



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**KATODİK HİDROJEN PEROKSİT ÜRETİM VERİMİNİN VE SULARDAN
KİRLETİCİ GİDERME PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğba KAKTİMUR

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

OCAK 2023

**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**KATODİK HİDROJEN PEROKSİT ÜRETİM VERİMİNİN VE SULARDAN
KİRLETİCİ GİDERME PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Tuğba KAKTİMUR
(19278033009)**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Orhan Taner CAN

OCAK 2023

BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 19278033009 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Tuğba KAKTİMUR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “KATODİK HİDROJEN PEROKSİT ÜRETİM VERİMİNİN VE SULARDAN KİRLİTİCİ GİDERME PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı: **Prof. Dr. Orhan Taner CAN**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri: **Prof. Dr. Mehmet İŞLEYEN**
Bursa Teknik Üniversitesi

.....
Doç. Dr. Ayşegül DEMİR YETİŞ
Bitlis Eren Üniversitesi

Teslim Tarihi : 26 Ocak 2023
Savunma Tarihi : 18 Ocak 2023



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Tuğba KAKTİMUR

İmzası :

X X X X



Hayatımdaki ışığın kaynağı olan aileme,

ÖNSÖZ

Akademik adımlarımı atmak için yol gösteren, doğru olarak bilinenin gerçekten doğru olduğunun araştırılması gerektiği bilincini yerleştiren, benimle her türlü bilgi ve deneyimlerini paylaşmaktan geri durmayan kıymetli hocam Prof. Dr. Mehmet İşleyen’e öncelikli olarak teşekkürlerimi sunmak isterim.

Akademik sürecimin başlangıcı olan yüksek lisans serüvenimde bana danışmanlık eden, kendi potansiyelimin ortaya çıkması için alan tanıyan, güvenini üzerimden hiç eksik etmeyen, bu süreçte sahip olduğu tüm imkanları benimle paylaşan değerli hocam Prof. Dr. Orhan Taner Can’a teşekkürlerimi sunarım.

Lisans eğitimimde her konuda birbirimize destek olduğumuz gibi yüksek lisans eğitimimde de beni yalnız bırakmayan, bu süre içerisinde bilgi ve tecrübelerini bana aktaran, desteğini her zaman hissettiğim değerli arkadaşım Yüksek Çevre Mühendisi Ahmet Öztürk’e sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimimi beraber aldığım arkadaşlarım Arş. Gör. Tuba Arıdil ve Yüksek Çevre Mühendisi Ayşe Büşra Gerçek’e benimle bilgi ve deneyimlerini paylaştıkları için teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bulduğum alanlarda en büyük destekçim olan, bana inancını asla yitirmeyen, benim ben olmamda büyük etkisi olan, her konuda desteğini üzerimden eksik etmeyen babam Abdülbaki KAKTİMUR’a, annem Amine KAKTİMUR’a, ağabeyim Fatih KAKTİMUR’a, ablam Muazzez KAKTİMUR’a, kız kardeşim Derya KAKTİMUR’a, kardeşlerim Murat KAKTİMUR ve Baran KAKTİMUR’a sevgi ve saygı ile teşekkürü borç bilirim.

Ocak 2023

Tuğba KAKTİMUR
(Çevre Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	ix
SEMBOLLER	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ...	1
1.1 Hidrojen Peroksit Genel Bilgiler.....	1
1.2 Hidrojen Peroksitin Özellikleri	2
1.3 Hidrojen Peroksit Kullanım Alanları	4
1.4 Hidrojen Peroksit Üretim Yöntemleri	7
1.4.1 Antrakinin oksidasyonu ile üretim	7
1.4.2 Alkollerin oksidasyonu ile üretim.....	13
1.4.3 Elektrokimyasal sentez ile üretim	16
1.4.4 Alternatif yöntemler ile üretim	16
2. KATODİK HİDROJEN PEROKSİT ÜRETİMİ.....	23
2.1 Üretim Verimine Etki Eden Parametreler	27
2.1.1 pH.....	27
2.1.2 Uygulanan akım, akım yoğunluğu ve potansiyel.....	29
2.1.3 Elektrolit konsantrasyonu ve farklı elektrot kullanımı	31
2.1.4 Elektrot cinsi ve tipi	33
2.1.5 Hava akış hızı.....	36
2.1.6 Elektrokimyasal kararlılık (stabilite)	39
2.2 Sulardan Kirletici Giderme Performansı.....	41
3. ÇALIŞMA METODU	49
3.1 Analiz Yöntemleri	49
3.1.1 Titrimetrik analiz yöntemi	49
3.1.2 Spektrofotometrik analiz yöntemi.....	51
3.1.3 Elektrokimyasal analiz yöntemi.....	52
3.1.4 Floresans analiz yöntemi.....	52
3.1.5 Kemilüminesans analiz yöntemi	54
3.1.6 Kromatografik analiz yöntemi	54
3.2 Literatürde Yapılan Deney Çalışmaları.....	55
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	60
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ.....	77

KISALTMALAR

ADT	: Hızlandırılmış Dayanıklılık Testi
AHQ	: Antrahidrokinon
BDD	: Boron Doped Diamond Elektrotlar
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CAA	: Kloroasetik Asit
CE	: Konsantrasyon
CF	: Karbon Fiber
CHN	: Karbon Nanohorns
CNT	: Karbon Nanotüp
CV	: Döngüsel Voltammetri
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
ECSA	: Elektrokimyasal Aktif Yüzey Alanı
EDX	: X-Işını Analiz Cihazı
FE	: Faradaik Verimlilik
GDE	: Gaz Difüzyon Elektrodu
GF	: Grafen
HRP	: Horseradish Peroxidase
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LSV	: Doğrusal Süpürme Voltammetrisi
MBA	: Metilbenzilalkol
ORR	: Oksijen İndirgeme Reaksiyonu
PANI	: Polianilin
PEM	: Proton Değişim Membranı
POHPAA	: P-Hidroksifenilasetik Asit
PTFE	: Politetrafloroetilen
PVP	: Poli(4-Vinilpiridin)
PVPPTS	: Poli(4-Vinilpiridinyum-P-Toluensülfonat)
QEEG	: Elektrokimyasal Olarak Eksfoliye Edilmiş Grafen
RhB	: Rodamin B

RHE	: Tersinir Hidrojen Elektrodu
RRDE	: Döner Halka Disk Elektrot
RVC	: Ağsı Camsı Karbon
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TCM	: Triklorometan
THAHQ	: Tetrahidroantrahidrokinon
UHP	: Üre Hidrojen Peroksit Çözeltilisi
UV-Vis	: Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyons Spektroskopisi
VGCF	: Buharla Büyütülen Karbon Fiber
XRD	: X-Işını Kırınımı



SEMBOLLER

A	: Akım
k	: Gerçek Kinetik Sabit
K_e	: Denge Sabiti
Kg	: Kilogram
kWh	: Bir Saatte Yapılan Enerji Üretimi Veya Tüketimi
mA	: Miliamper
mAcm⁻²	: Akım Yoğunluğu
mg	: Miligram
mg/L	: Bir Litre Çözelti İçinde Çözünen Madde Miktarı
min	: Dakika
mPa	: Kritik Basınç
ppm	: Madde Miktarının Milyonda Bir Değeri
r	: Oluşum Hızı
V	: Potansiyel

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Hidrojen peroksit ve suyun fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması (C. W. Jones, 1999).....	3
--	----------



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Hidrojen peroksitin kullanım alanları (Campos-Martin ve diğ., 2006).....	4
Şekil 1.2 : Antrakınon oksidasyonu ile hidrojen peroksit üretim aşamaları (Yang ve diğ., 2018)	8
Şekil 1.3 : Antrakınon otooksidasyon reaksiyonları(Campos-Martin ve diğ., 2006) ...	8
Şekil 1.4 : Antrahidrokinon oksidasyonu reaksiyonu tarafından hidrojen peroksit üretimi (Sheldhon ve Kochi, 1981).....	11
Şekil 1.5 : Sekonder alkol oksidasyonu tarafından hidrojen peroksit sentezi (Campos-Martin ve diğ., 2006).....	13
Şekil 1.6 : MBA oksidasyonu yoluyla hidrojen peroksit sentezi (Campos-Martin ve diğ., 2006)	14
Şekil 1.7 : N-hidroksiimidin aktivasyonu ve ikincil alkollerin oksidasyonu için önerilen katalitik döngü (Sheldon ve Arenas, 2004).....	15
Şekil 1.8 : Semikınon ve o-kınon için katekol oksidasyonu (Rüttinger ve Dismukes, 1997)	21
Şekil 2.1 : Elektrokimyasal H ₂ O ₂ üretiminin farklı yöntemlerinin şematik gösterimleri. (a) Huron-Dow prosesi (b) Elektro-Fenton prosesi (c) Mikrobiyal elektrosentez. (d) PEM elektrolizör kullanarak H ₂ O ₂ sentezi (Yang ve diğ., 2018)	25

KATODİK HİDROJEN PEROKSİT ÜRETİM VERİMİNİN VE SULARDAN KİRLETİCİ GİDERME PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ

ÖZET

Hidrojen peroksit (H_2O_2), en yüksek aktif oksijen içeriğine (%47,1 g/g) ve yan ürün olarak yalnızca H_2O 'ya sahip olduğu için oldukça verimli ve yeşil bir oksitleyicidir. Literatür araştırmaları neticesinde hidrojen peroksit, ilk olarak üretiminin gerçekleşmesi için karmaşık bir prosese sahipti. Yaygın olarak kullanılan antrakınon oksidasyonu ile üretim yönteminin eksikliklerini gidermek adına yeni yöntem arayışları başlamıştır. Yeni yöntemler saptanırken, sistem sürdürülebilirliği, temiz bir üretim, yan ürün kalıntısı kalmaması gibi avantaj sağlayacak parametrelere bakılmıştır. Bu parametrelerin yanı sıra, sistem optimizasyonu için pH, sıcaklık, farklı elektrolit kullanımı ve konsantrasyonu, katot olarak kullanılacak elektrot tipi ve cinsi, hava akış hızı, akım ve potansiyel ve elektrokimyasal stabilite belirleyici olmuştur. Hidrojen peroksitin elektrokimyasal yollar ile katodik olarak üretilmesi, temiz üretim olarak bilinirken, yanında arıtım yapılması kalıntı sorunlarını, ikincil bir arıtım gerektirmesi durumlarını ortadan kaldırmaktadır. Literatürde genel olarak tekstil atıksuyu arıtımında renk giderimi karşımıza çıkmaktadır. Bunun yanında daha spesifik atıksular için kullanımı da söz konusudur. Arıtım verimi modifiye sistemlere bağlı olarak artmaktadır. Yüksek yüzey alanına, gözenekli hacimin elektron yoğunluğunu arttırmasına, sistem pH ına, hava akış hızına, elektrolit konsantrasyonuna, katot tipi ve sistem tasarımına bağlı olarak giderilen kirletici verimi artmaktadır. Bu çalışmada katodik hidrojen peroksit üretim verimi değerlendirilmiş olup, sulardan kirletici giderim performansı destekleyici çalışmaların eşliğinde toparlanmıştır. Sonuç olarak, üretim verimi arttığında kirletici giderim veriminde paralel olarak arttığını söylemek mümkündür. Üretim verimi değerlendirilirken, sistemin ana parametreleri ve dizaynı birbirine bağlı bir şekilde çalışmaktadır. Kompleks kirleticili sularda, bu yöntem ile arıtım yapılacaksa modifiye edilmiş sistemler kullanmak mantıklı olacaktır. Yüzey alanı arttırılmış katot, hava akışını sağlayacak şekilde tasarlanmış katot, dönen disk olarak ayarlanmış katot, kaplama teknolojisi ile modifiye edilmiş katot gibi birçok farklı elektrot tipi ve cinsi ile üretim verimi arttırılırken, kirletici giderimi de arttırılmıştır. Sistem parametreleri yapılan çalışmalarda, elektrik maliyeti ve sistem stabilitesi dikkate alınarak optimizasyon sağlanmıştır. Katodik hidrojen peroksit üretimi için belirlenen optimum şartlar; pH=3, elektrolit konsantrasyonu 0,05 M dır. Diğer parametreler sistem tasarımına bağlı olarak değişmektedir.

Anahtar Kelimeler : Hidrojen peroksit, üretim verimi, kirletici giderme performansı.

EVALUATION OF CATHODIC HYDROGEN PEROXIDE PRODUCTION EFFICIENCY AND POLLUTANT REMOVAL PERFORMANCE FROM WATER

SUMMARY

Hydrogen peroxide (H_2O_2) is a highly efficient and green oxidizer as it has the highest active oxygen content (47.1 g/g) and only H_2O as a by-product. As a result of the literature research, hydrogen peroxide had a complex process for its production to take place in the first place. Searches for new methods have started in order to eliminate the deficiencies of the widely used anthraquinone oxidation production method. While determining new methods, parameters that will provide advantages such as system sustainability, clean production, and no by-product residues have been considered. In addition to these parameters, pH, temperature, use and concentration of different electrolytes, type and type of electrode to be used as cathode, air flow rate, current and potential and electrochemical stability were decisive for system optimization. While the cathodic production of hydrogen peroxide by electrochemical means is known as clean production, it also eliminates the residue problems and the need for a secondary treatment. In addition, it is also used for more specific wastewater. Treatment efficiency increases depending on the modified systems. Depending on the high surface area, increase in the electron density of the porous volume, system pH, air flow rate, electrolyte concentration, cathode type and system design, the efficiency of the pollutant removed increases. In this study, the cathodic hydrogen peroxide production efficiency was evaluated and the pollutant removal performance from the waters was recovered in the presence of supportive studies. As a result, it is possible to say that when the production efficiency increases, the pollutant removal efficiency increases in parallel. While evaluating the production efficiency, the main parameters and design of the system work in conjunction with each other. If water with complex pollutants is to be treated with this method, it would be reasonable to use modified systems. While the production efficiency is increased, pollutant removal is increased with many different electrode types and types such as the cathode with increased surface area, the cathode designed to provide air flow, the cathode adjusted as a rotating disk, the cathode modified with coating technology. In the studies on system parameters, optimization was achieved by taking into account the electricity cost and system stability. Optimum conditions determined for cathodic hydrogen peroxide production; pH=3, electrolyte concentration is 0.05 M. Other parameters vary depending on the system design.

Keywords: Hydrogen peroxide, production efficiency, pollutant removal performance.

1. GİRİŞ

Dünyada kritik hale gelen atıksu sorununa çözüm arayışları her geçen gün artmaktadır. Farklı alternatifler sürdürülebilirlik açısından değerlendirilmelidir. Mevcut düzende kullanılan atıksu arıtım yöntemleri, oluşturdıkları enerji maliyeti ve geride bıraktıkları atık yükü ile bilim insanlarını temiz, düşük maliyetli ve sürdürülebilir yöntem arayışına itmiştir. Bu arayışlar doğrultusunda yeşil oksidan olarak anılan, gaz salımı ve kimyasal kalıntı sorunlarına sahip olmayan hidrojen peroksit üzerine çalışmalar yapılmıştır.

1.1 Hidrojen Peroksit Genel Bilgiler

Hidrojen peroksit endüstride fazlasıyla karşımıza çıkan bir kimyasaldır. Bozunumu sonucunda sadece su oluşturması ile kimya endüstrisinde çevre dostu yöntemlerde yerini almıştır. Endüstriyel ölçekte antrakinin oksidasyonu yöntemi ile üretilmektedir. Ancak, bu yöntem çevre dostu bir yöntem olarak kabul edilemez. Antrakinin oksidasyonu süreci, önemli miktarda enerji girdisi gerektiren, sürdürülebilirliği ve üretim maliyetleri üzerinde olumsuz etkisi olan, atık üreten çok adımlı bir yöntemdir. Toplu H_2O_2 nin depolanması ve taşınması hem tehlike hem de maliyet açısından problem oluşturmaktadır. (Campos-Martin ve diğ., 2006)

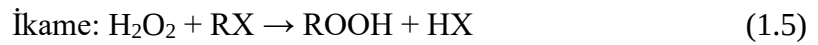
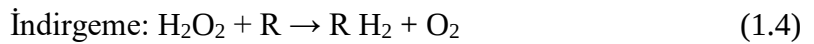
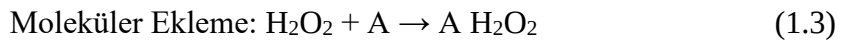
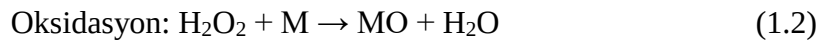
Hidrojen peroksit içerdiği hidroksil radikalleri ile flordan sonra gelen en güçlü ikinci oksitleyici maddedir. Bu sebeple toksik kirleticiler, nitrojen ve kükürt oksitler, merkaptanlar ve atık gazların toksisite azaltımında hidrojen peroksit büyük bir rol üstlenip, uzaklaştırma işlemini yüksek verim ile gerçekleştirmektedir.

