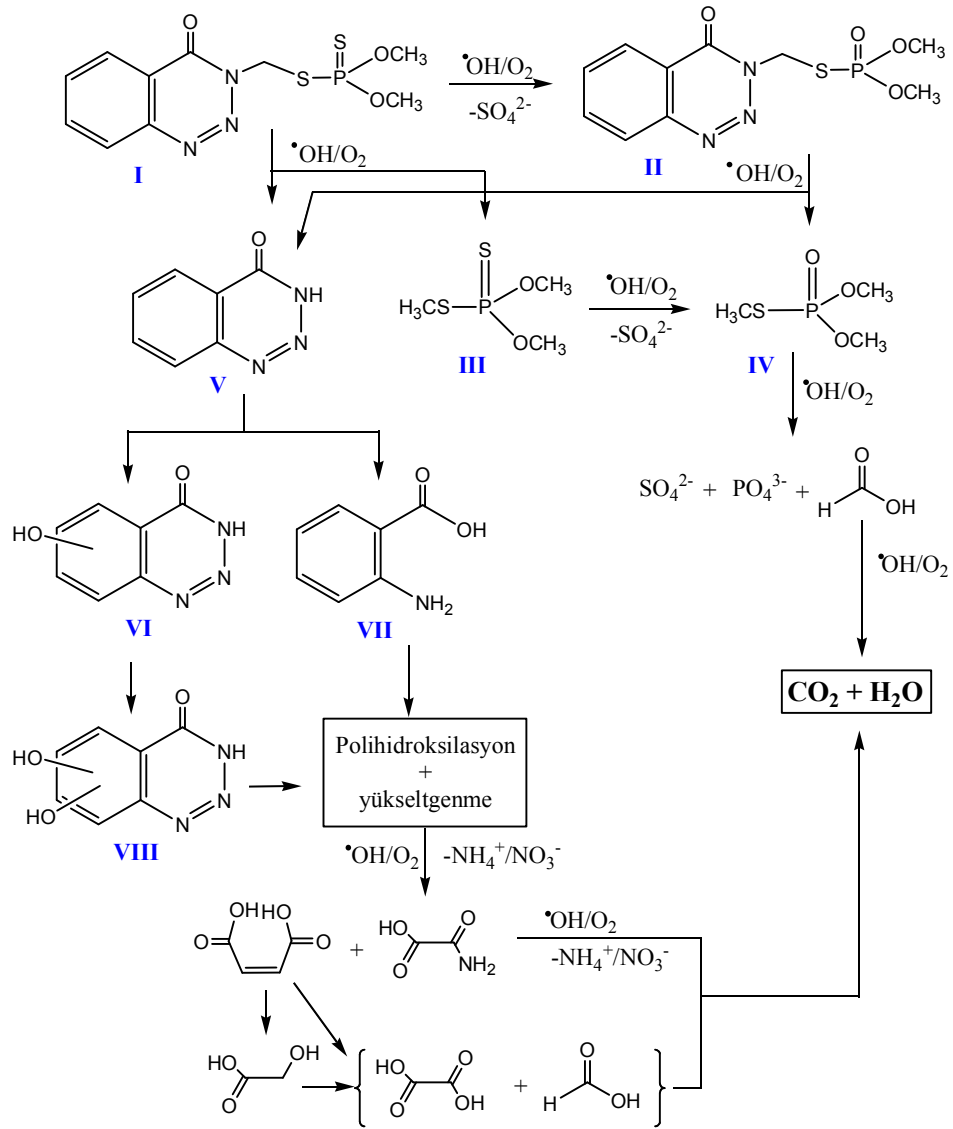
Şekil 3.33. Azinfos-metilin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan karboksilik asitlerin zaman-derişim grafikleri; [Azinfos-metil]: 0,075 mM, $[Fe^{3+}]$: 0,1 mM, I: 60 mA, pH: 3

Azinfos-metilin yükseltgenmesi sonucunda oluşan anorganik iyonların belirlenmesi amacıyla azinfos-metilin iki farklı destek elektrolit içeren ortamda elektrolizi gerçekleştirilmiş ve oluşan anorganik iyonlar iyon kromatografisi yardımıyla belirlenmiştir. Azinfos-metilin yükseltgenmesi sonucunda yapısında bulunan azot, sülfür ve fosfor atomlarının nitrat, amonyum, sülfat ve fosfata dönüştüğü gözlenmiştir. Bu iyonların derişimlerinin zamanla değişimi Şek. 3.34'de verilmiştir. Görüldüğü gibi elektrolizin başlangıç aşamasında sülfat ve amonyum derişimleri hızlı bir şekilde artmıştır. Buna karşın bu aşamada nitrat ve fosfat oluşumu daha yavaştır. İlk 60 dk sonunda ise fosfat miktarı stokiyometrik olarak başlangıç fosfor miktarına ulaşmıştır. Sülfat derişimi ise ilk 30 dk sonunda yavaş bir şekilde artmış ve 120 dk sonra stokiyometrik olarak başlangıç sülfür miktarına eşitlenmiştir. Amonyum ve nitrat derişim toplamının 500 dk elektroliz sonucunda stokiyometrik değerin % 96'sına ulaştığı görülmüştür. Bu da geri kalan azotun çözeltide organik formda yani okzamik asit şeklinde bulunduğunu göstermektedir (Şek. 3.33'e bakınız).



Şekil 3.34. Azinfos-metilin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan anorganik iyonlarının zaman-derişim grafikleri; [Azinfos-metil]: 0,075 mM, $[Fe^{3+}]$: 0,1 mM, I: 100 mA, V: 0,15 L, pH: 3

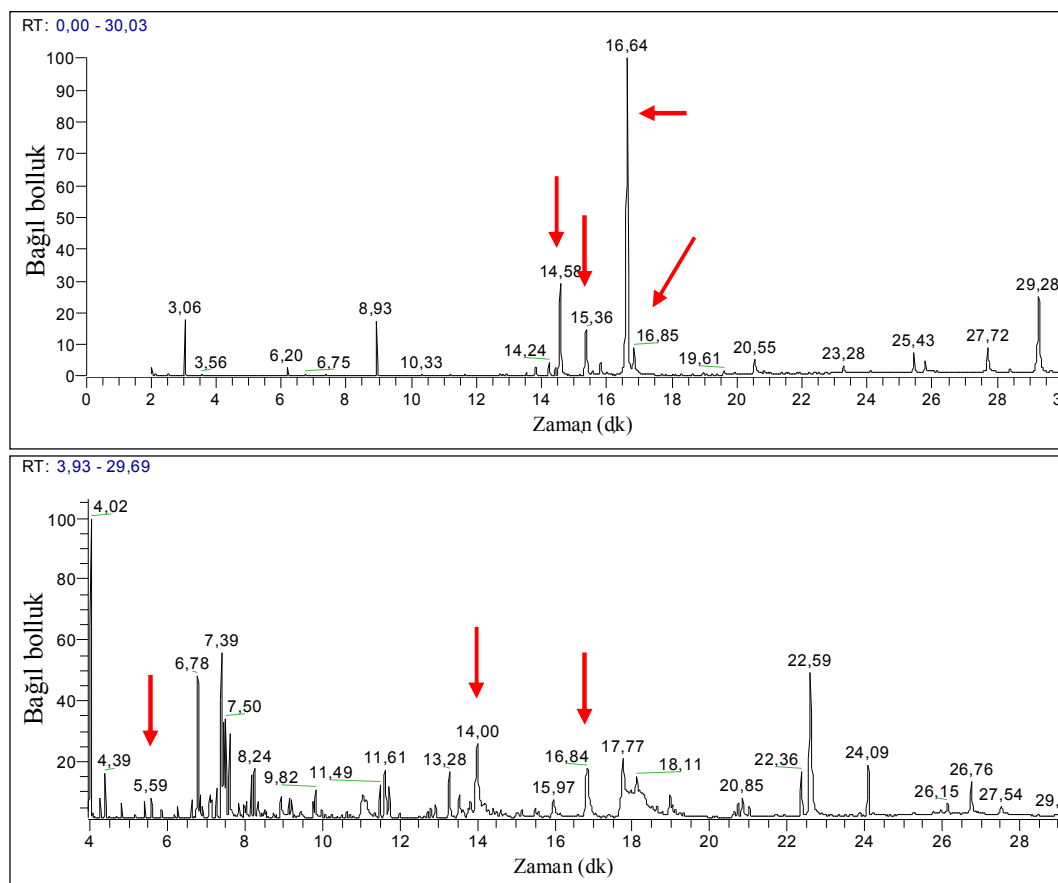
Azinfos-metilin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan ara ürünlerin belirlenmesi sonucunda azinfos-metil mineralizasyonu için bir tepkime mekanizması önerilmiştir (Şek. 3.35). Görüldüğü gibi azinfos-metil öncelikli olarak II nolu türevine dönüşmektedir. Daha sonra ise III, IV ve V nolu ara ürünler oluşmaktadır. III ve IV nolu ara ürünler doğrudan sülfat, fosfat ve formik asite dönüşmektedir. V nolu tür ise VI, VII ve VIII nolu türleri oluşturmaktadır. Oluşan bu türlerin hidroksil radikalleri ile tepkimesi sonucunda alifatik karboksilik asitler oluşmaktadır. Oluşan karboksilik asitlerin yükseltgenmesi sonucunda ise mineralizasyon tamamlanmaktadır.



Şekil 3.35. Azinfos-metilin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi için önerilen tepkime mekanizması

3.1.5.5. AO7

AO7'nin hidroksil radikalleriyle tepkimesi sonucunda oluşan aromatik yükseltgenme ürünlerinin belirlenmesi amacıyla, 1,0 mM AO7 içeren çözeltinin 0,1 mM Fe^{3+} varlığında 100 mA'de elektrolizi gerçekleştirilmiştir. Belirli aralıklarla elektroliz ortamından alınan örneklerin HPLC ve GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. HPLC analizleri ile standart ekleme yöntemi kullanılarak aromatik yükseltgenme ürünlerinden bazıları belirlenmiştir. HPLC analizleriyle belirlenemeyen aromatik ara ürünlerinin belirlenmesi amacıyla GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla yukarıdaki koşullarda 30 dk gerçekleştirilen elektroliz sonunda, elektroliz çözeltisi diklormetan ve etil asetat kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Elde edilen ekstratlar kullanılarak GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kromatogramlar (Şek. 3.36) ve kütle spektrumları kullanılarak HPLC analizleriyle belirlenemeyen aromatik ara ürünlerden bazıları belirlenmiştir. HPLC ve GC-MS analizleriyle belirlenen türler Çiz. 3.29'da verilmiştir. Belirlenen ara ürünlerden bazıları örneğin **VI** (Hustert ve ark., 1992; Spadora ve ark., 1994; Bandara ve ark., 1996) ve **VII** (Spadora ve ark., 1994; Bandara ve ark., 1996) bileşikleri, farklı ileri yükseltgeme prosesleri kullanılarak AO7'nin giderimine yönelik yapılan bazı çalışmalarda rapor edilmiştir.



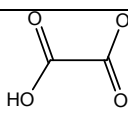
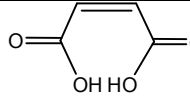
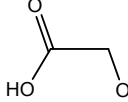
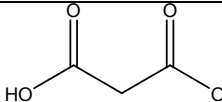
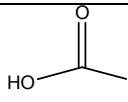
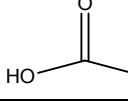
Şekil 3.36. AO7'nin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elde edilen GC/MS kromatogramları

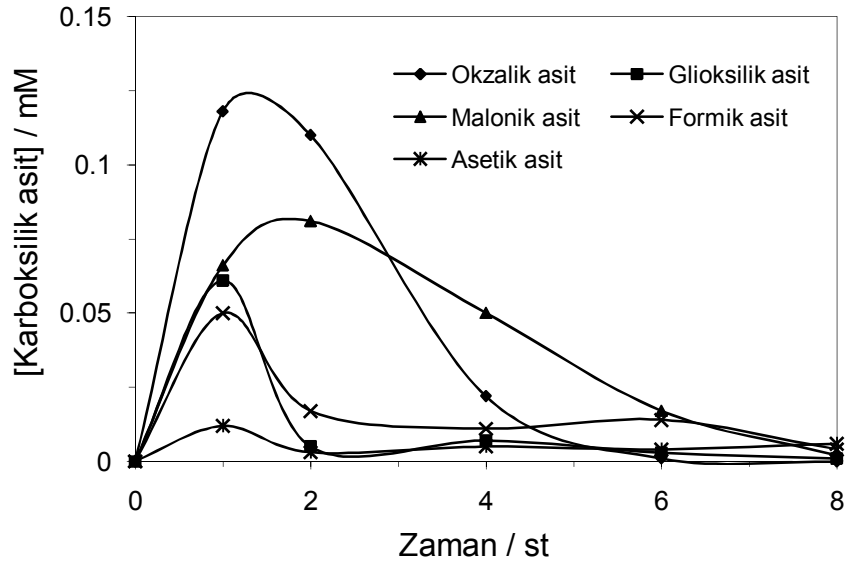
Çizelge 3.29. AO7'nin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan aromatik ara ürünler; [AO7]: 1.0 mM, $[\text{Fe}^{3+}]$: 0.1 mM, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: 0,05 M, pH: 3, I: 100 mA

		HPLC	GC/MS	
Ürün	Bileşik adı	t_R / dk	t_R / dk	Kütle değerleri
I	4-Aminofenol	3,4	----	
II	Sülfanilik asit	3,75	----	
III	1,2,4-benzentriol	5,4	----	
IV	Hidrokinon	8,0	----	
V	1,4-benzokinin	14,75	5,59	108 (M^+), 82, 54
VI	4-fenolsülfonik asit	20,06	----	
VII	1,2-naftakinon	24,75	15,40	158 (M^+), 130, 102, 76
VIII	Salisilik asit	29,2	----	
IX	Benzoik-2-formil	----	14,00	149 (M^+), 122, 105, 77, 51
X	2-hidroksi-1,4-naftalendion	----	14,57	174 (M^+), 146, 118, 105, 77
XI	1,2-naftalendiol	----	16,64	160 (M^+), 131, 114, 103, 77
XII	2,3 dihidroksi-1,4-naftalendion	----	16,84	190 (M^+), 162, 131, 105, 88, 77

AO7'nin yükseltgenmesi sonucu oluşan karboksilik asit türlerinin belirlenmeleri ve tayinleri HPLC analizleriyle gerçekleştirilmiştir. Belirlenen bileşiklerin yapıları ve alıkonma zamanları Çiz. 3.30'da verilmiştir. Belirlenen karboksilik asitlerin zamanla derişimlerinde meydana gelen değişim Şek. 3.37'de gösterilmiştir. Karboksilik asitler elektrolizin başlaması ile büyük bir hızla oluşmaya başlamaktadır. Oluşan malonik asit asetik asite dönüşmektedir (Masende ve ark., 2005). Glioksilik asit ise okzalik asite yükseltgenmektedir (Vel Leitner ve Doré, 1997). Diğer yandan asetik asidin de okzalik asite yükseltgendiği bilinmektedir (Gandini ve ark., 2000). Glioksilik asit ve asetik asit eğrilerindeki azalma, formik asit ve okzalik asit eğrilerindeki artışa karşılık gelmektedir. Maleik asidin elektroliz boyunca çok küçük derişimlerde olduğu belirlenmiştir.

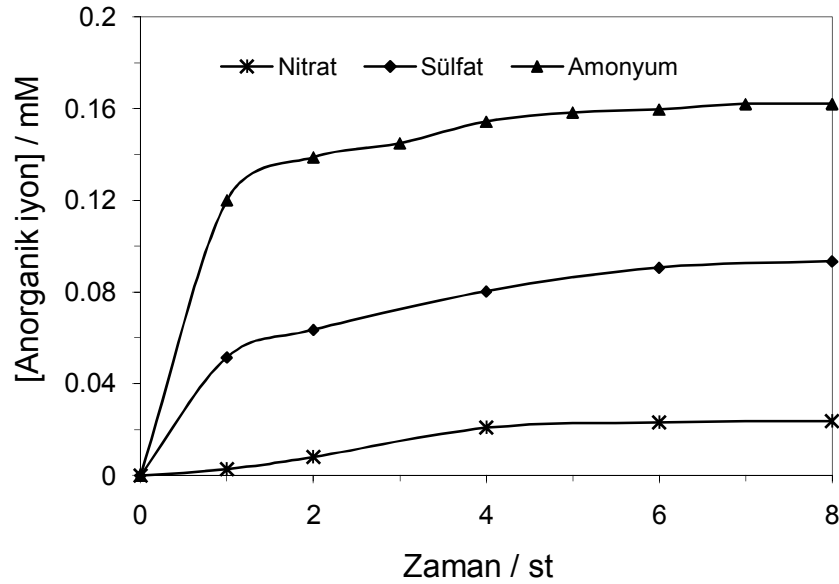
Çizelge 3.30. AO7'nin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan alifatik karboksilik asit yapıları ve alıkonma zamanları

Molekülün adı	Molekülün yapısı	Alıkonma zamanı, (t _R) / dk
Okzalik asit		8,70
Maleik asit		9,87
Glioksilik asit		11,92
Malonik asit		13,13
Formik asit		16,05
Asetik asit		17,61



Şekil 3.37. AO7'nin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan karboksilik asitlerin zaman-derişim grafikleri; [AO7]: 0.10 mM, $[Fe^{3+}]$: 0.2 mM, I: 100 mA, V: 0.225 L, pH: 3

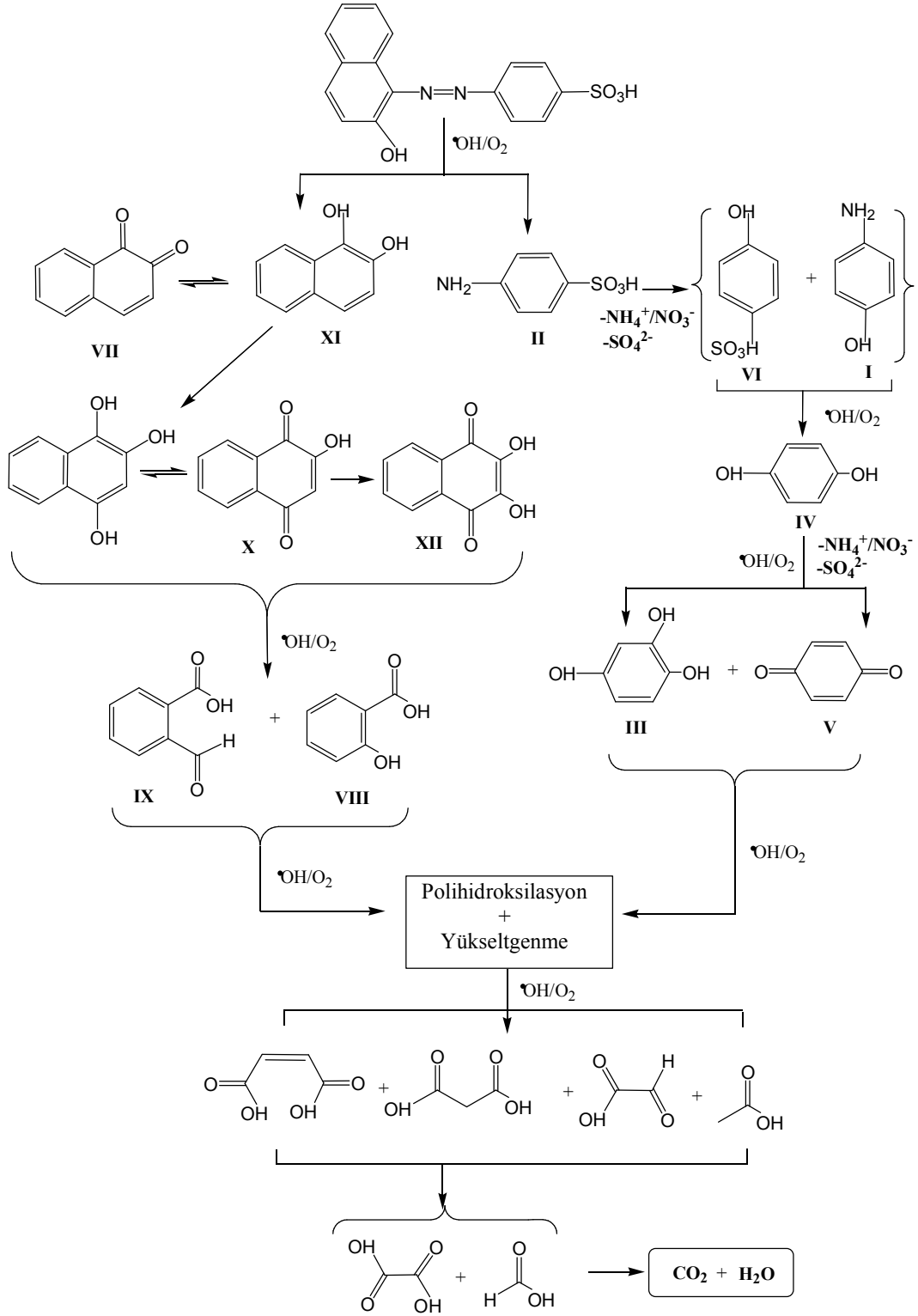
AO7'nin yükseltgenmesi sonucu nitrat, sülfat ve amonyum iyonlarının oluştuğu belirlenmiştir. Bu türlerin elektroliz boyunca derişimlerinde meydana gelen değişim Şek. 3.38'de verilmiştir.



Şekil 3.38. AO7'nin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan anorganik iyonların zaman-derişim grafikleri; [AO7]: 0.10 mM, $[Fe^{3+}]$: 0.2 mM, $[Na_2SO_4]$: 0.05 M, I: 100 mA V: 0.200 L, pH: 3

Şekil 3.38'den de görüldüğü gibi elektrolizin birinci saatinde ortamda belirlenen SO_4^{2-} derişimi 0,0515 mM'dır. Bu sonuç AO7 yapısında bulunan sülf grubunun hidroksil radikallerinin etkisiyle yapıdan ayrılarak SO_4^{2-} iyonunu oluşturduğunu göstermektedir. Sekiz saatlik bir elektroliz sonucunda yapıda bulunan sülf grubunun %99'u sülfat iyonu olarak belirlenmiştir. AO7 yapısında bulunan diazo bağının kırılması $-\text{NO}_2$ (Guivarch ve ark., 2003) ve $-\text{NH}_2$ (Bandara et al., 1996) grubu içeren ara ürünlerin oluşumuna neden olur. Bu iki grup hidroksil radikallerinin etkisiyle kullanılan deneysel koşullarda NO_3^- ve NH_4^+ iyonlarını oluştururlar. Sistemde belirlenen NO_3^- ve NH_4^+ iyon derişimleri yapıdaki azotun büyük bir kısmının NH_4^+ iyonlarına dönüştüğünü göstermektedir. Sekiz saat gerçekleştirilen elektroliz sonucunda kullanılan deney koşullarında AO7 yapısında bulunan başlangıç azot miktarının % 98'i NO_3^- ve NH_4^+ iyonu olarak belirlenmiştir.

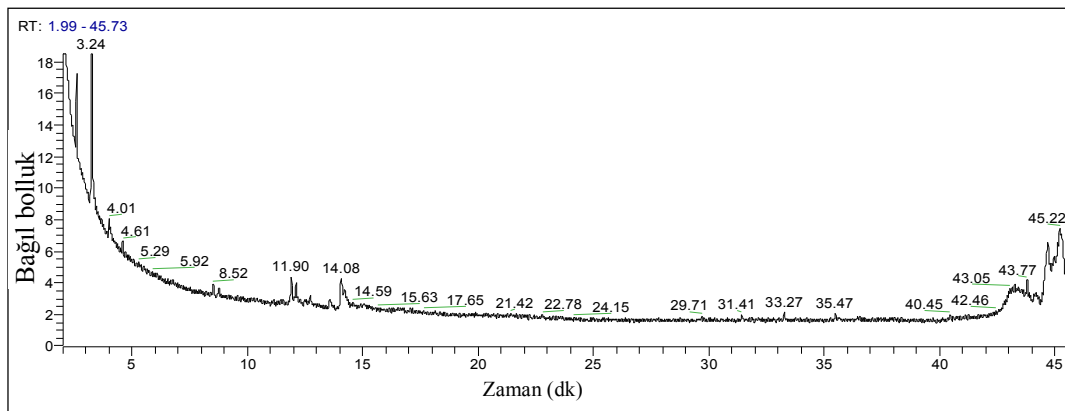
Elektro-Fenton deneyleri esnasında asidik ortamda hidroksil radikalleri ile AO7'nin yükseltgenmesi sonucu oluşan ara ürünlerin belirlenmesiyle AO7 giderimi için bir mekanizma önerilmiştir (Şek. 3.39). AO7 giderimi yapıdaki en aktif grup olan (Bandara et al., 1996) diazo bağının kırılmasıyla başlar ve XI ve II nolu bileşikler oluşturur. Daha sonra AO7 mineralizasyonu üç aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada, XI nolu bileşik VII nolu bileşiğe yükseltgenir. Daha sonra, XII nolu bileşiğin yükseltgenmesi ve hidroksillenmesi sonucunda VII, IX ve XII nolu bileşikler oluşur. Son olarak bu moleküllerin halka açılma tepkimesi sonucunda IX, VIII ve X nolu bileşikler oluşur. İkinci aşamada, bileşik II elektrofilik süstitüsyon tepkimesi sonucunda VI ve I nolu bileşikler oluşturur. Bu bileşiklerin daha ileri tepkimeleri IV, III ve V nolu bileşiklerin oluşumuna neden olur. Son aşamada, alifatik karboksilik asitler oluşur. Bu moleküllerin karbon dioksit ve suya dönüşümü mineralizasyonun tamamlanmasını sağlar.



