T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

5-FLOROURASİL BİLEŞİĞİNİN İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ İLE GİDERİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esra KULAKSIZ

DANIŞMAN
Doç. Dr. Berkant KAYAN

AKSARAY, 2017



T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

5-FLOROURASİL BİLEŞİĞİNİN İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ İLE GİDERİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esra KULAKSIZ

DANIŞMAN
Doç. Dr. Berkant KAYAN

AKSARAY, 2017

AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ONAY BELGESİ

Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 142305406 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi, "Esra KULAKSIZ", ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "5-FLOROURASİL BİLEŞİĞİNİN İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ İLE GİDERİLMESİ" başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Doç. Dr. Berkant KAYAN** **Aksaray Üniversitesi**	**....……**
Jüri Üyeleri :	**Doç. Dr. Belgin GÖZMEN** **Mersin Üniversitesi**	**.....**
Jüri Üyeleri :	**Doç. Dr. Mustafa KARATAŞ** **Aksaray Üniversitesi**	**.....**

Teslim Tarihi: 3 Temmuz 2017

Savunma Tarihi: 7 Ağustos 2017

ÖNSÖZ

İlaç ve ilaç etken maddeleri ekosistem ve sucul çevrede kirliliğe yol açmaktadır. Son yılllarda yapılan araştırmalara göre ilaç ve ilaç etken maddeler su kaynaklarına karışarak insan vücunduna kolaylıkla ulaşabilmekte ve sağlıklı insanlarda istenmeyen etkiler görülmesine neden olmaktadır. Bu ilaç etken maddeleri insanlardan çevreye boşaltım veya gereksiz ilaç kullanımına dayalı davranışlardan kolayca ulaşmaktadır. Geleneksel su arıtma yöntemleriyle atıksulardan uzaklaştırılamayan bu farmöstikler insan vücuduna etkilerini kaybetmeden ulaşabilmektedir. Son yıllarda yapılan araştırmalara göre çevrede bulunan ilaç etken maddeleri artmış ve büyük bir tehlike oluşturmuştur. Yapılan birçok çalışma atıksulardan ilaç etken maddelerini uzaklaştırmaya yöneliktir.

İlaç etken maddelerinin degradasyonu, bozunması, giderimi gibi ekosistemde bulunan ilaç etki maddelerinin bertarafına yönelik çalışmalarda ileri oksidasyon proseslerinin çok başarılı yöntemler olduğu bilinmektedir. İleri oksidasyon prosesleri birçok yönteme alternatif olabilecek kapasitede olup diğer proseslere nazaran çevre dostu bir prosestir. İleri oksidasyon prosesleri kolay uygulanabilir, maliyeti ucuz, kısa zamanda sonuç verebilen, veriminin çok yüksek olması, giderilebilir dez avantajlarının fazla olması gibi nedenlerden dolayı büyük çalışma alanlarında kendine yer edinmiştir. İleri oksidasyon proseslerinin bir kolu olan elektro Fenton (EF), subkritik su oksidasyonu (SSO) ve ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu yöntemleri atıksulardan pestisitleri, boya maddelerini, ilaç etken maddeleri veya sulu çözelti içerisinde olan tüm kimyasal maddeleri bertaraf etmekte olup umut verici ve çok etkili bir yöntemdir. Ucuz maliyeti, %100’ lere yaklaşan giderimi, kısa zamanda giderimin gerçekleşmesi ve çevre dostu bir proses olduğundan tercih edilen yöntemlerin başında gelmektedir. 5-Florourasil maddesi kanser tedevisinde kullanılan bir kimyasal olup meme, kolon ve cilt kanseri gibi kanser türlerinin teşhisinde kullanılır. Bu ve birçok ilaç türleri, insan vücudundan metabolitleri türevlerinde ayrıldığından klasik arıtma tesisleri proseslerinde ilaç kalıntılarının temizlenmesi çok mümkün değildir. Bu sebepten dolayı ilaç etki maddeleri içme

sularında taşınarak doğrudan insan vücudunda yer bulmakta ve sağlıklı metabolizmaların işleyişini bozmaktadır. Özellikle sucul çevre canlıları ve insanların yaşadığı ekosistemde birçok değişim meydana gelmekte ve canlılarda mutasyon görülmektedir. Klasik su arıtma tesislerinin yetersiz kaldığı bu noktada içme sularından ilaç etken maddelerinin uzaklaştırılması için ileri oksidasyon teknikleri hem tehlikenin tamamını ortadan kaldırmakta, hem de kolay uygulanabilmektedir. İleri oksidasyon tekniklerinin bir kolu olan elektro Fenton (EF), subkritik su oksidasyonu (SSO) ve ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu prosesleri 5-Florourasil maddesini giderebilmekte başarılı yöntemler olmuş, giderimin en büyük miktara ulaştığı proses ise elektro Fenton prosesi (EF) ile olmuştur.

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu ve bu eserleri her kullanışımda alıntı yaparak yararlandığımı belirtir; bunu şerefimle doğrularım.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Esra KULAKSIZ

TEŞEKKÜR

Lisans ve Lisansüstü eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım bana özgür düşünce ortamı sağlayan sayın danışman hocam Doç. Dr. Berkant KAYAN' a emeklerinden, sabrından ve inancından dolayı teşekkür ederim. Erasmus öğrenim hareketliliği kapsamında çalışmalarımın bir kısmını birlikte tamamladığımız, bana danışmanlık yapan sayın hocalarım Prof. Dr. Mehmet Ali OTURAN ve Dr. Nihal OTURAN'a minnet ve teşekkürlerimi sunarım. Bana bu imkanı sağlayan Aksaray Üniversitesi ve Universitè Paris-Est Marne-La-Valleè kurumlarına teşekkür ederim. Eğitim hayatım boyunca daima yanımda olan pek kıymetli babam Bilal KULAKSIZ ve sevgili annem Zekiye KULAKSIZ'a minnet ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca gönüllü yardımlarından dolayı sevgili kardeşlerim Elif BİLGİNER ve Ali Kemal KULAKSIZ' a sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ i
DOĞRULUK BEYANI iii
TEŞEKKÜR iv
ÖZET vii
ABSTRACT viii
ŞEKİLLER ix
ÇİZELGELER x
SİMGELER xi
KISALTMALAR xiii
1. GİRİŞ 1
2. LİTERATÜR ÖZETİ 4
2.1. İlaç Nedir 4
2.1.1. Antineoplastik (kanser) ilaçları 4
2.1.2 İlaçların ekosistem ve sucul çevreye karışması 5
2.2 İleri Oksidasyon teknikleri 8
2.2.1. Kimyasal ileri oksidasyon teknikleri 9
2.2.2. Fotokimyasal İleri Oksidasyon teknikleri 11
2.2.3. Sonokimyasal ileri oksidasyon teknikleri 13
2.2.4. Elektrokimyasal ileri oksidasyon teknikleri 13
2.3. Subkritik Su 21
2.3.1. Subkritik su oksidasyonu (SSO) 21
2.3.2. Islak hidrojen peroksit oksidasyonu 22
2.4. İleri Oksidasyon Teknikleri ile İlgili Yapılan Çalışmalar 23
2.5. 5-Florourasil 29
3. MALZEME VE YÖNTEM 31
3.1. Elektro Fenton (EF) Prosesinde Kullanılan Anot Materyalleri 31
3.1.1. Platin anot 31
3.1.2. Titanyum anot 31
3.1.3. DSA (Dimensional StableAnode) anot 32
3.1.4. BDD (Boron Doped Diamond) anot 33
3.2. Elektro Fenton (EF) prosesi için kullanılan kimyasallar 34
3.2.1. Elektro Fenton (EF) prosesi için kullanılan alet ve cihazlar 34
3.2.2. Elektro Fenton (EF) deney düzeneği 34
3.2.3. Elektro Fenton (EF) deneyinin yapılışı 35
3.2.4. 5-Florourasil maddesinin elektro Fenton (EF) deneyinin analizi 36
3.3. Subkritik Su Oksidasyonu (SSO) ve Islak Hidrojen Peroksit Oksidasyonu Deneyleri için Kullanılan Kimyasallar 36
3.3.1. Subkritik su oksidasyonu (SSO) ve ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu deneyleri için kullanılan alet ve cihazlar 36
3.3.2. Subkritik su oksidasyonu (SSO) ve ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu deney düzeneği 36

3.3.3. Subkritik su oksidasyonu (SSO) ve ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu deneylerinin yapılışı 37
3.3.4. 5-Florourasil maddesinin subkritik su oksidasyonu (SSO) ve ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu deneylerinin analizi 37
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 39
4.1. 5-Florourasil Maddesinin Farklı Anot Materyalleri ile Elektro Fenton (EF) Deneyleri 39
4.1.1. Elektro Fenton (EF) deneylerinde TOK (Toplam Organik Karbon) analizleri 45
4.2. Subkritik Su Oksidasyonu (SSO) 50
4.2.1. Islak Hidrojen Peroksit Oksidasyonu Deneylerinin Grafik Sonuçları 52
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 55
KAYNAKLAR 58
ÖZGEÇMİŞ 66

ÖZET

5-FLOROURASİL BİLEŞİĞİNİN İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ İLE GİDERİLMESİ

Yapılan çalışmada 5-Florourasil maddesinin elektro Fenton (EF), subkritik su oksidasyonu ve ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu prosesleri ile giderimi incelenmiştir. 5-Florourasil, deoksiribonükleik asit (DNA) sentezine müdahale ederek ribonükleik asit (RNA) oluşumunu engeller. Özellikle meme ve kolon kanseri tedavisinde kullanılan 5-Florourasilin elektro Fenton (EF) yönteminde farklı anot materyalleri ve farklı akımlar denenerek maksimum giderimi veren koşullar belirlenmiştir. Ayrıca elektro Fenton (EF) prosesi, subkritik su oksidasyonu (SSO) prosesi ve ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu prosesleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda elektro Fenton (EF) prosesinde optimum giderimin %98,3 oranında gerçekleştiği ve en verimli şartların ise DSA (Dimensional Stable Anode) anot materyali ile 12. dakika, 120 miliamper (mA) akım şiddeti olduğuna karar verilmiştir. 5-Florourasil maddesinin oksidasyonunun optimum şartları Subkritik su oksidasyonu prosesinde; 200 °C sıcaklık, 90 dakika deney süresi olarak belirlenmiş ve oksidasyon verimi %60,2 oranında gerçekleşmiştir. Son proses olan ıslak hidrojen peroksit oksidasyonunda 5-Florourasil maddesinin oksidasyonunun optimum şartları subkritik su oksidasyonu ile benzer şekilde 200 °C sıcaklık ve 90 dakika olduğu belirlenmiş ve oksidasyon veriminin %94,36 oranında gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu farklı üç prosessin karşılaştırılması sonucu elde edilen optimum şartlara göre en verimli prosesin elektro Fenton (EF) prosesi olduğuna karar verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektro Fenton prosesi, Subkritik su oksidasyonu prosesi, Islak hidrojen peroksit oksidasyonu prosesi, Dimensional Stable Anot, 5-Florourasil

ABSTRACT

REMOVAL OF THE 5-FLUOROURACIL COMPAUND BY ADVANCED OXIDATION TECHNIQUES

In this study, 5-Fluorouracil matter has been investigated to remove with electro Fenton (EF) process and subcritical water oxidation. By intervening in deoxyribonucleic acid (DNA) synthesis, 5-Fluorouracil prevents the formation of ribonucleic acid (RNA). In 5-Fluorouracil electro Fenton (EF) method, which is used especially for treatment of breast and colon cancer, different anodic materials were used in different currents to determine the conditions giving maximum elimination. Also, electro Fenton process (EF) has been studied comparatively. As a result of the work done, in the electro fenton process is decided; the optimum removel is achieved at %98,3 ratio and the most efficient conditions also are 120 miliamperes current intensity in 12 minutes with DSA (Dimensional Stable Anode) anode material. In the subcritical water oxidation process, optimum conditions for the oxidation of 5-Fluorouracil is determined as 200 °C temperatures, 90 minutes experiment period and oxidation yield has been reliazed %60,2 ratio. In the last process, wet hydrogen peroxide oxidation, optimum conditions for oxidation of 5-Fluorouracil similar to subcritical water oxidation is determined as 200 °C temperatures, 90 minutes and oxidation yield is observed %94,36 ratio. The comparison of these three different processes result in the optimum conditions; it is decided that the most efficent process is the electro fenton process.

Keywords: Electro Fenton process, Subcritical water oxidation process, Wet hydrogen peroxide process, Dimensional Stable Anode, 5-Fluorouracil

ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 2.1: Tedavi gruplarına göre ilaç tüketimi 5
Şekil 2.2: İlaç kalıntılarının çevreye yayılma profili. 8
Şekil 2.3: Elektro Fenton (EF) prosesi şeması 17
Şekil 2.4: Hidroksil (•OH) radikallerinin üretim şeması 18
Şekil 2.5: Suyun sıcaklıkla değişen faz diyagramı 21
Şekil 2.6: a) Urasilin, b) 5-Florourasilin (5-Fluoro-1H,3H -pyrimidine- 2,4-dione) kimyasal yapısı…. 30
Şekil 3.1: Platin Anot 31
Şekil 3.2: Titanyum Anot 32
Şekil 3.3: DSA Anot 32
Şekil 3.4: BDD Anot 33
Şekil 3.5: Elektro Fenton (EF) sisteminde anot materyallerinin kullanımı. 33
Şekil 3.6: Elektro Fenton (EF) deney düzeneği. 35
Şekil 3.7: Subkritik su oksidasyonu (SSO) ve ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu deney düzeneği. 37
Şekil 4.1: Platin anot ile farklı mA akım şiddetlerinde 0,2 mM 5-Florourasil maddesinin giderimi. 39
Şekil 4.2: Titanyum anot ile farklı mA akım şiddetlerinde 0,2 mM 5-Florourasil maddesinin giderimi. 41
Şekil 4.3: DSA (Dimensional Stable Anode) anot ile farklı mA akım şiddetlerinde 0,2 mM 5-Florourasil maddesinin giderimi. 42
Şekil 4.4: BDD (Boron Doped Diamond) anot ile farklı mA akım şiddetlerinde 0,2 mM 5-Florourasil maddesinin giderimi. 44
Şekil 4.5: 0,2 mM 5-Florourasil maddesinin 20-40-80-120 mA akım şiddetlerinde platin (Pt) anot ile mineralizasyonudur. 46
Şekil 4.6: 0,2 mM 5-Florourasil maddesinin 20-40-80-120 mA akım şiddetlerinde titanyum (Ti) anot ile mineralizasyonudur. 47
Şekil 4.7: 0,2 mM 5-Florourasil maddesinin 20-40-80-120 mA akım şiddetlerinde DSA anot ile mineralizasyonudur. 48
Şekil 4.8: 0,2 mM 5-Florourasil maddesinin 20-40-80-120 mA akım şiddetlerinde BDD anot ile mineralizasyonudur. 49
Şekil 4.9: 100-150-200 °C sıcaklıklarda 25 ppm 5-Florourasil maddesinin oksidasyonu. 50
Şekil 4.10: 100-150-200 °C sıcaklıklardaa 25 ppm 5-Florourasil maddesinin oksidasyonu. 52

ÇİZELGELER

Sayfa

Çizelge 2.1: 5-Florourasilin kimyasal özellikleri……...30

SİMGELER

B	Bor
°C	Derece santrigrat
CH_3COOH	Asetik asit
CH_3OH	Metanol
CO_2	Karbon dioksit
Cl_2	Klor
H_2	Hidrojen
H_2O	Su
H_2O_2	Hidrojen peroksit
$HO_2•$	Hidroperoksit
H_2SO_4	Sülfürik asit
Fe^{+2}/Fe^{+3}	Demir
$FeSO_4.7H_2O$	Demir sülfat
IrO_2	İridyum dioksit
$KMnO_4$	Potasyum Permanganat
mA	Miliamper
mM	Milimolar
MPa	Megapaskal
NaCl	Sodyum klorür
$NaSO_4$	Sodyum sülfat
O_3	Ozon
OCl^-	Hipoklorit iyonu

•OH	Hidroksil radikali
HO_2^-	Perhidroksil
$O_2•^-$	Süperoksit
ppm	Milyonda bir birim
PbO_2	Kurşun dioksit
RuO_2	Rutenyum dioksit
SnO_2	Kalay dioksit
Pt	Platin
Ti	Titanyum
TiO_2	Titanyum dioksit
Ti/RuO_2	Titanyum/rutenyum dioksit
UV	Ultraviyole

KISALTMALAR

AO	Anodik Oksidasyon
BDD	Boron Doped Diamond
DNA	Deoksiribonükleik asit
DSA	Dimensional Stable Anode
EF	Elektro Fenton
EiOPs	Elektrokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri
FEF	Fotoelektro-Fenton
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
RNA	Ribonükleik asit
SSO	Subkritik Su Oksidasyonu
TOK	Toplam Organik Karbon

1. GİRİŞ

Su insan faaliyetleri için gerekli birçok alanla kontamine olmuştur ve yaşam için elzemdir. Su içerisinde bulunan bazı kirlilikler beklenmedik kirleticiler olarak adlandırılır. Bu maddelerin arıtımı ve emisyonları için alınan önlemler dünya üzerinde birçok ülkede çok az ilgi görmüştür. Çeşitli nedenlere bağlı olarak su kaynakları insan sağlığını tehtid edecek zararlı maddeler bulundurmaya başlamıştır ve bu maddeler su kaynakları içerisinde yayılmıştır [1].

İnsan ve hayvan sağlığının korunması, geliştirmesi ve tedavi edilmesi esnasında çok değişik ilaçlar muhtelif maksatlarla kullanılmaktadır. Bu kullanılan ilaçlar canlı vücudunda tamamıyla metabolize olmamakta, olduğu gibi ya da bir ara ürünü şeklinde canlı bünyeden çeşitli boşaltım yollarıyla atılmaktadır. Söz konusu ilaçlar çok uzun yıllardır tedavi maksatlı olarak insan ve hayvanlarda kullanılmalarına rağmen, çevre ortamında meydana getirdikleri olumsuz etkiler çok yakın zamanlarda anlaşılmaya başlanmıştır. Bu kirleticiler insan ve hayvanlarda tam olarak metabolize edilmediği için dışkı ve idrar yolu ile atılarak, su kaynakları yolu ile tekrar insanlara ve diğer canlılara ulaşabilmektedir. Klasik atık su ve içme suyu arıtım yöntemleri ile ham suda bulunan ilaç kalıntıları ancak kısmen arıtılabilmektedir [2].

Son yıllarda ilaçlara artan ilgi ortamda potansiyel biyoaktif kimyasalların bulunmasına neden olmuştur [3]. Bu bileşikler ortaya çıkan beklenmedik kirleticiler, çevrede düzensizdir ve bir düzenleme sürecinden geçmektedir [4]. İlaçlar ve biyoaktif metabolitler sürekli su ortamında tanıtılmıştır ve doğal sularda bu ilaçların bulunması kişisel hijyen ürünleri, farmasötik endüstrisi atıksuları, hastane atıksuları ve tedavi için kullanılan ilaçlardan kaynaklıdır. Farmasötikler ve bunların metabolitleri ya da bozunma ürünlerinin birikimi biyodegradasyon, dekonjigasyon, sorpsiyon ve fotodegradasyon prosesleriyle atıksu kanalizasyon tesislerinde nispeten giderimi sağlanabilir [5]. Bu bileşiklerin varlığı ve oluşumu su kalitesi, ekosistem, insan ve hayvanların ferahı için uzun vadede potansiyel bir risk teşkil edebilir [6]. İçeriği düşük bazı ilaçların uzun zamanlarda mikroorganizmaların genetiğinde

tersinmez değişimlere neden olduğu ve bu etkinin direnci arttırdığı rapor edilmiştir [1].

Günümüzde çevre ve insan sağlığı için klasik tehditlerin ne olduğu ve alınması gerekli önlemler tüm detayları ile bilinmesine rağmen modern yaşamın getirdiği yeni tehditlerin neler olduğu ve bu tehditlerden nasıl korunulacağı bilim insanlarının öncelikli araştırmalarından biri haline gelmiştir. Modern yaşamla birlikte temelde insan refahı için geliştirilen birçok kimyasalın çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkileri ancak 1900'lü yılların ortalarında fark edilmiştir. Günümüzde pestisitlerle ilgili olarak insanlığın yaşadığı trajik olaylara benzer diğer sentetikler ile ilgili yaşanan yeni vakaların olduğu yönünde kuvvetli deliller gün ışığına çıkmaya başlamıştır. Modern yaşamın getirdiklerinden ve vazgeçilmezlerinden olan genellikle tedavi maksatlı kullandığımız ilaçların yaşantımızda önemli bir yeri vardır. İlaçlar çeşitli kullanımlar sonucu (insanların, hayvanların, zirai mücadelede kullanılan tarım ilaçları gibi) çevreye bırakılmakta ve değişik taşınım prosesleri ile insanlara tekrardan ulaşmaktadırlar. Etkilerinin ne olduğu konusunda çalışmalar yeni yeni yapılmaktadır. İlk olarak 1970'li yıllarda dünyanın ilgisini çekmiştir. 1990' larda ise bulunuşları, yayılışları, etkileri konusunda daha çok çalışmalar yapılmıştır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda klasik yöntemlerle arıtılamayan bu kalıntıların değişik yöntemler ile (adsorbsiyon, ileri biyolojik arıtım yöntemleri, ileri kimyasal oksidasyon yöntemleri vs.) arıtılabilirliği çalışılmaktadır. Yapılan bu çalışmalar gözden geçirildiğinde, ileri oksidasyon yöntemleri ile yapılan çalışmaların ilaç kalıntılarının gideriminde avantaj sağladığı tespit edilmiştir. Çalışmaların çoğunun ana hedefi işletme ve çevre şartlarının optimize edilmesidir. [2]. Atıksu kirliliğinin giderilmesinde fenton benzeri ileri oksidasyon proseslerinin (İOP) gelişmesi için pek çok çaba harcanmıştır [7]. İleri oksidasyon teknikleri (İOP) verimli ve çevre dostu bir method olup hidroksil radikalleri (•OH) kullanarak inatçı organik kirleticileri okside eder ve zararsız son ürünler olarak su (H_2O) ve karbondiokside (CO_2) dönüştürür [8]. Bu süreçler arasında son zamanlarda elektrokimyasal ileri oksidasyon teknikleri (EİOP) ile yapılan farklı kirleticilerin uzaklaştırılması uygulamaları ve geliştirmeleri başarıya ulaşmıştır. Elektro Fenton prosesi (EF), ileri oksidasyon prosesleri (İOP) arasında en popüleridir. Elektro Fenton (EF), fenton ajanları diye adlandırılan, hidrojen peroksit (H_2O_2) ve demir (Fe^{+2}) iyonları karışımından hidroksil radikali (•OH) üretme temeline dayanan bir prosestir [9]. Elektro Fenton (EF) yöntemi

oldukça geliştirilerek pestisit boyalar, farmasötikler ve diğer organik kirleticiler gibi farklı kirleticilerin etkilerini ortadan kaldırdığı kanıtlanmıştır [10].