Hidrojen peroksit üretmek için ilk olarak Riedl ve diğ. 2-alkil antrakininin H_2 ve O_2 redoksunu maliyetli Pd katalizörleri kullanarak sürekli bir çevrim içerisine alma yöntemini önermiştir.(Riedl ve Pfliegerer, 1936) Bu önerilen yöntemde süreç ciddi anlamda sıkıntılı geçmektedir. Hidrojen ve oksijenin aynı anda kullanılması, gaz taşıma ve depolanması sırasındaki güvenlik boşlukları, nakliye maliyetlerinin azaltılması için hidrojen peroksitin ağırlıkça %70'e ulaşması gerekçesi ile ek damıtma,

saflaştırma ve ayırma adımlarını ardından getirmesi, önerilen bu yöntemin sürdürülebilirlik açısından uygun olmadığını göstermektedir. Ayrıca aynı ortam içinde bulunan oksijen ve hidrojen yanıcı ve patlayıcı ortam oluşmasına sebep olmaktadır. Bu koşullardaki ortamın engelleyicisi olarak N₂ ve CO₂ ile seyreltme işlemi yapılır. Hidrojen peroksit üretimi için yapılan tüm bu işlemlerde görüldüğü üzere hidrojen peroksit üretimi sınırlanır ve üretim maliyeti daha da artar. Bu sebeple büyük ölçekli ticari ürünler için uygunsuz bir durum söz konusu olmaktadır. (Tang, Chen, ve diğ., 2021; Tang, Zheng, ve diğ., 2021; Yang ve diğ., 2018)

1.2 Hidrojen Peroksitin Özellikleri

Hidrojen peroksit ilk olarak 1818 yılında Louis Jacque Thenard tarafından baryum peroksitin nitrik asit ile reaksiyonunun ürünü olarak bulunmuştur.(Dişlen, 2007) Hidrojen peroksit, endüstride kullanılan diğer oksidantlara göre yüksek oksidasyon potansiyeli olan (pH=0 da E⁰=1.763 v, pH=14'te E⁰=0.878 V) ve tek yan ürün olarak su oluşturması ile tüm pH aralığında etkili olan bir oksidandır. Hidrojen peroksitin substrat tipine bağlı olarak gerçekleştirdiği reaksiyonlar; ayrışma, oksidasyon, moleküler ekleme, indirgeme ve ikame olmak üzere 5 şekilde gerçekleşir. (1-5)



Hidrojen peroksitin ayrışması (Denklem 1.1), gaz halinde oksijen ve ısı (100.4 kJmol) üretmesi sebebiyle kontrol edilmelidir. Ayrışma hızı, peroksitin sıcaklığına, konsantrasyonuna, safsızlıkların ve stabilizatörlerin varlığına bağlıdır. (Choudhary ve Samanta, 2006) Peroksit, geçiş metallerinin ve bunların bileşiklerinin çoğu ve ayrışmayı katalize eden belirli organik bileşikler gibi maddelerin varlığında ayrışır. Ayrışma reaksiyonu, vücuttaki ana işlevi metabolizmanın toksik yan ürünlerini uzaklaştırmak ve oksidatif stresi azaltmak olan enzim katalaz tarafından da katalize edilir. Bir H₂O₂ çözeltisinin bozunma hızı, safsızlıkların giderilmesi ve

stabilizatörlerin eklenmesiyle en aza indirilebilir. Sodyum pirofosfat genellikle katalitik safsızlıklar için bir şelatlama maddesi olarak kullanılır. Başka bir seçenek, koruyucu bir kolloid oluşturan sodyum stannat kullanımıdır.

Hidrojen peroksit hafif reaksiyon koşulları altında sıvı faz reaksiyonlarında çeşitli inorganik ve organik substratları oksitleyebilen çok güçlü bir oksitleyicidir. (Denklem 1.2) Sıvı fazda, hidrojen peroksit kristalli peroksihidratlar oluşturmak için moleküler olarak metal peroksitlere (M_2O_2 , M =alkali metal veya $M'O_2$, M' =alkalin-toprak metal), oksoasit tuzlarına, zirkonil asetat, perkarbonatlar, üre (üre hidrojen peroksit eklentisi oluşturmak için, UHP) ve nitrojen bileşiklerine bağlanır. (Denklem 1.3) Güçlü bir indirgeyici ajan olarak hidrojen peroksit, $KMnO_4$, $Ce(SO_4)_2$, $NaClO$ ve Cl_2 gibi diğer daha güçlü oksitleyici bileşikleri indirger. Hidrojen peroksitin hacimsel tayini için standart olarak $KMnO_4$, $Ce(SO_4)_2$ kullanılır. (Denklem 1.4) Hidrojen peroksitin organik reaktiflerle ikame reaksiyonları, organik sentezde ve bir dizi uygulamada yaygın olarak kullanılan çeşitli peroksido bileşikleri üretir. (Denklem 1.5) (Campos-Martin ve diğ., 2006)

Çizelge 1.1 : Hidrojen peroksit ve suyun fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması (C. W. Jones, 1999).

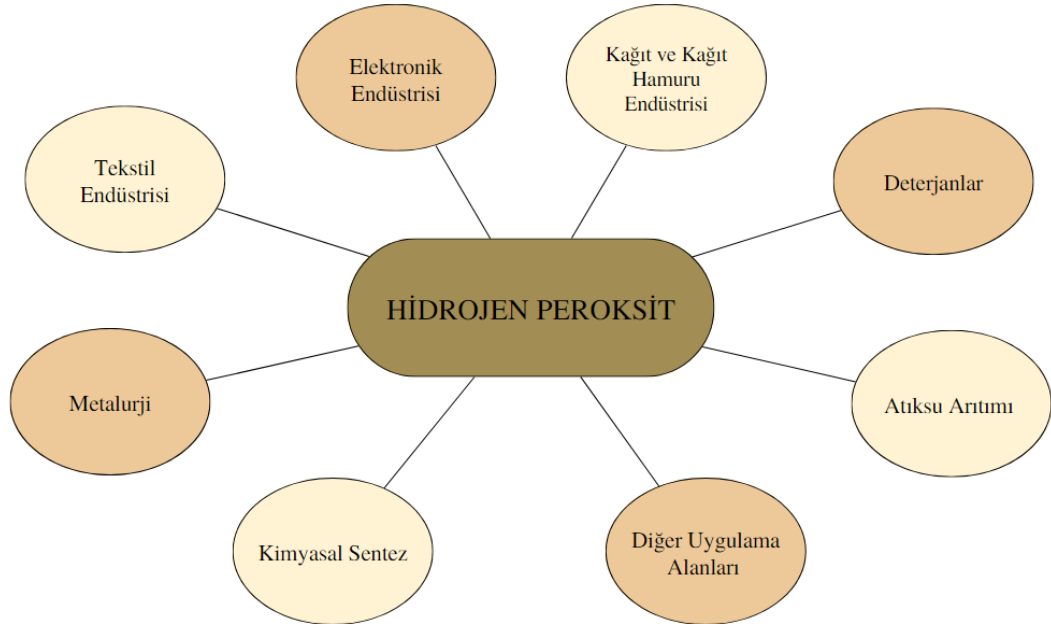
Özellik	Hidrojen Peroksit	Su
Erime noktası	-0,43	0
Kaynama noktası	150,2	100
Erime ısısı	368	334
Buharlaşma ısısı (J/g.K)		
25 °C	1519	2443
b.p.	1387	2258
Özgül ısı (J/g.K)		
Sıvı (25 °C)	2,629	4,182
Gaz (25 °C)	1,352	1,865
Bağıl yoğunluk (g/cm ³)		
0 °C	1,47	0,9998
20 °C	1,45	0,998
25 °C	1,4425	0,9971
Viskozite (mPa.s)		
0 °C	1,819	1.792
20 °C	1,249	1,002
Kritik sıcaklık (°C)	457	374,2
Kritik basınç (mPa)	20,99	21,44

Yukarıdaki tabloda hidrojen peroksit ve suyun fiziksel özelliklerin karşılaştırması yer almaktadır.

Berrak, renksiz ve su ile her oranda karışabilen hidrojen peroksit ile yüksek derişimli sulu çözeltileri (> 65 % ağı./ağı.) bir organik çözücü olan karboksilik asit gibi çözücüler içerisinde çözünebilir. Distilasyon yöntemi ile ayrılabilen hidrojen peroksit ve su, bu sebeple azeotropik bir karışım oluşturmazlar. (C. W. Jones, 1999)

1.3 Hidrojen Peroksit Kullanım Alanları

Hidrojen peroksit güçlü oksidasyon özelliği sebebiyle endüstride birden fazla sektörde karşımıza çıkmaktadır. Yeşil oksidan olarak anılan hidrojen peroksit, kağıt ve kumaş ağartma, tekstil atıksularının arıtılması, diş beyazlatma, deterjan uygulamaları ve saç boyama gibi çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır.



Şekil 1.1 : Hidrojen peroksitin kullanım alanları (Campos-Martin ve diğ., 2006)

Hidrojen peroksit en önemli uygulama alanlarından biri kağıt hamuru ve kağıt ağartmada kullanılmasıdır. (Campos-Martin ve diğ., 2006) Bu işlem için kullanılan klor bazlı ağartıcıların yerini hidrojen peroksit alır ve atık çıkışlarında halojenli ürün oluşumu engellenmiş olur. Ağartıcı olarak kullanımı, lignin yapılarındaki çeşitli kromoforları ortadan kaldıran alkali ortamdaki hidrojen peroksit (1^-) anyonuna dayanır. Kimyasal ve mekanik hamurdaki renkli lignin kalıntılarının yanı sıra, geri dönüştürülmüş kağıdın ağartılmasında hidrojen peroksit kullanılır. Bu işlemde, baskı

boyalarını çıkarmak için H_2O_2 ve indirgeyici ağartma adımlarının sodyum ditiyonit ile bir kombinasyonu kullanılır. (Campos-Martin ve diğ., 2006)

Hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit ve sodyum hidrosülfid gibi diğer alternatiflere göre sürekli işlemeye uygun olması, ciddi toksisite veya atık sorunları oluşturmaması ve aşındırıcı olmaması gibi avantajları sebebiyle tekstil endüstrisindeki terbiye işleminde ağartıcı olarak kullanılmaktadır. (Campos-Martin ve diğ., 2006; Ersoy E., 2005) Bazı ortamda daha iyi ağartma eğilimi gösteren H_2O_2 , sentetik elyaflar üzerinde ağartıcı etkisi olmayıp, karışım elyafların terbiyesinde kullanılır. (Ersoy E., 2005)

Hidrojen peroksit içeren renk koruyucu çamaşır ağartıcıları, hipoklorit içeren ağartıcıların yerini almıştır. Bu durumda hidrojen peroksit, suda çözündüğünde hidrojen peroksit salan sodyum perkarbonat ve sodyum perborat gibi kararlı öncülerle birlikte kullanılır. (Campos-Martin ve diğ., 2006)

Hidrojen peroksit şu anda kimya endüstrisinde birçok uygulama bulmaktadır. Pek çok organik ve inorganik kimyasalın, örneğin hidrazin, siyanojen, siyanojen klorür, brom, iyodik asit, yüksek saflıkta ferrik sülfat, perboratlar ve perkarbonatların imalatında ya doğrudan ya da bir peroksokarboksilik aside dönüşümün ardından kullanılır. (Campos-Martin ve diğ., 2006)

Hidrojen peroksitin organik sentezlerdeki tipik uygulamaları arasında oksidasyon (Campos-Martin ve diğ., 2006), epoksidasyon, hidroksilasyon (Bremner ve diğ., 2000) ve oksohalojenasyon reaksiyonları (alev geciktiriciler) (Ligtenbarg ve diğ., 2003) ve ayrıca emülsiyon polimerizasyon reaksiyonlarının (benzilperoksit, laurilperoksit) başlatılması yer alır. (Immanuel ve diğ., 2003)

Madencilik ve metal işlemedeki bir dizi uygulama, hidrojen peroksiti içerir. (Jennings ve diğ., 2000) Bu alandaki tipik uygulamalar arasında uranyum ekstraksiyonu ve saflaştırılması, altın geri kazanımı, krom, bakır, kobalt, tungsten, molibden ve diğer metallerin ekstraksiyonu ve ayrılması ve metal finisaj yer alır.

Yüksek saflıkta hidrojen peroksit, elektronik endüstrisinde germanyum ve silikon yarı iletken levhaların temizlenmesi ve baskılı devre kartlarının aşındırılması için kullanılır. Çeşitli elektronik ve yarı iletken uygulamalar için, 10 ppb (milyarda parça), 1 ppb, 0,1 ppb ve 0,01 ppb'nin altındaki toplam katyonik safsızlık seviyeleri ile yüksek saflıkta hidrojen peroksit mevcuttur. Hidrojen sülfür, S içeren hidrokarbonlar, nitrojen

oksitler ve kükürt dioksit, kimyasal ve farmasötik sentezlerde, grafit, titanyum dioksit ve sülfürik asit üretiminde ve ayrıca kükürt içeren yakıtların yakılmasında üretilen egzoz gazlarından hidrojen peroksit ile uzaklaştırılabilir.

Hidroksilradikaller, flordan sonra mevcut en güçlü ikinci oksidandır. Sulu bir temizleme sıvısında absorplandıktan sonra, nitrojen ve kükürt oksitleri, merkaptanlar ve atık gazların diğer bazı toksik kokulu bileşenleri, hidrojen peroksit ile oksidasyon yoluyla uzaklaştırılabilir. Örnekler, asitleme işlemleri sırasında NO_x 'in uzaklaştırılmasını, hayvan karkaslarından çıkan gaz halindeki atıkların kokularının giderilmesini ve kükürt dioksitin oksidasyonunu içerir.

Nefes aldığımız ortamlarda hava kalitesini en iyi düzeye getirebilmek için yeni kullanımına başlanan hava temizleme cihazlarının çalışma mekanizması fotosenteze benzer bir kimyasal reaksiyona dayalıdır. Buna göre, cihaz içinde bulunan filtredeki titanyum oksit ışık alarak hidrojen peroksit ile reaksiyona girer ve yüksek oksidasyon potansiyelli hidroksil radikallerini oluşturur. Cihaz havayı süzerek ortamda bulunan toz, sigara dumanı ve polenleri temizlerken hidrojen peroksitin dezenfektan özelliği ile de zararlı bakteri, mikroorganizma ve virüslerin etkinliğini azaltmaktadır.

