

Toksik organik kirleticilerin mekanokimyasal parçalanması

Volkan PELİTLİ*

TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, 41470, Gebze, Kocaeli.

Geliş Tarihi (Received Date): 19.07.2023

Kabul Tarihi (Accepted Date): 18.03.2024

Öz

Günümüzde birçoğu termal ve termal olmayan bertaraf teknolojilerine ilişkin bazı yaklaşımlar ve yöntemler, toksik organik kirleticilerin parçalanması amacıyla önerilmektedir. Ancak hem yakma teknolojileri hem de diğer yüksek sıcaklığa sahip bertaraf teknolojileri, yetersiz yönetimlerin sebep olabileceği ikincil kirlenmeler ve sıcaklığın sabit tutulması için işletimi oldukça pahalı olan fazla miktarda enerji ve ortam gereksinimi nedeniyle uzun süre kullanıma uygun değildir. Öte yandan, biyoremediasyon ve fitoremediasyon da dahil olmak üzere farklı bertaraf teknolojileri ise, bitki ve mikrobiyal aktivitelerin kullanımıyla ilişkili dezavantaj ve kısıtlamalara sahiptir. Bu bağlamda, organik kirleticilerin zararlı etkilerini azaltmak veya ortadan kaldırmak için alternatif teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır. Son yıllarda yapılan araştırmalar, mekanokimyasal parçalanmanın organik kirleticileri parçalayarak çevreci yaklaşımla solvent kullanılmaksızın çevresel problemleri ortadan kaldıran yüksek potansiyele sahip yenilikçi bir teknoloji olduğunu göstermiştir. Bu teknoloji saha ölçeğinde çok çeşitli kirleticilere uygulanabilmektedir. Bu nedenle bu derlemede, (i) toksik organik kirleticilerin parçalanması için mekanokimyasal parçalanmanın etkinliği, kabul edilebilirliği, kullanılabilirliği ve güvenilebilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Sonuç olarak, bu derleme atık yönetiminde mekanokimya uygulamaları ve ilgili mekanizmalar hakkında yol gösterici bir kaynak olacaktır.

Anahtar kelimeler: Toksik kirleticiler, mekanokimya, parçalanma.

Mechanochemical destruction of toxic organic pollutants

Abstract

Today, several approaches and methods for the destruction of toxic organic pollutants have been proposed, most of which are thermal and athermal disposal technologies.

* Volkan PELİTLİ, volkan.pelitli@tubitak.gov.tr, <http://orcid.org/0000-0001-7332-4151>

However, incineration technologies and other high-temperature disposal systems are not suitable for long-term use. Burning at high temperatures demands more energy and rigorous conditions for temperature maintenance, making them more expensive to operate. Poor management may also lead to secondary pollution. On the other hand, athermal (non-incineration) disposal technologies, including bioremediation and phytoremediation, have disadvantages and limitations associated with the use of plant and microbial activities. In this context, there is a need for alternative technologies to mitigate or eliminate the harmful effects of organic pollutants. Recent research indicates that mechanochemical degradation is a highly promising technology for the destruction of organic pollutants. It avoids the use of solvents, making it a very eco-friendly process that eliminates potential environmental problems. This technology has the potential to be applied on a large scale to a wide variety of pollutants. Therefore, in this review, we aim to: (i) investigate the effectiveness, acceptability, usability, and safety of mechanochemistry for destruction of toxic organic pollutants. As a result, this review will be a guiding source for the mechanochemistry applications in waste management and the related mechanisms.

Keywords: Toxic pollutants, mechanochemistry, destruction.

1. Giriş

Son yıllarda artan ekolojik çekinceler, endüstriyel proseslerde kasıtlı/kasıtsız şekilde üretilen sentetik kirleticiler ve fazla miktarda atığın bertaraf ihtiyacı, katı-fazlı reaksiyonlara olan ilginin gün geçtikçe artmasına sebep olmuştur. Bundan dolayı günümüzde katı fazda gerçekleşen reaksiyonlar için daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmuştur. Bu metotlardan bazıları kendi kendini destekleyen yüksek sıcaklık sentezleri, şok dalgaları ve mekanik ekipmanlarla gerçekleştirilen çeşitli kimyasal karışımların mekanokimyasal aktivasyonunu içermektedir. Mekanokimyasal aktivasyon yöntemi de basit ve uygulanabilir olması sebebiyle bu yöntemler içerisinde günümüzde daha fazla alanda tercih edilmeye başlamıştır. Mekanokimyasal aktivasyonun temeli olan “mekanokimya” kısaca; kimya, malzeme ve çevre bilimi arasında hızla gelişen çok disiplinli bir bilim dalı olarak ortaya çıkmış olup, çözünürlüğün önemli olmadığı ve kimyasal reaksiyonların (AgCl, HgCl, LiCl, CsCl, CsI, NaBr, NaCl vb.) meydana gelmesi amacıyla mekanik enerjinin kullanıldığı fiziksel-kimya temelli bir yöntem olarak tanımlanmaktadır [1]. Bu reaksiyonlarda katı maddelerin ezilmesi ile hem yapısal hem de kimyasal bir dönüşüm serisi yaratılmakta ve farklı sentez yöntemleri kullanılarak üretilmeyen kararlı ürün ya da fazlar ezme, karıştırma ve öğütme etkisi ile üretilmektedir. Reaksiyonlar sırasında yüzeyler arasındaki yüksek enerji etkisi nedeniyle triboplazma oluşmakta ve bunun sonucunda da kovalent kristal yapılar mekanik enerji ile parçalanırken, yeni çatlaklar ve yeni yüzeyler de oluşmaktadır. Bu sırada çarpışma noktasındaki mikronize katılar deforme (katı hal kimyası) olmakta hatta erimekte, böylece moleküllerin yüksek titreşime ulaşarak büyük kimyasal iç bağların kırılabildiği sıcak noktalar oluşması sağlanmaktadır. Yeni özelliklerin uyarlanması için termal olmayan ve plazma fazı olarak tanımlanan bu yüksek enerjili stokastik proses yani küçük sistem termodinamiği 10^{-7} saniyede gerçekleşirken, bu prosesi plazma sonrası periyot (10^{-6} saniye) izlemekte ve meydana gelen plazmatik kimyasal reaksiyonlar sonucunda da InfraRed (IR), X-Işını Difraksiyonu (XRD) ve Kütle Spektrometresi (MS) ile tespit edilebilen düşük moleküler ağırlıklı reaksiyon ürünleri oluşmaktadır [2].

Mekanokimyasal reaksiyonlar solvent-bazlı kimyasal reaksiyonlara kıyasla katı fazda gerçekleşmeleri nedeniyle, solvent rejenarasyonu/bertarafı gerektirmemekte ve daha hızlı olmaları sebebiyle konvansiyonel proseslere göre de daha uygulanabilir olmaktadır [3, 4]. Bundan dolayı mekanokimyasal reaksiyonlar ve sentezler; basit ve enerji açısından verimli olmaları sebebiyle yaygın olarak organik veya inorganik (nano) materyal sentezi, tarım, kömür, atık bertarafı ve farmasötik endüstrilerinde kullanılmaktadır [5]. Bu teknolojinin başlıca avantajları: düşük maliyet, tasarım basitliği, katı halde gerçekleşmesi nedeniyle solvent gerektirmemesi, çok yönlülüğü, enerji tasarrufu, stokiyometrik olarak kontrol edilebilmesi, diğer yöntemlerle elde edilemeyecek ürünlerin mümkün olması, yüksek verim ve ikincil kirlilik oluşturmamasıdır [3]. Ayrıca reaksiyonlar kimyasal aktivite ve seçiciliğin arttığı düşük sıcaklık ve basınç altında gerçekleşmekte ve ilave ısı kaynağına da ihtiyaç duyulmamaktadır [6].

