



Sentetik 4-Klorofenol çözeltisinin Fenton oksidasyonu: Optimizasyon, Fenton prosesinin geliştirilmesi, fitotoksik değerlendirme

Fenton oxidation of synthetic 4-Chlorophenol solution: Optimization, development of the Fenton process, phytotoxic assessment

Mehmet Türkyılmaz^{1,*} 

¹ Konya Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 42250, Konya Türkiye

Öz

Bu çalışmada öncelikli kirletici sınıfında bulunan 4-klorofenolün (4-KF) Fenton oksidasyonu ile arıtımı incelenmiştir. Optimizasyon deneyleri sonucunda pH 3, 350 mg/L Fe²⁺, 1500 mg/L H₂O₂ ve 25 mg/L 4-KF optimum değerler olarak belirlenmiş, %88.4 giderim verimi elde edilmiştir. Optimum şartlarda kombine sistemlerin etkisini belirlemek üzere Fenton prosesi ultrasonikasyon, UV-C ultraviyole radyasyon ile birleştirilmiş ve ayrıca klasik Fenton sisteminde oksidant dozlaması işlem başında ve ortasında olmak üzere kesikli olarak eklenmiştir. Sonuçlar ultrasonikasyon ve ultraviyole radyasyon ilavesinin sistemlerin hem 4-KF absorbans değerlerinin azaltılması hem de kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderim verimlerini artırmada klasik Fenton prosesinden daha etkisiz kaldığını göstermiştir. Ancak klasik Fenton prosesinde uygulanan H₂O₂ dozlamasının kesikli yapılması ile 50 mg/L 4-KF absorbans gideriminde %8.6 artış ile %83.3, KOİ gideriminde ise %7.4 artış ile %45.2 giderim değerlerine yükselmiştir. Fitotoksikolojik deneyler sonucunda 0.08 g/L tohumlar; 0.05 g/L konsantrasyon ise bitki gelişimi için EC₅₀ değeri olarak belirlenmiştir. Arıtılmış numunedeki fitotoksitenin *L. sativum* tohumları üzerinde hafif olduğunu görülmüştür. Fenton prosesinin optimizasyonu sonrasında sisteme ultraviyole ışık (UV C), sonoliz ve oksidantın kesikli dozlanmasının ilave edilmesi ile ulaşılan sonuçlar ve 4-KF arıtımı için bu proseslerin uygulanmasından kaynaklanan fitotoksik değerlendirmelerin çalışmaya özgünlük sağladığı düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: Fenton, 4-Klorofenol, *Lepidium sativum*, Fitotoksitesite

1 Giriş

Su, yirmi birinci yüzyılın temel sorunlarından biridir. Günümüzde büyük ölçekli sanayileşme ve kentleşmenin yanı sıra, organik kirleticiler içeren endüstriyel atıksuların su kaynaklarını kirletmesi, küresel ölçekte çevreyi ve insan yaşamını tehdit eden küresel bir sorun olarak kabul edilmektedir [1]. Klorofenoller, yüksek toksisiteleri, güçlü koku emisyonları, çevrede yüksek kalıcılıkları ve şüpheli kanserojen ve mutajen etkileri nedeniyle karasal ve sucul

Abstract

In this study, the treatment of 4-chlorophenol, which is a priority pollutant class, was investigated by Fenton oxidation. As a result of the optimization experiments, pH 3, 350 mg/L Fe²⁺, 1500 mg/L H₂O₂ and 25 mg/L 4-chlorophenol were determined as optimum values, and 88.4% removal efficiency was obtained. In order to determine the effect of combined systems under optimum conditions, ultrasonication and UV-C ultraviolet radiation were combined with the Fenton process. In addition, in the classical Fenton system, oxidant dosing was added to the system at the beginning and in the middle of the process and the intermittent system was studied. The results showed that the addition of ultrasonication and ultraviolet radiation was less effective than the classical Fenton process in both reducing the 4-KF absorbance values and increasing the chemical oxygen demand removal efficiency of the systems. However, with the intermittent dosing of H₂O₂ applied in the classical Fenton process, 4-chlorophenol absorbance removal increased by 8.6% to 83.3%, and COD removal increased by 7.4% to 45.2%. As a result of phytotoxicological experiments, 0.08 g/L and 0.05 g/L concentrations were determined as EC₅₀ values for seeds and plant development, respectively. It was observed that phytotoxicity in the purified sample was mild on *L. sativum* seeds. After the optimization of the Fenton process, the results obtained by adding ultraviolet light (UV C), sonolysis and intermittent dosing of oxidant to the system and the phytotoxic evaluations resulting from the application of these processes for 4-KF treatment are thought to provide originality to the study.

Keywords: Fenton, 4-Chlorophenol, *Lepidium sativum*, Phytotoxicity

ekosistemler için tehdit oluşturan önemli bir organik kirleticidir [2, 3].

Klorofenoller, endüstriyel açıdan önemli bir kimyasal sınıf olmakla birlikte öncelikli kirleticiler olarak kabul edilirler. Kâğıt endüstrileri (klorla odun hamuru ağartma), su klorlama, tekstil boyaları, petrol rafinerileri, kok fabrikaları, polimerik reçineler, pestisit ve ahşap koruyucu madde üretimi yanı sıra ilaç endüstrileri gibi çok sayıda endüstriyel süreçte ara madde olarak yaygın kullanılmaktadır [4,5].

* Mehmet Türkyılmaz / Corresponding author, e-posta / e-mail: mturkyilmaz@ktun.edu.tr (M. Türkyılmaz)

Geliş / Recieved: 27.01.2025 Kabul / Accepted: 27.06.2025 Yayımlanma / Published: xx.xx.20xx

doi: 10.28948/ngumuh.1628051

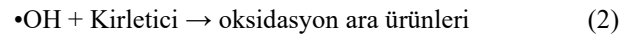
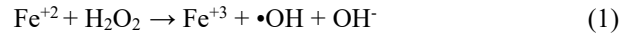
Klorofenollerin termal ve kimyasal bozunması, ekolojik güvenlik ve insan sağlığı için risk oluşturan 4-klorokatekol, hidrokinon, klorokinon, pirogallol, 1,4-benzokinon, 4-kloro-1,2-benzenediol, pirokatekol veya siklopentadienik asit gibi zararlı maddelerin oluşumuna yol açar [4-6]. Çalışmalar, klorofenol bileşiklerinin ppb seviyelerinde bile suda kokuya neden olabileceğini göstermiştir. Klorofenole uzun süre maruz kalmak göz, deri, boğaz ve burun tahrişine, baş ağrısı, anemi ve hatta merkezi sinir sistemi ve karaciğere zarar verir [6]. Dünya Sağlık Örgütü ve Uluslararası Kansere Araştırmaları Ajansı, birkaç klorofenolü (2,4-diklorofenol, 2,4,6-triklorofenol ve pentaklorofenol vb.) potansiyel kanserojen olarak nitelendirirken [7-9], Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı ve Avrupa Komisyonu'nun 2455/2001/EC sayılı kararında öncelikli toksik kirleticiler listesine bir dizi klorofenol eklenmiş [10], kullanımını ve deşarjı kısıtlanmıştır. Daha temiz ve daha yeşil bir çevre için duyulan kamusal endişe, yasal kurumlar üzerinde toksik organik bileşiklerin doğal su yollarına deşarjı için katı düzenlemeler getirmeleri yönünde büyük baskı oluşturmıştır. Dolayısıyla, fenolik bileşiklerle kirlenmiş atıksuların deşarjılarının izlenmesi ve kontrol edilmesinin yanı sıra, kirlenmiş su kaynaklarının iyileştirilmesine yönelik etkili arıtım yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Sulu çözeltilerden klorofenollerini gidermek üzere adsorpsiyon [1], membran [11], iyon değişimi [12], kimyasal oksidasyon [13, 14], ozonlama [15], fotokatalitik bozunma [16], aerobik ve anaerobik biyolojik bozunma [17] gibi farklı fizikokimyasal ve biyolojik yöntemler önerilmiştir. Yüksek işletme maliyeti, kısmi mineralizasyon, tehlikeli yan ürün oluşumu, düşük reaksiyon hızları nedeniyle yüksek bekletme süreleri, kirleticilerin geleneksel fizikokimyasal ve biyolojik arıtmalarında sınırlı konsantrasyon aralığı uygulanabilirliği yeni arıtım teknolojilerinin geliştirilmesini zorunlu hale getirmiştir. İleri oksidasyon prosesleri (İOP), organik bileşiklerin bileşenlere ayrışmasından ve mineralizasyonundan sorumlu olan ana oksitleyici ajanlar olarak hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) gibi yüksek oksidan türlerinin yerinde üretimine dayanan, atıksulardan klorofenollerin giderimi için etkili teknolojilerinden biri olarak bildirilmiştir [10, 18]. Fenton bazı prosesler [19], ozonlama [20], kavitasyon [21], kataliz [22] vb. İOP' ler vasıtasıyla üretilen bu radikaller, çoğu organik bileşiklerle ya bir çift bağa eklenerek ya da alifatik organik moleküllerden bir hidrojen atomu soyutlanarak hızla ve genellikle ayırım gözetmeksizin reaksiyona girerek bir dizi oksidasyon reaksiyonunu başlatır. Bu da organik bileşiklerin nihayetinde CO_2 ve H_2O gibi tam mineralizasyon ürünlerine veya daha az karmaşık, biyolojik olarak daha parçalanabilir yapılara dönüşümüne yol açar [23]. Fotokataliz ve ozon oksidasyonu dahil olmak üzere gelişmiş oksidasyon prosesleri, katalizörlerin kararlılığı ve geri kazanımı nedeniyle hala iyileştirilmeye ihtiyaç duymaktadır [24].