Su arıtmada kullanılan yöntemler basit, katalitik ve ileri oksidasyon yöntemleridir. Basit yöntem, başka kimyasal veya araç ilavesi olmadan su yoluna hidrojen peroksitin enjeksiyonu yapılarak gerçekleştirilir. Bu yöntem biyolojik büyümeyi kontrol altına alır; oksijen ihtiyacını karşılar; klor kalıntılarını uzaklaştırır; sülfidlerin, metallerin ve diğer kolay yükseltgenen BOİ/KOİ bileşenlerinin yükseltgenmesini sağlar.(Lin ve Chen, 1997)

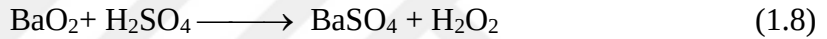
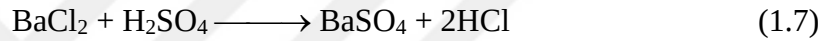
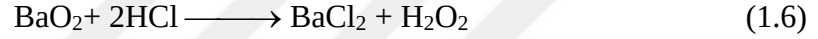
Katalitik yöntem, zor yükseltgenen kirleticiler için H_2O_2 yanında demir, bakır, mangan gibi katalizörlerin ilavesiyle gerçekleştirilir. Bu katalizörler saatler ve günler gerektiren H_2O_2 reaksiyonlarını hızlandırır. (Qiu ve diğ., 2005) İleri Oksidasyon yöntemi ise, H_2O_2 teknolojisinde yeni bir gelişme olup bir metal katalizörü ilavesi yapılmadan reaktif oksijen radikallerinin oluşumuna dayalıdır. Bunun için hidrojen peroksit UV ışıması veya ozon ile muamele edilir. Bu yöntemle kalıntı ve çamur oluşmaksızın dezenfeksiyon işlemi tamamlanmış olur. Bu teknoloji atık sulardan içme suyuna kadar geniş uygulama olanağına sahiptir. (L O Opez Cisneros ve diğ., 2002)

Hidrojen peroksit, kanalizasyon borularında oluşan hidrojen sülfürün (H_2S) giderilmesi için belediye atıksu arıtımında kullanılır. Hidrojen peroksitin en önemli

çevresel uygulaması, çok çeşitli endüstriyel atıkların arıtılmasıdır. Siyanür, tiyosiyanat, nitrit, klorür, hipoklorit ve organik madde H_2O_2 işlemi ile verimli bir şekilde uzaklaştırılabilir. (Kosaka ve diğ., 2001) Hidrojen peroksit ayrıca daha karmaşık ileri oksidasyon süreçlerinde hidroksil radikallerinin kaynağı olarak kullanılır. (Chidambara Raj ve Quen, 2005)

1.4 Hidrojen Peroksit Üretim Yöntemleri

Hidrojen peroksit ilk olarak 1818 yılında Thenard tarafında keşfedilen baryum peroksidin nitrik asit ile tepkimesi sonucu üretilmiştir. Farklı asitler ile denemeler yapıp, yöntem geliştirilmiştir. Kullanılan asitler ile tepkime denklemleri Denklem 1.6-1.8'deki gibidir.

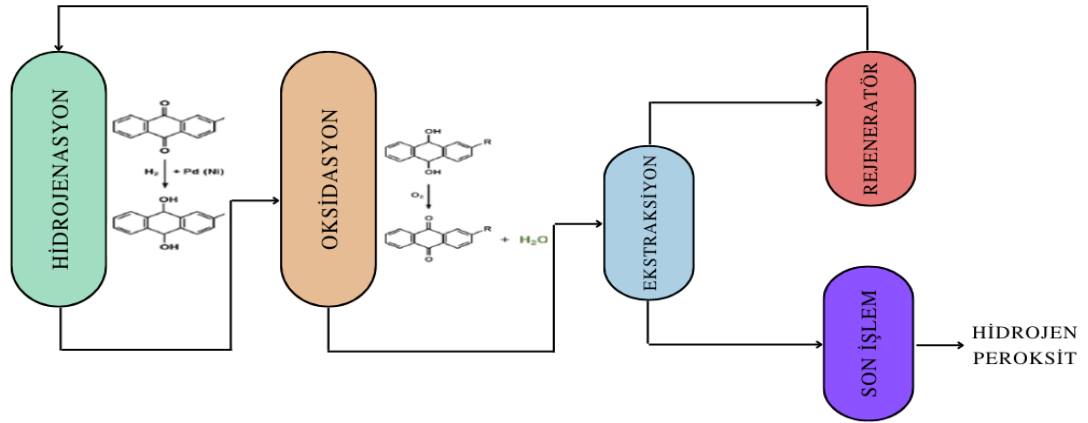


Thenard hidrojen peroksitin ticari olarak üretilmesi için 1880'li yıllarda temel oluşturmuştur. Bu proseste baryum sülfat oluşması ve oluşan bu ürünün beyazlatıcı olarak kullanılması prosesi daha yararlı kılmıştır. Bu yöntem ile elde edilen %3'lük sıvı hidrojen peroksit, düşük içeriğe sahip olması, üretim maliyeti ve safsızlıklardan dolayı oluşan kararsız yapı, ihtiyacı tam karşılayamama durumunu ortaya koymuştur. (Bohnet ve diğ., 2003) Farklı yöntemler ile hidrojen peroksit üretilmiştir. Her yöntemin kendi içinde avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır.

1.4.1 Antrakinon oksidasyonu ile üretim

İlk ticari antrakinon otooksidasyon işlemi (günde 1 metrik ton H_2O_2), 1940'larda Almanya'da IG Farbenindustrie tarafından tanıtıldı. Sonraki elli yılda dünya çapında inşa edilen tüm antrakinon bazlı üretim tesisleri orijinal konsepti korudu. Bununla birlikte, dört ana adımın her birinde önemli iyileştirmeler yapıldı: hidrojenasyon, oksidasyon, hidrojen peroksit ekstraksiyonu ve çalışma solüsyonunun işlenmesi.

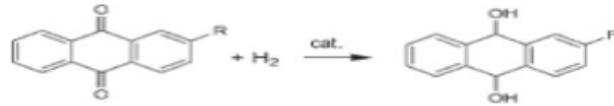
Aşağıda gösterilen Şekil 1.2'de antrakinon oksidasyonu ile hidrojen peroksit üretim aşamaları ayrıntılı şekilde verilmiştir. Temel taş olarak proseste gerçekleşen reaksiyonlar Riedl-Pfleiderer sürecini içermektedir. Bu süreçte birden fazla reaksiyon meydana gelmektedir.



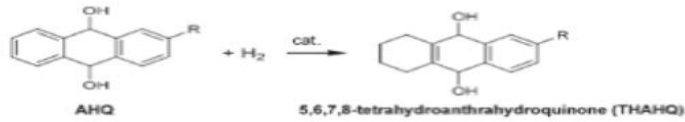
Şekil 1.2 : Antrakinon oksidasyonu ile hidrojen peroksit üretim aşamaları (Yang ve diğ., 2018)

Şu anda hidrojen peroksit üretiminin en büyük bölümünü oluşturan Riedl-Pfleiderer sürecini içeren ana reaksiyonlar,(Rield ve Pfeleiderer, 1936) Şekil 1.3.a 'da çözücüler, ilgili antrakinol veya antrahidrokinona katalitik olarak hidrojenlenmesi gösterilmektedir.

a)Antrakinon hidrojenasyonu



b)Hidrojenasyon halkası



c)Hidrojen peroksit formasyonu



d)Hidrojen peroksit formasyonu



Şekil 1.3 : Antrakinon otooksidasyon reaksiyonları(Campos-Martin ve diğ., 2006)

Bununla birlikte, bir yan reaksiyon, ikame edilmemiş aromatik halkanın 5,6,7,8 tetrahydroantrahidrokinon verecek şekilde hidrojenlenmesidir. (Şekil 1.3.b) AHQ içeren solüsyon hidrojenasyon katalizöründen ayrılır ve daha sonra orijinal

antrakinonu yeniden oluşturmak için hava ile oksitlenir (Şekil 1.3.c-d) ve aynı anda eş moleküler miktarlarda hidrojen peroksit üretir.(H. Bünger, 1989)

Hidrojen peroksit, organik çalışma solüsyonundan, genellikle ağırlıkça %30 H₂O₂ olan bir solüsyon üretmek için bir ters akım kolonunda demineralize su ile sıyrılır. Sulu H₂O₂ daha sonra safsızlıkları gidermek ve konsantrasyonu %70'e kadar artırmak için damıtılır ve solvent/antrakinon karışımı geri dönüştürülür. Şekil 1.3'deki a-d reaksiyonları, bu süreçte yer alan reaksiyonların yalnızca aşırı basitleştirilmesini temsil eder. Bu süreçte bir dizi yan reaksiyon meydana gelebilir ve bu da net antrakinon tüketimine yol açar.

AO işleminin avantajı, döngü başına çok yüksek hidrojen peroksit verimidir. Bununla birlikte, başlıca dezavantajları, yalnızca çözeltinin ve hidrojenasyon katalizörünün yenilenmesini gerektiren yan reaksiyonlardan değil, aynı zamanda hidrojen peroksit ürününden organik safsızlıkların çıkarılmasıyla ilgili ayırma adımlarından da kaynaklanmaktadır. Döngü başına yüksek hidrojen peroksit verimine rağmen, literatürde her işlem adımı için iyileştirmeler önerilmiştir.

Hidrojenasyon Basamağı

Çalışma çözeltisi, 4 bar'a kadar bir hidrojen kısmi basıncı altında 40-50 C sıcaklıklarda bir katalizör üzerinde hidrojenlenir. Hidrojenasyonun kapsamı (AQ'nun AHQ'ya dönüşümü) dikkatle kontrol edilir ve ikincil hidrojenasyon reaksiyonlarını en aza indirmek için %60'ın altında tutulur. Hidrojenasyon adımı nikel ve destekli Pd katalizörleri kullanılmıştır. (Albers ve diğ., 2001)

Orijinal proseste AQ'nun azaltılması için Raney nikel katalizörleri kullanıldı, ancak bu prosesin iki ciddi dezavantajı var: aşırı hidrojenasyon ve hızlı deaktivasyon. Paladyum bazlı ikinci nesil katalizörler daha seçicidir, ancak hidrojenasyon yan ürünleri tamamen önlenemez (ekstra hidrojen ve antrakinon tüketimi). Bu nedenle, sadece karbonil grubunu hidrojene eden ve aromatik halkayı bozulmadan bırakan oldukça seçici bir katalizör oldukça arzu edilir olacaktır. Bu gereksinimler, kimyasal olarak indirgenmiş nano boyutlu amorf Ni/B (X. Chen ve diğ., 2003; B. Liu ve diğ., 2002) ve Ni/Cr/B (Králik ve Biffis, 2001) alaşımlarına dayalı yeni nesil katalizörler tarafından karşılanmaktadır.

Amorf Ni/B alaşımları, AQ hidrojenasyonunda iyi performans gösterir. (B. Liu ve diğ., 2002) Amorf Ni/B alaşımının hidrojenasyon aktivitesi, La/Ni=0.034'lük bir atomik

orana kadar La dahil edildiğinde artar; daha verimli hidrojenasyon adımı, genel süreçte bir iyileşmeye yol açar. Bu Ni/B katalizörlerinin daha iyi performansı, esasen, hidrojenasyon reaksiyonları için uygun olduğu gösterilen amorf yapılarına bağlanabilir. (Gallezot ve diğ., 1994; Molnar ve diğ., 1989) Aktivitedeki artış, daha fazla sayıda aktif hidrojenasyon merkezine yol açan La varlığında Ni'nin daha iyi dağılmasına bağlanabilir.

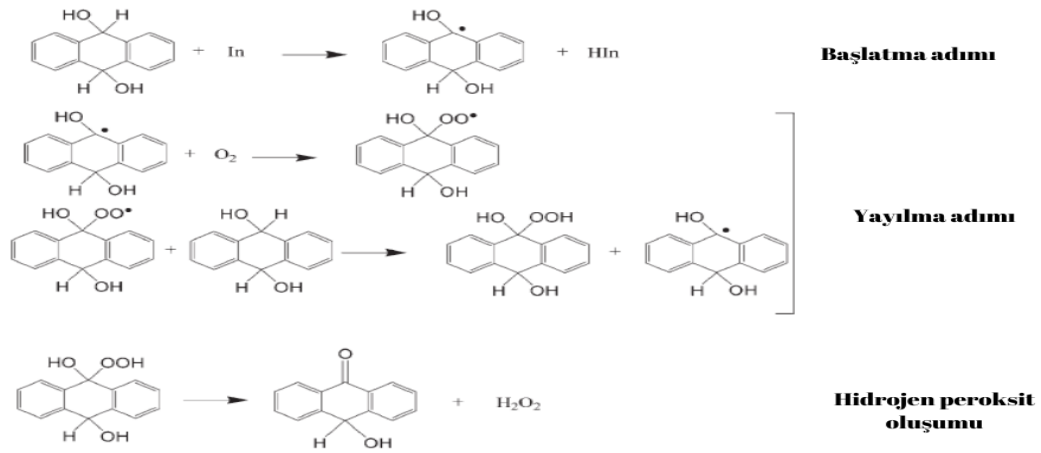
Kararlı bir reaksiyon sistemi, yan ürünlerin oluşumunu en aza indirir ve H₂O₂ verimlerinin artmasına neden olur.(Rield ve Pfliderer, 1936) H₂O₂ verimi, 60 dakikalık bir reaksiyon süresi boyunca %100'e kadar keskin bir şekilde artar ve ardından çok yavaş düşer. Krom türleri, oksijen atomu üzerindeki yalnız elektron çiftini kabul ederek karbonil grubunu aktive etmek için bir Lewis asidi gibi davranır.(Molnar ve diğ., 1989) Bu aktivasyon, nikel üzerinde ayrılarak adsorbe edilen hidrojen tarafından karbon atomunun nükleofilik saldırısını destekler, böylece karbonil grubunun artan hidrojenasyon aktivitesine ve dolayısıyla AQ'nun AHQ'ya hidrojenasyonunda daha fazla seçiciliğe yol açar. Antrakınon işleminin hidrojenasyon aşaması için en yaygın katalizörler, Al₂SO₃, SiO₂ ve SiO₂/Al₂SO₃ üzerinde desteklenen paladyuma dayanır.(Rield ve Pfliderer, 1936) Destekli Pd katalizörlerinin seçiciliği, destekleyiciler eklenerek veya desteğin doğası değiştirilerek geliştirilebilir. Hem bulamaç hem de sabit yatak işlemi için yeni nesil hidrojenasyon katalizörleri, işlevselleştirilmiş reçineler üzerinde desteklenen paladyum katalizörlerine dayanmaktadır.(Biffis ve diğ., 2002; Shibata ve Masumoto, 1987) Patent literatüründe (Dietolf Dipl Chem Dr Simon, 1985) son zamanlarda başarıyla uygulanan bir Pd⁺² polietilenimin sistemi anlatılmaktadır. %1-10 Pd içeren poli(4-vinilpiridin) (PVP) ve polianilin (PANI) gibi substratların AQ hidrojenasyonu için etkili olduğu gösterildi. (Drelinkiewicz ve diğ., 2000; Drelinkiewicz ve Hasik, 2001) Paladyumun indirgenmesiyle üretilen çok küçük Pd⁰ partikülleri Polimer taneleri üzerinde çökeltilebilir hidroksit (veya oksit), AHQ bozulmasına yönelik en yüksek aktiviteyi ve aynı zamanda en düşük eğilimi gösterir. Hidrojenasyon adımının bir başka önemli iyileştirmesi, Solvay tarafından geliştirilen köpük rejimi konseptine dayanmaktadır. (Vandenberg D, 1998) Bu hidrojenasyon reaksiyonu, aşağıdaki aralıktaki hidrojenleyici gazın yüzey hızı ile orta sıcaklıkta (50-70 °C) gerçekleştirilir.

