

**HETEROJEN ELEKTRO-FENTON YÖNTEMİYLE ENOKSASİN
ANTİBİYOTİĞİNİN GİDERİMİ İÇİN Fe₂O₃-KAOLİN
KATALİZÖRÜNÜN GELİŞTİRİLMESİ**

**Yusuf DEMİRCİ
Yüksek Lisans Tezi**

Eskişehir, 2017

**HETEROJEN ELEKTRO-FENTON YÖNTEMİYLE ENOKSASİN
ANTİBİYOTİĞİNİN GİDERİMİ İÇİN Fe₂O₃-KAOLİN
KATALİZÖRÜNÜN GELİŞTİRİLMESİ**

Yusuf DEMİRCİ
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Eylül 2017

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Yusuf DEMİRCİ' nin “**Heterojen Elektro-Fenton Yöntemiyle Enoksasin Antibiyotiğinin Giderimi İçin Fe₂O₃-Kaolin Katalizörünün Geliştirilmesi**” başlıklı tezi 21/09/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından “Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, **Kimya** Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Unvanı-Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Doç. Dr. Ali ÖZCAN

.....

Üye : Doç. Dr. Sedat YURDAKAL

.....

Üye : Yar. Doç. Dr. Filiz Bayrakçı KAREL

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET

HETEROJEN ELEKTRO-FENTON YÖNTEMİYLE ENOKSASİN ANTİBİYOTİĞİNİN GİDERİMİ İÇİN Fe₂O₃-KAOLİN KATALİZÖRÜNÜN GELİŞTİRİLMESİ

Yusuf DEMİRCİ

Kimya Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eylül 2017

Danışman: Doç. Dr. Ali ÖZCAN

Bu tez çalışmasında, ileri yükseltgeme yöntemlerinden biri olan elektro-Fenton yönteminde kullanılmak üzere heterojen bir katalizör hazırlanması ve hazırlanan katalizörün bir florokinolon antibiyotiği olan enoksasinin sudan gideriminde etkinliği araştırılmıştır. Bu amaçla heterojen katalizör olarak Fe₂O₃ ile modifiye edilmiş kaolin (Fe₂O₃-KLN) hazırlanmıştır. Tez çalışması katalizörün elektro-Fenton yönteminde etkinliğini anlamak üzere 3 ana kısımda yürütülmüştür. İlk kısımda enoksasinin, homojen elektro-Fenton yöntemi kullanılarak yükseltgenmesi ve mineralizasyonu incelenmiştir. Bu kısımda sistemi etkileyen elektrot türü, akım şiddeti, Fe³⁺ miktarı ve destek elektrolit türünün enoksasin giderimi üzerindeki etkinliği incelenmiştir. İkinci kısımda, Fe₂O₃-KLN katalizörü sentezlenmiş ve elektro-Fenton yönteminde enoksasin gideriminde etkinliği incelenmiştir. Sentezlenen katalizörün karakterizasyonu SEM/EDX, XRD, BET ve AAS analizleriyle gerçekleştirilmiştir. Enoksasinin yükseltgenmesi esnasında ortaya çıkan aromatik, alifatik ve anorganik ürünler, GC-MS, LC-MS ve IC analizleriyle tayin edilmiştir. Enoksasin için olası bir yükseltgenme mekanizması önerilmiştir. Ayrıca, katalizörün kararlılığı ve tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Tez çalışmasının son aşamasında ise homojen ve heterojen elektro-Fenton yönteminin enoksasin giderimindeki etkinlikleri kıyaslanmıştır. Heterojen elektro-Fenton yönteminde enoksasinin yükseltgenme ve mineralizasyon hızının, homojen sisteme göre daha hızlı olduğu görülmüştür. Heterojen elektro-Fenton sisteminin, geniş pH aralığında çalışabilme, katalizörün tekrar kullanılabilir olması, yüksek yükseltgeme gücü ve düşük maliyet gibi homojen elektro-Fenton yöntemine göre belirli avantajlarının olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Enoksasin, Elektro-Fenton, Demir (III) oksit, Hidroksil radikalleri, Heterojen kataliz, Kaolin.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF Fe₂O₃-KAOLIN CATALYST FOR THE REMOVAL OF ENOXACIN ANTIBIOTIC WITH HETEROGENEOUS ELECTRO-FENTON METHOD

Yusuf DEMİRCİ

Department of Chemistry

Anadolu University, Graduate School of Sciences, September 2017

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali ÖZCAN

In this study, preparation of a heterogeneous catalyst to use in electro-Fenton process, one of the advanced oxidation processes and the activity of the prepared catalyst in the removal of enoxacin, a fluoroquinolone antibiotic, from water were investigated. For this purpose, Fe₂O₃-modified kaolin (Fe₂O₃-KLN) was synthesized as a heterogeneous catalyst. The study was carried out in 3 main parts to understand the effectiveness of the catalyst in the electro-Fenton method. In the first part, the oxidation and mineralization of enoxacin was investigated by using homogeneous electro-Fenton method. In this section, the effect of the electrode type, applied current, amount of Fe³⁺ and supporting electrolyte on the enoxacin removal were examined. In the second part, the Fe₂O₃-KLN catalyst was synthesized and its effect on enoxacin removal by the electro-Fenton method was investigated. The prepared heterogeneous catalyst (Fe₂O₃-KLN) was characterised by SEM / EDX, XRD, BET and AAS analyzes. The aromatic, aliphatic and inorganic products, formed during the oxidation of enoxacin, have been determined by GC-MS, LC-MS and IC analysis. An oxidation pathway was proposed for the mineralization of enoxacin. In addition, the stability and reusability of the catalyst were investigated. At the final stage of the study, the efficiency of the homogeneous and heterogeneous electro-Fenton method on enoxacin removal was compared. The oxidation and mineralization rate of enoxacin were faster in the heterogeneous system than in the homogeneous system. The heterogeneous electro-Fenton system has advantages over homogenous electro-Fenton process such as large working pH range, recovering and recycling of the catalyst, high oxidizing power and low cost.

Keywords: Enoxacin, Electro-Fenton, Iron (III) oxide, Hydroxyl radical, Heterogeneous catalysis, Kaolin.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince her türlü bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan, çalışma azmi ve disiplini ile bana rol model olan ve desteğini her zaman hissettiğim danışman hocam Doç. Dr. Ali ÖZCAN'a çok teşekkür ederim.

Tez değerlendirme aşamasında jüri üyesi olarak yer alan Doç. Dr. Sedat YURDAKAL ve Yar. Doç. Dr. Filiz Bayrakçı KAREL'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam esnasında Fen Fakültesi olanaklarından yararlanmamı sağlayan Fen Fakültesi Dekanlığı ve Kimya Bölümü Başkanlığına teşekkür ederim.

Tez çalışması esnasında her türlü bilgi birikimini paylaşan, her zaman beni destekleyen ve zor zamanlarımda yanımda olan, hem hocam hem de arkadaşlarım olarak gördüğüm Araş. Gör. Metin GENÇTEN ve Hakan GÖRÇAY'a teşekkür ederim.

Bu süreçte öğretmen olarak atanmamda çok emeği olan ve fikirleri ile her zaman yol gösteren hocalarım Doç. Dr. Ayça ATILIR ÖZCAN, Doç. Dr. Filiz YILMAZ ve Doç. Dr. İlhami ÇELİK'e teşekkür ederim.

Son olarak hayatımda aldığım tüm kararların arkadasında duran, koşulsuz destek ve sevgileriyle beni her zaman destekleyen ve haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim Annem Meliha DEMİRCİ, Babam Durkaya DEMİRCİ ve Kardeşim Esra DEMİRCİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yusuf DEMİRCİ

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait özgün bir çalışma olduğunu, çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Yusuf DEMİRCİ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI.....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
TABLolar DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURUMSAL TEMELLER VE GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. İleri Yükseltgeme Yöntemleri	3
2.2. Elektrokimyasal İleri Yükseltgenme Yöntemleri.....	4
2.3. Fenton Tepkimesi	5
2.4. Elektro-Fenton Yöntemi ve Temel İlkeleri	8
2.5. Heterojen Elektro-Fenton Yöntemi.....	10
2.5.1. Heterojen elektro-Fenton yönteminde hidroksil radikali üretimi .	12
2.5.2. Literatür araştırması	12
2.6. Kaolin	14
2.7. Antibiyotik Maddeler.....	15
2.8. Antibiyotiklerin Çevreye Etkileri	15
2.9. Antibiyotik Çeşitleri.....	16
2.9.1. Kinolonlar	16

2.9.2. Enoksasin	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1. Homojen Elektro-Fenton Sistemi ile Antibiyotiklerin Sudan Giderimi..	20
3.1.1. Kullanılan kimyasallar.....	20
3.1.2. Elektro-Fenton sistemi	20
3.1.3. Yükseltgenme kinetiklerinin incelenmesi.....	22
3.1.4. Aromatik ara ürünlerin belirlenmesi	24
3.1.5. Karboksilik asitlerin belirlenmesi.....	25
3.1.6. İnorganik iyonların belirlenmesi	26
3.1.7. Toplam organik karbon (TOK) değerlerinin izlenmesi.....	27
3.2. Heterojen Elektro-Fenton Yöntemiyle Enoksasinin Sudan Giderimi.....	28
3.2.1. Fe ₂ O ₃ -Kaolin katalizörünün sentezlenmesi.....	28
3.2.2. Fe ₂ O ₃ -Kaolin katalizörünün karakterizasyonu	29
3.2.2.1. <i>X-Işını kırınım (XRD) analizleri</i>	29
3.2.2.2. <i>Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri</i>	30
3.2.2.3. <i>Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) analizleri</i>	31
3.2.2.4. <i>BET analizleri</i>	32
3.2.3. Heterojen elektro-Fenton sistemi.....	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
4.1. Homojen Elektro-Fenton Sistemi ile Enoksasinin Gideriminin	
İncelenmesi.....	33
4.1.1. Farklı elektrot sistemlerinin elektro-Fenton yönteminde	
etkinliğinin incelenmesi	33
4.1.2. Çalışma akımının optimizasyonu	35
4.1.3. Katalizör miktarının optimizasyonu	37
4.1.4. Farklı destek elektrolit türlerinin homojen elektro-Fenton	
yönteminde etkinliğinin incelenmesi	39
4.1.5. Farklı enoksasin derişimleri varlığında homojen elektro-Fenton	
yönteminin etkinliğinin incelenmesi.....	41
4.1.6. Mineralizasyon akım verimlerinin incelenmesi.....	43

4.1.7. Enoksasinin hidroksil radikalleri ile yükseltgenme kinetiğinin incelenmesi.....	44
4.2. Heterojen Elektro-Fenton Yöntemi ile Enoksasinin Sudan Giderimi.....	47
4.2.1. Fe ₂ O ₃ -Kaolin sentezlenmesi ve karakterizasyonu	47
4.2.1.1. SEM ve EDX analizleri.....	47
4.2.1.2. XRD analizleri.....	50
4.2.1.3. AAS analizleri	51
4.2.1.4. BET analizleri	52
4.2.2. Fe ₂ O ₃ -KLN miktarının optimizasyonu.....	52
4.2.3. Uygulanan akım değerinin optimizasyonu.....	55
4.2.4. Başlangıç pH değerinin ENO gideriminde etkinliğinin incelenmesi	57
4.2.5. Destek elektrolit türünün heterojen elektro-Fenton yönteminde etkinliğinin incelenmesi.....	60
4.2.6. Fe ₂ O ₃ -Kaolin katalizörünün kararlılığı ve tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi	61
4.2.7. Enoksasinin hidroksil radikalleri ile yükseltgenmeleri esnasında oluşan ara ürünlerin belirlenmesi	63
4.3. Homojen EF ile Heterojen EF Yöntemlerinin Enoksasin Giderimi Üzerindeki Etkinliklerinin Karşılaştırılması.....	70
5.SONUÇLAR	74
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. İleri yükseltgeme yöntemlerinin sınıflandırılması	4
Şekil 3.1. Elektro-Fenton deneylerinde kullanılan elektrokimyasal hücre.....	21
Şekil 3.2. Elektro-Fenton deneylerinde kullanılan akım sabitleyici.....	21
Şekil 3.3. Elektro-Fenton deneylerinde kullanılan elektrotlar.....	22
Şekil 3.4. Agilent 1100 marka HPLC cihazı	23
Şekil 3.5. Finnigan-PolarisQ, Thermo-Electron Corporation marka GC-MS cihazı	24
Şekil 3.6. Dionex ICS-1100 marka IC cihazı	26
Şekil 3.7. IC analiz koşulları	27
Şekil 3.8. Shimadzu marka TOC cihazı	28
Şekil 3.9. Sentezlenen Fe ₂ O ₃ -Kaolin.....	29
Şekil 3.10. X-Işını Kırınım cihazı (XRD)	30
Şekil 3.11. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	30
Şekil 3.12. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi cihazı.....	31
Şekil 3.13. BET cihazı.....	32
Şekil 4.1. Elektro-Fenton koşullarında farklı elektrotlar varlığında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiği;.....	34
Şekil 4.2. Elektro-Fenton koşullarında farklı elektrotlar varlığında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman-TOK grafiği;	35
Şekil 4.3. Elektro-Fenton koşullarında farklı akım miktarlarında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiği;.....	36
Şekil 4.4. Elektro-Fenton koşullarında farklı akım varlığında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman-TOK grafiği;	37
Şekil 4.5. Elektro-Fenton koşullarında farklı derişimlerde Fe ³⁺ varlığında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiği;.....	37
Şekil 4.6. Elektro-Fenton koşullarında farklı derişimlerde Fe ³⁺ varlığında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman -TOK grafiği;	38
Şekil 4.7. Elektro-Fenton koşullarında farklı destek elektrolit türleri varlığında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiği;.....	39
Şekil 4.8. Elektro-Fenton koşullarında farklı destek elektrolitler varlığında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman-TOK grafiği;	40

Şekil 4.9. Elektro-Fenton koşullarında farklı ENO derişimlerinin yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiği;	41
Şekil 4.10. Elektro-Fenton koşullarında farklı ENO derişimlerinin yükseltgenmesine ait zaman-TOK grafiği;	42
Şekil 4.11. Farklı akım değerleri kullanılarak ENO çözeltisine ait %MAV değerleri; ..	44
Şekil 4.12. Enoksasin için zamana karşı $\ln([ENO]_0/[ENO])$ ve $\ln([4-HBA]_0/[4HBA])$ grafikleri;	45
Şekil 4.13. ENO'nun farklı elektrotlar kullanılarak elde edilen yalancı-birinci derece kinetik grafiği	46
Şekil 4.14. Saf kaolinin SEM görüntüleri.....	48
Şekil 4.15. Fe ₂ O ₃ ile modifiye edilen Kaolinin SEM görüntüleri	48
Şekil 4.16. Elektrolizlerde kullanılmış Fe ₂ O ₃ -KLN SEM görüntüleri	48
Şekil 4.17. Saf kaolinin EDX analizi görüntüleri	49
Şekil 4.18. Fe ₂ O ₃ -Kaolinin EDX analizi görüntüleri	49
Şekil 4.19. Elektrolizlerde kullanılmış Fe ₂ O ₃ -Kaolinin EDX analizi görüntüleri.....	50
Şekil 4.20. Kaolinin XRD spekturumu.....	50
Şekil 4.21. Fe ₂ O ₃ -KLN XRD spekturumu.....	51
Şekil 4.22. HEF koşullarında farklı Fe ₂ O ₃ -KLN miktarları varlığında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiği;.....	53
Şekil 4.23. HEF koşullarında farklı Fe ₂ O ₃ -KLN miktarları varlığında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman-TOK grafiği;	54
Şekil 4.24. Farklı Fe ₂ O ₃ -KLN miktarları varlığında %MAV grafiği;	54
Şekil 4.25. HEF koşullarında farklı akım değerleri varlığında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiği;.....	55
Şekil 4.26. HEF koşullarında farklı akım değerleri varlığında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman-TOK grafiği;	56
Şekil 4.27. HEF koşullarında farklı akım değerleri varlığında %MAV grafiği;	57
Şekil 4.28. HEF koşullarında farklı başlangıç pH değerleri varlığında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiği;.....	58
Şekil 4.29. HEF koşullarında farklı başlangıç pH değerleri varlığında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman-TOK grafiği;	59
Şekil 4.30. HEF koşullarında farklı başlangıç pH değerleri varlığında %MAV grafiği;	59

Şekil 4.31. HEF koşullarında farklı destek elektrolitler varlığında enoksalinin yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiği;.....	60
Şekil 4.32. HEF koşullarında farklı destek elektrolitler varlığında enoksalinin yükseltgenmesine ait zaman-TOK giderim grafiği;.....	61
Şekil 4.33. Fe ₂ O ₃ -KLN FT-IR analizleri	62
Şekil 4.34. Heterojen elektro-Fenton koşullarında karboksilik asitler analizi.....	66
Şekil 4.35. Homojen elektro-Fenton koşullarında karboksilik asitler analizi.....	67
Şekil 4.36. Heterojen elektro-Fenton koşullarında inorganik iyon analizi.....	68
Şekil 4.37. Homojen elektro-Fenton koşullarında inorganik iyon analizi.....	69
Şekil 4.38. Enoksalinin heterojen elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi için önerilen tepkime mekanizması.....	70
Şekil 4.39. Heterojen ve homojen elektro-Fenton koşullarında enoksalinin yükseltgenmesine ait zaman-TOK grafiği.....	71
Şekil 4.40. Fe ₂ O ₃ -KLN adsorpsiyon etkinliği grafiği.....	72
Şekil 4.41. Farklı elektrotlar kullanılarak heterojen elektro-Fenton yönteminde süzölen demir miktarı analizi.....	73

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Bazı yükseltgen maddelerin standart indirgeme potansiyeli değerleri	3
Tablo 2.2. Kinolon çeşitleri.....	17
Tablo 2.3. Enoksalinin fizikokimyasal özellikleri.....	18
Tablo 3.1. Kullanılan kimyasallar	20
Tablo 3.2. Enoksalin derişimi tayininde kullanılan HPLC analiz koşulları	22
Tablo 3.3. Hız sabitlerinin belirlenmesinde kullanılan HPLC analiz koşulları	23
Tablo 3.4. LC-MS analiz koşulları.....	25
Tablo 3.5. GC-MS analiz koşulları	25
Tablo 3.6. AAS analiz koşulları	31
Tablo 4.1. Enoksalin başlangıç derişimi ve toplam organik karbon miktarı	42
Tablo 4.2. Farklı akım değerlerinde %MAV değerleri	43
Tablo 4.3. ENO'nun EF koşullarında farklı elektrotlar kullanılarak elde edilen ikinci derece hız sabitleri.....	46
Tablo 4.4. BET analiz değerleri	52
Tablo 4.5. Fe ₂ O ₃ -KLN FT-IR titreşim frekansları	62
Tablo 4.6. Enoksalinin GC-MS ile tayin edilen ara ürünleri	64
Tablo 4.7. Enoksalinin LC-MS ile tayin edilen ara ürünleri	65

SİMGELER VE KISALTMALAR

AAS	: Atomik absorpsiyon spektroskopisi
BKE	: Bor katkılı elmas
BSTFA	: N,O-bis-(trimetilsilil) trifloroasetamid
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
EF	: Elektro-Fenton
ENO	: Enoksasin
GC-MS	: Gaz kromatografi-kütle spektrometri
HEF	: Heterojen elektro-Fenton
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
IC	: İyon kromatografi
KK	: Karbon keçe
LC-MS	: Sıvı kromatografi-kütle spektrometri
M	: Molar
mA	: Miliamper
MAV	: Mineralizasyon akım verimi
mM	: Milimolar
μ L	: Mikrolitre
Pt	: Platin
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X-ışını spektroskopisi

1. GİRİŞ

Sanayinin geliştiği, insan nüfusunun devamlı arttığı dünyamızda bunlara paralel olarak sulardaki kirlilik oranı da artmaktadır. Ayrıca son 20 yılda artan teknoloji ile devamlı üretimi ve kullanımı artan eczacılık ürünleri, bu kirlilikte yüksek paya sahiptir [1]. Bu ilaç atıklarının atıksulardan geleneksel yöntemler uzaklaştırılması yeterli olmamıştır [2]. Atıksularda kalan bu bileşiklerin düşük miktarlarda olsalar bile mikroorganizmalara zaman içerisinde direnç kazandırmaktadır [3]. Bu nedenlerden dolayı farmasötik ürünlerin atıksulardan tamamen uzaklaştırılması için son yıllarda birçok araştırma yapılmaktadır. Araştırmalar sonucu ileri yükseltgeme yöntemleri (İYY) yukarıda verilen geleneksel yöntemlerin aksine, ortamdaki giderilmesi zor olan organik kirleticiler üzerinde etkili olduğu literatürde rapor edilmiştir [4]. İYY, yükseltgeme gücü yüksek radikal oluşumu prensibine dayanan, atık su arıtım sistemlerinde son yıllarda kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir.

Fenton yöntemleri, İYY'nin en çok kullanılan yöntemleri arasındadır. Fenton reaksiyonunda, sistemi katalizleyen Fe^{2+} , sisteme ilave edilen H_2O_2 ile reaksiyona girerek yükseltgeme gücü yüksek $\cdot OH$ radikalleri oluşturmaktadır [5]. Oluşan bu radikaller organik kirleticilerle etkileşime girip onları toksisitesi az ve biyolojik yöntemlerle arıtılabilen türlere dönüştürmektedir. Bu yöntem, devamlı H_2O_2 ilave edilme zorunluluğu, pH çalışma aralığının çok dar olması ve Fe^{2+} tüketim hızının fazla olması sebebiyle, atıksu gideriminde kullanımı kısıtlı kalmıştır [6]. Son dönemde bu dezavantajların üstesinden gelmek için elektro-Fenton yöntemi sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Buradaki temel prensip, sisteme verilen O_2 gazının katot yüzeyinde 2 elektron alıp sistem içerisinde H_2O_2 oluşumuna olanak sağlaması ve ortamda bulunan Fe^{2+} 'nin devamlı rejenere olarak, radikal üretimini daha maliyetsiz hale getirmesidir [7]. Fenton yöntemine göre daha çok radikalın oluştuğu elektro-Fenton yöntemi, organik kirleticileri yüksek verimlilikte zararsız türlere kadar dönüştürebilmektedir. Fakat elektro-Fenton yöntemini, işlem öncesi ve sonrası pH ayarlaması gerektirmesi ve işlem sonucunda ortamda kalan demir bileşiklerinin çamur oluşturması gibi dezavantajlara sahiptir.

Elektro-Fenton yönteminin yukarıda belirtilen negatif yönlerini ortadan kaldırmak için, son yıllarda çalışılan heterojen katalizörlü sistemlerin etkili olduğu görülmektedir [8]. Tez çalışması kapsamında demir içeren heterojen bir katalizör sentezlenmiş ve

elektro-Fenton yöntemi üzerindeki etkinliği, çeşitli parametreler değiştirilerek, organik kirleticiler olan enoksasinin giderimi üzerinde ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

Tez çalışması kapsamında, Fe₂O₃ ile modifiye edilen Kaolin, heterojen katalizör olarak elektro-Fenton yönteminde kullanılmıştır. Tez çalışması 3 aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada klasik elektro-Fenton yönteminin, enoksasin giderimindeki etkinliği araştırılmıştır. İkinci aşamada ise elektro-Fenton yönteminde kullanılmak üzere, Fe₂O₃-Kaolin katalizörü hazırlanmış ve enoksasin giderimi üzerinde ayrıntılı araştırmalar yapılmıştır. Son aşamada ise heterojen ve homojen sistemlerin etkinlikleri kıyaslanmıştır. Bu araştırmanın amaçları aşağıda verilmiştir.

- I. Farklı elektrot parametreleri kullanılarak enoksasin bileşiminin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenme ve mineralizasyon kinetiklerinin incelenmesi
- II. Farklı deneysel parametrelerin enoksasin giderimi üzerinde etkinliğinin incelenmesi ve bu parametrelerin optimizasyonu
- III. Elektro-Fenton yöntemi için heterojen bir katalizör olan Fe₂O₃-KLN sentezi ve karakterizasyonu
- IV. Fe₂O₃-KLN katalizörünün, elektro-Fenton yöntemi kullanılarak enoksasin giderimi üzerindeki etkinliğinin incelenmesi ve deneysel parametrelerin optimizasyonu
- V. Enoksasinin elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi sırasında ortaya çıkan alifatik, aromatik, karboksilik asitler ve anorganik türlerin tespit edilmesi
- VI. Klasik elektro-Fenton yöntemi ile heterojen katalizör içeren elektro-Fenton yönteminin karşılaştırılması ve avantajlarının belirlenmesi

2. KURUMSAL TEMELLER VE GENEL BİLGİLER

2.1. İleri Yükseltgeme Yöntemleri

Atık su arıtımında kullanılan geleneksel yöntemler, antibiyotikler gibi bozunmaya direnç gösteren organik atıkların sulardan gideriminde yetersiz kalmaktadır. Son yıllarda bu durumun üstesinden gelmek için geleneksel yöntemlere alternatif olarak ileri yükseltgeme yöntemleri araştırılmaktadır.

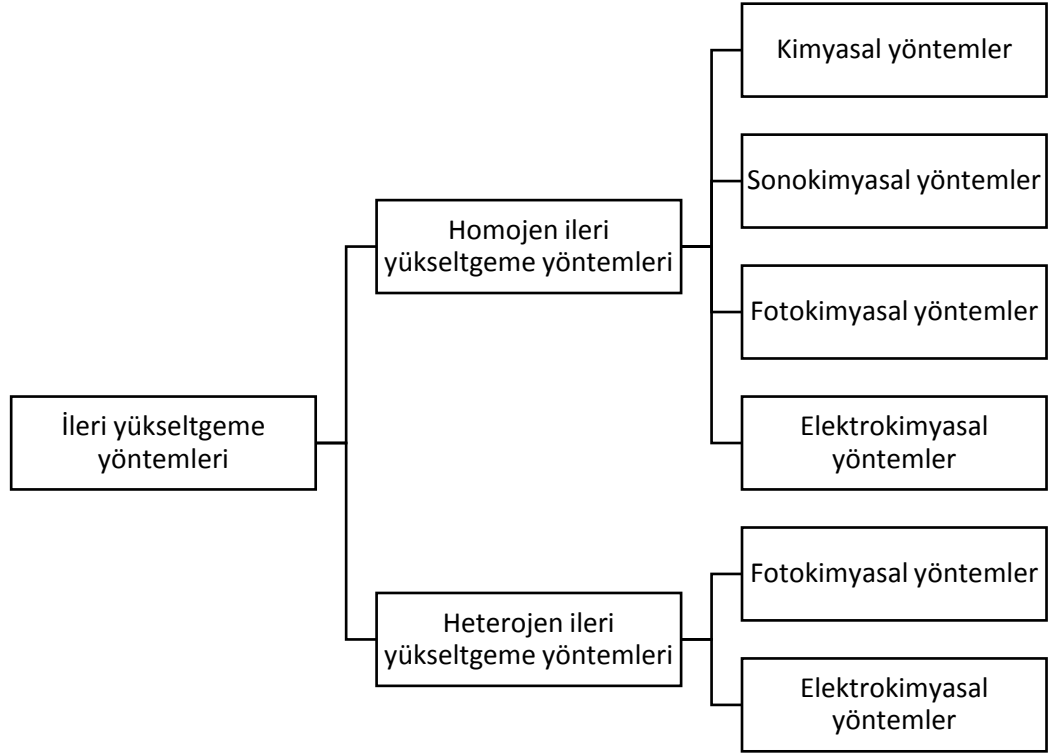
İleri yükseltgeme yöntemleri, oda sıcaklığında ve basıncında, yükseltgeme gücü yüksek radikal türlerin oluşturulması temel prensibine dayanmaktadır [9]. Bu yöntemlerde oluşturulan radikaller genellikle hidroksil ($\cdot\text{OH}$) radikalleridir. Hidroksil radikalının indirgenme potansiyeli 2,8 V'dur. Diğer radikallerle kıyaslandığında bu değer oldukça yüksektir (Tablo 2.1). Bu yüzden organik kirleticilerle reaksiyona girmede ve onları yükseltgemedede oldukça etkilidir [10, 11]. Bu radikalın sudaki ömrü ise nanosaniyelerle ölçülecek kadar azdır [12]. Bu nedenle $\cdot\text{OH}$ radikali, reaksiyon ortamında tepkime esnasında eş zamanlı olarak oluşturulmalıdır.

Tablo 2.1. Bazı yükseltgen maddelerin standart indirgenme potansiyeli değerleri

Yükseltgen	İndirgenme tepkimesi	$E^\circ / \text{V (SHE)}$
Flor	$\text{F}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{HF}$	3,05
	$\text{F}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{F}^-$	2,87
Hidroksil radikali	$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,80
Sülfat radikal iyonu	$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	2,60
Ferrat iyonu	$\text{FeO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	2,20
Ozon	$\text{O}_3 (\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	2,08
Peroksidisülfat	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}$	2,01
Hidrojen peroksit	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,76
Permanganat iyonu	$\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 (\text{k}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,67
Hidroperoksil iyonu (I)	$\text{HO}_2^{\cdot} + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,65
Hidroperoksil iyonu (II)	$\text{HO}_2^{\cdot} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,44
Dikromat iyonu	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	1,36
Klor	$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	1,36
Oksijen	$\text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,23

İleri yükseltgeme yöntemlerinin temel amacı, organik kirleticilerin daha az dirençli, daha az toksisiteye sahip ve biyolojik olarak arıtılabilen türlere dönüştürülmesidir. Bunun

yanında, ileri yükseltgeme yöntemleri organik bileşikleri CO₂, H₂O ve inorganik türlere kadar parçalayabilmektedir. İleri yükseltgeme yöntemleri, kendi içinde hidroksil radikali oluşumu temel prensibine bağlı olarak farklı alt gruplara ayrılmaktadır [13].



Şekil 2.1. İleri yükseltgeme yöntemlerinin sınıflandırılması

İleri yükseltgeme yöntemlerinde $\cdot\text{OH}$ radikali oluşturulması için Şekil 2.1’de görüldüğü üzere çeşitli yöntemler mevcuttur. Bu yöntemlerin büyük kısmında sisteme devamlı olarak H₂O₂ ilave edilmesi gerekmektedir. Bu da yöntemin maliyetini arttırmaktadır. Bu dezavantajın üstesinden gelmek için son yıllarda hidrojen peroksitin tepkime ortamında üretilmesine olanak sağlayan elektrokimyasal yöntemlerin ileri yükseltgeme yöntemlerinde kullanımı araştırılmaktadır. Bu yöntemler, elektrokimyasal ileri yükseltgeme yöntemleri olarak adlandırılmaktadır.

2.2. Elektrokimyasal İleri Yükseltgeme Yöntemleri

Son yıllarda, kalıcı organik kirleticileri içeren suların arıtılması için daha etkili teknolojiler geliştirmeye yönelik araştırmalar yapılmaktadır. Çeşitli yöntemler arasında elektrokimyasal ileri yükseltgeme yöntemleri üzerine yapılan araştırmalar günden güne artmaktadır. İleri yükseltgeme yöntemlerinin bir alt dalı olarak araştırılan elektrokimyasal

ileri yükseltgeme yöntemleri, hidroksil radikalleri gibi güçlü yükseltgeyicilerin elektrokimyasal olarak üretilmesini temel almaktadır [7]. Elektrokimyasal ileri yükseltgeme yöntemlerinde organik kirleticilerin yükseltgenmesi iki farklı mekanizma ile gerçekleşmektedir. İlk mekanizmada kirleticiler anot yüzeyinde doğrudan elektron aktarımı yoluyla, diğerinde ise anot yüzeyinde suyun yükseltgenmesi sonucu elektrokimyasal olarak oluşturulan radikal türlerin etkisiyle organik atıkları yükseltgemektedir. Elektrokimyasal yükseltgeme yönteminin seçiciliği ve etkinliği anot olarak seçilen elektrotun türüne bağlıdır.

Comminellis [14], elektrokimyasal yükseltgeme yöntemlerinde anot olarak kullanılan elektrotları pasif ve aktif olarak 2'ye ayırmıştır. Aktif elektrotların $\cdot\text{OH}$ radikallerini kuvvetli şekilde yüzeyde tuttuğu ve bunun sonucunda süper oksit olarak adlandırılan radikaller oluştuğunu rapor etmiştir. Pasif elektrotların ise $\cdot\text{OH}$ radikallerini yüzeyde çok zayıf bir şekilde tuttuğu ve bunun sonucunda $\cdot\text{OH}$ radikallerinin kolaylıkla organik kirleticilerle etkileşime girdiğini rapor etmiştir. Buna ek olarak pasif elektrotlar inert bir malzeme gibi davranıp organik kirleticilerin doğrudan yükseltgenmesine katılmaz ve sulu çözeltilerin elektrot yüzeyine adsorplanması gerçekleşmez. Bu nedenlerden dolayı elektrokimyasal yükseltgeme yöntemlerinde anot tercihi çok önemlidir. Tez çalışması kapsamında anot olarak bor katkılı elmas ve platin elektrotlar kullanılmıştır. Bor katkılı elmas elektrotun yüksek oksijen aşırı gerilimine sahip olması nedeniyle elektrokimyasal yöntemlerde yüksek verimliliğe ulaşılmıştır.

