

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Fulya KAPLAN**

**ZEYTİN KARA SUYUNDAKİ TOKSİK FENOLİK BİLEŞİKLERİN,  
FARKLI KARBON ELEKTROTLAR KULLANILARAK, ELEKTRO-  
FENTON YÖNTEMİ İLE PARÇALANMALARI**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ADANA, 2007**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZEYTİN KARA SUYUNDAKİ TOKSİK FENOLİK BİLEŞİKLERİN,  
FARKLI KARBON ELEKTROTLAR KULLANILARAK,  
ELEKTRO-FENTON YÖNTEMİ İLE PARÇALANMALARI**

**Fulya KAPLAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA**

**Bu tez 15/08/2007 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından  
Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.**

İmza.....

İmza.....

İmza.....

Öğr.Gör.Dr.Arif HESENOV Yrd. Doç. Dr.Belgin GÖZMEN Öğr.Gör.Dr. Sibel IRMAK

**DANIŞMAN**

**ÜYE**

**ÜYE**

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

**Kod No**

Prof. Dr: Aziz ERTUNÇ

Enstitü Müdürü

İmza ve Mühü

• **Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**ÖZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ZEYTİN KARA SUYUNDAKİ TOKSİK FENOLİK BİLEŞİKLERİN  
FARKLI KARBON ELEKTROTLAR KULLANILARAK  
ELEKTRO-FENTON YÖNTEMİ İLE PARÇALANMALARI**

**Fulya KAPLAN**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**Danışman: Arif HESENOV  
Yıl: 2007, Sayfa: 68**

**Jüri: Öğr. Gör. Dr. Arif HESENOV  
: Yrd. Doç. Dr. Belgin GÖZMEN  
: Öğr. Gör. Dr. Sibel IRMAK**

Bu çalışmada zeytinyağı işletmelerinin atık sularındaki biyofenolikleri temsil etmek üzere seçilen vanilik asit, protokatekuik asit ve kumarik asit elektrokimyasal olarak üretilen Fenton reaktifi ile parçalanırken karbon keçe elektrot ve boron yüklenmiş elmas (BDD) yüzeyli çalışma elektrotlarının ve UV ışın desteğinin parçalanma ve mineralizasyon sürecindeki etkinlikleri kıyaslanmıştır. Gerek karbon keçe, gerekse BDD çalışma elektrotlarının her ikisi ile de her üç biyofenolik bileşiğın etkin bir şekilde hidrosil radikalleri ile tam olarak tepkimeye girdikleri gözlenirken, parçalanma hızının birim elektrot yüzey alanı başına normalize edilmesi halinde BDD elektrodun daha etkin olacağı da saptanmıştır. UV-A ışının destek olarak kullanılması durumunda, parçalanmanın özellikle elektroliz işleminin ileri aşamalarında daha hızlı ve mineralizasyonun da daha yüksek oranlarda gerçekleştiğı gözlenmiştir. Çalışma elektrotlarının etkin yüzey alanlarının belirli bir miktar biyofenolik bileşiğı mineralize ederken tüketilen elektrik enerjisinin belirlenmesinde kilit rol oynadığı ve yüzey alan arttıkça aynı miktar biyofenolik maddenin daha az elektrik yükü harcanarak mineralize edilebileceğı belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyofenolikler, elektro-Fenton, karbon keçe, BDD, zeytinyağı, atık su

## ABSTRACT

M.Sc. THESIS

**DEGRADATION OF TOXIC PHENOLIC COMPOUNDS IN OLIVE  
OIL MILL WASTEWATER BY USING  
THE ELECTRO-FENTON PROCESS USING DIFFERENT  
GRAPHITE ELECTRODES**

**Fulya KAPLAN**

DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
UNIVERSITY OF ÇUKUROVA

Supervisor: Dr. Arif HESENOV  
Year: 2007, Pages: 68

Jury: Dr. Arif HESENOV  
: Assoc. Prof. Belgin GÖZMEN  
: Dr. Sibel IRMAK

In this study, degradation of vanillic acid, coumaric acid and protocatechuic acid, three representative toxic phenolics in olive oil mill's wastewater were carried out with electrochemically generated Fenton's reagent ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ ) and the strength of various systems having different carbon electrodes, namely carbon felt and boron-doped diamond (BDD) and the presence or absence of UV support were compared throughout the degradation processes upto mineralization. It has been demonstrated that all three phenolic compounds were completely reacted with hydroxyl radicals and degraded efficiently by using both carbon felt and BDD as working electrodes, though BDD was found to be more effective when the degradation and mineralization results were normalized with respect to unit surface areas of the working electrodes. In photoelectro-Fenton process, it has been shown that the degradation and mineralization efficiency of the phenolic compounds were enhanced by the effect of UV-A light, especially at the later stages of the degradation processes. It was observed that the effective surface area of the working electrode was the crucial parameter for determining the amount of electrical energy to be spent for mineralizing a certain amount of the phenolic compound such that higher the surface area of the working electrode, less the spent electrical energy during the electrolysis for mineralizing the same amount of the phenolic compound.

**Key Words:** biophenolics, electro-Fenton, carbon felt, BDD, olive oil wastewater.

## **TEŞEKKÜR**

Yüksek lisans çalışmam süresince beni yönlendiren, görüş ve bilgisinden büyük ölçüde yararlandığım saygıdeğer hocam Prof. Dr. Oktay ERBATUR'a, her türlü fikir ve yardımlarıyla çalışmalarında bana destek olan danışmanım Öğr. Gör. Dr. Arif HESENOV'a, Mersin Üniversitesi Kimya Bölüm laboratuvarında bir ay süre ile çalışma yaptığım ve deneyim ve bilgisinden çok faydalandığım Yrd. Doç. Dr. Belgin GÖZMEN'e teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarını gördüğüm Öğr. Gör. Dr. Sibel IRMAK'a, Arş. Gör. O. Malik ATANUR'a, arkadaşlarım Hatice KINIK ve Gökçen ERDOĞAN'a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmam boyunca her türlü sıkıntı ve zorlukları benimle paylaşan aileme gösterdikleri ilgi, destek ve sabır için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

## SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
1.GİRİŞ.....	1
1.1. İleri Oksidasyon Yöntemleri.....	2
1.2. Fenton Yöntemi (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> ).....	3
1.2.1. Fenton Sisteminin Avantajları.....	4
1.2.2. İşleme Etki Eden Faktörler.....	5
1.2.3. Demir Konsantrasyonunun Etkisi.....	5
1.2.4. Demir İyonu Türünün Etkisi.....	6
1.2.5. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Konsantrasyonunun Etkisi.....	6
1.2.6. Sıcaklığın Etkisi.....	7
1.2.7. pH'ın Etkisi.....	7
1.2.8. Reaksiyon Süresinin Etkisi.....	8
1.2.9. Optimum Fe <sup>+2</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Oranının Teorik Olarak Belirlenmesi.....	9
1.3. Foto-Fenton Yöntemi (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> ).....	11
1.3.1. Foto-Fenton Sisteminin Avantajları.....	12
1.3.2. Foto-Fenton Sisteminde Gerçekleşen Reaksiyonun Mekanizması.....	12
1.4. Elektrokimyasal Yöntemler.....	13
1.4.1. Anodik Oksidasyon.....	15
1.4.2. Elektro-Fenton Yöntemi.....	15
1.4.3. Elektro-Fenton Sisteminin Avantajları.....	16
1.4.4. Prosesin Giderilebilir Dezavantajları.....	16
1.4.5. Elektro-Fenton Sisteminde Gerçekleşen Reaksiyonlar.....	17

1.4.5.1. Katotta Gerçekleşen Reaksiyonlar.....	17
1.4.5.2. Anotta Gerçekleşen Reaksiyonlar.....	18
1.4.5.3. OH• Radikalinin Oluşumuna İlişkin Reaksiyonlar...	18
1.4.6. Çalışma Elektrotlarının Özellikleri.....	19
1.4.7. Katalitik Etkili Katılar.....	20
1.5. OH• Radikalleri.....	20
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	27
3. MATERYAL VE METOD.....	30
3.1. Materyal.....	30
3.1.1. Kullanılan Refrakter Organik Bileşikler .....	30
3.1.2. Kullanılan Diğer Kimyasallar .....	30
3.1.3. Kullanılan Cihaz, Araç ve Gereçler .....	30
3.1.4. Karbon Elektrotlar.... ..	31
3.2. Metotlar.....	35
3.2.1. Elektrokimyasal Hücre Dizaynı ve Elektrotlar.....	35
3.2.2. Elektroliz Deneyleri.....	35
3.2.2.1. Elektro-Fenton.....	36
3.2.2.2. Fotoelektro-Fenton.....	36
3.2.3. Analitik Yöntemler .....	37
3.2.3.1. Toplam Organik Karbon Analizörü (Tekmar- Dohrmann Apollo 9000) .....	37
3.2.3.2. Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (Perkin-Elmer 200 Series).....	37
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
4.1. Vanilik Asit ile Yapılan Deneyler .....	39
4.1.1. Vanilik Asitin Sistemden Geçen Yüke Bağlı Olarak Azalışı...	39
4.1.2. Vanilik Asitin Sulu Çözeltisinin Sistemden Geçen Yüke Bağlı Olarak Mineralizasyonu .....	41
4.2. Protokatekhuik Asit ile Yapılan Deneyler .....	44
4.2.1. Protokatekhuik Asitin Sistemden Geçen Yüke Bağlı Olarak Azalışı.....	44

4.2.2. Protokatehuik Asitin Sulu Çözeltisinin Sistemden Geçen Yüke Bağlı Olarak Mineralizasyonu .....	47
4.3. Kumarik Asit ile Yapılan Deneyler .....	50
4.3.1. Kumarik Asitin Sistemden Geçen Yüke Bağlı Olarak Azalışı.	50
4.3.2. Kumarik Asitin Sulu Çözeltisinin Sistemden Geçen Yüke Bağlı Olarak Mineralizasyonu .....	52
4.4. Vanilik Asit, Protokatehuik Asit ve kumarik Asit ile Yapılan Deney Sonuçlarının Genel Kıyaslaması .....	55
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	59
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	68

## ÇİZELGELER DİZİNİ

## SAYFA

Çizelge 1.1. Bazı oksidatif türler ve elektriksel potansiyelleri.....	21
Çizelge 1.2. Tepkimelerin Hız Sabitleri.....	22
Çizelge 3.1. RVG 2000 grafit keçenin fiziksel özellikleri.....	32
Çizelge 3.2. Vanilik asit, Protokatekhuik asit ve O-Kumarik asit için kullanılan HPLC koşulları.....	38

## ŞEKİLLER DİZİNİ

## SAYFA

Şekil 1.2. Elektro-Fenton Yöntemiyle OH <sup>•</sup> Radikallerinin Üretim Şeması.....	17
Şekil 1.3. Elektrokimyasal oksidasyon deneylerinde kullanılan örnek bir hücre.....	20
Şekil 1.4. Fenton reaktifleri ile oluşturulan OH <sup>•</sup> radikallerinin ortam şartlarına göre bir alkinbenzen ile girdiği başlangıç reaksiyonları.....	25
Şekil 3.1. Grafit elektrodun yapısı.....	31
Şekil 3.2. SEM görüntüleri (a)karbon fiber, (b)nanofiber karbon.....	33
Şekil 3.3. Karbon-keçe, BDD ve platin kafes elektrotlar.....	34
Şekil 3.4. Elektrokimyasal oksidasyon deneylerinde kullanılan hücreler. (a): BDD elektrot (b): karbon-keçe elektrot kullanıldığında.....	35
Şekil 4.1. BDD elektrotun kullanıldığı elektro-fenton ve fotoelektro-fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak Vanilik Asitin azalışı ([VA] <sub>0</sub> = 0,5 mM).....	39
Şekil 4.2. Keçe elektrotun kullanıldığı elektro-fenton ve fotoelektro-fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak Vanilik Asitin azalışı ([VA] <sub>0</sub> = 0,5 mM).....	40
Şekil 4.3. BDD ve keçe elektrotlarla yapılan elektro-fenton ve fotoelektrofenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke karşılık vanilik asitin sulu çözeltideki azalışı ([VA] <sub>0</sub> = 0,5 mM).....	41
Şekil 4.4. Vanilik asit sulu çözeltisinin BDD elektrodun kullanıldığı elektro-fenton ve fotoelektro-fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak TOK değerindeki azalma ([VA] <sub>0</sub> = 0,5 mM).....	42
Şekil 4.5. Vanilik asit sulu çözeltisinin Karbon-Keçe elektrodun kullanıldığı elektro-fenton ve fotoelektro-fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak TOK değerindeki azalma ([VA] <sub>0</sub> = 0,5 mM).....	42
Şekil 4.6. Vanilik asit sulu çözeltisinin BDD ve keçe elektrotlarla yapılan elektro-fenton ve fotoelektrofenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak TOK değerindeki azalma ([VA] <sub>0</sub> = 0,5 mM).....	44

- Şekil 4.7. BDD elektrotun kullanıldığı elektro-fenton ve fotoelektro-fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak Protokatehuik Asitin azalışı ( $[PA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ).....45
- Şekil 4.8. Karbon-keçe elektrodun kullanıldığı elektro-fenton ve fotoelektro-fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak Protokatehuik Asitin azalışı ( $[PA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ).....45
- Şekil 4.9. BDD ve keçe elektrotlarla yapılan elektro-fenton ve fotoelektrofenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke karşılık protokatehuik asitin sulu çözeltideki azalışı ( $[PA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ).....46
- Şekil 4.10. Protokatehuik asit sulu çözeltisinin BDD elektrodun kullanıldığı elektro-fenton ve fotoelektro-fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak TOK değerindeki azalma ( $[PA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ).....47
- Şekil 4.11. Protokatehuik asit sulu çözeltisinin Karbon-keçe elektrodun kullanıldığı elektro-fenton ve fotoelektro-fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak TOK değerindeki azalma ( $[PA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ).....48
- Şekil 4.12. Protokatehuik asit sulu çözeltisinin BDD ve karbon-keçe elektrotlarla yapılan elektro-fenton ve fotoelektrofenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak TOK değerindeki azalma ( $[PA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ )....49
- Şekil 4.13. BDD elektrotun kullanıldığı elektro-fenton ve fotoelektro-fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak Kumarik Asitin azalışı ( $[CA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ).....51
- Şekil 4.14. Karbon-keçe elektrodun kullanıldığı elektro-fenton ve fotoelektro-fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak Kumarik Asitin azalışı ( $[CA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ).....51
- Şekil 4.15. BDD ve Karbon-keçe elektrotlarla yapılan elektro-fenton ve fotoelektro-fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke karşılık kumarik asitin sulu çözeltideki azalışı ( $[CA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ).....52
- Şekil 4.16. Kumarik asit sulu çözeltisinin BDD elektrodun kullanıldığı elektro-fenton ve fotoelektro-fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak TOK değerindeki azalma ( $[CA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ).....53

Şekil 4.17. Kumarik asit sulu çözeltisinin Karbon-keçe elektrodun kullanıldığı elektro-fenton ve fotoelektro-fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak TOK değerindeki azalma ( $[CA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ).....	54
Şekil 4.18. Kumarik asit sulu çözeltisinin BDD ve karbon-keçe elektrotlarla yapılan elektro-fenton ve fotoelektro-fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak TOK değerindeki azalma ( $[CA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ).....	55
Şekil.4.19. Vanilik asitin keçe elektrot kullanılan elektro-Fenton deneyinde sulu çözeltide azalışına ait HPLC kromatogramları.....	57
Şekil.4.20. Vanilik asitin BDD elektrot kullanılan elektro-Fenton deneyinde sulu çözeltide azalışına ait HPLC kromatogramları.....	58

**1.GİRİŞ**

Günümüzde hızlı sanayileşmenin bir sonucu olarak çevre kirlenmesi de büyümektedir. Çeşitli sanayi kuruluşlarının atık sularında çevresel ortamlarda parçalanmaya dirençli toksik ve kanser yapıcı etkiler gösteren maddeler mevcuttur. Özellikle sanayilerin yoğun olarak bulunduğu bölgelerde doğanın kendi kendini yenileyebilme kapasitesi aşıldığında yoğun bir kirlilik ortaya çıkmaktadır. Bu yoğun kirlilik neticesinde mevcut ekolojik denge de hızla bozulmaktadır.

Dünya zeytin üretiminin %97'sini sağlayan İtalya, İspanya, Yunanistan, Türkiye ve Tunus gibi Akdeniz ülkelerinin ekonomisi açısından zeytinyağı ve sofralık zeytin üretimi oldukça önemlidir. Zeytinyağı ve sofralık zeytin üretimi bu ülkelerin endüstriyel faaliyetlerinin başında yer almaktadır. Bununla birlikte üretim prosesleri sonucunda çevre şartlarında bozunmayan, işlenmesi güç, yüksek polifenolik ve toksik organik kirlilikler içeren atık sular oluşmaktadır. Zeytinyağı üretimi sırasında yan ürün olarak pirina ve karasu oluşmaktadır. Zeytin tanesinin yaklaşık %45-50'sini oluşturan meyve suyu nedeniyle klasik (baskılı) yağhanelerde bir ton zeytinin işlenmesi sonucu 0.4-0.5 m<sup>3</sup> karasu oluşurken, kontinü (üç fazlı, sürekli) tesislerde ılık su ilave edilmesi nedeniyle bu değer iki katı kadar karasuyun ortaya çıktığı genellikle kabul edilmektedir. Ancak sonuç olarak ortaya çıkan organik kirlilik yükü işlenen her bir ton zeytin için 45-55 kg BOİ5 olarak verilmektedir. Bu arada son yıllarda İspanya,İtalya ve Yunanistan gibi ülkelerde kullanımı artan iki fazlı kontinü işletmelerde ise karasu pirinadan ayrılmadığından bir ton zeytinden 800-950 kg. sulu pirina (Alpeorujo) oluşmaktadır (Anonim, 2000). Çok yüksek organik kirlilik yüküne (Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı, BOİ5=23-100 g/l, Kimyasal Oksijen İhtiyacı, KOİ= 40-220 g/l ) sahip olan karasuyun sucul ortamlara (akarsu-göl-deniz) veya araziye gelişigüzel bırakılması çok önemli çevre sorunlarına neden olmaktadır.

Zeytinyağı üretimi sırasında ortaya çıkan karasuyun miktarı ve özellikleri, üretim teknolojisine, zeytin çeşidine, zeytin ağaçlarının yetiştiği toprak ve iklim özelliklerine, zeytin hasat zamanına ve olgunluk derecesine, pestisit ve gübre kullanımına göre değişmektedir. Bu arada karasuya ait bazı temel özellikler şu

şekilde sıralanmaktadır: Koyu kahverengi-siyah bir renk, özel zeytinyağı kokusu, çok yüksek organik kirlilik yükü (KOİ değeri 220 g/l'ye çıkabilir ve KOİ/BOİ5 oranı 2.5-5 arası ve zor ayrışabilir), pH değeri 3-5.9 (zayıf asit), yüksek miktarda polifenoller (80 g/l'ye çıkabilir) ve yüksek miktarda katı madde (total katılar 20 g/l'ye çıkabilir) (Anonim, 2000). Kirlilik yükü dışında sıvı atığın asidik karaktere sahip olması ve tuzluluk düzeyini gösteren elektriki geçirgenlik değerinin yüksekliği gibi olumsuz özellikleri de dikkat çekmektedir. Sıvı atığa koyu renk veren polifenollerin ve tanenlerin bulunması da karasuyun fitotoksik ve antimikrobiyal etki göstermesine neden olmaktadır. Karasuyun arıtımı için aerobik biyolojik arıtma, anaerobik biyolojik arıtma ve bu yolla biyogaz ve gübre elde etmek, fiziko-kimyasal arıtma, kimyasal arıtma, toprağa sızdırma ve gübre olarak kullanma, kompost üretiminde kullanma, buharlaştırma ve sızma için araziye boşaltma, lagünlerde buharlaştırma, katı yakıt elde etmek ve tek hücre proteini üretmek gibi değişik yöntemler bir çok araştırmacı tarafından önerilmiştir (Ursinos, 1986; Kasırğa, 1988; Şengül, 1996-2000(a)-2000(b); Samsunlu, 1998; Hamdi,1998; Tünay, 1998; Yetgin, 2002; Oruç, 2002(a)-2002(b)).

Bu çalışmada zeytinyağı fabrika atık sularında bulunan ve toksik etkiye sahip fenolik bileşikler olan vanilik asit(VA), protokatekhuik asit(PA) ve kumarik asit(CA) model olarak seçilmiştir. Seçilen bu üç model bileşiğin her biri için BDD elektrot ve karbon-keçe elektrotlarla elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri gerçekleştirilerek bileşiklerin parçalanmaları ve mineralize edilmeleri amaçlanmıştır.