Son yirmi yılda ise mekanokimyasal reaksiyonlar alternatif bir yaklaşım olarak muazzam bir ivme kazanmış ve kalıcı organik kirleticilerde (KOK) dahil olmak üzere çok çeşitli toksik organik kirleticinin bertarafı amacıyla kimya, malzeme ile çevresel alanlarda araştırılmaya başlanmıştır [7]. Bunun sebebi reaksiyonların kapalı ortamda gerçekleşmesi sebebiyle yanma meydana gelmemesi, ayrıca ısı ve emisyonların önlenmesi amacıyla off-gaz arıtma ihtiyaçlarının da bulunmamasıdır [8].

Günümüzde organik kirleticilerin güvenli bertarafında amaç; organik atıkların tamamıyla (%100) parçalanması yani mineralizasyonudur. Ancak bunun tam olarak gerçekleştirilememesi durumunda De-Novo Sentezi ile dibenzo-p-dioksin (PCDDs) ve poliklorlu dibenzo-p-furan (PCDFs) gibi yan ürünler oluşabilmektedir [9]. Halihazırda, toksik organik kirleticilerin bertarafı için kullanılan mevcut teknolojiler iki gruba ayrılmaktadır. Bunlar: yakma teknolojileri ile son yıllarda geliştirilen yakma dışı yani alternatif bertaraf teknolojileridir. Yakma teknolojileri genel olarak organik atıkların güvenilir bertaraf yöntemleri olarak kabul edilmektedir. Ancak sistemin uygun işletilememesi ya da eski teknolojilerin tercih edilmesi durumunda ikincil kirleticilerin oluşumu her zaman söz konusu olmaktadır. Ayrıca korozyonlar sebebiyle bakım masrafları ortaya çıkmakta ve değerli elementlerin geri kazanımı da mümkün olmamaktadır [10, 11]. Günümüzde yakma teknolojilerinden farklı olarak katı, akıcı ve sıvı atıklar için döner fırın, karbonlu atıklar için piroliz ve gazifikasyon, biyolojik atıklar için biodegradasyon, karışık atıklar için plazma arıtma, biyokütle için hidrotermal parçalanma ve zararlı atıklar için de eritme-katılaştırma (S/S) prosesleri gibi farklı remediasyon yöntemleri kullanılmaktadır [12-15]. Bununla birlikte bu teknolojiler yüksek enerji ihtiyaçları, kontrol zorlukları ve verimsiz yanmaların sebep olabileceği kimyasal gazlar, toz ve uçucu kül oluşumları gibi dezavantajlar nedeniyle uzun süre kullanıma uygun değildir [16]. Alternatif teknolojiler ise temel olarak indirgeyici prosesleri kapsamakta olup, düşük sıcaklıklarda gerçekleşen proseslerde hidrojen, hidrojen transfer ajanları ve diğer indirgeyicilerin varlığında organohalojenli bileşikler redüksiyona uğramakta, redüktif atmosfer altında PCDD ve PCDF oluşması engellenmektedir. Ancak ultraviyole degradasyonu, alkali katalitik deklorinasyon ve bioremediasyon teknikleri gibi termal olmayan bertaraf yöntemleri teknik personel ihtiyaçları, tüm atıklar için uygun olmamaları, aşırı miktarlarda katkı maddesi gereksinimleri, emisyon problemleri, kurutma ihtiyaçları ve uzun proses süreleri nedeniyle günümüz ihtiyaçlarını karşılayamamaktadır [17-20]. Bu sebeple organik kirleticilerin bertarafında moleküler yapıyı tamamen parçalayacak ve aynı zamanda toksik yan ürünler oluşturmayacak yeni teknolojilere gereksinim duyulmaktadır. Bu noktada mekanik enerji ve mekanik kuvvetlerin birlikte uygulanmasını içeren

mekanokimyasal prosesler kimyasal değişim/ler ve faz geçiş/leri sağlayarak klorlu, florlu ve bromlu toksik organik kirleticilerin bertarafında ve kirlenmiş sahaların remediasyonunda hızlı gelişen disiplinler arası ve sürdürülebilir bir araştırma alanı olarak daha fazla ilgi çekmeye başlamıştır.

Klorlu organik kirleticiler (hidrokarbonlar) kasıtlı (dielektrik, kesme ve ısı transfer sıvısı, alev geciktirici, boya ve kaplama malzemesi) veya kasıtsız (klorlu yan ürünler) olarak endüstriyel süreçler ve tarımsal kullanım amacıyla (insektisit, fungusit, akarisit, rodentisit, bakterisit) dünya çapında uzun yıllardır yaygın ve büyük miktarlarda kullanılmıştır. Diğer bir halojen sınıfı olan bromlu moleküller ise tekstil, halı, boya, elektronik ekipmanlar, yağlama yağları ve yangın söndürücülerle birlikte yangın geciktiricilerde (hekzabromobifenil, hekzabromosiklododekan, pentabromodifenil eter, oktabromodifenil eter, dekabromodifenil eter, tetrabromobisfenol A) yaygın olarak tercih edilen bir bileşik sınıfıdır. Florlu bileşikler ve ilgili türevleri ise birçok endüstriyel ve tüketici ürününde alev geciktirici (perflorooktanik asit), yüzey aktif madde (perflotooktan sülfonat) ve yağlayıcı olarak yaygın şekilde kullanılan diğer bir endüstriyel bileşik grubudur [7, 8]. Bu sebeple günümüzde klorlu, florlu ve bromlu toksik organik kirleticiler dünya çapında önemli bir çevresel sorun haline gelmiş ve verim, maliyet ve reaksiyon süresi gibi parametreler göz önüne alındığında mekanokimyasal parçalanma yöntemi toksik organik kirleticilerin bertarafında çok yönlü bir teknoloji olarak ortaya çıkmıştır [7].

Bu kapsamda; mekanokimyasal yöntem ilk olarak Rowlands vd. [21] tarafından 1994 yılında KOK olarak tanımlanan diklorodifeniltrikloroetan'ın ($C_{14}H_9Cl_5$, DDT) parçalanması amacıyla kullanılmıştır. DDT kalsiyum oksit (CaO) varlığında tamamıyla parçalanmış ve DDT 12 saat süren reaksiyon sonucunda $CaCl_2$ ve grafit dönüşürülmüştür. Bu reaksiyonlar ayrıca klorofenol, tetrabromobisfenol A (TBBPA), perflorooktan sülfonat (PFOS), hekzabromobenzen, poliklorlu bifeniller (PCBs), PCDD/F, organokloro mireks ve ayrıca polivinil klorit gibi KOK'ların gideriminde de kullanılmıştır [5, 8, 22-28].