. Son yıllarda elektrokimyasal ileri yükseltgenme yöntemleri arasında en çok tercih edilen yöntem elektro-Fenton (EF) yöntemidir. EF yöntemi, temel olarak Fenton yöntemine benzerlik göstermektedir. Tek başına zayıf bir yükseltgen olan H_2O_2 , geçiş metalleri ile etkileşime girdiğinde yükseltgeme gücü artmaktadır. Geçiş metali olarak demir kullanıldığında ise yöntem Fenton yöntemi olarak adlandırılmaktadır.

2.3. Fenton Tepkimesi

Fenton reaksiyonu, Fe^{2+} ve H_2O_2 'yi birlikte kullanıp, organik ve anorganik türleri parçalamak için, yükseltgeme kapasitesi yüksek oksijen türleri üretmeyi amaçlayan bir yöntemdir [15]. İleri yükseltgeme yöntemlerinden biri olan Fenton yöntemi, 100 yıl öncesinde keşfedilmiş olmasına rağmen kullanımı 1960'lardan sonrasına dayanmaktadır. H.J.H Fenton tarafından 1894 yılında keşfedilen Fenton yönteminde, Fe^{2+} iyonlarının

H₂O₂'yi aktive edip tartarik asiti yükseltgediği rapor edilmiştir [16]. 1901 ve 1928 yılları arasında Manchot ve ark. [17], H₂O₂ ve Fe²⁺ bileşikleri arasındaki reaksiyonu incelemiştir. 1930 yılında Haber ve Weiss tarafından Fenton tepkimesi için bir mekanizma önerilmiştir [18, 19]. Haber ve Weiss, H₂O₂'in katalitik olarak demir tuzları tarafından ayrıştığı tepkimeyi öne sürmüşlerdir. Bu sebepten dolayı Fenton reaksiyonu bazı kaynaklarda Haber-Weiss tepkimesi olarak da adlandırılmaktadır. Bu reaksiyonun mekanizmasının aydınlatılması için o yıllarda Merz [20], Barb ve ark. [21], Walling [22] ve Prousek [23] birçok mekanizma önermişlerdir. Bu mekanizmalardan en çok kabul edileni ise hidroksil radikallerinin oluşumunu kabul eden denklem olmuştur (Eş. 2.1) [24].



Bu reaksiyon asidik ortamda ise aşağıdaki şekilde yazılabilir (Eş. 2.2).

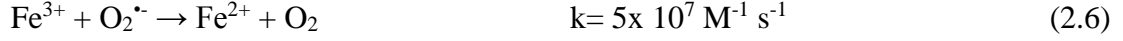


Fenton yönteminde önemli noktalardan birisi, çalışma pH aralığıdır. pH aralığı 2,8 – 3,0 olarak seçildiği zaman, Fe²⁺ / Fe³⁺'nın katalitik aktivitesinin maksimum olduğu görülmüştür [25]. Sistemin çalışması için gerekli olan Fe²⁺ miktarına bakıldığında ise çok az miktarda Fe²⁺'nin yeterli olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca Fe²⁺'nin, Fe³⁺ ve H₂O₂ arasında gerçekleşen bir reaksiyon sonucunda rejenere edildiği tespit edilmiştir (Eş. 2.3) [18, 19].



Bu reaksiyon sonucu oluşan hidroperoksil radikallerinin, hidroksil radikalleri ile kıyaslandığında, daha zayıf yükseltgen özelliğe sahip olduğu görülmektedir (Tablo 2.1). Ayrıca, Eşitlik 2.3'de verilen tepkimenin hız sabiti, Fenton tepkimesinin (Eş. 2.1) hız sabiti ile kıyaslandığı zaman, oldukça yavaş olduğu görülmektedir. Fakat Fe²⁺ iyonlarının rejenerasyonu Fe³⁺ iyonlarının HO₂· (Eş. 2.4), organik radikal (R·) (Eş. 2.5) ve hiperoksit (O₂·-) radikal iyonları ile (Eş. 2.6) indirgenmesi sonucu daha hızlı bir şekilde gerçekleşebilmektedir [26].





Fenton yönteminde bazı reaksiyonlar yöntem sınırlamalar getirmektedir. Bu parazitik reaksiyonlar, sistemde üretilen hidroksil radikali ve hidrojen peroksit bileşenlerini tüketmekte ve sistemin veriminin azalmasına neden olmaktadır. Bu parazitik reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Eş. 2.7-10).



Sıcaklık, pH, H₂O₂ ve katalizör miktarı gibi sistem değişkenleri Fenton tepkimesini etkileyen en önemli parametrelerdir. Bu parametreler Fe³⁺'nin Fe²⁺'ya rejenere edilmesinde önemli role sahiptir. Demir iyonunun katalitik aktivitesi pH değişkenine bağlıdır [24]. pH değeri 2,8'e ayarlandığında, Fenton tepkimesi verimli şekilde [•]OH radikali üretebilmektedir. Buna karşın pH değeri 5,0 den büyük olduğunda ise Fe³⁺ Fe(OH)₃ olarak çökmektedir. Bu da sistemdeki katalizör miktarının azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca, yüksek pH'larda hidrojen peroksit molekülü O₂ ve H₂O'ya dönüşmektedir. Bu nedenle, pH değişiminin deney boyunca sabit tutulması çok önemlidir. Diğer önemli bir değişken de sıcaklıktır. Sıcaklık arttırıldığı zaman reaksiyon hızlanır ve H₂O₂'nin H₂O ve O₂'ye ayrışma tepkimesi hızlanır.

Organik kirleticilerin gideriminde kullanılan Fenton yönteminin en önemli avantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir [27, 28] :

- ✓ H₂O₂'yi etkinleştirmek için enerji gereksinimi duymaması,
- ✓ Tepkime için gerekli olan kimyasalların ucuz ve çevre dostu olması,
- ✓ Diğer yükseltgenme yöntemleriyle kıyaslandığında kısa sürede reaksiyonların bitmesi,
- ✓ Atık su arıtımı sistemlerine kolayca entegre edilebilmesidir.

Yukarıda verilen avantajların yanında bazı dezavantajları da söz konusudur [29] :

- Demir iyonlarının tüketiminin rejenerasyonundan hızlı olması,

- Reaksiyon sonunda demirden dolayı ortamda çamur oluşumu,
- pH çalışma aralığının dar olmasıdır.

Yukarıda bahsedilen dezavantajlardan dolayı, Fenton yönteminin kullanımı sınırlı kalmaktadır. Son yıllarda bu dezavantajların üstesinden gelebilmek için, Fenton tepkimelerinin elektrokimyasal olarak yürütülmesi araştırılmaktadır. Bu yöntem elektro-Fenton yöntemi olarak adlandırılmaktadır [30].

2.4. Elektro-Fenton Yöntemi ve Temel İlkeleri

Elektrokimyasal ileri yükseltgenme yöntemleri arasında en popüler teknik olan EF yönteminde, Fenton yönteminde dışarıdan eklenen H₂O₂ elektrokatalitik olarak tepkime ortamında eş zamanlı olarak üretilmektedir. Bu yöntemde O₂, katot yüzeyinde asidik ortamda indirgenerek elektrokimyasal olarak H₂O₂'ye dönüştürülür (Eş. 2.11). Daha sonra Fe²⁺ ile H₂O₂ reaksiyona girdiğinde, yüksek yükseltgeme gücüne sahip hidroksil radikallerini oluşturmaktadır (Eş. 2.12).



EF yönteminde $\bullet\text{OH}$ radikalleri, anot malzemesinin türüne bağlı olarak suyun hidrolizi ile de oluşturulabilir (Eş. 2.13).



Hem anot hem de katodun aynı anda hidroksil radikali oluşturduğu bu yöntem, hem klasik EF yöntemine hem de anodik oksidasyon yöntemine göre organik kirleticileri uzaklaştırmada daha verimlidir [31].

Yukarıda belirtildiği üzere EF yönteminde anot ve katot olarak kullanılacak elektrotlarının seçimi çok önemlidir. Uygun olmayan bir anot tercihi, elektroliz esnasında elektrotun bozulmasına sebep olabilirken, yüksek oksijen gerilimine sahip anot, elektroliz boyunca hidroksil radikali üretebilir ve sistemi daha verimli hale getirebilir [32]. Anot olarak en çok tercih edilen elektrot türleri, platin (Pt) ve bor katkılı elmas (BKE) elektrotları olmuştur. Pt elektrot, yüksek potansiyel ve korozif ortamlardaki iletkenliği ve yüksek kimyasal kararlılığa sahip olduğu için, EF yönteminde yıllardır en çok kullanılan

elektrotlardan olmuştur [33]. Fakat Pt elektrotun pahalı olması büyük sorun olmaktadır. Pt elektrottan sonra en çok kullanılan elektrot ise BKE'dir. Bu elektrotlarla yapılan çalışmalarda yüksek verimlere ulaşıldığı rapor edilmiştir [34]. Tez çalışması kapsamında anot olarak Pt ve BKE kullanılmıştır.

Son yıllarda karbon içerikli elektrotlar elektro-Fenton yönteminde katot olarak kullanılmaktadır. Katot olarak kullanılan karbon içerikli elektrotlar, grafit [35], karbon – PTFE-O₂ [36], karbon keçe [37], aktif karbon fiber [38], camsı karbon [39], karbon sünger [40] ve karbon nanotüp olarak literatürde yerini almıştır. Karbon içerikli elektrotların, toksik olmaması, H₂ oluşumu aşırı geriliminin fazla olması ve H₂O₂ bozunması için düşük katalitik aktivite göstermesi gibi avantajlarından dolayı kullanımı tercih edilmektedir. Ayrıca karbon malzemeler mekanik olarak çok kararlı, iletken ve kimyasal dirence sahiptirler. Tez kapsamında katot olarak karbon keçe (KK) elektrot tercih edilmiştir. KK elektrot, atıksu arıtımında yüksek verimle çalışmaktadır. Bu elektrotlar, geniş yüzey alanına sahip, kolay temin edilebilir ve düşük maliyetli elektrotlardır. Sahip oldukları özel hidrodinamik koşullar sayesinde çözünmüş O₂ için yüksek kütle transfer katsayılarına ulaşılmaktadır [41, 42].

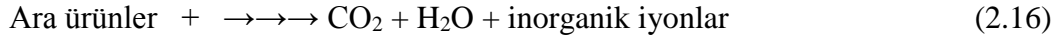
H₂O₂ tek başına zayıf bir yükseltgendir. Fakat Fe²⁺ varlığında •OH radikali oluşturarak, sistemin yükseltgeme potansiyelini önemli derecede arttırmaktadır (Eş. 2.1). EF yönteminde sürekli bir şekilde Fe³⁺, katodik olarak Fe²⁺'ya indirgenir (Eş. 2.14).



Sistem içerisinde devamlı Fe²⁺/Fe³⁺ dönüşümü, EF yönteminin maliyetini düşürmektedir. Demir tuzlarının yanı sıra bazı geçiş metalleri de H₂O₂ ile reaksiyona girerek hidroksil radikallerini oluşturabilir. Bunlardan en önemlileri; bakır, rutenyum, seryum ve mangandır [43, 44]. Fakat bu metallerinin çoğunun çevreye zararlı olması nedeniyle kullanımı uygun görülmemektedir.

Eş zamanlı olarak H₂O₂ oluşumu ve katotta Fe²⁺'nin rejenerasyonu, sistemde sürekli ve katalitik bir şekilde •OH radikali oluşumu sağlamaktadır. Oluşan radikaller hızlı bir şekilde organik kirleticilerle reaksiyona girmekte ve önce ara ürünlerin oluşumunu daha sonra da bu ürünleri, CO₂, H₂O ve inorganik iyonlara kadar yükseltgenmesini sağlamaktadır (Eş. 2.15-16).





EF yönteminin, klasik Fenton yöntemine göre bazı avantajları vardır. Bunlar;

- ❖ H_2O_2 'in taşıma, depolama ve uygulama maliyet ve risklerini minimuma indirmesi,
- ❖ Yükseltgenme kinetiğinin kontrol edilebilmesi,
- ❖ Sürekli $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 'nin katot yüzeyinde rejenerasyonu ile daha çok organik kirleticinin yükseltgenmesini sağlaması,
- ❖ Elektroliz koşullarının optimizasyonu sonrası maliyetin klasik fenton yöntemine göre azalmasıdır.

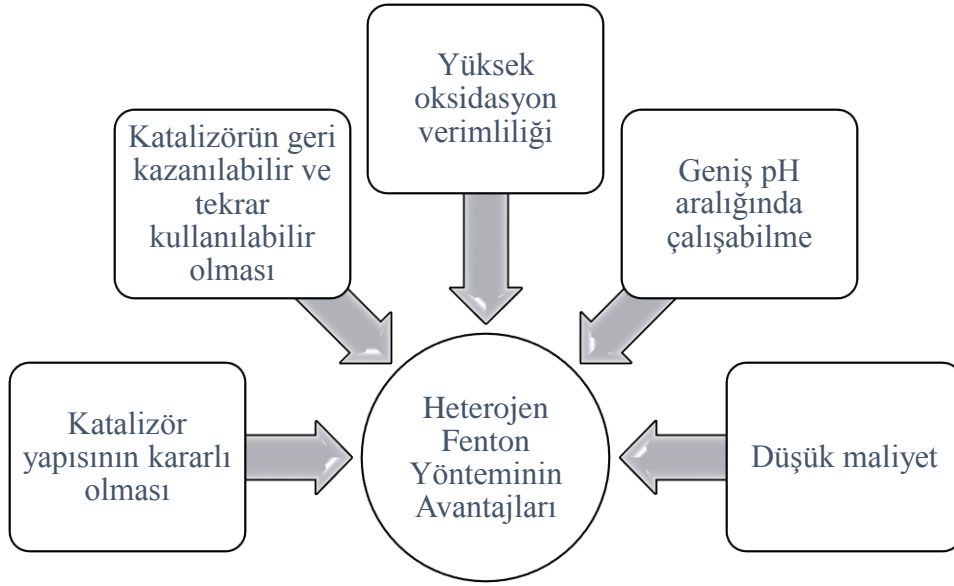
EF yönteminde katalizör olarak kullanılan demir, sisteme bazı dezavantajlar getirir. Bunlardan en önemlileri aşağıda verilmiştir:

- EF yöntemi sonrası ortamdaki demirin arıtılan sularda kalması,
- Yüksek pH çalışma aralıklarında demirin çöküp ortamda çamur oluşturmasıdır.

EF yönteminin yukarıda açıklanan demir tuzlarının kullanımından kaynaklanan dezavantajlarını ortadan kaldırmak amacıyla son yıllarda demir tuzları yerine heterojen katalizörlerin kullanımı araştırılmaktadır [45]. Tez çalışması kapsamında EF yöntemi için yeni bir katalizör olarak Fe_2O_3 -Kaolin (Fe_2O_3 -KLN) katalizörü sentezlenmiş ve homojen sistemdeki demir türleri yerine kullanımı araştırılmıştır.

2.5. Heterojen Elektro-Fenton Yöntemi

Heterojen elektro-Fenton (HEF) yöntemi, asidik ve hatta yüksek pH değerlerinde, geri kazanılabilir katı katalizörler ile H_2O_2 arasında gerçekleşen tepkimeler sonucu yüksek yükseltgeme gücüne sahip $\cdot\text{OH}$ radikalleri oluşumunu temel alır [45]. HEF reaksiyonu, 1894'de klasik homojen Fenton reaksiyonunun (Fe^{2+} ve H_2O_2 arasındaki reaksiyon) keşfedilmesinden yaklaşık 100 yıl sonra keşfedilmiştir. HEF sisteminin klasik EF yöntemine göre avantajları Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Heterojen elektro-Fenton yönteminin avantajları

Homojen sistemin en büyük dezavantajlarından birisi de arıtım işlemleri sonucu ortamda kalan yüksek miktarlarda demir atıklarıdır. Heterojen katalizörlü sistem kullanılarak bu dezavantajın etkisi azaltılmaktadır. Örnek verecek olursak, Kuan ve ark. [46] yaptıkları çalışmada organik kirletici olan 4-klorofenolü gidermek için, heterojen bir katalizör olan Fe_3O_4 'ü kullanmıştır. Kullanılan bu katalizör manyetik özellik taşıdığı için, giderim sonunda ortamdan mıknatıs yardımıyla kolaylıkla geri kazanılmıştır. Bu sayede arıtım sonrası ortamda oluşacak demir çamurları engellenmiştir. Heterojen sistem sadece katalizörün geri kazanımı ve kararlılığını geliştirmekle kalmayıp çözeltinin başlangıç ve en son pH değerini ayarlama zorunluluğunu da ortadan kaldırmayı amaçlamaktadır [47]. Bu sayede yöntemin, doğal atıklar üzerindeki kullanım alanı genişlemektedir.

Homojen EF yönteminde yalnızca reaktifler ve organik kirleticiler arasında reaksiyonlar mevcuttur. Heterojen sistemde ise bu kimyasal reaksiyonlara ek olarak katalizörün yüzey morfolojisine bağlı fiziksel etkileşimler mevcuttur. Bu fiziksel etkileşimler, heterojen sistemin verimliliğini etkiler. Bu etkileşimler sonucu heterojen sistem için aşağıda üç olası mekanizma belirtilmiştir [48] :

- i. Organik kirleticilerin katı katalizör yüzeyine kimyasal olarak adsorbe olması,
- ii. Katalizör yüzeyinden çözünerek çözeltiliye geçen $Fe^{2+/3+}$ ile hidrojen peroksitin etkileşimi sonucu homojen sistemdeki gibi $\cdot OH$ radikali üretmesi,

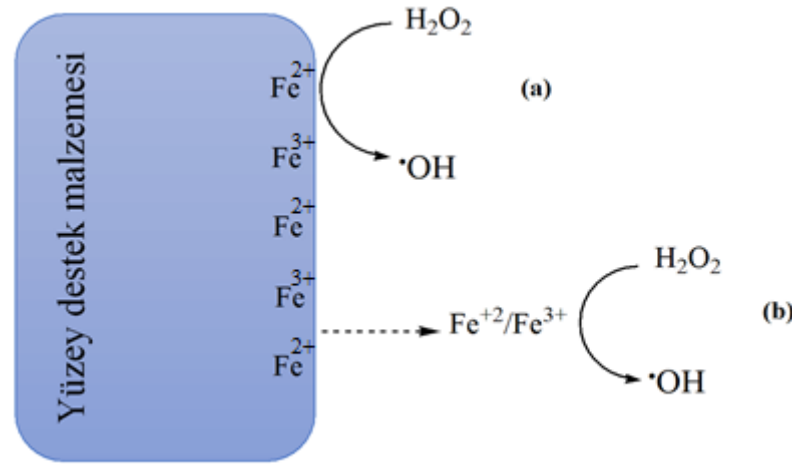
- iii. Hidrojen peroksitin katalizörün yüzeyindeki demir türleri ile etkileşimi sonucu $\cdot\text{OH}$ radikali oluşturmasıdır.

2.5.1. Heterojen elektro-Fenton yönteminde hidroksil radikali üretimi

1991'de heterojen Fenton reaksiyonlarının keşfedilmesinden bu yana $\cdot\text{OH}$ radikali oluşumu için iki mekanizma önerilmiştir [49]. İlk mekanizmada katı katalizör yüzeyinde $\equiv\text{Fe}^{\text{II}}$ ile H_2O_2 arasındaki reaksiyon sonucu hidroksil radikali oluşur (Eş.2.17). Diğer mekanizmada ise asidik ortamda çözültiye geçen Fe^{2+} ile H_2O_2 arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu $\cdot\text{OH}$ radikalleri oluşur (Eş. 2.1).



Şekil 2.4'de bu iki mekanizma gösterilmiştir. Yapılan araştırmalar bu iki mekanizmanın birbirinden ayrılmasının zor olduğunu göstermiştir.



Şekil 2.4. Heterojen katalizörler içeren EF sistemlerinde hidroksil radikal üretimi
(^a Heterojen katalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon, ^b Süzülen demir ile gerçekleşen homojen reaksiyon)

2.5.2. Literatür araştırması

Ouirimm ve ark. [50] yaptıkları çalışmada, zeytin fabrikalarının atık sularında bulunan valinik asidi, heterojen elektro-Fenton yöntemi kullanarak gidermişlerdir. Bu çalışmada katalizör olarak doğal pirit kullanılmıştır. Geniş pH aralığında çalışabilmeleri, katalizörü geri kazanabilmeleri ve maliyetinin az olması, yöntemi homojen elektro-

Fenton'a göre avantajlı kılmıştır. Vanilik asitin mineralizasyon oranını ise 4 saat süren analizlerde %89,2 olarak elde etmişlerdir.

Gao ve ark. [51] yaptıkları çalışmada heterojen katalizör olarak kitosan bileşimini demir tuzları ile modifiye etmişlerdir. Hazırlanan katalizör metilen mavisi bileşiminin renginin gideriminde kullanılmıştır. Yaklaşık 30 dakika içinde metilen mavisinin renginin tamamen giderildiğini gözlemlemişlerdir. Geri kazanılan katalizör ile 5 kere elektroliz yapılmış ve %90 oranında renk giderimi elde edilmiştir.

Wang ve ark. [52] metil oranj maddesini yükseltmek için heterojen Fenton yöntemini kullanmıştır. Yaptıkları çalışmada katalizör olarak demirin bir türevi olan "goethite" maddesini kullanmışlardır. H_2O_2 derişimi, pH değeri, metil oranj miktarı ve katalizör derişimi gibi parametrelerin, yöntem üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. H_2O_2 ve goethite miktarlarının artmasıyla birlikte metil oranjın renk giderim hızının arttığını rapor etmişlerdir. Ayrıca pH:3,0 değerinde, en hızlı yükseltgenmenin olduğunu gözlemlemişlerdir.

Barhoumi ve ark. [53] çalışmalarında florokinolon grubuna ait bir antibiyotik olan levofloksasinin atıksulardan giderimini araştırmışlardır. Çalışmalarında katalizör olarak pirit kullanmışlar ve yöntemi EF-pirit olarak adlandırmışlardır. 300 mA akım değeri ve pH:3,0 koşullarında %95 toplam organik karbon (TOK) giderimi gözlendiğini rapor etmişlerdir.

Zhang ve ark. [54] yaptıkları çalışmada politetrafloroetilen (PTFE) ile modifiye edilmiş demir-karbon katalizörünü geniş bir pH çalışma aralığında, 2,4-diklorofenol'ün yükseltgenmesini sağlamak amacıyla ilk defa heterojen elektro-Fenton yönteminde kullanmışlardır. Katalizör %20 PTFE ile modifiye edildiğinde, çok daha düşük katalizör miktarlarında ve pH:6,7 değerinde %95'i aşan yükseltgenme değerini 120 dakikada gözlemlemişlerdir. Özellikle pH çalışma aralığının yüksek olmasının, su arıtım sistemleri için umut verici olduğu belirtilmiştir.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde HEF yönteminde; yüzey alanı, gözenek hacmi, yoğunluk, gözenek boyutu ve dağılımı gibi özelliklerin katalizörün verimliliğini etkilediği rapor edilmiştir [55]. Bu nedenle katalizör yüzeyi, yüksek aktivite ve kararlılık elde etmek üzere modifiye edilmektedir [56]. Bu nedenle katalizör olarak kullanılan malzemelerin, belirli destek bileşenleri üzerinde çok küçük partiküller halinde dağılması amaçlanmaktadır. Böylelikle katalizörün kimyasal ve termal yapısı daha kararlı hale

gelmektedir [57]. Literatürde son yıllarda destek yüzey olarak kullanılan bileşenler zeolitler [58], killer [59], silikatlar [60], aljinatlar [61] ve karbon malzemeler [62] olarak rapor edilmiştir. Tez çalışması kapsamında sentezlenmesi amaçlanan katalizörün yapısını daha kararlı hale getirmek ve yüksek katalitik performans elde etmek için, destek malzemesi olarak Kaolin kullanılmıştır.

2.6. Kaolin

Kaolin (KLN) en çok kullanılan kil türlerinden birisidir. $Al_2H_4O_9Si_2$ kimyasal formülü ile gösterilir. KLN yeryüzünde oluşum kaynağı fazla olan killerin başında gelmektedir. En fazla üretildiği bölgeler ise İngiltere'nin güney batısında bulunan Cornwall bölgesi ve Amerika Birleşik Devletlerinin eyaletleri olan Georgia ve Güney Carolina'dır. Ülkemizde ise Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü'nün verilerine göre Çanakkale, Eskişehir, Kütahya, Afyon ve Kayseri bölgelerinde kaolin kaynakları bulunmaktadır.

KLN, genellikle beyaz renktedir. Parçacık boyutu ve büyüklüğü dağılımı gibi özellikler kaolinin endüstriyel alanda kullanımını etkileyen en önemli değişkenlerdir. Örneğin; kalın yapıya sahip kaolin ile ince bir parçacık boyutuna sahip kaolin arasında çok farklı fiziksel ve optik özellikler vardır. Önemli olan diğer özelliği ise smektit ve palygorskite-sepiolite kıyasla nispeten düşük yüzey alanına ve minimal katman yüküne sahip olmasıdır. Bazı kaolinlerin önemli bir özelliği ise yüksek katı derişimlerinde nispeten düşük bir viskozite değerlerine sahip olmalarıdır. Bu özellikleri kağıt kaplama ve kağıt boyama işlemleri için çok önemlidir [63]. Ayrıca kaolin ilaç sanayinde, çimento sanayinde, plastik dolgu yapımında, su arıtım sistemlerinde ve boya sanayinde kullanılmaktadır.

En önemli kullanım alanı kâğıt kaplama işlemleridir. Kâğıt üretiminde önemli değişkenler olan; dispersiyon, düşük viskozite, parlaklık, beyazlık, pürüzsüzlük ve kağıt mukavemeti gibi özelliklerin oluşumunda önemli rol oynar [64].

Ülkemizde ise üretilen kaolin %60 oranında çimento sanayinde, %30 oranında seramik sanayinde kullanılmaktadır. Geri kalan kullanım alanları ise cam, kâğıt ve diğer sektörleridir.

KLN, yukarıda belirtilen avantajlarından dolayı tez çalışması kapsamında sentezlenmesi planlanan heterojen katalizör için destek malzemesi olarak kullanılmıştır.

Yapılan literatür araştırmaları sonucunda Fe₂O₃ modifiye kaolinin katalizör olarak Fenton [65]ve foto-Fenton [66]yöntemlerinde kullanımına yönelik çalışmalar olmasına karşın, heterojen elektro-Fenton yönteminde kullanımına yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu da gerçekleştirilen çalışmanın özgün değerini teşkil etmektedir.

KLN'nin Fe₂O₃ ile modifiye edilmesiyle hazırlanan katalizörün etkinliği önemli su kirletici gruplarından birisi olan antibiyotiklerin sulardan gideriminde araştırılmıştır. Model madde olarak florokinolon antibiyotiklerinden biri olan enoksasin seçilmiştir. Bu nedenle, antibiyotiklerden kaynaklanan su kirliliği ve gideriminin önemi aşağıdaki bölümlerde kısaca açıklanmıştır.

2.7. Antibiyotik Maddeler

Çoğu zaman mikroorganizmalar kullanılarak üretilen ve belli mikroorganizmaların yapısını etkileyerek hastalık riskini ortadan kaldıran maddelere antibiyotik denir. Bu etki ya mikroorganizmayı öldürmek ya da çoğalmasını engellemek şeklinde olabilir.

1940'ların başında Sir Alexander Fleming'in penisilini keşfi ve bunun sağlık alanında kullanılmasını takiben antibiyotiklerin keşfi büyük bir hızla başlamıştır. 1970'lerin başına kadar geçen sürede birçok farklı antibiyotik keşfedilmiş ve uluslararası piyasaya kullanıma sunulmuştur. Keşfedilen bu antibiyotiklerin kimyasal bileşimleri çeşitli modifikasyonlarla yeni tür antibiyotiklerin elde edilmesine olanak sağlamıştır [67].

2.8. Antibiyotiklerin Çevreye Etkileri

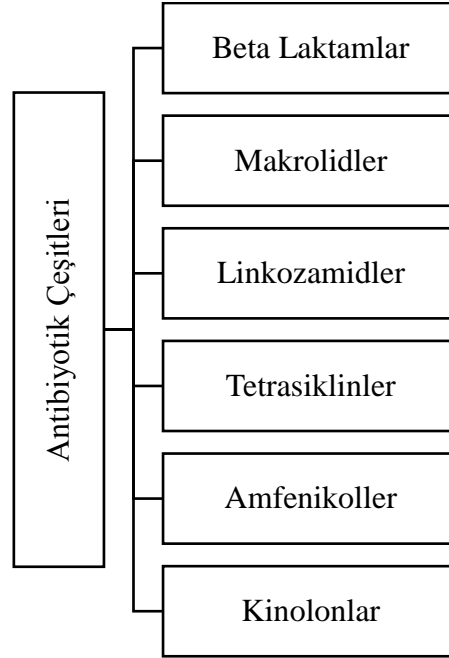
Yaklaşık 30 yıldır yapılan araştırmalar sonucu ekosistemde farmasötik bileşiklerin mevcut olduğu gözlenmektedir.1990'lı yılların ortalarına doğru bu bileşiklerin kullanımının yaygınlaşması, yeni analiz metodlarında gelişimi ile birlikte bu durumun büyük bir problem olduğu anlaşılmıştır [68, 69].

İlerleyen yıllarda yapılan birçok çalışmada insanlar ve hayvanlar üzerinde kullanılan antibiyotiklerin atık sularda olduğu tespit edilmiştir [70, 71]. Çevreye karışan bu antibiyotik bileşenler, su ve çevresinde yaşayan canlılar için risk oluşturmaktadır. Eser miktarlarda da olsa su ve çevrede bulunan ilaç atıklarının gelecek zamanda bakteri popülasyonunu ve direnelerini etkilemesi sonucunda hastalık tedavilerini de etkisiz hale getirebileceği öngörülmektedir [72, 73]. Suya karışan bu ilaç aktif maddeler, suda

yaşayan canlılar için toksisite oluşturarak bu canlıların yaşamda kalma oranını azaltıp ekolojik dengeyi bozmaktadır.

2.9. Antibiyotik Çeşitleri

Antibiyotik maddeler etki mekanizmaları ve farklı kullanım alanlarına sahip olmaları nedeniyle farklı sınıflara ayrılmaktadır. Tez kapsamında model madde olarak seçilen enoksasin bir kinolon antibiyotiğidir. Bu nedenle kinolonlar ve enoksasin aşağıda daha detaylı olarak açıklanmıştır.



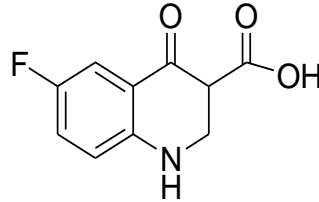
Şekil 2.5. Antibiyotik çeşitleri

2.9.1. Kinolonlar

1962 yılında sıtma hastalığı üzerine yapılan çalışmalarda nalidiksik asit kinolon grubunun ilk üyesi olarak keşfedilmiştir[74]. Nalidiksik asit dar spektrumlu, yan etkisinin fazla olması ve toksisite içermesi sebebiyle kullanımını çok uygun görülmemiştir. 1980'lerin başında ise ishal ve idrar yolu enfeksiyonları gibi hastalıklarda kullanılmaya başlanmıştır. Kullanım alanı genişleyen bu yapılar daha sonra yapılan çalışmalarla farmakokinetik aktivitelerini arttırıcı ve toksisitesini düşürücü yeni bileşikler

sentezlenmiştir [75, 76]. Etkileri ve aktiviteleri artan bu grup üyeleri yıllar boyunca birçok çeşit antibiyotik sentezine ve patentin alınmasına olanak sağlamıştır.

Kinolonlar yapısı itibariyle iki halkadan oluşmuş olup birinci pozisyonunda azot (N), üçüncü pozisyonunda ise karboksilik asit grubu (COOH) ve dördüncü karbon atomunda oksijen (O) içeren antibiyotik yapılarıdır (Şek. 2.6).



Şekil 2.6. Kinolonun kimyasal yapısı

Klinik alanda kullanıma sunulan bu kinolon grupları farmokinetik özelliklerine göre 4 ayrı gruba ayrılmıştır [77]. Tablo 2.2’de bu gruplar ve üyesi olan antibiyotikler verilmiştir.

