

**KLOROFENOLLERİN İLERİ YÜKSELTGEME
YÖNTEMLERİ İLE GİDERİMİ**

NUKET KARTAL

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

2008

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KLOROFENOLLERİN
İLERİ YÜKSELTGEME YÖNTEMLERİ
İLE GİDERİMİ**

NUKET KARTAL

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
SİVAS 2008**

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, Jürimiz tarafından, Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mehmet AKÇAY

Üye : Doç. Dr. Münevver SÖKMEN

Üye : Doç. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ

Üye : Doç. Dr. Hüseyin SELÇUK

Üye : Doç. Dr. Ulusoy BALI

ONAY

Yukarıdaki İmzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım

/ /2008

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

**KLOROFENOLLERİN
İLERİ YÜKSELTGEME YÖNTEMLERİ
İLE GİDERİMİ**

NUKET KARTAL

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

SİVAS 2008

Danışman

Münevver SÖKMEN

Bölümü-Ünvanı

Analitik Kimya- Doç.Dr.

İmza

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce hazırlanan ve yayınlanan “Yüksek Lisans ve Doktora Tez Yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	v
SUMMARY	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
KISALTMALAR DİZİNİ	xxi
1.GİRİŞ	1
1.1. Fenton, Foto-Fenton ve Fenton-benzeri Sistemler	6
1.2. Fotokataliz	10
1.3. Klorofenollerin Fenton, Foto-Fenton ve Fenton-benzeri Sistemler ile Giderimi	14
1.3.1. Klorofenoller Hakkında Genel Bilgi	14
1.3.2. Klorofenollerin İleri Yükseltgeme Yöntemleri ile Giderimi	17
1.3.3. Klorofenollerin Fotokatalitik Yöntemlerle Giderimi	24
1.4. Kimyasal Oksijen İhtiyacı	26
2. MATERYAL ve METOT	27
2.1. İleri Yükseltgeme Yöntemlerinde Kullanılan Klorofenoller	27
2.2. Fenton Yöntemi [Fe(II)/H₂O₂] ile Klorofenollerin Giderimi	29
2.3. Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂ ve V(IV)/H₂O₂] Yöntemler ile Klorofenollerin Giderimi	32
2.4. Fotokataliz Yöntemi ile Klorofenollerin Giderimi	35

2.4.1. TiO ₂ /UV Yöntemi ile Klorofenollerin Giderimi	35
2.4.2. Ag-TiO ₂ /UV Yöntemi ile Klorofenollerin Giderimi.....	37
2.5. Klorofenollerin GC/MS Analizi.....	38
2.6. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ).....	39
2.7. KOİ Analizi İçin Klorofenol Örneklerinin Hazırlanması.....	39
2.7.1. Fenton ve Fenton-benzeri Sistemler.....	39
2.7.2. Fotokatalitik Sistemler.....	40
3.BULGULAR	41
3.1. GC/MS BULGULARI	41
3.1.1. 4-Klorofenolün Fenton Yöntemi ile Giderimi.....	41
3.2. Klorofenollerin GC/MS Analizi Sonucunda Gözlenen Ara Ürünler ve Son Ürünler.....	43
3.2.1. 4-Klorofenolün GC/MS Analizi Sonucunda Gözlenen Ara ve Son Ürünler.....	43
3.2.2. 2,4-Diklorofenolün GC/MS Analizi Sonucunda Gözlenen Ara ve Son Ürünler.....	46
3.2.3. 2,4,6-Triklorofenolün GC/MS Analizi Sonucunda Gözlenen Ara ve Son Ürünler.....	49
3.3. KOİ Bulguları.....	52
3.4. GC/MS Verilerinden Giderim Hesaplamaları.....	56
3.4.1. 4-Klorofenol için Yöntemlerle Sağlanan %Giderim	56
3.4.2. 2,4-Diklorofenol için Yöntemlerle Sağlanan %Giderim.....	57

3.4.3. 2,4,6-Triklorofenol için Yöntemlerle Sağlanan %Giderim.....	58
3.5. KOİ Verilerinden Giderim Hesaplamaları.....	58
3.5.1. 4-Klorofenol için Yöntemlerle Sağlanan %KOİ Azalışı.....	59
3.5.2. 2,4-Diklorofenol için Yöntemlerle Sağlanan %KOİ Azalışı.....	59
3.5.3. 2,4,6-Triklorofenol için Yöntemlerle Sağlanan %KOİ Azalışı.....	60
4. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	61
4.1. Fenton Yöntemi ile Elde Edilen Giderim Verilerinin Değerlendirilmesi.....	62
4.2. Fenton Yöntemi ile Yükseltgenme Ara ve Son Ürün Bulgularının Değerlendirilmesi.....	64
4.2.1. 4-Klorofenol.....	64
4.2.2. 2,4-Diklorofenol.....	68
4.2.3. 2,4,6-Triklorofenol.....	69
4.3. Fenton-benzeri Yöntem ile Elde Edilen Verilerin Değerlendirilmesi.....	70
4.4. Fenton-benzeri Yöntemi ile Yükseltgenme Ara ve Son Ürün Bulgularının Değerlendirilmesi.....	74
4.4.1. 4-Klorofenol.....	74
4.5. Fotokatalitik Yöntem ile Elde Edilen Verilerin Değerlendirilmesi.....	76
4.6. Fotokatalitik Yöntem ile Yükseltgenme Ara ve Son Ürün Bulgularının Değerlendirilmesi.....	80
4.7. Gerçek Örneklerle Uygulanması.....	84
5. KAYNAKLAR.....	85
6. ÖZGEÇMİŞ.....	86

7. EKLER	96
7.1. 4-Klorofenolün Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂ ve V(IV)/H₂O₂] Yöntemi	
İle Giderimi.....	96
7.2. 4-Klorofenolün Fotokatalitik [TiO₂/UV] Yöntem ile Giderimi	99
7.3. 4-Klorofenolün Fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] Yöntem ile Giderimi	101
7.4. 2,4-Diklorofenolün Fenton Yöntemi ile Giderimi	103
7.5. 2,4-Diklorofenolün Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂ ve V(IV)/H₂O₂] Yöntemi	
İle Giderimi.....	105
7.6. 2,4-Diklorofenolün Fotokatalitik [TiO₂/UV] Yöntem ile Giderimi	107
7.7. 2,4-Diklorofenolün Fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] Yöntem ile Giderimi	109
7.8. 2,4,6-Triklorofenolün Fenton Yöntemi ile Giderimi	110
7.9. 2,4,6-Triklorofenolün Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂ ve V(IV)/H₂O₂] Yöntem	
ile Giderimi.....	112
7.10. 2,4,6-Triklorofenolün Fotokatalitik [TiO₂/UV] Yöntem ile Giderimi	115
7.11. 2,4,6-Triklorofenolün Fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] Yöntem	
ile Giderimi.....	116

ÖZET

DOKTORA TEZİ

KLOROFENOLLERİN İLERİ YÜKSELTGEME YÖNTEMLERİ İLE GİDERİMİ

Nuket KARTAL

Cumhuriyet Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Münevver SÖKMEN

Bu çalışmanın amacı, USA EPA'nın ve AB Çevre Yönetmeliği'nin (2455/2001/EC) birinci dereceden toksik kirleticiler grubunda yer alan klorofenol türevlerinin ileri yükseltgeme yöntemlerini uygulayarak giderilmesinde yeni katalizör sistemlerinin araştırılmasıdır. Model bileşik olarak 4-klorofenol, 2,4-diklorofenol ve 2,4,6-triklorofenolün önerilen sistemlerle giderimi, giderim mekanizmaları, bozunma ürünleri detaylı olarak araştırılmıştır. Homojen katalizör sistemler Fenton [Fe(II)/H₂O₂] ve Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂ ve V(IV)/H₂O₂] yöntem, heterojen katalizör sistemi olarak titanyum dioksit [TiO₂/UV] ve gümüş yüklenmiş titanyum dioksinin [Ag-TiO₂/UV] kullanıldığı fotokatalitik yöntem kullanılmıştır. Her bir klorofenol türünün ileri yükseltgeme yöntemleri ile ayrı ayrı bozundurulması gerçekleştirildikten sonra, giderim oranları belirlenmiştir. Giderim oranlarının hesaplanmasında bozunmadan kalan klorofenol türünün belirlenmesi için GC/MS analizleri yapılmıştır. Klorofenoller zor parçalanan türler olduğundan bazı durumlarda organik yapının yıkımı yerine yine organik yapılu yükseltgenme ürünleri oluşabilir. Bu nedenlerle aynı sistemlerin bozundurma öncesi ve sonrasında ortamda bulunan organik maddenin oksijen eşdeğeri cinsinden ifadesi olan KOİ değerleri belirlenmiştir. Böylece incelenen metodun giderim etkinliği daha doğru olarak değerlendirilebilir. Fenton yöntemi ile giderimde her bir klorofenol türü için yüksek giderim etkinliği sağlanmış olup hem GC/MS hem de KOİ analizi bu sonucu desteklemiştir. Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂] yöntem ile 4-klorofenolde hiçbir giderim gözlenmedi. 2,4-Diklorofenolde %28.8 gibi çok az ve 2,4,6-triklorofenolde ise Fenton ile kıyaslandığında %63.3 değerinde orta derecede bir giderim sağlanmıştır. Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile 4-klorofenol %43.3 oranında giderilmiş ancak yükseltgenerek başka bir organik yapıya dönüşmüştür. 2,4-Diklorofenol ve 2,4,6-

triklorofenolde ise çok az bir giderim elde edilmiştir. TiO_2/UV fotokatalitik yöntemi ile tüm klorofenol türlerinde tam bozundurma ile yüksek giderim sağlanmış, sonuçlar GC/MS analizi ile desteklenmiştir. $Ag-TiO_2/UV$ fotokatalitik yönteminde ise tüm klorofenol türlerinde tam bozundurma ile yüksek giderim verimi sağlanmış ve hem GC/MS hem de KOİ analizleri bu sonucu desteklemiştir. Tüm sistemler için muhtemel bozunma mekanizmaları önerilmiş olup gözlenen ara ve son ürünler tanımlanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: İleri Yükseltgeme Yöntemleri, Klorofenoller, Kimyasal Oksijen İhtiyacı, Fotokatalitik Bozundurma, Titanyum Dioksit, Gümüş Yüklenmiş Titanyum Dioksit.

SUMMARY

PhD THESIS

**DEGRADATION OF CHLOROPHENOLS BY ADVANCED OXIDATION
METHODS**

Nuket KARTAL

Cumhuriyet University

Graduate School of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Münevver SÖKMEN

The aim of this study is the investigation of new catalyst systems for oxidative degradation of chlorophenol derivatives that have been classified as first degree toxic pollutant by USA Environmental Protection Agency (EPA) and EC Environmental Directive (2455/2001/EC). Oxidative degradation, degradation mechanism and degradation products of model compounds, namely 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol, were discussed in details. Homogenous catalyst systems, Fenton [Fe(II)/H₂O₂] and Fenton-like [Cu(II)/H₂O₂ and V(IV)/H₂O₂] methods; heterogenous catalyst systems, titanium dioxide [TiO₂/UV] and silver loaded titanium dioxide [Ag-TiO₂/UV] methods were employed. After degradation of each chlorophenol by advanced oxidation methods, removal rates were determined. GC/MS analysis was carried out for determination of residual chlorophenol that was used for calculation of removal rates. Chlorophenols are resistant to degradation and in some cases, organic oxidation products are produced rather than destruction of organic structure. Therefore, chemical oxygen demand (COD), which is defined as oxygen equivalent of organic matter, of the samples before and after degradation of the same oxidation system was determined. So the removal efficiency of the investigated method can be determined more accurately. High degradation and removal efficiencies for each chlorophenol derivatives were obtained by Fenton method and this was supported by both GC/MS and COD results. In Fenton-like method [Cu(II)/H₂O₂], while no degradation was observed for 4-chlorophenol, comparatively low degradation efficiencies were obtained for 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol. Other Fenton-like method [V(IV)/H₂O₂] oxidized 43.3% of initial 4-chlorophenol but it was oxidatively converted to another

organic structure. In this method, very low degradation rates were obtained for 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol. Total degradation and high removal rates for all chlorophenols were obtained by photocatalytic TiO_2/UV method and results were supported by GC/MS analysis. In photocatalytic Ag- TiO_2/UV method total removal of all chlorophenols were successively degraded for a shorter illumination period and results were supported by both GC/MS and COD analysis. Possible degradation mechanisms for all systems were proposed and intermediate and end-products were defined.

KEY WORDS: Advanced Oxidation Methods, Chlorophenols, Chemical Oxygen Demand, Photocatalytic Degradation, Titanium Dioxide, Silver Loaded Titanium Dioxide.

TEŞEKKÜR

Bitirme Ödevi ve Yüksek Lisans da dahil olmak üzere Doktora tez çalışmalarım boyunca emeklerini esirgemeyen ve deneyimlerinden faydalandığım, saygıdeğer hocam Doç.Dr. Münevver SÖKMEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tezin deneysel kısımlarının bir bölümünün yapılmasına olanak sağlayan KTÜ Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof.Dr. Nurettin YAYLI hocamıza ve deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın İhsan KÜÇÜKEMRE, Şenol BİÇER ve Arş.Gör. Halil İbrahim ULUSOY arkadaşşıma çok teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi çalışmalarım sırasında da bana her yönüyle destek olup daima yanımda olduklarını hissettiren sevgili aileme ve elinden gelen her desteği veren sevgili eşim Ümit Nazlı TEMEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarındaki yoğunluk nedeniyle benden beklediği ilgiyi gösteremediğim, varlığıyla bana güç veren biricik yeğenim Arda'cığşıma ve manevi destekte bulunan dostum Demet BAYBAŞ'a çok teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Atık su arıtımında biyolojik bir işleme ileri yükseltgeme yöntemlerinin birleştirilmesinden oluşan bir yöntem.....	5
Şekil 1.2. Değerlik bandı ve iletkenlik bandına sahip yarıiletkendeki elektron-boşluk çifti oluşumu.....	11
Şekil 1.3. Fotokatalitik yükseltgemenin temel mekanizması	12
Şekil 1.4. Fenton ve foto-Fenton tepkimelerinde klorofenollerin bozunma mekanizmaları.....	21
Şekil 2.1. 4-Klorofenol, 2,4-diklorofenol ve 2,4,6-triklorofenolün şekil ve formülü.....	28
Şekil 2.2. Fenton yöntemi düzeneği.....	29
Şekil 2.3. Fotokatalitik yöntem düzeneği	35
Şekil 3.1. 4-Klorofenolün Fenton yöntemi ile bozunmasında H ₂ O ₂ eklenmeden önce alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 2, Çalışma No:3).....	41
Şekil 3.2. 4-Klorofenolün Fenton yöntemi ile bozunmasında H ₂ O ₂ eklendikten sonra 0.dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 2, Çalışma No:3).....	42
Şekil 3.3. 4-Klorofenolün Fenton yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 2, Çalışma No:3).....	42

Şekil 3.4. 4-Klorofenolün kütle spektrumu ($t_R=9.423$ dk.).....	43
Şekil 3.5. 4-Klorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H ₂ O ₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 1, Çalışma No:16).....	44
Şekil 3.6. 4-Klorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H ₂ O ₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örnekte bulunan benzokinonun kütle spektrumu ($t_R= 27,558$ dk.).....	45
Şekil 3.7. 4-Klorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H ₂ O ₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örnekte bulunan 4-kloro-1,2-benzendiolün kütle spektrumu ($t_R= 28,867$ dk.).....	45
Şekil 3.8. 2,4-Diklorofenolün Fenton-benzeri [Cu(II)/H ₂ O ₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:12).....	46
Şekil 3.9. 2,4-Diklorofenolün Fenton-benzeri [Cu(II)/H ₂ O ₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örnekte bulunan 2-kloro-1,4-benzendiolün kütle spektrum ($t_R= 9,60$ dk.).....	47
Şekil 3.10. 2,4-Diklorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H ₂ O ₂] yöntemi ile 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:18).....	48
Şekil 3.11. 2,4-Diklorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H ₂ O ₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örnekte bulunan 2,4-diklorobenzen-1,6-diol'un kütle spektrumu ($t_R= 10,326$ dk.).....	48

Şekil 3.12. 2,4,6-Triklorofenolün Fenton yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin 1. gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:7).....	50
Şekil 3.13. 2,4,6-Triklorofenolün Fenton yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin 2. gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 1, Çalışma No:8).....	50
Şekil 3.14. 2,4,6-Triklorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H ₂ O ₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 1, Çalışma No:20).....	51
Şekil 3.15. 4-Klorofenolün tüm yöntemlerde %Giderim oranları.....	57
Şekil 3.16. 2,4-Diklorofenolün tüm yöntemlerde %Giderim oranları.....	57
Şekil 3.17. 2,4,6-Triklorofenolün tüm yöntemlerde %Giderim oranları.....	58
Şekil 3.18. 4-Klorofenolün tüm yöntemlerde %KOİ Giderim oranları.....	59
Şekil 3.19. 2,4-Diklorofenolün tüm yöntemlerde %KOİ Giderim oranları.....	60
Şekil 3.20. 2,4,6-Triklorofenolün tüm yöntemlerde %KOİ Giderim oranları.....	60
Şekil 4.1. Klorofenollerin Fenton yöntemi ile giderimi sonucu GC/MS analizinden elde edilen %Giderim verilerinin sütun halinde gösterimi.....	62
Şekil 4.2. Klorofenollerin Fenton yöntemi ile giderimi sonucu elde edilen %KOİ giderim verilerinin sütun halinde gösterimi.....	63
Şekil 4.3. Hidroksil radikalının 4-klorofenole olası atak yapma şekilleri.....	65
Şekil 4.4. Klorofenollerin Fenton yöntemi ile gideriminde oksijensiz ortamda önerilen mekanizma.....	66

Şekil 4.5. Klorofenollerin Fenton yöntemi ile gideriminde oksijenli ortamda önerilen mekanizma.....	66
Şekil 4.6. 4-Klorofenolün Fenton yöntemi ile gideriminde önerilen mekanizma.....	67
Şekil 4.7. 2,4-Diklorofenolün farklı yollarla bozunması sonucu oluşabilecek ürünler....	68
Şekil 4.8. Klorofenollerin Fenton-benzeri [Cu(II)/H ₂ O ₂] yöntem ile GC/MS analizinden elde edilen %Giderim verilerinin sütun halinde gösterimi.....	70
Şekil 4.9. Klorofenollerin Fenton-benzeri [Cu(II)/H ₂ O ₂] yöntemi ile giderimi sonucu elde edilen %KOİ giderim verilerinin sütun halinde gösterimi.....	71
Şekil 4.10. Klorofenollerin Fenton-benzeri [V(IV)/H ₂ O ₂] yöntem ile GC/MS analizinden elde edilen %Giderim verilerinin sütun halinde gösterimi.....	72
Şekil 4.11. Klorofenollerin Fenton-benzeri [V(IV)/H ₂ O ₂] yöntemi ile giderimi sonucu elde edilen %KOİ giderim verilerinin sütun halinde gösterimi.....	73
Şekil 4.12. 2,4-Diklorofenolün tamamen mineralizasyonu için önerilen mekanizma.....	75
Şekil 4.13. Klorofenollerin fotokatalitik [TiO ₂ /UV] yöntem ile GC/MS analizinden elde edilen %Giderim verilerinin sütun halinde gösterimi.....	76
Şekil 4.14. Klorofenollerin fotokatalitik [TiO ₂ /UV] yöntemi ile giderimi sonucu elde edilen KOİ giderim verilerinin sütun halinde gösterimi.....	77
Şekil 4.15. Klorofenollerin fotokatalitik [Ag-TiO ₂ /UV] yöntem ile GC/MS analizinden elde edilen %Giderim verilerinin sütun halinde gösterimi.....	77
Şekil 4.16. Klorofenollerin fotokatalitik [Ag-TiO ₂ /UV] yöntem ile giderimi sonucu elde edilen KOİ giderim verilerinin sütun halinde gösterimi.....	78
Şekil 4.17. Ag-TiO ₂ İletkenlik bandı elektron geçişi.....	79

Şekil 4.18. 4-Klorofenol için olası fotokatalitik giderim mekanizması.....	80
Şekil 4.19. 4-Klorofenol için olası fotokatalitik giderim mekanizması.....	81
Şekil 4.20. 2,4-Diklorofenol için olası fotokatalitik giderim mekanizması.....	82
Şekil 4.21. 2,4,6-Triklorofenol için olası fotokatalitik giderim mekanizması.....	82
Şekil 7.1. 4-Klorofenolün Fenton-benzeri [Cu(II)/H ₂ O ₂] yöntemi ile bozunmasında H ₂ O ₂ eklenmeden önce alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 2, Çalışma No:11).....	96
Şekil 7.2. 4-Klorofenolün Fenton-benzeri [Cu(II)/H ₂ O ₂] yöntemi ile bozunmasında H ₂ O ₂ eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 2, Çalışma No:11).....	97
Şekil 7.3. 4-Klorofenolün Fenton-benzeri [Cu(II)/H ₂ O ₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 2, Çalışma No:11).....	97
Şekil 7.4. 4-Klorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H ₂ O ₂] yöntemi ile bozunmasında H ₂ O ₂ eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:17).....	98
Şekil 7.5. 4-Klorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H ₂ O ₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:17).....	98
Şekil 7.6. 4-Klorofenolün fotokatalitik [TiO ₂ /UV] yöntem ile bozunmasında TiO ₂ eklenmeden önce 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:22).....	99
Şekil 7.7. 4-Klorofenolün fotokatalitik [TiO ₂ /UV] yöntem ile bozunmasında TiO ₂ eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:22).....	100

- Şekil 7.8.** 4-Klorofenolün fotokatalitik [TiO_2/UV] yöntem ile bozunmasında
150. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı
(Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:22).....100
- Şekil 7.9.** 4-Klorofenolün fotokatalitik [$\text{Ag-TiO}_2/\text{UV}$] yöntem ile
bozunmasında Ag-TiO_2 eklenmeden önce 0. dakikada alınan
örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:25).....101
- Şekil 7.10.** 4-Klorofenolün fotokatalitik [$\text{Ag-TiO}_2/\text{UV}$] yöntem ile
bozunmasında Ag-TiO_2 eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin
gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:25).....102
- Şekil 7.11.** 4-Klorofenolün fotokatalitik [$\text{Ag-TiO}_2/\text{UV}$] yöntem ile
bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı
(Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:25).....102
- Şekil 7.12.** 2,4-Diklorofenolün Fenton yöntemi ile bozunmasında H_2O_2
eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı
(Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:6).....103
- Şekil 7.13.** 2,4-Diklorofenolün Fenton yöntemi ile bozunmasında
60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı
(Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:6).....104
- Şekil 7.14.** 2,4-Diklorofenolün kütle spektrumu ($t_R=4.274\text{dk.}$).....104
- Şekil 7.15.** 2,4-Diklorofenolün Fenton-benzeri [$\text{Cu(II)/H}_2\text{O}_2$] yöntemi
ile bozunmasında H_2O_2 eklendikten sonra 0. dakikada alınan
örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:13).....105
- Şekil 7.16.** 2,4-Diklorofenolün Fenton-benzeri [$\text{Cu(II)/H}_2\text{O}_2$] yöntemi
ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı
(Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:13).....106

- Şekil 7.17.** 2,4-Diklorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında H₂O₂ eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:19).....106
- Şekil 7.18.** 2,4-Diklorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:19).....107
- Şekil 7.19.** 2,4-Diklorofenolün fotokatalitik [TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında TiO₂ eklenmeden önce 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:23).....107
- Şekil 7.20.** 2,4-Diklorofenolün fotokatalitik [TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında TiO₂ eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:23).....108
- Şekil 7.21.** 2,4-Diklorofenolün fotokatalitik [TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında 150. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:23).....108
- Şekil 7.22.** 2,4-Diklorofenolün fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında Ag-TiO₂ eklenmeden önce 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:26).....109
- Şekil 7.23.** 2,4-Diklorofenolün fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında Ag-TiO₂ eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:26).....109
- Şekil 7.24.** 2,4-Diklorofenolün fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:26).....110

Şekil 7.25. 2,4,6-Triklorofenolün Fenton yöntemi ile bozunmasında H ₂ O ₂ eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:9).....	111
Şekil 7.26. 2,4,6-Triklorofenolün Fenton yöntemi ile bozunmasında 60.dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:9).....	111
Şekil 7.27. 2,4,6-Triklorofenolün kütle spektrumu (t _R =6.669dk.).....	112
Şekil 7.28. 2,4,6-Triklorofenolün Fenton-benzeri [Cu(II)/H ₂ O ₂] yöntemle bozunmasında H ₂ O ₂ eklendikten sonra 0. Dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:15).....	113
Şekil 7.29. 2,4,6-Triklorofenolün Fenton-benzeri [Cu(II)/H ₂ O ₂] yöntemle bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:15).....	113
Şekil 7.30. 2,4,6-Triklorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H ₂ O ₂] yöntemle bozunmasında H ₂ O ₂ eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:21).....	114
Şekil 7.31. 2,4,6-Triklorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H ₂ O ₂] yöntemle bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:21).....	114
Şekil 7.32. 2,4,6-Triklorofenolün fotokatalitik [TiO ₂ /UV] yöntem ile bozunmasında TiO ₂ eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:24).....	115
Şekil 7.33. 2,4,6-Triklorofenolün fotokatalitik [TiO ₂ /UV] yöntem ile bozunmasında 150. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:24).....	116

- Şekil 7.34.** 2,4,6-Triklorofenolün fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında Ag-TiO₂ eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:27).....117
- Şekil 7.35.** 2,4,6-Triklorofenolün fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:27).....117

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge No</u>	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1.1. Bazı yükseltgenlerin asidik ortamdaki standart indirgenme potansiyelleri.....	4
Çizelge 1.2. Klorofenollerin sulu ortamlar için verilen sınır değerleri.....	16
Çizelge 1.3. Daphnia magna ve farede klorofenol toksisite sınır değerleri.....	17
Çizelge 1.4. İleri yükseltgeme yöntemleri ile klorofenollerin bozunmasında kullanılan analitik yöntemler.....	18
Çizelge 1.5. Farklı başlangıç derişimlerinde klorofenoller, H ₂ O ₂ ve Fe ²⁺ kullanılarak Fenton yöntemi ile klorofenollerin giderimlerine ait olan ilgili literatür verileri.....	19
Çizelge 1.6. Klorofenollerin pH 3.0'de katı yüzeyinde Fe ²⁺ yüklü, H ₂ O ₂ ve klorofenollerin farklı başlangıç derişimlerinde Fenton-benzeri yöntem ile gideriminde yarılanma ömürleri ve pseudo-birinci derece kinetik sabitleri.....	23
Çizelge 1.7. Fotokatalizle klorofenollerin gideriminde rapor edilmiş olan çalışmalar.....	25
Çizelge 2.1. Klorofenollerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	27
Çizelge 2.2. Fenton yöntemi ile klorofenollerin gideriminde deneysel şartlar.....	31
Çizelge 2.3. Fenton-benzeri [Cu(II)/H ₂ O ₂] yöntemi ile klorofenollerin gideriminde deneysel şartlar.....	33

Çizelge 2.4. Fenton-benzeri [V(IV)/H ₂ O ₂] yöntemi ile klorofenollerin gideriminde deneysel şartlar	34
Çizelge 2.5. TiO ₂ / UV yöntemi ile klorofenollerin gideriminde deneysel şartlar.....	36
Çizelge 2.6. Ag-TiO ₂ /UV yöntemi ile klorofenollerin gideriminde deneysel şartlar.....	37
Çizelge 2.7. KOİ için hazırlanan tüplerin bileşimi.....	44
Çizelge 3.1. Klorofenollerin Fenton yöntemi ile giderimi sonunda ölçülen KOİ değerleri.....	52
Çizelge 3.2. Klorofenollerin Fenton-benzeri [Cu(II)/H ₂ O ₂] yöntemi ile giderimi sonunda ölçülen KOİ değerleri.....	53
Çizelge 3.3. Klorofenollerin Fenton-benzeri [V(IV)/H ₂ O ₂] yöntemi ile giderimi sonunda ölçülen KOİ değerleri.....	54
Çizelge 3.4. Klorofenollerin fotokatalitik [TiO ₂ /UV] yöntem ile giderimi sonunda ölçülen KOİ değerleri.....	55
Çizelge 3.5. Klorofenollerin fotokatalitik [Ag-TiO ₂ /UV] yöntem ile giderimi sonunda ölçülen KOİ değerleri.....	55

KISALTMALAR DİZİNİ

İYY: İleri Yükseltgeme Yöntemleri

KOİ: Kimyasal Oksijen İhtiyacı

UV: Ultraviyole ışınları

İB: İletkenlik bandı

DB: Değerlik bandı

KF: Klorofenol

4- KF: 4-Klorofenol

2,4-DKF: 2,4-Diklorofenol

2,4,6- TKF: 2,4,6-Triklorofenol

GC: Gaz Kromatografisi

GC/MS: Gaz Kromatografisi/ Kütle Spektrometrisi

a/h: kütle /hacim

TLC: İnce Tabaka Kromatografisi

Dk: dakika

1.GİRİŞ

Yeryüzündeki içme ve kullanma suyunun miktarı sınırlıdır. Zamanla su kaynaklarının azalması, insan nüfusunun artması ve daha önemlisi, suların kirlenmesi yaşamı giderek zorlaştırmaktadır.

Su kirliliğini oluşturan etmenlerin başında evsel ve sanayi atık suları gelmektedir. Bunun yanında petrol atıkları, nükleer atıklar, katı sanayi ve ev atıkları da önemli kirleticilerdir. Bunlar deniz kenarındaki bitki ve alg gibi kaynakları yok etmektedir. Kirlenme sonucu denizlerde hayvan soyu tükenmeye başlamıştır. Örneğin; Marmara Denizi, kirlilik nedeniyle balıkların yaşamasına uygun ortam olmaktan çıkmıştır. Karadeniz'deki kirlenme nedeniyle hamsi ve diğer balık türleri giderek azalmaktadır. Istakozların larva halindeyken temiz su bulamamaları nedeniyle nesilleri tükenmektedir. Nehir ve göllerimizde kirlilik nedeniyle canlılar tükenmek üzeredir.

Suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak kirlenmesi nedeniyle suyun kalitesinde ve özelliklerinde suda yaşayan organizmaları etkileyen değişimler meydana gelmektedir. Bu nedenle su kirlenmesi, sucul ekosistemlerin zarar görmesine ve suların kendi kendini temizleme kapasitesinin yok olmasına neden olmaktadır.

Atık sulardaki kimyasal maddeler ve organik bileşikler, suda çözülmüş olan oksijenin azalmasına neden olur. Bu da suda yaşayan bitki ve hayvanların ölüm oranlarını artırmaktadır. Bu tür sular daha koyu renge ve pis kokuya sahiptirler. Tarımda kullanılan gübreler, yağmur gibi etkenlerle yeraltı ve yerüstü sularına karışmaktadır. Yüksek oranda nitrat ve fosfat içeren gübrelerin suya karışması, yosunların daha fazla üremesine ve oksijen miktarının azalmasına neden olur.

21.Yüzyılın başlarında insanlık önemli bir tehdit olarak su sıkıntısı problemiyle yüz yüze gelmiştir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'ne göre dünya nüfusunun %40'dan daha fazlası politik, ekonomik ve iklimsel etkenlerden dolayı su yetersizliğine maruz kaldı (Koch, 1993). Bu gerçek, yeni kullanımlar için bu suyun arıtımını ve saflaştırılan atık suyun istenilen kalitede olması gerekliliğini beraberinde getirmektedir. Çevre üzerine artan sosyal ve politik etkiler nedeniyle su arıtımı alanında pek çok çalışma yapılmaktadır. Bu tür çalışmalarda deniz, ırmak, göl suları ve yeraltı sularına odaklanılmıştır. Artan nüfus nedeniyle her yıl

temiz suya olan ihtiyaç artmaktadır ve dünya nüfusunun %25'den daha fazlası sudan kaynaklanan sağlık problemleri yaşamaktadır. Diğer taraftan hem evsel hem de endüstriyel kullanım sonucunda çok yüksek oranda atık su açığa çıkmaktadır ve bunların pek çoğu işlenmeden doğrudan çevreye atılmaktadır.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından sularda kirletici etki yapabilecek unsurlar sınıflandırılmıştır (www.bcm.org.tr/pdf/2005-04.pdf):

- a) Bakteriler, virüsler ve diğer hastalık yapıcı canlılar: Suların hijyenik açıdan kirlenmesine neden olan bu organizmalar, genellikle hastalıklı ya da portör (hastalık taşıyıcı) olan insan ve hayvanların dışkı ve idrarlarından kaynaklanır.
- b) Organik maddelerden kaynaklanan kirlenme: Ölmüş hayvan ve bitki atıkları ile tarımsal atıkların yüzeysel sulara karışması sonucunda ortaya çıkan kirlenmedir.
- c) Endüstri atıkları: Çeşitli endüstri faaliyetleri sonucunda oluşan fenol, arsenik, siyanür, krom, civa vb. toksik maddeleri içerir.
- d) Yağlar ve benzeri maddeler: Tanker kazaları ve petrol boru hatlarından kaynaklanır.
- e) Sentetik deterjanlar: Temizlik maddeleri (fosfat yüklü).
- f) Radyoaktivite: Nükleer enerji santralleri, hastaneler, bazı endüstri kuruluşları ve araştırma kuruluşlarından kaynaklanan atıklar ile nükleer silah denemeleri sonucunda oluşabilmektedir.
- g) Pestisitler: Tarımsal savaşta kullanılan yapay organik maddelerdir. Bu maddeler, farmasotik, petrokimya ve zirai kimya endüstrilerince üretilmektedir.
Yapay ve doğal tarımsal gübreler: Azot ve fosfordan kaynaklanan ikincil kirlenmeye neden olurlar.
- h) Atık ısı: Tek geçişli soğutma sistemlerine sahip termik santraller, yüzeysel sulara büyük miktarda atık ısı verir. Suyun sıcaklığının artması, bir yandan doğal arıtma sürecini hızlandırırken, öte yandan sudaki oksijenin doygunluk derişimini azaltarak kokuya neden olabilir.

Atık suları doğaya boşaltmadan önce zararlı kirleticilerin azaltılması ve kontrolü için pek çok ülkede sıkı denetim kuralları mevcuttur. Bu nedenle mevcut sistemlerin yanı sıra yeni giderim sistemlerinin geliştirilmesi temel araştırma alanları arasındadır. Son yıllarda atık sularda bulunan toksik ve kalıcı özellikteki organik maddelerin birikimi önemli bir sorun haline gelmektedir. Bu tür atık suların arıtımında, kirleticilerin biyolojik olarak parçalanamaması nedeni ile klasik biyolojik arıtma yöntemleri yetersiz kalmaktadır. Fizikokimyasal yöntemler (koagülasyon-flokleştirme, filtrasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, hava ile sıyırma) ise etkili olabilmelerine rağmen, kirleticinin bir ortamdan başka bir ortama geçirilmesinden dolayı pek tercih edilmemektedir (Çokay ve Şengül, 2006).

Atık suların arıtımı için yükseltgeyerek bozundurma veya zararsız hale dönüştürmeyi kullanan kimyasal yükseltgeme (oksidasyon) yöntemleri oldukça kullanışlıdır. Kimyasal yükseltgeme yöntemleri özellikle aşağıda belirtilen sistemler için önerilmektedir (Venkatadri ve Peters, 1993),

- a) Kirli sularda düşük derişimlerde bulunan zararlı organiklerin gideriminde,
- b) Düşük hacimli veya kirlilik şiddeti yüksek olan atık suların biyolojik arıtımı öncesinde,
- c) Biyolojik arıtma yöntemlerine dirençli veya bu arıtma sistemlerini bozabilen kirleticileri içeren atık suların işlenmesinde,
- d) Biyolojik arıtma sonrası sudaki toksisiteyi giderme aşamasında kullanılır.

Kimyasal yükseltgeme yöntemleri daha iyi ve ekonomik olması için diğer yöntemlerle de birleştirilebilir. Kimyasal yükseltgeme; permanganat, klor dioksit, UV, ozon ve diğer yükseltgenlerin kullanıldığı yöntemlerdir. Ancak su içinde yüksek derişimlerde kirletici kimyasal ve ortamda kimyasal bulunduğunda veya bu türler yükseltgenmeye dirençli olduklarında bu yöntemler iyi sonuç vermez. Bu gibi durumlarda daha etkin olan yöntemlerin kullanılması gerekir. Yükseltgen olarak kullanılan türler ve bu türlerin asidik ortamdaki standart indirgenme potansiyelleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

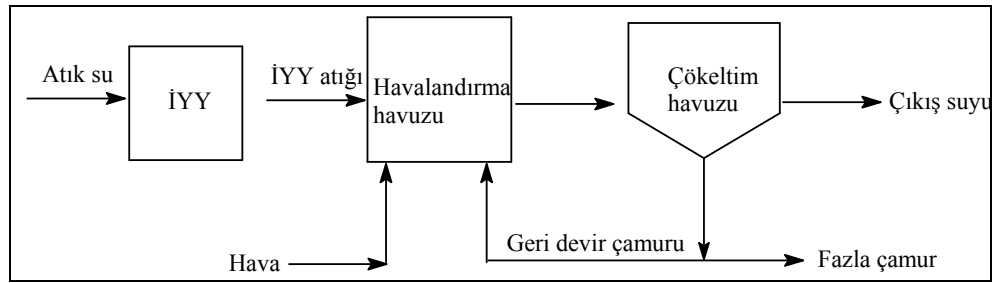
Çizelge 1.1. Bazı yükseltgenlerin asidik ortamdaki standart indirgenme potansiyelleri (Hunsberger, 1977)

Yükseltgen	Standart indirgenme potansiyelleri (V,NHE)
Flor(F ₂)	3.03
Hidroksil radikali(OH [·])	2.80
Atomik oksijen	2.42
Ozon	2.07
Hidrojen peroksit(H ₂ O ₂)	1.77
Potasyum permanganat(KMnO ₄)	1.67
Hidrobromik asit(HBrO)	1.59
Klor dioksit (ClO ₂)	1.50
Hipokloröz asit (HClO)	1.49
Klor(Cl ₂)	1.36
Brom (Br ₂)	1.06

Bu yöntemler arasında en ümit verici olanı yüksek yükseltgeme gücüne sahip yükseltgenleri oluşturan İleri Yükseltgeme Yöntemleri (İYY)'dir (Venkatadri ve Peters, 1993; Boyd ve Ark., 2001). Toksik ve kalıcı özellikte organik maddeler içeren endüstriyel atık suların arıtımında kullanılan klasik arıtma yöntemlerinin olumsuz etkilerini engelleyebilmek için ön arıtma veya son arıtma kademesi olarak ileri yükseltgeme yöntemlerinin kullanımı son zamanlarda oldukça önem kazanmaktadır. İleri yükseltgeme yöntemleri, su ve topraktan gelen çözünabilir organik kirleticilerin bozundurulmasında etkin bir yöntemdir. Çünkü ileri yükseltgeme yöntemleri ile tam bir bozundurma gerçekleştirilebilir.

Yüksek aktivitedeki hidroksil radikallerinin (OH[·]), kirleticilerin bozundurulmasında aktif bir tür olduğu düşünülmektedir. Bu özelliği hidroksil radikalının 2.80 V'luk çok yüksek bir yükseltgeme potansiyeline sahip olmasından ileri gelir. Hidroksil radikallerinin oluşum hızı ilgili türün bozunma mekanizmasının ve tepkime hızının belirleyici basamağıdır. Organik türün doğasına göre iki tür başlangıç atağı yapabilir; ya alkan ve alkollerdeki bir hidrojen atomunun ayrılması ya da klorofenoller gibi aromatik bileşiklerdeki bir moleküle kendisi atak yapabilir. İleri yükseltgeme yöntemleri; su ve

atık su arıtımında yüksek etkinlik göstermesine rağmen, gerçekte çok yüksek maliyette çalışılır. Bu yöntem sadece Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) içeriği 5g.L^{-1} den daha düşük olduğunda uygun olur (Pera Titus ve Ark., 2004). Çünkü daha yüksek KOİ içeriği daha fazla miktarda reaktif tüketimi gerektirir. Ayrıca ön arıtım olarak ileri yükseltgeme yöntemleri ve ardından pahalı olmayan biyolojik işlemlerin birlikte kullanılması ekonomik açıdan çekici olabilir. Atık suyun hem ileri yükseltgeme yöntemleri hem de biyolojik işlemlerle arıtım şeması, Şekil 1.1’de gösterilmiştir (Ollis, 1993).



Şekil 1.1 Atık su arıtımında biyolojik bir işlemle ileri yükseltgeme yöntemlerinin birleştirilmesinden oluşan bir yöntem (Ollis, 1993)

Hidroksil radikallerinin üretimi pek çok farklı mekanizma ile sağlanabilir. Bunlardan en yaygın olanı ıslak-hava yükseltgeme yöntemi olarak tanımlanan sulu ortamda basınç uygulanarak havayla yükseltgeme işlemidir. Ancak sıcaklık ve yüksek basınç gerektirdiğinden çok ekonomik olmayabilir. Yine sulu ortamda ozon, hidrojen peroksit, ultraviyole ışınları ile de üretilebilir. Ancak Fenton yükseltgeme yöntemi olarak bilinen hidrojen peroksitin demir iyonları ile katalitik olarak aktivasyonundan hidroksil radikali üretimi çok daha fazla olmaktadır. Ayrıca hidroksil radikalleri titanyum dioksit yarı iletkeni/ultraviyole ışınları (fotokatalitik sistemler) ile heterojen kataliz yoluyla da üretilebilir. Bu yöntemler aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

1.1. FENTON, FOTO-FENTON VE FENTON-BENZERİ SİSTEMLER

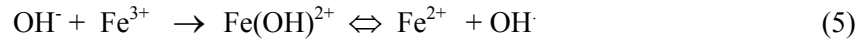
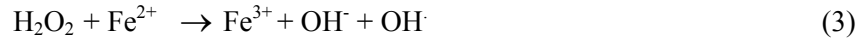
İleri yükseltgeme yöntemleri pek çok organik ve inorganik atık giderimi için uygulanmaktadır. Özellikle Fenton yöntemi ile giderim en yaygın uygulamalar arasındadır. Islak-hava yükseltgeme yöntemi ile karşılaştırıldığında daha ekonomik ve daha etkin sistemler olarak kabul edilmektedir. Fenton yöntemi; fenol, formaldehit, pestisit, ahşap koruyucu ve lastik kimyasalları gibi yüksek derişimli organik bileşikleri içeren endüstriyel atık suların arıtımında uygulanabilir. Yöntem; toksikliğı azaltarak, biyolojik parçalanmayı iyileştirerek, renk ve koku giderimi ile atık sulara, çamura ve kirlili toprağına uygulanabilir. Fenton sistemleri, oda sıcaklığında veya daha düşük sıcaklıklarda, atmosfer basıncında ve demir-II-sülfat (FeSO_4) gibi düşük maliyetli bir katalizör kullanılarak sulu ortamda hidrojen peroksit (H_2O_2) ile giderimi sağlar. Genellikle ara ürünlerin oluştuğı ama büyük oranda CO_2 ve H_2O 'nun son ürün olarak oluştuğı bozunma mekanizmaları gözlenir. Ancak bozunma mekanizması, ara ve son ürünlerin oluşumu tamamen organik türün doğasına ve çalışma şartlarına bağlıdır. Bu nedenle ilgili atık türü için bu sistemler uygulanmadan önce, organik tür ayrıntılı biçimde araştırılmalıdır. Temel olarak organik bir türün H_2O_2 ile yükseltgeyici olarak parçalanması için H_2O_2 'in aktive edilmesi gerekir.