### **1.1. İleri Oksidasyon Yöntemleri**

Refrakter olarak tanımlanan ve çevre şartlarında bozunmadan kalabilen toksik organik maddelerin bir takım işlemlerden geçirilerek atılabilir atık şekline dönüştürülebilmesi ekolojik döngü ve denge açısından oldukça önemlidir. İşte ileri oksidasyon yöntemleri; nehir , deniz , göl , akarsu vb. sucul ortamlardaki ve hatta topraktaki mevcut kirleticileri gidermek amacıyla kullanılabilen çeşitli yükseltgenme yöntemlerinin genel adıdır. Bu yöntemlerin başlıcaları :

- Islak hava oksidasyonu

- Süperkritik su oksidasyonu
- Elektrokimyasal oksidasyon
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyon
- O<sub>3</sub> ile oksidasyon
- UV ışını ile oksidasyon
- UV ışınının birlikte kullanıldığı kombine yöntemlerle oksidasyon
- Fenton reaktifi ile oksidasyon;

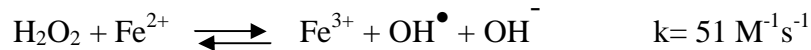
başlıkları ile özetlenebilir. Bu yöntemlerin ortak noktası, reaksiyonların radikalik mekanizmalar üzerinden yürümesi, istenirse organik kirleticilerin tamamen H<sub>2</sub>O ve CO<sub>2</sub>'e kadar parçalanabilmesi (mineralizasyon) ve kullanılan kimyasalların zararsız oluşu ya da zararsız ürünlere kontrollü olarak bozundurulabilmeleridir. Bu yöntemlerde gerçekleşen reaksiyonlar:

- Hedef kirletici maddenin (bileşiğin) bir yükseltgenle doğrudan reaksiyonu,
- Hedef kirletici maddenin fotolizi,
- Hedef kirletici maddenin, oluşturulan radikaller (süperoksit, hidroksil, karbonat, vb radikalleri) ile reaksiyonu.

şeklinde olabilmektedir. OH<sup>•</sup> radikali gibi oldukça reaktif ara ürünlerin oluşturulduğu ileri oksidasyon yöntemleri, suda mevcut organik kirleticileri gidermede oldukça etkili yöntemlerdir.

## 1.2. Fenton Yöntemi (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>)

Bazı metal katyonlarının H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile birlikte olduğu sulu sistemler etkili oksidant özellik gösterirler. Özellikle Fe<sup>2+</sup> 'nın kullanımı oldukça etkin OH<sup>•</sup> radikali oluşumu sağlamaktadır.



Bu sistemin etkinliği ilk kez 1894 yılında H.J.H. Fenton tarafından gözlenmiştir. Ancak 1930'lu yıllara kadar sistemin mekanizması açığa

çıkarılamamıştır. 1876 yılında Fenton maleik asidi  $H_2O_2$  ve düşük derişimde Fe(II) tuzunun karışımı ile muamele etmiş ve renkli bir ürün elde etmiştir. 1894 yılında yayınlanan makalede maleik asidin  $H_2O_2$  ile oksidasyonunun  $Fe^{2+}$  iyonları tarafından katalizlendiği ve oluşan renkli ürünün dihidroksimaleik asit olduğu belirlenmiştir (Fenton, 1894). Daha sonra  $H_2O_2$ /Metal iyonu kombinasyonları bir çok maddenin osidantı olarak kullanılmış ve “**Fenton Reaktifi**” olarak adlandırılmıştır.

ESR spektroskopi tekniği dahil olmak üzere bir çok teknikle kanıtlanmış bir hipotezle (Dixon, 1964) , Fenton reaktiflerinin bulunduğu bir sistemde, esas oksidantın Fe(II) ve  $H_2O_2$  arasında gerçekleşen tepkimeler sonrasında açığa çıkan  $OH^\bullet$  radikalleri olduğu 1934 yılında Haber ve Weiss tarafından açıklanmıştır.

Günümüzde Fenton reaktifi toksik organik bileşikleri (fenol, formaldehit, boya atık suları, plastik katkı maddeleri, kauçuk kimyasalları vb.) içeren endüstriyel atık suların işlenmesinde kullanılmaktadır. Yöntem atık sularla kirletilmiş topraklara ve çamur kalıntılarına da; organik kirleticilerin parçalanması, toksisitenin azaltılması, biyoparçalanabilirliğin artırılabilmesi, koku ve rengin giderilmesi amaçları için uygulanabilmektedir.

### **1.2.1. Fenton Sisteminin Avantajları**

Zararlı atıkların işleme tabi tutulmasında Fenton reaktiflerinin kullanımı önemli avantajlara sahiptir. Bu avantajları şöyle sıralayabiliriz:

- Demirin sadece katalitik miktarı kullanılır
- Kullanılmayan  $Fe^{2+}$  çözeltiden kolaylıkla uzaklaştırılabilir
- $Fe^{2+}$  tuzları ve  $H_2O_2$  toksik maddeler değildirler
- $H_2O_2$  yine kendisi gibi toksik olmayan  $H_2O$  ve  $O_2$  gibi maddelere bozunur
- Fenton reaksiyonu sonucu meydana gelen hidroksil radikallerinin sudaki mevcut kirleticileri mineralize etmedeki etkinliği çok yüksektir
- $H_2O_2$  ve  $Fe^{2+}$  tuzlarının ucuz ve kolay bulunabilir olmasından dolayı sistem ekonomiktir
- Klorlama ve ozonlama işlemlerindeki gibi oksidasyon prosesi sırasında klorlu organik bileşikler oluşmaz

- İstenirse organik kirleticiler tamamen H<sub>2</sub>O ve CO<sub>2</sub>'e dönüştürülebilir

Bu kadar çok avantajının yanında, optimum koşullar (pH ve reaktif oranları gibi) sağlandığı takdirde hiçbir dezavantajının olmaması da Fenton reaksiyonu ile oksidasyonun tercihinde en büyük etkidir.

### 1.2.2. İşleme Etki Eden Faktörler

- Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu
- Demir iyonunun türü (Fe<sup>2+</sup> veya Fe<sup>3+</sup>)
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu
- Sıcaklık
- pH
- Reaksiyon zamanı

### 1.2.3. Demir Konsantrasyonunun Etkisi

Ortamda demir iyonları olmadığı zaman oksidasyonu gerçekleştiren OH<sup>•</sup> radikali oluşumu gözlenmemektedir. Örneğin hidrojen peroksit fenolik atık sulara eklendiğinde , fenol seviyesinde bir azalma meydana gelmez.

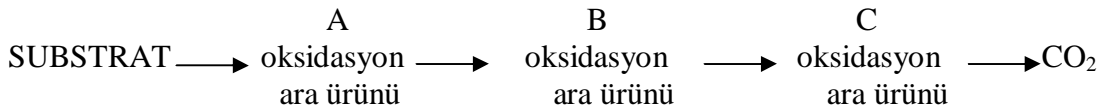
Demir konsantrasyonu arttıkça, eklenen demir miktarının verimsiz olduğu noktaya kadar, fenol giderimi hızlanır (atık suyun kirlilik derecesi ne olursa olsun). Bu özellik Fenton reaksiyonunun karakteristik özelliğidir. Yapılan çalışmalar sonucu, organik metaryalin konsantrasyonu ne olursa olsun, 3-15 mg/L konsantrasyonundaki demir iyonunun reaksiyonun başlamasına ve makul düzeyde ilerlemesine izin verdiği gözlenmiştir (Walling, 1975; Bishop ve ark., 1968).

**1.2.4. Demir İyonu Türünün Etkisi**

Bir çok uygulamada demir iyonunun türünün önemli olmadığı, demir iyonlarının sadece reaksiyonu tetiklemek için katalizör olarak kullanıldığı belirtilmiştir. Eğer ortamda  $H_2O_2$  ve organik metaryal çoklukta ise katalizör reaksiyon döngüsünün başlamasına ve hızlanmasına ön ayak olur. Fakat düşük dozda (örneğin 10-15 mg/L den az  $H_2O_2$  varlığında) Fenton reaktifleri varlığında bazı araştırmalar  $Fe^{2+}$  iyonunun tercih edilebileceğini öne sürmüştür. Reaksiyonun ardından demirin geri kazanımı da mümkün olabilmektedir , bu da pH'ın yükseltilmesiyle sağlanabilmektedir (Walling, 1975; Bishop ve ark., 1968)

**1.2.5.  $H_2O_2$  Konsantrasyonunun Etkisi**

Her türlü kirliliğin giderilebilmesi için farklı laboratuvar koşullarının ve reaksiyon profillerinin belirlenmesi açısından, organik metaryalin oksidasyonunun hangi hidroksil radikali tarafından gerçekleştiği önemlidir. Tipik bir uygulama aşağıdaki gibi bir seriyi takip eder:



Bu seride her dönüşüm kendi reaksiyon oranına sahiptir ve fenolik örnekler gibi istenmeyen ara ürünler meydana gelebilir. İstenmeyen bu ara ürünlerin gözlenmesinden sonra reaksiyonun devam edebilmesi için ortama yeterli miktarda  $H_2O_2$  ilavesi gerekmektedir. Bu uygulamaya organik bileşiklerin bulunduğu atık sulardaki toksikliği indirgemede sık sık başvurulmaktadır.

$H_2O_2$ 'in dozu arttıkça kimyasal oksijen ihtiyacın'da (KOİ) sürekli indirgenme meydana gelir. Fakat toksiklikte çok az değişme olur (veya hiçbir değişiklik meydana gelmez). Bu durum  $H_2O_2$ 'in eşik noktasına erişilene dek devam eder.  $H_2O_2$ 'in eşik noktasından itibaren ortama ilavesinin devam ettirilmesiyle sudaki toksiklikte süratli azalma meydana gelir (Walling, 1975; Bishop ve ark., 1968).

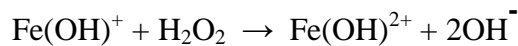
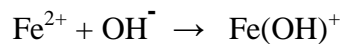
**1.2.6. Sıcaklığın Etkisi**

Fenton reaktiflerinin bulunduğu ortamda sıcaklığın artmasıyla reaksiyonun da arttığı 20°C den düşük sıcaklıklarda daha belirgindir. Fakat sıcaklık 40-50 °C nin üzerine çıktığında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'ten randımanlı bir şekilde yararlanma oranı azalmaktadır. Bu durum pratik uygulamada sorun yaratır. Bu sorun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in H<sub>2</sub>O ve O<sub>2</sub>'e ayrışmasının hızlanmasından kaynaklanmaktadır. Bu yüzden bir çok ticari uygulamada Fenton reaksiyonları 20-40 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilmektedir.

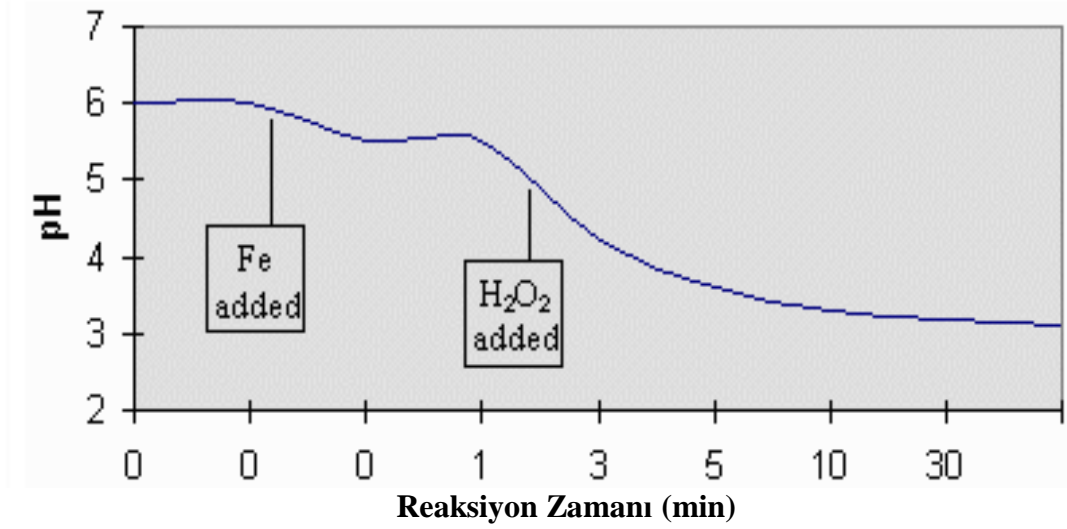
Fenton reaksiyonu uygulamalarında, yüksek dayanıklılığa sahip atıkların kullanıma uygun hale getirilebilmesi için reaksiyonun gerçekleşeceği sıcaklığa hızla değil daha ılımlı ve hafifletilmiş bir artışla ulaşmak daha yararlı olacaktır. Bu da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in ortama kontrollü eklenmesiyle mümkün olabilmektedir. Sıcaklıktaki bu ılımlı artış sadece ekonomik yönden değil aynı zamanda güvenlik nedeniyle de istenmektedir (Walling, 1975; Bishop ve ark., 1968).

**1.2.7. pH'ın Etkisi**

pH'ın reaksiyonun hızı ve verimi üzerine etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar sonucunda Fenton reaksiyonu için en uygun pH aralığının 2,5-5 olduğu belirtilmiştir. Nötral pH'larda demir iyonları daha çok hidroksil kompleksleri (Fe(OH)<sup>2+</sup>, Fe(OH)<sup>+</sup>) şeklinde bulunur. Fe(II) oksidasyonunun ortam pH'sına bağlı olması sadece Fe(II)'nin değil Fe(OH)<sup>++</sup>'in de oksidasyonunu sağlar.

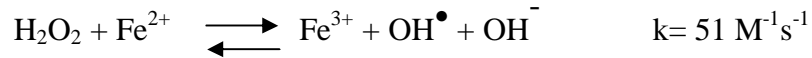


Daha yüksek pH'larda Fe(OH)<sub>3</sub> çökeceğinden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in H<sub>2</sub>O ve O<sub>2</sub>'e bozunmasına sebep olur. Fenton reaksiyonunun tipik pH profili Şekil 1.1' de gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Fenton reaksiyonunun tipik pH profili (Walling, W., 1975; Bishop,D.F. ve ark., 1968)

İlk adım atık suyun başlangıç pH'sını 6'ya ayarlamaktır. pH 6 olduğunda ortama ilk önce Fe(II) tuzu katalizör olarak eklenir. Yukarıdaki grafikte ortama Fe[SO<sub>4</sub>] eklenmesinden dolayı pH'ın bir miktar düştüğü gözlenmektedir. Fakat pH'taki keskin düşüş ortama H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklendikçe meydana gelmektedir. pH'taki bu keskin düşüş organik metaryallerin kırılarak organik asitlere dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Yine ortamın asidik olması; Fenton tepkimesi ile açığa çıkan OH<sup>-</sup> iyonunun H<sup>+</sup> ile nötrleştirilerek reaksiyonun geri dönüşümünü engellemek ve verimi arttırmak içindir (Walling, 1975; Bishop ve ark., 1968).



### 1.2.8. Reaksiyon Süresinin Etkisi

Tam bir Fenton reaksiyonu için zaman, bir çok değişkenden önce özellikle katalizör dozuna ve atık sudaki organiklerin dayanıklılığına bağlıdır.

Örneğin, katalizörün 250 mg/L den az olduğu durumda, basit bir fenol oksidasyonunda gözlenen tipik reaksiyon zamanı 30-60 dakika aralığındadır. Fakat daha kompleks veya daha konsantre kirlilikler için aynı miktarda katalizörle reaksiyon birkaç saat, hatta daha fazla sürebilir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in fazlası bir çok atık suyun

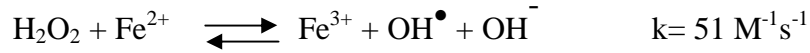
analizinde girişim yapar ve reaksiyon süresi uzar; bu da istenmeyen bir durumdur. Ortamdaki fazla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pH 7-10 aralığına yükseltilecek veya bisülfid çözeltileri ile nötralleştirilerek uzaklaştırılabilir(Walling, 1975; Bishop ve ark., 1968).

### 1.2.9. Optimum Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oranının Teorik Olarak Belirlenmesi

Fenton reaksiyonunun sağlıklı bir şekilde gerçekleşmesi için optimum koşullar sağlanmak zorundadır. pH'ın önemi yanında Fe<sup>2+</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oranları da oldukça önemlidir. Aksi halde organiklerin parçalanmasında önemli rol oynayan OH<sup>•</sup> radikallerinin inhibisyonu ve reaksiyona girme eğilimlerinde azalma söz konusu olabilmektedir. Optimum Fe<sup>2+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oranı teorik yaklaşımla şu şekilde belirlenebilir:

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve OH<sup>•</sup> radikalinin olası reaksiyonları:

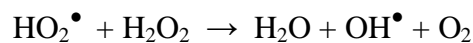
Başlangıç radikali aşağıdaki reaksiyon ile üretilir;



Yine daha önce belirtildiği gibi ortamın asidik olması açığa çıkan OH<sup>-</sup> iyonunun H<sup>+</sup> ile nötralleştirilerek reaksiyonun geri dönüşümünü engellemek ve verimi arttırmak içindir. Ancak bu reaksiyonla açığa çıkan OH<sup>•</sup> radikalleri yine sulu Fenton ortamında bir dizi reaksiyona girer. Bu reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Son reaksiyonda oluşan hidroperoksi (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>) radikali H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek tekrar OH<sup>•</sup> radikalini oluşturur.



Optimum  $H_2O_2$  konsantrasyonu şu şekilde hesaplanabilir:

$$(H_2O_2)_{opt} = \frac{K_{t2}(Fe^{2+})_{opt}}{2K_{t3}} \times (S) \quad S: \text{Substrat}$$

Yine optimum  $Fe^{2+}$  konsantrasyonu şu şekilde hesaplanabilir:

$$(Fe^{2+})_{opt} = \frac{K_{t3}(H_2O_2)_{opt}}{2K_{t2}} \times (S) \quad S: \text{Substrat}$$

Bu iki eşitlik birbirine oranlanırsa:

$$\left[ \frac{(H_2O_2)_{opt}}{(Fe^{2+})_{opt}} \right] = \left( \frac{K_{t2}}{K_{t3}} \right)^2 \frac{(Fe^{2+})_{opt}}{(H_2O_2)_{opt}}$$

$$\frac{(H_2O_2)_{opt}}{(Fe^{2+})_{opt}} = \frac{K_{t2}}{K_{t3}} = 11 \quad \text{olarak bulunur.}$$

Deneysel olarak trikloretilen(TCE) , dikloretilen(DCE), tetrakloretilen (tetra-CE) ve dikloretilan (DCEA) ın parçalanması reaksiyonunda etkin hidrojenperoksit/demir(II) oranının bulunması için yapılan çalışmada (pH=3,5)  $H_2O_2/Fe^{2+}$  oranı 5/11 olarak belirlenmiştir. Yine aynı çalışmada optimum şartlardaki parçalanma hızı

$$\text{tetra-CE} > \text{TCE} > \text{DCE} > \text{DCEA}$$

şeklinde bulunmuştur (Tang ve ark. 1996).

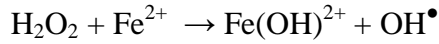
Moffet ve Zika 1987'de yaptıkları çalışmada; Fe(II) ve hidrojenperoksit ile oksidasyonun yüzey sularında hidroksil radikali kaynağı olabileceğini ve bunun  $O_2$  ile oksidasyondan daha önemli olduğunu önermişlerdir .

**1.3. Foto-Fenton Yöntemi (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>)**

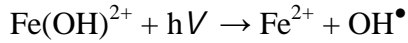
Sulu çözeltilerde Fe<sup>3+</sup> iyonunun tek başına (Mazellier ve ark., 1997) ya da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında uyarılmasıyla (Walling, 1975) OH<sup>•</sup> radikali üretilmesi ve bu radikalle de organik kirleticilerin bozunması mümkün olmaktadır. Fenton reaksiyonu yanında UV'nin kullanılması organik kirleticilerin mineralizasyonu için oldukça etkili bir yöntemdir.

Sulu çözeltilerde Fe<sup>3+</sup>- hidroksi komplekslerinin UV ışını ile ışınlanmasıyla organik maddelerin fotooksidasyonu asidik pH'larda (2,5-5) mümkündür (Millero, 1989). Çünkü Fe(OH)<sup>2+</sup> bu pH'larda baskın fotoreaktif türdür.

Fotoliz destekli Fenton tepkimelerinde ilk adımda OH<sup>•</sup> radikalleri oluşur.



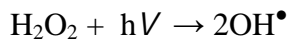
Işık Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> redoks çevrimine katkıda bulunur. UV ışınması altında Fe(III) hidroksi komplekslerinin fotolizlenerek Fe(II)'ye indirgenmesi sonucu OH<sup>•</sup> radikali üretimi artacağından mineralizasyon da artar .



Bu tepkime 320-480 nm'de gerçekleşir (Faust ve Hoigne, 1990). Bozunma hızı tüm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tükenene kadar oldukça yüksektir.

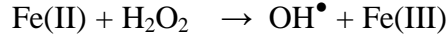
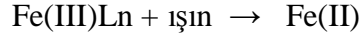
Bu sistemin etkinliği Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonuna, ışık şiddetine ve pH'a bağlıdır. Demir iyonunun ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin optimum oranlarının nasıl hesaplanacağı önceki bölümde verilmiştir. Yüksek proses etkinliği için ışık kaynaklarının 300-500 nm arasında ışına yayımlaması ve pH'ın 2,5-5 aralığında olması gereklidir.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in doğrudan fotolizi ile de OH<sup>•</sup> radikalleri üretilir.



Ancak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in güneş ışığını zayıfça absorbe etmesi nedeniyle OH<sup>•</sup> radikallerinin bu yöntemle üretimi oldukça yavaştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in Fe<sup>2+</sup> iyonunun kompleksleri ile birlikte kullanımı, geniş çeşitlilikteki organik maddeleri okside

etmekte etkili olmaktadır. pH 3-8 aralığında  $Fe^{2+}$  komplekslerinin  $H_2O_2$  ile reaksiyonu sonucu  $OH^\bullet$  radikalleri üretmek verimli olmaktadır (Irmak, S., 2003).



$Fe(III)L_n$   $Fe^{3+}$  iyonunun fotoreaktif komplekslerini ifade etmektedir.