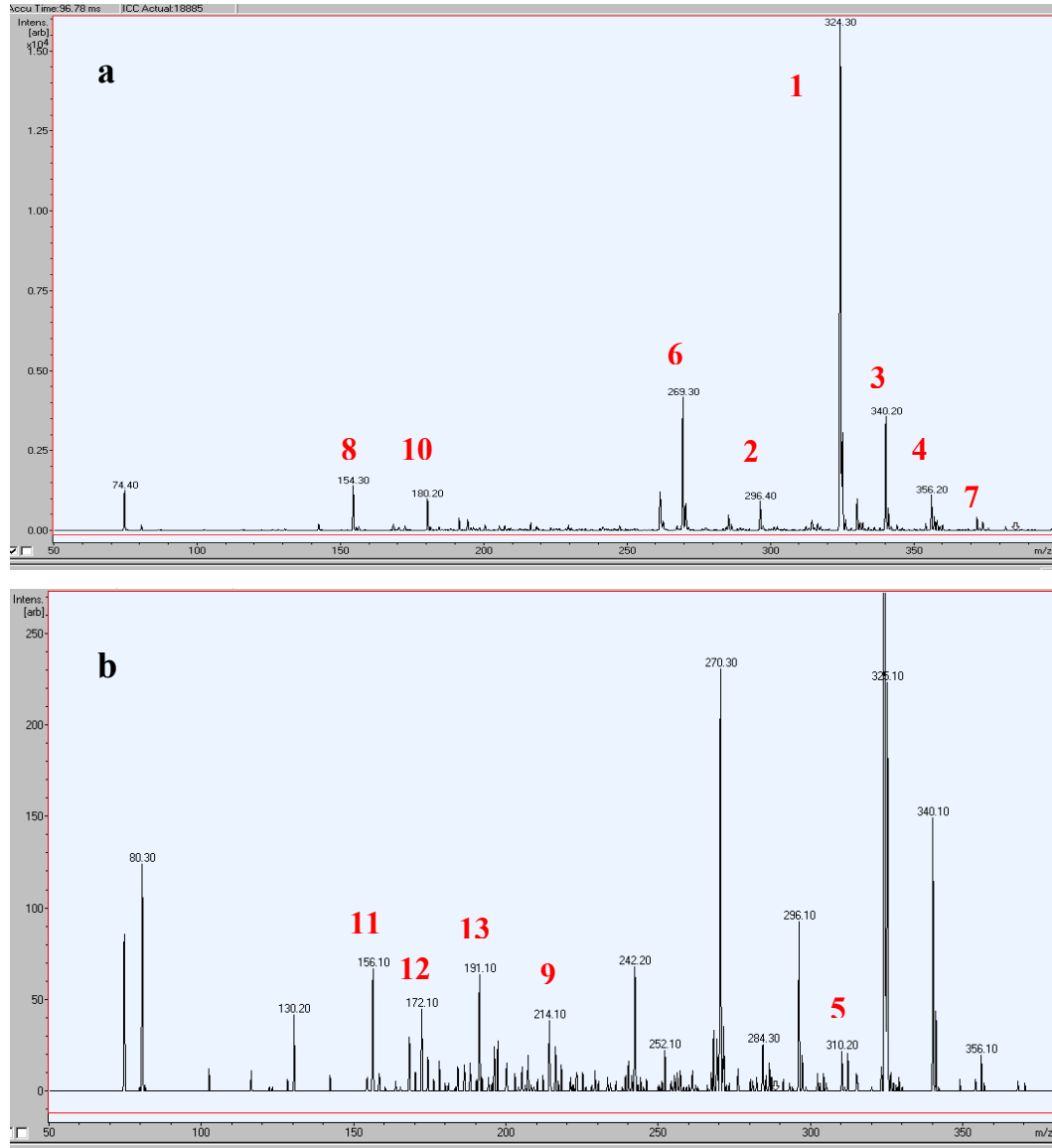
Şekil 3.39. AO7'nin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi için önerilen tepkime mekanizması

3.1.5.6. BM3

BM3'ün elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan aromatik ara ürünlerin belirlenmesi amacıyla öncelikli olarak GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla belirli bir süre elektrolizden sonra elektroliz çözeltisi etil asetat ve diklormetan ile ekstre edilmiştir. Elde edilen ekstratlar GC-MS sisteminde analiz edilmiştir (Şek. 3.40). Görüldüğü gibi belirgin bir pik oluşumu söz konusu değildir. Oluşan piklerin MS spektrumlarından anlamlı veri elde edilememiştir. Bunun sonucunda da ara ürün belirleme çalışmaları LC-MS analizleri ile devam ettirilmiştir. LC-MS analizleri sonucunda belirlenen aromatik ara ürünler Çiz. 3.31'de verilmiştir. LC-MS analizleri farklı alıkonma zamanına sahip aynı M^{+} ya sahip türlerin oluştuğunu göstermiştir. Bu türler BM3 yapısında simetrik olarak bulunan benzen halka sistemlerine hidroksil radikallerinin katılması ile oluşan izomerlerdir. GC-MS analizleri için hazırlanan ekstratlar kromatografi kolonundan geçirilmeden doğrudan ESI-MS dedektörüne gönderilmiş ve elde edilen ekstradaki türlerin analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler esnasında elde edilen kütle spektrumları Şek. 3.41'de verilmiştir. Bu spektrumlara dayanarak M^{+} piklerinden yararlanılarak bazı aromatik ve alifatik ara ürünler belirlenmiştir (Çiz. 3.32). Olivera ve ark. (2007) metilen mavisinin TiO_2 katalizörleri varlığında giderimi çalışmalarında ESI-MS dedektörü ile yaptıkları analizler sonucunda 11, 12 ve 13 nolu ara ürünlere benzer türlerin oluşumunu rapor etmişlerdir.

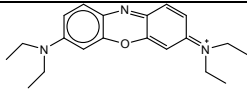
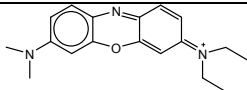
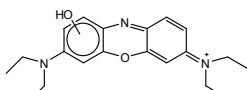
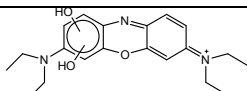
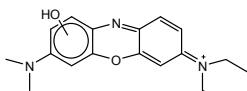
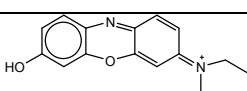


Şekil 3.40. BM3'ün elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elde edilen GC/MS kromatogramı

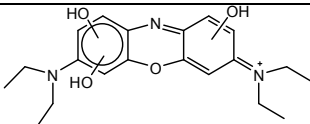
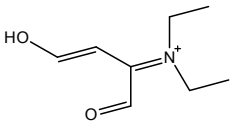
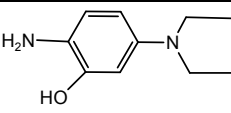
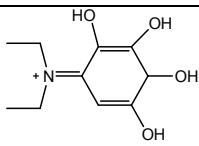
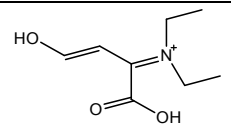
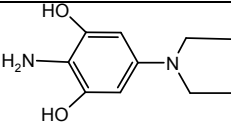
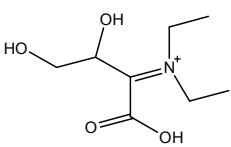


Şekil 3.41. BM3'ün elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elde edilen ESI-MS spekturumları; Örnekler elektrolizin (a) 80. ve (b) 250. dk'sında etil asetat ile ekstre edilmiştir; [BM3] : 0.1 mM, [Fe³⁺] : 0.2 mM, pH : 3, I : 60 mA

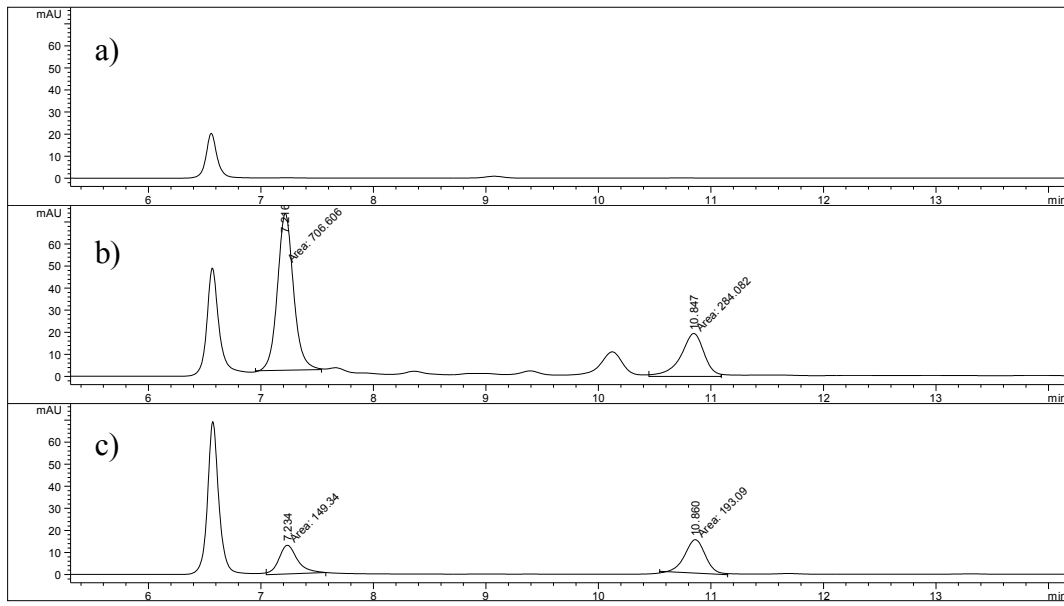
Çizelge 3.31. BM3'ün elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında LC-MS ile belirlenen ara ürünler; [BM3] : 0.1 mM, [Fe³⁺] : 0.2 mM, pH : 3, I : 60 mA

Molekül adı	Molekül yapısı	t _R (dk)	M ⁺
1		30.6	324.3
2		19.0	296.4
3		42.0	340.4
		46.5	340.4
		64.6	340.4
4		33.8	356.5
		83.3	356.5
5		21.7	312.5
		23.2	312.6
		25.8	312.7
6		8.7	269.2

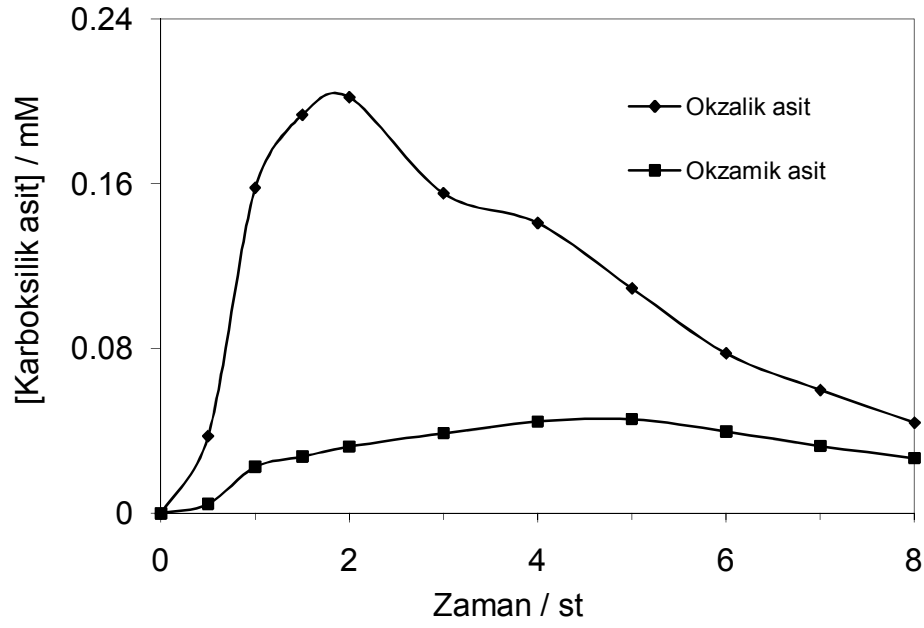
Çizelge 3.32. BM3'ün elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında ESI-MS analizleri ile belirlenen ara ürünler; Örnekler elektrolizin 80 ve 250. dk'sında etil asetat ile ekstre edilmiştir; [BM3] : 0.1 mM, [Fe³⁺] : 0.2 mM, pH : 3, I : 60 mA

No	Molekül yapısı	M ⁺	No	Molekül yapısı	M ⁺
7*		372.20	11*		156.10
8*		180.20			
9*		214.10	12*		172.10
10*		196.00	13*		190.10

Elektrolizler esnasında gerçekleştirilen HPLC analizleri BM3'ün yükseltgenmesi sonucunda farklı türde alifatik karboksilik asitlerin oluştuğunu göstermiştir (Şek. 3.42). Bu karboksilik asitlerden alıkonma zamanı 7,2 ve 10,85 dk olan piklerin okzalik ve okzamik asitlere ait olduğu belirlenmiştir. Bu türlerin elektroliz boyunca derişimlerini izlenmiş ve Şek. 3.43'de verilmiştir. Okzalik asit derişimi elektrolizin başlamasıyla birlikte belirgin bir şekilde artmış ve 2 saatte maksimuma ulaşmıştır. Daha sonra okzalik asit derişimi azalırken okzamik asit derişiminin arttığı gözlenmiştir.

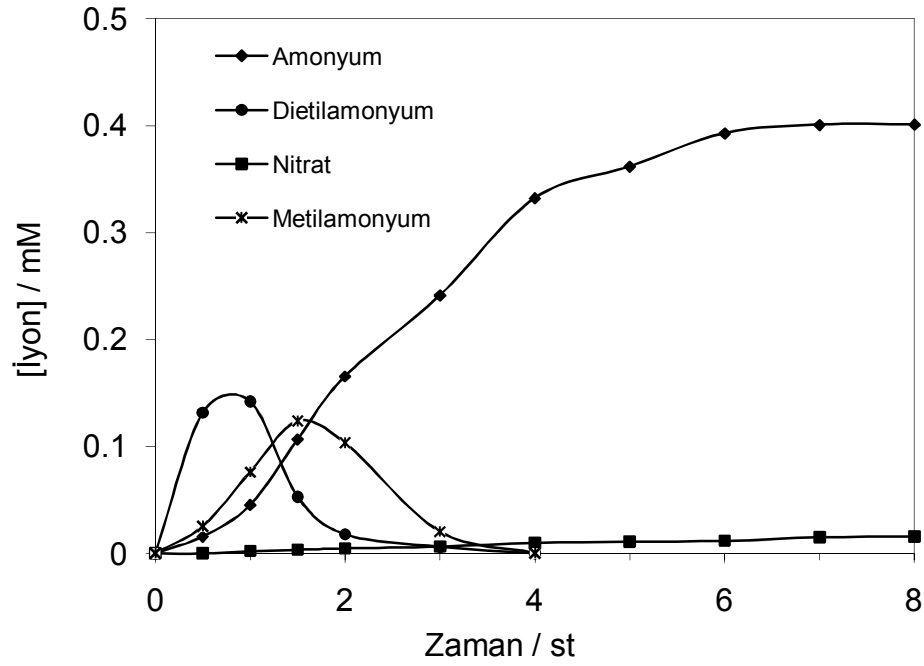


Şekil 3.42. BM3'ün elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında elektrolizin (a) 0., (b) 2. ve (c) 8. saatinde gerçekleştirilen HPLC kromatogramları; [BM3]: 0,15 mM, $[\text{Fe}^{3+}]$: 0,2 mM, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: 50 mM, I: 60 mA, pH: 3, V: 0,2 L; Tayin dalga boyu: 210 nm



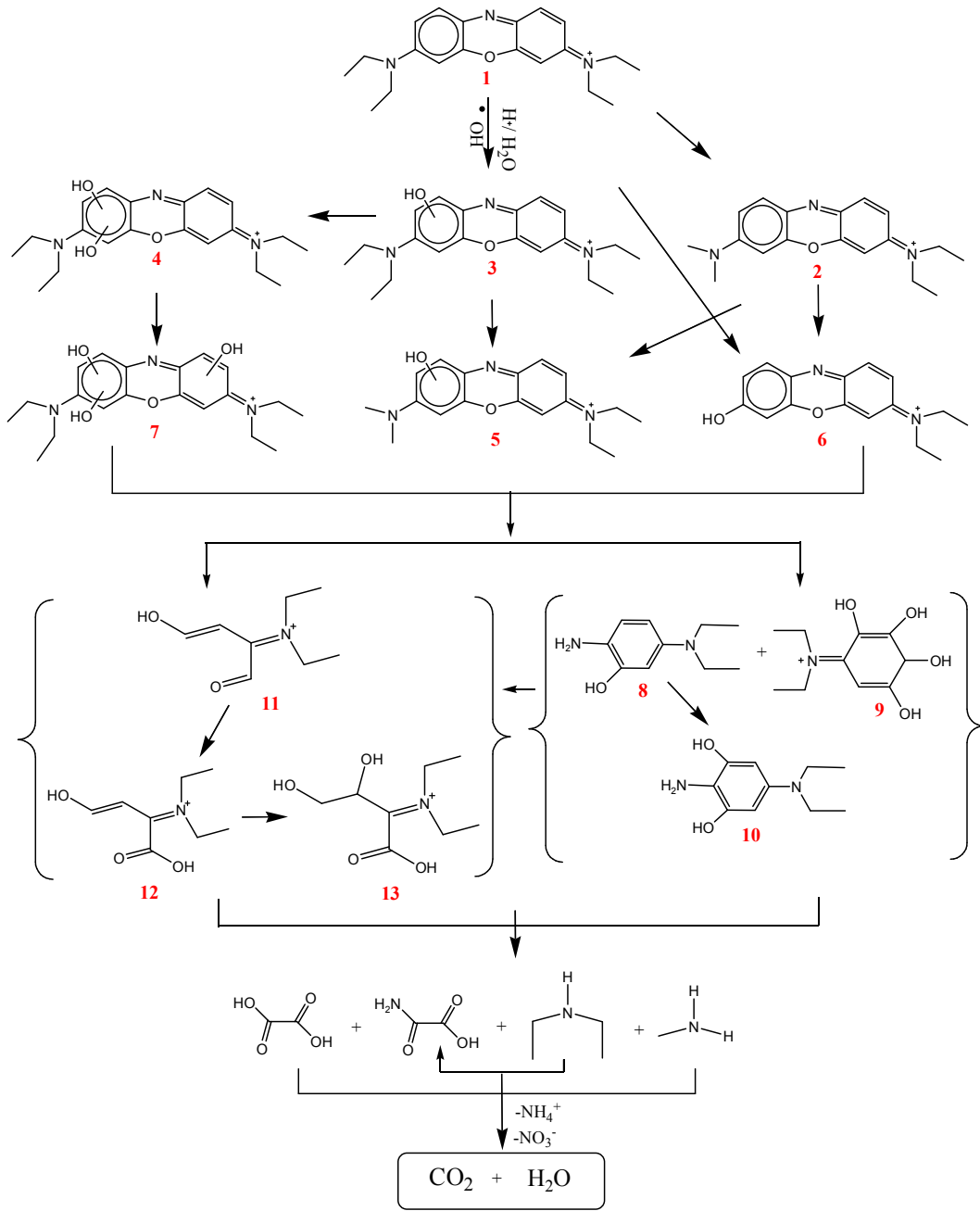
Şekil 3.43. BM3'ün elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan karboksilik asitlerin zaman-derişim grafikleri; [BM3]: 0,15 mM, $[Fe^{3+}]$: 0,2 mM, $[Na_2SO_4]$: 50 mM, I: 60 mA, pH: 3, V: 0,2 L

BM3'ün elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi sonucunda nitrat, amonyum, metil amonyum ve dietil amonyum iyonlarının oluştuğu gözlenmiştir. Bu iyonların elektroliz boyunca derişim değışimleri iyon kromatografisi ile izlenmiş ve Şek. 3.44'de verilmiştir. Görüldüğü gibi metilamonyum ve dietilamonyum elektrolizin ilk 4 saatinde gözlenmiştir. Bu türlerin derişimleri azalırken amonyum derişiminin arttığı gözlenmiştir. Bu da bu türlerin amonyuma dönüştüğünü göstermektedir. BM3 yapısında bulunan azotun büyük bir kısmı amonyum iyonlarına çok az bir kısmı ise nitrata dönüşmüştür. Başlangıç azot miktarının (0,45 mM) 0,42 mM'ı sekiz saat sonunda amonyum ve nitrat olarak tayin edilmiştir. Geri kalan kısım ise çözeltide okzamik asit formunda kalmıştır.



Şekil 3.44. BM3'ün elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi esnasında oluşan anorganik iyonların zaman-derişim grafikleri; [BM3]: 0,15 mM, $[Fe^{3+}]$: 0,2 mM, $[Na_2SO_4]$: 50 mM, I: 60 mA, pH: 3, V: 0,2 L

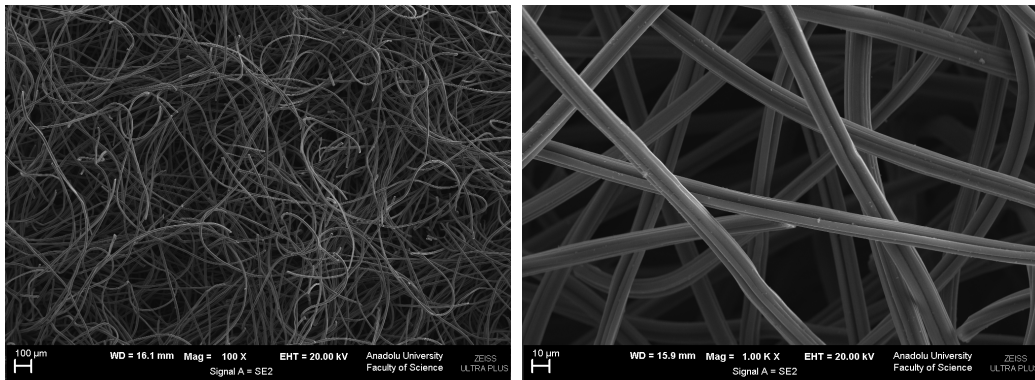
BM3 için çeşitli analizler sonucunda belirlenen ara ürünlere dayanılarak bir tepkime mekanizması önerilmiştir (Şek. 3.45). Görüldüğü gibi mineralizasyon BM3'ün hidroksil radikalleri ile tepkimesi sonucunda hidroksillenmiş ara ürünlerin (3, 4 ve 5) oluşumu ile başlamıştır. Aynı zamanda yan grupların dekarboksilasyona uğraması (2 ve 6) ve yer değiştirmesi (7) de gözlenmiştir. Bu türlerin tepkimeleri ise daha küçük aromatik ara ürünlerin (8, 9 ve 10) ve alifatik türlerin (11, 12 ve 13) oluşumuna neden olmuştur. Oluşan ara ürünlerin hidroksil radikalleri ile tepkimeleri ise okzalik ve okzamik asitlerin oluşumunu sağlamıştır. Son olarak bu türlerin de karbon dioksit ve suya kadar yükseltgenmeleri sonucunda tam mineralizasyona ulaşılmıştır.