Bu çalışmada, günümüzde kanser tedavi ilacı etken maddesi olarak kullanılan 5-Florourasil atıksulardan ileri oksidasyon proseslerinden elektro Fenton (EF), subkritik su oksidasyonu ve ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu ile giderilmesi ve bu bileşiğin giderilmesi için en etkili metodun bulunması amaçlanmıştır. Ayrıca 5-Florourasil maddesi subkritik su oksidasyonu (SSO) ve ıslak hidrojen peroksit oksidasyonları ile degrede edilmiş ve elektro Fenton (EF) prosesi ile subkritik su oksidasyonu (SSO) prosesi ve ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu prosesleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

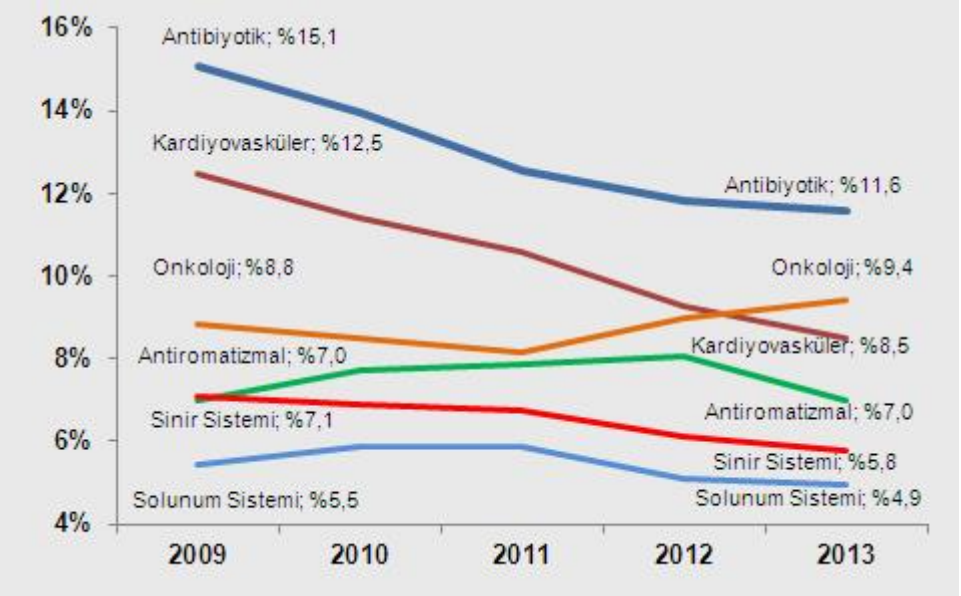
2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. İlaç Nedir

Canlı hücre üzerinde meydana getirdiği etki ile bir hastalığın teşhis ve tedavisini veya bu hastalıktan korunmayı mümkün kılan kimyasal preparatlara ilaç denir. Tıpta kullanılan ve biyolojik etkinliği olan saf kimyasal madde veya ona eşdeğer bitkisel veya hayvansal kaynaklı, standart miktarda aktif madde içeren bir karışımdır [11].
Dünya Sağlık Örgütü ise ilacı "fizyolojik sistemleri veya patolojik durumları, alanın yararı için değiştirmek veya incelemek amacıyla kullanılan veya kullanılması öngörülen bir madde ya da ürün" olarak tanımlar. Bir maddenin ilaç olarak tanımlanabilmesi için hastalıkların önlenmesi, tedavi veya tanısında kullanılmalı, etki gösterebilecek bir veya birkaç aktif madde içermeli ve bu aktif maddelerin yapıları bilinmeli, içerdiği aktif maddelerin dozu ayarlanabilmeli ve etki mekanizmaları açıklanabilmelidir. Ayrıca yan etkileri (zararlı) az olmalı veya hiç olmamalı ve faydası zararlı etkilerinden fazla olmalıdır [12].

2.1.1. Antineoplastik (kanser) ilaçları

Antineoplastik ilaçlar, hücrelerin kontrolsüz çoğalması ile oluşan kanser hastalığının tedavisinde kullanılmaktadır. Çoğalan hücrelerin kaynağına, tipine, oluştuğu organa göre kanserin pek çok çeşidi vardır. Her çeşide uygun olacak şekilde pek çok doğal ve sentetik ilaç geliştirilmiştir. Kemoterapinin temel ilkesi hastanın normal hücrelerine zarar vermeden tümör hücresinin büyümesini ve çoğalmasını durdurmaktır. Ancak tümor hücreleri ile normal hücreler kalitatif olarak birbirine çok benzemektedir ve bu nedenle antineoplastik ilaçların normal hücrelere karşı tümör hücresi için seçicilikleri düşük olmaktadır [11]. Şekil 2.1'de tedavi gruplarına göre ilaç tüketimini gösteren grafik verilmiştir.



Şekil 2.1: Tedavi gruplarına göre ilaç tüketimi

2.1.2 İlaçların ekosistem ve sucul çevreye karışması

Küresel ısınmanın da etkisiyle şehirlerimize içme ve kullanma sularının ulaştırılması dağıtılması ve su kaynaklarının çok çabuk kirlenmesi gibi sebeplerden güvenilir kaynaklardan su temini, son yılların önemli sorunları arasına yer edinmiştir. İnsan sağlığı için hayati değer taşıyan içme ve kullanma suları mevcut ekolojik denge içerisinde hızla kirlenmektedir. Bu yüzden bu kaynakların sürekli denetim ve kontrol altında tutulması zorunlu bir hal almıştır. Suları kirleten maddeler çeşit ve bileşen olarak her geçen gün gelişen ihtiyaçlara göre değiştiğinden günümüzde bunların kontrolü için kullanılan mevcut analiz teknolojileri sınırlı ve bazı alanlarda yetersiz kalmaktadır. İnsan ve hayvan sağlığının korunması, geliştirmesi ve tedavi edilmesi esnasında çok değişik ilaçlar kullanılmaktadır. Bu kullanılan ilaçlar canlı vücudunda tamamıyla metabolize olmamakla birlikte, olduğu gibi ya da bir ara ürünü şeklinde canlı bünyeden idrar, dışkı, ter vs. atılmaktadır. Bu ürünler canlılar açısından, hastalık aşamasında kurtarıcı rolü oynarken, vücudu terk ettiği andan itibaren bir tehtid unsuru haline dönüşebilmektedir. Son zamanlarda klasik kirleticilerin çevre üzerindeki etkilerinden ziyade canlı sistemlere yabancı olan ilâç bileşiklerin etkileri bilim insanları tarafından araştırılmaktadır. Günümüzde çevre ve insan sağlığı için klasik tehditlerin ne olduğunun bilinmesi ve alınması gereken önlemler tüm detayları ile bilinmesine rağmen modern yaşamın getirdiği yeni tehditlerin neler olduğu ve bu tehditlerden nasıl korunulacağı bilim insanlarının öncelikli araştırmalarından biri

haline gelmiştir. Modern yaşamla birlikte temelde insan refahı için geliştirilen birçok kimyasalın çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkileri ancak 1900'lü yılların ortalarında fark edilmiştir. Günümüzde pestisitlerle ilgili olarak insanlığın yaşadığı trajik olaylara benzer diğer sentetikler ile ilgili yaşanan yeni vakaların olduğu yönünde kuvvetli deliller gün ışığına çıkmaya başlamıştır. Modern yaşamın getirdiklerinden ve vazgeçilmezlerinden olan genellikle tedavi maksatlı kullandığımız ilaçların yaşantımızda önemli bir yeri vardır. İlaçlar çeşitli kullanımlar sonucu (insanların, hayvanların, zirai mücadelede kullanılan tarım ilaçları gibi) çevreye bırakılmakta ve değişik taşınım prosesleri ile insanlara tekrardan ulaşmaktadırlar. Etkilerinin ne olduğu konusunda çalışmalar yeni yeni yapılmaktadır. İlk olarak 1970'li yıllarda dünyanın ilgisini çekmiştir. 1990'larda ise bulunuşları, yayılışları, etkileri konusunda daha çok çalışmalar yapılmıştır [2].

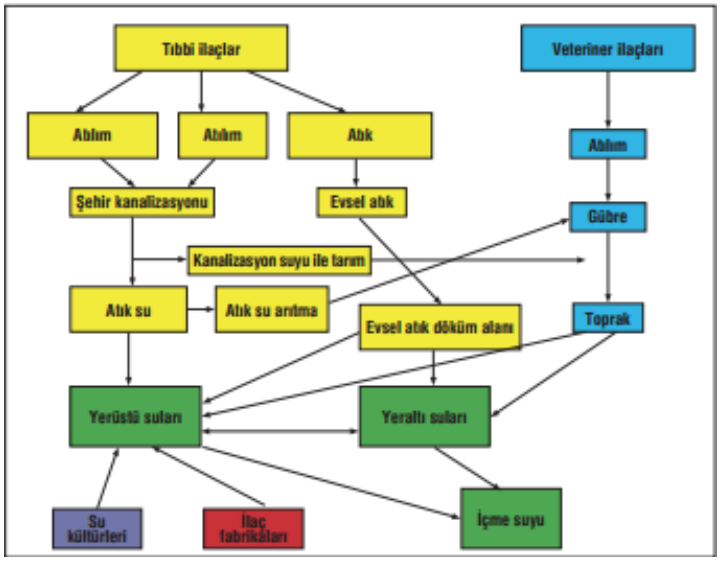
Bugüne kadar çeşitli Avrupa ülkelerinde yapılan çalışmalarda atık sularda, arıtma tesisi çıkış sularında, yüzeysel sularda ve yeraltı sularında ve hatta içme sularında 100'ün üzerinde ilaç kalıntısının var olduğu belirlenmiştir [13].

Söz konusu bu ilaç kalıntıları sahip oldukları özellikleri itibariyle biyolojik olarak parçalanamamakta veya çok az miktarda parçalanmaktadır. Bu nedenle ilaç aktif maddeler kimyasal yapılarına bağlı olarak bulundukları ortamda uzun süre kalıcı olabilmektedirler. Su içerisindeki ilaç kalıntıları üzerinde yapılan çalışmaların büyük çoğunluğu, bu ürünlerin analizi, meydana gelişi, atık su içerisindeki gelişimi ve atık su arıtma tesislerinde giderilebilme verimlilikleriyle ilgilidir. Bazı pestisitler ve ilaç kalıntıları çoğunlukla yüzey sularında ve bazen de yeraltı sularında kalıcı olarak birikmektedirler. İçme suları için yapılan çalışmalar daha az sayıdadır, ancak risk oranı daha yüksektir. İlaç kalıntılarının çevre üzerindeki etkilerinin doğru değerlendirilmesi, çevreye giriş kaynaklarının çok olması ve türlerinin fazla olması, ve bunlarla ilgili sayısal verilerin olmaması sebebiyle zordur. İlaçlar ile tedavi edilen insanlar ve hayvanlar, başta dışkı ve idrar yolu ile su kaynakları için ana kirlilik kaynağı oluşturmasına rağmen, ilaç kalıntıları nitelik, nicelik, mekânsal ve zamansal olarak hastanelerde, evlerde veya diğer yerlerde kullanılmalarına göre farklılık gösterebilir. Nitekim hastanelerde reçete edilen ilaçlar evlerde kullanılanlardan daha ağır patolojilerin tedavisi için belirlenmiştir. Örneğin kanser tedavisinde kullanılan 'antineoplastik'ler sadece reçete ile hastanelerde verildiğinden, bu ilaçlar hastane atık

sularında 5-50 µg/l arasında bulunmaktadır. Bu ilacın günümüzde %75'i oral uygulama için evlerde kullanılmaktadır [14].

İnsan kaynaklı ilaçların çevreye girişi; kullanılan ilaçların dozu ve miktarına, vücuttan atılma sıklığına, ilacın katılara tutulma eğilimine ve atık su arıtma tesisindeki mikroorganizmaların metabolik dönüştürme yeteneğine bağlıdır. İlaçlar insanlar tarafından kullanıldıktan sonra bir kısmı metabolizma tarafından kullanılırken, kullanılmayan kısım idrar yoluyla dışarı atılır [15]. Bu şekilde kanalizasyona ve oradan da arıtma tesislerine ulaşırlar. Bu sırada biyolojik olarak bozunmazlar ya da arıtma tesislerinde giderilemezlerse içme sularına kadar ulaşabilirler. Hastanelerde ve evlerde kullanılan ilaçların yanı sıra hiç kullanılmadan doğrudan kanalizasyon sistemine ve çöpe atılan ilaçlar da başlıca kirletici kaynaklarıdır [16]. Avrupa Birliği içerisinde 3000 farklı ilacın insanların tedavisinde kullanılması sonucu sindirimi takiben dışkı ve idrar ile sucul çevreye bırakıldığı tespit edilmiştir. İlaçlar insanlara uygulandıktan sonra hiçbir değişime uğramadan orijinal hali ile ya da metabolitleri şeklinde çevreye bırakılmaktadır [17].

İlaçların ekosistemde bulunması çeşitli yollarla gerçekleşebilmektedir. İnsanlar ve hayvanlardan başlayan bu döngüde ilaç aktif maddeleri yeterli arıtım yapılmadığı takdirde içme sularımıza kadar ulaşır. Beşeri ve veteriner ilaç kalıntılarının çevreye geçişi ayrıntılı olarak gösterilmiştir. İçme sularına karışarak potansiyel risk oluşturan ilaçlar, beşeri ve veteriner ilaçları olmak üzere kabaca ikiye ayırılabilir. Veteriner ilaçları, çiftlik hayvanı ve kümes hayvan üreticiliğinde verimi artırmak veya tedavi amaçlı kullanım yolu ile çevreye karışırlar. Beşeri ilaçlar üre ve dışkı yolu ile kanalizasyona ve oradan da atık su arıtma tesisine ulaşırlar. Geleneksel olarak ise, evlerde, ilaç imhası tuvalete dökme veya çöp kutusuna atma şeklinde olur. Tuvalete dökülen ilaç, şehir kanalizasyon sistemine geçerek, arıtma tesislerindeki yararlı bakterileri etkileyebilir. Çöp kutusuna atılan ilaçlar, çocukların veya hayvanların zehirlenmelerine neden olabilir. İlaç atıkları çöp döküm alanından yeraltı sularına karışabilir [18]. Şekil 2.2'de ilaçların hangi yolları izleyerek çevreye karıştığı açıklanmıştır.



Şekil 2.2: İlaç kalıntılarının çevreye yayılma profili.

2.2 İleri Oksidasyon teknikleri

İleri oksidasyon prosesleri (İOP) esas sulardan ve atık sulardan kalıcı organik kirleticilerin uzaklaştırılması için gelecek vaad eden, verimli, çevre dostu bir prosestir. İleri oksidasyon prosesleri (İOP) genel olarak suların dezenfekte edilmesi için yeterli konsantrasyonda hidroksil radikali gibi (•OH) güçlü bir oksidasyon ajanı elde etme temeline dayanan yöntemlerin geneline verilen addır [9]. Bu yöntemlerden bazıları Fenton reaksiyonu, ozon ile oksidasyon (ozonlama), UV (ultraviyole) ışını ile oksidasyon, ıslak hava oksidasyonu, subkritik su oksİdasyonu (SSO), ıslak hidrojenperoksit oksidasyonu ve bu yöntemlerin birbirleri ile kombine edilmiş formlarıdır. Bu yöntemlerle amaçlanan, hedef kirleticilerin ileri oksidasyon teknikleri içerisinden uygun bir tekniğin seçilmesiyle hidroksil radikali (•OH) varlığında veya hidroksil radikali (•OH) oluşturularak kirletici maddeleri yükseltgeme amacıyla parçalamak, yok etmektir. İleri oksidasyon prosesleri (İOP) hidroksil radikalinin (•OH) formasyonuna göre kimyasal, fotokimyasal, sonokimyasal ve elektrokimyasal olarak ayrılır [19].

Bir başka ilginç gelişme fenton tekniği ile elektrokimyasal reaksiyonları birleştirme tekniğine dayanmaktadır [19].

2.2.1. Kimyasal ileri oksidasyon teknikleri

Kimyasal ileri oksidasyon teknikleri Fenton reaktifi ve peroksinasyon prosesleri başlıkları altında incelenir. Fenton reaktifi prosesinde kimyasal olarak Fe^{+2} ajanı, peroksinasyon prosesinde ise kimyasal olarak ozon (O_3) ve hidrojen peroksit ile (H_2O_2) kimyasalları kullanılmaktadır.

2.2.1.1. Fenton reaktifi

19. Yüzyılın sonunda hidrojen peroksit (H_2O_2) ve demir (Fe^{2+}) kombinasyonu Fenton reaktifi olarak adlandırılır. Tartarik asidin oksidasyonu ve imha edilmesi Fenton adlı bilim adamı tarafından detaylı bir çalışma ile yayınlanmıştır [20].

Haber ve Weiss 1930 yılında hidrojen peroksidin bozunmasını demir (Fe^{2+}) tuzlarıyla karmaşık bir radikal tepkime mekanizması oluşturmasıyla açıklamıştır. Yeni mekanik çalışmalar Fenton prosesini hidroksil radikali (•OH) oluşumunun başlattığını reaksiyon mekanizmasıyla açıklamıştır (1) ve bu çeşitli organik moleküllerin degradasyonu ve imhasına uygulanmıştır. [21].

Fenton reaksiyonları çoğu organik bileşiği parçalama kabiliyeti nedeniyle yaygın kabul görmektedir. Ayrıca çevrede hidroksil (•OH) aracılığıyla gerçekleşen oksidasyonlar için de önemli bir yol sağlamaktadır. Fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyon demirin (Fe^{+2}), hidroksil (•OH) meydana getirmek üzere hidrojen peroksit (H_2O_2) ile oksidasyonudur [22].

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH^- \quad (1)$$

$$Fe^{2+} + H_2O + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O + \bullet OH \quad (2)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO\bullet_2 + H^+ \quad (3)$$

$$Fe^{3+} + HO\bullet_2 \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+ \qquad k_2=2\times10^3 M^{-1}s^{-1} \quad (4)$$

$$Fe^{3+} + R \rightarrow Fe^{2+} + R^+ \quad (5)$$

$$Fe^{3+} + O\bullet_2^- \rightarrow Fe^{2+} + O_2 \qquad k_2=5\times10^7 M^{-1}s^{-1} \quad (6)$$

Fenton reaksiyonu demir (Fe^{3+}/Fe^{2+}) çifti katalitik davranışına göre dağılabilir. Sadece küçük katalitik miktarda bir demir (Fe^{2+}) gereklidir ve iyon halinde demir (Fe^{3+}) ve hidrojen peroksite (H_2O_2) dönüştüğünde Fenton benzeri reaksiyonlar olarak

adlandırılır ve bu basamak birinci reaksiyondan çok daha yavaş gerçekleşir (3). Fe^{2+}, Fe^{3+} tarafından perhidroksil (HO_2•) radikali ile reaksiyondaki organik moleküllerle (5) veya süperoksit (O_2•$^-$) iyonlarıyla (6) indirgenerek çok daha hızlı rejenere olabilir (4).

Ayrıca Fenton reaktifinin verimliliği şiddetli bir şekilde sıcaklık, pH, hidrojen peroksit (H_2O_2) ve kataliz konsantrasyonu, proses boyunca üretilen oksidasyon hızına bağlıdır.

2.2.1.1.1 Fenton yönteminin avantajları

1) Kolay uygulanabilen basit ve esnek bir işlemdir.

2) İşlemler kolay taşınabilen ve nispeten ucuz kimyasallarla gerçekleştirilir.

3) Enerji girişine gerek yoktur.

2.2.1.1.2 Fenton yönteminin dezavantajları

1) Hidrojen pekoksidin (H_2O_2) taşınması ve dopalanması bakımından riskli ve maliyetli bir işlemdir.

2) Asitlendirme işlemi maliyetlidir.

3) Arıtma esnasında çamurda birikmiş demirin uzaklaştırılması gerekmektedir.

4) Mineralizasyon sonucunda oluşan demir (Fe^{3+}), karboksilik asit kompleksini hidroksil radikali (•OH), tam ve verimli olarak yok edemez [10].

2.2.1.2 Peroksidasyon

Peroksidasyonun prensibi ozon (O_3) ve hidrojen peroksit ile (H_2O_2) reaksiyonu sonucu oksitleyici radikaller üretmektir. Hidrojen peroksidin (H_2O_2) suda bozunmayı arttırma etkisinin ozona (O_3) göre daha fazla hidroksil radikali (•OH) içerdiğinden dolayı peroksidasyon prosesinin ozonlama prosesine göre daha verimli olduğu belirtilmiştir [23].

$$O_3 + HO_2^- \rightarrow O_2 + \bullet OH + O_2\bullet^- \quad (7)$$

Peroksidasyon prosesi birçok araştırmacı tarafından endüstriyel sularda, içilebilir sularda ve yeraltı sularında bulunan mikro zararlı maddelerin ve zehirli bileşiklerin (hidrokarbonlar, böcek öldürücü ilaçlar) ortadan kaldırılmasında başarıyla uygulanmıştır [24].

2.2.2. Fotokimyasal İleri Oksidasyon teknikleri

Fotokimyasal teknolojiler basit, temiz, nispeten ucuz olmaları nedeniyle genel olarak kimyasal ileri oksidasyon proseslerine (İOP) göre daha avantajlıdırlar. Ayrıca suları dezenfekte edebilirler ve kirleticileri yok edebilirler. Sonuç olarak UV (ultraviyole) radyasyonları ozon (O_3) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi güçlü oksidanlarla birleşerek ve bazı durumlarda demir (Fe^{3+}) veya titanyun dioksit (TiO_2) katalizörlüğünde çeşitli fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri (FİOPs) ortaya çıkmıştır. Bu fotokimyasal prosesler hidrojenperoksit fotolizi (H_2O_2 /UV), ozon fotolizi (O_3/UV) ve heterojen fotokataliz (TiO_2/UV) yöntemleri kullanılarak kirleticileri parçalayabilir ya da yok edebilirler [9].

2.2.2.1. Hidrojen peroksit katalizi

Hidrojen peroksidi (H_2O_2), 200 ile 300 nanometre (nm) arasında değişen dalga boylarında absorbe edilen UV (ultraviyole) radyasyonları ile fotolizlenebilir. Bu işlem sırasında hidrojen peroksitteki (H_2O_2) oksijen (O_2) bağlarındaki O-O homolitik bölünme hidroksil radikali (•OH) oluşumuna katkıda bulunabilir [9]

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2(\bullet OH) \quad (8)$$

$$(\bullet OH) + H_2O_2 \rightarrow H_2O + 2HO\bullet \quad (9)$$

$$HO_2\bullet + H_2O_2 \rightarrow \bullet OH + H_2O + O_2 \quad (10)$$

$$\bullet OH + HO_2^- \rightarrow HO_2\bullet + OH^- \quad (11)$$

$$2HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (12)$$

$$\bullet OH + HO_2\bullet \rightarrow H_2O + O_2 \quad (13)$$

$$2\bullet OH \rightarrow H_2O_2 \quad (14)$$

8. eşitlik başlangıç basamağına karşılık gelir. 9. ve 11. eşitlikler ilerleme basamaklarına ve 12. ve 14. eşitlikler sonlandırma basamaklarıdır.

2.2.2.2. Ozon fotokatalizi (O_3/UV)

Sulu ortamdaki ozon 200 ile 360 nanometre (nm) arasındaki UV (ultraviyole) ışınlarını absorbe eder. Maksimum 253,7 nanometrede (nm), (molar absorpsiyon katsayısı εMax= 3600 L mol/cm) aynı dalga boyunda ozonun (O_3) maksimum molar absorbsiyon katsayısı hidrojen peroksitin (H_2O_2) molar absorbsiyon katsayısından (εMax=18.6 L mol/1cm) çok daha büyüktür. Bu koşullarda ozon fotoliz yöntemi hidrojen peroksit (H_2O_2) katalizinden çok daha verimlidir [25]. Dolayısıyla ozon fotolizi O_3/UV yöntemi diğer oksidasyon yöntemleriyle karşılaştırıldığında özellikle suların arıtımında pestisit ve fenolik birleşikler gibi organik kirleticilerin ortadan kaldırılmasında yaygın olarak uygulanan bir yöntemdir [26].

$$O_3 + H_2O + hv \rightarrow 2{\bullet}OH + O_2 \quad (15)$$

$$O_3 + {\bullet}OH \rightarrow HO_2{\bullet} + O_2 \quad (16)$$

$$O_3 + HO_2{\bullet} \rightarrow {\bullet}OH + 2O_2 \quad (17)$$

$${\bullet}OH + HO_2{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 \quad (18)$$

$$2{\bullet}OH \rightarrow H_2O_2 \quad (19)$$

Bu reaksiyon şemasında 15. Eşitlik başlangıç basamağına, 16. ve 17. Eşitlikler ilerleme basamaklarına, 18. ve 19. Eşitlikler sonlandırma basamaklarına karşılık gelir [9].

2.2.2.3. Foto Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}/UV)

Demir (Fe^{+2}) hidrojenperoksit (H_2O_2) ve UV ışınının bir arada kullanılmasıyla meydana gelen proses foto-Fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Foto-Fenton prosesi, Fenton prosese göre daha fazla hidroksil radikali üreterek ve organik kirleticinin bozunma hızını ve mineralizasyonunu arttırarak avantaj sağlar. Fotokimyasal olarak Fe^{+2}'ye indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{+3}'e yükseltgenen demir iyonlarının çevrimi nedeniyle daha az Fe^{+2}/Fe^{+3} iyonu kullanımını sağlamaktadır [27].