### 1.3.1. Foto-Fenton Sisteminin Avantajları

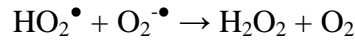
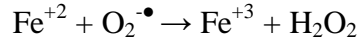
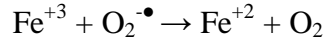
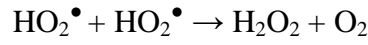
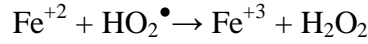
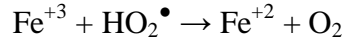
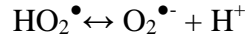
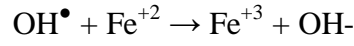
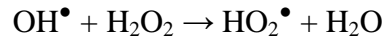
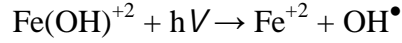
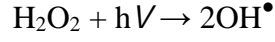
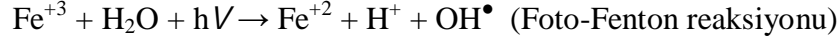
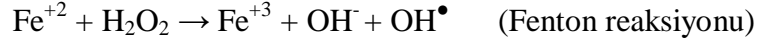
Foto-Fenton sistemi Fenton sistemin tüm avantajlarını kapsamakla birlikte bunlara ek avantajları da vardır. Sistemin artı avantajlarını şöyle sıralayabiliriz:

- $Fe(OH)^{2+}$  iyonunun fotolizinden  $OH^\bullet$  radikalleri üretiminin verimi diğer türlerden daha etkindir.
- Sistemde her iki adımda da  $OH^\bullet$  radikali oluşmaktadır. Bu durumda ortamdaki  $OH^\bullet$  radikali miktarı arttığından organik kirleticilerin bozunması daha verimli olmaktadır.
- Fotokimyasal oksidasyon sonucunda toksik organik kirliliğin tam anlamıyla mineralize olması gerekli değildir. Çünkü aromatik yapılar fotokimyasal oksidasyon sonucunda bakteriler tarafından tüketilebilecek ara ürünler oluşturmaktadır.

Toksik organikler fotokimyasal reaksiyonun kısa tutulması durumunda bile bakteriler tarafından etkin bir şekilde yok edilebilmektedir (Bandara ve ark.1997).

### 1.3.2. Foto-Fenton Siteminde Gerçekleşen Reaksiyonun Mekanizması

Bu mekanizma demir iyonlarının ve  $H_2O_2$ 'in  $-OH^\bullet$  radikalleri oluşturmak üzere- inorganik, termal ve fotokimyasal reaksiyon adımlarını ve  $OH^\bullet$  radikallerinin bozunmasını kapsar. Olası reaksiyonlar şunlardır:



Ruppert ve arkadaşları 1993'te azoboyar maddeler içeren boya atık suyu üzerine yaptıkları çalışmada, UV/Fenton kombine sistemi ile boya atık suyunun renginin giderilmesinin mümkün olduğunu görmüşlerdir. Boya atık suyunun bozunmasında ve ağartılmasında UV/TiO<sub>2</sub> ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sistemlerinin UV/Fenton sistemine göre daha az etkin olduğunu görmüşlerdir (Ruppert ve ark., 1993).

#### **1.4. Elektrokimyasal Yöntemler**

Çözeltide bulunan bir çok organik madde elektrot yüzeyinde oksidasyonla parçalanır. Bu olay elektrooksidasyon olarak bilinir. Ancak katodik tepkime sonucu

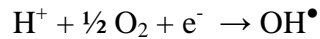
oluşabilecek herhangi bir radikalin çözelti içinde kimyasal oksidasyonu gerçekleştirmesi de olasıdır. Doğrudan elektrooksidasyon ya da elektroredüksiyon sonucu oluşan radikallerin gerçekleştirdiği kimyasal oksidasyon hızı elektrotun katalitik etkinliğine bağlıdır.

Organik maddeler elektrooksidasyon yöntemiyle parçalanarak ortamdan uzaklaştırılabilir ya da bir başka organik maddeye dönüştürülebilir. Bir çok organik maddenin elektrooksidasyonu değişik şekillerde gerçekleşebilir. Bunlardan ilk akla geleni organik molekülün metal yüzeyde adsorbsiyonu ve doğrudan elektron transferinin gerçekleşmesi ile maddenin başka ürünlere dönüşmesidir. Elektrooksidasyon ürünleri son basamak olan H<sub>2</sub>O ve CO<sub>2</sub> olabileceği gibi ara kademelerde oluşan değişik ürünler ya da radikallerde olabilir. Bu durumda, kararlı ara ürünlerin oluşması elektrooksidasyonun son basamağa kadar gitmeyeceğini gösterir. Ara ürün olarak radikaller oluşursa bu radikallerin elektrooksidasyonu homojen sıvı fazda sürdürmesi mümkündür.

Elektrooksidasyonun gerçekleşmesini sağlayan diğer bir yol ise organik molekülün dışında bazı iyon ya da moleküllerin elektrokimyasal tepkimeye katılması ve bu tepkime sonucu oluşan radikallerin oksidasyonu sürdürmesidir. Örneğin suyun anodik oksidasyonu ile hidroksil radikali oluşturulabilir (Bocris ve ark., 1980).



Aynı zamanda hidroksil radikali çözünmüş oksijenin katotta indirgenmesi sırasında da oluşabilir.

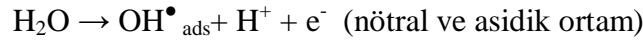


Bu durumda organik maddenin oksidasyonu metal yüzeyindeki elektrokimyasal tepkimeden sonra ama dolaylı olarak elektrokimyasal tepkimenin devamı şeklinde çözeltide gerçekleşecektir. Böyle bir oksidasyonu doğrudan elektrooksidasyon olarak adlandırmak yerinde bir tanım olmayabilir. Olay bir kimyasal oksidasyon olup elektrokimyasal bir tepkimenin devamı niteliğindedir. Asıl

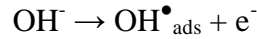
tepkimenin (organik maddenin oksidasyonu) kimyasal basamakta yürüdüğü çok basamaklı bir elektrokimyasal tepkime mekanizması söz konusudur.

#### **1.4.1. Anodik Oksidasyon**

Toksik ve refrakter organik kirleticileri içeren atık suların işlemi için etkin elektrokimyasal metotlar geliştirilmiştir. Bunlardan biri anodik oksidasyondur. Burada yaygın platin veya yüksek oksijen aşırı gerilimine sahip anot elektrotlar ( $PbO_2$ ,  $IrO_2$ , doped  $PbO_2$ , doped  $SnO_2$  ve Boron doped diamond(BDD) ) bölünmüş hücrelerde kullanılır (Comninellis ve Nerini, 1995; Dziejewski ve ark., 1996; Feng ve ark., 1995; Kaba ve ark., 1990; Murphy ve ark., 1992). Bu sistemlerde anotta hidroksil radikalleri üretilir.



pH  $\geq$  10 ise



Böylece adsorbe hidroksil radikali ile tepkimeler aracılığıyla organik maddeler bozundurulurlar. Anodik oksidasyonun toplam mineralizasyonu sağlamaması dezavantajdır, çünkü anot da düşük derişimlerde hidroksil radikali oluşur.

BDD elektrot anodik oksidasyonda kullanılan oldukça etkin bir elektrottur. Düşük adsorbsiyon özelliğine ve inert bir yüzeye sahiptir. Önemli korozyon dayanıklılığına geniş bir potansiyel pencereye sahiptir.

#### **1.4.2. Elektro-Fenton Yöntemi**

Hidroksil radikallerinin üretimine dayalı ileri oksidasyon teknikleri , organik kirleticilerin bozundurulmasında oldukça etkilidir. Bu yöntemler içinde fotokimya oldukça yavaş bir procestir. Destekli fotokimya yöntemlerinde (örneğin:  $H_2O_2$ 'in fotolizinde) ek bir kimyasala ihtiyaç duyulur. Fotokataliz yöntemleri oldukça

etkilidir ancak  $TiO_2$  gibi heterojen katalizörlerin uzaklaştırılmasının gerekliliği ek bir proses gerektirmektedir.

Elektrokimyaya dayalı yeni bir ileri oksidasyon yöntemi olan Fenton reaktifi ile tüm bu sıkıntılar ortadan kaldırılabilir. Foto-Fenton prosesi analogisi ile bu proses "Elektro-Fenton" şeklinde adlandırılır. Bu sistemde oksijenle doyurulmuş ve elektrokimyasal işlem sürecinde de katot kompartmanından sürekli oksijen geçirilen  $Fe^{2+}$  içeren sulu çözeltide  $H_2O_2$  ve takiben  $OH^\bullet$  radikalleri üretimi anında gerçekleşir. Aynı ortamda bulunan kirletici refrakter organikler  $OH^\bullet$  radikalleri ile ardışık olarak reaksiyonlara girerek parçalanır ve işlem süresi yeterli olursa giderek mineralize olurlar (Qiang, 2002).

#### **1.4.3. Elektro-Fenton Sisteminin Avantajları**

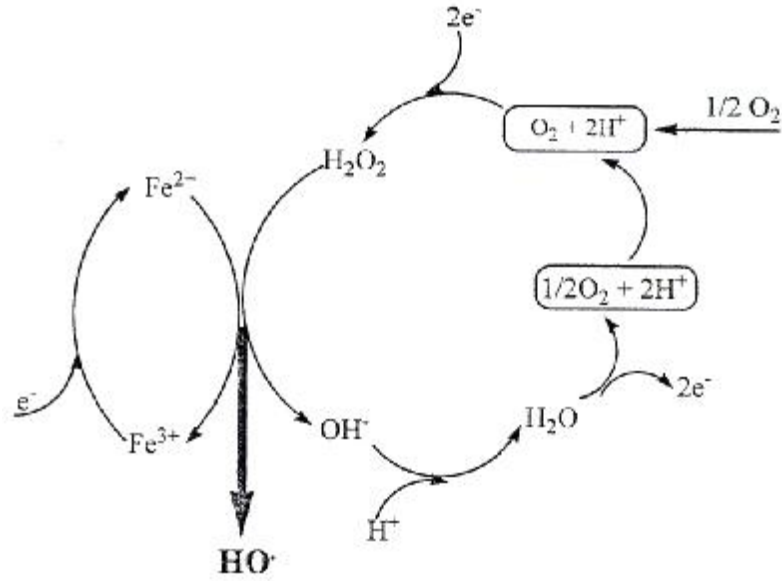
Bu prosesinde, Foto-Fenton prosesi gibi, Fenton sistemine ek avantajları vardır (Qiang, 2002). Bu ek avantajları şöyle sıralayabiliriz:

- $H_2O_2$  ihtiyaç duyuldukça yerinde ve sürekli üretilebilir. Bu nakliye ve depolamayı ortadan kaldırır.
- Seyreltik  $H_2O_2$  çözeltisi işlem sırasında güvenliği artırır.
- Üretim prosesi ılımlı sıcaklık ve basınçta basitçe gerçekleştirilir.
- $Fe^{2+}$  katotta tekrar üretilebilir.
- Oksijen veya hava gönderilmesi tepkime çözeltisinin karışımını artırır.

#### **1.4.4. Prosesin Giderilebilir Dezavantajları**

- $H_2O_2$  katot ara yüzeyinde birikebilir ve belki kısmen bozunabilir.
- Yüksek derişimlerde protonlar elektronlar ile yarışır ve hidrojen gazı açığa çıkar.

Her iki etkide  $H_2O_2$  üretiminde akım verimini azaltır. Bu nedenle asidik çözeltilerde, katodik potansiyel ve çözelti pH'sı akım veriminin kontrolünde iki önemli faktördür (Gözmen, B., 2002).

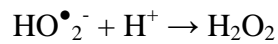
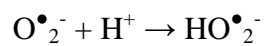


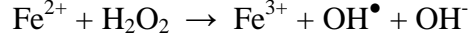
Şekil 1.2. Elektro-Fenton Yöntemiyle OH<sup>•</sup> Radikallerinin Üretim Şeması (Oturán, M.A., 1992).

Şekil 1.2’de elektro-Fenton yöntemiyle OH<sup>•</sup> radikallerinin üretim şeması verilmiştir). Elektro-Fenton yönteminde çözeltiliye katalitik miktarda Fe(II) iyonları eklenir. Uygulanan elektriksel potansiyelle bir taraftan oksijenin indirgenmesi ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oluşurken diğer taraftan Fe<sup>3+</sup> tekrar Fe<sup>2+</sup>’ye indirgenerek olayın katalitik bir şekilde yürümesi sağlanır (Tomat, 1977; Oturan, 1992; Matsue, 1981; Fleszar, 1983; Clifton, 1986).

#### 1.4.5. Elektro-Fenton Sisteminde Gerçekleşen Reaksiyonlar

##### 1.4.5.1. Katotta Gerçekleşen Reaksiyonlar





Yine katotta meydana gelebilen ve oluşumu istenmeyen iki tepkime şöyledir:

- Katot-çözelti ara yüzeyinde  $\text{H}_2\text{O}_2$  birikimine bağlı olarak  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'in suya indirgenmesi

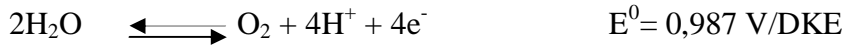


- Hidrojen gazı çıkışı



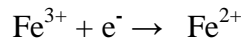
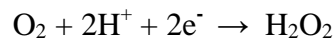
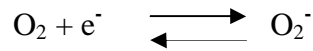
#### 1.4.5.2. Anotta Gerçekleşen Reaksiyonlar

Anot bölümünde sadece suyun oksidasyonu sonucu moleküler oksijen üretilir.



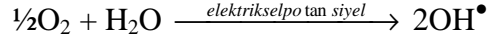
Sistemde kullanılan oksijenin %75'i bu reaksiyon sonucu oluşan oksijenden sağlanır.

#### 1.4.5.3. $\text{OH}^\bullet$ Radikalinin Oluşumuna İlişkin Reaksiyonlar



Elektro-Fenton prosesine ait kimyasal net bağıntı bu dört reaksiyonun

toplanmasıyla elde edilir (Oturun, 1995).



Yine bu basit yöntemde  $\text{OH}^\bullet$  radikali, kullanılan elektrik akımı ile doğru orantılı olarak kontrollü bir şekilde üretilebilmektedir. Bu özelliğe dayanarak diğer maddelerin tepkimelerinin  $\text{OH}^\bullet$  radikali derişimi ile ilişkilendirilmesi, kullanılan elektrik akımının miktarı ile kolaylıkla mümkün olabilmektedir (Oturun, M.A., 1995).

Bu yöntemdeki tüm işlemler aynı anda ve bir kısmı çevrimsel olarak üretilirken, reaktöre kimyasal madde olarak sadece bir miktar  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{O}_2$  gazı verilir. İşlenen atık suyun alıcı ortama verilmeden asitliğinin nötralize edilmesi, çok az bir  $\text{H}_2\text{O}_2$  fazlalığının bulunması halinde bunun bozundurulması ve yine çok az (katalitik) miktarda kullanılan demir iyonlarının tekrar sisteme döndürülmesi için gerekli işlem koşullarının ve sistem dizaynının rahatlıkla oluşturulabileceği görülmüştür. Bu durumda diğer arıtma sistemlerinin parçalamadığı ya da parçalasalar bile alıcı sucul ortama yeni bir takım kimyasalların girmesi durumu olduğu düşünüldüğünde bu yöntemin gerçekten tam anlamıyla çevre dostu bir teknoloji doğurduğu sonucuna varılmıştır.

#### **1.4.6. Çalışma Elektrotlarının Özellikleri**

Etkin bir elektrot materyalinde bulunması gereken özellikler şunlardır (Oren ve Suffer, 1983):

- Geniş bir potansiyel aralığında ve geniş bir kimyasal çeşitliliğe karşı elektrokimyasal ve kimyasal dayanıklılık
- Yüksek spesifik alan. Yani elektrotun gözenekli olması ve gözeneklerinin elektrokimyasal olarak aktif yapıların içerisine girebileceği şekilde olması
- Gözenek sisteminin yüksek akışkan geçirgenliği olması
- Hücre tasarımına uygun olarak kolayca şekil alabilmeli

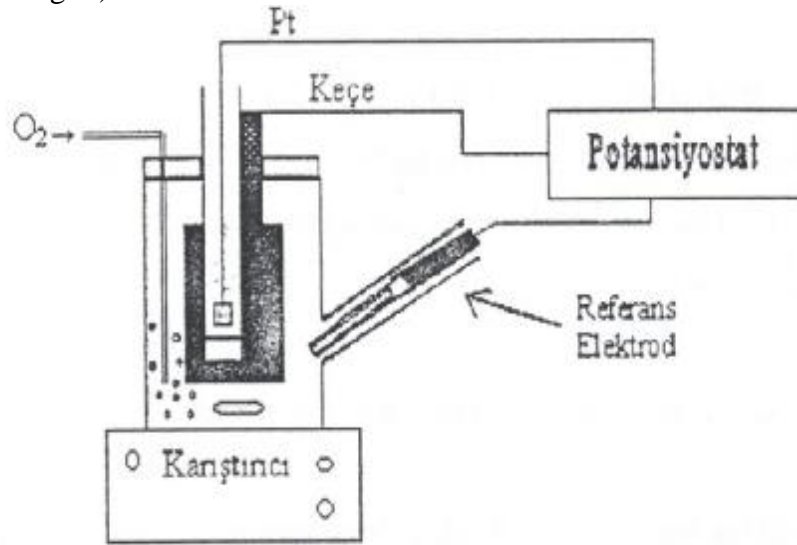
- Homojen olmalı. Yani her yerindeki elektronik etkileşimi aynı seviyede ve devamlı olmalı
- Ekonomik olmalı

Tüm bu özellikleri keçe gibi lifli materyaller taşıdığı için elektrokimyasal reaktörlerde kullanımları uygundur.

#### 1.4.7. Katalitik Etkili Katılar

Elektrolite bazı maddelerin ilavesi tepkimeyi hızlandırır ve bu sayede verim artar (Kathryn, 1996). Katalitik etkili katılar iki çeşittir:

- Gerilimi azaltıcı katılar
- Farklı değerlikli iyon halinde bulunabilen katılar ( $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  -  $Cu^{2+}/Cu^{+}$  -  $Ti^{4+}/Ti^{3+}$  gibi)



Şekil 1.3. Elektrokimyasal oksidasyon deneylerinde kullanılan örnek bir hücre

#### 1.5. OH• Radikalleri

Serbest hidroksil radikalleri oldukça reaktif, hidrokarbonlardan hidrojen koparma kabiliyetli, yüksek oksidasyon gücüne sahip ( $E=2,80V$ ) reaktiflerdir.

Element halindeki flor dan sonra ikinci yüksek oksidasyon gücüne sahip radikallerdir. Bu özelliklerinden dolayı da bütün organik bileşiklerle reaksiyona girmektedirler.

$\text{OH}^\bullet$  radikalleri aromatik bileşiklerle tepkimeye girerse hidrojen koparma değil, katılma tepkimeleri gerçekleşir. Çünkü aromatik bileşiklerin “C-H” bağlarının büyük bağ enerjileri ( $\Delta_{\text{DBE}} = 111 \text{ kcal}$ ) hidrojen koparmanın gerçekleşmesine engel olur. Buna rağmen konjuge  $\pi$  elektron sistemleri nedeniyle katılma enerjisi açısından tercih edilir (Sawyer, 1991).

Çizelge 1.1. Bazı oksidatif türler ve elektriksel potansiyelleri (Clarke ve Knowles, 1982).

Oksidatif Türler	Elektriksel Potansiyel(Volt)
Flor	3,03
Hidroksil Radikali	2,80
Atomik Oksijen	2,42
Ozon	2,07
Hidrojen Peroksit	1,78
Perhidroksil Radikali	1,70
Permanganat	1,69
Hipobromoz Asit	1,59
Klordioksit	1,56
Hipokloroz Asit	1,50
Hipoyodoz asit	1,46
Klor	1,36
Brom	1,09
İyot	0,73

Hidroksil radikalının halkaya katılma pozisyonu -OH'ın polar karakterine bağlı olarak- süstitüentlerin elektron veren veya çeken özelliklerine bağlıdır.

Walling ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmalar sonrası Fenton reaktifleri ile organik maddelerin (RH) oksidasyonu sırasında Çizelge 1.2'de ki tepkimelerin gerçekleştiğini öne sürmüşlerdir (Walling, 1975).

Çizelge 1.2. Tepkimelerin Hız Sabitleri (Walling, 1975)

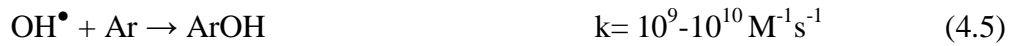
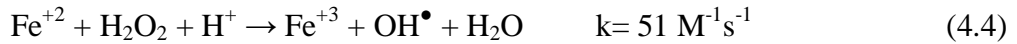
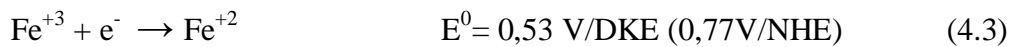
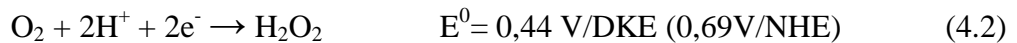
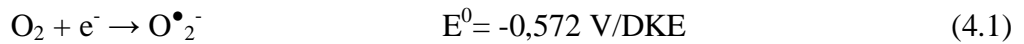
	Tepkime	Hız Sabiti	Kaynak
1	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{OH}^\cdot + \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$0.051 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Walling, 1975
2	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe-OOH}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow$ $\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\cdot + \text{H}^+$	$7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	Walling, 1973
3	$\text{OH}^\cdot + \text{R-H} \rightarrow \text{HORH}^\cdot$	$3.3 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Dorfman, 1973
4	$\text{OH}^\cdot + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Dorfman, 1973
5	$2\text{OH}^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5.5 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Walling, 1975
6	$\text{HORH}^\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROH} + \text{HO}_2^\cdot$	$5 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Dorfman, 1962
7	$\text{HORH}^\cdot + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{ROH} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+$ $\text{HORH}^\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{RH}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$47 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	-
8	$\text{RH}^\cdot + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{RH} + \text{Fe}^{3+}$	$0.55 \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	-
9	$\text{HO}_2^\cdot + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$k_9 = 0.1 k_{10}$	Walling, 1973;
10	$\text{HO}_2^\cdot + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$ $\text{HO}_2^\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$		Bamford, 1972
11	$2\text{HORH}^\cdot \rightarrow \text{RR} + 2\text{H}_2\text{O}$	$9 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Clifton, 1986
12	$\text{OH}^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\cdot$ $\text{ROH} + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{HOROH}^\cdot$	$3.3 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Bamford, 1972
13	$\text{HOROH}^\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{R(OH)}_2 + \text{HO}_2^\cdot$	$1.4 \times 10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Dorfman, 1973
14	$\text{R(OH)}_2 + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{RO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Fe}^{2+}$		

İlk adımda Fenton reaktiflerinin tepkimeye girmesi sonucu hidroksil radikalleri oluşur (1). Bu radikal aromatik halkaya katılır (3). Oluşan hidroksisikloheksadienil radikali oksijen veya Fe(III) ile oksidasyona uğrar (6 ve 7). 6. tepkime 7. tepkimeden çok daha hızlı gerçekleşir. Oluşan hidroperoksi radikali ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) ise ya Fe(III) iyonu ile yükseltgenir ya da Fe(II) iyonu ile indirgenir (9 ve 10).