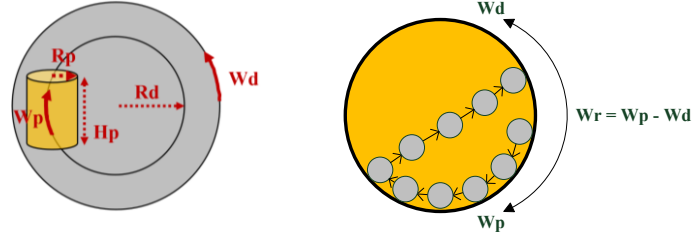
Mekanokimyasal proseslerde kirleticiler yapıları ne kadar kompleks olursa olsun yüksek hızlı gezegen hareketli bilyalı değirmenler kullanılarak doğrudan parçalanabilmektedir. Toksik organik kirleticilerin toksik özelliği bu bileşiklere bağlanan "klor, flor veya brom"dan kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı organik kirleticiler, halojenlerin mekanokimyasal reaksiyon sonucunda koparılmasıyla parçalanabilmektedir. Mekanokimyasal işlem sırasında toksisite kaynağı olan organik bağlı halojen molekülden tamamıyla koparılmakta ve zararsız inorganik bileşiklere dönüştürülmektedir. Reaksiyonlar sırasında mekanik aktivasyon ile katıların yüzey alanları artırılmakta, yüzeylerde hasarlar meydana gelmekte, serbest radikaller oluşmakta (OH^*), elektron transferleri ve faz transformasyonları meydana gelmektedir. Bununla birlikte sistemin kullanılabilirliği hedef kirleticinin yapısına ve parçalanma mekanizmasına da doğrudan bağlıdır [7]. Bu nedenle toksik organik kirleticiler ve kirlenmiş (kontamine) toprakların mekanokimyasal ayrışmasının desteklenmesi için daha fazla araştırma yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

Bildiğimiz kadarıyla, toksik organik kirleticilerin mekanokimyasal parçalanmasını kapsamlı olarak yansıtan ve birbiriyle ilişkilendiren, çevresel entegrasyonu amaçlayan bir çalışma yoktur. Bu amaçla mevcut çalışmada; klorlu, florlu ve bromlu toksik organik kirleticileri parçalayabilecek, inorganik-organik ve organo-metalik reaksiyonları

gerçekleştirebilecek, kesikli-sürekli çalışabilecek, kirlenmiş toprakların remediasyonu ve atıklardan çeşitli ürünlerin sentezinde yatırım avantajına sahip, sürdürülebilir, sabit bir operatöre ihtiyaç duymayan, uzun süreli homojen girdilerin gerekli olmadığı, ihtiyaç halinde küçük reaksiyon ekipmanları sayesinde mobil olarak çalışabilecek, proses sonucunda daha az kalıntı oluşturacak, termal olmayan, iş sağlığı ve güvenliği açısından daha güvenilir, çevre dostu, solventsiz ve halk tarafından daha kolay kabullenilebilecek mekanokimyasal proseslerle ilgili bilgi birikimi paylaşılmıştır.

2. Mekanokimyasal Parçalanma

Günümüzde toksik organik kirleticilerin parçalanması amacıyla alternatif teknolojilere ilişkin çalışmalar yürütülmektedir. Mekanokimyasal parçalanma yöntemi de alternatif bir teknoloji olarak Japonya Tarım, Orman ve Balıkçılık Bakanlığı (MAFF) tarafından organik kirleticilerin bertarafı amacıyla onaylanmış bir teknolojidir [29]. Bu amaçla kullanılacak gezegen hareketli bilyalı değirmenler kısaca; kovalent bağların kırılması, hidrojen ve elektron transferlerinin gerçekleştirilmesi yani kirleticiler (reaktan), öğütme ortamı ve öğütme katkı maddelerinin reaksiyona girmesi amacıyla bir araya getirildiği kapalı bir ortamdan oluşmaktadır. Titreşim ve karıştırıcılı bilyalı değirmenlerden farklı olarak kullanılan mekanik alaşımlama ve mekanik aktivasyon sayesinde farklı kimyasal reaktivite, reaksiyon hızları ve ürünler de elde edilebilmektedir. “Yüksek-enerjili” terimi de genellikle birincil bağların kırılarak yarı kararlı ya da amorf malzemelerle sonuçlanan “yüksek hızlı gezegen hareketli” bilyalı değirmenleri tanımlamak amacıyla kullanılmaktadır [30]. Mekanokimyasal sistemler çelik ve/veya metal içermeyen zirkonyum oksit bilyelerden oluşmakta olup, katı fazlı kimyasal reaksiyonlarının başlaması için ihtiyaç duyulan enerji yani kimyasal enerji, bilyalar vasıtasıyla katı fazdaki hedef bileşiklere aktarılmaktadır [31]. Bu yolla birçok halojenli organik kirletici mineralize edilerek halid ve amorf karbona dönüştürülmektedir [32]. Tipik bir gezegen hareketli bilyalı değirmene ait kesme ve sıkıştırma kuvvetlerinin oluşumuna neden olan ve birbirine ters yönde hareket eden destek diski ve pota hareketlerinin genel yapısını özetleyen şematik gösterim, Khoa vd. [30] çalışmasından yola çıkılarak şematize edilmiş ve Şekil 1’de verilmiştir. Bu tür sistemlerde gezegen hareketi nedeniyle potalar sadece yer çekimi kuvvetine değil aynı zamanda kinetik enerjiyi artıran “Coriolis” ve santrifüj kuvvetlerine de maruz kalmaktadır [30]. Bu sebeple katı veya sıvı organik kirletici arasındaki şiddetli sarsıntı, öğütmenin meydana geldiği mekanik ortamda gerçekleşmektedir. Normal koşullar altında mekanokimyasal reaksiyonlar dışındaki reaksiyonlarda reaktifin katı olması durumunda reaksiyonlar oldukça yavaş gerçekleşmektedir. Bununla birlikte mekanokimyasal süreçte katı reaktiflerin öğütülmesi ile yüzey alanı artırılmakta ve bu da reaksiyonları desteklemektedir. Ayrıca, kontamine toprakların remediasyonun da mekanokimyasal parçalanma yönteminin kullanılması da mümkün olup, bu yöntemin tercih edilmesi halinde; reaksiyon sonrasında oluşan toprak metaller/oksitler, hidroksitler ve tuzların elimine edilebilmesi için yıkama işlemi uygulanmakta ya da reaksiyon kalıntıları düzenli depolama tesislerine gönderilerek bertarafı sağlanmaktadır [10].



Şekil 1. Gezege hareketli bilyalı değirmen; Wp: Açılal dönüş hızı, Rp: yarıçapı (pota); Wd: Açılal dönüş hızı; Rd: Yarıçap (disk); Wr: Potanın bağıl açılal hızı [30]

2.1. Enerji Transferi

Kinetik enerji sadece mekanik etkiyi değil aynı zamanda kimyasal etkiyi de artırmaktadır. Bu durum temel olarak mekanokimyasal etki olarak tanımlanmaktadır. Mekanik etkinin hem hidro hem de piro metalürjik prosesleri arttırdığı da bilinmektedir [33]. Mekanokimyasal sistemlerde kinetik enerjinin hesaplanması amacıyla kullanılan eşitlikler aşağıda verilmiştir. Burada, açılal hızlar W_d ve W_p , yarıçaplar R_d ve R_p olmak üzere bilyelerin mutlak hızı (V_b) aşağıdaki eşitlikle hesaplanmaktadır:

$$V_b = \left[(W_d R_d)^2 + (W_p R_p)^2 + 2W_d W_p R_d R_p \cos \alpha \right]^{1/2} \quad [34] \quad (1)$$