2.2.2.4. Heterojen fotokataliz (TiO_2/UV)

Yetmişli yılların başında foto uyarılmış yarı iletken titanyum dioksit (TiO_2) su içerisindeki hidrojen (H_2) ve oksijeni (O_2) fotoelektrokimyasal olarak ayırmıştır. Bu temel çalışma yeni bir ileri oksidasyon prosesi (İOP) olan yarıiletken fotokatalizlemeye dayalı bir prosesin oluşmasına yol açmıştır [28]. Sonuç olarak kirlenmiş suların içerdiği kirleticilerin bozunması yarı iletken yüzeyde direkt olarak veya hidroksil radikalleriyle (•OH) etkileşerek dolaylı olarak gerçekleşebilir [23].

Özellikle oksidasyona dirençli organik kirleticiler söz konusu olduğunda heterojen titanyum dioksit (TiO_2) fotokatalizörü uygulanmaktadır [29]. Ayrıca bu yöntem sayesinde patojenik biyolojik kirleticiler, virüsler, bakteriler ve küfler tamamen yok edilebilir. Bununla beraber organik ve inorganik maddelerin atıksulardan giderilmesi için etkli bir yöntemdir [23].

2.2.3. Sonokimyasal ileri oksidasyon teknikleri

Sulu ortamdaki ultrason iki ayrı yol ile ilerler. Bunlar dolaylı olarak kimyasal ve direkt olarak fiziksel yollardır. Dolaylı yolda genellikle yüksek frekansta gerçekleştirilen su ve dioksijen moleküllerini homolitik parçalanmaya uğratarak hidroksil (•OH), perhidroksil ($HO_2•^-$), ve süperoksit ($O_2•^-$) radikallerine çevirir [30]. Direkt gerçekleşen yol sonikasyon olarak adlandırılır kavite edilen baloncuklar büyüyerek yüksek sıcaklık ve basınçta kırma işlemini gerçekleştirirler. Bu aşırı koşullarda su molekülleri çok aktif radikaller üretirler (20) ve (21) veya organik moleküllerin proliz bozunması meydana gelir (22) [31].

$$H_2O +))) \rightarrow •OH + •H \quad (20)$$

$$•OH + X(\text{organik bileşikler}) \rightarrow \text{Ürünler} \quad (21)$$

$$X(\text{organik bileşikler}) + \Delta H \rightarrow \text{Ürünler} \quad (22)$$

2.2.4. Elektrokimyasal ileri oksidasyon teknikleri

Elektrokimya elektronların taşınmasına dayanan bir teknik olup bu yöntemi ilginç kılan çevresel açıdan hidroksil radikallerinin (•OH) temiz ve etkili bir şekilde üretilerek çok çeşitli ve zehirli organik kirleticileri yok edebilmesidir. Bu hidroksil radikalleri (•OH) anodik oksidasyon prosesi ile (AO) elektrokimyasal olarak direkt

veya dolaylı yolla elektrokimyasal olarak Fenton reaktifi elektro Fenton (EF) prosesi yöntemiyle üretilir. Direkt elektrokimya (AO) veya dolaylı elektrokimya (EF) proseslerini kullanmak için bazı durumların kontrolü gerekmektedir.

1) Organik kirleticilerin hızla parçalanması gerçekleşirken yeni toksik ürünlerin oluşumu
2) Mineralize edilmiş toplam organik karbon (TOK)
3) Kimyasal reaktif kullanılıp kullanılmaması
4) Enerji maliyetinin mümkün olduğunca düşük olması

Elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri (EİOP) son yıllarda çok geliştirilmiş, çevresel güvenliği ve uyumluluğu yönüyle büyük bir ilgi görmüştür [9]. Elektrokimyanın en önemli avantajlarından biri de ortama kimyasal ajan veya büyük miktarlarda katalizör eklemeden hidroksil radikalini (•OH) kontrol edebilmek ve üretmektir [32].

2.2.4.1. Anodik oksidasyon

Hidroksil radikalleri (•OH) suyun okside olmasıyla ve yüksek oksijen (O_2) gerilimiyle anot yüzeyinde direkt oluşturulur [33]. Başlangıçta anodik aksidasyon (AO) prosesinin geliştirilmesinde paltin (Pt), kurşun dioksit (PbO_2), kalay dioksit (SnO_2), iridyum dioksit (IrO_2) ve DSA (Dimensionally Stable Anodes) gibi metal oksit karışımları anot olarak kullanılmıştır [34]. Anodik oksidasyonun (AO) etkinliği anot yüzeyinde veya etrafında bulunan kirleticilerin kütle transferine bağlıdır [35]. Anot materyaline göre kirleticilerin bozunmasında iki önemli davranış ön plana çıkmıştır. Bunlar organik bozunma ile birçok nihayi ürünlerin ortaya çıkması ve organik mineralizasyon ile karbondioksit (CO_2), su (H_2O) ve organik iyonların ara ürünlere dönüşebilmesidir [36].

$$M \text{ (anot materyali)} + H_2O \rightarrow M(\bullet OH) + H^+ + e^- \quad (25)$$

$$M(\bullet OH) + R \text{ (organik madde)} \rightarrow M + mCO_2 + nH_2O + pX \text{ (inorganik iyon)} \quad (26)$$

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \quad (27)$$

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + H^+ + Cl^- \quad (28)$$

$$3H_2O \rightarrow O_3 + 6H^+ + 6e^- \quad (29)$$

$$2SO_2^{-4} \rightarrow S_2O_8^{-2} + 2e^- \quad (30)$$

Reaksiyona göre heterojen hidroksil radikalleri (•OH) suyun elektrolizi sayesinde (25) ve organiklerin oksidasyonu ile (26) reaksiyon mekanizmaları açıklanabilir. Anodik oksidasyon (AO) ile elde edilen oksidanlar (27-30) çözeltide bulunan kirleticileri oksitlemek için kullanılır [9].

2.2.4.2 Elektro Fenton (EF) prosesi

Elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri (EİOP), hidrojen peroksidin (H_2O_2) katalitik elektrojenleşmesine ve demirin (Fe^{+2}) katalitik rejenerasyonuna dayanır. Son yıllarda elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri (EİOP) son derece geliştirilmiş ve başarılı bir şekilde atıksulardan kalıcı ve toksik kirleticileri uzaklaştırmıştır [37]. Bu dolaylı elektrooksidasyon teknikleri arasında en popüler olan teknik elektro Fenton (EF) tekniğidir ve bu teknikte hidroksil radikalleri (•OH) elektrokimyasal olarak desteklenen fenton reaksiyonunda hidrojen peroksit (H_2O_2) ve elektrojenleşmiş demir (Fe^{+2}) tarafından üretilir [38]. Buna ek olarak hidroksil radikalleri (•OH) anot metaryalinin yapısına göre değişken miktarlarda oksidasyona uğrayabilir. Anot ve katotta aynı anda üretilen oksidasyon reaksiyonlarında organik kirleticilerin yok edilmesi klasik anodik oksidasyon (AO) proseslerine göre daha verimlidir [9]. Diğer ileri oksidasyon proseslerinin (İOP) bazılarıyla karşılaştırıldığında fotokimya elektro Fenton (EF) prosesine göre oldukça yavaş bir prosestir. Diğer kombine edilmiş fotokimyasal yöntemlerde ise işlem sonunda heterojen katalizörlerin uzaklaştırılması ek bir proses kullanılmasına neden olacaktır. Elektro Fenton prosesi (EF) bu gibi sıkıntıların ortadan kalkmasını sağlamıştır [39]. Bir başka ilginç gelişme fenton tekniği ile elektrokimyasal reaksiyonları birleştirme tekniğine dayanmaktadır [20]. Bu sisteme verilen oksijen (O_2) sayesinde sürekli oksijen geçişi sağlanır ve organik kirliliği içeren sulu çözelti içerisinde demir (Fe^{+2}) iyonları bulunduğundan hidrojen peroksitten (H_2O_2) hidroksil radikalleri (•OH) çok hızlı bir şekilde üretilerek söz konusu organik kirleticiye saldırarak bu molekülü parçalar ve devam eden reaksiyon sürecinde organik kirletici mineralizasyona uğrar [39].

Elektro Fenton (EF) yönteminde hidrojen peroksidin (H_2O_2) demir (Fe^{2+}) iyonlarıyla katalizlenmesi ile hidroksil (•OH) radikallerinin oluşumu hedeflenir. Hidroksil

radikalleri (•OH) radikalleri oldukça iyi oksidantlardır ve organik maddeleri kolayca parçalayabilirler. Hidroksil radikalleri (•OH) ile organik maddelerin oksidasyonu genel olarak aşağıda verilen şekillerde gerçekleşir [40].

2.2.4.2.1 Elektro fenton (EF) prosesinde katotta gerçekleşen reaksiyonlar

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2\bullet^- \qquad E_0 = -0{,}572\ V/DKE \qquad (31)$$

$$O_2\bullet^- + H^+ \rightarrow HO_2\bullet^- \qquad (32)$$

$$HO_2\bullet^- + H^+ \rightarrow H_2O_2 \qquad (33)$$

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad E_0 = 0{,}44\ V/DKE \qquad (34)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH \qquad (35)$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \qquad E_0 = 0{,}53\ V/DKE \qquad (36)$$

Fenton reaksiyonları sonucunda oluşan demir (Fe^{3+})iyonlarının (36) nolu reaksiyonda görüldüğü üzere katotta demire (Fe^{2+}) indirgenmesi gerçekleşir. Bu durum, Fenton reaksiyonunun sürekliliğini zincir reaksiyonları şeklinde sağlayacağından elektro Fenton (EF) yöntemi diğer metotlara kıyasla daha yüksek verimle sonuçlanacaktır [41].

2.2.4.2.2 Elektro Fenton (EF) prosesinde anotta gerçekleşen reaksiyonlar

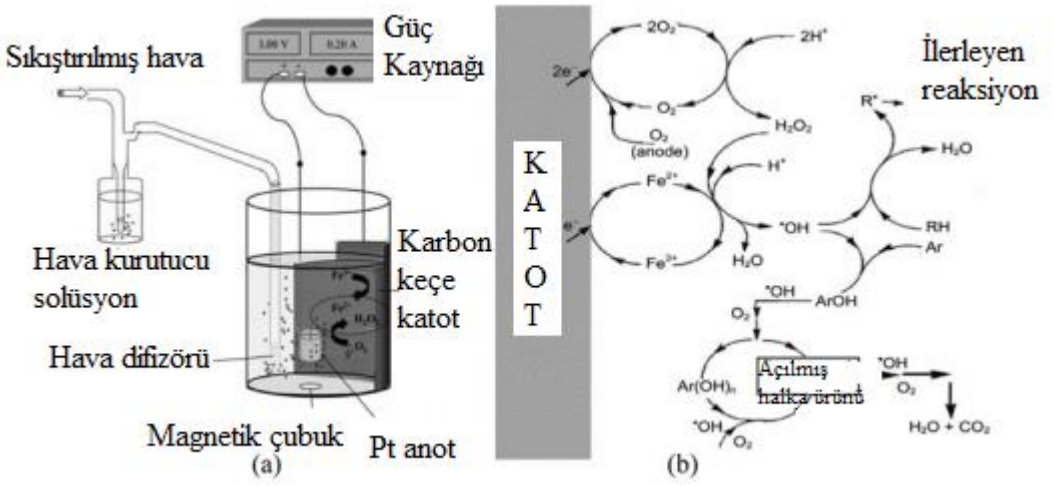
$$MOx + H_2O \rightarrow MOx(\bullet OH) + H^+ + e^- \qquad (37)$$

$$H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad (38)$$

Elektrokimyasal oksidasyonda hidroksil radikalleri (H_2O_2) (37) nolu eşitliğe göre oluştuktan sonra (38) nolu eşitliğe göre anotta su oksidasyonu gerçekleşerek moleküler düzeyde oksijen (O_2) oluşur ve sistemde kullanılan oksijenin (O_2) %75'i anodik reaksiyonlar sonucu üretilmektedir [42]. Anotta gerçekleşen farklı reaksiyonlar ise; hidroliz sırasında oluşan aktif hidrojenler, organik kirleticileri ve diğer toksik maddeleri anot yüzeyine kimyasal ve fiziksel olarak tutunarak oksitlenebilmektedir [43].

Verilen reaksiyonların dışında reaksiyon sırasında anotta gerçekleşebilen başka reaksiyonların olduğu da bilinmektedir. Bunlar anotta dolaylı olarak gerçekleşen klor (Cl_2), hipoklorit iyonu (OCl^-), hidrojen peroksit (H_2O_2), ozon (O_3), gibi oksidantlar

sayesinde olup aynı şekilde ortamdaki organik kirleticileri ve toksik maddeleri oksitleyebilirler [44]. Şekil 2.3'de elektro Fenton (EF) prosesinin gerçekleştiği mekanizma gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Elektro Fenton (EF) prosesi şeması

2.2.4.2.3. Elektro Fenton (EF) prosesinde hidroksil (•OH) radikallerinin oluşumunu açıklayan reaksiyonlar

$O_2 + e^- \leftrightarrow O_2^-$

$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$

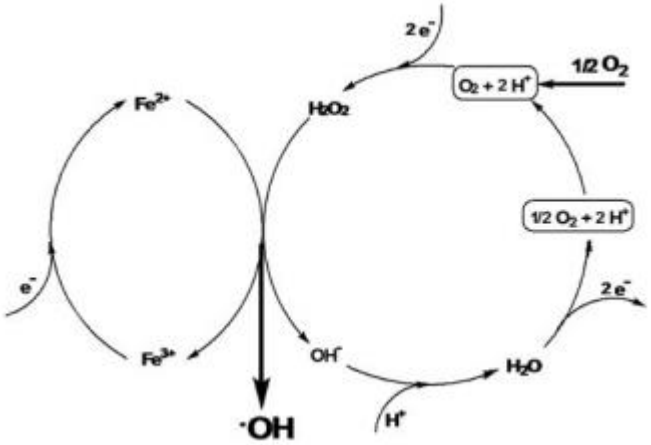
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH^-$

$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$

Elektro Fenton (EF) prosesine ait bağıntılar bu dört reaksiyonun toplamından elde edilmektedir.

$½O_2 + H_2O \rightarrow 2\bullet OH$ (elektriksel potansiyel ile)

Toplam reaksiyonun sonucunda görüldüğü gibi hidroksil radikallerinin (•OH) üretimi kontrollü bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Bu işlem kullanılan elektrik akımı ile mümkündür. Bu reaksiyonların tamamı eş zamanlı gerçekleşirken sisteme demir iyonu (Fe^{+2}) ve oksijen gazı (O_2) verilmektedir. Şekil 2.4'de hidroksil radikallerinin (•OH) elektro Fenton (EF) prosesi düzeneğinde üretim şeması verilmiştir.



Şekil 2.2: Hidroksil (•OH) radikallerinin üretim şeması

Elekto Fenton (EF) prosesinde çözeltiye eklenen demir (Fe^{+2}) iyonları ve uygulanan elektriksel potansiyel ile oksijen (O_2) indirgenerek hidrojen peroksit (H_2O_2) oluşurken demir (Fe^{+3}) iyonları demir (Fe^{+2}) iyonlarına indirgenir [45].

2.2.4.2.4 Elektro Fenton (EF) prosesini etkileyen parametreler

2.2.4.2.4.1 Sıcaklığın etkisi:

Sıcaklık, hidrojen peroksitin (H_2O_2) sistem içerisinde döngüsü süresince önemlidir. Reaksiyonunun sıcaklığı arttığında reaksiyon süresi kısalmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda organik kirleticilerin ve toksik maddelerin giderimi düşük sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonlara göre daha fazladır. Deneysel verilere göre sıcaklığın optimum şartı 20-40˚C olarak belirlenmiştir. 40-50˚C üzerinde gerçekleşen reaksiyonlarda hidrojen peroksidin (H_2O_2), su (H_2O) ve oksijene (O_2) hızlı ayrıştığı görüşmüştür ve bu reaksiyonda istenmeyen bir durumdur [46].

2.2.4.2.4.2 Başlangıç pH' sının etkisi:

Fenton prosesi asidik ortamlarda yani düşük pH değerlerinde gerçekleşmektedir. Bunun nedeni indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının asidik veya bazik ortamlarda yürümesidir. Elektro Fenton prosesi (EF) için yapılan literatür çalışmalarında pH genellikle 3 olarak ayarlanmış ve optimum çalışma şartının pH 2-3 olduğu belirlenmiştir. Ayrıca demir (Fe^{+3}) iyonlarının demir (Fe^{+2}) iyonlarına dönüşmesinin engellenmesi için pH'nın asidik değerde olması gerekmektedir. pH değeri hidroksil (•OH) radikallerinin oluşumuna ve bu da oksidasyon verimine etki

etmektedir. Hidrojen peroksidin (H_2O_2) ayrışması için hidrojen (H^+) iyonları gerekir. Dolayısıyla, maksimum miktarda hidroksil (•OH) radikali oluşumu ancak asidik bir ortamda gerçekleşir [47]. pH değeri 1-2 iken oluşan hidroksil (•OH) radikalleri, hidrojen (H^+) iyonları tarafından kullanılmakta, pH değeri arttıkça da hidroksil (•OH) radikallerinin oksidasyon potansiyeli azalmaktadır [48]. Her iki durum da organik kirletici veya toksik maddelerin degradasyon veriminin azalmasına neden olur. Ayrıca yüksek pH değerlerinde (pH > 4) demir iyonları kimyasal koagülasyon etkisiyle demir (Fe^{+2}), hidroksil (•OH) iyonları olarak çökelme meylindedir ve ortamda oluşan çamurunun sistemden uzaklaştırılması gerekir [49].

2.2.4.2.4.3 Demir iyonu (Fe^{+2}) konsantrasyonunun etkisi:

Demir iyonu elektro Fenton prosesinde (EF) katalizör görevindedir. Demir iyonun yokluğunda hidroksil radikali (•OH) oluşumu gözlenmez. Demir iyonun artması reaksiyon hızını arttırır fakat reaksiyon ortamında yeterli miktarda hidrojen peroksit (H_2O_2) bulunduğunda reaksiyon derhal başlar ve daha sonra ilave edilecek demirin herhangi bir etkisi olmaz. Demir iyonları, hidrojen peroksit (H_2O_2) üzerinde katalitik ayrıştırma etkisine sahiptir [48]. Fenton reaksiyonunda katalitik olarak kullanılan demir iyonunun (Fe^{+2}/Fe^{+3}) değerliği ve başlangıçtaki miktarı, hidrojen peroksit (H_2O_2) ile reaksiyonu neticesinde oluşan hidroksil radikallerin (•OH) miktarına ve dolayısıyla organik kirleticilerin ve toksik maddelerin degradasyonuna etki etmesi nedeni ile önemlidir.

2.2.4.2.4.4. Akımın etkisi:

Sisteme verilen akımın şiddeti arttırıldığında ortamda bulunan demir (Fe^{+2}) iyonları sisteme daha hızlı dahil olmaktadır. Fakat yüksek akım ile çalışmak enerji tüketimini arttıracağından dolayı hem daha maliyetli olacak hemde belirli bir akım şiddetinden sonra reaksiyonun verimliliğinde bir değişim gözlenmeyecektir. Literatürlerdeki çalışmalarda uygulanan akım verimliliği etkileyen parametre olarak gösterilmekte ve değişken akım şiddetleri sayesinde maksimum verim kapasitesi söz konusu organik kirleticinin moleküler yapısına göre belirlenebilmektedir.

2.2.4.2.4.5 Başlangıç hidrojen peroksit (H_2O_2) miktarının etkisi:

Hidrojen peroksit (H_2O_2) elektro Fenton (EF) prosesi için gerekli olan hidroksil radikallerinin (•OH) kaynağıdır. Reaksiyon sırasında sistemde gerektiği kadar hidrojen peroksit (H_2O_2) bulunmuyorsa reaksiyon sırasında istenmeyen ara ürünler meydana gelebilmektedir. Ortama fazladan hidrojen peroksit (H_2O_2) ilave etmek ise beklenen reaksiyonların bir seri şeklinde devam etmesine zemin hazırlar.

2.2.4.2.5 Elektro Fenton (EF) prosesinin avantajları

Hidrojen peroksit (H_2O_2) sürekli olarak sisteme verilebilir, böylece sistemin ihtiyacına bağlı olarak hidrojen peroksidin üretimi gerçekleşebilir.

1) Elektro Fenton (EF) prosesi oda sıcaklığında ve normal basınçta gerçekleşebilen bir prosestir.
2) Reaksiyon hemen başlayabilir.
3) Sisteme sürekli olarak gönderilen oksijen (O_2) sayesinde çözeltinin sürekli karışımı sağlanır.
4) Demirin (Fe^{+2}) katotta sürekli üretimi reaksiyon süresince gerçekleşir.

Hidroksil radikalleri (•OH) elektro Fenton (EF) prosesinde kontrollü olarak üretilir.

2.2.4.2.6 Elektro Fenton (EF) prosesinin giderilebilir dezavantajları

1) Hidrojen peroksidin (H_2O_2) katot ara yüzeyinde birikmesiyle kısmen bozunması gözlenebilir.

2) Yüksek derişimlerde elektron ve protonların yarışması sonucunda hidrojen gazı (H_2) ortaya çıkabilir.

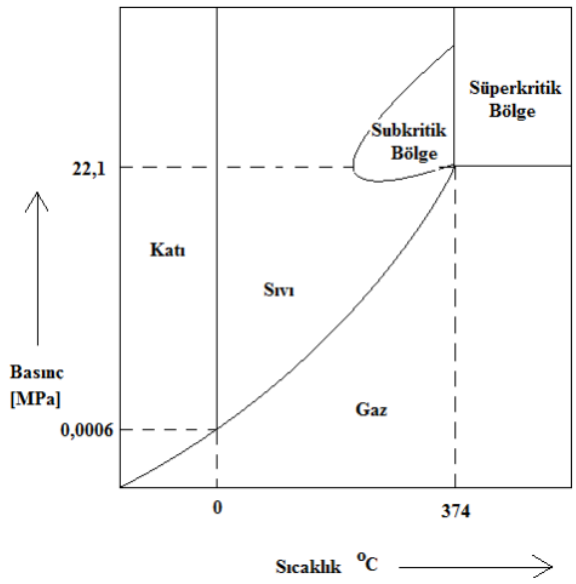
Bu iki etki de hidrojen peroksit (H_2O_2) üretiminde akım verimini azaltır. Böylece asidik çözeltilerde katottaki potansiyel ve ortam pH 'sı akım verimini sabit tutmak için önemli parametrelerdendir [50].

3) Anot ve katottaki reaksiyonlar sonucu oluşan gaz kabarcıkları çözeltinin içerisindeki kirliliğin cinsine göre (özellikle çamur ise) çökme sağlayabilir.

4) Reaktör içerisinde köpük oluşumu gözlenebilir.