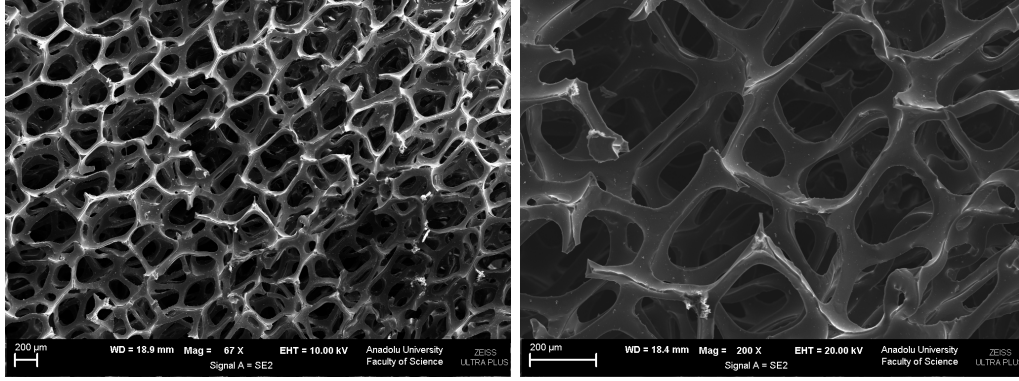
Şekil 3.45. BM3'ün elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi için önerilen tepkime mekanizması

3.2. Karbon Köpük Ve Karbon Keçe Elektrotların H_2O_2 Üretiminde Etkinliklerinin Karşılaştırılması

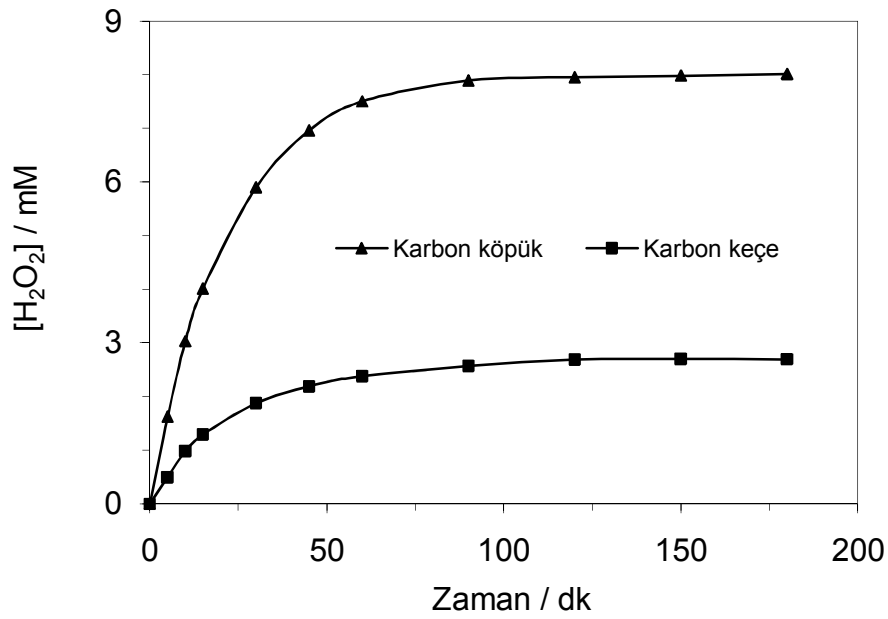
Elektro-Fenton yönteminin organik kirlenici giderim etkinliği ortamda üretilen $^{\bullet}OH$ miktarına bağlıdır. Bu da elektrokimyasal olarak O_2 'nin indirgenmesi sonucu oluşturulan H_2O_2 miktarına bağlıdır. Elektrokimyasal olarak H_2O_2 oluşturulması pek çok faktöre bağlı olmasına karşın büyük ölçüde kullanılan katot materyaline bağlıdır. Bu nedenle yüksek H_2O_2 oluşturma kabiliyetine sahip yeni katot malzemeleri elektro-Fenton yönteminin etkinliğinin artırılması için son derece önemlidir. Bu kapsamda yeni bir elektrot malzemesi olarak özel olarak üretilmiş karbon köpük elektrotların katot olarak kullanımı literatürde ilk defa araştırılmıştır. Bu kapsamda öncelikli olarak karbon köpük elektrodun H_2O_2 üretimindeki etkinliği Bölüm 3.1'de kullanılan karbon keçe elektrot ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Şekil 3.46 ve 3.47'de karbon keçe ve karbon köpük elektrotların yüzey morfolojileri görülmektedir. Görüldüğü gibi her iki elektrodun yüzey morfolojileri farklılık göstermektedir. Karbon keçe elektrot nm çapında ince fiberlerden oluşmaktadır. Buna karşın karbon köpük elektrot ise bal peteği görünümünde ve mikro gözenekler içermektedir. Deneysel çalışmalarda aynı geometrik yüzey alanına sahip karbon köpük ve karbon keçe elektrotlar kullanılarak elektrolizler gerçekleştirilmiştir. Fe^{2+} iyonları içermeyen elektroliz ortamında oluşturulan H_2O_2 miktarı kimyasal olarak iyodür metodu ile belirlenmiştir (Ge ve Qu, 2004). Elde edilen H_2O_2 miktarları zamanın fonksiyonu olarak Şek. 3.48'de verilmiştir.



Şekil 3.46. Karbon keçe elektrodun farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri



Şekil 3.47. Karbon köpük elektrodun farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri



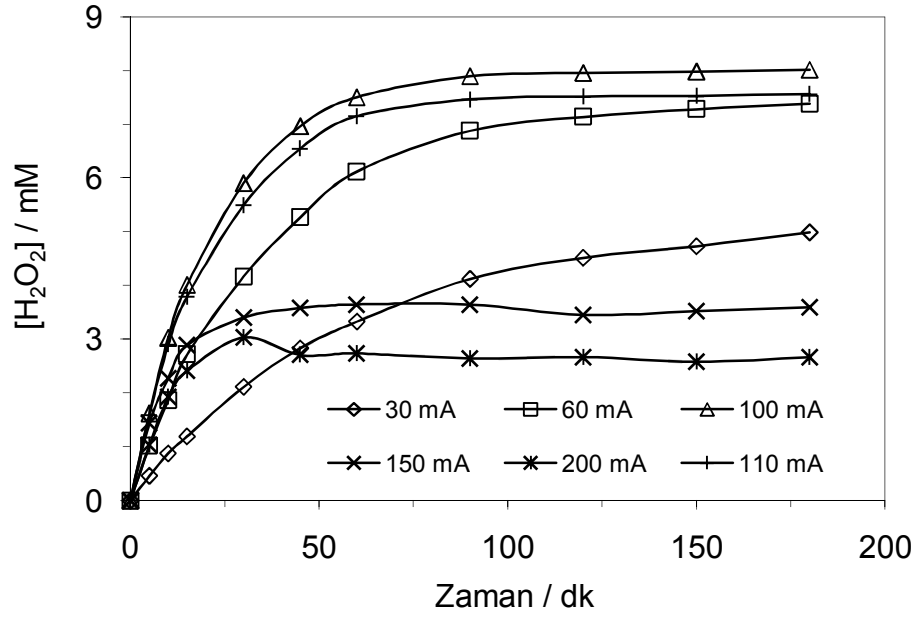
Şekil 3.48. Karbon köpük ve karbon keçe elektrotlar yüzeyinde elektrokimyasal olarak üretilen H₂O₂ miktarları; [Na₂SO₄]: 0,05 M, I: 100 mA, pH: 3, V: 0.125 L, T: 25 °C, O₂ akış hızı: 100 mL dk⁻¹

Görüldüğü gibi her iki elektrot da H₂O₂'in elektrokimyasal üretimi için benzer davranış sergilemektedir. Elektrolizin ilk 50 dk'sında H₂O₂ miktarının hızlı bir şekilde arttığı, daha sonra H₂O₂ üretim hızının düştüğü ve en sonunda da sabit bir değere ulaştığı görülmektedir. Karbon köpük ve karbon keçe elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen 180 dk'lık elektroliz sonucunda elde edilen H₂O₂ derişimleri sırasıyla 8,05 ve 2,70 mM olarak belirlenmiştir. Karbon köpük elektrot ile üç kat daha fazla H₂O₂ oluşturulduğu bulunmuştur. Buradan elektrokimyasal H₂O₂ üretiminde karbon köpük elektrodun karbon keçeye göre daha verimli bir

katot malzemesi olduğu sonucuna varılmıştır. Wang ve ark. (2005) aktif karbon fiber elektrot ile grafit elektrotların H_2O_2 üretim etkinliklerini kıyaslamışlar ve 0,36 A'de 180 dk'lık elektroliz sonucunda sırasıyla aktif karbon fiber ve grafit elektrot için 600 μM ve 52 μM H_2O_2 elde etmişlerdir. Burada kullanılan aktif karbon fiber elektrodun yapısı karbon keçe elektrodun yapısına kısmen benzemektedir. Karbon keçe elektrot ile elde ettiğimiz değerler aktif karbon fiber ile elde edilen değerlere göre daha fazladır. Bu da karbon köpük elektrodun H_2O_2 üretiminde ne denli etkin olduğunu göstermektedir.

3.2.1. Karbon köpük elektrot ile H_2O_2 üretimine akım yoğunluğunun etkisi

Uygulanan akımın karbon köpük elektrodun H_2O_2 üretimin etkinliğine etkisini araştırmak amacıyla 30-200 mA aralığında farklı akım değerlerinde elektroliz ortamında oluşturulan H_2O_2 miktarları izlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şek. 3.49'da verilmiştir. Görüldüğü gibi bütün akım yoğunluğu değerlerinde elde edilen verilerde iki bölge bulunmaktadır. Birinci bölgede 15. dk'ya kadar üretilen H_2O_2 miktarı ile elektroliz zamanı arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır. 15. dk'dan sonra H_2O_2 üretim hızının yavaşça azaldığı ve ikinci bölgede sabit bir değere ulaştığı gözlenmiştir. Üretilen H_2O_2 miktarının sabit bir derişim değerine ulaştıktan sonra artmaması oluşturulan H_2O_2 'nin bir kısmının bozunduğunu göstermektedir. Bu durum ise H_2O_2 'nin anot yüzeyinde yükseltgenmesi (Eş. 3.17 ve 3.18), katot yüzeyinde suya indirgenmesi (Eş. 19) (Brillas et al., 2009) ve/veya H_2O_2 'nin elektroliz ortamında termal bozunmaya uğraması (Eş. 3.20) ile açıklanabilir (Brillas ve ark., 1995; 1996; 2000).



Şekil 3.49. Uygulanan akımın karbon köpük elektrot yüzeyinde H_2O_2 oluşturma hızına etkisi; $V : 0.125 \text{ L}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] : 0.05 \text{ M}$, $\text{pH} : 3$, $T : 25^\circ\text{C}$, O_2 akış hızı : 100 mL dk^{-1}



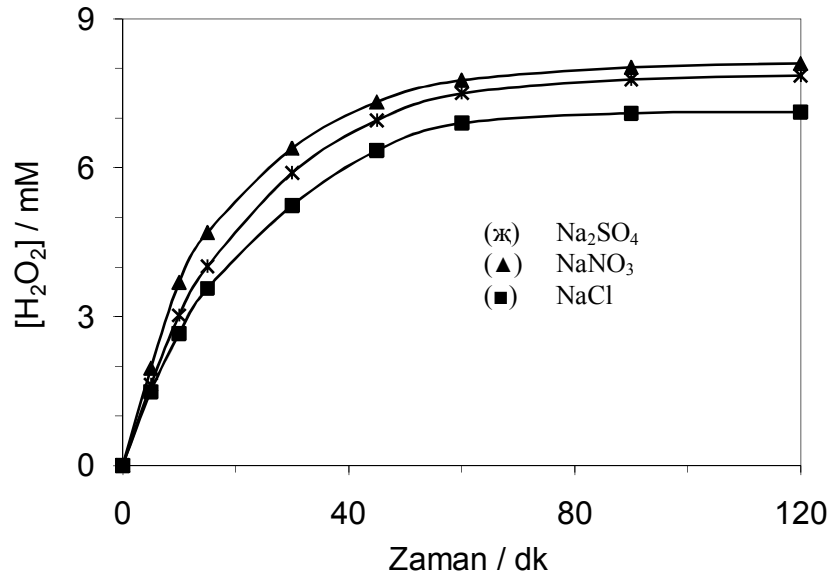
Akım değerinin 30 mA'dan 100 mA'ya artırılmasıyla H_2O_2 üretim hızının arttığı görülmüştür. Buna karşın, akım değeri 100 mA'dan daha yüksek değerlere çıkarıldığında H_2O_2 üretim hızında belirgin bir azalma meydana gelmiştir. Bu durum, elektroliz esnasındaki hücre gerilimi ve sıcaklık değişimleri ile açıklanabilir. Elektrolizler esnasında 30, 60, 100, 110, 150 ve 200 mA akım değerlerinde gözlenen gerilim değerleri sırasıyla 2,6, 3,3, 4,3, 4,5, 5,5 ve 6,5 V olarak ölçülmüştür. 100 mA'den daha yüksek akım değerlerinde veya 4,3 V'dan daha büyük gerilim değerlerinde O_2 'nin 4 elektron alarak H_2O_2 oluşturmada H_2O 'ya indirgenmesinden (Eş. 3.6) kaynaklanmaktadır. Bu yan tepkime H_2O_2 üretim miktarının azalmasına neden olmaktadır. [Badellino ve ark. \(2006\)](#) H_2O_2 üretiminin -1,7 V'dan daha büyük gerilim değerlerinde benzer davranış sergilediğini rapor etmişlerdir. Ayrıca, 150 ve 200 mA akım değerleri kullanılarak

gerçekleştirilen deneyler esnasında elektroliz ortamının sıcaklığının arttığı gözlenmiştir. Sıcaklık artışı 150 mA’de ihmal edilebilir ($\Delta T \sim 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$) düzeydeyken 200 mA’de belirgin bir seviyeye ($\Delta T \sim 7 \text{ }^{\circ}\text{C}$) ulaşmıştır. Elektroliz ortamında meydana gelen sıcaklık artışı ortamda oluşturulan H_2O_2 ’nin bozunma hızını artırmış ve çözeltideki çözünmüş oksijen miktarını azaltmıştır. Bu iki etki sonucunda da elektroliz ortamında oluşturulan H_2O_2 miktarı zamanla azalmıştır.

3.2.2. Karbon köpük elektrot ile H_2O_2 üretimine destek elektrolit türünün etkisi

Destek elektrolit türünün elektrokimyasal olarak H_2O_2 oluşturulması üzerindeki etkisi nitrat, klorür ve sülfat iyonlarının sodyum tuzları kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şek. 3.50’de verilmiştir. Elektrolizler esnasında NaCl destek elektrolit olarak kullanıldığında Na_2SO_4 ve NaNO_3 ’den farklı olarak elektroliz ortamında yüksek anodik gerilimlerde klorürün yükseltgenmesi (Eş. 3.19) sonucunda Cl_2 gazı oluşumu gözlenmiştir (Rajeshwar ve Ibanez, 1997). Oluşan klor gazının yükseltgenmesi sonucu ortamda HOCl oluşur (Eş. 3.20). Oluşan HOCl hidrojen peroksit tayininde kullanılan analizlerde H_2O_2 ’ye benzer davranış göstermiştir. Bu nedenle Şek. 3.50’de NaCl ortamı için verilen değerler H_2O_2 ve HOCl’nin toplamını içermekte ve sistemin toplam yükseltgeme gücünü göstermektedir. Oluşan HOCl, organik bileşikleri yükseltgeme yeteneğine sahip olmasına karşın etkinliği elektro-Fenton yönteminde oluşturulan hidroksil radikallerinden daha düşüktür. NaCl, NaNO_3 ve Na_2SO_4 ortamlarında 100 mA’de 180 dk’lık bir elektroliz sonunda elde edilen toplam H_2O_2 değerleri sırasıyla 7,12, 8,11 ve 7,86 mM olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan da görüldüğü gibi NaCl ortamında oluşturulan H_2O_2 miktarı NaNO_3 ve Na_2SO_4 ortamına göre daha düşüktür. NaNO_3 ve Na_2SO_4 ortamlarında elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında NaNO_3 ortamında H_2O_2 miktarının daha yüksek olduğu görülmektedir.



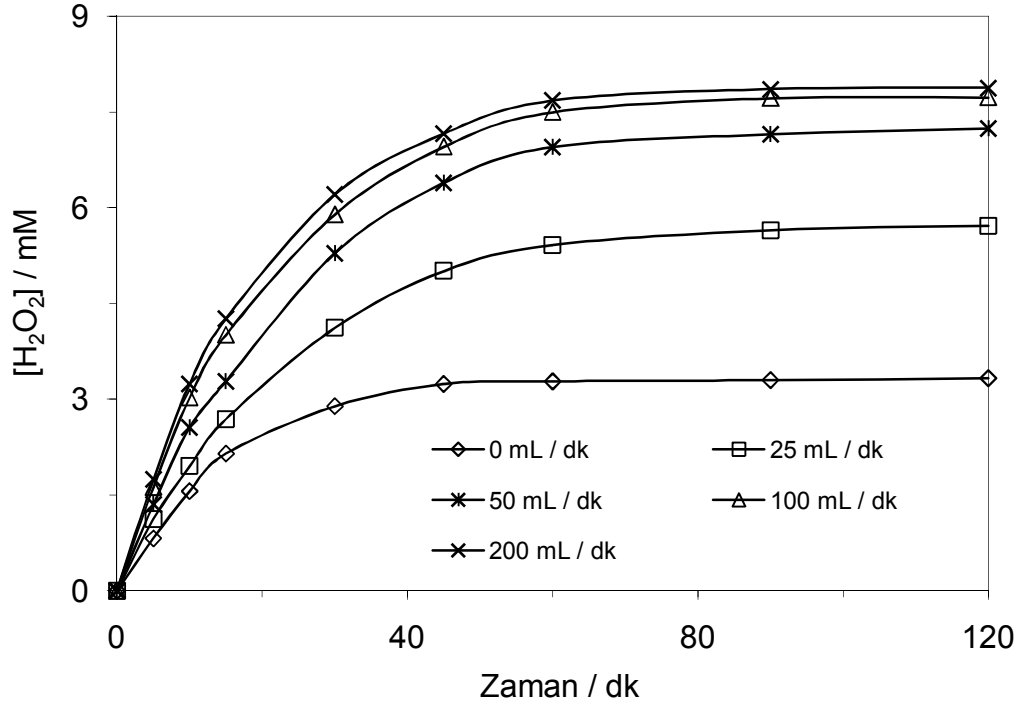


Şekil 3.50. Kullanılan destek elektrolit türünün karbon köpük elektrot yüzeyinde H₂O₂ oluşturma hızına etkisi; V: 0,125 L, I: 100 mA, pH: 3, T: 25 °C, O₂ akış hızı : 100 mL dk⁻¹. [Na₂SO₄]: 0,05 M (x), [NaNO₃]: 0,1 M, [NaCl]: 0,1 M

3.2.3. Karbon köpük elektrot ile H₂O₂ üretimine O₂ akış hızının etkisi

Elektrokimyasal olarak H₂O₂ oluşturulması esnasında çözeltideki çözünmüş oksijen miktarının sabit bir değerde tutulması amacıyla elektroliz çözeltisi içinden belirli bir hızda O₂ gazı veya hava geçirilir. Bu nedenle O₂ akış hızının elektrokimyasal olarak üretilen H₂O₂ miktarı üzerindeki etkisi farklı akış hızlarında O₂ gazı kullanılarak incelenmiştir (Şek. 3.51). Görüldüğü gibi çözeltiden O₂ gazı geçirilmediği durumda bile elektrokimyasal olarak H₂O₂ oluşmasına karşın üretim hızının yavaş olduğu gözlenmiştir. Bu durum başlangıçta çözeltide bulunan çözünmüş O₂'den ve suyun elektrolizi sonucunda Pt anot yüzeyinde oluşan O₂'den kaynaklanmaktadır. Öte yandan O₂ akış hızı 25 mL dk⁻¹'e arttırıldığında oluşan H₂O₂ miktarında yaklaşık iki katlık bir artış gözlenmiştir. O₂ akış hızı 25'den 100 mL dk⁻¹'e arttırılmasına karşın H₂O₂ oluşum hızında doğrusal bir artış gözlenmemiştir. Çözelti ortamında oluşturulan H₂O₂ miktarı 100 mL dk⁻¹ akış hızında doygunluğa ulaşmış ve bu değerden sonra O₂ akış hızı arttırılmasına karşın ortamda oluşan H₂O₂ miktarında belirgin bir artış gözlenmemiştir. Ayrıca, bütün akış hızlarında elektrolizin ilk 10 dk'sında ortamda oluşturulan H₂O₂ miktarları arasında belirgin bir fark görülmemektedir. 10.

dk'den sonra oluşturulan H_2O_2 miktarları 30 dk içinde belirli bir değere ulaşmakta ve 60 dk içinde de kararlı son değerlerine ulaşmaktadır. Bu davranış Şek. 3.51'den kolayca görülebilir.



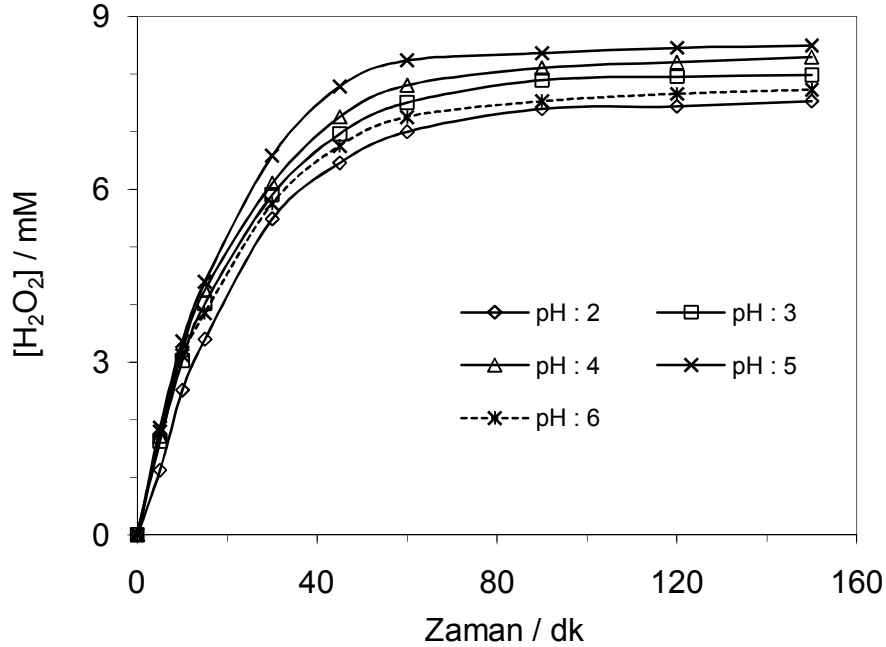
Şekil 3.51. O_2 akış hızının karbon köpük elektrot yüzeyinde H_2O_2 oluşturma hızına etkisi; V: 0,125 L, $[\text{NaNO}_3]$: 0,1 M, I: 100 mA, pH: 3, T: 25 °C

H_2O_2 miktarlarının göstermiş olduğu bu eğilim aşağıdaki gibi açıklanabilir. Çözelti ortamından geçirilen O_2 akış hızının arttırılması H_2O_2 miktarları üzerinde iki etkiye sahiptir. Bunlar, çözeltideki çözünmüş O_2 'nin derişiminin artması ve çözünmüş O_2 'nin kütle transfer hızının artmasıdır. Çözünmüş O_2 derişimi belirli bir sürede sınır değeri olan $8,3 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ (25 °C ve 760 mmHg) ([U.S. Geological Survey](#)) ulaşır. Bundan sonra O_2 akış hızının arttırılması çözünmüş O_2 'nin derişimini değıştirmez. Doygunluğa erişmek için gerekli olan zaman yüksek O_2 akış hızlarında daha kısadır. Bu nedenle yüksek O_2 akış hızlarında oluşturulan H_2O_2 miktarı daha yüksektir. Bu durum elektrolizin ilk 15 dk'sında gözlenmiştir. Çözünmüş O_2 derişimi doygunluğa ulaştığında ise H_2O_2 miktarının artması çözeltideki çözünmüş O_2 'nin kütle transfer hızının artmasından kaynaklanır. Yüksek O_2 akış hızlarında çözünmüş O_2 'nin kütle transfer hızının yüksek

olmasından dolayı deneyler esnasında 15 dk'dan sonra oluşturulan H_2O_2 miktarları da yüksek O_2 akış hızlarında daha yüksektir (Vogt, 1978). Buradaki sonuçlara göre 100 mL dk^{-1} O_2 akış hızı optimum değer olarak belirlenmiş ve daha sonraki bölümlerde aksi belirtilmedikçe bu değer kullanılmıştır.

3.2.4. Karbon köpük elektrot ile H_2O_2 üretimine pH ve sıcaklığın etkisi

Elektro-Fenton deneyleri genellikle asidik koşullarda pH 2 ile 4 arasında gerçekleştirilir. Bunun nedeni hidroksil radikallerinin oluşturulması için optimum pH değerinin 2,8 (Sun ve Pignatello, 1993) olarak rapor edilmesidir. Diğer taraftan demir türleri 5'den daha yüksek pH değerlerinde demir hidroksit şeklinde çökmeye başlar, 2'den daha düşük pH değerlerinde ise H_2O_2 ile kararlı kompleksler oluşturur. Bu nedenle burada sadece pH'ın karbon köpük elektrot ile elektrokimyasal H_2O_2 üretimi üzerine etkisi asidik bölgede pH değerleri 2 ile 6 arasında demir türleri içermeyen çözeltide incelenmiştir (Şek. 3.52).