Hadi vd. [25] 4-klorofenolün kombine darbeli ışık ve sülfat radikalleri yöntemleriyle ileri oksidasyonunu ve numunede birlikte var olan anyonların etkisi incelemişlerdir. 4-KF bozunumuna $\bullet\text{OH}$ ve $\bullet\text{SO}_4$ radikallerinin katkısı sırasıyla %46 ve %51 olduğunu ve SO_4^{2-} , Cl^- ve CO_3^{2-} anyonlarının varlığı reaksiyon hız sabitinin azalmasına yol

açtığını bildirmişlerdir. Wang, vd. [14], çalışmalarında karbon esaslı demir malzeme ile başlatılan heterojen Fenton sistemini, yüksek konsantrasyonlu 4-KF (2 g/L) atıksuyunu ortam koşullarında parçalamak için uygulamış ve %100 verim elde etmişlerdir. Ayrıca 4-KF solüsyonunun toksisitesinin hafifletilmesi zebra balığı deneyleriyle doğrulanmıştır. Babaei, vd. [26], 4-klorofenolü parçalamak için persülfat katalizleyen UV ışığı ve heterojen katalizör kullanan bir fotokatalitik sülfat radikali tabanlı ileri oksidasyon işlemi incelenmişler ve 4-KF' ün (60 mg/L) %99' undan fazlası ve toplam organik karbonun %49' u giderildiği bildirilmiştir. Xiao, vd. [27], metal-organik çerçeve türevi karbon malzemelerin p-klorofenol giderimi için periyodatın aktive edilmesi; Ferreira, vd. [28], $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ile 4-klorofenolün oksidasyonu sırasında konsantrasyon ve toksisite değişimlerini; Yang, vd. [29], elektrokimyasal bir sistemde kooperatif indirgeyici ve oksidatif süreçlerle 4-klorofenolün bozunmasını, Lei, vd. [30], fosfomolibdik asit/ H_2O_2 ile oksitlenen 4-klorofenolün katalitik bozunması ve mineralizasyon mekanizması ve benzeri klorofenollerin ileri oksidasyon yöntemleri ile giderimini içeren birçok güncel çalışma literatüre katkı sağlamaktadır.

Yüksek verimliliği, düşük işletme maliyeti, reaktif bileşenlerinin kolay işlenebilmesi, çevreye zararsız olması, yüksek reaksiyon hızları ve nispeten tam bozunma ile Fenton oksidasyonu, İOP' lerin en yaygın kullanılan yaklaşımlarından biridir [31]. Fe^{+2} veya Fe^{+3} demir tuzlarının katalizör ve H_2O_2 ' i oksitleyici madde olarak kullanan Fenton işlemi (Denklem 1-2), sudaki organik kirleticilerin oksidasyonu ve KOİ ile toplam organik karbon (TOK) içeriğini azaltmak için yaygın olarak kullanılmıştır [32-34].



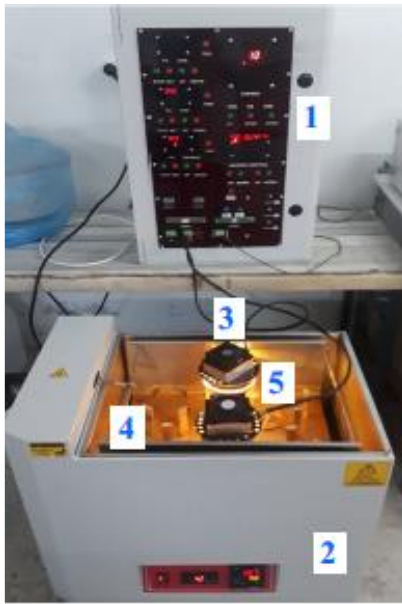
Bu çalışmada, sulu bir çözeltide referans kirletici olarak seçilen fenol bazı bileşiklerden biri olan 4-KF giderimi için Fenton oksidasyonunun uygulanması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla proses optimizasyonu için pH değerinin, hidrojen peroksit ve katalizör konsantrasyonunun 4 -KF giderimi üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Elde edilen optimum şartlarda ultraviyole ışık (UV C), sonoliz ve oksidantın kesikli (v:v;1/2:1/2) dozlanmasının Fenton prosesine ilave edilmesi ile dalga boyunda meydana gelen azalış, fitotoksikite ve KOİ giderimi üzerindeki etkileri de incelenmiştir. Literatürde Fenton prosesi ile klorofenol giderimine ait çalışmalar bulunmasına karşın mevcut prosesi geliştirmek üzere kombine sistemlerin oluşturulması ve bunların KOİ giderimi ile fitotoksik değerlendirmelerin kıyaslandığı çalışmalar kısıtlıdır. 4-KF ve türevleriyle kirlenmiş atıksuların arıtımı için bu proseslerin uygulanmasından kaynaklanan fitotoksikite etkileri hakkındaki raporlar hala azdır ve belirsizliğini korumaktadır. Bu nedenle mevcut çalışmanın sonuçları proses etkinliğinin, arıtılmış atıksuların yeniden kullanılabilirliğinin, bu tarz ham ve arıtılmış atıksuların doğal çevreye deşarj edilmesi neticesinde oluşabilecek fitotoksik etkilerin

değerlendirilmesinde faydalı bilgiler sunacağı düşünülmektedir.

2 Materyal ve metod

Hedef bileşik olarak seçilen 4-KF (%98 minimum saflıkta) stok çözeltisi distile su ile 1000 mg/L olarak hazırlandı. Stok çözeltinin distile su ile seyreltilmesiyle mg/L cinsinden farklı konsantrasyonlarda çözeltiler elde edildi. Fenton reaktifi olarak $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (saflık %99) ve H_2O_2 (saflık %30) stok çözeltisi kullanıldı. pH 0,1N NaOH ve 0,1N H_2SO_4 kullanılarak istenilen değere ayarlandı. pH istenen değere ulaştığında, numuneye belirlenen miktarlarda $\text{Fe}^{2+}(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ olarak ve H_2O_2 eklendi. Reaksiyon süresinin H_2O_2 dozlamasıyla başladığı kabul edildi. Numunelere jartest düzeneğinde 150 rpm' de 5 dakika hızlı karıştırma ve 50 rpm' de 25 dakika yavaş karıştırma uygulandı. Daha sonra pH nötr aralığa çekilerek (7- 8 arasında) flokların çökmesi için yaklaşık 1 saat bekletildi. Üst fazdan numune alınarak analizleri gerçekleştirildi.

Fenton prosesinin optimizasyonundan sonra 4-KF giderim etkinliğini artırmak üzere optimum koşullarda prosese UV-C (256 nm) ve ultrases uygulaması yapıldı. UV-C radyasyonu her biri 3 W gücünde 10 adet kompakt tek uçlu, düşük basınçlı civa buharlı lambalar ile sağlandı. Ultrases çalışmaları 35 KHz gücünde ultrasonikasyonu beherlere uygulayabilen Bandalin marka cihaz ile gerçekleştirildi.



Şekil 1. Foto/sono- Fenton reaktörü (1 kontrol paneli, 2 ultrasonik banyo, 3 soğutma aparatı, 4 sallama masası ve 5 beher kapakları ve lambaları)

4-KF çözeltisinin karakteristik absorpsiyon bantlarını belirlemek ve çözeltilerden oksidatif reaksiyonlarla 4-KF giderimini takip edebilmek üzere 200-400 nm dalga boylarında Shimadzu UV1200 spektrofotometresinde dalga boyu taraması gerçekleştirildi. **Şekil 2** sentetik 4-KF' nin UV-görünür spektrumunu da göstermektedir; bu bileşiğin sulu çözelti olarak iki karakteristik bandı 225 ve 280 nm' de

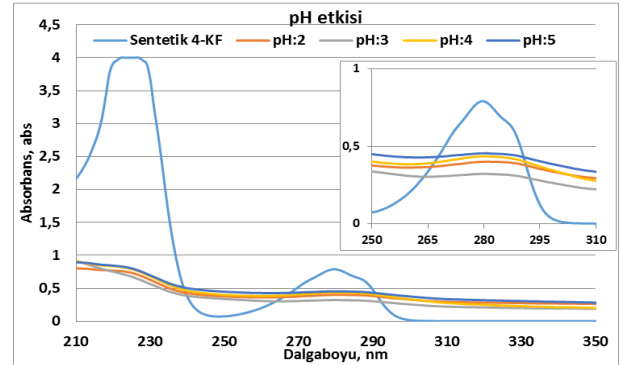
gözlemlenmektedir [35, 36]. Başlangıç ve son çözeltilerdeki 4-KF konsantrasyonu, $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$ ' de absorpsiyon azalması dikkate alınarak belirlendi [37-39].