2.3. Subkritik Su

Normal koşullar altında suyun kaynama sıcaklığı 100 °C' tır. Suya daha fazla ısı verildiğinde 100 °C'ın üzerinde aşırı ısıtılmış su olarak adlandırılır ve kritik sıcaklığa doğru ilerler. Kritk sıcaklık ise suyu bazı fizikokimyasal özelliklerinin değiştiği 374 °C olarak belirtilmiştir. Su teorik olarak 374 °C sıcaklığa ulaştığında suyun polaritesi düşer ve organik bileşikleri çözme yeteneği artar çünkü, yüzey gerilimi, viskozitesi, di elektrik sabiti kayda değer bir şekilde azalma gösterir, difüzyon hızı artar [51]. Bu olay şu şekilde açıklanabilir; iyonlaşma sabiti yoğunluğa bağlıdır ve 100 °C üzerinde ısıtılmaya devam eden suda iyonlaşma sabiti azalmaktadır. Suyun bu koşullar altında dielektrik sabiti 6 ya kadar düşerken normal koşullarda 78,46'dır. Görüldüğü üzere sıcaklığın artmasıyla düşen dielektrik sabiti suya aromatik ve apolar olan büyük organik yapıları çözebilme özelliği kazandırır [52]. Şekil 2.5'de suyun sıcaklıkla değişen faz diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 2.3: Suyun sıcaklıkla değişen faz diyagramı

2.3.1. Subkritik su oksidasyonu (SSO)

Islak hava oksidasyonu (SSO) olarak da bilinen subkritik su oksidasyonu, 125-320 °C sıcaklık ve 0,5-20 megapaskal (MPa) basınç koşulları altında organik bileşiklerin bir yükseltgeyici kullanılarak sulu fazda oksidasyon işlemidir [53]. Oksidasyonda farklı yükseltgeyicilerin kullanılması reaksiyon hızını önemli ölçüde artırmaktadır. Zararlı organik bileşiklerin ve mikro kirleticilerin karbondioksit (CO_2) ve su (H_2O) gibi zararsız anorganik bileşiklere dönüşümü subkritik su oksidasyonu (SSO) ile

mümkündür [54]. Bu sistemde oksitleyici maddeler olarak hava, saf oksijen, hidrojen peroksit (H_2O_2), potasyum permanganat ($KMnO_4$), klor oksit gibi oksitleyici kimyasallar kullanılmaktadır. Subkritik şartlar sağlandığında organik bileşiklerin oksidasyonu için oksijenin su içerisindeki çözünürlüğünün artması ve ısı transferini sağlanması ortamın gerekli şartlarını sağlamaktadır. Subkritik su oksidasyonu sistemi heterojen bir gaz sıvı sistemi haline gelmekte ve ardından oksijenin gaz fazından sıvı gaz arafazına transferiyle ilerler. Ardından sıvı gaz ara fazında çözünmüş oksijen ana çözeltiye transfer olur. Son olarak çözünmüş oksijen ile kimyasal maddeler arasındaki tepkimelerle sonuçlanır [55]. Subkritik su oksidasyon (SSO) sonucunda diğer termal süreçlerde oluşan NOx, SOx, dioksinler, furanlar ve kül oluşmaz. Subkritik su oksidasyonu (SSO) toksik organik bileşiklerin ve kirleticilerin degredasyonunda başvurulan ve diğer metotlara kıyasla daha güvenilir ve etkili bir iyileştirme metodudur. Subkritik su oksidasyonunda (SSO) reaksiyonu hızlandırmak, oksidasyon süresini kısaltmak ve tam oksidasyonu sağlamak açısından metal ve metal tuzların katalizör olarak kullanılmaktadır [54].

2.3.2. Islak hidrojen peroksit oksidasyonu

Islak hidrojen peroksit oksidasyonu yönteminde, 125-300 °C sıcaklık ve 0,5-20 megapaskal (MPa) basınç aralığında, hava veya oksijen (O_2) ile sıvı fazındaki kirleticiler oksidasyona tabi tutulur. Yöntemin temelinde oksijen (O_2) ile organik madde arasındaki iletişimi artırarak oksidasyonu gerçekleştirmektir. Islak hava oksidasyonu (SSO) şartlarında oksijen (O_2) yerine hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanıldığı zaman yöntemin ismi Islak Peroksit Oksidasyonu adını almaktadır. Yüksek sıcaklıklarda hidrojen peroksitin (H_2O_2) bozunması sonucu ortaya çıkan serbest radikallerin oksidasyonun hızını arttırdığı bilinmektedir [56].

2.4. İleri Oksidasyon Teknikleri ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Antimikrobiyal ajan olan kiprofloksinin atıksulardan mineralizasyonu elektro Fenton prosesi (EF) ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu çalışmada deney şartları tartışılmıştır. Ortamın pH değeri 3'e ayarlanmış, anot metaryali olarak platin (Pt) elektrot, katot mataryeli olarak karbon keçe kullanılmıştır. Sistemde akım şiddetinin optimum değerini bulmak için 60-500 miliamper (mA) aralığında uygulanan akım değerlerinde optimum şartın 400 miliamper (mA) olduğu kaydedilmiştir. Ayrıca demir (Fe^{+2}) iyonları konsantrasyonunun mineralizasyona etkisi araştırılmış ve 0,05-0,5 milimolar (mM) konsantrasyonunda uygulanan demir (Fe^{+2}) iyonlarının optimum şartının 0,1 nilimolar (mM) olduğu kaydedilerek atıksularda bulunan kiproflaksinin elektro Fenton (EF) prosesi ile 8 dakikada mineralizasyon işleminin gerçekleştiği açıklanmıştır [57].

Benzen sülfonoik asidin klasik fenton, elektro Fenton (EF) ve foto elektro Fenton (FEF) prosesleri ile karşılaştırılmalı çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca bu çalışmada elektro Fenton (EF) prosesi kendi içerisinde üç farklı modelleme ile kıyaslanmıştır. Bu modellemelerde farklı reaksiyonlarda tekli ve çoklu elektrotlar kullanılmış ve KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) giderimi baz alınarak çoklu elektrotların kullanıldığı sistemlerde giderimin daha fazla olduğu ispatlanmıştır. Klasik Fenton, elektro Fenton (EF) ve foto elektro Fenton (FEF) proseslerinin karşılaştırılmalı çalışmalarında ise yine KOİ gideriminden yola çıkılarak foto elektro Fenton (FEF) prosesinin elektro Fenton (EF) prosesine göre % 14 daha fazla verime sahip olduğu, elektro Fenton (EF) prosesinin ise klasik Fenton prosesine göre %17 daha fazla verime sahip olduğu belirtilmiştir [58].

Klasik Fenton prosesi ile elektro Fenton (EF) prosesinin karşılaştırıldığı bir başka çalışmada evsel atıksuların ve laboratuvar atıksularının karışımından oluşan bir kirlilik oluşturulmuş ve bu maddelerin (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) KOİ giderimine göre verim elde edilmiştir. Anot olarak paslanmaz çelik ve katot olarak grafit elektrotlar kullanılmıştır. Sistem şartlarında pH=3'e ayarlanmış, 60 dakika boyunca sistemden

oksijen geçirilmiş ve akım şiddeti 0,2-1 amper aralığında uygulanmıştır. Çalışma sonucunda Fenton prosesi ile (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) KOİ giderimi %65, elektro Fenton prosesi ile (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) KOİ gideriminin %74,8 olduğu kaydedilmiştir [59].

Doğal sularda bulunan yüksek kirletici potansiyeline sahip aromatik pestisitlerin giderimi fotokimyasal ve elektrokimyasal proseslerle karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Aromatik pestisitlerin degradasyonu için foto Fenton prosesinin elektro Fenton (EF) prosesinden daha kısa sürede gerçekleştiği belirtilsede mineralizasyon değerlerinin istenilen miktarlarda elde edilmediğinden foto Fenton ve elektro Fenton (EF) prosesleri verimliliği yüksek olan prosesler olarak kabul edilmiştir [60].

Zeytinyağı fabrikalarının atıksularında çokça bulunan ve organik kirletici olarak tanımlanan vanilik asidin mineralizasyon çalışması yapılmıştır. Vanilik asidi mineralize etmek için elektro Fenton (EF) prosesi ile çalışılmıştır. Deney süresince katot materyali olarak karbon keçe elektrot, anot metaryali olarak BDD (Boron Doped Diamond) anot elektrot kullanılmıştır. Deney şartları olarak akım şiddeti 200 mili amper (mA) seçilmiş ve bu şartlar altında mineralizasyon işlemi %99 verimle gerçekleştirilmiştir [61].

Dopamin hidroklorid adlı organik maddenin ileri oksidasyon proseslerinde (İOP) anodik oksidasyon prosesi (AO), foto elektro Fenton prosesi (FEF) ve elektro Fenton (EF) prosesliye karşılaştırılmalı olarak mineralizasyonu incelenmiştir. Anodik oksidasyon (AO) prosesinde ayrıca platin anot (Pt) ve BDD anodun (Boron Doped Diamond) verimleri karşılaştırılmıştır ve katot materyali olarak paslanmaz çelik elektrot kullanılmıştır. Foto elektro Fenton prosesi (FEF) ve elektro Fenton proseslerinde (EF) anot materyali olarak BDD anot (Boron Doped Diamond) elektrot, katot materyali olarak karbon keçe elektrot kullanılmıştır. Diğer deney şartları tüm yöntemler için sabit tutularak pH=3'e ayarlanmış, akım şiddeti 100 miliamper (mA) olarak sistemden geçirilmiştir. Anodik oksidasyon prosesinde (AO), BDD anot (Boron Doped Diamond) kullanılarak elde edilen verimin 360 dakikada %96 olduğu kaydedilmiştir. Foto elektro Fenton prosesi (FEF) ve elektro Fenton proseslerinde (EF) yine aynı şartlar uygulanmış ve foto elektro Fenton prosesinde (FEF) 240 dakikada mineralizasyon işlemi %97 gerçekleşirken elektro Fenton

proseslerinde (EF) 360 dakikada mineralizasyon işlemi %97 verimle gerçekleşmiştir [62].

P-nitrofenol maddesinin degradasyonunda heterojen elektro Fenton prosesi geliştirilerek küme haline getirilmiş çelik tel ile bu telin katalizör olararak kullanıldığı bir proses üretilmiştir. Bu çalışmada pH değişken olarak kullanılarak optimum degradasyona ulaşma hedeflenmiştir. Deney şartları pH=1-7 aralığında değiştirilerek akım şiddeti 30 miliamper (mA) akım şiddetinde sabit tutulmuştur. 60 dakika sonunda pH=3 değerinde p-nitrofenol maddesinin degradasyonun %94 verimle gerçekleştiği kaydedilmiştir [63].

Antibiyotik etken maddesi olan ve içme sularında bol miktarda bulunan ibuprofen sono hibrit bir yöntem geliştirilerek degradasyona ve dekolorizasyona uğratılmıştır. Ibuprofen sono enzimatik olarak adlandırılan bu çalışmada hidrojen peroksit (H_2O_2) ile enzimatik arıtma işlemi yapılarak farklı basınçlarda ultrasonik banyoya bırakılmış ve deney şartları 37 kHz pH=7 olarak ayarlanmıştır. Deney sonunda degradasyon işlemi zor olan ibuprofen okzalik aside degrede olmuştur. Sono enzimatik olarak adlandırılan bu prosesin Fenton, fotokataliz, foto Fenton, sono Fenton ve elektro Fenton (EF) prosesi kadar etkili olduğu, çevre dostu ve maliyetsiz bir işlem olduğu kaydedilmiştir [64].

Sulu ortamda bulunan metilen blue organik maddesinin degredasyonu kombine edilmiş elektro Fenton (EF) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem çalışmada enerji verimliliği yüksek doğrudan akışlı elektro Fenton olarak yer almıştır. Sistemde anot materyali olarak DSA (Dimensional Stable Anode) elektrot, katot materyali olarak üzerine karbon ve politetrafloraetilen modifiye edilmiş grafit keçe elektrot kullanılmıştır. 50 miliamper (mA) akım şiddetinde pH=3 şartında ve 0,3 milimolar (mM) demir (Fe^{+2}) konsantrasyonunda belirlenen deney şartlarında 120 dakika sonuında metilen blue %92 oranında degrede edilmiştir. Bu prosesin avantajının düşük enerji ile çalışması olduğu belirtilmiş ve organik kirleticilerin bu yöntem sayesinde daha düşük enerjiyle degrade edilebileceğini açıklamıştır [65].

Adsorplanabilen organik halojenler üzerinde yapılan bir çalışmada yeni bir dizayn üretilmiştir. Bu dizaynda Box- Behnken adı verilen reaktör kullanılmış ve tıpkı Fenton yöntemindeki şartlar hazırlanmıştır. Deney şartları pH=3,3 demir iyonu konsantrasyonu (Fe^{+2}) 19,05 milimolar (mM) olarak ayarlanmıştır. Üretilen bu

yöntemde hidrojen peroksit (H_2O_2) ve demir iyonları (Fe^{+2}) belirli bir oranda aynı anda sisteme verilmiş ve bu oran yeni bir sistem oluşturmuştur. 2,2 saat sonra adsorplanabilen organik halojenlerin gideriminin %75, mineralizasyonunun ise %91 olduğu kaydedilmiştir [66].

Sülfametrazinin uyarılmış ışıkta foto- Fenton ve foto- Fenton benzeri iki proses ile degradasyonu çalışılmıştır. Foto- Fenton prosesinde beyaz led ışık, demir iyonu (Fe^{+2}) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılırken foto- Fenton benzeri reaksiyonda beyaz led ışık, demir iyonu (Fe^{+2}) ve persülfat kullanılmıştır. Demir iyonu (Fe^{+2}) ve hidrojen peroksidin (H_2O_2) 1/10 oranında kullanıldığı çalışmada 30 dakika sonra degradasyon işlemi gerçekleşmiştir. Sonuç her iki prosesinde verimli olduğuna ama foto-Fenton benzeri prosesin daha geniş pH aralığında da çalışabildiği kanısına varılmıştır [67].

Sulu ortamdan klorobenzenin mineralizasyonu anodik oksidasyon prosesi (AO) ve elektro Fenton proseslerinde (EF), platin anot (Pt) ve BDD anot (Boron Doped Diamond) hem proses yönünden hem de anot materyali yönünden karşılaştırılmıştır. Ayrıca sodyum sülfat tuzları (Na_2SO_4) ile sodyum klorür (NaCl) tuzlarının verimliliğe etkisi araştırılmıştır. Katot materyali olarak karbon keçe kullanılmış, pH=3 değerine ayarlanmış ve akım şiddeti 50 ile 500 miliamper (mA) aralığında çalışılmıştır. Bu değişken parametreler içerisinde dört saat sonunda en fazla verimin elektro Fenton prosesinde (EF), BDD anot (Boron Doped Diamond) kullanıldığında, 300 miliamper (mA) akım şiddetinde, sodyum sülfat tuzunun (Na_2SO_4) kullanıldığı çalışmada %95 verim elde edilmiştir [68].

Antibiyotik etken maddesi olan oflaksinin demir aljinat destekli heterojen Fenton oksidasyonu yardımıyla giderimi çalışılmıştır. Sodyum (Na^{2+}) ile türevlendirilmiş sodyum aljinat demir heterojen kataliz olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada ileri oksidasyon (AOPs) yöntemleriyle çalışmak yerine katalitik ıslak peroksit oksidasyonu ile çalışılmış ve bunun nedeninin tekrar bir işleme daha ihtiyaç duyulmaması olduğu açıklanmıştır. 120 dakika sonunda oflaksinin %100 giderime uğradığını ve bu prosesin atıksulardaki organik kirleticileri uzaklaştırmak için kullanılacak verimli bir yöntem olduğu belirtilmiştir [69].

İlaç kaynaklı kafein maddesini atıksulardan elektro Fenton prosesi (EF) BDD anot (Boron Doped Diamond) kullanılarak uzaklaştırılması çalışması yapılmıştır. Katot

materyali olarak karbon keçe elektrot kullanılan çalışmada birçok parametre incelenmiştir. Akım şiddeti 100-1500 miliamper (mA) arlığında, demir iyonu (Fe^{+2}) konsantrasyonu 0,1-0,5 milimolar (mM) aralığında çalışılarak optimum şartlar tespit edilmiştir. Reaksiyon sonucunda 2 saat sonunda 1500 mA akımda 0,2 milimolar (mM) demir iyonu (Fe^{+2}) konsantrasyonunda kafeinin %93 uzaklaştırıldığı ispatlanmıştır [70].

İçme sularında hümik asitlerin anodik oksidasyon prosesi (AO) ve elektro Fenton prosesi (EF) ile giderimleri karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada elektro Fenton prosesinde (EF) katot materyali olarak karbon sünger elektrot sabit olarak kullanılmış anot materyalleri ise BDD anot (Boron Doped Diamond) ve platin anot (Pt) olarak karşılaştırılmalı kullanılmıştır. Benzer şekilde anodik oksidasyon prosesinde (AO) anot materyali olarak BDD elektrot (Boron Doped Diamond) kullanılarak katot materyalleri paslanmaz çelik ve karbon keçe karşılaştırılmalı olarak kullanılmıştır. 1000 miliamper (mA) akım şiddetinde yapılan 7 saatlik deney süresinden sonra verimin anodik oksidasyonda (AO) paslanmaz çelik katot varlığında yapılan deney sonucunda elde edildiği ve %99 verimle gerçekleştiği kaydedilmiştir [71].

Heterojen elektro Fenton prosesinde şarap atıksularının degradasyonu için yapılan çalışmada katalitik etki oluşturmak amacıyla demir (Fe^{+2}) türevli magnetik aljinat (kıvam ve dayanıklılığı artırıcı olarak gıda ve bazı ilaçlarda kullanılan katkı maddesi) jel boncuklar, demir (Fe^{+2}) türevli aktive edilmiş karbon kullanılarak bunların karşılaştırılması yapılmıştır. Sisteme her iki reaksiyonda da nikel (Ni) eklenerek hidrojen peroksidin (H_2O_2) sistemdeki üretimini desteklemek amaçlanmıştır. Sonuç olarak kullanılan demir (Fe^{+2}) türevli aktive edilmiş karbonun %100 renk giderimini gerçekleştirdiği ve %82 degredasyonu gerçekleştirdiği kanıtlanmıştır. Ayrıca demir (Fe^{+2}) iyonunun hidroksil radikallerinin (•OH) üretimi için oldukça önemli rolünün olduğuna yer verilmiştir [72].

Elektrokimyasal proseslerle sülfametaksazolün sulardan arıtım işleminde Anodik oksidasyon prosesi (AO) ve elektro Fenton prosesi (EF) karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. Ayrıca bu prosesler içerisinde katot materyali olarak karbon keçe elektro sabit olarak kullanılırken anot materyali olarak platin anot (Pt) ve BDD anot (Boron Doped Diamond) karşılaştırılması da yapılmıştır. Deney sonucunda elektro

Fenton prosesinin (EF) Anodik oksidasyon prosesinden (AO) daha başarılı olduğu ve bu proseste 0,2 (mM) milimolar demir iyonu (Fe^{+2}) tüm proseslerde sabit olarak kullanıldığında BDD anot (Boron Doped Diamond) ve karbon keçe katodun kullanıldığı elektro Fenton prosesi (EF) 450 miliamper (mA) akım şiddetinde 60 dakika sonunda arıtım işleminin %91 verimle gerçekleştiği kanıtlanmıştır [73].

Elektro oksidasyon prosesinin farmöstik furosemid bileşiğine uygulanmasında yine anodik oksidasyon prosesi (AO) ve elektro Fenton prosesi (EF) karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. Bu prosesler içerisinde katot materyali olarak karbon keçe elektro sabit olarak kullanılırken anot materyali olarak platin anot (Pt) ve BDD anot (Boron Doped Diamond) karşılaştırılması yapılmıştır. 8 saatlik uygulamadan sonra 500 miliamper (mA) akım şiddetinde BDD anodun (Boron Doped Diamond) kullanıldığı elektro Fenton prosesinde (EF) mineralizasyon %95 gerçekleşirken platin anodun (Pt) kullanıldığı mineralizasyon işleminde %85 gerçekleşmiştir. Furosemid farmostiği en son karbondioksit (CO_2) ve su (H_2O) bileşiklerine kadar mineraliza edilmiştir [74].

Antibiyotik etken maddesi levoflaksinin elektro Fenton pirit prosesiyle mineralizasyonunda optimum şartları belirlemek için akım şiddeti çalışması gerçekleştirilmiştir. 100-200-300-400 miliamper (mA) akım şiddetleri prosese uygulanmış, katot materyali olarak karbon keçe, anot materyali olarak BDD anot (Boron Doped Diamond) materyali kullanılmıştır. 8 saatlik reaksiyon sonucunda 300 miliamper (mA) akım şiddetinde 0,2 milimolar (mM) demir iyonu (Fe^{+2}) konsantrasyonunda %95 mineralizasyon gerçekleştiği kaydedilmiştir [75].

Fenol ve parasetamolün foto Fenton prosesi ile eşzamanlı degradasyonu çalışmasında katot materyali olarak kompozit nanofiber kombinasyonu kullanılarak yeni bir proses geliştirmek amaçlanmıştır. Anot materyali olarak BDD anot (Boron Doped Diamond) elektrot kullanılmış, pH=3-4 aralığında, 45°C, UV=90 nanometre (nm) dalgaboyunda deney şartları seçilmiştir. Eşzamanlı gerçekleşen bu deney sonucunda parasetamolün degradasyonu %99.9 fenolün degradasyonu %99 verimle gerçekleştiği kanıtlanmıştır [76].

Güneş ışığında foto Fenton prosesiyle kademeli hidrojen peroksit (H_2O_2) eklenerek metrodinazol geliştirilmiş degradasyonu çalışması yapılmıştır. Optimum şartları belirlemek için hidrojen peroksit (H_2O_2) 0,5-1-2-3-4 milimolar (mM) miktarlarında

sisteme eklenmiş ve en fazla verimin 2 milimolar (mM) miktarında olduğu kaydedilmiştir. Diğer deney şartları 1 milimolar (mM) demir iyonu (Fe^{+2}) konsantrasyonu, pH=3, 60 °C sıcaklık olarak belirlenmiştir. Güneş ışığının etkisinin sisteme %16 verim sağladığı kaydedilerek 12 dakika sonunda metrodinazolün %96 verimle karbondioksit (CO_2) ve su (H_2O) bileşiklerine kadar mineraliza edilmiştir [77].

Aktive edilmiş karbon keçe kotot kullanılarak levoflaksine biyodegradasyonla geliştirilmiş elektro Fenton prosesinin (EF) uygulanmasında anodik oksidasyon prosesi (AO), elektrojenere edilmiş anodik oksidasyon prosesi, elektro Fenton prosesi (EF) karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Tüm proseslerde titanyum (Ti^{+2}) anot kullanılmış ve elektro Fenton prosesine (EF) ilave olarak aktive edilmiş karbon eklenmiştir. 360 dakika sonunda 1 milimolar (mM) demir iyonu (Fe^{+2}) konsantrasyonunda, pH=3 değerinde %61 degradasyon elektro Fenton prosesi (EF) ile elde edilmiştir. Bu proseslerin verimliliği ise elektro Fenton prosesi (EF)> elektrojenere edilmiş anodik oksidasyon prosesi> anodik oksidasyon prosesi (AO) olacak şekilde kanıtlanmıştır [78].

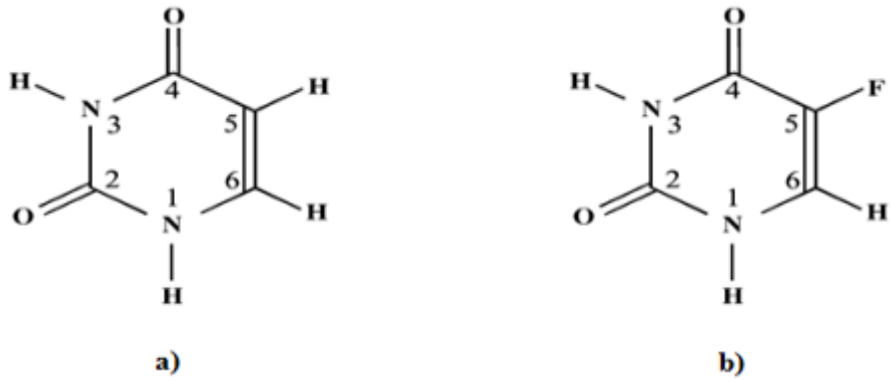
2.5. 5-Florourasil

5-Florourasil ($C_4H_3FN_2O_2$) molekülü en eski kemoterapi ilaçlarından biridir, ilk kez 1957 yılında sentezlenmiştir ve o günden beri katı tümörlerin tedavisinde kullanılmaktadır [79]. 5-Florourasil urasilin bir primidin analoğudur. Bazı tümor hücrelerinin primidin bazlı olan urasili normal vücut hücrelerine göre daha fazla kullandığının gözlenmesi üzerine ilk kez 1950'lerde Dr. Charles Heidelberger tarafından urasilin C-5 pozisyonundaki hidrojenin yerine flor gelmesiyle sentezlenmiştir [80]. Meme, kolon ve cilt kanseri tedavisinde sıklıkla kullanılır. 5-Florourasil, kanser hücrelerinin içinde bulunan thymidilate sentetaz adı verilen enzime bağlanarak hücreler üzerindeki etkisini gösterir ve genellikle standart dozlarda iyi tolere edilir. 5-Florourasil, florinlenmiş bir pirimidin ve bir anti metabolittir. Deoksiribonükleik asit (DNA) sentezine müdahale eder ve ribonükleik asit (RNA) oluşumunu engeller. Bu şekilde, florourasil vücuttaki kanser hücrelerinin büyümesini yavaşlatır veya durdurur.