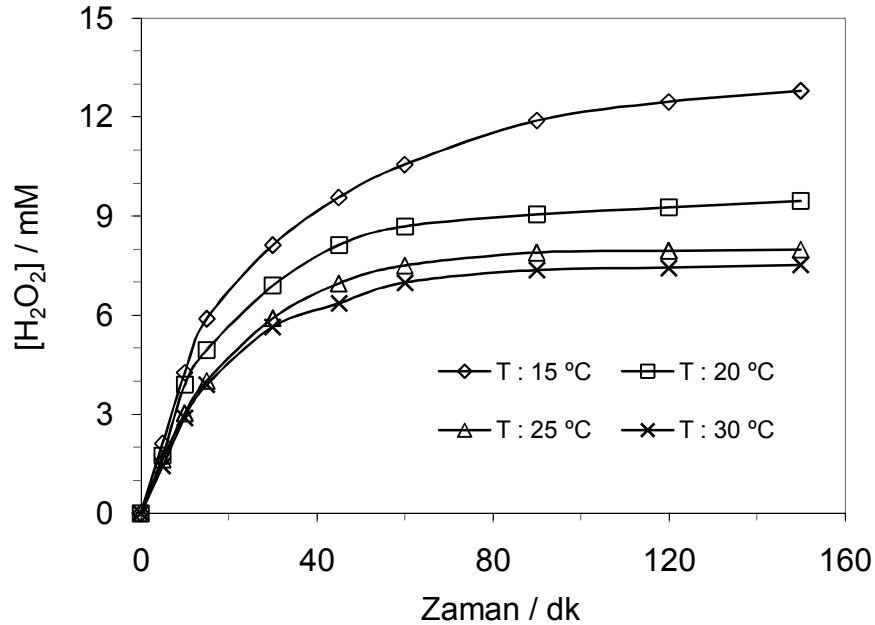


Şekil 3.52. pH'nın karbon köpük elektrot yüzeyinde H_2O_2 oluşturma hızına etkisi; V: 0,125 L, $[NaNO_3]$: 0,1 M, I: 100 mA, T : 25 °C, O_2 akış hızı : 100 mL dk^{-1}

Görüldüğü gibi pH'ın 2'den 5'e artırılması sonucunda oluşturulan H_2O_2 miktarında küçük bir artış gözlenmiştir. Buna karşın pH 6'da oluşturulan H_2O_2 miktarında önemsiz bir azalma gözlenmiştir. Elektrolizler esnasında H_2O_2 elektrokimyasal olarak asidik ortamda çözünmüş O_2 'nin indirgenmesi sonucunda katot yüzeyinde oluşturulurken (Eş. 1.21) katot da iki tepkime daha gerçekleşir. Bunlar H_2O_2 'in H_2O 'ya indirgenmesi (Eş. 3.19) ve hidrojen gazı (Eş. 3.22) oluşumudur. Düşük pH değerlerinde ($2 < pH < 5$) gerçekleşen bu iki tepkime oluşturulan H_2O_2 'nin miktarını azaltmaktadır. Elde edilen sonuçlar asidik bölgede çözeltinin pH'sının oluşturulan H_2O_2 miktarını önemli ölçüde etkilemediğini göstermiştir. Elde edilen sonuçlar literatürle uyumludur (Badellino ve ark., 2006).



Sıcaklık da elektrokimyasal H_2O_2 üretimi için önemli parametrelerden bir tanesidir. Sıcaklığın elektrokimyasal olarak üretilen H_2O_2 miktarına etkisi 15 ile 30 °C arasında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen elektrolizlerle incelenmiştir (Şek. 3.53).



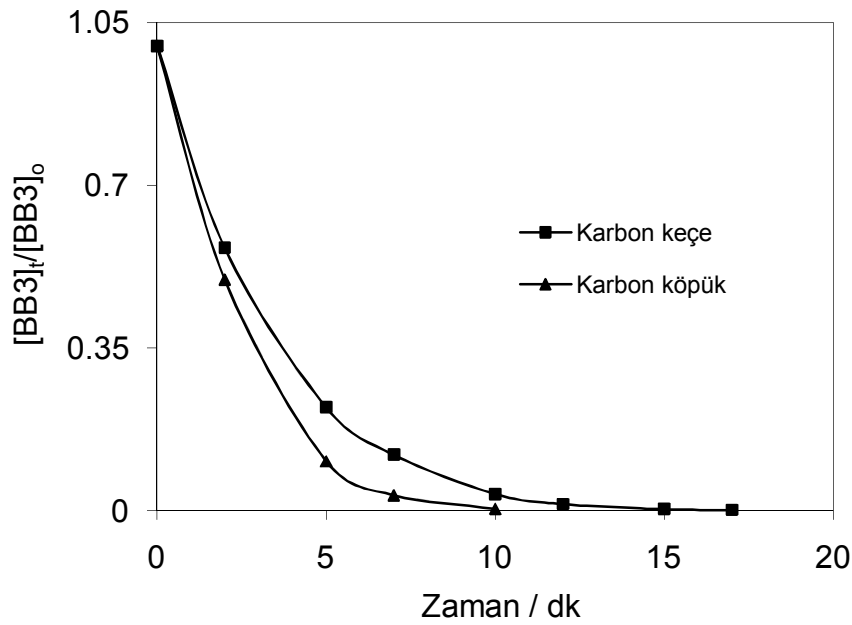
Şekil 3.53. Sıcaklığın karbon köpük elektrot yüzeyinde H_2O_2 oluşturma hızına etkisi; V: 0,125 L, $[NaNO_3]$: 0,1 M, I: 100 mA, pH : 3, O_2 akış hızı : 100 mL dk⁻¹

Sıcaklığının 15 °C'den 20 °C'ye artırılmasıyla oluşturulan H₂O₂ miktarında önemli ölçüde bir azalma gözlenmiştir. Diğer taraftan 25 °C ve 30 °C'de H₂O₂ miktarındaki azalma 20 °C'ye oranla daha azdır. Ayrıca, bütün sıcaklık değerleri için elde edilen H₂O₂ miktarlarının ilk 10 dk'da birbirine çok yakın olduğu bulunmuştur. 10 dk'dan sonra H₂O₂ miktarları farklı değerlere ulaşmış ve maksimum H₂O₂ miktarı 15 °C'de elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar şu şekilde açıklanabilir; sıcaklık, elektroliz esnasında oluşturulan H₂O₂ miktarı üzerinde iki etkiye sahiptir. Bunlar; sıcaklık artışıyla çözeltideki O₂ çözünürlüğünün ve H₂O₂'nin kararlılığının azalmasıdır. Su içerisinde 15, 20, 25 ve 30 °C sıcaklık değerleri için O₂'nin çözünürlük değerleri sırasıyla 10,1, 9,1, 8,3 ve 7,5 mg O₂ L⁻¹'dir (U.S. Geological Survey). Buradan da görüldüğü gibi çözülmüş O₂ derişimi sıcaklık artışıyla belirgin bir azalma göstermemektedir. Diğer taraftan, elektroliz ortamının sıcaklığının artması sonucunda meydana gelen H₂O₂ miktarındaki belirgin azalmanın, H₂O₂'nin bozunma hızının sıcaklık artışı ile artmasından kaynaklandığı söylenebilir. Badellino ve ark. (2006) tarafından rapor edilen benzer sonuçlar tez kapsamında elde edilen sonuçları desteklemektedir. Bu araştırmacılar tepkime ortamının sıcaklığının 18 °C'den 10 °C'ye düşürüldüğünde oluşan H₂O₂ miktarının yaklaşık üç kat arttığını rapor etmişlerdir.

3.2.5. Karbon köpük ve karbon keçe elektrotların BM3 giderimi ve mineralizasyonunda etkinliklerinin karşılaştırılması

Karbon köpük elektrot için optimum H₂O₂ oluşturma koşulları belirlendikten sonra bu elektrodun elektro-Fenton yöntemindeki etkinliği araştırılmıştır. Bu amaçla organik bir kirletici olarak seçilen BM3'ün elektro-Fenton yöntemiyle yükseltgenmesi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar karbon keçe elektrot ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır (Şek. 3.54). BM3 yükseltgenmesi her iki elektrot varlığında da yalancı-birinci derece tepkime kinetiği göstermiştir. BM3'ün (0,2 mM) aynı koşullardaki yükseltgenmesi karbon köpük elektrot varlığında 10 dk içinde tamamlanmasına karşın karbon keçe elektrot kullanıldığında ise 15 dk sürmüştür.

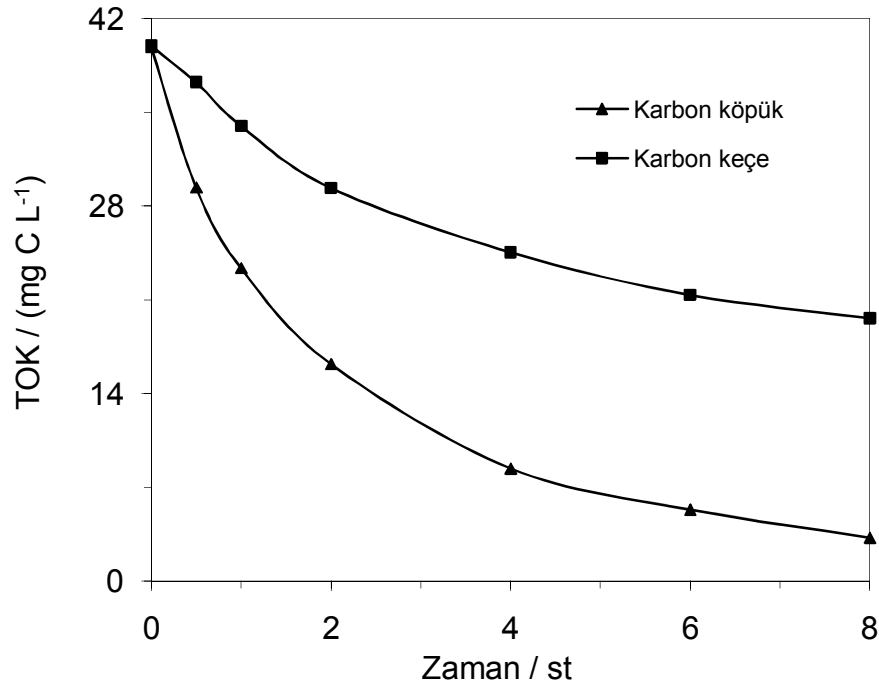
Karbon köpük ve karbon keçe elektrotlar kullanıldığında BM3 için görünür bozunma hız sabiti değerleri birinci derece tepkime kinetiği eşitliği (Eş. 3.4) kullanılarak sırasıyla 0,48 ve 0,32 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Karşılık gelen korelasyon sabitleri (R²) sırasıyla 0,996 ve 0,993 olarak bulunmuştur. Görünür hız sabiti değerleri tepkime koşullarına bağlı (uygulanan akım, hücre şekli, katalizör derişimi, karıştırma hızı gibi) bağlı hızları temsil ettiğinden dolayı sadece burada verilen koşullarda geçerlidir.



Şekil 3.54. Elektro-Fenton koşullarında BM3'ün karbon köpük ve karbon keçe elektrotlar varlığında giderimi; [BM3]: 0,2 mM, [NaNO₃]: 0,1 M, [Fe³⁺]: 0,1 mM, V: 0,125 L, pH: 3, I: 100 mA, T: 15 °C, O₂ akış hızı: 100 mL dk⁻¹

Elektro-Fenton yöntemiyle BM3 yükseltgendiğinde çözeltinin mavi olan rengi açılarak önce açık yeşik ardından da renksiz olduğu gözlenmiştir. Sudan renk giderimi sağlanmasına karşın HPLC analizleri BM3'ün yükseltgenmesi sonucunda ara ürünlerin oluştuğunu göstermiştir. Bazı durumlarda yükseltgenme ürünleri başlangıç maddesinden daha toksik olabilmektedir. Bu da daha ciddi ikincil bir atık problemi oluşturmaktadır. Bu nedenle kirleticilerin tamamen mineralizasyonunun gerçekleştirilmesi çok önemlidir. BM3'ün hidroksil radikalleri ile mineralize olduğu elektroliz esnasında ortamdaki TOK miktarındaki değişim ile anlaşılabilir. Karbon köpük ve karbon keçe elektrotlar kullanılarak

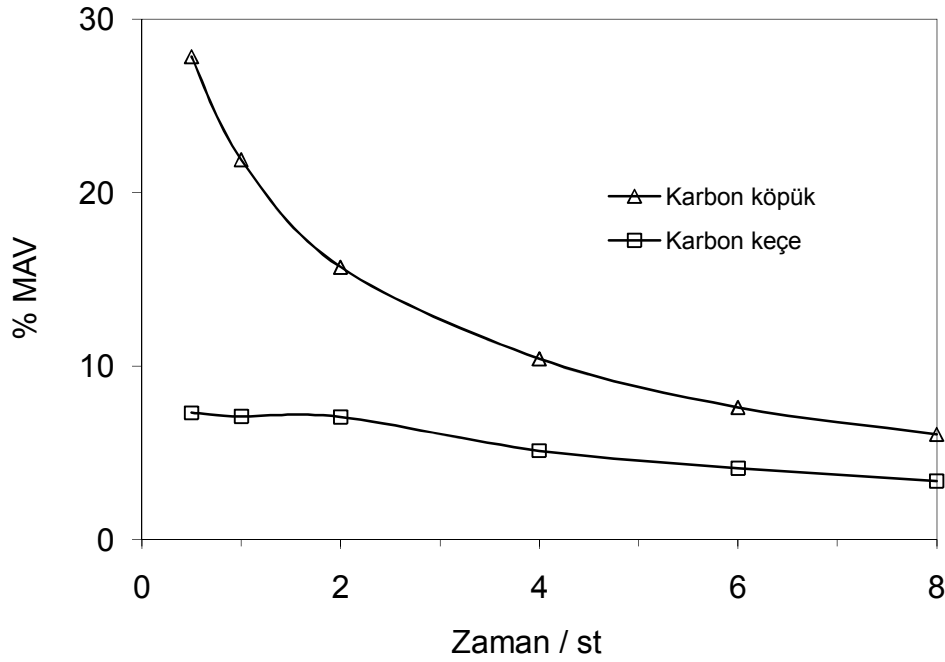
aynı koşullarda BM3'ün elektrolizi gerçekleştirilmiş ve meydana gelen TOK giderim değerleri zamanın fonksiyonu olarak şek. 3.55'de verilmiştir. BM3'ün mineralizasyonu karbon köpük elektrot varlığında karbon keçe elektroda göre daha yüksektir. İlk 30 dk'daki % TOK giderim değerleri karbon köpük ve karbon keçe elektrot için sırasıyla % 26,23 ve % 6,88'dir. Karbon köpük elektrot kullanıldığında 8 saatlik elektroliz sonunda başlangıç TOK miktarının yaklaşık % 91,6'sı uzaklaştırılmıştır. Karbon keçe için bu değer % 50,8'dir. Bu sonuçlara göre, karbon köpük elektrot kullanıldığında BM3'ün mineralizasyonunun daha verimli ve daha tam gerçekleştiği söylenebilir. Buna karşın, literatürde karbon keçe elektrot için deneysel parametrelerin (daha yüksek elektrot yüzey alanı, daha yüksek akım değerleri, daha uzun elektroliz zamanları gibi) optimizasyonu sonucunda % 90'lardan daha yüksek mineralizasyon değerlerine ulaşıldığı bir çok çalışmada rapor edilmiştir (Guivarch ve ark., 2003; Oturan ve Oturan, 2005; Diagne ve ark., 2007; Lahkimi ve ark., 2007; Sirs ve ark., 2007). Sistemde geride kalan TOK miktarı BM3'n yükseltgenmesi sonucunda oluşan karboksilik asitler özellikle de okzalik asitten kaynaklanmaktadır. Okzalik asit tam mineralizasyona ulaşmadan önce gözlenen son üründür (Brillas ve ark., 1998; Oturan ve ark., 2000; Diagne ve ark., 2007; Sirs ve ark., 2007). Çünkü ortamda bulunan demir türleri ile kararlı demir-okzalat kompleksleri (Boye ve ark., 2003) oluşturur. Oluşan bu kompleksler de mineralizasyona karşı direnç gösterirler ve sonuç olarak sekiz saatlik bir elektroliz sonucunda bile ortamdan uzaklaşmazlar.



Şekil 3.55. Elektro-Fenton koşullarında BM3'ün karbon köpük ve karbon keçe elektrotlar varlığında yükseltgenmesi esnasında elde edilen TOK değerleri; $[TOK]_0$: $\sim 40,0$ mg C L⁻¹, $[BM3]$: 0,2 mM, $[NaNO_3]$: 0,1 M, $[Fe^{3+}]$: 0,1 mM, V: 0,125 L, pH: 3, I: 100 mA, T: 15 °C, O₂ akış hızı: 100 mL dk⁻¹

Her iki elektrot için yüzde mineralizasyon akım verimi (% MAV) değerleri Şek. 3.55'deki veriler kullanılarak Bölüm 3.1.4'de açıklandığı gibi hesaplanmıştır. Elde edilen % MAV değerleri elektroliz zamanının fonksiyonu olarak Şek. 3.56'da verilmiştir. İlk 30 dk'da elde edilen % MAV değerleri karbon köpük ve karbon keçe elektrotlar için sırasıyla % 34,84 ve % 9,13'dür. Bu sonuçlar, karbon köpük elektrodun elektrolizin başlarında BM3 mineralizasyonunda karbon keçe elektroda göre yaklaşık dört kat daha etkin olduğunu göstermektedir. Karbon köpük elektrot için elde edilen % MAV değerleri elektroliz boyunca hızla azalırken karbon keçe elektrot ile elde edilen değerlerin kısmen düştüğü görülmektedir. Bu durumun karbon köpük elektrot kullanıldığında gözlenen hızlı TOK gideriminden kaynaklandığı söylenebilir. BM3 ve yükseltgenme ürünlerinin ortamdaki derişimi azaldığında hidroksil radikallerinin miktarını azaltan tepkimelerin miktarının artması sonucunda % MAV değerlerinde hızlı bir düşüş gözlenmiştir. Ayrıca tepkime esnasında oluşan karboksilik asitlerin mineralizasyona direnç göstermesi de % MAV değerlerinin azalmasına neden

olmaktadır (Buxton ve ark., 1988). Sekiz saatlik bir elektroliz sonucunda ise elde edilen %MAV değerleri karbon köpük ve karbon keçe elektrotlar için sırasıyla % 7,61 ve % 4,22'dir. Bu sonuçlardan; karbon köpük elektrot kullanıldığında enerji tüketimi ve BM3'ün tam mineralizasyon için gerekli zamanın karbon keçe elektroda göre daha az olduğu görülmüştür.



Şekil 3.56. Elektro-Fenton yöntemiyle karbon köpük ve karbon keçe varlığında BM3'ün yükseltgenmesi için % MAV değerleri; $[TOK]_0$: 39,8 mg C L⁻¹, [BM3]: 0,2 mM, [NaNO₃]: 0,1 M, [Fe³⁺]: 0,1 mM, V: 0,125 L, pH: 3, I: 100 mA, T: 15 °C, O₂ akış hızı : 100 mL dk⁻¹

3.3. Bor Katkılı Elmas (BDD) Elektrodun Elektro-Fenton Yönteminde Etkinliğinin Araştırılması

Elektro-Fenton koşullarında katot yüzeyinde elektrokimyasal olarak H₂O₂ ve Fe²⁺ oluşturulurken anot yüzeyinde ise H₂O'nun yükseltgenmesi sonucunda elektrot yüzeyine adsorplanmış [•]OH_{ads} radikalleri (Eş. 3.23) ve O₂ gazı (Eş. 3.24) oluşumu söz konusudur. Anot yüzeyinde oluşan [•]OH_{ads} radikalleri de sistemin yükseltgeme gücüne katkıda bulunmaktadır. Bu radikallerin miktarı kullanılan anot malzemesine göre değişmektedir. Örneğin Pt anot olarak kullanıldığında

oluşan radikal miktarı önemsenmeyecek kadar azdır. Son yıllarda giderek önem kazanan ve yüksek O₂ aşırı gerilimine sahip BDD elektrotların bu alandaki etkinlikleri yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bu kapsamda BDD elektrodun elektro-Fenton yöntemindeki etkinliği tez kapsamında iki aşamalı olarak incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle BDD elektrodun anot olduğu ve Fe³⁺ içermeyen ortamda model madde olarak kullanılan prothamın yükseltgenmesi araştırılmıştır. Daha sonra da BDD'nin karbon köpük elektrot ile elektro-Fenton koşullarında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu kapsamda elde edilen sonuçlar iki alt başlık altında verilmiştir.

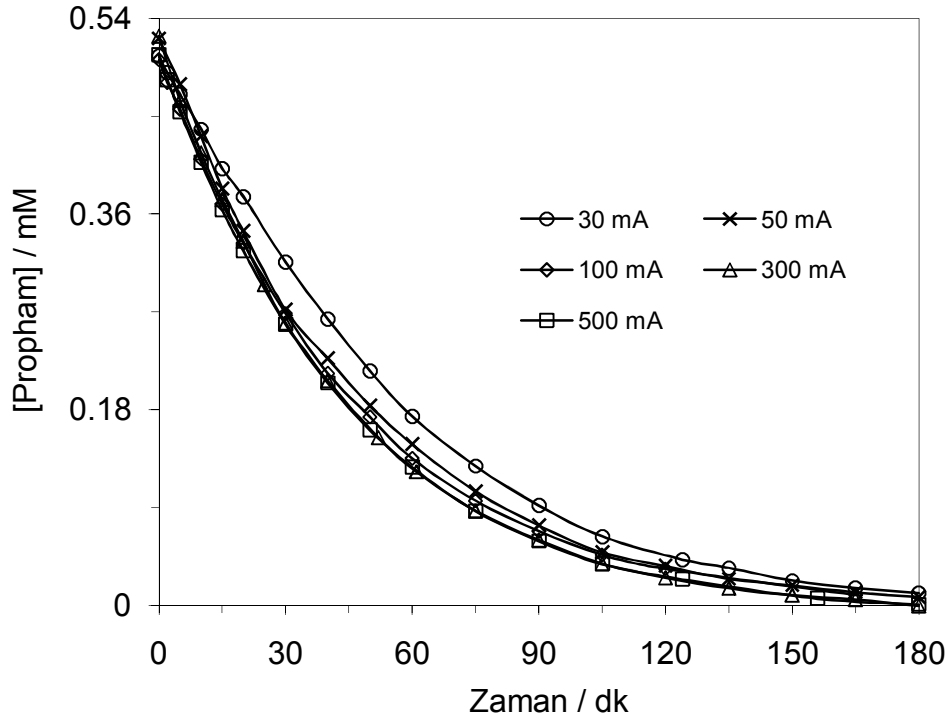


3.3.1. Anodik yükseltgeme koşullarında BDD etkinliğinin araştırılması

Organik maddelerin BDD elektrot yüzeyinde yükseltgenmeleri doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki farklı mekanizma ile gerçekleşir. Birincisinde organik maddelerle BDD elektrot arasında doğrudan elektron aktarımı, ikincisinde ise BDD elektrot yüzeyinde su veya hidroksit iyonlarının yükseltgenmesiyle oluşan hidroksil radikalleri (Eş. 3.23) (Comminellis, 1994; Marselli ve ark., 2003) ile organik maddelerin yükseltgenmeleri gerçekleşir. BDD anot ile organik maddelerin yükseltgenmesinde ikinci mekanizma daha etkindir. Elektrot yüzeyinde oluşturulan $\cdot\text{OH}$ radikallerinin miktarı büyük ölçüde sistem değişkenlerine bağlıdır. Bu nedenle sistem değişkenlerinin anodik yükseltgeme yöntemine etkileri incelenmiştir. Deneyler 0,5 mM protham çözeltisi kullanılarak akım kontrollü gerçekleştirilmiş ve elektroliz esnasında çözeltideki protham miktarı HPLC ile izlenmiştir.

3.3.1.1. Uygulanan akımın etkisi

Uygulanan akımın prophanın anodik yükseltgenmesine etkisi 30, 50, 100, 150, 300 ve 500 mA akım değerleri kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şek. 3.57’de verilmiştir.



Şekil 3.57. BDD anot ile farklı akım değerlerinde prophan giderimi; $[Prophan]_0$: 0,5 mM, $[Na_2SO_4]$: 50 mM, pH: 3, V: 0,15 L, T: 25 °C

Uygulanan akım değeri 30 mA’den 50 mA’e artırıldığında prophanın yükseltgenme hızının kısmen arttığı görülmüştür. Akım değeri 50 ile 500 mA aralığında belirli bir hızda arttırılmasına karşın prophanın yükseltgenme hızında belirgin bir artış gözlenmemiştir. Bütün akım değerlerinde yaklaşık 180 dk içinde prophan derişiminin analiz sistemi duyarlılığı altına düştüğü gözlenmiştir. Bu zamandan sonra çözeltide bulunan temel organik türler aromatik ara ürünler ve alifatik karboksilik asitlerdir. Sistemin yükseltgeme gücünü daha iyi görebilmek için 180 dk’lık elektroliz sonucunda bütün akım değerleri için çözeltilerin TOK analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak Bölüm 3.1.4’de açıklandığı gibi % MAV değerleri hesaplanmıştır (Çiz. 3.33).

Çizelge 3.33. Prophanın BDD anot ile anaodik yükseltgenmesi esnasında farklı akım değerlerinde elde edilen TOK giderim ve karşılık gelen %MAV değerleri; Diğer koşullar Şek. 3.57’de verilmiştir

Akım (mA)	TOK (mg C L ⁻¹) ^{a,b}	TOK giderimi (mg C L ⁻¹) ^{a,b}	% MAV ^{a,b,c}
30	24.12	38.65	77.68
50	14.31	48.46	58.44
100	10.16	52.61	31.72
300	3.48	59.28	11.92
500	3.12	59.64	7.2

^a Başlangıç TOK: 62.77 mg C L⁻¹

^b Elektroliz süresi: 180 dk

^c %MAV değerleri Eş. 3.11’e göre hesaplanmıştır

Görüldüğü gibi TOK uzaklaşma değerleri artarken % MAV değerleri uygulanan akım değerinin arttırılmasına karşın azalmaktadır. Bu durum aşağıdaki gibi açıklanabilir; i) yüksek akım (gerilim) değerlerinde O₂ gazı oluşumu •OH radikal oluşumuna göre daha baskındır; ii) aynı zamanda persülfat (Eş. 3.25) ve hidrojen peroksit gibi daha zayıf yükseltgeyicilerin oluşumu da muhtemeldir. Bu nedenle sisteme verilen elektrik enerjisinin büyük bölümü bu parazitik tepkimeler sonucu harcanmaktadır, bu da % MAV değerlerinin azalmasına sebep olmaktadır.