Diğer taraftan ise hidroksil radikalleri dimerleşme (5), Fe(II) iyonlarıyla indirgenme (4) veya hidrojenperoksit ile tepkimeye girmesi (12) sonucu istenmeyecek şekilde tüketilir. Diğer bir yan tepkime ise bifenillerin oluşumudur (11).

Elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri sırasında hidroksil radikalleri yerinde üretilirken, çok sayıda reaktif tür de oluşmaktadır. Bu yapıların ortamda mevcut olan organik maddeyle, ara ürünlerle ya da kendi aralarında gerçekleştirebilecekleri tepkimeler sürekli bir yarış halindedir. Organik maddenin derişimi, pH, kullanılan metalin derişimi vb. gibi ortam koşullarına bağlı olarak organik maddenin dönüşüm hızı değişebilir.

Asidik çözeltilerde, çözülmüş oksijen katotta elektrokimyasal olarak hidrojen peroksite indirgenir.

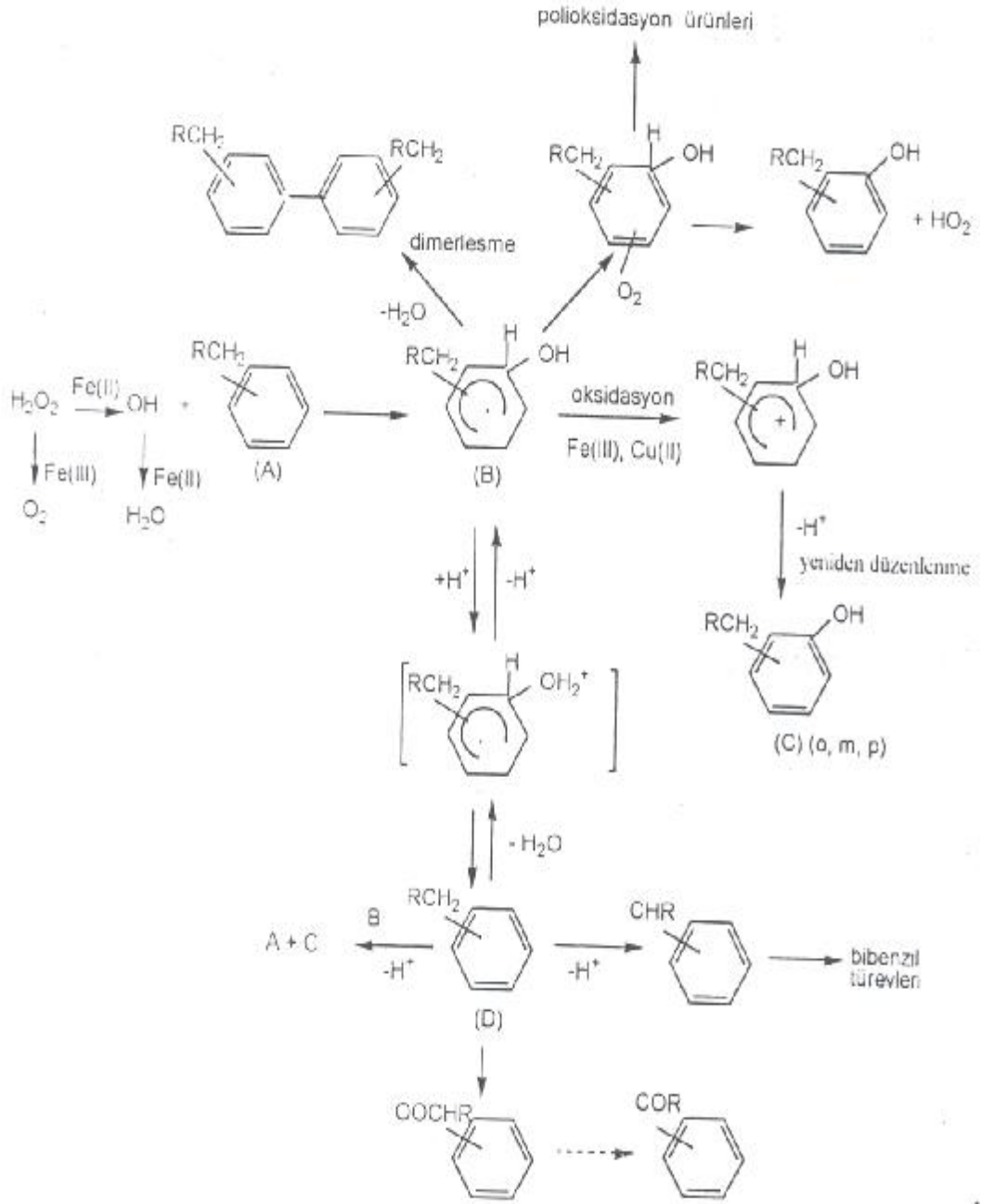


5 numaralı tepkime ile yarışabilecek olan tepkimeler, iki hidroksil radikalının birleşerek hidrojen peroksidi oluşturdukları (6) ve hidroksil radikalının ortamdaki  $\text{Fe}^{+2}$  iyonu ile tüketildiği (7) tepkimelerdir. Bu nedenle hidroksil radikalının düzenli

bir şekilde elektrokimyasal olarak yerinde üretimi ve eklenecek iyonun derişimi önemlidir (Gözmen; 2002).

Şekil 1.4. te verilen mekanizmanın ilk adımında hidroksil radikali oldukça hızlı olarak aromatik halkaya katılma tepkimesi verir (Dorfman, 1973; Amphlett, 1968; Buxton, 1988) ( $k=10^9$ 'dan  $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), bunun sonucunda sikloheksadienil oluşur. Bu radikalın tespiti UV ve ESR spektroskopisi ile yapılmıştır. Oluşan bu radikal ortam şartlarına bağlı olarak çeşitli tepkimelere girer. Ortamda herhangi bir oksidant yoksa ana tepkime dimerleşme (O'Neill, 1975; Lindsay, 1963; Walling, 1975; Eberhardt, 1977) ve/veya dismutasyondur (Lindsay, 1963; Eberhardt, 1977). Eğer ortamda Fe(III) veya Cu(II) gibi oksitleyici reaktifler varsa sikloheksadienil radikali hızlı bir şekilde hidroksillenmiş türevlere yükseltgenir (Lindsay, 1963; Walling, 1975; Jefcoate, 1969).

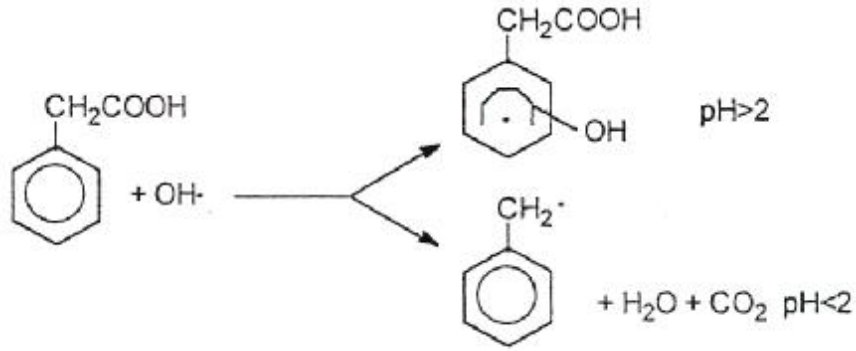
Asidik ortamda radikal B asit katalizli su eliminasyonu ile bir radikal katyon oluşturur (Walling, 1975; Eberhardt, 1977; Jefcoate, 1969; Kunai, 1986). Bu radikal katyon ortamdaki Fe(II) ile ya başlangıç materyaline indirgenir ya da ileri reaksiyonlara girer. Ortamda oksijen varsa (Dorfman, 1973; Walling, 1975; Kunai, 1986; Pan, 1993; Oturan, 1992) ya Dorfman mekanizması ile peroksil ara radikali oluşarak hidroksillenmiş final ürünleri veya polar olmayan çözücülerde doğrudan dihidrodiol ara ürünleri oluşur.



Şekil 1.4. Fenton reaktifleri ile oluşturulan  $\text{OH}^\bullet$  radikallerinin ortam şartlarına göre bir alkilbenzen ile girdiği başlangıç reaksiyonları (Oturan , 1995).

Substituye aromatik guruplarda halkaya hidroksil radikalinin katılımı ile yan zincirden hidrojen yakalaması tepkimeleri hızlı bir yarış içindedir (Sehested, 1977). Aromatik halkaya bağlı yan zincirlerin C-H bağ enerjilerinin düşük olması hidrojen yakalama tepkimelerinin kolaylaştırır. Yan zincir oksidasyon ürünlerinin çoğu karbonil bileşikleridir. Toluenden benzaldehit, etilbenzen ve izopropil benzenden asetofenon elde edilmiştir (Matsue, 1981).

Yan zincir oksidasyonunda ortam pH'sı önemlidir (Jefcoate, 1969).



Yüksek  $\text{H}^+$  derişimlerinde radikal katyon oluşumu fazladır. Eğer ortamdaki  $[\text{Fe}^{+2}]$  derişimi de düşükse bu radikal katyon başlangıç maddesine indirgenemediğinden, hidroksillenme verimi düşük olmaktadır (Walling, 1978). Katyon radikalinden proton ayrılarak radikal formu oluşur ve yan zincir oksidasyon ürünleri elde edilir.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bellakhal ve arkadaşları (2006), zeytinyağı fabrika atık sularında bulunan ve toksik olan vanilik asidi model bileşik olarak kullanmışlar ve elektro-fenton yöntemiyle vanilik asidin tamamen mineralize olabildiğini görmüşlerdir. Çalışma elektrodu olarak karbon-keçe elektrot ve katalizör olarak da  $Fe^{2+}$  iyonlarını kullandıkları çalışmada ortamdan 6000 C'luk (akım=200 mA) yük geçtiğinde vanilik asidin % 99'unun mineralize olduğunu bildirmişlerdir.

Marselli ve arkadaşları (2003), hidroksil radikallerinin boron-doped diamond (BDD) elektrot yüzeyinde elektriksel olarak üretilmesi üzerinde çalışmışlardır. Hidroksil radikallerinin katılma reaksiyonuyla (spin trapping) 5,5-dimetil-1-prolin-N-oksit (DMPO) ve salisilik asite katılmasını sağlamışlar ve hidroksil radikallerini tespit etmek amacıyla sırasıyla elektron spin rezonans (ESR) ve sıvı kromatografi ile ölçüm yapmışlar. Yine salisilik asidin BDD anot yüzeyindeki anodik oksidasyonunun dihidroksillenmiş ürünlerin (2,3- ve 2,5-dihidroksibenzoikasit) oluşumuna yol açtığını bildirmişlerdir.

Oturan ve arkadaşları (2000), bir endüstriyel kirletici olan p-nitrofenol'ün (PNP) elektro-fenton yöntemiyle mineralizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Başlıca bozunma ara ürünleri olarak hidrokinon, benzokinon, 4-nitrokatekol, 1,2,4-trihidroksi benzen ve 3,4,5-trihidroksi nitrobenzen yapıları HPLC ve GC-MS kullanılarak tespit edilmiştir (Oturan, 2000).

Oturan ve arkadaşları (1999), Fenton tepkimesini baz alarak elektrokimyasal bir metot kullanarak beş klorofenoksi asit herbisitinin parçalanmasını araştırmışlardır. İlk adımda polihidroksifenollerin ve kinonların oluştuğunu yapılan HPLC ve GC-MS analizleriyle tespit etmişler ve aromatik yapının elektroliz ile tamamen bozunmasını gerçekleştirmişlerdir (Oturan, 1999).

Hsiao ve Nobe (1993), klorbenzen ve fenolün elektrokimyasal olarak üretilen Fenton reaktifleri ile akışkan reaktör içindeki hidroksilasyonunu incelemişlerdir. Sistemde kullanılan oksijeni platin anot üzerinde üretilen daha sonra RVC (Reticulated Vitreous Carbon) katot üzerinde indirgeyerek hidrojenperoksit üretmişler ve sonuç

olarak monohidroksillenmiş ürünleri ve deklorlu ürünleri gözlemişlerdir (Hsiao ve ark., 1993).

Sedlak ve arkadaşları (1991), klorbenzen ve klorbenzenin Fenton reaktifleri ile üretilen hidroksil radikalleri ile oksidasyon ürünlerinin bozunması üzerine çalışmışlardır. Oksijenin yokluğunda, klorofenoller, diklorobifeniler (DCBs) ve fenolik polimerlerin başlangıç ürünlerinde baskın olduğunu, oksijenin varlığında ise DCB ürününde bir azalma görülürken, klorobenzokinon oluşumu gözlenmiştir. Klorofenollerin hidroksil radikalleri ile oksidasyonu sonrası klorlu ve kloruz diollerin oluştuğunu bulmuşlardır. Oksidasyonun pH=2-3 arasında etkili olduğunu ve pH=3 de tüm aromatik ara bileşiklerin uzaklaştırılması için 1 mol klorbenzen başına 5 mol hidrojenperoksit kullanımının yeterli olduğunu bildirmişlerdir (Sedlak ve ark., 1991).

Matsue ve arkadaşları (1981), elektrokimyasal metotla oluşturulan hidroksil radikalleri ile bir çok alkil benzenlerin oksidasyon tepkimelerini gerçekleştirmişlerdir. Ortamda bulunan  $[Fe^{2+}]$ ,  $[H^+]$  konsantrasyonlarının ve sıcaklığın ürün oluşumuna ve dağılımına etkilerini incelemişlerdir. Düşük pH larda fenolik ürünlerin yan zincir oksidasyon ürünlerine göre daha fazla olduğunu görmüşlerdir.  $[Fe^{2+}]$  konsantrasyonu azaldığında ise yan zincir oksidasyon ürünlerinin arttığını, düşük sıcaklıklarda ise daha fazla fenolik ürünler oluştuğunu gözlemişlerdir (Matsue ve ark., 1981).

Hamilton ve arkadaşları (1966), Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sistemine 1,4-hidrokinon (1,4-HQ) veya 1,2-hidrokinon (katekol, 1,2-HQ) - bunlar fenolün bozunması sırasında oluşan ara ürünlerdir- ilave ettiklerinde süstitüye benzenlerin bozunma hızında artış gözlemişlerdir. Kinon'un Fe(III) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in bulunduğu ortamda katalizör olarak davrandığı anlaşılmıştır (Hamilton ve ark., 1966).

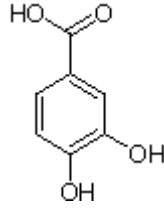
Erbatur ve arkadaşları Bisfenol-A'yı elektro-Fenton yöntemi ile (Gözmen ve ark., 2003), killere adsorbe konumdaki aldrini çeşitli ileri oksidasyon yöntemleri ile (Kuşvuran ve ark., 2004a), Reaktif Kırmızı azo boyayı çeşitli ileri oksidasyon yöntemleri ile (Kuşvuran ve ark., 2004b), 4-kloro-2-metil fenolü UV/TiO<sub>2</sub> ile (Irmak ve ark., 2004), Reaktif Siyah 5 azo boyayı çeşitli ileri oksidasyon yöntemleri ile (Kuşvuran ve ark., 2005a), ikili ve üçlü subtitue fenolik bileşikleri UV/TiO<sub>2</sub> ile

(Kuşvuran ve ark., 2005b), 17 $\beta$ -Estradiol ve Bisfenol-A'yı ozon ve ozone/UV sistemleri ile (Irmak ve ark., 2005), 4-kloro-2-metil fenolü Elektro ve foto/elektro Fenton ile (Irmak ve ark., 2006a) ve alkil fenolikleri Fenton ve UV/Fenton ile (Irmak ve ark., 2006b) parçalayarak ilgili reaksiyonların mekanizma ve kinetiklerini incelemişlerdir.

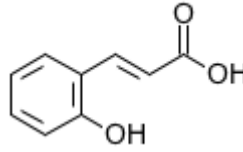
### 3.MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Materyal

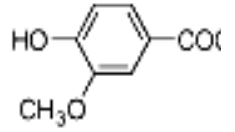
##### 3.1.1. Kullanılan Refrakter Organik Bileşikler:



3,4-dihidroksi benzoik asit (protokatekuik asit)  
(Merck)



2-hidroksisinnamik asit  
(o-kumarik asit)  
(Merck)



4-hidroksi-3-metoksi benzoik asit (vanilik asit)  
(Merck)

##### 3.1.2. Kullanılan Diğer Kimyasallar

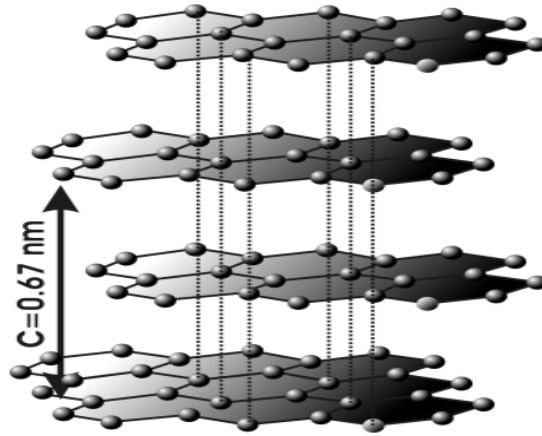
Demir(III)nitrat nonahidrat tuzu elektro-Fenton deneylerinde katalizör olarak  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ise destek elektrolit olarak kullanıldı. Sulu çözeltilerin pH sınır ayarlanmasında sülfürik asit kullanıldı. Kullanılan bu kimyasallar Merck marka olarak temin edilmiştir.

##### 3.1.3. Kullanılan Cihaz, Araç ve Gereçler

- **Elektrokimyasal çalışma ünitesi Iviumstat Soft:** Akım kontrollü katodik oksidasyonlar için kullanıldı.
- **Elektrotlar:** Platin kafes (Aldrich) elektrot anot, Boron Doped Diamond (BDD) elektrot ve Karbon keçe elektrotlar çalışma elektrodu (katot) olarak kullanıldı.
- **Manyetik karıştırıcı:** Çözeltileri karıştırmak için kullanıldı.
- **pH metre:** Çözeltilerin pH'sının ayarlanmasında kullanıldı.
- **UV lambası:** Fotoelektro-Fenton deneylerinde kullanıldı (254 nm, 15W, kalem tipi, UVP).

### 3.1.4. Karbon Elektrotlar

Karbon elmas, grafit, camsı grafit ve fulleren gibi çeşitli şekillerde bulunmaktadır. Elmasta karbon atomları  $sp^3$  hibritleşmesi yapmıştır ve tetrahedral bir düzendedir. Karbon atomları arasındaki bağlar çok kuvvetlidir. Bu nedenle de çok sert ve kararlı bir yapıya sahiptir. Mavi elmas (yarı iletken) hariç elektriği iletmezler. Moleküller arasındaki kuvvetli bağlar nedeniyle ısı iletkenliği çok iyidir. Camsı grafit ise elmas gibi serttir ve elektriksel olarak iyi bir iletkendir. Elektrokimyasal dedektörlerde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Grafit yumuşak ve gözenekli yapısı itibariyle yüksek adsorblama kapasitesine sahiptir. Grafitte karbon atomları hegzagonal halkalar oluşturur ve tabakalı bir yapıya sahiptir. Her karbon atomu diğer 3 karbon atomuna  $sp^2$  hibritleşmesi yaparak sigma bağları ile bağlanır. Karbon atomlarının 4. elektronları  $\pi$  bağlarında kullanılır. Bu  $\pi$  bağı lokalize olmadığından grafit yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir.

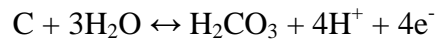


Şekil 3.1. Grafit elektrodun yapısı

Grafit oksijene karşı yüksek aktiviteye sahiptir. Yapının kenarındaki gruplar okside olduğunda hidroksil, karbonil, karboksil, kinoik gibi bir çok fonksiyonel grup

oluşur. Buradaki kinoik kısımlar elektrot yüzeyindeki yük aktarımını kolaylaştırır. Okside kısımların miktarı oksidasyon derecesine göre değişmektedir. Oksidasyon basamağı düşük ise hidroksil gruplar, yüksekse karboksil ve kinoik fonksiyonel gruplar çoğunluktadır. Yüzey tamamen bozunduğunda ise CO<sub>2</sub> çıkışı olur (Paravda, M., 1998).

Grafit elektrot için Pourbaix tarafından verilen yükseltgenme reaksiyonları aşağıda verilmiştir.