3 ila 10 cms⁻¹ ve 0,5 ila 1,0 cms⁻¹ aralığında sıvı yüzey hızı, sıvı/gaz oranı 0,15'in altında tutulur. Bu koşullar altında, elde edilen yüksek hidrojenasyon oranlarına

rağmen, aşırı hidrojenasyon ile çalışma solüsyonunda herhangi bir bozunma gözlenmez. Hidrojenasyon reaksiyonu mikrodalga radyasyonu ile de geliştirilebilir. Bir örnek, %5 Pd/C katalizörü ve %70 aromatik hidrokarbon çözücünün yanı sıra trioktilfosfat ve tetrabütil üre içeren bir karışımda AQ/THAHQ içeren bir çalışma solüsyonu kullanan Kemira'nın yaklaşımıdır. (Kemira Oyj, 2002)

Oksidasyon Basamağı

Hidrokinon, hidrojen peroksit üretmek ve kinon'u yeniden oluşturmak için genellikle hava yoluyla oksitlenir. Oksidasyon, çözelti içerisinde 30-60 C'de ve atmosfer basıncına yakın basınçta hava köpürterek katalitik olmayan bir şekilde gerçekleştirilir. Bu reaksiyon, iyi belgelenmiş bir serbest radikal zincir mekanizması aracılığıyla gerçekleşir. (Şekil 1.4). (Sheldhon ve Kochi, 1981)



Şekil 1.4 : Antrahidrokinon oksidasyonu reaksiyonu tarafından hidrojen peroksit üretimi (Sheldhon ve Kochi, 1981)

İlk adımda, AHQ'nun üçüncül bir hidrojen atomu, hidrojen peroksitte bir safsızlık olabilen bir başlatıcı tarafından soyutlanır. Üretilen radikal oksijen ile reaksiyona girerek bir hidroperoksil radikali oluşturur, bu da ikinci bir AHQ molekülü ile reaksiyona girerek kararsız bir alkol hidroperoksit ve bir AHQ radikali verir. İlk ürün bir keton ve hidrojen peroksit ayrışır ve ikincisi başka bir yayılma döngüsünü başlatır. Degussa tarafından önerilen geliştirilmiş bir yöntem, THAHQ içeren bir çalışma solüsyonunun oksidasyonu için katalizör olarak ikincil bir amin içerir. (Haas T., 2001) Oksidasyon reaksiyonu, çalışma solüsyonuna di-n-oktilamin gibi suda az çözünür bir ikincil aminin ağ/ağ %0.1 eklenmesiyle hızlandırılabilir. Hidrojen

peroksit, su ile özütlenir ve verim, teorik hidrojen peroksit miktarının yaklaşık %95'dir. (Campos-Martin et al., 2006)

THAHQ'nun oksidasyonu, endüstriyel hidrojen peroksit üretiminde bir başka önemli reaksiyondur. Bu reaksiyon, gaz-sıvı ara yüzeyinde moleküler oksijen ile meydana gelir ve hızı, sıvı film boyunca oksijenin kütle transferinden güçlü bir şekilde etkilenir. (Santacesaria ve diğ., 1987, 1999) Bu nedenle, endüstriyel reaktörlerde hem ara yüzey alanı hem de sıvı tutma hacmi maksimize edilmelidir. İkinci dereceden bir kinetik denklem, reaksiyon hızlarını tatmin edici bir şekilde tanımlar. Oksijenin hidrokinon ile bir kompleks oluşturması ve ardından Şekil 1.4'te gösterildiği gibi karşılık gelen hidroperoksiti vermek üzere hızla reaksiyona giren iki radikalın oluşması mümkündür.

Radikallerin oluşumu hız belirleyici adım olacaktır ve sonuç olarak reaksiyon hızları Denklem (1.9) ile ifade edilebilir, burada K_e , kompleksin oluşumu için denge sabitidir, k , gerçek kinetik sabittir ve $[C_R]$, THAHQ radikalının konsantrasyonudur.

$$r = k [\text{kompleks}] = k K_e [C_R][O_2] \quad (1.9)$$

62.7 kJmol⁻¹'lik bir aktivasyon enerjisi, farklı sıcaklıklarda kesikli koşullar (Tylko ve diğ., 2006) altında gerçekleştirilen deneylerden hesaplanmıştır. Bu sonuç, radikal mekanizmanın (Denklem 1.9) klasik otooksidasyon mekanizmasından daha güvenilirdir.

Hidrojen Peroksit Ekstraksiyonu Basamağı

Hidrojen peroksit, çalışma solüsyonundan farklı yöntemlerle ayrılabilir, ancak en yaygın olarak kullanılanlar su ile ekstraksiyonu içerir. Çalışma solüsyonundaki hidrojen peroksit, ağırlık/ağırlık olarak %0.8 ile %1,9 arasında bir konsantrasyona sahiptir ve verimli özütleyiciler %95'ten fazlasını geri kazanabilir. Bu ham ürünlerdeki hidrojen peroksit konsantrasyonu %25 ile %45 arasındadır ve saflık ve konsantrasyon açısından ticari dereceleri karşılamak için daha ileri adımlar gereklidir. AHQ'nun oksidasyonunu ve hidrojen peroksitin ayrılmasını tek bir adımda birleştirmek için son derece kullanışlı bir kavram, yakın zamanda geliştirilen reaktif ayırma işlemidir. Reaktif ayırma teknolojisi böylece sermaye ve işletme maliyetlerinde önemli tasarruflar sağlar. AHQ'nun oksijen ile oksidasyonu ve antrakınon çalışma solüsyonundan hidrojen peroksitin ekstraksiyonu, bir elek plaka kolonunda gerçekleştirildiğinde, gaz fazının yüzeysel katılığı ile hem AHQ'nun dönüşümü hem de ekstraksiyon verimliliği artar.(Sovilj ve Knezevic, 1994) Bu artış, oksijenin (reaktif

gaz) ve dağılmış fazın (reaktif sıvı faz) salınım hareketlerinden dolayı temas süresindeki bir artıştan ve/veya dağılmış ve gaz halindeki fazların muhafaza hacimlerindeki bir artıştan kaynaklanabilir. (Danckwerts P.V, 1970) Alternatif olarak, gaz-sıvı ara yüzeyindeki kütle transfer katsayısı, reaktif gazın artan akış hızı ile artar (Dehkordi, 2001, 2002) ve böylece oksidasyon hızı artar ve AHQ'nun dönüşümü iyileştirilir.

1.4.2 Alkollerin oksidasyonu ile üretim

Hidrojen peroksit üretimi için kullanılan alternatif yöntemlerden biri de alkollerin oksidasyonudur. Kullanılan yöntemlerde 2-propanol ve metilbenzilalkol yer almaktadır.

2-Propanol

Hidrojen peroksit üretiminin başka bir alternatifi, bir yan ürün olarak bir aldehit veya keton üreten birincil veya ikincil alkollerin kısmi oksidasyonudur. (Roberts H.C, 1945) Bu sıvı faz prosesi, 2-propanolün otooksidasyonuna dayanır. (Şekil 1.5)



Şekil 1.5 : Sekonder alkol oksidasyonu tarafından hidrojen peroksit sentezi (Campos-Martin ve diğ., 2006)

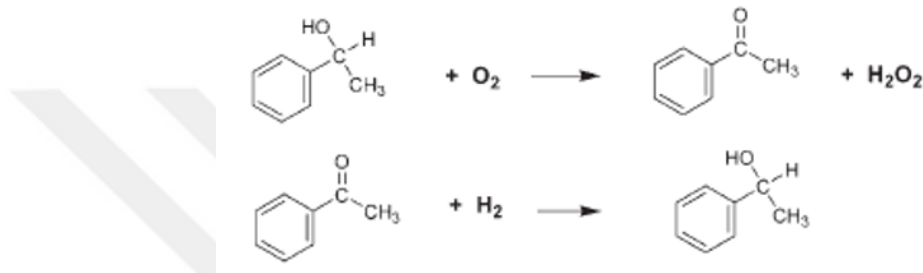
1957'den 1980'e kadar Shell Chemical tarafından kullanılan bu işlemde, hidrojen peroksit içeren 2-propanol/su azeotropu, orta sıcaklıklarda (90-140 °C), basınç altında (10-20 bar) ve oksijenle zenginleştirilmiş bir gaz akımı (%80-90 O₂) ile oksitlenir. Asetik asit ve diğer yan ürünlerin oluşumunu azaltmak için, döngü başına izopropil dönüşümü %15'in altında tutulur ve oksidasyon reaksiyonu, azalan sıcaklıklarda birbirini izleyen birkaç adımda gerçekleştirilir.

Oluşan hidrojen peroksitin ayrışmasını önlemek için reaksiyon kabı emaye kaplı çelikten veya pasifleştirilmiş çelikten yapılmalıdır. Dönüştürülmemiş 2-propanol, aseton ve hidrojen peroksit içeren ürün karışımı, buharlaştırma yoluyla ayrılır. Su ve organik bileşikler daha sonra aseton ve 2-propanolün geri kazanılması için damıtılır. Buharlaştırıcının tabanında yoğunlaşan hidrojen peroksit, konsantrasyonunu %50'nin

altında tutmak için su ile seyreltilir ve karşı akımlı bir çözücü-ekstraksiyon kolonunda daha da saflaştırılır. Alkol oksidasyonu ile üretilen hidrojen peroksitin kalitesi, alkolün peroksit fazındaki çözünürlüğü nedeniyle AO işleminden daha kötüdür, bu da yüksek bir H₂O₂ saflığı elde etmeyi zorlaştırır.

Metilbenzilalkol

Lyondell Chemical (eski adıyla Arco Chemical) ve Repsol QuNmica, paralel olarak bir metilbenzilalkolün oksidasyonuna dayalı hidrojen peroksit üretimi için bir süreç geliştirdi (Şekil 1.6). MBA, propilen/oksit/stiren işlemlerinin bir yan ürünüdür.



Şekil 1.6 : MBA oksidasyonu yoluyla hidrojen peroksit sentezi (Campos-Martin ve diğ., 2006)

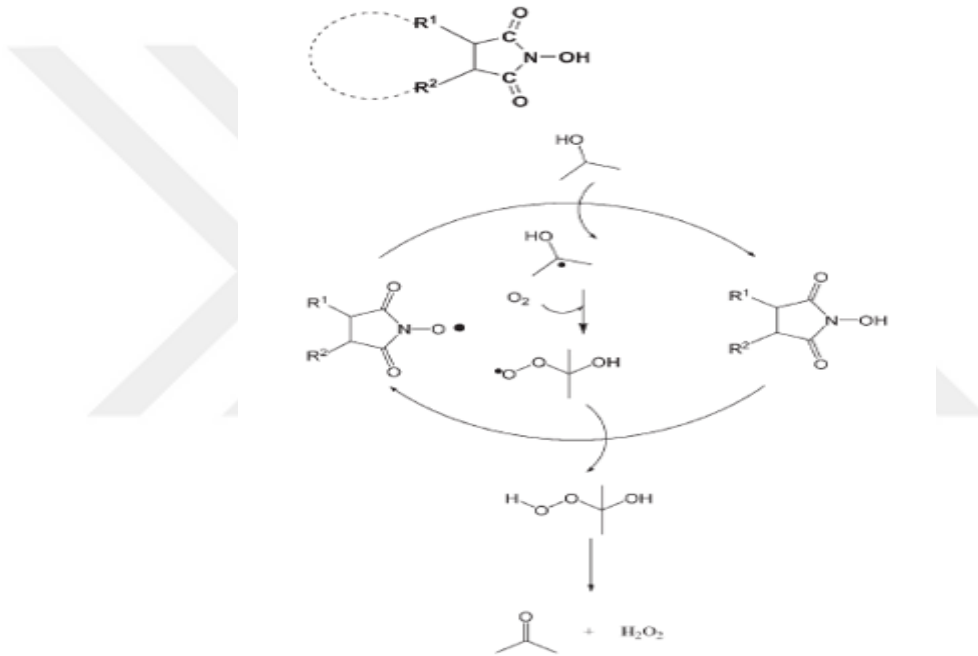
MBA'nın sıvı fazda oksidasyonu genellikle katalizör yokluğunda 120°C ila 180°C arasındaki sıcaklıklarda ve 3 ila 10 bar arasındaki basınçlarda gerçekleştirilir. (Leyshon D., 1993) Patent, %32'lik bir MBA dönüşümü ve %97'lik bir H₂O₂ seçiciliği talep etmektedir. (Leyshon D., 1993) Sıvı fazda elde edilen yaklaşık %7,5'lik hidrojen peroksit içeriği, geleneksel antrakinon bazlı işlemle elde edilenden çok daha yüksektir.

Sıvı hidrojen peroksit akımı, hidrojen peroksit ürününü istenen konsantrasyonda geri kazanmak için ekstraksiyon ve damıtma birimlerine beslenir. Distilat, asetofenonu metilbenzilalkol içine geri dönüştürmek için hidrojenlenir.

Orijinal konseptte hidrojen peroksit ve asetofenon vermek üzere metilbenzilalkolün (James ve Weissbercer, 1938) katalitik olmayan oksidasyonunu içermesine rağmen, oksidasyon bir katalizör varlığında da gerçekleştirilebilir. Birkaç nikel(II) b-diketon kompleksi homojen katalizörler olarak kullanıldı, çünkü bu kompleksler hidrojen peroksitin ayrışmasını katalize etmezler. (Campos-Martin ve diğ., 2006) Genel bir kural olarak, nikel ilavesi alkol dönüşümünü artırır, ancak hidrojen peroksit verimi kullanılan ligandın doğasına bağlıdır.

2-asetilsiklopentanoat gibi döngüsel b-diketonlar veya 2-asetilsikloheksanoat, H_2O_2 için verimi ve seçiciliği artırır, ancak bazik ligandlarla nikel kompleksleri oksidasyon reaksiyonunu engeller.

Yakın tarihli bir patent (Ishii Y., 2000), birincil ve ikincil alkollerin moleküler oksijen ile oksidasyonunun, bir N-hidroksiimid varlığında verimli bir şekilde hidrojen peroksit üretebileceğini iddia etmektedir. (Şekil 1.7) Bu süreçteki N-hidroksiimid, ikincil alkolden radikallerin oluşumunu destekler. (Sheldon ve Arenas, 2004) Hem reaksiyon hızını hem de seçiciliği arttırmak için imid katalizörü ile kombinasyon halinde bir promotör de kullanılabilir.

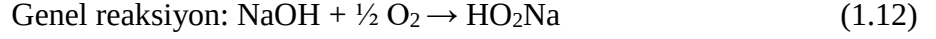
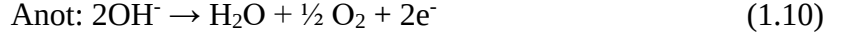


Şekil 1.7 : N-hidroksiimidin aktivasyonu ve ikincil alkollerin oksidasyonu için önerilen katalitik döngü (Sheldon ve Arenas, 2004)

Karbonil içeren organik bileşikler, geçiş metali tuzları ve Grup 15 ve 16 elementlerinin organik tuzları dahil olmak üzere birçok bileşiğin hedef reaksiyonu desteklediği bulunmuştur. MBA'nın birlikte oksidasyonuna izin veren bir reaktif çözücü eklenerek bu proseste önemli bir gelişme sağlandı. (Frutos Escrig P., 2001; Oyague J.A.D., 1997) Hidrokarbonların birlikte oksidasyonu uzun süredir biliniyordu, (Russell, 1956) ancak bu metodoloji henüz uygulanmadı. ikincil alkollerin oksidasyonuna uygulanır. Bu yöntem, yüksek konsantrasyonlarda H_2O_2 ve tüketilen MBA (>%99) ile ilgili olarak H_2O_2 için çok yüksek seçicilik sağlar. (Frutos Escrig P., 2001; Oyague J.A.D., 1997)

1.4.3 Elektrokimyasal sentez ile üretim

Hidrojen peroksit, bir elektrokimyasal hücrede (Dow işlemi) seyreltik bir NaOH çözeltisinin elektrolizi ile sentezlenebilir. Anodik ve katodik reaksiyonlar Denklemler (1.10)–(1.12)'de verilmiştir.



