

ARAŞTIRMA MAKALESİ/RESEARCH ARTICLE

KLOFİBRİK ASİDİN ELEKTRO-FENTON ORTAMINDA BOZUNDURULMASI

Belgin GÖZMEN<sup>1,2</sup>, Gaye ERBATUR<sup>1</sup>, Oktay ERBATUR<sup>1</sup>

ÖZ

Oksijen geçirilen asidik sulu ortamda grafit keçeeye  $-0,55$  V/DKE katodik potansiyel uygulanarak üretilen hidrojen peroksitin ortamdaki  $Fe^{2+}$  kationları ile tepkimesi sonucu oluşan hidroksil radikalleri (elektro-Fenton), aynı ortamdaki klofibrük asidin (CPMP) ardışık tepkimeler sonucu bozunmasına yol açmıştır. Çıplak grafit elektrod ile  $Fe^{2+}$  yerine  $TiO_2$  veya  $Cu^{2+}$  kullanıldığında,  $TiO_2$ 'in etkin olmadığı,  $Cu^{2+}$ 'nin ise  $Fe^{2+}$ 'li duruma kıyasla klofibrük asidin daha fazla bozunmasını gerçekleştirdiği saptanmıştır.  $[Cu^{2+}]/[CPMP]$  oranı dört iken bir saatlik elektrokimyasal işlem sonucu CPMP tamamen bozunurken, % 60'lık mineralizasyon gerçekleşmiştir. Grafit keçe üzerine % 2 ve % 5 oranlarında palladyum yüklendiğinde aynı  $[Cu^{2+}]/[CPMP]$  oranında hidrojen peroksit ve dolayısıyla hidroksil radikallerinin üretiminin arttığı ve % 5'lik durumda, ilk 30 dakikalık elektrokimyasal işlem sonucunda CPMP'nin ve HPLC/UV ile saptanabilen tüm bozunma ürünlerinin ortadan kalktığı, mineralizasyonun da % 65 düzeylerinde gerçekleştiği saptanmıştır. Ancak elektrokimyasal işlem sürecinde çözeltideki  $Cu^{2+}$ 'nin palladyumun üzerine indirgenerek kapladığı ve grafit elektrodun etkinliğinin giderek azaldığı saptanmıştır. Buna karşılık palladyum yüklü grafit keçe elektrod kullanılarak  $Fe^{2+}$  varlığında gerçekleştirilen deneylerde ise ilk otuz dakika içinde CPMP ve UV absorpsiyonu yapan tüm ürünler, aynı  $Cu^{2+}$  kullanıldığı durumdaki gibi ortadan kalkarken, çok daha etkin ( $Cu^{2+}$ 'li durumun iki katı) mineralizasyon gerçekleşmiştir. Elektro-Fenton uygulamasının ilk otuz dakikalık sürecinde ortamdaki CPMP derişiminin azalma hızı ile klorür iyonu oluşma hızı yaklaşık aynı gerçekleşmiştir. Bu gözlem CPMP'nin hidroksil radikalleri ile ardışık tepkimelerinde, moleküler yapıdaki klorun hidroksil tarafından uzaklaştırılma tepkimesinin hızının, diğer yarışan tepkimelere kıyasla oldukça hızlı olduğunu vurgulamaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Klofibrük asit, Elektro-Fenton, Grafit keçe elektrod, Mineralizasyon

DECOMPOSITION OF CLOFIBRIC ACID IN ELECTRO-FENTON MEDIUM

ABSTRACT

Clofibrük acid (CPMP) was decomposed via hydroxyl radicals formed by the reaction of  $Fe^{2+}$  with hydrogen peroxide (electro-Fenton) which was produced electrochemically by applying a potential of  $-0.55$  V/SCE to the graphite felt electrode in oxygen blown aqueous medium. When  $Cu^{2+}$  or  $TiO_2$  were used instead of graphite felt electrode with  $Fe^{2+}$  it was observed that while  $TiO_2$  was not effective, higher conversion was obtained with  $Cu^{2+}$  compared to the case with  $Fe^{2+}$ . CPMP has been completely decomposed and a mineralization of 60% were achieved in one hour when  $[Cu^{2+}]/[CPMP]$  ratio was four. When palladium was deposited on the graphite electrode (2 % and 5 %) by using the same ratio of  $[Cu^{2+}]/[CPMP]$ , 65 % mineralization and complete conversion of CPMP and its UV absorbing products were achieved with in the first thirty minutes in the case of 5 % palladium but copper deposition on palladium has been observed throughout electrochemical application and this gradually decreased the efficiency of palladium deposited graphite felt electrode. On the other hand, when  $Fe^{2+}$  was used with palladium deposited graphite felt electrode, similar conversion of CPMP and its UV absorbing products were observed but the efficiency of mineralization in the first thirty minutes was almost double of the case with  $Cu^{2+}$ . In the first thirty minutes of electro-fenton the rate of the disappearance of CPMP and the rate of formation of chloride ions were almost equal. This suggests that the rate of chloride dismissal from CPMP molecular structure via reaction with hydroxyl radicals should be much faster than the other competing reactions.

**Key Words:** Clofibrük acid, Electro-Fenton, Graphite felt electrode, Mineralization

<sup>1</sup> Yazara karşılık, Çukurova Üni. Fen Edb. Fak., Kimya Bölümü, Balcalı 01330 ADANA.