Denkleme göre mutlak hız açılal hız ve geometrik faktörlere (yarıçap, pota ve disk arasındaki açı) bağıl olarak değişmektedir. Bu faktörlerin sabit olması durumunda mutlak hız:

$$V_b = [K_b W_d R_v] \quad [30] \text{ olarak ifade edilmektedir.} \quad (2)$$

K_b geometrik bir katsayı olup, 10 mm çapa sahip bilyeler için yaklaşık 0.90'dır [30]. Hareket eden bilyelerin serbest hareketi boyunca hızının değişmediği kabul edildiğinde m kütleli bilyelerin kinetik enerjisi (ΔE) aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır:

$$\Delta E = 0,5 m V_b^2 \quad [35] \quad (3)$$

Denklem açılal hızla göre düzenlendiğinde ($V = WR$) çarpışma sırasında karışıma transfer edilen kinetik enerji:

$$\Delta E = [0,5 m K_b^2 W_d^2 R_d^2] \text{ (joule/çarpışma bilye) olmaktadır} \quad [30] \quad (4)$$

Denklemdede; m [kg], W_d [rpm] ve R_d [m]'dir. Buna göre aktarılan enerji kullanılan bilye kütlesi, pota dönüş hızı ve dönüş çapının fonksiyonu olup, büyük bilyelerle daha fazla enerji aktarımı mümkün olmaktadır. Elde edilen mekanik enerji de mekanokimyasal reaksiyonların başlayıp-başlamayacağını ve hangi hızlarda gerçekleşeceğini belirlemektedir. Ayrıca son zamanlarda, mekanik enerji transferinin artırılması amacıyla ışık radyasyonu, ses dalgaları ve elektriksel şoklar gibi farklı yöntemlerde kullanılmaya başlanmış ve bu kombinasyonlar araştırmacılar tarafından "Mekanokimya 2.0" olarak adlandırılmıştır [36].

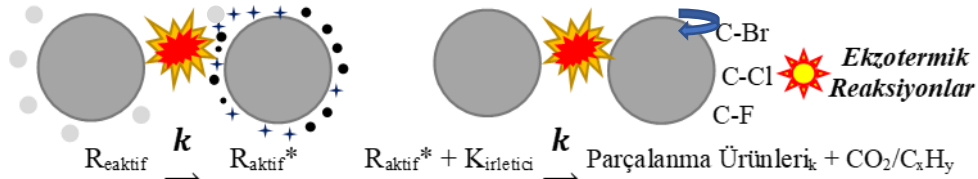
2.2 Reaktif Seçimi

Mekanokimyasal reaksiyonlarda indirgeyici olarak birçok reaktif kullanılmakta olup, özellikle elektron (-) veya hidrojen (+) verici reaktifler tercih edilmektedir. Tipik olarak hidritler hem elektron hem de H verici olarak kullanılabilirken, sıfır değerlikli metaller ise (Ca, Mg, Fe, Zn, Al vb.) tek başlarına kullanılabilir. Bu tip reaktifler hızlı ve etkili olarak halojen giderimi ile birlikte aynı zamanda kontamine materyallerin bertarafını da sağlamaktadır [7].

Gerçekleştirilen bazı çalışmalarda oksidasyon veya redüksiyon potansiyeline sahip reaktifler parçalanma koşullarında test edilmiş ve hemen hemen hepsinin toksik yan ürün oluşumunu engellediği tespit edilmiştir. Ancak bunlar içerisinde CaO ucuz olması, birçok organik kirleticiyi parçalaması ve halojen giderimini sağlaması nedeniyle yaygın olarak tercih edilmektedir. Diğer taraftan halojen giderimini hızlandıran, katalizör üretimi ve atıkların yararlı kullanımını sağlayan daha verimli reaktifler de araştırmalarda incelenmiştir. Bunun yanında mekanokimyasal aktivatörler de kirleticilerin gideriminin de oldukça önemlidir. Bu maddeler oda sıcaklığında; basınç farkı olmaksızın, herhangi bir solvent kullanılmadan kirletici ve inert materyaller arasındaki reaksiyonları desteklemekte ve mekanik enerji formunda gerekli aktivasyon enerjisini sağlamaktadır. Ayrıca parçalanma koşullarının seçimi enerji tüketimini doğrudan etkilemekte ve seçimleri de büyük önem taşımaktadır [7].

Mekanokimyasal proseslerde kullanılan reaktiflerle birlikte tercih edilen cihazlar (gezegen hareketli, attritor, karıştırılmalı, titreşimli) da özel reaksiyonları gerçekleştirmekte, halojen giderimi/parçalanma reaksiyon mekanizmalarını desteklemektedir. Giderim/parçalanma sırasında klorlu ve bromlu kirleticiler için Lewis bazları ve indirgeyici reaktifler (metaller, metal hidritler, nötral türler, oksidasyon ajanları) mekanik aktivasyon ile harekete geçirilmektedir [7].

Genel olarak mekanokimyasal parçalanma mekanizmasının iki adımda özetlenmesi mümkündür: Birinci adım reaktifin (R_{reaktif}) bilyalı değirmen tarafından aktive edilmesi (R_{aktif}^*) ve ardından ikinci adım ise organik kirletici (K_{irletici}) ile reaksiyona girmesidir. Bu reaksiyonların şematik gösterimi Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Mekanokimyasal parçalanma [37].

Reaksiyon sırasında ortamda bulunan reaktif madde, mekanokimyasal enerji ile aktive edilirken, elektronlar da organik kirleticideki karbon atomlarına transfer edilmektedir. Bu atomlar halojenlerle bağ yapmaları durumunda oldukça elektrofilik özellikler kazanmaktadır. Daha sonra elektronlar kirleticilerden kopan halojenlere transfer edilmekte ve C-O bağları oluşmaktadır. Kullanılan tüm reaktifler için aktivasyon mekanizması ve elektron transferi benzer olup, kirletici giderim trendi sigmoid eğrisi şeklinde olmaktadır [37, 38].

Genel olarak klorlu, florlu ve bromlu KOK'ların bertarafı amacıyla kullanılabilen reaktifler 4 gruba ayrılmaktadır [7, 16]. Bunlar;

- İndirgeyici Ajanlar: Sıfır değerlikli metaller ya da metal hidritler
- Lewis Bazları: Metal oksitler (elektron vericiler: CaO, MgO, Al₂O₃, La₂O₃, Bi₂O₃)
- Nötral Türler: SiO₂, Al₂O₃, Fe⁰
- Oksitleyici Ajanlar: MnO₂, S₂O₈²⁻ vb.

Kalsiyum oksit organik moleküllerin parçalanması için kullanılan yaygın bir reaktif olup, SiO₂ ilavesi ile aglomeratların kolayca kırılarak reaksiyon giderim veriminin daha da artırılması mümkündür [26]. Günümüzde demir tozunun da mekanokimyasal giderimde etkili bir reaktif olduğu tespit edilmiştir [39]. Son zamanlarda ise Fe/SiO₂ ve Mg/Al₂O₃ gibi sıfır değerlikli metal tozları da organik kirleticilerin giderimi amacıyla kullanılmaya başlanmıştır [40, 41].