Alkalın peroksit, damlama yataklı bir katotta oksijenin katodik indirgenmesiyle 1:1.7'lik bir H₂O₂/NaOH ağırlık oranında sentezlenir. Bu katot, atmosferik basınçta O₂ transferini kolaylaştırmak için karbon siyahı ve bir florokarbon bağlayıcı ile kaplanmış grafit yongalardan oluşur.(Foller ve Bombard, 1995) 2,3 V ve 62 mAcm⁻²'de çalışan bir hücre, %90'lık bir akım verimliliğinde 1,6–1,8:1'lik bir NaOH/HO₂ ağırlık oranı verir. Damlatmalı yataklı katodun bir iyon değişimi ile birleştirilmesi membran, %95 akım verimliliği ile %5,0 a/a NaOH içinde %2,1 a/a HO₂ çözeltisi sağlar.(Henricson K., 1993) Demineralize su içinde bir NaOH çözeltisinden oluşan anolit, hücrenin anot bölmesine beslenir. Bir Na₄edta (edta=etilendiamin-N,N,N',N'-tetraasetat) çözeltisi, elektrolitte %0.002'nin üzerinde bir çözelti konsantrasyonunu korumaya yetecek bir oranda eser metal temizleyici olarak anolite eklenir. Bu alkali peroksit teknolojisi, hamur ağartma gibi ürünlerdeki peroksidi kostik sodadan ayırmanın gerekli olmadığı uygulamalar için en uygun olanıdır. Pulpa ağartma için entegre bir elektrokimyasal sentetik prosesin patenti alınmıştır.(Gopal R., 2002)

Elektrolit olarak sülfürik asit çözeltisi içeren yeni bir membran tipi elektrokimyasal hücre de rapor edilmiştir.(McKetta J., 1988) Poli (4-vinilpiridinyum-p-toluensülfonat (PVPPTS) ilavesi hücre performansını artırır ve daha yüksek akım yoğunluğu, daha düşük hücre voltajı ve daha yüksek peroksit konsantrasyonları elde edilir. (Campos-Martin ve diğ., 2006)

1.4.4 Alternatif yöntemler ile üretim

Yukarıda bahsedilen yöntemler dışında literatürde hakkında araştırma yapılmış alternatif yöntemler mevcuttur. Hidrojen peroksitin tam potansiyelinden yararlanmak için, kullanım noktasında uygulanabilen basit bir üretim sürecine ihtiyaç vardır. Bu, doğrudan H₂ ve O₂'den hidrojen peroksit üreten temiz bir teknolojiye dayalı yeni yaklaşımların hedefidir. (Campos-Martin ve diğ., 2006)

Doğrudan sentez ile üretim

AO işlemindeki en bariz zorluk, H_2O_2 'nin sulu bir ortamda H_2 ve O_2 'den doğrudan sentezidir. Doğrudan H_2O_2 sentezine ilişkin ilk patent 1914'te Henkel ve Weber'e verildi. (Henkei ve diğ., 1914) Ancak, 1914'ten sonra güvenlik sorunları nedeniyle çok az ilerleme kaydedildi (H_2-O_2 karışımı hacimce %4–94 H_2 aralığında yanıcıdır). Doğrudan proses, çevresel açıdan artan H_2O_2 talebi nedeniyle 1980'den sonra yeniden ilgi gördü.

H_2O_2 'nin H_2 ve O_2 'den doğrudan katalitik sentezine yönelik modern araştırma çağı, 1960'larda Imperial Chemical Industries (ICI) Ltd.'ye verilen bir patentle başladı. (Hooper, 1968) Daha da geliştirilmiş doğrudan H_2O_2 işleminin patenti Japonya'daki Tokuyama Soda Co. tarafından alınmıştır. 20 atm $P_{H_2} = 5:8$ atm'de kesikli bir reaktörde HCl ve H_2SO_4 içeren sulu bir ortamda H_2O_2 sentezi için silika destekli bir Pd katalizörü kullanıldı; ($P_{O_2} = 14:2$ atm ve $30^\circ C$). Reaksiyon, 20 saat sonra %6.6 mol sulu H_2O_2 solüsyonu üretti (Izumi Y., 1974)

Gosser ve Schwartz (Gosser ve diğ., 1986), yükseltilmiş basınçta desteklenen Pd katalizörleri üzerinden H_2O_2 (>%35 ağırlık) çözeltilerinin elde edilebileceğini bildirmiştir. Bu durumda patlama bölgesinde H_2/O_2 karışımları ile H_2O_2 sentezi gerçekleştirilmiştir. 1990'ların başından önce, çoğu geliştirme amaçlı doğrudan H_2O_2 işlemi, O_2 'de %10'un üzerinde H_2 içeren H_2/O_2 beslemesini kullanıyordu. Ancak bu konsantrasyonlar, H_2/O_2 karışımları için yanıcılık limitlerinin oldukça içindedir. Güvenlik sorunları nedeniyle, son zamanlarda doğrudan H_2O_2 sentezi, H_2 konsantrasyonu hacimce yaklaşık %5'in altında olan besleme akışları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. (Chuang K., 1992; Pralus C., 1991; Weynbergh J., 1995)

Hacimce %5'ten daha az H_2 içeren besleme akışları tipik olarak patlayıcı değildir. H_2O_2 'nin doğrudan sentezi, son otuz yılda birçok endüstriyel laboratuvarla kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. (Dalton ve Skinner, 1982; Rueter M., 2006) Bununla birlikte, 1980'lerde (Gosser L., 1989) DuPont'ta bazı başarılı girişimler gerçekleştirilmesine rağmen, toplu H_2O_2 üretimi için bugüne kadar hiçbir endüstriyel uygulama gerçekleştirilmemiştir. (Samanta, 2008)

1914'ten beri paladyumun, H_2 'nin oda sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta O_2 ile H_2O_2 'ye sıvı faz oksidasyonunu katalize ettiği bilinmektedir. Ancak, istenmeyen reaksiyonlar: (i) H_2 'nin seçici olmayan suya oksidasyonu ($H_2 + 0.5O_2 \rightarrow H_2O$ $\Delta H_{298K} = -241,6 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Delta G_{298K} = -237,2 \text{ kJmol}^{-1}$), (ii) H_2O_2 'nin ayrışması ($H_2O_2 \rightarrow H_2O + 0.5O_2$ $\Delta H_{298K} = -$

105,8 kJmol⁻¹, $\Delta G_{298K} = -116,8$ kJmol⁻¹) ve (iii) H₂O₂'nin hidrojenasyonu (H₂O₂ + H₂ → 2 H₂O $\Delta H_{298K} = -211,5$ kJmol⁻¹, $\Delta G_{298K} = -354,0$ kJmol⁻¹) ayrıca H₂'nin H₂O₂'ye seçici oksidasyonu ile birlikte paladyum tarafından katalize edilir. (H₂ + O₂ → H₂O₂ $\Delta H_{298K} = -135,9$ kJmol⁻¹, $\Delta G_{298K} = -120,4$ kJmol⁻¹). Tüm bu reaksiyonlar termodinamik olarak uygun ve oldukça ekzotermiktir. H₂'nin suya seçici olmayan oksidasyonu ve H₂O₂'nin hidrojenasyonu, H₂'nin H₂O₂'ye seçici oksidasyonundan termodinamik olarak çok daha uygundur. H₂O₂, doğrudan sentezin bir ara ürünü olduğundan ve termodinamik olarak sudan daha kararlı olduğundan, doğrudan işlemdeki H₂O₂ seçiciliği, H₂O₂'nin ardışık ayrışması ve hidrojenasyonu ve ayrıca H₂'nin seçici olmayan bir şekilde suya oksidasyonu ile ciddi şekilde sınırlıdır. Doğrudan H₂O₂ senteziyle ilgili diğer ciddi sorun, oldukça tehlikeli doğasıdır. O₂ ve havadaki (25°C ve 1 atmosferik basınçta) H₂ için tutuşabilirlik ve patlayabilirlik limitleri sırasıyla %4,0 H₂ (alt) ile %94 H₂ (üst) ve %15 H₂ (alt) ile %90 H₂ (üst) şeklindedir. (Lewis B., 1961) Artan basınçla patlama aralığı daha da genişler. Proses, tutuşma limitleri dahilinde çalıştırıldığında tehlikeli olabilir. Aslında, besleme olarak O₂ içinde yaklaşık %10 H₂ kullanan proses için pilot tesiste sık sık meydana gelen patlamalar nedeniyle, DuPont bu proses için pilot tesis çalışmalarını durdurmak zorunda kaldı. Yukarıdaki ciddi sorunlar nedeniyle H₂O₂'nin doğrudan sentezinin ortaya çıkardığı zorluklar, bir yüzyıldan fazla bir süredir katalizör bilim adamlarını büyüledi. (Samanta, 2008)

Doğrudan H₂O₂ sentez işlemindeki patlama tehlikeleri, patlama/yanma limitlerinden uzakta seyreltilmiş H₂/O₂ besleme akışları kullanılarak veya H₂/O₂'yi seyreltici olarak karbon dioksit, argon veya nitrojenle karıştırarak önlenabilir. Yukarıdaki önerme sadece akademik çalışma için iyi olsa da, H₂O₂ üretim oranları kabul edilemeyecek kadar düşük seviyelere düştüğü için pratik olarak pek çekici değildir, bu da H₂O₂ için yoğun maliyetli ayırma/konsantrasyon adımlarına yol açacaktır. Bu nedenle, (i) bileşik Pd bazlı membran katalizörleri (Abate, Melada, ve diğ., 2006; Choudhary ve diğ., 2001; Choudhary V., 2002; H. Sun ve diğ., 1983) kullanılarak H₂O₂ 'nin doğrudan sentezi için tehlikesiz bir proses geliştirmek ve (ii) H₂O₂ verimini/seçiciliğini iyileştirmek için süreç değişiklikleri yoluyla. çaba gösterilmiştir.

Kompozit Pd bazlı membran katalizörünün kullanımı, H₂ ve H₂O₂'nin geri dönüşüm olmadan toplam dönüşümünü elde etmek ve aynı zamanda süreçteki patlama tehlikelerini önlemek için oldukça arzu edilen stokiyometrik H₂/O₂ beslemesini kullanan H₂O₂'nin doğrudan sentezine zarif bir yaklaşım sağlar. Pd membranları,

hidrojeni membranın içinden, oksijene doymuş bir çözeltinin aktif Pd fazı ile temas ettiği dış kısma doğru beslemek üzere tasarlanmıştır. Pd-zarı yalnızca H atomlarına karşı geçirgendir, ancak moleküler H₂'nin zarın diğer tarafına taşınmasını engeller. Bu tasarım H₂'nin tamamen tüketilmesine yol açabilir. (Choudhary ve diğ., 2001) Bununla birlikte, H₂O₂'nin membran katalizörleri üzerinden doğrudan sentezinde, H₂'nin membrandan taşınmasının hız sınırlayıcı olduğu düşünülmektedir. Choudhary ve diğ. (Choudhary ve diğ., 2001), a-Al₂SO₃ veya g- Al₂SO₃ membran desteği üzerinde biriken Pd-Ag alaşımlı katalizörün, doğrudan sentezde H₂O₂ oluşumu için çok az seçiciliğe sahip olduğunu veya hiç seçici olmadığını göstermiştir. Bununla birlikte, Pd-Ag zarı üzerinde ince bir Pd tabakası biriktirildiğinde, H₂O₂ seçiciliği önemli ölçüde iyileştirildi. H₂O₂ seçiciliği, membrandaki Pd filminin oksitlenmesiyle daha da geliştirildi.(Choudhary ve diğ., 2001) Strukul ve arkadaşları, H₂O₂'nin doğrudan sentezi için a- Al₂O₃ ve karbon kaplı aAl₂O₃ seramik membran desteklerinde Pd (Centi ve diğ., 2003; Melada ve diğ., 2005) bimetalik (yani Pd-Pt ve Pd-Ag) (Abate, Centi, ve diğ., 2006; Melada ve diğ., 2006) membran katalizörleri kullandılar. Yüksek yüzey alanlı karbon üzerinde biriken Pd ve Pd-Pt katalizörleri a-Al₂O₃ membranı üzerine kaplanmış, doğrudan sentezde ümit vaat eden H₂O₂ üretkenliği ve seçiciliği göstermiştir.(Abate, Centi, ve diğ., 2006; Centi ve diğ., 2003) Pd bazlı membran katalizörlerinin aktivitesinin/seçiciliğinin, membrandaki Pd'nin (Centi ve diğ., 2003; Melada ve diğ., 2005) ve metal parçacık boyutunun yanı sıra kullanılan membran desteklerinin tipine güçlü bir şekilde bağlı olduğu gösterilmiştir. Yaklaşık 8 nm boyutuna sahip olan Pd parçacıklarının, hem H₂'nin H₂O₂'ye dönüşümü için daha iyi aktivite hem de daha düşük H₂O₂ ayrışması dikkate alındığında en iyi H₂O₂ üretim seçiciliğini verdiği bulunmuştur.(Melada ve diğ., 2006)

Membran katalizör kullanımı patlayıcı karışımların oluşmasını engellese de, H₂O₂ oluşumu için esasen kütle taşıma ile kontrol edilen reaksiyon hızı endüstriyel uygulamalar için çok düşüktür. Membran boyunca hidrojen taşınması, artan H₂ basıncı ile arttırılabilir. Ancak daha yüksek basınçta çalıştırılması, Pd zarının geri dönüşü olmayan bir şekilde zarar görmesine yol açacaktır. Ayrıca, Pd-membranın büyütülmesi zorlu ve pahalı bir iştir. Bu nedenle, doğrudan proses geleneksel AO prosesine göre daha uygun maliyetli bir alternatif sunduğundan, H₂O₂'nin H₂ ve O₂'den doğrudan katalitik üretimine çok fazla endüstriyel çaba harcanmıştır.

Yakıt hücresi

H₂/O₂ yakıt hücresi sistemini kullanan yeni bir H₂O₂ sentezi yöntemi Yamanaka ve çalışma arkadaşları tarafından araştırılmıştır.(Otsuka ve Yamanaka, 1990; Yamanaka, Hashimoto, ve diğ., 2008) Yakıt hücresi yöntemi, O₂'nin H₂O₂'ye indirgenmesinin üç fazlı sınırdaki (O₂ gazları, sulu elektrolit ve katı katot) gerçekleştiği elektrokimyasal bir süreçtir. Yakıt hücresi sistemi, katalitik doğrudan sentezine göre iki temel avantaj sunar. Birincisi, H₂ ve O₂'nin doğrudan karıştırılmasıyla ilişkili patlama tehlikeleri, ikinci olarak, elektrolit membran nedeniyle O₂ ve H₂ ayrı ayrı beslendiğinden ve yakıt hücresi kurulumu nedeniyle H₂O₂ oluşumuyla birlikte elektrik enerjisi üretimi ortadan kaldırılır.

Yamanaka ve ark.(Yamanaka ve diğ., 2003), H₂O₂'nin bir yakıt hücresi sistemi kullanılarak %93 seçicilikle sentezlenebileceğini bildirmişlerdir. Bu yakıt hücresi sisteminde, H₂ aktivasyonu ve H₂O₂ sentezi için Pt ve karbon, H₂O₂'nin difüzyonunu önlemek için ise bir katyon zarı (yani Nafion) kullanılmıştır. Pt'nin yüksek maliyeti nedeniyle, değerli olmayan metal bazlı yakıt hücresi sistemlerinin geliştirilmesi için son zamanlarda çaba sarf edilmiştir.(Yamanaka ve diğ., 2006; Yamanaka, Hashimoto, ve diğ., 2008) Aktif karbon üzerinde desteklenen Mnporfirinin, H₂/O₂ yakıt hücresi yöntemiyle H₂O₂ sentezi için etkili olduğu gösterilmiştir. H₂/O₂ yakıt hücresi kurulumu kullanılarak H₂O₂ sentezi, H₂O₂ üretimi için yeşil bir süreç olarak kabul edilse de, süreç ticari kullanımlardan hala uzaktır.(Samanta, 2008)

Plazma

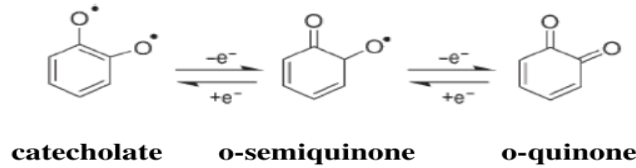
Zhou ve ark. (J. Zhou ve diğ., 2005), H₂/O₂ dengesiz plazmanın gaz fazı reaksiyonu yoluyla H₂O₂'nin yüksek seçicilik ve üretkenlikle sentezlenebileceğini göstermiştir. Plazma yönteminin, üç fazlı doğrudan H₂O₂ sentezine göre, işlemin yalnızca tek fazda (gaz fazı) gerçekleştirilmesi, H₂ ve O₂ dışında başka herhangi bir kimyasal içermemesi ve yayılma problemlerini ortadan kaldırması gibi birçok avantajı vardır. Ayrıca, güvenli ve yeşil bir süreç olarak kabul edilebilir.(R. A. Jones, 1966) Plazma yöntemi, saf H₂O₂ sulu çözeltilerinin doğrudan sentezi için de uygundur. Son zamanlarda, propen epoksidasyonunun H₂/O₂ dengesiz plazmanın reaksiyonundan üretilen in situ H₂O₂ ile gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir.(Zhao ve diğ., 2007)

Oksijen azaltma

Kateko ve semikinon ligandları içeren geçiş metali kompleksleri, metal ve şelat ligandı

arasında kolay elektron transferi gösterir ve bu nedenle redoks-aktiftir.(C.G. Pierpont, 1994) Bu redoks özelliklerinin, örneğin ribonükleotit redüktaz (Gerfen G.J. et al., 1993) ve galaktoz oksidaz (Whittaker ve Whittaker, 1988) gibi çeşitli enzim katalizli reaksiyonlarda rol oynadığı uzun zamandır bilinmektedir.