M^{n+} genellikle Fe^{2+} iyonlarıdır ve $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ sistemi Fenton reaktifi olarak bilinir. Fe^{2+} iyonları yerine Fe^{3+} , Cu^{2+} veya diğeri geçiş metali iyonları da aktivasyon için kullanılabilir ve bunlar "Fenton-benzeri sistemler" olarak tanımlanır. Hidrojen peroksitin aktivasyonu ne şekilde olursa olsun aktivasyon sonucu bilinen en güçlü yükseltgen tür olan hidroksil radikalleri (OH^\cdot) oluşur. Hidroksil radikalleri hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan yükseltgeme yoluyla uygun tepkime şartlarında kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasını, CO_2 ve H_2O gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır (Legrini ve Ark., 1993; Buxton ve Ark., 1988).

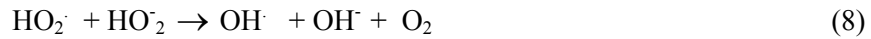
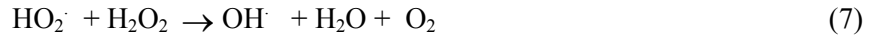
Oluşan hidroksil radikalleri organik türü bozundurrken aynı zamanda da sulu ortamda pek çok yarışmalı tepkime ile ya yeniden üretilir ya da tüketilir. Ancak bu tepkimeler, Fe^{2+} iyonları ile hidrojen peroksitten hidroksil radikali üreten tepkimenin yanında daha az etkindirler. Ancak çoğu zaman bu ardışık ve paralel tepkimeler ağı tepkime mekanizmasını ve kinetiğini etkilemektedir. Başlangıç tepkimesi hidrojen peroksitin aktivasyonunu gerektirir. Tepkime basamakları aşağıda verilmiştir (Pera Titus ve Ark., 2004).

Başlangıç tepkimesi:



İlerleme tepkimesinde, oluşan hidroksil radikalleri ve ortamdaki hidrojen peroksitin etkileşimi ile diğer radikalik türler (HO_2^\cdot) oluşur ve bu radikalik türler de ortamdaki türlerle etkileşir.

İlerleme:

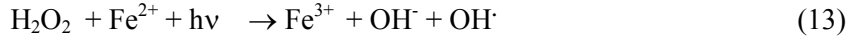


Sonlanma:



Bu nedenle özellikle kinetik çalışmalarda tepkime mekanizması ve kinetiği tek tür üzerinden değerlendirilmektedir. Ortam etkileri tek tek değerlendirilip en iyi şartlar belirlenmeli ve sistemin gerçek örneklere uygulanması ve ortam etkilerinin çok iyi açıklanması gerekmektedir. Bu parametreler pek çok organik tür için çalışılmış ve en iyi tepkime şartları belirlenmiştir.

Fenton sistemi UV ışını gibi bir fotoliz sistemiyle birleştirildiğinde etkinliği daha da artmaktadır. UV ışınları suyu fotolitik olarak parçalayarak ortamda OH \cdot oluşumunu artırmakta aynı zamanda da UV ışınlarının etkisiyle organik türün bozunma hızı ve bozunma etkinliği artırılmaktadır. Foto-Fenton olarak adlandırılan bu sistemde hidrojen peroksitin fotokatalitik parçalanması ile Fenton sistemine ilave olarak hidroksil radikalleri oluşur.



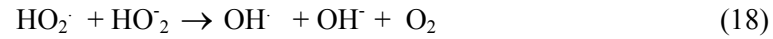
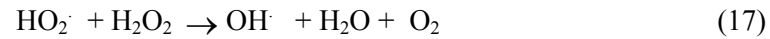
H $_2$ O $_2$ 'nin 253,7 nm'deki molar absorptivitesi düşük olup değeri yaklaşık 20 M $^{-1}$.cm $^{-1}$ 'dir ve her foton absorplanmasında OH \cdot radikalleri oluşur (Glaze ve Ark., 1987).

Ardışık ve paralel tepkime basamakları aşağıda verilmiştir (Pera Titus ve Ark., 2004)

Başlangıç tepkimesi:



İlerleme:



Sonlanma:



FENTON-BENZERİ SİSTEMLER

Fenton sistemleri için yukarıda tartışılan pek çok avantajı olmasının yanı sıra iki önemli dezavantajı vardır. Bunlardan ilki, pH ayarlamasının gerekliliği, ikincisi ise Fenton uygulaması sonucu üretilen demir iyonlarının, daha ileri derecede ayırma ve giderimi gerektiren önemli miktarda demir hidroksit üretmesidir (Chou ve Huang, 1999; Saltmiras ve Lemley, 2000).

Çözünür demir tarafından katalizlenen Fenton tepkimeleri sadece asidik pH'da etkilidir, ancak demir şelatları tarafından katalizlenme nötral ortamda da asidik pH ortamındaki kadar yükseltgen ve indirgenlerin oluşumunu sağlar. $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ve demirhidrat katalizli Fenton-benzeri sistemlerde hem yükseltgeme hem de indirgeme tepkimeleri teşvik edilir. Hidrojen peroksitin bozunmasıyla katalizlenen hematit sadece OH^\cdot radikalini oluşturur. Katalizörün homojen veya heterojen olmasına bağlı olarak, tepkime farklı şekillerde gerçekleşebilir (Watts ve Teel, 2002).

Çoğu geçiş metal iyonları ve onların daha düşük yükseltgeme halindeki komplekslerinin ($L_m M^{n+}$) Fenton yönteminin yükseltgeyici özelliğine sahip olduğu bulunmuş ve bu nedenle, bu metal bileşikleriyle H_2O_2 'in karışımı "Fenton-benzeri" yöntemler olarak adlandırılmıştır (Goldstein ve Ark., 1993). Marcus Teorisi ve literatürdeki deneysel veriler kullanıldığında görülmektedir ki bu metal kompleksleri ve H_2O_2 arasındaki tepkimelerin çoğu dış alan elektron transferi mekanizması yoluyla gerçekleşmektedir. Bu yöntemin ilk adımında $L_m M-H_2O_2^{n+}$ kısa ömürlü komplekslerinin oluştuğu önerilmektedir. Bu kompleks bir OH^\cdot radikaline veya metalin daha yüksek yükseltgeme haline dönüşebilir ya da organik substratlar varlığında bir organik serbest radikale dönüşebilir.

Goldstein ve Ark. (1993) tarafından önerildiği üzere farklı metal katalizörleri kullanılarak hidroksil radikalleri üretilip organik türlerin yükseltgenerek gideriminde yeni homojen katalizör sistemleri geliştirilebilir. Bu tip katalizör sistemleri ile Fenton yöntemi sonrasında oluşan demir hidroksit çamuru oluşumu sakıncası giderebilir. Ayrıca bu tip metal iyonlarının varlığında Fenton yöntemi ile giderimden farklı yükseltgenme ara veya son ürünler oluşabilir. Zira Fenton sistemlerinde saf olmayan demir katalizörleri kullanıldığında ortamda bulunabilecek iyonlar ikincil bir etki oluşturabilir veya Fenton sistemlerinin

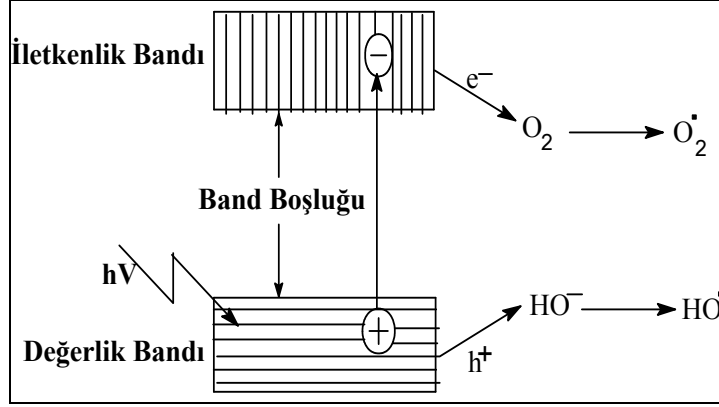
etkinliğini azaltabilir. Tiyofenlerin Fenton-benzeri sistemlerle ileri (Cu^{2+} , V^{4+} , Ti^{3+} katalizörlüğünde) yükseltgeme ile gideriminde Fenton'dan farklı olarak daha fazla hidroksil grupları içeren ürünlere dönüşüm gözlenmiştir. Ancak bu sistemlerin bazıları Fenton'dan daha etkin giderim de sağlamıştır (Allen ve Ark., 1996; Sökmen ve Ark., 2002). Bu nedenle bu tip sistemlerle, bozunmaya dirençli organik bileşiklerin giderimi üzerine daha detaylı çalışmalara ihtiyaç vardır.

1.2. FOTOKATALİZ

Son 20 yıl içinde reaktif heterojen ortam olarak özellikle yarı iletken sistemlerin kullanımı, organik ve inorganik bileşiklerin fotokimyasal dönüşümlerini gerçekleştirmek için büyük bir ilerleme göstermiştir. Yeni fotokimyasal sistemlerin geliştirilmesi ve tanımlanması üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Bunlar tek kristal sistemler, çok kristaller ve özellikle yarı iletkenlerdir. Bunun yanı sıra yarı iletken kolloidlerin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalar da oldukça önem kazanmıştır. Değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji farkından dolayı bir yarı iletken küçük bir elektrik devresi gibi davranabilir ve yüzeyinde adsorplanmış olan maddenin indirgenmesini veya yükseltgenmesini başlatabilir. Alternatif olarak yarı iletkenin üzerine adsorplanmış olan madde kendi uyarılmış halinde yarı iletken yük aktarabilir ve yükseltgenmiş hali kararlı ürünler vermek üzere kimyasal değişime uğrayabilir. Bu işlem ışığa duyarlılık olarak adlandırılır ve fotokimyada yaygın olarak kullanılır.

Sulu ortamda yarı iletken parçacıkların kullanımını öngören fotokatalitik bozundurma işlemi giderek artan bir ilgi alanı haline gelmiştir. Bu yöntemler ileri yükseltgeme yöntemleri olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemlerin deneysel, kinetik ve mekanistik yönleri hakkında değerli bilgiler veren çok önemli derleme makaleler son birkaç yıl içinde yayınlanmıştır (Demeestere ve Ark., 2007; Blanco-Galvez ve Ark., 2007; Czaplicka, 2006; Bahnemann, 2004; Pera Titus ve Ark., 2004; Carp ve Ark., 2004).

Fotokatalitik tepkimeler, band boşluğu büyük olan bir yarıiletkenin ışın yoluyla uyarıldıktan sonra yarıiletkende yük dağılımının ortaya çıkması ile meydana gelir.



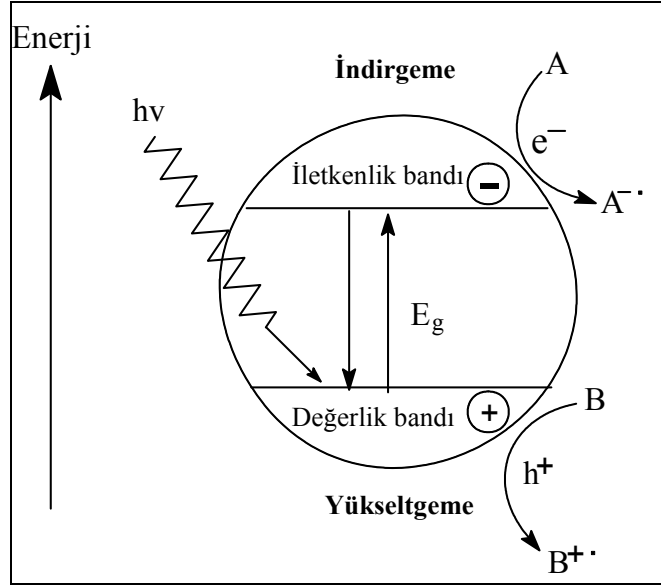
Şekil 1.2. Değerlik bandı ve iletkenlik bandına sahip yarıiletkendeki elektron-boşluk çifti oluşumu (Bahnemann, 2004)

Yarı iletkenlerle uygun enerjili fotonlar temas ettiği sürece değerlik bandından iletkenlik bandına elektron geçişi devam edecektir. Bu arada iletkenlik bandına geçen elektronlar tekrar değerlik bandına dönebilir. Bu elektron-çukur birleşmesi olarak adlandırılır.

Bu mekanizma şöyle açıklanabilir, yarı iletkenin iletkenlik bandı (İB) ve değerlik bandı (DB) arasındaki enerji farkından daha yüksek $h\nu$ enerjili bir foton, yarı iletken yüzeyine düşürüldüğünde değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçerken ardında pozitif yüklü bir boşluk bırakır.

İletkenlik bandı elektronları absorplanan oksijeni peroksit radikali anyonlarına dönüştürür ve oluşan peroksit radikali çeşitli yolları izleyerek OH^- radikallerine dönüşür (Al-Ekabi ve Ark., 1992).

Fotokatalitik yöntem boyunca, süperoksit radikal anyonu ve hidroperoksit radikalini içeren diğer oksijen içeren radikaller de oluşur (Dionysiou ve Ark., 2000). Buna ilaveten, band elektronu indirgeme yoluyla kirleticilerle doğrudan tepkime verebilir (Jones ve Watts, 1997). Deneysel koşullar altında, bir tepkime yolu diğerinden daha önemlidir denilemez. Genellikle bunda yarıiletkenlerin yüzeydeki substrat adsorpsiyonunun rol oynadığı kabul edilmektedir ve fotokatalitik yükseltgeme de önemli rol oynar.



Şekil 1.3. Fotokatalitik yükseltgemenin temel mekanizması (Bahnemann, 2004)

Yarı iletken üzerinde adsorplanmış su moleküllerinin foto parçalanması ile en etkin yükseltgen tür olan hidroksil radikalleri oluşur.



Oluşan hidroksil radikalleri ,



Öte yandan suda çözülmüş O_2 molekülleri iletkenlik bandı elektronları ile anyonik süperoksit (O_2^-) radikallerine dönüşür.



Yarı iletken olarak genellikle TiO_2 kullanılmaktadır. Bununla birlikte, ZnO , ZnS , CdS , In_2O_3 , $SrTiO_3$, SnO_2 ve WO_3 de fotokatalitik olarak kullanılmıştır. Ancak hemen hepsi düşük foto aktivite göstermişlerdir. SiO_2 ve MgO ise hiç aktivite göstermemiştir. Metal oksitler ve sülfürleri foto korozyona uğradığından çok tercih edilmemektedir. Oysa TiO_2 inert bir oksittir ve tekrar tekrar kullanılabilir (Venkatadri ve Ark., 1993).

TiO_2 'nin yüzeyinde Ag , Pt , Pd ve Au gibi metallerin tutunması, TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesini daha da artırmaktadır (Litter, 1999). Endüstriyel uygulamalar için, düşük fiyatlı ve hazırlanmasının kolay olması nedeniyle özellikle Ag uygundur (Su ve Ark., 2004; Vamathevan ve Ark., 2002). Tran ve Ark., çeşitli organiklerin bozundurulmasında Ag 'nin etkisini çalışmışlardır. Ag varlığının organik bileşik bozundurulmasında pozitif bir etki yarattığı sonucuna varılmıştır (Tran ve Ark., 2006). Bu fotoaktivite artışına sebep olarak, ışınlama süresince gümüş iyonlarının elektron tuzağı gibi davranması gösterilebilir (Sclafani ve Herrmann, 1998; Vamathevan ve Ark., 2004). Ag 'nin varlığı, hazırlama metotuna bağlı olarak TiO_2 'nin yüzey alanını artırarak da fotoaktiviteyi artırabilir (Herrmann ve Ark., 1997). Bazı durumlarda gümüş yüklemesinin olumsuz sonuçlara da yol açtığı ve fotokatalitik aktivitede her hangi bir iyileşme olmadığı da belirtilmektedir (Dhananjeyan ve Ark., 1997).

Ag yüklü TiO_2 'in karakteristik özellikleri ve organik bozunmada fototepkime sisteminin etkileri gibi, organik maddenin moleküler yapısının da tepkimeyi etkileyen faktör olabileceği düşünülmektedir. Organik içindeki fonksiyonel gruplar (karboksilik asit ve alkol vb.), aromatik halkalar, çoklu bandlar ve heteroatomlar (N, Cl, S vb.)'in varlığı ve bağlanma şekli organik maddenin karakteristik özelliklerini belirler ve Ag 'nin yüklenmesiyle mekanizmanın oluş şekli değişir (Jiang ve Ark., 2004).

1.3. KLOROFENOLLERİN FENTON, FOTO-FENTON VE FENTON-BENZERİ SİSTEMLER İLE GİDERİMİ

1.3.1. KLOROFENOLLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

Klorofenoller benzen halkasına bağlı bir ya da daha fazla klor içeren fenol yapısındaki renksiz, zayıf asidik ve zehirli organik bileşiklerdir. Bakteri, böcek ve zararlı ot öldürücü olarak kullanılan bu bileşiklerin büyük bir bölümü fenolün klorla tepkimeye sokulmasıyla, bazıları da poliklorlu benzenin hidrolizi ile elde edilebilir.

Klorofenoller USA EPA'nın ve Avrupa Birliği Çevre Yönetmeliği'nin (2455/2001/EC) birinci dereceden toksik kirleticiler grubunda yer alır. Çünkü klorofenollerin pek çoğu toksiktir; biyolojik parçalanması ve çevreden giderimi çok zor, kanserojen ve mutajenik özellikleri nedeniyle ekolojik önem taşıyan kirleticiler arasında yer almaktadırlar. Yarılanma ömrü aerobik sularda 3,5 aya çıkarken, organik sedimentlerde birkaç yılı bulabilir. Kirliliğe neden olabilecek pek çok kaynak olabilir. Klorofenoller çevreye; içme sularının dezenfeksiyon amacıyla klorlanması, atıkların yakılması, pestisit ve herbisitlerin kontrolsüz kullanımı ve kâğıt endüstrisinde klorla ağartma sonucu yan ürün oluşumu gibi yoğunlukla insan aktiviteleri sonucu geçer. Ayrıca odun, boya, bitkisel lifler ve dericilikte koruma ve dezenfeksiyonda kullanılır. Yabancı ot, mantar, böcek öldürücü ve tarım ilacı, eczacılıkta ilaç üretiminde ve boya üretiminde hammadde veya sentez ara ürünü olarak da pek çok endüstriyel işlemlerde kullanılır.

Klorofenollerin yoğun olarak kullanımları, yeraltı ve yüzeysel sularda değişik derişimlerde klorofenol kirliliğine neden olmaktadır. İçme suyunda klorofenol derişimi Dünya Sağlık Örgütü tarafından 1mg.L^{-1} olarak belirlenmiştir. $0,1\ \mu\text{g.L}^{-1}$ gibi düşük derişimlerde içme sularında kötü koku ve tada neden olabilir ve çevreyi olumsuz yönde etkiler (Uysal ve Türkman, 2004).

Toksiklik, biyolojik sistemleri olumsuz etkileme yeteneği olarak tanımlanan kimyasal maddelerin özelliğidir. Genellikle, biyolojik sistem içinde yayılma derecesi ve zamanı, kimyasal miktarı ile ilişkilendirilir. Klorofenollerin toksikliği, bağlı klor sayısı arttıkça artar.

Hidroksil grupları ile ilgili olarak 3 veya 3,5-pozisyonunda klor atomu içeren klorofenollerde 2 veya 2,6-pozisyonundaki izomerlerine göre mikrobiyal bozunmaya karşı daha karardır (Liu ve Ark., 1982; Saito ve Ark., 1991). Ayrıca 2-pozisyonunda klor atomu bağı olan klorofenollerin diğer klorofenollerden daha az toksik olduğu gözlemlenmiştir. Eğer klor atomları 3-, 4- ve 5- pozisyonunda bağı ise klorofenollerin toksikliği artar. Bu kural diğer klorofenollerle karşılaştırıldığında 3,4,5-triklorofenolün neden daha yüksek toksikliğe sahip olduğunu açıklayabilir. Bu aynı zamanda 2,6-diklorofenol ve 3,5-diklorofenolün toksisitelerini karşılaştırarak da doğrulanabilir. Literatür çalışması sonucunda 2,6-diklorofenolün 3,5-diklorofenole göre daha az toksik olduğu rapor edilmiştir (Salkinoja-Salonen ve Ark., 1981; Saito ve Ark., 1991). Bu gerçeklerden yola çıkarak poliklorofenollerin diğer klorofenollerden daha toksik olduğu ileri sürülebilir. Bunun tersine, Liu ve Ark. (1982) ve Saito ve Ark. (1991) tarafından yapılan araştırmalar göstermiştir ki 3,4,5-triklorofenoller gerçekte daha az toksiktir.

Klorofenollerin kanserojenliği pH'dan ve çevrede bu maddelere eşlik eden diğer bileşikler tarafından etkilenir (Boutwell ve Bosch, 1959; Exon, 1984). İnsan vücudundaki bazı klorofenollerin metabolizması sonucunda, bu klorofenoller kendilerinden daha toksik olan maddeler de üretebilirler. Örneğin, tetrakloro-p-hidrokinon 2,3,5,6-tetraklorofenolün metabolizması sonucunda açığa çıkar.

İnsanlar solunum, yutma, göz ve deri teması yoluyla klorofenollere maruz kalır. Moleküldeki klor atomlarının çoğu zehirlenme belirtilerini etkiler: az sayıda klorlu klorofenollere (bir ya da iki klorlu) maruz kalma kaslarda kasılma ve rahatsızlıklara neden olur. Bu bileşiklere maruz kalmanın kromozomlarda bozulma riskini artırdığı da rapor edilmiştir (DeMarini ve Ark., 1990; Zeljezic ve Garaj-Vrhovac, 2001).

Bütün klorofenoller, bakteriyel etki, fitotoksik etki gösterir ve organik halkada klor sayısı arttıkça ve klor atomu orto-pozisyonu yerine meta veya para pozisyonunda yer aldıkça organizmalarda biyolojik olarak da birikme eğilimindedir. Daha fazla klor içeren klorofenollerin lipofilik (yağda çözünebilme) özelliği arttığından organizma içine daha yüksek oranda alınır ve toksik etkisi daha fazla olur. Orto-substitüe cinsler genellikle meta ve paraya göre daha düşük toksisitelidir, çünkü orto-substitüe klorlar organizmalara aktif olarak bağlanan hidroksil grubuna engel olur. Diğer yandan, klorofenollerin ayrışması düşük pH değerlerinde daha baskındır bu nedenle asidik ortamlarda klorofenoller daha toksiktir.

Toksistenin referans değerleri 2,4-diklorofenol için yüzey sularında $36.5 \mu\text{g.L}^{-1}$ 'dir ve maksimum değer $4380 \mu\text{g.L}^{-1}$ 'yi aşmamalıdır. İçme sularında klorofenolün tercih edilen sınır değeri $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ 'yi aşmamalıdır. Klorofenollerin sucul ortamlar için verilen sınır değerleri Çizelge 1.2'de verilmiştir (www.cem.yildiz.edu.tr/belgeler/ders-notlari/2006-07-2/ck-II/ck2-df10.pdf).

Çizelge 1.2. Klorofenollerin sucul ortamlar için verilen sınır değerleri
(www.cem.yildiz.edu.tr/belgeler/ders-notlari/2006-07-2/ck-II/ck2-df10.pdf)

Bileşikler	İzlenen Maksimum Derişim		Koku Başlangıç Derişimi ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Tat Başlangıç Derişimi ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Tipik Limitler	
	Ham Suda ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	İçme Suyunda ($\mu\text{g.L}^{-1}$)			Zehir Derişimi ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Kanser Yapıcı Derişim ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Fenol	100	1	1000	100	3000	-
2-klorofenol	10	1	1	1	-	-
4-klorofenol	10	1	1	1	-	-
2,4-diklorofenol	10	10	1	1	3000	-
2,6-diklorofenol	10	1	10	1	-	-
2,4,5- triklorofenol	1	<0.1	100	1	2600	(x)
2,4,6-triklorofenol	1	1	100	1	-	12
2.3.4.6- tetraklorofenol	<0.1	<0.1	1000	1	-	-
Pentaklorofenol	1	1	1000	100	21	-

(x) : Çevrede bu bileşiğin davranışı farklıdır.

Klorofenollerin toksisiteyi üzerine yapılan *in-vivo* çalışmaları Çizelge 1.3’de verilmiştir.

Çizelge 1.3. Daphnia manga ve farede klorofenol toksisite sınır değerleri (Pera Titus ve Ark., 2004)

KF türü	Değerler ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Daphnia manga 24h-LC ₅₀ (mg. L ⁻¹)		Sıçan 24h-LC ₅₀ (mg .kg ⁻¹)	
		Aralık	Ortalama	Ağız	Deri altı
2-MKF	0.10	16.60-19.30	17.95	670	950
3-MKF	0.10	13.80-17.79	15.78	570	1030
4-MKF	0.04	5.79-10.34	8.07	261	1390
2,3-DKF	0.10-1.00	4.09-6.30	5.19	-	-
2,4-DKF	0.50	2.48-2.89	2.68	580	1730
2,5-DKF	0.20	-	4.50	-	-
2,6-DKF	0.30	8.69-10.08	9.38	2940	1730
3,4-DKF	1.00	2.55-2.98	2.77	-	-
3,5-DKF	-	1.85-2.33	2.09	-	-
2,3,4-TKF	-	2.00-2.48	2.24	-	-
2,3,5-TKF	-	2.06-2.50	2.28	-	-
2,3,6-TKF	-	6.25-8.52	7.38	-	-
2,4,5-TKF	0.12-2.00	1.88-2.29	2.08	820	2260
2,4,6-TKF	-	4.93-6.01	5.47	2800	-
3,4,5-TKF	-	0.82-0.93	0.88	-	-
2,3,4,5-TTKF	-	1.52-1.98	1.76	572	-
2,3,4,6-TTKF	1.00	-	2.70	140	210
2,3,5,6-TTKF	-	1.87-2.66	2.27	109	-
PKF	30.0	0.62-0.89	0.76	50	100

1.3.2. KLOROFENOLLERİN İLERİ YÜKSELTGEME YÖNTEMLERİ İLE GİDERİMİ

Klorofenollerin ileri yükseltgeme yöntemleriyle giderimi üzerine sayısız makale yayınlanmış olup Fenton ve benzeri sistemlerle giderimi pek çok araştırmaya konu olmuştur. Bu çalışmalarda önerilen sistemlerin bozunma etkinliği, iyileştirilmesi, kinetik olarak yarılanma ömürleri ve bozunma hız sabitleri, katalizör modifikasyonu, yükseltgeme ürünleri

gibi pek çok parametre aydınlatılmıştır. Klorofenol türevlerinin giderimi ile ilgili detaylı bilgi veren önemli derlemeler literatürde bulunabilir (Bayarri ve Ark., 2007; Czaplicka, 2006; Pera Titus ve Ark., 2004). Bu derlemelerde yüzlerce farklı çalışma raporları tablolar halinde birleştirilmiş ve sonuçları detaylarıyla tartışılmıştır. Bu nedenle tezin bu kısmında kullanılan referanslarda doğrudan derlemeler verilecek olup ihtiyaç duyulduğunda ilgili çalışmalar bu derlemelere bakılarak bulunabilir.

Sulu çözeltilerde klorofenollerin gideriminde veya klorofenol bağlantılı grupların belirlenmesinde kullanılan analitik yöntemler Çizelge 1.4'de özetlenmiştir.

Çizelge 1.4. İleri yükseltgeme yöntemleri ile klorofenollerin bozunmasında kullanılan analitik yöntemler (Pera Titus ve Ark., 2004)

Bileşik	Analitik Yöntemler
Klorofenol ve Ara ürünler	GC GC/MS HPLC İyon kromatografisi Spektroskopi TOK analizi KOİ
Cl ⁻ (Bozunma sonucu açığa çıkan)	İyon Seçici Elektrot Kolorimetri Potansiyometrik titrasyon Kapiler elektroforez İyon kromatografisi
H ₂ O ₂ (bozunma için kullanılan, tüketilen veya ortamda kalan)	Spektrofotometri İyodometri Fotometri Kolorimetri
Fe ²⁺ /Fe ³⁺ (bozunma için kullanılan, tüketilen veya ortamda kalan)	Spektrofotometri İyodometri AAS
O ₂ (bozunma için kullanılan, tüketilen veya ortamda kalan)	DO metre Oksijen elektrot

Klorofenollerin Fenton sistemi ile bozundurulmasında değişik şartlardaki (başlangıç klorofenol miktarı, H₂O₂ ve demir derişimi, pH ve sıcaklık gibi) literatür verileri Çizelge 1.5'de özetlenmiştir.

Çizelge 1.5. Farklı başlangıç derişimlerinde klorofenoller, H₂O₂ ve Fe²⁺ kullanılarak Fenton yöntemi ile klorofenollerin giderimlerine ait olan ilgili literatür verileri (Pera Titus ve Ark., 2004)

KF Türü	[KF] ₀ (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)	[Fe ²⁺] ₀ (mM)	pH	T(°C)	KF t _{1/2} (dk)	k _{KF} (dk ⁻¹)
2-MKF	0.50	5.00	0.20	3.5	Oda	1.0	1.67
2-MKF	0.39	2.20	0.008	3.0	30	46.0	1.92.10 ⁻²
3-MKF	0.80	4.00	0.020	2.0	25	50.0	-
4-MKF ^a	0.50	4.00	0.040	7.1-8.2	22	2.2,2.5,9.5	0.320,0.280,1.20.10 ⁻³
4-MKF	0.80	4.00	0.020	2.0	25	66.0	-
4-MKF	2.00	6.00	0.30	3.0	20	0.8	1.55
4-MKF	0.30	7.50	0.10	2.0	25	0.4	1.88
4-MKF	10.00	30.00	0.005	3.5	Oda	-----	-
4-MKF	0.30	0.50	0.010	2.0	25	74.0	7.00.10 ⁻³
4-MKF	2.27	8.20	0.054	4.0	Oda	82.0,1440 ^b	7.25.10 ⁻³
2,4-DKF	0.50	5.00	0.20	3.5	Oda	-	0.995
2,4-DKF	0.30	7.50	0.010	2.0	Oda	2.4	0.209
2,4-DKF	0.51	5.90	0.20	7.1	22	4.0 ^c	-
2,4-DKF	0.51	5.90	2.00	7.1	22	87.0 ^c	-
2,4-DKF	0.30	0.50	0.010	2.0	25	-----	7.0.10 ⁻⁴
2,4,5-TKF	0.80	4.0	0.020	2.0	25	63.0	-
2,4,6-TKF	0.50	5.0	0.20	3.5	Oda	5.5	0.15
2,4,6-TKF	0.50	5.0	0.10	2.0	30	9.0	1.02
2,4,6-TKF	0.30	7.50	0.010	2.0	Oda	5.1	9.80.10 ⁻²
2,4,6-TKF	0.51	5.90	0.20	7.1	22	96.0 ^c	-
2,4,6-TKF	0.51	5.90	2.00	7.1	22	37.0 ^c	-
2,4,6-TKF	0.30	0.50	0.010	2.0	25	-----	5.00.10 ⁻⁴
2,3,4,6-TTKF	0.30	7.50	0.010	2.0	Oda	49.5	9.0.10 ⁻³
PKF	0.80	4.00	0.020	2.0	25	-----	-

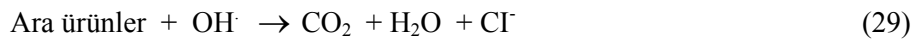
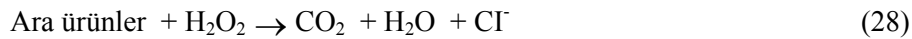
a 3.00mM derişiminde ClO₄⁻, NO₃⁻ ve Cl⁻ anyonlarının varlığında tepkime
b TOK verileri
c dakika olarak zaman

Bozunma oranları, aynı deneysel koşullarda 3-monoklorofenol>2-monoklorofenol>4-monoklorofenol sırasındadır (Barbeni ve Ark., 1987). Bu bağıntı, orto>para>meta klorofenol biyolojik parçalanma ilişkisi ile ters düşer (Dosanjh ve Wase, 1987; Weigel ve Ark., 1990). Bu sonuç, aromatik halkadaki OH ve Cl substitüentlerinin orto ve para pozisyonunda iken organik yükseltgemeyi önlediğini gösterir.

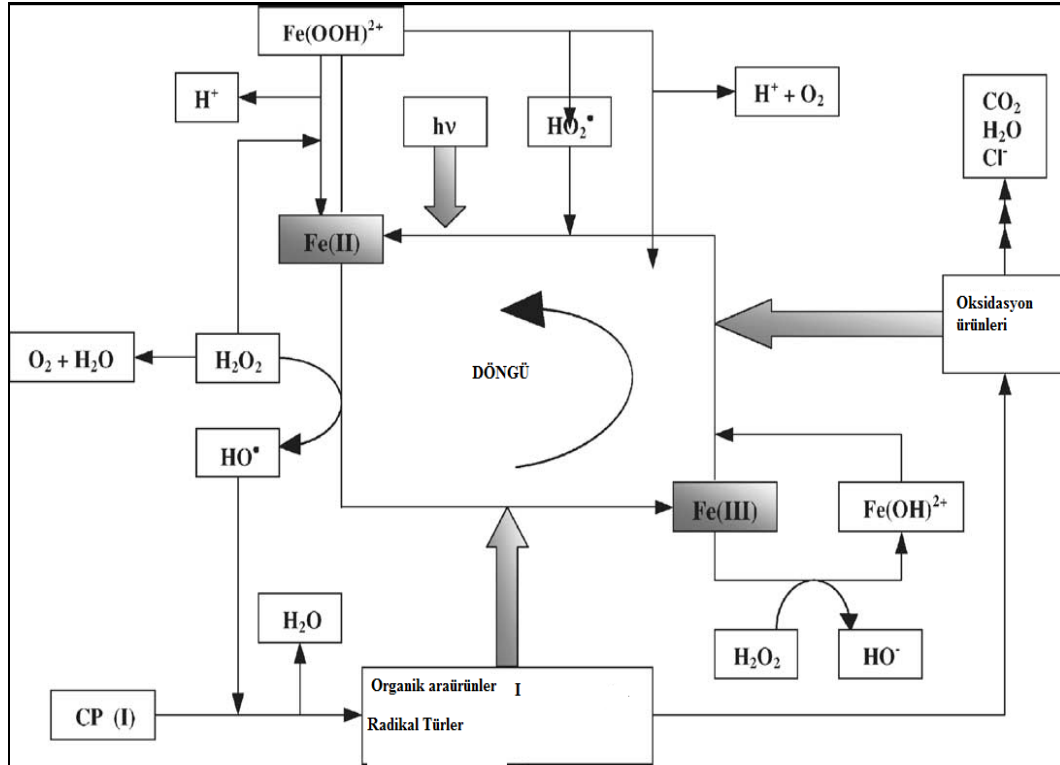
Çizelge 1.5'den de görüleceği gibi başlangıç klorofenol miktarı, H₂O₂ ve demir derişimi, pH ve sıcaklık sabit iken farklı klorofenollerin bozunmasındaki artış 2,3,4,6-tetraklorofenol<2,4,6-triklorofenol<2,4-diklorofenol<4-monoklorofenol şeklindedir. Fenton tepkimesi ile klorofenolun bozunma tepkimesini tamamlaması için gerekli olan zaman pek çok değişkene bağlıdır. En kayda değer değişken pH, katalizör ve H₂O₂ derişimidir. Monoklorofenol yükseltgenmesi için (2 mM'dan daha az) yarılanma ömrü 0,8 ve 74 dakikadır. Daha fazla klorlu fenoller için bu süre saatleri alabilir. Bu durumda demir veya H₂O₂'nin aşamalı olarak eklenmesiyle başlangıç miktarlarından bağımsız olarak giderim etkinliği artırılabilir (Pera Titus ve Ark., 2004).

Hidroksil radikalleri, Fenton tepkimesi ile klorofenollerin bozundurulmasında en popüler olmasına rağmen, bazı araştırmacılar son zamanlarda klorofenollerin bozunmasından sorumlu diğer mekanizmaların da olabileceğini belirtmektedirler. Örneğin, Fenton tepkimesinde ara ürün olarak demirin kararsız (IV) formu önerilmektedir. Bununla birlikte önerilen bozunma mekanizmasında genellikle ilk adımda halka üzerindeki klorürlerin kopması, sonrasında ara ürünlerin oluşumu ve son aşama olarak mineralizasyonun gerçekleşmesi şeklindedir.

Klorofenol Bozunması:



Mekanizma yolu, demir iyonları (Fe^{3+}) tepkime (4) ve (5)'de gösterildiği gibi yeniden oluşabilir; ara ürünler sırayla $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$ ve $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 'dır. Bu oluşum aşağıda Şekil 1.4'de özetlenmiştir.



Şekil 1.4. Fenton ve foto-Fenton tepkimelerinde klorofenollerin bozunma mekanizmaları (Mazellier ve Ark., 1997)

Bu mekanizma hem Fenton hem de foto-Fenton tepkimeleri için uygundur.

4-klorofenolün bozunmasında pH=2-4 aralığı önemli etki gösterir (Benitez ve Ark., 2001). Çözelti pH'ı 4'ün üzerinde iken bozunma önemli derecede azalırken (Kim ve Vogelpohl, 1996), pH 2'nin altında iken bozunma gözlenmez. Aynı zamanda pH arttıkça koloidal demir türlerinin çözünen kısımları azalır. FeSO_4 gibi demir iyonları eklendiğinde de pH azalma eğilimi gösterir (Pera Titus ve Ark., 2004). Örnek pH'ı 4 den büyük olduğunda $\text{Fe}(\text{II})$ iyonları kolaylıkla $\text{Fe}(\text{III})$ iyonlarına dönüşür aynı zamanda da H_2O_2 oldukça kararsız olup bazik pH' da kendi kendine bozunur (Birgül ve Ark., 2006).

H_2O_2 derişimi klorofenollerin bozunmasında önemli bir etkiye sahiptir. Fenton tepkimesi için stokiyometrik oran yaklaşık olarak 0,5 mol organik bileşik/1 mol H_2O_2 'dir (Chamarro ve Ark., 2001). H_2O_2 derişimi arttıkça, klorofenollerin bozunması da artar. Çünkü tepkime sisteminde mevcut olan yükseltgeyici miktarı aynı başlangıç derişimli klorofenoller ve katalizör demir iyonları için daha yüksektir. Diğer yandan, klorofenollerin bozunma kinetik sabitinin tersi ($1/k$), H_2O_2 'nin derişiminin tersi ($1/H_2O_2$) ile doğrusal ilişkilidir (Tang ve Huang, 1995).

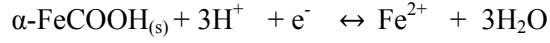
H_2O_2 dozu arttıkça KOİ'de sürekli bir azalma olabilir ya da eşik değere kadar değişmeyen bir toksisite elde edilir. Bunun üzerine, daha fazla H_2O_2 eklenmesi sudaki toksisiteyi hızlı bir biçimde azaltır (Walling, 1975).

Klorofenol içeren atık suya ortamda demir katalizörü yokken H_2O_2 eklendiğinde ara ürünler oluşmaz. Demir derişimi arttıkça klorofenol giderimi bir noktaya kadar hızlanır fakat bu noktadan sonra demir derişimi artırılrsa da herhangi bir etki gözlenmez. Kirli sularda kirlilik oranına bağlı olarak değişse de Fenton için demir katalizörü optimal dozu karakteristiktir. 5-25 birim hidrojen peroksit için 1 birim demir iyonu kullanılabilir (Walling, 1975; Chamarro ve Ark., 2001). Çoğu uygulama için, Fe^{2+} ya da Fe^{3+} 'nin katalit olarak kullanılması fark etmez. Bununla beraber, düşük değerlerde çalışılırsa (örneğin $<10-25 \text{ mg.L}^{-1} H_2O_2$) Fe^{2+} iyonları tercih edilir (Walling, 1975). Diğer yandan, yüksek oranda klor oluşabilme ihtimali olsa da demirin klorür veya sülfat tuzlarının kullanılması sorun yaratmaz.

Fenton-benzeri sistemler için literatürde çok fazla çalışma rapor edilmemiştir. Fenton yöntemi ile klorofenollerin giderimi ümit verici olmasına rağmen, onun dezavantajı; bozunma işleminden sonra homojen katalizör olarak kullanılan demir tuzu kalıntısının geri alınamamasıdır. Daha önce yapılan çalışmalarda homojen katalizörün yerini demir destekli heterojen katalizörler almıştır (Al-Hayek ve Dore, 1990; Fajerweg ve Debellefontaine, 1996; Lin ve Gurol, 1998; Valentine ve Wang, 1998). Metal destekli heterojen katalizördeki demir iyonlarının liçingi ile oluşan demir iyonları hidrojen peroksiti aktive ederek hidroksil radikalleri oluşturulabilir.

Çeşitli katalit çalışmaları arasında, demir iyon oluşumu ve yüzeyindeki kataliz nedeniyle klorofenollerin Fenton-benzeri yöntemle gideriminde en etkili katalizörlerden biri goetit ($\alpha\text{-FeOOH}$)'dir. Toprakta var olan zararlı kirleticilerin gideriminde çok etkin olacağı

düşünülmektedir ve pek çok çalışan tarafından rapor edildiği gibi tekrar kullanılabilirlik özelliğine sahiptir (Lin ve Gurol, 1998; Ravikumar ve Gurol, 1994). Aşağıda görüldüğü gibi demir iyonları goetitin indirgeyici çözeltisinden elde edilebilir (Zinder ve Ark., 1986).



Demir iyonları ile farklı katı katalizör içeren Fenton-benzeri yöntemlerle klorofenollerin giderimine dair bazı veriler Çizelge 1.6'da verilmiştir. Goetite ilaveten demir tozu, GAC veya nafion membran gibi demir iyonlarını destekleyen bazı diğer katılar da rapor edilmiştir.

Çizelge 1.6. Klorofenollerin pH 3.0'de katı yüzeyinde Fe²⁺ yüklü, H₂O₂ ve klorofenollerin farklı başlangıç derişimlerinde Fenton-benzeri yöntem ile gideriminde yarılanma ömürleri ve pseudo-birinci derece kinetik sabitleri (Pera Titus ve Ark., 2004)

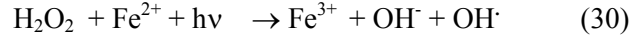
KF Türü	Katı*	[Katı] (g.L ⁻¹)	[KF] ₀ (mM)	Toplam demir (g.kg ⁻¹)	[H ₂ O ₂] ₀ (mM)	KF _{t1/2} (dk)	k _{KF} (dk ⁻¹)
2-MKF	GAC-Fe	1.0	-	5.5	280	426	2.27.10 ⁻³
2-MKF	Goethite	0.2	0.39	-	2.20	174	2.47.10 ⁻²
2-MKF	Goethite	0.2	0.39	-	2.20	36	2.75.10 ⁻²
2-MKF	Goethite	0.2	0.39	-	2.20	30	2.24.10 ⁻²
2-MKF	Goethite	0.2	0.31	-	1.96	252	1.33.10 ⁻²
4-MKF	Demir tozu	1.0	7.78	-	155.8	1.5	1.40.10 ⁻²
4-MKF	Grafit-Fe	1.0	7.78	-	155.8	-	5.38.10 ⁻⁵
4-MKF	GAC F-300	1.0	7.78	4.9	155.8	810	1.32.10 ⁻⁵
4-MKF	GAC GCW	1.0	7.78	4.9	155.8	311	3.30.10 ⁻⁵
4-MKF	GAC ROW	1.0	7.78	0.6	155.8	240	6.14.10 ⁻⁵
4-MKF	GAC RFZ	1.0	7.78	90.2	155.8	59	2.52.10 ⁻⁴
2,4,5-TKF	Nafion membran	1.0	68.0	-	10.0	-	-

*Kısaltmalar ilgili literatürde verilmiştir

Demir dışında diğer iyonların katalizör olarak kullanıldığı sistemlerin denenmesi bu yönden önemli olabilir. Zira bu tür sistemlerde daha etkin bir giderim oluşturulabilir veya

katalizör olarak kullanılan demirin diğer safsızlıkları içermesi durumunda mekanizma farklı yollardan yürüyerek farklı ara ürünlerin de oluşumuna yol açabilir.