2.3 Toksik Organik Kirleticiler

Mekanokimyasal prosesler katıların işlenmesi amacıyla malzeme sentezinde uzun zamandır yaygın olarak kullanılsa da, çözelti yöntemi ile elde edilemeyen beklenmedik sonuçlar elde edilmesi nedeniyle kimyasal etkileriyle alakalı titiz sistematik çalışmalar günümüzde yeni başlamıştır. Bu kapsamda birçok reaktif ve optimal reaksiyon koşulları test edilmiş ve elektronlar (e^-) ile radikal (R^*) saldırılarının sebep olduğu parçalanma mekanizmalarının temel yönleri tespit edilmiştir. Bu sebeple mekanokimyasal metotlar ölçeklenebilirlik ve verimli enerji kullanımı gibi mekanik-teknik avantajlarından dolayı yeşil ve sürdürülebilir uygulamalarda daha fazla alanda tercih edilmeye başlanmıştır.

Bu uygulamalardan en önemlisi de sahip oldukları kararlı kimyasal yapı, lipofilik karakter, toksisite, biyobirikim, uzun mesafelere taşınım ve zararlı etkilerinden dolayı canlılar için önemli derece de risk teşkil eden KOK sınıfı kirleticilerin parçalanmasıdır. Bu kimyasallar geçmiş yıllarda hastalık kontrolü, tarım (klorlu pestisitler), çeşitli tüketici ürünleri ve endüstriler de (PCB'ler, PVC vb.) kullanılan insan yapımı sentetik halojenli organik moleküller olup, tümü klor (C-Cl, 407 kJ/mol), flor (C-F) ve bromlu (C-Br, 346 kJ/mol) yapılardan oluşmaktadır [7, 38]. Bu sebeple günümüzde hem bilimsel hem de çevresel mevzuat açısından son derece ilgi çekmektedirler [32]. Bu kapsamda, endokrin bozucu etkileri de dahil olmak üzere insan sağlığı ve yaban hayatı olumsuz yönde etkileyecek (kanserojenik/mutajenik özellikler) klorlu, florlu ve bromlu toksik organik kirleticiler ülkemizin de taraf olduğu "Stockholm (Birleşmiş Milletler Çevre Programı Kalıcı Organik Kirleticiler-2001)" ve "OSPAR" Sözleşmelerine eklenmiştir. İlgili sözleşmelerin temel amacı bu kirleticilerin kasıtlı üretimlerinin ortadan kaldırılması, kasıtsız üretimlerinin kontrol edilmesi ve nihai olarak geri döndürülemez şekilde yok edilmelerinin sağlanmasıdır [7, 26].

Son 20 yılda klorlu, florlu ve bromlu toksik organik kirleticilerin hem saf halde hem de kirlenmiş topraklarda mekanokimyasal parçalanması çeşitli reaktiflerle ve farklı koşullar altında test edilmiştir [7]. İlk başarılı uygulama da 1994'de Rowlands vd. [6] tarafından gerçekleştirilmiştir. Tarımsal pestisit olan DDT, mekanokimyasal metot kullanılarak CaO ile tamamen parçalanmış ve DDT 12 saat süren işlemde sonra halid ve amorf/grafitik karbona dönüştürülmüştür. Ayrıca literatürde pentakloronitrobenzen [41], perflorooktansülfonat ve perflorooktanik asit [23], PCDD ve PCDF [42], mireks [27], polihalojenli fenol [5; 26; 31], dekloran [44], PCB [24], HCB [45], klorofenol [5] ve polivinil klorit [28] başarılı parçalanma uygulamaları da raporlanmıştır. Reaktif olarak CaO'nun kullanıldığı çeşitli organik kirletici giderimlerine ilişkin molar oranlar,

kullanılan sistemler, dönüş hızları, bilye çapları, öğütme süreleri, giderim verimleri ve analizlere ilişkin özet bilgiler Tablo 1’de verilmiştir. Bu çalışmalarda kullanılan mekanokimyasal yöntem tek aşamada koşullandırma, karıştırma, kontamine materyallerin dispersiyonu ve kirleticilerin giderimi gibi birçok önemli operasyon adımını içermektedir. Bu sebeple proses eş zamanlı olarak olası kanserojen sınıfı (2B) organik kirleticilerin parçalanması için gerekli olan optimum koşullara da sahip olmaktadır [7].

Tablo 1. CaO kullanılarak çeşitli organik kirleticilerin parçalanması.

Kirletici	Grup	Oran	Hız	Bilye	Süre	Verim	Ülke	Kaynak
Heptaklor (C ₁₀ H ₅ Cl ₇)	2B	1: 10	700 rpm	15 mm	≤ 2 saat	% 99,4	Japonya	46
Lindan (C ₆ H ₆ Cl ₆ , γ-HCH)	2B					% 99,4		
Pentakloronitro Benzen (C ₆ Cl ₅ NO ₂)	-					% 100		
Lindan (C ₆ H ₆ Cl ₆ , γ-HCH)	2B	1: 60	700 rpm	15 mm	≤ 2 saat	% 100	Japonya	29
		1: 10			≤ 8 saat	% 50		
Dikloro difeniltrikloroeta n (C ₁₄ H ₉ Cl ₅ , DDT)	2B	1:7	-	10-12 mm	≤ 12 saat	% 100	Avustralya	47
Hegzaklorobenz en (C ₆ Cl ₆)	2B	1: 36	550 rpm	5,60 – 9,60 mm	≤ 8 saat	% 99,9	Çin	40
Dekloran Plus 25 (C ₁₈ H ₁₂ Cl ₁₂)	-	1: 25 1: 15 1: 10	550 rpm	5,60 – 9,60 mm	≤ 8 saat	% 100	Çin	48
Poliklorlu Naftalen (C ₁₀ H ₈ - nCl _n)	-	1: 130	700 rpm	15 mm	≤ 3 saat	% 100	Japonya	49
Hegzaklorosiklo hegzan (C ₆ H ₆ Cl ₆ , <i>t</i> - HCH)	2B	1: 60	550 rpm	10 mm	6 saat	%99,7	Türkiye	50
Hegzaklorosiklo hegzan (C ₆ H ₆ Cl ₆ , <i>t</i> - HCH)	2B	1: 20	700 rpm	10 mm	4 saat	%100	Türkiye	51

*Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC): 2B “İnsanlarda olasılıkla kanserojen”

2.4 Teknolojik Değerlendirme

Mekanokimyasal proseslerin en büyük yararı, reaksiyonların solventsiz ortamda yürütülmesi ve solüsyonlardan reaksiyon ürünleri geri kazanımının gerekli olmaması sebebiyle daha sürdürülebilir, daha ekonomik ve fonksiyonel reaksiyonlar için daha güçlü olmasıdır. Bununla birlikte proses sırasında ekzotermik reaksiyonlar gerçekleşmekte ve mekanokimyasal enerji nedeniyle daha az enerji tüketilmektedir [10]. Mekanokimyasal proseslerin avantajları ve sınırlamalarının karşılaştırılması yani teorik karşılaştırma kriterleri, performans faktörlerini yansıması açısından Tablo 2’de özetlenmiştir.