Katekolat kompleksinin redoks doğası, katekol ligandlarının yarı kinonlara ve o-kinonlara oksitlenebilmesinin nispi kolaylığından kaynaklanır. (Şekil 1.8) Yüksek değerlikli mangan kompleksleri, fotosentetik oksijen oluşumunda kilit bir rol oynadıkları için ayrıntılı olarak incelenmiştir.(Rüttinger ve Dismukes, 1997) Mn^{IV} -katekolat ve Mn^{II} -semikinon yapıları arasında değerlik tautomerizmi gözlemlenmiş ve sıcaklıktaki yalnızca küçük değişikliklerle karşılıklı dönüşüm meydana gelebilir. Bu Mn-katekol komplekslerinin sentezi karmaşıktır, çünkü katekoller hava yoluyla polimerizasyona ve oksidasyona yatkındır ve sadece birkaç örnek bilinmektedir.(C.G. Pierpont, 1994; Hartman J.R., 1984)



Şekil 1.8 : Semikinon ve o-kinon için katekol oksidasyonu (Rüttinger ve Dismukes, 1997)

$(Bu_4)_2[Mn(Cl_4Cat)_3]$ (1) ve $(Bu_4N)[Mn(Cl_4Cat)_2(H_2O)(EtOH)]$ (2) kompleksleri, asetonitril/su içinde dioksijen ve hidroksilamin substratlarından hidrojen peroksit üretimini kolaylaştırır. Ortam koşulları altında karışımlar, H_2O_2 üretim hızı, artan kompleks miktarlarıyla artar, ancak 10 mm'nin üzerindeki kompleks konsantrasyonlarında hızlı bir H_2O_2 ayrışması meydana gelir, bu da H_2O_2 'nin daha yavaş mangan katalizli ayrışmasını gösterir. H_2O_2 üretim oranlarının 1 ve 2 ile benzerliği, ne manganın oksidasyon durumunun ne de Mn metali etrafındaki labil koordinasyon bölgelerinin kataliz için önemli olmadığını düşündürür.

Kompleks 1 ve 2, hidroksilamin varlığında indirgenen Mn^{III} ve Mn^{IV} iyonlarını içerir. Karşılık gelen Mn^{II} kompleksleri, aktif katalizörler olarak hareket eder.(Sheriff ve diğ., 2003) Hidroksilaminin, Mn içeren katalaz enzimlerindeki $Mn^{III/IV}$ merkezlerini Mn^{II}_2 merkezlerine indirgemedi oldukça etkili olduğuna dair kanıtlar vardır.(Gelasco ve diğ., 1998) Bu, Mn^{III} veya Mn^{IV} kompleksleri için H_2O_2 üretiminin eşit oranlarını açıklayabilir. Reaksiyon mekanizmasına ilişkin daha fazla bilgi, merkezi Mn iyonu

etrafındaki labil ligandların reaktivite üzerinde çok az etkiye sahip olduğu gözleminden gelir. Görünüşe göre H_2O_2 oluşumu, O_2 ve NH_2OH 'nin merkezi Mn^{II} iyonuna koordine olmadığı bir dış küre mekanizması aracılığıyla gerçekleşiyor.(Sheriff ve diğ., 2004) Bağlı O_2 'nin koordineli katekolün ile indirgenmesi yoluyla hidrojen peroksit üretimi için bir reaksiyon mekanizması önerilmiştir.

NH_2OH , oksitlenmiş kinondan katalizörü yeniden oluşturmak için fedakar bir indirgeyici ajan olarak işlev görür.(C.G. Pierpont, 1994) O_2 'nin hidroksilamin tarafından indirgenmesinin önemli bir hidrojen bağlı ara madde yoluyla ilerlediği varsayılırsa, bu mekanizma 1 ve 2 için kinetik sonuçlarla bağdaştırılabilir.

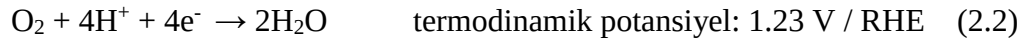
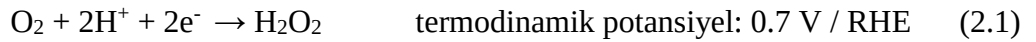
Katekolat ligandların semikinon ve kinon türlerine olası iki elektronlu oksidasyonu, katekolat halkası üzerindeki süstitüentlerin elektronik özellikleri ve kararlı oksidasyon durumları Mn^{II} , Mn^{III} ve Mn^{IV} ile manganez merkezinin doğası, bu komplekslere enzim benzeri karakter sağlar. Bu özellikler, komplekslerin, hidroksilamin ve hidrazin gibi düşük moleköl ağırlıklı aminler tarafından hidrojen perokside indirgeme için O_2 moleküllerini aktive etmesine izin verir.(Campos-Martin ve diğ., 2006)

2. KATODİK HİDROJEN PEROKSİT ÜRETİMİ

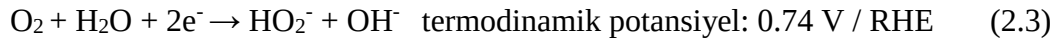
Su kirliliği zamanla daha önemli ve başa çıkılması zor hale geldi. Bu, temel olarak çeşitli kirleticilerin daha bol ve kalıcı olmasından kaynaklanmaktadır. Su arıtımlarının varlığına rağmen, çoğu, oran bozulması ve maliyet açısından verimsizdir. Bu anlamda, biyolojik bozunma, fiziksel veya fizikokimyasal prosesler gibi geleneksel atık su arıtma teknolojileri, büyük miktarlarda çamur ürettikleri ve dolayısıyla ikincil çevre sorunlarına neden oldukları için her zaman tatmin edici sonuçlar vermemektedir.(Oturan ve diğ., 2011) Bu nedenle, kirleticilerin daha az zararlı bileşiklere veya hatta bunların tam mineralizasyonuna kadar daha iyi bir şekilde parçalanmasına izin veren verimli süreçlerin geliştirilmesi zorunlu hale gelmiştir. Bu bağlamda, ileri oksidasyon süreçleri (AOP), güçlü geçici oksitleyici moleküllerin üretilmesini ve kullanılmasını içerdiğinden faydalıdır.(Peralta ve diğ., 2013)

H₂O₂'nin elektrokimyasal üretimi, O₂'nin katodik indirgenmesi yoluyla ilerler. Reaksiyon, istenen H₂O₂'yi 2 elektronlu yol aracılığıyla veya H₂O'yu 4 elektronlu yol aracılığıyla üretebilir. Tersinir hidrojen elektrotuna (RHE) karşı genel reaksiyonlar ve termodinamik potansiyeller aşağıdaki gibidir:

pH < 11,6'da



Bununla birlikte, 11.6 olan H₂O₂'nin pKa'sının üzerinde, 2-elektron yolunun ürünü H₂O₂'den HO₂⁻'ye değişir. Sonuç olarak, pH 13'ü dikkate alırsak:



Bu makalede, H₂O₂'ye karşı seçiciliği, H₂O₂'ye dönüştürülen yükün aktarılan toplam yüke oranı olarak tanımlanan Faradaik verim, $\lambda_{\text{Faradaik}}$ olarak ele alıyoruz.

Antrakinin prosesinin icadından önce, elektroliz ticari H₂O₂'nin birincil kaynağını oluşturuyordu. 1853'te Meidinger, sulu sülfürik asidin elektrolizi ile hidrojen peroksit

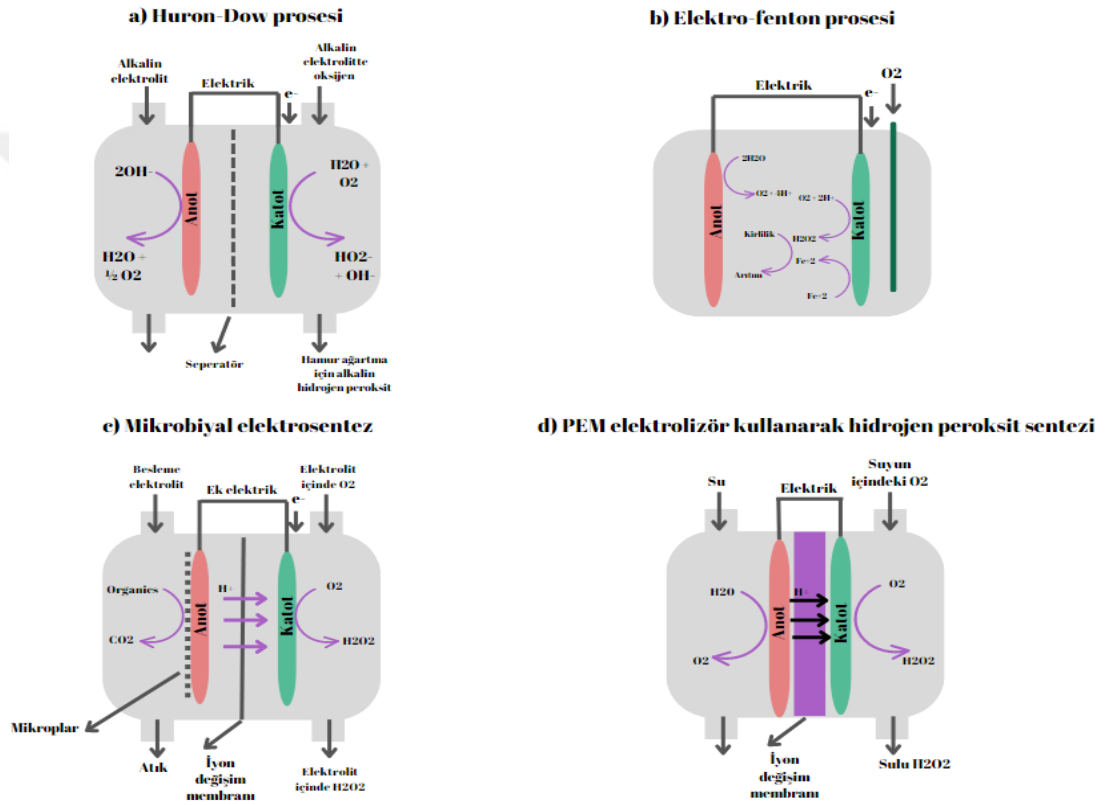
sentezledi. Sülfürik asit, H_2SO_4 , önce peroksodisülfürik asit, $H_2S_2O_8$ 'e oksitlendi ve daha sonra H_2O_2 'ye hidrolize edildi. Bu işlemi kullanan ilk H_2O_2 tesisi 1908'de Weissenstein'da hayata geçirildi. Daha sonra, sülfürik asit, amonyum sülfat ile ikame edildi; Bu prosesi kullanarak yıllık H_2O_2 üretimi 1950'de 35.000 tona ulaştı. (C. W. Jones, 1999)

O_2 'nin elektrokimyasal indirgenmesi ilk olarak 1930'larda Berl tarafından H_2O_2 üretmenin bir yolu olarak rapor edildi; aktif karbonu katot olarak kullandı ve %90 Faradaik verim elde etti. 1980'lerde Dow ve Huron Technologies, Inc., seyreltik alkali H_2O_2 , Huron-Dow prosesinin yerinde üretimi için bu yöntemi benimsedi.(Şekil 2.1a) Kağıt hamuru ve kağıt ağartma işlemi için seyreltik alkali H_2O_2 kullanıldığından, ne nötralizasyon ne de damıtma gereklidir, bu da Huron-Dow işlemini ticari olarak uygulanabilir kılar. Huron-Dow prosesi 1991 yılında ticarileştirildi ve antrakinin prosesi için rekabetçi olmuştur. (Edwards ve diğ., 2015)

Huron-Dow işleminin en büyük dezavantajı, çalışma çözeltisinin yüksek alkalinitesidir.(Eul, 2001; Foller ve Bombard, 1995) H_2O_2 alkali ortamda kolayca ayrışır (Qiang ve diğ., 2002), bu nedenle hemen kullanılması gerekir. Bu işlemin ek dezavantajları arasında (i) çoğu uygulama için çözeltiyi nötralize etme ihtiyacı, (ii) CO_2 'den karbonat oluşumu, (iii) yüksek alkali ortam tarafından indüklenen korozyon ve (iv) büyük ölçüde anot ve katodu ayırmak için kullanılan seramik membran. nedeniyle yüksek Ohmik direnç bulunur.

Elektro-Fenton işlemi, Huron-Dow işleminin yeni bir çeşididir. Fenton yönteminde, H_2O_2 ve Fe^{2+} iyonlarının bir karışımı hidroksil radikalleri ($\cdot OH$) üretir; hidroksil radikalleri daha sonra kalıcı organik kirleticileri uzaklaştırmak için kullanılır. Elektro-Fenton işleminde, elektrokimya kullanılarak yerinde H_2O_2 üretilir ve hidroksil radikalleri üretmek için Fe^{2+} eklenir (Şekil 2.1b). Tipik bir elektro-Fenton prosesi, pH 3'te sulu Na_2SO_4 elektrolitli bölünmemiş bir hücrede iki elektrottan oluşur. Fenton yöntemi için optimal pH, pH 3'tür; birçok araştırma grubu, kirleticilerin etkin bir şekilde uzaklaştırılması için bu özel pH'a odaklanmıştır. Elektro-Fenton prosesi tarafından üretilen H_2O_2 konsantrasyonları 10 ppm ila %2 arasındadır. (Brillas ve diğ., 2009) En sık kullanılan katot katalizörleri grafit (M. Zhou ve diğ., 2007), karbon nanotüpler (Pajootan ve diğ., 2014), karbon fiber (Ledezma Estrada ve diğ., 2012; Lei ve diğ., 2010), karbon siyahı (Sheng ve diğ., 2011) ve karbon sünger (Özcan ve diğ., 2008) gibi karbon bazlı malzemelerdir. Nitrojen (Xia ve diğ., 2015; L. Zhou ve diğ.,

2014) veya oksijen (Zhang ve diğ., 2009) fonksiyonel grupları, bazen katalitik özellikleri geliştirmek için karbon malzemelere dahil edilir. Politetrafloroetilen (PTFE, Teflon®) genellikle karbon malzemelerle bağlayıcı olarak ve hidrofobiklik sağlamak için kullanılır. Elektro Fenton prosesi, en kalıcı organik kirleticilerde bile çok etkilidir. Kirli suya H_2O_2 ve Fe^{2+} eklendiği geleneksel Fenton prosesine göre birçok avantajı vardır. Elektro-Fenton işleminde, yerinde H_2O_2 üretilir ve Fe^{2+} katotta yeniden üretilebilir (Şekil 2.1b), bu nedenle gerekli demir iyonu konsantrasyonu, geleneksel Fenton yönteminden çok daha düşüktür. (Mousset ve diğ., 2016)



Şekil 2.1 : Elektrokimyasal H_2O_2 üretiminin farklı yöntemlerinin şematik gösterimleri. (a) Huron-Dow prosesi (b) Elektro-Fenton prosesi (c) Mikrobiyal elektrosentez. (d) PEM elektrolizör kullanarak H_2O_2 sentezi (Yang ve diğ., 2018)

Mikrobiyal elektrokimyasal hücreler ayrıca H_2O_2 üretebilir. (Şekil 2.1c) Anoda besleme kaynağı olarak asetat veya hatta atık su içeren sulu bir çözelti kullanılır. Anoda bağlı mikroorganizmalar, bu organik çözelti fazı türlerini oksitler. Elektro-Fenton işleminin aksine, katyonik bir zar anot ve katot elektrolitini ayırır. Mikrobiyal elektrokimyasal hücreler elektrik enerjisi salarlar, dolayısıyla H_2O_2 üretirken aynı zamanda yakıt hücreleri olarak işlev görürler. Bununla birlikte, hidrojen peroksit üretim oranını arttırmak için genellikle ek elektrik enerjisi eklenir. Elektro-Fenton

işleminde kullanılanlara benzer şekilde, katot katalizörleri olarak karbon siyahı (Modin ve Fukushima, 2012; Young ve diğ., 2016), grafit (J. Y. Chen ve diğ., 2014; Sim ve diğ., 2015), karbon kumaş (Rozendal ve diğ., 2009) veya bir kombinasyon (N. Li ve diğ., 2016) gibi karbon bazlı malzemeler kullanılır. Bu malzemeler oldukça seçici olmalarına rağmen çok düşük aktivite sergilerler, yani büyük bir aşırı potansiyel gereklidir. Mikrobiyal elektrokimyasal hücreler 80 ppm ile %1 arasında değişen H_2O_2 konsantrasyonları verir. (J. Y. Chen ve diğ., 2014; N. Li ve diğ., 2016; Modin ve Fukushima, 2012, 2013) Bu şekilde mikrobiyal elektrosentez kullanılarak atık sudan temizlenen enerji ile H_2O_2 üretilir.