Tablo 2.2. Kinolon çeşitleri

Grup	1.Kuşak	2.Kuşak	3.Kuşak	4.Kuşak
Kinolon	Nalidiksik Asit	Siprofloksasin	Levofloksasin	Moksifloksasin
	Oksolinik Asit	Ofloksasin	Grepafloksasin	Gatifloksasin
	Sinoksasin	Enoksasin	Sparfloksasin	Travofloksasin
	Piromidik Asit	Fleroksasin	Temarfloksasin	Sitafloksasin
	Rosoksasin		Norfloksasin	

İkinci kuşak kinolonların yapısında yenilik olarak altıncı karbona bağlı flor grupları vardır. Eklenen bu flor nedeniyle florokinolonlar olarak isimlendirilmişlerdir. Yapıya eklenen bu flor sayesinde gram negatif mikroorganizmalara karşı bu bileşiklerin etkinliğinin arttığı, ayrıca kinolon gruplarının hücreye geçmesinin daha da kolaylaştığı belirtilmiştir [78].

Florokinolon grubu antibiyotikler, insan ve veteriner hekimlikte yaygın olarak antibakteriyel ajan olarak kullanılmaktadır [79]. Yaygın olarak kullanılması sonucu ise çevresel ve gıda örneklerinde sıklıkla tespit edilmiştir [80]. Avrupa, Asya ve Amerikada bulunan sularda, değişik miktarlarda florokinolon atıklarının tespit edildiği literatürde rapor edilmiştir [81]. Raporlarda Hollanda ve Akdeniz bölgesinden alınan numunelerde

en çok bulunan türler olan, norfloksasin, siprofloksasin ve fleroksasinin derişimleri sırasıyla 7,6, 5,5 ve 5,8 ng/L olarak tespit edilmiştir. Ayrıca kinolon grubuna ait antibiyotik olan siprofloksasinin ilaç fabrikalarından çevreye gönderilmesi sonucu, ortamdaki bakterilerin direncini arttırdığı ve su ortamında yaşayan canlılara zarar verdiği rapor edilmiştir [82].

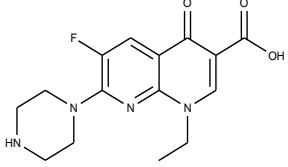
Florokinolon grubunun, antibiyotik tüketimde en büyük üçüncü grup olduğu ve gruba ait antibiyotiklerin, 2009 yılında yapılan araştırmalarda 7,1 milyar dolar satış ile küresel ilaç pazarında %17 lik bir ticari hacme sahip olduğu görülmüştür[83].

Bu tez çalışması kapsamında florokinolon grubuna ait enoksasinin sulu ortamlardan giderimi üzerinde çalışılmıştır.

2.9.2. Enoksasin

Enoksasin (ENO), florokinolonların yeni türevlerinden biridir. Diğer tüm florokinolonlara benzer bir yapıda olup, yapısal olarak 8. pozisyonunda bir azot grubu içerir. Bu yapısı itibariyle klinik olarak kullanılan ilk maddelerden nalidiksik asite benzerlik gösterir. ENO'nun fizikokimyasal özellikleri Tablo 2.3'de verilmiştir.

Tablo 2.3. Enoksasinin fizikokimyasal özellikleri

Yaygın adı	Enoksasin
Kimyasal adı	1-Etil-6-floro-4-okso-7-(1 piperazinil) - 1,8-naftiridin-3-karboksilik asit
Kimyasal formülü	C ₁₅ H ₁₇ FN ₄ O ₃
Molekül yapısı	
Erime noktası	220-224 °C
Molekül ağırlığı	320,324 g/mol

ENO kinolon grubundaki diğer bileşenler gibi DNA replikasyonunu önleyen bir mekanizmaya sahip bakterisid ajandır. Bu madde gram-negatif, gram-pozitif bakteriler ve bazı anaeroblara karşı çok geniş bir etkiye sahiptir [84].

ENO'nun birçok kullanım alanı vardır. Bunlardan en önemlileri aşağıda verilmiştir [85].

- Ağır böbrek yetmezliklerinde
- İdrar yolu enfeksiyonlarında
- Deri ve yumuşak doku enfeksiyonlarında
- Genital sistem enfeksiyonlarında
- Bağışıklık sistemi enfeksiyonlarında
- Cinsel temasla bulaşan enfeksiyonlarda

Literatür çalışmalarına bakıldığında ENO bileşiğinin atık sularda tespiti için araştırmaların olduğu görülmektedir. Tamtam ve ark. [86] yaptıkları çalışmada bazı antibiyotik türlerin tespiti için Seine nehrinde 6 ay süren analiz çalışmaları yapmışlardır. Analizler sonucu nehirde 11 ng/L ENO tespit etmişlerdir. Juan ve ark. [87] Yancheng bölgesinde bulunan güney sarı denizinde yüksek performanslı sıvı kromatografisi yöntemi ile yaptıkları analizlerde 25 farklı antibiyotik türleri bulmuşlardır. Bu analiz sonuçlarında ENO derişimini 3,3 ng/L olarak tayin edilmiştir. Analizler sonucu tespit edilen ENO miktarların sudaki organizmalar için risk taşıdığını rapor etmişlerdir. Ayrıca keşfedilen bu antibiyotik türlerin sulu ortamdan gideriminin sudaki canlı organizmalar için çok önemli olduğunu belirtmişlerdir.

Tez kapsamında organik kirlenici hedef molekül olarak ENO seçilmiştir. Sentezlenen Fe₂O₃-KLN katalizörünün EF sistemindeki etkinliği, enoksasinin giderimi üzerinde ayrıntılı bir şekilde araştırılmıştır

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Homojen Elektro-Fenton Sistemi ile Antibiyotiklerin Sudan Giderimi

Tez çalışmasının birinci kısmında, organik kirleticiler arasında önemli bir yer tutan antibiyotiklere örnek madde olarak seçilen enoksasinin (ENO) sudan giderimi, homojen elektro-Fenton (EF) yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar aşağıda listelenmiştir (Tablo 3.1).

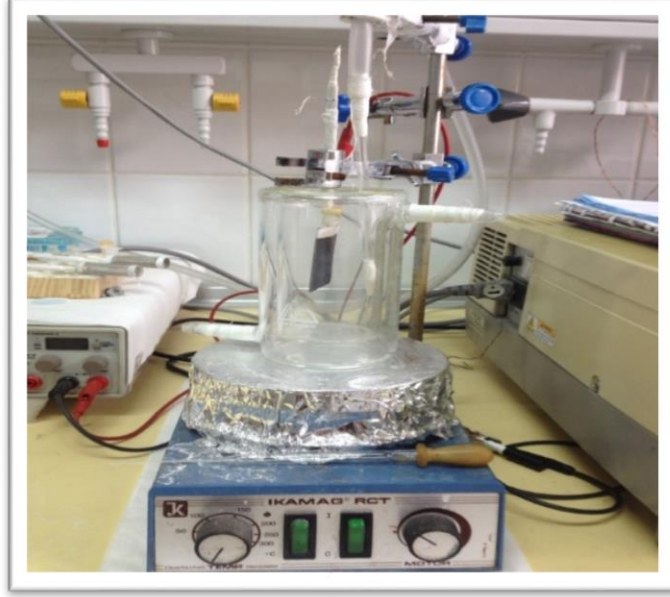
Tablo 3.1. *Kullanılan kimyasallar*

Kimyasal Adı	Markası	Kimyasal Adı	Markası
Enoksasin	Alfa-Easer	Diklorometan %99,9	Sigma Aldrich
Norfloksasin	Alfa-Easer	Etil Asetat %99	Riedel de Haen
Fe ₂ (SO ₄) ₃ .5H ₂ O (%97)	Aldrich	Kaolin	Fluka
Na ₂ SO ₄ (%98)	Aldrich	NaF %99	Fluka
FeCl ₃ .6H ₂ O	Riedel	NH ₄ NO ₃ %99	Carlo Erba
H ₂ SO ₄	Merk	KH ₂ PO ₄ %99,5	Merck
NaCl (%99,5)	Riedel de Haen	Glikolik asit	Fluka
NaNO ₃ %99	Aldrich	Formik asit	Fluka
Asetonitril %99,9	Riedel	Okzalik asit	Fluka
N,O-bis-(trimetilsilil)trifloroasetamit	Varian	Okzamik asit	Fluka
Metanol %99,9	Sigma -Aldrich	NaOH %98	Sigma Aldrich

3.1.2. Elektro-Fenton sistemi

Deneysel çalışmalarda 5,0 cm çapında 175 ml hacminde iki elektrotlu bir cam hücre kullanılmıştır (Şek. 3.1). Akımı kontrol etmek amacıyla bir DC akım (HAMEG Instruments, HM8040-3) kaynağı kullanılmıştır (Şek. 3.2). Manyetik karıştırıcı olarak RCT marka karıştırıcı kullanılmıştır. Karıştırma hızı 500 rpm olarak seçilmiştir.

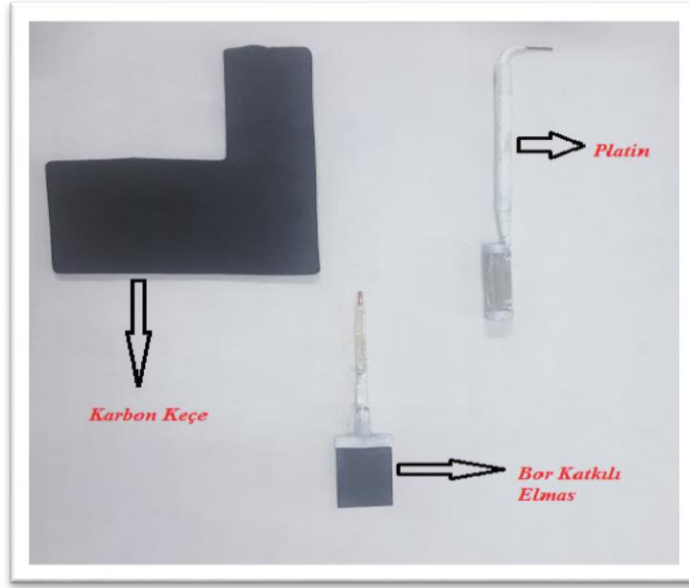
Elektrokimyasal sistem sürekli hava ile beslenmiştir. Kullanılan elektrotlar Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.1. *Elektro-Fenton deneylerinde kullanılan elektrokimyasal hücre*



Şekil 3.2. *Elektro-Fenton deneylerinde kullanılan akım sabitleyici*



Şekil 3.3. Elektro-Fenton deneylerinde kullanılan elektrotlar

3.1.3. Yükseltgenme kinetiklerinin incelenmesi

ENO'nun EF yöntemiyle sudan giderilmesi çalışmalarında elektroliz ortamında kalan ENO derişimi Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) analizleriyle belirlenmiştir. Agilent 1100 marka HPLC sistemi ve inertsil ODS-3 (5 µm, 4,6x250 mm) marka kolon kullanılmıştır. Analizler esnasında kolon sıcaklığı 30°C'de sabit tutulmuştur. Enjeksiyon miktarı ise 10 µL olarak belirlenmiştir. ENO'nun yükseltgenme süresince oluşan ara ürünleri belirlemek için gradient sistem kullanılmıştır. 0,01M KH₂PO₄ (pH:2,5) tampon çözeltisi(A) ve %5 deiyonize su-%95 Metanol çözeltileri(B), hareketli faz olarak kullanılmıştır. Analiz koşulları Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Enoksasin derişimi tayininde kullanılan HPLC analiz koşulları

Zaman (dk.)	A: KH ₂ PO ₄ %	B: %95 CH ₃ OH %	Akış hızı (mL dk ⁻¹)	Dalga boyu (nm)
0	80	20	0,8	282
2	80	20		
10	50	50		
12	50	50		
15	80	20		
18	80	20		



Şekil 3.4. Agilent 1100 marka HPLC cihazı

Hidroksil radikalleri ile organik kirleticiler arasındaki tepkimeye ait hız sabiti, yarışma kinetiği kullanılarak belirlenmiştir. Referans madde olarak 4-hidroksibenzoik asit (25 °C’de $k = 2,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) kullanılmıştır [88]. Eşit derişimde 4-hidroksibenzoik asit ve ENO içeren çözeltilerin elektrolizi esnasında alınan örneklerin HPLC analizleri gerçekleştirilmiştir. Hız sabiti deneylerinde kullanılan analiz koşulları Tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.3. Hız sabitlerinin belirlenmesinde kullanılan HPLC analiz koşulları

Zaman(Dk.)	A: KH ₂ PO ₄ %	B:%95 CH ₃ OH %	Akış hızı (mL dk ⁻¹)	Dalga boyu (nm)
0	90	10	0,8	282
2	90	10		
16	35	65		
18	35	65		
22	90	10		
25	90	10		

3.1.4. Aromatik ara ürünlerin belirlenmesi

EF yöntemi kullanılarak ortamda üretilen yüksek aktiviteli hidroksil radikalleri, ENO ile etkileşerek çeşitli aromatik yükseltgenme ürünleri oluşturmaktadır. Oluşan bu ürünlerin tayinleri, sıvı kromatografi-kütle spektrometri (LC-MS) ve gaz kromatografi-kütle spektrometri (GC-MS) analizleriyle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. *Finnigan-PolarisQ, Thermo-Electron Corporation marka GC-MS cihazı*

LC-MS analizlerinde Agilent 1290 marka sıvı kromatografi kütle spektrometri sistemi kullanılmıştır. Bu sistem; ikili pompa, bir otomatik örnek verici, kolon fırını ve bir kütle spektrometrisinden oluşmaktadır. LC-MS analiz koşulları Tablo 3.4 de verilmiştir.

Analiz süresince kolon sıcaklığı 30°C’de sabit tutulmuştur. Yükseltgenme süresince oluşan ara ürünler gradient hareketli faz sistemi kullanılarak ayrılmıştır. Hareketli fazın A kısmında %95 H₂O+ %5 CH₃OH + %0,1 HCOOH, B kısmında ise %95 CH₃OH + %5 H₂O+ %0,1 HCOOH kullanılmıştır. Enjeksiyon miktarı ise 10 µL olarak belirlenmiş olup analizler pozitif mod kullanılarak yapılmıştır.

Tablo 3.4. *LC-MS analiz koşulları*

Zaman (dk)	A fazı %	B fazı %	Akış hızı (mL dk ⁻¹)
0	100	0	0,2
3	100	0	
30	50	50	
32	50	50	
35	0	0	
45	0	0	

GC-MS analizleri Finnigan-PolarisQ, Thermo-Electron Corporation marka cihaz ile yapılmıştır (Şek. 3.5). GC-MS analizlerinde kullanılacak örnekler için uygun derişimlerde elektroliz gerçekleştirilmiştir. Alınan bu örnekler diklorometan ve etil asetat ile ekstrakte edilmiştir. Bu numuneler Buchi marka döner buharlaştırıcı kullanılarak çözücüleri uçurulmuştur. Elde edilen ekstraktlar GC-MS ile analiz edilmiş ve anlamlı sonuçlar elde edilememiştir. Bu nedenle ara ürünlerin uçuculuğunun arttırılması için türevlendirme işlemi yapılmıştır. Türevlendirme ajanı olarak N,O-bis-(trimetilsilil)trifloroasetamit (BSTFA) kullanılmıştır. Bu amaçla elektro-Fenton elektrolizlerinden alınan numunelerin çözücüsü üzerinden azot gazı geçirilerek buharlaştırılmış, kalan katı kısım ise metanol ile çözülmüştür. Bu çözültiden 100 µL alınıp metanol buharlaştırılmıştır. Kalan kısım üzerine ise 100 µL etilasetat ve 50 µL BSTFA ilave edilmiştir. Bu çözelti 80°C'de 1 saat ısıtılmış ve GC-MS analizleri yapılmıştır. Analizlerde Rxi®-5-MS (30m) kolonu kullanılmıştır. GC-MS analiz koşulları Tablo 3.5'de verilmiştir.

Tablo 3.5. *GC-MS analiz koşulları*

Başlangıç sıcaklığı (°C)	Sıcaklık artış hızı (°C dk ⁻¹)	Son sıcaklık (°C)
50 (4 dk)	10	280

3.1.5. Karboksilik asitlerin belirlenmesi

ENO'nun EF yöntemiyle elektrolizi süresince ortamda farklı türlerde karboksilik asitler oluşmaktadır. Bu türlerin tespiti için HPLC analizleri gerçekleştirilmiştir.

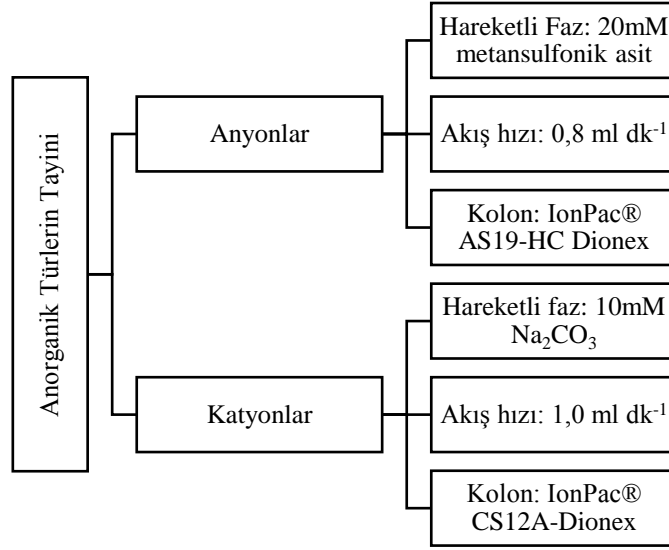
Analizlerde Supelcogel H ($\phi = 7,8 \times 300$ mm) marka kolon kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı 40°C 'de sabit tutulmuş, tayin dalga boyu olarak 210 nm kullanılmıştır. Hareketli faz olarak 4 mM H_2SO_4 kullanılmıştır. Akış hızı ise $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

3.1.6. İnorganik iyonların belirlenmesi

EF yönteminde elektroliz süresince ENO'nun yapısında bulunan heteroatomlar, radikallerle etkileşerek anorganik türlere yükseltgenirler. Açığa çıkan inorganik türlerin nicel ve nitel tayini, iletkenlik dedektörü ile donatılan Dionex ICS-1100 marka iyon kromatografisi (IC) ile gerçekleştirilmiştir (Şek. 3.6). İnorganik iyonların tayini için kullanılan IC analiz koşulları Şekil 3.7 de verilmiştir.



Şekil 3.6. *Dionex ICS-1100 marka IC cihazı*



Şekil 3.7. IC analiz koşulları

3.1.7. Toplam organik karbon (TOK) değerlerinin izlenmesi

Toplam organik karbon analizleri Shimadzu TOC-L marka cihazla yapılmıştır (Şek. 3.8). Toplam organik karbon miktarı, toplam karbon miktarı ile inorganik karbon arasındaki fark alınarak hesaplanmıştır. Cihazın kalibrasyonu için potasyum hidrojen ftalat ve sodyum hidrojen karbonat çözeltileri kullanılmıştır. Sisteme toplam karbon tayini için 50 µL, inorganik karbon tayini için 800 µL numune enjekte edilmiştir.



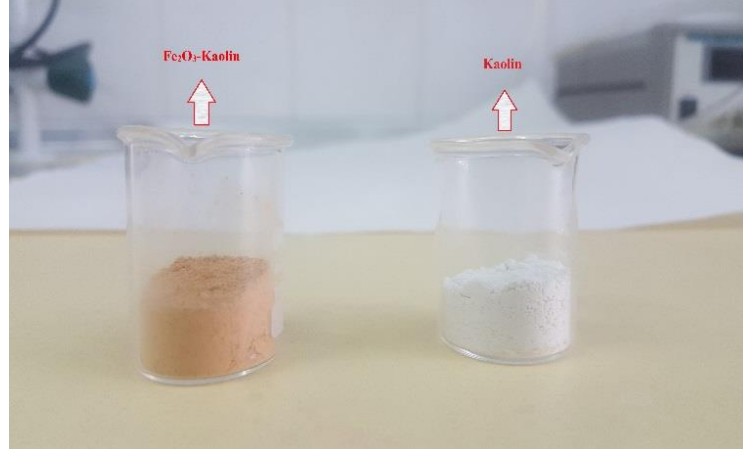
Şekil 3.8. Shimadzu marka TOC cihazı

3.2. Heterojen Elektro-Fenton Yöntemiyle Enoksalinin Sudan Giderimi

Tez çalışmasının ikinci kısmında, EF yönteminde kullanılmak üzere heterojen demir kaynağı olan Fe_2O_3 -Kaolin katalizörü sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Karakterizasyon işlemleri için XRD, SEM/EDX, AAS ve BET analizleri kullanılmıştır.

3.2.1. Fe_2O_3 -Kaolin katalizörünün sentezlenmesi

Heterojen elektro-Fenton (HEF) yöntemi için katalizör olarak Fe_2O_3 ile modifiye edilmiş Kaolin (Fe_2O_3 -KLN) sentezlenmiştir. İlk basamakta 2,5 gram kaolin beherde 10 ml deiyonize su ile 2 saat karıştırılmıştır. Çözeltinin üzerine 0,25 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ilave edilmiş ve 4 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 4 saat sonunda hazırlanan çözelti üzerine, 0,5M NaOH çözeltisi pH:7,0 olana kadar, damla damla ilave edilmiştir. Çözeltinin renginin açık sarıdan kahverengiye döndüğü gözlenmiştir. Oda koşullarında 24 saat bekletilen bu çözelti, mavi bant süzgeç kâğıdından süzülmüştür. Süzüntüde Cl^- iyonu bulunmayana kadar su ile yıkanmıştır. Süzgeç kâğıdında kalan katı kısım, fırında $600^\circ C$ 'de 4 saat bekletilmiştir. Fırından alınan katı tanecikler havanda ezilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. Sentezlenen Fe_2O_3 -KLN ve saf kaolin Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Sentezlenen Fe_2O_3 -Kaolin

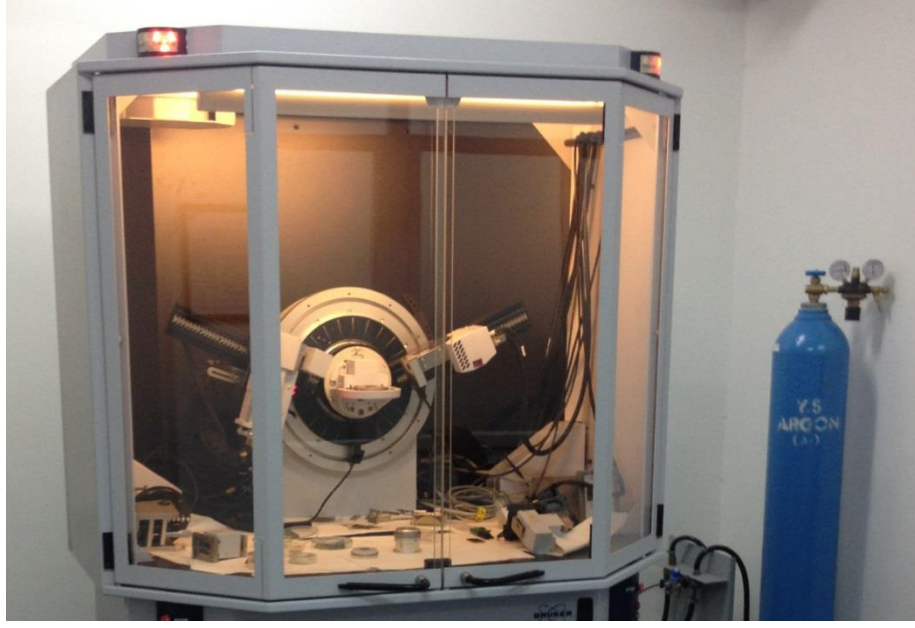
3.2.2. Fe_2O_3 -Kaolin katalizörünün karakterizasyonu

Hazırlanan katalizörün karakterizasyonu için XRD, SEM/EDX, AAS ve BET analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.1. X-Işını kırınım (XRD) analizleri

Bu yöntemde, kristal yapıda olan bileşiklerin kendilerine özgün atomatik yapıları nedeniyle, üzerine yollanan X- ışınlarının bir kısmını kırıp saçılmalarına neden olur. Yüzeyde kırılmayan ışın demeti ise atomlar ile etkileşir. Yüzeyde kırınımına uğrayıp saçılan X-ışınlarının ölçülmesi işlemi, bu yöntemin temelini oluşturmaktadır.

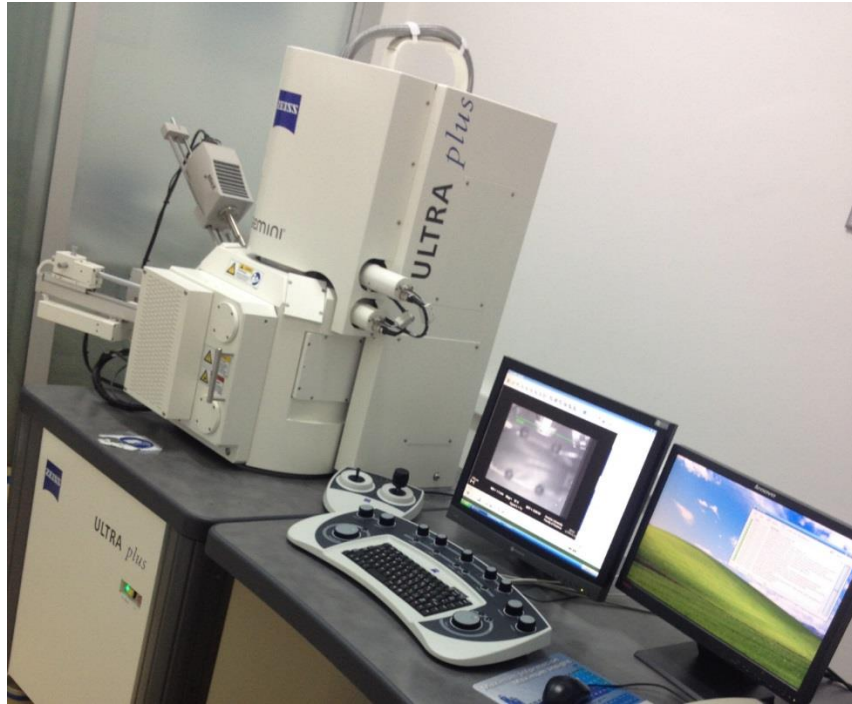
XRD analizlerinde BRUKER D8 Advance marka cihaz kullanılmıştır (Şek. 3.10). Tarama işlemleri 2θ açısı, 10-60 derece aralığında taranmıştır. Saf kaolin ile sentezlenen Fe_2O_3 -Kaolin numuneleri sisteme verilmiştir Elde edilen spektrumlar literatürle karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.10. X-Işını Kırınım cihazı (XRD)

3.2.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

SEM yöntemi son yıllarda karakterizasyon amaçlı kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Bu yöntem sayesinde numunenin yüzey topografyası, kristal yapısı ve kimyasal bileşimi hakkında bilgi sağlanmaktadır [89].



Şekil 3.11. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM analizlerinde Zeiss-Ultraplus marka cihaz kullanılmıştır (Şek. 3.11). Saf kaolin, sentezlenen Fe_2O_3 -Kaolin ve HEF yönteminde kullanılmış Fe_2O_3 -KLN katalizörünün ayrı ayrı SEM analizleri yapılmıştır. Numuneler SEM analizlerinden önce 40 mA’de 60 s süreyle altın kaplanmıştır.

3.2.2.3. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) analizleri

Gaz halindeki atomların ışıkla etkileşimi sonucu, ışığın absorpsiyon değerinin ölçülmesi temeline dayanan bir nicel analiz yöntemidir. AAS analizlerinde PerkinElmer AAnalyst800 marka cihaz kullanılmıştır (Şek. 3.12). AAS analizler iki kısımdan oluşmuştur. İlk kısımda sentezlenen Fe_2O_3 -KLN katalizörün içerdiği demir miktarının analizi için katalizör HCl içerisinde çözülmüş ve analizi yapılmıştır. İkinci kısımda ise HEF yönteminde kullanılmış katalizörün demir derişimi analizi yapılmıştır. AAS analiz koşulları Tablo 3.6’da verilmiştir.



Şekil 3.12. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi cihazı

Tablo 3.6. AAS analiz koşulları

Element	Fe
Dalga boyu (nm)	248,3
Alev tipi	Asetilen / Hava
Ortama uygulanan akım değeri (mA)	38

Kalibrasyon eğrisi için 1, 2, 3 ve 5 ppm $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ standart çözeltileri kullanılmıştır. Ayrıca standart çözeltiler hazırlanırken seyreltme işlemi %0,1 HNO_3 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.4. BET analizleri

Yüzey alanı ölçüm yöntemlerinden birisi de Brunauer, Emmett, and Teller (BET) yöntemidir. Bu yöntemde numune, belirli basınç altında azot gazını adsorplar. Adsorplanan bu azot gazının hacminin ölçülmesi, yöntemin temel noktasını oluşturmaktadır. BET analizlerinde Quantachrome Inst. Nova 2200 marka cihaz kullanılmıştır (Şek. 3.13). Deney çalışmalarına başlamadan önce 80°C 'de 2 saat degaz işlemi yapılmıştır. Saf kaolin ve Fe_2O_3 -KLN katalizörleri kullanılarak yapılan analizler 300°C 'de 6 saat sürmüştür. Saf kaolin, sentezlenen Fe_2O_3 -KLN ve HEF yönteminde kullanılmış Fe_2O_3 -KLN katalizörünün yüzey alanı ölçümü BET analiziyle yapılmıştır.



Şekil 3.13. BET cihazı

3.2.3. Heterojen elektro-Fenton sistemi

Bölüm 3.1.2'de belirtilen elektrokimyasal hücre düzeneği, akım sabitleyici ve elektrot türleri kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Çözünür demir tuzları yerine sentezlenen Fe_2O_3 -KLN katalizör olarak kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında elde edilen bulgular üç başlıkta anlatılmıştır. İlk kısımda enoksasinin (ENO) elektro-Fenton (EF) yöntemiyle yükseltgenme kinetiği incelenmiştir. İkinci aşamada sentezlenen Fe₂O₃-KLN katalizörünün heterojen elektro-Fenton (HEF) yönteminde etkinliği incelenmiştir. Son aşamada ise HEF yöntemi ile homojen EF yönteminin ENO gideriminde etkinlikleri karşılaştırılmıştır.

4.1. Homojen Elektro-Fenton Sistemi ile Enoksasinin Gideriminin İncelenmesi

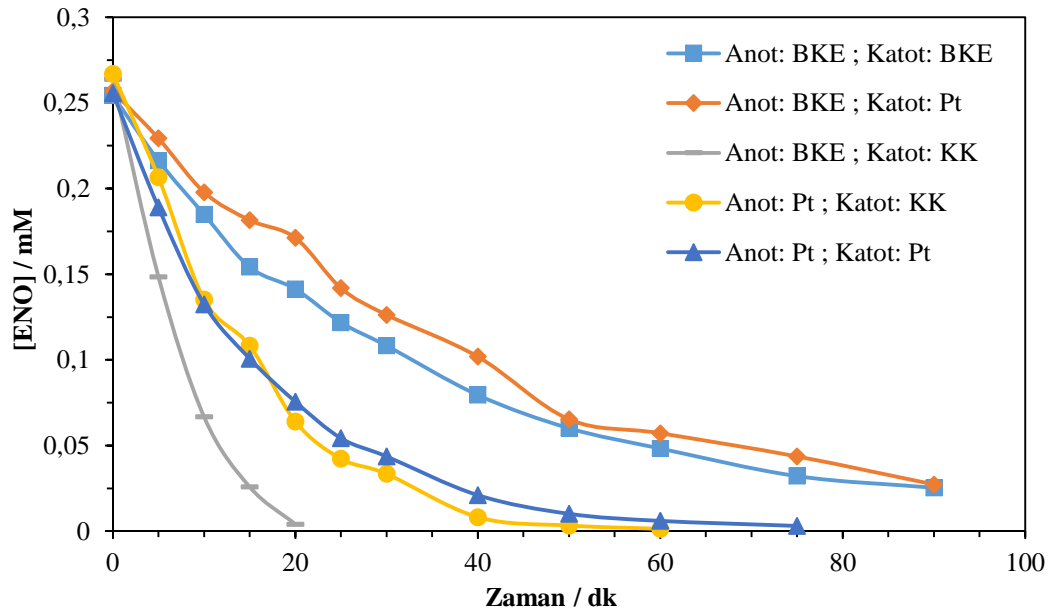
Tez çalışmalarının ilk kısmında, son yıllarda atık su arıtımı sistemlerinde kullanılan homojen EF sisteminin, ENO giderimi üzerindeki etkinliği incelenmiştir. EF sisteminde, sistem içinde oluşturulan hidrojen peroksit ve •OH radikalının, ENO'yu yükseltgeyerek zararsız türlere dönüştürdüğü gözlenmiştir. Bu aşamada sistemin verimliliğini etkileyen elektrot türü, akım miktarı, sistemi katalize eden Fe³⁺ miktarı ve destek elektrolit türlerinin etkisi, HPLC ve TOK analizleri ile belirlenmiştir. Hidroksil radikali ile ENO arasında gerçekleşen tepkime sonucu, ortamda kalan ENO miktarı yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) yöntemiyle takip edilmiştir. Elektroliz süresince ENO'nun mineralizasyon etkinliği ve ortamdaki organik madde içeriği toplam organik karbon (TOK) analizleriyle belirlenmiştir. Yükseltgenme sırasında ortamda oluşan ara ürünler, karboksilik asitler ve anorganik iyonların tayinleri HPLC, sıvı kromatografi-kütle spektrometri (LC-MS), gaz kromatografi-kütle spektrometri (GC-MS) ve iyon kromatografi (IC) analizleriyle takip edilmiştir.