Grafit elektrot tamamen okside olduğunda aşağıdaki reaksiyonlar sonucu CO<sub>2</sub> ve CO'ye dönüşür.



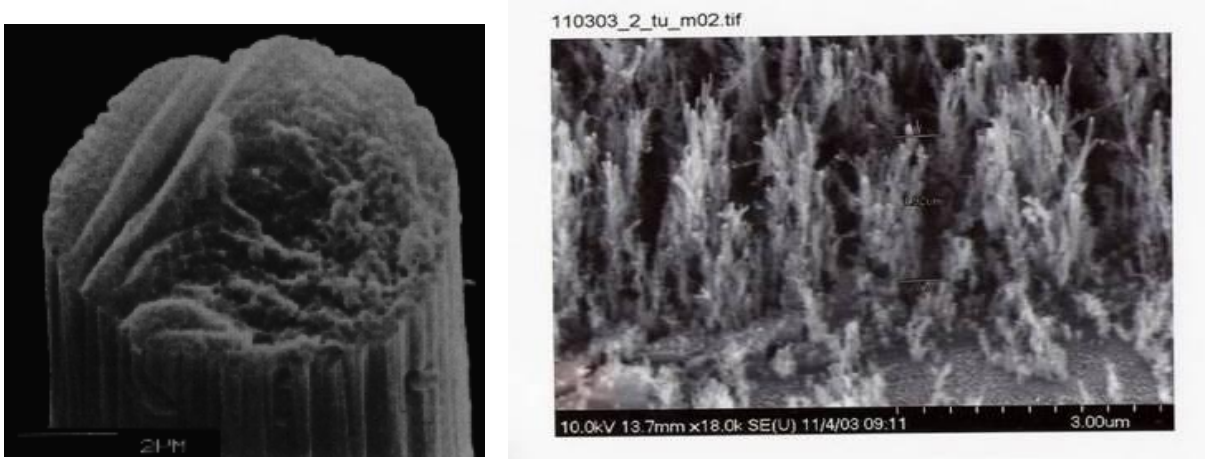
RVG 2000 grafit keçe elektrota ait fiziksel özellikler çizelge 3.1.' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. RVG 2000 grafit keçenin fiziksel özellikleri (Oren ve Soffer, 1983)

Ortalama kalınlık	3.5 mm
Ağırlık m <sup>-2</sup>	220 g
Spesifik elektriksel direnci	0,35 ohm cm
0,3-0,5 cm s <sup>-1</sup> aralığında tahmini basınç düşmesi	10 mmHg cm <sup>-1</sup>
Lif çapı	Yaklaşık 9m
Boşluk hacmi	% 95

Nanofiber elektrod karbon liflerden oluşmuştur . Bu nanofiber (nanolif) lerin yüksekliği yaklaşık 4 mikrondur. Aşağıda bu elektroda ve karbon fibere ait SEM

görüntüleri verilmiştir. Bu elektrot Oak Ridge National Laboratory'den Dr. Timothy McKnight ve arkadaşları tarafından hazırlanmıştır. Nanofiberler nikel katalizör partikülleri içermektedir ve gerekirse bu nikel partiküllerin uzaklaştırılması mümkün olabilmektedir.

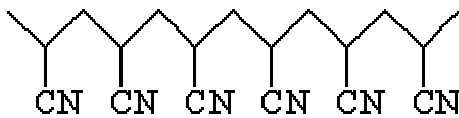


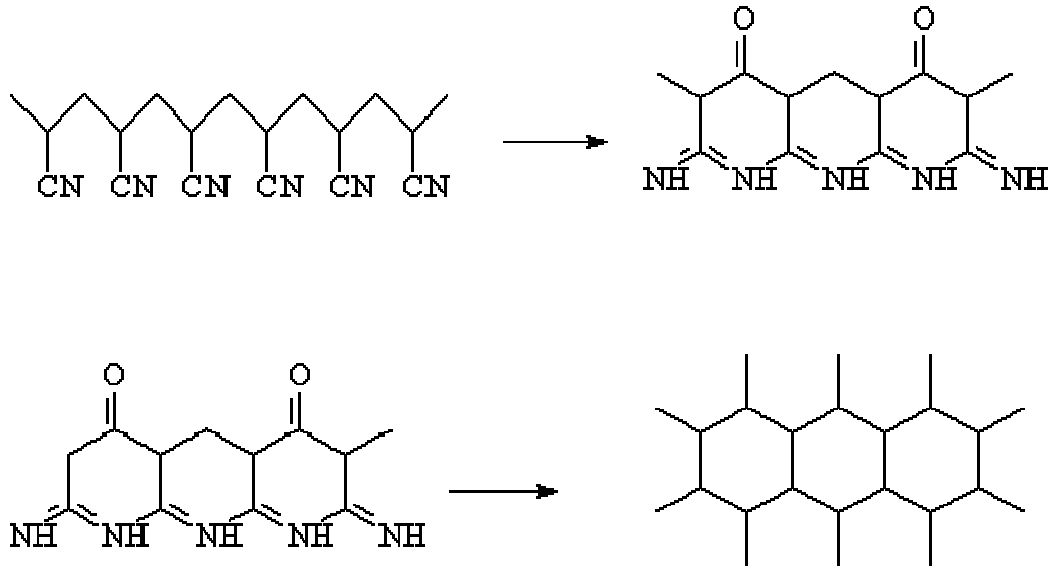
(a)

(b)

Şekil 3.2. SEM görüntüleri (a)karbon fiber, (b)nanofiber karbon

Karbon fiberin oluşumu metan ile amonyağın reaksiyonu ile başlamakta ve daha sonra polimerleşme meydana gelmektedir. Bunun sonucunda poliakrilonitril (PAN) oluşmaktadır. Sonrasında 200-300°C sıcaklıkta hava ile okside edilir. Böylece hidrojenler oksijen ile yer değiştirir ve hegzagonal yapıyı meydana gelir. Daha sonra yapı % 100 karbon olana kadar sıcaklık 1000-2500°C civarında tutulur.





Çalışmamızda kullandığımız elektrotlar Şekil 3.3.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Karbon-keçe, BDD ve platin kafes elektrotlar.

### 3.2. Metotlar

### 3.2.1.Elektrokimyasal Hücre Dizaynı ve Elektrotlar

Elektroliz deneyleri; 300 mL ve 600 mL kapasiteli, bölünmemiş iki elektrotlu elektrokimyasal cam hücrelerde gerçekleştirildi. Şekil 3.4.'te (a) BDD elektrodun ve (b) karbon-keçe elektrodun kullanıldığı elektroliz hücreleri gösterilmiştir.

Çalışma elektrodu (katot) olarak Boron Doped Diamond (BDD) ve karbon keçe elektrotlar kullanıldı. Karşı elektrot (anot) olarak platin kafes elektrot kulanıldı. Yapılan elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton deneylerinde elektroliz hücresi bir manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. Fotoelektro-Fenton deneylerinde ise elektroliz hücresinin ortasına UV lambası yerleştirildi.



(a)



(b)

Şekil 3.4. Elektrokimyasal oksidasyon deneylerinde kullanılan hücreler. (a): BDD elektrot (b): karbon-keçe elektrot kullanıldığında.

### 3.2.2. Elektroliz Deneyleri

Elektrokimyasal olarak oksidasyon deneyleri elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton olarak iki şekilde gerçekleştirildi.

#### 3.2.2.1. Elektro-Fenton

Elektroliz deneyleri 300 mL ve 600 mL kapasiteli bölünmemiş hücrelerde gerçekleştirildi. Organik bileşiklerin istenilen derişimlerde sulu çözeltileri hazırlandıktan sonra istenilen pH'ya getirilmesi 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilsinin damla damla ilavesiyle gerçekleştirildi. Destek elektrolit olarak çözeltiye 0,05 M olacak şekilde Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edildi. Elektro-Fenton deneylerinde karşı elektrot olarak 9cm<sup>2</sup>'lik platin kafes (Aldrich) kullanılırken çalışma elektrodu (katot) olarak BDD (6.25cm<sup>2</sup>) ve karbon keçe (108 cm<sup>2</sup>) elektrotlar kullanıldı. BDD elektrodun katot olarak kullanıldığı deneylerde 0,5 mM organik madde içeren çözeltilinin 200 mL'si ve karbon keçe elektrodun katot olarak kullanıldığı deneylerde 0,5 mM organik madde içeren çözeltilinin 500 mL'si kullanılmıştır. Çözelti elektrotlar yerleştirildikten sonra elektroliz öncesi 20 dk boyunca oksijen gazı ile doyuruldu ve deney süresince sistemden oksijen gazı geçirildi. Bu işlemde sonra sürekli karıştırılan çözeltiye kullanılacak olan Fe(III) iyonu içeren tuz eklendi. Elektroliz deneyleri için Iviumstat elektrokimyasal çalışma ünitesi kullanılarak sabit akım (200 mA) uygulandı. Elektroliz süresince (10 saat) çeşitli zamanlarda HPLC ve TOC analizleri için örnekler alındı.

### 3.2.2.2. Fotoelektro-Fenton

Fotoelektro-Fenton deneylerinde de yine elektro-Fenton deneylerindeki prosedür aynen uygulandı. Farklı olarak fotoelektro-Fenton deneylerinde elektroliz hücresine UV lambası yerleştirildi. Yine elektroliz süresince (8 saat) çeşitli zamanlarda HPLC ve TOC analizleri için örnekler alındı.

### 3.2.3. Analitik Yöntemler

#### 3.2.3.1. Toplam Organik Karbon Analizörü (Tekmar-Dohrmann Apollo 9000)

Elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton deneyleri süresince çözeltinin toplam organik karbon (TOK) azalışının izlenmesi için toplam organik karbon analizörü kullanıldı.

Elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton deneyleri sırasında çeşitli zamanlarda alınan 10'ar mL'lik örnekler 2µm gözenek boyutlu filtreden süzülerek, kullanılan karbon keçeden gelebilecek parçacıkların ve yine kullanılan Fe<sup>3+</sup> iyonlarının oluşturabileceği demirhidroksitlerin çözeltiden uzaklaştırılması sağlandı. Bu örneklerin analizi TOC=NPOC (uçucu olmayan organik karbon) tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Bu metotta, analiz işlemi sırasında örnek önce 700°C deki platin katalizörlü yanma fırınına gönderilir ve burada örnek içerisindeki organik karbon CO<sub>2</sub>'e dönüştürülür. Oluşan CO<sub>2</sub> taşıyıcı gaz (oksijen) tarafından nondispersive infrared (NDIR) dedektöre sürüklenir. Nondispersive (tek ışık yollu) infrared dedektör CO<sub>2</sub> ölçümü için elektromanyetik ışınları ve infrared enerjisini kullanır. Örnek içerisinde bulunan organik karbon miktarı, daha önceden potasyum hidrojen fitalat standart çözeltilerine (5-200 ppm C) göre hazırlanmış ve cihazın hafızasına alınmış kalibrasyon verileri kullanılarak ppm olarak ölçülür.

#### 3.2.3.2. Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (Perkin Elmer 200 Series)

UV/visible dedektörlü HPLC cihazı ile elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton deneyleri sırasında belirli zamanlarda alınan sulu örneklerdeki başlangıç maddesi aromatik bileşiğin ve polihidroksillenmiş ve/veya bozunma türevlerinin doğrudan nicel analizleri gerçekleştirildi. Analizler ters faz sulu sistem ODS2 C-18 (25cm x 4.6mm x 5µm partikül boyutu) kolon ile gerçekleştirildi. Çizelge 3.2' de çalışılan maddeye bağlı olarak kullanılan dalga boyu, hareketli faz ve akış hızları verilmiştir.

Çizelge 3.2. Vanilik asit, Protokatekhuik asit ve O-Kumarik asit için kullanılan HPLC koşulları.

Madde	Hareketli faz	Dalga Boyu	Akış Hızı
Vanilik asit	% 20 MeOH + % 79,2 H <sub>2</sub> O + % 0,8 HAc	280 nm	0,8 mL/dk
Protokatekhuik asit	% 20 MeOH + % 79,2 H <sub>2</sub> O + % 0,8 HAc	280 nm	0,8 mL/dk
O-kumarik asit	% 40 MeOH + % 59,4 H <sub>2</sub> O + % 0,6 HAc	280 nm	0,5 mL/dk

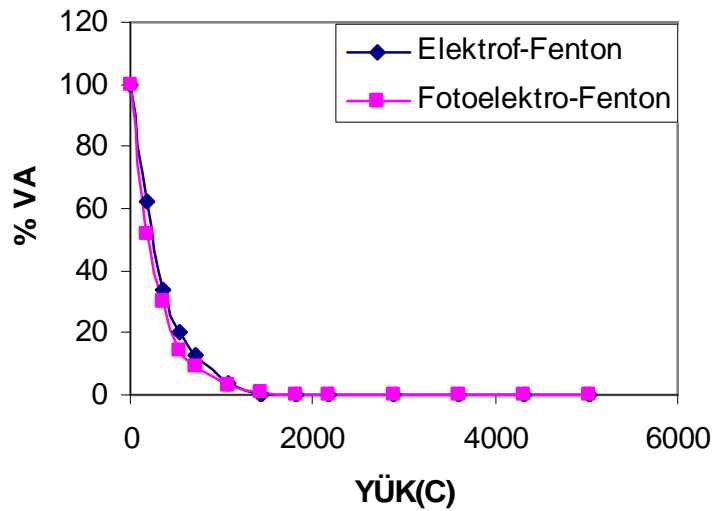
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Vanilik Asit ile Yapılan Deneyler

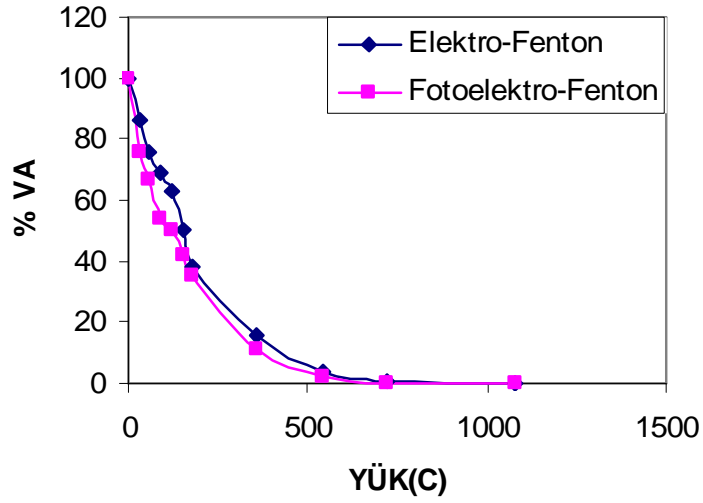
Derişimi 0,5 mM olan vanilik asit (VA) çözeltisinin elektrokimyasal oksidasyonu sırasında Fenton reaktiflerini oluşturan ve katalizör olarak davranan Fe(III) (0,5 mM) iyonu katalizör olarak kullanılarak deneyler gerçekleştirildi. Vanilik asit ile yapılan bu deneylerde BDD ve karbon-keçe olmak üzere iki farklı elektrot kullanıldı ve yine her bir elektrot için elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton deneyleri gerçekleştirildi. Tüm bu deneyler 200 mA sabit akımda gerçekleştirildi.

#### 4.1.1. Vanilik Asitin Sistemden Geçen Yüke Bağlı Olarak Azalışı

Şekil 4.1.'de BDD elektrot ( $6,25 \text{ cm}^2$ ) ile ve Şekil 4.2.'de karbon-keçe elektrot ( $108 \text{ cm}^2$ ) ile yapılan deneylerde elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak vanilik asitin azalışı verilmiştir. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 'den de görüldüğü üzere hem BDD ve hem de keçe elektrotla yapılan deneylerde vanilik asitin sulu çözeltide azalışında fotoelektro-Fenton işlemi ile elektro-Fenton işlemi arasında belirgin bir fark yoktur.



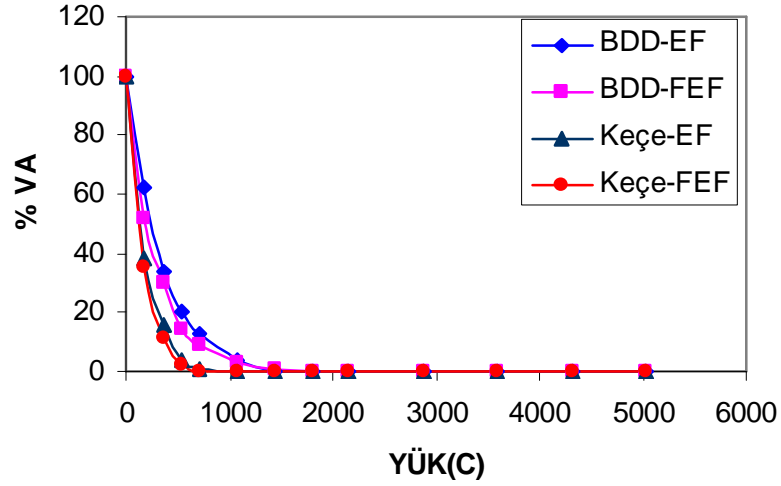
Şekil 4.1. BDD elektrotun kullanıldığı elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak vanilik asitin azalışı ( $[VA]_0 = 0,5 \text{ Mm}$ ,  $V = 200 \text{ ml}$ ).



Şekil 4.2. Keçe elektrotun kullanıldığı elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak Vanilik Asitin azalışı ( $[VA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ,  $V = 500 \text{ ml}$ ).

Şekil 4.1. den gözlemlendiği üzere BDD ( $6,25 \text{ cm}^2$ ) elektrot ile yapılan elektro-Fenton deneyinde sistemden  $2160 \text{ C}$ 'luk yük geçtiğinde ortamda bulunan vanilik asitin % 99,99'unun parçalandığı gözlenmiştir.

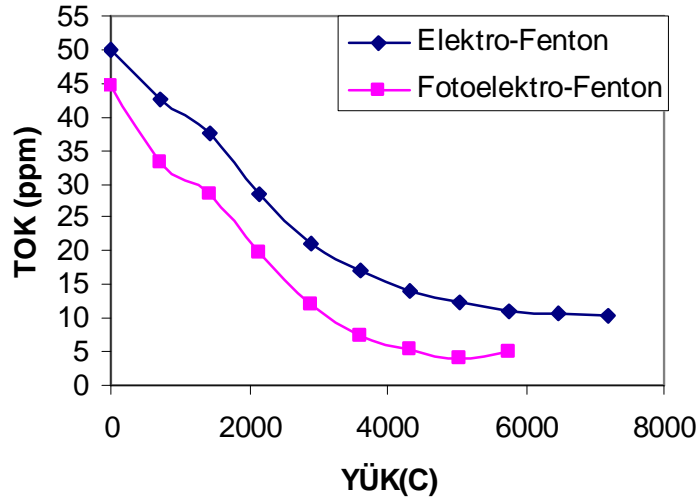
Şekil 4.3.'te BDD ve keçe elektrotlarla yapılan elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke karşılık vanilik asitin sulu çözeltideki azalışı verilmiştir. Şekil 4.3'e bakıldığında vanilik asitin azalışındaki etkin sistemin keçe elektrodun ( $108 \text{ cm}^2$ ) kullanıldığı fotoelektro-Fenton (Keçe-FEF) sistemi olduğu gözlenmektedir. Keçe-FEF deneyinde sistemden  $540 \text{ C}$ 'luk yük geçtiğinde vanilik asitin %98'inin,  $720 \text{ C}$ 'luk yük geçtiğinde ise vanilik asitin hemen hemen tamamının parçalandığı gözlenmiştir. BDD ve keçe elektrotların yüzey alanları göz önünde tutulduğunda keçe elektrot alanının BDD elektrot alanının yaklaşık 17.3 katı olduğu görülmektedir. Burada keçenin gözenekli yapısını da göz önünde bulunduracak olursak keçe alanının BDD elektrot alanından kat kat daha fazla olduğunu söyleyebiliriz. Bu durumda eğer BDD elektrodun yüzey alanı artırılırsa etkinliğinin de artacağı ve hatta keçe elektrottan daha etkin olabileceği düşünülmektedir.



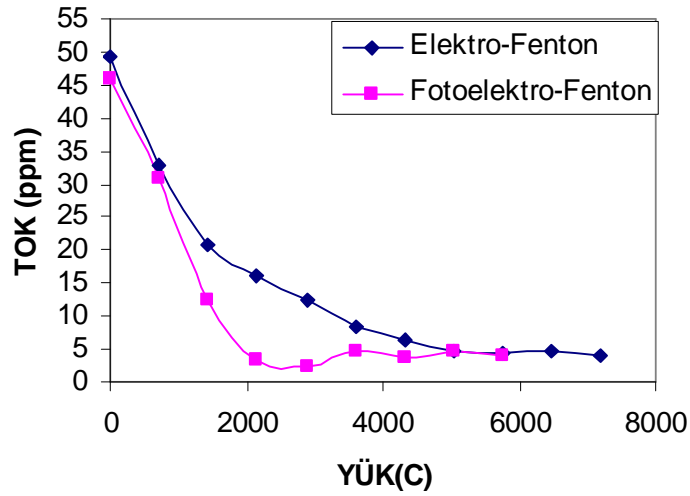
Şekil 4.3. BDD ve keçe elektrotlarla yapılan elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke karşılık vanilik asitin sulu çözeltideki azalışı ( $[VA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ).