Yamanaka ve diğ., proton değişim membranı (PEM) elektrolitleri kullanarak H_2O_2 'nin elektrokimyasal üretimine öncülük ettiler. Bu alandaki ilk çalışmalarında, H_2 'nin anotta ve O_2 'nin katotta oksitlendiği bir PEM yakıt hücresi tipi konfigürasyon oluşturdular. (Otsuka ve Yamanaka, 1990) Proton değişim membranı, oldukça asidik bir pH'a sahip olan Nafion'a dayanıyordu. Daha sonra bu tasarımı, O_2 oluşumunun bir proton kaynağı olarak kullanıldığı Şekil 2.1d'de gösterildiği gibi bir elektrolizör kurulumuna uyarladılar: bu konfigürasyon, H_2 'yi ayrı ayrı işleme, üretme (ve muhtemelen taşıma) ihtiyacını ortadan kaldırır. Bir PEM konfigürasyonunda, anot ve katot katalizörleri katı elektrolit ile doğrudan temas halindedir. Hem katot hem de anot sıvı suya daldırılır. (Şekil 2.1d) Buharla büyütülen karbon fiber (VGCF) (Yamanaka ve diğ., 2003), VGCF'li aktif karbon (Yamanaka, Hashimoto, ve diğ., 2008), VGCF'li oksitlenmiş aktif karbon (Murayama ve Yamanaka, 2011; Yamanaka ve Murayama, 2008), Co-NX (Iwasaki ve diğ., 2018; Yamanaka, Tazawa, ve diğ., 2008), ve Mn-NX dahil olmak üzere birkaç farklı katot katalizörü test ettiler. Co-NX/C 'yi bir katot katalizörü olarak kullanarak, Yamanaka ve çalışma diğ., ağırlıkça %18 H_2O_2 kadar yüksek konsantrasyonlarda ve %55 Faradaik verimle sulu H_2O_2 çözeltileri üretebileceklerini gösterdiler. (Iwasaki ve diğ., 2018)

PEM konfigürasyonunu kullanmanın önemli bir avantajı, Şekil 2.1d'de gösterildiği gibi üretilen H_2O_2 'nin saf suda H_2O_2 olmasıdır. Ürün böylece kullanıma hazırdır; yukarıda açıklanan diğer sentez yöntemleri tipik olarak başka bileşikler içeren ortamda H_2O_2 üretir, bu da ek saflaştırma adımları gerektirir. Winton ve diğ. nötr H_2O_2 çözümünün, bir PEM yakıt hücresi konfigürasyonunu benimseyen sürekli akışlı bir süreçte üretilbileceğini göstermiştir. (W. Li ve diğ., 2013) Akış süreçleri, kesikli yöntemlere göre daha az hantaldır ve işletme maliyetlerini düşürür. Bu nedenle, PEM

yöntemi özellikle küçük ölçekli, yerinde, seyreltik ve nötr H_2O_2 sentezi için uygundur. Ayrıca, doğrudan sentez yönteminin aksine, potansiyel olarak yanıcı H_2 ve O_2 karışımından kaçınılabılır. Teknoloji aynı zamanda PEM elektrolizör ve yakıt hücresi teknolojisinde devam eden ilerlemelerden de yararlanmaktadır.

Doğrudan sentez süreciyle hemen hemen aynı olan katalizör, elektrokimyasal H_2O_2 üretiminin verimliliğini yönetir. Bu nedenle, O_2 'nin H_2O_2 'ye indirgenmesinin katalizine yönelik hızla artan bir araştırma grubu ayrılmaktadır.

2.1 Üretim Verimine Etki Eden Parametreler

Katodik hidrojen peroksit üretimi için yapılan çalışmalarda incelenecek parametreler belirlenmiştir. Bu parametrelerin çoğu birbiri ile bağlantılı şekilde etkilerini göstermektedir. Başlıca etki eden parametreler pH, uygulanan akım, elektrot cinsi, elektrolit konsantrasyonu, hava akış hızı, elektrokimyasal stabilite olarak sayılabilir.

2.1.1 pH

Katodik hidrojen peroksit üretimi için pH parametresi önemli bir yere sahiptir. Geniş pH aralığında çalışılması sistem optimizasyonu için kolaylık sunmaktadır.

Khataee ve diğ. (2011) hidrojen peroksit üretimi için yaptıkları çalışmada pH değerinin 3'ten küçük olduğu durumlarda direkt 4 e^- indirgemesi ile H_2O ve H^+ iyonuna dönüştüğünü bildirmektedir. pH = 3 değerini çalışması için optimum kabul edip, en yüksek verimi bu pH değerinde elde etmiştir. (Khataee ve diğ., 2011) Petrucci ve diğ. (2016) hidrojen peroksit üretim verimini tespit etmek için bir elektro-fenton prosesinde çalışma yapmıştır. (Petrucci ve diğ., 2016) Petrucci ve diğ. (2016) aşırı asidik koşulların H_2 evrimini ve ayrıca dört elektronlu oksijen azaltımını gösterdiğini ve dolayısıyla geniş çapta kabul gören bir optimal değer belirlenmediğini ve literatürde çelişkili sonuçların olduğunu söylemektedir. pH değeri 3'e ulaştığında H_2O_2 üretiminin düzeldiğini ifade etmektedir. (Petrucci ve diğ., 2016)

Plakas ve diğ. (2013) fenton prosesi ile hidrojen peroksit üretimini ve sulardan toksik maddelerin giderilmesini araştırdıkları çalışmalarında pH=3, pH=5 ve pH=7'de hidrojen peroksit üretimini gözlemlemiş ve literatürü destekler nitelikte pH=3 değerinde en yüksek verimi elde etmişlerdir. (Plakas ve diğ., 2013) Yu ve diğ. (2014) geleneksel havalandırma yöntemi yerine çift dönen grafit keçe diskleri kullanıp, yeni

bir sistem çalışması yaptıkları araştırmalarında pH=3, pH=5, pH=7 ve pH=8’de verimi incelemişlerdir. Aynı şekilde en yüksek verim pH=3’de elde edilmiştir. (Yu ve diğ., 2014)

Literatürde geniş pH aralığında sistem optimizasyonunu sağlamak amacıyla yapılmış çalışmalar bulunmaktadır. Elde edilmesi istenen sonuca ulaşmak için sistem modifikasyonu gerekmektedir. İglesias ve diğ. (2017) yaptıkları çalışmada diğer araştırmalardan farklı olarak karbon ve metal içermeyen elektrokatalizör geliştirip, hidrojen peroksit üretimi için geliştirilen sistemin stabilitesinin artırılması için polidopaminin kaplanması ve kontrollü tavlama yoluyla erişilen, yüksek derecede N katkılı grafitize tek duvarlı karbon nanohornlara (CNH'ler) dayalı bir katalitik sistem tasarlamışlardır. Bu sistemde metal içermeyen karbon katalizörü tarafından geniş bir pH aralığında (1–13) yüksek faradik verimlilik (FE) elde edilmiştir. (Iglesias ve diğ., 2018)

Xu ve diğ. (2021) grafitin NaOH, NH_4HCO_3 veya H_2SO_4 sulu ile anodize edildiği ve daha sonra yerinde hidrojen peroksit (H_2O_2) üretimi için katot malzemeleri olarak kullanıp, EF yöntemi ile rodamin B giderimini inceledikleri çalışmalarında pH 7 ve pH 9 ile karşılaştırıldığında, pH değeri 5 olduğunda H_2O_2 oluşumunda ihmal edilebilir bir azalma, ancak daha da iyileştirilmiş pH ile önemli düşüş vardır. Bu, RhB giderme etkinliğinin azalmasının başka bir nedeni olabilir. Bu arada, pH değeri yükseldikçe CE önemli ölçüde azaldı. 120 dakikalık elektroliz reaksiyon süresinde, pH = 3, 5, 7 ve 9 olduğunda CE sırasıyla yaklaşık %65, %47, %40 ve %22 idi. Yukarıda bahsedilen H_2O_2 üretiminin H^+ eksikliğine atfedilebileceği olgusu, 2 elektronlu ORR kinetiğini yavaşlatmıştır. Ayrıca H_2O_2 'nin alkalide ayrışması asitten daha hızlıdır, bu da CE ve H_2O_2 veriminin düşmesinin önemli bir nedeni olabilir. (W. Xu ve diğ., 2021)

Ghasemi ve diğ. (2020) elektro-Fenton işlemi ile sefazolin antibiyotiğinin bozunması ve mineralizasyonu için karbon nanotüpler (CNT'ler) ve CuFe nano katmanlı çift hidroksit (NLDH) içeren bir katot hazırlamak amacıyla yaptıkları çalışmalarında asidik koşulların CuFeNLDH-CNTs/EF işlemi ile hedef kirleticinin çıkarılmasını desteklediğini göstermişlerdir. Başlangıç pH'ının 3'ten 11'e çıkarılması ile artım verimliliğinde %95,8'den %53,3'e bir düşüş yaşanmıştır. Aslında, asidik koşullar altında katodik indirgeme yoluyla hidrojen peroksit oluşumu artar, bu da CuFeNLDH-CNTs/EF reaktöründe OH^- üretiminin artmasına neden olur. Sefazolin bozunma verimliliğindeki değişiklik 3 - 6 pH aralığında %95,8'den yaklaşık %90,0'a düşmesi

ile kayda değer olmadığını ifade etmişlerdir; bu nedenle, arıtma sisteminin maliyet etkinliği dikkate alınarak deneylerin geri kalanının yürütülmesi için seçici pH olarak 6 pH değerini seçmişlerdir.(Ghasemi ve diğ., 2020)

2.1.2 Uygulanan akım, akım yoğunluğu ve potansiyel

Akım yoğunluğu, sisteme verilen elektronların sayısını tanımladığı için elektroliz kinetiğinde önemli bir faktördür. Uygulanan akım yoğunluğu, mineralizasyon akım verimliliği ve enerji tüketimi üzerindeki en kötü bilinen etkilerden birine sahiptir. Uygulanan akım yoğunluğundaki artış, bozunma hızını hızlandırır, ancak oksijen evrimi reaksiyonu gibi parazitik reaksiyonların eşzamanlı hızlanması nedeniyle verimliliği azaltır. Ayrıca, büyük akım yoğunluklarının uygulanması, arıtma işletim maliyetini gereksiz yere artıran daha yüksek enerji gereksinimleri anlamına gelir. (Lima ve diğ., 2019)

Zhou ve diğ. (2019) grafit keçe (GF) için asitsiz, düşük iletkenlikli bir elektrolit içinde elektrot polaritesinin ters çevrilmesi tekniğini kullanıp, sistemi yerinde anodik olarak değiştirdikleri çalışmalarında, modifiye edilmemiş hali ile akım yoğunluğunu en yüksek verimi elde ettikleri 100 mA olarak belirlemişlerdir. Fakat çalışma amaçları doğrultusunda polaritesi ters çevrilmiş yeni sistemleri ile en yüksek verimi 50 mA elde etmişlerdir. (W. Zhou ve diğ., 2019) Peralta ve diğ. (2013) bor katkılı elmas (BDD) ve grafitten oluşan iki katot malzemesi kullanılarak oksijenin katodik indirgenmesi yoluyla hidrojen peroksitin elektrokimyasal üretiminin bir karşılaştırmasını yaptıkları çalışmalarında katot olarak grafit kullanıldığında uygulanan akımın elektrokimyasal H₂O₂ üretimi üzerindeki etkisini belirlemek için 0,03, 0,25 ve 0,38 mA cm⁻² akım yoğunluğu değerleri uygulandı. Bu sistemde en iyi uygulanan akım yoğunluğunun 0.25 mA cm⁻² olduğu ve en yüksek hidrojen peroksit üretim veriminin bu akım yoğunluğunda görüldüğünü bildirmişlerdir. 1,93 V'tan daha yüksek potansiyellerde, H₂O oluşumuna yol açan O₂'nin 4e⁻ indirgenmesi, H₂O₂ oluşumu ile rekabet etmeye başladığını, 0.38 mA cm⁻²'lik bir akım yoğunluğu uygulandığında uygulanan potansiyel 2.44 V olduğundan, rekabet zamanla H₂O₂ üretiminde gözlenen azalmaya katkıda bulunabileceğini ifade etmişlerdir. Katot olarak BDD kullanıldığında, 80 dakikaya kadar 0,03 mA cm⁻² (E = 2,8 V) akım yoğunluğunun kolayca hidrojen peroksit üretimine yol açtığı da gözlemlenmiştir. Ancak bu süreden sonra, hidrojen peroksit birikim hızı yavaşlar ve bu durum 4e⁻ indirgenmesi yolunu açıp, reaksiyon

çıktılarının su ve oksijen olarak oluşmasına sebebiyet vermektedir. Akım yoğunluğundaki hafif bir artışın (yani, 0.07 mA cm^{-2}) kümülatif H_2O_2 konsantrasyonunda bir azalmaya yol açtığını ve daha yüksek bir potansiyel (3 V) uygulanması gerektiği için durumun maliyet açısından uygulanabilir olmadığı kanaatine varılmıştır. (Peralta ve diğ., 2013)

Reis ve diğ. (2012) çalışmalarında hidrojen peroksit üretim verimine uygulanan potansiyel ve elektrolit akış koşullarının (laminer ve türbülanslı) etkisini incelemek için bir elektrokimyasal akış reaktörlü gaz disüzyon elektrodu (GDE) kullanmışlardır. Asidik sulu ortamda oksijenin doğrudan indirgenmesiyle yerinde hidrojen peroksitin elektrojenerasyonu üzerindeki etkilerini araştırdıkları çalışmada akış hızı ile paralel olarak potansiyele baktıklarında laminer akış koşulları altında (akış hızı = 50 L/saat), hidrojen peroksit, Pt //Ag/AgCl'ye karşı 2.25 V'de 2 saat sonra 414 mg/L maksimum verime ulaşıldığını (küresel hız sabiti = 3.1 mg/(L min)); enerji tüketimi = 22,1 kWh/kg), türbülanslı akış altında (300 L/h), 1.75 V'de 2 saat sonra elde edilen maksimum verimin 294 mg/L (küresel hız sabiti = 2.5 mg/(L min)); enerji tüketim = 30,1 kWh/kg olduğunu bildirmişlerdir. (Reis ve diğ., 2012)

Yu ve diğ. (2018) yeni bir montaj stratejisi kullanarak CNT yüklü katot hazırladıkları, harici havalandırma olmaksızın yüksek bir H_2O_2 üretimi verimi ve etkili toplam organik karbon mineralizasyon oranı elde ettikleri çalışmalarında akım yoğunluğu için inceleme yaptığında 24 mA/cm^2 de en yüksek H_2O_2 verimini elde ettiğini, akım yoğunluğunun 24 mA/cm^2 üstü için olumsuz etki yani direkt $4e^-$ indirgenip H_2 evrimini desteklediğini ve H_2O_2 üretim veriminde azalma olduğunu saptamışlardır. (Yu ve diğ., 2018)