4.1.1. Farklı elektrot sistemlerinin elektro-Fenton yönteminde etkinliğinin incelenmesi

Şekil 3.1'de belirtilen düzenek kullanılarak ENO giderimi, HPLC ve TOK analizleri yapılarak incelenmiştir. Elektrot çiftleri olarak karbon keçe (KK)-bor katkılı elmas (BKE), karbon keçe –Platin (Pt), Pt-Pt ve BKE-BKE kullanılmıştır.

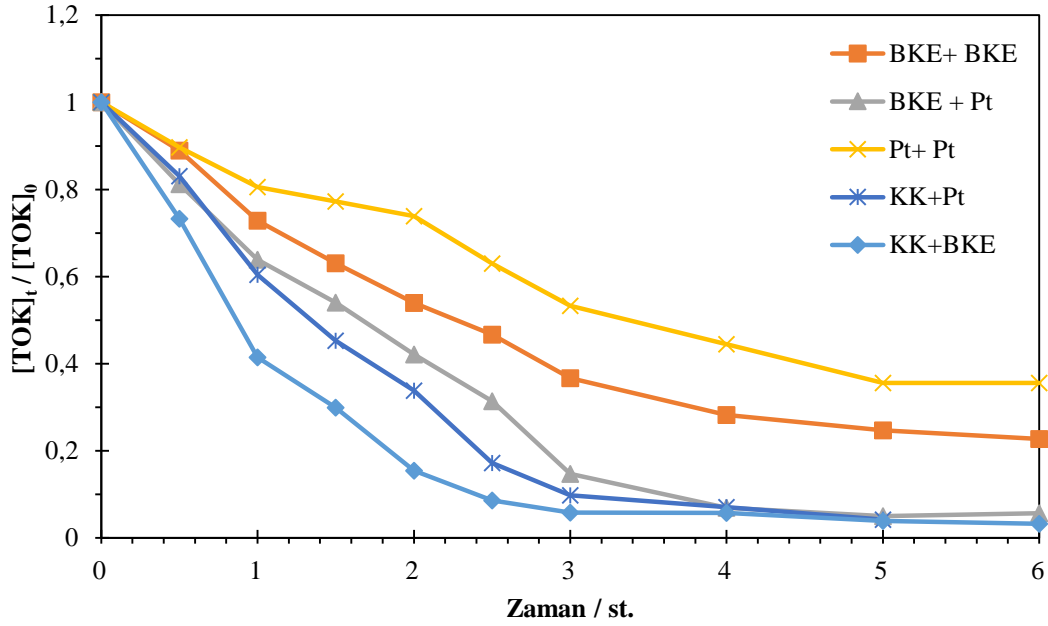
HPLC analizleri sonucu tüm elektrot kombinasyonlarında ENO'nun derişiminin azaldığı gözlenmiştir (Şek. 4.1). En iyi giderimin KK-BKE ve KK-Pt elektrot çiftleriyle elde edildiği gözlenmiştir. KK-BKE elektrot çifti kullanılarak yapılan elektrolizde 20 dakika içinde, KK-Pt elektrotları kullanıldığında ise yaklaşık 60 dakika sürede ENO'nun derişiminin bittiği gözlenmiştir. BKE elektrodunun yüzey alanının geniş olması, daha

yüksek O₂-gerilimine sahip olması, daha hızlı bir şekilde ENO'nun yükseltgenmesini sağlamıştır. Buna ek olarak Pt elektrotla kıyaslandığında daha fazla [•]OH radikali oluşturduğu literatürde birçok kez rapor edilmiştir [90, 91]. KK-BKE elektrotlar kullanılarak yapılan deneyde, ortamda 2 farklı kaynaktan hidroksil radikalleri üretilmektedir. Bunlardan ilki Fenton reaksiyonundan (Eş. 2.1) gelen hidroksil radikali kaynağıdır. Bir diğeri ise BKE'nin yüzeyinde suyun yükseltgenmesi sonucu elde edilen hidroksil radikalleridir (Eş. 4.1). Bu iki kaynaktan gelen hidroksil radikallerinin etkisi ENO'nun yükseltgenme hızını arttırmıştır.



Şekil 4.1. Elektro-Fenton koşullarında farklı elektrotlar varlığında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiği;
 $[\text{Fe}^{3+}]_0: 0,1 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0: 0,05 \text{ M}$, $I: 60 \text{ mA}$, $\text{pH}: 3,0$, $V: 0,175 \text{ L}$

Farklı elektrotlar kullanılarak ENO'nun yükseltgenmesi esnasında başlangıç TOK miktarlarının zaman ilerledikçe azaldığı gözlenmiştir. En hızlı TOK giderimi ise KK-BKE elektrotlarıyla yapılan elektrolizde elde edilmiştir (Şek. 4.2). KK-BKE elektrotlar kullanılarak yapılan elektrolizde, 3 saat içerisinde %92.76 civarında TOK miktarı giderimi gözlenmiştir. Bu sonuçlar bize [•]OH radikallerinin ENO'nun yapısında mevcut olan organik türlerle etkileştiği, onları H₂O ve CO₂'ye kadar yükseltgediğini göstermektedir.



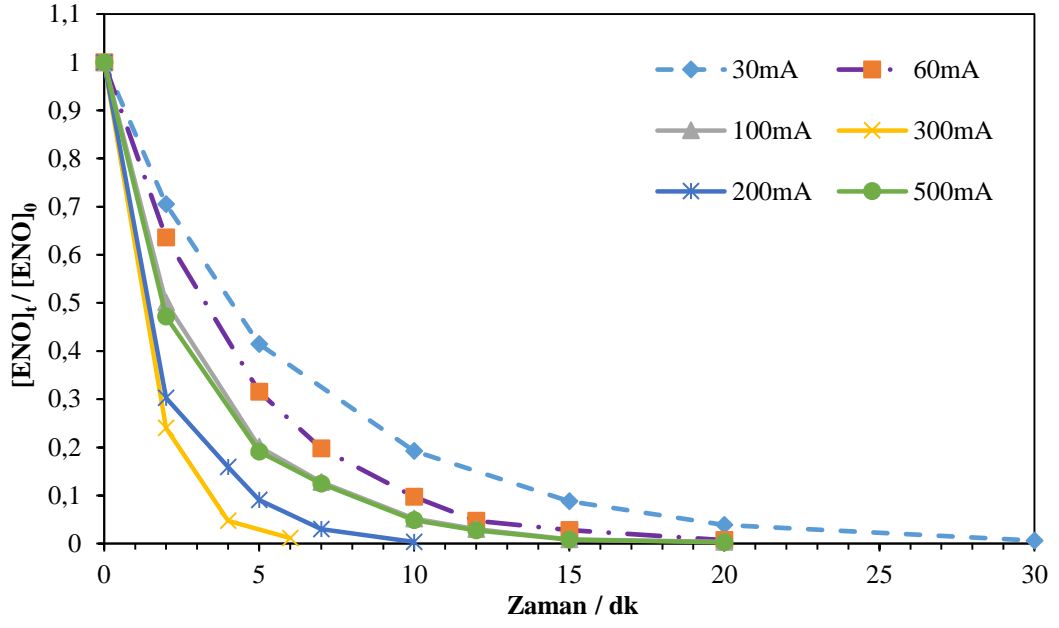
Şekil 4.2. Elektro-Fenton koşullarında farklı elektrotlar varlığında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman-TOK grafiği;
 $[ENO]_0:0,25 \text{ mM}$, $[Fe^{3+}]_0:0,1 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4]_0: 0,05 \text{ M}$, $I:60\text{mA}$, $pH:3,0$,
 $V:0,175L$

HPLC ve TOK analizleri sonuçları incelendiğinde, ENO'nun elektro-Fenton yöntemiyle giderilmesi için en iyi elektrot çiftinin KK-BKE elektrot çifti olduğu sonucuna varılmıştır.

4.1.2. Çalışma akımının optimizasyonu

Akım değeri, EF sisteminin en önemli değişkenlerinden birisidir. Çalışma elektrotları olarak önceki çalışma verilerine göre KK-BKE kullanılmıştır. Çalışılacak akım değerleri 30 mA, 100 mA, 200 mA, 300 mA ve 500 mA olarak seçilmiştir.

Şekil 4.3'de EF yönteminde farklı değerlerinde ENO'nun yükseltgenmesi sırasındaki derişim değerleri gösterilmiştir. Artan akımla birlikte ENO'nun derişiminin hızla azaldığı gözlenmiştir. Fakat akım değeri 300 mA'dan 500 mA'ya çıkarıldığında, ENO'nun yükseltgenme hızının düştüğü görülmüştür.

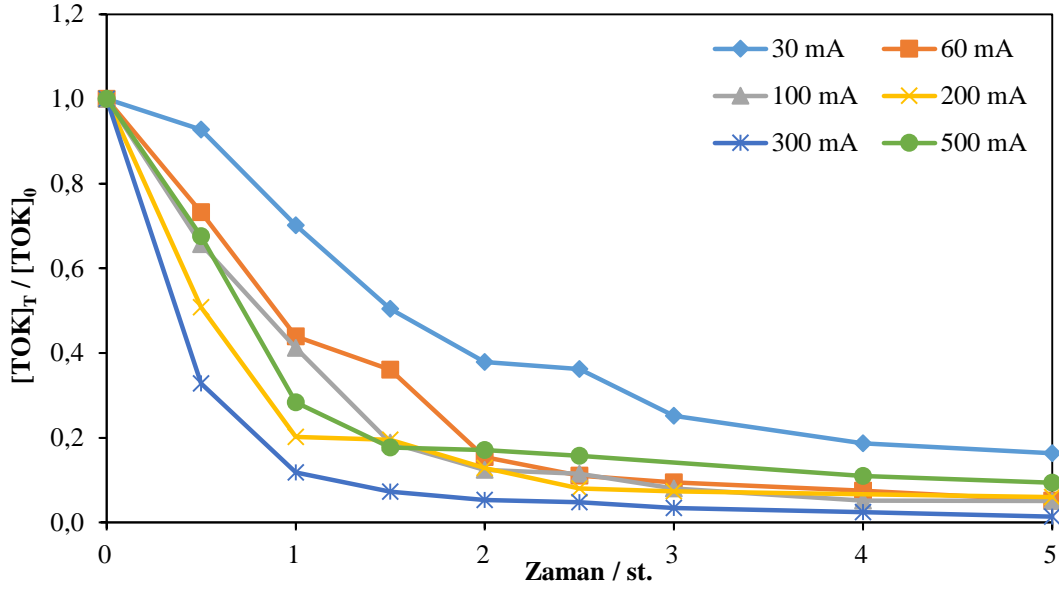


Şekil 4.3. Elektro-Fenton koşullarında farklı akım miktarlarında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiği;
 $[Fe^{3+}]_0: 0,1 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4]_0: 0,05 \text{ M}$, KK-BKE, pH:3,0, V:0,175L

Şekil 4.4'de tüm akım değerlerinde TOK miktarının azaldığı gözlenmiştir. Tüm elektrolizlerde ENO'nun başlangıç TOK değeri $40,1 \text{ mg C L}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. 30 mA akım değeri hariç tüm akım değerlerinde TOK miktarının sıfır değerine çok yaklaştığı gözlenmiştir. 30 mA akım değerinde, 5. saatin sonunda ortamda organik karbon derişimi $9,14 \text{ mg C L}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Akım değeri 60 mA yapıldığında ise TOK giderim hızının arttığı gözlenmiştir. 300 mA akım değerinde elektroliz yapıldığında ise en hızlı mineralizasyon gerçekleşmiştir. 500 mA akım değerinde çalışıldığında ise TOK giderim hızının düştüğü görülmüştür.

Hem HPLC hemde TOK analizlerinde 500 mA akım değerinde çalışıldığı zaman yükseltgenme ve mineralizasyon hızının düştüğü gözlenmiştir. Yüksek akım değerlerinde H_2O_2 oluşumu yerine H_2O oluşumunun gözlenmesi (Eş. 4.2) ve BKE elektrotun yüzeyinde suyun hidrojen peroksit yerine oksijen gazı oluşturması (Eş. 4.3), yükseltgenme ve mineralizasyon hızlarının düşmesine neden olmuştur.

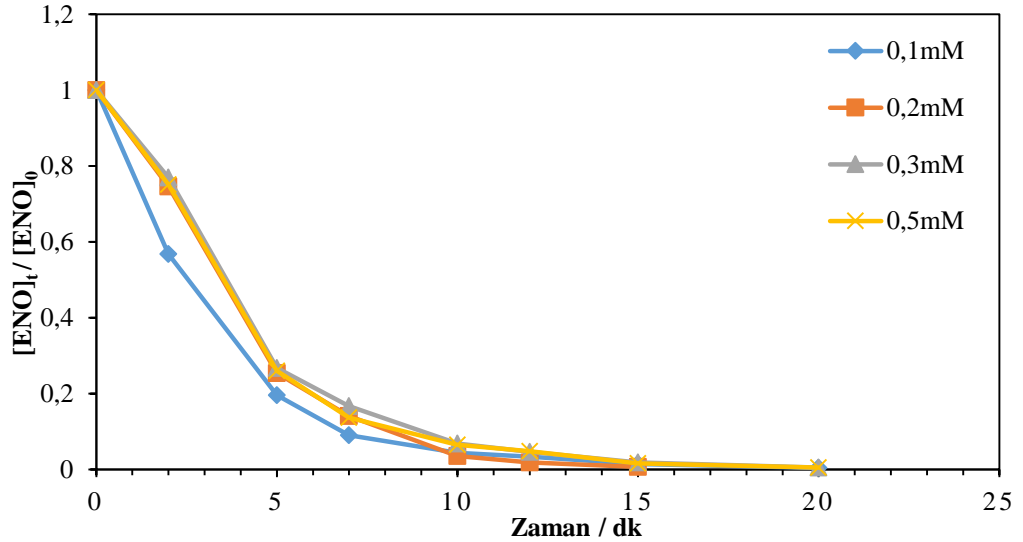




Şekil 4.4. Elektro-Fenton koşullarında farklı akım varlığında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman-TOK grafiği;
 $[ENO]_0:0,25 \text{ mM}$, $[Fe^{3+}]_0:0,1 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4]_0: 0,05 \text{ M}$, KK-BKE, $pH:3,0$, $V:0,175L$

4.1.3. Katalizör miktarının optimizasyonu

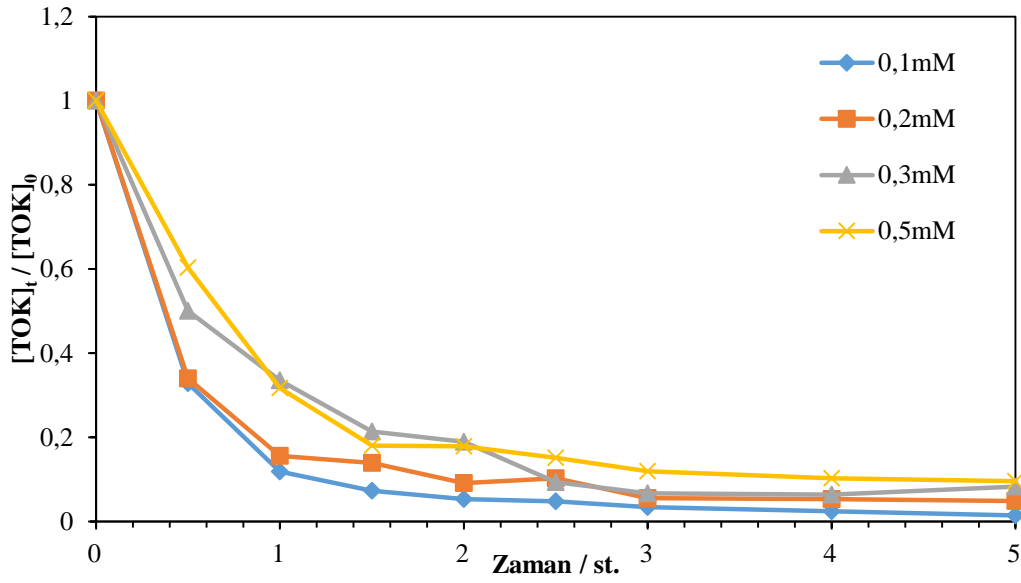
EF yönteminde sistemi etkileyen değişkenlerden birisi de sistemi katalize eden Fe^{3+} miktarıdır. Katalizör miktarının etkisini incelemek için çalışmalarda sırasıyla 0,1 mM, 0,2 mM, 0,3 mM ve 0,5 mM Fe^{3+} kullanılmıştır.



Şekil 4.5. Elektro-Fenton koşullarında farklı derişimlerde Fe^{3+} varlığında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiği;
 $I:60 \text{ mA}$, $[Na_2SO_4]_0: 0,05 \text{ M}$, KK-BKE, $pH:3,0$, $V:0,175L$

Şekil 4.5’de görüldüğü gibi 0,1 mM Fe³⁺, 0,2 mM Fe³⁺ ve 0,3 mM Fe³⁺ kullanılarak yapılan elektrolizlerde ENO’nun derişimindeki azalma hızlarının çok benzer sonuçlar verdiği görülmüştür. Fakat Fe³⁺ derişimini 0,1 mM’den 0,5 mM’a yükselttiğimizde ise ENO’nun yükseltgenme hızının azaldığı gözlenmiştir.

TOK değerleri analiz edildiğinde HPLC analizleri ile benzer sonuçlar görülmüştür (Şek. 4.6). Fakat 0,1 mM Fe³⁺ ve 0,5 mM Fe³⁺ analizlerinin sonuçları irdelendiğinde giderim hızında büyük azalma gözlenmiştir.



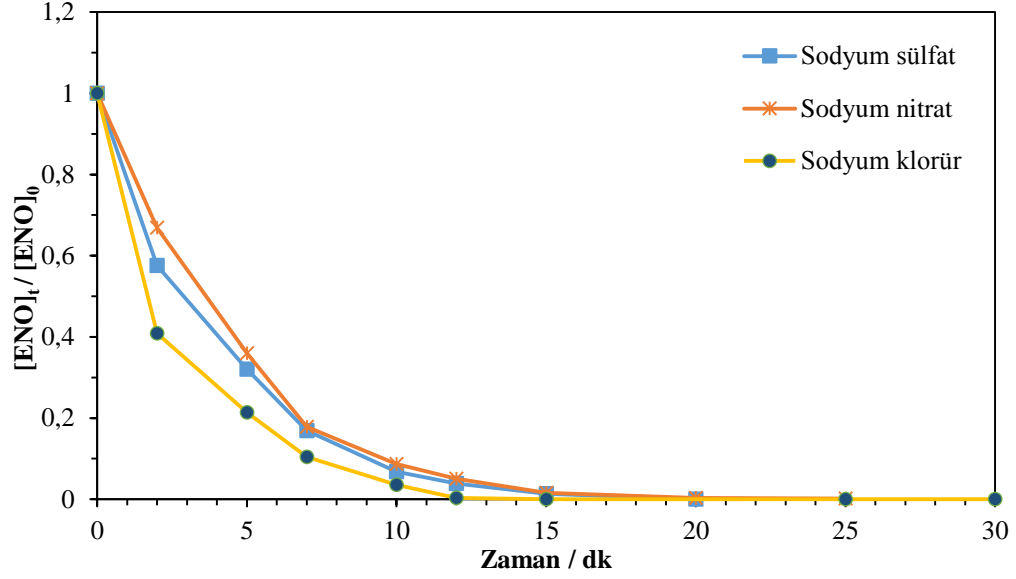
Şekil 4.6. Elektro-Fenton koşullarında farklı derişimlerde Fe³⁺ varlığında enoksalinin yükseltgenmesine ait zaman -TOK grafiği;
 [ENO]₀:0,25 mM, I:60 mA, [Na₂SO₄]₀: 0,05 M, KK-BKE, pH:3,0, V:0,175L

Yüksek derişimlerde Fe³⁺ elektroliz ortamına ilave edildiğinde, ortamda sistemi yavaşlatıcı bir reaksiyon ortaya çıkmaktadır (Eş. 4.4). Bu reaksiyonda sistemdeki hidroksil radikalleri ile Fe²⁺ tepkimeye girerek sistemin yükseltgeme gücünü azaltır [92]. Hem HPLC hem de TOK analizleri sonucu, EF yöntemi için optimum Fe³⁺ derişimi 0,1 mM olarak belirlenmiştir.



4.1.4. Farklı destek elektrolit türlerinin homojen elektro-Fenton yönteminde etkinliğinin incelenmesi

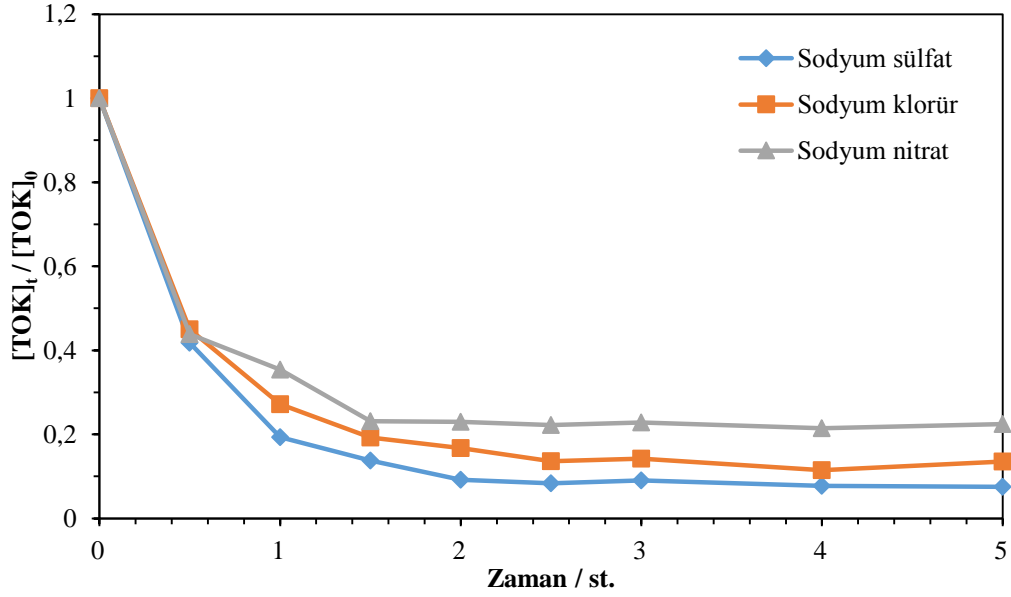
Çalışmalarda destek elektrolit türleri olarak en fazla kullanılan sodyum tuzlarından olan Na_2SO_4 , NaCl ve NaNO_3 kullanılmıştır. Farklı destek elektrolitler kullanılarak yapılan elektrolizler Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.7. Elektro-Fenton koşullarında farklı destek elektrolit türleri varlığında enoksalinin yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiği; $[\text{Fe}^{3+}]_0:0,1 \text{ mM}$, $I:60\text{mA}$, KK-BKE elektrot, $\text{pH}:3,0$, $V:0,175\text{L}$

Görüldüğü gibi enoksalinin yükseltgenme hızı NaCl varlığında Na_2SO_4 ve NaNO_3 'e göre daha hızlıdır.

Farklı destek elektrolitler kullanılarak mineralizasyon etkinliği TOK analizleriyle incelenmiştir. En hızlı mineralizasyonun Na_2SO_4 kullanıldığında olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.8. Elektro-Fenton koşullarında farklı destek elektrolitler varlığında enoksalinin yükseltgenmesine ait zaman-TOK grafiği;
 $[ENO]_0:0,25 \text{ mM}$, $[Fe^{3+}]_0:0,1 \text{ mM}$, $I:60 \text{ mA}$, KK-BKE elektrot, $pH:3,0$,
 $V:0,175 \text{ L}$

Destek elektrolit olarak sistemde bulunan bazı iyonların varlığı EF yönteminin bozunma kinetiğini farklı etkilemektedir. NaCl destek elektrolit olarak kullanıldığında ENO'nun yükseltgenme hızının arttığı, mineralizasyon hızının ise düştüğü görülmektedir. Bu durum iki farklı şekilde açıklanabilir. İlk durumda NaCl destek elektrolit olarak kullanıldığında anotta klorür iyonunun doğrudan yükseltgenmesi sonucu aktif klor türleri gibi kuvvetli oksidantlar oluşmaktadır (Eş. 4.5). Oluşan bu klor gazı sulu ortamda yükseltgenerek hipoklorit oluşturmaktadır (Eş. 4.6). Oluşan hipoklorit ve klor gazı enoksalin ile tepkimeye girerek klor içeren ara ürünlerin oluşmasına sebep olurlar. Bu yüzden yükseltgenme hızı artmasına karşın TOK giderim hızı azalmaktadır. Buna ek olarak oluşan hipokloritin bazı durumlarda sistemdeki H_2O_2 'yi tüketerek giderim hızını düşürdüğü literatürde rapor edilmiştir (Eş. 4.7) [93].



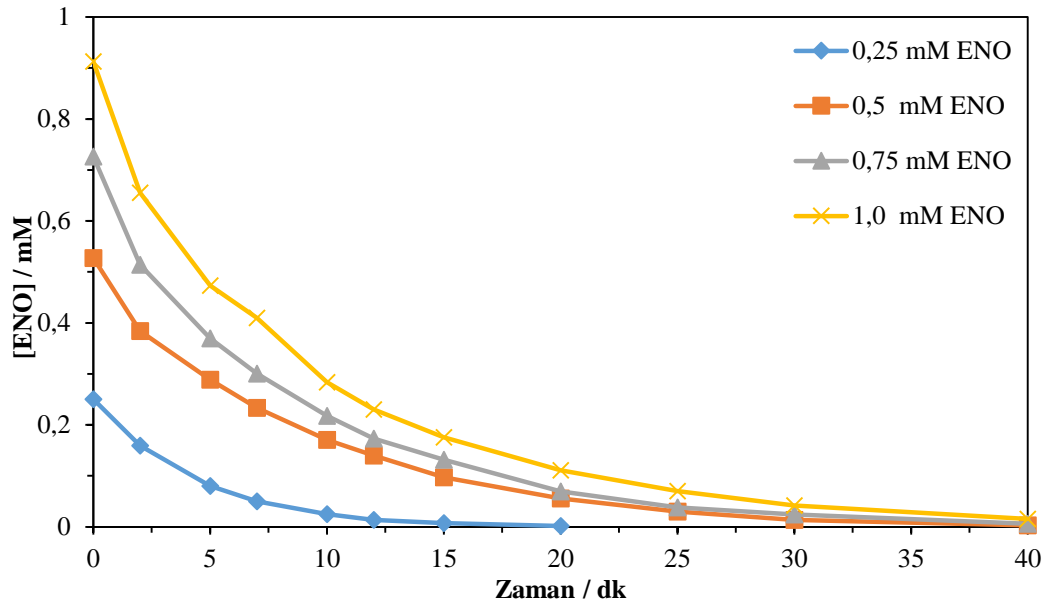
İkinci durumda ise Na_2SO_4 destek elektrolit olarak kullanıldığında sülfat iyonları BKE elektrodu yüzeyinde persülfat oluşturmaktadır (Eş. 4.8). Oluşan persülfatın standart

indirgenme potansiyeli yüksektir (Tablo 2.1) ve organik kirleticilerle kolaylıkla reaksiyona girmektedir. Bu da bozunma hızında artış sağlamaktadır.



4.1.5. Farklı enoksasin derişimleri varlığında homojen elektro-Fenton yönteminin etkinliğinin incelenmesi

EF yönteminde organik kirletici derişiminin yükseltgenme hızına etkisi HPLC ve TOK analizleriyle izlenmiştir. Şekil 4.9’da görüldüğü üzere ENO derişimi arttıkça yükseltgenmesi için gereken sürede artmaktadır. 0,25 mM ENO yaklaşık 12 dakikada yükseltgenirken, 1,0 mM ENO’nun 40 dakikada yükseltgendiği gözlenmiştir.



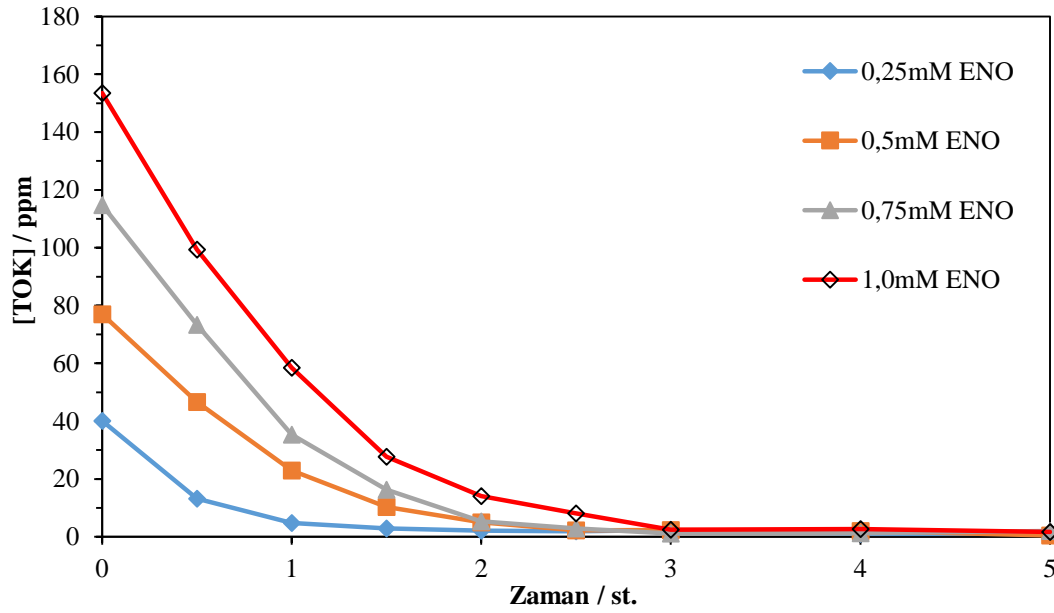
Şekil 4.9. Elektro-Fenton koşullarında farklı ENO derişimlerinin yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiği;
[Fe³⁺]₀:0,1 mM, [Na₂SO₄]₀: 0,05 M, I:300 mA, KK-BKE, pH:3,0, V:0,175L

ENO’ya ait farklı derişimlerde hesaplanan TOK miktarları Tablo 4.1’de verilmiştir. Enoksasinin başlangıç derişimi arttırıldığında, yapıdaki organik karbon miktarında arttığı, TOK analizleri yapılarak gözlenmiştir.

Tablo 4.1. *Enoksasin başlangıç derişimi ve toplam organik karbon miktarı*

ENXN başlangıç derişimi mM	TOK miktarı (mg C L ⁻¹)
0,25	40,10
0,50	76,90
0,75	115
1,00	154

5 saat süren elektrolizler sonunda tüm ENO derişimlerinde organik karbon miktarının sıfır değerine yaklaştığı görülmüştür (Şek. 4.10). •OH radikali oluşumunu sağlayan değişkenler sabit tutularak yapılan bu elektrolizlerde, yüksek ENO derişimlerinde TOK miktarı gideriminin uzun sürmesinin sebebi ise, oluşturulan radikallerin yüksek derişimlerdeki ENO ile daha az etkileşime girip, yükseltgenme süresince oluşan fazla miktarlardaki yan ürünlerle etkileşime girmesi olarak açıklanabilir.



Şekil 4.10. *Elektro-Fenton koşullarında farklı ENO derişimlerinin yükseltgenmesine ait zaman-TOK grafiği;*

[Fe³⁺]₀:0,1 mM, [Na₂SO₄]₀: 0,05 M, I:300 mA, KK-BKE, pH:3,0, V:0,175L

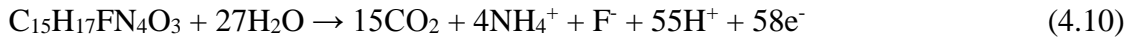
4.1.6. Mineralizasyon akım verimlerinin incelenmesi

EF yöntemiyle yükseltgenmesi sağlanan ENO'nun mineralizasyon etkinliğini belirlemek için Eş. 4.9'da verilen eşitlik kullanılarak mineralizasyon akım verimi (MAV) değerleri hesaplanmaktadır [94].

$$MAV = \frac{\Delta(TOK)_t \cdot n \cdot F \cdot V_s \times 100}{4,32 \times 10^7 \cdot m \cdot I \cdot t} \quad (4.9)$$

- $\Delta(TOK)_t$: Belirli bir t zamanındaki TOK miktarı (mg C L^{-1})
n : Elektroliz esnasında değişen elektron sayısı
F : Faraday sabiti (96487 C mol^{-1})
m : Organik kirletici yapısında bulunan karbon atom sayısı
 V_s : Çözeltinin hacmi (L)
I : Akım değeri (A)
t : Zaman (st.)