#### 4.1.2. Vanilik Asitin Sulu Çözeltisinin Sistemden Geçen Yüke Bağlı Olarak Mineralizasyonu

BDD ve karbon-keçe elektrotlarla yapılan deneylerde vanilik asit çözeltilerinin elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton uygulamaları ile mineralizasyonu, işlem esnasında alınan çözelti örneklerinde Toplam Organik Karbon (TOK) içeriklerinin belirlenmesi ile izlenmiştir. Şekil 4.4.'te BDD elektrotla ve Şekil 4.5.'te karbon-keçe elektrotla gerçekleştirilen elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton uygulamaları süreçlerinde harcanan yük miktarına karşı TOK değerlerindeki azalma grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 4.4. Vanilik asit sulu çözeltisinin BDD elektrodun kullanıldığı elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak TOK değerindeki azalma ( $[VA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ,  $V = 200 \text{ ml}$ ).



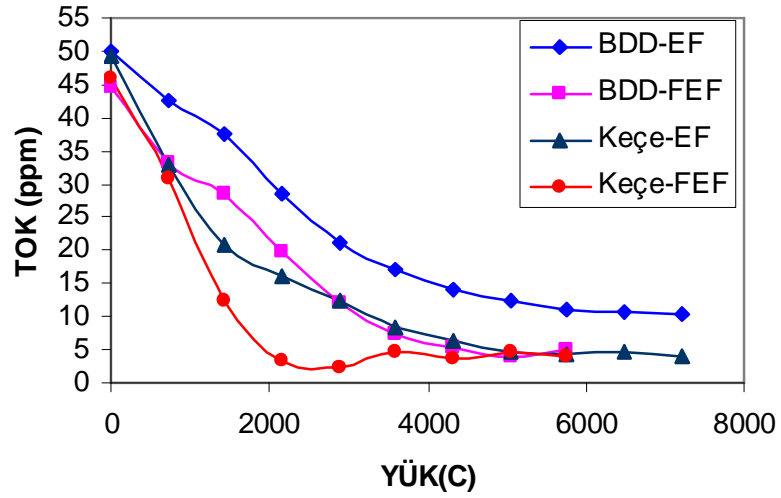
Şekil 4.5. Vanilik asit sulu çözeltisinin karbon-keçe elektrodun kullanıldığı elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak TOK değerindeki azalma ( $[VA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ,  $V = 500 \text{ ml}$ ).

Yine her iki elektrotla yapılan deneylere bakıldığında fotoelektro-Fenton sisteminin kullanıldığı deneylerde mineralizasyon hızı elektro-Fenton sisteminin kullanıldığı deneylerdekine göre daha yüksektir. Şekil 4.4.'te sistemden 5760 C'luk

yük geçtiğinde elektro-Fenton sisteminde toplam mineralizasyon % 78,08 iken fotoelektro-Fenton sistemindeki toplam mineralizasyon % 78,84'tür. Şekil 4.5. incelendiğinde ise sistemden 2880 C'luk yük geçtiğinde elektro-Fenton sistemindeki mineralizasyon % 75,05 iken fotoelektro-Fenton sistemindeki mineralizasyon % 95,24'tür. Fakat elektro-Fenton sistemindeki toplam mineralizasyon yani sistemden 7200 C'luk yük geçtiğindeki mineralizasyon % 91,97'dir. Mineralizasyon işlem süreleri karşılaştırıldığında fotoelektro-Fenton sisteminin kullanıldığı deneylerde mineralizasyon süresinin daha kısa yani az yük harcanması ile yüksek mineralizasyon hızı sağlandığı gözlenebilmektedir.

Vanilik asit (0,5 mM) ve karbon-keçe elektrot ( $24 \text{ cm}^2$ ) ile yapılmış olan bir çalışmada ise sistemden 6000 C'luk yük geçtiğinde vanilik asitin %99'unun parçalanabildiği bildirilmiştir (Bellakhal, 2006). Buradan da görüldüğü üzere kullanılan elektrodun yüzey alanı artışı ile çözültide bulunan vanilik asit daha hızlı azalmaktadır.

Şekil 4.6.' bakıldığında vanilik asit mineralizasyonunda etkinliği en düşük olan sistemin BDD elektrodun kullanıldığı elektro-Fenton (BDD-EF) sistemi olduğu görülmektedir. Burada sistemden 7200 C'luk yük geçtiğinde vanilik asitin toplam mineralizasyonunun % 78,84 olduğu gözlenmiştir. Diğer üç sisteme bakıldığında ise, vanilik asitin toplam mineralizasyonu sırasıyla BDD-FEF işleminde sistemden 5760 C'luk yük geçtiğinde % 88,44; Keçe-EF işleminde sistemden 7200 C'luk yük geçtiğinde % 91,97; Keçe-FEF işleminde sistemden 2880 C'luk yük geçtiğinde % 95,24 olduğu gözlenmiştir. Fakat Keçe-FEF sistemine bakıldığında toplam mineralizasyonun diğer sistemlerle yaklaşık değerlerde olmasına karşın sistemden geçen yüke bağlı olarak mineralizasyonun daha kısa sürede gerçekleştiği gözlenmektedir. Yine burada da BDD ve keçe elektrotların alanlarını göz önünde bulunduracak olursak BDD elektrodun daha büyük yüzeye sahip olduğunda daha etkin olabileceğini söyleyebiliriz.



Şekil 4.6. Vanilik asit sulu çözeltisinin BDD ve keçe elektrotlarla yapılan elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak TOK değerindeki azalma ( $[VA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ).

## 4.2. Protokatehuik Asit ile Yapılan Deneyler

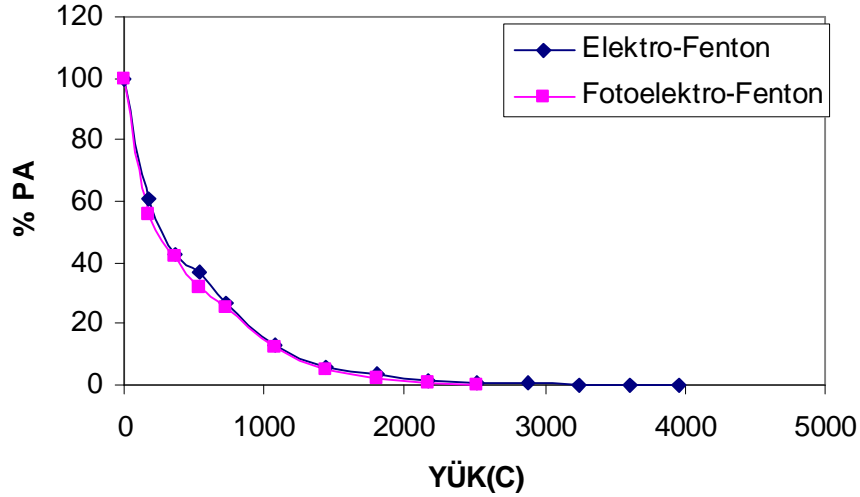
Protokatehuik asit (PA)'in başlangıç derişiminin  $0,5 \text{ mM}$  olduğu PA'in sulu çözeltisinin elektrokimyasal oksidasyonu BDD ( $6,25 \text{ cm}^2$ ) ve karbon-keçe ( $108 \text{ cm}^2$ ) elektrotlar kullanılarak ve Fe(III) iyonu katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Her iki elektrot ile de elektro-fenton ve fotoelektro-fenton deneyleri  $200 \text{ mA}$ 'lık sabit akımda gerçekleştirilmiştir.

### 4.2.1. Protokatehuik Asitin Sistemden Geçen Yüke Bağlı Olarak Azalışı

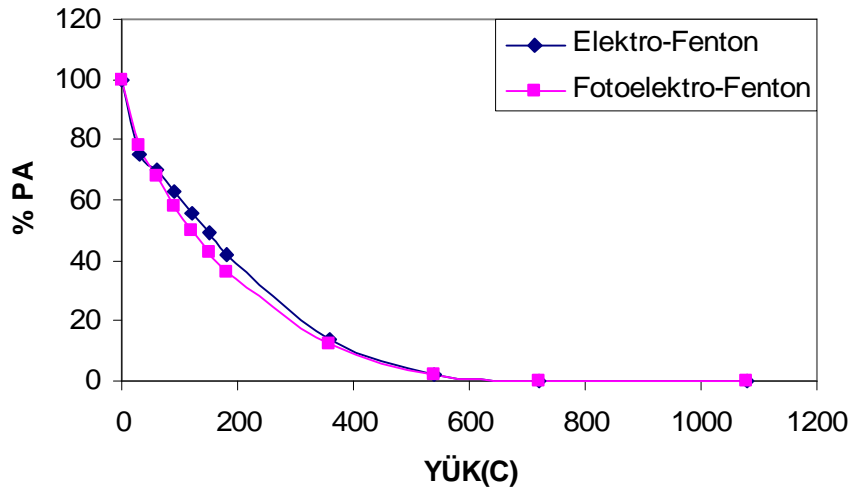
Şekil 4.7.'de BDD elektrot ile ve Şekil 4.8.'de karbon-keçe elektrot ile yapılan deneylerde elektro-fenton ve fotoelektro-fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak protokatehuik asitin azalışı verilmiştir.

Şekil 4.7. incelendiğinde sistemden geçen yüke bağlı olarak protokatehuik asitin azalışında elektro-fenton ve fotoelektro-fenton sistemlerinin etkinlikleri arasında fazla bir fark gözlenmemiştir. Sistemden  $2880 \text{ C}$ 'luk yük geçtiğinde elektro-

Fenton sisteminde PA'in % 99,6'sının ve fotoelektro-Fenton sisteminde ise PA'in hemen hemen % 100'ünün parçalandığı gözlenmiştir. Fakat elektro-Fenton sisteminden de 3960 C'luk yük geçtiğinde PA'in hemen hemen % 100'ünün parçalanabildiği gözlenmiştir.



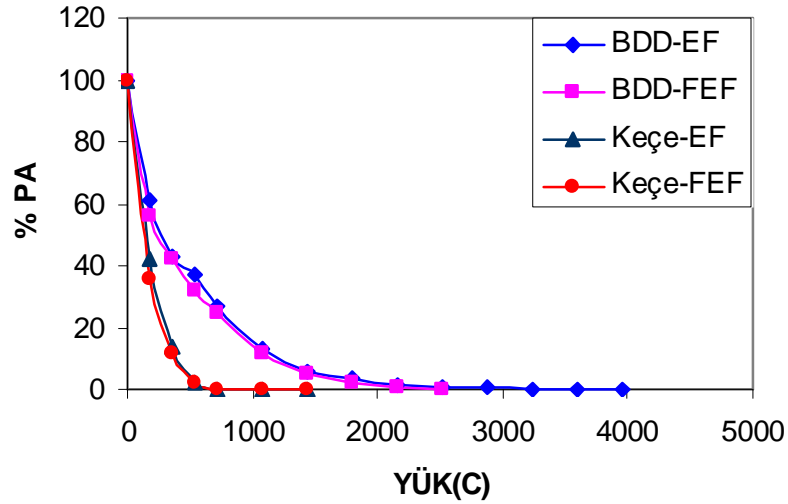
Şekil 4.7. BDD elektrotun kullanıldığı elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak Protokatehuik Asitin azalışı ( $[PA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ,  $V = 200 \text{ ml}$ ).



Şekil 4.8. Karbon-keçe elektrodun kullanıldığı elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak Protokatehuik Asitin azalışı ( $[PA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ,  $V = 500 \text{ ml}$ ).

Şekil 4.8.'e bakıldığında yine elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton sistemleri arasında çok fark olmadığı gözlenmiştir. Her iki sistemden de 720 C'luk yük geçtiğinde protokatehuik asitin yaklaşık % 100'ünün parçalanabildiği gözlenmiştir.

Şekil 4.9.'da BDD ve keçe elektrotlarla yapılan elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke karşılık protokatehuik asitin sulu çözeltideki azalışı verilmiştir. İki elektrodun etkinliğini karşılaştırdığımızda karbon-keçe elektrodun sistemden geçen yüke bağlı olarak protokatehuik asitin azalışındaki etkinliğinin BDD elektrodun etkinliğinden daha yüksek olduğunu söyleyebiliriz. Çünkü sistemden 720 C'luk yük geçtiğinde karbon-keçe elektrodun kullanıldığı deneylerde protokatehuik asitin yaklaşık % 100'ünün parçalandığı gözlenirken, BDD elektrodun kullanıldığı deneylerde ise protokatehuik asitin elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton sistemlerinde sırayla % 73 ve % 75'inin parçalanabildiği gözlenmiştir. Fakat yine BDD elektrodun kullanıldığı deneylerde sistemden 3600 C'luk yük geçtiğinde protokatehuik asitin yaklaşık % 100'ünün parçalanabildiği gözlenmiştir. Bu durumda eğer BDD elektrodun yüzey alanını arttırsak daha kısa sürede daha yüksek parçalanabilirlik oranı elde edebiliriz.

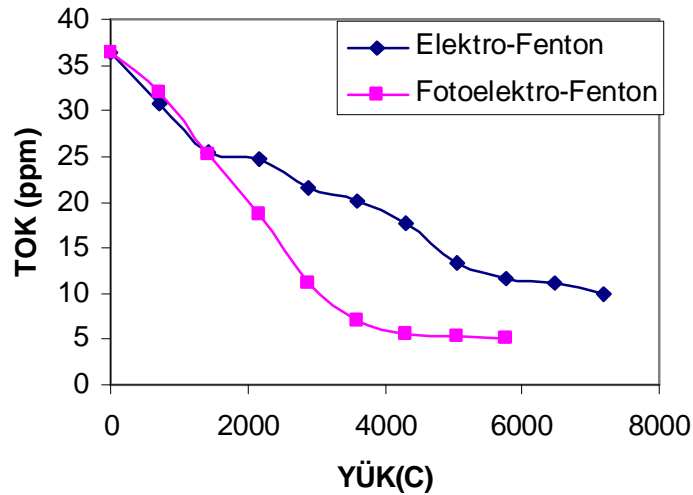


Şekil 4.9. BDD ve keçe elektrotlarla yapılan elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke karşılık protokatehuik asitin sulu çözeltideki azalışı ( $[PA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ).

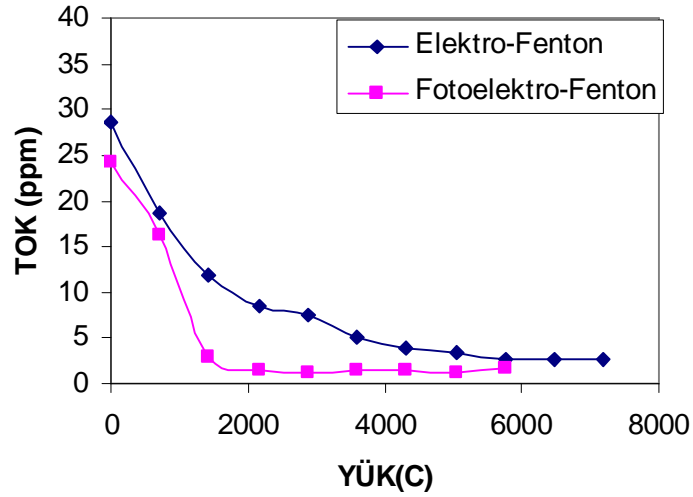
#### 4.2.2. Protokatehuik Asitin Sulu Çözeltisinin Sistemden Geçen Yüke Bağlı Olarak Mineralizasyonu

Protokatehuik asit sulu çözeltilerinde, protokatehuik asitin mineralizasyonu BDD ve karbon-keçe elektrotlarla yapılan elektro-fenton ve fotoelektro-fenton işlemleri süresince alınan örneklerin toplam organik karbon içeriklerinin belirlenmesi ile izlenmiştir. Şekil 4.10'da BDD elektrotla ve Şekil 4.11.'de karbon-keçe elektrotla gerçekleştirilen elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton uygulamaları esnasında harcanan yük miktarına karşı protokatehuik asit sulu çözeltilerinin TOK değerlerindeki azalma grafiğe geçirilmiştir.

Şekil 4.10'a baktığımızda protokatehuik asitin mineralizasyonunda fotoelektro-Fenton işleminin elektro-Fenton işlemine göre daha hızlı ve daha etkin mineralizasyon sağladığını gözlemleyebilmekteyiz. Sistemden 5760 C'luk yük geçtiğinde elektro-Fenton işleminde PA'nın mineralizasyonu % 68,31 iken fotoelektro-Fenton işleminde PA'nın mineralizasyonu % 85,72'dir. Elektro-Fenton işlemi süresince sistemden 7200 C'luk yük geçtiğinde dahi PA'nın toplam mineralizasyonu % 72,45'tir.



Şekil 4.10. Protokatehuik asit sulu çözeltisinin BDD elektrodun kullanıldığı elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak TOK değerindeki azalma ( $[PA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ,  $V = 200 \text{ ml}$ ).

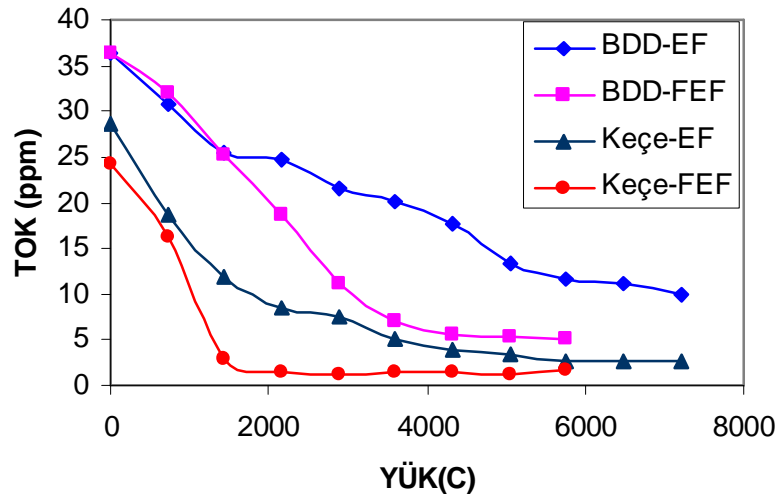


Şekil 4.11. Protokatehuik asit sulu çözeltisinin Karbon-keçe elektrodun kullanıldığı elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak TOK değerindeki azalma ( $[PA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ,  $V = 500 \text{ ml}$ ).

Yine Şekil 4.11.'e baktığımızda burada da protokatehuik asitin toplam mineralizasyonunda elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemlerinin etkinliği açısından fazla bir fark gözlenmemektedir. Öyle ki işlemler esnasında sistemden 5040 C'luk yük geçtiğinde PA'nın mineralizasyonu elektro-Fenton işleminde % 90,66 iken fotoelektro-Fenton işleminde PA'nın mineralizasyonu % 94,7dir. Fakat işlemler süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak en kısa sürede en yüksek mineralizasyon hızı fotoelektro-Fenton işleminde gözlenmektedir. Sistemden 1440 C'luk yük geçtiğinde elektro-Fenton işleminde PA'nın mineralizasyonu % 57,72 oranında iken fotoelektro-Fenton işleminde PA'nın mineralizasyonunun % 87,94 oranında olduğu görülmektedir.

Protokatehuik asit sulu çözeltisinin BDD ve karbon-keçe elektrotlarla yapılan elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak TOK değerindeki azalma Şekil 4.12.'de verilmiştir. Grafikten de görüldüğü üzere PA'nın mineralizasyonunda en hızlı ve etkin sistem Keçe-FEF sistemidir. Her dört işlem süresince sistemden 2880 C'luk yük geçtiğinde PA'nın mineralizasyon oranları sırasıyla BDD-EF sisteminde %40,81; BDD-FEF sisteminde % 69,29; Keçe-EF sisteminde % 73,71 ve Keçe-FEF sisteminde % 94,65'tir. BDD-EF ve Keçe-EF sistemleri için sistemden 7200 C'luk ve BDD-FEF sistemi için sistemden 5760 C'luk yük geçtiğinde dahi PA'nın toplam mineralizasyon oranları:

BDD-EF sisteminde % 72,45; BDD-FEF sisteminde % 85,72 ve Keçe-EF sisteminde % 90,66'dır. Değerlerden de görüldüğü üzere protokatehuik asitin yüksek mineralizasyonunun en az yük harcanması ile gerçekleştirildiği en etkin koşulları karbon-keçe elektrodun kullanıldığı fotoelektro-Fenton (Keçe-FEF) sistemi sağlamaktadır.



Şekil 4.12. Protokatehuik asit sulu çözeltisinin BDD ve karbon-keçe elektrotlarla yapılan elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak TOK değerindeki azalma ( $[PA]_0 = 0,5$  mM).

Protokatehuik asit sulu çözeltisinin BDD ve karbon-keçe elektrotlarla yapılan elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak TOK değerindeki azalma Şekil 4.12.'de verilmiştir. Grafikten de görüldüğü üzere PA'nın mineralizasyonunda en hızlı ve etkin sistem Keçe-FEF sistemidir. Her dört işlem süresince sistemden 2880 C'luk yük geçtiğinde PA'nın mineralizasyon oranları sırasıyla BDD-EF sisteminde %40,81; BDD-FEF sisteminde % 69,29; Keçe-EF sisteminde % 73,71 ve Keçe-FEF sisteminde % 94,65'tir. BDD-EF ve Keçe-EF sistemleri için sistemden 7200 C'luk ve BDD-FEF sistemi için sistemden 5760 C'luk yük geçtiğinde dahi PA'nın toplam mineralizasyon oranları: BDD-EF sisteminde % 72,45; BDD-FEF sisteminde % 85,72 ve Keçe-EF sisteminde

% 90,66'dır. Değerlerden de görüldüğü üzere protokatekuik asitin yüksek mineralizasyonunun en az yük harcanması ile gerçekleştirildiği en etkin koşulları karbon-keçe elektrodun kullanıldığı fotoelektro-Fenton (Keçe-FEF) sistemi sağlamaktadır.