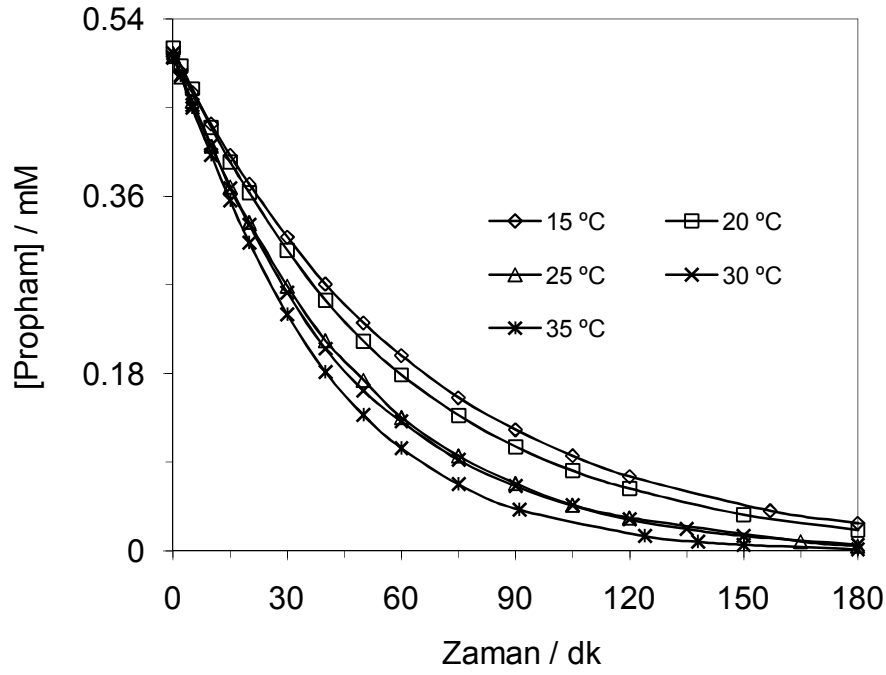


Şekil 3.57’den de görüldüğü gibi bütün akım değerleri için prophanın yükseltgenme hızı yaklaşık aynı olmasına karşın, TOK giderim hızının akım değerinin artmasıyla belirgin bir biçimde arttığı bulunmuştur. Bu durum şu şekilde açıklanabilir. Prophanın yükseltgenmesi sonucu oluşan aromatik ara ürünler hidroksil radikallerine karşı prophanın daha fazla reaktiviteye sahiptirler. Bunun sonucunda da akım değerinin arttırılmasıyla artan hidroksil radikalleri aromatik ara ürünler tarafından tüketilmekte ve prophanın yükseltgenme hızı belirgin bir biçimde değişmemektedir. Diğer taraftan, 300 ve 500 mA’deki TOK uzaklaşma değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Bu da optimal mineralizasyon akım değerinin 300 mA olduğunu göstermektedir. Bu sonuç literatür ile uyumludur çünkü yüksek akım değerlerinde

hidroksil radikali yerine oksijen gazı oluşumu daha baskındır (Panizza ve Cerisola, 2005; Chen ve Chen, 2006).

3.3.1.2. Elektroliz ortam sıcaklığının etkisi

Prophamın BDD eletrot ile anodik yükseltgenmesine ortam sıcaklığının etkisi 15 ve 35 °C aralığında farklı sıcaklık değerlerinde elektrolizlerin gerçekleştirilmesi ile incelenmiştir (Şek. 3.58). Önemli su kaybı olmadan ulaşılan en yüksek sıcaklık değeri olarak 35 °C rapor edilmiştir, bu nedenle bu sıcaklık değeri üst limit olarak alınmıştır (Boye ve ark., 2002). Görüldüğü gibi bütün sıcaklık değerleri için prophamın yükseltgenmesi benzer davranış göstermiştir. Sıcaklık değerinin 15'den 35 °C'ye arttırılmasıyla prophamın yükseltgenme hızında belirgin bir artış görülmüştür. Her sıcaklık değeri için 180 dk sonunda TOK analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 3.34'de verilmiştir. 180 dk'lık elektroliz sonunda 62,77 mg C L⁻¹ olan başlangıç TOK değeri 15 ve 35 °C sıcaklık değerleri için sırasıyla 15,40 ve 8,22 mg C L⁻¹'e düşmüştür. % MAV değerleri de prophamın yükseltgenme hızını artıran sıcaklık artışıyla artmıştır. Bu sonuçlar elektroliz ortam sıcaklığının artırılmasının TOK uzaklaşma değerlerini önemli ölçüde artırdığını göstermiştir. Literatürde de benzer sonuçlar rapor edilmiştir (Sharifian ve Kirk, 1986; Belhadj-Tahar ve Savall, 1998). Bu durum; i) polimerik ürünlerin oluşumunun azalması, ii) organik bileşiklerin kütle aktarım hızının artması (Chen ve Chen, 2006) ve iii) organik bileşiklerin kararlılığının sıcaklık artışıyla azalması ile açıklanabilir.



Şekil 3.58. BDD anot ile farklı sıcaklık değerlerinde propam giderimi; [Propam]₀: 0,5 mM, [Na₂SO₄]: 50 mM, pH: 3, I 100 mA, V: 0,15 L

Çizelge 3.34. Propamın BDD anot ile yükseltgenmesi esnasında farklı sıcaklıklarda elde edilen TOK giderim ve karşılık gelen %MAV değerleri; Diğer koşullar Şek. 3.58’de verilmiştir

Sıcaklık (°C)	TOK (mg C L ⁻¹) ^{a,b}	TOK giderimi (mg C L ⁻¹) ^{a,b}	%MAV ^{a,b,c}
15	15.40	47.37	28.56
20	13.75	49.02	29.56
25	10.16	52.61	31.72
30	9.53	53.24	32.10
35	8.22	54.54	32.89

^a Başlangıç TOK: 62.77 mg C L⁻¹

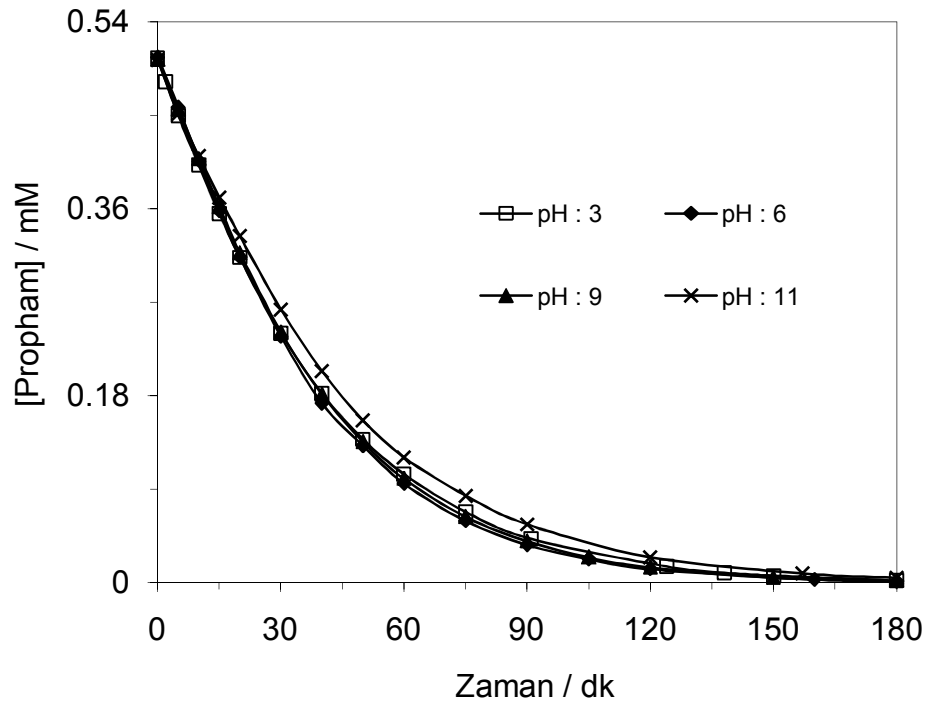
^b Elektroliz süresi: 180 dk

^c %MAV değerleri Eş. 3.11’e göre hesaplanmıştır

3.3.1.3. Ortam pH’sının etkisi

Elektroliz ortamının pH’sı elektrokimyasal yükseltgeme yöntemlerinde önemli parametrelerden birisidir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yükseltgenmesine pH’ın etkisi pek çok araştırmacı tarafından incelenmiştir.

Organik kirleticilerin yükseltgenme hızının bazı çalışmalarda asidik ortamda bazılarında ise bazik ortamda daha etkin olduğu rapor edilmiştir (Lissens ve ark., 2003; Canizares ve ark., 2004; Martinez-Huitle ve ark., 2005; Scialdone ve ark., 2007). Buradan pH'nın etkisinin büyük ölçüde incelenen organik bileşiğin yapısına bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Bu nedenle prophamın yükseltgenme hızına pH'nın etkisi geniş bir pH aralığında (3, 6, 9 ve 11) incelenmiştir (Şek. 3.59). Görüldüğü gibi ortamın pH'sı prophamın yükseltgenme hızını kısmen etkilemektedir. pH değeri 11'e çıkarıldığında yükseltgenme hızında çok küçük bir azalma gözlenmiştir. Bu durum 3 ile 11 arasında herhangi bir pH değerinde yükseltgeme veriminde belirgin bir azalma gözlenmeden propham gideriminin gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. Farklı pH değerleri için elde edilen TOK uzaklaşma değerleri ($55 \pm 1 \text{ mg C L}^{-1}$) ve hesaplanan % MAV ($\approx 33\%$) değerleri arasında belirgin bir fark yoktur.

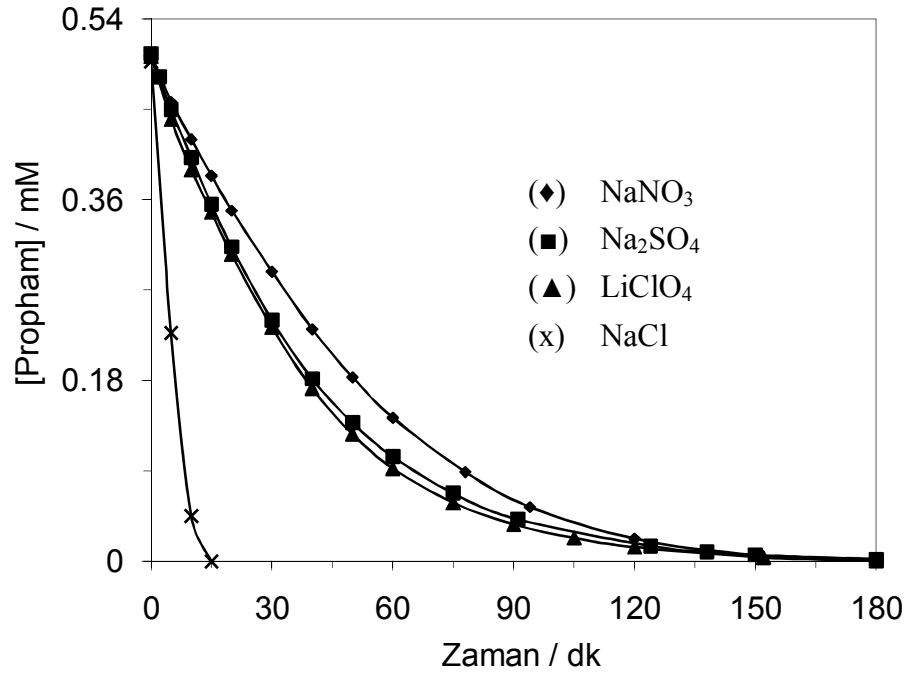


Şekil 3.59. BDD anot ile farklı pH değerlerinde propham giderimi; [Propham]₀: 0,5 mM, [K₂SO₄]: 50 mM, I: 100 mA, V: 0,15 L, T: 35 °C

3.3.1.4. Destek elektrolit türünün etkisi

Destek elektrolit türünün prophanın yükseltgenme kinetiği ve mineralizasyon etkinliğine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla deneyler sabit derişimde prophan içeren çözeltilerde 0,05 M Na₂SO₄, 0,1 M NaNO₃, LiClO₄ ve NaCl varlığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şek. 3.60'da verilmiştir. Görüldüğü gibi prophanın yükseltgenme hızı Na₂SO₄ varlığında NaNO₃'e göre kısmen daha hızlıdır. Prophan Na₂SO₄, NaNO₃ ve LiClO₄ varlığında 180 dk'da NaCl varlığında ise 15 dk içinde tamamen bozunmaktadır.

Sistemin farklı destek elektrolitler varlığında mineralizasyon etkinliğinin incelenmesi için 180 dk'lık elektroliz sonucunda TOK analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler kullanılarak %MAV değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 3.35). TOK uzaklaşma ve %MAV değerleri aşağıdaki sırada artmaktadır: NaNO₃ < NaCl < LiClO₄ < Na₂SO₄. NaCl destek elektrolit olarak kullanıldığında prophanın yükseltgeme hızını önemli ölçüde artırmasına karşın, mineralizasyon etkinliğinin çok düşük olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi açıklanabilir; (i) SO₄²⁻ iyonları BDD elektrot yüzeyinde persülfat oluşturmak üzere kolayca yükseltgenebilir (Eş. 3.25) (Rodrigo ve ark., 2001; Panizza ve Cerisola, 2005). Oluşan persülfat çok reaktiftir, bu nedenle organik maddelerle tepkimeye girerek bozunma hızına katkıda bulunmaktadır. Bu da prophanın bozunma hızının Na₂SO₄ varlığında en yüksek olmasını açıklamaktadır. (ii) NaCl varlığında prophanın yükseltgenme hızının çok yüksek olması çözelti ortamında oluşan reaktif türlerle prophanın tepkimeye girmesi ile açıklanabilir. Klorür iyonları BDD elektrot yüzeyinde klor gazına yükseltgenir (Eş. 3.19). Oluşan klor gazı da suyla tepkimeye girerek hipoklorit oluşumuna neden olur (Eş. 3.20) (Tatapudi ve Fenton, 1994; Iniesta ve ark., 2001). Oluşan klor gazı ve hipoklorit iyonları prophan ile tepkimeye girerek klor içeren ara ürünlerin oluşumuna neden olurlar (Iniesta ve ark., 2001). Bunun sonucunda da prophanın yükseltgeme hızı artmasına karşın mineralizasyon etkinliği düşmektedir.



Şekil 3.60. BDD anot ile farklı destek elektrolitler varlığında prophanın elektrokimyasal yükseltgenmesi; $[Prophan]_0$: 0,5 mM, I: 100 mA, V: 0,15 L, pH: 3, T: 35 °C

Çizelge 3.35. Prophanın BDD anot ile yükseltgenmesi esnasında farklı destek elektrolitler varlığında elde edilen TOK giderim ve karşılık gelen %MAV değerleri; Diğer koşullar Şek. 3.60'da verilmiştir

Destek elektrolit	TOK (mg C L^{-1}) ^{a,b}	TOK giderimi (mg C L^{-1}) ^{a,b}	%MAV ^{a,b,c}
Na ₂ SO ₄	8.22	54.54	32.89
NaNO ₃	35.88	26.89	16.22
LiClO ₄	11.23	51.54	31.08
NaCl	19.39	43.38	26.16

^aBaşlangıç TOK: 62.77 mg C L^{-1}

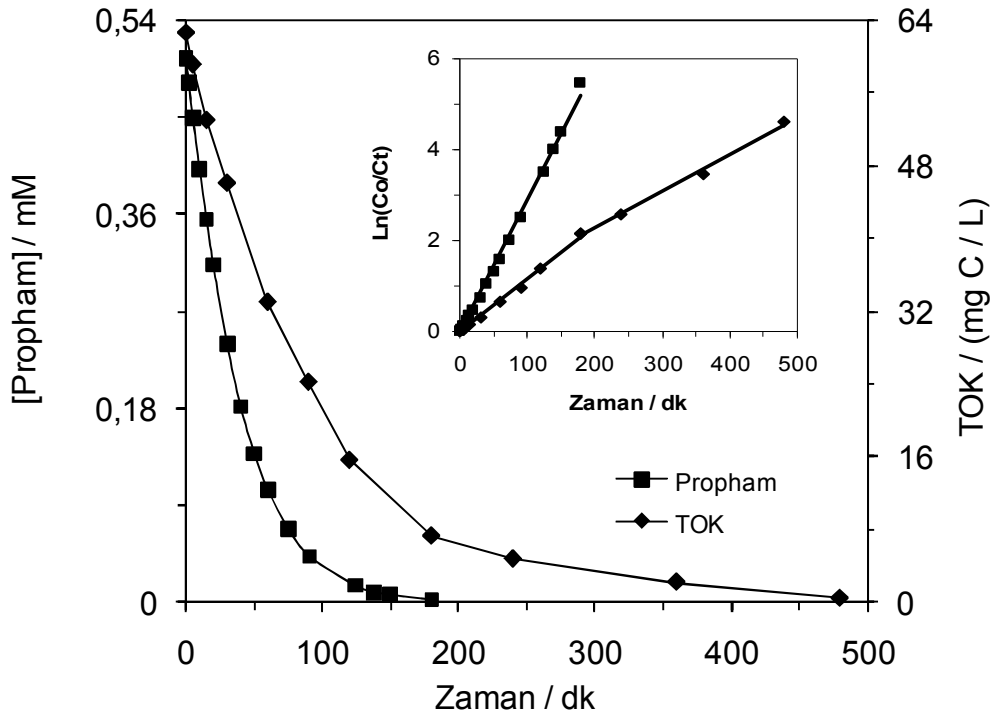
^bElektroliz süresi: 180 dk

^c% MAV değerleri Eş. 3.11'e göre hesaplanmıştır

3.3.1.5. Prophanın BDD elektrot ile yükseltgenme ve mineralizasyon kinetiği

Prophanın yükseltgenme ve mineralizasyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla 0,5 mM prophanın 0,05 M Na₂SO₄ varlığında asidik ortamda 100 mA sabit akımda elektrolizi gerçekleştirilmiştir. Prophan derişimi HPLC analizleri ile

mineralizasyon etkinliği ise TOK analizleri ile izlenmiştir. Elde edilen sonuçlar şek. 3.61’de verilmiştir. Prophan derişimi ve çözeltideki TOK miktarının elektroliz zamanı ile orantılı olarak azaldığı görölmüştür. Organik maddelerin hidroksil radikalleri ile yükseltgenme tepkimesi EİYY’lerde genellikle yalancı birinci dereceden kinetik izlemektedir (Oturana ve ark., 2001; Brillas ve ark., 2003; Diagne ve ark., 2007; Guinea ve ark., 2007). Bu nedenle prophanın yükseltgenme ve mineralizasyon kinetiğinin incelenmesi için yalancı-birinci derece kinetik eşitliği kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar karşılık gelen doğrulara çok iyi uyum sağlamıştır (şek. 3.61 iteki grafik). Buradan prophanın yükseltgenmesi için görönr hız sabiti ($k_{Gör}$) $4,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (R^2 : 0.9952) olarak hesaplanmıştır. Mineralizasyon için elde edilen sonuçlar eğimleri farklı olan iki doğru oluşturmuştur. Ayrıca, ikinci doğrunun eğiminin birinci doğruya göre daha düşük olduğu görölmüştür. Bu durum aşağıdaki gibi açıklanabilir. Tepkimenin ilk 180 dk’sında ortamdaki aromatik bileşiklerin yükseltgenmesi sonucunda oluşan alifatik karboksilik asitler bu zamandan sonra çözeltideki baskın organik türlerdir. Alifatik karboksilik asitler mineralizasyona karşı aromatik bileşiklere göre daha dirençlidirler. Bu nedenle tepkimenin 180. dk’sından sonra mineralizasyon hızı ve görönr hız sabiti değerı daha düşüktür.

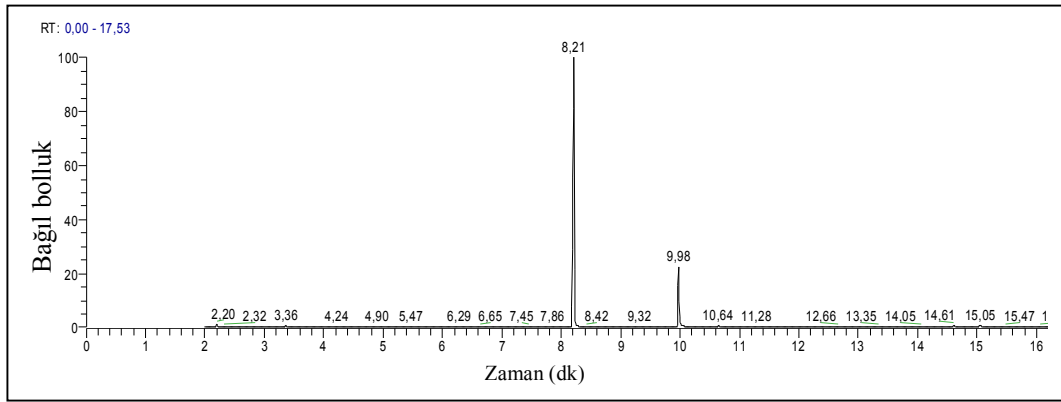


Şekil 3.61. Prophamın BDD anot varlığında yükseltgenme (■) ve mineralizasyon (♦) kinetiği. İkinci grafik proham yükseltgenmesi (■) ve mineralizasyonu (♦) için yalancı-birinci derece kinetik eğrilerini göstermektedir; I: 100 mA, [Na₂SO₄]: 50 mM, pH: 3, V: 0,15 L, T: 35 °C

3.3.1.6. Prophamın yükseltgenme ara ürünlerinin belirlenmesi ve tayini

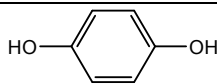
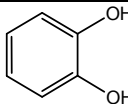
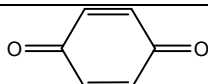
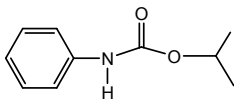
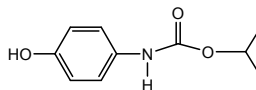
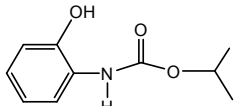
BDD anot yüzeyinde prophamın yükseltgenmesi aromatik ara ürünlerin, alifatik karboksilik asitlerin ve anorganik iyonların oluşumuna neden olur. Prophamın yükseltgenmesi sonucu oluşan ara ürünlerin belirlenmesi 50 mM Na₂SO₄ içeren 0,5 mM propham çözeltisinin 100 mA'de elektroliz edilmesi esnasında alınan örneklerin HPLC, GC-MS ve LC-MS analizleri yoluyla gerçekleştirilmiştir. Ters faz HPLC kromatogramları prophamın 6,16 dk alıkonma zamanına sahip başlıca bir ara ürüne ve düşük derişimde pek çok ara ürüne dönüştüğünü göstermiştir. Bunlardan bazıları sırasıyla 3,36, 4,10 ve 4,36 dk alıkonma zamanına sahip hidrokinon, benzokinon ve kateşol olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan, GC-MS analizleri prophamın alıkonma zamanları 9,32 ve 9,97

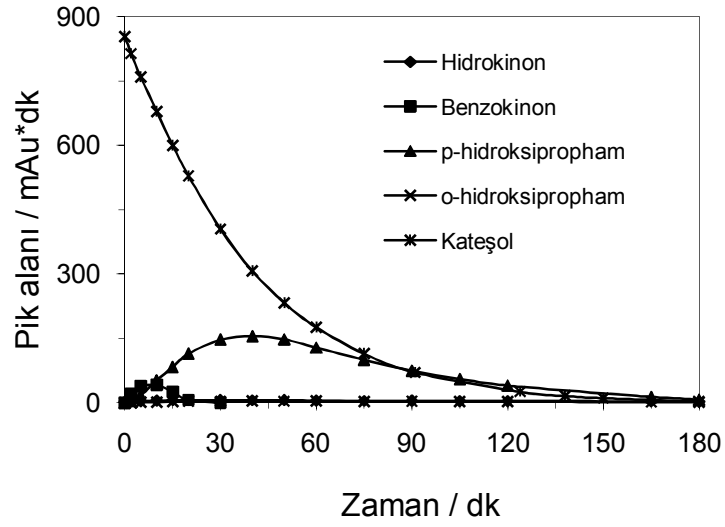
olan iki izomer bileşiği oluşturduğunu göstermiştir (Şek. 3.62). Moleküler iyon piki ve kütle parçalanma değerleri bu ara ürünlerin prophanın hidroksillenmiş formları olduğunu göstermiştir. Bu ürünlerin oluşumu prophan yapısında bulunan benzen halkasının *o*- ve *p*-konumlarından hidroksillenmesi ile açıklanabilir. Aynı örneklerin LC-MS analizleri alıkonma zamanları 14,80 ve 37,10 dk olan iki izomerin oluşumunu doğrulamıştır. *o*- ve *p*-hidroksiprophanın polariteleri göz önüne alınarak HPLC analizlerinde 6,16 dk'da gözlenen türün *p*-hidroksiprophan olduğu sonucuna varılmıştır. Belirlenen ara ürünler Çiz. 3.36'da verilmiştir. Bu ara ürünlerin miktarlarının zamanla değişimi ise Şek. 3.63'de verilmiştir. Görüldüğü gibi tek baskın aromatik ara ürün daha önce belirtildiği gibi *p*-hidroksiprophan'dır. Yükseltgenme esnasında prophan derişimi hızla azalırken elektrolizin ilk 50 dk'sında ara ürünlerin derişimleri artmaktadır. Benzokinon oluşumu çok hızlıdır ve maksimum derişimine 10 dk ulaşmakta ve 30 dk içinde tamamen yükseltgenmektedir. Diğer aromatik ara ürünler; hidrokinon, kateşol ve *o*-hidroksiprophan derişimleri elektroliz esnasında çok düşük miktarlardadır.