Böylece kanser hücresinin üremesini ve yaşamsal proteinlerin oluşmasını önler ve 5-Florourasil alımı hücre ölümü ile sonuçlanır [81]. Çizelge 2.1'de 5-Florourasilin fizikokimyasal özellikleri gösterilmiştir [82].

Çizelge 2.1: 5-Florourasilin kimyasal özellikleri

5-FLOROURASİL	
Moleküler Ağırlığı	130,77 g/mol
Çözünürlüğü	11,01 g/litre
Erime noktası	282 °C
pKa	8.00



Şekil 2.4: a) Urasilin, b) 5-Florourasilin (5-Fluoro-1H,3H-pyrimidine-2,4-dione) kimyasal yapısı.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Elektro Fenton (EF) Prosesinde Kullanılan Anot Materyalleri

3.1.1. Platin anot

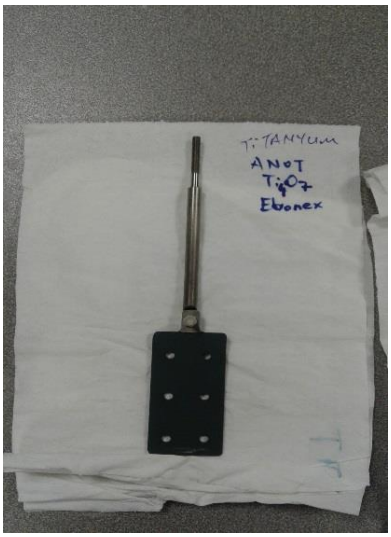
Uzun süreli kullanımlarda bile sabit bir elektrot potansiyeli sağlayabilmektedir. Platin (Pt), hidrojen (H_2) reaksiyonları için güzel bir aktive eğrisi gösterir ve hidrojen (H_2) bağlanma enerjisine göre çok aktiftir. Bu yüzden çalışmalarda genelde referans elektrot olarak kullanılır. Yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirliği fazla olup Platin (Pt) yüzeyinde gerçekleşecek modifikasyonlara kararlıdır. Hızlı tepkimeye girme yeteneğine sahiptir. Örgü veya kafes şeklinde kullanıldığında tekrarlanabilirliği daha yüksektir [83]. Şekil 3.1'de kafes haline getirilmiş platin anot materyali gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Platin Anot

3.1.2. Titanyum anot

Titanyum (Ti) ve alaşımları, düşük yoğunluk, yüksek dayanım/ağırlık, mekanik özellikleri ve korozyon direnci gibi özellikleri sayesinde, kullanımı yaygın bir malzemedir. Yüksek korozyon direnci ile kimya endüstrisinde önemli bir konuma sahip olan titanyumun (Ti) hafifliği, dayanımı ile birçok uygulamalarda tercih edilmektedir [84]. Şekil 3.2'de titanyum anot materyali verilmiştir.



Şekil 3.2: Titanyum Anot

3.1.3. DSA (Dimensional StableAnode) anot

Klor-alkali endüstrisi atıkları giderimi için geliştirilmiştir. Titanyum/Rutenyum dioksit (Ti/RuO_2) gibi değerli metallerden oluşur. Rutenyum dioksit (RuO_2) içerdiğinden elektro katalizörleri kararlıdır fakat sıcaktan etkilenebilir. İçerisinde bulunan titanyumdan (Ti) dolayı korozyona karşı direnç gösterir. Enerji aktivasyonu nispeten iyidir [83]. Şekil 3.3'de DSA (Dimensional StableAnode) anot materyali gösterilmiştir.



Şekil 3.3: DSA Anot

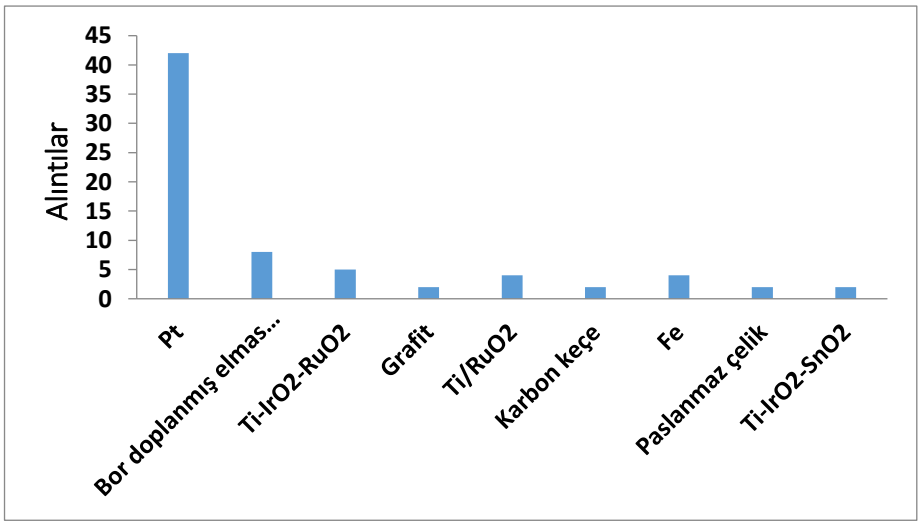
3.1.4. BDD (Boron Doped Diamond) anot

Bor (B) katkılı elmas tüm elektrot malzemelerinin arasında çözücülere en geniş uyum sağlayabilme kapasitesine sahiptir. Düşük adsorpsiyon özelliğine sahip ve inert bir anottur. Geniş bir potansiyel çalışma aralığı vardır ve korozyona dayanıklıdır. Elektrokimyasal aktivitesi ve elektriksel iletkenliği yüksektir. Korozyona uğramaz, yüksek akımlarda çalışılabilir. Diğer anot malzemelerine göre daha düşük akımlarda çalışıldığında daha yüksek verim gösterebilir. Hidrojen peroksit (H_2O_2), ozon (O_3) oksidasyonlarında yüksek verim sağlar [85]. Şekil 3.4'de BDD (Boron Doped Diamond) anot materyali verilmiştir.



Şekil 3.4: BDD Anot

Şekil 3.5'de Elektro Fenton (EF) sisteminde kullanılan anot materyallerini kullanım önceliği belirtilmiştiri



Şekil 3.5: Elektro Fenton (EF) sisteminde anot materyallerinin kullanımı.

3.2. Elektro Fenton (EF) prosesi için kullanılan kimyasallar

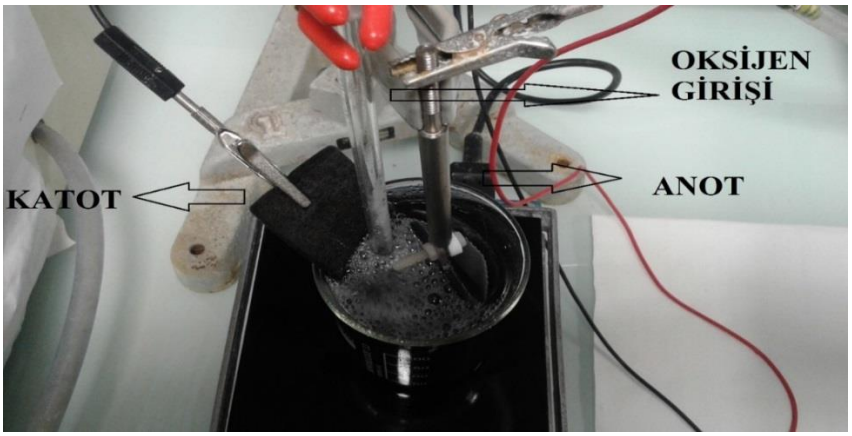
Elektro Fenton deneyi için kullanılan 5-Florourasil ($C_4H_3FN_2O_2$) TCI (Tokyo Chemical Industry), demir sülfat ($FeSO_4.7H_2O$) Acros, sodyum sülfat tuzu (Na_2SO_4), metanol (CH_3OH), asetik asit (CH_3COOH), sülfürik asit (H_2SO_4) Sigma Aldrich şirketlerinden temin edilmiştir.

3.2.1. Elektro Fenton (EF) prosesi için kullanılan alet ve cihazlar

Katot materyali olan karbon keçe 70 cm^2 olup Mercen France şirketinden temin edilmiştir. Anot materyalleri olarak kullanılan platin (Pt) kafes anot, titanyum (Ti) anot, DSA (Dimensional Stable Anode) anot ve BDD (Boron Doped Diamond) anotlar yaklaşık olarak 24 cm^2 olup Condias GmbH Germany şirketinden temin edilmiştir. Kullanılan pH metre Cyber Scan pH 1500 Eutech Instruments marka ve modelindedir. Sistemde kullanılan oksijen tüpünün koşulları oda sıcaklığında ve basıncında olup dakikada 1 litre oksijen (O_2) gazı gönderecek şekilde ayarlanmıştır. Sistemin sürekli karışmasını sağlayan karıştırıcı aparatı KAmaq Ret markalıdır. Sisteme sabit akım gönderen cihaz Hameg HM8040 marka ve modelindedir. Analiz için kullanılan HPLC cihazı Merck Lachrom markasında L-7455 foto array dedektöre sahiptir. TOK (Total Organik Karbon) cihazı Shimadzu VCSN, saf su cihazı Millipore Milli-Q markalıdır.

3.2.2. Elektro Fenton (EF) deney düzeneği

Şekil 3.6'da 5-Florourasilin gideriminde kullanılan elektro Fenton (EF) deney düzeneği gösterilmiştir. Düzenek oksijen girişi, anot, katot materyalleri ve çözelti haznesinden oluşmaktadır.



Şekil 3.6: Elektro Fenton (EF) deney düzeneği.

Sistemde görüldüğü gibi oksijen girişi gerçekleştikten sonra anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar sonucu meydana gelen hidroksil radikalleri (•OH) seçici olmaksızın kirliliği oluşturan kimyasal maddeye saldırarak molekül yapısını bozmaktadır.

3.2.3. Elektro Fenton (EF) deneyinin yapılışı

250 mililitre (ml) hacmindeki beherin içerisine beherin içinin tamamını kapsayacak şekilde karbon keçe yerleştirilir. 0,1 milimolar (mM) demir sülfat hepta aqua ($FeSO_4.7H_2O$) ve 50 milimolar (mM) sodyum sülfat tuzu (Na_2SO_4) tartılarak 230 ml 0,2 milimolar (Mm) 5-Florourasil maddesi ortama eklenir ve pH 3 olacak şekilde ayarlanır. Ardından çalışılacak olunan anot materyali ve belirli olan katot akım cihazının katot ve anot kollarına bağlanır. Oksijen gazı (O_2) sisteme verilmeye başlandıktan 5 dakika sonra akım cihazından çalışılacak olan akım şiddeti seçilerek sisteme uygulanır. 20-40-80-120 miliamper (mA) sırasıyla çalışılmış olup bu işlemler platin (Pt) kafes anot, titanyum (Ti) anot, DSA (Dimensional Stable Anode) anot ve BDD (Boron Doped Diamond) anot için sırasıyla uygulanmıştır. Sisteme akım verilmeye başlamadan önce 0 dakika için örnek alınarak sisteme akım verilmeye başlanır. Son olarak belirli zaman aralıklarında sistemden örnekler alınarak HPLC cihazında analiz edilir. TOK (Toplam Organik Karbon) analizleri için aynı düzenek ve deney şartları geçerli olup örnek alma süresi 1-2-4-6 saat sonunda gerçekleşir.

3.2.4. 5-Florourasil maddesinin elektro Fenton (EF) deneyinin analizi

Sistemden alınan örnekler Merck Lachrom markalı L-7455 foto array detektöre sahip HPLC cihazında karbon 18 (C18) kolonu kullanılarak 277 nanometre (nm) dalgaboyunda 0,5 akış hızıyla 81 bar basınç şartlarında analiz edilmiştir. HPLC cihazında mobil faz çözeltileri olarak (95:5) oranında %1 asetik asit-su (CH_3COOH-H_2O) ve %1 asetik asit-metanol (CH_3COOH-CH_3OH) çözeltileri kullanılmıştır.

3.3. Subkritik Su Oksidasyonu (SSO) ve Islak Hidrojen Peroksit Oksidasyonu Deneyleri için Kullanılan Kimyasallar

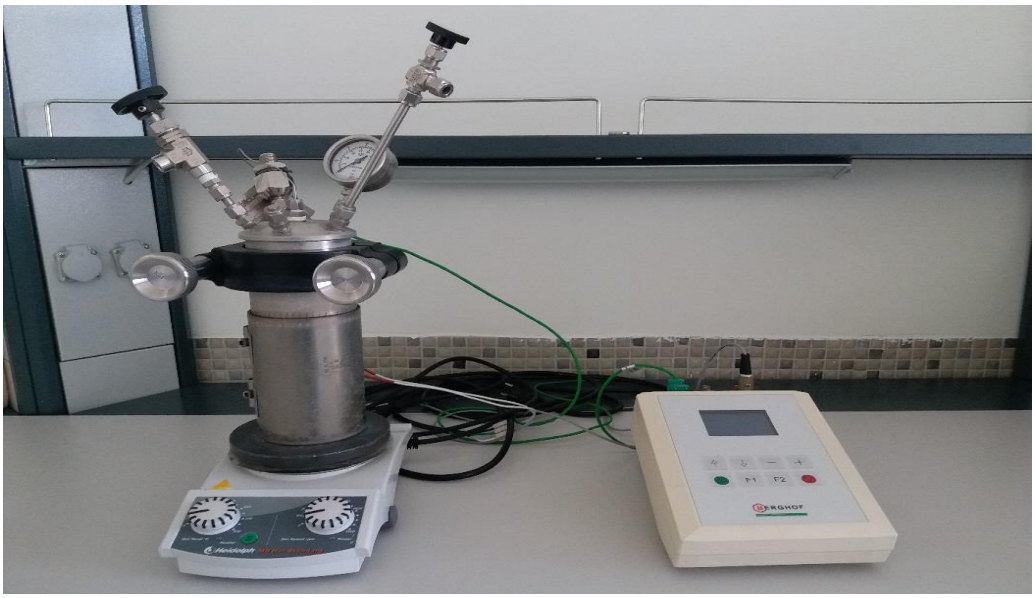
Subkritik su oksidasyonu ve ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu deneyi için kullanılan 5-Florourasil ($C_4H_3FN_2O_2$) TCI (Tokyo Chemical Industry) şirketinden, ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu deneyinde oksidant olarak kullanılan hidrojen peroksit (H_2O_2) Pro Lab, şirketlerinden tedarik edilmiştir.

3.3.1. Subkritik su oksidasyonu (SSO) ve ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu deneyleri için kullanılan alet ve cihazlar

Subkritik su oksidasyonu (SSO) deneyi esnasında Berghof markalı basınç reaktörü kullanılmıştır. Deney sonuçlarI Agilent 1290 Infinity marka UPLC cihazında analiz edilmişltir.

3.3.2. Subkritik su oksidasyonu (SSO) ve ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu deney düzeneği

Subkrtik su oksidasyonu deney düzeneği reaktör kapağı, reaktör haznesi, basınç göstergesi ve sıcaklık kontrol cihazından oluşmaktadır.
Sistem şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7: Subkritik su oksidasyonu (SSO) ve ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu deney düzeneği.

Subkritik su oksidasyonu (SSO) sisteminde su yüksek basınca maruz kaldığından polar formunu kaybederek apolar özellik kazanmaya başlar ve normalde oda sıcaklığında çözemeyeceği organik bileşikleri çözebilecek duruma gelir. Böylece hedef kimyasal maddenin yapısını değiştirerek degredasyon işlemini gerçekleştirir. Islak hidrojen peroksit oksidasyonu sisteminde ise ortama oksitleyici madde olarak hidrojen peroksit (H_2O_2) oksidantı ilave edilir ve hidroksil radikallerinin ortamdaki 5-Florourasil maddesine saldırmasıyla oksidasyon işlemi gerçekleşir.

3.3.3. Subkritik su oksidasyonu (SSO) ve ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu deneylerinin yapılışı

25 ppm 5-Florourasil ($C_4H_3FN_2O_2$) maddesi 50 mililitre (ml) hacminde alınarak basınç reaktörüne bırakılır. Sıcaklık (100-150-200°C) ve farklı zaman aralıklarında (30-60-90 dk) subkritik su oksidasyonu ile giderimi gerçekleştirilir. Islak hidrojen peroksit oksidasyonu deneyinde ise bu işlemlere ek olarak oksidant madde olan 0,50 mililitre hidrojen peroksit (H_2O_2) eklenerek aynı işlemler uygulanır.

3.3.4. 5-Florourasil maddesinin subkritik su oksidasyonu (SSO) ve ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu deneylerinin analizi

Agilent 1290 Infinity UPLC cihazında karbon 18 (C18) kolonu kullanılarak 277 nanometre (nm) dalgaboyunda 0,5 akış hızıyla 81 bar basınç şartlarında analiz

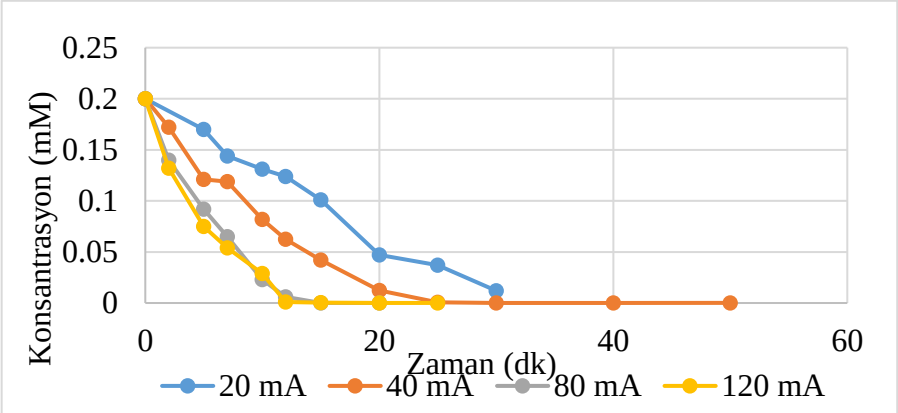
edilmiştir. HPLC cihazında mobil faz çözeltileri olarak (95:5) oranında %1 asetik asit-su (CH_3COOH-H_2O) ve %1 asetik asit-metanol (CH_3COOH-CH_3OH) çözeltileri kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. 5-Florourasil Maddesinin Farklı Anot Materyalleri ile Elektro Fenton (EF) Deneyleri

Elektro Fenton (EF) prosesinde 0,2 mM 5-Florourasil maddesinin bozunma ve kinetik deneylerinde katot materyali olarak karbon keçe, anot materyali olarak sırası ile dört farklı anot materyalleri kullanılmıştır. Bu anotlar; kafes haline getirilmiş Platin (Pt) anot, titanyum (Ti) anot, DSA (Dimensional Stable Anode) anot, BDD (Boron Doped Diamond) anottur. Her elektro Fenton analizi için anot materyali seçilmesiyle sisteme farklı akım şiddetleri uygulanmış, bu farklı akım şiddetleri ve farklı anot materyalleri varlığında optimum şartların sağlanması ve maksimum giderimin bulunması hedeflenmiştir. Belirlenen sabit zaman parametreleri içerisinde sistemden analiz sırasında sürekli örnekler alınmıştır. Alına örneklerin HPLC cihazı ile analizi sonucunda elde edilen konsantrasyonlara göre bir tablo oluşturulmuş ve bu sayısal değerlerden yola çıkılarak bu veriler grafiğe dönüştürülerek sonuca yönelik yorumlar yapılmıştır.

Şekil 4.1'de platin anot ile yapılan deney sonucunda elde edilen konsantrasyon-zaman grafiği gösterilmiştir.

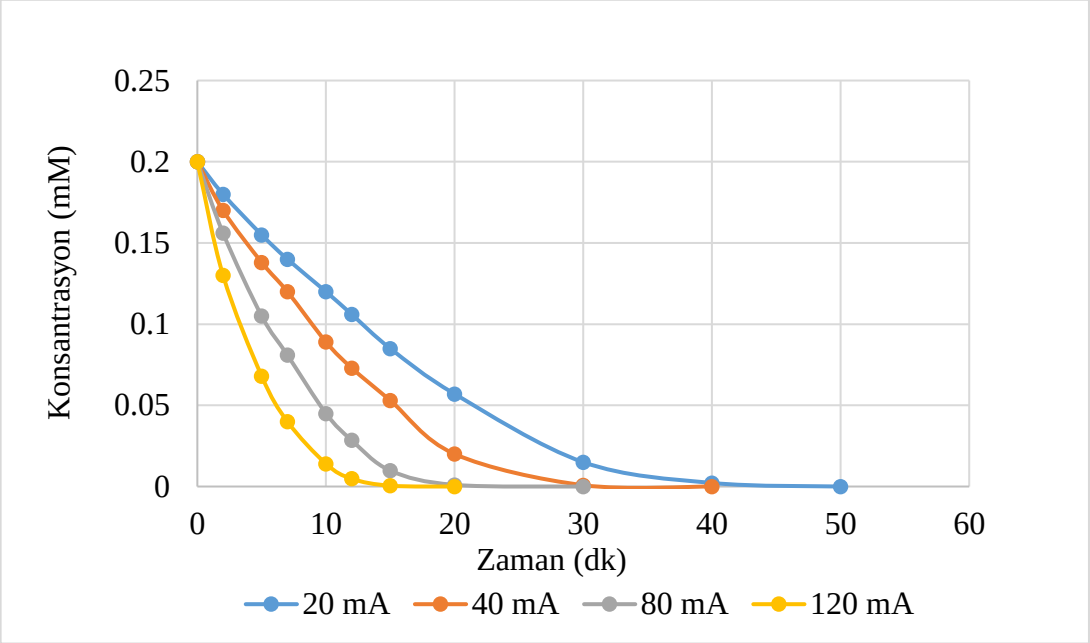


Şekil 4.1: Platin anot ile farklı mA akım şiddetlerinde 0,2 mM 5-Florourasil maddesinin giderimi.