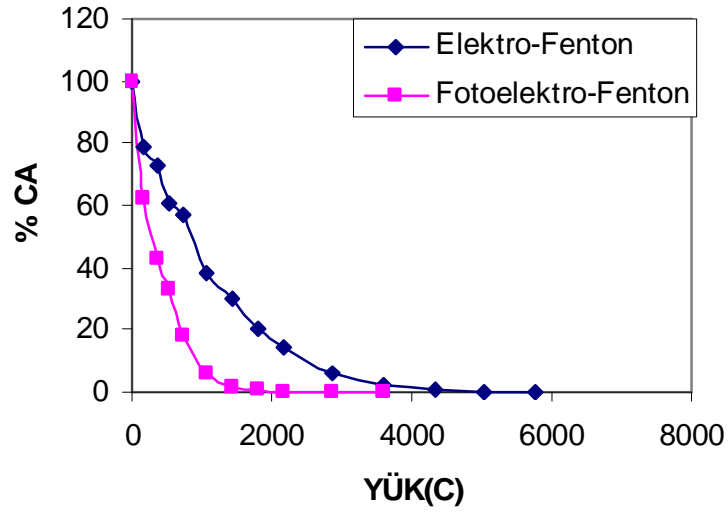
### 4.3. Kumarik Asit ile Yapılan Deneyler

Başlangıç derişimi 0,5 mM olan kumarik asit (CA) çözeltisinin elektrokimyasal oksidasyonu sırasında Fenton reaktiflerini oluşturan ve katalizör olarak davranan Fe(III) (0,5 mM) iyonu kullanılarak deneyler gerçekleştirildi. Kumarik asit ile yapılan bu deneylerde BDD ve karbon-keçe olmak üzere iki farklı elektrot kullanıldı ve yine her bir elektrot için elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton deneyleri 200 mA sabit akımda gerçekleştirildi.

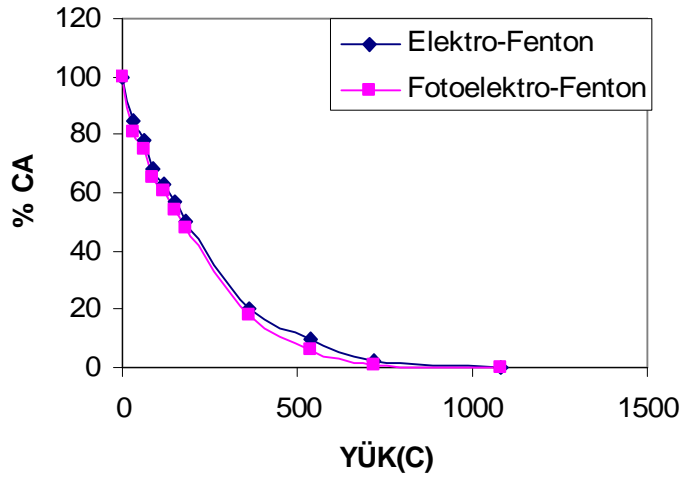
#### 4.3.1. Kumarik Asitin Sistemden Geçen Yüke Bağlı Olarak Azalışı

Şekil 4.13.'te BDD elektrot ile ve Şekil 4.14.'te karbon-keçe elektrot ile yapılan deneylerde elektro-fenton ve fotoelektro-fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak kumarik asitin azalışı grafiğe geçirilmiştir.

Şekil 4.13.'te elektro-fenton ve fotoelektro-fenton işlemlerinin her ikisinde de sekiz saat sonunda yani sistemden 5760 C'luk yük geçtiğinde kumarik asitin yaklaşık % 100'ünün parçalandığı görülmektedir. Fakat burada az yük harcanmasıyla yüksek parçalanmanın sağlanmasında fotoelektro-Fenton işleminin daha etkin olduğunu gözlemleyebiliriz. Şöyle ki, sistemden 1800 C'luk yük geçtiğinde fotoelektro-fenton işleminde kumarik asit % 99,6 oranında parçalanırken elektro-Fenton işleminde kumarik asitin parçalanma oranı % 80'dir. Buradanda fotoelektro-Fenton işleminin, sistemden geçen yüke bağlı olarak sulu çözeltide kumarik asitin azalmasında elektro-Fenton işlemine göre daha etkin olduğunu söyleyebiliriz.



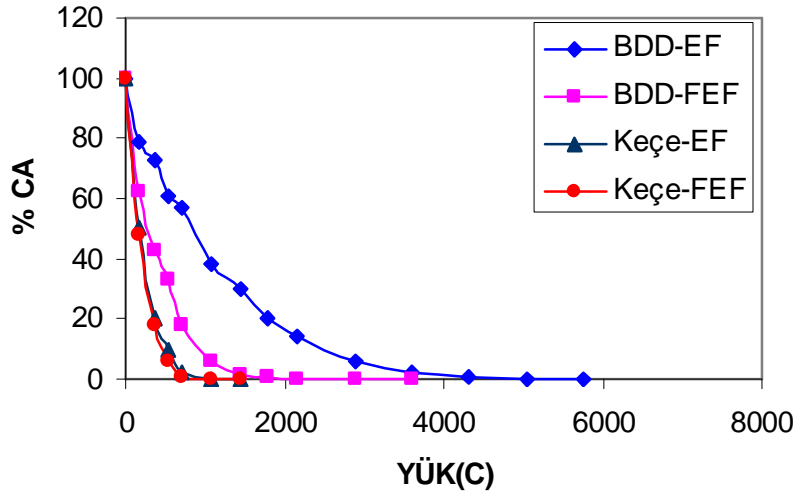
Şekil 4.13. BDD elektrotun kullanıldığı elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak Kumarik Asitin azalışı ( $[CA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ,  $V = 200 \text{ ml}$ ).



Şekil 4.14. Karbon-keçe elektrodun kullanıldığı elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak Kumarik Asitin azalışı ( $[CA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ,  $V = 500 \text{ ml}$ ).

Çalışma elektrodu olarak karbon-keçe elektrodun kullanıldığı elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri arasında Şekil 4.14.'de de görüldüğü gibi sistemden geçen yüke bağlı olarak sulu çözeltide kumarik asitin azalışı yönünden fark yoktur. Her iki işlemde de sistemden 1080 C'luk yük geçtiğinde yani 90 dakika sonunda sulu çözeltideki kumarik asitin parçalanma oranı yaklaşık % 100'dür.

Şekil 4.15.'de BDD ve karbon-keçe elektrotla yapılan elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke karşılık kumarik asitin sulu çözeltideki azalışı verilmiştir. Şekil 4.15.'ten de görüldüğü üzere kumarik asitle yapılan deneylerde sistemden geçen yüke bağlı olarak kumarik asitin sulu çözeltideki azalışında karbon-keçe elektrot BDD elektroda göre daha etkindir. Karbon-keçe elektrotla yapılan deneylerde sistemden 1080 C'luk yük geçtiğinde kumarik asit sulu çözeltide yaklaşık % 100 parçalanırken BDD elektrodun kullanıldığı deneylerde sistemden 1080 C'luk yük geçtiğinde kumarik asit sulu çözeltide elektro-Fenton işleminde %62 fotoelektro-Fenton işleminde ise %94 oranlarında parçalanabilmektedir.



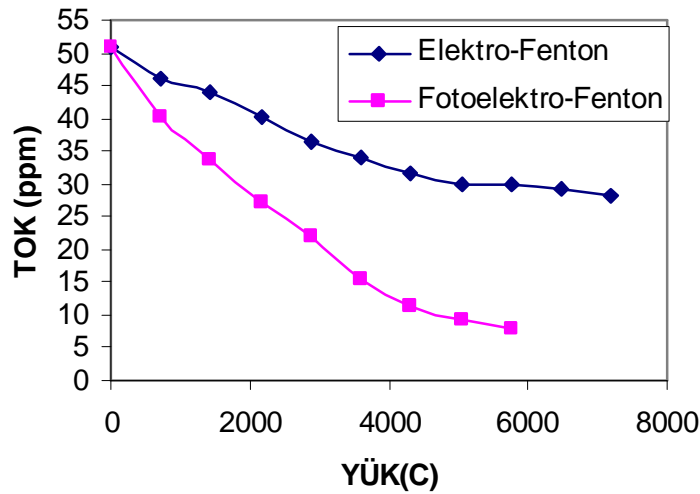
Şekil 4.15. BDD ve Karbon-keçe elektrotlarla yapılan elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke karşılık kumarik asitin sulu çözeltideki azalışı ( $[CA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ).

#### 4.3.2. Kumarik Asitin Sulu Çözeltisinin Sistemden Geçen Yüke Bağlı Olarak Mineralizasyonu

Kumarik asitin 0,5 mM'lık çözeltisinin kullanıldığı BDD ve karbon-keçe elektrotlarla gerçekleştirilen deneylerde, kumarik asit çözeltilerinin elektro-Fenton ve

fotoelektro-Fenton işlemleri ile mineralizasyonları yine işlemler esnasında alınan çözelti örneklerindeki Toplam Organik Karbon (TOK) içeriklerinin belirlenmesi ile izlenmiştir. Şekil 4.16.'da BDD elektrotla ve Şekil 4.17.'de karbon-keçe elektrotlarla gerçekleştirilen elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri esnasında kumarik asitin sulu çözeltilerinin harcanan yük miktarına karşı TOK değerlerindeki azalma grafiğe geçirilmiştir.

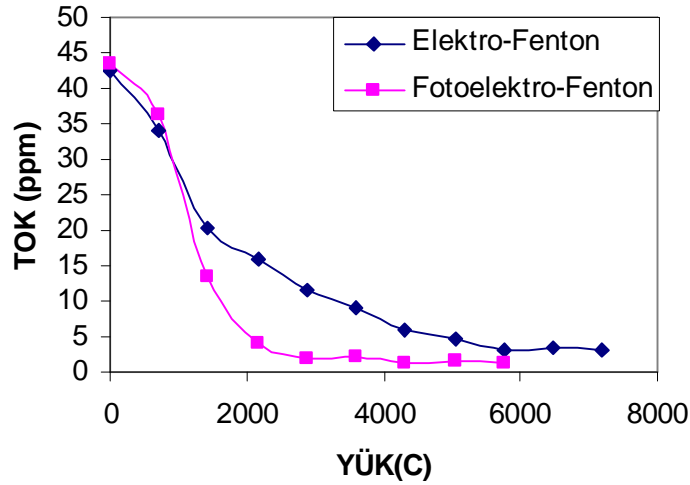
Şekil 2.16. incelendiğinde fotoelektro-Fenton sisteminin kullanıldığı çalışmada harcanan yük miktarına karşı kumarik asitin sulu çözeltilerinin TOK değerlerindeki azalma daha hızlı ve daha çoktur. Sistemden 5760 C'luk yük geçtiğinde yani sekizinci saat sonunda kumarik asitin sulu çözeltisinin mineralizasyonu elektro-Fenton sisteminde % 41,60 oranında iken fotoelektro-Fenton sistemindeki mineralizasyon oranı % 84,42'dir. Elektro-Fenton işleminde on saat sonunda dahi yani sistemden 7200 C'luk yük geçtiğinde toplam mineralizasyon oranı % 44,95'tir.



Şekil 4.16. Kumarik asit sulu çözeltisinin BDD elektrodun kullanıldığı elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak TOK değerindeki azalma ( $[CA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ,  $V = 200 \text{ ml}$ ).

Karbon-keçe elektrodun çalışma elektrodu olarak kullanıldığı deney sonuçlarına göre oluşturulan Şekil 4.17.'yi incelediğimizde yine fotoelektro-Fenton sisteminin elektro-Fenton sistemine göre daha etkili olduğunu görebiliriz. Sistemden 5760 C'uk yük geçtiğinde kumarik asitin sulu çözeltisinin mineralizasyon oranı

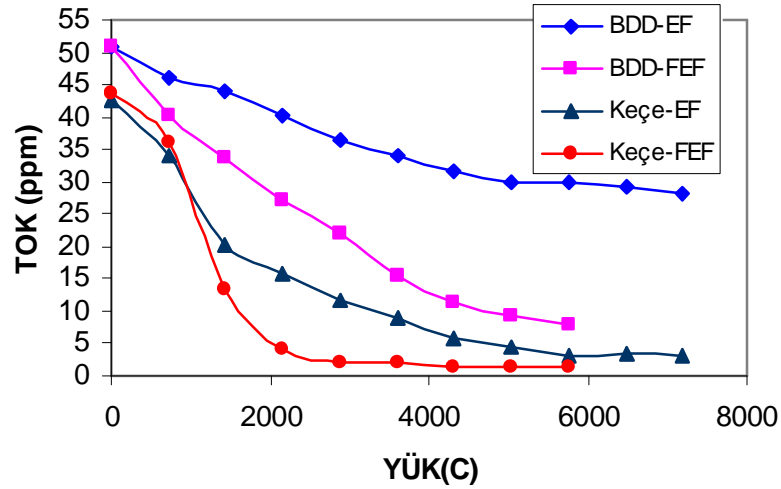
elektro-Fenton sisteminde % 92,4 iken fotoelektro-Fenton sisteminde %96,94'tür. Yine elektro-Fenton işleminde sistemden 720 C'luk yük geçtiğinde toplam mineralizasyon oranı % 92,75'tir. Toplam mineralizasyonda iki işlem arasında çok fark olmamasına karşın en az yük harcanması ile en fazla mineralizasyonun gerçekleştirilebileceği koşulları fotoelektro-Fenton sistemi sağlayabilmektedir. Şöyleki sistemden 2880 C'luk yük geçtiğinde yani 4. saat sonunda kumarik asitin sulu çözeltisinin mineralizasyon oranı elektro-Fenton işleminde % 72,62 iken fotoelektro-Fenton sistemindeki mineralizasyon oranı % 95,63'tür. Buradanda fotoelektro-Fenton uygulamasında mineralizasyonun daha hızlı olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.17. Kumarik asit sulu çözeltisinin Karbon-keçe elektrodun kullanıldığı elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak TOK değerindeki azalma ( $[CA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ,  $V = 500 \text{ ml}$ ).

Şekil 4.18.'de kumarik asit sulu çözeltisinin BDD ve karbon-keçe elektrotlarla yapılan elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresine sistemden geçen yüke bağlı olarak TOK değerindeki azalma verilmiştir. Kullanılan elektrotları etkinliğini karşılaştırdığımızda grafikten de görüldüğü üzere karbon-keçe elektrodun etkinliği daha yüksektir. Kumarik asit sulu çözeltisinin

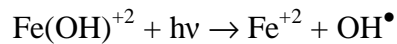
mineralizasyonunun en düşük olduğu sistem % 44,95'lik mineralizasyon oranına sahip olan BDD-EF sistemidir. Yine burada en az yük harcanması ile en yüksek mineralizasyon oranını sağlaya sistem Keçe-FEF sistemidir ve bu sistemde toplam mineralizasyon oranının % 96,94 olduğu görülmektedir.



Şekil 4.18. Kumarik asit sulu çözeltisinin BDD ve karbon-keçe elektrotlarla yapılan elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlemleri süresince sistemden geçen yüke bağlı olarak TOK değerindeki azalma ( $[CA]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ).

#### 4.4. Vanilik Asit, Protokatehuik Asit ve Kumarik Asit ile Yapılan Deney Sonuçlarının Genel Kıyaslaması

Her üç fenolik bileşikle yapılan elektroliz deneyleri literatürde yer alan çalışmalara benzer şekilde fotoelektro-Fenton prosesi kullanımı sonucu daha fazla mineralizasyonla sonuçlanmıştır. Bu etkin mineralizasyon şunlara bağlı olarak açıklanabilir; (1) elektro-Fenton prosesi sırasında oluşmuş karboksilik asitlerin  $Fe^{+3}$  iyonu ile yaptıkları kararlı bazı komplekslerin hızlı fotolizi (Zuo ve Hoigné 1992; Brillas ve ark. 2004) ve / veya (2) aşağıda verilen reaksiyon sonucu  $Fe(OH)^{+2}$ 'nin fotoredüksiyonu sonucu  $OH^\bullet$  radikalleri üretiminin artırılması (Sun ve Pignatello 1993).

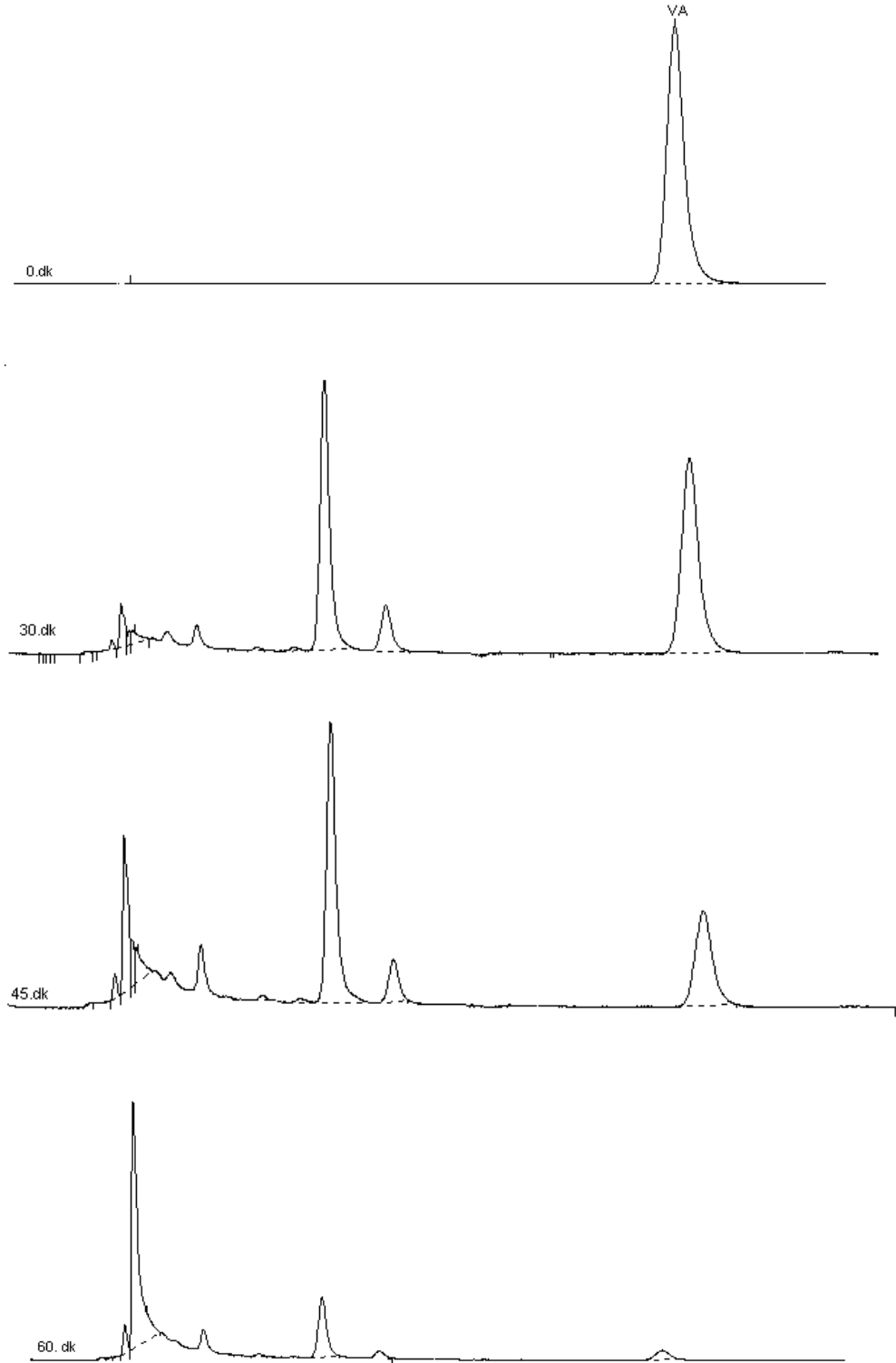


Aromatik halkanın parçalanması sonucu oluşan asetik asit ve okzalik asit gibi düşük molekül ağırlıklı ara ürünlerin  $Fe^{3+}$  ile oluşturdukları komplekslerin UV ışınını absorplama katsayıları oldukça yüksektir. Bu komplekslerin UV ışınını absorplaması sonucu çok kolay mineralizasyona uğrarlar.