Şekil 3.62. Prophanın BDD anot varlığında yükseltgenmesi esnasında elde edilen GC-MS kromatogramı

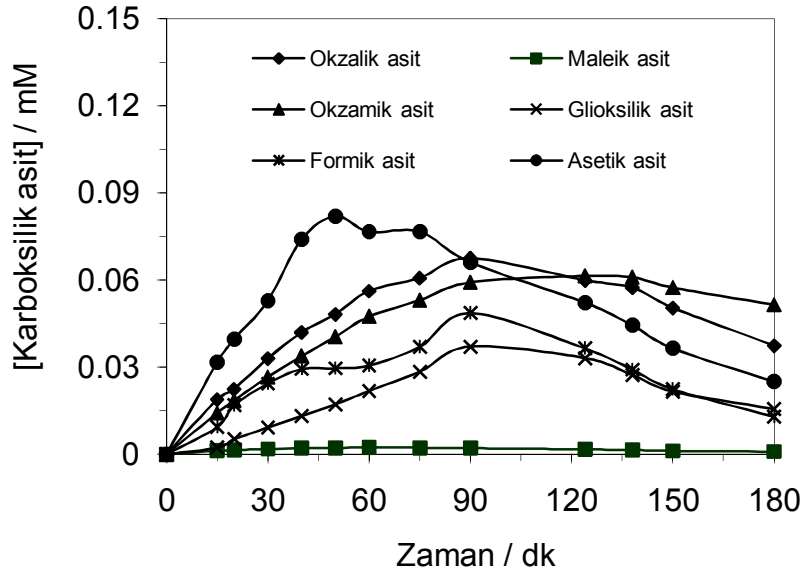
Çizelge 3.36. Prothamın BDD elektrot ile yükseltgenmesi esnasında oluşan ve LC-MS, HPLC ve GC-MS analizleri ile belirlenen ara ürünler; [Na₂SO₄]: 0,05 M, I: 100 mA, pH: 3, V: 0,15 L

Kimyasal adı	Kimyasal yapısı	Alıkonma zamanı / dk	Kütle parçalanma değerleri
Hidrokinon		3.31 ^a	-----
Kateşol		4.36 ^a	-----
p-Benzokininon		4.10 ^a	-----
Protham (Fenilkarbamik asit izopropilester)		13.36 ^a	----
		8.22 ^b	179.1 (M ⁺), 137, 120.1, 93.1, 78.1, 66.1
		51.9 ^c	180.5 (M+1), 138.4, 120.4
p-Hidroksifenil karbamik asit izopropilester		6.16 ^a	----
		9.97 ^b	195.1 (M ⁺), 153, 136.1, 109.1, 91.1, 80.1, 52
		14.80 ^c	197.1 (M+1), 186.3, 154.4, 136.3
o-Hidroksifenil karbamik asit izopropilester		10.51 ^a	----
		9.32 ^b	195 (M ⁺), 177.6, 153, 135.1, 109.1, 80.1, 52
		37.10 ^c	196.7 (M+1), 154.4, 121.3, 110.4
^a HPLC, ^b GC-MS ve ^c LC-MS analizleri ile belirlenmiştir			



Şekil 3.63. Prophanın BDD elektrot ile yükseltgenmesi esnasında oluşan aromatik ara ürünlere ait 254 nm'deki pik alanları; [Prophan]₀: 0,5 mM, [K₂SO₄]: 50 mM, I: 100 mA, V: 0,15 L, T: 35 °C

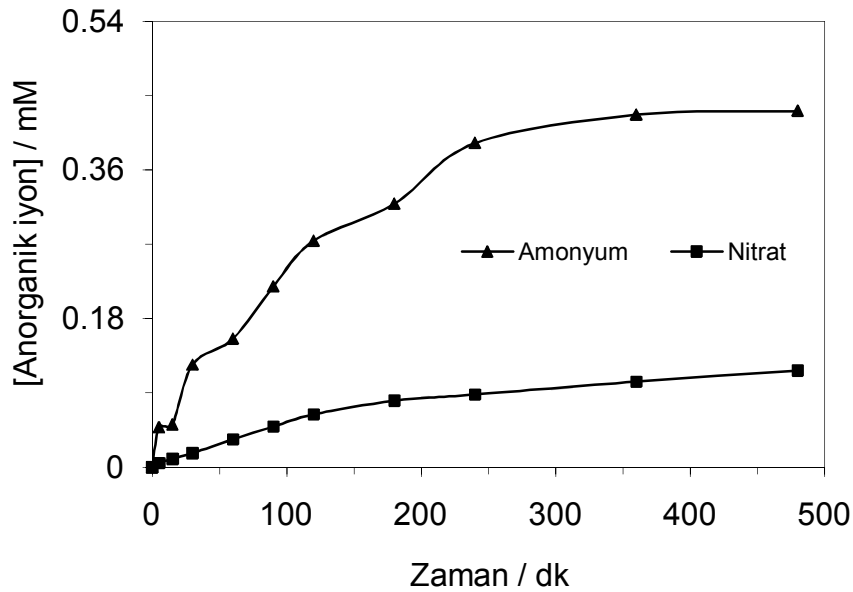
Gerçekleştirilen HPLC analizleri sonucunda okzalik, maleik, okzamik, glioksilik, formik ve asetik asitler belirlenmiştir. Elektrokimyasal yükseltgeme esnasında oluşan bu karboksilik asitlerin zamanla değişim değişimleri Şek. 3.64'de verilmiştir.



Şekil 3.64. Prophanın BDD elektrot ile yükseltgenmesi esnasında oluşan alifatik karboksilik asitlerin zaman-değişim grafikleri; [Prophan]₀: 0,5 mM, [K₂SO₄]: 50 mM, I: 100 mA, V: 0,15 L, T: 35 °C

Görüldüğü gibi elektrolizin başlangıcından itibaren çok yüksek oluşma hızlarına sahiptirler ve maksimum değerlere 90 dk içinde ulaşılmıştır. Bu zamandan sonra derişimleri yavaş yavaş azalmaktadır.

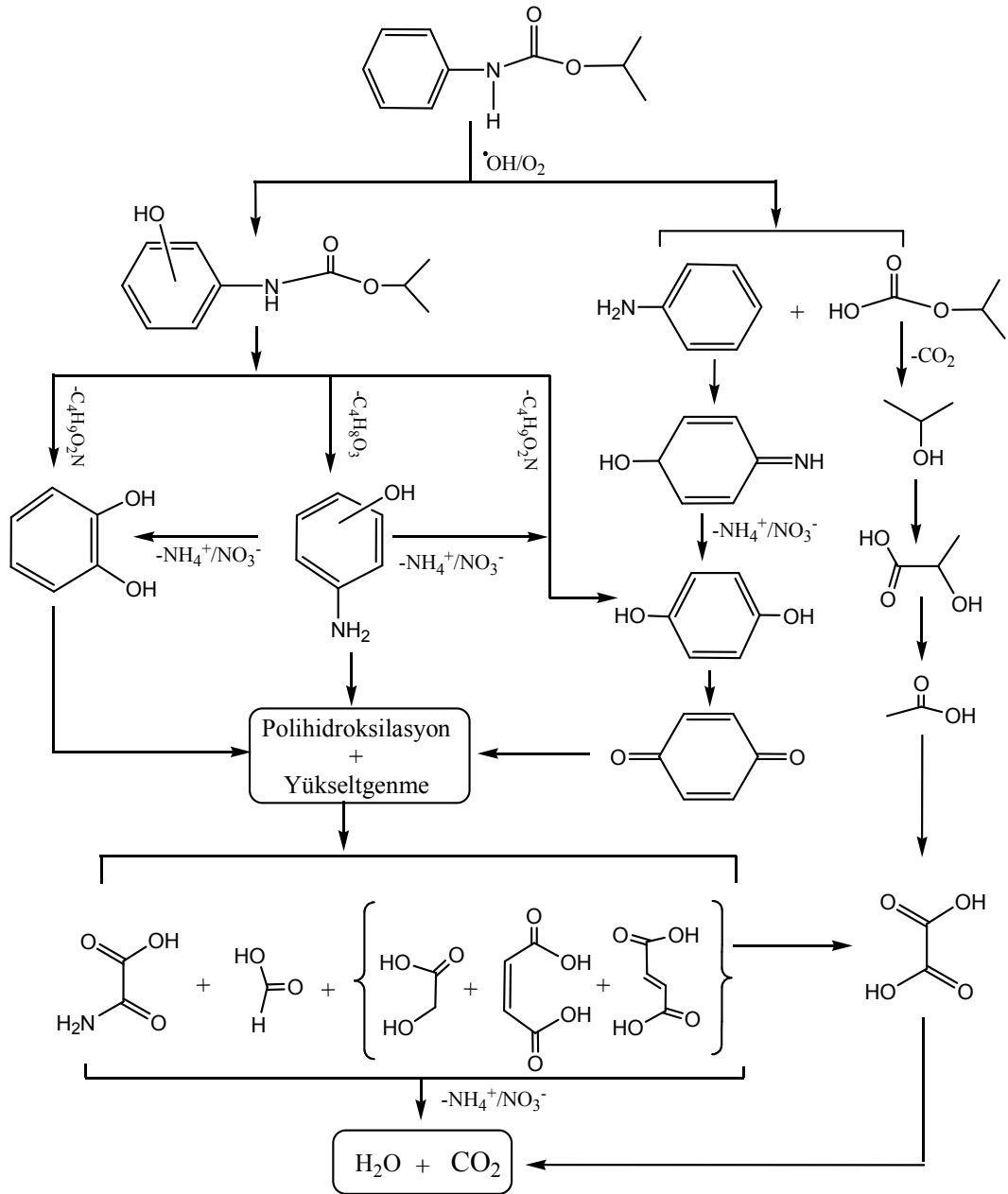
Anorganik iyonların belirlenmesi ve tayinleri iyon-değişim kromatografisi ile gerçekleştirilmiştir. Prophan yapısında bulunan azot atomları mineralizasyon esnasında nitrat ve amonyum iyonlarına dönüştürülmüştür. Bu iyonların derişim değişimleri Şek. 3.65’de verilmiştir. Görüldüğü gibi amonyum derişimi düzenli olarak artmakta ve 4 saat içinde kararlı hale ulaşmaktadır. Nitrat iyonlarının oluşumu amonyum iyonundan belirgin bir şekilde yavaştır. Bu durum amonyum iyonlarının nitrat ve nitrite BDD anot yüzeyinde yükseltgenmesi ile açıklanabilir (Ammar ve ark., 2007). Elektrolizin sonunda amonyum ve nitratın toplam derişimi başlangıçtaki azotun stokiometrik miktarına ulaşmıştır. 8 saatlik bir elektroliz sonunda başlangıç azot miktarının %99’u amonyum ve nitrat olarak tayin edilmiştir.



Şekil 3.65. Prophanın BDD elektrot ile yükseltgenmesi esnasında oluşan anorganik iyonların zaman-derişim grafikleri; [Prophan]₀: 0,5 mM, [K₂SO₄]: 0,05 mM, I: 100 mA, V: 0,15 L, T: 35 °C

3.3.1.7. Prophamın anodik yükseltgenmesi için önerilen tepkime mekanizması

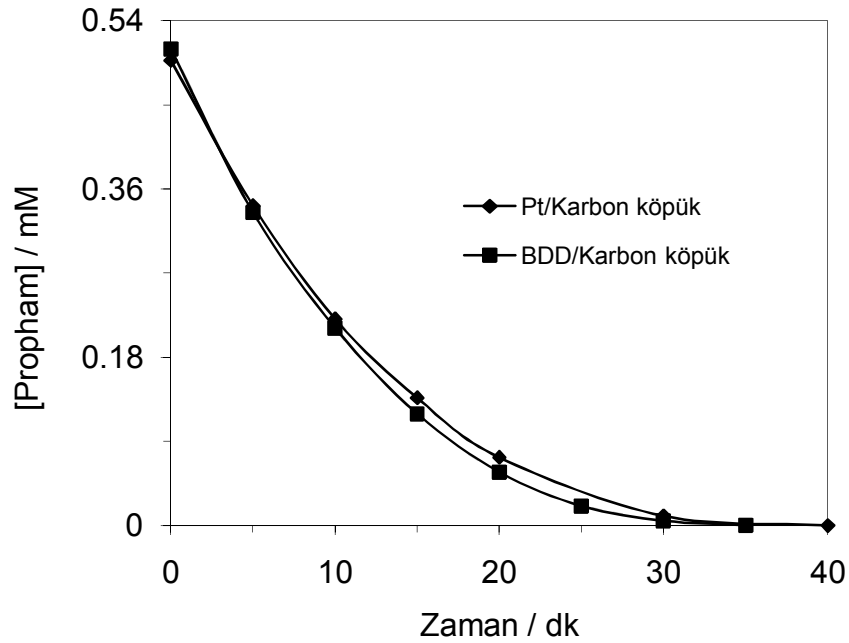
Yükseltgenme ara ürünlerinin belirlenmesi prophamın anodik yükseltgenmesi için bir tepkime mekanizması önerilmesini sağlamıştır (Şek. 3.66). Elektrokimyasal olarak oluşturulan hidroksil radikalleri BDD(*OH) şeklinde gösterilmiş ve sadece tepkime başlangıcında verilmiştir. Prophamın mineralizasyonu başlıca iki paralel yol izlemiştir. İlk olarak mineralizasyon prophamın elektronca zengin benzen halkasının hidroksillenmesi ile başlamıştır. Hidroksil radikalleri *o*- ve *p*- konumlarına seçimli olarak bağlanmıştır. *p*-hidroksipropham ve *o*-hidroksipropham izomerlerinin oluşumu gözlenmiştir. Bu türlerin hidroksil radikalleri ile tepkimesi sonucunda karşılık gelen aminofenoller, dihidroksiaminobenzenlerin ve karbonik asit monoizopropil esterin oluşumuna neden olmuştur. Prophamın fotokatalitik oksidasyonu esnasında aminofenollerin oluşumu rapor edilmiştir (Muneer ve ark., 2005; Bahnemann ve ark., 2007). Buna karşın bu ara ürünler tez kapsamında yürütülen çalışmalarda gözlenmemişlerdir çünkü elektroliz koşullarında çok kararsızdırlar ve hızlıca kateşol ve benzokinona dönüşmektedirler. Ayrıca bu türlerin doğrudan alifatik karboksilik asitlere dönüşmeleri de muhtemeldir. İkinci aşamada, mineralizasyon C-N bağının anilin ve karbonik asit monoizopropil ester oluşturmak üzere kırılmasıyla başlamaktadır. Oluşan anilin hızlıca benzokinona dönüşmekte ve daha sonrada alifatik karboksilik asitlere dönüşmektedir. Oluşan karbonik asit monoizopropil ester izopropil alkol ve karbon dioksit dönüşmektedir. İzopropil alkolün yükseltgenmesi sonucunda laktik asit ve daha sonra da asetik ve okzalik asitler oluşmaktadır (Flox et al., 2006). Propham yapısında bulunan azot atomları amonyum ve/veya nitrat iyonlarına dönüşmüştür. Son aşamada oluşan karboksilik asitler karbon dioksit ve suya yükseltgenmiş ve böylece tam mineralizasyona ulaşmıştır.



Şekil 3.66. Asidik ortamda propaminin BDD anot ile yükseltgenmesi için önerilen tepkime mekanizması

3.3.2. BDD ve karbon köpük elektrotların elektro-Fenton yönteminde etkinliklerinin incelenmesi

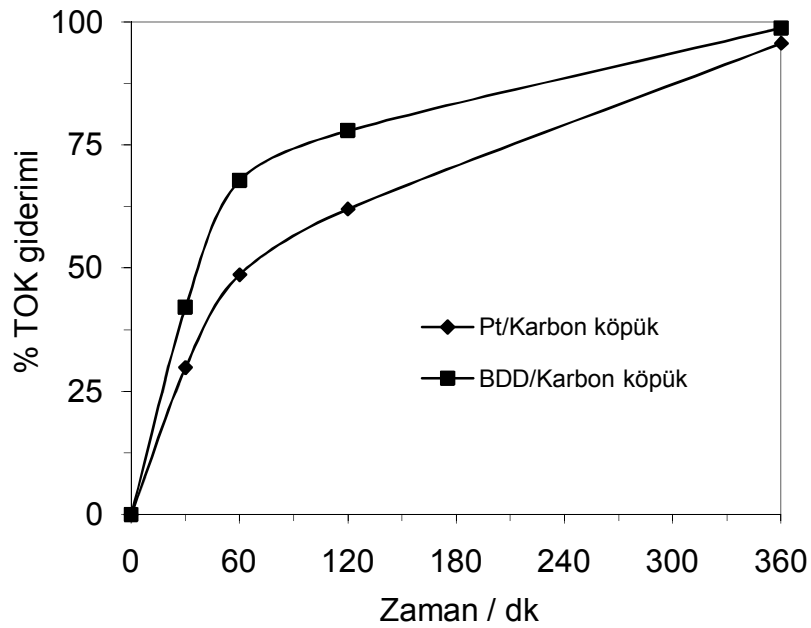
BDD ve karbon köpük elektrotların elektro-Fenton yönteminde etkinliklerinin incelenmesi için model madde olarak prophan kullanılmıştır. Bu amaçla 0,5 mM prophan çözeltisinin 50 mM Na₂SO₄ ve 0,2 mM Fe³⁺ varlığında 100 mA'de elektrolizi gerçekleştirilmiştir. Prophan derişiminde meydana gelen değişimler HPLC yöntemiyle izlenmiştir. Elektroliz esnasında karbon köpük katot varlığında Pt ve BDD elektrotlar anot olarak kullanılmıştır (Şek. 3.67). Görüldüğü gibi her iki anot varlığında da prophan yükseltgenmesi yaklaşık aynı sürede tamamlanırken BDD anot varlığında yükseltgenme hızının kısmen arttığı görülmüştür.



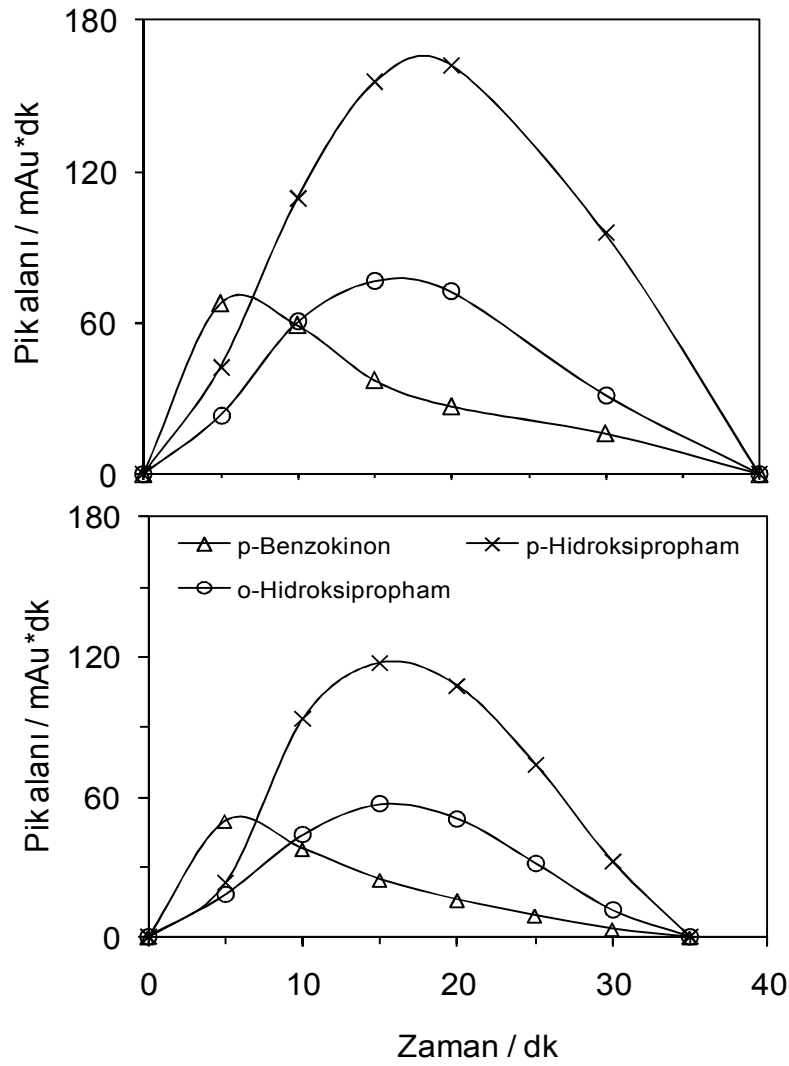
Şekil 3.67. Elektro-Fenton yöntemiyle BDD ve Pt anotlar varlığında prophan giderimi

Bu elektrotların propham mineralizasyonundaki etkinliklerinin incelenmesi için aynı hücre ile gerçekleştirilen elektroliz çözeltilerinin TOK analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şek. 3.68’de verilmiştir. BDD anot varlığında TOK giderim hızının çok yüksek olduğu kolayca görülmektedir. Prophamın giderimi esnasında yükseltgenme hızının her iki anot kullanıldığında yaklaşık aynı olmasına karşın TOK giderim değerleri arasında önemli bir fark gözlenmiştir. Bu durumun kaynağının belirlenmesi için her iki anot varlığında propham yükseltgenmesi esnasında oluşan ara ürünlerin elektroliz sırasındaki davranışları araştırılmıştır.

Prophamın elektro-Fenton yöntemiyle yükseltgenmesi esnasında oluşan aromatik ara ürünlerin belirlenmesi tez çalışması kapsamında daha önce tartışılmıştır. Burada oluşan bu ara ürünlerden baskın türler olan p-benzokininon, o-hidroksipropham ve p-hidroksi propham seçilmiş ve bu türlerin bağıl miktarları takip edilmiştir. Bu ara ürünlerin elektro-Fenton yönteminde Pt ve BDD anotlar varlığında gözlenen pik alanlarındaki değişim Şek. 3.69’da verilmiştir. Görüldüğü gibi bu türlere ait pik alanları Pt anot varlığında BDD elektroda göre daha fazladır. Ara ürünlerin BDD elektrot varlığında yükseltgenme hızının yüksek olması TOK giderim değerlerinin yüksek olmasını açıklamaktadır.