Platin anot varlığında gerçekleşen analiz sonucunda elde edilen verilere göre 20 mA akım şiddeti altında gerçekleşen giderim 30 dakikada gerçekleşmiştir. Analize başlanmadan önce konsantrasyonu 0,2 mM olan 5-Florourasil maddesinin 20 mA akım şiddeti altında 0,012 mM'a düştüğü ve giderimin %94 oranında gerçekleştiği hesaplanmıştır. Bu çalışmanın devamı olarak gerçekleşen reaksiyonun hız sabiti hesaplanmış ve $k=1,061\times10^{-1}$ /dk olarak kaydedilmiştir. Bu hız sabiti değeri 20 mA akım şiddetinde platin anot varlığında gerçekleşen tepkimenin 1. dereceden bir tepkime olduğunu kanıtlamaktadır. 40 mA akım şiddeti altında bir diğer analiz gerçekleştirilmiş ve giderimin 25 dakikada gerçekleştiği kaydedilmiştir. Grafik ayrıntılı olarak incelendiğinde 20. dakikakda önemli bir giderimin yakalandığı fakat kayda değer giderimin 20 ile 25 dakikalar arasında gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Başlangıçta 0,2 mM olan 5-Florourasil maddesinin 40 mA akım şiddeti altında 25 dakika sonunda 0,00082 mM gibi çok küçük bir miktara düşmüş olduğu ve giderimin %99,59 oranında gerçekleştiğini göstermiştir. Söz konusu analiz için hesaplanan reaksiyon hız sabiti değeri $k= 1,811\times10^{-1}$/dk dır. Elde edilen hız sabiti 40 mA akım şiddetinde gerçekleşen reaksiyonun 1. dereceden gerçekleşen bir reaksiyon olduğunu ispatlamaktadır. Bir sonraki adım olarak aynı analiz 80 mA akım şiddeti altında gerçekleştirilmiştir. 80 mA akım şiddeti altında gerçekleşleştirilen analizde 20 ve 40 mA akım şiddetlerinden farklı olarak giderim 12 dakika gibi bir sürede gerçekleştiği kaydolmuştur. 0,2 mM olan 5-Florourasil maddesinin 80 mA akım şiddeti altında 12 dakikada konsantrasyonu 0,006 mM'a azaldığı ve giderimin %97 oranında gerçekleştiği gözlenmiştir. Tepkimenin hız sabiti $k=4,532\times10^{-1}$/dk olarak hesaplanmış ve bu tepkimeninde 1. dereceden gerçekleşen bir tepkime olduğu hesaplanmıştır. Platin anot ile gerçekleştirilen analizin son basamağı olarak akım şiddeti 120 mA'e ayarlanmış ve 120 mA akım şiddeti altında giderim 12 dakikada olduğu görülmektedir. 0,2 mM olan 5-Fluourosil maddesi 120 mA akım şiddetinde 12 dakika sonunda 0,0011 mM olduğu ve giderimin %99,45 oranında gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır. Hesaplanan hız sabiti değeri $k= 3,595\times10^{-1}$/dk dır ve bu değer sonucunda tepkimenin 1. dereceden ilerleyen bir tepkime olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara bakılarak 80 mA ve 120 mA akım şiddetlerinde gerçekleşen analizler 10. ve 12. dakikalarda birbirlerine çok yaklaşık değerler almışlardır. Fakat analiz 120 mA akım şiddetinde devam ettiğinde 5-Florourasil maddesinin gideriminin maksimuma ulaştığı hatta ilerleyen dakikalarda ortamda 0,001 mM gibi çok az bir

miktarda bulunduğu gözlenmiştir. Bu analiz sonuçlarının ve deney yorumlarının bir sonucu olarak giderimin 120 mA akım şiddetinde gerçekleştiği görülmektedir. 0,2 ilk konsantrasyonu olan 5-Florourasil maddesinin platin anot ile optimum gideriminin 120 mA akım şiddetinde 12 dakikada gerçekleştiği görülmektedir.

Şekil 4.2'de titanyum anot ile yapılan deney sonucunda elde edilen konsantrasyon-zaman grafiği gösterilmiştir.

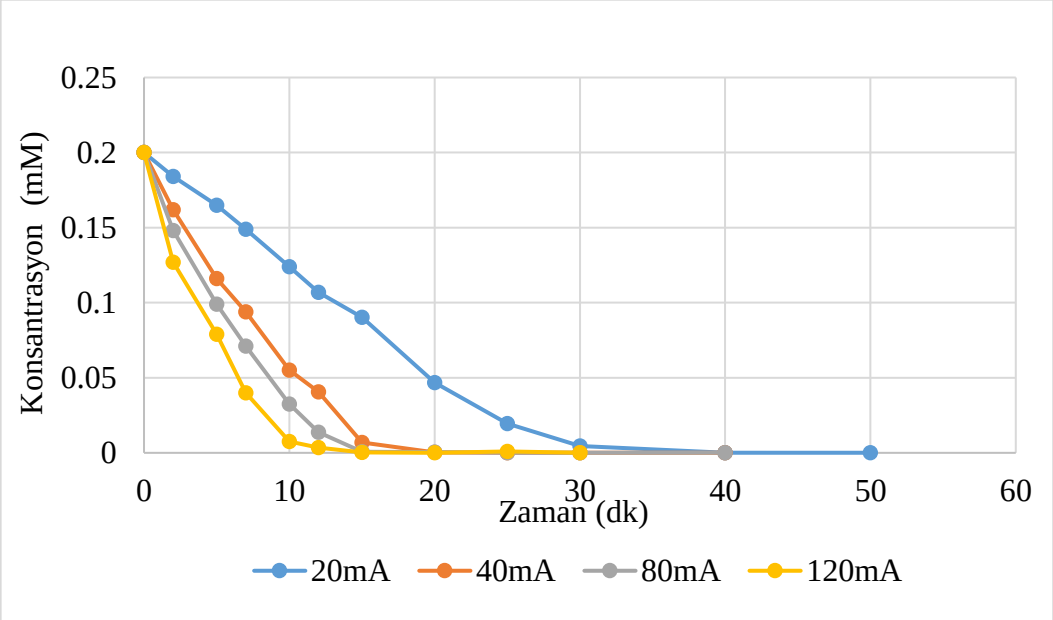


Şekil 4.2: Titanyum anot ile farklı mA akım şiddetlerinde 0,2 mM 5-Florourasil maddesinin giderimi.

Titanyum anot ile gerçekleştirilen ilk analiz 20 mA akım şiddetinde elektro Fenton giderim deneyi olmuştur. Başlangıçta 0,2 mM olan 5-Florourasil maddesi 20 mA akım şiddeti altında gerçekleşen analizde 40 dakikada giderilmiştir. 40 dakika sonunda 5-Florourasil maddesinin konsantrasyonu 0,0022 mM'a azaldığı ve giderimin %98,9 oranında gerçekleştiği hesaplanmıştır. Tepkimenin hız sabiti değeri incelendiğinde $k=9{,}361\times10^{-1}$/dk olarak bulunmuştur. Bu değer tepkimenin 1. dereceden ilerleyen bir tepkime olduğunu kanıtlamaktadır. Ardından deney şartları anot materyali aynı kalacak şekilde 40 mA akım şiddeti ortamına bırakılarak analiz edilmiştir. 40 mA akım şiddeti altında gerçekleşen analizde giderim 30 dakikada gözlenmiştir. Bu 30 dakika sonunda ortamda ilk 0,2 mM konsantrasyonunda bulunan 5-Florourasil 0,00082 mM konsantrasyonuna azalarak miktarında çok büyük bir düşüş göstermiştir. Bu değerler için giderimin % 99,59 oranında gerçekleştiği hesaplanmıştır. Tepkimenin hız sabiti hesaplandığında k=1,714×10-1/dk değerinde

olduğu görülerek tepkimenin 1. dereceden gerçekleşen bir tepkime olduğu doğrulanmıştır. Deney şartları değiştirilip akım şiddeti 80 mA akım şiddetine ayarlandığında 5-Florourasil maddesinin gideriminin 15 dakikada gerçekleştiği kaydedilmiştir. Analiz başlangıcında ortamda 0,2 mM konsantrasyonda bulunan 5-Florourasil 80 mA akım şiddetine 15 dakika sonra ortamda 0,0098 mM konsantrasyonuna ulaşmıştır. Bu konsantrasyon değerinde giderim %95,1 oranında gerçekleşmiştir. Aynı zamanda hesaplanan hız sabiti değerinin $k=2,502\times10^{-1}$/dk olduğu bulunarak söz konusu tepkimenin gerçekleşirken 1. dereceden gerçekleştiği gözlenmiştir. Son olarak titanyum anodun kullanıldığı analizde akım şiddeti 120 mA olarak değiştirilmiş ve giderim hesaplanmıştır. 120 mA akım şiddetinde başlangıç konsantrasyonu 0,2mM olan 5-Florourasil maddesi 12 dakika sonunda 0,0048 mM konsatrasyonuna düşerek ortamdan %97,6 oranında giderilmiştir. Tepkime için hız sabiti değeri hesaplandığında $k= 3,752\times10^{-1}$/dk elde edilmiş ve bu değer gerçekleşen tepkimenin 1. dereceden ilerlediğini kanıtlamıştır. Titanyum anot ile yapılan bu analizde görüldüğü üzere elektro Fenton prosesi ile yapılan optimum giderimin 120 mA akım şiddetinde 12. dakikada gerçekleştiği görülmektedir.

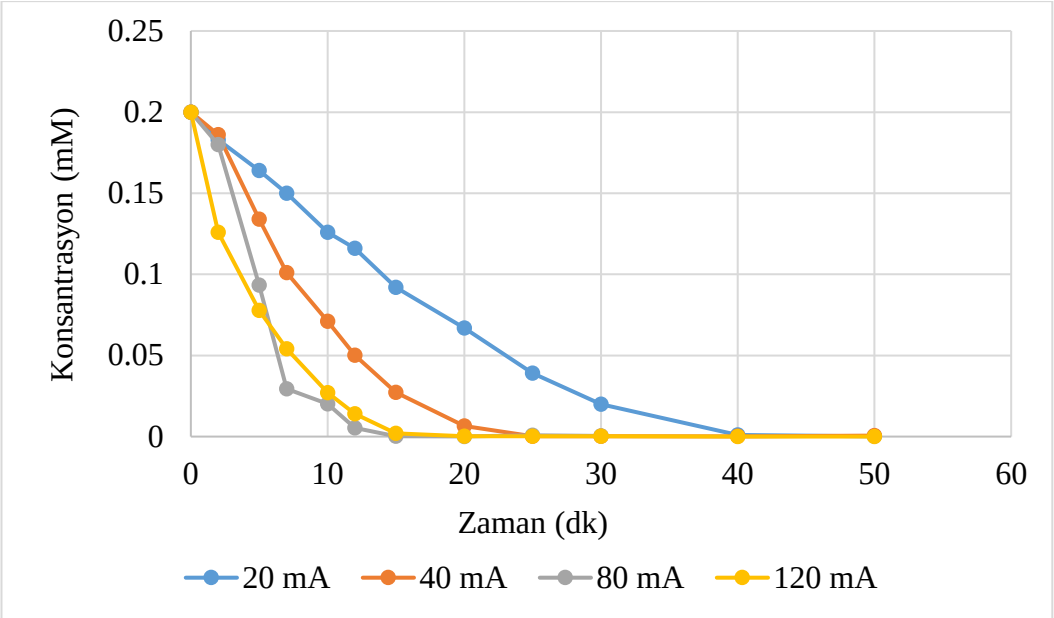
Şekil 4.3'de DSA (Dimensional Stable Anode) anot ile yapılan deney sonucunda elde edilen konsantrasyon-zaman grafiği gösterilmiştir.



Şekil 5: DSA (Dimensional Stable Anode) anot ile farklı mA akım şiddetlerinde 0,2 mM 5-Florourasil maddesinin giderimi.

DSA (Dimensional Stable Anode) anot materyali kullanılarak yapılan elektro Fenton analizinde ilk olarak 0,2 mM 5-Florourasil maddesinin 20 mA akım şiddeti altında giderimi gerçekleştirilmiştir. 20 mA akım şiddeti altında gerçekleştirilen analizde giderim 30 dakikada gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta ortamda 0,2 mM konsantrasyonunda bulunan 5-Florourasil maddesi 20 mA akım şiddetin altında 30 dakika sonunda 0,0046 mM konsantrasyonuna ulaşmıştır. Bu konsantrasyon değerlerinden yola çıkılarak hesaplanan giderim %97,7 oranındadır. Hesaplanan k hız sabiti değeri ise $1,797\times10^{-1}$/dk olarak belirlenmiştir. Ardından 40 mA akım şiddetinde elektro fenton analizi gerçekleştirilmiş ve başlangıç konsantrasyonu 0,2 mM olan 5-Florourasil maddesinin konsantrasyonu 15 dakika sonunda 0,0069 mM'a düşerek ortamdan gideriminin %96,55 oranında olduğu görülmüştür. Bu tepkime için hesaplanan hız sabitinin değeri $k=2,503\times10^{-1}$/dk dır. 80 mA akım şiddeti altında gerçekleştirilen diğer bir analizinin sonucuna göre 5-Florourasil maddesinin giderimi 15 dakikada gerçekleşmiştir. 0.2 mM 5-Florourasil maddesinin 15 dakika sonunda konsantrasyonu 0,00077 mM konsantrasyonuna inerek ortamdan giderimi %99,61'e ulaşmıştır. Tepkime için hesaplanan hız sabiti $k=2,279\times10^{-1}$/dk olarak kaydedilmiştir. Bu analiz şartlarında 12 ve 15 dakika sürelerinde giderimin gerçekleştiği ve 12 dakikadan sonra ortamdaki 5-Florourasil maddesinin gideriminin çok fazla olduğu ve çok kısa bir sürede gerçekleştiği görülmektedir. Deney şartları sabit kalıp akım 120 mA olarak ayarlandığında başlangıç konsantrasyonu 0,2 mM olan 5-Florourasil maddesinin 10 dakika sonunda konsantrasyonu 0,0075 mM olduğu görülmüştür. 12. dakikada alınan örnekte ise 5-Florourasil maddesinin konsantrasyonunun dahada düşerek 0,0034 mM konsantrasyonuna ulaştığı kanıtlanmıştır. 10. dakikada gerçekleşen giderim %96,25 oranında gerçekleşirken aynı şartlar altında 12. dakikada gerçekleşen giderim %98,3 oranında gerçekleşmiştir. Bu iki giderim için de kabul edilebilir optimum şartlardadır. Tepkime için hesaplanan hız sabiti değeri $k=3,025\times10^{-1}$/dk olduğu hesaplanmıştır. Tüm hız sabiti değerleri göz önüne alınarak yapılan yorumda DSA (Dimensional Stable Anode) anot materyali ile yapılan analizlerin 1. dereceden gerçekleşen tepkimeler olduğu sonucuna varılmıştır.

Şekil 4.4'de BDD (Boron Doped Diamond) anot ile yapılan deney sonucunda elde edilen konsantrasyon-zaman grafiği gösterilmiştir.



Şekil 6: BDD (Boron Doped Diamond) anot ile farklı mA akım şiddetlerinde 0,2 mM 5-Florourasil maddesinin giderimi.

Karşılaştırmalı olarak yapılan analizlerde son anot materyali olarak BDD (Boron Doped Diamond) anot kullanılmıştır. Yapılan ilk analiz 20 mA akım şiddeti altında gerçekleştirilmiş ve başlangıç konsantrasyonu 0,2 mM olan 5-Florourasil maddesinin konsantrasyonunun 40 dakika sonunda 0,001 mM'a düşerek giderimin %99,5 oranında gerçekleştiğini göstermiştir. Bu şartlar altında tepkimenin hız sabiti $k=9,07\times10^{-2}$/dk olarak hesaplanmıştır. 20 mA akım şiddeti altında gerçekleşen bu analiz için giderimin 40 dakikada gerçekleştiği görülmektedir. Diğer bir adım olarak 40 mA akım şiddetine ayarlanan analizde 20 dakika sonunda 0.2 mM başlangıç konsantrasyonuna sahip olan 5-Florourasil maddesinin 0,0066 mM değerine düştüğü fakedilmiştir. Bu değerler sonucunda giderim %96,7 olarak kaydedilmiştir. Tepkimenin hız sabiti değeri ise $k=8,4\times10^{-2}$/dk olarak hesaplanmıştır. Giderimin 20 dakikada gerçekleştiği bu analizde 15. ve 20. dakikalar arasında konsantrasyonunda gözle görülen büyük bir azalmaya uğradığı kaydedilmiştir. Analiz şartları 80 mA akım şiddetine çıkartıldığında ilk konsantrasyon miktarı 0,2 mM olan 5-Florourasil maddesinin 12. dakikaya gelindiğinde 0,0054 mM konsantrasyonuna düştüğü izlenmiştir. Konsantrasyon değerlerinden yola çıkılarak hesaplanan giderimin % 97,15 oranında gerçekleştiği görülmüştür. Yapılan hız sabiti hesaplamalarında $k=2,547\times10^{-1}$/dk olarak kaydedilmiştir. 12. ve 15. dakikalar arasında 5-Florourasil maddesi konsantrasyonunun çok büyük kısmını kaybetmiş ve giderimin tamamı bu dakikalar arasında gerçekleşmiştir. Son olarak 120 mA akım şiddeti altında yapılan

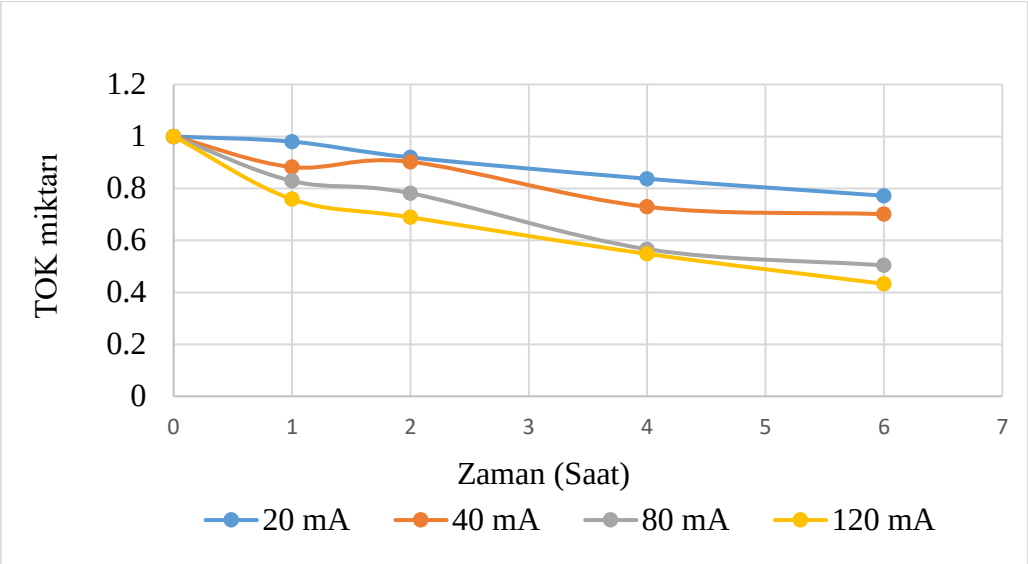
analizde 15 dakika sonucunda başlangıç konsantrasyonu 0,2 mM olan 5-Florourasil maddesinin konsantrasyonunun 0,002 mM'a düştüğü ve giderimin %99 oranında gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu tepkime için hız sabiti değeri $k=1,94\times10^{-1}$/dk olarak bulunmuştur. 15. ve 20. dakikalar arası sistemden alınan örneklere bakılarak giderimimn bu zaman süresinde çok fazla olduğu doğrulanmaktadır. BDD (Boron Doped Diamond) anot varlığında 80 mA ve 120 mA akım şiddetleri altında gerçekleşen bu analizler birbirlerine ilk defa çok yakın değerler izlemişler, fakat tam giderimin 80 mA akım şiddeti altında ve 120 mA akım şiddeti altında da 15. dakikada gerçekleştği kanıtlanmıştır. Ayrıca tüm hız sabiti değerleri göz önüne alınarak yapılan yorumda : BDD (Boron Doped Diamond) anot materyali ile yapılan analizlerin 1. dereceden gerçekleşen tepkimeler olduğu sonucuna varılmıştır.

Görüldüğü üzere diğer anotların yakın akım şiddetleri altındaki çalışma aralıklarına bakılarak en yüksek giderimin en kısa sürede 120 mA akım şiddeti altında DSA (Dimensional Stable Anode) anot varlığında gerçekleştiği görülmüştür. Diğer anotlarda gerçekleşen düşük akım şiddetleri ile DSA (Dimensional Stable Anode) anot varlığında uygulanan düşük akım şiddetleri giderim konusunda diğer anot materyallerine üstünlük sağlamıştır.

4.1.1. Elektro Fenton (EF) deneylerinde TOK (Toplam Organik Karbon) analizleri

İleri oksidasyon teknikleri proseslerinde yıkıma uğrayan kimyasal maddeler zararlı başka bir organik moleküllere dönüşebilmektedir. TOK (Toplam Organik Karbon) analizlerinde amaç yıkıma uğrayan kimyasalların hangi organik bileşiğe dönüşeceğinden çok zararli organik bileşiklere dönüşmemesinin istenmesidir. İleri oksidasyon teknikleri uygulandıktan sonra TOK analizleri ile örnekte ne kadar organik karbon kaldığı tespit edilebilmektedir.

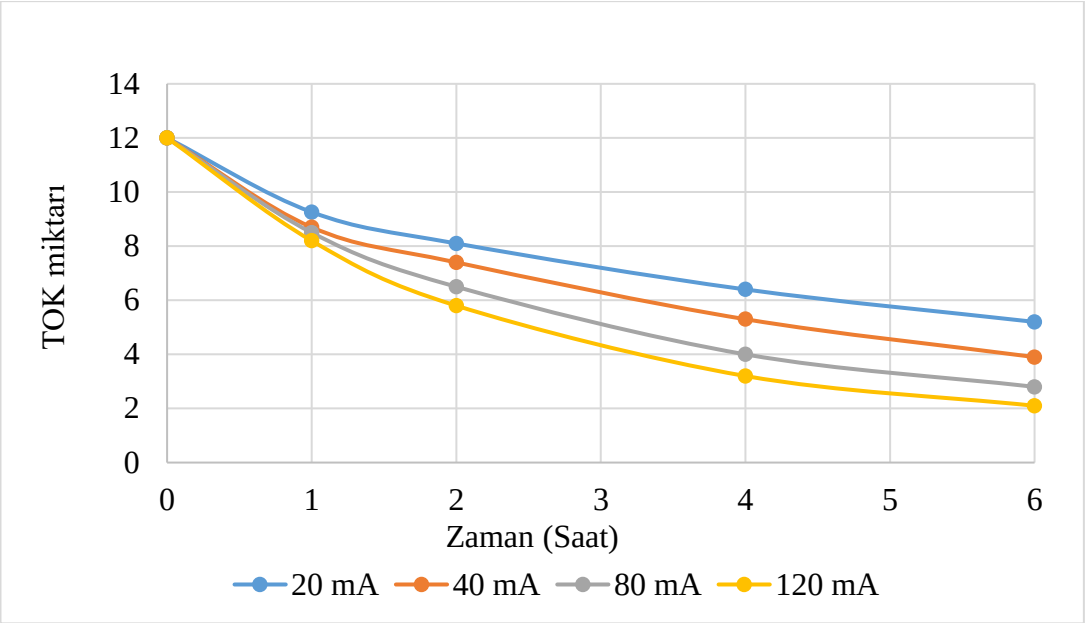
Şekil 4.5'de Platin anaot kullanıldığı zaman 5-Florourasil maddesinin TOK-zaman grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.5: 0,2 mM 5-Florourasil maddesinin 20-40-80-120 mA akım şiddetlerinde platin (Pt) anot ile mineralizasyonudur.

Plaitin anot ile yapılan TOK analizlerinde ilk olarak 20 mA akım şiddetinde analiz yapılmış. Alınan analiz sonuçlarına göre yapılan hesaplamalarda mineralizasyonun %23 oranında gerçekleştiği görülmektedir. Anot materyalinin sabit tutulup akım şiddetinin 40 mA akım şiddetine çıkartıldığı analizde ise mineralizasyon değerinin %29,8 oranında gerçekleştiği izlenmişir. Akım şiddeti 80 mA değerine yükseltildiğinde mineralizasyonun %49,6 oranında meydana geldiği ve son parametre olan 120 mA akım şiddeti altında gerçekleşen mineralizasyonun ise %56,7 oranında olduğu tespit edilmiştir. Platin anot materyaliyle yapılan bu analizde mineralizasyon işlemi akım şiddetiyle doğru orantılı olarak artmaktadır.