Foto-Fenton, Fenton veya Fenton-benzeri yöntemlerin verimliliğini artırır. Bu teknik, doğal ve endüstriyel sulardaki kirliliği giderme, klorofenollerin biyolojik parçalanmasını artırmak ve sudaki toksiteyi azaltmak için bir ön-arıtım işleminde kullanılmaktadır. Bu yöntemle hidroksil atak tepkimesinin UV/H₂O₂ yöntemi ile elde edilen tepkimeye göre daha da iyileştirmektedir. Çünkü serbest radikal oluşumuna iki yolla katkıda bulunur ve hidroksil radikali oluşumu daha yüksek olmaktadır. Bütün başlangıç, ilerleme, sonlanma ve klorofenol giderimi için bozunma aşamaları Fenton'un ve UV/H₂O₂ yöntemininkiyle aynıdır ancak Fenton tepkimesinde yer almayan ikincil mekanizma ile ilave hidroksil radikali üretimi vardır (Pera Titus ve Ark., 2004).



Bu nedenle doğrudan fotoliz veya UV/H₂O₂ yöntemi ile bozundurmaya karşılaştırıldığında foto-Fenton yönteminin verimi daha yüksektir.

1.3.3. KLOOROFENOLLERİN FOTOKATALİTİK YÖNTEMLERLE GİDERİMİ

Fotokataliz ile giderim, bozunmaya dirençli klorlu aromatik bileşiklerin bozundurulmasında ümit verici bir yöntemdir. Diğer geleneksel kimyasal yöntemlerle karşılaştırıldığında, fotokataliz daha etkili olabilir çünkü yarıiletkenler ucuz ve çeşitli dirençli bileşikleri mineralize etme yeteneğine sahiptir. Ayrıca yukarıda bahsedilen fotoliz ve foto-Fenton etkinliklerinin büyük bir kısmını da bünyesinde toplar.

Son zamanlarda TiO₂, CdS, ZnS ve aktif karbon gibi pek çok yarıiletkenin suda bulunan klorofenollerin giderimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır (Ku ve Ark., 1996; Malato ve Ark., 2001; Bard, 1980; Davis ve Huang, 1990). TiO₂, ucuz ve kararlı olması ayrıca yakın-UV ışınına maruz bırakıldığında yüksek fotoaktivite göstermesi nedeniyle daha yoğun şekilde çalışılmaktadır (Gimenez ve Ark., 1999; Hoffmann ve Ark., 1995; Jones ve Watts, 1997; Ku ve Ark., 1996; Venkatadri ve Peters, 1993; Rideh ve Ark., 1997; Lu ve Ark., 1994).

Fotokatalizle klorofenollerin gideriminde yayınlanmış çalışmalar ve çalışma şartları, yarı ömür değerleri ve kinetik sabitleri Çizelge 1.7'de özetlenmiştir.

Çizelge 1.7. Fotokatalizle klorofenollerin gideriminde rapor edilmiş olan çalışmalar (Pera Titus ve Ark., 2004)

Kirlilik	Kirlilik Der. (mM)	Katalit	Lamba	KF _{t1/2} (dk)	k _{KF} (mol.L ⁻¹ .dk ⁻¹)	pH
2-KF	0.78	TiO ₂ (2g.L ⁻¹)	100W orta basınçlı Hg	170	3.89.10 ⁻⁶	2.5
				200	3.27.10 ⁻⁶	4.5
				80	1.01.10 ⁻⁵	7.1
				48	1.25.10 ⁻⁵	9.5
				48	2.80.10 ⁻⁵	12.5
2-KF	0.078	TiO ₂ (2g.L ⁻¹)	15W siyah floresan	20	2.10.10 ⁻⁶	3.0
				80	7.78.10 ⁻⁷	5.0
				110	6.38.10 ⁻⁷	7.0
				140	4.51.10 ⁻⁷	9.0
				200	3.66.10 ⁻⁷	11.0
2-KF	0.78 0.54 0.39 0.19 0.077	TiO ₂	600W yüksek basınç Xe lamba	59	9.10.10 ⁻⁶	2.8-3.0
				53	7.71.10 ⁻⁶	
				36	7.47.10 ⁻⁶	
				27	5.04.10 ⁻⁶	
				15	3.72.10 ⁻⁶	
2-KF	0.50	α-Fe ₂ O ₃ (1.5g.L ⁻¹)	Solar simülator	420	2.57.10 ⁻⁶	6.0
2-KF	1.00	PW ₁₂ O ₄₀ ³⁻ (7.0.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹)	Oriel 1000W Xe ark lambası	8	8.60.10 ⁻⁵	1.0
3-KF				8.8	8.20.10 ⁻⁵	
4-KF				7.3	9.50.10 ⁻⁵	
4-KF	1.00	TiO ₂ TiO ₂ / AC-M TiO ₂ /AC-PC	125W yüksek basınç Hg lambası	180	2.70.10 ⁻⁴	-
				60	5.24.10 ⁻⁵	
				256	2.70.10 ⁻⁴	
4-KF	1.00	TiO ₂ TiO ₂ / AC-M TiO ₂ /AC-PC	125W yüksek basınç Hg lambası	256	2.70.10 ⁻⁴	-
				108	6.40.10 ⁻⁴	
				256	2.70.10 ⁻⁴	
2,3-DKF	0.50	α-Fe ₂ O ₃ (1.5g.L ⁻¹)	Solar simülator	900	2.33.10 ⁻⁶	6.0
2,4-DKF	0.12	TiO ₂ (0.1g.L ⁻¹)	125W yüksek basınç Hg lambası	22	4.03.10 ⁻⁶	6.0
2,4-DKF	0.34 0.59 0.57 0.56 0.60 0.59 0.58 0.55 0.55 0.53 0.56 0.58 0.56 0.55	TiO ₂ (1g.L ⁻¹) 0.1 0.2 0.5 0.5 1.0 2.0 0.1 0.1 0.2 0.5 0.5	flat reaktörde solar ışını	845	2.82.10 ⁻⁷	6.6
				1368	2.98.10 ⁻⁷	6.2
				634	6.24.10 ⁻⁷	5.9
				433	8.93.10 ⁻⁷	6.2
				1061	3.93.10 ⁻⁷	7.6
				499	8.17.10 ⁻⁷	5.9
				416	9.59.10 ⁻⁷	5.6
				252	1.50.10 ⁻⁶	4.6
				354	1.07.10 ⁻⁷	5.9
				173	2.11.10 ⁻⁶	4.2
				145	2.66.10 ⁻⁶	4.2
				528	7.56.10 ⁻⁷	5.9
				234	1.65.10 ⁻⁶	6.0
238	1.61.10 ⁻⁶	5.1				
2,4-DKF	0.50	α-Fe ₂ O ₃ (1.5g.L ⁻¹)	Solar simülator	300	2.68.10 ⁻⁶	6.0
2,4-DKF	1.00	PW ₁₂ O ₄₀ ³⁻ (7.0.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹)	Oriel 1000W Xe ark lambası	8.4	8.60.10 ⁻⁵	1.0
2,6-DKF				10.4	6.60.10 ⁻⁵	
3,4-DKF				5.8	1.26.10 ⁻⁴	
3,5-DKF				5.3	1.28.10 ⁻⁴	
3,5-DKF	0.30	TiO ₂ (0.1g.L ⁻¹)	125W yüksek basınç Hg lambası	165	9.32.10 ⁻⁷	7.0
2,3,5-TKF	0.43	TiO ₂ (0.1g.L ⁻¹)	125W yüksek basınç Hg lambası	59	2.32.10 ⁻⁶	7.0
2,4,6-TKF	1.00	PW ₁₂ O ₄₀ ³⁻ (7.0.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹)	Oriel 1000W Xe ark lambası	10	7.50.10 ⁻⁵	1.0
2,4,6-TKF	0.50	α-Fe ₂ O ₃ (1.5g.L ⁻¹)	Solar simülator	-	1.17.10 ⁻⁶	6.0
PCP	0.65	TiO ₂ (0.1g.L ⁻¹)	125W yüksek basınç Hg lambası	106	2.96.10 ⁻⁶	7.0

Klorofenollerin fotokatalitik bozunmasında pH'ın büyük önemi vardır. Literatür (Mills ve Ark., 1993; Mills ve Ark., 1993; Stafford ve Ark., 1994) düşük pH'da TiO₂ yüzeyi pozitif yüklü iken klorofenoller ve ara ürünler ya negatif yüklü ya da nötrdür. Bu yüzden, düşük pH değerleri organik moleküllerin adsorpsiyonunu kolaylaştırabilir ve daha iyi fotokatalitik bozunma sağlar. Bu tez Ku ve Ark. (1996) tarafından da pH 3'de çeşitli çözeltilerle çalışarak TiO₂ varlığında 2-klorofenölü bozundurarak desteklenmiştir. Bununla birlikte, bazik koşullarda TiO₂/UV sistemiyle daha iyi klorofenol giderimi sağlandığı da rapor edilmiştir (Schmelling ve Ark., 1997; Serpone ve Ark., 1995; Stafford ve Ark., 1994). Olası bir açıklama, klorofenollerin fotokatalitik dönüşümünde hidroksil radikali ile yükseltgenmeden ziyade, TiO₂ süspansiyonunda doğrudan elektron transferi veya klorofenölün doğrudan katalizör yüzeyine adsorpsiyonu ile klorofenol derişiminin azalmasındandır. Diğer olası bir açıklama da TiO₂ pH 6 civarında bir sıfır nokta amfoterik bir karaktere sahiptir ve substrat asidik-bazik dengeye getirilebilir (Pelizzetti ve Ark., 1993). Sonuç olarak, substratın adsorpsiyonu ve bozunma oranı önemli biçimde etkilenebilir.

Heterojen bir sistem olan fotokatalitik giderim, kullanılan katalizörün miktarı ile doğrusal olarak artar fakat sulu çözeltide aşırı katalizörün varlığında (süspansiyon oluştuğundan) ışığın çözelti içine girişi engelleneceğinden giderim olumsuz yönde etkilenir. Bu durum, fotokatalitik giderimden daha çok organik bileşiğin TiO₂ üzerindeki adsorpsiyonu ile ortamdan giderilmesidir ki bu bir giderim işlemi değildir. Bu ancak, organik kirleticinin bir fazdan diğer bir faza taşınması şeklinde yorumlanabilir. Pek çok çalışmadan elde edilen veriler doğrultusunda optimum katalizör miktarı 2 g.L⁻¹ olarak belirlenmiştir (Park ve Ark., 2004).

1.4. KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), organik maddelerin türleri arasında ayırım yapmadığı için toplam organik kirliliğin göstergesidir. KOİ, su örneğinin asidik ortamda kuvvetli bir kimyasal yükseltgeyici ile yükseltgenebilen organik madde miktarının oksijen eşdeğeri cinsinden ifadesidir (APHA-AWWA, Standard Methods for the examination of water and wastewater, 7th edition, Washington, USA, 1989).

2. MATERYAL ve METOT

Çalışma boyunca tüm malzemeler yıkama çözültüsüyle temizlenerek kullanılmıştır. Tüm çözültüler distile suda hazırlanmış ve kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

2.1. İleri Yükseltgeme Yöntemlerinde Kullanılan Klorofenoller

Klorofenoller; bir benzen halkası, buna bağlı hidroksil grubu ve klor atomlarını içerir. 19 temel türevinin yanı sıra metil ve etil-fenollerin kloro türevleri de bu gruba dahil edilir. Tüm molekül yapıları birbirinden farklı 10 ayrı bileşim içerdiği için bunların kimyasal ve fiziksel özellikleri birbirinden farklıdır. Bu fiziksel ve kimyasal özelliklerin bazıları aşağıda Çizelge 2.1’de verilmiştir.

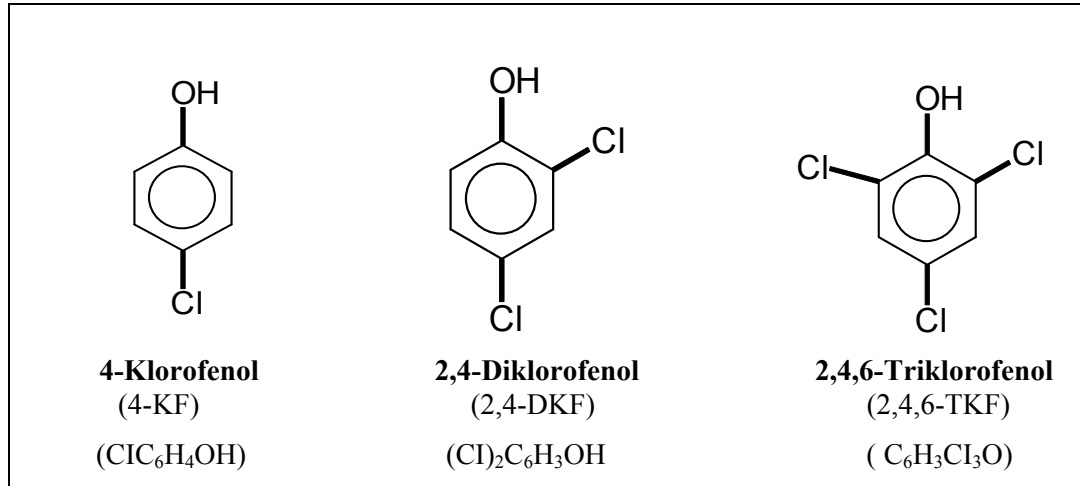
Çizelge 2.1. Klorofenollerin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Czaplicka, 2003)

Bileşik	Formül	Mol Kütle	Kaynama noktası (°C)	Erime noktası (°C)	Çözünürlük g.L ⁻¹	pKa
2-KF	C ₆ H ₅ ClO	128.56	174.9	9.3	28	8.3-8.6
3-KF	C ₆ H ₅ ClO	128.56	214	33-34	26	8.8-9.1
4-KF	C ₆ H ₅ ClO	128.56	217-219	42-44	27	9.1-9.4
2,3-DKF	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163.00	206	57-58	-	6.4-7.8
2,4-DKF	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163.00	210	45	4.50	7.5-8.1
2,5-DKF	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163.00	211	58-59	-	6.4-7.5
2,6-DKF	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163.00	219	68	-	6.7-7.8
3,4-DKF	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163.00	253-254	65-68	-	7.4-8.7
3,5-DKF	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163.00	233	68	-	6.9-8.3
2,3,4-TKF	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197.45	süblimleşme	77-84	0.22	6.5-7.7
2,3,5-TKF	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197.45	248-255	57-62	0.22	6.8-7.4
2,3,6-TKF	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197.45	246	58	-	6.0-7.1
2,4,5-TKF	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197.45	süblimleşme	67-70	0.948	7.0-7.7
2,4,6-TKF	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197.45	243-249	69	0.434	6.0-7.4
3,4,5-TKF	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197.45	271-277	101	-	7.7-7.8
2,3,4,5-TTKF	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231.89	süblimleşme	116-117	0.166	6.2-7.0
2,3,4,6-TTKF	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231.89	150	70	0.183	5.3-6.6
2,3,5,6-TTKF	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231.89	188	114-116	0.100	5.2-5.5
PKF	C ₆ Cl ₅ OH	266.34	300	190	0.014	4.7-4.9

2-Klorofenol hariç, tüm klorofenoller katıdır ve erime noktaları 33–191 °C’dir. Genellikle bu bileşiklerin suda çözünmesi zayıftır, ancak organik çözücülerde iyi çözünürlük. Çözünürlükleri moleküle bağlı klor atomları sayısı arttıkça azalır. Zayıf asitlerdir. Sucul ortamda sodyum, potasyum gibi alkali metallerle tepkimelerinde suda yüksek oranda çözünen tuzlarla iyi verim elde edilir (Czaplicka, 2003).

Doğal çevredeki kimyasal bileşiklerin taşınımı, oktanol-su sistemindeki asidik ayrışma sabiti (K_a) ve oktanal-su sisteminde klorofenollerin dağılım katsayısı değerlerine önemli bir şekilde bağlıdır. Asidik ayrışma sabiti bileşiğin molekül yapısına bağlı olup bunların arasında moleküldeki klor atomu sayısı da vardır. Moleküldeki klor atomu sayısı arttıkça bileşiğin asidik ayrışma sabiti ($pK_a = -\log K_a$) de artar. Klorofenoller pK_a değerine bağlı olarak, tamamen ya da kısmen ayrılırlar. Klorofenollerin oktanol-su dağılım katsayıları, klor atomları sayısı arttıkça artar ve tersine sudaki çözünürlüğü azalır. Ayrıca klor atomlarının sayısı arttıkça, klorofenolün ayrılma derecesi de artar (Czaplicka, 2003).

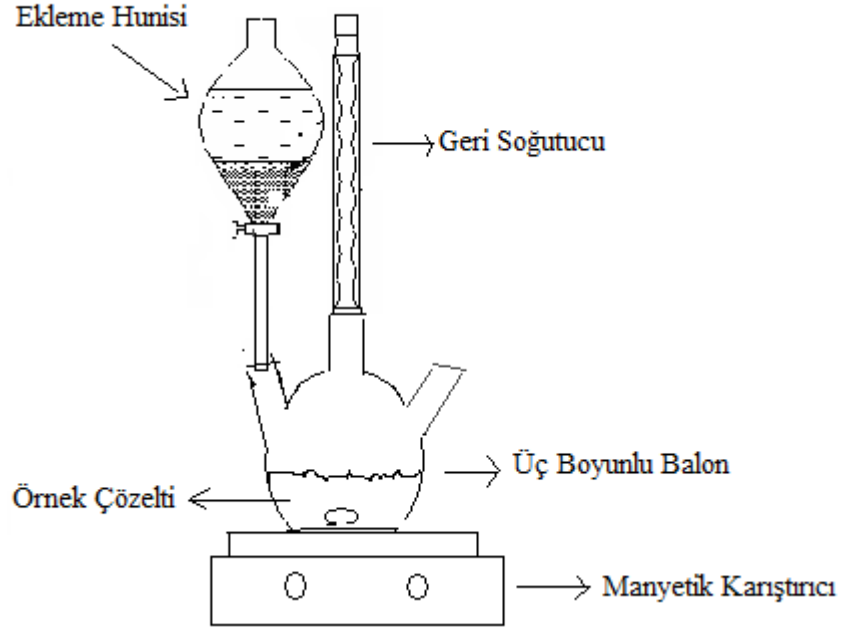
Bu çalışmada kullanılan klorofenollerin şekilleri ve formülleri Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. 4-Klorofenol, 2,4-Diklorofenol ve 2,4,6-Triklorofenol’ün şekil ve formülü

2.2. Fenton Yöntemi [Fe(II)/H₂O₂] ile Klorofenollerin Giderimi

Klorofenollerin yükseltgenerek bozundurulmasında laboratuvar şartlarında Şekil 2.2’de gösterilmiş olan düzeneğe kullanılmıştır. Tepkime sürecinde oluşabilecek buharlaşmayı engellemek amacıyla geri soğutucu altında ve etkin bir karıştırma işlemi için sürekli manyetik karıştırıcı ile çalışılmıştır.



Şekil 2.2. Fenton yöntemi düzeneği

Daha önce Çizelge 1.5’de özetlendiği şekliyle, Fenton reaktifi ile deklorizasyonun kinetik hızı pseudo-birinci derecedendir ve hız sabiti klorofenollerin başlangıç derişimi, katalitik demir iyonlarının derişimi ve hidrojen peroksit derişimine bağlıdır. Fakat bu parametreler fenolde klor sayısı arttıkça değişim göstermektedir.

Fenton tepkimesi için stokiyometrik katsayı yaklaşık olarak 0.5 mol organik bileşik/1 mol H₂O₂'dir (Chamarro ve Ark., 2001). H₂O₂'nin derişimi arttıkça klorofenollerin de bozunması artar. Çünkü tepkime ortamında mevcut olan yükseltgen miktarı aynı başlangıç derişimindeki klorofenol ve katalizör demir iyonlarından daha yüksektir.

Bu nedenle literatür verileri göz önüne alınarak başlangıç klorofenol miktarı 1×10^{-2} M, Fe²⁺ derişimi 1×10^{-2} M ve değişik oranlarda H₂O₂ kullanılarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bozunma mekanizmasını belirlemek amacıyla ve KOİ çalışmaları için daha seyreltik örnek derişimleri ile çalışılması gerekliliğinden dolayı giderim çalışmaları 5×10^{-4} M klorofenol derişiminde tekrar edilmiştir.

İlgili klorofenol analitik terazide tartıldıktan sonra Şekil 2.2'de gösterilen Fenton düzeneğindeki üç boyunlu bir cam balona alınmıştır. Örnek üzerine 5 mL 0.1 M H₂SO₄ eklenmiş ve distile su ile 100 mL'ye tamamlanarak örneğin tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Çalışma numaraları ve deneysel şartlar Çizelge 2.2'de verilmiştir. Bu şekilde hazırlanan klorofenol çözeltisini bozundurmak için karıştırma işlemi devam ederken çözeltiye Çizelge 2.2'de belirtilen çalışma numarasına karşılık gelen miktarlarda FeSO₄.7H₂O eklenmiş ve çözeltinin pH'ı H₂SO₄ ile 2'ye ayarlanmıştır. Daha sonra yine Çizelge 2.2'de belirtilen çalışma numarasına karşılık gelen miktarlarda %33 saflıktaki H₂O₂ reaktifinden alınıp distile suyla 10 mL'ye seyreltilip ekleme hunisi yardımıyla Şekil 2.2'de gösterildiği şekliyle tepkime ortamına damla damla ilave edilmiştir.

Çizelge 2.2. Fenton yöntemi ile klorofenollerin gideriminde deneysel şartlar

Çalışma No	4-Klorofenol (g)	FeSO₄.7H₂O (g)	H₂O₂ (mL, %33, a/h)
1	0.128	0.278	1.24
2	0.128	0.278	0.62
3	0.00385	0.00278	0.10
	2,4-Diklorofenol (g)	FeSO₄.7H₂O (g)	H₂O₂ (mL, %33, a/h)
4	0.163	0.278	1.24
5	0.163	0.278	0.62
6	0.00489	0.00278	0.10
	2,4,6-Triklorofenol (g)	FeSO₄.7H₂O (g)	H₂O₂ (mL, %33, a/h)
7	0.197	0.278	1.24
8	0.197	0.278	0.62
9	0.0059	0.00278	0.10

Tüm reaktifleri ekleme işlemi bittikten sonra çözelti karıştırılmaya devam edilmiştir. Tepkime sürecinde önceden belirlenmiş zaman aralıklarında 5 mL'lik örnek kısımları alınmıştır. Alınan sulu örnek içinde bozunmadan kalan klorofenol miktarını veya olası

bozunma ürünlerini belirlemek için GC/MS (gaz kromatografisi/kütle spektrometrisi) analizi yapılmadan önce, örnek içindeki organik türleri başka bir organik faza çekmek gerekir.

Bu nedenle özütleme yaparken, verimi yüksek olan uygun bir organik çözücü kullanılmalıdır. Literatür araştırmasında Czaplicka ve Ark. (2005) özütleme için diklorometanın uygun olduğunu belirtmiştir.

Bu amaçla alınan sulu örnek bir ayırma hunisinde 5 mL diklorometan ile özütlenmiştir. Fazlar ayrıldıktan sonra klorofenol içeren organik faz alınarak $MgSO_4$ ile kurutulmuş ve analiz için saklanmıştır. Kromatografik analiz öncesinde özüt TLC (ince tabaka kromatografisi) ile kabaca test edilmiştir. Elde edilen örnekler ve ilgili klorofenolün saf hali TLC tabakası üzerinde %50 petrol eteri + %50 diklorometan yürütücüsü yardımıyla analiz edilmeye çalışılmıştır. Bu işlemler her bir klorofenol türü için ayrı ayrı denenmiştir. Bozundurma sonrası kalan klorofenol miktarı GC/MS analizi ile belirlenmiştir. Alternatif olarak klorofenollerin bozunması, çalışma şartları ilerleyen kısımlarda ve ilgili bölümde verilecek olan KOİ analizi ile de test edilmiştir.

2.3. Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂ ve V(IV)/H₂O₂] Yöntemler ile Klorofenollerin Giderimi

Bu yöntemde de Bölüm 2.2’de anlatılmış olan Fenton yöntemi için uygulanan aşamalar tekrarlanmıştır. Bu çalışmanın Fenton’dan farkı, katalizör olarak $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ tuzu yerine $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ veya $VOSO_4 \cdot H_2O$ tuzlarının kullanılmasıdır.

İlgili klorofenol analitik terazide tartılıp üç boyunlu bir cam balona alınmıştır. Örnek üzerine 5 mL 0.1 M H_2SO_4 eklenmiş ve distile su ile 100 mL’ye tamamlanarak örneğin tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Çalışma numaraları ve deneysel şartlar Çizelge 2.3 ve 2.4’de verilmiştir. Bu şekilde hazırlanan klorofenol çözeltisini bozundurmak için karıştırma işlemi devam ederken çözeltiye Çizelge 2.3 ve 2.4’de belirtilen çalışma numarasına karşılık gelen miktarlarda $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ veya $VOSO_4 \cdot H_2O$ eklenmiş ve çözeltinin pH değeri H_2SO_4 ile 2’ye ayarlanmıştır. Daha sonra yine Çizelge 2.3 ve 2.4’de belirtilen çalışma numarasına karşılık gelen miktarlarda %33 saflıktaki H_2O_2 reaktifinden alınıp distile suyla 10 mL’ye seyreltilip, ekleme hunisi yardımıyla tepkime kabına damla damla ilave edilmiştir.

Çizelge 2.3. Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂] yöntemi ile klorofenollerin gideriminde deneysel şartlar

Çalışma No	4-Klorofenol (g)	CuSO₄.5H₂O (g)	H₂O₂ (mL, %33 a/h)
10	0.128	0.2496	0.62
11	0.00385	0.002496	0.10
	2,4-Diklorofenol (g)	CuSO₄.5H₂O (g)	H₂O₂ (mL, %33 a/h)
12	0.163	0.2496	0.62
13	0.00489	0.002496	0.10
	2,4,6-Triklorofenol (g)	CuSO₄.5H₂O (g)	H₂O₂ (mL, %33 a/h)
14	0.197	0.2496	0.62
15	0.0059	0.002496	0.10

Çizelge 2.4. Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile klorofenollerin gideriminde deneysel şartlar

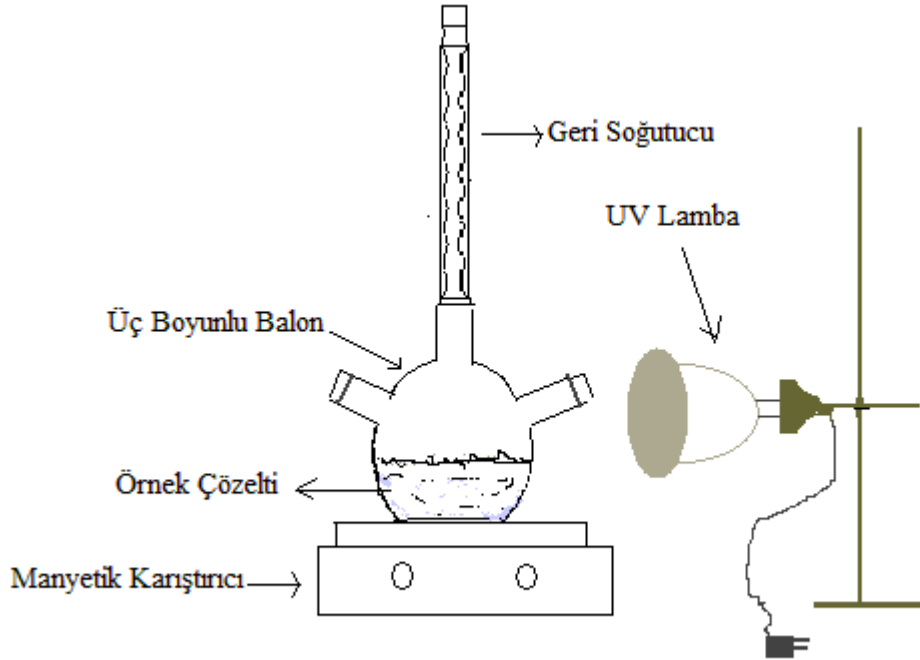
Çalışma No	4-Klorofenol (g)	VOSO₄.H₂O (g)	H₂O₂ (mL, %33 a/h)
16	0.128	0.181	0.62
17	0.00385	0.00181	0.1
	2,4-Diklorofenol (g)	VOSO₄.H₂O (g)	H₂O₂ (mL, %33 a/h)
18	0.163	0.181	0.62
19	0.00489	0.00181	0.1
	2,4,6-Triklorofenol (g)	VOSO₄.H₂O (g)	H₂O₂ (mL, %33 a/h)
20	0.197	0.181	0.62
21	0.0059	0.00181	0.1

2.4. Fotokataliz Yöntemi ile Klorofenollerin Giderimi

2.4.1. TiO₂/UV Yöntemi ile Klorofenollerin Giderimi

Yüksek katalitik aktivitesi nedeniyle saf anataz formundaki TiO₂ (%99,0 saflıkta Merck-Aldrich, İngiltere) doğrudan kullanılmıştır. Anataz formundaki TiO₂ dikey olarak kristallenmiş bir yapıya sahiptir ve rutil formundan dolayı farklı özelliklere sahiptir. Anataz kristalinin ortalama partikül çapı 325 mesh dolayındadır.

Fotokatalitik giderim yöntemleri daha seyreltik çözeltiler için uygulandığından çalışmanın bu kısmında 100 ppm'e karşılık gelen molar derişimlerdeki (4-KF, 2,4-DKF ve 2,4,6-TKF için sırasıyla $7,77 \cdot 10^{-4}$ M, $6,13 \cdot 10^{-4}$ M ve $5,06 \cdot 10^{-4}$ M) klorofenol çözeltileri ile çalışılmıştır. Çalışma numaraları ve deneysel şartlar Çizelge 2.5'de ve deneye ait düzenek Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Fotokatalitik yöntem düzenegi

Işınlamada Osram-Ultra Vitalux 300 W düşük basınçlı Hg lambası (5.8 W-254 nm) kullanılmıştır.

100 ppm'lik 50 mL klorofenol çözeltisi distile su içinde hazırlanmıştır. Bunun için gereken miktarda klorofenol analitik terazide tartılıp son hacim distile su ile 50 mL'ye tamamlanıp, çözelti üç boyunlu balona alınarak geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile bir süre karıştırılmıştır. Bu çözeltiye, 0.1 g TiO₂ eklendikten sonra karıştırılarak bu çözeltiden ışınlama öncesi ve sonrası belirli zaman aralıklarında bir tüpe 5 mL örnek alınmış ve katı TiO₂'den ayırmak için santrifüjlenmiştir. Tüp üzerinde kalan çözelti bir ayırma hunisine alınarak 5 mL diklorometan ile özütlenmiştir. Ayrılan organik faz bir miktar MgSO₄ ile kurutulmuştur. Organik faz, saklama kabına alınarak analiz edilinceye kadar soğukta muhafaza edilmiştir.

Alternatif olarak klorofenollerin fotokatalitik bozunması, çalışma şartları ilerleyen kısımlarda ilgili bölümde verilecek olan KOİ analizi ile de test edilmiştir.

Çizelge 2.5. TiO₂ / UV yöntemi ile klorofenollerin gideriminde deneysel şartlar

Çalışma No	4-Klorofenol (ppm)	TiO₂ (g)	Örnekleme zamanı (dk.)
22	100	0.1	0-150
	2,4-Diklorofenol (ppm)	TiO₂ (g)	Örnekleme zamanı (dk.)
23	100	0.1	0-150
	2,4,6Triklorofenol (ppm)	TiO₂ (g)	Örnekleme zamanı (dk.)
24	100	0.1	0-150

2.4.2. Ag-TiO₂/UV Yöntemi ile Klorofenollerin Giderimi

Ag-TiO₂'nin hazırlanması: 10g TiO₂'ye 0.1 M 9.2 M AgNO₃ eklenmiş ve karışım karıştırılarak bulamaç haline getirilmiştir. Üzerine yaklaşık 10 mL %1'lik Na₂CO₃ çözeltisi eklenmiş ve porselen krozeyle konularak kül fırınında 400 °C'de aralıksız 6 saat süreyle tutulmuştur. Daha sonra desikatörde soğutularak koyu renkli kapalı bir kaptaki saklanmıştır (Kondo ve Jardim, 1991).

Bu yöntemde de TiO₂/UV yöntemindeki adımlar uygulandı. TiO₂ yerine yukarıda ayrıntıları verilen yöntemle hazırlanmasında ve yüklenecek olan Ag miktarının belirlenmesinde daha önce yapılan çalışmalar esas alınmıştır. %1(a/a)'lik Ag-TiO₂ kullanılmıştır. Çalışma numaraları ve deneysel şartlar Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Ag-TiO₂/UV yöntemi ile klorofenollerin gideriminde deneysel şartlar

Çalışma No	4-Klorofenol (ppm)	Ag-TiO ₂ (g)	Örnekleme zamanı (dk.)
25	100	0.1	0-60
	2,4-Diklorofenol (ppm)	Ag-TiO ₂ (g)	Örnekleme zamanı (dk.)
26	100	0.1	0-60
	2,4,6-Triklorofenol (ppm)	Ag-TiO ₂ (g)	Örnekleme zamanı (dk.)
27	100	0.1	0-60

2.5. Klorofenollerin GC/MS Analizi

Klorofenollerin ileri yükseltgeme yöntemleri ile giderilip giderilmediğini belirlemek amacıyla GC/MS analizleri yapılmıştır. Klorofenollerin analizinde Carbowax (polietilen glikol) kapiler kolunlu (30 m, 0.25 mm iç çap, 0.25 µm film kalınlığı) Agilent-5973 Network System model GC/MS cihazından yararlanılmıştır. GC-MS dedeksiyonu için bir elektron iyonizasyon sistemi (70 eV) kullanılmıştır. Akış hızı 1 mL/min olan helyum taşıyıcı gaz olarak kullanılırken, enjektör ve dedektör sıcaklıkları sırasıyla 230 °C ve 290 °C olarak ayarlanmıştır. Etkin bir ayırım sağlamak amacıyla bir sıcaklık programı uygulanmıştır. Çalışmanın farklı aşamalarında dört farklı sıcaklık programı kullanılmış olup her bir program ilgili kısımda belirtilmiştir.

Sıcaklık Programı 1: Kolon başlangıç sıcaklığı 60 °C'de 2 dakika tutuldu ve 5 °C/dak. hızla 260 °C'ye çıkarılmıştır.

Sıcaklık Programı 2: Kolon başlangıç sıcaklığı 60 °C'de 2 dakika tutuldu ve 8 °C/dak. hızla 180 °C'ye çıkarılmıştır.

Sıcaklık Programı 3: Kolon başlangıç sıcaklığı 100 °C, 10 °C/dak. hızla 260 °C'ye çıkarılmıştır.

Sıcaklık Programı 4: Kolon başlangıç sıcaklığı 100 °C, 10 °C/dak. hızla 180 °C'ye çıkarılmıştır.

Diklorometan içine özütlenmiş örnekler 1.0 µL splitless (ayrısız) olarak enjekte edilmiştir. Bileşenlerin belirlenmesi aynı kolon ve sıcaklık programı kullanılarak elde edilen saf maddelerin kromatogramları/kütle spektrumları karşılaştırılarak veya GC/MS sisteminin NBS75K kütüphane verileri kullanılarak yapılmıştır. Kromatogramlar bilgisayarlı integratör yardımıyla integre edilerek hesaplanmıştır.

2.6. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)

Gerekli reaktiflerin hazırlanmasında ve analizi yapılacak örneklerin KOİ deneyinin yapılmasında Standart Metotlar esas alınmıştır (APHA-AWWA, Standard Methods for the examination of water and wastewater, 7th edition, Washington, USA, 1989).

KOİ analizinde ısıtıcı olarak Velp marka termoreaktör kullanılmıştır.

2.7. KOİ Analizi İçin Klorofenol Örneklerinin Hazırlanması

2.7.1. Fenton ve Fenton-benzeri Sistemler

Fenton ve Fenton-benzeri sistemler ile klorofenollerini bozundurmada bozundurmamanın etkinliği KOİ ölçülerek de belirlenmiştir. Yüksek derişimli organik türler bulunduğunda KOİ analizleri ardışık seyreltme gerektirdiğinden bu analizlerin gerçekleştirildiği çalışmalar daha düşük klorofenol, katalizör ve hidrojen peroksit derişiminde çalışılmıştır. Ayrıca kullanılan yükseltgen H_2O_2 'in fazlası KOİ analizlerini etkilediğinden bu kısımda ek olarak farklı deneysel uygulamalar da yapılmıştır. Klorofenollerin bozundurulmasında önerilen ve Bölüm 2.2- 2.3'de ayrıntıları verilen işlemler aşağıda belirtilen uygulamalar ile örneklendirilmiştir.

Gerekli miktarda tartılan katalizör alınıp, üzerine 5 mL 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi ve gerekli miktarda klorofenol eklenmiştir (Çizelge 2.1-2.3). Toplam hacim 100 mL'ye tamamlanmış ve H_2SO_4 yardımıyla pH 2'ye ayarlanmıştır. Daha sonra çözelti bir süre karıştırılmıştır.

- Başlangıç KOİ miktarını belirlemek amacıyla H_2O_2 eklenmemiş olan bu çözeltiden bir tüpe 2 mL alınmıştır.
- Balonda kalan çözeltiye 0.1 mL H_2O_2 eklenip, karıştırılıp ve bu çözeltiden 2'şer mL'lik örnekler alınmıştır (0. dakika örneği).
- 30-60 dakika sonra çözeltiden 2'şer mL'lik örnekler alınmıştır.
- Alınan örneklerdeki fazla H_2O_2 'i gidermek amacıyla çözeltilerin üzerine bir spatül ucu kadar MnO_2 katısından eklenmiştir.
- Bu işlemler üçer kez tekrar edilmiştir.

- Alınan örneklere Standart Metotlardaki KOİ analizi reçetesi uygulanarak üçer kez KOİ analizi yapılmıştır (APHA-AWWA, Standard Methods for the examination of water and wastewater, 7th edition, Washington, USA, 1989).

2.7.2. Fotokatalitik Sistemler

Fotokataliz yöntemi ile klorofenollerin bozundurulmasında önerilen ve Bölüm 2.4'de ayrıntıları verilen işlemler aşağıda belirtilen uygulamalar ile örneklendirilmiş ve KOİ değerleri belirlenmiştir.

100 ppm'lik 50 mL klorofenol çözeltisi distile su içinde hazırlanmıştır. Bunun için 0.005 g klorofenol tartılıp 50 mL'ye distile su içinde çözülmüş ve çözelti üç boyunlu balona alınarak geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile bir süre karıştırılmıştır. Bu çözeltiye, uygulanan yöntem göre 0.1 g TiO_2 ya da 0.1 g Ag- TiO_2 eklendikten sonra karıştırılarak bu çözültiden belirli zaman aralıklarında bir tüpe 5 mL örnek alınmış ve santrifüjlenmiştir.

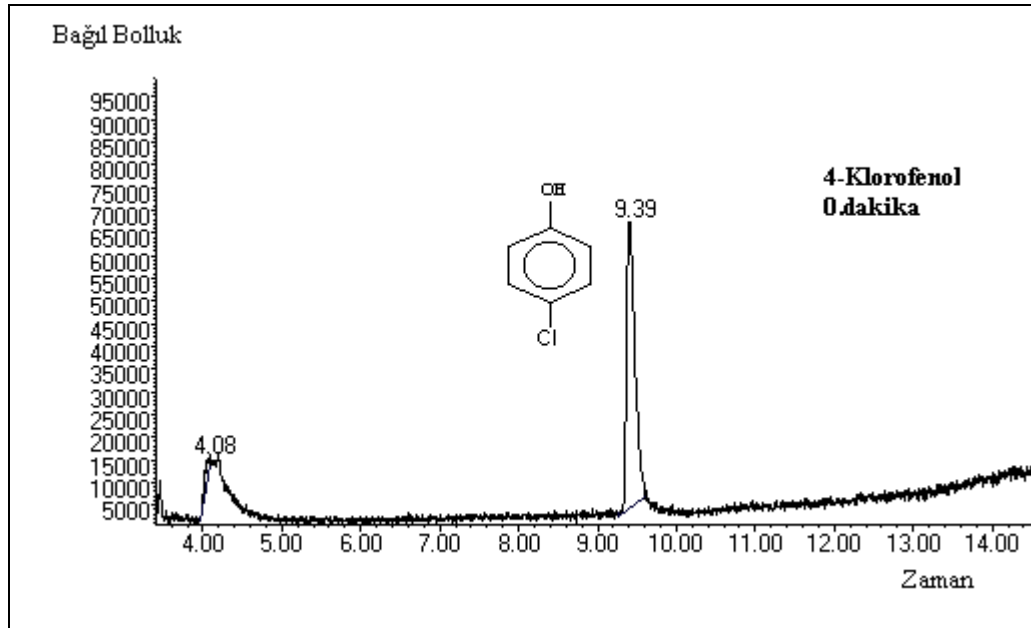
- Başlangıç KOİ miktarını belirlemek amacıyla 0.dakikada bu çözültiden 2 mL alınmıştır.
- TiO_2/UV yöntemi için 150 dakika, Ag- TiO_2 yöntemi için ise 60 dakika sonra kalan çözültiden 2 ml daha alınmıştır.
- Bu işlemler üçer kez tekrar edilmiştir.
- Alınan örneklere Standart Metotlardaki KOİ analizi reçetesi uygulanarak üçer kez KOİ analizi yapılmıştır (APHA-AWWA, Standard Methods for the examination of water and wastewater, 7th edition, Washington, USA, 1989).