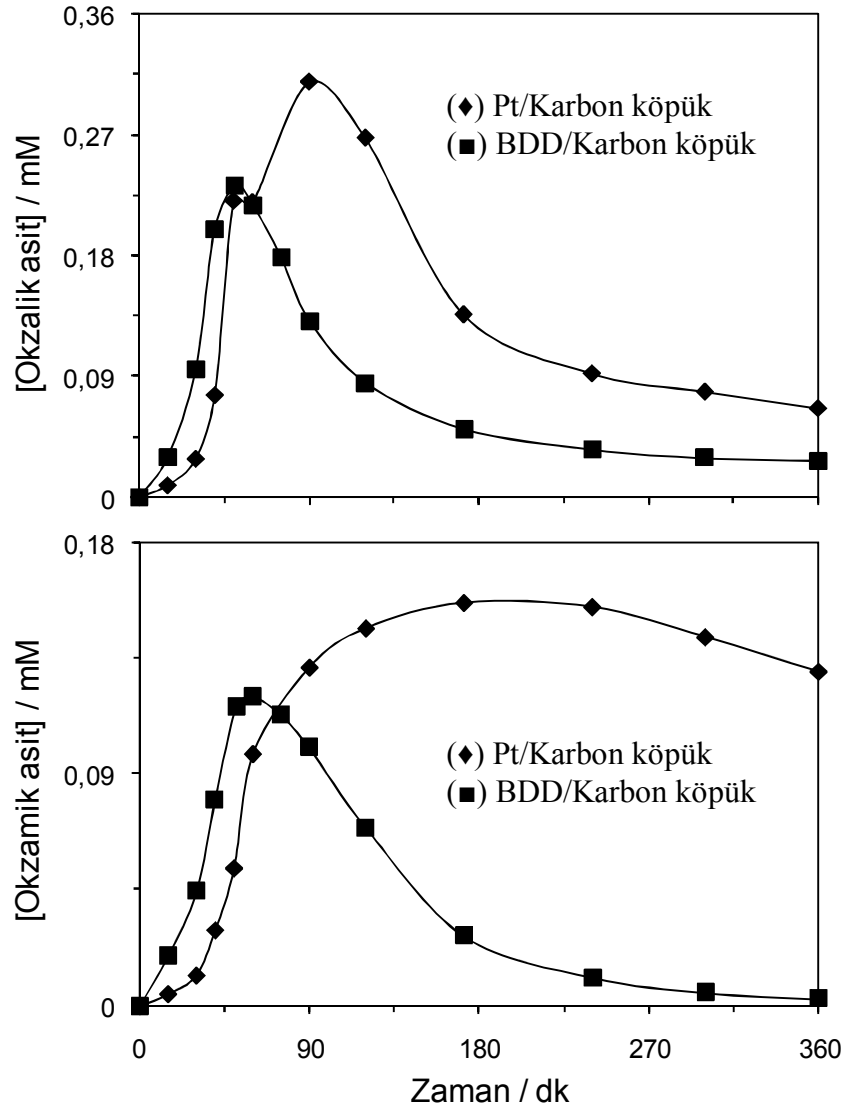
Şekil 3.68. Elektro-Fenton yöntemiyle BDD ve Pt anotlar varlığında prophamın yükseltgenmesi esnasında TOK giderimi



Şekil 3.69. Elektro-Fenton yöntemiyle BDD ve Pt anotlar varlığında prothionamid giderimi esnasında oluşan benzokininon, o-hidroksiprothionamid ve p-hidroksiprothionamidin zaman-pik alanı grafikleri

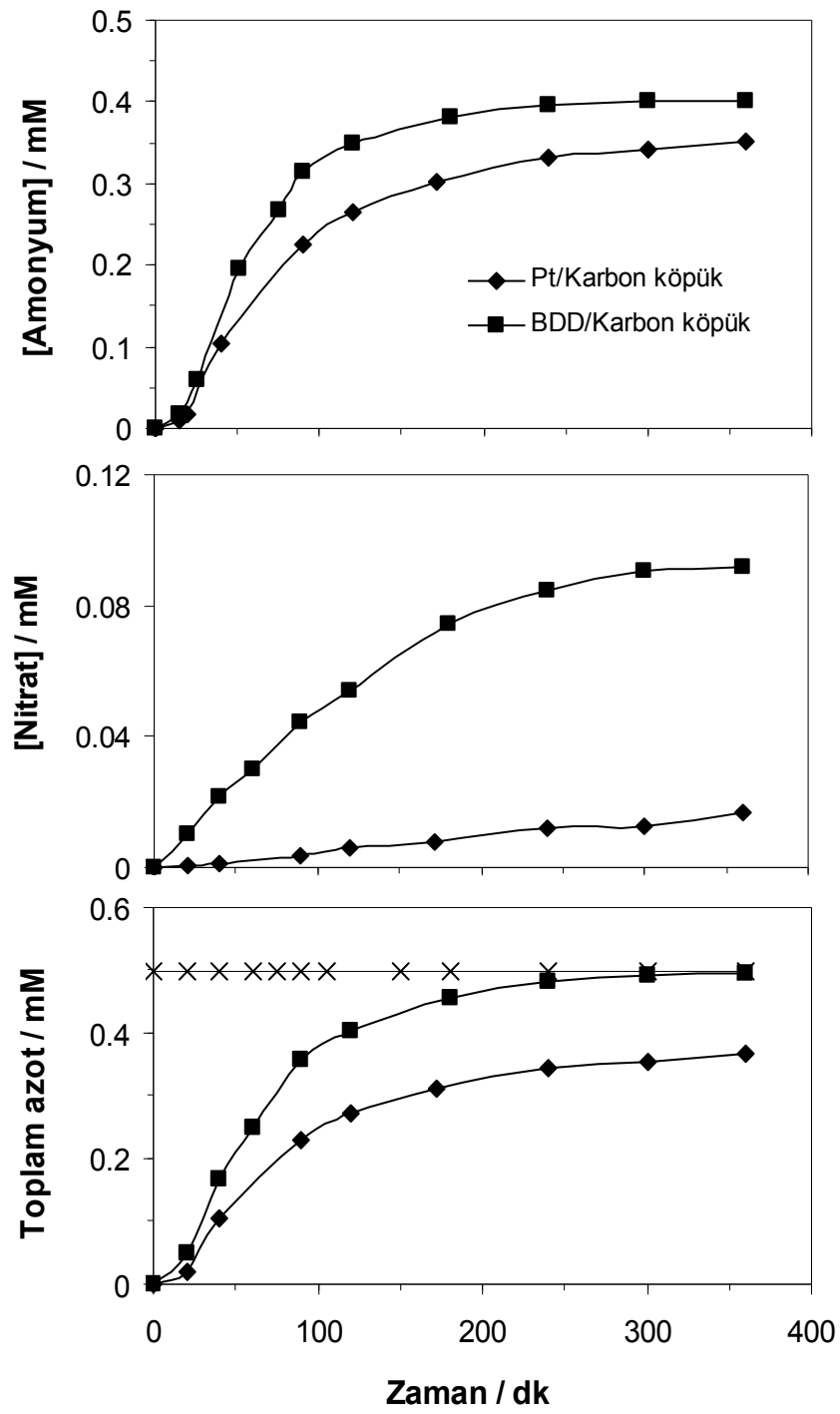
Prothionamidin elektro-Fenton yöntemiyle giderimi çalışmalarında okzalik, okzamik, maleik, glioksilik, laktik, formik, asetik ve fumarik asitlerin oluştuğu Bölüm 3.1.5’de belirlenmiştir. Bunlardan okzalik ve okzamik asitin baskın türler olduğu gözlenmiştir. Pt ve BDD anotlar varlığında okzalik ve okzamik asit derişimlerinin zamanla değişimi Şek. 3.70’de verilmiştir. Görüldüğü gibi her iki karboksilik asit maksimum derişim değerine BDD anot varlığında daha kısa sürede ulaşmakta ve hızlı bir şekilde yükseltgenmektedir. Öte yandan Pt anot varlığında her iki karboksilik asit için daha yüksek derişim değerleri elde

edilmekte ve yükseltgenme hızlarının daha yavaş olduğu görülmektedir. Özellikle okzamik asitin yükseltgenme hızının BDD anot varlığında önemli derecede arttığı gözlenmiştir.



Şekil 3.70. Elektro-Fenton yöntemiyle BDD ve Pt anotlar varlığında prophan giderimi esnasında oluşan okzalik ve okzamik asitlerin derişim değışimleri

Prophamin elektro-Fenton yöntemiyle yükseltgenmesi sonucunda amonyum ve nitrat iyonlarının oluştuğu gözlenmiştir. Bu iyonların elektroliz boyunca derişim değışimleri Şek. 3.71’de verilmiştir. Her iki anot varlığında ortamda biriken amonyum ve nitrat iyonlarının miktarları arasında belirgin bir fark vardır. BDD anot varlığında 6 saatlik elektroliz sonunda amonyum ve nitrat derişimlerinin toplamı olarak verilen toplam azot miktarının başlangıç azot miktarına ulaştığı görölmektedir. Öte yandan Pt anot varlığında elde edilen toplam azot miktarının teorik değerden belirgin bir şekilde düşük olduğu görölmüştür. Bu sonuç ise azotun bir kısmının çözeltide okzamik asit formunda kaldığını göstermektedir. Bu durum Şek. 3.70’de açıkça görölmektedir. Elde edilen sonuçlar ışığında BDD anodun elektro-Fenton yönteminde kullanılmasının sistemin etkinliğini önemli derecede arttırdığı görölmüştür.



Şekil 3.71. Elektro-Fenton yöntemiyle BDD ve Pt anotlar varlığında prothion giderimi esnasında oluşan anorganik iyonlar; (x) prothion yapısında bulunan başlangıç azot derişimini simgelemektedir

4. SONUÇ

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar üç aşamalı olarak yürütülmüştür. Birinci aşamada kalıcı organik kirleticilerin karbon keçe elektrot kullanılarak elektro-Fenton yöntemiyle giderimleri araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak elektro-Fenton koşullarında bazı pestisit (pikloram, protham, klopuralid, azinfos-metil) ve sentetik boyar maddelerin (asit oranj 7 ve bazik mavi 3) $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile yükseltgenme tepkime kinetikleri araştırılmıştır. Her bir kirletici için ikinci dereceden hız sabitleri yarışma kinetiği yöntemiyle hesaplanmış ve Çiz. 3.1’de verilmiştir. Belirlenen hız sabitleri en düşük değer olan $(4,4 \pm 0,2) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ile en yüksek değer olan $(1,2 \pm 0,17) \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aralığında değişmektedir. Elde edilen tüm değerler organik türlerin hidroksil radikalleri ile tepkimelerine ait hız sabiti değerleri ile uyumludur. Daha sonra bu maddelerin yükseltgenme davranışlarına akım şiddeti, katalizör derişimi ve kirletici derişimi gibi sistem parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Organik kirleticilerin yükseltgenmesinin 300 - 500 mA ve 0,1 – 0,5 mM Fe^{3+} varlığında maksimum olduğu gözlenmiştir. Organik kirletici derişiminin artması ile yükseltgenme için gerekli sürenin arttığı gözlenmiştir. Elektro-Fenton koşullarında tez kapsamında çalışılan bütün organik kirleticilerin yükseltgenmesi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Organik kirleticilerin yükseltgenmesi sonucu oluşan ara ürünler sistemde belirli bir organik madde içeriği oluşturur. Yükseltgeme sonucunda tam mineralizasyona ulaşılabilmesi için sistemdeki tüm organik maddelerin gideriminin sağlanması gerekir. Bu kapsamda sistemin organik madde içeriği hakkında bilgi edinmek amacıyla TOK ve KOİ analizleri gerçekleştirilmiştir. Mineralizasyon için her kirletici için optimum koşullar belirlenmiş ve Bölüm 3.1.2’de tez kapsamında çalışılan her bir kirletici için ayrı ayrı verilmiştir. Optimum koşullarda ulaşılan yüzde TOK giderim değerleri % 89 - 95 aralığındadır. Bu da sistemin organik türlerin uzaklaştırılmasında ne denli etkin olduğunu göstermektedir.

Organik kirleticilerin yükseltgenmesi sonucu oluşan ara ürünlerin tanımlanması bu tür kirletici içeren su sistemlerinin arıtılması açısından son derece önemlidir. Bu amaçla tez kapsamında çalışılan organik kirleticilerin

elektro-Fenton koşullarında oluşturmuş olduğu ara ürünlerin büyük bölümü HPLC, LC-MS, GC-MS ve IC yöntemleri ile saptanmıştır. Bu çalışmalar sonucunda çalışılan organik kirleticilerin öncelikli olarak aromatik türlere, ardından alifatik karboksilik asitlere ve son olarak da karbondioksit ve anorganik türlere dönüştüğü gözlenmiştir. Tez kapsamında çalışılan her bir organik kirletici için ara ürün belirleme süreci Bölüm 3.1.5’de detaylı olarak verilmiştir. Belirlenen ara ürünler kullanılarak çalışılan her bir organik kirleticinin $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile mineralizasyonuna ait bir tepkime mekanizması önerilmiştir (Özcan ve ark., 2008a; 2008b; 2009a; 2009b; 2010).

Tez çalışmasının ikinci aşamasında, yeni bir katot malzemesi olarak düşünülen karbon köpük elektrodun elektro-Fenton yöntemindeki etkinliği araştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak karbon köpük elektrodun elektrokimyasal H_2O_2 üretimindeki etkinliği incelenmiş ve elde edilen sonuçlar tez çalışmasının ilk aşamasında kullanılan karbon keçe elektrot ile karşılaştırılmıştır. Karbon köpük elektrodun H_2O_2 üretiminde karbon keçe elektroda göre yaklaşık 3 kat daha etkin olduğu görülmüştür (Şek. 3.48) (Özcan ve ark., 2008c). Karbon köpük elektrodun elektrokimyasal H_2O_2 üretimine sistem değişkenlerinin etkileri sırayla incelenmiştir. Maksimum H_2O_2 üretim değerlerine 100 mA’de (Şek. 3.49), 0,1 M NaNO_3 varlığında (Şek. 3.50), 100 mL dk⁻¹ O_2 akış hızında (Şek. 3.51), asidik pH değerlerinde (Şek. 3.52) ve 15 °C’de (Şek. 3.53) ulaşılmıştır. Son olarak karbon köpük elektrodun etkinliği bazik mavi 3 (BM3) boyasının gideriminde araştırılmıştır. BM3 gideriminin karbon köpük elektrot varlığında 10 dk’da tamamlanmasına karşın karbon keçe elektrot için aynı koşullarda 15 dk’da gerçekleşmiştir (Şek. 3.54). BM3 çözeltisinin 39,6 mg C L⁻¹ olan başlangıç TOK değerinin % 90,6’sı 8 saatlik elektroliz sonunda ortamdan uzaklaştırılmıştır. Aynı koşullarda karbon keçe elektrot için bu miktar % 50,8 olarak bulunmuştur (Şek. 3.55). Karbon köpük elektrodun elektro-Fenton yöntemindeki etkinliği bu sonuçlardan açıkça görülmektedir.

Tez çalışmasının üçüncü aşamasında, elektro-Fenton yönteminde farklı bir anot malzemesi olan bor katkılı elmas (BDD) elektrodun etkinliği incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle BDD elektrodun prophan gideriminde etkinliği Fe^{3+} içermeyen ortamda incelenmiştir. BDD elektrodun yükseltgeme etkinliğine sistem

parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre BDD elektrodun 50-500 mA akım aralığında prophan yükseltgenmesinin yaklaşık aynı zamanda tamamlanmasına karşın (Şek. 3.57) aynı süre içinde akım değerinin arttırılmasıyla TOK giderim değerlerinde belirgin bir artış görülmüştür (Çiz. 3.33). Elektroliz ortam sıcaklığının arttırılmasıyla prophan ve TOK giderim değerlerinin arttığı gözlenmiştir (Şek. 3.58 ve Çiz. 3.34). Prophan yükseltgenme hızı NaCl destek elektroliti varlığında çok hızlı olmasına karşın (Şek. 3.60) TOK giderim değerleri Na₂SO₄ içeren ortamda en yüksek değerine ulaşmıştır (Çiz. 3.35). Geniş bir pH (3-11) aralığında prophan ve TOK giderim değerleri arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir (Şek. 3.59). BDD elektrot ile prophan yükseltgeme ve mineralizasyon tepkimelerinin kinetiği incelenmiştir. Prophanın BDD anot ile yükseltgenmesinin yalancı birinci dereceden kinetiğe uyduğu belirlenmiştir (Şek. 3.61). Ayrıca HPLC, LC-MS, GC-MS ve IC sistemleri kullanılarak prophanın BDD anot ile yükseltgenmesi esnasında oluşan ara ürünler belirlenmiş (Çiz. 3.36) ve bu ara ürünler kullanılarak mineralizasyon şeması önerilmiştir (Şek. 3.66) (Özcan ve ark., 2008d).

Çalışmada son olarak BDD anodun etkinliği Fe³⁺ ve elektrokimyasal olarak oluşturulan H₂O₂ varlığında araştırılmıştır. Bu amaçla BDD anot ve karbon köpük katot varlığında prophan çözeltilerinin elektro-Fenton koşullarında elektrolizi gerçekleştirilmiştir. Prophan ve TOK giderim değerleri kıyaslanmıştır. BDD anot varlığında prophan giderim değerleri Pt elektroda kıyasla kısmen artmıştır (Şek. 3.67). Buna karşın TOK giderim değerlerinde belirgin bir artış görülmüştür (Şek. 3.68). Başlangıç TOK miktarının (62,36 mg C L⁻¹) % 99'u 6 saatlik elektroliz sonrasında ortamdaki uzaklaştırılmıştır. BDD anot ve karbon köpük katot varlığında TOK giderim değerleri 300 mA ve 0,2 mM Fe³⁺ varlığında en yüksek değerine ulaşmıştır. BDD anodun prophanın yükseltgenme ara ürünlerine etkisi incelenmiş ve oluşan ara ürünlerin BDD anot varlığında farklı birikme özellikleri gösterdikleri belirlenmiştir. BDD elektrot varlığında aromatik ara ürünlerin elektroliz ortamında daha az biriktiği görülmüştür (Şek. 3.69), bu da TOK giderim değerlerinin yüksek olmasını açıklamaktadır. Oluşan okzamik asidin mineralizasyona direnç gösterdiği, BDD anot varlığında ise kolayca yükseltgendiği gözlenmiştir (Şek. 3.70). Ayrıca BDD elektrot varlığında oluşan

amonyumun daha fazla kısmının nitrata dönüştüğü saptanmıştır (Şek. 3.71) (Özcan ve ark., 2009c).

KAYNAKLAR

- Aaron, J.J. ve Oturan, M.A. (2001), "New photochemical and electrochemical methods for the degradation of pesticides in aqueous media Environmental applications," *Turk. J. Chem.*, **25**, 509-520.
- Abdel-Aal, S.E. Gad, Y.H. Dessouki, A.M. (2006), "Use of rice straw and radiation-modified maize starch/acrylonitrile in the treatment of wastewater," *J. Hazard. Mater.*, **B129**, 204–215.
- Abramovic, B.F. Anderluh, V.B. Sojic, D.V. ve Gaal, F.F. (2007), "Photocatalytic removal of the herbicide clopyralid from water," *J. Serb. Chem. Soc.*, **72**, 1477-1486.
- Abuzaid, N.S. Al-Hamouz, Z. Bukhari, A.A. ve Essa, M.H. (1999), "Electrochemical treatment of nitrite using stainless steel electrodes," *Water Air Soil Pollut.*, **109**, 429–442.
- Agladze, G.R. Tsurtsumia, G.S. Jung, B.I. Kim, J.S. Gorelishvili, G. (2007), "Comparative study of hydrogen peroxide electro-generation on gas-diffusion electrodes in undivided and membrane cells," *J. Appl. Electrochem.*, **37**, 375-383.
- Ahrens W. H. (ed.) (1994a) WSSA Herbicide Handbook, 7. basım.; WSSA, IL, sf. 10-59.
- Ahrens W. H. (ed.) (1994b) WSSA Herbicide Handbook, 7. basım.; WSSA, IL, sf. 235-237.
- Akbari, A. Remigy, J.C. Aptel, P. (2002), "Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane," *Chem. Eng. and Process.*, **41**, 601–609.
- Allen, S.J. Gan, Q. Matthews, R. Johnson, P.A. (2005), "Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu," *J. of Col. and Inter. Sci.*, **286**, 101–109.
- Alvarez-Gallegos, A. ve Pletcher, D. (1998), "The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, Part 1. The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions," *Electrochim. Acta*, **44**, 853-861.

- Ammar, S. Oturan, N. Oturan, M.A. (2007), "Electrochemical oxidation of 2-nitrophenol in aqueous medium by using electro-Fenton technology," *J. Environ. Eng. Manage.*, **17**, 89-96.
- Andreozzi, R. Caprio, V. Marotta, R. Vogna, D. (2003), "Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system," *Water Res.*, **37**, 993-1004.
- Badellino, C. Rodrigues, C.A. ve Bertazzoli, R. (2006), "Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: Study for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid," *J. Hazard. Mat.*, **B137**, 856-864.
- Bahnmann, W. Muneer, M. Haque, M.M. (2007), "Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions," *Catal. Today*, **3-4**, 133-148.
- Banat, I.M. Nigam, P. Singh, D. ve Marchant, R. (1996), "Microbial decolorization of textil-dye containing effluents: A review," *Biores. Technol.*, **58**, 217-227.
- Bandara, J. Morrison, C. Kiwi, J. Pulgarin, C. ve Peringer, P. (1996), "Degradation/decoloration of concentrated solutions of orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents," *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **99**, 57-66.
- Bautista, P. Mohedano, A.F. Casas, J.A. Zazo, J.A. ve Rodriguez, J.J. (2008), "An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **83**, 1323-1338.
- Bavkon-Kralj, M. Franko, M. Ve Trebse, P. (2007), "Photodegradation of organophosphorus insecticides – Investigations of products and their toxicity using gas chromatography–massspectrometry and AChE-thermal lens spectrometric bioassay," *Chemosphere*, **67**, 99-107.
- Belhadj-Tahar, N. Savall, A. (1998) Mechanistic aspects of phenol electrochemical degradation by oxidation on a Ta/PbO₂ anode. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 3427-3434.
- Benitez, F. J., Acero, J.L., Real, F. J., Rubio, F. J. ve Leal, A. I. (2001), "The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions," *Water Res.*, **35**, 1338-1343.

- Boudenne, J.L. ve Cerclier, O. (1999), "Performance of carbon blacks slurry electrodes for 4-chlorophenol oxidation," *Water Res.*, **33**, 494–504.
- Boye, B. Diang, M.M. Brillas, E. (2002), "Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3030–3036.
- Boye, B. Dieng, M.M. ve Brillas, E. (2003), "Anodic oxidation, electro-Fenton and photo-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid," *J Electroanal Chem*, **557**, 135–146.
- Brillas, E. Bastida, R.M. Liosa, E. Casado, J. (1995), "Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O₂-fed cathode," *J Electrochem Soc.*, **142**, 1733–1741.
- Brillas, E. Mur, E. ve Casado, J. (1996), "Iron (II) Catalysis of the Mineralization of Aniline Using a Carbon-PTFE O₂-Fed Cathode," *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L49–L53.
- Brillas, E. Mur, E. Sauleda, R. Sánchez, L. Peral, J. Domenech, X. ve Casado, J. (1998) "Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes," *Appl. Catal. B: Environ.*, **16**, 31–42.
- Brillas, E. Calpe, J.C. ve Casado, J. (2000), "Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes," *Water Res.*, **34**, 2253–2262.
- Brillas, E. Casado, J. (2002), "Aniline degradation by electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment," *Chemosphere*, **47**, 241–248.
- Brillas, E. Banos, M. Garrido, J. (2003), "Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous media by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton," *Electrochim. Acta*, **48**, 1697–1705.
- Brillas, E. Boye, B. Sirés, I. Garrido, J.A. Rodríguez, R.M. Arias, C. Cabot, P.L. ve Comninellis, C. (2004), "Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode," *Electrochim. Acta*, **49**, 4487–4496.

- Brillas, E. Sirès, I. Arias, C. Cabot, P.L. Centellas, F. Rodriguez, R.M. Garrido, J.A. (2005), "Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode," *Chemosphere*, **58**, 399-406.
- Brillas, E. Sirès, I. Oturan, M. A. (2009), "Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry," *Chem. Rev.*, **109**, 6570-6631.
- Bossmann, S.H. Oliveros, E. Göb, S. Siegwart, S. Dahlen, E.P. Payawan, L.Jr. Straub, M. Wörner, M. ve Braun, A.M. (1998), "New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions, " *J. Phys. Chem. A*, **102**, 5542-5550.
- Brown, D. (1987), "Effects of colorants in the aquatic environment," *Chemosphere*, **12**, 397-404.
- Buxton, G.U. Greenstock, C.L. Helman, W.P. ve Ross, A.B. (1988), "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O) in aqueous solutions," *J Phys Chem*, **17**, 513-886.
- Canizares, P. Garcia-Gomez, J. Lobato, J. Rodrigo, M.A. (2004), "Modelization of wastewater electro-oxidation processes: part I. General description and application to non-active electrodes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 87-94.
- Casado, J. Brillas, E. Bastida, R.M. ve Vandermeiren, M. (2001), "U.S. Patent 6224744B1," Chem. Abstr. 2001, 134, 315511.
- Chen, X. ve Chen, G. (2006), "Anodic oxidation of Orange II on Ti/BDD electrode: variable effects," *Sep. Purif. Technol.*, **48**, 45-49.
- Chen, K.C., Wu, J.Y., Huang, C.C., Liang, Y.M. ve Hwang, S.C.J. (2003), "Decolorization of azo dye using PVA-immobilized microorganisms," *J. Biotechnol*, **101**, 241-252.
- Chuang, T. Cheng, S. ve Tong, S. (1992), "Removal and destruction of benzene, toluene and xylene from wastewater by air stripping and catalytic oxidation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2466-2472.
- Clifford, A.L.;Dong, D.F. Mumby, T.A. Rogers, D.J. (1997), "U.S. Patent 5702587A," Chem. Abstr. (1998) **128**, 106183.