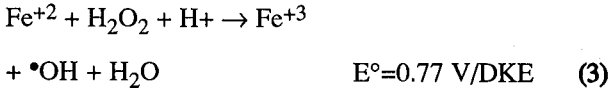
Tel: 0322 3386081-15; Faks: 0322 3386070

<sup>2</sup> E-posta: bgozmen@yahoo.com

Geliş: 30 Kasım 2002; Kabul: 03 Aralık 2002

## 1. GİRİŞ

Çözeltide bulunan birçok organik madde elektrot yüzeyinde oksidasyonla parçalanır. Bu olay elektrokimyasal oksidasyon olarak bilinir. Ancak katodik tepkime sonucu oluşabilecek herhangi bir radikalin çözelti içinde kimyasal oksidasyonu gerçekleştirmesi de olasıdır. Doğrudan elektrokimyasal oksidasyon ya da elektrodüksiyon sonucu oluşan radikallerin gerçekleştirdiği kimyasal oksidasyon hızı elektrotun katalitik etkinliğine bağlıdır. Etkin bir elektrot materyalinde bulunması gereken özellikler şunlardır (Oren ve Soffer, 1983): i) geniş bir potansiyel aralığında ve geniş bir kimyasal çeşitliliğine karşı elektrokimyasal ve kimyasal dayanıklılık, ii) yüksek spesifik alan, elektrotun gözenekli olması ve gözeneklerinin elektrokimyasal olarak aktif yapıların içerisine girebileceği şekilde olması, iii) gözenek sisteminin yüksek akışkan geçirgenliği olması, iv) hücre tasarımına uygun olarak kolayca şekil alabilmeli, her yerindeki elektronik etkileşimin devamlılığı ve v) pahalı olmamasıdır. Elektro-Fenton sisteminde pH 2-3 aralığında katot yüzeyinde oksijenin indirgenmesi sonucu hidrojen peroksit üretilir. Oluşan hidrojen peroksit daha sonra ortamda bulunan metal ile Fenton tipi tepkimeye girerek hidroksil radikali oluşturur. Bu radikal seçici olmadan ortamda bulunan organik bileşikle tepkimeye girerek bu bileşiğin oksidasyonunu sağlar.



Elektro-Fenton sisteminin etkinliği ortamda yerinde üretilen hidrojen peroksit miktarıyla değişir.

Son zamanlarda yüzey sularında, yer altı sularında ve hatta içme sularında bile antibiyotikler, hormonlar, güçlü ağrı kesiciler, sakinleştiriciler ve kemoterapi kimyasallarından oluşan kirleticilere rastlanmıştır (Buser ve Muller, 1998). Bu sınıfta yer alan kirleticilerden biri de kandaki kolesterol seviyesini düşürme özelliğine sahip olan ve yaygın olarak kullanılan bir ilacın metaboliti klofibrin asittir. Bu çalışmada elektro-Fenton ortamında oluşturulan hidroksil radikalleri ile klofibrin asidin oksidasyonunda ortam, kullanılan asit, metal ve elektrotların etkinlikleri kıyaslanmıştır.

## 2. MATERYAL ve METOT

### 2.1. Materyal

Klofibrin asit ve katalizör olarak kullanılan amonyum demir (II) sülfat heksahidrat, bakırsülfat pentahidrat, palladyum klorür, titanyumdioksit Aldrich marka; hidroklorik asit, sülfürik asit, civa ve çözücü olarak kul-

lanılan dietil eter Merck marka olarak temin edilmiştir. Silileştirme reaktifi olarak BSTFA (bis(trimetilsilyl)trifloroasetamid) (Merck) ve N,O-bis(trimetilsilyl)asetamid (Sigma) kullanılmıştır. Grafit keçe RVG 2000 Carbone Loraine firmasından sağlandı.

### 2.2. Elektroliz Deneyleri

Elektroliz deneyleri üç elektrotlu hücrelerde gerçekleştirildi. Nafion 117 (Aldrich) ile ayrılmış anot bölümüne sadece pH'sı 2- 3 aralığında olan asit çözeltisi eklendi ve içerisine 1 cm<sup>2</sup>'lik platin kafes (Aldrich) elektrot yerleştirildi. Katodik bölüme pH'sı 2 veya 3 olacak şekilde hazırlanmış organik maddenin 0,200 dm<sup>3</sup> çözeltisi eklendikten sonra hesaplanan miktardaki metal tuzu (demir, bakır veya titanyum) ve kullanılacaksa destek elektrolit olarak Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltiye ilave edildi. Referans elektrot olarak kullanılan doygun kalomel elektrot (DKE) yerine yerleştirildi. Çalışma elektrotu olarak 15 cm<sup>2</sup> (0,3 cm kalınlığında) grafit keçeler çözeltiye yerleştirildikten sonra bu çözelti 20 dakika boyunca O<sub>2</sub> gazı ile doyuruldu. Elektroliz deneyleri için EG&G model 362 potansiyostat kullanılarak -0.5-0.55 V/SCE sabit katodik potansiyel uygulandı ve geçen akım elektroliz süresince kontrol edildi.