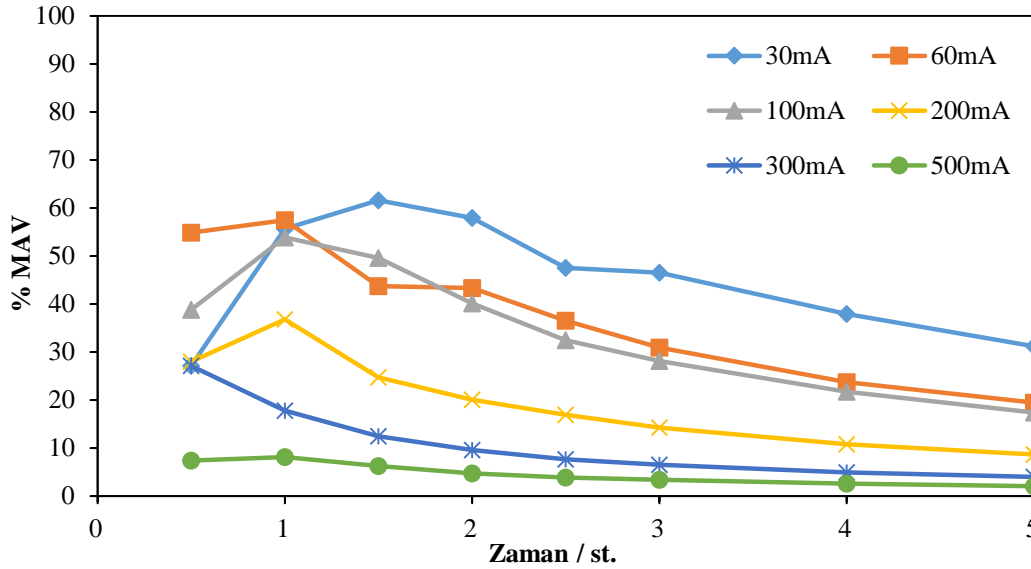
Tez kapsamında çalışılan ENO'nun yükseltgenme tepkimesi (Eş. 4.10) ve TOK analiz sonuçları kullanılarak farklı akım değerlerinde %MAV değerleri hesaplanmış ve Tablo 4.2'de verilmiştir.



Tablo 4.2. Farklı akım değerlerinde %MAV değerleri

Akım st.	30 mA	60 mA	100 mA	200 mA	300 mA	500 mA
0,5	27,12	54,84	38,82	27,98	27,15	7,37
1	55,66	57,48	53,86	36,78	17,82	8,15
1,5	61,60	43,72	49,59	24,73	12,49	6,24
2	57,90	43,36	40,13	20,08	9,56	4,72
2,5	47,55	36,50	32,43	16,95	7,69	3,83
3	46,50	30,94	28,10	14,23	6,50	3,37
4	37,91	23,71	21,72	10,77	4,93	2,57
5	31,20	19,46	17,39	8,66	3,99	2,08

Tablo 4.2’de görüldüğü üzere en yüksek %MAV değeri ilk yarım saatte 60 mA akım değerinde görülmüştür (Şek. 4.11). Mineralizasyon hızının en fazla olduğu 300 mA akım değerinde ise MAV değerininin 60 mA’ya kıyasla daha düşük değerlerde olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin ise sistemde akımın artmasıyla artan enerjinin, hidroksil radikallerini tüketen parazitik tepkimelerce harcanmasından kaynaklandığı söylenebilir.

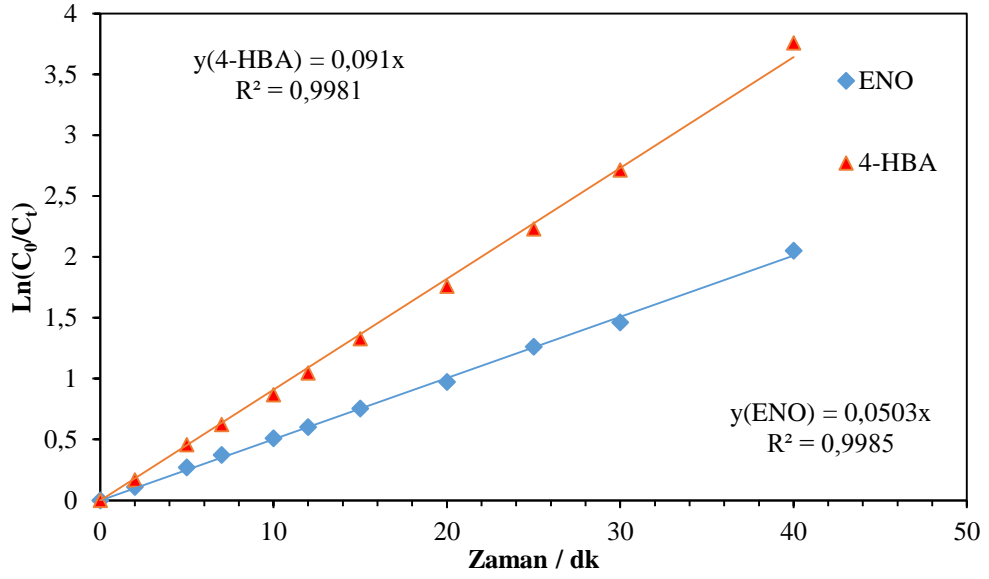


Şekil 4.11. Farklı akım değerleri kullanılarak ENO çözeltisine ait %MAV değerleri; $[ENO]_0:0,25 \text{ mM}$, $[Fe^{3+}]_0:0,1 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4]_0: 0,05 \text{ M}$, KK-BKE elektrot, $pH:3,0$, $V:0,175L$

4.1.7. Enoksasinin hidroksil radikalleri ile yükseltgenme kinetiğinin incelenmesi

EF yönteminde belirli bir akım değerinde çözeltide eş zamanlı olarak oluşturulan H_2O_2 ve Fe^{2+} , üretilen hidroksil radikalleri miktarının belirli bir zaman sonra maksimum değerine ulaşmasını sağlamaktadır. Böylelikle elektroliz süresince akım değerleri sabit tutulduğunda, enoksasin ile tepkimeye girecek $\cdot OH$ radikali miktarıda sabit olmaktadır.

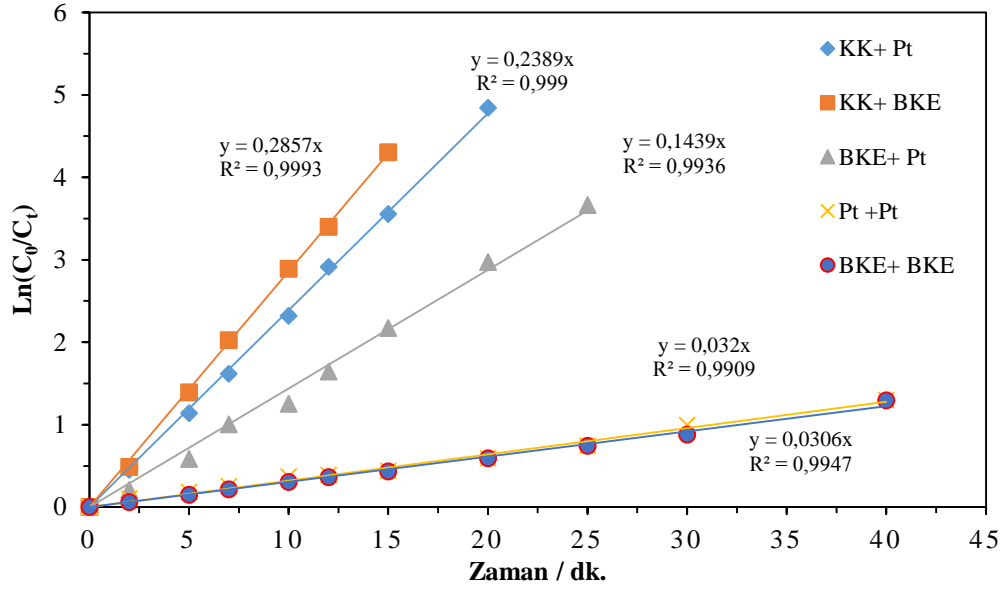
Tez kapsamında çalışılan enoksasin ile $\cdot OH$ radikalleri arasındaki tepkimelere ait hız sabitlerini belirlemek için yarışma kinetiği yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışmada referans maddesi olarak 4-hidroksibenzoik asit (4-HBA) kullanılmıştır ($25 \text{ }^\circ C$ 'da, $k_{4-HBA}=2,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Hız sabitini belirlemek için öncelikle eşit miktarlarda alınan 4-HBA ve ENO, elektro-Fenton yöntemiyle elektroliz edilmiştir. Belirli sürelerde alınan numunelerin HPLC analizleri yapılmıştır. Analizlerde 4-HBA ve ENO derişimlerinin değişimleri incelenmiş ve zamana karşı $\ln([ENO]_0/[ENO])$ ve $\ln([4-HBA]_0/[4HBA])$ grafiği çizilmiştir (Şek. 4.12).



Şekil 4.12. Enoksin için zamana karşı $\ln([ENO]_0/[ENO])$ ve $\ln([4-HBA]_0/[4HBA])$ grafikleri;
 $[ENO]_0$: 0,25 mM, $[4-HBA]_0$: 0,25 Mm, $[Fe^{3+}]_0$: 0,1 mM, $[Na_2SO_4]_0$: 0,05 M, KÇ-BKE elektrot, pH:3,0, V:0,175L

Şekil 4.12-13’de verilen doğruların eğimleri yalancı-birinci (görünür) dereceden hız sabitlerini vermektedir. Bu eğim değerlerini Eş. 4.11’de kullanarak ENO için tüm elektrot kombinasyonlarında ikinci dereceden hız sabit değerleri hesaplanmıştır.

$$k_{ENXN} = k_{4-HBA} \left[\frac{k_{Gör(ENO)}}{k_{Gör(4-HBA)}} \right] \quad (4.11)$$



Şekil 4.13. ENO'nun farklı elektrotlar kullanılarak elde edilen yalancı-birinci derece kinetik grafiği
 $[ENO]_0: 0,25 \text{ mM}$, $[Fe^{3+}]_0: 0,1 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4]_0: 0,05 \text{ M}$, $pH: 3,0$, $V: 0,175L$

Farklı elektrotlar kullanılarak yapılan elektrolizlerde hesaplanan ikinci dereceden hız sabitleri Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3. ENO'nun EF koşullarında farklı elektrotlar kullanılarak elde edilen ikinci derece hız sabitleri

Elektrot	Deneysel parametreler				İkinci dereceden hız sabiti ($k_{ENO}/M^{-1} s^{-1}$)
	[4-HBA] (mM)	Akım (mA)	[Fe ³⁺] (mM)	V _{Çözelti} (L)	
KÇ-BKE	0,25	60	0,1	0,175	1,21x10 ⁹
KÇ-Pt					1,01x10 ⁹
BKE-Pt					6,3 x10 ⁸
BKE-BKE					1,3x10 ⁸
Pt-Pt					1,5x10 ⁸

KK-BKE elektrotlar kullanılarak yapılan elektrolizlerde ENO'nun ayrışması, Pt-Pt elektrotlarla yapılan elektrolizlerden yaklaşık olarak 9 kat daha hızlı olmuştur. Tablo 4.3'de verilen ikinci dereceden hız sabiti değerlerinin, literatürde verilen aromatik bileşiklerin hidroksil radikalleriyle olan reaksiyonları için hesaplanan hız sabitleri

değerleriyle uyumlu olduğu görülmüştür [95]. Elde edilen hız sabitleri değerlerinin çok yüksek olmaması, ENO bileşiğinin bozunmaya karşı çok dirençli olduğunu göstermektedir.

4.2. Heterojen Elektro-Fenton Yöntemi ile Enoksalinin Sudan Giderimi

Tez çalışmasının ikinci kısmında, heterojen elektro-Fenton (HEF) yönteminin ENO yükseltgenmesi üzerinde etkinliği incelenmiştir. Katalizör olarak ise, Fe₂O₃-KLN katalizörü sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörün karakterizasyonu için X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), Brunauer, Emmett, Teller (BET) yöntemi, Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) yöntemleri kullanılmıştır. HEF yönteminde elektrot olarak Pt, BKE ve KK kullanılmıştır. HEF yöntemi için sırasıyla akım çalışmaları, destek elektrolit çalışmaları, Fe₂O₃-KLN miktarı optimizasyonu ve pH çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar HPLC ve TOK analizleriyle izlenmiştir. ENO'nun HEF yöntemi ile elektrolizi esnasında oluşan ara ürünler GC-MS ve LC-MS analizleri kullanılarak tayin edilmiştir. Anorganik türlerin belirlenmesinde ise IC yöntemi kullanılmıştır. Fe₂O₃-KLN katalizörünün kararlılığı Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR) yöntemiyle belirlenmiştir.

4.2.1. Fe₂O₃-Kaolin sentezlenmesi ve karakterizasyonu

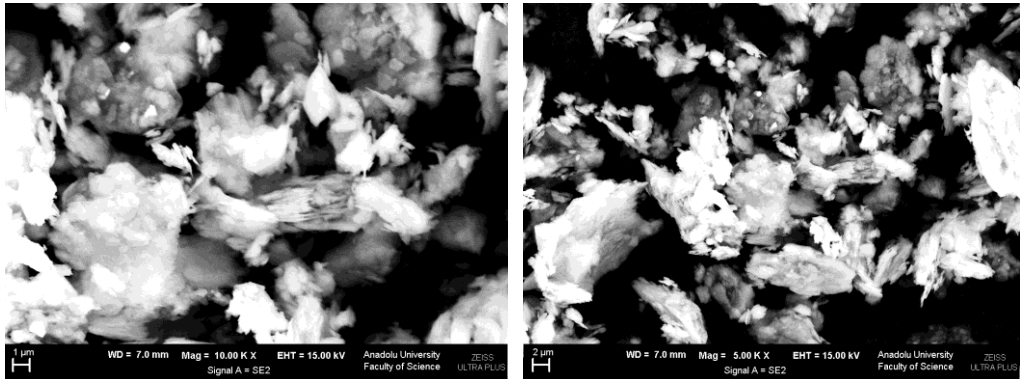
Fe₂O₃-kaolinin sentez aşamaları ayrıntılı bir şekilde Bölüm 3.2.1'de anlatılmıştır. Sentezlenen Fe₂O₃-KLN katalizörünün karakterizasyonu SEM/EDX, XRD, AAS ve BET yöntemleriyle yapılmıştır.

4.2.1.1. SEM ve EDX analizleri

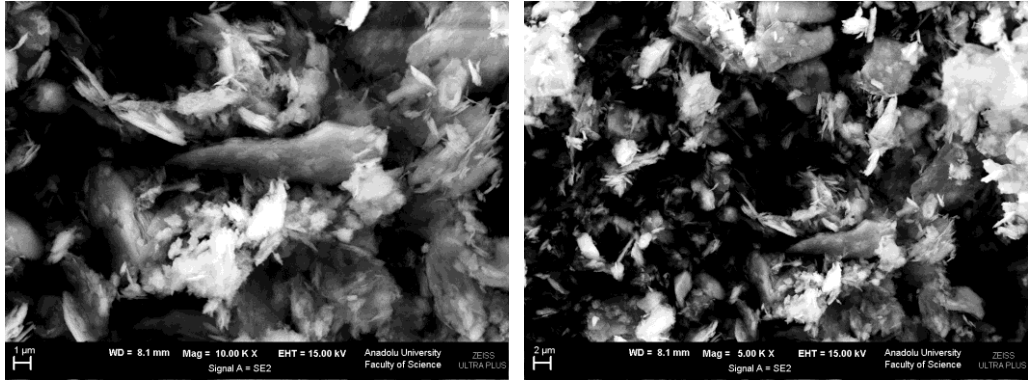
Sentezlenen katalizörün farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.14-16'de verilmiştir.



Şekil 4.14. Saf kaolinin SEM görüntüleri



Şekil 4.15. Fe_2O_3 ile modifiye edilen Kaolinin SEM görüntüleri

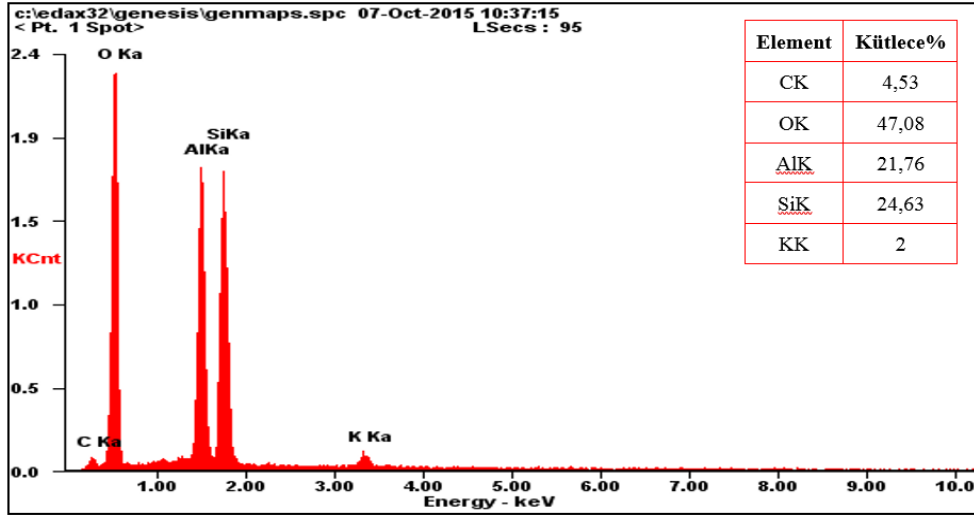


Şekil 4.16. Elektrolizlerde kullanılmış Fe_2O_3 -KLN SEM görüntüleri

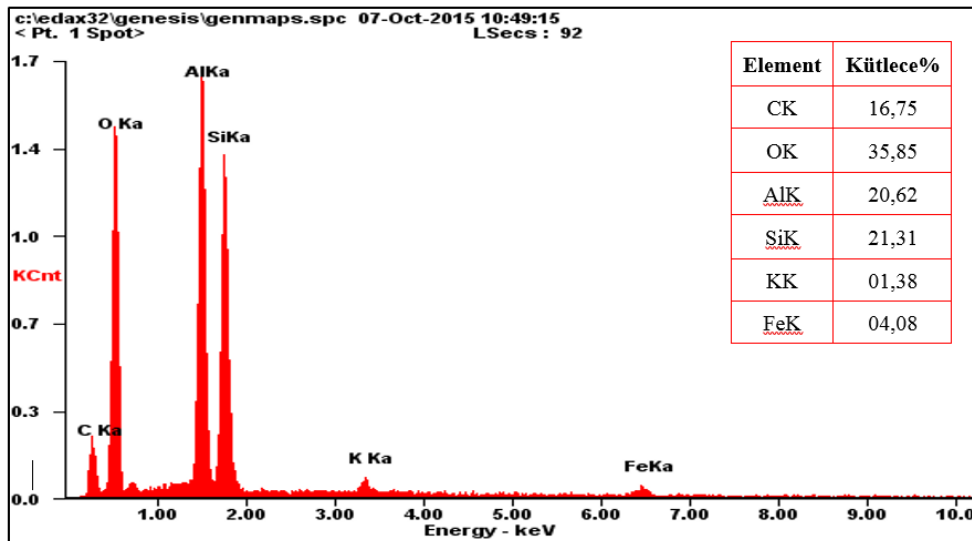
Saf kaolinin farklı ve düzensiz boyutlarda olduğu Şekil 4.14’de görülmektedir. Fe_2O_3 ile modifiye edildikten sonra yapılan SEM analizlerinde çok farklı yapılar gözlenmemiştir (Şek. 4.15). Bu sonuçlar bize Fe_2O_3 ’ün kaolin üzerinde homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. HEF yönteminde kullanılmış katalizör, elektroliz sonrası kurutulmuş ve SEM analizleri yapılmıştır (Şek. 4.16). Fe_2O_3 -KLN katalizörünün

elektroliz öncesi ve sonrası analizleri karşılaştırıldığında, yapılarının oldukça benzer olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar bize katalizörün yapısının bozunmadan stabil kaldığını göstermektedir.

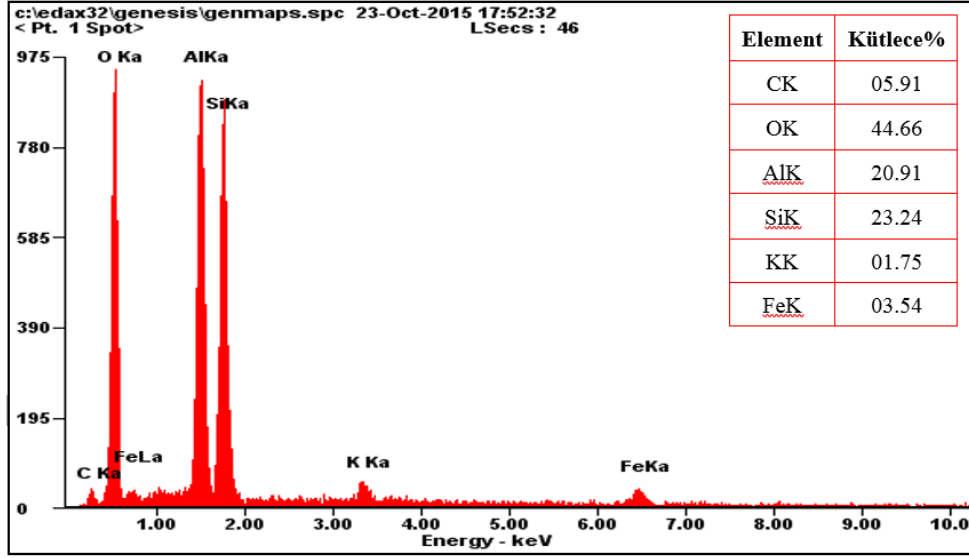
Sentezlenen katalizörün Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) analizleri Şekil 4.17-19'da verilmiştir. Şekil 4.17'de görüldüğü üzere saf kaolinin yapısında demir mevcut değildir. Kaolinin Fe_2O_3 ile modifikasyonu sonrası ise yüzeyde demir varlığı gözlenmiştir (Şek. 4.18). HEF yöntemiyle enoksasinin gideriminde kullanılan katalizör ise kurutulup, EDX analizi yapıldığında yapıdaki demir miktarının çok az eksildiği gözlenmiştir (Şek. 4.19).



Şekil 4.17. Saf kaolinin EDX analizi görüntüleri



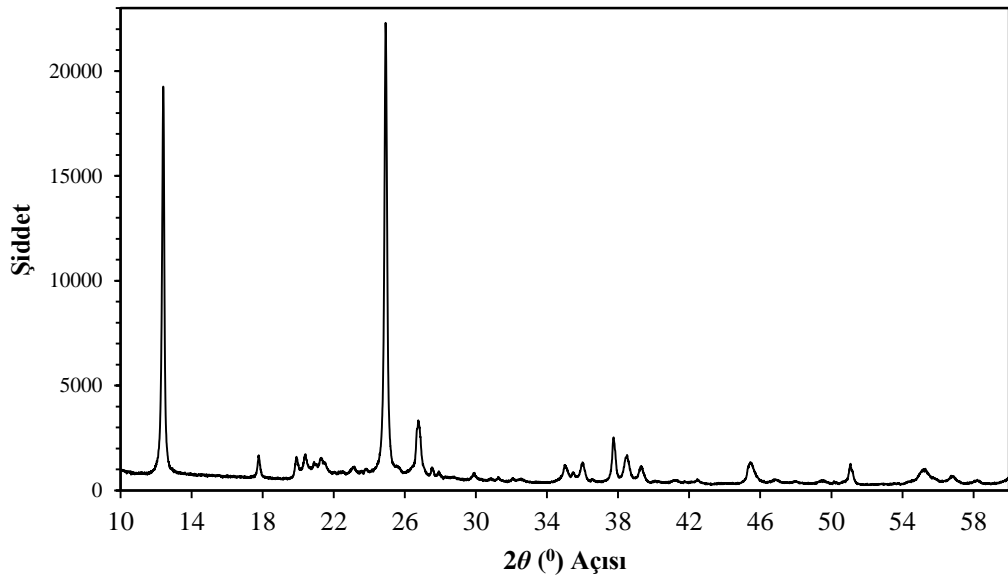
Şekil 4.18. Fe_2O_3 -Kaolinin EDX analizi görüntüleri



Şekil 4.19. Elektrolizlerde kullanılmış Fe_2O_3 -Kaolinin EDX analizi görüntüleri

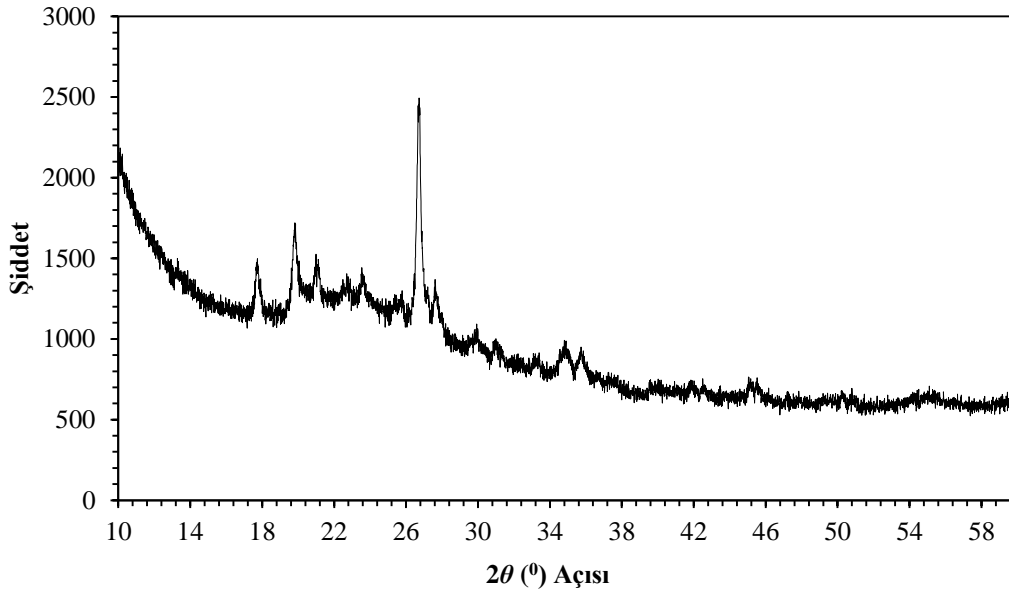
4.2.1.2. XRD analizleri

Saf kaoline ait XRD spektrumu Şekil 4.20’de verilmiştir. Şekil 4.20’de 2θ açısında yapılan analizlerde, $12,43^\circ$, $20,39^\circ$, $20,76^\circ$, $21,26^\circ$, $24,95^\circ$, $26,69^\circ$, $34,98^\circ$, $35,40^\circ$, $35,96^\circ$, $36,38^\circ$, $37,70^\circ$, $38,42^\circ$, $39,24^\circ$, $39,96^\circ$, $45,36^\circ$ ve $54,98^\circ$ derecelerde gelen pikler, saf kaolinin yüksek miktarlarda kristalize olduğunu göstermektedir [96].



Şekil 4.20. Kaolinin XRD spektrumu

Saf kaolinin aksine, Fe_2O_3 ile modifiye edilen Fe_2O_3 -KLN katalizörünün XRD spektrumlarına bakıldığında ise yapının amorf yapıya dönüştüğü görülmüştür (Şek 4.21). Öte yandan saf kaolinin XRD analizlerinde mevcut olan piklerin şiddetlerinin, modifikasyondan sonra belirgin bir şekilde azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni ise modifikasyon sırasında yüksek sıcaklıklarda çalışılması olarak açıklanabilir. Ayrıca benzer sonuçlar literatürde rapor edilmiştir [96].



Şekil 4.21. Fe_2O_3 -KLN XRD spektrumu

Bunlara ek olarak Fe_2O_3 ile modifikasyon sonrasında ortamda yeni pikler görülmektedir. $33,15^\circ$, $35,61^\circ$, $40,86^\circ$, $49,48^\circ$ ve $54,09^\circ$ derecelerde gelen piklerin Fe_2O_3 'e ait olduğu belirlenmiştir (JCPDS No:33-0664).

4.2.1.3. AAS analizleri

AAS analizleri iki aşamada yapılmıştır. İlk aşamada katalizöre yüklenen demir miktarı tayin edilmiştir Katalizördeki demir miktarı AAS analizleri yapılarak 20,06 mg Fe/g KLN olarak ölçülmüştür.

İkinci aşamada ise HEF yönteminde kullanılan Fe_2O_3 -KLN katalizörünün içerdiği demir miktarı AAS analizleriyle belirlenmiştir. Analizler sonucunda ise demir miktarı 18,96 mg Fe/g KLN olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar bize katalizöre yüklenen demir miktarı ile elektroliz sonrası tayin edilen demir miktarları arasında çok az bir fark

olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu sonuçlar bize HEF yönteminde kullanılmış katalizörün tekrar tekrar kullanılabilirliğini göstermektedir.

4.2.1.4. BET analizleri

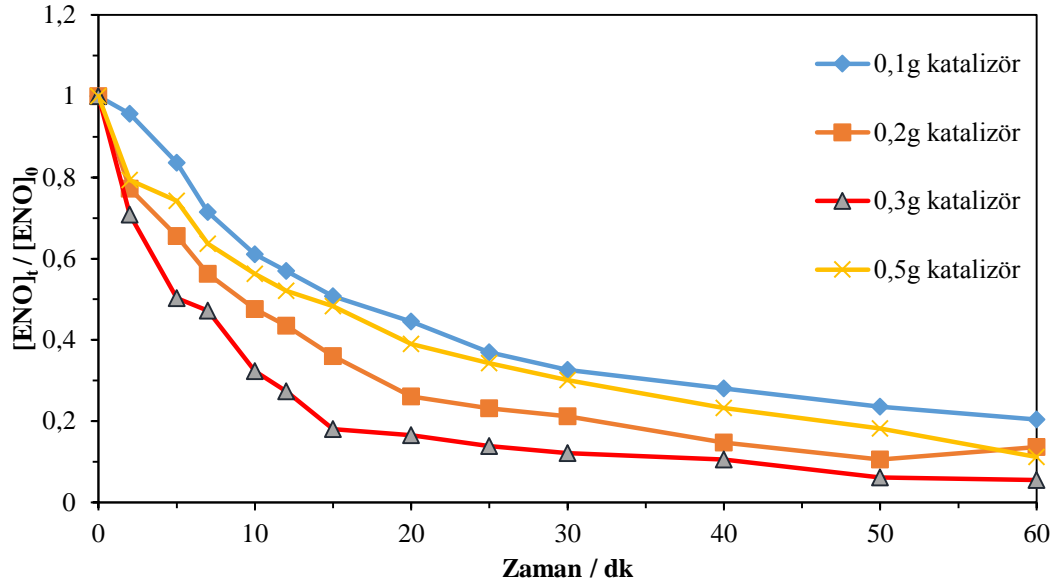
Sentezlenen Fe₂O₃-KLN katalizörünün yüzey alanı BET analizleri ile ölçülmüştür. Tablo 4.4'de verilen yüzey alanları kıyaslandığında, kaolinin modifiye edildikten sonra yüzey alanında artış gözlenmektedir. Ayrıca HEF yönteminde kullanılmış Fe₂O₃-KLN katalizörünün yüzey alanı ölçüldüğünde çok az bir değişim gözlenmiştir.