4-KF' nin mineralizasyonu, tipik bir reaksiyonda KOİ değerinin ölçülmesiyle takip edildi. 4-KF' nin başlangıç ve son çözeltilerindeki KOİ' yi belirlemek için standart 5220 C Kapalı Reflux Titrimetrik metodu kullanıldı [40]. Potasyum dikromat, demir amonyum sülfat, fenontrilin monohidrat, alüminyum sülfat, gümüş sülfat deneylerde kullanılan kimyasallardır. Kimyasalların hepsi analitik saflıkta olup Merck ve Sigma – Aldrich (Almanya) markalarından temin edilmiştir.

3 Bulgular ve tartışma

3.1 Fenton prosesinde pH' in optimizasyonu

50 mg/L başlangıç 4-KF konsantrasyonunda, 300 mg/L Fe^{2+} , 1500 mg/L H_2O_2 dozlamasında ve 30 dk reaksiyon süresinde pH' ın giderime etkileri incelenmiştir. Fenton reaksiyonunun pH 2-4 aralığında etkili bir şekilde ilerlediği gerçeğine göre, pH 2, 3, 4 ve 5' te deney çalışması gerçekleştirildi. pH değeri arttıkça 4-KF' nin bozunma verimliliğinde önemli bir değişiklik gözlemlendi (**Şekil 2**). Sonuçlar giderim verimliliğinin pH değerinin 2' den 3' e yükselmesi ile arttığını, maksimum 4-KF giderim verimliliği %59.1' e pH 3' te ulaştığını göstermiştir. Ancak pH 3' ün üzerinden verim azalma eğilimi göstermiş ve pH 5' te %28 oranında azalarak verim değeri %42.4' e gerilemiştir. Yüksek asitlik (pH 3-4), oksidasyondaki serbest radikal oluşumunu ve organik madde oksidasyonunu artırır [41]. Aslında, geleneksel Fenton reaksiyonu, $\bullet\text{OH}$ oksidasyon potansiyelinin artan pH ile azalması nedeniyle pH 4' ten büyük olduğunda önemli ölçüde azaldığı bildirilmiştir [42].



Şekil 2. pH' in Fenton prosesine etkisi

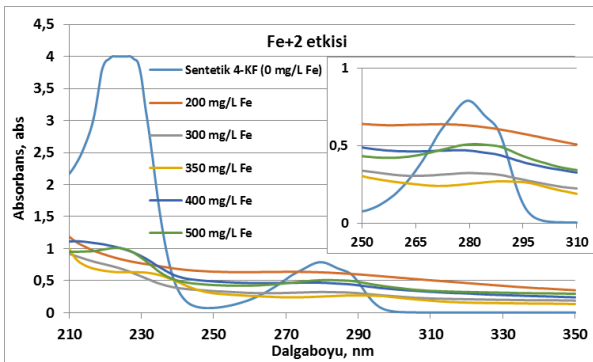
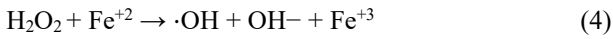
Ayrıca pH 4' ün üzerinde demir floklaşmaya başlar ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ olarak çöker ve böylece H_2O_2 ' yi katalize etme potansiyeli düşeceğinden bozunma verimliliği belirgin şekilde azalır [43]. H_2O_2 , oksonyum iyonu (H_3O_2^+) oluşturmak üzere $\text{pH} < 2$ ' de çözüldüğünden pH 2 ve altında, 4-KF giderim verimi pH 3' e göre daha düşük elde edilmiştir. Oksonyum iyonu, H_2O_2 ' nin demir iyonu ile reaktivitesini azaltır ve böylece $\bullet\text{OH}$ radikalının konsantrasyonunu düşürür. Bu nedenle, yüksek ve çok düşük pH değerlerinde düşük bozunma verimliliği gözlemlenmiştir. 4-KF için gözlemlenen sonuçlar, önceki Fenton ve benzeri proseslerde

klorofenol ve türevleri için bildirilen verilerle uyumluydu [31, 42, 44].

3.2 Fenton prosesinde Fe^{+2} dozunun optimizasyonu

Serbest demir iyonunun mevcudiyeti $\bullet OH$ radikalının üretimi için kritik bir parametre olduğundan maksimum verimde radikal üretimi için optimize edilmesi elzemdir. Bu amaçla deneyler, pH 3' de, 30 dakika reaksiyon süresi, 50 mg/L başlangıç 4-KF konsantrasyonunda ve 1500 mg/L H_2O_2 oksidant dozlamasında, Fe^{+2} konsantrasyonunu 200 ila 500 mg/L dozları arasında değiştirerek gerçekleştirilmiştir. Demir konsantrasyonunun 4-KF' nin giderimi üzerindeki etkisi Şekil 3' de gösterilmiştir. Demir iyon konsantrasyonunun 200 mg/L' den 350 mg/L konsantrasyona çıkarılması giderim verimliliğini %20.3' ten %67.9' e çıkarmıştır. 350 mg/L Fe^{+2} nin üzerindeki konsantrasyonda olumsuz etki görülmüş ve verim 500 mg/L Fe^{+2} konsantrasyonunda neredeyse yarı yarıya azalarak %35.6' ya kadar gerilemiştir.

Yıldız ve Canbaz [44] fenol ve 4-KF' nin Fenton ve benzeri yöntemlerle su örneklerinden giderimi üzerine yapıları çalışmalarında 4-KF için Fe^{+2} dozunun 50 mg/L' den 100 mg/L' ye çıkarılması ile giderim veriminin %43' ten %34' e düştüğünü bildirmiştir. Bu durum, yüksek Fe^{+2} dozunda, genellikle H_2O_2 ' nin parçalanmasından kaynaklanan $\bullet OH$ üretiminin oldukça yüksek olması sebebiyle $\bullet OH$ ' nin çoğunun fenol bozunumu için kullanılmadan önce yan reaksiyonlar yoluyla harcanması ve kendilerini söndürme eğiliminde olmaları neticesinde serbest radikallerin etkinliğini azaltması hipotezi ile açıklanabilir (Denklem 3-4) [14, 44].

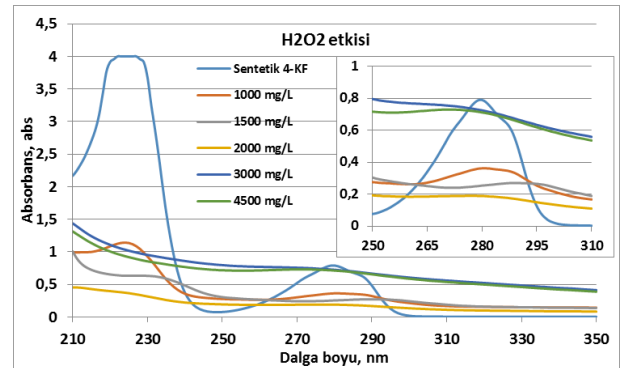
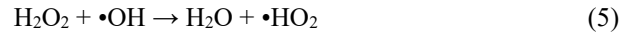


Şekil 3. Fe^{+2} dozunun Fenton prosesine etkisi

3.3 Fenton prosesinde H_2O_2 dozunun optimizasyonu

H_2O_2 ' nin başlangıç konsantrasyonu, serbest radikal kaynağı olduğundan Fenton benzeri reaksiyonlar için genel bozunma verimliliğinde etkili ve önemli bir parametredir. Çalışma, pH 3, 30 dakika reaksiyon süresi, 50 mg/L 4-KF konsantrasyonu ve 350 mg/L Fe^{+2} dozunda gerçekleştirilerek H_2O_2 ' nin giderim üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Çalışmada farklı H_2O_2 konsantrasyonları (1000, 1500, 2000, 3000 ve 4500 mg/L) kullanılmış ve sonuçlar Şekil 4' de verilmiştir.

Giderim verimi, H_2O_2 konsantrasyonunun 1000 mg/L' den 2000 mg/L konsantrasyona yükseltilmesiyle %40 oranında artarak %76.1 olarak elde edilmiştir. Bu durum, H_2O_2 tarafından üretilen ek $\bullet OH$ radikallerinden kaynaklanıyor olabilir. 2000 mg/L' nin üzerinde H_2O_2 konsantrasyonu belirgin bir şekilde prosese olumsuz etki etmiştir ve 4500 mg/L konsantrasyon ile verimde yaklaşık %83 ile muazzam bir düşüş gerçekleşmiştir. Yin ve Ni [41] Cr(VI) ve 4-KF Fenton oksidasyonu ile uzaklaştırılması çalışmalarında H_2O_2 konsantrasyonun 4-KF' nin giderim verimliliğini önemli ölçüde etkilediğini bildirmiştir. H_2O_2 dozajı 3.92 mM olduğunda, giderim verimliliği yalnızca %60 olduğunu ve H_2O_2 konsantrasyonunun 4-KF' nin tam bir bozunumu için yeterli hidroksil radikali üretmediğini ifade etmişlerdir. H_2O_2 konsantrasyonu 19.58 mM' ye çıktığında, 4-KF' nin giderim verimliliği neredeyse %100 olduğunu, ancak, H_2O_2 konsantrasyonu 39.16 mM' ye daha fazla arttığında, giderim verimliliği %74' e düştüğünü bildirmişlerdir. Daha yüksek H_2O_2 konsantrasyonu, 4-KF' nin bozunmasına fayda sağlamadığını, çünkü fazla H_2O_2 ' nin Denklem 5' te belirtildiği üzere üretilen $\bullet OH$ radikalleriyle reaksiyona girerek onları tüketerek proseste inhibitör rolü oynayacağı ifade edilmiştir.



Şekil 4. H_2O_2 dozunun Fenton prosesine etkisi

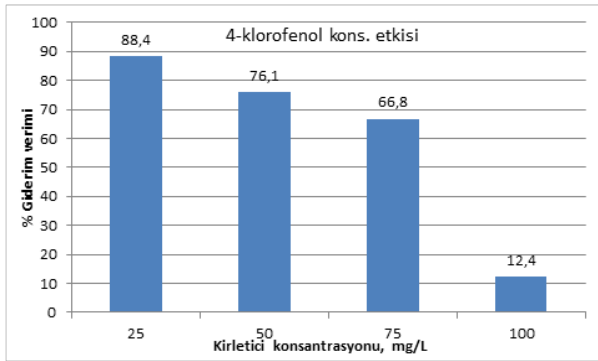
3.4 Fenton prosesinde başlangıç 4-KF konsantrasyonunun optimizasyonu

Çalışmada daha önce belirlenen optimum koşullar sabit tutularak incelenecek 4-KF konsantrasyonu 25, 50, 75 ve 100 mg/L olarak belirlenmiştir. Fenton işleminin teknik performansı üzerinde başlangıç 4-KF konsantrasyonunun etkisini daha iyi anlamak için başlangıç konsantrasyon aralığının genişletilebileceğini belirtmekte fayda vardır. Ancak, atıksuda (birincil ve ikincil arıtmadan sonra) klorofenol konsantrasyonlarının deşarjı veya yeniden kullanımı için bulunan gerçek konsantrasyonlar 50 mg/L' den düşüktür [45]. 4-KF' nin başlangıç konsantrasyonları arttıkça giderim verimleri azalmıştır. 4-KF için giderim verimi en yüksek 25 mg/L konsantrasyon için %88.4 ve en düşük ise 100 mg/L için %12.4 olarak belirlenmiştir (Şekil 5).

İOP' lerde, yüksek konsantrasyonlarda organik kirleticiler serbest radikallerin kısmi oksidasyon ürünlerini

oksitlemesini önler. Bu nedenle, oksidasyon süreçlerinde serbest radikallerin deaktivasyonunu önlemek için kirletici/katalizör oranı uygun bir değere ayarlanmalıdır. Aksi takdirde, aktif katalizörün yerinde serbest radikal oluşumunun lokalizasyonu oksidasyonda serbest radikal reaksiyonunu durdurur [46]. Bu, artan konsantrasyonla ters orantılı olarak bozunma verimliliğinde bir azalmaya neden olur. Ek olarak, klorofenol konsantrasyonu artarken, sabit miktarda •OH varlığı nedeniyle de giderim hızı azalır [47].

Xie vd. [48] geçiş metalleri ile modifiye edilmiş nano ölçekli sıfır değerlikli demirin 4-KF uzaklaştırılması çalışmalarında giderme verimliliğinin, 4-KF' nin başlangıç konsantrasyonu sırasıyla 20, 50 ve 100 mg/L' e çıktığında aynı reaksiyon süresinde %82, %63.5 ve %54.8' e önemli ölçüde düştüğünü bildirmiştir. Reaksiyon süresi 8 saate uzatılmış olmasına rağmen, 100 mg/L 4-KF varlığında sistemde hala yaklaşık %23 4-KF kaldığı görülmüştür. Daha iyi bir karşılaştırma için farklı reaksiyon sistemlerinde 4-KF' yi uzaklaştırmak için elde edilen hız sabitleri 4-KF' nin başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L' den 100 mg/L' e yükseldiğinde 0.384 dk⁻¹ den 0.122 dk⁻¹ e önemli ölçüde düştüğü bildirilmiştir. Bu, farklı reaksiyon sistemlerinde aktive edilmiş bölgelerin ve üretilen reaktif türlerin miktarını sabit kılan aynı katalizör ve oksidant dozajı dikkate alınarak makul bir şekilde açıklanabilir. Bu sonuçlar, Fenton ve benzeri oksidasyon proseslerinin aktivitesinin 4-KF konsantrasyonundan etkilendiğini açıkça göstermiştir.



Şekil 5. 4- KF konsantrasyonunun Fenton prosesine etkisi

Oksidasyon süreçlerinde serbest radikallerin deaktivasyonunu önlemek için kirletici/katalizör-katalizör/oksidant-kirletici/oksidant oranlarının uygun bir değere ayarlanması gerektiği belirtilmiştir. Bu çalışmada elde edilen maksimum giderim verimi için çalışılan optimum proses şartları 25 mg/L 4-KF, 350 mg/L Fe²⁺ (6.25 mM), 2000 mg/L H₂O₂ (58.8 mM) konsantrasyonları ve pH 3 değerleridir. Bu başlık altında çalışılan 75 mg/L kirletici konsantrasyonu için bu molar oranlar uyarlanır ise pH 3' te 1050 mg/L Fe²⁺, 6000 mg/L H₂O₂ konsantrasyonlarında elde edilen giderim verim değeri yaklaşık %20 artarak %79.7' ye ulaşmıştır. Bu sonuç proses optimizasyonu ile sistemde oluşturulan serbest reaktif radikallerin en etkili giderimi sağlayabileceği, etkili parametrelerin molar oranlarının belirlenmesini ve bu sayede proses etkinliğinin artırılabilirliğini kanıtlamıştır. Ayrıca Fenton prosesi için bu çalışmada Fe²⁺/H₂O₂ oranı yaklaşık olarak (1/10) olarak

elde edilmiştir. Literatürde birçok farklı oran değeri elde edilse de Acarbabacan vd. [49], Oh vd. [50], Pouran vd. [51], Nurbas ve Kutukcuoglu [52] çalışmalarında (1/10) oranını optimum değer olarak bulduklarını belirtmişlerdir. Bununla birlikte, literatürde 4-KF'ün Fenton ve Fenton benzeri oksidasyon prosesleri ile ilgili artırım çalışmaları da derlenerek Tablo 1' de verilmiştir.

Tablo 1. Fenton ve Fenton benzeri prosesler ile 4-KF giderim çalışmaları

Konsantrasyon	Yöntem	Deneysel Şartlar	Verim	Kaynak
1 g/L	Sıfır değerlikli demir, Grafit, Aktif Karbon	pH = 3, katalizör = 1g/L, H ₂ O ₂ = 15 ml/L	60% (demir), 35% (grafit), 25% (aktif karbon)	[53]
0.2 mM	Sıfır değerlikli demir	pH =7, katalizör= 1g/L, Ligand = 2 mM	56.2%	[54]
50 mg/L	Cu/Fe	pH = 1-5, katalizör = 100 g/L	70%	[55]
100 mg/L	Fe ²⁺ iyonları	H ₂ O ₂ = 6 mM, Fe ²⁺ = 0.3 mM, pH= 5, t: 30 dk	4-KF %90, KOİ giderimi %45	[56]
125 mg/L	Fenton	Fe ³⁺ = 5 mg/L, H ₂ O ₂ = 446.5 mg/L, pH= 3.5	Fenton: %55	[45]
1 mm	Fenton	H ₂ O ₂ =2.5 mM, Fe ²⁺ =0.3 mM, pH= 3.0	% 57.15	[57]
100 mg/L	Fenton	H ₂ O ₂ :4-KF= (25:1), Fe ²⁺ = 5 mg/L	100%	[58]
100 mg/L	Fenton	pH= 3, Fe ²⁺ =10 mg/L, H ₂ O ₂ =50 mg/L	55,30%	[44]
25 mg/L	Fenton	pH=3, Fe ²⁺ =350 mg/L, H ₂ O ₂ =1500 mg/L	%88.4	Bu çalışma

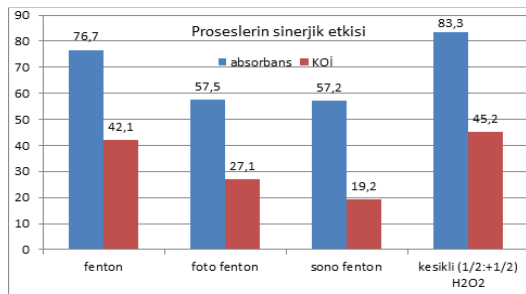
3.5 Kombine proseslerin sinerjik etkisi

Fenton sisteminin bazı sınırlamaları vardır. En önemlilerinden biri, uygulamalarda H₂O₂ tarafından demir iyonlarının yavaş bir şekilde indirgenmesidir [32, 59]. Bu dezavantajın üstesinden gelebilmek üzere çalışmamızda, Fenton prosesinin performansını artırarak sentetik numunelerden 4-KF uzaklaştırılmasının iyileştirilmesi amacıyla optimize edilmiş mevcut prosese ultrasonikasyon ve ultraviyole radyasyon ilave edilmiş, absorbans ve KOİ değerlerindeki verim değerleri Şekil 6' da gösterilmiştir. Sisteme ultrasonikasyon ve ultraviyole radyasyon ilavesinin literatürde mevcut örneklerinde olduğu üzere verim değerlerini geliştirmesi beklenmiş ancak sonuçlar bu çalışma kapsamında uygulanan kombine sistemlerin hem 4-KF

absorbans değerlerinde hem de KOİ giderim verimlerinde klasik Fenton prosesinden daha etkisiz kaldığını göstermiştir. Her iki prosesin eklenmesi ile klasik Fenton prosesine göre 4-KF absorbans gideriminde yaklaşık %25 azalma yaşanırken, KOİ gideriminde ultraviyole radyasyon ilavesinde %36 ve ultrasonikasyon ilavesinde ise %54 azalma meydana gelmiştir. Bu durum literatürde de ifade edildiği gibi kombine sistemler H_2O_2 ’den $\bullet OH$ radikal üretimini hızlandırmış ve sistemde aşırı miktarda serbest radikal birikmesine sebebiyet vermiş olabilir. Dolayısıyla üretilen aşırı radikallerin sistemde mevcut parçalanmamış H_2O_2 ile reaksiyona girmesi sonucunda daha az oksitleyici yeteneğe sahip hidroperoksil radikallerini oluşturmuş (Denklem 5) veya radikallerin birbirleri ile reaksiyona girerek kendilerini söndürmelerine (Denklem 6) neden olarak prosesin etkinliğini azaltmış olabilir. Ayrıca sono ve foto kimyasal reaksiyonlar kritik reaksiyon koşulları sunarak organik bileşiklerin bozunmaları için çok etkili olabilse de çoğu durumda tam mineralizasyon elde etmek zordur. Bunun nedeni, organik bileşiklerin yüksek polaritelere sahip olması, $\bullet OH$ radikallerinin inhibe olabilmesi veya dağılan ultrasonik ve ışık gücünün yetersiz kalması olabilir [45].



Ancak klasik Fenton prosesinde uygulanan H_2O_2 dozlaması hacimce 1/2:1/2 olacak şekilde sisteme reaksiyon başlangıcı ve ortasında enjekte edilmek süreti ile 4-KF absorbans gideriminde %8.6 artış ile %83.3, KOİ gideriminde ise %7.4 artış ile %45.2 giderim değerlerine yükselmiştir. Bu yöntem sayesinde aşırı serbest radikal üretimi neticesinde oluşabilecek olumsuz durumların önüne geçilmiştir. Benzer bir durum Ki vd. [60] mikrodalga ve ultraviyole radyasyonlu bir TiO_2 fotokatalitik sistemi kullanılarak 4-KF’ nin uzaklaştırılmasının iyileştirilmesi çalışmalarında H_2O_2 dozlama hızının artırılması ile giderim veriminin azaldığını bildirmiştir. Buda sisteme oksidant dozlamasının kesikli yapılması ve aşırı oksidant yüklemesinden kaçınılarak proses verimliliğinin artırılabilceğini göstermiştir. Bir diğer çalışmada Yin vd. [41] 4-KF bozunmasını daha detaylı incelemek için, eş zamanlı ve ardışık H_2O_2 ekleme sistemlerinde 4-KF’ nin uzaklaştırılmasının karşılaştırmışlardır. 4-KF’ nin daha fazla uzaklaştırılması amacıyla, eş zamanlı sistemde daha fazla H_2O_2 ’ ye ihtiyaç duyulduğu ve nZVI katalizörünün tam olarak kullanılamadığı, bunun da büyük bir malzeme israfına neden olduğu bildirilmiştir. Bu nedenle, ardışık sistem daha sonraki deneylerde optimum olarak seçilmiştir.



Şekil 6. Kombine proseslerin sinerjik etkisi

3.6 Tohum çimlenmesi ve bitki büyümesi üzerindeki fitotoksik etki

Fitotoksiste, tohum çimlenmesinin gecikmesi veya engellenmesi, bitki büyümesinin engellenmesi veya belirli maddeler tarafından bitkiler üzerinde meydana gelen herhangi bir olumsuz etkinin bir ölçüsüdür. Bu nedenle, fitotoksiste biyolojik analizleri, tohumların çimlenme kapasitesi, kök büyümesi ve kuru madde evrimi üzerinde geçici veya uzun vadeli stres oluşturabilen herhangi bir maddeyi tespit edebilir [61]. Bu amaçla sentetik 4-KF numuneleri ve 50 mg/L kirletici konsantrasyonuna sahip sentetik 4-KF numunelerin Fenton, foto-Fenton, sono-Fenton ve Fenton (1/2:1/2) oksidasyonu ile artırılmış atıksu numunelerinin toksisitesi, Zucconi [62] tarafından açıklanan *Lepidium sativum* büyüme inhibisyon testi kullanılarak damıtılmış su kontrol numunesine ait veriler ile kıyaslanarak değerlendirilmiştir. 25 tohum, 9 cm' lik petri kaplarındaki filtre kağıtlarına yerleştirildi ve daha sonra her bir kaba 5 mL sentetik 4-KF ve artırılmış numuneler eşit şekilde eklendi. Kaplar, üzerleri kapatıldıktan sonra $(25 \pm 2) ^\circ C$ ’ de 72 saat karanlıkta inkübe edildi. Kontroller de dahil olmak üzere tüm örnekler üç kez tekrarlandı. İnkübasyondan sonra, numunelerin fitotoksitesisi, tohumların çimlenme yüzdesi (GP, %), fide yer üstü gövde ve kök uzunluğu, fidelerin taze ve kuru ağırlıkları kontrol örneğiyle karşılaştırılması yoluyla belirlenmiş ve fitotoksiste indeksini örnekleyen tohum çimlenme indeksi (SGI) ve kök uzunluğu indeksi (RLI) parametreleri ile toksiste değerlendirmesi yapılmıştır. Kuru ağırlık için bitki kesitleri, sabit bir kuru kütle gözlenene kadar $60 ^\circ C$ ’ deki bir fırında 24 saat kurutulmuştur. Çimlenme için değerlendirme kriteri, tohum kabuğunun açılması ve 1 mm' lik birincil kökün ortaya çıkmasıydı. Sentetik 4-KF ve artırılmış numunelerin *L. Sativum*’ un çimlenme ve fide büyüme parametreleri üzerindeki etkilerine ilişkin çalışmanın sonuçları Tablo 2’de gösterilmiştir.

4-KF’ nin *L. Sativum* ait bitki büyümesi ve tohum çimlenmesi üzerine %50 ölümcül dozların (EC_{50}) bulunması amacıyla 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.1, 0.25, 0.5 ve 1 g/L konsantrasyonlar çalışılmıştır. Üç günlük inkübasyondan sonra, 0.03 ve 0.04 g/L 4-KF numunelerinde %100 çimlenme yüzdesi ile herhangi bir inhibisyon göstermezken artan konsantrasyon ile bu oran 0.07 mg/L konsantrasyonda %80’ e kadar gerilemiştir. 0.08 g/L konsantrasyonda ise tohumların yaklaşık olarak yarısı çimlenmemiş ve bu değer tohum çimlenmesinde EC_{50} olarak belirlenmiştir. 0.1, 0.25, 0.5 ve 1 g/L konsantrasyonlarda tohumlarda herhangi bir gelişim gözlenmemiştir. Oksidasyon prosesleri sonucunda elde edilen numuneler için ulaşılan tohum çimlenme değerleri ise %92 ile %96 arasında oldukça yüksek olup kayda değer herhangi bir inhibisyon göstermemiştir.

Kontrol örneği ile yapılan karşılaştırmalı analiz, artırılmış numunelerin sentetik 4-KF numuneye (50 mg/L kons.) göre daha fazla kök ve sürgün uzunluğuna sahip olduğunu göstermiştir (Tablo 2). Ayrıca, sentetik 4-KF ve çalışılan prosesler ile artırılmış numunelerin uygulamalarında kök ve gövde uzunluklarında önemli farklar kaydedilmiştir.

Tablo 2. Sentetik 4-KF ve artırılmış numunelerin *L. sativum*' un çimlenme ve fide büyüme parametreleri üzerindeki etkileri

Numune	Kontrol	0.03 mg/L 4-KF	0.04 mg/L 4-KF	0.05 mg/L 4-KF	0.06 mg/L 4-KF	0.07 mg/L 4-KF	0.08 mg/L 4-KF	Fenton	Foto- Fenton	Sono- Fenton	Fenton (1/2:1/2)
Kök uzunluğu (mm)	6.59	5.005	4.715	3.24	3.03	2.935	2.36	5.42	4.65	3.69	6.015
Gövde uzunluğu (mm)	4.63	4.18	4.215	2.245	2.07	2.155	1.81	4.69	4.81	4.66	4.695
Toplam uzunluk (mm)	11.22	9.185	8.93	5.485	5.1	5.09	4.17	10.11	9.46	8.35	10.85
Taze ağırlık (g/bitki)	0.513	0.3665	0.3309	0.329	0.3026	0.2659	0.0994	0.629	0.6008	0.5732	0.6262
Kuru ağırlık (g/bitki)	0.0374	0.0359	0.0348	0.0358	0.0355	0.0369	0.0177	0.0355	0.0351	0.0346	0.0366
Tohum çimlenmesi (72 saat)	25	25	25	21	21	20	13	24	23	23	24

Kök büyümesi inhibisyonu sentetik 4-KF numune için %50.8 olurken arıtımda en etkili proseslerden klasik Fenton için % 17.8, Fenton (1/2:1/2) prosesi için sadece %8.7 olmuştur. Gövde uzunlukları incelendiğinde ise sentetik 4-KF numune için %51.5 inhibisyon gerçekleşirken oksidasyon proseslerinden sonra çok azda olsa pozitif büyüme gözlenmiştir. Sonuçlar, kök ve gövde büyümesi karşılaştırıldığında sentetik 4-KF numunenin artırılmış numunelerden daha fazla inhibisyona neden olduğunu, köklerin toksik maddelerden sürgünlere kıyasla daha fazla etkilendiği görülmüştür. Ek olarak, bitki kök ve gövde gelişim değerlerini %50 oranında kısıtlayan yaklaşık konsantrasyon değeri EC₅₀: 0.05 g/L olarak belirlenmiştir. Sentetik 4-KF ve artırılmış numunelerin uygulandığı fidelerin kuru ağırlığını kontrol ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde etkilememiştir. Taze fide ağırlığında sentetik 4-KF numunede %35.9 kayıp yaşanırken, oksidasyon prosesleri numunelerinde klasik Fenton ve Fenton (1/2:1/2) için yaklaşık %22 oranında pozitif artış gerçekleşmiştir. Ayrıca toplam fide uzunluklarının sentetik 4-KF ve artırılmış numuneler ile yapılan kıyaslamasında sentetik 4-KF numuneye göre klasik Fenton ve Fenton (1/2:1/2) proseslerindeki numunelerde büyüme yaklaşık 2 kat olarak gerçekleşmiştir. Literatür çalışmalarında sentetik 4-KF veya artırılmış evsel ve endüstriyel atıksular ile sulanan *Brassica juncea* L., *Brassica napus* L., *Coriandrum sativum* L., *Nigella sativa* L., *Trigonella foenum – graecum* L., *Hordeum vulgare* L. gibi çeşitli bitki türlerinin kök ve sürgün uzunluklarında artışa neden olduğu rapor edilmiştir [63-65].

Sentetik 4-KF ve artırılmış numunelerin uygulamalarından elde edilen verilerle SGI ve RLI değerleri daha önceki çalışmamızda belirtildiği gibi hesaplanmıştır [66]. Sentetik 4-KF numune, klasik Fenton ve Fenton (1/2:1/2) proseslerinden çıkan numuneler için SGI değerleri sırasıyla -0.16, -0.04 ve -0.04; RLI değerleri ise -0.51, -0.18 ve -0.07 olarak hesaplanmıştır. Sentetik 4-KF numune (50 mg/L 4-KF) -0.75 ≤ SGI veya RLI < -0.5 kriterine göre yüksek derecede fitotoksik bulunmuştur. Fenton ve Fenton (1/2:1/2) proseslerine ait numunelerin fitotoksitesi -0.25 ≤

SGI veya RLI <0 kriterine göre *L. sativum* tohumları üzerinde hafif olduğunu görülmüştür. Sonuçlar bu prosesler ile artırılan 4-KF içeren atıksuların, artırılmamış sentetik 4-KF numuneye göre tohum çimlenmesi ve bitki büyüme parametreleri üzerinde çok daha az toksik etkiye sahip olduğunu, 4-KF sulu çözeltisinin fitotoksitesini giderebildiğini göstermiştir. Dolayısıyla bu prosesler ile artırılmış sentetik 4-KF içeren numuneler ile golf-futbol sahalarının, parkların ve bahçelerin sulanması teşvik edebilir ve bu uygulama ile şebeke ve yeraltı suyunun aşırı kullanımı üzerindeki yük hafifletebilir.

4 Sonuçlar

Bu çalışma, sulu çözeltilerde 4-KF' nin Fenton oksidasyon prosesi vasıtasıyla giderim verimliliğini etkileyen pH değeri, katalizör dozajı, H₂O₂ konsantrasyonu ve 4-KF konsantrasyonu parametrelerinin optimum şartlarını belirlemek üzere gerçekleştirilmiştir. 25 mg/L başlangıç 4-KF konsantrasyonu için 30 dakika reaksiyon süresi sonunda pH 3, 350 mg/L Fe⁺² ve 2000 mg/L H₂O₂ dozunda %88.4 oranında absorbans değerinde azalma meydana gelmiştir. Fenton prosesinin verimliliğini artırmak amacıyla sisteme ultrasonikasyon ve UV-C ultraviyole radyasyon entegre edilmiş ancak giderim verimi olumsuz etkilenmiş ve azalmıştır. Ayrıca klasik proseste H₂O₂ dozlaması ikiye bölünerek etkileri incelenmiş ve 4-KF absorbans gideriminde %8.6 artış, KOİ gideriminde ise %7.4 artış meydana gelmiştir. Bu yöntem sayesinde aşırı serbest radikal üretimi neticesinde oluşabilecek olumsuz durumların önüne geçilmiştir. 0.08 g/L 4-KF konsantrasyonu tohum çimlenmesinde, 0.05 g/L 4-KF konsantrasyonu ise bitki kök ve gövde gelişim değerlerini üzerinde %50 inhibisyon sağladığından *L. sativum* için EC₅₀ değerleri olarak belirlenmiştir. Fitotoksik deneyler oksidasyon prosesleri ile artırılan 4-KF içeren sulu çözeltilerin, artırılmamış sentetik 4-KF numuneye göre tohum çimlenmesi ve bitki büyüme parametreleri üzerinde çok daha az toksik etkiye sahip olduğunu, 4-KF sulu çözeltisinin fitotoksitesini giderebildiğini göstermiştir. Çalışma Fenton ve Fenton

(1/2:1/2) proseslerinin sulu çözeltilerden 4-KF giderimi ve fitotoksitesinin azaltılmasında etkili ve güvenilir bir yöntem olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

İleri oksidasyon prosesleri düşük konsantrasyonlarda organik veya inorganik temizleme materyali içeren suların arıtılmasıyla sınırlı olduğundan ileriki çalışmalarda klorofenollerin tam bozunumu/mineralizasyonunu kolaylaştırmak için iki veya daha fazla ardışık tekniğin bir kombinasyonu olarak daha yeni teknikler uyarlamak önemlidir. Ayrıca su matrisinin etkilerinin incelenmesi ve gerçek atıksu örnekleri ile çalışılması bu sistemlerin geliştirilmesinde fayda sağlayacaktır. İdeal bir atık su arıtma işleminin, tehlikeli kalıntılar bırakmadan atık akışında bulunan tüm toksik türleri tamamen mineralize etmesi beklendiğinden bu tarz atıksuların arıtımı akabinde dezenfeksiyon sistemlerinin entegrasyonunun arıtılmış atıksuların tekrar kullanımını mümkün kılabilceği düşünülmektedir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %7

Kaynaklar

- [1] S. Madannejad, A. Rashidi, S. Sadeghassani, F. Shemirani, and E. Ghasemy, Removal of 4-chlorophenol from water using different carbon nanostructures: a comparison study, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 249, pp. 877-885, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.089>.
- [2] A. S. Ucisik and S. Trapp, Uptake, removal, accumulation, and phytotoxicity of 4-chlorophenol in willow trees, *Archives of environmental contamination and toxicology*, vol. 54, pp. 619-627, 2008. <https://doi.org/10.1007/s00244-007-9065-6>.
- [3] N. Tsuji, T. Hirooka, H. Nagase, K. Hirata, and K. Miyamoto, Photosynthesis-dependent removal of 2, 4-dichlorophenol by *Chlorella fusca* var. *vacuolata*, *Biotechnology letters*, vol. 25, pp. 241-244, 2003. <https://doi.org/10.1023/A:1022333406348>.
- [4] I. Kayan, N. A. Oz, and C. Kantar, Comparison of treatability of four different chlorophenol-containing wastewater by pyrite-Fenton process combined with aerobic biodegradation: Role of sludge acclimation, *Journal of Environmental Management*, vol. 279, p. 111781, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111781>.
- [5] S. Yadav, S. Kumar, and A. Haritash, A comprehensive review of chlorophenols: fate, toxicology and its treatment, *Journal of environmental management*, vol. 342, p. 118254, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118254>.
- [6] Z. Zhou, W. Yuan, Y. Wu, H. Fu, and Z. Wang, Toxicity, degradation and metabolic pathway of 4-chlorophenol in *Chlorella vulgaris*, *Desalination and Water Treatment*, vol. 320, p. 100729, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100729>.
- [7] Y. Kaichao, A. Reesh and I. He Zhen, Degradation of 4-chlorophenol through cooperative reductive and oxidative processes in an electrochemical system, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 442, pp. 130126, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130126>.
- [8] W.-J. Yang, H.-B. Wu, C. Zhang, Q. Zhong, M.-J. Hu, J.-L. He, G.-A. Li, Z.-Y. Zhu, J.-L. Zhu, H. Zhao, H.-S. Zhang and F. Huang, Exposure to 2, 4-dichlorophenol, 2, 4, 6-trichlorophenol, pentachlorophenol and risk of thyroid cancer: a case-control study in China, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, pp. 61329-61343, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14898-z>.
- [9] A. Zada, M. Khan, M. A. Khan, Q. Khan, A. Habibi-Yangjeh, A. Dang, M. Maqbool, Review on the hazardous applications and photodegradation mechanisms of chlorophenols over different photocatalysts, *Environmental Research*, vol. 195, p. 110742, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110742>.
- [10] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños, J. Giménez, and S. Esplugas, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 47, pp. 219-256, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.09.010>.
- [11] M. B. Rosly, N. Jusoh, N. Othman, H. A. Rahman, N. F. M. Noah, and R. N. R. Sulaiman, Effect and optimization parameters of phenol removal in emulsion liquid membrane process via fractional-factorial design, *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 145, pp. 268-278, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.03.007>.
- [12] M. Víctor-Ortega, J. Ochando-Pulido, and A. Martínez-Ferez, Performance and modeling of continuous ion exchange processes for phenols recovery from olive mill wastewater, *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 100, pp. 242-251, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.01.017>.
- [13] A. Pizarro, C. Molina, M. Munoz, Z. De Pedro, N. Menendez, and J. Rodriguez, Combining HDC and CWPO for the removal of p-chloro-m-cresol from water under ambient-like conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 216, pp. 20-29, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.052>.
- [14] Y. Wang, H. Wang, L. Wang, B. Cai, and H. Chen, Removal of high-concentration 4-Chlorophenol (4-CP) in wastewater using carbon-based heterogeneous catalytic oxidation: Performance and mechanism, *Journal of Cleaner Production*, vol. 346, p. 131176, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131176>.
- [15] H. Biglari, M. Afsharnia, V. Alipour, R. Khosravi, K. Sharafi, and A. H. Mahvi, A review and investigation of the effect of nanophotocatalytic ozonation process for phenolic compound removal from real effluent of pulp and paper industry, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24, pp. 4105-4116, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8079-x>.
- [16] A. Shet and S. K. Vidya, Solar light mediated photocatalytic degradation of phenol using Ag core-TiO₂ shell (Ag@TiO₂) nanoparticles in batch and

- fluidized bed reactor, *Solar Energy*, vol. 127, pp. 67-78, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.12.049>.
- [17] S. S. Ali, A. M. Mustafa, M. Kornaros, A. Manni, J. Sun, and M. A. Khalil, Construction of novel microbial consortia CS-5 and BC-4 valued for the degradation of catalpa sawdust and chlorophenols simultaneously with enhancing methane production, *Bioresource technology*, vol. 301, p. 122720, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122720>.
- [18] V. Vaiano, M. Matarangolo, J. Murcia, H. Rojas, J. A. Navio, and M. Hidalgo, Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 225, pp. 197-206, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.075>.
- [19] I. C. da Costa Soares, D. R. Da Silva, J. H. O. do Nascimento, S. Garcia-Segura, and C. A. Martínez-Huitle, Functional group influences on the reactive azo dye decolorization performance by electrochemical oxidation and electro-Fenton technologies, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24, pp. 24167-24176, 2017.
<https://doi.org/10.1007/s11356-017-0041-z>.
- [20] G. Boczkaj and A. Fernandes, Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review, *Chemical engineering journal*, vol. 320, pp. 608-633, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.084>.
- [21] M. Gągól, A. Przyjazny, and G. Boczkaj, Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation—a review, *Chemical Engineering Journal*, vol. 338, pp. 599-627, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.049>.
- [22] B. Liu, K. Nakata, M. Sakai, H. Saito, T. Ochiai, T. Murakami, K. Takagi and A. Fujishima, Hierarchical TiO₂ spherical nanostructures with tunable pore size, pore volume, and specific surface area: facile preparation and high-photocatalytic performance, *Catalysis Science & Technology*, vol. 2, pp. 1933-1939, 2012. <https://doi.org/10.1039/C2CY00509C>.
- [23] O. Legrini, E. Oliveros, and A. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chemical reviews*, vol. 93, pp. 671-698, 1993.
- [24] Z. Duan, W. Zhang, M. Lu, Z. Shao, W. Huang, J. Li, Y. Li, J. Mo, Y. Li, and C. Chen, Magnetic Fe₃O₄/activated carbon for combined adsorption and Fenton oxidation of 4-chlorophenol, *Carbon*, vol. 167, pp. 351-363, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.05.106>.
- [25] S. Hadi, E. Taheri, M. M. Amin, A. Fatehizadeh, and T. M. Aminabhavi, Advanced oxidation of 4-chlorophenol via combined pulsed light and sulfate radicals methods: Effect of co-existing anions, *Journal of environmental management*, vol. 291, p. 112595, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112595>.
- [26] A. A. Babaei, M. Golshan, and B. Kakavandi, A heterogeneous photocatalytic sulfate radical-based oxidation process for efficient degradation of 4-chlorophenol using TiO₂ anchored on Fe oxides@carbon, *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 149, pp. 35-47, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.10.028>.
- [27] W. Xiao, A. Chen, M. Cheng, W. Xiong, Y. Liu, J. Wang, G. Wang, G. Zhang, L. Li, H. Liu, and Q. Shi, Mechanism insights into metal-organic framework-derived carbon materials activating periodate for p-chlorophenol removal: The role of S and Fe co-doping, *Water Research*, vol. 268, p. 122735, 2025.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.122735>.
- [28] C. Ferreira, J. Sanz, N. Villota, A. de Luis, and J. I. Lombraña, Kinetic modelling for concentration and toxicity changes during the oxidation of 4-chlorophenol by UV/H₂O₂, *Scientific Reports*, vol. 11, p. 15726, 2021. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-95083-7>.
- [29] K. Yang, I. M. Abu-Reesh, and Z. He, Degradation of 4-chlorophenol through cooperative reductive and oxidative processes in an electrochemical system, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 442, p. 130126, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130126>.
- [30] M. Lei, Q. Gao, K. Zhou, P. Gogoi, J. Liu, J. Wang, H. Song, S. Wang, and X. Liu, Catalytic degradation and mineralization mechanism of 4-chlorophenol oxidized by phosphomolybdic acid/H₂O₂, *Separation and Purification Technology*, vol. 257, p. 117933, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117933>.
- [31] V. Kavitha and K. Palanivelu, Degradation of 2-chlorophenol by Fenton and photo-Fenton processes—a comparative study, *Journal of Environmental science and health, Part A*, vol. 38, pp. 1215-1231, 2003.
<https://doi.org/10.1081/ESE-120021121>.
- [32] M. Y. Ghaly, G. Härtel, R. Mayer, and R. Haseneder, Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study, *waste management*, vol. 21, pp. 41-47, 2001.
[https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(00\)00070-2](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00070-2).
- [33] V. Kavitha and K. Palanivelu, The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol, *Chemosphere*, vol. 55, pp. 1235-1243, 2004.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.12.022>.
- [34] P. Raja, A. Bozzi, W. Jardim, G. Mascolo, R. Renganathan, and J. Kiwi, Reductive/oxidative treatment with superior performance relative to oxidative treatment during the degradation of 4-chlorophenol, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 59, pp. 249-257, 2005.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.02.014>.
- [35] S. Taherian, M. H. Entezari, and N. Ghows, Sonocatalytic degradation and fast mineralization of p-chlorophenol: La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ as a nano-magnetic green catalyst, *Ultrasonics sonochemistry*, vol. 20, pp. 1419-1427, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.03.009>.
- [36] M. L. Satuf, R. J. Brandi, A. E. Cassano, and O. M. Alfano, Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: a kinetic study, *Applied Catalysis B: Environmental*,

- vol. 82, pp. 37-49, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.003>.
- [37] Y. Omid-Khaniabadi, A. Jafari, H. Nourmoradi, F. Taheri, and S. Saeedi, Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solution using activated carbon synthesized from aloe vera green wastes, *Journal of advances in environmental health research*, vol. 3, pp. 120-129, 2015. <https://doi.org/10.22102/JAEHR.2015.40194>.
- [38] A. Garcia-Mendieta, M. Solache-Rios, and M. Olguin, Comparison of phenol and 4-chlorophenol adsorption in activated carbon with different physical properties, *Separation science and technology*, vol. 38, pp. 2549-2564, 2003. <https://doi.org/10.1081/SS-120022287>.
- [39] B. Hameed, L. Chin, and S. Rengaraj, Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Desalination*, vol. 225, pp. 185-198, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.04.095>.
- [40] A. P. H. Association, Standard methods for the examination of water and wastewater vol. 6: American public health association., 1926.
- [41] X. Yin, W. Liu, and J. Ni, Removal of coexisting Cr (VI) and 4-chlorophenol through reduction and Fenton reaction in a single system, *Chemical Engineering Journal*, vol. 248, pp. 89-97, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.017>.
- [42] B. G. Kwon, D. S. Lee, N. Kang, and J. Yoon, Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent, *Water Research*, vol. 33, pp. 2110-2118, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00428-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00428-X).
- [43] M.-C. Lu, J.-N. Chen, and C.-P. Chang, Oxidation of dichlorvos with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 65, pp. 277-288, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(98\)00268-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(98)00268-4).
- [44] S. Yıldız, İ. Şentürk, and G. T. Canbaz, Degradation of phenol and 4-chlorophenol from aqueous solution by Fenton, photo-Fenton, sono-Fenton, and sono-photo-Fenton methods, *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 20, pp. 231-237, 2023. <https://doi.org/10.1007/s13738-022-02663-z>.
- [45] D. Căilean, C. Teodosiu, and A. Friedl, Integrated Sono-Fenton ultrafiltration process for 4-chlorophenol removal from aqueous effluents: assessment of operational parameters (Part 1), *Clean technologies and environmental policy*, vol. 16, pp. 1145-1160, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0723-x>.
- [46] R.-M. Liou, S.-H. Chen, M.-Y. Hung, C.-S. Hsu, and J.-Y. Lai, Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution, *Chemosphere*, vol. 59, pp. 117-125, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.080>.
- [47] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, pp. 557-572, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>.
- [48] J. Xie, C. Lei, W. Chen, Q. Xie, Q. Guo, and B. Huang, Catalytic properties of transition metals modified nanoscale zero-valent iron for simultaneous removal of 4-chlorophenol and Cr (VI): efficacy, descriptor and reductive mechanisms, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 403, p. 123827, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123827>.
- [49] S. Acarbabacan, I. Vergili, Y. Kaya, G. Demir, and H. Barlas, Removal of color from textile wastewater containing azodyes by Fenton's reagent, *Fresenius Environmental Bulletin*, vol. 11, pp. 840-843, 2002.
- [50] T. H. Oh, H. Lee, S. J. Park, and J.-W. Park, Identifications of Optimal Conditions for Photo-Fenton Reaction in Water Treatment, *Journal of Soil and Groundwater Environment*, vol. 21, pp. 86-93, 2016. <https://doi.org/10.7857/JSGE.2016.21.1.086>.
- [51] S. R. Pouran, A. Bayrami, M. S. Shafeeyan, A. A. A. Raman, and W. M. A. Wan Daud, A Comparative Study on a Cationic Dye Removal through Homogeneous and Heterogeneous Fenton Oxidation Systems, *Acta Chimica Slovenica*, vol. 65, 2018. <https://doi.org/10.17344/acsi.2017.3732>.
- [52] M. Nurbas and S. Kutukcuoglu, Investigation of water decolorization by Fenton oxidation process in batch and continuous systems, *Desalination and Water Treatment*, vol. 55, pp. 3731-3736, 2015. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.947778>.
- [53] F. Lücking, H. Köser, M. Jank, and A. Ritter, Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution, *Water Research*, vol. 32, pp. 2607-2614, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00016-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00016-5).
- [54] Y. Xu, L. Zeng, L. Li, Y.-S. Chang, and J. Gong, Enhanced oxidative activity of zero-valent iron by citric acid complexation, *Chemical Engineering Journal*, vol. 373, pp. 891-901, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.093>.
- [55] Y. Segura, F. Martínez, and J. A. Melero, Effective pharmaceutical wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 136, pp. 64-69, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.036>.
- [56] S. Minz, R. Gupta, and S. Garg, Degradation of 4-chlorophenol using homogeneous Fenton's oxidation process: kinetic study, in *Sustainable Engineering: Proceedings of EGRWSE 2018*, 2019, pp. 213-223. https://doi.org/10.1007/978-981-13-6717-5_21.
- [57] W. S. Kuo and L. N. Wu, Fenton degradation of 4-chlorophenol contaminated water promoted by solar irradiation, *Solar Energy*, vol. 84, pp. 59-65, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2009.10.006>.
- [58] M. Murcia, M. Gomez, E. Gomez, J. Gomez, and N. Christofi, comparison of different advanced oxidation processes for degrading 4-chlorophenol, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, vol. 55, pp. 249-53, 2009. <https://doi.org/1307-6892/5551>.

- [59] T. Krutzler and R. Bauer, Optimization of a photo-Fenton prototype reactor, *Chemosphere*, vol. 38, pp. 2517-2532, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00460-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00460-3).
- [60] S. J. Ki, K.-J. Jeon, Y.-K. Park, S. Jeong, H. Lee, and S.-C. Jung, Improving removal of 4-chlorophenol using a TiO₂ photocatalytic system with microwave and ultraviolet radiation, *Catalysis Today*, vol. 293, pp. 15-22, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.023>.
- [61] I. Pérez-Portuondo, M. Serrat-Díaz, R. M. Pérez-Silva, and A. Ábalos-Rodríguez, Phytotoxic Effects of 4-Chlorophenol and 2, 4-Dichlorophenol in the Germination of Seeds of *Phaseolus vulgaris* and *Zea mays*, *American Journal of Plant Sciences*, vol. 12, pp. 614-623, 2021. <https://doi.org/10.4236/ajps.2021.124041>.
- [62] F. Zucconi, Phytotoxins during the stabilization of organic matter, *Composting of agricultural and other wastes*, pp. 73-85, 1985.
- [63] Z. Huma, S. Naveed, A. Rashid, and A. Ullah, Effects of domestic and industrial waste water on germination and seedling growth of some plants, *Current opinion in Agriculture*, vol. 1, p. 24, 2012.
- [64] M. G. Khan, G. Daniel, M. Konjit, A. Thomas, S. Eyasu, and G. Awoke, Impact of textile waste water on seed germination and some physiological parameters in pea (*Pisum sativum* L.), Lentil (*Lens esculentum* L.) and gram (*Cicer arietinum* L.), *Asian Journal of Plant Sciences*, vol. 10, p. 269, 2011. <https://doi.org/10.3923/ajps.2011>.
- [65] Y. Bedouh and F. Bekhouche, Influence of treated wastewater irrigation on some biochemical parameters of onion (*Allium cepa*), 2012. <https://doi.org/10.1117/12.3042650>.
- [66] M. Türkyılmaz, A comparative study of free chlorine activated by Fe²⁺ and UV C light catalysts in the treatment of real and simulated textile wastewater: Optimization, reactive species and phytotoxicity assessment, *Journal of Water Process Engineering*, vol. 49, p. 103161, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103161>.