Tablo 2. Mekanokimyasal proseslerin avantajları ve sınırlamalarının karşılaştırılması [10, 52-55]

Kriter	Değerlendirme
İşletme Kolaylığı	Proses basit olup, organikler ve indirgeyici ajanlar kapalı bilyeli değirmene kolayca doldurulmaktadır. Kapalı ortam mekanik olarak karıştırılmakta ve reaksiyon sonrası kalıntılar da sistemden çıkarılmaktadır. Bu sebeple reaksiyon hızı yüksektir. Ayrıca solvent ve su kullanımı da minimumdur.
Alıkoyma	Kapalı sistem kesikli reaktörde gaz emisyonu oluşması beklenmemektedir.
Enerji İhtiyacı	Bilyeli değirmen hareket mekanizması için orta derecede elektrik enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır.
Soğutma İhtiyacı	Prosesin su ihtiyacı bulunmamaktadır.
İkincil Atık Bertarafı	Toksik katı atıklar oluşmamaktadır. Sıvı atık miktarı da sıfıra yakındır.
Katı Kalıntılar	Proses ürünlerinin hepsi katıdır.
Sıvı Kalıntılar	Proses katı fazlı olup, sıvı faz oluşmamaktadır.
Gaz Emisyonları	Gaz emisyonu oluşmamaktadır.
Oluşan Ürünlerin Kullanılabilirliği	Teoride organik ürünler ısı geri kazanımı amacıyla yakılabilmektedir. Ancak klor tuzlarının ayrılmaması durumunda KOK oluşumu söz konusudur. Birçok ürün eldesi mümkündür ve kontrollü atmosfer ihtiyacı bulunmamaktadır.
Risk Kriterleri	Kapalı indirgeyici proses nedeniyle risk söz konusu değildir.
Reaktif Tehlikesi	Kalsiyum oksit vb. metaller veya bunların oksitleri korozyon olup, su veya havayla reaksiyona girerek yangın tehlikesi oluşturabilmektedir. Kalsiyum oksit ise oldukça tahriş edicidir.
Proses Hassasiyeti	Proses kapalı ve güvenlidir (düşük sıcaklık, basınç, orta dereceli kimyasal tehlikesi)
Maliyet	Büyük miktarda reaktif ihtiyacı bulunmamaktadır. Verim oldukça yüksektir.

Bununla birlikte yukarıda belirtilen avantajlar dışında mekanokimyasal proseslerde, doğru kimyasal ve proses koşullarının seçimiyle, yüksek değere sahip materyallerin üretimi sayesinde aynı zamanda reaktif maliyetlerinin üstesinden gelinmesi de mümkündür. Sonuç olarak mekanokimyasal yöntemler, solventsiz koşullar altında kimyasal reaktiviteyi sağlaması sebebiyle organik kirleticilerin bertarafı için daha yeşil ve daha sürdürülebilir bir yaklaşım sağlamaktadır [10]. Bu sebeple Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından mekanokimya dünyamızı değiştirebilecek ilk 10 teknoloji arasında gösterilmiştir. Bununla birlikte “Sürdürülebilirlik için Mekanokimya” AB Cost aksiyonu (CA18112) da mekanokimyanın çok disiplinli yönünü işaret etmektedir [56]. Mekanokimyasal parçalanma yönteminin uygulanabileceği atık tipleri Tablo 3 ve kurulu bulunan pilot/tam ölçekli tesislere ait bilgiler Tablo 4

Tablo’de verilmiştir. Edl prosesi ilk olarak 2004 yılında Yeni Zelanda’da lindan, DDT, dieldrin ve aldrin ile kirlenmiş 8.650 m³ kontamine toprakların remediasyonu amacıyla kullanılmıştır [55]. Sistemin basitliği ve ölçeklenebilirlik bu teknolojiyi ön plana çıkarmaktadır [7].

Tablo 3. Uygulanabilir atık tipleri [10]

Bertaraf Teknolojisi	Katı Atık	Sıvı Atık	İnert Katı	Aritma Çamuru (Kurutma Sonrası)	Nemli Atık	Sulu Atık	Gaz Atık
Mekanokimyasal Parçalanma	Evet	Evet	Evet	Evet	Hayır	Hayır	Hayır

Tablo 4. Mekanokimyasal prosesin kullanıldığı pilot/tam ölçekli tesisler [7, 55]

Şirket	Tip	İşletme	Maksimum Besleme Hızı	Enerji İhtiyacı
Edl-Asia Yeni Zelanda	Karıştırmalı Bilyalı Değirmen (MCD)	Sürekli	15 ton/saat	75 kWh/ton
Radical Planet Japonya	Gezegen Hareketli Bilyalı Değirmen	Kesikli	200 kg	540 kW
Tribochem Almanya	Titreşimli Bilyalı Değirmen (DMCR)	Kesikli/Sürekli	1 ton/saat	160kW

Sahip olduğu avantajlarla birlikte mekanokimyasal yöntemler, kullanılan bilye malzemelerinin tipine (çelik, tungsten, zirkonyum, teflon vb.) bağlı olarak özellikle çelik bilye kullanımı durumunda demir kirliliği gibi kontaminasyon riskleriyle karşı karşıyadır. Bu sebeple, kullanılacak ekipman tipi ve reaktif seçimlerinin, kimyasalların fizikokimyasal özellikleri dikkate alınarak gerçekleştirilmesi büyük önem taşımaktadır [56]. Bununla birlikte dikkatli şekilde seçilmesi gereken proses değişkenleri de bulunmaktadır. Proses sırasında dikkate alınması gereken diğer parametreler şunlardır [57]:

- **Kimyasal parametreler:** Kimyasal reaksiyon tipi, reaktif oranı ve kullanılan yardımcı kimyasallar
- **Teknik parametreler:** Değirmen tipi, bilye sayısı ve çapı, pota tipi, pota doluluk oranı ve bilye toplam karışım oranı
- **Proses parametreleri:** İşletme sıklığı, reaksiyon süresi ve sıcaklık

Değirmen dönüş hızı, pota doldurma derecesi, pota hacimleri ve geometrisi gibi değişkenler de mekanokimyasal reaksiyonların kontrol edilmesini sağlayan ek parametrelerdir [30].

Her kimyasal reaksiyonda olduğu gibi mekanokimyasal sistemlerde ideal çalışma sıcaklığına ihtiyaç duymaktadır [57]. Bu amaçla günümüzde ortam sıcaklığını kontrol edebilen farklı sıcaklık kontrollü reaktörlerin (kesikli-sürekli) geliştirilmesiyle bu zorlukların da üstesinden gelinmiştir [58]. Bu sayede reaksiyon hızlarının ve ürün verimlerinin optimize edilmesi mümkün olmuştur [36]. Böylece mekanokimya, üstün opto-elektronik özelliklere ve geniş uygulama alanına sahip (fotovoltaik güneş panelleri,

foto detektörler ve lazerler) hibrit perovskitlerin ($GUA_xMA_{1-x}PbI_3$, $GUA_xFA_{1-x}PbI_3$) hazırlanmasında da kullanılabilecek bir yöntem olma özelliği kazanmıştır [59].

3. Sonuç

Mevcut derlemede toksik organik kirleticilerin mekanokimyasal parçalanması yoluyla bertarafına ilişkin çalışmalar incelenmiştir. Bu kapsamda klorlu, bromlu ve florlu kirleticiler için enerji transferi, reaktifler, reaksiyon koşulları ve reaksiyon mekanizmaları hakkında mevcut araştırmalar değerlendirilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre mekanokimyasal şartlar altında pek çok toksik organik kirletici ($C_{10}H_5Cl_7$, $C_{10}H_3Cl_5$, $Cl_6H_6Cl_6$ vb.) birçok reaktif kullanılarak tatmin edici şekilde parçalanmıştır. Reaktifler arasında inorganik metal oksitler (CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 vb.) en önemli gruptur. Ayrıca gezegen hareketli bilyalı değirmenlerde en iyi mekanokimyasal tip değirmenlerdir. Öte yandan mekanokimyasal ortamda su bulunması ise bazı durumlarda parçalanma sürecini engelleyebilmektedir.

Bununla birlikte mekanokimyasal parçalanma, birçok farklı türde toksik organik kirleticinin bertarafında, güvenli ve ucuz bir şekilde kullanılabilecek çok yönlü bir teknoloji olma potansiyeline sahiptir. Ancak, mekanokimyasal parçalanma teknolojisi hala genel olarak çevre bilimciler tarafından tam olarak bilinmemekte ve tatmin edici sonuçlar elde edilmesine rağmen çekinceyle karşılanmaktadır. Bu sebeple önümüzdeki dönemde sürdürülebilir uygulamalar için farklı organik kirleticilere ilişkin ilave çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Kaynaklar

- [1] Fernández-Bertran, J. F., Mechanochemistry: An Overview, **Pure and Applied Chemistry**, 71, 4, 581-586, (1999).
- [2] Heinicke, G., Tribochemistry, **Akademic-Verlag**, Berlin, (1984).
- [3] Boldyrev, V.V. ve Tkáčová, K., Mechanochemistry of solids: past, present, and prospects, **Journal of Materials Synthesis and Processing**, 8, 2-4, 121-132, (2000).
- [4] Wiczorek-Ciurowa, K. ve Gamrat, K., Mechanochemical syntheses as an example of green processes, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 88, 213-217, (2007).
- [5] Lu, S., Huang, J., Peng, Z., Lia, X. ve Yan, J., Ball milling 2,4,6-trichlorophenol with calcium oxide: Dechlorination experiment and mechanism considerations, **Chemical Engineering Journal**, 195, 62-68, (2012).
- [6] Mitchenko, S.A., Mechanochemistry in heterogeneous catalysis, **Theoretical and Experimental Chemistry**, 43, 4, 211-228, (2007).
- [7] Cagnetta, G., Robertson, J., Huang, J., Zhang, K. ve Yu, G., Mechanochemical destruction of halogenated organic pollutants: A critical review, **Journal of Hazardous Materials**, 313, 85-102, (2016).
- [8] Wei, Y., Yan, J., Lu, S. ve Li, X., Mechanochemical decomposition of pentachlorophenol by ball milling, **Journal of Environmental Sciences**, 21, 12, 1761-1768, (2009).

- [9] Wikström, E. ve Marklund, S., The influence of level and chlorine source on the formation of mono- to octa-chlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and coplanar polychlorinated biphenyls during combustion of an artificial municipal waste, **Chemosphere**, 43, 2, 227-234, (2001).
- [10] Zinoviev, S., Fornasiero, P., Lodolo, A. ve Miertus, S., Non-combustion technologies for POPs destruction, Review and evaluation, International Centre for Science and High Technology of the United Nations Industrial Organisation (ICS-UNIDO), Trieste, (2007).
- [11] Rattley, M., Ambiguous bromine, **Nature Chemistry**, 4, 512, (2012).
- [12] Tange, L. ve Drohmann, D., Waste electrical and electronic equipment plastics with brominated flame retardants—from legislation to separate treatment-thermal process, **Polymer Degradation and Stability**, 88, 1, 35-40, (2005).
- [13] Hollis, J.R., Plasma temperature incineration, **Environmental Progress**, 2, 1, 7, (1983).
- [14] Tomio, S. ve Masamitsu, T., Development of Fluidized Bed Gasification and Swirl-flow Melting Process for Municipal Solid Wastes, **The University of Seoul Press**, 1-10, (2002).
- [15] Ecke, H., Sakanakura, H. ve Matsuto, T., State-of-the-art treatment processes for municipal solid incineration residues in Japan, **Waste Management and Research**, 18, 1, 41-51, (2000).
- [16] Hagenmaier, H., Kraft, M. ve Brunner, H., Catalytic effects of fly ash from incineration facilities on the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans, **Environmental Science and Technology**, 21, 11, 1080-1084, (1987).
- [17] Tiernan, T.O., Wagel, D.J. ve VanNess, G.F., Treatment of complex chemical wastes with the base catalyzed decomposition (BCD) process, **Organohalogen Compd.**, 8, 289-292, (1992).
- [18] Shi, W. ve Zhang, J., Photodegradation mechanism and its influential factors of PVC, **China Synthetic Resin and Plastics**, 23, 80-84, (2006).
- [19] Gao, J., Distribution, microbial effects and bioremediation of PCBs in typical polluted agricultural soils in the Yangtze River Delta, Ph.D., University of Zhejiang, China, (2005).
- [20] Zhang, T. ve Cheng, X.X., Progress of the research on persistent organic pollutants, **Scitech Information Development Economy**, 17, 206-208, (2007).
- [21] Rowlands, S.A., Hall, A.K., McCormick, P.G., Street, R., Hart, R. J., Ebell, G.F. ve Donecker, P., Destruction of toxic materials, **Nature**, 367:223, (1993).
- [22] Zhang, Q.W., Matsumoto, H., Saito, F. ve Baron, M., Debromination of hexabromobenzene by its co-grinding with CaO, **Chemosphere**, 48, 787-793, (2002).
- [23] Zhang, K., Huang, J., Yu, G., Zhang, Q., Deng, S. ve Wang, B., Destruction of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA) by Ball Milling, **Environmental Science and Technology**, 47, 12, 6471-6477, (2013).
- [24] Nah, I.W., Hwang, K. ve Shul, Y., Effect of metal and glycol on mechanochemical dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCBs), **Chemosphere**, 73, 1, 138-141, (2008).
- [25] Birke, V., Mattik, J., Runne, D., Benning, H. ve Zlatovic, D., Dechlorination of recalcitrant polychlorinated contaminants using ball milling. In: Proceedings of the NATO ARW on ecological risks associated with the destruction of chemical weapons, Luneburg, DE, 22-26 October. Vol. I: 111-127, (2003).

- [26] Zhang, K., Huang, J., Zhang, W., Yu, Y., Deng, S. ve Yu, G., Mechanochemical Degradation of Tetrabromobisphenol A: Performance, Products and Pathway, **Journal Hazardous Materials**, 243, 278-285, (2012).
- [27] Yu, Y., Huang, J., Zhang, W., Zhang, K., Deng, S. ve Yu, G., Mechanochemical destruction of mirex co-ground with iron and quartz in a planetary ball mill, **Chemosphere**, 90, 5, 1729-1735, (2013).
- [28] Hu, S., Junya, K., Fumio, S., Shimme, K., Masuda, S. ve Inoue, T., Effect of additives on dechlorination of PVC by mechanochemical treatment, **Journal of Material Cycles and Waste Management**, 3, 1, 20–23, (2001).
- [29] Nomura, Y., Fujiwara, K., Terada, A., Nakai, S. ve Hosomi, M., Mechanochemical degradation of γ -hexachlorocyclohexane by a planetary ball mill in the presence of CaO, **Chemosphere**, 86, 228-234, (2011).
- [30] Khoa, H.X., Bae, S., Bae, S., Kim, B., Kim, J.S., Planetary Ball Mill Process in Aspect of Milling Energy, **Journal of Korean Metallurgy Institute**, 21, 2, 155-164, (2014).
- [31] Leo, D. P., Pizzigallo, M. D. R., Ancona, V., Benedetto, F. D., Mesto, E., Schingaro, E. ve Ventruti, G., Mechanochemical degradation of pentachlorophenol onto birnessite, **Journal of Hazardous Materials**, 244-245, 303-310, (2013).
- [32] Lu, M., Cagnetta, G., Zhang, K. ve Huang, J., Mechanochemical mineralization of “very persistent” fluorocarbon surfactants – 6:2 fluorotelomer sulfonate (6:2FTS) as an example, **Nature**, 7, 1-10, (2017).
- [33] Palaniandy, S., Impact of mechanochemical effect on chalcopyrite leaching, **International Journal of Mineral Processing**, 136, 56-65, (2015).
- [34] Burgio, N., Iasonna, A., Magini, M., Martelli, S. ve Padella, F., Mechanical Alloying of the Fe-Zr System. Correlation between Input Energy and End Products, **Il Nuovo Cimento**, 13, 4, 459-476, (1991).
- [35] Chattopadhyay, P. P., Manna, I., Talapatra, S. ve Pabi, S. L., A mathematical analysis of milling mechanics in a planetary ball mill, **Materials Chemistry and Physics**, 68 (1-3), 85-94, (2001).
- [36] Martinez, V., Stolar, T., Karadeniz, B., Brekalo, I. ve Uzarevic, K., Advancing mechanochemical synthesis by combining milling with different energy sources, **Nature Review Chemistry**, 7, 51–65, (2023).
- [37] Cagnetta, G., Huang, J., Wang, B., Deng, S., Yu, G., A comprehensive kinetic model for mechanochemical destruction of persistent organic pollutants, **Chemical Engineering Journal**, 291, 30-38, (2016).
- [38] Cagnetta, G., Liu, H., Zhang, K., Huang, J., Wang, B., Deng, S., Wang, Y. ve Yu, G., Mechanochemical conversion of brominated POPs into useful oxybromides: a greener approach, **Nature**, Scientific Reports, 6 (28394), 1-13, (2016).
- [39] Zhang, W., Huang, J., Xu, F., Deng, S., Zhu, W. ve Yu, G., Mechanochemical Destruction of Pentachloronitrobenzene with Reactive Iron Powder, **Journal Hazardous Materials**, 198, 275-281, (2011).
- [40] Zhang, W., Wang, H., Jun, H., Yu, M., Wang, F., Zhou, L., Yu, G., Acceleration and mechanistic studies of the mechanochemical dechlorination of HCB with iron powder and quartz sand, **Chemical Engineering Journal**, 239, 1, 185-191, (2014).
- [41] Ren, Y., Kang, S., Zhu, J., Mechanochemical degradation of hexachlorobenzene using Mg/Al₂O₃ as additive, **Journal of Material Cycles Waste Management**, 17, 4, 607-615, (2015).

- [42] Zhang, T., Huang, J., Zhang, W., Yu, Y., Deng, S., Wang, B., Yu, G., Coupling the dechlorination of aqueous 4-CP with the mechanochemical destruction of solid PCNB using Fe-Ni-SiO₂, **Journal of Hazardous Materials**, 250-251, 175-180, (2013).
- [43] Mitoma, Y., Miyata, H., Egashira, N., Simion, A.M., Kakeda, M. ve Simion, C., Mechanochemical degradation of chlorinated contaminants in fly ash with a calcium-based degradation reagent, **Chemosphere**, 83, 10, 1326-1330, (2011).
- [44] Wang, H., Huang, J., Zhang, S., Xu, Y., Zhang, K., Liu, K., Cao, Z., Yu, G., Deng, S. ve Wang, Y., Study of degradation mechanism of dechlorane plus by mechanochemical reaction with aluminum and quartz sand, **Chemical Engineering Journal**, 292, 98-104, (2016).
- [45] Mulas, G., Loisel, S., Schiffrin, L. ve Cocco, G., The mechanochemical self propagating reaction between hexachlorobenzene and calcium hydride, **Journal of Solid State Chemistry**, 129, 2, 263-270, (1997).
- [46] Hosomi, M., Nomura, Y. ve Zhou, S., Degradation of POPs Pesticides by Mechanochemical Treatment, **China POPs Forum**, (The 3rd National Symposium on Persistent Organic Pollutants), Beijing, (2008).
- [47] Hall, A. K., Harrowfield, J., Hart, R. J. ve McCormick, P., Mechanochemical Reaction of DDT with Calcium Oxide, **Environmental Science & Technology**, 30, 12, 3401-3407, (1996).
- [48] Zhang, W., Huang, J., Yu, G., Deng, S. ve Zhu, W., Mechanochemical destruction of Dechlorane Plus with calcium oxide, **Chemosphere**, 81, 3, 345-350, (2010).
- [49] Nomura, Y., Aono, S., Arino, T., Yamamoto, T., Terada, A., Noma, Y. ve Hosomi, M., Degradation of polychlorinated naphthalene by mechanochemical Treatment, **Chemosphere**, 93, 11, 2657-2661, (2013).
- [50] Pelitli, V., Kurt, U. ve Canlı, O., Mechanochemical degradation of Technical Hexachlorocyclohexane with Calcium oxide, **Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University**, 34, 2, 961-973 (2019).
- [51] Pelitli, V. ve Kurt, U., Hexachlorocyclohexane (HCH): optimization of mechanochemical degradation process by CaO, **Journal of Polytechnic**, 24, 2, 439-452, (2021).
- [52] Pagola, S., Outstanding Advantages, Current Drawbacks, and Significant Recent Developments in Mechanochemistry: A Perspective View, **Crystals**, 13, 124, 3-33, (2023).
- [53] Rodygin, K. S., Ledovskaya, M. S., Voronin, V. V., Lotsman, K.A. ve Ananikov, V.P., Calcium Carbide: Versatile Synthetic Applications, Green Methodology and Sustainability, **Chemistry Europe**, 43-52, (2021).
- [54] Cuccu, F., De Luca, L., Delogu, F., Colacino, E., Solin, N., Mocci, R. ve Porcheddu, A., Mechanochemistry: New Tools to Navigate the Uncharted Territory of Impossible reactions, **ChemSusChem**, 15, 1-41, (2022).
- [55] Non-combustion Technology for POPs Waste Destruction Replacing Incineration with Clean Technology, **IPEN**, Sweden, (2021).
- [56] Dong, D., Zhang, Y., Shan, M., Yin, T., Wang, T., Wang, J., Gao, W., Application of mechanochemical technology for removal/solidification pollutant and preparation/recycling energy storage materials, **Journal of Cleaner Production**, 348, 131351, (2022).
- [57] Fantozzi, N., Volle, J.N., Porcheddu, A., Virieux, D., Garcia, F., Colacino, E., Green metrics in mechanochemistry, **Chemical Society Reviews**, 52, 6680, (2023).

- [58] Reynes, J.F., Isoni, V., Garcia, F., Tinkering with Mechanochemical Tools for Scale Up, **Angewandte Chemie International Edition**, 62, e2023008, (2023).
- [59] Kubicki, D. J., Prochowicz, D., Hofstetter, A., Saski, M., Yadav, P., Bi, D., Pellet, N., Lewiński, J., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M., Emsley, L., **Journal of the American Chemical Society**, 140, 9, 3345-3351, (2018).