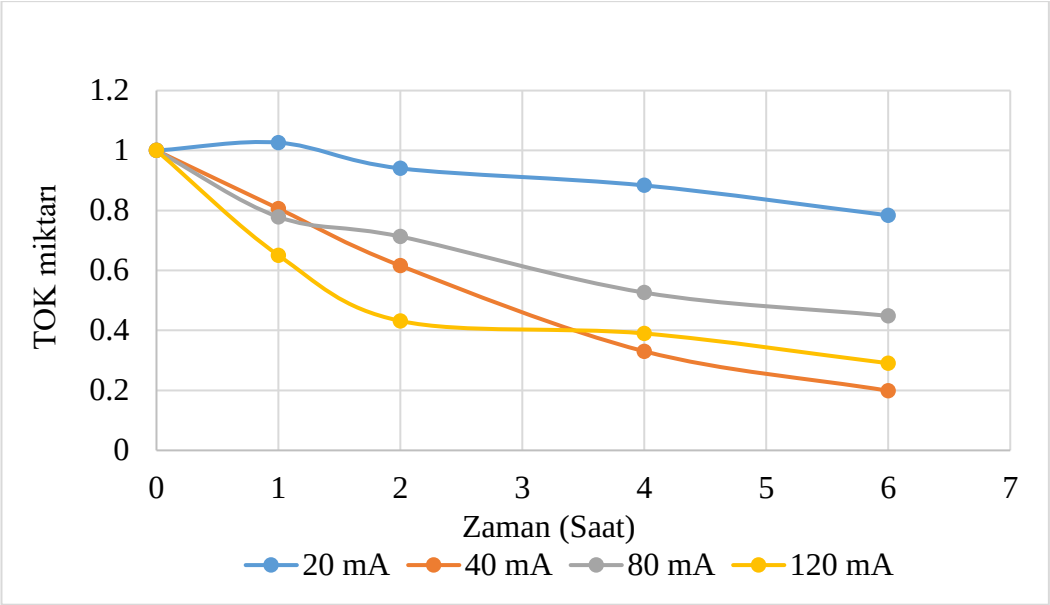
Şekil 4.6'da titanyum anaot kullanıldığı zaman 5-Florourasil maddesinin TOK-zaman grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.6: 0,2 mM 5-Florourasil maddesinin 20-40-80-120 mA akım şiddetlerinde titanyum (Ti) anot ile mineralizasyonudur.

Diğer bir basamak olarak mineralizasyon işlemi titanyum anot ile gerçekleştirilmiştir. 20mA akım şiddeti altında gerçeklerştirilen analizde mineralizasyonun %56,6 oranında olduğu hesaplanmıştır. Anot materyali sabit tutularak akım şiddeti 40 mA değerine çıkartıldığında mineralizasyon işleminin %67,50 oranında olduğu doğrulanmıştır. Akım şiddeti 80 mA değerine yükseltildiğinde ise doğru orantılı olarak mineralizasyonunda %76,70 oranında gerçekleştiği ve titanyum anot ile yapılan son mineralizasyon işleminde 120 mA akım şiddetinde mineralizasyon veriminin %82,50 oranında olduğu verilere göre hesaplanmıştır.

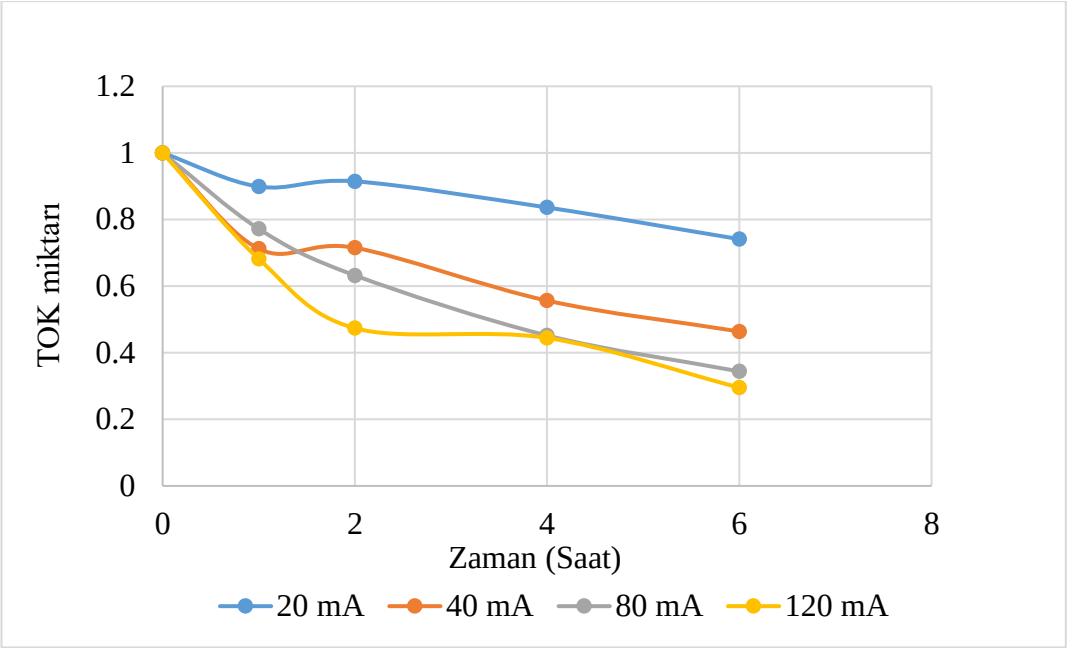
Şekil 4.7'de DSA (Dimensional Stable Anode) anot kullanıldığı zaman 5-Florourasil maddesinin TOK-zaman grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.7: 0,2 mM 5-Florourasil maddesinin 20-40-80-120 mA akım şiddetlerinde DSA anot ile mineralizasyonudur.

DSA (Dimensional Stable Anode) anot materyali ile gerçekleştirilen bir başka mineralizasyon analizinde ise ilk akım şiddeti 20 mA değerinde uygulanmış ve mineralizasyon oranının % 21,6 olduğu hesaplanmıştır. Aynı analiz 40 mA akım şiddetinde uygulandığında mineralizasyon oranı %80 olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplanan mineralizasyon değeri beklenenin üzerinde olduğundan TOK cihazından kaynaklı bir kirliliğin sonucu olduğu düşünülmektedir. Akım şiddeti 80 mA değerine yükseltildiğinde mineralizasyon işlemi beklenildiği üzere %55 oranında gerçekleşmiştir. 120 mA akım şiddeti aynı sistem üzerine uygulandığında mineralizasyon oranı %70,9 sonucunu vermektedir. Artan akım şiddetinin mineralizasyon işlemi üzerinde doğru orantılı olarak gerçekleştiği sonucu bu analiz sonuçları içinde geçerliliğini korumaktadır.

Şekil 4.8'de BDD (Boron Doped Diamond) anot kullanıldığı zaman 5-Florourasil maddesinin TOK-zaman grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.8: 0,2 mM 5-Florourasil maddesinin 20-40-80-120 mA akım şiddetlerinde BDD anot ile mineralizasyonudur.

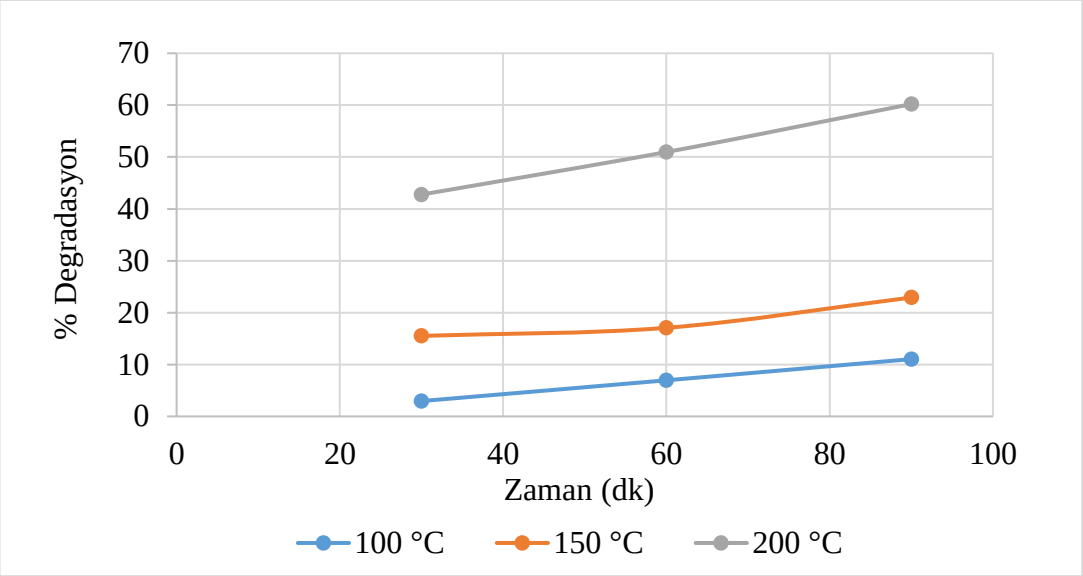
Mineralizasyon işleminin son basamağında BDD (Boron Doped Diamond) anot materyali kullanılmıştır. 20 mA akım şiddetinde gerçekleştirilen analizde mineralizasyonun %25,8 oranında olduğu hesaplanmıştır. Akım şiddeti 40 mA değerine yükseltildiğinde mineralizasyonunda %53,6 oranında gerçekleştiği izlenmiştir. Anot materyalinin sabit tutalarak devam edildiği analiz işleminde 80 mA akım şiddeti altında hesaplanan mineralizasyon %65,6 oranındadır. Son akım parametresi olan 120 mA akım şiddeti sisteme uygulandığında mineralizasyon işleminin %70,5 oranında gerçekleştiği görülmüştür.

Yapılan TOK analizleri sonucuda 6 saat sonunda 120 mA akım şiddetinde organik bileşiklerin daha fazla mineralize oldukları görülmektedir. 5-Florourasil bileşiğinin yapısından yola çıkarak TOK (Toplam Organik Karbon) analizlerinde 5-Florourasil maddesinin (CH_2O_2) formik asit ve asetik asite (CH_3COOH) mineralize oldukları düşünülmektedir.

4.2. Subkritik Su Oksidasyonu (SSO)

Yapılan bir diğer çalışma 25 ppm (part per million) konsantrasyonundaki 5-Florourasil maddesinin subkritik su ortamında oksidasyonlarınının incelenmesi ve farklı sıcaklık ve zaman aralıklarında yapılan deneyler karşılaştırılarak en yüksek oksidasyon verimi bulunmuştur. Zaman parametreleri 30-60-90 dakika olarak belirlenen analizlerde sıcaklık parametreleri 100-150-200 °C olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.9'da Subkritik su oksidasyonu ile yapılan deney sonucunda elde edilen % degradasyon-zaman grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.9: 100-150-200 °C sıcaklıklarda 25 ppm 5-Florourasil maddesinin oksidasyonu.

100 °C sıcaklık ortamında yapılan subkritik su oksidasyonu analiz sonucunda 30 dakika boyunca yapılan oksidasyon işleminde 25 ppm 5-Florourasil maddesinin konsantrasyonunun sadece 24,26 ppm konsantrasyonuna düştüğü görülmüştür. Yapılan hesaplanalara göre 30 dakika boyunca gerçekleştirilen oksidasyon işlemide 5-Florourasil maddesinin sadece %2,96'sının okside olduğu kanıtlanmıştır. Zaman parametresi değiştirilerek 60 dakika boyunca yapılan subkritik su oksidasyonu analizinde 25 ppm 5-Florourasil maddesinin konsantrasyonunun 23,65 ppm konsantrasyonuna düştüğü izlenmiştir. Böylece 5-Florourasil maddesinin 60 dakika boyunca gerçekleşen oksidasyon işleminde maddenin yalnızca %6,96'sının okside olduğu görülmüştür. 100 °C ve 90 dakika deney şartlarında 25 ppm 5-Florourasil maddesinin konsantrasyonunun 22,24 ppm e düşerek %11,04' ünün oksidasyona

uğradığı kanıtlanmıştır. 100 °C sıcaklıkta gerçekleşen bu subkritik su oksidasyonu deneylerinin oksidasyon süreleri arttıkça oksidasyona uğrama yeteneklerinin de arttığı gözlemlenmiştir.

Sıcaklık parametresi değiştirilerek 150 °C sıcaklık ortamında yapılan subkritik su oksidasyonu analizi 30 dakika süresince yapılan oksidasyon analizinde ilk konsantrasyonu 25 ppm olan 5-Florourasil maddesinin 21,12 ppm konsantrasyonuna azaldığı izlenmiştir. Bu şartlar altında 5-Florourasil maddesini %15,52'sini okside olduğu hesaplanmıştır. Zaman parametresi değiştirilerek 60 dakika süresinde yapılan oksidasyon işleminde ise 25 ppm 5-Florourasil maddesinin 20,73 ppm konsantrasyonuna azaldığı gözlemlenmiştir. Konsantrasyondaki bu değişim 5-Florourasil maddesinin 150 °C sıcaklıkta 60 dakika deney süresinde %17,08'inin oksidasyona uğradığını göstermektedir. 90 dakika süresince gerçekleşen analiz şartlarında ise 25 ppm 5-Florourasil maddesinin konsantrasyonu 19,27 ppm konsantrasyonuna düşmüştür. Böylece oksidasyon işlemi süresince 5-Florourasil maddesinin %22,92' sinin oksidasyona uğradığı sonucuna varılmaktadır.

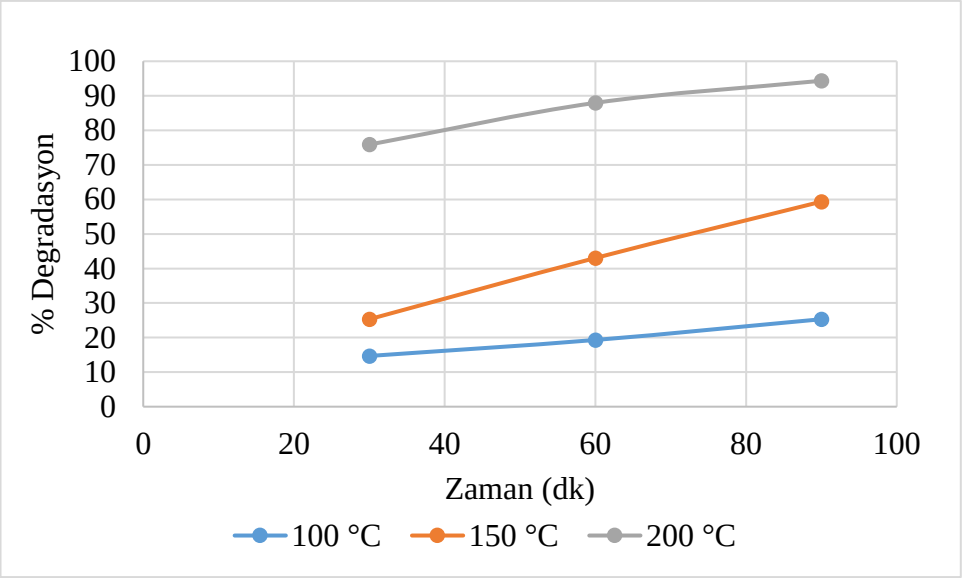
200 °C sıcaklık ortamında yapılan subkritik su oksidasyonu analizi sonucunda 30 dakika içerisinde gerçekleşen en fazla oksidasyon miktarına ulaşılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 25 ppm olan 5-Florourasil maddesinin 200 °C sıcaklık ve 30 dakika zaman şartlarında konsantrasyonunun 14,31 ppm konsantrasyonuna düştüğü izlenmiştir. Bu koşullar altında 5-Florourasil maddesinin %42,76'sının oksidasyona uğradığı kanıtlanmıştır. Aynı analiz şartlarında zaman parametresi 60 dakikaya ayarlandığında 25 ppm olan 5-Florourasil maddesinin konsantrasyonunun 12,26 ppm konsantrasyonuna azaltığı görülmektedir. Bu şartlar altında gerçekleştirilen analizde 5-Florourasil maddesinin %50,96'sının oksidasyona uğradığı görülmüştür. Son basamak olarak 200 °C sıcaklıkta 90 dakika süresince gerçekleştirilen subkritik su oksidasyonu analizinde ilk konsantrasyonu 25 ppm olan 5-Florourasil maddesinin analiz sonunda konsantrasyonunun 9,95 ppm konsantrasyonuna düştüğü izlenmiştir. Bu konsantrasyon değerlerinden yola çıkılarak yapılan hesaplamada 5-Florourasil maddesinin %60,2' sinin oksidasyona uğradığı kantlanmıştır. En yüksek oksidasyon değeri en yüksek sıcaklık ve en yüksek zaman parametreleri varlığında elde edilmiştir.

Subkritik su oksidasyonu prosesi kendi içerisinde karşılaştırıldığında en yüksek verimin 200 °C sıcaklık ortamında ve 90 dakika süresinde gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bununla bağıntılı olarak subkritik su oksidasyonu prosesinde sıcaklık ve zamanın önemli bir parametre olduğu belirlenmiştir.

4.2.1. Islak Hidrojen Peroksit Oksidasyonu Deneylerinin Grafik Sonuçları

Islak hidrojen peroksit oksidasyonu okside edici özelliği yüksek hidrojen peroksit (H_2O_2) ilavesiyle gerçekleştirilmiş, 25 ppm konsantrasyonundaki 5-Florourasil maddesi ile oksidasyon işlemi yapılmıştır. Bu işlem kendi içerisinde sıcaklık ve zaman parametreleriyle karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve subkritik su oksidasyonu prosesi ile de karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır.

Şekil 4.10'da Subkritik su oksidasyonu ile yapılan deney sonucunda elde edilen % degradasyon-zaman grafiği gösterilmiştir



Şekil 4.10: 100-150-200 °C sıcaklıklardaa 25 ppm 5-Florourasil maddesinin oksidasyonu.

100°C sıcaklıkta yapılan ıslak hidrojen peroksit oksidasyonun oksidant olarak hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılmıştır. İlk olarak 30 dakika süresinde ve 100 °C olarak belirlenen deney şartlarında 25 ppm ilk konsantrasyonlu 5-Florourasil maddesinin 21,33 ppm konsantrasyonuna düştüğü izlenmiştir. Yapılan hesaplamalara göre 5-Florourasil maddesinin %14,68'inin oksidasyona uğradığı belirlenmiştir. Aynı deney şartlarında sıcaklık parametresinin değiştirilip 60 dakikaya ayarlandığı ıslak

hidrojen peroksit oksidasyonunu analizinde 25 ppm konsantrasyonundaki 5-Florourasil 20,17 ppm konsantrasyonuna düştüğü görülmüştür. Bu konsantrasyonda gözlemlenen düşüşten yola çıkılarak yapılan hesaplamalarda 5-Florourasil maddesinin % 19,32'sinin oksidasyona uğradığı görülmüştür. Sıcaklık parametresi sabit bırakılarak zaman parametresinin 90 dakika süresine çıkartıldığı analizde ise 25 ppm 5-Florourasil maddesinin konsantrasyonunun 18,67 ppm konsantrasyonuna düştüğü izlenmiştir. Bunun sonucu olarak 100 °C sıcaklıkta ve 90 dakika surede 5-Florourasil maddesinin %25,32' sini oksidasyona uğradığı kanıtlanmıştır.

Sıcaklık parametresinin 150 °C olarak alındığı ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu deneyinde 30 dakika sonucunda 25 ppm 5-Florourasil maddesinin konsantrasyonunun 18,67 ppm konsantrasyona indiği izlenmiştir. Bu konsantrasyon değişimlerinden yola çıkılarak hesaplanan oksidasyon miktarının %25,32 olduğu sonucuna varılmıştır. Sıcaklık parametrersi sabit tutularak analiz süresi 60 dakikaya çıkartıldığında 25ppm konsantrasyonundaki 5-Florourasilin konsantrasyonunun 14,24 ppm konsantrasyonuna düştüğü gözlemlenilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda 60 dakikalık analiz süresinde 150 °C sıcaklıkta 5-Florourasil maddesinin %43,04'ünün oksidasyona uğradığı görülmüştür. Son basamak olarak deney şartları 90 dakikaya çıkartılarak sıcaklık sabit tutulmuş ve 25 ppm ilk konsantrasyonlu 5-Florourasilin 10,16 ppm konsantrasyonuna düştüğü izlenmiştir. Bu verilere göre yapılan hesaplamalarda 5-Florourasil maddesinin %59,36' sının okside edildiği kaydedilmiştir.

200 °C sıcaklıkta yapılan ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu analizlerinde ilk basamak olarak oksidasyon işlemi 30 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir. Bu süre sonunda yapılan analizlere göre ilk konsantrasyonu 25 ppm olan 5-Florourasilin 6,03 ppm konsantrasyonuna düştüğü izlenmiştir. Konsantrasyondaki bu düşüş miktarı ile hesaplanan oksidasyon miktarının %75,88 olduğu görülmüştür. Zaman parametresi 60 dakikaya çıkartılıp, sıcaklık parametresi sabit tutulduğunda 25 ppm ilk konsantrasyonlu 5-Florourasil oksidasyon analizi sonucunda 3,01 pom konsantrasyonuna düştüğü görülmektedir. Bu veriler doğrultesunda yapılan oksidasyon işleminde 5-Florourasil maddesinin %87,96'sının oksidasyona uğradığı kanıtlanmıştır. Islak hidrojen peroksit oksidasyonu analizinin son işlemi olarak süre parametresi 90 dakikaya çıkartıldığında 25 ppm ilk konsantrasyonlu 5-Florourasilin

analiz sonunda ortamda 1,41 ppm konsantrasyonunda bulunduğu izlenmiştir. Verilere göre 5-Florourasilin %94,36' sının okside edildiği kaydedilmiştir.

Analiz verilerinden yola çıkılarak sıcaklık ve zaman parametrelerinin oksidasyon işlemini arttırıcı birer etken olduğu sonucuna varılmıştır. Subkritik su oksidasyonu ve ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu prosesleri için bu parametreler doğrulanmıştır. Ayrıca ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu prosesinin oksidasyon gücünün, subkritik su oksidasyonu prosesinin oksidasyon gücünden daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun nedeni ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu prosesininde kullanılan oksidasyon gücü yüksek olan hidrojen peroksit (H_2O_2) varlığıdır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Elektro Fenton (EF) prosesi, subkritik su oksidasyonu (SSO) prosesi ve ıslak hidrojen peroksit prosesleri ile 5-Florourasil maddesinin sudaki giderimleri karşılaştırılmalı olarak incelendi. Ayrıca elektro fenton (EF) prosesinde maksimum çalışma şartlarının belirlenmesi için anot materyali değişikliği yapılarak farklı akım şiddetlerinde denemeler gerçekleştirildi. İlk olarak elektro fenton (EF) prosesinin kendi içerisinde yapılan karşılaştırılmasında platin (Pt) anot varlığında 20 miliamper (mA) akım şiddetinde 0,2 mM (mili molar) derişimindeki 5-Florourasilin 30 dakikada, 40 miliamper (mA) akım şiddetinde 25 dakikada, 80 miliamper (mA) akım şiddetinde 12-15 dakika aralığında, 120 miliamper (mA) akım şiddetinde 12. dakikada giderildiği izlenmiştir. Platin anot materyali için optimum şartın 120 mA akım şiddetinde 12. dakikada ve %99,45 giderimle gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Titanyum (Ti) anot varlığında 20 miliamper (mA) akım şiddetinde 0,2 mM (mili molar) derişimindeki 5-Florourasil 40 dakikada, 40 miliamper (mA) akım şiddetinde 30 dakikada, 80 miliamper (mA) akım şiddetinde 15 dakikada, 120 miliamper (mA) akım şiddetinde 12 dakikada giderildiği kaydedilmiştir. Titanyum anot materyali için ise optimum şartların 120 mA akım şiddeti altında 12. dakikada %97,6 giderim oranıyla gerçekleştiği belirlenmiştir. DSA (Dimensional Stable Anode) anot varlığında 20 miliamper (mA) akım şiddetinde 0,2 mM (mili molar) derişimindeki 5-Florourasilin 30 dakikada, 40 miliamper (mA) akım şiddetinde 15 dakikada, 80 miliamper (mA) akım şiddetinde 12-15 dakika aralığında, 120 miliamper (mA) akım şiddetinde ise 12-10 dakika gibi kısa bir sürede giderildiği kaydedildi. 12. ve 10. dakika aralıklarında giderimin çok fazla olduğu için DSA (Dimensional Stable Anode) anot materyali varlığında yapılan deneyin optimum şartları olarak 120 mA akım şiddeti 12. dakika ve %98,3 giderim belirlenmiştir. BDD (Boron Doped Diamond) anot varlığında ise 20 miliamper (mA) akım şiddetinde 0,2 mM (mili molar) derişimindeki 5-Florourasilin 40 dakikada, 40 miliamper (mA) akım şiddetinde 20 dakikada, 80 miliamper (mA) akım şiddetinde 12 dakikada, 120

miliamper (mA) akım şiddetinde 15 dakika aralığında giderildiği gözlemlendi. BDD (Boron Doped Diamond) anot materyalinin optimum şartının 120 mA akım şiddeti, 15. dakika süresince gerçekleşen %99 giderimin olduğu parametreler olduğu kanısına varılmıştır.