3.BULGULAR

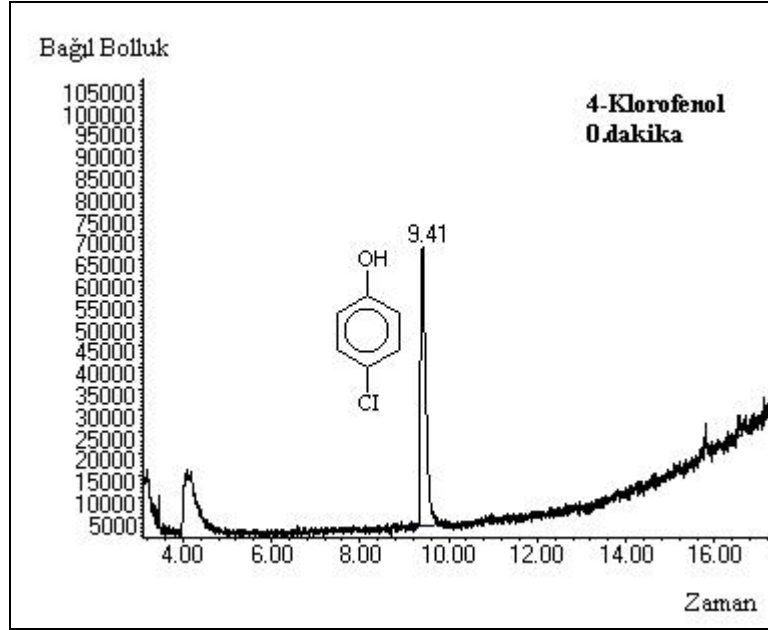
3.1. GC/MS BULGULARI

3.1.1. 4-Klorofenolün Fenton Yöntemi ile Giderimi

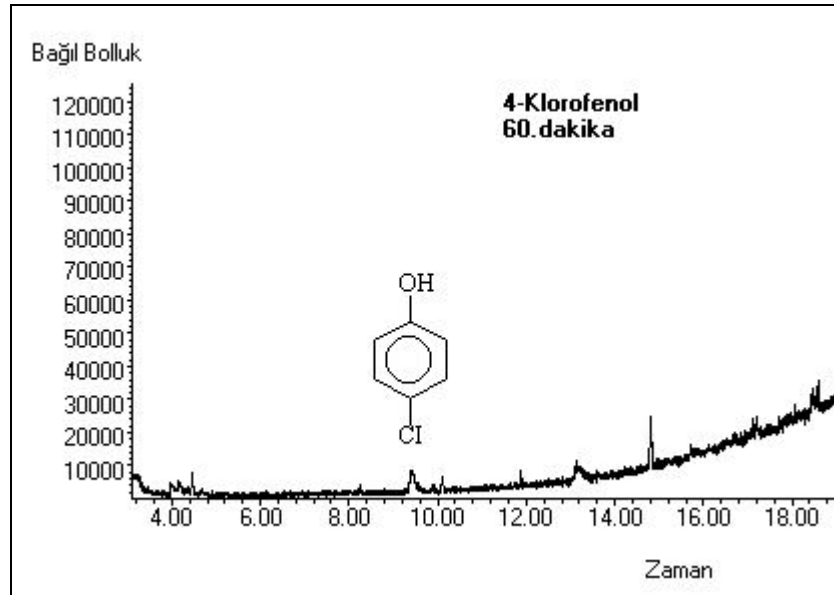
4-Klorofenolün Fenton yöntemi ile bozunmasında H_2O_2 eklenmeden önce ve eklendikten sonraki 0. ve 60. dakika sonrasında alınan örneklerin diklorometan özütünün GC/MS analizi sonuçları Şekil 3.1-3.3'de ve 4-klorofenolün kütle spektrumu Şekil 3.4'de verilmiştir.



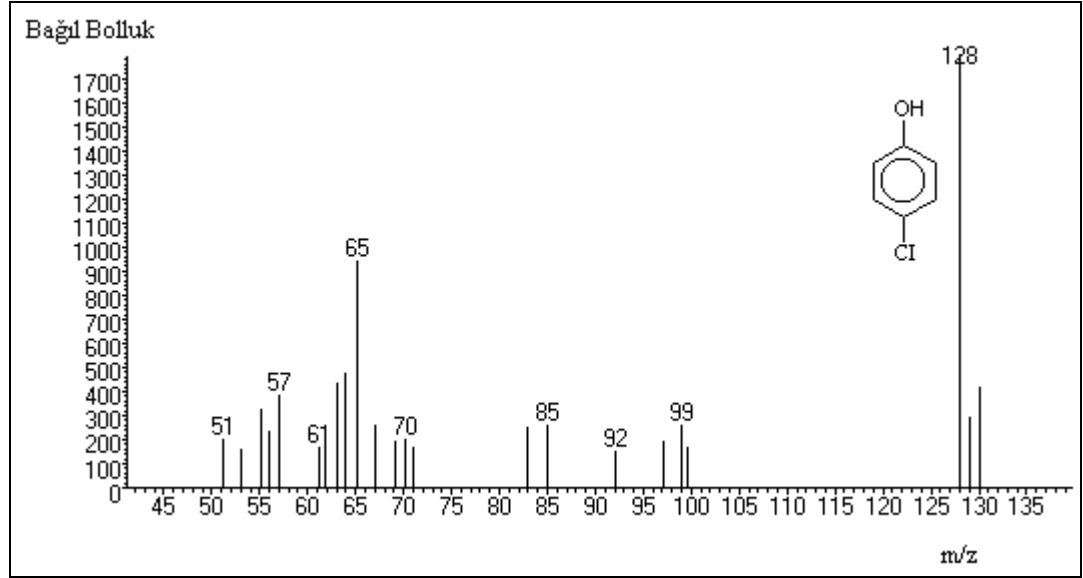
Şekil 3.1. 4-Klorofenolün Fenton yöntemi ile bozunmasında H_2O_2 eklenmeden önce alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 2, Çalışma No:3)



Şekil 3.2. 4-Klorofenolün Fenton yöntemi ile bozunmasında H_2O_2 eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 2, Çalışma No:3)



Şekil 3.3. 4-Klorofenolün Fenton yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 2, Çalışma No:3)



Şekil 3.4. 4-Klorofenolün kütle spektrumu ($t_R=9.423$ dk.)

Bu kısımda verilen kromatogramlardan elde edilen bağıl bolluk verileri kullanılarak %Giderim oranları hesaplanmış ve bulgular kısmında grafikler halinde sunulmuştur. Diğer klorofenollerle çalışılan sistemlerden elde edilen kromatogramlar değerlendirilerek her bir tür için %Giderim oranları hesaplanmıştır. Çalışılan tüm klorofenol türleri için uygulanan diğer yöntemlerden elde edilen kromatogram verileri Ekler kısmında (Ek-1, Ek-2, Ek-3, Ek-4, Ek-5, Ek-6, Ek-7, Ek-8, Ek-9, Ek-10 ve Ek-11’de) verilmiştir.

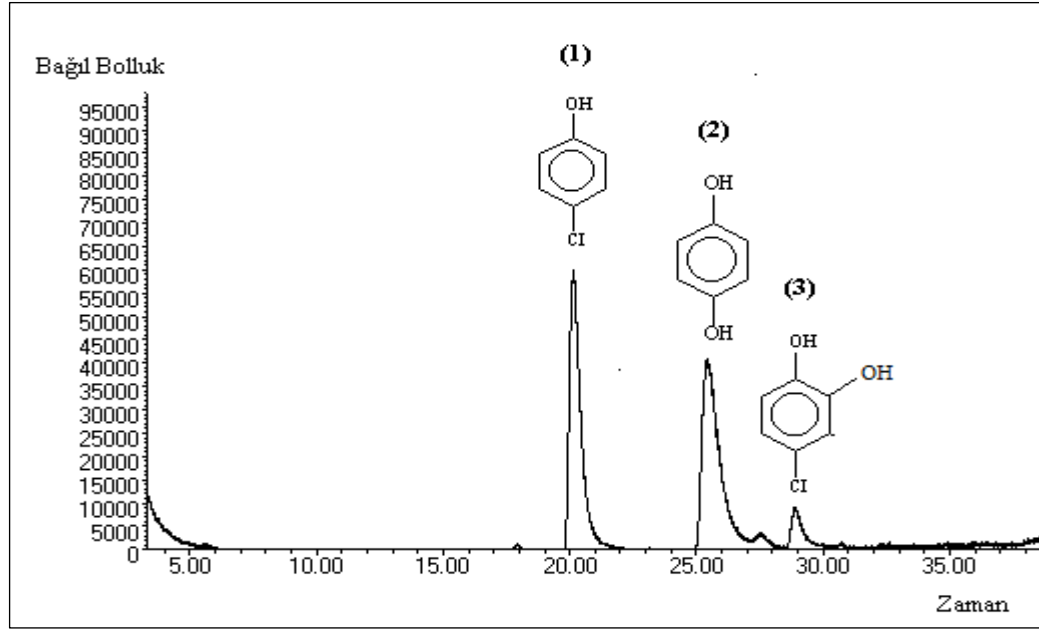
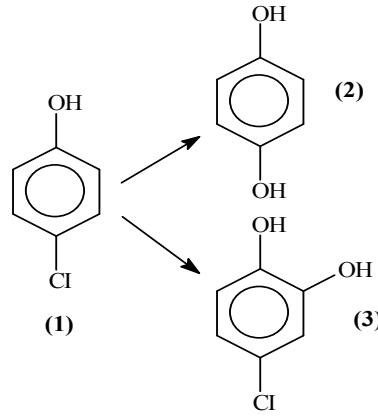
3.2. KLOROFENOLLERİN GC/MS ANALİZİ SONUCUNDA GÖZLENİLEN ARA ÜRÜNLER VE SON ÜRÜNLER

3.2.1. 4-Klorofenolün GC/MS Analizi Sonucunda Gözlenen Ara ve Son Ürünler

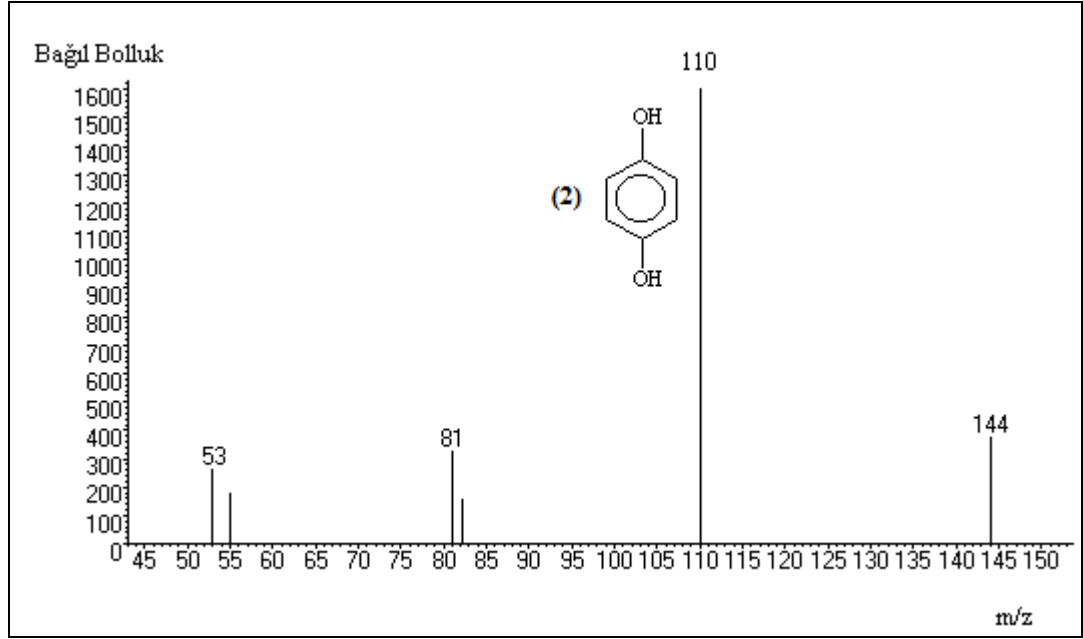
Bu kısım 4-Klorofenolün giderimi için yürütülen tüm sistemlerden elde edilen verileri içermektedir. Yükseltgeme yoluyla giderimde 4-klorofenolün büyük bir kısmı mineralize olurken bir kısmı da ara ve son ürünlere dönüşmektedir. Ara ve son ürünlerin derişimleri ilgili türe ait gaz kromatogramları ve kütle spektrumları aşağıda ilgili bölümlerde verilmiştir.

4-Klorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında 60. Dakikada elde edilen olası ürünler [(2) ve (3)] aşağıda gösterilmiştir.

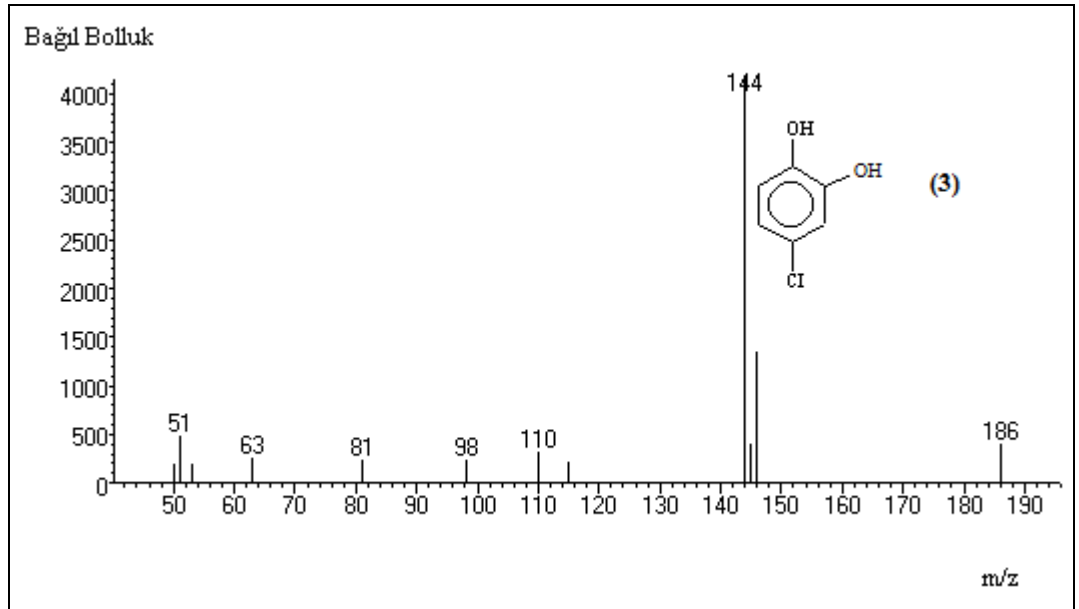
- (1) 4-klorofenol
- (2) 1,4-benzendiol (benzokinon)
- (3) 4-kloro-1,2-benzendiol



Şekil 3.5. 4-Klorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 1, Çalışma No:16)



Şekil 3.6. 4-Klorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örnekte bulunan benzokinetonun kütle spektrumu ($t_R = 27,558$ dk.)



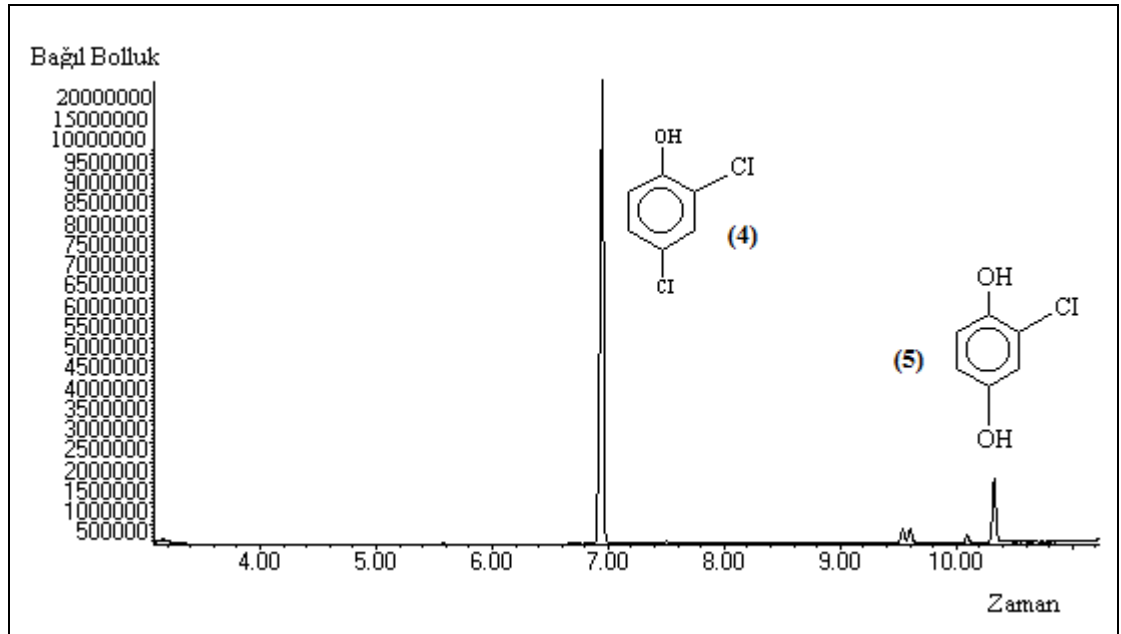
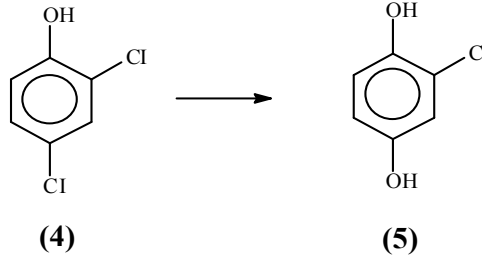
Şekil 3.7. 4-Klorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örnekte bulunan 4-kloro-1,2-benzenediolün kütle spektrumu ($t_R = 28,867$ dk.)

3.2.2. 2,4-Diklorofenolün GC/MS Analizi Sonucunda Gözlenen Ara ve Son Ürünler

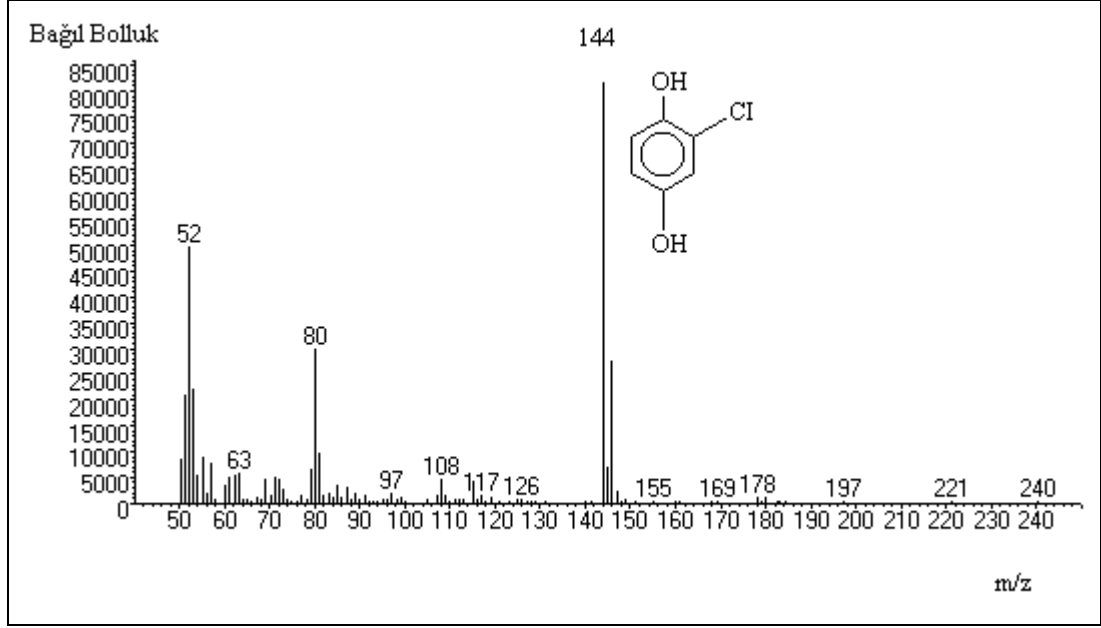
2,4-Diklorofenolün Fenton-benzeri $[Cu(II)/H_2O_2]$ yöntemi ile bozunmasında 60.dakikada elde edilen olası ürün (5) aşağıda gösterilmiştir.

(4) 2,4-diklorofenol

(5) 2-kloro-1,4-benzendiol



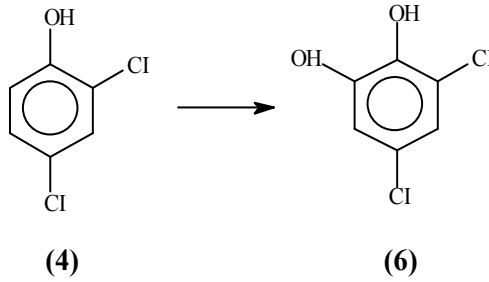
Şekil 3.8. 2,4-Diklorofenolün Fenton-benzeri $[Cu(II)/H_2O_2]$ yöntemi ile bozunmasında 60.dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:12)

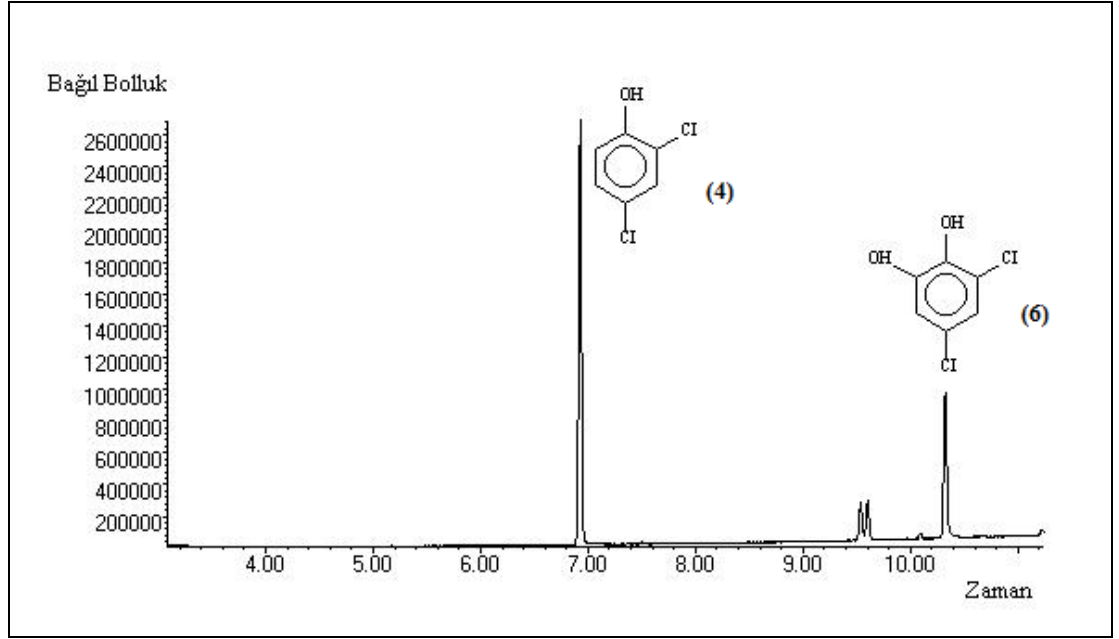


Şekil 3.9. 2,4-Diklorofenolün Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örnekte bulunan 2-kloro-1,4-benzendiolün kütle spektrumu (t_R= 9,60 dk.)

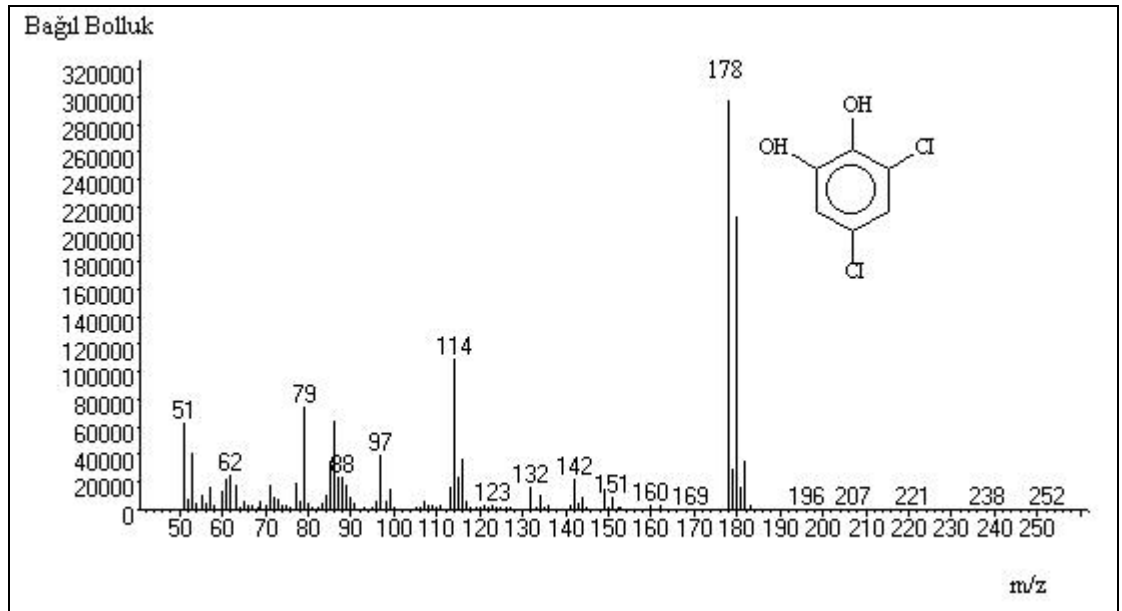
2,4-Diklorofenolün bir diğer yöntem olan Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örnekte bulunan olası ürün 2,4-diklorobenzen-1,6-diol aşağıda gösterilmiştir.

- (4) 2,4-diklorofenol
(6) 2,4-diklorobenzen-1,6-diol





Şekil 3.10. 2,4-Diklorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:18)



Şekil 3.11. 2,4-Diklorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örnekte bulunan 2,4-diklorobenzen-1,6-diol'un kütle spektrumu (t_R= 10,326 dk.)

3.2.3. 2,4,6-Triklorofenolün GC/MS Analizi Sonucunda Gözlenen Ara ve Son Ürünler

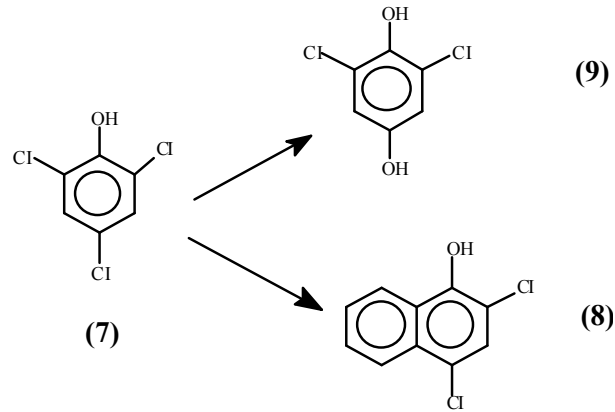
2,4,6-Triklorofenolün Fenton yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örnekte olası ürünlere ait gaz kromatogramları ve kütle spektrumları aşağıda Şekil 3.47 ve 3.48’de verilmiştir.

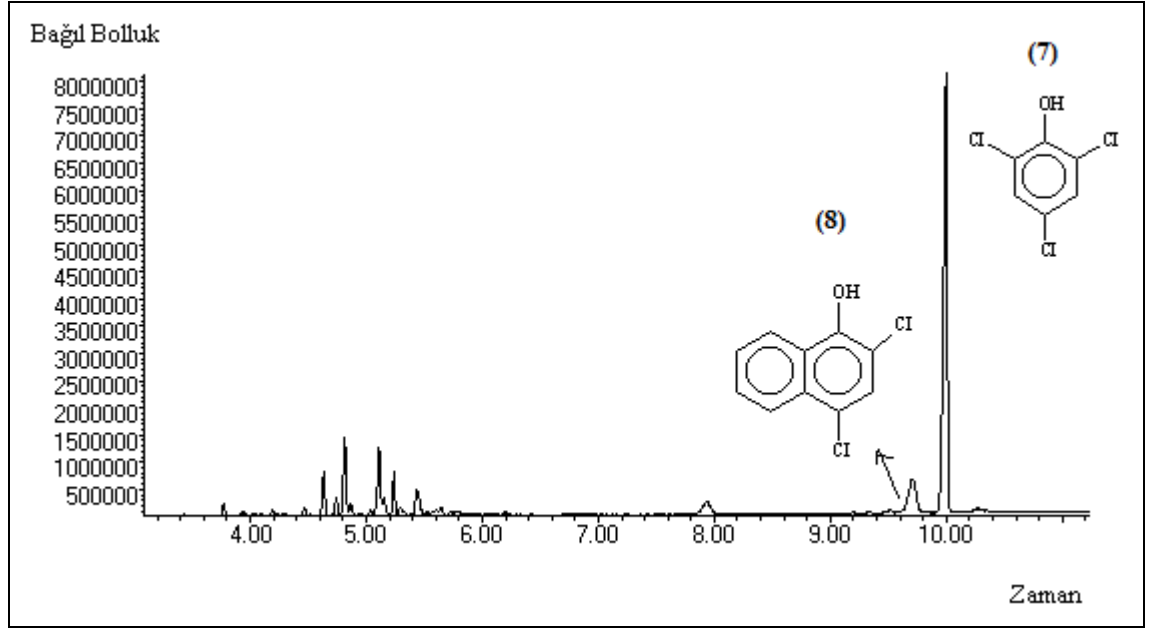
2,4,6-Triklorofenolün Fenton yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örnekte bulunan olası ürünler [(8) ve(9)]aşağıda gösterilmiştir.

(7) 2,4,6-triklorofenol

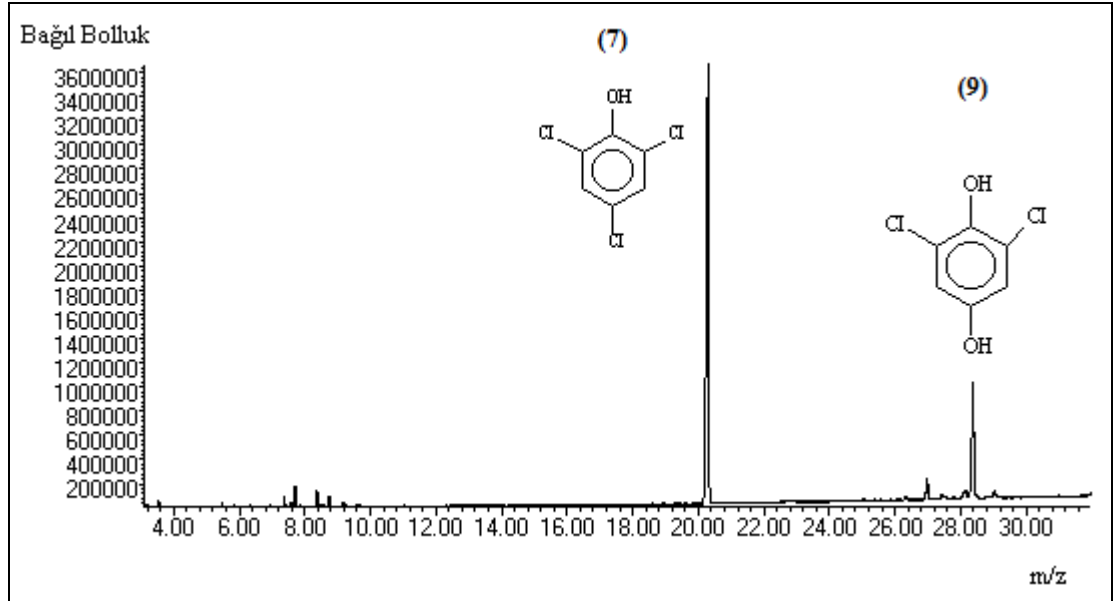
(8) 2,4-dikloro-1-naftol

(9) 2,6-diklorohidrokinon





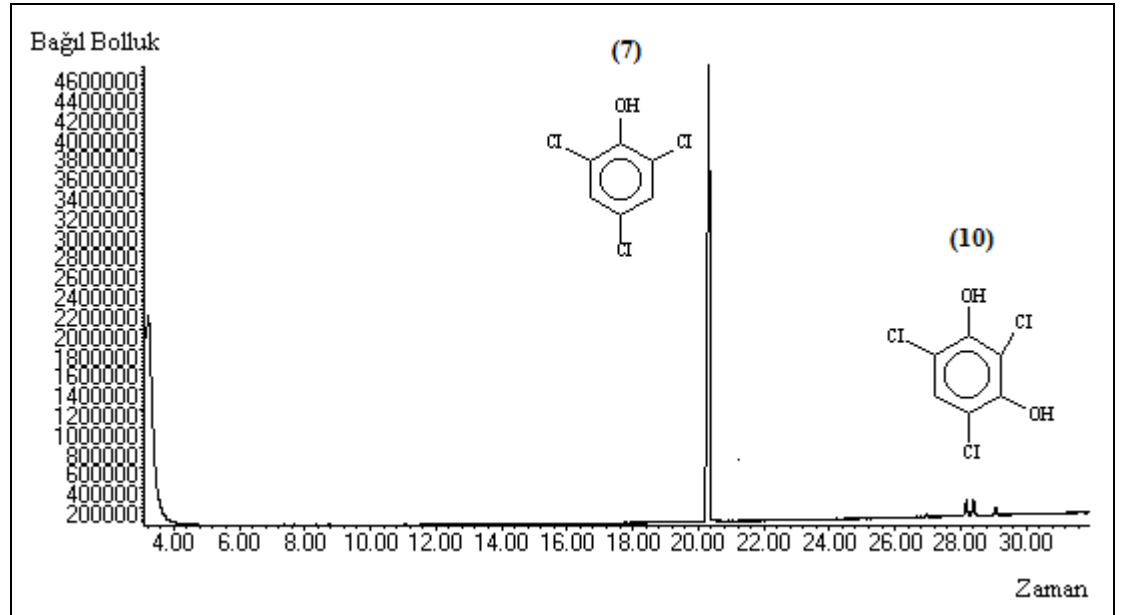
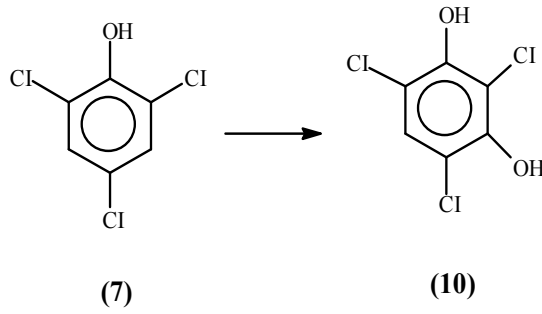
Şekil 3.12. 2,4,6-Triklorofenolün Fenton yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin 1. gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:7)



Şekil 3.13. 2,4,6-Triklorofenolün Fenton yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin 2. gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 1, Çalışma No:8)

2,4,6-Triklorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örnekte bulunan olası ürün (10) aşağıda gösterilmiştir.

- (7) 2,4,6-triklorofenol
 (10) 2,4,6-triklorobenzen-1,3-diol



Şekil 3.14. 2,4,6-Triklorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 1, Çalışma No:20)

3.3. KOİ BULGULARI

Tüm klorofenoller için materyal-metot kısmında Bölüm 2.7.1, 2.7.2 ve 2.7.3’de deneysel çalışma detayları açıklanan işlemler sonucunda elde edilen KOİ verileri Çizelge 3.1-3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Klorofenollerin Fenton yöntemi ile giderimi sonunda ölçülen KOİ değerleri

Klorofenollerin Fenton Yöntemi ile Giderimi Sonrasındaki Örneklerinin KOİ Analizi		
Çalışma şartları : Klorofenol (10^{-3} M), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.00278), pH=2, H_2O_2 (0.1 mL)		
Klorofenol türü	Örneklerin alındığı ortam, zaman ve (bazı durumlarda alınan örneğe eklenen MnO_2)	KOİ değeri (mg.L^{-1})
4-klorofenol	H_2O_2 eklenmeden önce 0. dakika	343.6
4-klorofenol	H_2O_2 ekledikten sonra 0. dakika	190.9
4-klorofenol	H_2O_2 ekledikten sonra 0. dakika (MnO_2)	69.1
4-klorofenol	H_2O_2 ekledikten sonra 60. dakika	152.7
4-klorofenol	H_2O_2 ekledikten sonra 60. dakika (MnO_2)	57.3
2,4-diklorofenol	H_2O_2 eklenmeden önce 0. dakika	90.2
2,4-diklorofenol	H_2O_2 ekledikten sonra 0. dakika	69.3
2,4-diklorofenol	H_2O_2 ekledikten sonra 0. dakika (MnO_2)	51.9
2,4-diklorofenol	H_2O_2 ekledikten sonra 60. dakika	121.1
2,4-diklorofenol	H_2O_2 ekledikten sonra 60. dakika (MnO_2)	17.3
2,4,6-triklorofenol	H_2O_2 eklenmeden önce 0. dakika	96.0
2,4,6-triklorofenol	H_2O_2 ekledikten sonra 0. dakika	307.2
2,4,6-triklorofenol	H_2O_2 ekledikten sonra 0. dakika (MnO_2)	38.4
2,4,6-triklorofenol	H_2O_2 ekledikten sonra 60. dakika	249.6
2,4,6-triklorofenol	H_2O_2 ekledikten sonra 60. dakika (MnO_2)	40.4

Çizelge 3.2. Klorofenollerin Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂] yöntemi ile giderimi sonunda ölçülen KOİ değerleri

Klorofenollerin Fenton-benzeri Yöntemi ile Giderimi Sonrasındaki Örneklerinin KOİ Analizi		
Çalışma şartları : Klorofenol (10⁻³ M), CuSO₄.5H₂O (0.00378), pH=2, H₂O₂ (0.1 mL)		
Klorofenol türü	Örneklerin alındığı ortam, zaman ve (bazı durumlarda alınan örneğe eklenen MnO₂)	KOİ değeri (mg.L⁻¹)
4-klorofenol	H ₂ O ₂ eklenmeden önce 0. dakika	343.6
4-klorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 0. dakika	226.5
4-klorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 0. dakika (MnO ₂)	37.7
4-klorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 60. dakika	169.9
4-klorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 60. dakika (MnO ₂)	343.1
2,4-diklorofenol	H ₂ O ₂ eklenmeden önce 0. dakika	90.2
2,4-diklorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 0. dakika	344.7
2,4-diklorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 0. dakika (MnO ₂)	145.2
2,4-diklorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 60. dakika	326.6
2,4-diklorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 60. dakika (MnO ₂)	67.7
2,4,6-triklorofenol	H ₂ O ₂ eklenmeden önce 0. dakika	96.0
2,4,6-triklorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 0. dakika	230.4
2,4,6-triklorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 0. dakika (MnO ₂)	57.6
2,4,6-triklorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 60. dakika	230.4
2,4,6-triklorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 60. dakika (MnO ₂)	38.4

Çizelge 3.3. Klorofenollerin Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile giderimi sonunda ölçülen KOİ değerleri

Klorofenollerin Fenton-benzeri Yöntemi ile Giderimi Sonrasındaki Örneklerinin KOİ Analizi		
Çalışma şartları : Klorofenol (10⁻³ M), VOSO₄.H₂O (0.00181), pH=2, H₂O₂ (0.1 mL)		
Klorofenol türü	Örneklerin alındığı ortam, zaman ve (bazı durumlarda alınan örneğe eklenen MnO₂)	KOİ değeri (mg.L⁻¹)
4-klorofenol	H ₂ O ₂ eklenmeden önce 0. dakika	343.6
4-klorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 0. dakika	245.3
4-klorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 0. dakika (MnO ₂)	75.5
4-klorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 60. dakika	188.7
4-klorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 60. dakika (MnO ₂)	343.6
2,4-diklorofenol	H ₂ O ₂ eklenmeden önce 0. dakika	90.2
2,4-diklorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 0. dakika	268.8
2,4-diklorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 0. dakika (MnO ₂)	115.2
2,4-diklorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 60. dakika	153.6
2,4-diklorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 60. dakika (MnO ₂)	82.2
2,4,6-triklorofenol	H ₂ O ₂ eklenmeden önce 0. dakika	96.0
2,4,6-triklorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 0. dakika	230.4
2,4,6-triklorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 0. dakika (MnO ₂)	38.4
2,4,6-triklorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 60. dakika	230.4
2,4,6-triklorofenol	H ₂ O ₂ ekledikten sonra 60. dakika (MnO ₂)	69.1

Çizelge 3.4. Klorofenollerin fotokatalitik [TiO₂/UV] yöntem ile giderimi sonunda ölçülen KOİ değerleri

Fotokatalitik Yöntem ile Hazırlanan Klorofenol Örneklerinin KOİ Analizi		
Çalışma şartları : Klorofenol (100ppm), TiO₂ (0.1g)		
Klorofenol türü	Örneklerin alındığı ortam, zaman ve (bazı durumlarda alınan örneğe eklenen MnO₂)	KOİ değeri (mg.L⁻¹)
4-klorofenol	TiO ₂ ekledikten sonra 0. dakika	132.7
4-klorofenol	TiO ₂ ekledikten sonra 60. dakika	85.3
2,4-diklorofenol	TiO ₂ ekledikten sonra 0. dakika	38.4
2,4-diklorofenol	TiO ₂ ekledikten sonra 60. dakika	0.0
2,4,6-triklorofenol	TiO ₂ ekledikten sonra 0. dakika	115.2
2,4,6-triklorofenol	TiO ₂ ekledikten sonra 60. dakika	57.6

Çizelge 3.5. Klorofenollerin fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] yöntem ile giderimi sonunda ölçülen KOİ değerleri

Fotokatalitik Yöntem ile Hazırlanan Klorofenol Örneklerinin KOİ Analizi		
Çalışma şartları : Klorofenol (100ppm), AgTiO₂ (0.1g)		
Klorofenol türü	Örneklerin alındığı ortam, zaman ve (bazı durumlarda alınan örneğe eklenen MnO₂)	KOİ değeri (mg.L⁻¹)
4-klorofenol	Ag-TiO ₂ ekledikten sonra 0. dakika	180.1
4-klorofenol	Ag-TiO ₂ ekledikten sonra 60. dakika	85.3
2,4-diklorofenol	Ag-TiO ₂ ekledikten sonra 0. dakika	38.4
2,4-diklorofenol	Ag-TiO ₂ ekledikten sonra 60. dakika	0.0
2,4,6-triklorofenol	Ag-TiO ₂ ekledikten sonra 0. dakika	115.2
2,4,6-triklorofenol	Ag-TiO ₂ ekledikten sonra 60. dakika	12.7

3.4. GC/MS VERİLERİNDEN GİDERİM HESAPLAMALARI

Sonuçların kolay sunulması açısından kullanılan yöntemler ilgili çizelge ve grafiklerde aşağıda kodlanmış şekliyle yer almaktadır.

Fenton yöntemi ile giderim → 1

Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂] yöntemle giderim→2

Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemle giderim→3

Fotokatalitik [TiO₂/UV] yöntemle giderim→4

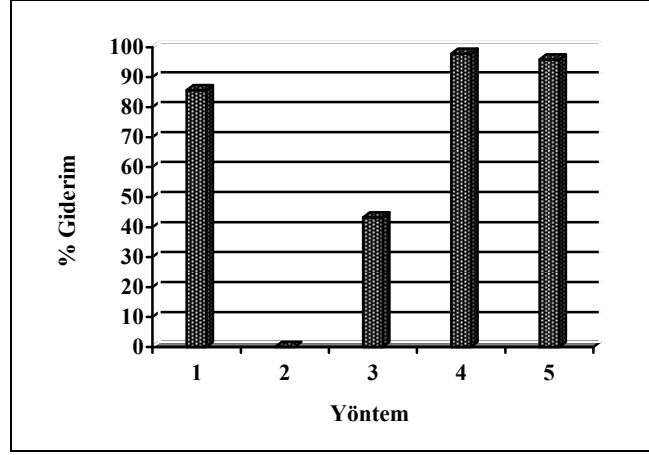
Fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] yöntemle giderim→5

Her bir ilgili klorofenol türü için GC/MS verilerinden giderim hesaplamaları yapılırken aşağıda yer alan %Giderim eşitliği kullanılmıştır. Bu şekilde hesaplanan %Giderim sonuçları Bölüm 3.4.1, 3.4.2 ve 3.4.3'deki çizelgelerde verilmiştir.

$$\%Giderim = \frac{0.\text{dakikada alınan örneğin bağıl bolluğu} - 60.\text{dakikada alınan örneğin bağıl bolluğu}}{0.\text{dakikada alınan örneğin bağıl bolluğu}} \times 100$$

3.4.1. 4-Klorofenol için Yöntemlerle Sağlanan %Giderim

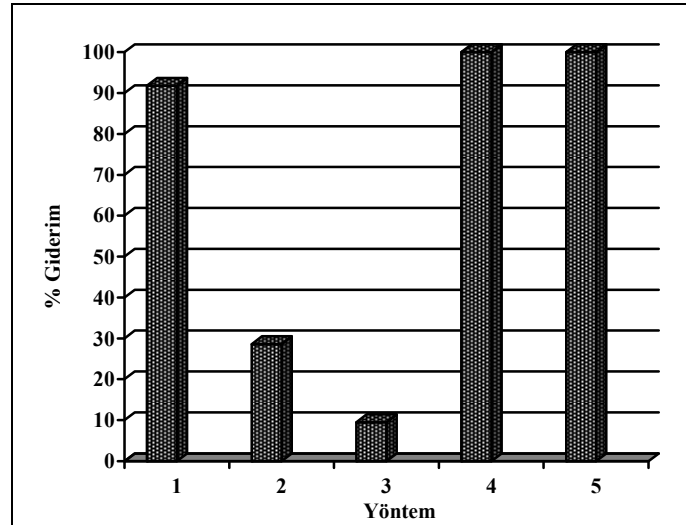
4-Klorofenol için GC/MS verilerinden elde edilen bağıl bolluklarından yararlanılarak hesaplanan %Giderim sonuçları Şekil 3.15'de verilmiştir.