Tablo 4.4. BET analiz değerleri

Örnek ismi	Yüzey Alanı (m ² /g)
Kaolin	34,98
Fe₂O₃-KLN	40,58
Elektrolizde kullanılmış Fe₂O₃-KLN	39,92

4.2.2. Fe₂O₃-KLN miktarının optimizasyonu

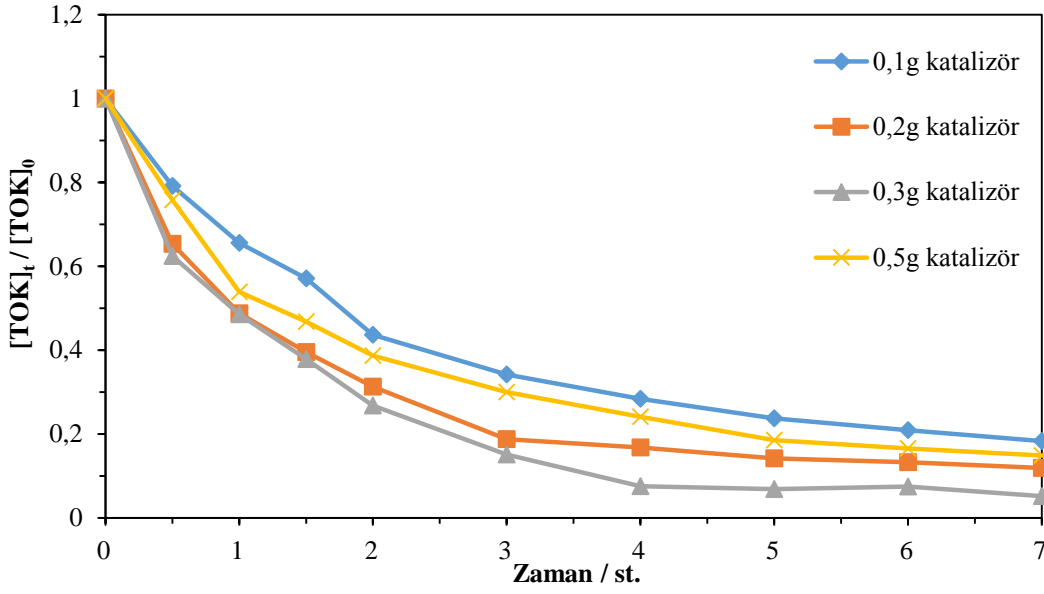
Farklı miktarlarda kullanılan Fe₂O₃-KLN katalizörünün HEF yönteminde ENO'nun yükseltgenmesi üzerindeki etkisi HPLC ve TOK analizleriyle incelenmiştir. Katalizör miktarı arttırıldığı zaman, ENO'nun bozunma ve mineralizasyon hızının arttığı gözlenmiştir. 0,3g Fe₂O₃-KLN katalizörü kullanılarak yapılan elektrolizlerde ENO'nun derişiminin 10 dakika sonra %58 oranında azaldığı görülmüştür. 0,1g, 0,2g ve 0,5g katalizörlerle yapılan elektrolizlerde ise bu değerler sırasıyla %39, %52 ve %43 olarak belirlenmiştir. ENO'nun tamamen bozunması 0,3 gram katalizör varlığında yaklaşık 60 dakika sürmüştür (Şek. 4.22). Diğer katalizör miktarlarında ise bu süre daha uzun sürmüştür.



Şekil 4.22. HEF koşullarında farklı Fe_2O_3 -KLN miktarları varlığında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiği;
 I:60 mA, $[Na_2SO_4]_0$: 0,05 M, KK-BKE, pH:5,1, V:0,175L, T:25 °C

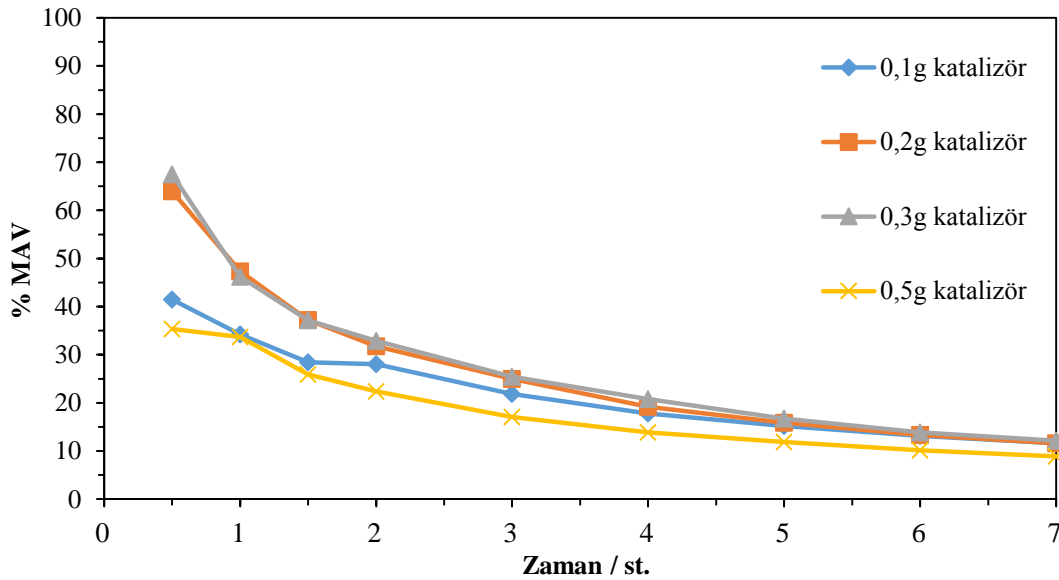
ENO'nun mineralizasyon hızı TOK analizleriyle takip edilmiştir. Artan katalizör miktarıyla birlikte genellikle ENO'nun mineralizasyon hızı da artış göstermiştir. En hızlı TOK miktarı gideriminin 0,3 g Fe_2O_3 -KLN kullanılarak yapılan elektrolizlerde olduğu görülmüştür (Şek. 4.23). Elektrolizde 0,5 g katalizör kullanıldığında ise mineralizasyon hızında düşüş gözlenmiştir. Ortaya çıkan bu farklı mineralizasyon hızları, homojen ve heterojen elektro-Fenton reaksiyonları dikkate alınarak açıklanabilir. Fe_2O_3 -KLN miktarındaki artış katalitik demir yüzeyini ve çözünmüş demir miktarını arttırmaktadır. Artan bu demir miktarı sistemde oluşturulacak hidroksil radikali miktarını arttırırken, aynı zamanda hidroksil radikal miktarını tüketen parazitik reaksiyonlara da yol açmıştır (Eş. 4.12-13).





Şekil 4.23. HEF koşullarında farklı Fe_2O_3 -KLN miktarları varlığında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman-TOK grafiği;
 $[ENO]_0:0,25$ mM, $I:60$ mA, $[Na_2SO_4]_0: 0,05$ M, KK-BKE, pH:5,1,
 $V:0,175$ L, $T:25^0$ C

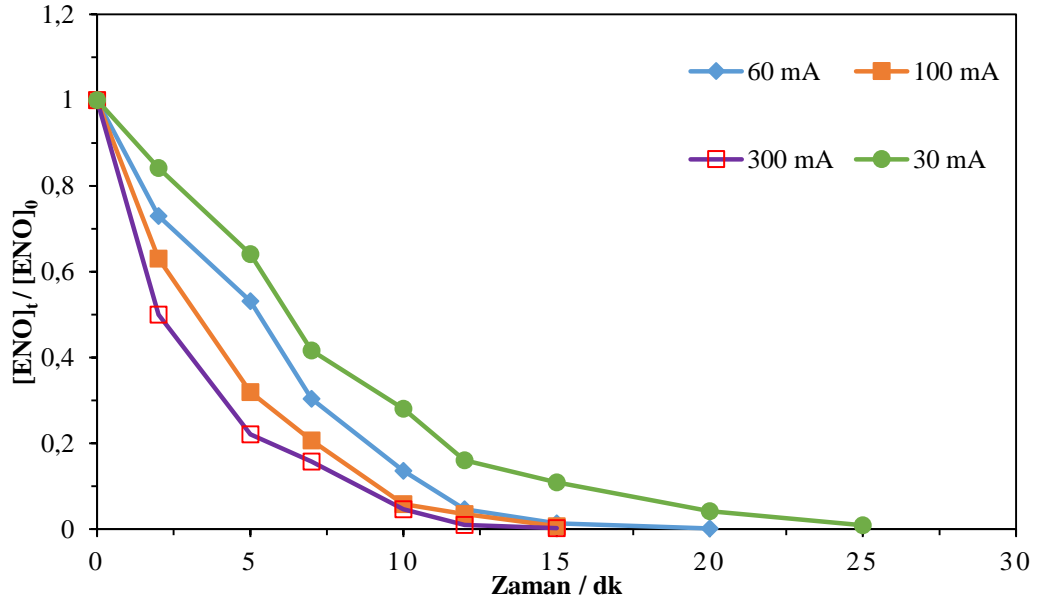
Farklı katalizör miktarları kullanılarak elde edilen MAV değerleri Şekil 4.24’de verilmiştir. MAV değerlerinin elektroliz esnasında 30. dakikadan sonra maksimum değere (%35,34 - %65,71) ulaştığı görülmüştür (Şek. 4.24). Yapılan deneyler sonucunda HEF yönteminde kullanılan katalizörün optimum miktarı 0,3g olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.24. Farklı Fe_2O_3 -KLN miktarları varlığında %MAV grafiği;
 $[ENO]_0:0,25$ mM, $I:60$ mA, $[Na_2SO_4]_0: 0,05$ M, KK-BKE, pH:5,1,
 $V:0,175$ L, $T:25^0$ C

4.2.3. Uygulanan akım değerinin optimizasyonu

HEF yönteminde ENO'nun mineralizasyon ve yükseltgenme hızı üzerinde etkili olan bir diğer parametre de akım değeridir. Farklı akım değerlerinde çalışılarak yapılan elektrolizler sonucu bozunma ve mineralizasyon hızı değişimleri HPLC ve TOK analizleriyle takip edilmiştir. Akım miktarı 30 mA'dan 300 mA'ya yükseltildiğinde, ENO'nun yükseltgenme hızında artış gözlenmiştir (Şek. 4.25). Özellikle elektrolizin ilk 5 dakikasındaki artış çok belirgin olmuştur. ENO'nun tamamen yükseltgenmesi 30 mA, 60 mA, 100 mA ve 300 mA akım değerleri için sırasıyla 25., 20., 17. ve 15. dakikada tamamlanmıştır.

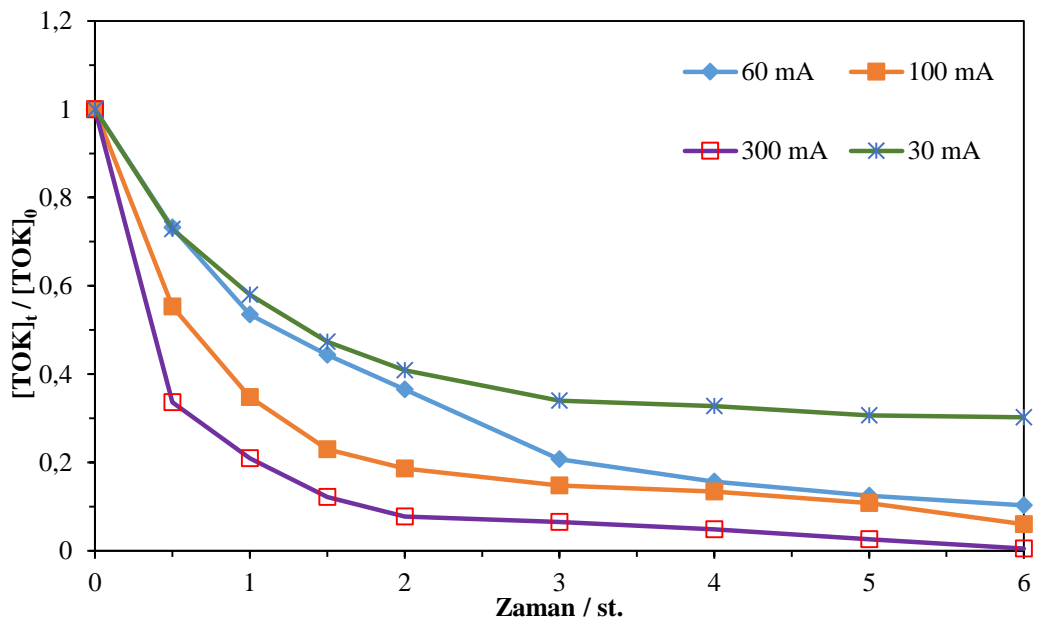


Şekil 4.25. HEF koşullarında farklı akım değerleri varlığında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiği;
[Na₂SO₄]₀: 0,05 M, m(Fe₂O₃-KLN):0,3g, KK-BKE, pH:5,1,
V:0,175L, T:25⁰C

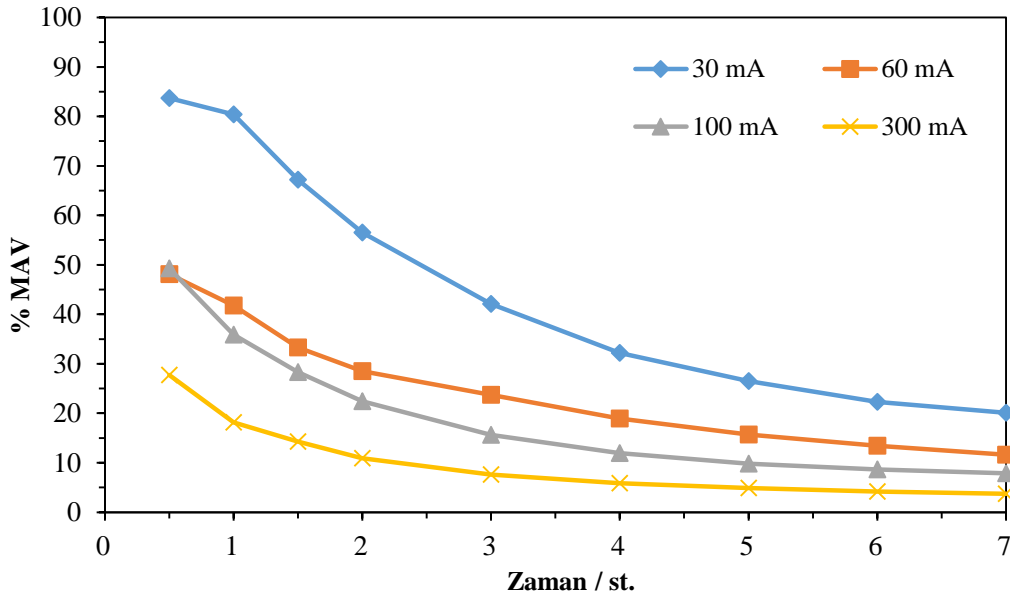
Mineralizasyon hızının da akım değişiminden etkilendiği gözlenmiştir (Şek. 4.26). Akım değeri 300 mA olarak seçildiğinde, 6. saat sonunda başlangıç TOK miktarının %96'sı ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Uygulanan akım 30 mA, 60 mA ve 100 mA olduğunda ise TOK miktarı giderimi sırasıyla %71, %88 ve %92 oranlarına ulaşmaktadır.

MAV değerleri ise Şekil 4.27'de verilmiştir. Bu değerler bize uygulanan akım değerlerinin hepsinde mineralizasyon olduğunu, sadece mineralizasyon süresinin, uygulanan akımla birlikte değiştiğini ifade etmektedir. Tüm akım değerlerinde ilk 30

dakika da maksimum MAV değerlerine ulaşılmıştır. Fakat elektroliz süresi ilerledikçe, tüm akım değerlerinde MAV değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Bu durum yüksek akım değerlerinde katot yüzeyinde hidrojen peroksit üretim hızının, anot yüzeyinde ise hidroksil radikalleri oluşum hızının düşmesinden kaynaklanmaktadır. Görüldüğü gibi, gözlenen TOK miktarı giderim değerleri ile uygulanan akım arasında doğrusal bir ilişki yoktur. Benzer sonuçlar, homojen EF sisteminde yapılan deneylerde de gözlenmiştir. Eş. 4.2 ve 4.3’de verilen parazitik tepkimeler, bu ilişkinin doğrusal olmadığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.26. HEF koşullarında farklı akım değerleri varlığında enoksalinin yükseltgenmesine ait zaman-TOK grafiği;
 $[ENO]_0: 0,25 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4]_0: 0,05 \text{ M}$, $m(Fe_2O_3-KLN): 0,3 \text{ g}$, $KK-BKE$, $pH: 5,1$, $V: 0,175 \text{ L}$, $T: 25^{\circ}C$

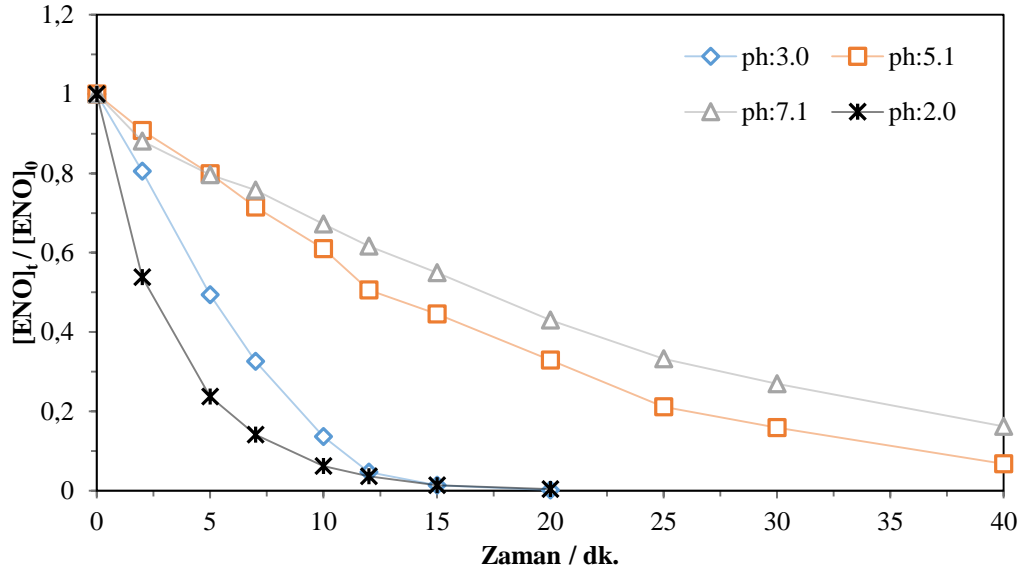


Şekil 4.27. HEF koşullarında farklı akım değerleri varlığında %MAV grafiği; $[ENO]_0:0,25 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4]_0: 0,05 \text{ M}$, $m(Fe_2O_3-KLN):0,3g$, KK-BKE, $pH:5,1$, $V:0,175L$, $T:25^{\circ}C$

Elde edilen yükseltgenme ve mineralizasyon hızları göz önüne alındığında, optimum akım değeri 300 mA olarak belirlenmiştir.

4.2.4. Başlangıç pH değerinin ENO gideriminde etkinliğinin incelenmesi

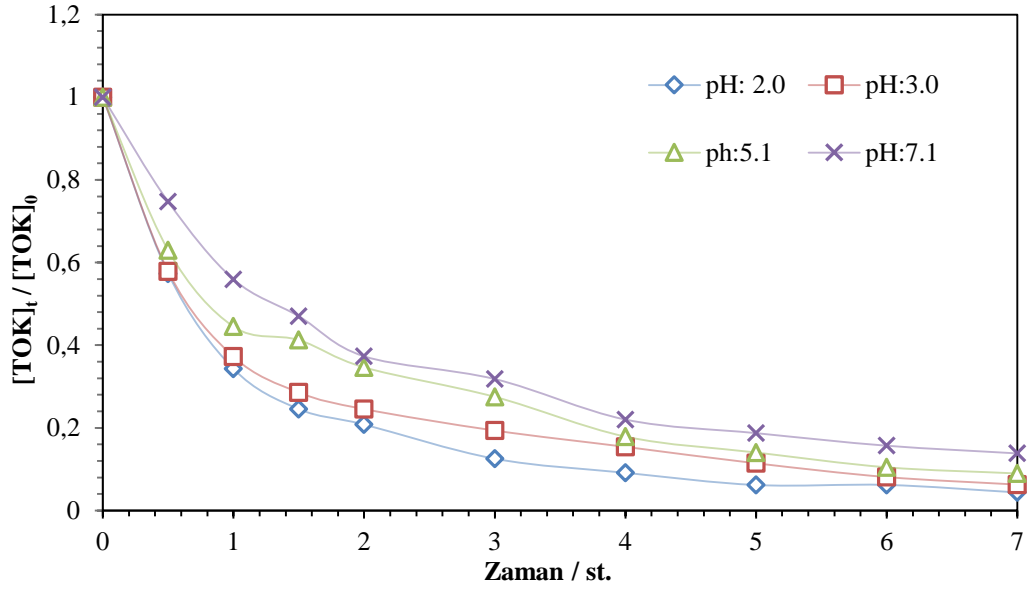
HEF yönteminde farklı pH değerleri kullanılarak ENO'nun yükseltgenme kinetiği HPLC ve TOK analizleriyle izlenmiştir. pH etkisini incelemek amacıyla çalışmalar 2,0, 3,0, 5,1 ve 7,1 pH değerlerinde yürütülmüştür.



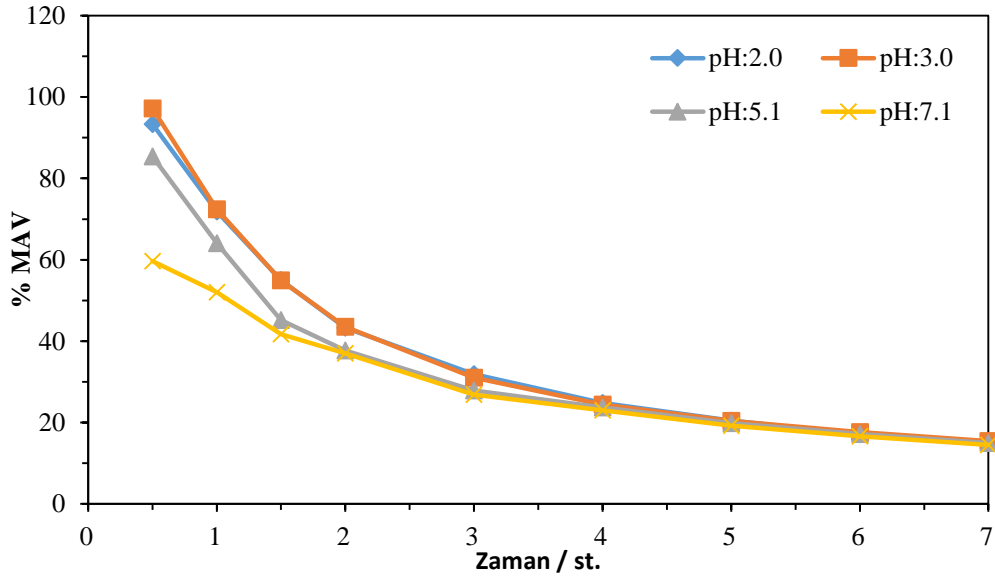
Şekil 4.28. HEF koşullarında farklı başlangıç pH değerleri varlığında enoksinin yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiği; $[ENO]_0:0,25$ mM, $I:60$ mA, $[Na_2SO_4]_0: 0,05$ M, $m(Fe_2O_3-KLN):0,3$ g, KÇ-BKE, $V:0,175$ L, $T:25^0C$

ENO çözeltilisinin doğal pH değeri 5,1 olarak ölçülmüştür. Bu pH değerinde ENO derişiminin 60 dakikada sıfır değerine yaklaştığı görülmüştür. pH değeri 5,1'in altına düşürüldüğünde ise ENO'nun yükseltgenme hızında keskin bir artış görülmüştür (Şek. 4.28). Başlangıç pH değeri 2,0 ve 3,0 olarak ayarlandığında ise yükseltgenme 20 dakika da tamamlanmıştır. Düşük pH değerlerinde yükseltgenme hızının fazla olması olduğu rapor edilmiştir [97]. Elde edilen sonuçlar literatürle uyumludur.

ENO'nun mineralizasyon hızları düşük pH değerlerinde çok hızlı iken, yüksek pH değerlerinde ise yavaş olmasına rağmen bütün pH'larda tam mineralizasyona ulaşılmıştır (Şek. 4.29). Bu sonuçlar, önerilen HEF sistemi ile herhangi bir pH ayarı gerektirmeksizin çalışılabileceğini göstermektedir. Mineralizasyon hızlarına paralel olarak MAV değerlerinin de başlangıç pH'sının artmasıyla azaldığı gözlenmiştir. 2 saat sonunda ise tüm pH değerlerinde MAV değerlerinin aynı olduğu görülmüştür (Şek. 4.30).



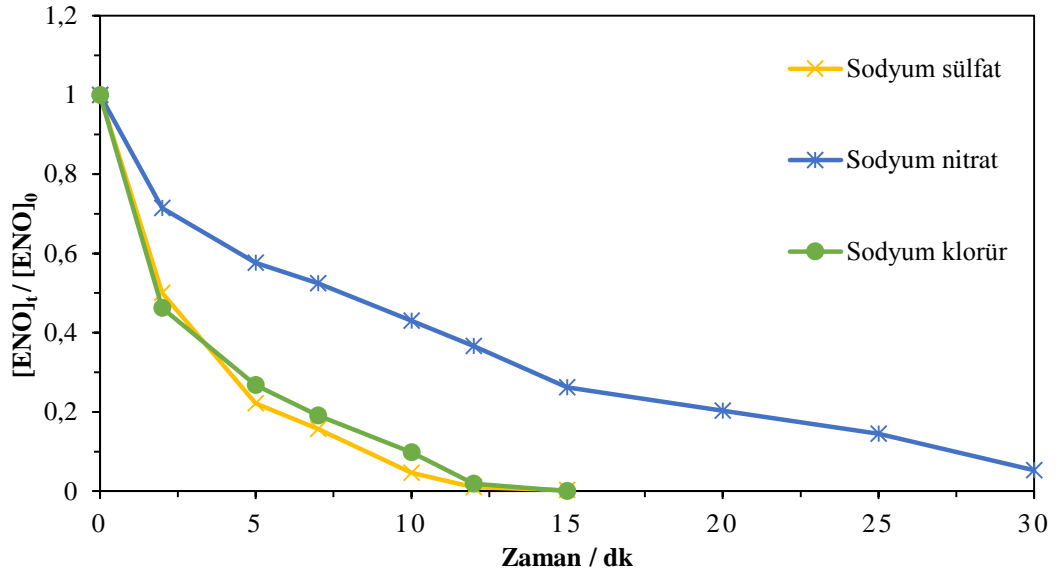
Şekil 4.29. HEF koşullarında farklı başlangıç pH değerleri varlığında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman-TOK grafiği;
 $[ENO]_0: 0,25 \text{ mM}$, $I: 60 \text{ mA}$, $[Na_2SO_4]_0: 0,05 \text{ M}$, $m(Fe_2O_3\text{-KLN}): 0,3\text{g}$,
 KK-BKE, $V: 0,175\text{L}$, $T: 25^\circ\text{C}$



Şekil 4.30. HEF koşullarında farklı başlangıç pH değerleri varlığında %MAV grafiği;
 $[ENO]_0: 0,25 \text{ mM}$, $I: 60 \text{ mA}$, $[Na_2SO_4]_0: 0,05 \text{ M}$, $m(Fe_2O_3\text{-KLN}): 0,3\text{g}$,
 KK-BKE, $V: 0,175\text{L}$, $T: 25^\circ\text{C}$

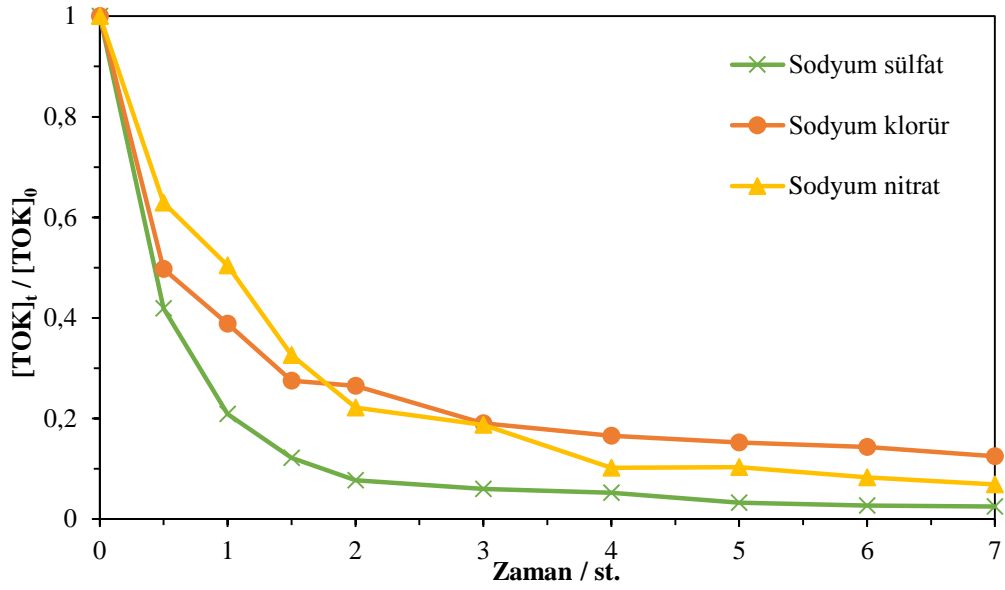
4.2.5. Destek elektrolit türünün heterojen elektro-Fenton yönteminde etkinliğinin incelenmesi

Destek elektrolit olarak NaCl, Na₂SO₄ ve NaNO₃ kullanılmıştır. ENO'nun yükseltgenme hızı, Na₂SO₄ ve NaCl kullanılarak yapılan elektrolizlerde hemen hemen aynı gelmiştir (Şek. 4.31). NaNO₃ kullanıldığında ise yükseltgenme hızında düşüş görülmüştür.



Şekil 4.31. HEF koşullarında farklı destek elektrolitler varlığında enoksalinin yükseltgenmesine ait zaman-derişim grafiği;
I:60 mA, m(Fe₂O₃-KLN):0,3g, KK-BKE, pH:5.1, V:0,175L, T:25⁰C

ENO'nun mineralizasyon değerleri NaCl ve NaNO₃ kullanıldığında düşük, Na₂SO₄ kullanıldığında ise yüksek değerlere ulaşmaktadır (Şek. 4.32). ENO'nun yükseltgenme hızları NaCl ve Na₂SO₄ varlığında birbirine yakınken, mineralizasyon hızları arasında büyük fark gözlenmiştir. Benzer sonuçlar homojen EF yönteminde de elde edilmiştir. Mineralizasyon ve yükseltgenme hızlarının farklı olmasının sebepleri Bölüm 4.1.4'de ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır.



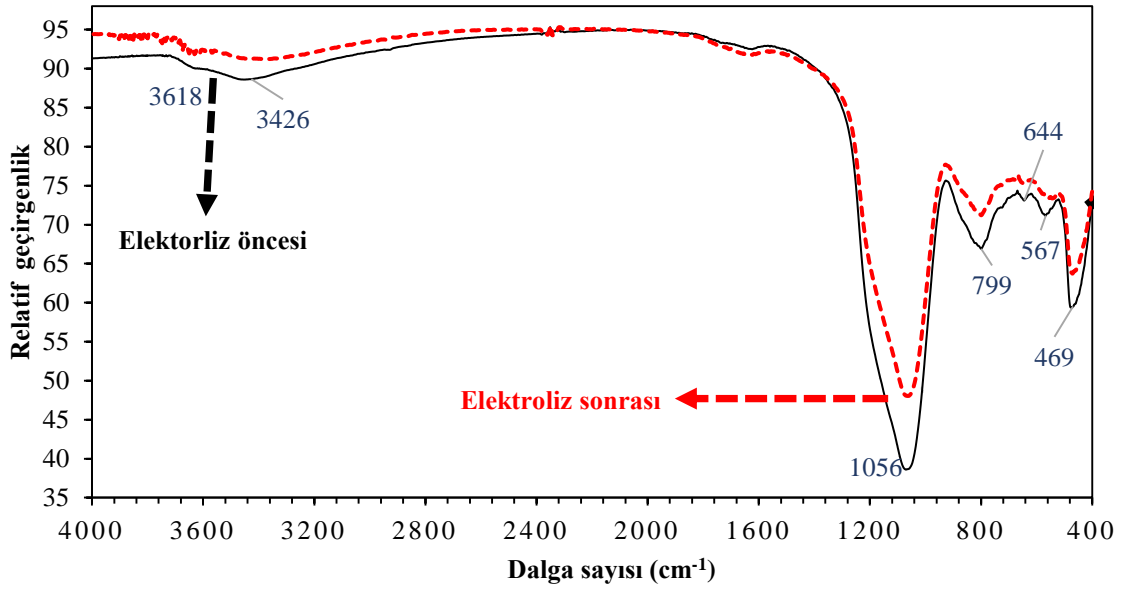
Şekil 4.32. HEF koşullarında farklı destek elektrolitler varlığında enoksalinin yükseltgenmesine ait zaman-TOK giderim grafiği;
 $[ENO]_0:0,25$ mM, $I:60$ mA, $m(Fe_2O_3-KLN):0,3$ g, KK-BKE, pH:5,1,
 $V:0,175$ L, $T:25^0C$

Yükseltgenme ve mineralizasyon hızları incelendiğinde HEF yönteminde en iyi destek elektrolit tercihinin Na_2SO_4 olduğu görülmektedir.

4.2.6. Fe_2O_3 -Kaolin katalizörünün kararlılığı ve tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi

Kararlılık, etkili bir heterojen katalizör için önemli bir özelliktir. Homojen sistemdeki katalizör yerine heterojen katalizörler kullanılabilmesi için, tekrar tekrar kullanılan katalizörlerin yapılarının elektrolizlerde bozunmaması, kararlı bir şekilde kalması önem arz etmektedir.

Sentezlenen Fe_2O_3 -KLN katalizörünün yapısının kararlılığını anlamak için FT-IR analizleri iki farklı numunede yapılmıştır. İlk olarak elektrolizde kullanılmayan katalizörün FT-IR analizleri yapılmıştır. Diğer analizde ise ENO'nun yükseltgenmesi için HEF yönteminde kullanılmış katalizörün FT-IR analizleri yapılmıştır. Bu iki analiz sonuçları kıyaslandığında yapılarında çok önemli değişiklikler olmadığı gözlenmiştir (Şek. 4.33).



Şekil 4.33. Fe_2O_3 -KLN FT-IR analizleri

FT-IR analizinde gelen piklerin, hangi fonksiyonel gruplara ait olduğu Tablo 4.5’de verilmiştir [98] .

Tablo 4.5. Fe_2O_3 -KLN FT-IR titreşim frekansları

Dalga Sayısı cm^{-1}	Titreşim Frekansı
3618	Al-OH grubu gerilmesi
3426 -799	OH grubu titreşim frekansı
1056	Si-O gerilme titreşimi
644	Si-Al-Si gerilme titreşimi
567 -469	O-Si-O grubu titreşim frekansı

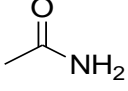
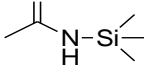
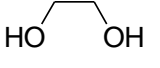
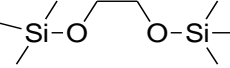
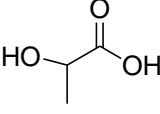
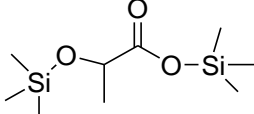
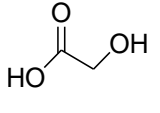
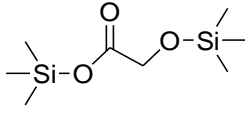
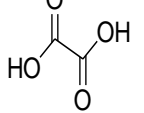
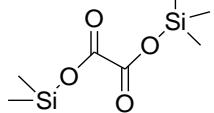
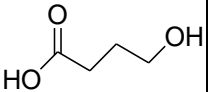
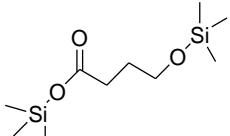
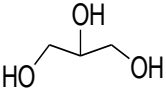
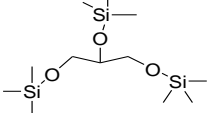
HEF yönteminde diğer bir önemli nokta ise katalizörün geri kazanılması ve tekrar kullanılabilir olmasıdır. Fe_2O_3 -KLN katalizörü ardışık 5 elektrolizde tekrar kullanılmış ve TOK analizleri yapılmıştır. 300 mA akım değerinde 7 saat süren bu ardışık elektrolizlerde %98,1, %97,9, %98,0, %97,6 ve %97,7 oranlarında TOK giderimi elde edilmiştir. Fe_2O_3 -KLN katalizörü 5 kez tekrar kullanıldığında, katalitik aktivitesinde çok önemli bir kayıp (% 0,5) gözlenmemiştir. Bu sonuçlar, sentezlenmiş Fe_2O_3 -KLN katalizörünün ENO’nun HEF yöntemi ile yükseltgenmesi için oldukça uygun bir katalizör olduğunu göstermektedir.

4.2.7. Enoksasinin hidroksil radikalleri ile yükseltgenmeleri esnasında oluşan ara ürünlerin belirlenmesi

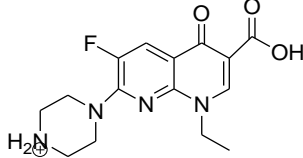
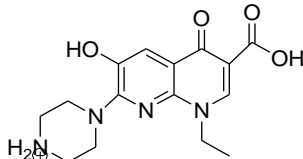
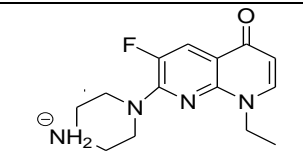
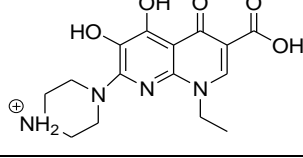
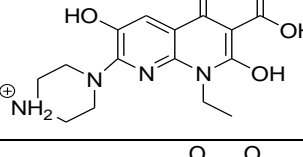
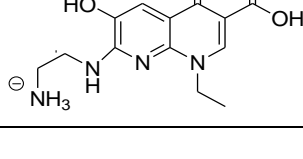
HEF yöntemi ile ENO'nun yükseltgenmesi başarıyla sağlanmıştır. Fakat yükseltgenme tamamlanana kadar geçen sürede ortamda ara ürünler oluşmaktadır. Bu ara ürünleri belirlemek için üç aşamalı sistematik bir çalışma yürütülmüştür. Bu aşamalar; aromatik ara ürünlerin, kısa zincirli karboksilik asitlerin ve inorganik iyonların analizlerini içermektedir.

İlk aşamada aromatik ara ürünlerin tespit edilmesi amaçlanmıştır. ENO'nun yükseltgenmesi sırasında oluşan aromatik ürünler GC-MS ve LC-MS analizleriyle takip edilmiştir. Tablo 3.4'de LC-MS, Tablo 3.5'de ise GC-MS analiz koşulları verilmiştir. İlk analizlerde ENO ve yükseltgenme süresince oluşan ara ürünlerinin yapılarının polar olması nedeniyle anlamlı sonuçlar elde edilememiştir. Bu nedenle, ENO ve yükseltgenme ürünlerinin uçuculuğunu arttırmak için türevlendirme prosedürü kullanılmıştır. Türevlendirme prosedürü ile ilgili ayrıntılı bilgiler Bölüm 3.1.4'de anlatılmıştır. Türevlendirme sonucu GC-MS analizleriyle elde edilen ürünler Tablo 4.6'da listelenmiştir. Türevlendirme sonucu tanımlanan tüm ara ürünler alifatik karakter göstermiştir. Bu nedenle, aromatik ara maddeleri belirlemek için LC-MS analizleri yapılmıştır. LC-MS ile belirlenen aromatik ürünler Tablo 4.7'de verilmiştir. LC-MS analizleri sonucu birbirinden farklı aromatik ara ürünler elde edilmiştir. Annabi ve ark. [99] yaptıkları çalışmada, ENO'nun homojen EF yöntemiyle yükseltgenmesini incelemişler ve bu çalışmada 10 tane aromatik ara ürün önermişlerdir. Önerilen 10 tane ara ürün ile çalışmamızda elde edilen ara ürünler karşılaştırıldığında, ürünlerin farklı olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 4.6. Enoksinin GC-MS ile tayin edilen ara ürünleri

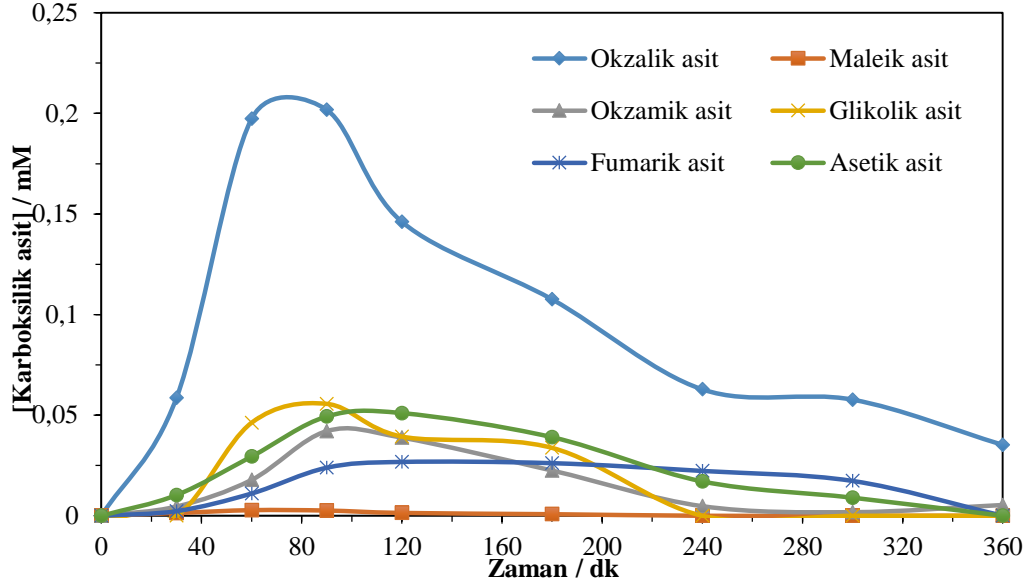
No	Molekül adı	Molekülün yapısı	TMS ile türevlendirilen molekül yapısı	t _r / dk	TMS Molekül ağırlığı	Kütle parçalanma değerleri
1	Asetamit			6.95	131	131, 116, 75, 61
2	Etilen glikol			8.08	206	191, 147, 131, 103, 73, 52
3	Laktik asit			9.76	234	219, 191, 175, 153, 147, 117, 88, 75, 73, 52
4	Glikolik asit			10.01	220	205, 191, 177, 133, 103, 73, 52
5	Okzalik asit			10.97	234	219, 190, 147, 133, 102, 73
6	4-hidroksi benzoik asit			12.61	248	233, 204, 189, 147, 117, 73, 66
7	Gliserol			13.29	308	293, 263, 234, 218, 205, 177, 147, 133, 117, 103, 73

Tablo 4.7. Enoksasinin LC-MS ile tayin edilen ara ürünleri

No	Molekülün yapısı	Molekül ağırlığı	t _R / dk	Molekül iyon piki M ⁺
1		321,33	26,64	312,2
2		319,34	25,97	319,1
3		277,32	32,45	277,1
4		335,34	20,68	335,1
5		335,34	27,90	335,1
6		293,30	22,35	293,2

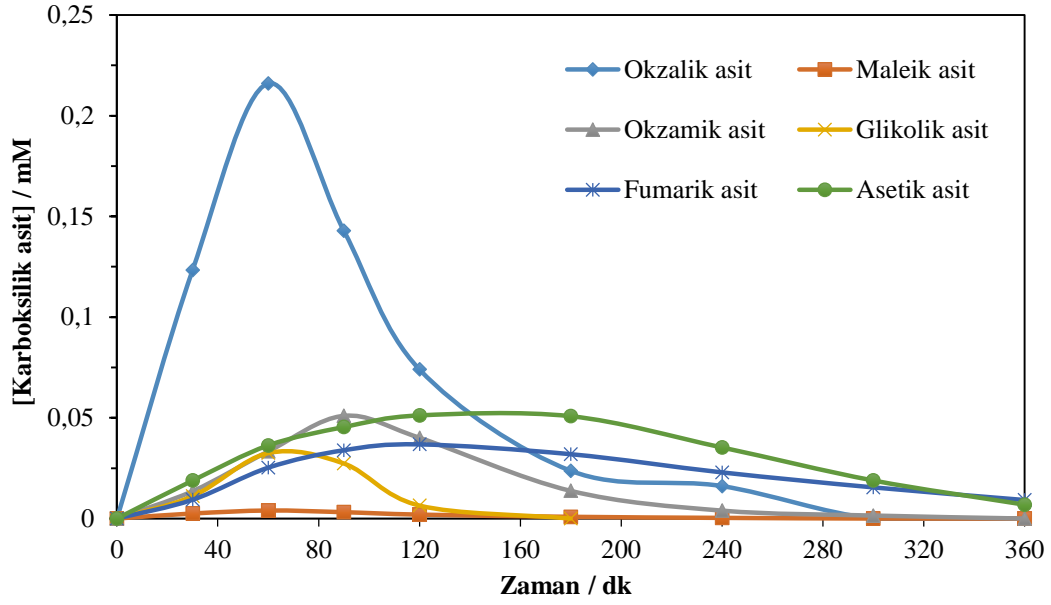
İkinci aşamada, üretilen kısa zincirli karboksilik asitlerin nitel ve nicel analizleri HPLC analizleriyle gerçekleştirilmiştir. Analiz koşulları Bölüm 3.1.5’de verilmiştir. ENO’nun yükseltgenmesi esnasında altı farklı kısa zincirli karboksilik asit oluşumu gözlenmiştir. Bunlar; okzalik asit, okzamik asit, maleik asit, fumarik asit, asetik asit ve glikolik asittir. Annabi ve ark. [99], homojen EF yöntemi ile ENO yükseltgenmesi çalışmasında asetik asit ve oksalik asitlerin oluştuğunu bildirmesine rağmen okzamik, maleik, fumarik ve glikolik asitlerin oluşumunu gözlemlememişlerdir. Belirlenen karboksilik asitlerin derişim-zaman grafikleri Şekil 4.34’de gösterilmiştir. İlk 30 dakikada tüm karboksilik asitlerin derişimlerinin çok az olduğu görülmüştür. Okzalik asitin ise 60

dk'ya kadar derişiminde muazzam bir artış gözlenmiştir. Analizin 90. dakikasından itibaren ise karboksilik asit miktarlarında kademeli olarak düşüş yaşanmıştır.



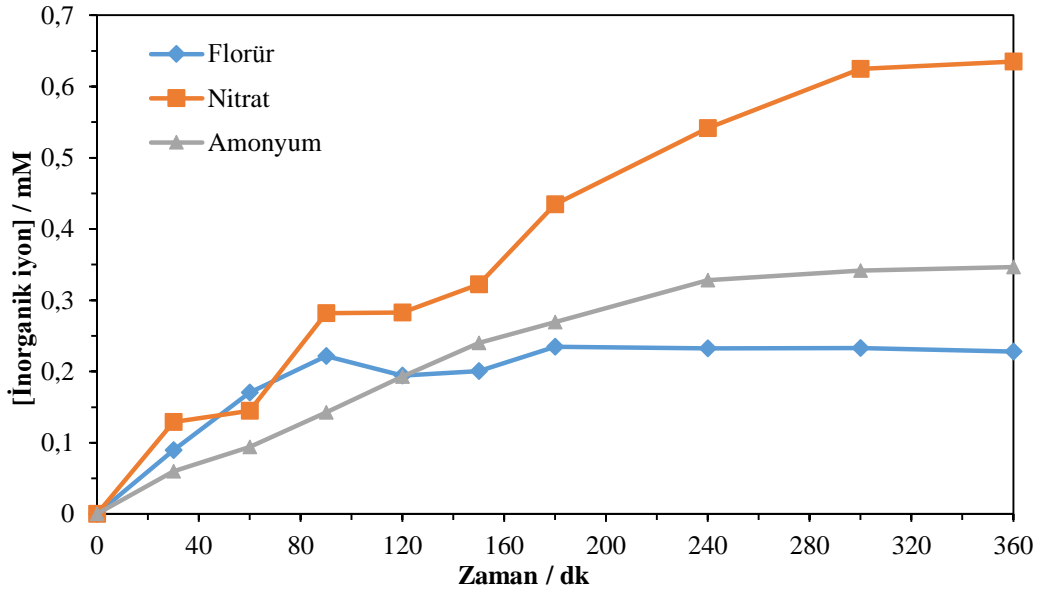
Şekil 4.34. Heterojen elektro-Fenton koşullarında karboksilik asitler analizi; $[ENO]_0:0,25$ mM, $I:60$ mA, $[Na_2SO_4]_0:0,01$ M, $m(Fe_2O_3-KLN):0,3$ g, KÇ-BKE, pH:5,1, V:0,175L, T:25°C

Aynı süreç, homojen ve heterojen sistemler arasındaki farklılıkları gözlemlemek için ENO'nun homojen EF yöntemi ile hazırlanan örneklerle de tekrarlanmıştır (Şek. 4.35). Hem heterojen hem de homojen sistem kullanılarak yapılan elektrolizlerde oluşan karboksilik asitlerin analizlerinin benzer sonuçlar verdiği gözlenmiştir.



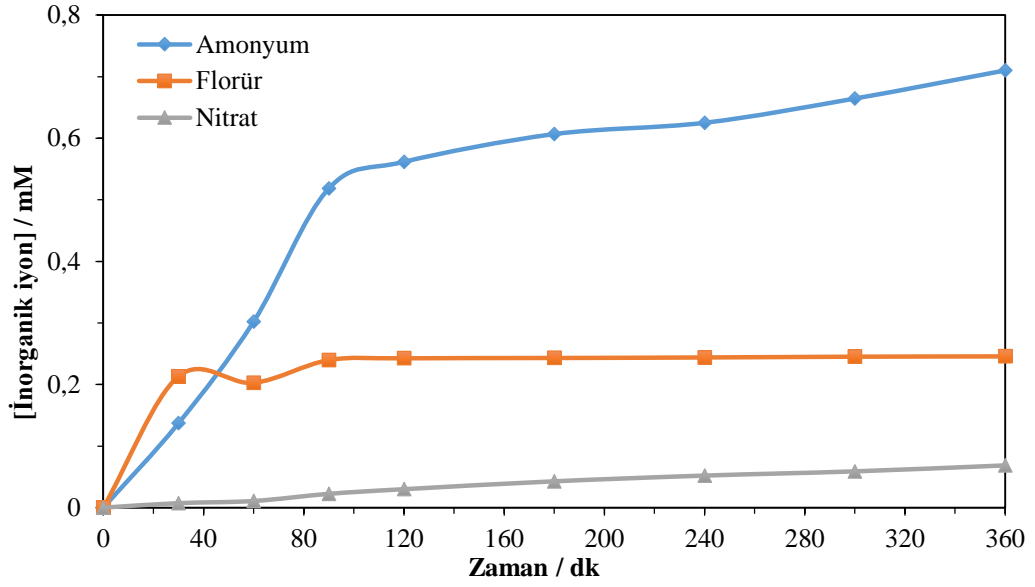
Şekil 4.35. *Homojen elektro-Fenton koşullarında karboksilik asitler analizi; [ENO]₀:0,25 mM, I:60 mA, [Na₂SO₄]₀:0,01 M, [Fe³⁺]₀:0,1 mM, KÇ-BKE, pH:3, V:0,175L, T:25⁰C*

Üçüncü aşamada ise inorganik iyonların tayinleri IC analizleri ile yapılmıştır. ENO yapısında flor ve azot gibi heteroatomlar bulundurmaktadır. Bu atomlar hidroksil radikalleri ile tepkimeye girerek florür, nitrat ve amonyum iyonlarına dönüşmektedir. IC analizleri Şekil 4.36'da verilmiştir. Analizin 90. dakikasına gelindiğinde tüm iyonların miktarlarının hızlı bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Bu süreden sonra, florürün birikim oranı en yüksek değere (0,228 mM) ulaşmıştır. Bu değer, ENO yapısında bulunan başlangıç flor miktarının%92'sine karşılık gelmektedir. Florun geri kalan kısmının ise yükseltgenme esnasında oluşan ara ürünlerle etkileşime girdiği düşünülmektedir. Elektrolizin 360. dakikasında ortamda belirgin miktarda NO₃⁻ (0,635 mM) ve NH₄⁺ (0,346 mM) oluşmuştur. Toplam nitrat ve amonyum miktarı (0,981 mM), başlangıç azot atomları miktarının (0,25 mM x 4 = 1,0 mM), %98,1'ine karşılık gelmektedir. Benzer sonuçlar ENO'nun homojen EFSistemi çalışmasında da rapor edilmiştir [99]. Annabi ve ark. yaptıkları çalışmada homojen sistemde başlangıçtaki azotun yalnızca %29'unun amonyum ve nitrat türlerine dönüştüğünü rapor etmişlerdir. Bu sonuçlara göre, önerilen HEF sisteminin yükseltgeme gücünün, homojen EF sistemine göre daha yüksek olduğu söylenebilir.



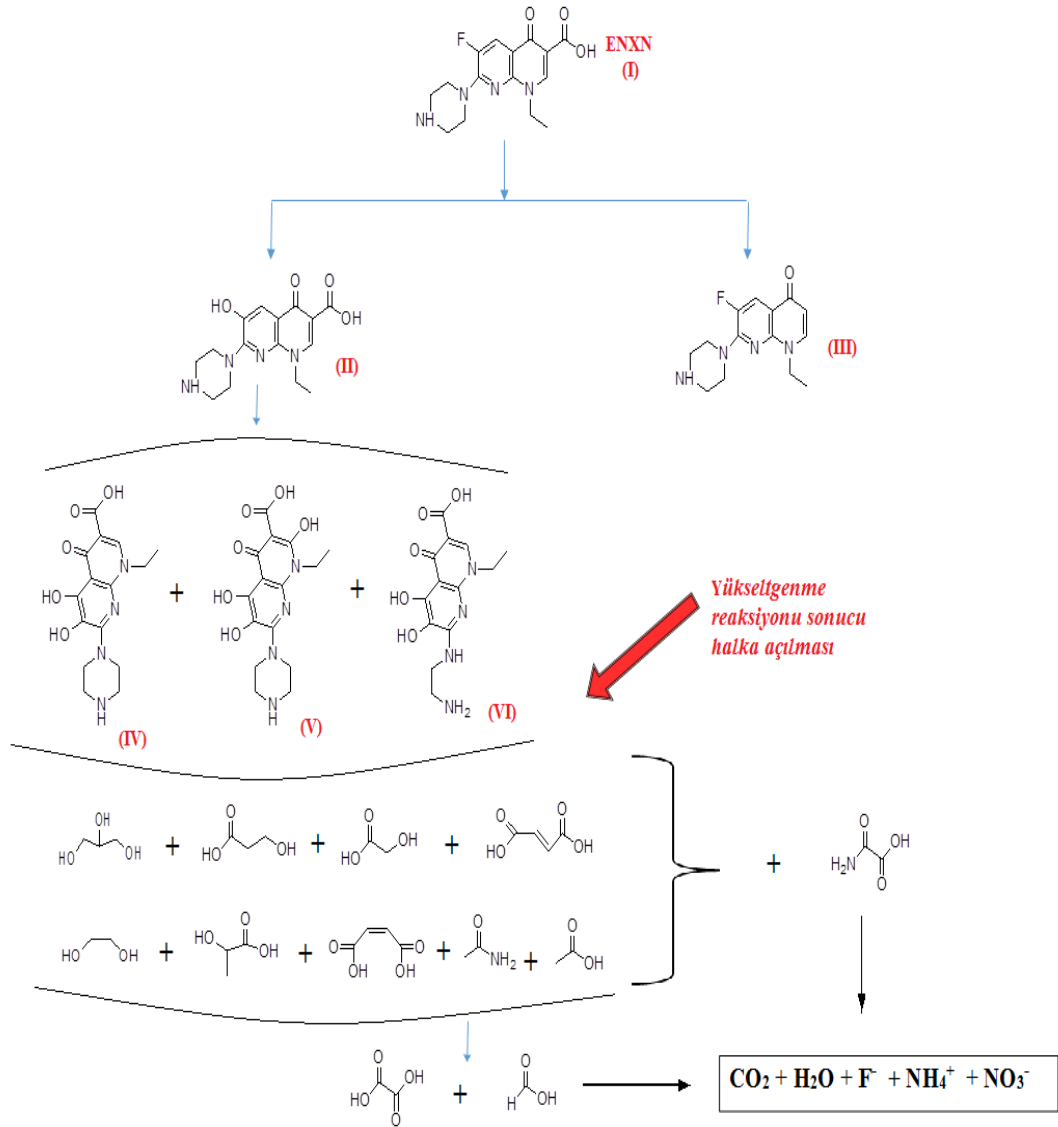
Şekil 4.36. Heterojen elektro-Fenton koşullarında inorganik iyon analizi;
 $[ENO]_0:0,25$ mM, $I:60$ mA, $[Na_2SO_4]_0:0,01$ M, $m(Fe_2O_3-KLN):0,3$ g,
 KÇ-BKE, pH:5.1, V:0,175L, T:25°C

Homojen EF yöntemi süresince inorganik iyonların nitel ve nicel analizleri Şekil 4.37’de verilmiştir. Florürün hem heterojen hem de homojen sistemler için birikim miktarlarında benzer sonuçlar gözlenmiştir. Öte yandan nitrat ve amonyum iyonları birikiminde ise, farklı sistemler söz konusu olduğunda farklı sonuçlar elde edilmiştir. Başlangıçtaki azotun büyük kısmının homojen sistemde amonyum iyonuna dönüştüğü, heterojen sistemde ise ağırlıklı olarak nitrat iyonuna dönüştüğü görülmüştür. Homojen sistemde pH:3,0, heterojen sistemde ise pH:5,1 değerlerinde çalışılmış olunmasının bu farklı sonuçlara neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.37. *Homojen elektro-Fenton koşullarında anorganik iyonlar analizi; [ENO]₀:0,25 mM, I:60 mA, [Na₂SO₄]₀:0,01 M, [Fe³⁺]₀:0,1 mM, KÇ-BKE, pH:3,0, V:0,175L, T:25⁰C*

Tablo 4.6 ve 4.7’de tespit edilen ara ürünler dikkate alınarak ENO’nun mineralizasyonu için olası bir mekanizma önerilmiştir (Şek. 4.38) ENO’nun yükseltgenmesi iki farklı noktadan başlamıştır. İlk olarak hidroksil radikalleri flor atomu ile yer değiştirerek II numaralı ürünü oluşturmaktadır. Diğer durumda ise ENO yapısındaki karboksilik asit grubu ortamdan ayrılarak III numaralı ara ürün oluşur. II numaralı ürünün hidroksilasyonu sonucu bu ürün, izomer yapıları olan IV ve V numaralı ürünlere dönüşür. Ayrıca II numaralı ürünün piperazin halkasının açılması sonucu VI numaralı ürün oluşmaktadır. •OH radikalleri ile tepkimesi devam eden tüm bu aromatik türler kısa zincirli alifatik yapılara yükseltgenmektedir. Okzamik asit dışındaki tüm kısa zincirli yapılar ağırlıklı olarak formik ve okzalik asite dönüşmektedir Daha sonra bu yapılarda yükseltgenerek CO₂, H₂O, F⁻, NO₃⁻ ve NH₄⁺’ya dönüşür ve mineralizasyon tamamlanır.

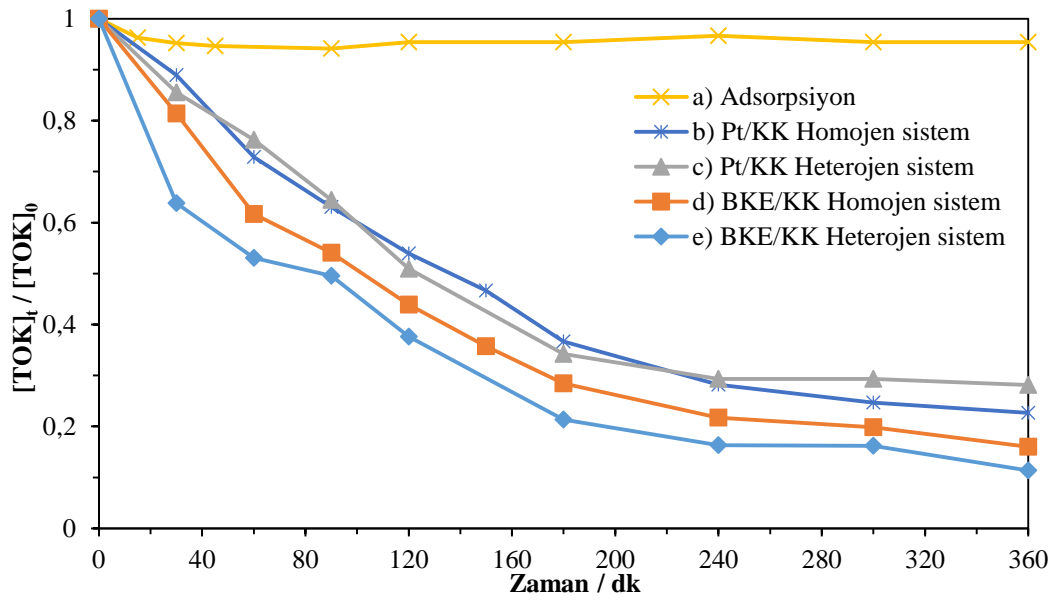


Şekil 4.38. Enoksasinin heterojen elektro-Fenton koşullarında yükseltgenmesi için önerilen tepkime mekanizması

4.3. Homojen EF ile Heterojen EF Yöntemlerinin Enoksasin Giderimi Üzerindeki Etkinliklerinin Karşılaştırılması

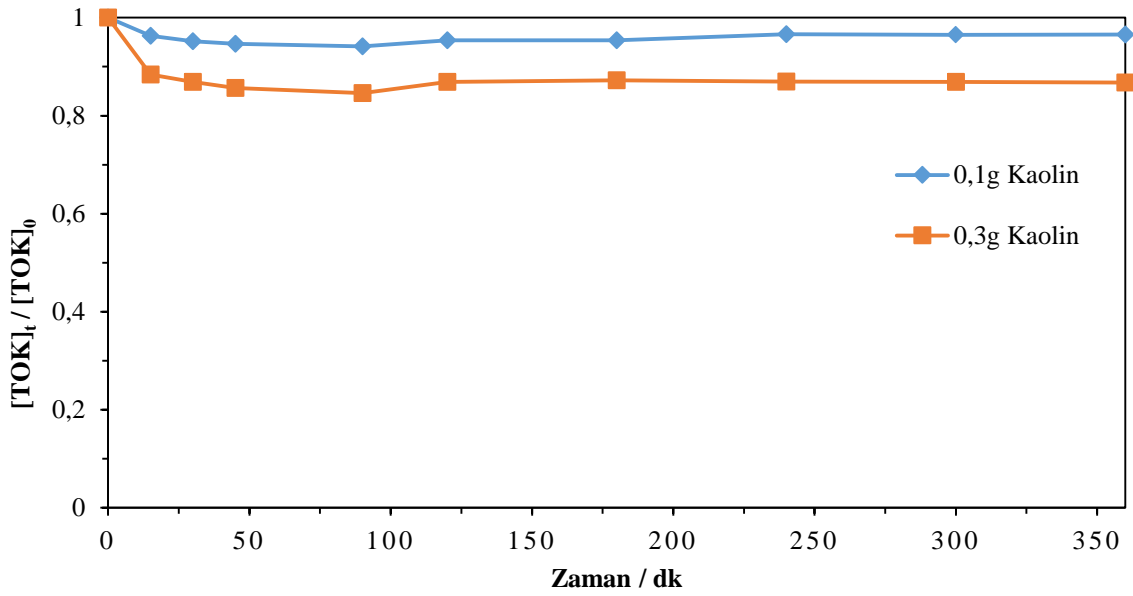
Tez çalışmasının üçüncü aşamasında ise ENO giderimi üzerinde homojen EF ve HEF yöntemlerinin etkinlikleri karşılaştırılmıştır. ENO'nun mineralizasyon davranışlarını kıyaslamak için her iki sistemde 60 mA akım değerinde elektrolizler yapılmıştır. Homojen sistemde katalizör olarak 0,3 mM $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, heterojen sistemde ise 0,1 g $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-KLN}$ kullanılmıştır. KK-Pt elektrotlar kullanılarak yapılan elektrolizlerde homojen sistem ile heterojen sistemin mineralizasyon hızlarının birbirine çok yakın olduğu gözlemlenmiştir (Şek. 4.39). Öte yandan aynı koşullarda, anot olarak

Pt yerine BKE elektrot kullanıldığında ise mineralizasyon hızlarında belirgin bir artış gözlenmiştir. Bu koşullarda mineralizasyon hızının, Fe₂O₃-KLN katalizörü kullanıldığında maksimum değerine ulaştığı görülmüştür. Bu sonuçlar, hazırlanan yeni katalizörün EF yöntemi ile ENO gideriminde yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. HEF yönteminin, homojen EF yöntemine göre mineralizasyon hızının daha iyi olduğu literatürde de birçok kez rapor edilmiştir [53, 100]. Her iki sistemde, ENO'nun yükseltgenme hızlarının, kullanılan katalizör miktarına bağlı olarak farklı özellikler gösterebileceği unutulmamalıdır.



Şekil 4.39. Heterojen ve homojen elektro-Fenton koşullarında enoksasinin yükseltgenmesine ait zaman-TOK grafiği
 $[ENO]_0$: 0.25 mM, $[Na_2SO_4]_0$: 0.05 M, $[Fe^{3+}]$: 0.3 mM (b ve d),
 $m(Fe_2O_3-KLN)$: 0.1 g (c ve e), I : 60 mA, pH : 3.0, V : 0.175 L, T : 25 °C

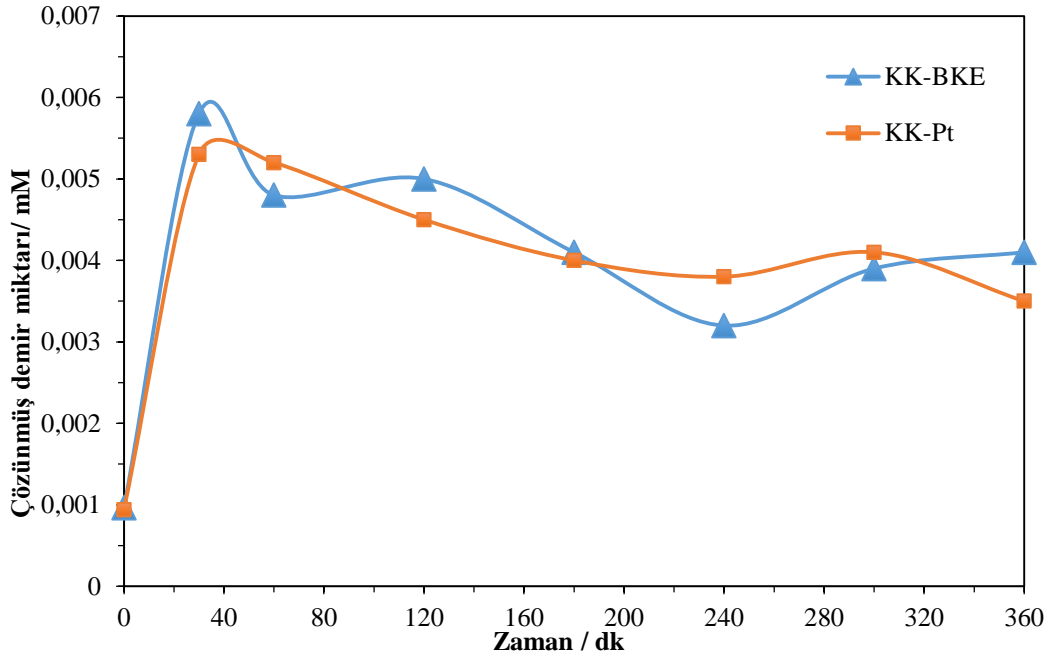
Katalizör sentezi için kullanılan kaolin, adsorpsiyon yapabilen bir kil türevidir. Kaolinin adsorpsiyon kapasitesinin heterojen sistem üzerine etkisini öğrenmek, heterojen sistemin verimliliğini daha iyi anlamak için önemlidir. Bu yüzden çalışmamızda adsorpsiyon etkinliği de incelenmiştir. 0,1g ve 0,3 g Fe₂O₃-KLN, 0,25 mM ENO ile 6 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve TOK değerleri analiz edilmiştir. Analiz sonuçları Şekil 4.40'da verilmiştir. Fe₂O₃-KLN katalizörünün adsorpsiyon miktarının az olduğu ve TOK değerlerinin hemen hemen aynı kaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.40. Fe_2O_3 -KLN adsorpsiyon etkinliği grafiği
 $[ENO]_0:0,25$ mM, $[Na_2SO_4]_0:0,01$ M, $V:0,175$ L, $T:25^0C$

Hem heterojen sistem hem de homojen sistemin verimini etkileyen en önemli değişkenlerden birisi hidroksil radikalleridir. Homojen sistemde $\cdot OH$ radikali oluşumunu sağlayan 2 kaynak vardır. Bunlardan ilki demir ile hidrojen peroksit arasında gerçekleşen Fenton tepkimesi (Eş. 2.1), diğeri ise anot yüzeyinde suyun tepkimesidir (Eş. 4.1). Heterojen sistemde ise bunlara ek bir kaynaktan daha $\cdot OH$ radikali oluştuğu literatürde birçok kez belirtilmiştir [101, 102]. Eşitlik 2.17’de verilen bu reaksiyonda, heterojen sistemde kullanılan katalizörün yüzeyindeki demir türevleri ile hidrojen peroksit tepkimeye girererek, sisteme ekstra hidroksil radikali sağlamaktadır (Şek. 2.4). Bu da heterojen sistemde ENO’nun mineralizasyon hızının homojen sisteme göre daha hızlı olmasını sağlamaktadır.

Heterojen sistemin etkinliğinin daha iyi anlaşılması için, Fe_2O_3 -KLN yüzeyinden çözeltiliye geçen demir miktarının nicel analizi AAS yöntemiyle tayin edilmiştir. AAS analiz sonuçları Şekil 4.41’de verilmiştir.



Şekil 4.41. Farklı elektrotlar kullanılarak Heterojen elektro-Fenton yönteminde süzülen demir miktarı analizi

HEF yönteminin ilk dakikalarında çözültide bulunan çözülmüş demir miktarı 0,001 mM (0,056 ppm) olarak ölçülmüştür. Elektrolizin 30. dakikasında ise çözülmüş demir miktarı maksimum değerine ulaşmıştır ($\sim 0,006$ mM = 0,336 ppm). 30. dakikadan sonra ise demir miktarında azalma gözlenmiştir. Guo ve ark. [96] Fe_2O_3 -KLN katalizörünü kullanarak Rodamin-B'nin foto-Fenton yöntemiyle giderimi çalışmalarında benzer sonuçları rapor etmişlerdir. Homojen sistemde eklenen demir miktarına (0,3 mM = 16,8 ppm) kıyasla, süzülen demir miktarları yukarıda belirtildiği gibi çok düşüktür. Buradan, hidroksil radikallerinin elektroliz ortamında homojen sistemdeki reaksiyon yerine heterojen sistemdeki reaksiyon üzerinden üretildiği sonucuna varılabilir. Ayrıca heterojen katalizörden sisteme süzülen demir miktarının az olması, homojen sistemlerde görülen elektroliz sonrası demir çamuru oluşumu problemini de ortadan kaldırmaktadır.

5.SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında, Fe_2O_3 ile modifiye edilmiş kaolin sentezlenmiş ve elektro-Fenton yöntemi üzerindeki etkinliği ayrıntılı bir şekilde araştırılmıştır. Üç aşamada gerçekleşen çalışmaların ilk kısmında klasik EF yönteminin enoksasin (ENO) gideriminde etkinliği araştırılmıştır. Farklı elektrot parametreleri, akım değerleri, Fe^{3+} miktarı, destek elektrolit türü ve enoksasin derişimi gibi parametreler araştırılmış ve optimizasyonları yapılmıştır. En hızlı giderim olarak karbon keçe-bor katkılı elmas elektrotların kullanıldığı elektrolizlerde gerçekleştiği görülmüştür (Şek. 4.2). $\cdot OH$ radikalleri ile ENO arasındaki tepkimeye ait hız sabiti yarışma kinetiği yöntemi kullanılarak tüm elektrot seçimleri için hesaplanmış ve Tablo 4.3’de verilmiştir. En yüksek hız sabiti değeri karbon keçe-bor katkılı elmas elektrot çifti kullanıldığında elde edilmiş ve $1,21 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Hız sabiti değerinin çok yüksek olmaması, ENO’nun yapısının yükseltgenmeye karşı dirençli olduğunu göstermektedir. Ayrıca ENO’nun yükseltgenmesi üzerinde akım şiddeti, katalizör derişimi ve destek elektrolit türü gibi sistem parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Elektrolizlerde 300 mA akım şiddeti ile çalışıldığında en hızlı giderim gözlenmiştir ve bu akım değerinin üzerindeki değerlerde ise parazitik reaksiyonlardan dolayı yükseltgenme hızı düşmektedir [103]. Katalizör derişimi (Fe^{3+}) 0,1 mM ve destek elektrolit olarak Na_2SO_4 kullanıldığında ENO’nun yükseltgenme ve mineralizasyon hızlarının maksimum olduğu görülmüştür. (Şek. 4.3).

Tez çalışmasının ikinci kısmında ise Fe_2O_3 -KLN katalizörü sentezlenmiş ve elektro-Fenton yönteminde etkinliği incelenmiştir. Öncelikle sentezlenen katalizörün karakterizasyonu SEM/EDX, XRD, BET ve AAS analizleriyle yapılmıştır. SEM görüntüleri analiz edildiğinde Fe_2O_3 ’ün kaolin üzerinde homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir (Şek. 4.14-17). EDX analizlerinde ise saf kaolinin yapısında demirin olmadığı, Fe_2O_3 ile modifiye edildikten sonra ise yapıda demirin varlığı gözlenmiştir (Şek. 4.17-18). XRD spektrumları analiz edildiğinde modifikasyondan sonra katalizöre bazı piklerin şiddetinin azaldığı ve yeni piklerin oluştuğu görülmüştür. Oluşan bu yeni pikler literatürle kıyaslandığında kaolin yüzeyinde oluşan demir oksit yapısının Fe_2O_3 ’e ait olduğu belirlenmiştir. Kaolinin, Fe_2O_3 ile modifiye edildikten sonra saf kaoline göre yüzey alanının arttığı BET analizleriyle belirlenmiştir. Daha sonra sentezlenen Fe_2O_3 -KLN katalizörünün, elektro-Fenton yönteminde Fe^{3+} yerine kullanımı ayrıntılı bir şekilde

araştırılmıştır. Bu amaçla farklı derişimlerde Fe₂O₃-KLN kullanılarak yapılan elektrolizlerin ENO'nun yükseltgenme ve mineralizasyon hızı üzerindeki etkisi incelenmiş ve yükseltgenme ve mineralizasyon hızınının 0,3g Fe₂O₃-KLN katalizörü varlığında en yüksek değerine ulaştığı görülmüştür (Şek. 4.22-23). Daha sonra akım şiddeti ve destek elektrolit türünün heterojen elektro-Fenton yöntemindeki etkinlikleri incelenmiştir. Akım değeri 300 mA ve 0,05 M Na₂SO₄ varlığında yükseltgenme ve mineralizasyon hızlarının maksimum değerlere ulaştığı görülmüştür. Bir diğer önemli parametre olarak ise başlangıç pH değerlerinin, heterojen elektro-Fenton yöntemindeki etkinliği araştırılmıştır. Sırasıyla pH 2,0, 3,0, 5,1 ve 7,1 değerleri ile ENO'nun yükseltgenmesi incelenmiştir. Düşük pH değerlerinde yüksek yükseltgenme hızları gözlenmesine rağmen yüksek pH değerlerinde yükseltgenme ve mineralizasyon hızınının yavaşladığı görülmüştür (Şek.4.28-29). Buna rağmen yüksek pH değerlerinde ENO'nun yükseltgenmesi ve tam mineralizasyonu sağlanmıştır. Yüksek pH değerlerinde heterojen elektro-Fenton yönteminin tam mineralizasyon sağlaması, homojen elektro-Fenton yöntemine göre büyük bir avantaj olarak görülmüştür. Bunlara ek olarak Fe₂O₃-KLN katalizörünün FT-IR analizleri yapılmış ve elektroliz süresince katalizörün yapısının bozulmadığı gözlenmiştir (Şek. 4.33). Sentezlenen Fe₂O₃-KLN katalizörünün heterojen elektro-Fenton yönteminde tekrar kullanılabilirliği ise TOK analizleriyle araştırılmıştır. 300 mA akım değerinde 7 saat süren elektrolizlerde TOK giderim değerleri sırasıyla %98,1, %97,9, %98,0, %97,6 ve %97,7 olarak ölçülmüştür. Sonuçlar bize katalizörün yapısının bozunmadığını ve tekrar kullanılabilirliğini göstermektedir. Buda, homojen elektro-Fenton yöntemine göre daha düşük maliyetle ENO'nun giderilebileceğini göstermektedir. ENO'nun heterojen elektro-Fenton yöntemiyle yükseltgenmesi esnasında ortamda oluşan ara ürünler GC-MS, LC-MS, HPLC ve IC analizleriyle takip edilmiştir. GC-MS analizleri sonucu tayin edilen alifatik ürünler Tablo 4.10, LC-MS analizleri sonucu tayin edilen aromatik türler Tablo 4.11 ve HPLC analizleri sonucu belirlenen karboksilik asitler Şekil 4.34'de verilmiştir. ENO yapısında bulunan azot ve flor atomlarının elektroliz süresince nicel ve nitel analizleri IC analizleriyle takip edilmiştir. Elektrolizin 90. dakikasında yapıda bulunan flor atomu birikim oranının en yüksek değerde olduğu gözlenmiştir. Bu değer flor başlangıç derişiminin yaklaşık %92'sine karşılık gelmektedir. Azot atomunun ise NH₄⁺ ve NO₃⁻'ye dönüştüğü gözlenmiştir. Tespit edilen bu ara ürünler dikkate alınarak ENO'nun heterojen elektro-Fenton koşullarında mineralizasyonu için olası bir mekanizma önerilmiştir (Şek. 3.38) [104].

Tez çalışmasının son aşamasında ise homojen elektro-Fenton yöntemi ile heterojen elektro-Fenton yöntemlerinin, ENO'nun yükseltgenmesi üzerindeki etkinlikleri kıyaslanmıştır. Şekil 4.39'da verilen TOK analizleri incelendiğinde, ENO gideriminde heterojen elektro-Fenton yönteminin daha hızlı olduğu gözlenmiştir. Heterojen elektro-Fenton yönteminde daha hızlı yükseltgenme gözlenmesi sistemin iki farklı kaynaktan $\cdot\text{OH}$ radikali üretmesi ile açıklanmaktadır. Bu kaynaklardan biri H_2O_2 'in heterojen katalizör yüzeyi ile etkileşerek oluşturduğu $\cdot\text{OH}$ radikalleridir. Diğeri ise heterojen katalizörden sisteme çözünerek geçen demir ile H_2O_2 etkileşmesi sonucu oluşan $\cdot\text{OH}$ radikalleridir. Sistemin verimliliğini anlamak için katalizörden çözünerek çözültüye geçen bu demir miktarı AAS analizleriyle takip edilmiştir (Şek. 4.41). AAS analizleri sonucu çözünen maksimum demir miktarı 0,001 mM (0,056 ppm) olarak ölçülmüştür. Homojen sistemde ise ilave edilen Fe^{3+} miktarı 0,3 mM (16,8 ppm) olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar bize heterojen sistemde $\cdot\text{OH}$ radikali üretiminin katalizör yüzeyinde gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca süzülen demir miktarının az olması, klasik elektro-Fenton yönteminin bir dezavantajı olan demir hidroksit çökeleklerinin oluşumunu ortadan kaldırmaktadır.

Sonuç olarak, tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen veriler tez çalışmasının hedeflenen amaca ulaştığını göstermektedir. Bu tez çalışması kapsamında elde edilen verilerin ülkemizde bu alanda yapılacak yeni çalışmalara temel teşkil edeceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Brillas, E. and I. Sirés. (2015). Electrochemical removal of pharmaceuticals from water streams: Reactivity elucidation by mass spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 70, 112-121.
- [2] Sirés, I. and E. Brillas. (2012). Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environment International*. 40, 212-229.
- [3] Feng, L., E.D. van Hullebusch, M.A. Rodrigo, G. Esposito, and M.A. Oturan. (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chemical Engineering Journal*. 228, 944-964.
- [4] Brillas, E., I. Sirés, and M.A. Oturan. (2009). Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews*. 109(12), 6570-6631.
- [5] Glaze, W.H., J.-W. Kang, and D.H. Chapin. (1987). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Science & Engineering*. 9(4), 335-352.
- [6] Klavarioti, M., D. Mantzavinos, and D. Kassinos. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*. 35(2), 402-417.
- [7] Moreira, F.C., R.A.R. Boaventura, E. Brillas, and V.J.P. Vilar. (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*. 202, 217-261.
- [8] Shen, J., Y. Li, Y. Zhu, Y. Hu, and C. Li. (2016). Aerosol synthesis of Graphene-Fe₃O₄ hollow hybrid microspheres for heterogeneous Fenton and electro-Fenton reaction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4(2), 2469-2476.
- [9] Glaze, W.H., J.W. Kang, and D.H. Chapin. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science & Engineering*. 9(4), 335-352.

- [10] Hernandez, R., M. Zappi, J. Colucci, and R. Jones. (2002). Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*. 92(1), 33-50.
- [11] Özcan, A., M.A. Oturan, N. Oturan, and Y. Şahin. (2009). Removal of Acid Orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*. 163(2-3), 1213-1220.
- [12] Janzen, E.G., Y. Kotake, and D.H. Randall. (1992). Stabilities of hydroxyl radical spin adducts of PBN-type spin traps. *Free Radical Biology and Medicine*. 12(2), 169-173.
- [13] Poyatos, J.M., M.M. Muñio, M.C. Almecija, J.C. Torres, E. Hontoria, and F. Osorio. (2010). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. *Water, Air, and Soil Pollution*. 205(1-4), 187-204.
- [14] Cominellis, C. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*. 39(11-12), 1857-1862.
- [15] Babuponnusami, A. and K. Muthukumar. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2(1), 557-572.
- [16] Fenton, H.J.H. (1894). LXXIII. - Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*. 65, 899-910.
- [17] Manchot, W. (1901). *Liebigs Ann. Chem.* 314, 111.
- [18] Haber, F. and J. Weiss. (1932). Über die Katalyse des Hydroperoxydes. *Die Naturwissenschaften*. 20(51), 948-950.
- [19] Haber, F. and J. Weiss. (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. R. Soc. London A*. 147, 332-351.
- [20] Merz, J.H. and W.A. Waters. (1947). A. - Electron-transfer reactions. The mechanism of oxidation of alcohols with Fenton's reagent. *Discussions of the Faraday Society*. 2, 179-188.
- [21] Barb, W.G., J.H. Baxendale, P. George, and K.R. Hargrave. (1951). Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II. - The ferric ion reaction. *Transactions of the Faraday Society*. 47, 591-616.
- [22] Walling, C. (1975). Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*. 8(4), 125-131.

- [23] Prousek, J. (1995). Fenton reaction after a century. *Chem. Listy*. 89(1), 11-21.
- [24] Gallard, H., J. De Laat, and B. Legube. (1998). Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by FeII/H₂O₂. Mechanisms and simulation. *New Journal of Chemistry*. 22(3), 263-268.
- [25] Sirés, I., J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, E. Brillas, N. Oturan, and M.A. Oturan. (2007). Catalytic behavior of the Fe³⁺/Fe²⁺ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene. *Applied Catalysis B: Environmental*. 72(3), 382-394.
- [26] Rothschild, W.G. and A.O. Allen. (1958). Studies in radiolysis of ferrous sulfate solutions, III. Air-free solutions at higher pH. *Radiat. Res.*, 8(2), 101-110.
- [27] Lücking, F., H. Köser, M. Jank, and A. Ritter. (1998). Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution. *Water Research*. 32(9), 2607-2614.
- [28] Lu, M.C., H. Zhang, Y.Y. Huang, and S.Y. Wang. (2005). Influence of inorganic ions on the mineralization of 2,4-dinitrophenol by the fenton reaction. *Fresenius Environmental Bulletin*. 14(2), 101-104.
- [29] Deng, J., J. Jiang, Y. Zhang, X. Lin, C. Du, and Y. Xiong. (2008). FeVO₄ as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of Orange II. *Applied Catalysis B: Environmental*. 84(3-4), 468-473.
- [30] Brillas, E., I. Sirés, and M.A. Oturan. (2009). Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*. 109(12), 6570-6631.
- [31] Oturan, M.A. and J.J. Aaron. (2014). Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 44(23), 2577-2641.
- [32] Zhang, H., C. Fei, D. Zhang, and F. Tang. (2007). Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*. 145(1-2), 227-232.
- [33] Gençten, M. and A. Özcan. (2015). A detailed investigation on electro-Fenton treatment of propachlor: Mineralization kinetic and degradation intermediates. *Chemosphere*. 136, 167-173.

- [34] Özcan, A., Y. Şahin, A.S. Koparal, and M.A. Oturan. (2009). A comparative study on the efficiency of electro-Fenton process in the removal of protham from water. *Applied Catalysis B: Environmental*. 89(3-4), 620-626.
- [35] Sudoh, M., T. Kodera, and K. Sakai. (1986). Oxidative degradation of aqueous phenol effluent with electrogenerated Fenton's reagent. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 19(6), 513-518.
- [36] Brillas, E., R.M. Bastida, E. Llosa, and J. Casado. (1995). Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O₂-fed cathode. *Journal of the Electrochemical Society*. 142(6), 1733-1741.
- [37] Özcan, A. and M. Gençten. (2016). Investigation of acid red 88 oxidation in water by means of electro-Fenton method for water purification. *Chemosphere*. 146, 245-252.
- [38] Wang, A., J. Qu, J. Ru, H. Liu, and J. Ge. (2005). Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode. *Dyes and Pigments*. 65(3), 227-233.
- [39] Alvarez-Gallegos, A. and D. Pletcher. (1998). The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, Part 1. The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions. *Electrochimica Acta*. 44(5), 853-861.
- [40] Özcan, A., Y. Şahin, A. Savaş Koparal, and M.A. Oturan. (2008). Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 616(1-2), 71-78.
- [41] Abdessalem, A.K., N. Oturan, N. Bellakhal, M. Dachraoui, and M.A. Oturan. (2008). Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron. *Applied Catalysis B: Environmental*. 78(3-4), 334-341.
- [42] Panizza, M. and M.A. Oturan. (2011). Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode. *Electrochimica Acta*. 56(20), 7084-7087.

- [43] Heckert, E.G., S. Seal, and W.T. Self. (2008). Fenton-like reaction catalyzed by the rare earth inner transition metal cerium. *Environmental Science and Technology*. 42(13), 5014-5019.
- [44] Anipsitakis, G.P. and D.D. Dionysiou. (2004). Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. *Environmental Science and Technology*. 38(13), 3705-3712.
- [45] Pignatello, J.J., E. Oliveros, and A. MacKay. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical reviews in environmental science and technology*. 36(1), 1-84.
- [46] Kuan, C.-C., S.-Y. Chang, and S.L.M. Schroeder. (2015). Fenton-Like Oxidation of 4-Chlorophenol: Homogeneous or Heterogeneous? *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 54(33), 8122-8129.
- [47] Bobu, M., A. Yediler, I. Siminiceanu, and S. Schulte-Hostede. (2008). Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 83(1), 15-23.
- [48] Rahim Pouran, S., A.R. Abdul Aziz, and W.M.A. Wan Daud. (2015). Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 21, 53-69.
- [49] Tyre, B.W., R.J. Watts, and G.C. Miller. (1991). Treatment of four biorefractory contaminants in soils using catalyzed hydrogen peroxide. *Journal of Environmental Quality*. 20(4), 832-838.
- [50] Ouiriemmi, I., A. Karrab, N. Oturan, M. Pazos, E. Rozales, A. Gadri, M.Á. Sanromán, S. Ammar, and M.A. Oturan. (2017). Heterogeneous electro-Fenton using natural pyrite as solid catalyst for oxidative degradation of vanillic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 797, 69-77.
- [51] Gao, M., D. Zhang, W. Li, J. Chang, Q. Lin, D. Xu, and H. Ma. (2016). Degradation of methylene blue in a heterogeneous Fenton reaction catalyzed by chitosan crosslinked ferrous complex. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 67, 355-361.
- [52] Wang, Y., Y. Gao, L. Chen, and H. Zhang. (2015). Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl orange. *Catalysis Today*. 252, 107-112.

- [53] Barhoumi, N., L. Labiadh, M.A. Oturan, N. Oturan, A. Gadri, S. Ammar, and E. Brillas. (2015). Electrochemical mineralization of the antibiotic levofloxacin by electro-Fenton-pyrite process. *Chemosphere*. 141, 250-257.
- [54] Zhang, C., M. Zhou, G. Ren, X. Yu, L. Ma, J. Yang, and F. Yu. (2015). Heterogeneous electro-Fenton using modified iron-carbon as catalyst for 2,4-dichlorophenol degradation: Influence factors, mechanism and degradation pathway. *Water Research*. 70, 414-424.
- [55] Mirzaei, A., Z. Chen, F. Haghigat, and L. Yerushalmi. (2017). Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review. *Chemosphere*. 174, 665-688.
- [56] Soon, A.N. and B.H. Hameed. (2011). Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*. 269(1), 1-16.
- [57] Munoz, M., Z.M. de Pedro, J.A. Casas, and J.J. Rodriguez. (2015). Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 176, 249-265.
- [58] Arimi, M.M. (2017). Modified natural zeolite as heterogeneous Fenton catalyst in treatment of recalcitrants in industrial effluent. *Progress in Natural Science: Materials International*. 27(2), 275-282.
- [59] Bel Hadjtaief, H., P. Da Costa, P. Beaunier, M.E. Gálvez, and M. Ben Zina. (2014). Fe-clay-plate as a heterogeneous catalyst in photo-Fenton oxidation of phenol as probe molecule for water treatment. *Applied Clay Science*. 91, 46-54.
- [60] Mazilu, I., C. Ciotonea, A. Chirieac, B. Dragoi, C. Catrinescu, A. Ungureanu, S. Petit, S. Royer, and E. Dumitriu. (2017). Synthesis of highly dispersed iron species within mesoporous (Al)-SBA-15 silica as efficient heterogeneous Fenton-type catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*. 241, 326-337.
- [61] Cruz, A., L. Couto, S. Esplugas, and C. Sans. (2017). Study of the contribution of homogeneous catalysis on heterogeneous Fe(III)/alginate mediated photo-Fenton process. *Chemical Engineering Journal*. 318, 272-280.
- [62] Liu, Y., W. Jin, Y. Zhao, G. Zhang, and W. Zhang. (2017). Enhanced catalytic degradation of methylene blue by α -Fe₂O₃/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 206, 642-652.

- [63] Murray, H.H. (2000). Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*. 17(5), 207-221.
- [64] Pickering, S.M. and H.H. Murray. (1994). Kaolin. *Industrial Minerals and Rocks*. 255-277.
- [65] Daud, N.K. and B.H. Hameed. (2011). Acid Red 1 dye decolorization by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe/kaolin catalyst. *Desalination*. 269(1), 291-293.
- [66] Guo, S., G. Zhang, and J. Wang. (2014). Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe₂O₃-Kaolin as heterogeneous catalyst: Characterization, process optimization and mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*. 433, 1-8.
- [67] Pelaez, F. (2006). The historical delivery of antibiotics from microbial natural products--can history repeat? *Biochem Pharmacol*. 71(7), 981-90.
- [68] Lissemore, L., C. Hao, P. Yang, P.K. Sibley, S. Mabury, and K.R. Solomon. (2006). An exposure assessment for selected pharmaceuticals within a watershed in Southern Ontario. *Chemosphere*. 64(5), 717-729.
- [69] Hernando, M.D., M. Mezcuca, A.R. Fernández-Alba, and D. Barceló. (2006). Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*. 69(2 SPEC. ISS.), 334-342.
- [70] Kim, S.C. and K. Carlson. (2006). Occurrence of ionophore antibiotics in water and sediments of a mixed-landscape watershed. *Water Research*. 40(13), 2549-2560.
- [71] Mompelat, S., B. Le Bot, and O. Thomas. (2009). Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment International*. 35(5), 803-814.
- [72] Schwartz, T., H. Volkman, S. Kirchen, W. Kohnen, K. Schön-Hölz, B. Jansen, and U. Obst. (2006). Real-time PCR detection of *Pseudomonas aeruginosa* in clinical and municipal wastewater and genotyping of the ciprofloxacin-resistant isolates. *FEMS Microbiology Ecology*. 57(1), 158-167.
- [73] Baquero, F., J.L. Martínez, and R. Cantón. (2008). Antibiotics and antibiotic resistance in water environments. *Current Opinion in Biotechnology*. 19(3), 260-265.

- [74] Leshner, G.Y., E.J. Froelich, M.D. Gruett, J.H. Bailey, and R.P. Brundage. (1962). 1,8-Naphthyridine derivatives. A new class of chemotherapeutic agents. *Journal Of Medicinal And Pharmaceutical Chemistry*. 5(5), 1063-1065.
- [75] Domagala, J.M. (1994). Structure-activity and structure-side-effect relationships for the quinolone antibacterials. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 33(4), 685-706.
- [76] Bhanot, S.K., M. Singh, and N.R. Chatterjee. (2001). The chemical and biological aspects of fluoroquinolones: Reality and dreams. *Current Pharmaceutical Design*. 7(5), 311-335.
- [77] Ball, P. (2000). Quinolone generations: Natural history or natural selection? *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 46(TOPIC T1), 17-24.
- [78] Speltini, A., M. Sturini, F. Maraschi, and A. Profumo. (2010). Fluoroquinolone antibiotics in environmental waters: Sample preparation and determination. *Journal of Separation Science*. 33(8), 1115-1131.
- [79] Wei, L., J. Liu, H. Liu, T. Zhou, H. Cai, and X. Cheng. (2016). Diversity of chemiluminescence from fluoroquinolones in the presence of peroxyxynitrous acid. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 330, 150-155.
- [80] Speltini, A., M. Sturini, F. Maraschi, A. Profumo, and A. Albin. (2011). Analytical methods for the determination of fluoroquinolones in solid environmental matrices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 30(8), 1337-1350.
- [81] Pena, A., D. Chmielova, C.M. Lino, and P. Solich. (2007). Determination of fluoroquinolone antibiotics in surface waters from Mondego River by high performance liquid chromatography using a monolithic column. *Journal of Separation Science*. 30(17), 2924-2928.
- [82] Carabineiro, S.A.C., T. Thavorn-Amornsri, M.F.R. Pereira, and J.L. Figueiredo. (2011). Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials. *Water Research*. 45(15), 4583-4591.
- [83] Hamad, B. (2010). The antibiotics market. *Nature Reviews Drug Discovery*. 9(9), 675-676.
- [84] Just, P.M. (1993). Overview of the fluoroquinolone antibiotics. *Pharmacotherapy: The Journal of Human Pharmacology and Drug Therapy*. 13(2P2), 4S-17S.

- [85] Süslü, İ. and A. Tamer. (2002). Spectrophotometric determination of enoxacin as ion-pairs with bromophenol blue and bromocresol purple in bulk and pharmaceutical dosage form. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 29(3), 545-554.
- [86] Tamtam, F., F. Mercier, B. Le Bot, J. Eurin, Q. Tuc Dinh, M. Clément, and M. Chevreuil. (Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Science of The Total Environment*. 393(1), 84-95.
- [87] Du, J., H. Zhao, S. Liu, H. Xie, Y. Wang, and J. Chen. (2017). Antibiotics in the coastal water of the South Yellow Sea in China: Occurrence, distribution and ecological risks. *Science of The Total Environment*. 595, 521-527.
- [88] Beltrán, F.J., A. Aguinaco, and J.F. García-Araya. (2009). Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water. *Water Research*. 43(5), 1359-1369.
- [89] Vernon-Parry, K.D. (2000). Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review*. 13(4), 40-44.
- [90] Brillas, E., M.Á. Baños, M. Skoumal, P.L. Cabot, J.A. Garrido, and R.M. Rodríguez. (2007). Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere*. 68(2), 199-209.
- [91] Martínez-Huitle, C.A. and E. Brillas. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 87(3), 105-145.
- [92] Özcan, A., Y. Şahin, A.S. Koparal, and M.A. Oturan. (2008). Degradation of picloram by the electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*. 153(1), 718-727.
- [93] De Laat, J., G. Truong Le, and B. Legube. (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere*. 55(5), 715-723.
- [94] Diaw, P.A., N. Oturan, M.D.G. Seye, A. Coly, A. Tine, J.-J. Aaron, and M.A. Oturan. (2017). Oxidative degradation and mineralization of the phenylurea herbicide fluometuron in aqueous media by the electro-Fenton process. *Separation and Purification Technology*. 186, 197-206.

- [95] Oturan, M.A., N. Oturan, C. Lahitte, and S. Trevin. (2001). Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 507(1), 96-102.
- [96] Guo, S., G. Zhang, and J. Wang. (2014). Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe₂O₃-Kaolin as heterogeneous catalyst: Characterization, process optimization and mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*. 433, 1-8.
- [97] Oturan, M.A., N. Oturan, M.C. Edelahi, F.I. Podvorica, and K.E. Kacemi. (2011). Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*. 171(1), 127-135.
- [98] Frost, R.L., O.B. Locos, J. Kristof, and J.T. Kloprogge. (2001). Infrared spectroscopic study of potassium and cesium acetate-intercalated kaolinites. *Vibrational Spectroscopy*. 26(1), 33-42.
- [99] Annabi, C., F. Fourcade, I. Soutrel, F. Geneste, D. Floner, N. Bellakhal, and A. Amrane. (2016). Degradation of enoxacin antibiotic by the electro-Fenton process: Optimization, biodegradability improvement and degradation mechanism. *Journal of Environmental Management*. 165, 96-105.
- [100] Barhoumi, N., H. Olvera-Vargas, N. Oturan, D. Huguenot, A. Gadri, S. Ammar, E. Brillas, and M.A. Oturan. (2017). Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the antibiotic tetracycline by the novel heterogeneous electro-Fenton process with solid catalyst chalcopyrite. *Applied Catalysis B: Environmental*. 209, 637-647.
- [101] Zubir, N.A., C. Yacou, X. Zhang, and J.C. Diniz da Costa. (2014). Optimisation of graphene oxide-iron oxide nanocomposite in heterogeneous Fenton-like oxidation of Acid Orange 7. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2(3), 1881-1888.
- [102] Hassan, H. and B.H. Hameed. (2011). Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4. *Chemical Engineering Journal*. 171(3), 912-918.
- [103] Özcan, A., A. Atılır Özcan, and Y. Demirci. (2016). Evaluation of mineralization kinetics and pathway of norfloxacin removal from water by electro-Fenton treatment. *Chemical Engineering Journal*. 304, 518-526.

- [104] Özcan, A., A. Atılır Özcan, Y. Demirci, and E. Şener. (2017). Preparation of Fe₂O₃ modified kaolin and application in heterogeneous electro-catalytic oxidation of enoxacin. *Applied Catalysis B: Environmental*. 200, 361-371.