Bu sonuçlara göre DSA (Dimensional Stable Anode) anot ile yapılan çalışmada 120 miliamper (mA) akım şiddetinde giderim en kısa sürede tamamlanmıştır. Ayrıca diğer anot davranışlarından farklı olarak göre DSA (Dimensional Stable Anode) anot 20 ve 40 miliamper (mA) gibi düşük akım şiddetinde bile 5-Florourasil maddesinin giderimleri diğer anot materyallerine kıyasla daha kısa sürelerde gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir. 120 mA akım şiddeti değerinde ise 10. ve 12. dakikalar arasında büyük bir giderim izleyerek giderimini %98,3'e ulaştırmıştır.

Subkritik su oksidasyonu (SSO) prosesinde yapılan çalışmalarda 25 ppm (part per million) 5-Florourasil maddesinin 100 °C, 150 °C ve 200 °C sıcaklıklarda 30 dakika, 60 dakika ve 90 dakika sürelerinde en yüksek giderimin bulunması amaçlanmıştır. 100 °C sıcaklıkta 30 dakika süre ile yapılan subkritik su oksidasyonu (SSO) prosesinde giderimin %2,96, 60 dakika süre ile yapılan deneyde giderimin %6,96 ve 90 dakika süre ile yapılan deneyde giderimin %11.04 olduğu hesaplanmıştır. 150 °C sıcaklıkta 30 dakika süre ile yapılan subkritik su oksidasyonu (SSO) prosesinde giderimin %15,52, 60 dakika süre ile yapılan deneyde giderimin %17.08 ve 90 dakika süre ile yapılan deneyde giderimin %22,92 olduğu hesaplanmıştır. Aynı şekilde 200 °C sıcaklıkta yapılan subkritik su oksidasyonu (SSO) prosesinde 30 dakika sürede giderimin %42,76, 60 dakika süre ile yapılan deneyde giderimin %50,96 ve 90 dakika süre ile yapılan deneyde giderimin %60,2 olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre subkritik su oksidasyonu (SSO) prosesi için en yüksek verimin 200 °C sıcaklıkta 90 dakikada gerçekleştiği kaydedilmiştir. Verim sıcaklık ve süre ile doğru orantılı bir ilişki kurmuştur. Islak hidrojen peroksit oksidasyonu prosesinde subkritik su oksidasyonu prosesiyle (SSO) paralel şekilde 25 ppm (part per million) 5-Florourasil maddesinin 100 °C, 150 °C ve 200 °C sıcaklıklarda 30 dakika, 60 dakika ve 90 dakika sürelerinde en yüksek giderimin bulunması amaçlanmıştır. 100 °C 30 dakika süre ile yapılan ıslak hidrojen peroksit deneyinde giderimin %14,68, 60 dakika süre ile yapılan deneyde giderimin %19,32, 90 dakika süre ile yapılan deneyde giderimin %25,32 olduğu hesaplanmıştır. 150 °C sıcaklıkta 30 dakika süre

ile yapılan deneyde giderimin %25,32, 60 dakika süre ile yapılan deneyde giderimin %43,04, 90 dakika süre ile yapılan deneyde giderimin % 59, 36 olduğu görülmüştür. Son olarak 200 °C sıcaklıkta 30 dakika süre ile yapılan ıslak hidrojen peroksit prosesi için verimin %75,88, 60 dakika süre ile yapılan deneyde giderimin % 87,96, 90 dakika süre ile yapılan deneyde giderimin %94,36 ile gerçekleştiği kaydedilmiştir. Islak hidrojen peroksit prosesi kendi içerisinde karşılaştırıldığında 200 °C sıcaklık ve 90 dakika süresince yapılan deneyde en yüksek giderimi vermektedir.

Subkritik su oksidasyonu (SSO) prosesi ve ıslak hidrojen peroksit prosesi karşılaştırmalı olarak incelendiğinde her iki prosesin sıcaklık ve zaman ile doğru orantılı olarak veriminin artması gözlemlenmiştir. Fakat bu iki prosesin karşılaştırmalı incelenmesi sonucunda en yüksek verimin ıslak hidrojen peroksit oksidasyonuna ait olduğu görülmektedir.

Elektro Fenton (EF) prosesi ise subkritik su okdidasyonu (SSO) ve ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu proseslerine göre neredeyse %100 verimle, daha kısa sürede daha az enerji sarfiyatı ile gerçekleşmektedir.

Elektro Fenton (EF) prosesi ilaç etki maddelerinin giderimi, pestisit giderimi, zararlı organik bileşiklerin giderimi, tekstil atık maddelerini giderimi gibi birçok zararlı kimyasalların giderilmesinde başarılı, ucuz, çevre dostu bir prosestir.

KAYNAKLAR

[1] Petrovic, M., Gonzalez, M. ve Barceló, D., 2003. Analysis and Removal of Emerging Contaminants in Wastewater and Drinking Water, Trends Analyt. Chem., 22, 685-696.

[2] Sönmez, G. ve Işık, M., 2013. Sulardaki İlaç Kalıntılarının İleri Oksidasyon Yöntemleri İle Giderimi, Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 6, 1-6873.

[3] Kummerer, K., 2009. the Presence of Pharmaceuticalsinthe Environment Due to Human Usepresent Knowledge and Future Challenges, Journal of Environmental Management, 90, 8, 2354–2366.

[4] Esplugas, S., Bila, D.M., Krause, L.G.T. ve Dezotti, M., 2007. Ozonation and Advanced Oxidation Technologies to Remove Endocrine Disrupting Chemicals (Edcs) and Pharmaceuticals and Personal Care Products (Ppcps) in Water Effluents, Journal of Hazardous Materials, 149, 3, 631–642.

[5] Jones, O. A., Lester, J. N. ve Voulvoulis, N., 2005. Pharmaceuticals: a Threat to Drinking Water, Trends Biotechnology, 23, 4, 163–167.

[6] Klavarioti, M., Mantzavinos, M. ve Kassinos, M., 2009. Removal of Residual Pharmaceuticals From Aqueous Systems By Advanced Oxidation Processes, Environment International, 35, 2, 402–417.

[7] L. Zhou, M.H., Zhou, C., Zhang, Y.H., Jiang, Z.H. ve Bi, J. Y., 2013. Electro-Fenton Degradation of P-Nitrophenol Using the Anodized Graphite Felts, Chemical Engineering Journal, 233, 185–192.

[8] Tekin, H., Bilkay, O., Ataberk. S.S., Balta, T.H ., Ceri-Basi, I.H., Sanin, F.D., Dilek, F.B. ve Yetis, U., 2006. Use of Fenton Oxidation to İmprove Biodegradability of a Pharmaceutical Wastewater, Hazardous Material Journal, 136, 2, 258–265.

[9] Oturan, M.A. ve Aaron, J.J., 2014. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 44, 2577–2641.

[10] Zhou, M., Tan, Q., Wang, Q., Jiao, Y., Oturan, N. Ve Oturan, M.A., 2012. Degradation of Organics in Reverse Osmosis Concentrate by Electro-Fenton Process, Hazardous Material Journal, 215,216, 287–293.

[11] URL-1 <http://web.hitit.edu.tr/dersnotlari/gokcemerey_24.02.2016_2N9Y,pdf ,23.04.2017

[12] URL-2 <http://aktuelkimya.blogspot.com.tr/2013/03/ilaclarin-kesfi-ve gelistiril-mesii.html>,28.04.2017

[13] Heberer, T., 2002. Occurrence, Fate, Removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment: a Review of Recent Research Data, Toxicology Letters, 131, 5-17.

[14] Mompelat, S., Le Bot, B. ve Thomas, O., 2009. Occurrence and Fate of Pharmaceutical Products and by-Products, From Resource to Drinking Water, Environment International, 35, 803-814.

[15] Daughton, C.G. ve Ternes, T.A., 1999. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change, Environmental Health Perspectives, 107 ,6, 907-938.

[16] Holm, J.V., Rugge, K., Bjerg, P.L. ve Chrıstensen, T.H., 1995. Occurrence and Distribution of Pharmaceutical Organic Compounds in the Groundwater Downgradient of a Landfill, Environmental Science and Technology, 29 ,5, 1415–1420.

[17] Daughton, C.G. ve Ternes, T.A., 1999. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change, Environmental Health Perspectives, 107,6, 907-938.

[18] Saygı, Ş., Battal, D. ve Şahin, N.Ö., 2012. Çevre ve İnsan Sağlığıyönünden İlaç Atıklarının Önemi, Marmara Pharmaceutical Journal, 16,82-90.

[19] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. ve Marotta, R.., 1999. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery, Catalysis Today, 53, 1, 51–59.

[20] Fenton, H. J. H., 1894. Oxidation of Tartaric Acid in Presence of İron, Journal of the Chemical Society, 65, 899–910.

[21] Metelitsa, D. I., 1971. Mechanisms of the Hydroxylation of Aromatic Compounds, Russian Chemical Reviews, 40, 7, 563–580.

[22] Ha, H.Y. ve Anderson, M.A., 1996. Photocatalytic Degradation of Formic Acid Via Metal-Supported Titania, Journal of Environmental Engineering, 112-3.

[23] Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G. ve Blais, J. F., 2009. Proc´ Ed´Es D'oxydation avanc´ Ee dans le Traitement des Eaux et des Effluents İndustriels: Application` a la D´ Egradation des Polluants R´ Efractaires, Revue des Sciences de L'Eau, 22, 4, 535–564.

[24] Chromostat, N., De Laat, J., Dor´ e, M., Suty, H. ve Pouillot, M.., 1993. Etude de la D´ Egradation de Triazines par O_3/H_2O_2 Et O_3.Cin´Etique et Sous Produits de D´Egradation. Water Supply, 11, 149–157.

[25] Van Craeynest, K., Van Langenhove, H. ve Stuetz, R. M., 2004. Aops for Vocs and Odour Treatment. in S. Parsons (Ed.),Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, Alliance House, London,USA.

[26] Trapido, M., Hirvonen, A., Veressinina, Y., Hentunen, J. ve Munter, R., 1997. Ozonation, Ozone/UV and UV/H_2O_2 Degradation of Chlorophenols, Ozone Science and Engineering Journal, 19,1,75–96.

[27] Zepp, R.G., Faust, B.C. ve Hoign´ E, J., 1992. Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (Ph 3–8) Of İron(II) with Hydrogen Peroxide: the Photo-Fenton Reaction, Environmental Science And Technology, 26, 2, 313–319.

[28] Fujishima, A. ve Honda, K., 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, Nature, 238, 5358, 37–38.

[29] Mills, A. ve Le Hunte, S., 1997. An Overview of Semiconductor Photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology a: Chemistry, 108, 1, 1–35.

[30] Riez, P., Berdahl, D. ve Christman, C. L., 1985. Free Radical Generation by Ultra-Sound in Aqueous and Non-Aqueous Solutions. Environ. Health Perspect, 64, 233–252.

[31] Hua, I. ve Hoffmann, M. R., 1997. Optimization of Ultrasonic İrradiation as an Advanced Oxidation Technology, Environmental Science and Technology, 31, 8, 2237–2243.

[32] Brillas, E., Sires, I. ve Oturan, M. A., 2009. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, Chemical Reviews, 109,12, 6570–6631.

[33] Comninellis, C. ve De Battisti, A., 1996. Electrocatalysis in Anodic Oxidation of Organics with Simultaneous Oxygen Evolution, Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, 93,4, 673–679.

[34] Tahar, N. B. ve Savall, A.. 1999. Electrochemical Degradation of Phenol in Aqueous Solution on Bismuth Doped Lead Dioxide: A Comparison of the Activities of Various Electrode Formulations, Journal of Applied Electrochemistry, 29, 3, 277–283.

[35] Panizza, M. ve Cerisola, G., 2009. Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants, Chemical Reviews, 109, 12, 6541–6569.

[36] Comninellis, C. ve De Battisti, A., 1996. Electrocatalysis in Anodic Oxidation of Organics with Simultaneous Oxygen Evolution, Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, 93, 4, 673–679.

[37] Nidheesh, P. V. ve Gandhimathi, R., 2012. Trends in Electro-Fenton Process for Water and Wastewater Treatment: An Overview, Desalination, 299,1, 1–15.

[38] Oturan, M. A., 2000. An Ecologically Effective Water Treatment Technique Using Electrochemically Generated Hydroxyl Radicals for in Situ Destruction of Organic Pollutants. Application to Herbicide 2,4-D, Journal of Applied Electrochemistry, 30, 4, 477–482.

[39] Qiang, Z., Chang, J.H. ve Huang, C.P., 2002. Electrochemical Generation of Hydrogen Peroxide from Dissolved Oxygen in Acidic Solutions, Water Research, 36, 85-94.

[40] Diaz, C.B., Nunez, F.U., Campos, E., Pardave, M.P. ve Romo, M.R., 2002. A Combined Electrochemical-Irradiation Treatment of Highly Colored and Polluted İndustrial Wastewater, Radiation Physics and Chemistr, Water Research, 67, 657-663.

[41] Fockedey, E. ve Lierde, A.V., 2002. Coupling of Anodic and Cathodic Reactions for Phenol Electro-Oxidation Using Three-Dimensional Electrodes, Water Research, 36, 4169-4175.

[42] Padilla-Robles, B.G., Alonso, A., Martínez-Delgadillo, S.A., González-Brambila, M., Jaúregui-Haza, U.J. ve Ramírez-Muñoz., 2015. J. Electrochemical Degradation of Amoxicillin in Aqueous Media, Process Intensification, 94,93–98.

[43] Israilides C.J., Vlyssides, A.G., Mourafeti, V.N. ve Karvouni G., 1997. Olive Oil Wastewater Treatment with the Use of An Electrolysis System, Bioresource Technology, 61, 163-170.

[44] Deng, Y. ve Englehardt, J.D., 2006. Electrochemical Oxidation for Landfill Leachate Treatment, Waste Management, 27,3, 380–388.

[45] Oturan, M. A., Pinson, J., Deprez, D. ve Terlain, B., 1992. Polyhydroxylation of Salicylic Acid by Electrochemically Generated •OH Radicals, New Journal of Chemistry, 16, 6, 705–710.

[46] Walling, C., 1998. Intermediates in the Reactions of Fenton Type Reagents, Accounts of Chemical Research, 31, 4, 155–157.

[47] Neyens, E. ve Baeyens, J., 2003. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique, Journal of Hazardous Materials, 98, 1, 33–50.

[48] Tamimi, M., Qourzal, S., Barka, N., Assabbane, A. ve Ait-Ichou, Y., 2008. Methomyl Degradation in Aqueous Solutions By Fenton's Reagent and the Photo-Fenton System, Separation and Purification Technology, 61, 103–108.

[49] Solmaz S.K.A ., Azak, H., Gökhan E. ve Üstün, T., 2010. A Review of Pesticide Removal with Fenton Processes, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 15, 179-194.

[50] Gözmen B., 2002. Sulu Ortamda Refrakter Toksik Organik Bileşiklerin Elektrokimyasal Fenton Tepkimesi Aracılığı ile Parçalanmalarının İncelenmesi ve Değişik Çalışma Elektrotlarının Etkinliklerinin Kıyaslanması, Mersin Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Mersin.

[51] Yang, Y., 2007. Subcritical Water Chromatography: A Green Approach to High Temperature Liquid Chromatography, Journal of Separation Science, 30, 8, 1131-1140.

[52] Gizir A.M., 1998. PhD Thesis Submitted to the School of Chemistry Leeds Universitiy, Leeds.

[53] Vedprakash S. Mishra, Vijaykumar V. Mahajani. ve Jyeshtharaj B. Joshi, 1995. Wet Air Oxidation, Industrial & Engineering Chemistry Research, 34, 2-48.

[54] Kayan, B., Gizir, A. ve Erdogdu, F., 2004. Reaction Catalytic Wet Air Oxidation Of 2-Nitrotoluidine and 2,4-Dinitrotoluene, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 81, 2, 241-249.

[55] Gloyna, Li, L. ve Bravo, E. F., 1991. General Kinetic Model for Wet Air Oxidation of Organic Compounds, Aıche Journal, 37,11, 1687-1697.

[56] Zazo, J.A., Fraile, A.F., A. Rey, A., Bahamonde, J.A. ve Casas, J.J. Rodriguez, 2009. Optimizing Calcination Temperature of Fe/Activated Carbon Catalysts for CWPO, Catalysis Today, 143, 341–346.

[57] Yahya, M.S., Oturan, N., Kacemi, K., Karbene, M., C.T. Aravindakumar ve Oturan M.A., 2014. Oxidative Degradation Study on Antimicrobial Agent Ciprofloxacin be Electro Fenton Process Knetic and Oxidation, Chemosphere 117, 447-454.

[58] Ting Su, Yao Hui Huang Ve Li-Way Lin, 2008. Removal of Citrate and Hypophosphite Binary Components Using Fenton, Photo Fenton and Electro-Fenton Processes, Journal of Environmental Sciences, 1, 35-40.

[59] Doran Moreno, A., Frontana Uribe, B.A. ve Ramirez Zamora, R.M., 2004. Electro Fenton as Feasible Advanced Treatment Process to Produce Reclaimed Water, Water Science and Technology, 50, 2, 83-90.

[60] Aaron, J.J. ve Oturan, M.A., 2011. New Photo Chemical and Electrochemical Methods for the Degradation of Pesticides in Aqueous Media Environmental Applications, Turkish Journal of Chemistry, 25, 509 – 520.

[61] Bellakhal, N., Oturan, MA., Oturan, N. ve Dachraoui, M., 2006. Oil Mill Wastewater Treatment by the Ectro Fenton, Environmental Chemistry, 3, 5, 345-349.

[62] Brillas, E. ve Thiam, Sergi Garcia-Segura, 2016. Incineration of Acidic Aqueous Solutions of Dopamine by Electrochemical Advenced Oxidation Process with Pt and BDD, Journal of Electroanalytical Chemistry 775, 189–197.

[63] Tang, Q., Wang, D., Yao, D., Yang, C. ve Sun, Y., 2015. Heterogenous Electro Fenton Oxidation of P-Nitrophenol with a Resuable Fluffy Clumb Steel Wire, Desalination and Water Treatment 54, 15475-15485.

[64] Chakma, S. ve Moholkar, V.S., 2015. Investigations in Sono Enzymatic Degradation of İbuprofen, Ultrasonics Sonochemistry, 29, 485–494.

[65] Liang Ma, Minghua Zhoua, Gengbo Rena, Weilu Yanga ve Liang Lianga, 2016. Highly Energy Efficient Flow Through Electro Fenton Process for Organic Pollutants Degradation, Electrochimica Acta, 200, 222–230.

[66] Yawei Xiea, Lujun Chena. ve Rui Liu, 2016. Oxidation of AOX and Organic Compounds in Pharmaceutical Wastewater in RSM Optimized Fenton System, Journal of Chemosphere, 155, 217–224.

[67] Jia Wanga, Tao Zhoua, Juan Maoa ve Xiaohui Wua, 2015. Comparative Study of Sulfamethazine Degradation in Visible Light İnduced Photo Fenton and Photo Fenton Like Systems, Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, 2393–2400.

[68] Hicham Zazou, Nihal Oturan, Mutlu Sönmez-Çelebi ve M. A. Oturan, 2016. Mineralization of Chlorobenzene in Aqueous Medium by Anodic Oxidation and Electro Fenton Process Using P Tor BDD Anode and Carbon Felt Cathode, Journal of Electroanalytical Chemistry, 774, 22-30.

[69] Hana Titouhi. ve Jamel-Eddine Belgaied, 2016. Heterogenus Fenton Oxidation of Ofloxacin Drug by İron Alginate Support, Environmental Technology, 37-16.

[70] Oleksandra Ganzenko, Nihal Oturan, David Huguenot, Eric D. Van Hullebusch, Giovanni Esposito. ve Mehmet A. Oturan, 2015. Removal of Psychoactive Pharmaceutical Caffeine from Water by Electro-Fenton Process Using BDD Anode: Effects of Operating Parameters on Removal Efficiency, Separation and Purification Technology, 156, 987–995.

[71] Clément Trellu, Yoan Péchaud, Nihal Oturan, Emmanuel Mousset, David Huguenot, Eric D. Van Hullebusch, Giovanni Esposito. ve Mehmet A. Oturan, 2016. Comparative Study on the Removal of Humic Acids from Drinking Water by Anodic Oxidation and Electro Fenton Process Mineralization Efficiency and Modeling, Applied Catalysis B: Environmental, 194, 32–41.

[72] Olalla Iglesias, Jessica Meijide, Elvira Bocos, M. Ángeles Sanromán. ve Marta Pazos, 2015. New Approaches Heterogenous Electro Fenton Treatment of Winery Wastewater, Electrochimica Acta, 169, 134–141.

[73] Ahmad Dirany, Ignasi Sirés, Nihal Oturan. ve Mehmet A. Oturan, 2010. Electrochemical Abatement of the Antibiotic Sulfamethoxazole from Water, Chemosphere, 81, 594–602.

[74] Hugo Olvera-Vargas, Nihal Oturan, Didier Buisson, Eric D. Van Hullebusch. ve Mehmet A. Oturan, 2015. Elecro-Oxzidation of the Pharmaceutical Furosemide Knetcs Mechanism and by-Products, Clean. 43, 1455–1463.

[75] Natija Barhoumi, Lazhar Labiadh, Mehmet A. Oturan, Nihal Oturan, Abdellatif Gadri, Salah Ammara. ve Enric Brillas, 2015. Electrochemical Mineralization of the Antibiotic Levofloxacin by Electro Fenton Pyrite Proces, Chemosphere, 141, 250–257.

[76] Yaser Akhi, Mohammad Irani. ve Mohammad Ebrahim Olya, 2016. Simultaneous Degradation of Phenol and Paracetamol Using Composite Nanofibers During Photo Like Fenton Process, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 63, 327–335.

[77] Hafedh Belhadj Ammar, Mabrouk Ben Brahim, Ridha Abdelhédi ve Youssef Samet, 2016. Enhanced Degradation of Metronidazole by Sunlight Via Photo Fenton Process Under Gradual Addition of Hydrogen Peroxide, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 420, 222–227.

[78] Yuexiang Gong, Jiuyi Li, Yanyu Zhang, Meng Zhang, Xiujun Tian. ve Aimin Wang, 2015. Partial Degradation of Levofloxacin for Biodegradability İmprovement by Electro Fenton Process Using an Activated Carbon Fiber Felt Cathode, Journal of Hazardous Materials, 304, 320–328.

[79] Çağlayan Çağlar 5-Fluorourasil Molekülünün Su Komplekslerinin Titreşim Frekanslarının AB-Inito DFT Yöntemi ile Hesaplanması.

[80] Akgün, M., 2006. Kemoterapi Amacı ile Primidin Antimetabolitlerini Kullanan Hastalarda Timidilaz Sentetaz Polimorfizmine Dayalı Yan Etkilerin ve İlaç Rezistansının İzlenmesi, Tezsiz Yüksek Lisans Dönem Projesi, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 103-107.

[81] Rodney R. Larson, M. B. Khazaeli. ve H. Kenneth Dillon, 2003. Development of an HPLC Method For Simultaneous Analysis of Five Antineoplastic Agents, Applied Occupational and Environmental Hygiene, 18,2,109–119.

[82] URL-3http://www.genetiks.com.tr/genetiksilaçfirmasi.,23.05.2017.

[83] Kasem K. ve Kasem, 2008. Platinum as a Reference Electrode Electrochemical Measurements, Journal Archive, 52, 2, 100.

[84] URL-4http://hdl.handle.net/11527/9484İstanbul Teknik Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümü Lisansüstü Eğitim Programı, 27.05.2017.

[85] Macpherson J. V., 2014. A Practical Guide to Using Boron Doped Diamond, Electrochemical Journal, 50, 3-89.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı **:** Esra Kulaksız

Doğum Tarihi ve Yeri: 23/01/1990 Lüleburgaz/Kırklareli

E-posta adresi **:** esra_kulaksiz@hotmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ

Lisans **:** Aksaray Üniversitesi, 2009-2014

Erasmus **:** Universite Paris-Est Marne-La-Vallee, 2014-2015

Yüksek Lisans **:** Aksaray Üniversitesi, 2014-2017