Şekil 3.15. 4-Klorofenolün tüm yöntemlerde %Giderim oranları

3.4.2. 2,4-Diklorofenol için Yöntemlerle Sağlanan %Giderim

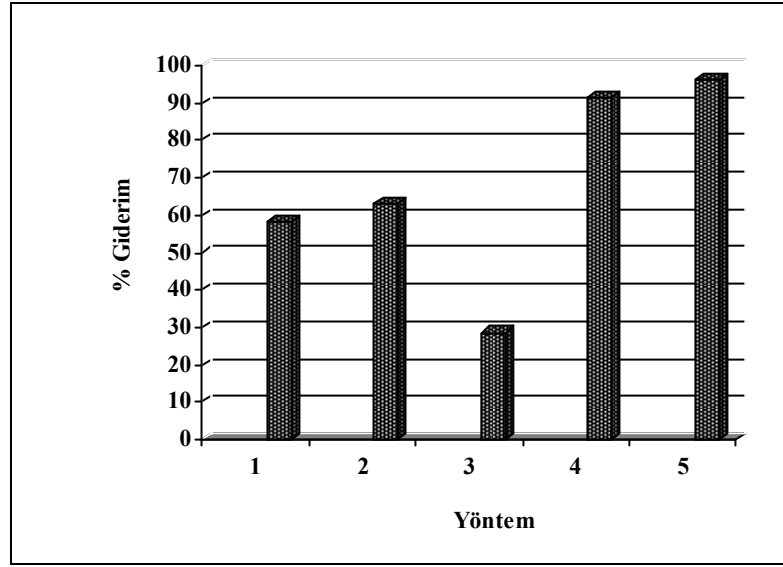
2,4-Diklorofenol için GC/MS verilerinden elde edilen bağıl bolluklarından yararlanılarak hesaplanan %Giderim sonuçları Şekil 3.16'da verilmiştir.



Şekil 3.16. 2,4-Diklorofenolün tüm yöntemlerde %Giderim oranları

3.4.3. 2,4,6-Triklorofenol için Yöntemlerle Sağlanan %Giderim

2,4,6-Triklorofenol için GC/MS verilerinden elde edilen bağıl bolluklarından yararlanılarak hesaplanan %Giderim sonuçları Şekil 3.17’de verilmiştir.



Şekil 3.17. 2,4,6-Triklorofenolün tüm yöntemlerde %Giderim oranları

3.5. KOİ VERİLERİNDEN GİDERİM HESAPLAMALARI

Sonuçların kolay sunulması açısından kullanılan yöntemler ilgili çizelge ve grafiklerde aşağıda kodlanmış şekliyle yer almaktadır.

Fenton yöntemi ile giderim → 1

Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂] yöntemle giderim→2

Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemle giderim→3

Fotokatalitik [TiO₂/UV] yöntemle giderim→4

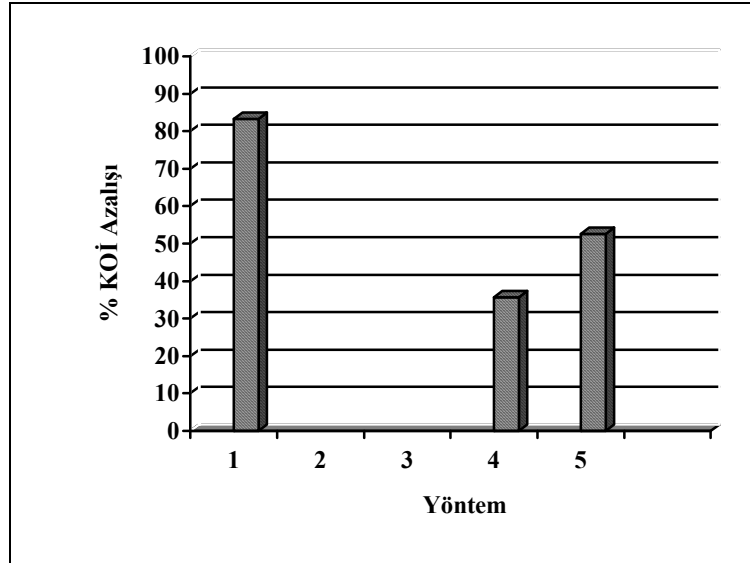
Fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] yöntemle giderim→5

KOİ verilerinden giderim hesaplamaları yapılırken aşağıda yer alan %Giderim eşitliği kullanılmıştır.

$$\%KOİ \text{ Azalışı} = \frac{0.\text{dakikada alınan örneğin KOİ değeri} - 60.\text{ dakikada alınan örneğin KOİ değeri}}{0.\text{dakikada alınan örneğin KOİ değeri}} \times 100$$

3.5.1. 4-Klorofenol için Yöntemlerle Sağlanan %KOİ Azalışı

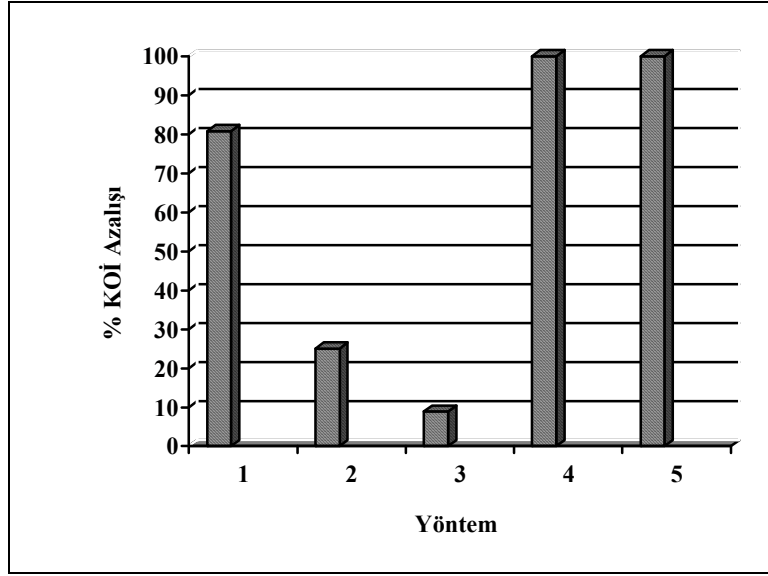
Çizelge 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 ve 3.5’de 4-klorofenol için gösterilen KOİ verilerinden elde edilen %KOİ Giderim sonuçları, %KOİ Azalışı olarak Şekil 3.18’de verilmiştir.



Şekil 3.18. 4-Klorofenolün tüm yöntemlerde %KOİ Giderim oranları

3.5.2. 2,4-Diklorofenol için Yöntemlerle Sağlanan %KOİ Azalışı

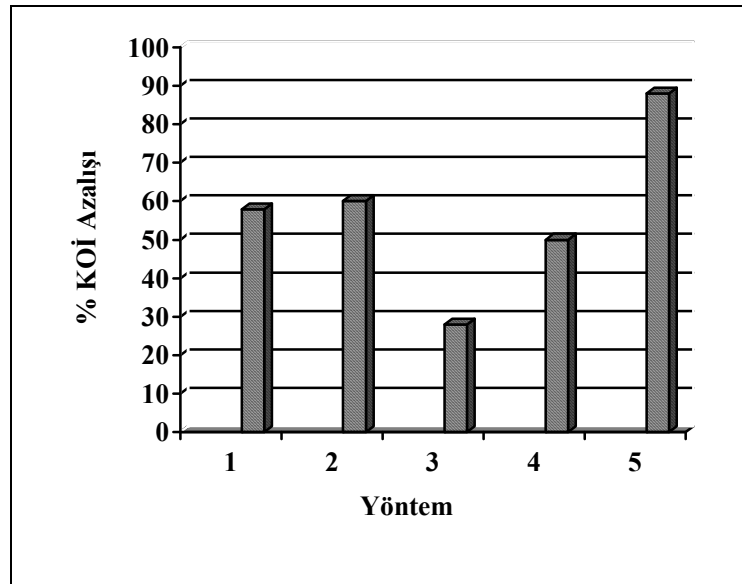
Çizelge 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 ve 3.5’de 2,4-diklorofenol için gösterilen KOİ verilerinden elde edilen %KOİ Giderim sonuçları, %KOİ Azalışı olarak Şekil 3.19’da verilmiştir.



Şekil 3.19. 2,4-Diklorofenolün tüm yöntemlerde %KOİ Giderim oranları

3.5.3. 2,4,6-Triklorofenol için Yöntemlerle Sağlanan %KOİ Azalışı

Çizelge 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 ve 3.5’de 2,4,6-triklorofenol için gösterilen KOİ verilerinden elde edilen %KOİ Giderim sonuçları, %KOİ Azalışı olarak Şekil 3.20’de verilmiştir.



Şekil 3.20. 2,4,6-Triklorofenolün tüm yöntemlerde %KOİ Giderim oranları

4.TARTIŞMA ve SONUÇ

Kömür destilasyon ünitelerinden, petrokimya endüstrisinden ve birçok fenol, klorofenol kullanan endüstri atıklarının suya verilmesiyle ham suda klorofenol bulunmaktadır. Aynı zamanda klorofenol nadir de olsa evsel atık sularda da görülür. Fenollü sular klorlandıktan sonra esas tepkime ürünü olarak 2 ve 4-klorofenol, 2,4-diklorofenol ve 2,4,6-triklorofenol meydana gelebilir. 2,4-diklorofenol herbisitlerin ara ürünü olarak ve pentaklorofenole bağlı olarak bulunur. Pentaklorofenol odunun korunmasında 2,4,5-triklorofenol mantar giderici olarak ve 2,4,6-triklorofenol antiseptik olarak kullanılmaktadır. 2,4,6-triklorofenol aynı zamanda insektisitlerde önemlidir. 2,3,4,6-tetraklorofenol insektisit ve odun koruyucu olarak fazla miktarda kullanılmaktadır.

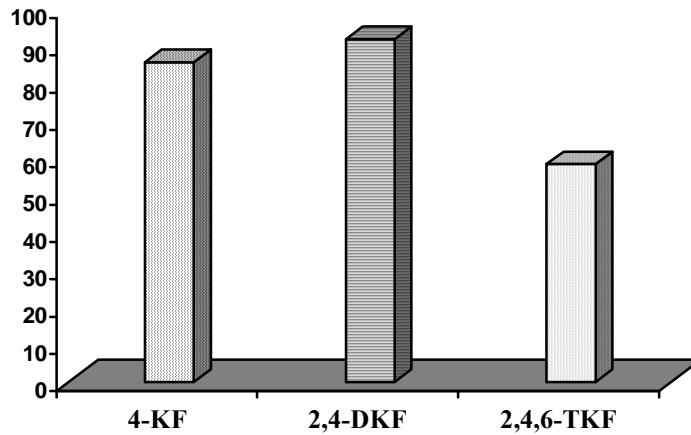
Yeterli bir biyolojik arıtım verimi elde edilebilmesinin temel koşulu, toksik madde derişimini belirli bir seviyede tutmaktır. Tesislerdeki en önemli işletme problemlerinden biri buradan kaynaklanır. Toksik madde limit değerleri tesisin toplam organik madde içeriğine ve işletme verimine bağlıdır. Yapay biyolojik arıtma yöntemleri için 150-160 mg.L⁻¹'lik bir fenol derişimi limit olarak verilmektedir. Doğal biyolojik arıtma (sulama ve filtre yatakları) için limit 125-500 mg.L⁻¹ fenoldür (www.cem.yildiz.edu.tr/belgeler/ders-notlari/2006-07-2/ck-II/ck2-df10.pdf). Biyolojik ve biyokimyasal fenol giderme yöntemleri daha önce bahsedilen geri kazanım yöntemlerine göre daha pahalıdır. Kimyasal yükseltgeme yöntemlerine göre ise daha ekonomiktirler. Yine de endüstriyel atık suların arıtımında en az tercih edilen yöntemler olarak bilinirler.

Bu çalışmada; 4-klorofenol, 2,4-diklorofenol ve 2,4,6-triklorofenol gibi organik maddeler üzerinde, homojen bir sistem olarak Fenton ve Fenton-benzeri, heterojen bir sistem olarak da TiO₂/UV ve Ag-TiO₂/UV'nin kullanıldığı fotokatalitik giderim sistemlerinin klorofenoller için belirlenmiş literatür verileri de dikkate alınarak yeni katalizör sistemleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Önerilen sistemler için giderim oranları, GC/MS ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) analizleriyle belirlenmiştir. Ara ve son ürünler GC/MS analizleri ile belirlenmiş ve olası bozunma mekanizmaları önerilmiştir.

4.1. FENTON YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN GİDERİM VERİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Klorofenollerin Fenton yöntemi ile gideriminde, Bölüm 2.2’de yapılan açıklamalar doğrultusunda Fenton yöntemi uygulanmıştır. Daha önceden de bahsedildiği gibi tepkimenin ilerleyişini daha doğrusu giderim etkinliğini etkileyen bir takım etmenler vardır. Bunların başında klorofenollerin başlangıç derişimi, katalitik demir iyonlarının derişimi ve hidrojen peroksit derişimi gelmektedir. Fakat bu parametreler fenolde klor sayısı arttıkça değişim göstermektedir. Fenton tepkimesi için stokiyometrik katsayı yaklaşık olarak 0.5 mol organik bileşik/1 mol H₂O₂’dir (Chamarro ve Ark., 2001). H₂O₂’nin derişimi arttıkça klorofenollerin de bozunması artar. Bu nedenle literatür verileri göz önüne alınarak başlangıç klorofenol miktarı 1.10⁻² M, Fe²⁺ derişimi 1.10⁻² M ve değişik oranlarda H₂O₂ kullanılarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmayı etkileyen diğer bir faktör ise pH’dır. Tüm çalışmalarda literatür değerleri (Pera Titus ve Ark., 2004) göz önüne alınarak ortam pH’ı H₂SO₄ ile 2’ye ayarlanmıştır.

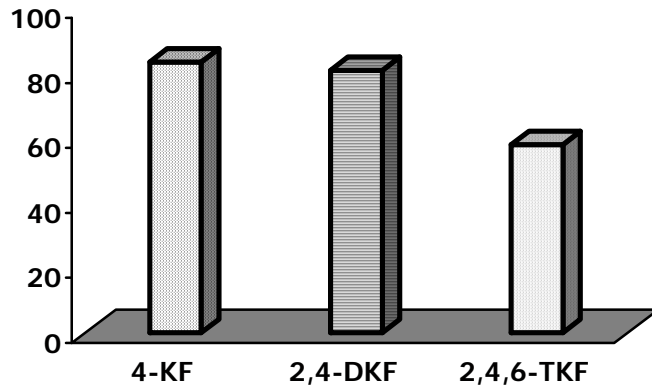
Klor sayısına bağlı olarak uygulanan yöntemin etkinliği karşılaştırmalı olarak da verilebilir. Çalışılan klorofenollerin Fenton yöntemi ile giderimi sonucunda elde edilen GC/MS analizi sonuçlarının klor sayısına bağlı olarak kıyaslanması sütun halinde Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Klorofenollerin Fenton yöntemi ile giderimi sonucu GC/MS analizinden elde edilen %Giderim verilerinin sütun halinde gösterimi

Şekil 4.1’de de görüldüğü gibi Fenton yöntemi ile yüksek giderimler elde edilmiştir. Mevcut literatürlerdeki bilgilerden elde edilen genel sonuca göre; Fenton yöntemi ile sağlanan %Giderimde beklenen etkinlik sırası 4-KF>2,4-DKF>2,4,6-TKF şeklindedir. Çünkü moleküle bağlı klor sayısı arttıkça bozundurma işlemi zor olmaktadır. Fenton yöntemi ile yapılan çalışmalardan elde edilen verilere göre %Giderim sıralaması 2,4-DKF>4-KF>2,4,6-TKF şeklinde bulunmuştur. Bu durum literatürlere göre beklenen verilerle ters düşmektedir. Titizlikle çalışılmasına rağmen bu durumun örneklerin yeteri kadar iyi çözünememiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Klorofenollerin çözünürlükleri klor sayısı arttıkça azalmakta olup 4-klorofenol, 2,4-diklorofenol ve 2,4,6-triklorofenol için sırasıyla $27 \text{ g.L}^{-1} > 4.5 \text{ g.L}^{-1} > 0.434 \text{ g.L}^{-1}$ ’dir.

Fenton yöntemi ile giderim sonucunda elde edilen KOİ analizi sonuçlarının klor sayısına bağlı olarak kıyaslanması sütun halinde Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Klorofenollerin Fenton yöntemi ile giderimi sonucu elde edilen %KOİ giderim verilerinin sütun halinde gösterimi

Fenton yöntemi ile giderim sonunda elde edilen sonuçlara her bir klorofenol türü için bakıldığında;

4-Klorofenol için GC/MS ile elde edilen sonuca göre %85.7’lik bir giderim, KOİ sonucuna göre ise %83.3’lük bir giderim elde edilmiştir. Her iki sonuçtan da görüleceği gibi 4-klorofenol için Fenton yöntemi ile giderim yüksek etkinlik gösterdiği gibi GC/MS ve KOİ sonuçları da birbirini desteklemektedir.

2,4-Diklorofenol için GC/MS ile elde edilen sonuca göre %91,8'lik bir giderim, KOİ sonucuna göre ise %80.8'lik bir giderim elde edilmiştir. Değer olarak birbirine yakın olmamakla birlikte her iki giderim sonucundan yola çıkarak 2,4-diklorofenolün Fenton yöntemi ile etkin olarak giderilebileceği söylenilebilir. Bayyari ve Ark. (2007) tarafından yayınlanan bir çalışmada 2,4-diklorofenolün farklı ileri yükseltgeme yöntemleri ile gideriminde Fenton yönteminin en etkin giderimi sağladığı rapor edilmiştir.

2,4,6-Triklorofenol için GC/MS ile elde edilen sonuca göre %58.3'lük bir giderim, KOİ sonucuna göre ise %57.9'luk bir giderim elde edilmiştir. Her iki sonuçtan da görüleceği gibi Fenton yöntemi ile giderim orta derecede etkinlik göstermektedir. Ancak gerek GC/MS gerekse KOİ sonuçları uyumludur ve 2,4,6-triklorofenolün büyük oranda parçalanmaya uğradığını göstermektedir. Farrokhi ve Ark. (2004) 2,4,6-triklorofenolün Fenton yöntemiyle gideriminde 1 saatlik yükseltgeme süreci sonrasında $H_2O_2/2,4,6$ -triklorofenol oranı 3 iken sadece %37 KOİ giderimi sağlandığı rapor edilmiştir. Bu oran 7'den büyük olduğunda KOİ giderim oranı %70'e ulaşmaktadır. Eğer deklorinasyon gibi sadece kısmi yükseltgenme oluşsaydı KOİ giderimi daha düşük olarak bulunurdu. Bu da yöntemin organik yapıyı mineralize etmede başarılı olduğunun göstergesidir.

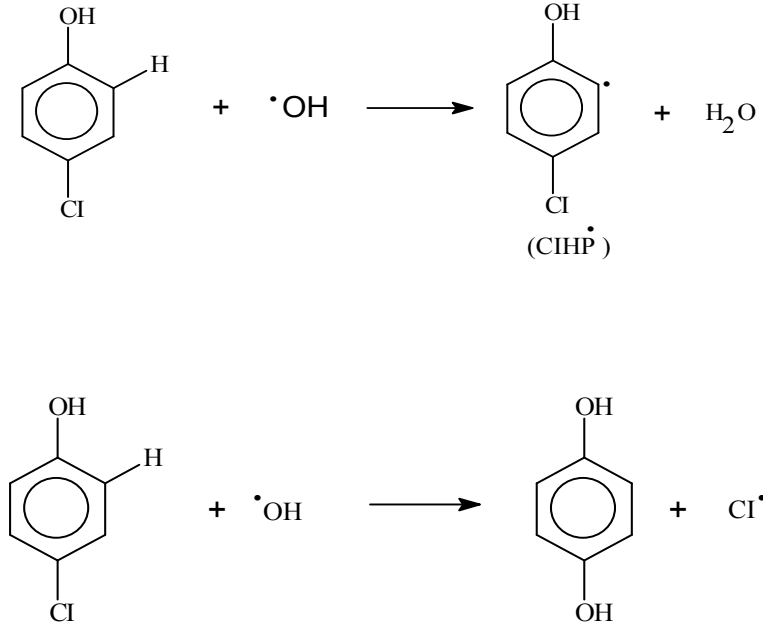
Tüm bu verilerden yola çıkarak ve elde bulunan literatür bilgilerine göre klorofenoller için Fenton yönteminin, ileri yükseltgeme yöntemleri içinde organik kirlilik gideriminde en etkin yöntemlerden biri olduğu söylenilebilir.

4.2. FENTON YÖNTEMİ İLE YÜKSELTGENME ARA VE SON ÜRÜN BULGULARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

4.2.1. 4-Klorofenol

Fenton sisteminde, tepkimeyi başlatmak için uygun miktarda H_2O_2 eklendiğinde hidroksil radikalleri oluşur. Organik türlerin yükseltgenme süresince $OH\cdot$ radikalının yapacağı ilk atağın, bir çift bağa katılma ya da bir hidrojen atomunun ayrılmasına neden olduğu düşünülmektedir (Legrini ve Ark., 1993). 4-Klorofenol üzerinde hidroksil radikalının atağı, klordan daha güçlü bir orto/para pozisyonu yönlendiricisi olan hidroksil

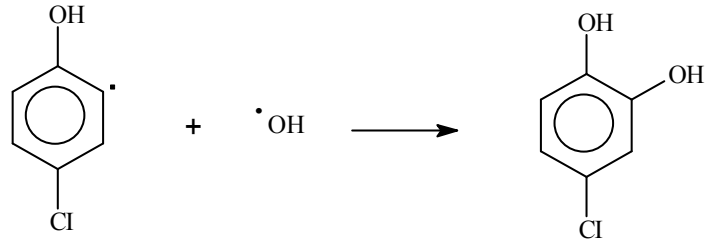
gruplarınca yönetilmektedir. Bu yönlendiricinin etkisi altında, hidroksil radikalının orto pozisyonundaki hidrojen grubuna atak yapmayı tercih ettiği Şekil 4.3’de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Hidroksil radikalının 4-klorofenole olası atak yapma şekilleri (Yingxun, 2007)

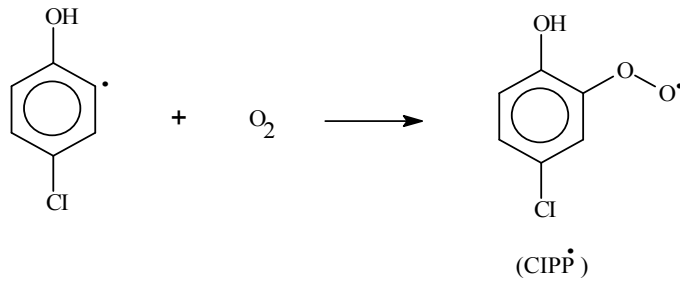
Bu hidroksil radikali 4-klorofenolden bir hidrojen atomunu kopararak 4-klorohidroksisikloheksadienil radikali (CIHP• radikali) üretir. Bir de hidroksil radikali 4-klorofenoldeki klor pozisyonuna atak yaptığıında, klor ayrılması sonucunda oluşabilecek olası ürün hidrokinondur.

Oksijenin yokluğunda, hidroksil radikali CIHP• radikali ile tepkimeye girer ve Şekil 4.4’de gösterildiği gibi 4-klorokatekol oluşur. Hidroksil radikalleri 4-klorokatekoldeki klor pozisyonuna atak yaptığıında 4-klorokatekoldeki klorun ayrılması sonucunda katekol oluşur.



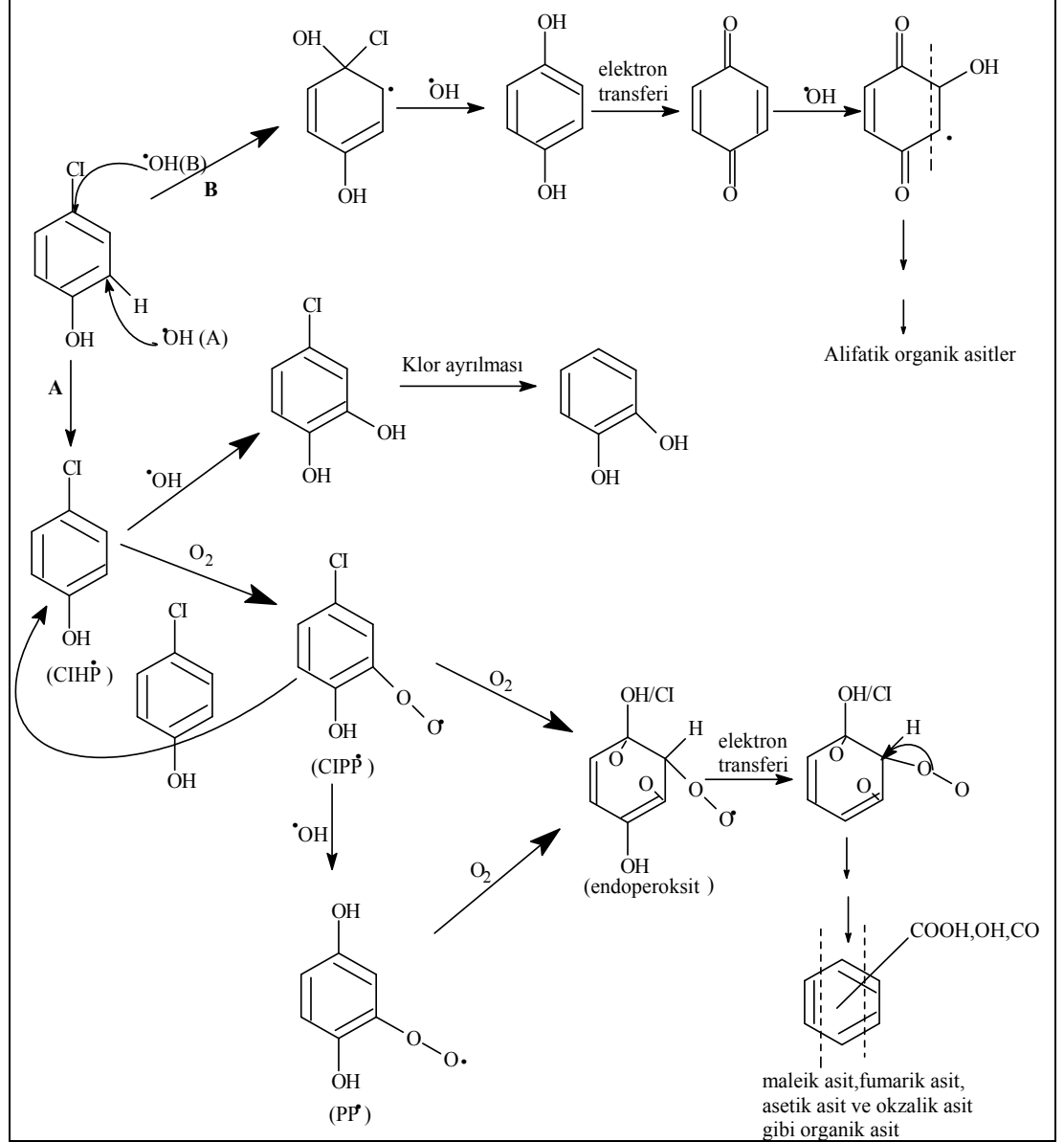
Şekil 4.4. Klorofenollerin Fenton yöntemi ile gideriminde oksijensiz ortamda önerilen mekanizma (Yingxun, 2007)

4-Klorokatekol oksijen varlığında daha az oluşmaktadır. Ayrıca organik radikaller moleküler oksijen eklenmesiyle peroksil radikali üretirler. Bu yüzden, Şekil 4.5’de gösterildiği gibi çözeltideki CIHP[•] radikalinin çözünmüş oksijen ile tepkimesi sonucunda orto-paraklorofenolperoksil radikalleri (CIPP[•]) oluştuğu ileri sürülmektedir. Bundan dolayı, 4-klorokatekolün oluşumu engellenmiştir.



Şekil 4.5. Klorofenollerin Fenton yöntemi ile gideriminde oksijenli ortamda önerilen mekanizma (Yingxun, 2007)

Şekil 4.6’da Fenton sistemi ile oksijenli ortamda 4-klorofenolün yükseltgenmesinde olası tüm yollar üzerinden tepkime mekanizması önerilmiştir.



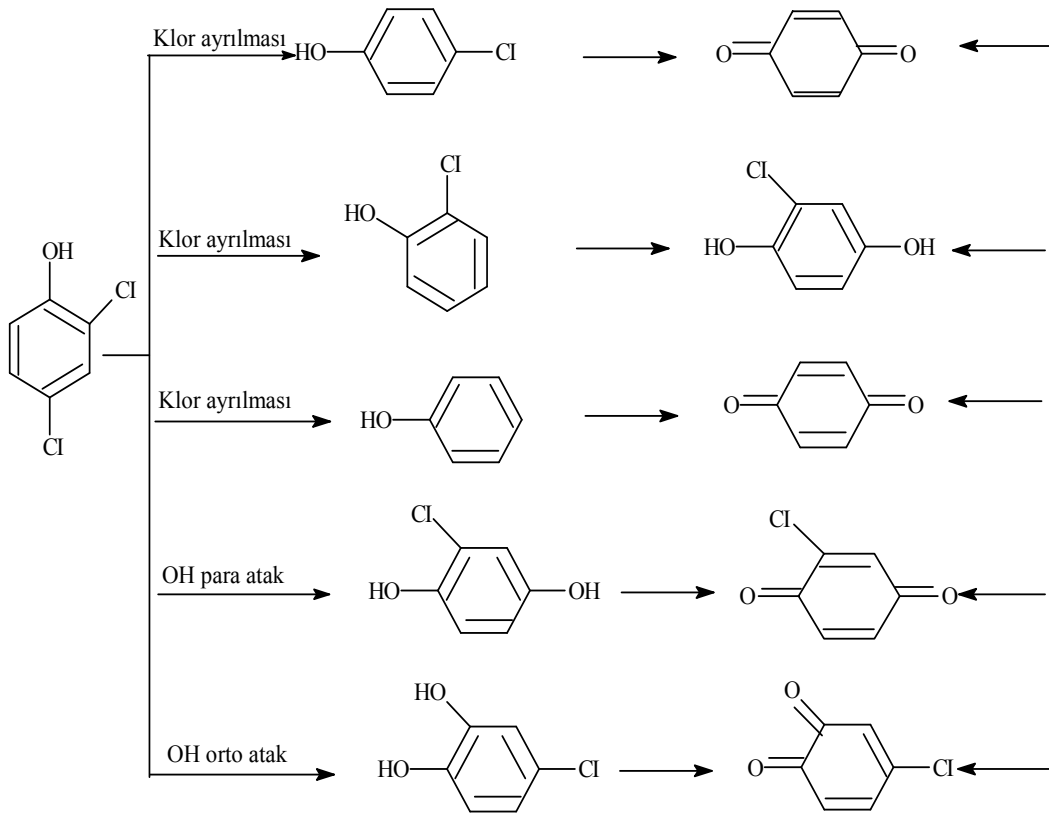
Şekil 4.6. 4-Klorofenolün Fenton yöntemi ile gideriminde önerilen mekanizma (Yingxun,2007)

Fenton yöntemi, giderimde yüksek etkinlik gösterir ve genellikle tam bir mineralizasyon sağlar, oluşacak ürünler de CO_2 ve H_2O 'dur. Çalışmada elde edilen veriler de bu sonucu desteklemektedir. GC/MS verilerinden yükseltgeme sonucunda CO_2 ve H_2O dışında herhangi bir ürün oluşumu gözlenmemiştir veya oluşan ürün derişimi çok düşük olduğundan belirleme sınırının altında kalmış olabilir.

GC/MS giderim oranlarıyla KOİ giderim oranları uyum içindedir. Fenton yükseltgemesi ile 4- klorofenolün giderim oranları sırasıyla %85.7 ve %83.3 olarak bulunmuştur. Bu sonuç göstermektedir ki 4-klorofenol yükseltgenerek parçalanmakta ve son ürünler inorganik mineralizasyon ürünleridir. KOİ gideriminin de %83.3 olması, yükseltgenme sonucunda organik yapının korunmadığı bulgusunu desteklemektedir.

4.2.2. 2,4-Diklorofenol

2,4-Diklorofenolün Fenton yöntemiyle yükseltgenmesi sonucu olası ürünler aşağıda Şekil 4.7'de verilmiştir. Yükseltgenerek giderim genellikle klor grubunun ayrıldığı deklorinasyon aşaması ve bunu izleyen hidroksillenme aşamasını içermektedir. Mono ve dihidroksil oluşumu çoğu zaman benzokinon oluşumu, aromatik halkanın açılması ile düz zincirli düşük mol kütleli karboksilik asitlerin oluşumu ve tamamen mineralizasyonla sonlanmaktadır.



Şekil 4.7. 2,4-Diklorofenolün farklı yollarla bozunması sonucu oluşabilecek ürünler (Song-hu Y. ve Xiao-hua L., 2005)

GC/MS giderim oranlarıyla KOİ giderim oranları farklı bulunmuştur. Fenton yükseltgemesi ile 2,4-klorofenolün giderim oranları sırasıyla %91.8 ve %80.8 olarak bulunmuştur. Bu sonuç göstermektedir ki 2,4-diklorofenol yükseltgenerek parçalanmakta ve son ürünler inorganik mineralizasyon ürünleridir. KOİ gideriminin %80.8 olması (GC/MS ile belirlenen orandan daha düşük) 2,4-diklorofenolün yükseltgenme sonucunda organik yapının korunmadığı ama çok düşük oranda da olsa organik yapılu ürünlerin olabileceğini desteklemektedir. Fenton yöntemiyle 2,4-diklorofenolün gideriminde GC/MS verilerinden yükseltgeme sonucunda herhangi bir ürün oluşumu gözlenmemiştir veya oluşan ürün derişimi çok düşük olduğundan belirleme sınırının altında kalmış olabilir. Bu nedenle 2,4-diklorofenolün bozunmasının ya Şekil 4.7’de önerilen olası yollar ve ürünlerin herhangi biri üzerinden oluşmuş olabileceği ya da mineralizasyonla sonlanmış olabileceği düşünülebilir.

4.2.3. 2,4,6-Triklorofenol

2,4,6-Triklorofenolün GC/MS giderim oranlarıyla KOİ giderim oranları diğer klorofenollere göre çok daha düşük olmasına karşın uyum içindedir. Fenton yükseltgemesi ile 2,4,6-triklorofenolün giderim oranları sırasıyla %58.3 ve %57.9 olarak bulunmuştur. Bu sonuçtan, 2,4,6-triklorofenolün yükseltgenerek parçalanmış olabileceği ve olası son ürünlerin inorganik mineralizasyon ürünleri olabileceği düşünülebilir.

2,4,6-Triklorofenolün Fenton yöntemi ile gideriminde, daha önce bu türlerin yükseltgenme ürünleri hakkında rapor edilmiş literatür verileri mevcut değildir. Literatür araştırmasında elektrokimyasal Fenton tepkimesi ile 2,4,6-triklorofenolün giderimi ile ilgili olarak ara ürün oluşumu rapor edilmiştir (Song-Hu ve Xiao-Hua, 2005). Bu çalışmada sadece deklorizasyonun olduğu ve 2,4,6-triklorofenolden yükseltgenme tepkimesi sonrasında 2,4-diklorofenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol olduğu gösterilmiştir.

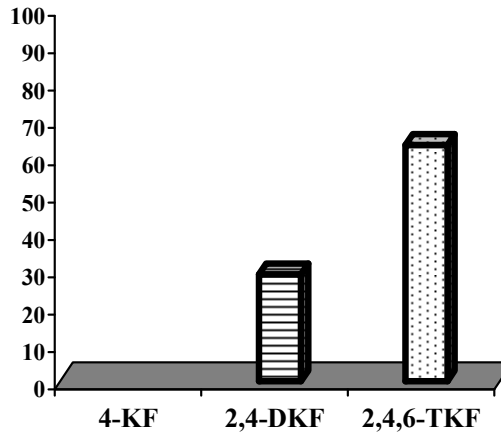
Bu nedenle daha düşük derişimli H₂O₂’in kullanıldığı çalışma ile (Çalışma No: 8 ve 9) 60. dakikada alınan örnekte GC/MS kromatogramına göre yükseltgenme ürünü olarak 2,4-dikloro-1-naftol ve 2,6-diklorohidrokinon bulunmuştur. Şekil 3.12 ve 3.13’de verilen kromatogramlarda kütle spektrometresi kütüphanesi karşılaştırması ile bu türler tanımlanmıştır.

4.3. FENTON-BENZERİ YÖNTEM İLE ELDE EDİLEN VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Fenton-benzeri yöntemin çalışmada kullanılmasının ana gerekçesi Fenton yönteminden daha etkin olan bir sistemin geliştirilmesidir. Fenton-benzeri yöntemde katalizör olarak Fe(II) yerine Cu(II) ve V(IV) iyonları ile çalışılmıştır. Kullanılan katalizörler dışında bu yöntemler arasında herhangi bir uygulama farkı olmadığı için uygulama maliyeti açısından da bir sorun yaratmaz.

Klorofenollerin Fenton-benzeri yöntemi ile giderimi, Bölüm 2.3’de ayrıntısıyla açıklanmıştır. Bu yöntemin uygulanmasında Fenton da olduğu gibi pH 2’ye ayarlanmıştır. Aslında Fenton-benzeri yöntemde Fenton’da olduğu gibi pH ayarlama zorunluluğu olmamasına rağmen, deneysel şartların her bir yöntem için aynı olması, sonuçların değerlendirilmesinde önem arz etmektedir.

Klorofenollerin Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂] yöntemle gideriminde elde edilen GC/MS analizi sonuçlarının klor sayısına bağlı olarak kıyaslanması sütun halinde Şekil 4.8’de gösterilmiştir.

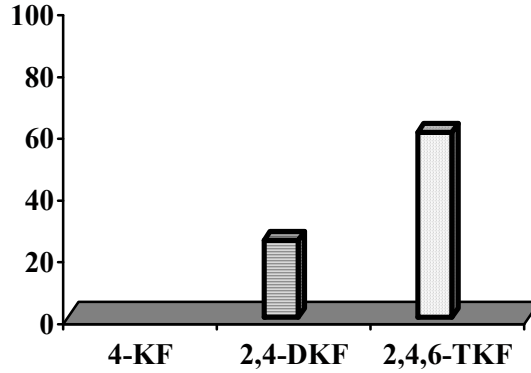


Şekil 4.8. Klorofenollerin Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂] yöntem ile GC/MS analizinden elde edilen %Giderim verilerinin sütun halinde gösterimi

Şekil 4.8’de görüldüğü gibi 4-klorofenol için %Giderim 0.0 dır. Bu değere bakıldığında, Fenton-benzeri yönteminin 4-klorofenolün giderimi üzerinde herhangi bir

etkisi olmadığı sonucuna varılabilir. Aynı yöntemle 2,4-diklorofenol üzerinde %28.8'lik ve 2,4,6-triklorofenolde de %63.3'lük bir giderim elde edilmiştir. Sonuçlar Fenton yöntemi ile elde edilenle karşılaştırıldığında Fenton yönteminin Fenton-benzeri yönteminden daha etkin olduğu ortaya çıkmaktadır.

Klorofenollerin Fenton-benzeri $[Cu(II)/H_2O_2]$ yöntemi ile giderimi sonucu KOİ analizi sonuçlarının klor sayısına bağlı olarak kıyaslanması sütun halinde Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Klorofenollerin Fenton-benzeri $[Cu(II)/H_2O_2]$ yöntemi ile giderimi sonucu elde edilen %KOİ giderim verilerinin sütun halinde gösterimi

Fenton-benzeri $[Cu(II)/H_2O_2]$ yöntemi ile giderim sonunda elde edilen sonuçlara her bir klorofenol türü için bakıldığında;

4-Klorofenol için GC/MS ve KOİ sonucuna göre hiçbir giderim elde edilememiştir. Her iki sonuçtan da görüleceği gibi Fenton-benzeri $[Cu(II)/H_2O_2]$ yöntemi ile 4-klorofenolün yükseltgenerek parçalanması gerçekleştirilememiştir.

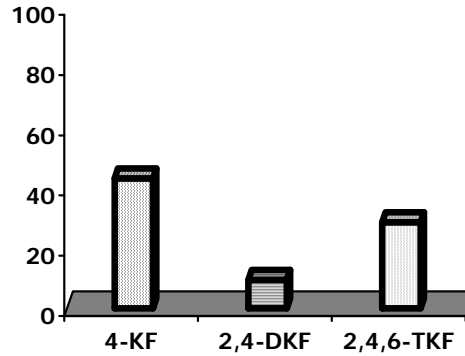
2,4-Diklorofenol için 4-Klorofenole göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. GC/MS ile elde edilen sonuca göre %28.8'lik bir giderim, KOİ sonucuna göre ise %25.0'lik bir giderim elde edilmiştir. Her iki giderim sonucundan da yola çıkarak 2,4-diklorofenolün gideriminde Fenton-benzeri yönteminin Fenton yöntemi kadar etkin olmadığı sonucuna varılabilir.

2,4,6-Triklorofenol için GC/MS verilerinden elde edilen sonuca göre %63.3'lük bir giderim, KOİ sonucuna göre ise %60.0'lik bir giderim elde edilmiştir. Her iki

sonuçtan da görüleceği gibi 2,4,6-triklorofenol için Fenton-benzeri yönteminin Fenton yöntemi kadar etkin olmadığı söylenilebilir.

Bu Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂] yöntemi ile klorofenollerin giderimine dair daha önceden çalışılmış herhangi bir veri olmadığı için, sadece elde edilen verilerden yola çıkarak Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂] yöntemi ile klorofenol türlerinin gideriminde yüksek verim elde edilememiştir.

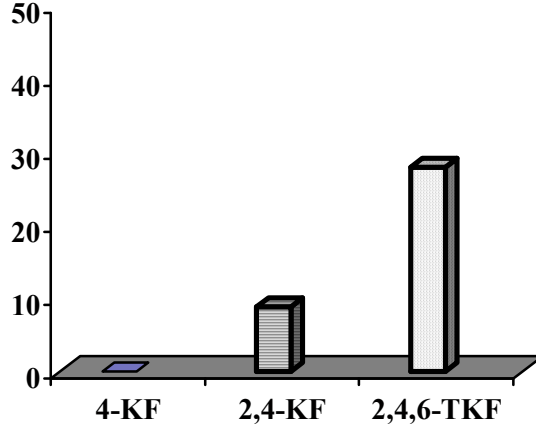
Klorofenollerin Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile gideriminden elde edilen GC/MS analizi sonuçlarının klor sayısına bağlı olarak kıyaslanması sütun halinde Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Klorofenollerin Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntem ile GC/MS analizinden elde edilen %Giderim verilerinin sütun halinde gösterimi

Şekil 4.10'daki klorofenollerin Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile giderimi sonucu elde edilen değerlere göre, bu yöntem 2,4-diklorofenol ve 2,4,6-triklorofenol için ne diğer Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂] yöntemine göre ne de Fenton yöntemine göre herhangi bir üstünlük sağlamamaktadır. 4-klorofenol için ise Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂] yöntemine göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Klorofenollerin Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile giderimi sonucu KOİ analizi sonuçlarının klor sayısına bağlı olarak kıyaslanması sütun halinde Şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Klorofenollerin Fenton-benzeri $[V(IV)/H_2O_2]$ yöntemi ile giderimi sonucu elde edilen %KOİ giderim verilerinin sütun halinde gösterimi

Fenton-benzeri $[V(IV)/H_2O_2]$ yöntemi ile giderim sonunda elde edilen sonuçlara her bir klorofenol türü için bakıldığında;

4-Klorofenol için GC/MS verilerinden elde edilen sonuca göre %43.3'lük bir giderim elde edilirken KOİ giderimi hiç olmamıştır. Sonuçlardan yola çıkarak Fenton-benzeri $[V(IV)/H_2O_2]$ yöntemi ile 4-klorofenolün yükseltgenme yolu ile giderimi tam olarak gerçekleştirilememiştir. 4-Klorofenol %43.3 oranında giderilmiş ancak yükseltgenerek başka bir organik yapıya dönüşmüş olabileceği sonucuna varılabilir.

2,4-Diklorofenol için GC/MS verilerinden elde edilen sonuca göre %9.5'lik bir giderim, KOİ sonucuna göre ise %8.9'luk bir giderim elde edilmiştir. Hem GC/MS hem de KOİ ile elde edilen giderim sonuçlarından yola çıkarak 2,4-diklorofenolün Fenton-benzeri $[V(IV)/H_2O_2]$ yöntemi ile gideriminin çok etkin olmadığı görülmüştür.

2,4,6-Triklorofenol için GC/MS elde edilen sonuca göre %28.6'lık bir giderim, KOİ sonucuna göre ise %28'lik bir giderim elde edilmiştir. Hem GC/MS hem de KOİ ile elde edilen giderim sonuçlarından görüleceği gibi 2,4,6-triklorofenol için Fenton-benzeri $[V(IV)/H_2O_2]$ yöntemi ile giderim, Fenton yöntemindeki kadar etkinlik göstermemiştir.

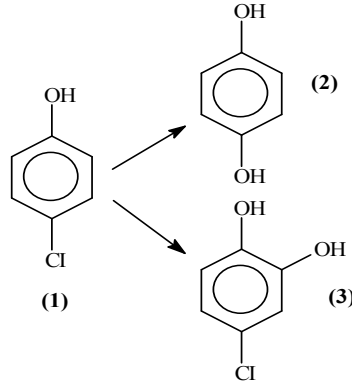
Tüm bu verilerin ışığı altında Fenton-benzeri $[V(IV)/H_2O_2]$ yönteminin klorofenol türlerinin gideriminde bir üstünlük göstermediği söylenilebilir.

4.4. FENTON-BENZERİ YÖNTEMİ İLE YÜKSELTGENME ARA VE SON ÜRÜN BULGULARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

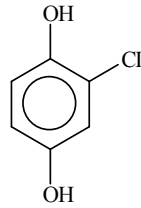
Klorofenollerin Fenton-benzeri yöntemlerle yükseltgenmesinde muhtemel mekanizmalar Bölüm 4.2’de ayrıntılarıyla tartışıldığından, bu bölümde sadece ürünler tanımlanmıştır.

4.4.1. 4-Klorofenol

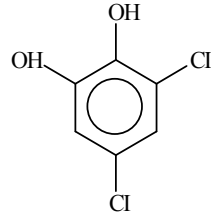
4-Klorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada elde edilen olası ürünler 1,4-benzendiol (benzokinon) ve 4-kloro-1,2-benzendiol’dur. Mekanizma için Şekil 4.6’daki yollar önerilmiştir.



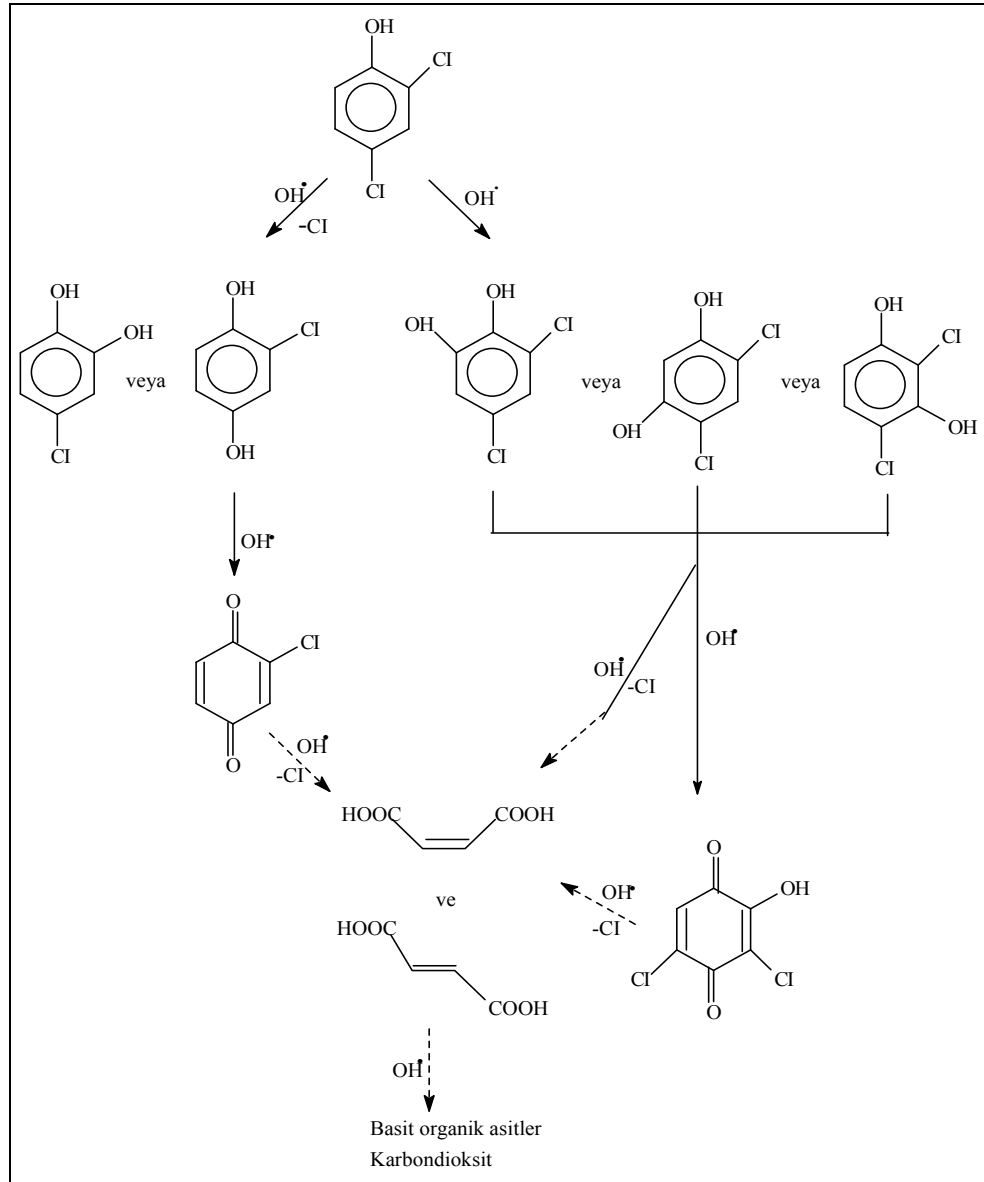
2,4-Diklorofenolün Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında 60.dakikada elde edilen olası ürün 2-kloro-1,4-benzendiol’dur.



2,4-Diklorofenolün bir diğer yöntem olan Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örnekte bulunan olası ürün 2,4-diklorobenzen-1,6-diol’dur.



2,4-Diklorofenolün olası yükseltgenme ürünleri Şekil 4.7’de önerilmiş olup tamamen mineralizasyonu için önerilen mekanizma Şekil 4.12’de özetlenmiştir.

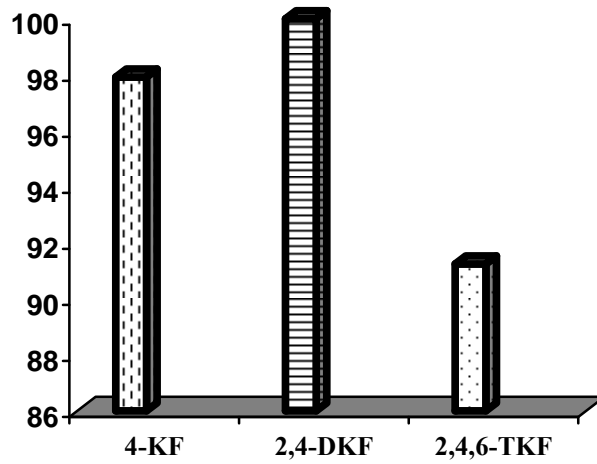


Şekil 4.12. 2,4-Diklorofenolün tamamen mineralizasyonu için önerilen mekanizma (Chu ve Ark., 2005)

4.5. FOTOKATALİTİK YÖNTEM İLE ELDE EDİLEN VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

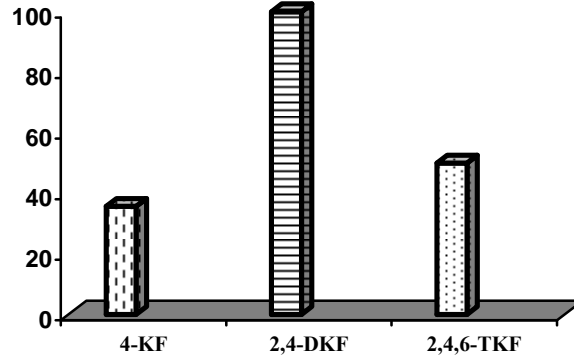
Fotokatalitik giderimde de Fenton ve Fenton-benzeri yöntemde olduğu gibi tepkime şartlarını etkileyen faktörler vardır. Bunlar; klorofenol miktarı, pH ve ışık şiddetidir. Eklenen TiO_2 miktarının sistem üzerinde pek bir etkisi olduğu söylenemez. Pouloupoulos ve Philippopoulos (2004) çalışmalarında TiO_2 'nin etkisini araştırmak amacıyla $0.05-1.0g.L^{-1}$ TiO_2 ile çalışmışlar ve TiO_2 miktarının giderim üzerinde ciddi bir etkisi olmadığını rapor etmişlerdir.

Bölüm 1.3.3'de ayrıntılarıyla tartışılmış olan literatür verileri dikkate alınarak fotokatalitik yöntemde pH=2 ortamında çalışılmıştır. Klorofenollerin fotokatalitik yöntemi ile giderimi sonucu GC/MS analizinden elde edilen veriler sütun halinde Şekil 4.13'de gösterilmiştir.



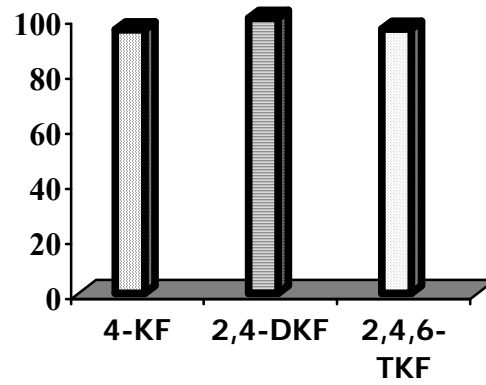
Şekil 4.13. Klorofenollerin fotokatalitik [TiO_2/UV] yöntem ile GC/MS analizinden elde edilen %Giderim verilerinin sütun halinde gösterimi

Klorofenollerin fotokatalitik [TiO_2/UV] yöntemi ile giderimi sonucu KOİ analizinden elde edilen veriler sütun halinde Şekil 4.14 'de gösterilmiştir.

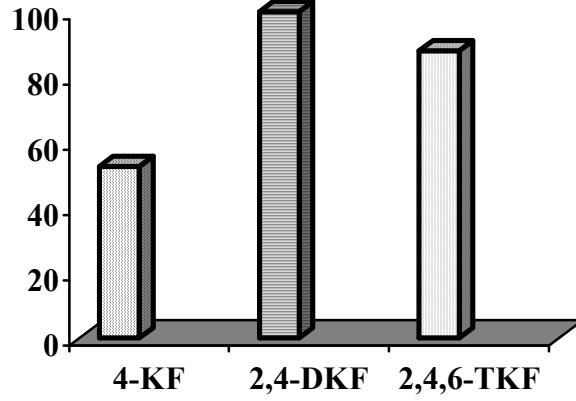


Şekil 4.14. Klorofenollerin fotokatalitik [TiO_2/UV] yöntem ile giderimi sonucu elde edilen KOİ giderim verilerinin sütun halinde gösterimi

Klorofenollerin Ag-TiO_2 katalizörlüğünde fotokatalitik yöntemi ile giderimi sonucu GC/MS analizinden elde edilen giderim verileri Şekil 4.15’de ve KOİ analizinden elde edilen veriler sütun halinde Şekil 4.16’da gösterilmiştir.



Şekil 4.15. Klorofenollerin fotokatalitik [$\text{Ag-TiO}_2/\text{UV}$] yöntem ile GC/MS analizinden elde edilen %Giderim verilerinin sütun halinde gösterimi



Şekil 4.16. Klorofenollerin fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] yöntem ile giderimi sonucu elde edilen KOİ giderim verilerinin sütun halinde gösterimi

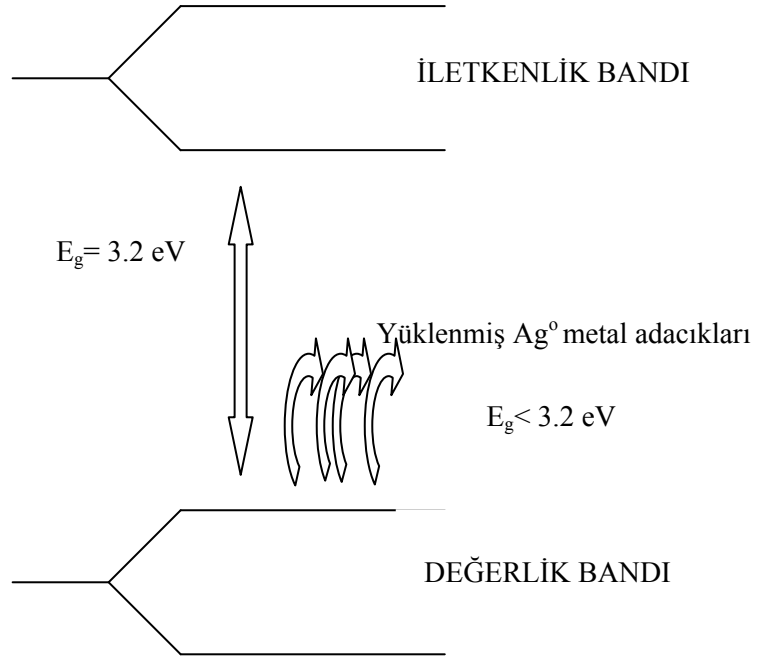
Şekil 4.13–4.16’den da görüleceği gibi fotokatalitik yöntemlerle elde edilen giderim sonuçları, hem Fenton hem de Fenton-benzeri yöntemlerle elde edilen giderim sonuçlarıyla kıyaslandığında klorofenollerin bozundurulmasında fotokatalitik yöntemlerin daha etkin olduğu sonucuna varılabilir. Hatta bazı durumlarda fotokatalitik yöntemle %100 giderim elde edilmiş, yani tam bir bozunma sağlanmıştır. Fotokatalizin daha etkili olması zararlı ve giderimi zor olan atıkların gideriminde ümit verici olabilir, çünkü yarı iletkenler ucuz olup, çeşitli dirençli bileşikleri mineralize etme yeteneğine sahiptir. Metal oksitler ve sülfürleri foto korozyona uğradığından çok tercih edilmemektedir. Oysa TiO₂ ve Ag-TiO₂ inert bir oksittir ve tekrar tekrar kullanılabilir olması da bu yöntemin uygulanabilirliği açısından bir avantaj sağlar. Sulu çözeltide aşırı katalizör varlığında ışın gücüne karşı koruyucu bir kalkan görevi yapar. Maksimum tepkime hızı elde edildikten sonra, çözeltinin artan bulanıklılığı, çözelti içinden geçen ışını azaltır. Bu katalizör yüzeyini ve TiO₂ tarafından soğurulan ışını sınırlandırır. Sisteme 0.1 g.L⁻¹ değerinde katalizör eklendiğinde, TiO₂ ile 150 dakikalık, Ag-TiO₂ ile 60 dakikalık bir ışınlama ile hemen hemen %100’e yakın bazı durumlarda %100 giderim elde edilmiştir. Katalizör miktarı artırıldığında ise giderimde bir azalma olduğu gözlenmiştir.

Ag yüklemesi bozunma süresini önemli ölçüde azaltmıştır. Sadece TiO₂ ile 150 dakikalık bir sürede 4-klorofenolün %98’lik bir kısmı bozunurken, aynı çalışma Ag-TiO₂

ile yapıldığında 60 dakikalık bir sürede bozunma %96 olmuştur. 2,4-Diklorofenol için TiO_2 ile 150 dakikalık bir sürede %100'lik bir kısmı bozunurken, Ag-TiO_2 ile 60 dakikalık bir sürede %100 giderim sağlanmıştır. 2,4,6-Triklorofenol için TiO_2 ile 150 dakikalık bir sürede %91'lik bir kısmı bozunurken, Ag-TiO_2 ile 60 dakikalık bir sürede %96'lık bir bozunma olmuştur. %100 giderim göz önüne alındığında kataliz modifikasyonunun ne kadar etkili olduğu açıktır. Ag yüklemesi ile TiO_2 'nin etkinliğinin artırılması şu şekilde açıklanabilir.

Yüklenen metal TiO_2 'nin yarı iletken band enerji farkını düşürmekte ve uygulanan fotonlarla değerlik bandından iletkenlik bandına aktarılan elektron sayısının artmasına neden olmaktadır (Şekil 4.17).

Ag-TiO₂'nin elektron geçişi;



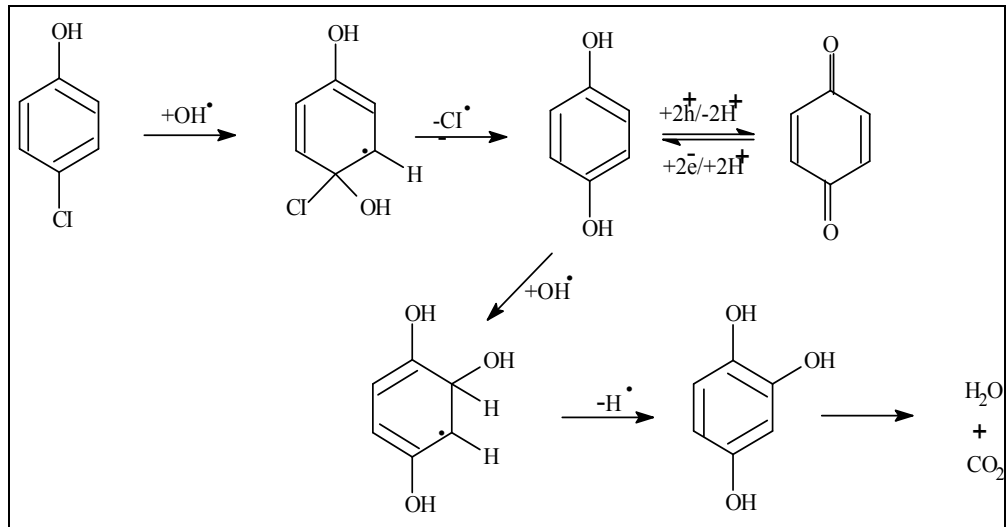
Şekil 4.17. Ag-TiO_2 İletkenlik bandı elektron geçişi (Kondo ve Jardim, 1991)

Bunun sonucu olarak hidroksil radikalleri gibi oksitleyici türlerin oluşumunda artış olmaktadır (Kondo ve Jardim, 1991). Yine literatürde belirtildiği gibi yükleme ile yarı iletken yüzeyinde oluşan elektron-çukur birleşmesi engellenecektir (Kamat, 1993). TiO_2

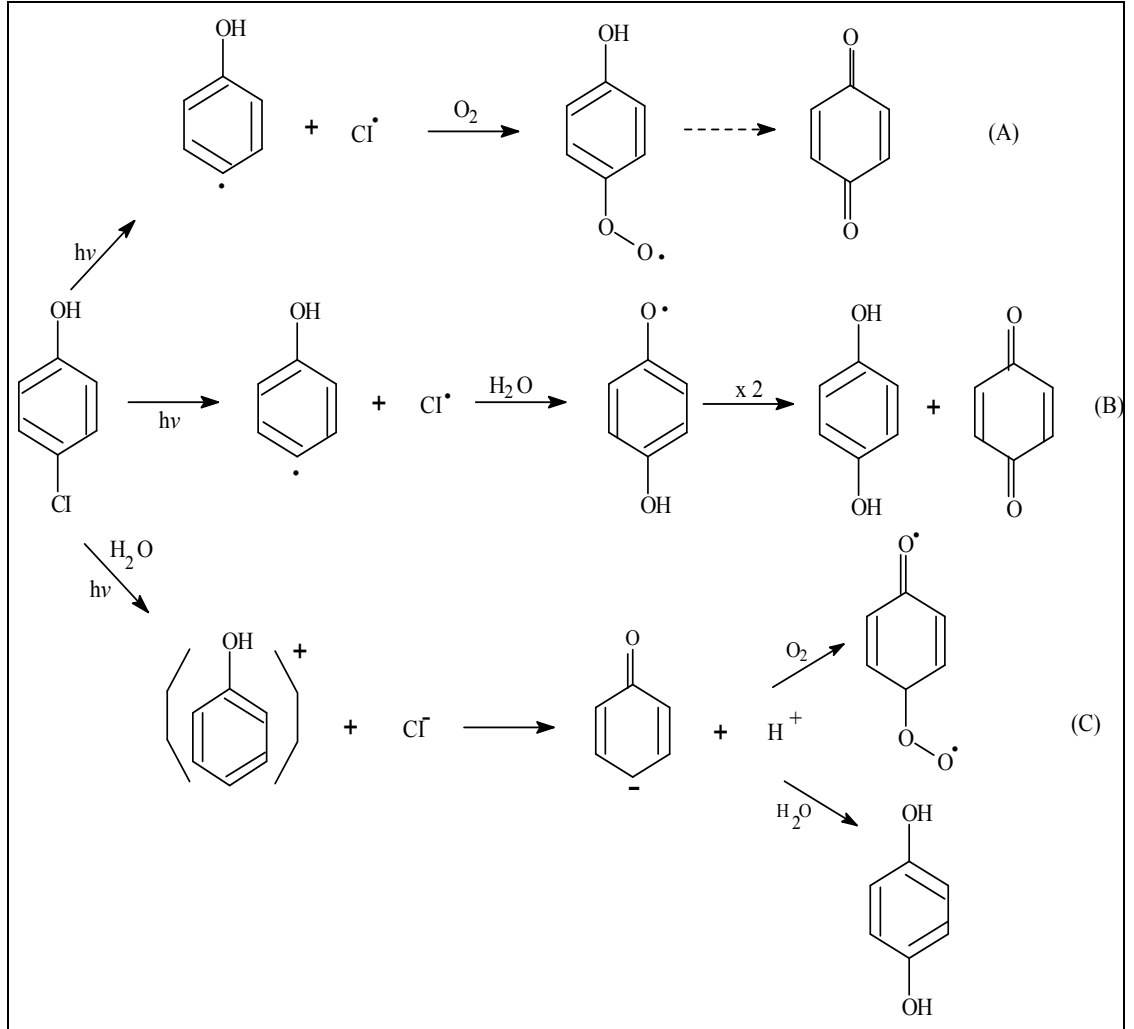
ve Ag-TiO₂'in X-ray ile yapılan analizinde kristal yapısında herhangi bir değişme olmadığı belirtilmekte ancak yarı iletken yüzeyinde metal adacıklarının oluşabileceği düşünülmektedir. Klorofenollerin gideriminde Ag-TiO₂/UV ile yapılan fotokatalitik yöntemin tüm uygulanan yöntemler arasında en iyi sonuç vermesi ve bu yöntemin klorofenoller üzerinde ilk defa bu çalışmada kullanılmış olması tezin özgün değerini artırması yönünden büyük önem taşımaktadır. Yöntemde kullanılan UV lambası ve ışınlama maliyeti dışında fotokatalitik yönteminin uygulanması pahalı ve zahmetli değildir. Ag yüklü TiO₂ ile gerçekleştirilen klorofenollerin bozundurulması diğer yükseltgeme işlemlerine göre oldukça avantajlıdır. Doğal kaynaklar kullanıldığı takdirde daha az enerjiye gereksinim vardır ve katalizör sistemi çok ayrıntılı işlem gerektirmeksizin pek çok kez tekrar kullanılabilir. Bu fotokatalitik yöntemlerle içme suları, kirlenmiş yer altı suları, endüstriyel atık sular, hava ve toprak kirleticileri giderilebilir.

4.6. FOTOKATALİTİK YÖNTEMİ İLE YÜKSELTGENME ARA VE SON ÜRÜN BULGULARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

4-Klorofenol için muhtemel giderim mekanizması pek çok literatürde tartışılmıştır (Pera Titus ve Ark., 2004; Moonsiri ve Ark., 2004; Bandara ve Ark., 2001; Czaplicka, 2006). Önerilen mekanizmalar Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'de verilmiştir.

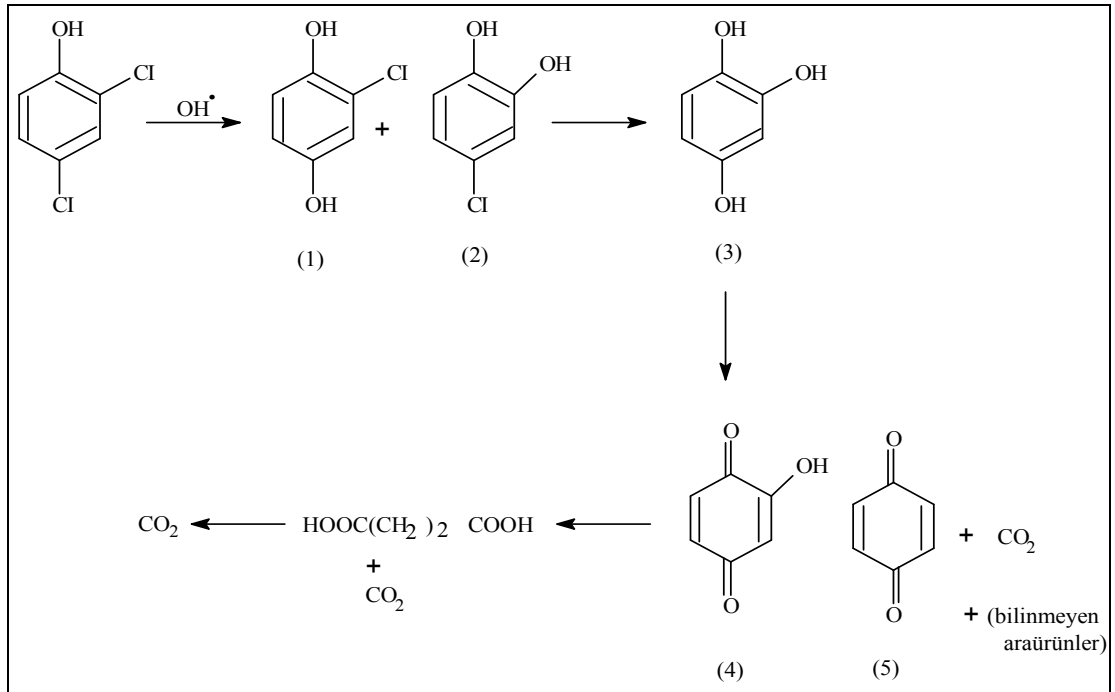


Şekil 4.18. 4-Klorofenol için olası fotokatalitik giderim mekanizması (Moonsiri ve Ark., 2004)

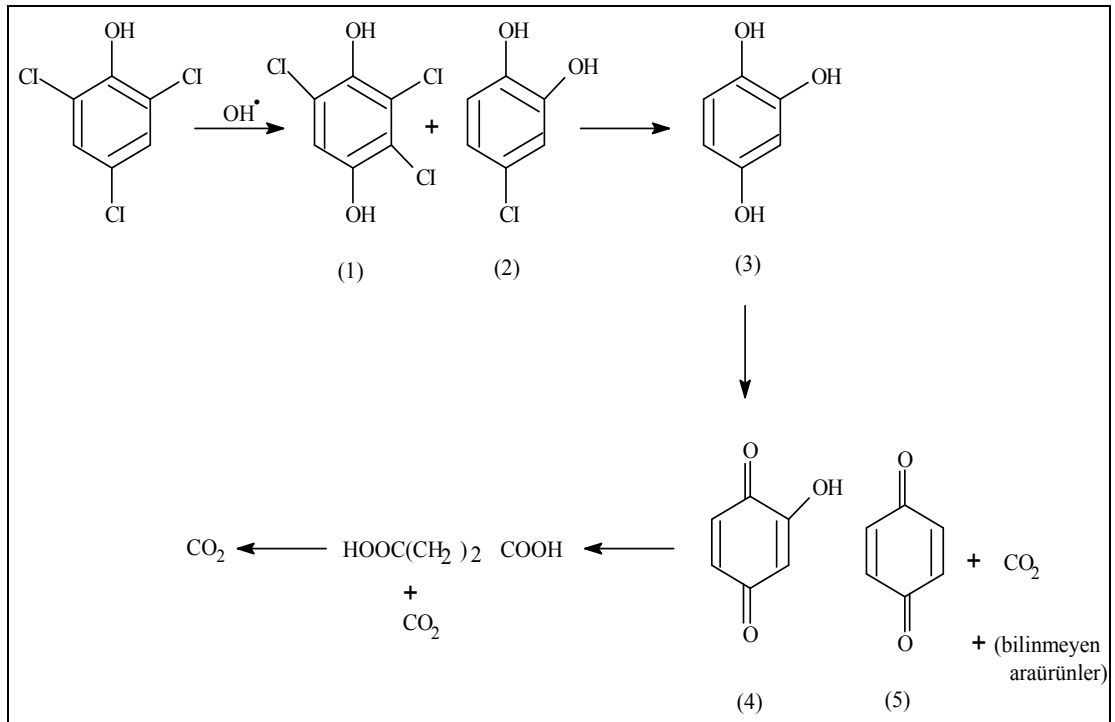


Şekil 4.19. 4-Klorofenol için olası fotokatalitik giderim mekanizması (Czaplicka, 2006)

2,4-Diklorofenol ve 2,4,6-triklorofenol için önerilen fotokatalitik giderim mekanizmaları sırasıyla Şekil 4.20 ve 4.21’de verilmiştir.



Şekil 4.20. 2,4-Diklorofenol için olası fotokatalitik giderim mekanizması (Bandara ve Ark., 2001)

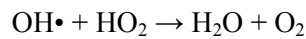
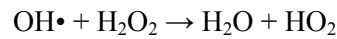


Şekil 4.21. 2,4,6-Triklorofenol için olası fotokatalitik giderim mekanizması (Bandara ve Ark., 2001)

Foto-Fenton yöntemi, fenol gideriminde oldukça etkili olup, fenolün biyolojik parçalanabilirliğini arttırmakta ve toksisitesini azaltmaktadır. Ayrıca, arıtma esnasında biyolojik arıtma öncesi Fenton/Foto-Fenton prosesinin ön arıtma olarak kullanılması önerilmektedir (Maletzky ve Bauer, 1998; Fallmann ve Ark., 1998). Montaser tarafından yapılan çalışmada ise fenolik maddelerin asidik ortamda Foto-Fenton yöntemi ile kısa sürelerle arıtılabildiği belirtilmiştir (Montaser, 2001).

Tez proje önerisinde de belirtildiği gibi çalışmada foto-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂) yönteminin de yapılması amaçlanmıştır. Bu yöntemle bir seri deneme yapıldı. Tez çalışmasının devam ettiği dönemde Czaplicka (2006) tarafından yayınlanan derlemede klorofenollerin foto-Fenton giderimi çalışmaları ayrıntılı şekilde özetlenmiş olup planlanan çalışmaların büyük kısmı, başka çalışma grupları tarafından yapılmıştır. Bu nedenle ilerleyen deneysel aşamalarda bu yöntemin uygulanmasından vazgeçilmiştir. Bu yöntemin uygulanmasında caydırıcı olan etkenlerden bir diğeri de UV ışığı ile gerçekleştirilen bu ileri yükseltgeme yönteminde UV lambasının yüksek düzeyde elektrik enerjisi gereksiniminin işletme masraflarının artmasına neden olmasıdır. Bundan dolayı tepkime süresinin azaltılması, en aza düşürülmesi ve ayrıca diğer tepkime koşullarının da (pH, katalizör ilavesi ve derişimi, kirletici/oksidant madde oranı vb.) optimize edilerek, enerji gereksiniminin azaltılması gerekmektedir.

Klorofenoller üzerinde daha önceden yapılan bir çalışmaya göre UV/H₂O₂ prosesi ile fenol arıtımında, H₂O₂/fenol oranının oldukça etkili olduğu, bu oranın 100-250 aralığında daha verimli olduğu belirtilmiştir. Ayrıca H₂O₂ dozundaki artışın hep verim artışına neden olmadığı, belli bir dozdan sonra engelleme etkisi olduğu da gözlenmiştir. (Alnaizy ve Akgerman, 2000). Bunun nedeni aşağıdaki tepkimelerde belirtildiği gibi hidrojen peroksitin hidroksil radikallerinin oluşumunu inhibe etmesidir.



4.7. GERÇEK ÖRNEKLERE UYGULANMASI

Lindsey ve Tarr (2000) suda doğal olarak bulunan fulvik asit ve humik asit gibi toprak asiti bileşenlerin varlığında Fenton tepkimesi ile üretilen hidroksil radikali oluşumunun dörtte bir oranda düşük olduğunu belirtmektedirler. Ancak yüksek hidrojen peroksit derişimlerinde hidroksil radikali üretiminin arttığı ve saf suda üretilen değerlere yaklaştığı da rapor edilmektedir.

Su ortamında toprak asiti bileşenlerinin yanı sıra suda çözülmüş anorganik iyonlar ve askıda katı madde oranı da Fenton tepkimelerinin etkinliğini ve mekanizmasını değiştirebilir. Siedlecka ve Ark. (2007) tarafından yayımlanan bir çalışmada farklı inorganik tuz derişimlerinde (100 mM NaCl ve NaClO₄, 33 mM Na₂SO₄ ve 17 mM Na₃PO₄) Fenton tepkimesinin etkinliği anyonların türüne göre değişmektedir. İyonların etkinlik sıralaması ClO₄⁻<SO₄²⁻<Cl⁻<H₂PO₄⁻ şeklinde olup klorat ve dihidrojen fosfat iyonlarının varlığında yükseltgeme etkinliği yüksek hidrojen peroksit derişimlerinde bile etkilenmektedir.

Fenton ve Fenton benzeri bazı sistemler için gerçek örneklerde bulunabilecek türlere göre etkinliğin bağıllığı ayrıntılı olarak çalışılmış ve bu alanda bilimsel makaleler yayımlanmıştır. Bu tez kapsamında ilk kez uygulanan Fenton-benzeri sistemlerin etkinliği Fenton sistemlerine göre çok düşük düzeyde kaldığından tez kapsamında bu yöntemlerin gerçek örneklere uygulanması için bir çalışma yapılmamıştır. Zira etkinliği düşük olan bir sistem için ortam şartlarının olumsuz etkilerini belirlemeye çalışmak gereksiz bir zaman ve emek sarfiyatına neden olacaktır.

5. KAYNAKLAR

- 1) Al-Ekabi, H., Edwards, G., Holden, W., Safarzadeh-Amiri, A., Story, J., Eckenfelder, W.W., Bowers, A.R., Roth, J.A., 1992. Chemical Oxidation: Technomic Publishing Co., Lancaster, 254-261.
- 2) Al-Hayek, L., Dore, M., 1990. Oxidation des phenols par le peroxide d'hydrogene en milieu aqueux en presence de fer supporte sur alumine: Water Res. 24, 973-982.
- 3) Allen, D.W., Clench, M.R., Hewson, A.T., Sokmen, M., 1996. A clean one-step synthesis of 2-hydroxythiophene [thiophen-2(5H)-one] by a Fenton-like [copper(II)-hydrogen peroxide] oxidation of thiophene under aqueous conditions: Journal of Chemical Research. 5, 5, 242-243.
- 4) Alnaizy, R., Akgerman, A., 2000. Advanced oxidation of phenolic compounds: Adv. Environ. Res. 4, 233-244
- 5) APHA-AWWA, 1989, Standard Methods for the examination of water and wastewater, 7th edition, Washington, USA.
- 6) Bahnemann, D., 2004. Photocatalytic water treatment: solar energy applications: Solar Energy. 77, 5, 445-459.
- 7) Bandara, J., Mielczarski, J.A., Kiwi, J., 2001. Adsorption mechanism of chlorophenols on iron oxides, titanium oxide and aluminum oxide as detected by infrared spectroscopy: Applied Catalysis B-Environmental. 34, 4, 307-320.
- 8) Barbeni, M., Minero, C., Pelizzetti, E., Borgarello, E., Serpone, N., 1987. Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent: Chemosphere, 16, 2225-2237.
- 9) Bard, A.J., 1980. Photoelectrochemistry: Science. 207, 139-144.
- 10) Bayarri, B., Gonzalez, O., Maldonado, M. I., Gimenez, J., Esplugas, S., 2007. Comparative study of 2,4-dichlorophenol degradation with different advanced oxidation processes: Journal of Solar Energy Engineering-transactions of the Asme. 129, 1, 60-67.

- 11) Benitez, F.J., Beltrán-Heredia, J., Acero, J.L., Rubio, F.J., 2001. Oxidation of several chlorophenolic derivatives by UV irradiation and hydroxyl radicals: *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76, 312–320.
- 12) Birgül, A., Kutlu, S., Solmaz, A., Üstün, G.E., Yonar, T., 2006. Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes: *Coloration Technology*.
- 13) Blanco-Galvez, J., Fernandez-Ibanez, P., Malato-Rodriguez, S., 2007. Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: Recent overview: *Journal of Solar Energy Engineering-transactions of the Asme*. 129, 1, 4-15.
- 14) Boutwell, R.K., Bosch, D.K., 1959. The tumour- promoting action of phenol and related compounds for mouse skin: *Cancer Res.* 19, 413-427.
- 15) Boyd, E. M., Killham, K., Meharg, A. A., 2001. Toxicity of mono, di- and tri-chlorophenols to lux marked terrestrial bacteria, *Burkholderia* species Rasc c2 and *Pseudomonas fluorescens*: *Chemosphere*. 43, 157-166.
- 16) Buxton, G., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution: *J. Phys. Chem. Ref.* 17, 513–886.
- 17) Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide: *Progress in solid state chemistry*. 32, 1-2, 33-177.
- 18) Chamarro, E., Marco, A., Esplugas, S., 2001. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability: *Water. Res.* 35, 4, 1047-1051.
- 19) Chou, S., Huang, C., 1999. Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide: *Chemosphere*. 38, 12, 2719-2731.

- 20) Chu, W., Kwan, C.Y., Chan, K.H., Kam, S.K., 2005. A study of kinetic modelling and reaction pathway of 2,4-dichlorophenol transformation by photo-fenton-like oxidation: *Journal of Hazardous Materials*, 121, 1-3, 119-126.
- 21) Czaplicka, M., 2003. Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment: *Science of The Total Environment*. 322, 1-3, 21-39.
- 22) Czaplicka, M., Manko, T., Wypych, J., 2005. Determination of chlorophenols and their photodegradation products in aqueous solutions using liquid-liquid extraction and solid phase microextraction - a comparison: *Chemia Analityczna*. 50, 5, 887-896.
- 23) Czaplicka, M., Kaczmarczyk, B., 2006. Infrared study of chlorophenols and products of their photodegradation: *Talanta*. 70, 5, 940-949.
- 24) Czaplicka, M., 2006. Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution: *Journal of hazardous materials*. 134, 1-3, 45-59.
- 25) Çokay, E., Şengül, F., 2006. Treatment of toxic pollutants by advanced oxidation processes: *DEÜ Mühendislik Fakültesi , Fen ve Mühendislik dergisi*. 8, 2, 1-9.
- 26) Davis, A.P., Huang, C.P., 1990. The removal of substituted phenols by photocatalytic oxidation process with cadmium-Sulfide: *Water Res*. 24, 5, 543-550.
- 27) DeMarini, D., Brooks, H.G., DG Parkes, Jr., 1990. Induction of prophage lambda by chlorophenols: *Environmental and Molecular Mutagenesis*. 15, 1-9.
- 28) Demeestere, K., Dewulf, J., Van Langenhove, H., 2007. Heterogeneous photocatalysis as an advanced oxidation process for the abatement of chlorinated, monocyclic aromatic and sulfurous volatile organic compounds in air: State of the art: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 37, 6, 489-538.

- 29) Dhananjeyan, M.R., Annapoorani, R., Renganathan, R., 1997. A comparative study on the TiO₂ mediated photo-oxidation of uracil, thymine and 6-methyluracil: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 109, 147.
- 30) Dionysiou, D.D., Khodadoust, A., Kern, A.M., Suidan, M.T., Baudin, I., Laine, J.M., 2000. Continuous-mode photocatalytic degradation of chlorinated phenols and pesticides in water using a bench-scale TiO₂ rotating disk reactor: *Appl. Catal. B*. 24, 139-155.
- 31) Dosanjh, M.K., Wase, D.A.J., 1987. Oxygen uptake studies on various sludges adapted to a waste containing chloro-, nitro- and amino-substituted xenobiotics: *Water Res.* 21, 2, 205–209.
- 32) Exon, J.H., 1984. A review of chlorinated phenols: *Hum Toxicol.* 26, 508-520.
- 33) Fajerweg, K., Debellefontaine, H., 1996. Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide using heterogeneous catalysis, Fe-ZSM-5: a promising catalyst: *Appl. Catal.* 10, 229-235.
- 34) Fallmann, H., Krutzler, T., Bauer, R., Malato S., Blanco, J., 1998. Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides: *Catal. Today.* 54, 309–319.
- 35) Farrokhi, M., Mesdaghinia, A.R., Yazdanbakhsk, A.R., Nasser, S., 2004. Characteristics of Fenton's oxidation of 2,4,6-Trichlorophenol: *Iranian J. Env. Health Sci. Eng.* 1, 1, 13-19.
- 36) Gimenez, J., Curco, D., Qeral, M.A., 1999. Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up: *Catal. Today.* 54, 229-243.
- 37) Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H., 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone: Sci. Eng.* 9, 335-352.
- 38) Goldstein, S., Meyerstein, D., Czapski, G., 1993. The fenton reagents: *Free Radical Biology and Medicine.* 15, 4, 435-445.

- 39) Herrmann, J.-M., Tahiri, H., Ait-Ichou, Y., Lassaletta, G., González-Elipé, A.R., Fernández, A., 1997. Characterization and photocatalytic activity in aqueous medium of TiO₂ and Ag-TiO₂ coatings on quartz: *Appl. Catal. B: Environ.*, 13, 219.
- 40) Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Wonyong, C., Bahnemann, D.W., 1995. Environmental applications of semiconductors photocatalysis: *Chem. Rev.* 95, 1, 69-96.
- 41) Hunsberger, J.F., 1977. Standard reduction potentials: R.C. Weast (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Ohio. 58.ed. D141-144.
- 42) Jiang, D., Zhao, H., Zhang S., John, R., 2004. Kinetic study of photocatalytic oxidation of adsorbed carboxylic acids at TiO₂ porous films by photoelectrolysis: *J. Catal.*, 223, 212.
- 43) Jones, A.P., Watts, R.J., 1997. Dry phase dioxide-mediated photocatalysis: basis for in situ surface destruction of hazardous chemicals: *J. Environ. Eng.* 123, 10, 974-981.
- 44) Kamat, P.V., 1993. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surface [J], *Chem Rev.* 93, 1, 267–300.
- 45) Kim, S.M., Vogelpohl, A., 1996. Degradation of refractory organic compounds by the photo-Fenton process utilizing Fe(II)/H₂O₂/UV or Fe(III)oxalate/H₂O₂/UV, in: *Proceedings of the Fourth International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation*, Abstract 67.
- 46) Koch, E., 1993. L. Hauchler (Ed.), *Global Trends 93/94*, Fischer Taschenbuchverlag, Frankfurt a. M., 305.
- 47) Kondo, M.M., Jardim, W.F., 1991. Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst: *Wat. Res.* 25, 823–827.
- 48) Ku, Y., Leu, R.M., Lee, K.C., 1996. Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide: *Water Res.* 30, 11, 2569-2578.

- 49) Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., 1993. Photochemical processes for water treatment: *Chem. Rev.* 93, 671–689.
- 50) Lin, S.S., Gurol, M.D., 1998. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism and implications: *Environ. Sci. Technol.* 32, 6, 1417-1423.
- 51) Lindsey, M.E., Tarr, M.A., 2000. Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide: *Chemosphere*.41, 3, 409-417.
- 52) Litter, M.I., 1999. Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems: *Applied Catalysis B: Environmental*, 23, 2-3, 89-114.
- 53) Lu, M.C., Roam, G.D., Chen, J.N., Huang, C.P., 1994. Photocatalytic oxidation of dichlorvos in the presence of hydrogen peroxide and ferrous ion: *Wat. Sci. Tech.* 30, 9, 29-38.
- 54) Malato, S., Blanco, J., Fernandez-Ibanez, P., Caceres, J., 2001. Treatment of 2,4-dichlorophenol by solar photocatalysis: comparison of coupled photocatalytic-active carbon vs. active carbon: *J. Solar Eng.* 123, 2, 138-142.
- 55) Maletzky, P., Bauer, R., 1998. The photo-Fenton method – degradation of nitrogen containing organic compounds: *Chemosphere.* 37, 899-909.
- 56) Mazellier, P., Mailhot, G., Bolte, M., 1997. Photochemical behavior of the iron(III)/2,6-dimethylphenol system: *New J. Chem.* 21, 389– 397.
- 57) Mills, A., Davies, R.H., Worsley, D., 1993. Water purification by semiconductor photocatalysis: *Chem. Soc. Rev.* 22, 417-425.
- 58) Mills, A., Morris, S., Davies, R., 1993. Photomineralization of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide: a study of the intermediates: *J. Photochem: Photobiol. A.* 70, 183-191.
- 59) Montaser, Y.G., Georg, H., Roland, M., Roland, H., 2001. Photochemical Oxidation of P-chlorophenol by UV/H₂O₂ and Photo-Fenton Process: A Comparative study: *Waste Management.* 21, 1, 41-47.

- 60) Moonsiri, M., Rangsunvigit, P., Chavadej, S., Gulari, E., 2004. Effects of Pt and Ag on the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its by-products: *Chem. Eng. J.* 97, 241–248.
- 61) Ollis, D.F., 1993. Comparative aspects of advanced oxidation processes: *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III*, Amer. Chem. Soc., 67-76.
- 62) Park, JH., Cho, IH., Kim, YG., 2004. Solar light induced degradation of reactive dye using photocatalysis: *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 39, 1, 159-171.
- 63) Pelizzetti, E., Minero, C., Borgarello, E., Tinucci, L., Serpone, N., 1993. Photocatalytic activity and selectivity of titania colloids and particle, prepared by the ad-gel technique-photooxidation of phenol and antrazine, *Langmuir* 9, 11, 2995–3001.
- 64) Pera-Titus, M., Garcia-Molina, V., Banos, M.A., Gimenez, J., Esplugas, S., 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review: *Applied Catalysis B-Environmental*. 47, 4, 219-256.
- 65) Pouloupoulos, S.G., Philippopoulos, C.J., 2004. Photo-assisted oxidation of chlorophenols in aqueous solutions using hydrogen peroxide and titanium dioxide: *Journal of Environmental Science and Health*. 39, 6, 1385-1397.
- 66) Ravikumar, J.X., Gurol, M.D., 1994. Fenton's reagent as a chemical oxidant to soil contaminants: *Chem. Oxid.* 2, 206-229.
- 67) Rideh, L., Wehrer, A., Ronze, D., Zoulalian, A., 1997. Photocatalytic degradation of 2-chlorophenols in TiO₂ aqueous suspension: modeling of reaction rate: *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 4712-4718.
- 68) Saito, H., Sudo, M., Shigeoka, T., Yamauchi, F., 1991. In vitro cytotoxicity of chlorophenols to goldfish GF-scale (GFS) cells and quantitative structure-activity relationships: *Environ Toxic Chem*, 10, 235-241.

- 69) Salkinoja- Salonen, M., Saxelin, M., Pere, J., 1981. Analysis of toxicity and biodegradability of organochlorine compounds released into the environment in bleaching effluents of kraft pulping: *Advances in The Identification/Analysis of Organic*, 2, 1131-1164.
- 70) Saltmiras, D.A., Lemley, A.T., 2000. Degradation of ethylene thiourea (ETU) with three fenton treatment processes: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 48, 12, 6149-6157.
- 71) Schmelling, D.C., Gray, K.A., Kamat, P.V., 1997. The influence of solution matrix on the photocatalytic degradation of TNT in TiO₂ slurries: *Water Res.* 31, 1439-1447.
- 72) Sclafani, A., Herrmann, J-M., 1998. Influence of metallic silver and of platinum-silver bimetallic deposits on the photocatalytic activity of titania (anatase and rutile) in organic and aqueous media: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 113, 2, 181-188.
- 73) Serpone, N., Maruthamuthy, P., Pichat, P., Pelizzetti, E., Hidaka, H., 1995. Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalyzed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors: *J. Photochem. Photobiol.* 85, 247-255.
- 74) Siedlecka, E.M. , Wiğckowska, A. , Stepnowski, P., 2007. Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent: *Journal of Hazardous Materials*, 147, 1-2, 497-502.
- 75) Song-hu, Y., Xiao-hua, L., 2005 . Comparison treatment of various chlorophenols by electro-Fenton method: relationship between chlorine content and degradation: *Journal Of Hazardous Materials*. 118, 1-3, 85-92.
- 76) Sökmen, M., Allen, D.W., Clench, M.K., Hewson, A.T., 2002. GC-MS characterisation of products of oxidation of thiophenes using the Fenton and related reagents: *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 5, 1, 11-21.

- 77) Stafford, U., Gray, K.A., Kamat, P.V., 1994. Radiolytic and TiO₂ assisted photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. A comparative study: *J. Phys. Chem.* 98, 6343-6351.
- 78) Tang, W.Z., Huang, C.P., 1995. The effect of chlorine position of chlorinated phenols on their dechlorination kinetics by Fenton's reagent: *Waste Management.* 15, 8, 615-622.
- 79) Tran, H., Scott, J., Chiang, K., Amal, R., 2006. Clarifying the role of silver deposits on titania for the photocatalytic mineralisation of organic compounds: *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, 183, 1-2, 41-52.
- 80) Uysal, A., Türkman, A., 2004. Klorofenollü bileşiklerin ayrışabilirliğinin biyosurfaktan kullanımı ile hızlandırılması. Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kaynaklar Kampüsü, 35160 Buca İzmir. 14, 2, 23-30.
- 81) Valentine, R.L., Wang, H.C.A., 1998. Iron oxide surface catalysed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide: *J. Environ. Eng.* 124, 1, 31-38.
- 82) Vamathevan, V., Amal, R., Beydoun, D., Low, G., McEvoy, S., 2002. Photocatalytic oxidation of organics in water using pure and silver-modified titanium dioxide particles: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 148, 1-3, 233-245.
- 83) Vamathevan, V., Amal, R., Beydoun, D., Low, G., McEvoy, S., 2004. Silver metallisation of titania particles: effects on photoactivity for the oxidation of organics: *Chem. Eng.*, 98, 127.
- 84) Venkatadri, R. and W. Peters, R., 1993. Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis: *Hazardous Waste and Hazardous Materials.* 10, 2, 107-149.
- 85) Walling, C., 1975. Fenton's reagent revisited: *Acc. Chem. Res.* 8, 121-131.

- 86) Watts, R.J., Teel, A.L., 2002. Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent: *Journal of Hazardous Materials*. 94, 2, 179-189.
- 87) Weigel, J., Zhang, X., Dalton, D., Khoring, G., 1990. Degradation of 2,4-dichlorophenol in anaerobic freshwater lake sediments, in: D.W. Tedder, F.G. Pohland (Eds.), *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management*, ACS Symposium Series 422, American Chemical Society, Washington, DC, 119–141.
- 88) www.bcm.org.tr/pdf/2005-04.pdf.
- 89) www.cem.yildiz.edu.tr/belgeler/ders-notlari/2006-07-2/ck-II/ck2-df10.pdf.
- 90) Yingxun, D., Minghua, Z., Kecheng, L., 2007. The role of oxygen in the degradation of p-chlorophenol by Fenton system: *Journal of Hazardous Materials B*. 139, 108-115.
- 91) Zeljezic, D., Garaj-Vrhovac, V., 2001. Chromosomal aberration and single cell gel electrophoresis (comet) assay in the longitudinal risk assessment of occupational exposure to pesticides: *Mutagenesis*. 4, 359-363.
- 92) Zinder, B., Furrer, G., Stumm, W., 1986. The coordination chemistry of weathering II. Dissociation of Fe (III) oxides: *Geochim. Cosmochim. Acta*. 50, 1861-1869.

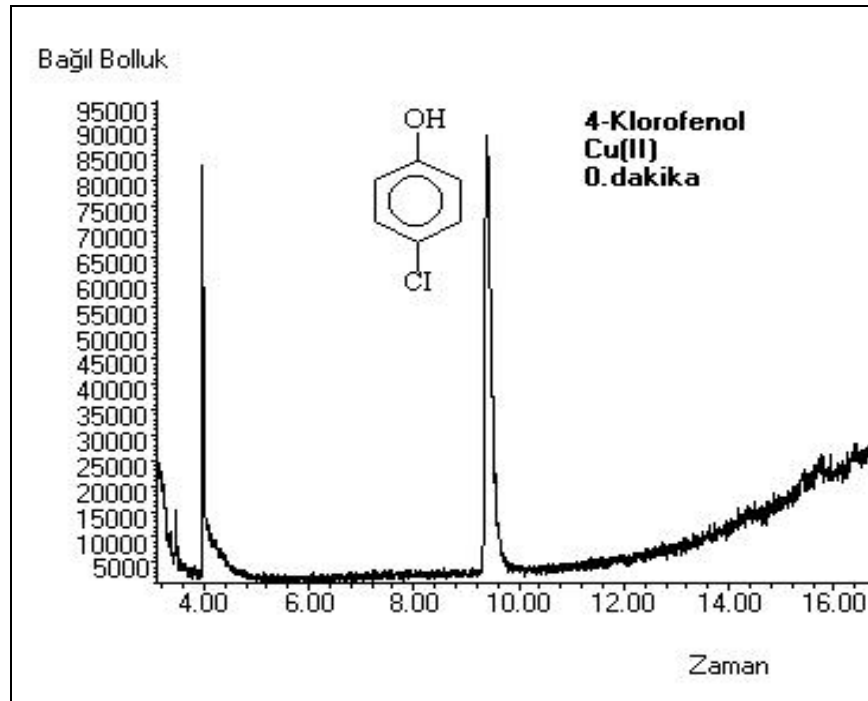
6. ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Sivas'ta doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini Sivas'ta tamamladı. 1996 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı ve 2000 yılında Lisans derecesini alarak aynı bölümde 2000 yılında Yüksek Lisans'a başladı ve 2002 yılında Yüksek Lisans derecesini aldı. 2001 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı.

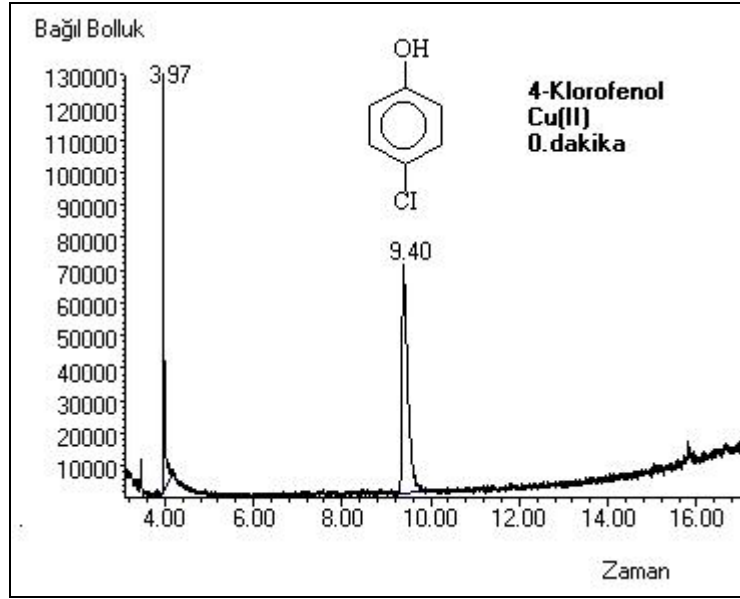
7. EKLER

7.1. 4-Klorofenolün Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂ ve V(IV)/H₂O₂] Yöntemi ile Giderimi

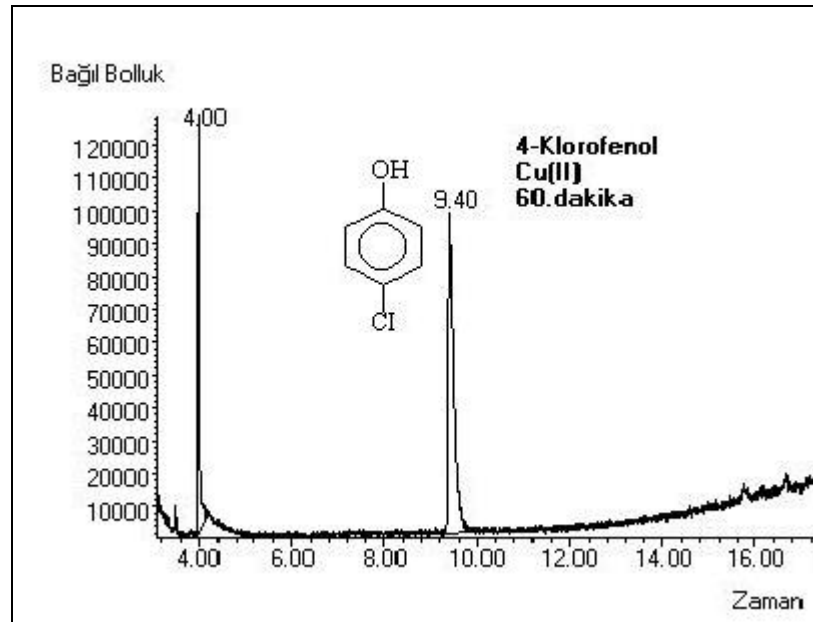
4-Klorofenolün Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂ ve V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında H₂O₂ eklenmeden önce ve eklendikten sonraki 0. ve 60. dakika sonrasında alınan örneklerin diklorometan özütlerinin GC/MS analizi sonuçları Ek-7.1'de Şekil 7.1, Şekil 7.2, Şekil 7.3, Şekil 7.4 ve Şekil 7.5'de verilmiştir.



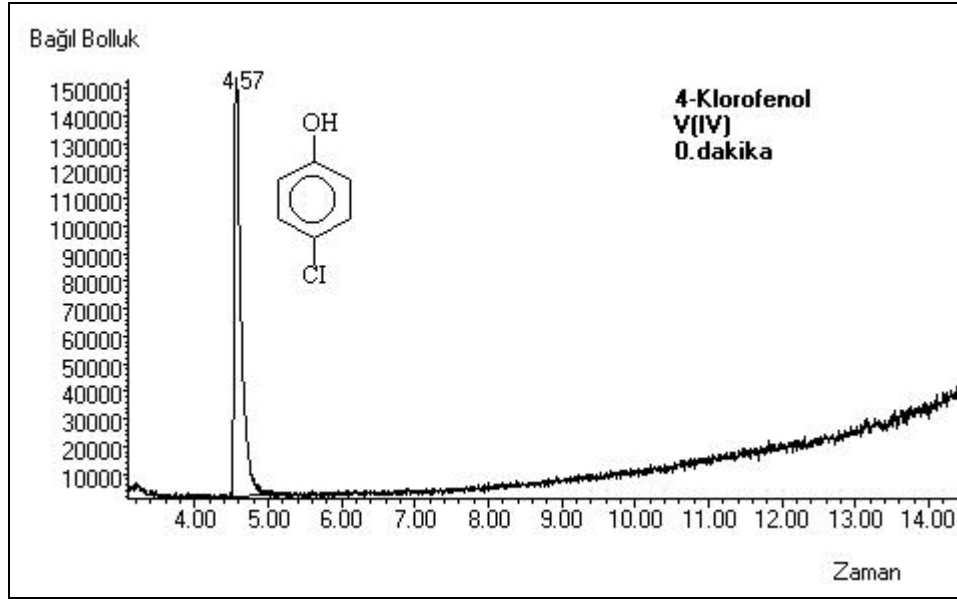
Şekil 7.1. 4-Klorofenolün Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında H₂O₂ eklenmeden önce alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 2, Çalışma No:11)



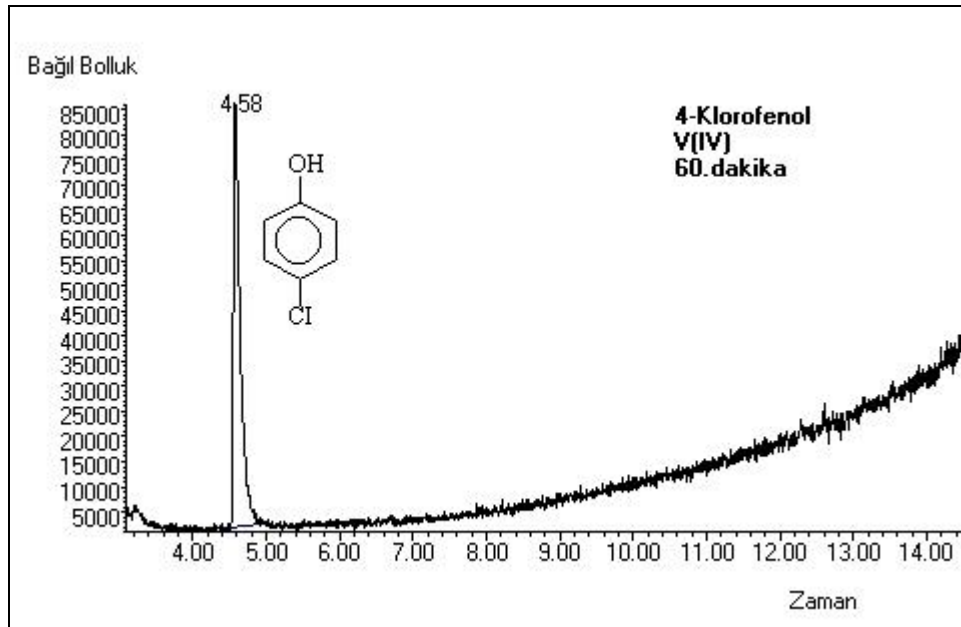
Şekil 7.2. 4-Klorofenolün Fenton-benzeri $[Cu(II)/H_2O_2]$ yöntemi ile bozunmasında H_2O_2 eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 2, Çalışma No:11)



Şekil 7.3. 4-Klorofenolün Fenton-benzeri $[Cu(II)/H_2O_2]$ yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 2, Çalışma No:11)



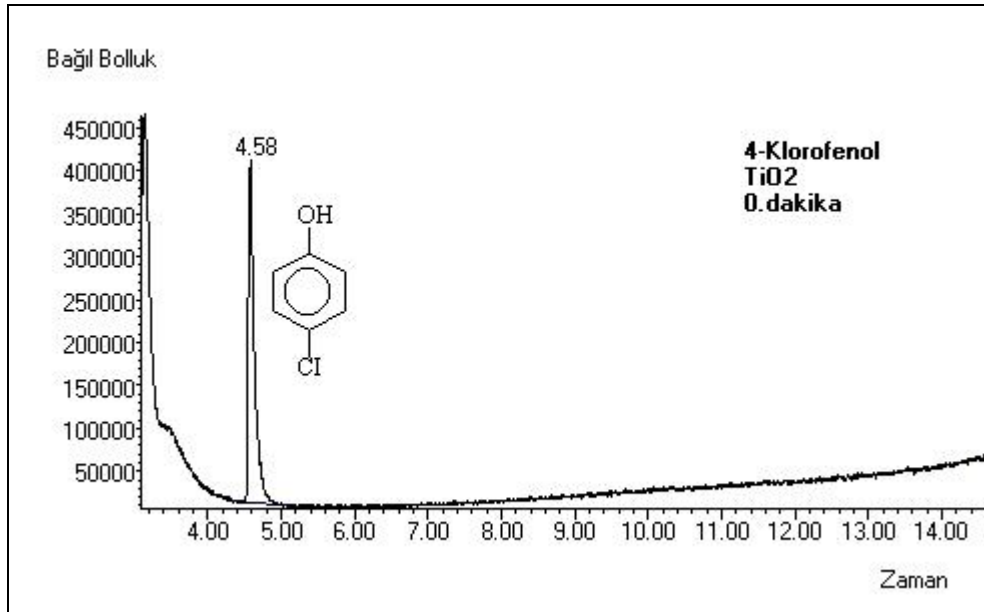
Şekil 7.4. 4-Klorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında H₂O₂ eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:17)



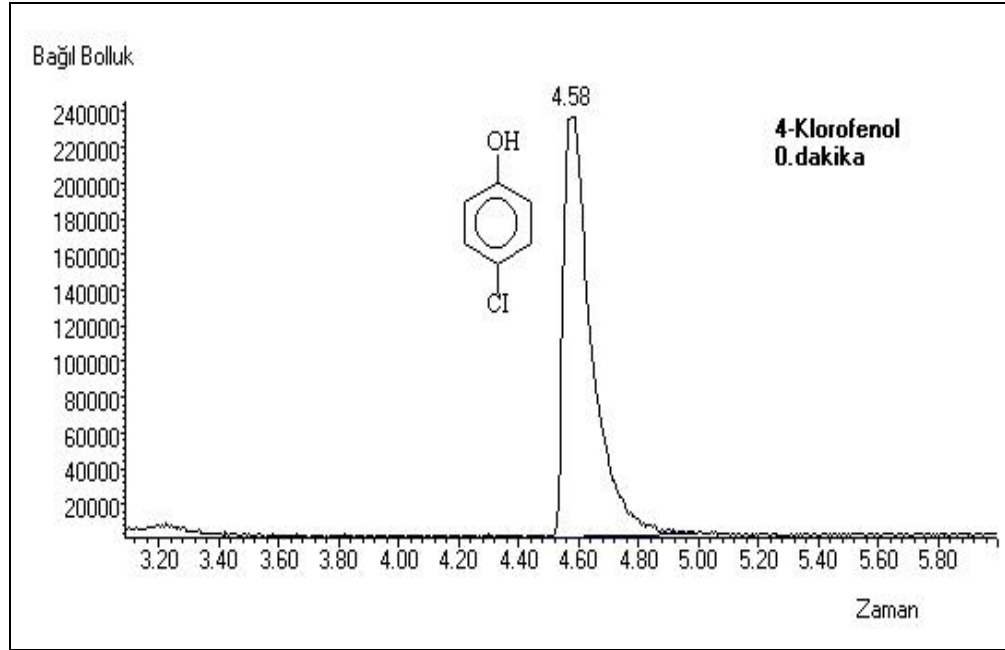
Şekil 7.5. 4-Klorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:17)

7.2. 4-Klorofenolün Fotokatalitik [TiO₂/UV] Yöntem ile Giderimi

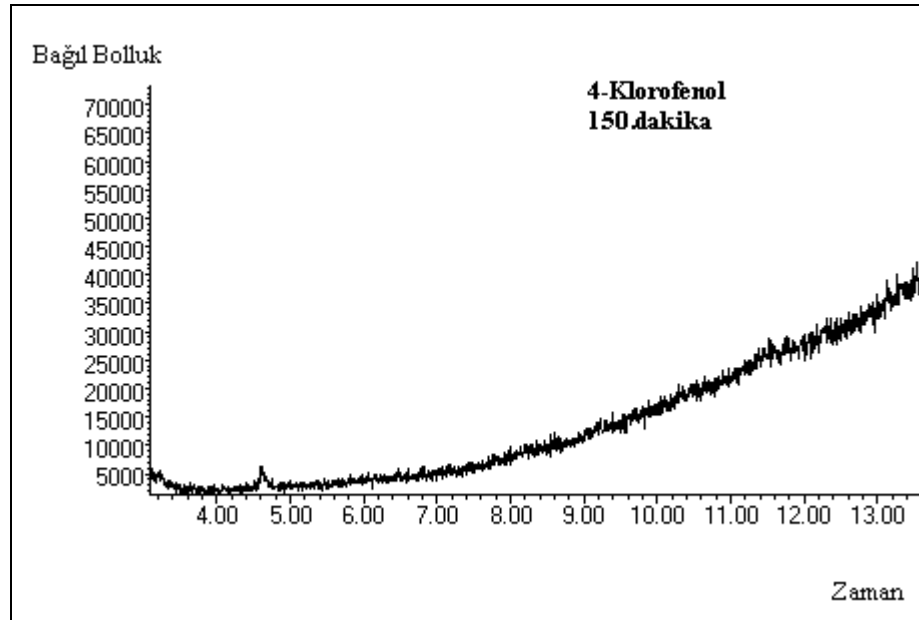
4-Klorofenolün fotokatalitik [TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında TiO₂ eklenmeden önce ve eklendikten sonraki 0. ve 150. dakika sonrasında alınan örneklerin diklorometan özütlerinin GC/MS analizi sonuçları Ek-7.2’de Şekil 7.6, Şekil 7.7 ve Şekil 7.8’de verilmiştir.



Şekil 7.6. 4-Klorofenolün fotokatalitik [TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında TiO₂ eklenmeden önce 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:22)



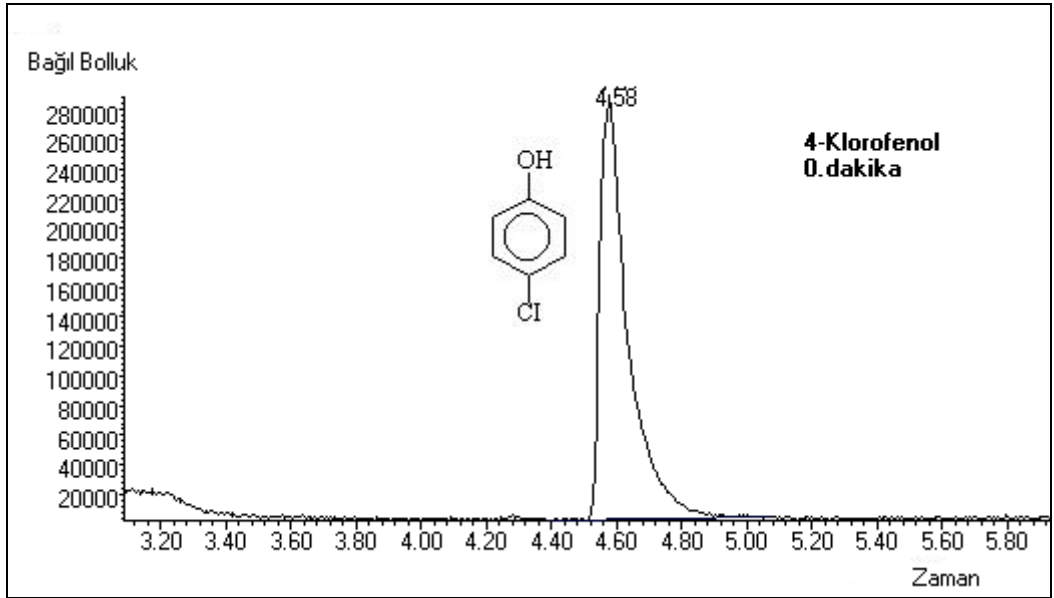
Şekil 7.7. 4-Klorofenolün fotokatalitik [TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında TiO₂ eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:22)



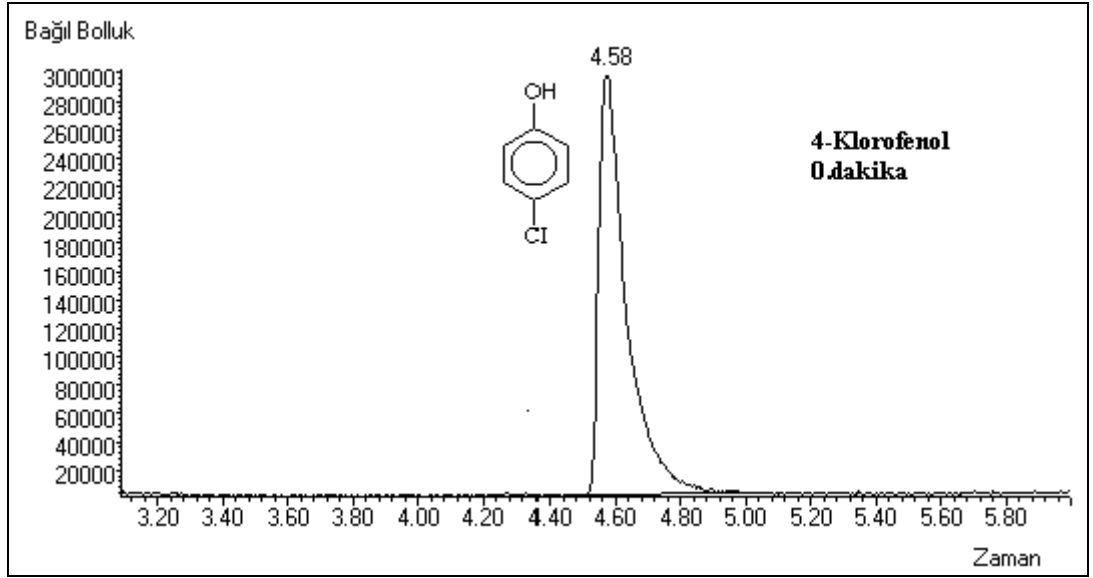
Şekil 7.8. 4-Klorofenolün fotokatalitik [TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında 150. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:22)

7.3. 4-Klorofenolün Fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] Yöntem ile Giderimi

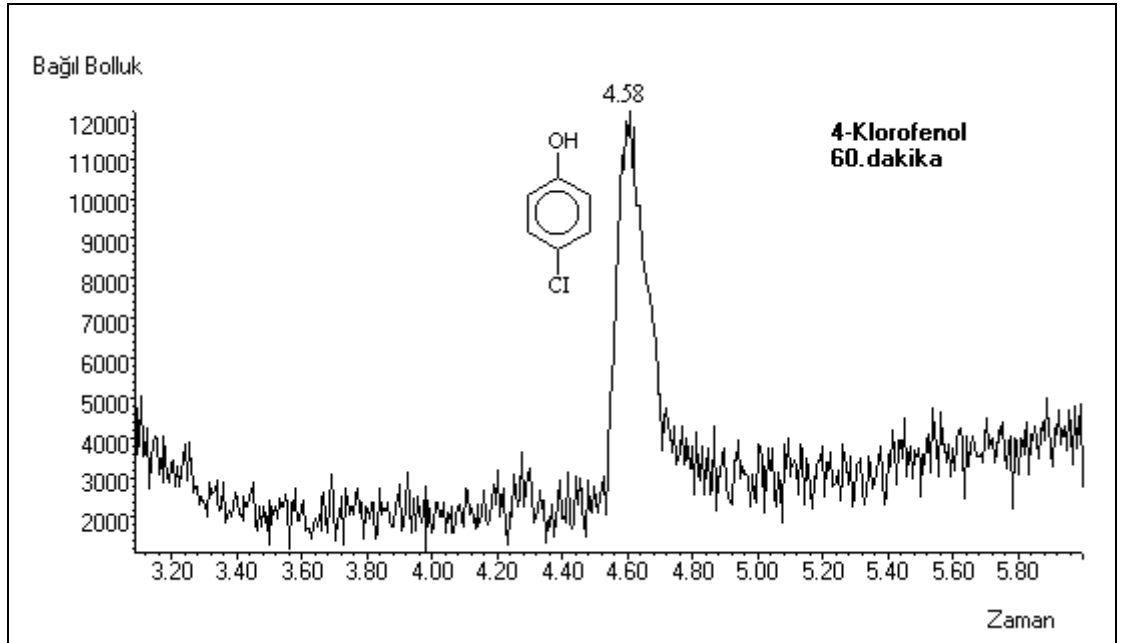
4-Klorofenolün fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında Ag-TiO₂ eklenmeden önce ve eklendikten sonraki 0. ve 60. dakika sonrasında alınan örneklerin diklorometan özütlerinin GC/MS analizi sonuçları Ek-7.3’de Şekil 7.9, Şekil 7.10 ve Şekil 7.11’de verilmiştir.



Şekil 7.9. 4-Klorofenolün fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında Ag-TiO₂ eklenmeden önce 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:25)



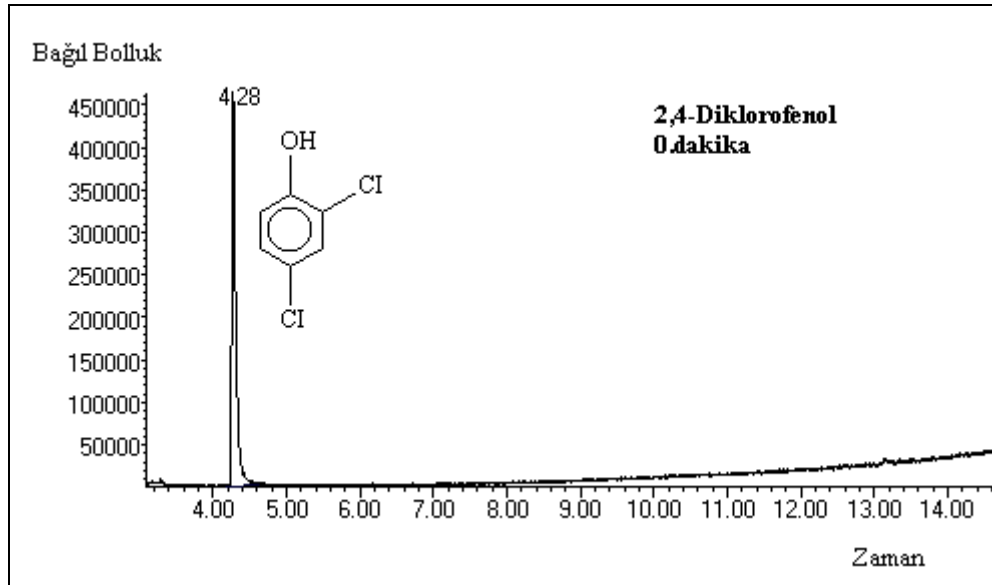
Şekil 7.10. 4-Klorofenolün fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında Ag-TiO₂ eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:25)



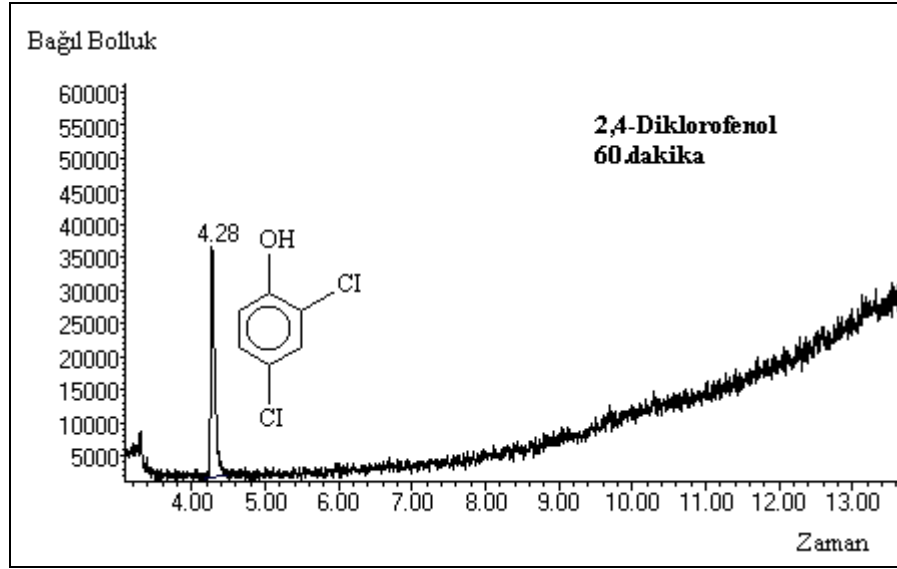
Şekil 7.11. 4-Klorofenolün fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:25)

7.4. 2,4-Diklorofenolün Fenton Yöntemi ile Giderimi

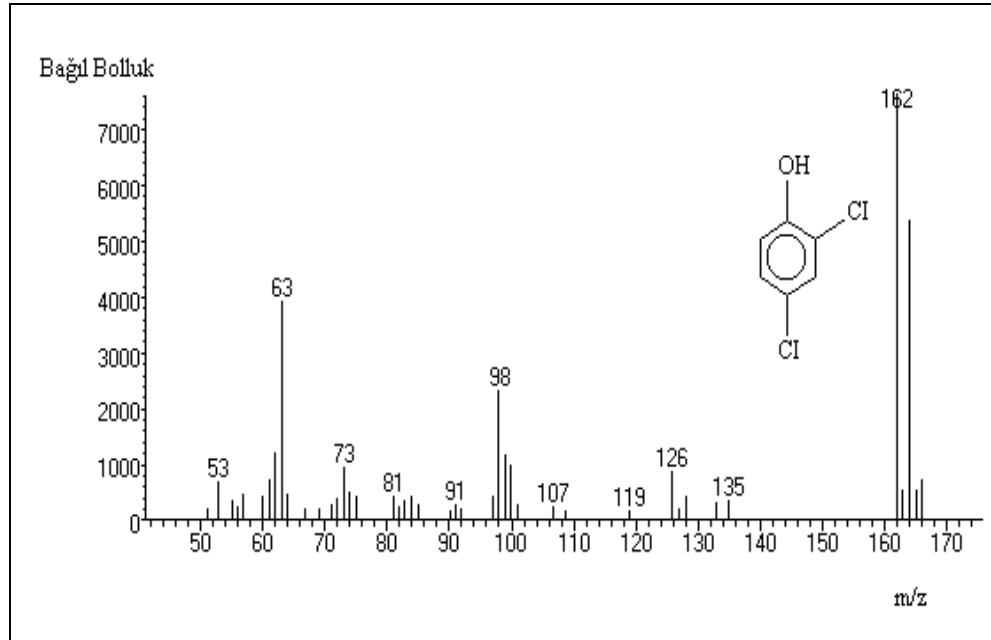
2,4-Diklorofenolün Fenton yöntemi ile bozunmasında H_2O_2 eklendikten sonraki 0. ve 60. dakika sonrasında alınan örneklerin diklorometan özütlerinin GC/MS analizi sonuçları Ek-7.4’de Şekil 7.12 ile Şekil 7.13’de ve 2,4-diklorofenolün kütle spektrumu Şekil 7.14’de verilmiştir.



Şekil 7.12. 2,4-Diklorofenolün Fenton yöntemi ile bozunmasında H_2O_2 eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:6)



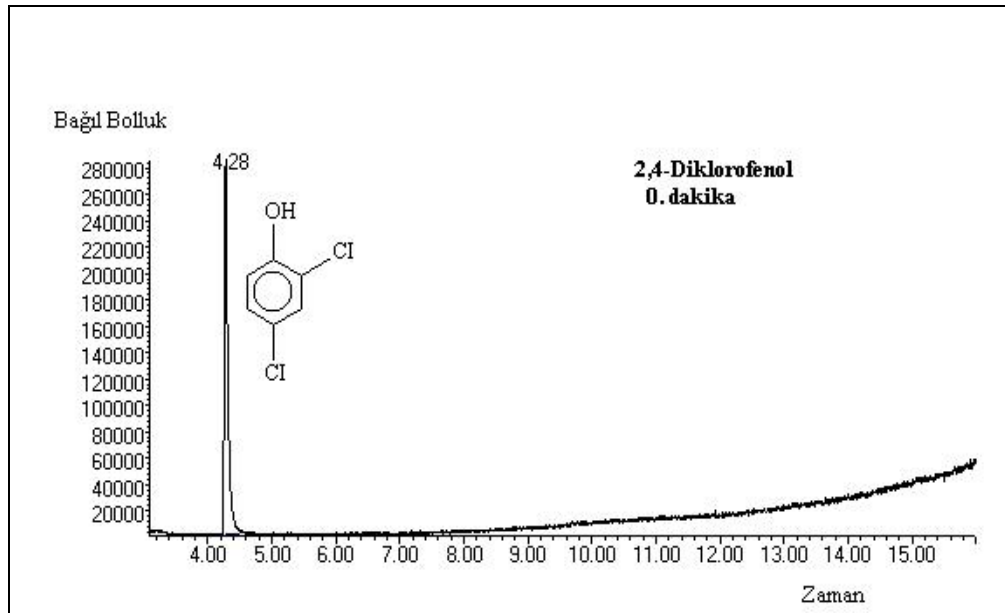
Şekil 7.13. 2,4-Diklorofenolün Fenton yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:6)



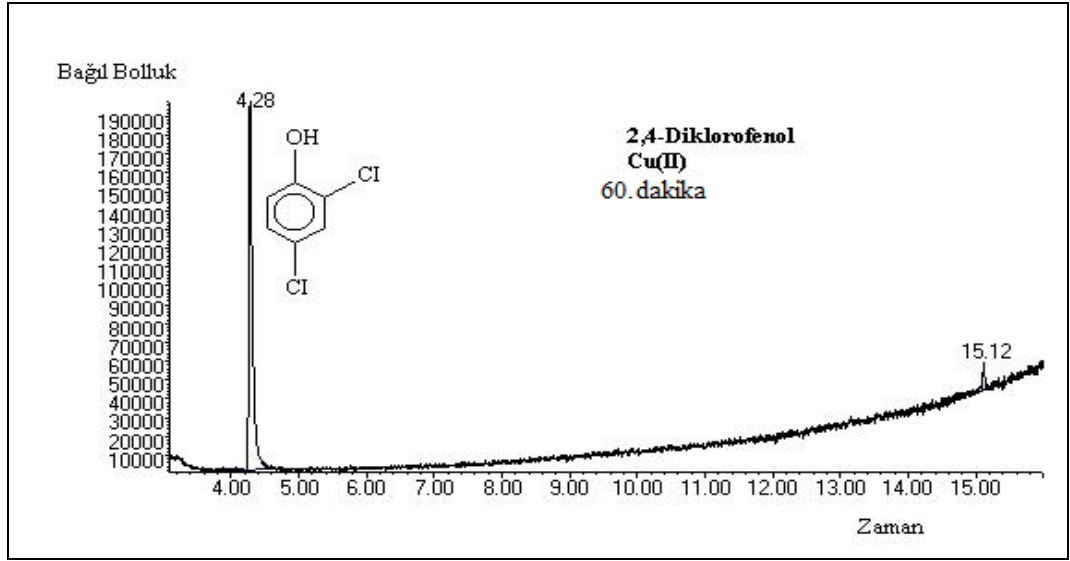
Şekil 7.14. 2,4-Diklorofenolün kütle spektrumu ($t_R=4.274$ dk.)

7.5. 2,4-Diklorofenolün Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂ ve V(IV)/H₂O₂] Yöntemi İle Giderimi

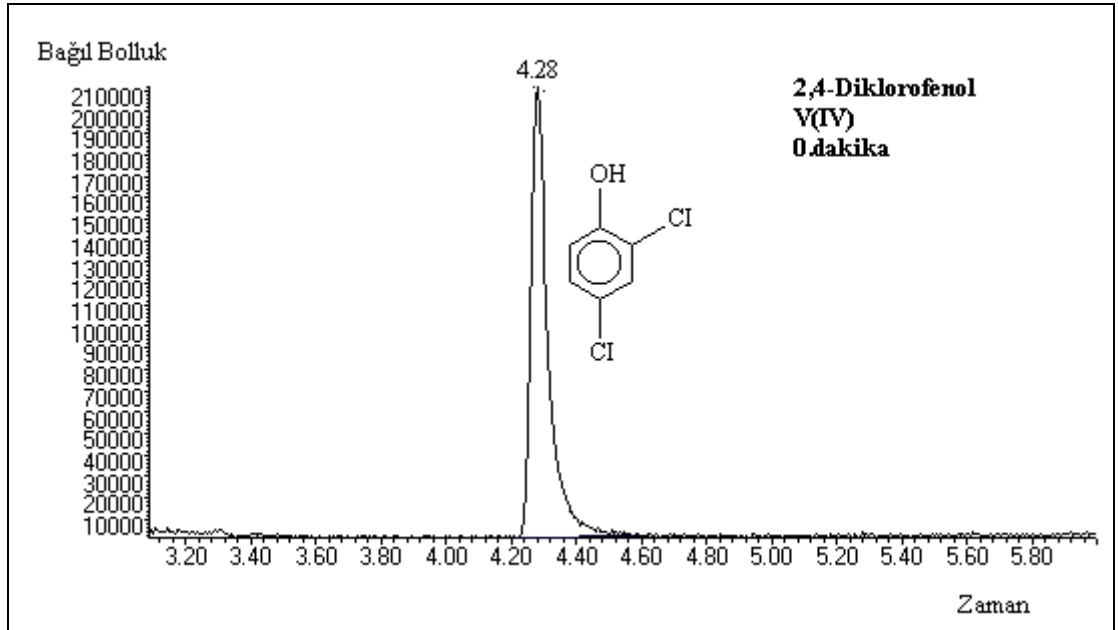
2,4-Diklorofenolün Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂ ve V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında H₂O₂ eklendikten sonraki 0. ve 60. dakika sonrasında alınan örneklerin diklorometan özütlerinin GC/MS analizi sonuçları Ek-7.5’de Şekil 7.15, Şekil 7.16, Şekil 7.17 ve Şekil 7.18’de verilmiştir.



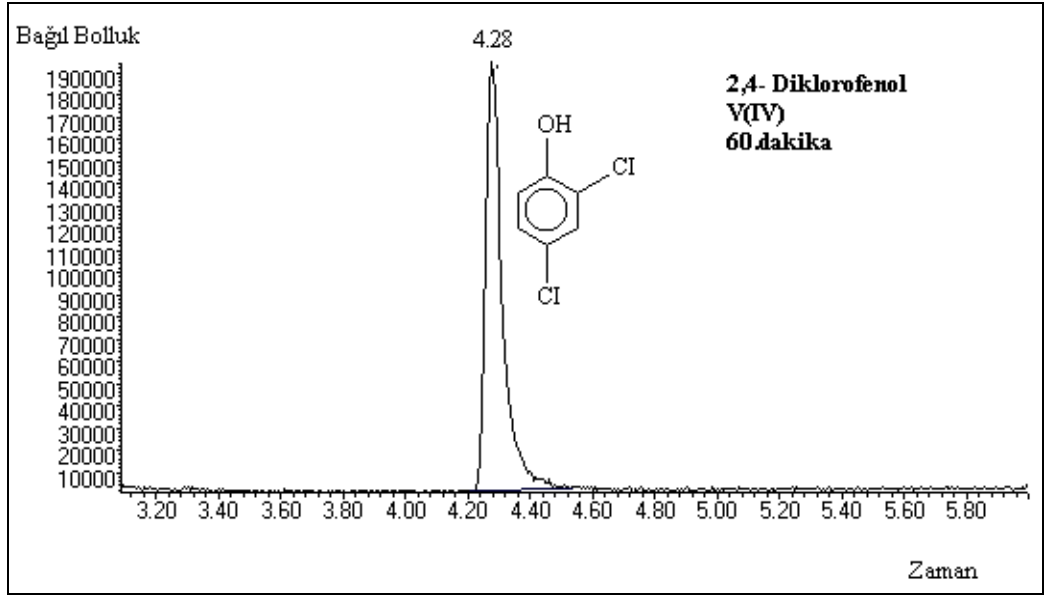
Şekil 7.15. 2,4-Diklorofenolün Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında H₂O₂ eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:13)



Şekil 7.16. 2,4-Diklorofenolün Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:13)



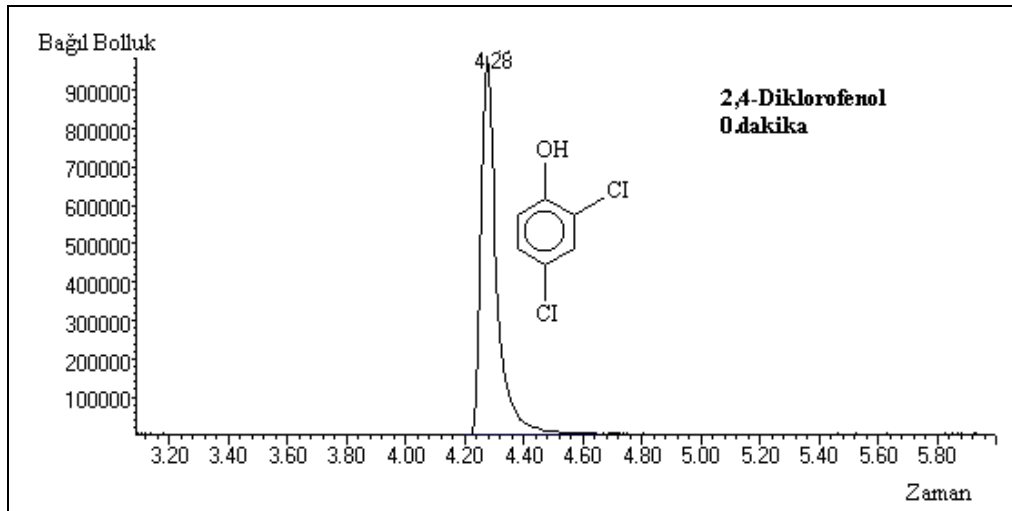
Şekil 7.17. 2,4-Diklorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında H₂O₂ eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:19)



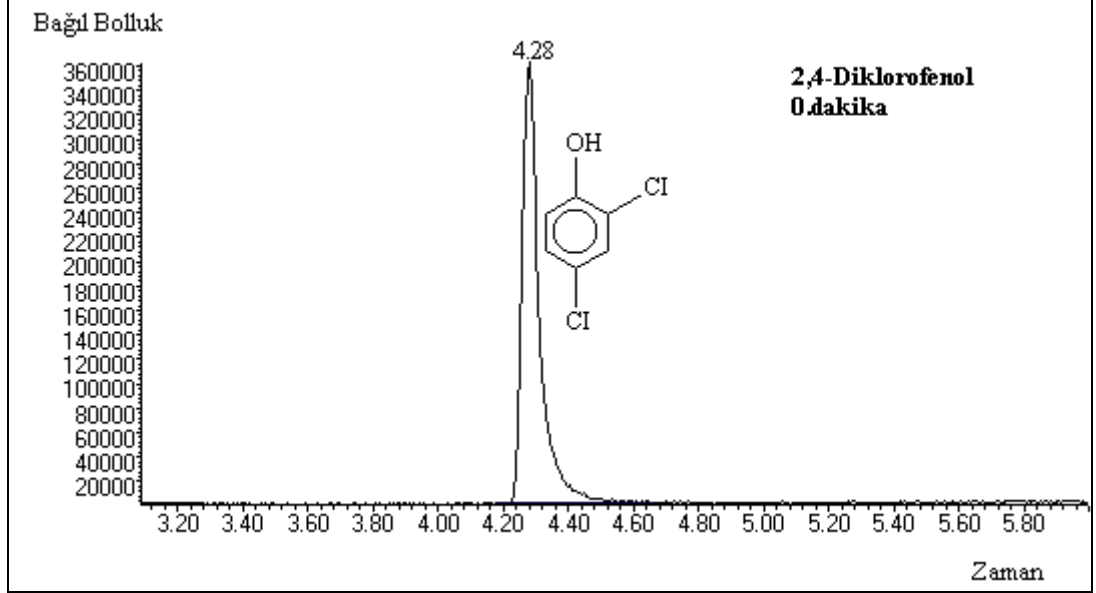
Şekil 7.18. 2,4-Diklorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:19)

7.6. 2,4-Diklorofenolün Fotokatalitik [TiO₂/UV] Yöntem ile Giderimi

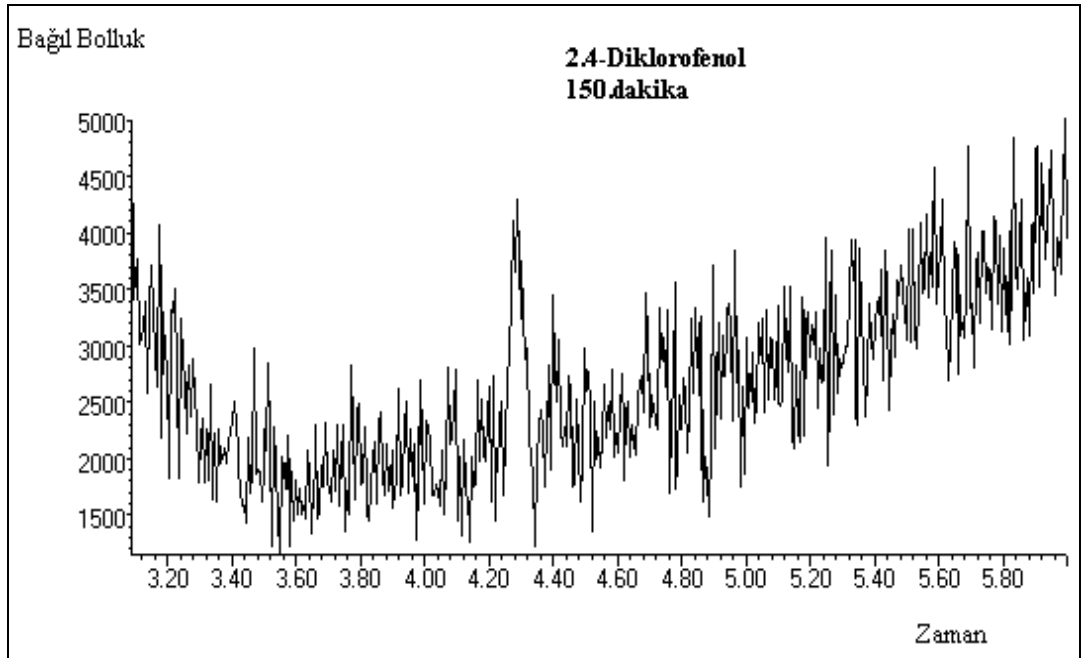
2,4-Diklorofenolün fotokatalitik [TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında TiO₂ eklenmeden önce ve eklendikten sonraki 0. ve 150. dakika sonrasında alınan örneklerin diklorometan özütlerinin GC/MS analizi sonuçları Ek-7.6'da Şekil 7.19, Şekil 7.20 ve Şekil 7.21'de verilmiştir.



Şekil 7.19. 2,4-Diklorofenolün fotokatalitik [TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında TiO₂ eklenmeden önce 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:23)



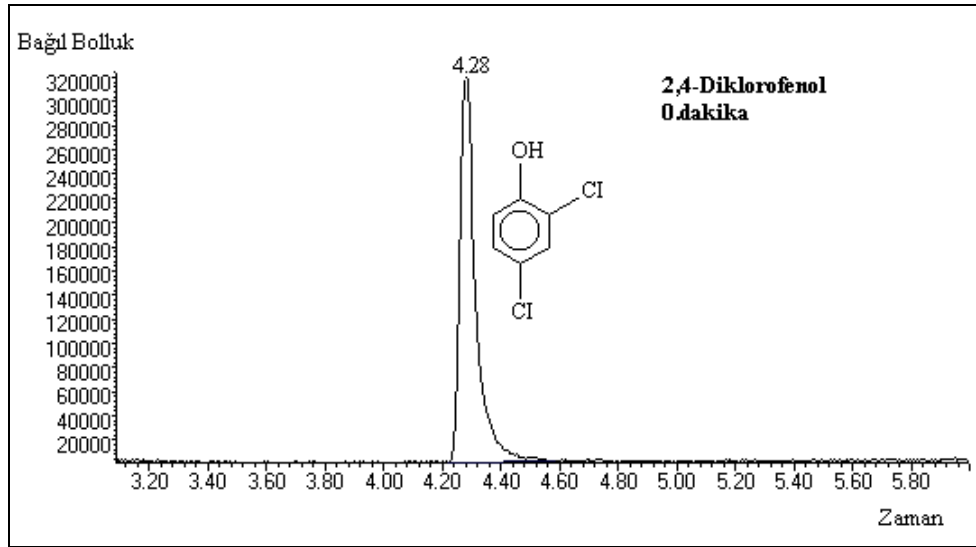
Şekil 7.20. 2,4-Diklorofenolün fotokatalitik [TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında TiO₂ eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:23)



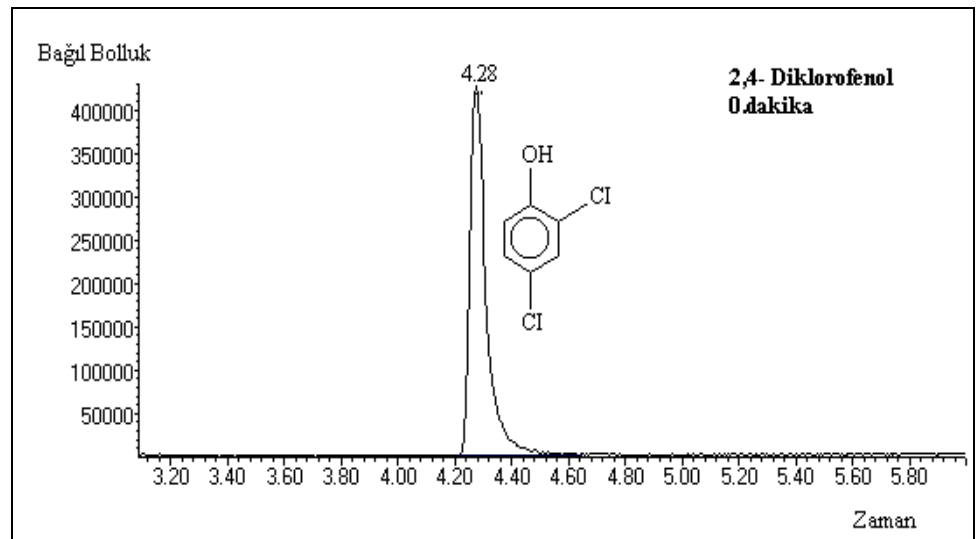
Şekil 7.21. 2,4-Diklorofenolün fotokatalitik [TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında 150. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:23)

7.7. 2,4-Diklorofenolün Fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] Yöntem ile Giderimi

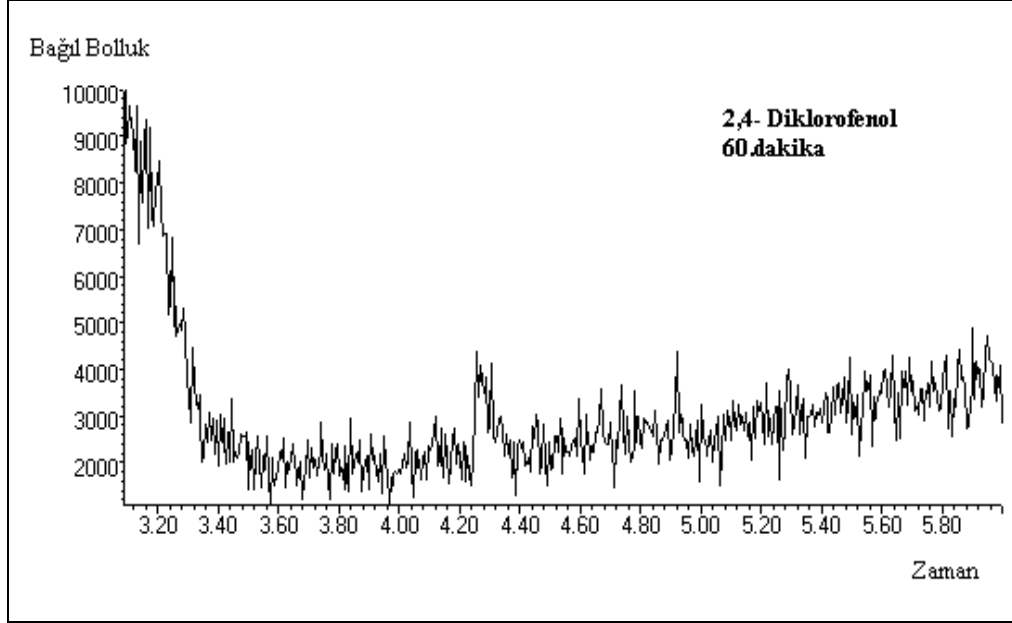
2,4-Diklorofenolün fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında Ag-TiO₂ eklenmeden önce ve eklendikten sonraki 0. ve 60. dakika sonrasında alınan örneklerin diklorometan özütünün GC/MS analizi sonuçları Ek-7.7’de Şekil 7.22, Şekil 7.23 ve Şekil 7.24’de verilmiştir.



Şekil 7.22. 2,4-Diklorofenolün fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında Ag-TiO₂ eklenmeden önce 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:26)



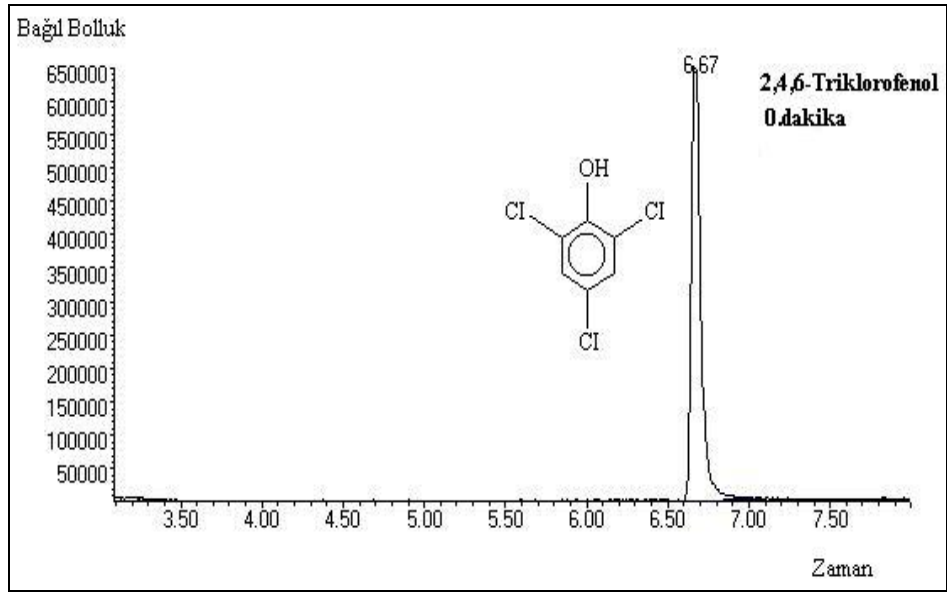
Şekil 7.23. 2,4-Diklorofenolün fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında Ag-TiO₂ eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:26)



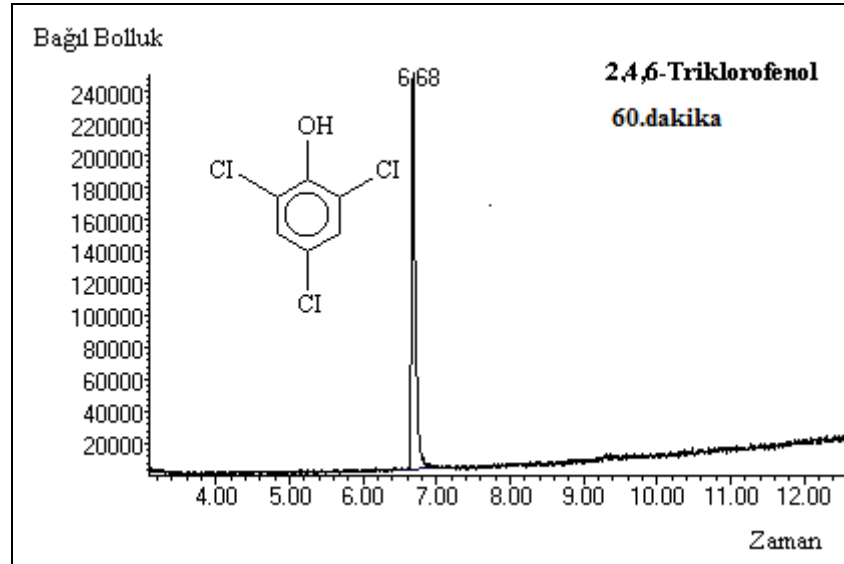
Şekil 7.24. 2,4-Diklorofenolün fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:26)

7.8. 2,4,6-Triklorofenolün Fenton Yöntemi ile Giderimi

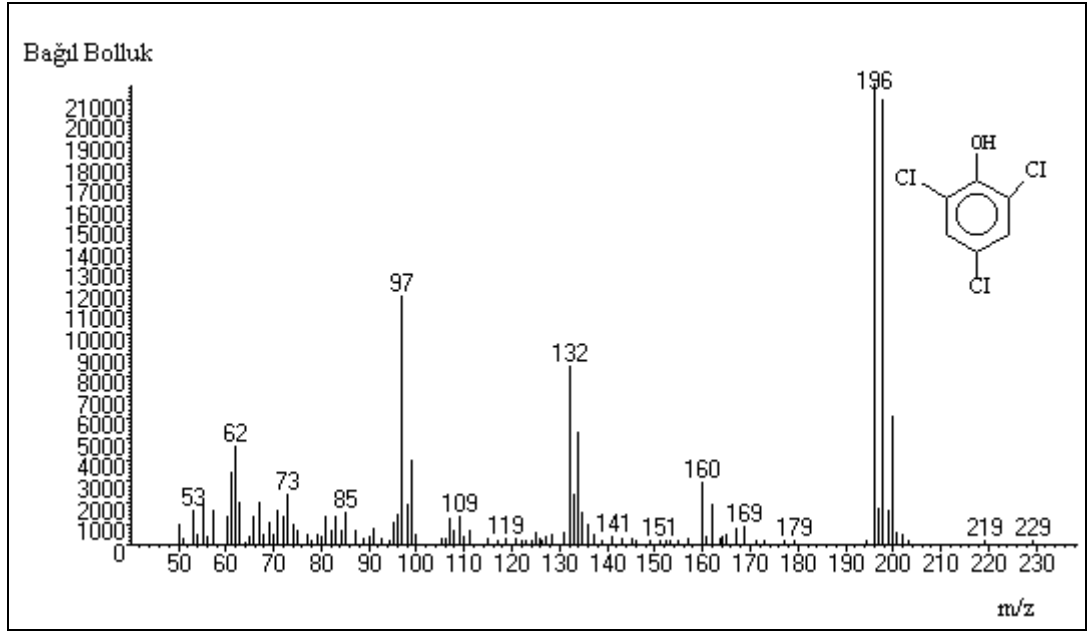
2,4,6-Triklorofenolün Fenton yöntemi ile bozunmasında H₂O₂ eklendikten sonraki 0. ve 60. dakika sonrasında alınan örneklerin diklorometan özütünün GC/MS analizi sonuçları Ek-7.8’de Şekil 7.25 ile Şekil 7.26’da ve 2,4-diklorofenolün kütle spektrumu Şekil 7.27’de verilmiştir.



Şekil 7.25. 2,4,6-Triklorofenolün Fenton yöntemi ile bozunmasında H_2O_2 eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:9)



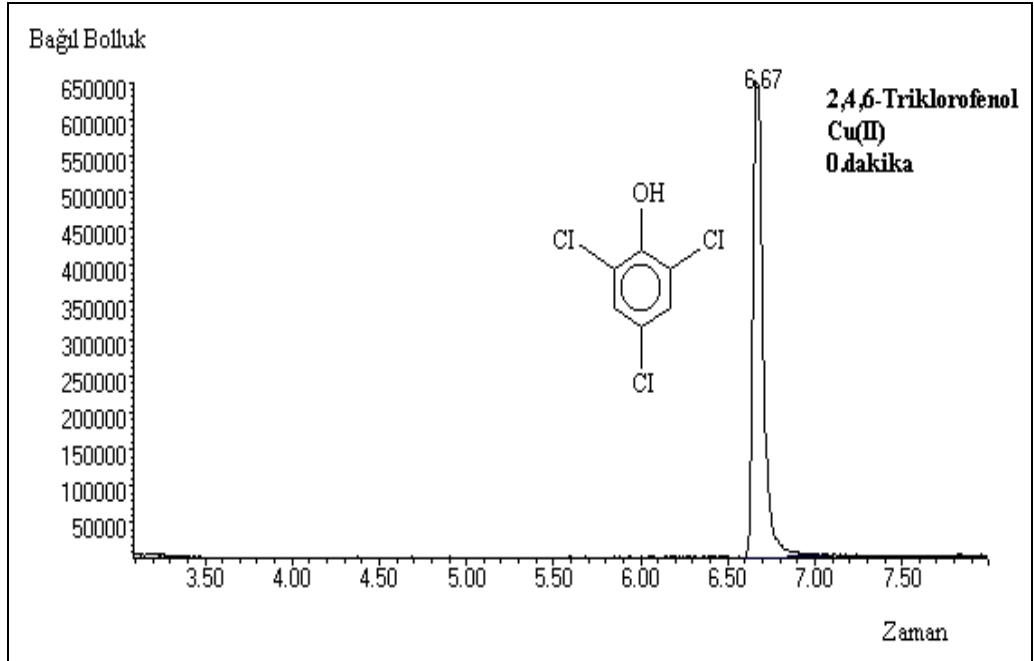
Şekil 7.26. 2,4,6-Triklorofenolün Fenton yöntemi ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:9)



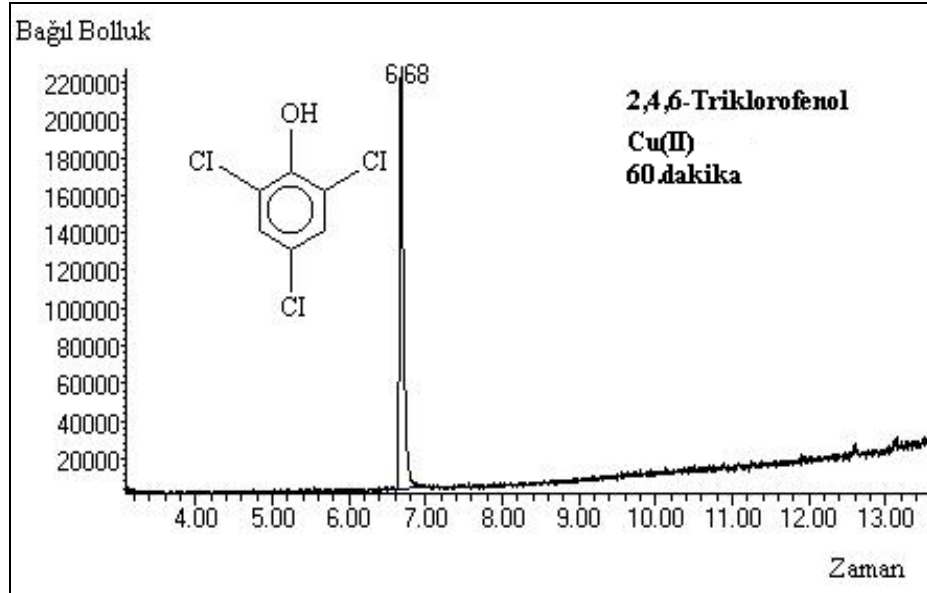
Şekil 7.27. 2,4,6-Triklorofenolün kütle spektrumu ($t_R=6.669$ dk.)

7.9. 2,4,6-Triklorofenolün Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂ ve V(IV)/H₂O₂] Yöntem ile Giderimi

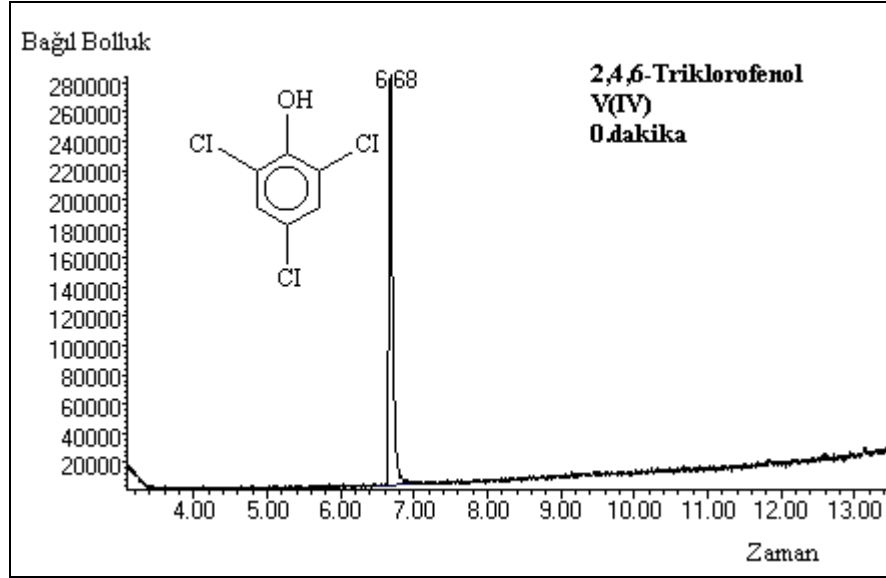
2,4,6-Triklorofenolün Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂ ve V(IV)/H₂O₂] yöntemle bozunmasında H₂O₂ eklendikten sonraki 0. ve 60. dakika sonrasında alınan örneklerin diklorometan özütünün GC/MS analizi sonuçları Ek-7.9'da Şekil 7.28, Şekil 7.29, Şekil 7.30 ve Şekil 7.31'de verilmiştir.



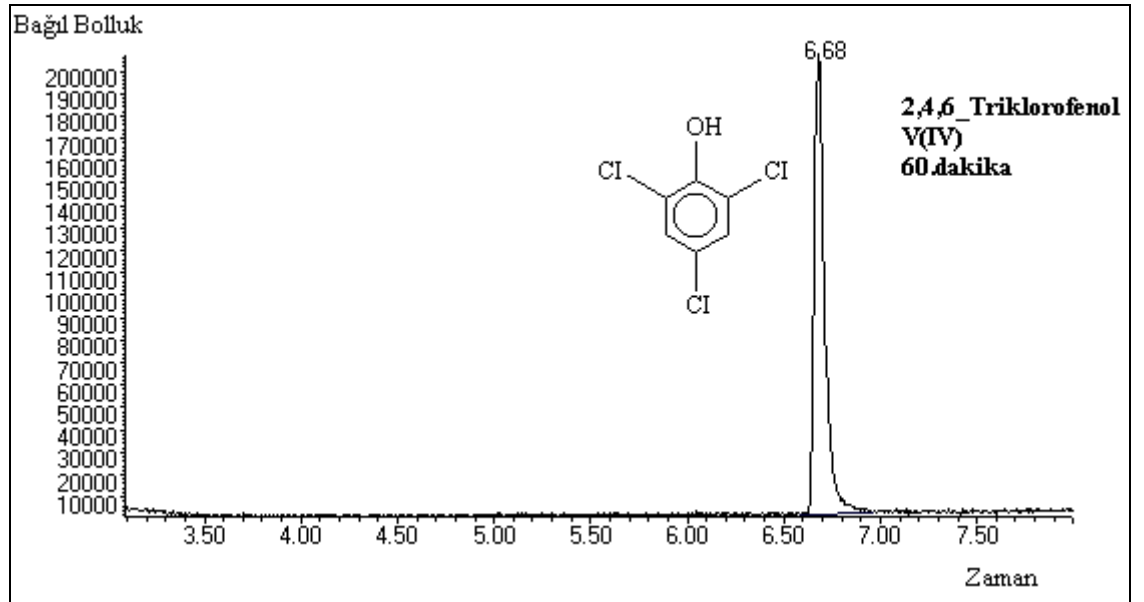
Şekil 7.28. 2,4,6-Triklorofenolün Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂] yöntemle bozunmasında H₂O₂ eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:15)



Şekil 7.29. 2,4,6-Triklorofenolün Fenton-benzeri [Cu(II)/H₂O₂] yöntemle bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:15)



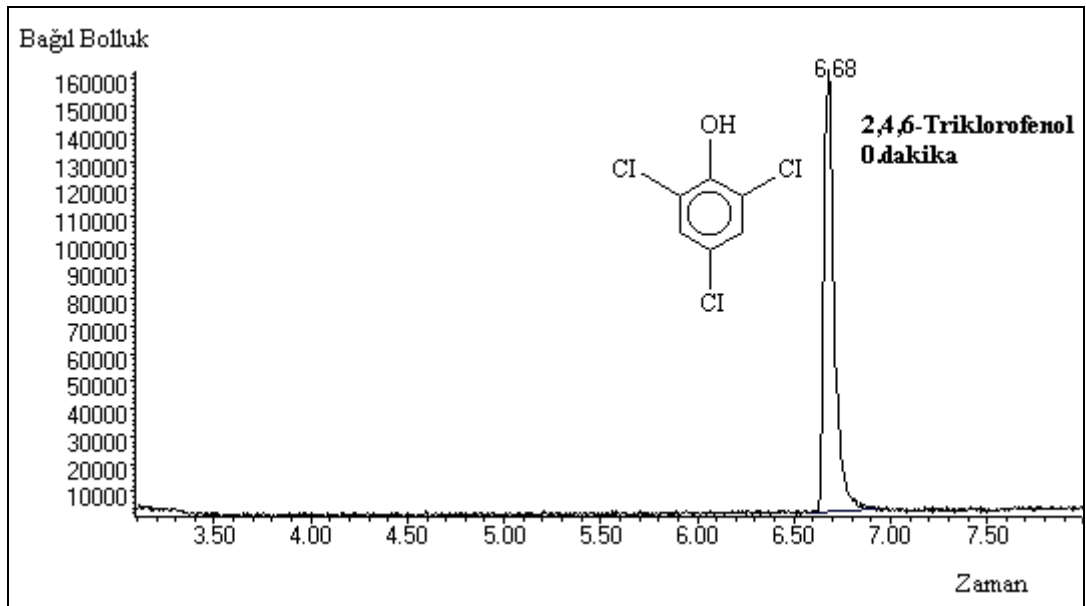
Şekil 7.30. 2,4,6-Triklorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemle bozunmasında H₂O₂ eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:21)



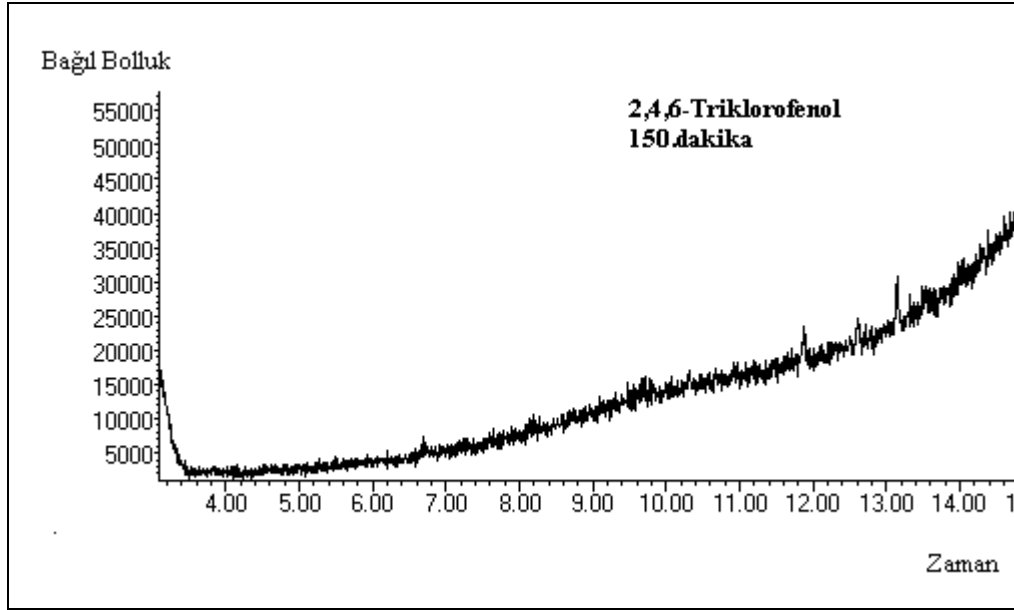
Şekil 7.31. 2,4,6-Triklorofenolün Fenton-benzeri [V(IV)/H₂O₂] yöntemle bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:21)

7.10. 2,4,6-Triklorofenolün Fotokatalitik [TiO₂/UV] Yöntem ile Giderimi

2,4,6-Triklorofenolün fotokatalitik [TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında TiO₂ eklendikten sonraki 0. ve 150. dakika sonrasında alınan örneklerin diklorometan özütünün GC/MS analizi sonuçları Ek-7.10'da Şekil 7.32 ve Şekil 7.33'de verilmiştir.



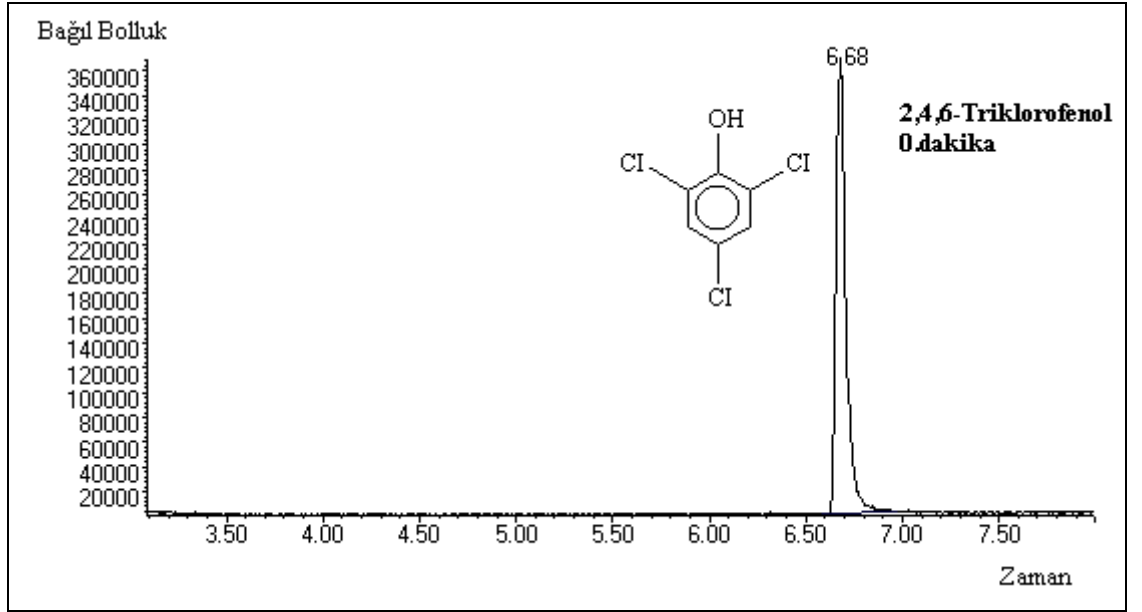
Şekil 7.32. 2,4,6-Triklorofenolün fotokatalitik [TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında TiO₂ eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:24)



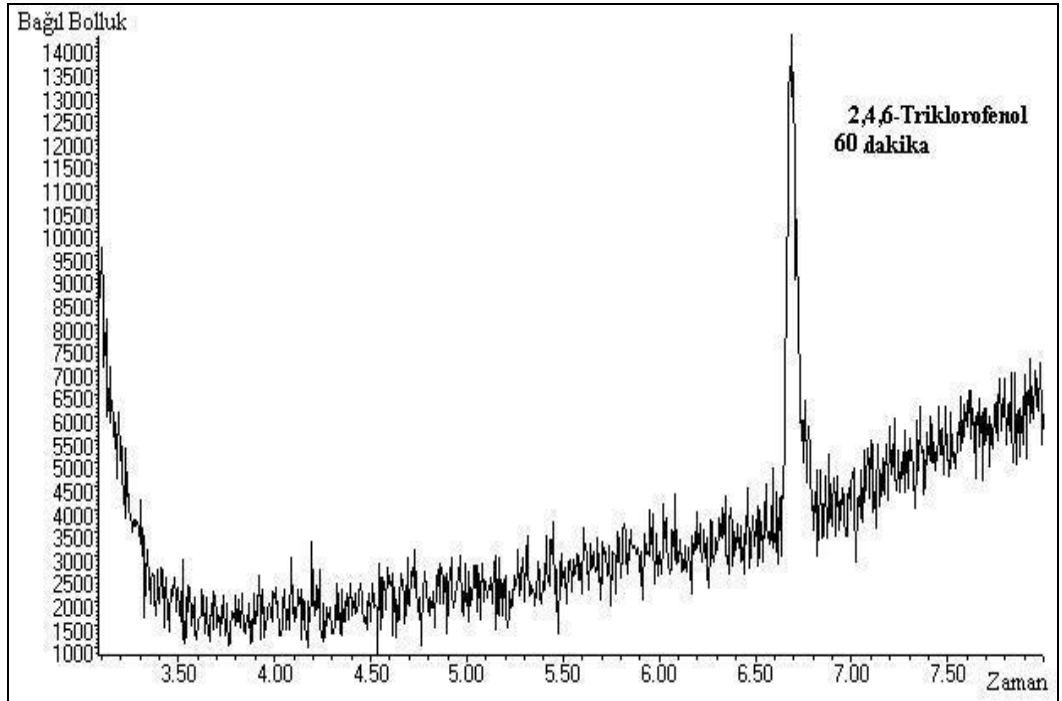
Şekil 7.33. 2,4,6-Triklorofenolün fotokatalitik [TiO_2/UV] yöntem ile bozunmasında 150. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 3, Çalışma No:24)

7.11. 2,4,6-Triklorofenolün Fotokatalitik [$\text{Ag-TiO}_2/\text{UV}$] Yöntem ile Giderimi

2,4,6-Triklorofenolün fotokatalitik [$\text{Ag-TiO}_2/\text{UV}$] yöntem ile bozunmasında Ag-TiO_2 eklendikten sonraki 0. ve 60. dakika sonrasında alınan örneklerin diklorometan özütünün GC/MS analizi sonuçları Ek-7.11’de Şekil 7.34 ve Şekil 7.35’de verilmiştir.



Şekil 7.34. 2,4,6-Triklorofenolün fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında Ag-TiO₂ eklendikten sonra 0. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:27)



Şekil 7.35. 2,4,6-Triklorofenolün fotokatalitik [Ag-TiO₂/UV] yöntem ile bozunmasında 60. dakikada alınan örneğin gaz kromatogramı (Sıcaklık Programı 4, Çalışma No:27)