### 2.3. Analitik Metotlar

Çeşitli zamanlarda HPLC (Cecil 1100), TOK (Tekmar-Dohrmann Apollo 9000) ve GC-MS (5890-HP) için örnekler alındı. HPLC analizleri YMC diol faz kolon kullanılarak % 1 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisi ile (V=0,4 mL/dk.) 220 nm'de gerçekleştirildi. GC-MS analizlerinde TC 17 %50- %50 fenil-metil siloxane kolon kullanıldı (İnj sıcaklığı:270°, dedektör sıcaklığı:280°C, 40 °C da 5 dk., 11 dk. çözücüyü dışarı atma, 4°C /dk artış ve 280°C son sıcaklıkta 10 dk. bekleme). Toplam organik karbon içerikleri (TOK) için alınan örnekler karbon keçe kalıntılarının giderilmesi amacıyla süzülme ve 700 °C de NDIR dedektörlü TOK analizörü ile takip edildi.

### 2.4. Modifiye Grafit Keçe Elektrotların Hazırlanışı

Grafit keçe, karıştırılan palladyum klorür çözeltisi içerisinde -0,2 V/DKE sabit potansiyelde 20 dakika tutuldu. Bu yöntemle 15 cm<sup>3</sup> (0,34 g) keçeler yüzeyine ağırlıkça %2-5 Pd yüklendi. Modifiye edilen keçeler yıkanarak kurutuldu. Yüklenen palladyum miktarı 458 nm de UV (Shimadzu UV-2101 PC) ile ve ayrıca atomik absorpsiyon spektrometresi (Ati Unicam 929 AAS) ile tespit edildi.

## 2.5. Açığa Çıkan Klorür İyonunun Tespiti

Klofibrik asidin mineralizasyonu sırasında açığa çıkan serbest klorür iyonları gümüş nitrat çözeltisi ile titre edilerek takip edildi.

## 2.6. Elektrolitik Olarak Üretilen Hidrojen Peroksitin Tespiti

Ortamda metal iyonu yokken elektro-Fenton işlemi süresince üretilen hidrojen peroksidin tayini potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilerek gerçekleştirildi.

## 3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

### 3.1. Klofibrik Asidin Bozunma Ürünleri

Elektro-Fenton ortamında oluşturulan hidrojen peroksit ile ortamdaki metallerin tepkimesi sonucu hidroksil radikalleri oluşur (tepkime 3) ve bu radikallerin çözeltide bulunan organik yapıya elektrofilik katılımı bu yapının bozunması ile gerçekleşir. Klofibrik asidin standartlar ile karşılaştırılarak yapılan HPLC analizlerinde elektrolizin başında oluşan başlıca hidroksilasyon ürünleri 4 kloro-fenol ve hidrokinondur. Hidrokinon yapısının, 4-kloro fenol'un ipso pozisyonunun ileri hidroksilasyonu ile oluştuğu düşünülebilir (Şekil 1). Hidroksil radikalleri bir halojen tarafından meşgul olan pozisyonda halkaya saldırırlar ancak klorlu alifatik bileşiklerle yavaş tepkime verirler (Haag ve Yao, 1992). Aromatik halka üzerinde klor sayısının artması hidroksilasyon tepkime hızını artırır. Klor grubunun mesomer elektron donör (+M) etkisi nedeniyle hidroksilasyon mekanizmasında daha kararlı sikloheksadienil radikali ve/veya radikal katyonu oluşur (Oturun ve Pinson, 1995). GC-MS analizinde ise Şekil 1 deki mekanizma da gösterilen 2-metil, 2-hidroksi propionik asit yapısına rastlanmıştır. Bu yapı dışında görülenler ise; 2-oxo-3 hidroksi propionik asit, maleik asit, propan, 2-metil-1,2 bis hidroksil, 2-hidroksi propanoik asit ve asetik asittir. Hidroksil radikalının klofibrik asidin aromatik halkasına katılımıyla Ph-OR bağının zayıflaması artırılmış, bunun sonucu 4 kloro fenol ve 2-metil 2-hidroksil propionik asit oluşmuştur. 4-kloro fenolün ileri hidroksilasyonu ile poli hidroksillenmiş ürünlerin oluşumu beklenir. Bu yapılar elektroliz süresi arttıkça hidroksillenmiş aromatik yapıların halka açılmasına uğramasıyla oluşurlar. Oturan vd., (1999) tarafından yapılan çalışmada klofibrik asidin dihidroksillenmiş ürünü 1,2-dihidroksi-4-kloro fenol de tespit edilmiştir (Oturun vd., 1999). HPLC analizleri sonucu bozunma ürünleri olarak gliokzalik, okzalik asit, asetik asit ile formik asit tespit edilmiştir. Aromatik halkanın ileri hidroksilasyon sonrası kırılması ile oluşan alifatik alkol, keton ve karboksilik asitlerin su ve karbondioksit dönüşümüyle mineralizasyon gerçekleşir. Elektroliz süresi arttıkça

çözeltide sadece kısa zincirli ve /veya doymamış asitlerin kaldığı görülmüştür. PH'sı 2 veya 3'e ayarlanarak başlanılan çözeltilerin elektroliz sonrası pH değerlerindeki düşüş de asidik yapıların oluşumunu destekler. Maleik, oxalik, asetik ve malonik asit gibi kısa zincirli asitlerin Fenton tepkimesine karşı direnç gösterdikleri bilinmektedir (Bidga, 1995).

Şekil 2'de klofibrik asidin elektro-kimyasal oksidasyonu sırasında zamanla UV spektrumundaki değişim görülmektedir. Şekil 2 incelendiğinde zamanla CPMP'ye ait aromatik yapının kaybolduğu UV spektrumundan da takip edilebilir.

### 3.2. Kullanılan Metalin Etkisi

0,7 mM klofibrik asidin elektro-Fenton yöntemiyle elektrolizinde metal iyonu kaynağı olarak  $Fe(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  ve  $TiO_2$  kullanıldı. Şekil 3' de 3mM Fe(II) veya Cu(II) katalizörünün kullanılması durumunda HPLC ile takip edilen % Klofibrik asit azalması verilmiştir.  $TiO_2$  çözeltide süspanse halde bulunduğu için örneklerin HPLC analizi yapılamamıştır. Şekil 4 de ise her üç metalin kullanılması durumunda başlangıç çözeltisindeki % TOK değişimleri görülmektedir. Şekil 3 ve 4'e bakıldığında HPLC ve TOK analizleri klofibrik asit için en iyi mineralizasyonun bakır metali kullanımıyla gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 3 incelendiğinde Fe(II) ve Cu(II) tuzlarının kullanılması durumunda klofibrik asidin yaklaşık bir saat içinde tamamen bozunma ürünlerine dönüştüğü görülmektedir. Bakır (II) kullanımında dönüşüm 30 dakika içinde % 80 iken, demir (II) metali kullanıldığında % 40 civarındadır. Sonuç olarak bakır kullanımı diğer bileşiklerle elde edilen sonuçlarla uyumlu olarak CPMP bozunmasını hızlandırmıştır.

Şekil 4 incelendiğinde ilk bir saatte de hızlı bir mineralizasyon gerçekleştiği daha sonra, mineralizasyonun yavaşladığı görülmektedir. Cu(II) kullanımında ilk bir saat içerisinde TOK miktarında % 60 azalış elde edildiği görülmektedir. Bu değer Fe(II) kullanıldığında % 40 civarındadır. Bir saat sonra oluşan ürünlerin mineralizasyona karşı daha dirençli oldukları söylenebilir.

Şekil 5'de 0,7 mM CPMP çözeltisinin elektrolizi sırasında açığa çıkan klor iyonu zamanla artışı görülmektedir. Klofibrik asidin elektrolizi sırasında açığa çıkan klor iyonu 0,001 M  $AgNO_3$  çözeltisiyle titre edilerek takip edildiğinde yaklaşık 1,5 saat sonra çözeltideki serbest klor iyonu miktarının başlangıçta klofibrik asit yapısındaki klor miktarına (24 ppm) ulaştığı görülmüştür. Ayrıca elektrokimyasal uygulamanın ilk otuz dakikasında klorürün oluşma hızının, CPMP'nin bozunma hızına yaklaşık olarak eşit olduğu görülmüştür.

Bu gözlem klorun CPMP yapısından hidroksil radikal-leriyle uzaklaştırılma reaksiyon hızının diğer yarışan reaksiyonların hızlarına göre oldukça fazla olduğunu göstermiştir.

### 3.3. Kullanılan Asidin Etkisi

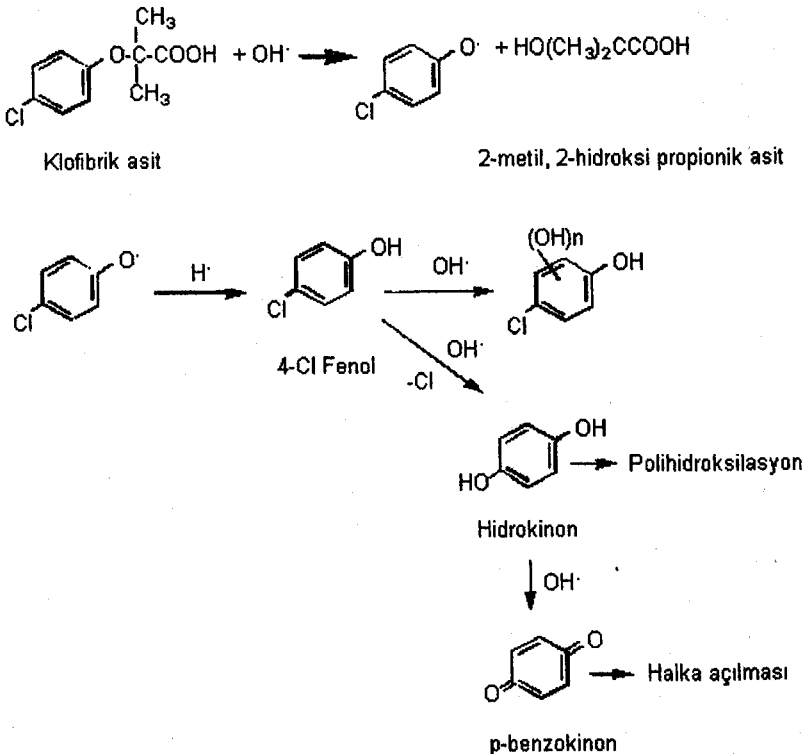
Elektro-Fenton sisteminde kullanılan asidin etkisini araştırmak için klofibrinik asit pH 2 olacak şekilde HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak hazırlandı. Bu çözeltiye metal olarak 3 mM Fe(II) veya Fe(III) eklendi. Alınan örneklerin HPLC analizleri yapıldı ve karşılaştırıldı (Şekil 6).

Fe(II) ve Fe(III) kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde her iki asit içinde Fe(II) deki CPMP bozunmasının daha iyi olduğu buna karşın asit olarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanımının daha etkili olduğu gözlemlendi (Şekil 6). Bunun nedeni klor iyonlarının hidroksil radikali engelleyicisi olarak davranmasıdır. Klor anyonunun bu etkisi Huang ve ark tarafından bildirilmiştir. Ayrıca klor anyonu hidrojen peroksit ile tepkimeye girerek elementer kloru oluşturur (Huang, 1998). Pignatello tarafından yapılan bir çalışmada (1992), ortamda klor iyonu varken bu iyonun hidroksil radikali ile tepkimeye girdiği, ancak hidroksil radikalinin SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> veya NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ile tepkimeye girmediğini gözlemlemiştir (Pignatello, 1992).

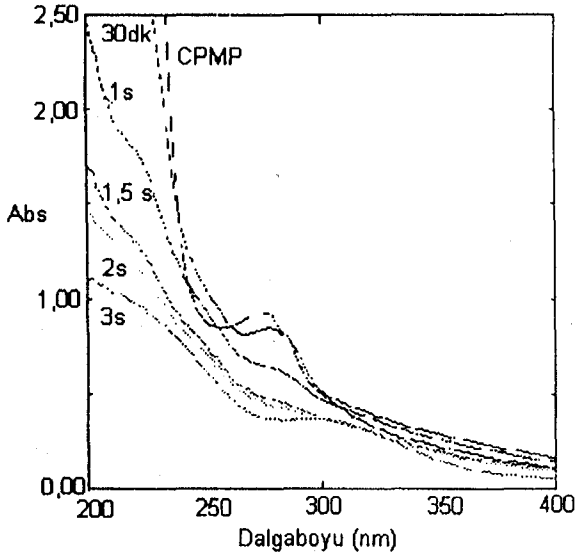
### 3.4. Metal Yüklü Grafit Keçe Elektrotların Etkisi

CPMP'nin elektrokimyasal oksidasyonunda keçe üzerine palladyum yüklenerek hazırlanmış modifiye elektrotların etkinlikleri katalizörün bulunmadığı ve bulunduğu ortamlarda incelenmiştir. Şekil 7'de elektroliz süresince çeşitli zamanlarda alınan örneklerin HPLC analizi sonucu takip edilen klofibrinik asidin zamanla bozunması görülmektedir.

Şekil 7 incelendiğinde keçe üzerine yüklenmiş % 2 oranındaki Pd metalinin ortamda katalizör yokken yavaş da olsa CPMP'nin bozunmasını sağladığı görülmektedir. Çözelti içerisine ([M+2]/[CPMP] oranı 4,28 olacak şekilde Cu<sup>+2</sup> metali eklendiğinde bir saat içerisinde CPMP'nin tamamen bozunduğu, aynı oranda Fe<sup>+2</sup> katalizörü eklendiğinde ise otuz dakika içerisinde bozunmanın tamamlandığı görülmektedir. Şekil 8'de CPMP'nin elektrolizinde % 2 Pd yüklü modifiye keçenin katalizör yokken ve Fe<sup>+2</sup> katalizörü ile bozunması sırasında alınmış örneklerin HPLC kromatogramları görülmektedir. Pd yüklü çalışma elektrotu ve Fe(II) katalizörü ile gerçekleştirilen elektro-Fenton deneyinde ilk yarım saatte alınan örneğin HPLC analizinde başlangıç maddesi ve UV dedektör ile tespit edilebilen hidroksillenmiş veya halka kırılması sonucu oluşmuş ara ürünlerin tamamen bozunduğu görülmektedir. Buna karşın katalizör yokken bozunma daha yavaştır ve bir saat sonra çözeltide CPMP ve bozunma ürünlerinin olduğu görülmektedir.



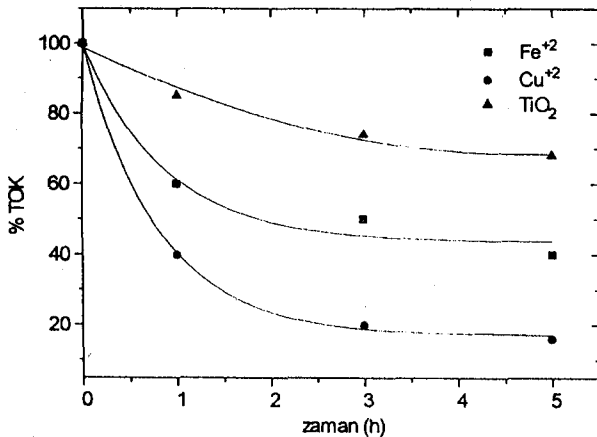
Şekil 1. Klofibrinik Asidin (CPMP) Hidroksil Radikali ile Girdiği Tepkimeler.



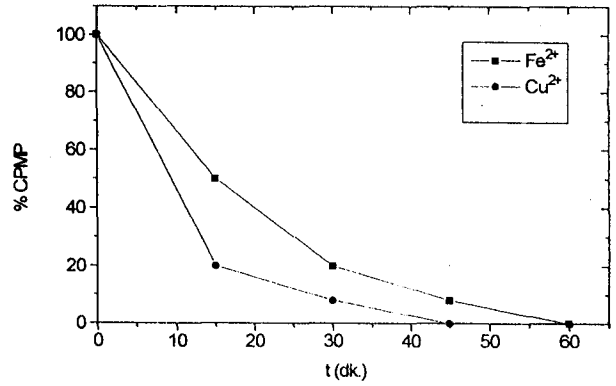
Şekil 2. CPMP'nin ( $C_0=0,7$  mM) Elektro-Fenton İşlemi Sırasında Zamanla UV Spektrumundaki Değişim ( $[Fe^{+2}]/[CPMP]=4,28$ ,  $pH=2$ ,  $0,200$   $dm^3$ ).

Şekil 9'da ise klofibrik asit çözeltilerinin zamanla TOK değerindeki azalmalar verilmiştir. Şekil 9 incelendiğinde klofibrik asit ( $C_0=0,7$  mM) çözeltilerinin elektrolizinde hiç metal kullanmadan % 2 Pd ve % 5 Pd yüklü keçeler kullanıldığında beş saatlik süre sonunda sırasıyla yaklaşık % 47 ve 62 mineralizasyon gözlenmiştir. Katalizör olarak  $Fe^{+2}$ 'nin kullanılması durumunda % 2 Pd yüklü grafit keçe ile ilk bir saatte % 40, 5 saat sonra ise % 70 mineralizasyon sağlanmıştır. % 5 Pd yüklü keçe ve  $Fe^{+2}$ 'nin birlikte kullanılmasıyla ise bir saat sonraki mineralizasyon % 65 olarak hesaplanmıştır. Sistemden geçen ortalama akım 140 mA'dir ve bir saat sonra 504 C' yük geçmiştir. % 2 Pd yüklü keçe kullanıldığında ise geçen akım 85 mA'dir ve bir saat sonrasında sistemden 306 C yük geçmiştir.

Buna karşın Pd yüklü keçeler ve 3 mM  $Cu^{+2}$  iyonu kullanılarak yapılan deneylerde mineralizasyonun

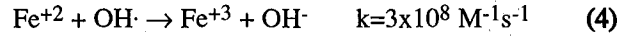


Şekil 4. Klofibrik Asit Çözeltisinin Zamanla %TOK Değişimi ( $pH 2$   $H_2SO_4$  +  $0,05$  M  $Na_2SO_4$ ).

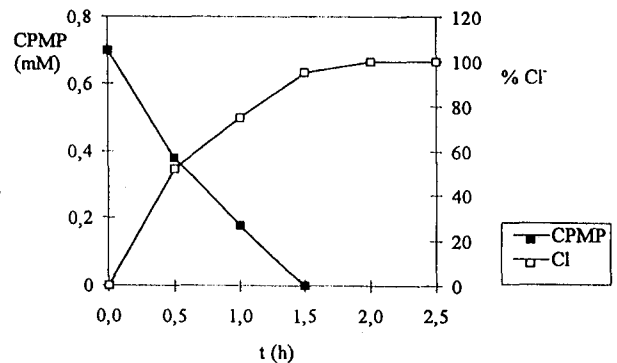


Şekil 3. Klofibrik Asidin (CPMP) Zamanla Azalışı (200 nm) ( $[CPMP]=0,7$  mM).

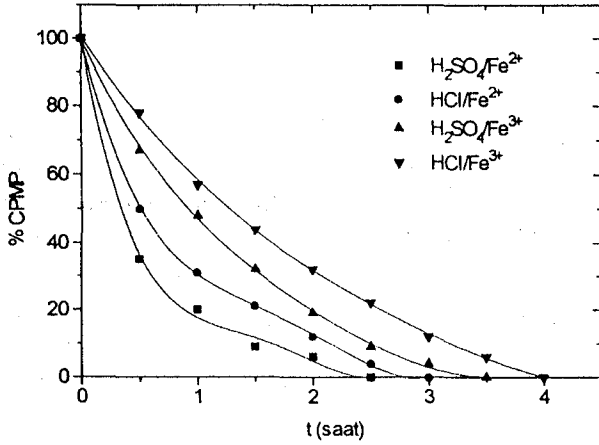
daha yavaş gerçekleştiği görülmüştür. Bunun nedeni elektroliz sırasında  $Cu^{+2}$  iyonunun keçe üzerinde indirgenerek palladyumun katalitik etkisini azaltması olabilir. Aynı etki klofibrik asidin bozunma hızında da görülmektedir (Şekil 7). TOK sonuçları da ilk bir saat içinde hızlı bir mineralizasyonun gerçekleştiğini ancak daha sonra yavaşladığını göstermektedir. Bu süre sonunda ortamda sadece HPLC analizlerinde kullanılan uv dedektörü ile saptanamayan düşük molekül ağırlıklı yapıların bulunduğu söylenebilir. Bu yapılar hidroksil radikallerine ve mineralizasyona dayanıklı olan kısa zincirli karboksilik asitlerdir (maleik, okzalik, asetik, malonik asit). Bu durumda oluşan hidroksil radikalleri ortamdaki  $Fe^{+2}$  iyonları ile tüketilir.



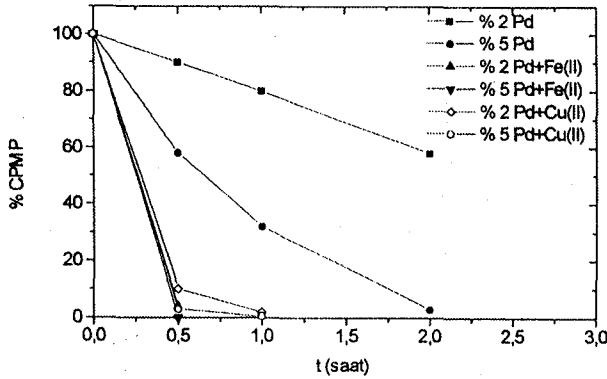
Bu hızlı bozunmanın nedeni güçlü bir elektrokatalizör olarak davranan palladyumun oluşan bazı tepkimeleri aktivasyon enerjilerini düşürerek hızlandırması olabilir. Palladyumun yaygın kullanımı daha çok yüksek klor içeriğine sahip toksik organik bileşiklerin yüksek seçicilikte dekloranmasıdır. Tsyganok ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada karbon keçeye Pd yüklendiğinde etkin adsorbsiyon nedeniyle 2,4-D'nin hızlı ve % 80'den yüksek bir seçicilikte fenoksi asetik asidin klor-suz ürünlerine dekloranması sağlanmış (Pignatello, 1992).



Şekil 5. CPMP ( $C_0=0,7$  mM) Çözeltisinin Elektrolizi Sırasında Açığa Çıkan Klorür İyonu Artışı.



Şekil 6. CPMP'nin (C<sub>0</sub>=0,7 mM) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HCl kullanılarak pH 2 de hazırlanan çözeltisinin Fe<sup>+2</sup>/Fe<sup>+3</sup> Katalizörleri ile Elektro-Fenton Sisteminde Zaman Karşı Yüzde Azalışı ([Fe<sup>+2</sup>]/[CPMP]=3).



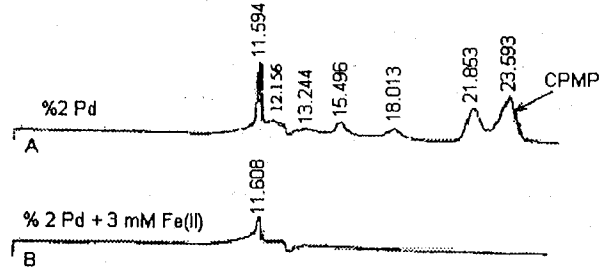
Şekil 7. Palladyum Yüklü Keçe Çalışma Elektrotu Kullanıldığında CPMP'nin Bozunması ([M<sup>+2</sup>]/[CPMP]=4,28, 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Metal ve klofibrinik asit içermeyen pH'sı iki olan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi 20 dakika oksijenle doyurulduktan sonra çalışma elektrotu olarak grafit keçe ve % 2'lik Pd yüklü grafit keçe kullanılması durumunda oksijenin indirgenmesi ile oluşan hidrojen peroksit miktarları ayarlı permanganat çözeltisi ile titre edilerek saptandı. Şekil 10 da görüldüğü gibi keçe üzerine yüklenen palladyum oksijenin indirgenmesini ve hidrojen peroksit oluşumunu oldukça arttırmış bunun sonucunda da klofibrinik asidin ilk yarım saat içerisinde hızla bozunması gerçekleştirilmiştir.

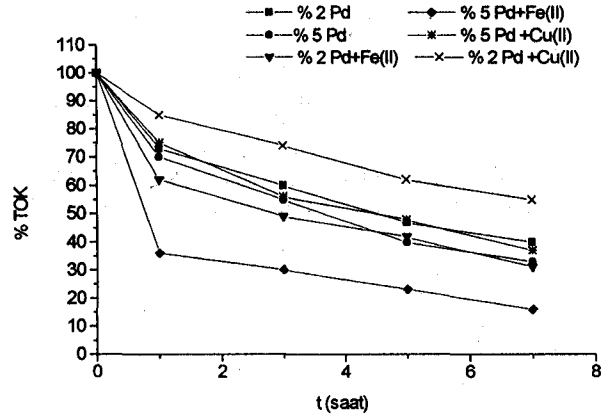


#### 4. SONUÇ

Klofibrinik asit maddesinin elektro-Fenton yöntemi ile oksidasyonunda optimal çalışma koşulları araştırılmıştır. PH'sı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile ikiye ayarlanmış olan ve 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> destek elektrolit çözeltisi içeren 0,7 mM klofibrinik asit, çalışma elektrotu olarak grafit keçe ya-



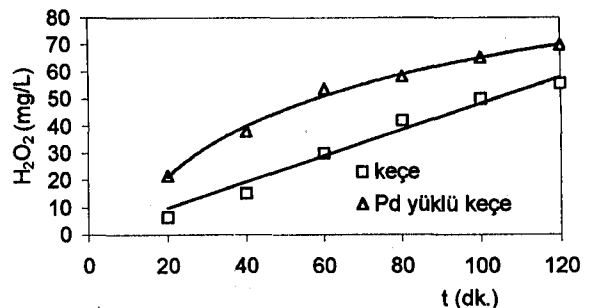
Şekil 8. %2 Pd Yüklü Keçe ve 3 mM Fe(II) Kullanıldığında HPLC Kromatogramları A) 1 saat sonra B) 30 dakika sonra.



Şekil 9. Palladyum Yüklü Keçe Elektrot Kullanımı ile CPMP (C<sub>0</sub>=0,7 mM) Çözeltisinin Zamanla % TOK Değişimi: 0,7 mM; [M<sup>+2</sup>]/[CPMP]=4,28; 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

nında katalizör olarak Fe(II) ve Cu(II) iyonlarının etkinlikleri kıyaslandığında bakırın hem başlangıç maddesinin dönüşümünü hem de mineralizasyonu arttırdığı görülmüştür.

Grafit keçe üzerine metal (Pd, Cu) yüklenerek hazırlanan modifiye elektrotların klofibrinik asit bozunması üzerine etkisi incelendiğinde, Palladyumun grafit keçe çalışma elektrotu üzerinde suda çözülmüş moleküler oksijenin indirgenmesiyle oluşan hidrojen peroksit üretimini artırarak bozunmayı hızlandırdığı gözlenmiştir. % 2 ve % 5 Pd yüklü modifiye keçeler ve 3 mM Fe(II) iyonu ile gerçekleştirilen elektro-Fenton deneyleri so-



Şekil 10. Elektro-Fenton Ortamında Grafit Keçe ve Pd Yüklü Grafit Keçe Üzerinde Oluşan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Miktarı.

nucu bir saat sonra başlangıç çözeltisinin TOK içeriğinin sırasıyla % 35 ve % 60'ı giderilmiştir. HPLC analizi sonucu 30 dakikalık elektroliz süresi sonunda başlangıç maddesi ve UV dedektörü ile takip edilebilen tüm bozunma ürünlerinin giderildiği gözlenmiştir. Ancak Pd yüklü keçe elektrotlar ile Cu(II) iyonu katalizör olarak kullanıldığında elektrot yüzeyine indirgenerek biriken bakır iyonları sonucu bu elektrotun katalitik etkisini yitirdiği görülmüştür.

## KAYNAKÇA

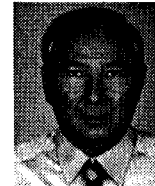
- Bidga, R.J. (1995). Consider Fenton Chemistry for Wastewater Treatment. *Environ. Technol.* May/June, 34-39.
- Buser, H.R. ve Muller, M.D. (1998). Occurrence of the Pharmaceutical Drug Clofibrilic Acid and the Herbicide Mecoprop in Various Swiss Lakes and in the North Sea. *Environ. Science and Tech.* 32(1), 188-192.
- Haag, W.R. ve Yao, C.C.D. (1992). Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1005-1013.
- Huang, C.P. (1998). *Semiannual Report*, University of Delaware Newark, Delaware 19716.
- Oren, Y. ve Soffer, A. (1983). Graphite Felt As an Efficient Porous Electrode for Impurity Removal and Recovery of Metals. *Electrochimica Acta* 28(11), 1649-1654.
- Oturan, M.A. ve Pinson, J. (1995). Hydroxlation by Electrochemically Generated OH. Radicals. Mono- and Polyhydroxylation of Benzoic Acid: Products and Isomer' Distribution. *J. Phys. Chem.* 99, 13948-13954.
- Oturan, M.A, Aaron, J.J., Oturan, N. ve Pinson, J. (1999). Degradation of Chlorophenoxyacid Herbicides in Aqueous Media, using a novel electrochemical method. *Pestic. Sci.* 55, 558-562.
- Pignatello J.J. (1992). Dark and Photoassisted Fe<sup>3+</sup> catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 26, 944-951.
- Tsyganok, A.I. ve Otsuka, K. (1999). Selective Dechlorination of chlorinated phenoxy herbicides in Aqueous Medium by Electrocatalytic Reduction over palladium-loaded carbon felt. *Applied Catalysis B: Environmental* 22, 15-26.



**Belgin Gözmen**, Doğubeyazıt doğumlu. 1993 Uludağ Üniversitesi N.E.F. Kimya Bölümü lisans. 1996 Ç.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Yüksek lisans ve 2003 doktora. Araştırma ilgi alanı yakıt kimyası, elektrokimyasal oksidasyon ile toksit organiklerin sulu ortamda parçalanması. Çukurova Üniversitesi'nde araştırma görevlisi olarak çalıştı.



**Gaye Erbatur**, 1950 İstanbul doğumlu, evli bir çocuk annesi. 1973 HÜ Kimya Mühendisliği lisans ve Yüksek lisans, 1977 HÜ Kimya doktora. Çeşitli burslarla İngiltere Aston Üniversitesi ve ABD Colorado State Üniversitesi'nde misafir araştırmacı olarak bulundu. Uzmanlık alanı katı hal NHR uygulamaları ve yakıt kimyasıdır. Çukurova Üniversitesi'nde yirmi beş yılı aşkın öğretim üyeliğinden sonra emekli olmuştur. Halen CHP Adana milletvekilidir.



**Oktay Erbatur**, 1947 Çerikli doğumlu, evli, bir çocuk babası. 1971 ODTÜ FEF Kimya Bölümü B. Sc., 1973 ODTÜ FEF Kimya Bölümü M. Sc., 1982 Ç.Ü. FEF Kimya Bölümü Doktora. Çeşitli burslarla İngiltere Salford ve Aston Üniversiteleri, Kanada Sherbrooke Üniversitesi ve CANMET-Ottawa ve ABD Colorado State Üniversitesi'nde misafir araştırmacı olarak bulundu. Bu kurumlarla ve ayrıca Pennsylvania State Üniversitesi ile Texas A & M Üniversitesi'nden araştırma grupları ile ortak araştırmalar yürüttü. Araştırma ilgi alanı yakıt kimyası, toksik organiklerin çevresel matrikslerle etkileşimleri ve ileri oksidasyon teknikleri ile sulu ortamda parçalanmaları ve gıda kimyasında süperkritik ekstraksiyon proseslerinin geliştirilmesidir.