- Comminellis, Ch. (1994), "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste-water treatment," *Electrochim. Acta*, **39**, 1857-1862.
- Corredor, M.C. Rodriguez Mellado, J.M. Montoya, M.R. (2006), "EC(EE) process in the reduction of the herbicide clopyralid on mercury electrodes," *Electrochim. Acta*, **51**, 4302-4308.
- Crini, G. Gimbert, F. Robert, C. Martel, B. Adama, O. Morin-Crini, N. Giorgi, F.D. Badot, P.M. (2008), "The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies," *J. Hazard. Mater.*, **153**, 96-106.
- Da Pozzo, A. Di Palma, L. Merli, C. ve Petrucci, E. (2005), "An experimental comparison of a graphite electrode and a gas diffusion electrode for the cathodic production of hydrogen peroxide," *J. Appl. Electrochem.*, **35**, 413-419.
- Daneshvar, N. Ashassi-Sorkhabi, H. ve Tizpar, A. (2003), "Decolorization of orange II by electrocoagulation method," *Sep. and Pur. Technol.*, **31**, 153-162.
- Daneshvar, N. Oladegaragoze, A. ve Djafarzadeh, N. (2006), "Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters," *J. Hazard. Mater.*, **B129**, 116-122.
- Daneshvar, N. Aber, S. Vatanpour, V. ve Rasoulifard, M.H. (2008), "Electro-Fenton traitement of dye solution containing Orange II. Influence of operational parameters," *J. Electroanal. Chem.*, **615**, 165-174.
- De-Laat, J. ve Gallard, H. (1999), "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling," *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2726-2732.
- Diagne, M. Oturan, N. ve Oturan, M.A. (2007), "Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent," *Chemosphere*, **66**, 841-848.
- Do, J.S. ve Chen, C.P. (1993), "In situ degradation of formaldehyde with electrogenerated hydrogen peroxide," *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1632-1637.
- Falbe, J. ve Regitz, M. (1992), *Rompp Chemie Lexikon*, Bd. 6, 9. Aufl., 4993-4998, Thieme Verlag, Stuttgart, New York

- Fenton, H.J.H., (1894), "Oxidation of tartaric acid in presence of iron," *J. Chem. Soc.*, **65**, 899–910.
- Fleszar, B. ve Sobkowiak, A. (1983), "Hydroxylation of benzene and phenol during electroreduction of oxygen," *Electrochim. Acta*, **28**, 1315-1318.
- Flocco, C.G. Carranza, M.P. Carvajal, L.G. Loewy, R.M. Pechen de D'Angelo, A.M. Giulietti, A.M. (2004), "Removal of azinphos methyl by alfalfa plants (*Medicago sativa* L.) in a soil-free system," *Sci. Total Environ.*, **327**, 31-39.
- Flox, C. Garrido, J.A. Rodriguez, R.M. Centellas, F. Cabot, P.L. Arias, C. ve Brillas, E. (2005), "Degradation of 4,6-dinitro-o-cresol from water by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode," *Electrochim. Acta*, **50**, 3685–3692.
- Flox, C. Cabot, P.L. Centellas, F. Garrido, J.A. Rodríguez, R.M. Arias, C. Brillas, E. (2006), "Electrochemical combustion of herbicide mecoprop in aqueous medium using a flow reactor with a boron-doped diamond anode," *Chemosphere*, **64**, 892-902.
- Flox, C. Cabot, P.L. Centellas, F. Garrido, J.A. Rodríguez, R.M. Arias, C. Brillas, E. (2007) "Solar photoelectro-Fenton degradation of cresols using a flow reactor with a boron-doped diamond anode," *Appl. Catal. B: Environ.*, **75**, 17-28.
- Fu, J. Zhang, X. ve Lei, L. (2007), "Fe-modified Multi-walled Carbon Nanotube Electrode for Production of Hydrogen Peroxide," *Acta Phys. Chim. Sin.*, **23**, 1157-1162.
- Gallard, H. ve De-Laat, J. (2000), "Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound," *Water Res.*, **34**, 3107-3116.
- Gandini, D., Mahé, E., Michaud, P.A., Haenni, W., Perret, A. ve Comninellis, Ch. (2000), "Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment," *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 1345-1350.
- Gattrell, M. ve Kirk, D.W. (1990), "The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode," *Can. J. Chem. Eng.*, **68**, 997–1003.
- Ge, J.T. ve Qu, J.H. (2004), "Ultrasonic irradiation enhanced degradation of azo dye on MnO₂," *Appl. Catal. B: Environ.*, **47**, 133-140.

- Ghauch, A. (2001), "Degradation of benomyl, picloram, and dicamba in a conical apparatus by zero-valent iron powder," *Chemosphere*, **43**, 1109-1117.
- Glaze, W.H. Kang, J.W. ve Chapin, D.H. (1987), "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation," *Ozone Sci. & Eng.*, **9**, 335-342.
- Guinea, E. Arias, C. Cabot, P.L. Garrido, J.A. Rodríguez, R.M. Centellas, F. and Brillas, E. (2008) Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide. *Water Res.* 42(1-2), 499-511.
- Guivarch, E., Trevin, S., Lahitte, C. ve Oturan, M. A. (2003), "Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process," *Environ. Chem. Lett.*, **1**, 38-44.
- Gümüşdere, H.T. (2007), *Zararlı organik bileşiklerin bozundurulmasına ses ötesi dalgaların (Ultrasound) etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Haber, F. ve Weiss, J.J. (1934), "The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts," *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A*, **147**, 332-351.
- Hanna, K., Chiron, S. ve Oturan, M.A. (2005), "Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation," *Water Res.*, **39**, 2763-2773.
- Harrington, T. ve Pletcher, D. (1999), "The removal of low levels of organics from aqueous solutions using Fe(II) and hydrogen peroxide formed in situ at gas diffusion electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2983-2989.
- Hassal, K.A. (1983), *The Chemistry of Pesticides: Their Metabolism Mode of Action and Uses in Crop Protection*, McMillan, New York.
- Heiss, G. S., Gowan, B. ve Dabbs, E. R. (1992), "Cloning of DNA from a *Rhodococcus* strain conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes," *FEMS Microbiol. Lett.*, **99**, 221- 226.
- Hernandez, J. Robledo, N.R. Velasco, L. Quintero, R. Pickard, M.A. Vazquez-Duhalt, R. (1998), "Chloroperoxidase-Mediated Oxidation of Organophosphorus Pesticides," *Pestic. Biochem. Physiol.*, **61**, 87-94.

- Hoigne, J. (1997), "Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters," *Water Sci. and Technol.*, **35**, 1-8.
- Hsiao, Y.L. ve Nobe, K. (1993), "Hydroxylation of chlorobenzene and phenol in a packed bed flow reactor with electrogenerated Fenton's reagent," *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 943-946.
- Hu, T.L. and Wu, S.C. (2001), "Assessment of the effect of dye RP2B on the growth of a nitrogen fixing Cyanobacterium—*Anabaena* sp.," *Biores. Technol.*, **77**, 93-95.
- Hustert, K. ve Zepp, R. G. (1992), "Photocatalytic degradation of selected azo dyes," *Chemosphere*, **24**, 335-342.
- Iniesta, J. Gonzalez-Garcia, J. Exposito, E. Montiel, V. Aldaz, A. (2001), "Influence of chloride ion on electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure PbO₂ anodes," *Water Res.*, **35**, 3291-3300.
- Inoue, M. Okada, F. Sakurai, A. ve Sakakibara, M. (2006), "A new development of dyestuffs degradation system using ultrasound," *Ultrason. Sonochem.*, **13**, 313–320.
- Janzen, E.G. Kotake, Y. ve Hinton, R.D. (1992), "Stabilities of hydroxyl radical spin adducts of PBN-type spin traps," *Free Radic. Biol. Med.*, **12**, 169-173.
- Karam, L.R., Bergtold, D.S. ve Simic, M.G. (1991), "Biomarkers of OH radicals in-vivo," *Free Radic. Res.*, **13**, 11-16.
- Kidd, H. and James, D.R. Eds. (1991), *The Agrochemicals Handbook*, Third Edition. Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK, pp.10-12.
- Kiwi, J. Dhananjeyan, M.R. Albers, J. Enea, O. (2001), "Photo-assisted immobilized Fenton degradation up to pH 8 of azo dye orange II mediated by Fe³⁺/nafion/glass fibers," *Helv. Chim. Acta*, **84**, 3433–3445.
- Kornienko, V.L. ve Kolyagin, G.A. (2003), "Indirect Oxidation of Organic Substances by Intermediates of the Oxygen Reduction," *Russ. J. Electrochem.*, **39**, 1308-1316.

- Kosutic, K. ve Kunst, B. (2002), "Removal of organics from aqueous solutions by commercial RO and NF membranes of characterized porosities," *Desalination*, **142**, 47-56.
- Kremer, M.L. (1999), "Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 3595-3605.
- Lahkimi, A. Chaouch, M. Oturan, N. ve Oturan, M.A. (2007), "Removal of textile dyes from water by the electro-Fenton process," *Environ. Chem. Lett.*, **5**, 35-39.
- Lanouette, K. (1977), "Treatment of phenolic wastes," *Chem. Eng.*, **17**, 99-106.
- Li, L. Peishi, C. ve Earnest, F. (1991), "Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds," *AIChE J.*, **37**, 1687-1697.
- Lissens, G. Pieters, J. Verhaege, M. Pinoy, L. Verstraete, W. (2003), "Electrochemical degradation of surfactants by intermediates of water discharge at carbon-based electrodes," *Electrochim. Acta*, **48**, 1655-1663.
- Manchot, W. (1901), "Ueber Sauerstoffactivirung," *Liebigs Ann. Chem.*, **314**, 177-199.
- Manriquez, J. Bravo, J.L. Gutierrez-Granados, S. Succar, S.S. Bied-Charreton, C. Ordaz, A.A. ve Bedioui, F. (1999), "Electrocatalysis of the oxidation of alcohol and phenol derivative pollutants at vitreous carbon electrode coated by nickel macrocyclic complex-based films," *Anal. Chim. Acta*, **378**, 159-168.
- Mantzavinos, D.; Psillakis, E. (2004), "Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **79**, 431-454.
- Marselli, B. Garcia-Gomez, J. Michaud, P.A. Rodrigo, M.A. Comninellis, Ch. (2003), "Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes," *J Electrochem Soc*, **150**, D79-D83.
- Martinez-Huitle, C.A. Ferro, S. De Battisti, A. (2005), "Electrochemical Incineration in the Presence of Halides," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, D35-D39.
- Masende, Z.P.G. Kuster, B.F.M. Ptasinski, K.J. Janssen, F.J.J.G. Katima, J.H.Y. ve Schouten, J.C. (2005), "Kinetics of malonic acid degradation in aqueous phase over Pt/graphite catalyst," *Appl. Catal. B: Environ.*, **56**, 189-199.

- Masselli, J. Masselli, N. ve Burford, M. (1970), "Simplifying textile waste pollution surveys and treatment," *Proc. S. Water Resour. Pollut. Contr. Conf.*, **19**, 37-48.
- Masten, S.J. ve Davies, S.H.R. (1994), "The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters," *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 180A–185A.
- Matsue, T. Fujihira, M. ve Osa, T. (1981), "Oxidation of alkylbenzenes by electrogenerated hydroxyl radical," *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2565-2569.
- Mercimek, H.A. (2007), *Trametes versicolor*'ın tekstil boyalarının gideriminde kullanım olanakları, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Muneer, M. Qamar, M. Saquib, M. ve Bahnemann, D.W. (2005), "Heterogeneous photocatalysed reaction of three selected pesticide derivatives, propham, propachlor and tebuthiuron in aqueous suspensions of titanium dioxide," *Chemosphere*, **61**, 457–468
- Naumczyk, J. Szpyrkowicz, L. Grandi, F.Z. (1996), "Electrochemical treatment of textile wastewater," *Water Sci. Technol.* **34**, 17–24.
- Neyens, E. ve Baeyens, J. (2003), "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique," *J. Hazard Mater.*, **98**, 33-50.
- Oliveira, L.C.A. Gonçalves, M. Guerreiro, M.C. Ramalho, T.C. Fabris, J.D. Pereira M.C. ve Sapag, K. (2007), "A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms," *Appl. Catal. A*, **316**, 117-124.
- Oloman, C. ve Watkinson, A.P. (1975), "Electroreduction of oxygen to hydrogen peroxide on fluidized cathodes," *Can. J. Chem. Eng.*, **53**, 268-273.
- Oloman, C. ve Watkinson, A.P. (1979), "Hydrogen peroxide production in trickle-bed electrochemical reactors," *J. Appl. Electrochem.*, **9**, 117-123.
- Orejuela, E. ve Silva, M. (2004), "Determination of Propham and Chlorpropham in Postharvest-treated Potatoes by Liquid Chromatography with Peroxyoxalate Chemiluminescence Detection," *Anal. Lett.*, **37**, 2531–2543.
- Oturan, M.A. Pinson, J. Deprez, D. ve Terlain, B. (1992), "Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated hydroxyl radicals," *New J. Chem.*, **16**, 705-710.

- Oturan, M.A. ve Pinson, J. (1995), "Hydroxylation by electrochemically generated OH radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: products and isomers' distribution," *J Phys Chem*, **99**, 13948-13954.
- Oturan, M.A. Pinson, J. Oturan, N. Deprez, D. (1999), "Hydroxylation of aromatic drugs by the electro-Fenton method. Formation and identification of the metabolites of Riluzole," *New J. Chem.*, **23**, 793-794.
- Oturan, M.A. (2000), "An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants," *J Appl Electrochem*, **30**, 475-482.
- Oturan, M.A. Peiroten, J. Chartrin, P. ve Acher, A.J. (2000), "Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3474-3479.
- Oturan, M.A. Oturan, N. Lahite, C. ve Trévin, S. (2001), "Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol," *J. Electroanal. Chem.*, **507**, 96-102.
- Oturan, N. ve Oturan, M.A. (2005), "Degradation of three pesticides used in viticulture by electrogenerated Fenton's reagent," *Agron. Sustain. Dev.*, **25**, 267- 270.
- Oturan, M.A. Guivarch, E. Oturan, N. ve Sires, I. (2008), "Oxidation pathways of malachite green by Fe^{3+} -catalyzed electro-Fenton process," *Appl. Catal. B: Environ.*, **82**, 244-254.
- Özcan, A. Şahin, Y. Koparal, A.S. ve Oturan, M.A. (2008a), "Degradation of picloram by the electro-Fenton process," *J. Hazard. Mater.*, **153**, 718-727.
- Özcan, A. Şahin, Y. ve Oturan, M.A. (2008b), "Removal of protham from water by using electro-Fenton technology; kinetics and mechanism," *Chemosphere*, **73**, 737-744.
- Özcan, A. Şahin, Y. Koparal, A.S. ve Oturan, M.A. (2008c), "Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium," *J. Electroanal. Chem.*, **616**, 71-78.

- Özcan, A. Şahin, Y. Koparal, A.S. ve Oturan, M.A. (2008d), "Propham mineralization in aqueous medium by anodic oxidation using boron-doped diamond anode: Influence of experimental parameters on degradation kinetics and mineralization efficiency," *Wat. Res.*, **42**, 2889-2898.
- Özcan, A. Oturan, M.A. Oturan, N. ve Şahin, Y. (2009a), "Removal of Acid Orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent," *J. Hazard. Mater.*, **163**, 1213-1220
- Özcan, A. Şahin, Y. Koparal, A.S. ve Oturan, M.A. (2009b), "Electro-Fenton removal of the cationic dye basic blue 3 by using carbon felt cathode," *J. Environ. Eng. Manage.*, **19**, 267-275.
- Özcan, A. Şahin, Y. Koparal, A.S. ve Oturan, M.A. (2009c), "A comparative study on the efficiency of electro-Fenton process in the removal of propham from water," *Appl. Catal. B: Environ.*, **89**, 620-626.
- Özcan, A. Oturan, N. Şahin, Y. ve Oturan, M.A. (2010), "Electro-Fenton Treatment Of Aqueous Clopyralid Solutions," *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **90**, 478-486.
- Panizza, M. ve Cerisola, G. (2001), "Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent," *Water Res.*, **35**, 3987-3992.
- Panizza, M. and Cerisola, G. (2005), "Application of diamond electrodes to electrochemical processes," *Electrochim. Acta*, **51**, 191-199.
- Pavlovica, I. Barrigaa, C. Hermosinb, M.C. Cornejob, J. Ulibarri, M.A. (2005), "Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite," *App. Clay Sci.*, **30**, 125-133.
- Pletcher, D. (1999), "Indirect oxidations using electrogenerated hydrogen peroxide," *Acta Chem. Scand.*, **53**, 745-750.
- Polcaro, A.M. ve Palmas, S. (1997), "Electrochemical oxidation of chlorophenols," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1791-1798.
- Qiang, Z. Chang, J.H. ve Huang, C.P. (2003), "Electrochemical regeneration of Fe^{2+} in Fenton oxidation processes," *Water Res.*, **37**, 1308-1319.

- Rahman, M.A. and Muneer, M. (2005), "Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Picloram, Dicamba, and Floumeturon in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide," *J. Environ. Sci. and Health*, **40**, 247–267.
- Rajeshwar, K. ve Ibanez, J. (1997), *Environmental electrochemistry fundamentals and applications in pollution abatement*, San Diego, CA USA; Academic press.
- Ramirez, J.H. Costa, C.A. ve Madeira, L.M. (2005), "Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent," *Catal. Today*, **107–108**, 68–76.
- Rao, N.N. Somasekhar, K.M. Kaul, S.N. ve Szpyrkowicz, L. (2001), "Electrochemical oxidation of tannery," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **76**, 1124–1131.
- Ray, M.B. Bhattacharya, A. ve Kawi, S. (2004), "Photocatalytic degradation of orange II by TiO₂ catalysts supported on adsorbents," *Catal. Today*, **98**, 431–439.
- Rodrigo, M.A. Michaud, P.A. Duo, I. Panizza, M. Cerisola, G. Comminellis, Ch. (2001) "Oxidation of 4-chlorophenol at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment," *J. Electrochem. Soc.*, **148**, D60-D64.
- Rodriguez, M. Kirchner, A. Contreras, S. Chamarro, E. Esplugas, S. (2000), "Influence of H₂O₂ and Fe(III) in the photodegradation of nitrobenzene," *J. Photochem. Photobiol. A*, **133**, 123-127.
- Rodriguez, M. (2003), *Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement*, Doktora Tezi, Universitat De Barcelona, Facultat De Quimica, Barselona, İspanya.
- Sarria-Munoz, V.M. (2003), *Coupled advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment*, Doktora Tezi, Université del Vale, Institut des sciences et technologies de l'environnement, Cali, Kolombiya
- Sauleda, R. Brillas, E. (2001) "Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light," *Appl. Catal. B: Environ.*, **29**, 135-145.

- Savinova, E.R. Kuzmin, A.O. Frusteri, F. Parmaliana, A. ve Parmon, V.N. (1998), "Partial oxidation of ethane in a three-phase electro-fenton system," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **119**, 429-434.
- Scialdone, O. Galia, A. Guarisco, C. Randazzo, S. ve Filardo, G. (2007), "Electrochemical incineration of oxalic acid at boron doped diamond anodes: Role of operative parameters. *Electrochim. Acta*, **53**, 2095-2108.
- Sychev, A.Y. ve Isak, V.G. (1995), "Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the oxidation of organic substrates," *Russ. Chem. Rev.*, **64**, 1105-1129.
- Schulze, H., Scherbaum, E., Anastassiades, M., Vorlova, S., Schmid, R.D. ve Bachmann, T.T. (2002), "Development, validation, and application of an acetylcholinesterase-biosensor test for the direct detection of insecticide residues in infant food," *Biosens. and Bioelectron.*, **17**, 1095–1105.
- Scott, G. (1997), "Design, characterization and performance of a bench-scale continuous wet oxidation system," *Chem. Oxidation.Technol.*, **6**, 156-186.
- Sharifian, H. ve Kirk, D.W. (1986), "Electrochemical oxidation of phenol," *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 921-924.
- Sheoran, M. (2008), *Advanced oxidation processes for the degradation of pesticides*, Yüksek Lisans Tezi, Thapar University, Department of Biotechnology & Environmental Sciences, Patiala.
- Sires, I. Garrido, J.A. Rodriguez, R.M. Cabot, P.L. Centellas, F. Arias, C. ve Brillas, E. (2006), "Electrochemical Degradation of Paracetamol from Water by Catalytic Action of Fe²⁺, Cu²⁺, and UVA Light on Electrogenenerated Hydrogen Peroxide," *J. Electrochem. Soc.*, **153**, D1-D9.
- Sirés, I. Centellas, F. Garrido, J.A. Rodríguez, R.M. Arias, C. Cabot P.L. ve Brillas, E. (2007), "Mineralization of clofibric acid by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode and Fe²⁺ and UVA light as catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **72**, 373-381.
- Sole, S. Merkoci, A. ve Alegret, S. (2003), "Determination of toxic substances based on enzyme inhibition. Part I. Electrochemical biosensors for the determination of pesticides using batch procedures," *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **33**, 89-126.

- Sojic, D.V. Anderluh, V.B. Orcic, D.Z. ve Abromovic, B.F. (2009), “Photodegradation of clopyralid in TiO₂ suspensions: Identification of intermediates and reaction pathways,” *J. Hazard. Mater.*, **168**, 94-101.
- Spadaro, J. T. Isabelle, L. ve Ranganathan, V. (1994), “Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation,” *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1389-1393.
- Sudoh, M. Kodera, T. Sakai, K. Zhang, J.Q. Koide, K. (1986), “Oxidative degradation of aqueous phenol effluent with electrogenerated fenton’s reagent,” *J. Chem.Eng. Jpn.*, **19**, 513-518.
- Sun, Y.F. ve Pignatello, J.J. (1993), “Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV,” *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 304-310.
- Szpyrkowicz, L. Naumczyk, J. ve Zilio-Grandi, F. (1994), “Application of electrochemical processes for tannery wastewater treatment,” *Toxicol. Environ. Chem.*, **44**, 189–202.
- Tatapudi, P. Fenton, J.M. (1994), *Electrolytic processes for pollution treatment and pollution prevention*, In: Gerischer, H. (Ed.), *Advances in electrochemical Engineering*. VCH, Weinheim, 363-417.
- Thenard, L. (1818), “Observations sur des combinaisons nouvelles entre l’oxygène et divers acides,” *J. Ann. Chim. Phys.*, **8**, 306-313.
- Tomat, R. ve Vecchi, E. (1971), “Electrocatalytic production of OH radicals and their oxidative addition to benzene,” *J. Appl. Electrochem.*, **1**, 185-188.
- Tomat, R. ve Rigo, A. (1976), “Electrochemical production of OH[•] radicals and their reaction with toluene,” *J. Appl. Electrochem.*, **6**, 257-261.
- Tomat, R. ve Rigo, A. (1984), “Electrochemical oxidation of toluene promoted by OH radicals,” *J. Appl. Electrochem.*, **14**, 1-8.
- Tomat, R. ve Rigo, A. (1979), “Oxidation of polymethylated benzenes promoted by OH radicals,” *J. Appl. Electrochem.*, **9**, 301-305.
- Tomat, R. ve Rigo, A. (1980), “Oxidation of cyclohexane to cyclohexanone via the electrochemical reduction of molecular oxygen: the HCl effect,” *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 549-552.

- Tomat, R. ve Rigo, A. (1985), "Electrochemical oxidation of aliphatic hydrocarbons promoted by inorganic radicals. I. OH radicals," *J. Appl. Electrochem.*, **15**, 167-173.
- Tzedakis, T. Savall, A. ve Clifton, M.J. (1989), "The electrochemical regeneration of Fenton's reagent in the hydroxylation of aromatic substrates: batch and continuous processes," *J. Appl. Electrochem.*, **19**, 911-921.
- U.S. Environmental Protection Agency. (1998), "Public dockets on the organophosphate pesticides, azinphos methyl," Washington DC: Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances.
- U.S. Geological Survey, variously dated, National field manual for the collection of water-quality data: U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, **9**, A1-A9, (<http://pubs.water.usgs.gov/twri9A>).
- Vel Leitner, K. ve Doré, M. (1997), "Mécanisme d'action des radicaux OH sur les acides glycolique, glyoxylique, acétique et oxalique en solution aqueuse: Incidence sur la consommation de peroxyde d'hydrogène dans les systèmes H₂O₂/UV et O₃/H₂O₂," *Water Res.*, **31**, 1383-1397.
- Vogt, H. (1978), "Mass transfer at gas evolving electrodes with superposition of hydrodynamic flow," *Electrochim. Acta*, **23**, 203-205.
- Yamazaki, I. ve Piette, L.H. (1991), "EPR spin-trapping study on the oxidizing species formed in the reaction of the ferrous ion with hydrogen peroxide," *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7588-7593.
- Wang, A. Qu, J. Ru, J. Liu, H. ve Ge, J. (2005), "Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode," *Dyes and Pigments*, **65**, 227-233.
- Wauchope, R.D. Buttler, T.M. Hornsby, A.G. Augustijn Beckers, P.W.M. and Burt, J.P. (1992) "SCS/ARS/CES Pesticide properties database for environmental decisionmaking," *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **123**, 10-12.
- Weber, R. ve Smith, E. (1986), "Removing dissolved organic contaminants from water," *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 970-979.
- Wellmann, J. ve Steckhan, E. (1977), "Elektrokatalytische Direktoxidation aromatischer Verbindungen mit Wasserstoffperoxid," *Chem. Ber.*, **110**, 3561-3571.

Zhang, H. Zhang, D. ve Zhou, J. (2006), "Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method," *J. Hazard. Mater. B*, **135**, 106-111.