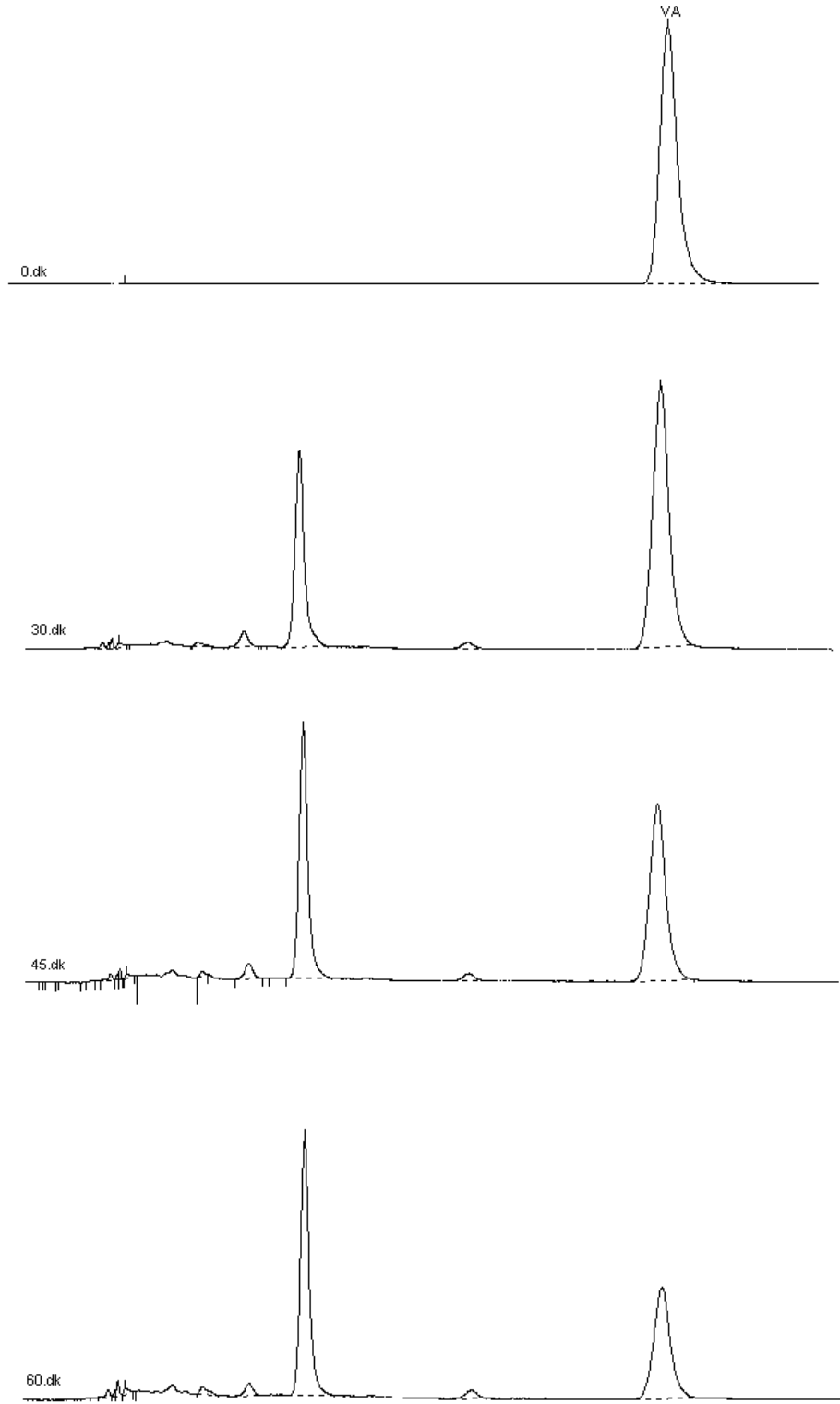
BDD ve karbon-keçe elektrotlarla yapılan elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton deneyleri kıyaslandığında UV ışınının etkisinin BDD ile yapılan deneylerde daha belirgin olduğu, karbon-keçe elektrotla yapılan deney sonuçlarının ise birbirine çok yakın olduğu görülmektedir.

Zeytin karasuyunda yer alan fenoliklerden olan vanilik asit, kumarik asit ve protokatehuik asidin BDD ve karbon keçe elektrotları kullanılarak elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton yöntemleri ile bozundurulması sürecindeki azalışları ters faz HPLC sistem ile takip edilmiştir. Şekil.4.19'da karbon-keçe ve Şekil.4.20'de BDD elektrotların kullanıldığı deneyler sırasında farklı zamanlarda alınmış sulu örneklere ait HPLC kromatogramları görülmektedir. görülmektedir.

Kullanılan BDD elektrot alanı karbon keçeye kıyasla daha küçük olduğundan daha yavaş bir bozunma gözlenmiştir. Ancak kromatogramlara bakıldığında ters faz sisteme göre başta gelen polar karakterli küçük karboksilik asit yapıların keçe kullanımında daha fazla görüldüğü gözlenmektedir. BDD elektrot kullanımı sırasında elektrot yüzeyine adsorbsiyonun olduğu gözlenlenmiştir. Bu küçük yapıların demir iyonları ile oluşturduğu yapılar BDD üzerine adsorbe olarak yüzeyde hidroksil radikalleri ile daha kolay etkileşmeye uğrayarak hızla bozunmuş olabilir. Oluşan ara ürünler bakımından farklılıkların olduğu da gözlenmektedir.



Şekil.4.19. Vanilik asitin keçe elektrot kullanılan elektro-Fenton deneyinde sulu çözeltide azalışına ait HPLC kromatogramları.



Şekil.4.20. Vanilik asitin BDD elektrot kullanılan elektro-Fenton deneyinde sulu çözeltide azalışına ait HPLC kromatogramları.

**5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

1. Vanilik asit (VA), protokatekhuik asit (PA) ve kumarik asit (CA)'lerin her üçü ile yapılan deneylerde, sistemden geçen yüke bağlı olarak bu maddelerin sulu çözeltideki azalışları izlendiğinde en etkin sistemin çalışma elektrodu olarak karbon-keçe elektrodun kullanıldığı fotoelektro-Fenton sistemi olduğu görülmüştür. VA, PA ve CA sulu çözeltilerinin sistemden geçen yüke bağlı olarak TOK değerlerindeki azalmaya bakıldığında en etkin mineralizasyonun yine Keçe-FEF sisteminde sağlandığı görülmektedir.
2. Hem BDD ve hem de karbon-keçe elektrotlarla yapılan elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton işlem sonuçlarına bakıldığında UV'nin kullanıldığı fotoelektro-Fenton sisteminin elektro-Fenton sistemine göre daha etkin olduğu görülmüştür. Her üç fenolik bileşikle yapılan elektroliz deneyleri literatürde yer alan çalışmalara benzer şekilde fotoelektro-Fenton prosesi kullanımı sonucu daha fazla mineralizasyonla sonuçlanmıştır
3. Aromatik halkanın parçalanması sonucu oluşan asetik asit ve okzalik asit gibi düşük molekül ağırlıklı ara ürünlerin  $Fe^{3+}$  ile oluşturdukları komplekslerin UV ışınını absorplama katsayıları oldukça yüksektir. Bu komplekslerin UV ışınını absorplaması sonucu kolayca mineralizasyona uğramaları nedeniyle UV kullanılan sistemlerde mineralizasyon hızı ve oranı oldukça yüksektir.
4. Model olarak kullanılan maddelerin (VA, PA, CA) her üçü için yapılan deneylerde karbon-keçe elektrodun ( $108 \text{ cm}^2$ ) BDD elektrot ( $6,25 \text{ cm}^2$ )'a göre daha etkin olduğu gözlenmiştir. Ancak elektrotların yüzey alanları göz önünde tutulduğunda daha büyük yüzey alanına sahip BDD elektrodun etkinliğinin daha iyi olabileceği ileri sürülebilir.
5. Çalışma elektrotlarının etkin yüzey alanlarının belirli bir miktar biyofenolik bileşiği mineralize ederken tüketilen elektrik enerjisinin belirlenmesinde kilit rol oynadığı ve yüzey alan arttıkça aynı miktar biyofenolik maddenin daha az elektrik yükü harcanarak mineralize edilebileceği belirlenmiştir.

6. Yöntem tam anlamıyla çevre dostu bir teknoloji oluşturmaktadır. Ortama sadece katalitik miktarda metal (Fe(III)) ve oksijen verilmektedir. İşlenen atık suyun alıcı ortama verilmeden asitliğinin nötralize edilmesi ve katalitik (çok az) miktarda kullanılan demir iyonlarının tekrar sisteme döndürülmesi mümkündür. Bunun için gerekli işlem koşulları ve sistem dizaynı rahatlıkla oluşturulabilir.

## KAYNAKLAR

- AMIOT, M. J., FIEURIET, A., MACHEIX, J. J., 1986. Importance and evolution of phenolic compounds in olive during growth and maturation. *J. Agric Food Chem.*, 34, 823-836.
- AMPHLETT, C.B., ADAMS, G.E., MICHAEL, B.D., 1968 *Adv. Chem. Ser.*, 81:131.
- ANONİM, "Improvements of Treatments and Validation of the Liquid Waste from the Two-phase Olive Oil Extraction". Final Report, Project Improlive, FAIR-CT 96-1420, FAO. 2000.
- BALDIOLI, M., SERVILI, M., PERRETI, G., MONTEDORO, G. F., 1996. Antioxidant activity of tocopherols and phenolic compounds of virgin olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 73, 1589-1593.
- BELLAKHAL, N., OTURAN, M.A., OTURAN, N., DACHRAOUI, M., 2006. Olive Oil Mill Wastewater Treatment by the Electro-Fenton Process.; *Environ. Chem.* 2006, 3, 345-349.
- BISHOP, D., STERN, G., 1968. Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewater. *I & EC Process Design and Development*, 7:110-117.
- BRILLAS E., BOYE, B., SİRES, I., GARRİDO, J.A., RODRİGUEZ, R.M., ARIAS, C., CABOT, P-L, COMNİNELLİS, C. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4487-4496.
- BUXTON, G.V., GREENSTOCK, C.L., HELMAN, W.P., ROSS, A.B., 1988. Critical review of rate constant for oxidation of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\text{OH}^\bullet/\text{O}_2^\bullet^-$ ). *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17:513-886.
- CATALANO, P., DE CAPONIO, F, 1996. Machines for olive paste preparation producing quality virgin olive oil. *Fett Lipid*, 98, 408-412.
- CIMATO, A., MATTEI, A. & OSTI, M., 1990. Variation of polyphenol composition with harvesting period. *Acta Horticulturae*, 286, 453-456.
- CLIFTON, M.J., SAVALL, A., 1986. Numerical models for reactions catalysed by homogeneous mediators: the case of Fenton's reagent. *Journal of Applied Electrochemistry*, 16:812.

- COMNINELLIS, C.H., NERINI, A., 1995. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.*, 25:23-28.
- DORFMAN, L.M., ADAMS, G.E., 1973. Reactivity of the Hydroxyl Radical in Aqueous Solutions Report No NSRDS-NBS-46, U.S. Government Printing Office, Washington DC.
- DZIEWINSKI, J., MARCZAK, S., SMITH, W., 1996. Electrochemical Destruction of Mixed Wastes. *Chemtech*, 30-33.
- EBERHARDT, M.K., 1977. *J. Phys. Chem.*, 81:1051-1057.
- FANG, X., PAN, X., RAHMANN, A., UCHMANN, H.P., VON SONNTAG, C., 1995. *Chem. Env. J.* 1:121.
- FAUST, B.C., HOIGNE, J., 1990. Photolysis of iron(III) Hydroxy Complexes as Sources of Hydroxyl Radicals in Clouds, Fog and Rain. *J. Atmos. Environ.*, 24A, (1):79-89.
- FENTON, H.J.H., 1899. Oxidation of Certain Organic Acids in the Presence of Ferrous Salts, *Proc. Chem. Soc.*, 15:224.
- FLESZAR, B., SOBKOWIAK, A., 1983. Hydroxylation of benzene and phenol during electroreduction of oxygen. *Electrochimica Acta*, 28:1315.
- FREGA, N., CAGLIOTI, L., MOZZON, M., 1997. Composizione chimica e parametri di qualità degli oli estratti da olive snocciolate. *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 74, 241-245.
- GÖZMEN, B., 2002. Sulu Ortamda Refrakter Toksik Organik Bileşiklerin Elektrokimyasal Fenton Tepkimesi Aracılığı ile Parçalanmalarının İncelenmesi ve Değişik Çalışma Elektrotlarının Etkinliklerinin Kıyaslanması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Doktora Tezi, ADANA.
- GÖZMEN, B., OTURAN, M. A., OTURAN, N., ERBATUR, O., 2003. Indirect Electrochemical Treatment of Bisphenol-A in Water via Electrochemically Generated Fenton's Reagent, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 3716-3723 (2003).
- HABER, F., WEISS, J., 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. R. Soc. London A*147:332-351.

- HAMDİ, M., 1998. "Technological and economical constraints of olive mill wastewater treatment". Fourth International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries. p. 85-90. 23-25 Sept. 1998 Istanbul, Turkey.
- HAMILTON, G.A., HANIFIN, J.W., FRIEDMAN, J.D., 1966. J. Am. Chem. Soc., 88:5269.
- HSIAO, Y.L., NOBE, K., 1993. Hydroxylation of chlorobenzene and phenol in packed bed flow reactor with electrogenerated Fenton's Reagent, J. of Applied Electrochem. 23:943-946.
- IRMAK, S., KUŞVURAN, E., ERBATUR, O., 2004. Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in Aqueous Solution by UV Irradiation in the Presence of Titanium Dioxide, Advanced Catalysis B: Environmental, **54**, 85-91 (2004).
- IRMAK, S., ERBATUR, O., AKGERMAN, A., 2005. Decomposition of 17 $\beta$ -Estradiol and Bisphenol-A in Aqueous Medium by Using Ozone and Ozone/UV Techniques, Journal of Hazardous Materials, **126**, 54-62 (2005).
- IRMAK, S., YAVUZ, H. I., ERBATUR, O., 2006. Mineralization of 4-chloro-2-methylphenol in Aqueous Solution by Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton Processes, Applied Catalysis B: Environmental, **63**, 243-248 (2006a).
- IRMAK, S., ERBATUR, OKUŞVURAN, E., 2006. Degradation of Alkylphenolic Compounds in Aqueous Media by Fenton and Ultraviolet Induced Fenton Reaction, Fresenius Environmental Bulletin, 15, 1601-1606 (2006b).
- JEFCOATE, C.R.E., LINDSAY, SMITH, J.R., NORMAN, R.O.C., 1969. J. Chem. Soc. B, 1013.
- KABA, L., HITCHENS, G.D., BOCKIS, J.O'M, 1990. Electrochemical Incineration of Wastes. J. Electrochem. Soc., 137,5:1341-1345.
- KASIRGA, E., 1988 "Zeytinyağı endüstrisi atık sularının anaerobik biyolojik stabilizasyonu yöntemi ile arıtılması ve kinetik model geliştirilmesi". Dokuz Eylül Üni. Çevre Müh. Bl. Doktora Tezi, İzmir, 1988.
- KUNAI, A.V., HATA, S., ITO, S., SASAKI, K., 1986. J. Am.Chem. Soc., 108:6012.
- KUSVURAN, E., ERBATUR, O., 2004. Degradation of Aldrin in Adsorbed System

- Using Advanced Oxidation Processes: Comparison of the Treatment Methods, *J. Hazard. Mater.*, **106B**, 115-125 (2004a).
- KUŞVURAN, E., GÜLNAZ, O., IRMAK, S., ATANUR, O. M., YAVUZ, H. I., ERBATUR, O., 2004. Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution, *J.Hazard. Mater.*, **109B**, 85-93 (2004b).
- KUŞVURAN, E., IRMAK, S., YAVUZ, H.A., SAMİL, A., ERBATUR, O., 2005. "Comparison of Treatment Methods Efficiency on Decolorization and Mineralization of Reactive Black 5 Azo Dye", *Journal of Hazardous Materials*, **119**, 109-116 (2005a).
- KUŞVURAN, E., SAMİL, A., ATANUR, O. M., ERBATUR, O., 2005. Photocatalytic degradation kinetics of di- and tri-substituted phenolic compounds in aqueous solution by TiO<sub>2</sub>/UV Applied Catalysis B: Environmental, **58**, 2005b, 211-216.
- LINDSAY, SMITH, J.R., NORMAN, R.O.C., 1963. *J. Chem. Soc.*, 2897.
- MARSELLÌ, B., GARCÌA-GOMEZ, J., MICHAUD, P. A., RODRIGO, M. A., 2003. Electrogenation of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (3) D79-D83 (2003).
- MATSUE, T., FUJIHIRA, M., OSA, T., 1981. Oxidation of alkylbenzenes by electrogenerated hydroxyl radical. *J. Elect. Soc.* 128: 2565-2569.
- MURPHY, O. J., HITCHENS, G.D., KABA, L., VEROTSKO, C.E., 1992. Direct Electrochemical Oxidations of Organics for Wastewater Treatment. *Water Reasearch*, 26, 4: 443-451.
- O'NEILL, P., STEENKEN, S., SCHULTE-FROHLINDE, D., 1975. *J. Phys. Chem.*, 79:2273.
- OREN, Y., SOFFER, A., 1983. *Electrochimica Acta*, 18, 11, 1649-1654.
- ORUÇ, N., 2002(a)." Zeytin karasuyunun oluşumu ve tarımda kullanılmaları", I.Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı, Bildiri Kitabı , s.15-23 , 7-9 Haziran 2002 .Zeytinli, Edremit (Balıkesir Valiliği Çevre Koruma Vakfı)

- ORUÇ, N., 2002(b). "Environmental impact of olive mill waste water ,its treatment and removal" , Proceedings of the 13 th , Symposium of CIEC held at the Gaziosmanpaşa Uni.,on June 10-13, 2002 , in Tokat , Turkey .
- OTURAN, M.A., PINSON, J., DEPREZ, D., TERLAIN, B., 1992. *New. J. Chem.*, 16: 705-710.
- OTURAN, M.A., PINSON, J., 1995. Hydroxylation by electrochemically generated hydroxyl radicals. Mono and polyhydroxylation of benzoic acid: Products and isomers' distribution. *J. Phys. Chem.*, 99: 13948-13954.
- OTURAN, M.A., AARON, J.J., OTURAN, N., PINSON, J., 1999. Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media: using a novel electrochemical method. *Pestic. Sci.*, 55: 558-562.
- OTURAN, M.A., 2000. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2,4-D. *J. Appl. Electrochem.*, 30: 475-482.
- OWEN, R. W., GIACOSA, A., HULL, W. E., HAUBNER, R., SPIEGELHALSER, B., BARTSCH, H., 2000. The antioxidant/anticancer potential of phenolic compounds isolated from olive oil. *Eur. J. Cancer*, 36, 1235-1247.
- OWEN, R. W., GIACOSA, A., HULL, W. E., HAUBNER, R., WURTELE, G., SPIEGELHALDER, B., BARTSCH, H., 2000. Olive-oil consumption and health: The possible role of antioxidants. *Lancet Oncol.*, 1, 107-112.
- PAN, X.M., SCHUCHMANN, M.N., VON SONNTAG, C., 1993. *J. Chem. Soc.*, 289.
- PARAVDA, M., (1998), Doktora Tezi.
- QIANG, Z., CHANG, J.H., HUANG, C.P., 2002. *Water Research*, 36:85-94.
- RUPPERT, G., BAUER, R., HEISLER, G., NOVALIC, S., 1993. *Chemosphere*, 27 1339-1347.
- SAMSUNLU, A., TÜNAY, O., ÖZTÜRK, Z., ALP, K., 1998. "Zeytinyağı üretimi atık sularının karakterizasyonu ve arıtılabilirliği". İ.T.Ü. 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu Bildiri Kitabı. s. 93-99, İstanbul, 1998.

- SAWYER, D.T., 1991. Oxygen Chemistry, New York Oxford, Oxford Uni. Pres.
- SEDLAK, D.L., ANDREN, A.W., 1991. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's Reagent. Environ. Sci. Tech., 25: 777.
- SEHESTED, K. , HOLCMAN, J. , HART, E.J. ,1977. Ibid, 81: 1363.
- ŞENGÜL, F., PINAR, C., YILDIRIM, T., 1996. "Çanakkale örneğinde zeytinyağı üretimi atık sularının arıtımı ve bertarafı, Yerleşim ve Çevre Sorunları: Çanakkale İli", Bildiri kitabı, 9-13 Eylül 1996.
- ŞENGÜL, F., OKTAV, E., 2000(a)."Zeytinyağı endüstrisi atık sularının arıtılabilirliği üzerine bir çalışma". İ.T.Ü Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu 2000, Bildiri Kitabı. s.51-58, 20-22 Eylül 2000.
- ŞENGÜL, F., OKTAV, E., 2000(b). "Zeytinyağı üretimi atık sularının arıtımı alternatifleri".I.Ulusal Çevre Kirliliği Kontrolü Sempozyumu Bildiri Kitabı. ODTÜ, Ankara, s.224-231. 4-6 Ekim 2000.
- TOMAT, R., RIGO, A., 1976. J. Appl. Electrochem, 6:257-261.
- TSIMIDOU, M., 1998. Polyphenols and quality of virgin olive oil in retrospect. Ital. J. Food Sci., 10, 99-116.
- TUCK, K. L., HAYBALL, P. J., 2002. Major phenolic compounds in olive oil: metabolism and health effects. J Nutr Biochem, 13, 636-44.
- TÜNAY, O., SAMSUNLU, A., ÖZTÜRK, Z., ALP, K., 1998. "Characterization and control of olive oil production wastewaters". Fourth International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries, Istanbul, Turkey, p.197-204 23-25 Sept. 1998.
- UCEDA, M., HERMOSO, M., 1997. La calidad del aceite de oliva. In El cultivo del olivo; Barranco, D., Fernandez-Escobar, R., Rallo, L., Eds.; Junta de Andalucía: Seville, Spain.
- URSİNOS, J. A. F. Ros De,1986. "Progress report on reserch and technologies in connection with the question of olive vegetation waters". Int. Seminar on Olive Oil, Technology. Zeytincilik Araştırma Enst. Bornova, İzmir, 1986
- WALLING, C., 1975. Fenton's Reagent Revisited. Accounts of Chemical Research, 8,125-131.
- WALLING, C., JONHSON, R.A., 1975. J. Am. Chem. Soc., 97:363.

WALLING, C., CAMAIONI, D.M., KIM, S.S.,1978. Ibid, 100: 48.

YETGİN.,F, GÖKÇAY, C, F., 2002."Zeytinyağ atık sularının arıtılması,"I. Zeytinyağı Üretimin de Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı bildiri kitabı, s.77-96 7 - 9 Haziran , 2002, Edremit ( Balıkesir Valiliği Çevre Koruma Vakfı)

## **ÖZGEÇMİŞ**

1980 yılında Mersin’de doğdu. Orta ve lise öğrenimini Tarsus Barbaros Hayrettin Lisesi’nde tamamladı. 2000 yılında Muğla Üniversitesi Kimya Bölümü’nde başladığı lisans eğitimini 2004 yılında “Şeref Öğrencisi” olarak tamamladı. Aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Programına kaydoldu ve Kimya Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı.