



Mechanochemical degradation of technical Hexachlorocyclohexane with Calcium oxide

Volkan Pelitli^{1*}, Uğur Kurt², Oltan Canlı¹

¹Environment and Cleaner Production Institute, TÜBİTAK Marmara Research Center, Kocaeli, 41470, Turkey

²Department of Environmental Engineering, Yıldız Technical University, İstanbul, 34220, Turkey

Highlights:

- Mechanochemical degradation has shown an excellent performance with CaO.
- After 6 h milling of t-HCH, up to 99,7% was degraded.
- Degradation process produces low molecular weight degradation products through dechlorination steps.

Keywords:

- Technical Hexachlorocyclohexane
- Mechanochemical Process
- Degradation
- Calcium oxide

Article Info:

Research Article

Received: 21.07.2017

Accepted: 25.05.2018

DOI:

10.17341/gazimmfd.460493

Correspondence:

Author: Volkan Pelitli

e-mail:

volkan.pelitli@tubitak.gov.tr

phone: +90 262 677 2998

Graphical/Tabular Abstract

Mechanochemical degradation is a potential alternative treatment method for the disposal of persistent organic pollutants (POPs). To illustrate this concept, degradation of technical hexachlorocyclohexane (t-HCH) by planetary ball mill with calcium oxide (CaO) was studied. The content of residual t-HCH amount at the end of the process was measured by Gas chromatography coupled electron capture detector (GC- μ ECD) and the degradation efficiency was found %99.7 after 6 h milling. The intermediate products, such as pentachlorocyclohexene, tetrachlorobenzene, trichlorobenzene, dichlorobenzene and monochlorobenzene were detected by Headspace Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) and the main degradation pathway was proposed. The results showed that the final products were amorphous carbon and waste soluble chlorine.

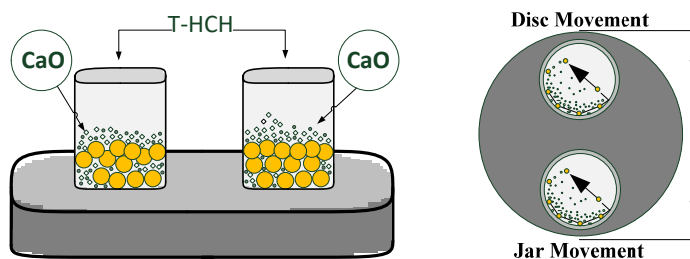


Figure A. Scheme of mechanochemical degradation process policy

Purpose: The purpose of the study is to point out an effective mechanochemical degradation of t-HCH with CaO.

Theory and Methods:

The degradation studies were performed using an all-dimensional planetary ball mill (Pulverisette 6 premium line, Fritsch), equipped with two zirconium oxide jars of 150 ml. Parameters such as mass ratios, running time and rotational speed were determined by literature data. For organic fraction, samples were analyzed according to ISO 10382:2002 (GC-ECD, 6890N, Agilent Technologies, California, USA) and EPA 8270D (GC-MS, 6890N GC, 7697A MSD, Agilent Technologies, California, USA). And anions were analysed via suppressed ion chromatography following the standard methods 4110 B and 4530 using Ion Chromatograph (ICS-1000, Dionex, California, USA).

Results:

In the study, mechanochemical degradation results showed that t-HCH was degraded 99,7% after 6 h with the use of CaO as inexpensive reagent. The reason for this is thought to be Ca elements capture halogens released from the organic molecules which can react with organic compounds via several pathways to form inorganic materials.

Conclusion:

At the end of the study it has been shown that t-HCH is degraded by mechanochemical dechlorination using CaO without the need for additional heating. Therefore, mechanochemical degradation is potential process that can be used as an economical disposal method for t-HCH.



Kalsiyum oksit varlığında teknik Hegzaklorosiklohegzan'ın mekanokimyasal parçalanması

Volkan Pelitli^{1*}, Uğur Kurt², Oltan Canlı¹

¹TÜBİTAK MAM Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü, Gebze, Kocaeli, 41470, Türkiye

²Yıldız Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Esenler, İstanbul, 34220, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Mekanik kimyasal bozunma, CaO ile mükemmel bir performans göstermiştir.
- 6 saat öğütme t-HCH'den sonra% 99,7'ye kadar bozuldu.
- Bozunma işlemi, kloruzlaştırma adımlarıyla düşük moleküler ağırlıklı bozunma ürünleri üretir

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 21.07.2017

Kabul: 25.05.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.460493

Anahtar Kelimeler:

Hekzaklorosiklohegzan,
mekanokimyasal proses,
parçalama,
bilyalı değirmen

ÖZET

Mevcut çalışmada, kalsiyum oksit (CaO) varlığında gezegen hareketli bilyalı değirmen kullanılarak teknik hegzaklorosiklohegzan'ın (t-HCH) mekanokimyasal parçalanma verimi araştırılmıştır. Mekanokimyasal reaksiyon sonucunda oluşan kalıntı içeriğindeki t-HCH miktarı elektron dedektörlü gaz kromatografi cihazı (GC- μ ECD) ile analiz edilmiş ve 6 saat sonunda parçalanma verimi %99,7 olarak tespit edilmiştir. Pantaklorosiklohegzan (PKSH), tetraklorobenzen (TeKBz), triklorobenzen (TriKBz), diklorobenzen (DKBz) ve monoklorobenzen (MKBz) gibi parçalanma ürünleri Headspace Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile tespit edilmiş ve t-HCH'in temel parçalanma mekanizması önerilmiştir. Sonuçlar parçalanma sonucunda oluşan son ürünlerin amorf karbon ve suda çözünür klorür (Cl⁻) olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlara göre; mekanokimyasal proses CaO varlığında t-HCH'in parçalanmasında kullanılabilecek gelecek vaat eden yakma dışı bir teknolojidir.

Mechanochemical destruction of technical Hexachlorocyclohexane with Calcium oxide

H I G H L I G H T S

- Mechanochemical degradation has shown an excellent performance with CaO.
- After 6 h milling of t-HCH, up to 99.7% was degraded.
- Degradation process produces low molecular weight degradation products through dechlorination steps

Article Info

Research Article

Received: 21.07.2017

Accepted: 25.05.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.460493

Keywords:

Hexachlorocyclohexane,
mechanochemical process,
destruction,
ball mill

ABSTRACT

In the present study, we investigate the mechanochemical destruction efficiency of technical hexachlorocyclohexane (t-HCH) by planetary ball milling with calcium oxide (CaO). After the mechanochemical reaction, t-HCH amount of the residue was measured by Gas chromatography coupled electron capture detector (GC- μ ECD) and found the destruction efficiency was 99,7% after 6 h milling. The intermediate products, such as pentachlorocyclohexene (PCCH), tetrachlorobenzene (TeCBz), trichlorobenzene (TriCBz), dichlorobenzene (DCBz) and monochlorobenzene (MCBz) were detected by Headspace Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) and the main destruction pathway of t-HCH was proposed. The results showed us the final products were amorphous carbon and water soluble chlorine. According to the results; mechanochemical process is a promising non-combustion technology that can be used for the destruction of t-HCH in the presence of CaO.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: volkan.pelitli@tubitak.gov.tr, ukurt@yildiz.edu.tr, oltan.canli@tubitak.gov.tr / Tel: +90 262 677

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Tarım endüstrisi 1930'lu yıllardan itibaren insektisitlerin keşfinden sonra büyük bir büyüme sergilemiştir. Diklorodifeniltrikloroetan (DDT) 1939 yılında geliştirilen ve global ölçekte kullanılan ilk insektisit olup, ani ve kalıcı etkisi sebebiyle tarım endüstrisinde hızlı bir gelişme sağlamıştır. Bunu 1940 yılında sentetik olarak geliştirilen, oldukça ucuz ve yüksek etkinliğe sahip olan teknik HCH (t-HCH, $C_6H_6Cl_6$) izlemiştir. t-HCH kullanımı ilk olarak 1940-50'li yıllarda Avrupa'da başlamış ve ardından tüm dünyaya yayılarak toprak konakçı ve bitki yiyen böceklerin gideriminde kullanılmıştır. t-HCH üretimi, benzen molekülünün sıcaklık ve basınç altında klor gazıyla reaksiyona sokulmasıyla gerçekleştirilmekte olup, reaksiyon sonucunda fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden oldukça farklı alfa (α)-HCH, beta (β)-HCH, gama (γ)-HCH ve delta (δ)-HCH izomerleri oluşmaktadır. Yapılan tahminler 1948-1997 yılları arasında dünya genelinde 10 milyon ton t-HCH'in kullanıldığını göstermektedir [1]. Bu sebeple t-HCH dünya çapında en çok kullanılan pestisitler [2]. Ülkemizde de 1963-1982 yılları arasında yıllık 2.000 ton mertebesinde tüketim gerçekleştiği tahmin edilmektedir [3].

t-HCH kullanımı ve üretimi yıllarca önce yasaklanmış olsa da; su, toprak ve hava gibi birçok çevresel ortamda kalıntıları hala tespit edilmekte ve en zararlı etkileri "besin zincirine" karışmaları olmaktadır [4]. Geçmiş yıllarda üretimlerden kaynaklanan t-HCH stoklarının bertarafı amacıyla ilk aşamada bu kimyasalın farklı proseslerden geçirilerek yeniden kullanımlarının sağlanması düşünülmüş ve bu amaçla bazı üretim tesislerinde termal yolla geri kazanım çalışmaları yürütülmüştür. Ancak proses sonucunda elde edilen ürünlerden farklı olarak tehlikeli kimyasal bileşenlerin de oluşabildiği tespit edilmiştir. 1953 yılında Hamburg (Almanya)'da t-HCH üretimi ve lindan izolasyonu gerçekleştiren üretim tesisinde biriktirilen atık izomerlerin parçalanması ile 2, 4, 5-triklorofenoksiasetik asit üretilmiş ancak üretim sonucunda açığa çıkan kalıntılarda 2, 3, 7, 8-tetraklorodibenzo-p-dioksin (TCDD) ve tetraklorodibenzo-furan (TCDF) olduğu tespit edilmiştir [5]. Benzer olarak yine Dagu (Çin) bölgesinde yer alan ve t-HCH'dan triklorobenzen üreten tesiste gerçekleştirilen çalışmada da fabrika içi, dışı ve çalışanların kan örneklerinde yapılan analizlerde 2, 3, 7, 8- poliklorlu dibenzodioksin ve furan (PCDD/F) tespit edilmiştir [6]. Tekrar kullanım seçeneği dışında t-HCH'in bertarafı amacıyla yakma, döner fırın piroliz/gazifikasyon ve eritme-katılaştırma prosesleri gibi termal bertaraf teknolojileri ilk akla gelen yöntemlerdir [7-9]. Ancak yüksek enerji ihtiyaçları, zaman zaman yaşanan kontrol zorlukları ve verimsiz yanmaların sebep olabileceği potansiyel ikincil kirleticilerin (PCDD ve PCDF) oluşumu gibi çeşitli dezavantajlar söz konusu olmaktadır [10]. Diğer taraftan alkalikatalitik deklorinasyon [11], ultraviyole degradasyonu [12, 13] ve bioremediasyon teknikleri [14, 15] gibi termal olmayan bertaraf yöntemleri ise aşırı miktarda katkı maddesi ilavesi, gereken reaksiyon şartları ve uzun reaksiyon süreleri nedeniyle günümüz ihtiyaçlarını

karşulamakta yetersiz kalabilmektedir. Bu noktada t-HCH'in moleküler yapısını tamamıyla parçalayacak ve bu sırada tehlikeli yan ürünler oluşturmayacak, aynı zamanda değerli elementlerin geri kazanımına da izin verecek yeni proseslere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu noktada mekanokimyasal prosesler t-HCH gibi organik kirleticilerin bertarafında hızla gelişen bir araştırma alanı olarak ortaya çıkmıştır.

Geçtiğimiz 20 yıldan beri gezegen hareketli yüksek enerjili bilyalı sistemler kalıcı organik kirleticilerde (KOK) dahil olmak üzere birçok kirleticinin parçalanması için kullanılmaktadır [16]. Aynı zamanda yüksek mil enerjisinin kullanımı neticesinde geleneksel metotlarla üretilmeyecek birçok materyalde üretilebilmektedir. Bu reaksiyonlar katı fazda yürütülmekte, solvent rejenarasyonu/bertarafı gerektirmemekte, ayrıca öğütme prosesi konvansiyonel proseslere kıyasla daha basit olmaktadır [17, 18]. Ancak mevcut teknolojinin sahip olduğu araştırma ve teknik geliştirme eksiklikleri başta yakma teknolojileri olmak üzere diğer teknolojilerle rekabeti engellemektedir. Bu amaçla termal olmayan, solvent kullanımı/geri kazanımı gerektirmeyen ve ikincil kirletici oluşumunu azaltacak/önleyecek mekanokimyasal parçalama prosesi ile daha fazla araştırma yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu amaçla mevcut çalışmada, geçmişte kullanılan t-HCH'in CaO'nun (alkali ortam) elektron kaynağı olarak kullanıldığı mekanokimyasal proses ile parçalanması gerçekleştirilmiştir. Parçalanma veriminin belirlenmesi amacıyla t-HCH izomer miktarları 6 saat boyunca GC- μ ECD ile takip edilmiş ve oluşan düşük klorlu organik parçalanma ürünleri de Headspace GC-MS ile belirlenmiştir. Reaksiyon sırasında organik klorun inorganik Cl'e dönüşüm oranı iyon kromatografisi ile ortaya konmuş ve oluşan inorganik ürünler XRD'de tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda değerli yan ürün oluşum potansiyeli partikül boyut dağılımı ve renk değişimi ile birlikte değerlendirilmiş ve t-HCH'in potansiyel parçalanma mekanizması da önerilmiştir.

2. GEZEĞEN HAREKETLİ BİLYALI DEĞİRMEN (PLANETARY BALL MILL)

Mekanokimyasal prosesler katıların işlenmesi amacıyla yüzyıllardır rutin olarak kullanılsa da, kimyasal etkileriyle alakalı sistematik çalışmalar günümüzde yeni keşfedilmiştir [19]. Son yıllarda mekanokimyasal prosesler yanma içermemesi, ısı ve gaz arıtma ihtiyacı bulunmaması nedeniyle çevresel alanlarda da tercih edilmeye başlanmıştır [20]. İlk olarak 1994 yılında Rowlands vd. çevresel alanlarda mekanokimyasal KOK'ların parçalanması amacıyla kullanmıştır [21]. DDT'nin mekanokimyasal metot kullanılarak CaO ile tamamıyla parçalanabildiği rapor edilmiştir.

Bir karışımın öğütülmesi ile temsil edilen mekanokimyasal prosesler, termal proseslere göre daha üstün özelliklere sahiptir. Mekanokimyasal prosesler sırasında iki partikülün

temas noktasındaki kesme stresinden kaynaklanan plastik deformasyonlar, yapısal bozukluklara sebep olmakta ve bu durum düşük koordinasyon sayılı atomlar oluşturmaktadır. Oluşan düşük koordinasyon sayılı atomlar kendilerine has enerji durumlarına sahip olmaları nedeniyle tam koordinasyon sayılı atomlara göre daha reaktif olup, kimyasal reaksiyonların daha hızlı gerçekleşmesine sebep olmaktadır. Ayrıca mekanik stres altında bulunan atomların birbirlerine yaklaşması kimyasal reaksiyon hızını da artırmaktadır [22]. Bununla birlikte mekanokimyasal reaksiyonlar termokimyasal türevlerine kıyasla farklı olup, termokimyasal reaksiyonların başlayabilmesi için aktivasyon enerjisinin aşılmasını sağlayacak yeterli miktarda ısıya ihtiyaç duyulmaktadır. Katı-katı yüzeylerin mekanik temasında ise termokimyasal reaksiyonlardan farklı olarak düşük aktivasyon enerjisine sahip kimyasal reaksiyonlar gerçekleşebilmektedir.

Mekanokimyasal prosesler genel olarak tam parçalanmanın gerçekleştiğinden emin olunması amacıyla aşırı miktarda metal oksit ya da sıfır değerlikli metalin (CaO, SiO₂, Fe⁰ vb.) reaktif olarak kullanıldığı proseslerdir. Amaç inorganik materyal üretmektir. Öğütme sırasında organik bileşikler tamamıyla parçalanırken reaksiyon sonrasında ortamda reaksiyona girmemiş reaktif madde, metal halid (metal-halojen bileşiği) ve karbonlu materyaller (ve karbon oksitler) kalmaktadır [16].

Mekanokimyasal proses sırasında yaygın olarak kullanılan hafif alkali – toprak oksitler kimyasal açıdan önemli olan metal oksit grubunu oluşturmaktadır. Kalsiyum oksit bu grubun ağır bir üyesi olup, iyonik bir katı olduğu düşünülmektedir [23]. Mekanokimyasal parçalanma sonucunda CaO üzerinde oksijen boşluğunun oluşması elektriksel ve diğer birçok özellik dahil olmak üzere difüzyonla ilişkili birçok olayda kilit rol oynamaktadır [24]. Günümüzde gerçekleştirilen teorik ve deneysel çalışmalar metal oksit reaktivitesinin oksijen boşluğu ile ilişkili olduğunu göstermiştir [25].

Mekanokimyasal proseslerde kullanılan gezegen hareketli bilyalı değirmenler mekanik alaşımlama, mekanik aktivasyon veya mekanokimya gibi enerji yoğun proseslerde “yüksek-enerjili” öğütme işlemi yerine getirmek amacıyla kavanozların döner diske kıyasla zıt yönde hareket ettiği farklı kinematik özelliklere sahip proseslerdir. “Yüksek-

enerjili” terimi genellikle “düşük-enerjili” olarak tanımlanan konvansiyonel tamburlar veya bilyalı değirmenlerle olan farkların ortaya konması amacıyla kullanılmaktadır [26].

Gezegen hareketi sayesinde kavanozlarda bulunan her bir bilye geleneksel bilyalı değirmenlerden farklı olarak sadece yer çekimi kuvvetlerine değil aynı zamanda santrifüj ve koriyolis kuvvetlerine de maruz kalmaktadır. Değirmenlerde bulunan kavanoz içerisindeki bilyelerin hareketi, maruz kaldığı kuvvetler ve kavanoz en kesiti Şekil 1’de verilmiştir. Bu sayede kavanoz içerisindeki kimyasalların kinetik enerjisi 100 kata kadar artırılarak parçalanma için gerekli enerji sağlanmaktadır [27].

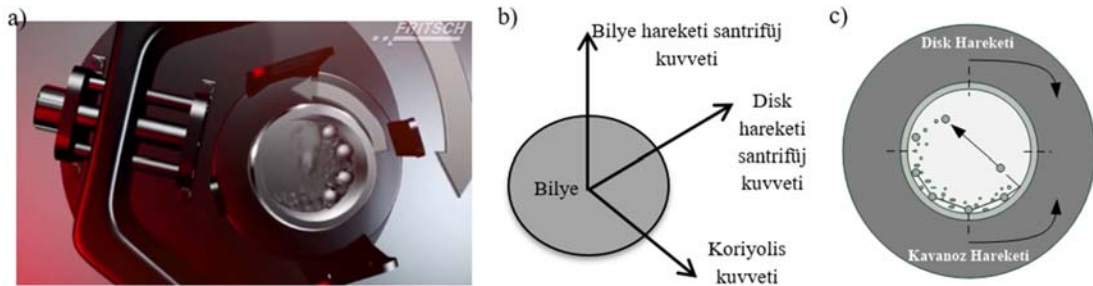
Santrifüj kuvveti arttıkça Koriyolis kuvveti (dönme öngerilim kuvveti) bilyaları kavanoz duvarından ayrılmaya zorlamakta ve hem kavanoz hem de numuneye çarparak büyük darbe momentumu oluşturmakta, böylece hem darbe momentumu hem de sürtünme kuvvetleri ile yüksek öğütme ve parçalama kapasitesi meydana gelmektedir. Mekanokimyasal metodolojisinin en açık avantajı solvent ihtiyacının bulunmaması ve solüsyondan reaksiyon ürünleri geri kazanımının gerekli olmamasıdır. Bununla birlikte reaksiyonlar düşük sıcaklıklarda gerçekleşmekte ve herhangi bir ısıya da ihtiyaç duyulmamaktadır.

3. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

3.1. Mekanokimyasal Parçalanma (Mechanochemical Destruction)

Çalışmada mekanokimyasal parçalanma prosesinin araştırılması amacıyla gezegen hareketli bilyalı değirmen (Mono Mill Pulverisette-6 Classic line, Fritsch, Almanya) kullanılmıştır. Bilyalı değirmen çelik malzemeden imal ve tek bir kavanoz (efektif hacim 250 ml) kullanımına uygundur. Çalışmada tercih edilen çelik silindirik kavanozun iç çapı 74,5 mm (R_k) ve yüksekliği (H_k) de 86,7 mm’dir. Çalışmada kullanılan kavanoz, gezegen hareketli bilyalı değirmene ait gerçek ve şematik görüntüler Şekil 2’de verilmiştir.

Tüm denemeler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve t-HCH’nin (α -, β -, γ - ve δ -) elektron transferi yoluyla parçalanması amacıyla CaO (Carlo Erba, İtalya) reaktif olarak kullanılmıştır. t-HCH:CaO molar oranı (M_R) 1:60 olacak



Şekil 1. Gezegen hareketli bilyalı değirmen: a) Bilyelerin hareketi b) Bilyelerin maruz kaldığı kuvvetler ve c) Kavanoz en kesiti (Planetary ball mill: (a) Movement of the balls (b) The forces the balls are subjected and (c) Jar cross section) [28]

şekilde kavanoz içerisine eklenmiş ve kütleli t-HCH+CaO:bilye oranı (C_R) 1:5'de sabit tutulmuştur. Bilye olarak yüksek enerji oluşturması amacıyla $7,7 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahip çelik bilyeler tercih edilmiştir. Reaksiyon süresince dönüş hızı 550 rpm'de sabit tutulmuş ve aşırı ısınmayı engellemek amacıyla da cihaz her 15 dakikalık reaksiyondan sonra 5 dakika soğutulmuştur. Kavanoz içerisinde tam karışımın sağlanması amacıyla kavanozun hareket yönü her 15 dk.'lık reaksiyon süresinden sonra zıt yönde değiştirilmiştir.

Çalışmadan önce deneysel değişkenler için uygun değerlerin bulunması amacıyla hem literatür araştırması hem de tek değişkenli denemeler gerçekleştirilmiş ve en yüksek parçalanma verimi sağlayan değerlerle çalışmaya devam edilmiştir. Çalışma kapsamında belirlenen M_R , C_R , V_R ve öğütme süresi gibi mekanokimyasal parçalanma parametrelerine ilişkin özet bilgiler Tablo 1'de verilmiştir.

Burada, Eş. 1, Eş. 2, Eş. 3

$$M_R = \frac{m_h}{m_k} \quad (1)$$

(m_h : t-HCH molar miktarı, m_k : CaO molar miktarı)

$$C_R = \frac{m_m}{m_b} \quad (2)$$

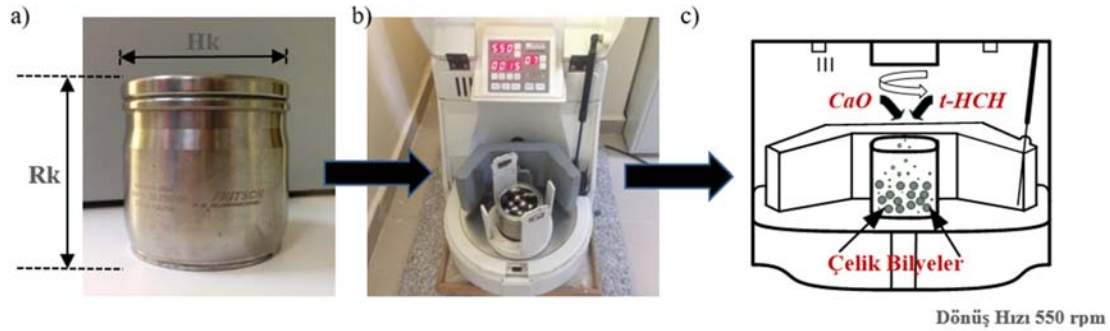
(m_m : t-HCH+CaO kütlesi, m_b : kullanılan bilye kütlesi)

$$V_R = \frac{V_m}{V_b} \quad (3)$$

(V_m : karışım hacmi, V_b : kavanoz hacmi)

3.2. t-HCH Analizi (Analysis of t-HCH)

Reaksiyon sürülerine bağlı olarak reaksiyon sonrası kalıntılarda bulunan t-HCH miktarlarının belirlenmesi amacıyla mekanokimyasal prosese maruz bırakılmış CaO+t-HCH karışımlarından numune alınarak 200 ml n-Hegzan (Merck, Almanya) ile 4 saat 200 rpm'de yatay çalkalayıcı da (HS 501, IKA, ABD) ekstrakte edilmiştir [29]. Reaksiyon sonrası elde edilen bilye-kalıntı karışımına ait görüntüler Şekil 3'de verilmiştir. HCH izomer miktarlarının tespit edilebilmesi amacıyla kalibrasyon için Dr. Ehrenstorfer GmbH'den temin edilen α -HCH (%99), β -HCH (%99,2), γ -HCH (%99) ve δ -HCH (%99) standartları kullanılmış ve ekstraksiyon aşamasından sonra viallere alınan numuneler doğrudan GC- μ ECD'de (6890N, Agilent Technologies, ABD) analiz edilmiştir.

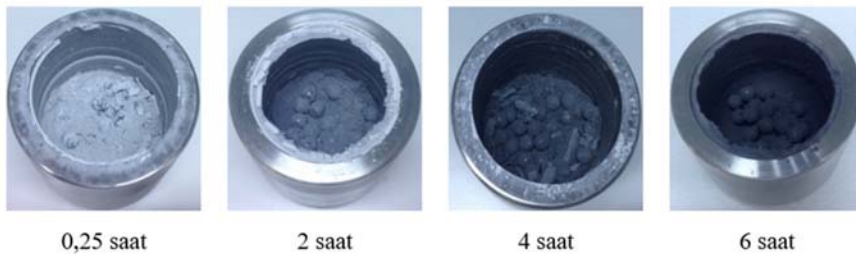


Şekil 2. Mekanokimyasal parçalanma: a) Çalışmada kullanılan kavanoz b) Gezegen hareketli bilyalı değirmene ait gerçek ve c) Şematik görüntü

(Mechanochemical destruction: (a) Jar used in the work (b) The actual image of the planetary ball mill and (c) Schematic view)

Tablo 1. Deneysel parametreler (Experimental parameters)

CaO Miktarı (g)	t-HCH Miktarı (g)	Çelik Bilye Miktarı (g)	Çelik Bilye Çapı (mm)	Reaksiyon Süresi (saat)	Dönüş Hızı (rpm)	M_R (Eş. 1)	C_R (Eş. 2)	V_R (Eş. 3)
20,41	1,767	111,19	10	0,25-6	550	1/60	1/5	1/5



Şekil 3. Reaksiyon sonrası oluşan bilye-kalıntı karışımları (Ball-residue mixtures formed after the reaction)

HCH izomerlerinin analizi için ekstraksiyon aşamasından sonra 1 µL hacmindeki ekstraktlar split modda GC-µECD'ye beslenmiştir. Bileşiklerin ayrılması için GC fırınında %8 polikarboran-siloksan içeren 25 m x 0,22 mm x 0,25 µm özelliklere sahip HT-8 (SGE Analytical Science, Ringwood, Avustralya) kapiler kolon kullanılmıştır. Fırın sıcaklık programı: 75°C'de 1 dk, 75°C'den 150°C'ye (15°C/dk.) , 150°C'den 300°C'ye (4°C/dk.) ve 300°C'de 2 dk.'dir. Yaklaşık 45 dk. süren program sırasında dedektör sıcaklığı 30 ml/dk. azot gazı (make up) ile 330°C'de sabit tutulmuş ve ayrılan türlerin miktar tayinleri gerçekleştirilmiştir. Kromatogramların çizilmesi ve verilerin hesaplanması içinse cihaza ait veri işleme sistemi kullanılmıştır.

Çalışma boyunca kullanılan tüm laboratuvar malzemeleri analizlerden önce sıcak su ve hegzanla temizlenmiş, ardından bulaşık makinesinde yıkanmış ve organik kalıntıların da tamamıyla giderilmesi için 8 saat 400°C'de yakılmıştır.

3.3. Parçalanma Ürünlerinin Tespiti (Determination of Destruction Products)

HeadSpace GC-MS (6890N GC, 7697A MSD, Agilent Technologies, ABD) cihazında parçalanma ürünlerinin tespiti amacıyla Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü (NIST) kütle spektral kütüphanesi (ver. 2) kullanılmıştır. Yüksek hassasiyet ve tekrarlanabilirlik amacıyla vialler 15 psi'da basınçlandırılmış ve bileşikler 60 m x 0.25 mm x 0.25 µm DB-5MS (Agilent Technologies, Almanya) kolonda ayrılmıştır. MS source ve MS Quad sıcaklıkları sırasıyla 280 ve 170°C seçilmiştir. Toplam 32 dk. süren analiz süresi için fırın sıcaklığı 2 basamakta programlanmıştır: 10°C/dk. hız ile 300°C sıcaklığa çıkılmış ve bu sıcaklıkta 7 dk. beklenmiştir.

3.4. Klorür (Cl⁻) Analizi (Analysis of Chloride Amount)

Parçalanma sırasında organik klorun t-HCH'dan koparak klorür iyonuna (Cl⁻) dönüşüm oranı iyon kromatografi cihazı (Dionex ICS 1000, Thermo Scientific, ABD) ile tespit edilmiştir. Ekstraksiyon amacıyla mekanokimyasal proses sonrası 25 mg kalıntı alınarak saf su (Mili-Q Integral 15, ABD) ile 24 saat boyunca yatay çalkalayıcıda ekstrakte edilmiş ve ardından elde edilen solüsyon Cl⁻ iyonları için analiz edilmiştir. Analizden önce solüsyonlar herhangi bir filtreleme ya da saflaştırma işlemine maruz bırakılmamıştır. İyon kromatografi cihazında koruyucu kolon olarak 4x250 mm IonPac AG9-HC (ThermoScientific, ABD) ve anyon değişim kolonu olarak da Ion Pac AS9-HC (Dionex, Almanya) kullanılmıştır. Kalibrasyon 1.000 µg/L'lik Cl⁻ standardı (Ultra Scientific, UK) ile gerçekleştirilmiştir.

3.5. Reaksiyon Ürünlerinin XRD Karakterizasyonu (XRD Characterization of Reaction Products)

Altı saat sonunda elde edilen reaksiyon ürününde kristal yapı analizi gerçekleştirilmiştir. Numunenin kristal yapısı SHIMADZU X-ışını difraksiyonu (XRD)-6000 cihazı kullanılarak Cu X-ışını tüpü ($\lambda=1.5405$ Angstrom) ile

belirlenmiştir. Tarama $2\theta=2^\circ-70^\circ$ aralığında CuK α 2 $^\circ$ /dk. tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir.

3.6. Partikül Boyut Dağılımı ve Mikroyapısal Özellikler (Particle Size Distribution and Microstructural Properties)

Reaksiyon sürelerine bağlı olarak elde edilen kalıntılarda partikül boyut dağılımları partikül boyut analizörü ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Tüm numuneler Malvern Mastersizer 3000 Hydro EV modeli lazer partikül çapı analizörü ile analiz edilmiştir. Analizler Malvern Standart İşletme prosedürlerine göre partiküllerin birbirine yapışmasının önüne geçilmesi amacıyla ıslak yöntem kullanılarak propan-2-ol ((CH₃)₂CHOH) varlığında %5 kararma ve 2.400 rpm pompa hızında analiz edilmiştir. Her numune için 6 okuma yapılmış ve sonuç olarak ortalamaları alınmıştır. Sonuçlar partiküllerin dairesel olmadığı kabul edilerek hesaplanmıştır. Reaksiyon başlangıcı ve sonucunda partiküllerin morfolojisinde meydana gelen değişiklikler ise 15 kV'da işletilen JEOL JSM 6335F SEM cihazı ile 10.000-15.000 büyütme oranı ile incelenmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

4.1. Parçalanma Mekanizması (Destruction Mechanism)

Mekanokimyasal prosesin ilk aşaması olan ve hiçbir ürünün oluşmadığı "inkübasyon periyodu"nda ezme, karıştırma ve deformasyon oluşumu ile kirlenici+reaktant karışımı mekanik olarak aktive edilmektedir. Mekanik aktivasyon sırasında oluşan boşluklar, çatlamış atomlar ve yer değiştirmeler kimyasal dönüşümlere, kopmuş bağlar da zincir reaksiyonlar ile kimyasal olarak aktif yeni yüzeylerin oluşmasına sebep olmaktadır [30]. İnkübasyon periyodundan sonra karışım yeterince aktive edildiğinde ve reaktif hale ulaşıldığında gelen bilye darbeleri mekanokimyasal reaksiyonları başlatmakta ve dönüşüm oranında hızlı bir artış görülmektedir. Yeni oluşan reaktant yüzeylerinin azalmasıyla reaksiyon hızı da dönüşüm tamamlanmaya kadar yavaş yavaş azalmakta ve reaksiyon tamamlanmaktadır [31].

Proses sırasında bilyelerin sağladığı mekanik aktivasyon sonucunda CaO'nun yapısında bulunan oksit anyonu, kristal yüzeyde serbest elektronlar oluşturmada ve organik yapıda bulunan karbon atomu O²⁻'deki bir elektronu yakalayarak C-O bağlarını oluştururken aynı zamanda karbon atomlarına da yük transferi başlamaktadır. Ardından negatif yükler karbon atomundan klor atomlarına transfer edilerek organik molekülden Cl⁻ olarak kopması sağlanmaktadır. Cl⁻ iyonları CaO molökülüne bağlanırken, organik yapıda radikal olarak oksijene bağlıdır ve daha ileri reaksiyonlar için CaO yüzeyinde serbest bir elektron kalır. Serbest kalan elektron organik yapıdaki karbon iskeletinin bozulmasına sebep olur. Özellikle oksijen anyonu karbondan elektron alarak sekizli oktetini tamamlar ve CO₂, su ve amorf/grafitik karbon oluşmasına sebep olur [16]. t-HCH'nin parçalanma mekanizması C-Cl bağlarının ayrışmasına bağlı olup,

elektron transferlerinin ardından t-HCH moloküllerinin parçalanması beklenmektedir. Proseste, t-HCH gibi alkil hidritlerin indirgeyici parçalanması elektron transferi ve bağ kopmasının tek bir aşamada olduğu uyumlu bir mekanizmayı izlemektedir [32]. Spataru vd. tarafından Density Functional Theory (DFT) UBV86/6-311++G** metoduna göre gerçekleştirilen çalışmada dehalojenasyon işleminin birkaç aşamalı sıralı reaksiyondan oluştuğu tespit edilmiştir [33]. Birinci aşamada klor atomlarının ayrılması ile tetraklorosiklohegzen, ikinci aşamada diklorosiklohegzadien ve son aşamada da ürün olarak benzen moleküllerinin oluşabileceği öngörülmüştür.

4.2. Parçalanma Verimi (Destruction Efficiency)

Reaksiyon süresine bağlı olarak elde edilen kalıntılarda bulunan t-HCH (α -, β -, γ - ve δ -) miktarları GC- μ ECD analizi ile belirlenmiştir. Parçalanma verimleri reaksiyon sonucunda elde edilen ürünlerde bulunan t-HCH miktarları üzerinden hesaplanmış ve Eş. 4 giderim verimlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

$$D_R (\%) = D_R (\%) = \left(1 - \frac{qt}{q_0}\right) \times 100 \quad (4)$$

Zamana bağlı olarak elde edilen t-HCH giderim verimleri Şekil 4'de verilmiştir. Çalışma neticesinde 2 saat sonunda %51,7 ve 6 saat sonunda %99,7 oranında parçalanma verimine ulaşılmıştır. Mekanik çarpışmalar ve sürtünme kuvvetleri kovalent bağlarda çatlaklara sebep olmuş ve oksit yüzeylerde mekanokimyasal reaksiyonlar meydana gelmiştir.

$M_R=1:60$ ve $C_R=1:5$ 'de 2 saat sonunda δ -HCH izomeri ve 4 saat sonunda β -HCH izomerinin tamamıyla parçalandığı tespit edilmiştir. α - ve γ - izomerleri ise 6 saat boyunca kademeli olarak azalmıştır. Giderim verimi α - ve γ - izomerleri için sırasıyla 2 saatte %53,8 ve %28,7, 4 saatte %97,2 ve %73,1 ve 6 saatte %99,6 ve %97,7'dir. Ancak aynı şartlarda sadece bilye çapı değiştirilerek, $\Phi 20$ mm çapa sahip toplam 4 adet bilye kullanılması durumunda ($C_R= 1:10$) t-HCH parçalanma veriminin nasıl değişeceğinin gösterilmesi amacıyla 2 saatlik bir deneme yapılmış ve verimin yarı yarıya azaldığı tespit edilmiştir. Bu sebeple t-HCH'in efektif parçalanması amacıyla fiziksel faktörler gibi proses

parametrelerin optimize edilmesi gerekliliği ortaya çıkmış ve farklı bir çalışmada CaO ile mekanokimyasal prosesin Box-Behnken tasarım metodu ile tepki yüzey modeline göre optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Mevcut çalışmada gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda elde edilen kalıntılara (0,25-6 saat) ait toplam GC- μ ECD kromatogramları Şekil 5'de verilmiştir.

4.3. t-HCH Parçalanma Kinetiği (t-HCH Destruction Kinetics)

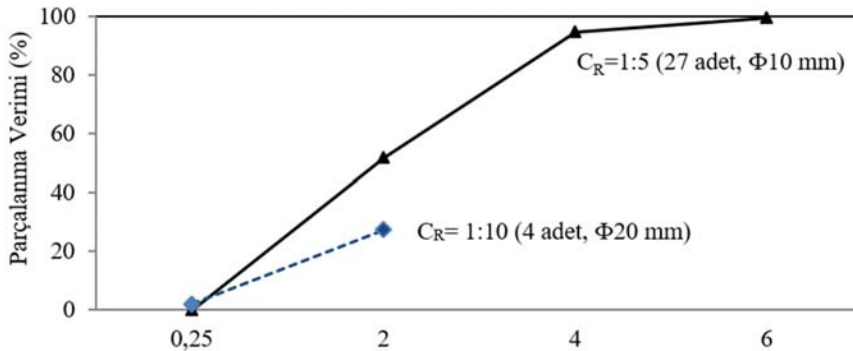
Geçmiş kinetik çalışmalarından elde edilen bilgiler çeşitli kirleticilerin fazla miktarda metal oksit varlığında parçalanmasının yalancı birinci derece kinetiğe uygun olduğunu göstermiştir [34]. Çalışmada hız sabitinin (k) tespit edilmesi amacıyla t-HCH konsantrasyonunun (\log t-HCH) zamana karşı grafiği çizilmiştir. Sonuçlar 6 saat sonunda reaksiyonun 0,9593 lineer korelasyon katsayısı (R^2) ile yalancı birinci derece (pseudo-firset order) kinetik modelle uyumlu olduğunu göstermiştir. Elde edilen veriler Tablo 2'de ve bu verilere karşılık gelen birinci derece reaksiyon kinetiği ise Şekil 6'da verilmiştir. Dört adet t-HCH konsantrasyonunun ölçümü sonucunda hız sabiti $k = 1,7621$ saat⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Buna göre t-HCH'in tamamıyla parçalanması yaklaşık 9 saat sürmektedir.

Tablo 2. t-HCH parçalanmasına ait kinetik veriler (Kinetic data of t-HCH destruction)

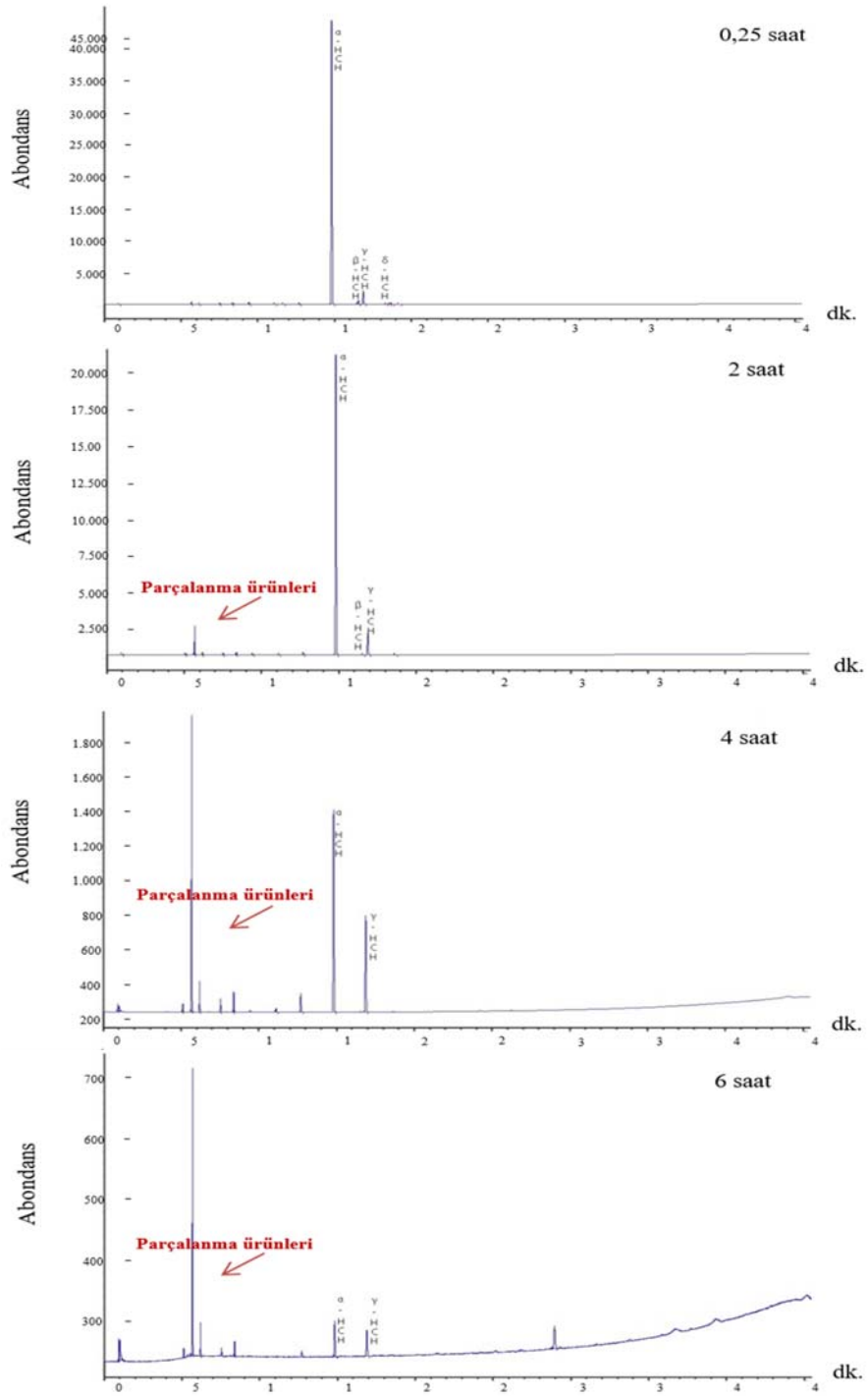
Reaksiyon Süresi (saat)	ln t-HCH (ppm)
0,25	13,90102
2	13,17266
4	10,97608
6	8,759527
Hız sabiti = 1,7621	
$R^2 = 0,9593$	

4.4. Klor Giderim Verimi (Chlorine Removal Efficiency)

Deneysel sonuçlar klorlu organik bileşik olan t-HCH'nin zamana bağlı olarak parçalandığını ve klor içeriğinin de suda çözünür Cl^- (inorganik) forma dönüştüğünü göstermiştir. Cl^- üretim hızı ilk 0,25 saatte hızlı biçimde artmıştır. Bunun sebebi farklı bir ifadeyle 0-0,25 saat arasında t-HCH'nin parçalanması sebebiyle suda çözünür Cl^- miktarının artmasıdır. 0,25 - 2 saat aralığında parçalanma verimi



Şekil 4. t-HCH parçalanma verimi (%) (t-HCH destruction efficiency (%))



Şekil 5. Toplam GC-μECD kromatogramları (Total Gc-μECD chromatographs)

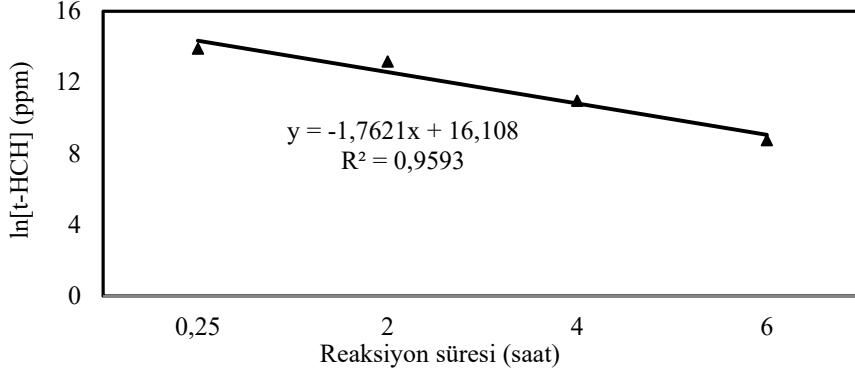
artmaya devam ederken Cl⁻ artış miktarı ise aynı oranda gerçekleşmemiştir. Reaksiyon sonunda t-HCH parçalanma verimi %99,7 olarak tespit edilirken, Cl⁻ üretim oranı ise %70'de kalmıştır. Buna göre katı fazdaki suda çözünür klor miktarı teorik olarak t-HCH'de hesaplanan organik klor miktarından düşüktür. Bunun sebebi bazı inorganik mineralizasyon ürünlerinin sudaki çözünürlüğünün düşük olmasıdır. Cl⁻ yüzdesinin reaksiyon süresine göre değişimi Şekil 7'de verilmiştir.

4.5. Parçalanma Ürünleri (Destruction Products)

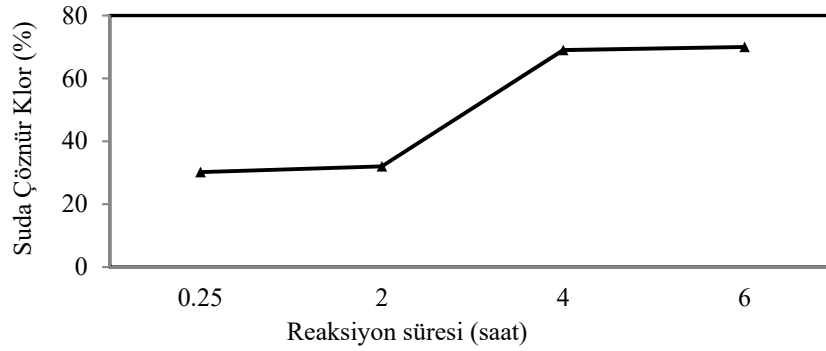
Mekanokimyasal parçalanma sonucunda birçok parçalanma ürünü tespit edilmiştir. Headspace GC-MS'de NIST kütle spektrum kütüphanesi (ver. 2) ile gerçekleştirilen karşılaştırma sonuçlarında tespit edilen düşük klorlu izomerler; monoklorobenzenler (MKBz, C₆H₅Cl), diklorobenzenler (DKBz, C₆H₄Cl₂), triklorobenzenler (TriKBz, C₆H₃Cl₃), tetraklorobenzenler (TeKBz, C₆H₂Cl₄)

ve pentaklorosiklohegzen (PKSH, C₆H₅Cl₅)'dir. Şekil 8'de temel parçalanma mekanizması ve parçalanma ürünlerine ait oranlar da Şekil 9'da verilmiştir. Verilen toplam Headspace GC-MS kromatogramları incelendiğinde baskın izomerlerin TriKBz olduğu görülmektedir. Temel parçalanma mekanizmasının aşağıdaki şekilde gerçekleştiği

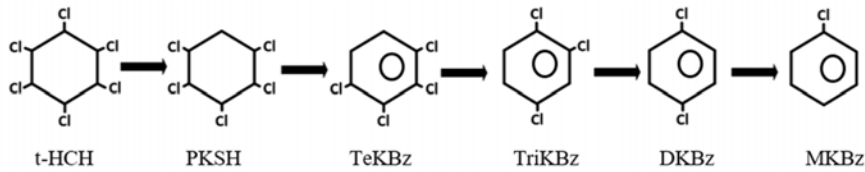
öngörülmektedir: Düşük klorlu izomerlerin kısmi konsantrasyonlarındaki değişimler deklorasyon mekanizmasını göstermektedir. Mekanokimyasal parçalanma neticesinde reaksiyon ürünleri olarak düşük klorlu siklohegzenlar yerine baskın olarak klorobenzenler tespit edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde t-HCH'in



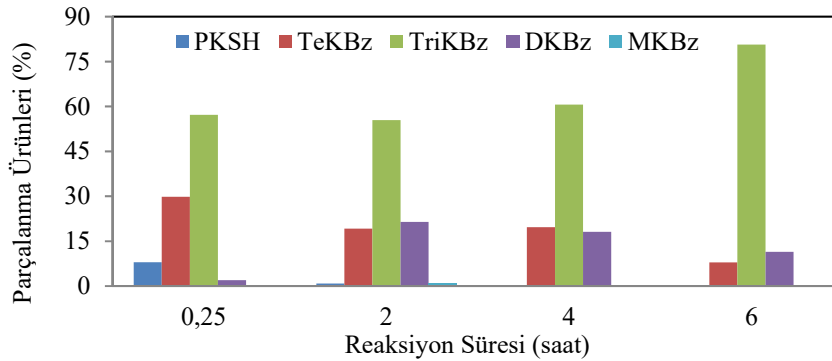
Şekil 6. Birinci derece parçalanma kinetiği (First-order destruction kinetics)



Şekil 7. Suda çözünür klor üretim hızı (Water soluble chlorine production rate)



Şekil 8. Tahmini temel parçalanma mekanizması (Estimated main destruction pathway)



Şekil 9. Parçalanma ürünleri (Destruction products)

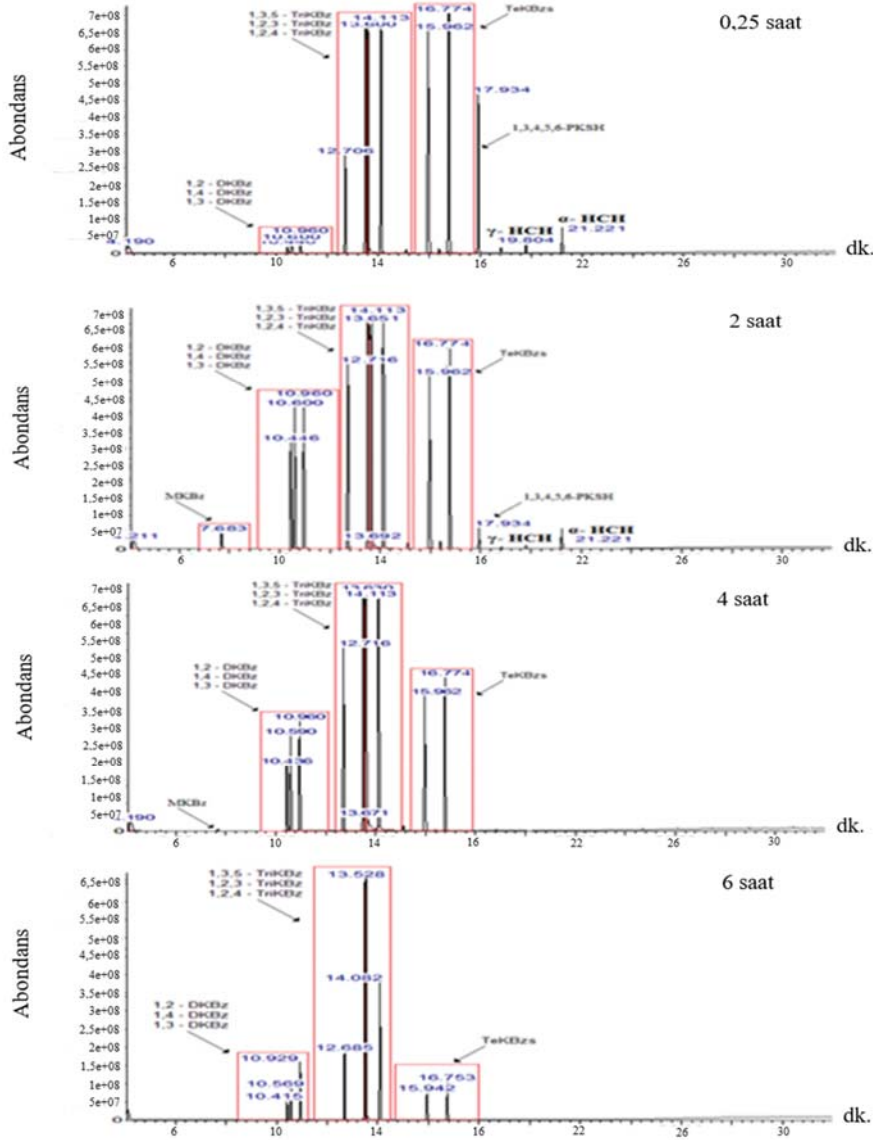
mekanokimyasal parçalanması sırasında ilk aşamada dehidroklorinasyon ile PKSH oluştuğu ve ardından tespit edilemeye de dehidroklorinasyonun devam ederek tetraklorohegzadien (TKDN, $C_6H_4Cl_4$) enantiyomerlerinin oluştuğu tahmin edilmektedir. Tespit edilen TriKBz'ler ise TKDN'nin stabil formları olarak oluşmuştur. Daha sonra TriKBz'ler deklorinasyona uğrayarak DKBz ve MKBz'ye kadar parçalanmıştır. Reaksiyon sırasında deklorinasyon devam etmesi ve hidrojen atomlarının bağlanmasıyla reaksiyonun benzen ve metana kadar devam edebilmesi mümkün görülmektedir. Headspace GC-MS tarama sonuçları Şekil 10'da verilmiştir.

4.6. İnorganik İçerik (Inorganic Content)

Altı saat reaksiyon sonucunda elde edilen kalıntının inorganik içeriği incelenmiştir. Parçalanma amacıyla ilave edilen tek inorganik bileşik olması sebebiyle kalıntıda temel

olarak CaO tespit edilmiştir. Cl^- ve karbon ürünlerinin kristal yapıda bulunmaması ve amorf türler olması sebebiyle bu ürünlere ait pikler görülemez.

Bu durum reaksiyon sonucunda grafit karbon elde edilebileceği ihtimalini de desteklemektedir. Bazı kristal fazların tespit edilebilmesi amacıyla reaksiyon ürünleri düzenli yapıya geçişin sağlanması amacıyla $550^\circ C$ 'de 1 saat yakıldıktan sonra XRD analizleri gerçekleştirilmiştir [35]. Bu durumda tespit edilen ürünler doğrudan elde edilmemiş olsa da oluşumlarının mekano kimyasal reaksiyonla ilgili olduğu söylenebilmektedir. Yakma sonrası elde edilen ürünler: kalsiyum klorit hidrit ($CaClH$), kalsiyum klorit hidrat ($CaCl_2(H_2O)_2$), kalsiyum klorit hidroksit ($CaCl(OH)$), kalsiyum karbonat ($CaCO_3$), kalsiyum magnezyum karbonat ($CaMg(CO_3)_2$) ve kalsiyum oksit (CaO)'dir. Yanma sonrası XRD sonucu elde edilen 2 tetaya karşı sayım grafiği 11'de verilmiştir.



Şekil 10. Headspace GC-MS kromatogramları (Headspace GC-MS chromatographs)

4.7. Partikül Boyut Dağılımı ve SEM Görüntüleri (Particle Size Distribution and SEM Images)

Reaksiyon başlangıcında 0,25 saat t-HCH+CaO karışımının ortalama partikül boyutu yaklaşık 24 μm 'dir. Bununla birlikte 6 saat reaksiyon sonucunda ortalama partikül boyutu büyüyerek 45 μm 'e yükselmiştir. Bu durum reaksiyon sırasında ortalama partikül çapının büyüyerek yeni yapıların oluştuğunu desteklemektedir. Partikül boyut dağılımı ve SEM görüntüleri Şekil 12'de verilmiştir.

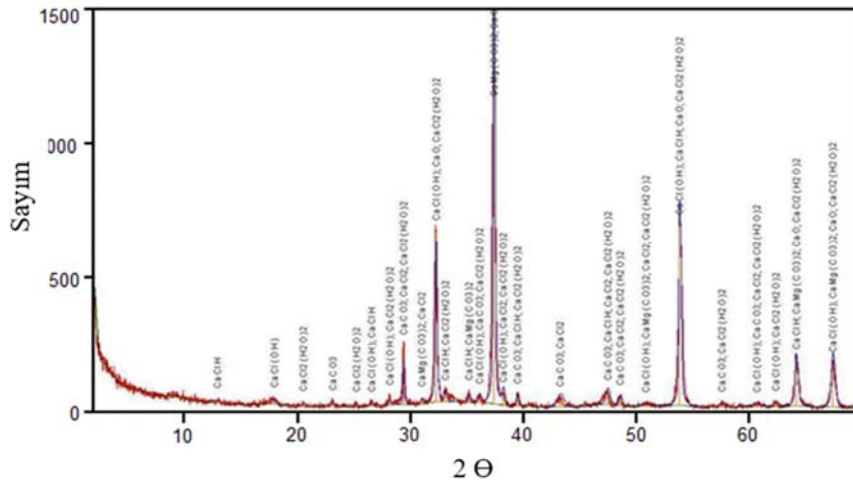
4.8. Renk Değişimi (Color Change)

Reaksiyona girmemiş t-HCH ve CaO bileşiklerinin rengi beyaz olup, reaksiyon ilerledikçe karışımın rengi açık griden

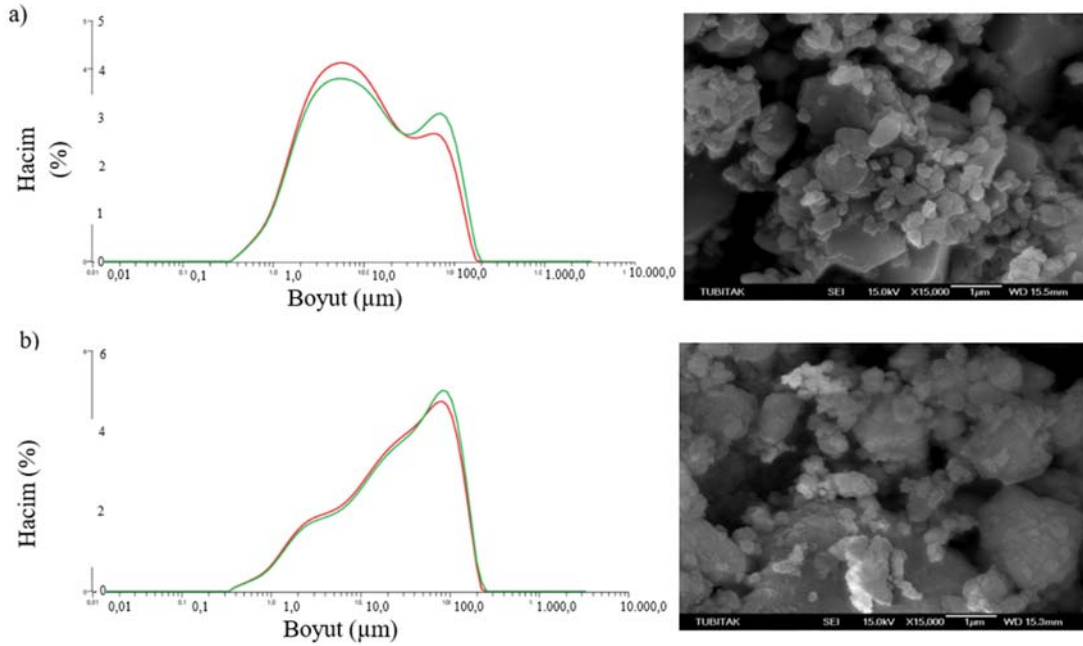
koyu griye dönüşmüştür. Bu durumun muhtemel açıklaması parçalanma aşamasında karbonun açığa çıkması yani karbonizasyonun gerçekleşmesidir. Oluşması muhtemel karbon yapısı grafit ve/veya amorf yapıdadır [36, 37]. Zamana bağlı olarak elde edilen kalıntılara ait görüntüler Şekil 13'de verilmiştir.

5. SİMGELER (SYMBOLS)

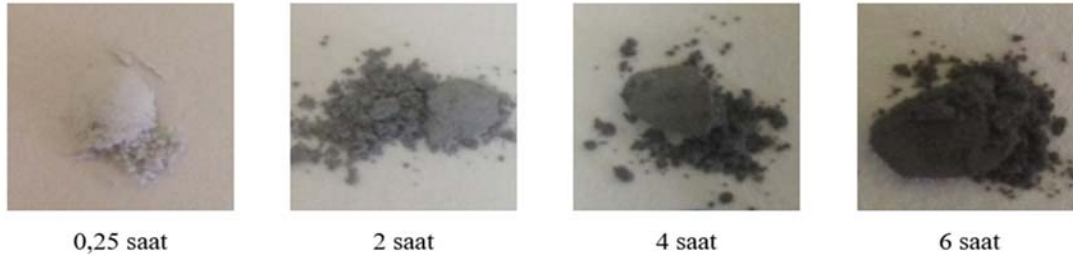
C_R	: Şarj Oranı
M_R	: Molar Oran
V_R	: Hacim Oranı
D_R	: Giderim Verimi
q_t	: Reaksiyon sonrası t-HCH miktarı (ppm)
q_0	: Reaksiyon öncesi t-HCH miktarı (ppm)



Şekil 11. Yanma sonunda elde edilen kalıntının XRD sonucu
(The XRD result of the residue obtained at the end of combustion)



Şekil 12. Kalıntıların partikül boyut dağılımları ve SEM görüntüleri: a) 0,25 saat b) 6 saat
(Particle size distributions and SEM images of residues: (a) 0,25 h; (b) 6 h)



Şekil 13. Kalıntılara ait görüntüler (Images of the residues)

6. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Çalışma sonucunda t-HCH oda sıcaklığında ilave bir ısı ihtiyacı olmaksızın düşük maliyetli CaO kullanılarak 2 saat sonunda %51,7 ve 6 saat sonunda da %99,7 oranında parçalanmıştır. Organik klorun inorganik klora dönüşüm oranı ise %70'dir. Reaksiyon sırasında t-HCH parçalanarak dehidroklorinasyon, deklorinasyon ve hidrojenasyon ile düşük ağırlıklı tetraklorobenzen, triklorobenzen, diklorobenzen ve monoklorobenzene dönüştürülmüştür. Reaksiyon sırasında zamana bağlı olarak ortalama partikül boyutu yaklaşık 2 kat artmış ve amorf yapıda karbon da elde edilmiştir. Bu sebeple mekanokimyasal yöntem t-HCH'nin sadece ekonomik bertaraf yöntemi değil aynı zamanda faydalı ürünlere dönüştürülmesinde de kullanılabilir bir çevre dostu bir proses olma potansiyeline sahiptir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Katkılarından dolayı TÜBİTAK MAM personeli Uzman Teknisyen Hüseyin Demir ve Turgay Balcı'ya çok teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Willet, K.L., Utrich, E.M., Hites, R.A., Differential toxicity and environmental facts of hexachlorocyclohexane isomers. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2197-2207, 1998.
2. Li, Y.F., Bidleman, T.F., Barrie, L.A., Global hexachlorocyclohexane use trends and their impact on the arctic atmospheric environment. *Geophysical Research Letters*, 25 (1), 39-41, 1998.
3. Vijgen, J., The legacy of lindane HCH isomer production: A global overview of residue management, formulation and disposal. *International HCH and Pesticide Association*, 2006.
4. Geyikçi, F., Büyükgüngör, H., Monitoring of organochlorine pesticides in the surface waters from Mid-Black Sea Region, Turkey. *Environ. Monit. Assess.*, 173, 127-137, 2011.
5. Jürgens, H.J., Roth, R., Case Study and Proposed Decontamination Steps of the Soil and Groundwater Beneath a Closed Herbicide Plant in Germany. *Chemosphere*, 18, 1163-1169, 1989.
6. Erdoğan, Ö., Covaci, A., Schepens, P., Levels of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in fish species from Kahramanmaraş, Turkey. *Environmental International*, 31, 703-711, 2005.
7. Tange, L., Drohmann, D., Waste electrical and electronic equipment plastics with brominated flame retardants—from legislation to separate treatment-thermal process. *Polym. Degrad. Stab.*, 88, 35-40, 2005.
8. Tomio, S., Masamitsu, T., Development of Fluidized Bed Gasification and Swirl-flow Melting Process for Municipal Solid Wastes. *The University of Seoul Press.*, 1-10, 2002.
9. Ecke, H., Sakanakura, H., Matsuto, T., State-of-the-art treatment processes for municipal solid incineration residues in Japan. *Waste Manag. Res.*, 18, 41-51, 2000.
10. Hagenmaier, H., Kraft, M., Brunner, H., Catalytic effects of fly ash from incineration facilities on the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 1080-1084, 1987.
11. Tiernan, T.O., Wagel, D.J., VanNess, G.F., Treatment of complex chemical wastes with the base catalyzed decomposition (BCD) process. *Organohalogen Compd.*, 8, 289-292, 1992.
12. Shi, W., Zhang, J., Photodegradation mechanism and its influential factors of PVC, *Chin. Synth. Resin Plast.*, 23, 80-84, 2006.
13. Huang, L., Li, X.D., PCDD/Fs control technologies in the municipal solid waste incineration processes. *Power Syst. Eng.*, 21, 5-7, 2005.
14. Gao, J., Distribution, microbial effects and bioremediation of PCBs in typical polluted agricultural soils in the Yangtze River Delta. Ph.D. Thesis, University of Zhejiang, China, 2005.
15. Zhang, T., Cheng, X.X., Progress of the research on persistent organic pollutants. *Scitech Inf. Dev. Econ.*, 17, 206-208, 2007.
16. Cagnetta, G., Liu, H., Zhang, K., Huang, J., Wang, B., Deng, S., Wang, Y., Yu, G., Mechanochemical conversion of brominated POPs into useful oxybromides: a greener approach, *Nature, Scientific Reports*, 6:28394, 2016.
17. Boldyrev, V.V., and Tkáčová, K., Mechanochemistry of solids: past, present, and prospects, *J. Mater. Synth. Process*, 8 (2-4), 121-132, 2000.
18. Wiczorek, Ciurawa, K., Gamrat, K., Mechanochemical syntheses as an example of green processes. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 88, 213-217, 2007.
19. Heinicke, G., *Tribochemistry*, Akademik-Verlag, Alanya, 1984.

20. Wei, Y., Yan, J., Lu, S., Li, X., Mechanochemical decomposition of pentachlorophenol by ball milling. *J. Environ. Sci.*, 21, 1761–1768, 2009.
21. Rowlands, S.A., Hall, A.K., McCormick, P.G., Street, R., Hart, R.J., Ebell, G.F., Donecker, P., Destruction of toxic metals. *Nature*, 367, 223-223, 1993.
22. Fujiwara, Y., Isobe, T., Senna, M., Tanaka, J., Effects of Reduced Coordination Number for Ca on the Electron Redistribution during Ca-O-Si Bridge Bonding from CaO or Ca(OH)₂ and SiO₂. *J. Phys. Chem. A.*, 103, 9842-9846, 1999.
23. Suresh, P., Balamurugan, S., Balamurugan, D., Electronic and optical studies of CaO with oxygen defects: A DFT approach. *Der Pharma Chemica*, 6(4), 292-297, 2014.
24. Tanaka, I., Oba, F., Tatsumi, K., Kunisu, M., Nakano, M., Adachi, H., Theoretical Formation Energy of Oxygen-Vacancies in Oxides. *Materials Transactions*, 43 (7), 1426-1429, 2002.
25. Chen, H., Zhou, S., Han, Z., Jiang, Y., Yu, H., Zhou, X., Jiang, R., Liu, X., Li, X., A copper-based sorbent with oxygen-vacancy defects from mechanochemical reduction for carbon disulfide absorption. *Journal Materials Chemistry A*, 4, 17207-17214, 2016.
26. 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.
27. Fritsch GmbH, http://www.fritsch.cn/fileadmin/Redakteur/Downloads/Reports_milling/Environment/Planetary_Mono_Mill_P_ULVERISETTE_6_premium_line.pdf. Erişim tarihi Mayıs 23, 2017.
28. Fritsch GmbH, <http://www.fritsch-international.com/sample-preparation/milling/planetary-mills/details/product/pulverisette-6-classic-line/downloads/>. Erişim tarihi Mayıs 23, 2017.
29. Science Council of Asia, http://www.scj.go.jp/en/sca/activities/conferences/conf_5_programs/pdf/5thposter7.pdf. Erişim tarihi Aralık 24, 2017.
30. Butyagin, P.Y., Structural Disorder and Mechanochemical Reactions in Solids. *Russian Chemical Reviews*, 53, 1769-1789, 1984.
31. Balaz, P., Achimovicova, M., Balaz, M., Billik, P., Cherkezova-Zheleva, Z., Criado, J.M., Delogu, F., Dutkova, E., Gaffet, E., Gotor, F.J., Kumar, R., Mitov, I., Rojac, T., Senna, M., Streletskii, A., Wieczorek-Ciurowa, K., Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chem. Soc. Rev.*, 42, 7571-7637, 2013.
32. Huang, B., Isse, A.A., Durante, C., Wei, C., Gennaro, A., Electrocatalytic properties of transition metals toward reductive dechlorination of polychloroethanes. *Electrochimica Acta*, 70, 50-61, 2012.
33. Spataru, T., Fernandez, F., Sista, W.J., Spataru, P., Povar, I., Disposal of Poisonous Organic Halides by Using the Electrochemical Method: DFT Simulation, *Chemistry Journal of Moldova*, 11(2), 93-98, 2016.
34. DeVor, R., Knighton, K.C., Aitken, B., Maloney, P., Holland, E., Talalaj, L., Elsheimer, S., Clausen, C.A., Geiger, C.L., Mechanism of the degradation of individual PCB congeners using mechanically alloyed Mg/Pd in methanol. *Chemosphere*, 76 (6), 761-766, 2009.
35. Tanaka, Y., Zhang, Q., Saito, F., Mechanochemical Dechlorination of Trichlorobenzene on Oxide Surfaces. *J. Phys. Chem. B.*, 107, 11091-11097, 2003.
36. Braga, D., Maini, L., Grepioni, F., Mechanochemical preparation of co-crystals, *Chem. Soc. Rev.* 42, 7638-7648, 2013.
37. Deng, S., Kang, S., Feng, N., Zhu, J., Yu, B., Xie, X., Chen, J., Mechanochemical mechanism of rapid dechlorination of hexachlorobenzene, *Journal of Hazardous Materials*, 333, 116-127, 2017.