Barazesh ve diğ. (2015) yaptıkları çalışmada kuyu başı ve giriş noktası su arıtma sistemleri gibi küçük ölçekli uygulamalarda, konsantre H_2O_2 stok solüsyonu bulundurma ihtiyacı işletme maliyetini artırması ve AOP'lerin çalışmasını zorlaştırdığı sebebiyle, H_2O_2 stok solüsyonunu yenileme ihtiyacını önlemek için, UV ışığına maruz kalmadan önce doğrudan suda düşük konsantrasyonlarda H_2O_2 üretmek için bir gaz difüzyon elektrotu kullanmışlardır. Bu çalışmada daha yüksek H_2O_2 konsantrasyonlarında meydana gelen ilave $\text{HO}^\bullet$ üretimi nedeniyle eser miktardaki kirleticilerin dönüşüm hızı akım yoğunluğuyla birlikte artmıştır. Elektrolit için 5 A m^{-2} 'lik uygulanan akım yoğunluğunda UV tedavisinden sonra tam karbamazepin dönüşümü gözlemlenmiştir. Üç temsili kaynak su için, akım 25 A m^{-2} 'ye yükseldikçe

karbamazepin dönüşümü yeraltı suyu için $98,7 \pm 0,6$, yüzey suyu için $93,3 \pm 1,0$ ve atık su için $78,5 \pm 1,9$ 'a yükselmiştir.(Barazesh ve diğ., 2015)

Luo ve diğ. (2015) H_2O_2 verimliliğini artırmak için karbon siyahı ve PTFE'den oluşan geliştirilmiş bir gaz difüzyon elektrotu tasarlamıştır ve akım yoğunluğunun fenol giderimi üzerindeki etkilerini doğrulamak için, 40 ila 100 mA/cm² aralığında seçilen potansiyellerde bir dizi elektroliz gerçekleştirilmiştir. Fenol giderimi başlangıçta artan akım yoğunluğu ile iyileşmiş ve en yüksek fenol giderimi 80 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilmiştir. (Luo, Li, Wu, Zheng, ve diğ., 2015)

2.1.3 Elektrolit konsantrasyonu ve farklı elektrot kullanımı

Elektrolit konsantrasyonu ile desteklenmesinin elektrokimyasal süreçler üzerinde önemli bir etkisi olduğu iyi bilinmektedir. Khataee ve diğ. (2011) Na_2SO_4 miktarının H_2O_2 üretimine etkisini incelemiştir. Düşük elektrolit konsantrasyonunda düşük elektrik iletkenliği sebebiyle yüksek akım yoğunluğu gerekir. Çalışmada 0.025 M elektrolitin 0,05 M'a çıkarılması ile veriminde arttığı gözlemlenmiştir. 0,1 M elektrolit için verimde kayda değer bir artış olmadığı ve ekonomik açıdan da yarar düşünüldüğünde 0,05 M elektrolit konsantrasyonun optimum olduğu ifade edilmiştir. (Khataee ve diğ., 2011)

Peralta ve diğ. 2013, 'A Comparative Study On The Electrochemical Production Of H_2O_2 Between BDD And Graphite Cathodes' adlı araştırmalarında 0.1 M'lik bir çözelti kullanıldığında, hidrojen peroksit konsantrasyonunun 0.05 M'lik çözelti ile karşılaştırıldığında sadece %3 daha yüksek olduğu bulunmuştur. Sodyum sülfat konsantrasyonunun 0,05'den 0,1 M'ye çıkarılmasının hidrojen peroksit üretimi üzerinde önemli bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır. (Peralta ve diğ., 2013)

Plakas ve diğ. 2013, 'Toward the Development of a Novel Electro-Fenton System for Eliminating Toxic Organic Substances from Water. Part 1. In Situ Generation of Hydrogen Peroxide' çalışmasında 0,01 M, 0,025 M ve 0,05 M Na_2SO_4 konsantrasyonlarının H_2O_2 verimi üzerindeki etkisini incelemiş ve diğer çalışmalar ile paralel olarak 0,05 M elektrolit konsantrasyonunda en yüksek verimi elde etmiştir.(Plakas ve diğ., 2013)

Zhou ve diğ. (2008) 'The Preparation And Characterization Of A Graphite-ptfe Cathode Sistem For The Decolorization Of C.I. Acid Red 2' adlı çalışmalarında model elektrolit olarak Na_2SO_4 seçmiştir. 10 dakikalık işlem后将 renk giderme

etkinliğinin 0.05 M Na₂SO₄'te %25,7 olduğu, 0.075 ve 0.2 M Na₂SO₄'te ise sırasıyla %35.6 ve %49.3'e ulaştığı bulunmuştur. Böylece çalışmada Na₂SO₄ konsantrasyonu arttıkça daha fazla renk giderme verimliliği elde edildiği, artan Na₂SO₄ konsantrasyonunun aynı katodik potansiyelde akım yoğunluğunu arttırıp, H₂O₂ üretimini teşvik ettiği belirtilmiştir. 0,1 M ve 0,2 M Na₂SO₄'ün renk giderme artışı belirgin olmadığından, bu işlem orta düzeyde elektrolit içeriğine sahip atık suyun arıtılması için etkili olabileceğini, sonuçların ayrıca, atık sudaki arka plan iyonik kuvvetinin, yerinde hidrojen peroksit üretimi için doğrudan destekleyici bir elektrolit olarak kullanılabileceğini gösterdi.(M. Zhou ve diğ., 2008)

Özcan ve diğ. (2008) 'Carbon Sponge As A New Cathode Material For The Electro-Fenton Process: Comparison With Carbon Felt Cathode And Application To Degradation Of Synthetic Dye Basic Blue 3 In Aqueous Medium' adlı çalışmalarında destek elektrolit türlerinin biriken H₂O₂ üzerindeki etkisini araştırmak için nitrat, klorür ve sülfatın sodyum tuzları aynı koşullarda destekleyici elektrolit olarak kullanılarak birçok deney yapmışlardır. NaCl, NaNO₃ ve Na₂SO₄ için elde edilen toplam H₂O₂ değerleri, 100 mA'da üç saatlik bir elektroliz süresi için sırasıyla 7.12, 8.11 ve 7.86 mM'dir. Elde edilen sonuçlara binaen, NaCl çözeltisindeki elektrojene edilmiş H₂O₂, NaNO₃ ve Na₂SO₄'ünkünden daha düşüktür. NaNO₃ ve Na₂SO₄ varlığında elde edilen sonuçları karşılaştırıldığında; Na₂SO₄ durumunda biriken H₂O₂ miktarı daha yüksektir. (Özcan ve diğ., 2008)

El-Desoky ve diğ. (2010) 'Decolorization And Degradation Of Ponceau S Azo-Dye In Aqueous Solutions By The Electrochemical Advanced Fenton Oxidation' adlı çalışmalarında 0.1 mM Ponceau S azo-boyasının Elektro-Fenton oksidasyonunu farklı destekleyici elektrolit açısından avantajlarını incelemişlerdir. Çalışma standartları; -1.0 V'luk bir potansiyelde 0.05mM FeSO₄ varlığında pH=2.5 ve 270, 330 ve 360 dakika (0,1M Na₂SO₄, NaCl ve KCl için) veya 180, 220 ve 250 dakika (sırasıyla 0.05 M Na₂SO₄, NaCl ve KCl için). Ponceau S azo boyasının elektro-oluşturulmuş Fenton reaktifi tarafından oksidasyonunun Na₂SO₄ çözeltilerinde Cl⁻ iyonları içeren çözeltilere göre daha hızlı olduğunu gösterdi. Pratik uygulamalarda genellikle destekleyici elektrolit olarak Na₂SO₄ kullanılır. Bu elektrolit çözelti iletkenliğini geliştirir ve elektron transferini hızlandırır, böylece elektro-Fenton reaksiyonuna fayda sağlar. Ayrıca, literatürde Cl⁻ iyonlarının varlığında Fenton oksidasyonunun etkinliğinin azaldığını, SO₄⁻² iyonlarının varlığında ise etkinin marjinal olduğunu

gösteren raporlar bulunmaktadır. Toksik ve kanserojen klorlu yan ürünlerin oluşmasını önlemek için klor içeren ortamlar (çok daha hızlı ayrışma hızına sahip) yerine sülfat ortamlarında (daha yavaş bozunma hızında) boyaların bozunmasının gerçekleştirilmesi de bu çalışmada irdelenmektedir. Bu nedenle, toksik ve kanserojen klorlu türlerin oluşumunu önlemek için, çalışma için destekleyici elektrolit olarak 0.05 M Na₂SO₄ çözeltisi seçilmiştir. (El-Desoky ve diğ., 2010)

2.1.4 Elektrot cinsi ve tipi

Katodik hidrojen peroksit üretimde sistem için, iyi elektriksel iletkenliğe, yüksek yüzey alanına, 2 elektronlu O₂ indirgeme yoluna karşı yüksek seçiciliğe, iyi kimyasal stabiliteye ve uygun mukavemet ve tokluğa sahip elektrot malzemeleri arzu edilir. (Y. Liu, Zhao ve diğ., 2021)

Li ve diğ. (2019) ‘Highly Selective Two-Electron Oxygen Reduction To Generate Hydrogen Peroxide Using Graphite Felt Modified With N-Doped Graphene In An Electro-Fenton System’ adlı çalışmalarında iki farklı elektrot kullanmışlardır. Çalışmada GF katot malzemesini modifiye etmek için çok aşamalı bir yöntemle bir N-katkılı grafen (N-grafen) katalizörü sentezlendi ve EF işleminde katot malzemesi olarak N-grafen-GF kullanıldı. (N. Li ve diğ., 2016)

Hidrojen peroksitin yerinde elektrokimyasal sentezi için yüksek verimli 2e⁻ yolu ile oksijen indirgeme reaksiyonu önemlidir. Ancak, düşük maliyetli, çevre dostu ve sistem stabilitesini uzun süreli tutan elektrokatalizörlerin geliştirilmesi zor olmaktadır. Bu çalışmada Li ve diğ. (2019) soruna çözüm olması amacıyla nitrojen katkılı bir grafen elektrodu (N-grafen) ile grafit keçe kombineli nitrojen katkılı grafen (N-grafen-grafit keçe) elektrodunu kullanmışlardır. N-grafen-GF üzerindeki parçacıkların, grafen-GF üzerindeki parçacıklardan daha düzgün olduğu, elektrotun sayısız tek biçimli parçacıkları ve gözenekli yapısı, O₂'nin elektrot yüzeyinde difüzyonunu desteklediğini ve bunun H₂O₂ üretimi ve organik kirleticilerin bozunması için faydalı olduğu belirtmişlerdir. EF sisteminde N-grafen-GF katot ile PNT bozunma hızını 2 saatte %98 ve KOİ giderme oranını %85,6 olarak bildirmişlerdir. N-Graphene–GF, H₂O₂'yi verimli bir şekilde aktive edebildiğini ve metal içermeyen katalizörlerin çevresel olarak sürdürülebilir onarımı için yeni bir konsept sağladığını göstermişlerdir. (N. Li ve diğ., 2016)

Peralta ve diğ. (2013) ‘A Comparative Study On The Electrochemical Production Of H_2O_2 Between BDD And Graphite Cathodes’ adlı araştırmalarında pH, akım yoğunluğu, destek elektrolit konsantrasyonu ve elektrot malzemesinin H_2O_2 'nin elektrokimyasal üretimi üzerindeki etkisini incelemeyi amaçlamışlardır. Çalışmada BDD katot ve grafit katot kullanılmıştır. Yapılan deneysel işlemler sonucunda grafit katodun incelenen değişkenler aralığında, beklenen mezoporozitesinin bir sonucu olarak daha yüksek yüzey alanı nedeniyle BDD'den daha yüksek miktarda H_2O_2 üretebileceği ve BDD elektrotlarının bu özelliğe sahip olmadıklarını ve bu nedenle O_2 indirgemesi için mevcut tek alan geometrik alan olduğunu dile getirmişlerdir.(Peralta ve diğ., 2013)

Petrucchi ve diğ. (2004) yılında yaptıkları ‘An Experimental Comparison Of A Graphite Electrode And A Gas Diffusion Electrode For The Cathodic Production Of Hydrogen Peroxide’ adlı çalışmada bir grafit katot ile gaz difüzyon elektrodunu kullanarak elde ettikleri sonuçları karşılaştırarak, asidik ortamda oksijenin katodik indirgenmesi yoluyla hidrojen peroksit üretimini incelemişlerdir. İki katot performansına bakıldığında, oksijenin elektrodik yüzeye ulaştığı farklı mekanizmadan kaynaklandığı saptanmıştır. Grafit katotta süreç moleküler oksijenin çözelti içinde çözündürölmesi ve daha sonra yığından elektrot yüzeyine difüzyonla kontrol edilmesini kapsamaktadır. Oksijenin doğrudan elektrodik yüzeye verildiği bir gaz difüzyon katodunun kullanımı ise çalışmaya göre bu sınırlayıcı adımların üstesinden gelerek işlem verimini arttırdı.(Petrucchi ve diğ., 2005)

Petrucchi ve diğ. (2016) ‘On The Ability To Electrogenerate Hydrogen Peroxide And To Regenerate Ferrous İons Of Three Selected Carbon-Based Cathodes For Electro-Fenton Processes’ adlı çalışmalarında elektro-Fenton işlemlerinde üç farklı karbon bazlı malzemeyi katot olarak karşılaştırmaktadır. Özellikle hem hidrojen peroksitin elektrojenerasyonuna hem de demir iyonlarının indirgenmesine odaklanan bir grafit, bir karbon keçe (CF) ve ağsı camsı karbon (RVC) elektrotunu araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar, üç boyutlu elektrotların, CF ve RVC'nin, özellikle iyileştirilmiş oksijen difüzyonu nedeniyle, H_2O_2 elektrojenerasyonunda, özellikle hava akışında grafitten daha etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca daha yüksek akımların kullanılmasını sağlayarak daha hızlı üretimlere olanak sağlamıştır. Ayrıca demir indirgemedede test edildiğinde, pH ve sıcaklıktan çok az etkilenen dönüşümlerle grafitten daha yüksek bir verim gösterdikleri sonucuna varılmıştır. Üstün

elektrokatalitik yetenekleri, daha fazla sayıda aktif bölge anlamına gelen artan reaktif alanlara ve hidrojen gelişiminin rekabetçi reaksiyonu üzerinde zararlı etki ile daha fazla seçiciliğe yorumlanabileceği ve özellikle, daha düşük bir deaktivasyon eğilimi ile birlikte daha yüksek bir tekrarlanabilirlik sergileyerek, RVC, CF'den daha iyi performans gösterdiğini ve bu çalışmada ele alınanlar arasında elektro-Fenton yöntemi için en uygun malzeme olarak kabul edilmesi gerektiğini dile getirmişlerdir. (Petrucchi ve diğ., 2016)

Chen ve diğ. (2016) 'Iron Oxide Containing Graphene/Carbon Nanotube Based Carbon Aerogel As An Efficient E-Fenton Cathode For The Degradation Of Methyl Blue' adlı çalışmalarında geleneksel elektro-Fenton sisteminin düşük katalitik aktivite ve zayıf stabilite kusurlarının üstesinden gelmek için elektro-Fenton sisteminin katodu olacak yüksek verimli bir hibrit aerogel inşa etmeye odaklanmışlardır. Matris olarak grafen ve karbon nanotüpün (GMCA) bulunduğu, demir oksit nanoparçacıklarını katalizör olarak birleştiren karbon aerojelli malzeme, bir sol-jel yöntemi ve ardından karbonizasyon yoluyla başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Geniş gözenekliliği ve iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip yüksek yüzey alanı nedeniyle GMCA katot olarak kullanılırken H_2O_2 üretimi büyük ölçüde arttırılabileceğini iletmışlerdir. (W. Chen ve diğ., 2016)

Optimum bozunma koşullarını belirlemek için çeşitli karşılaştırmalı deneyler yapılmıştır. Sonuçlar, elektro-Fenton sisteminin en iyi bozunma verimini katot olarak %5 Fe-GMCA kullanıldığında ve ayrıca başlangıç pH değeri ve uygulanan akım sırasıyla 3 ve 15 mA olduğunda gerçekleştirebileceğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, hazırlanan katot, uzun süreli döngüden sonra hala yüksek katalitik aktivite sergileyebileceği ve tüm bu değerlerin, hibrit aerojelin elektro-Fenton sisteminde organik bileşiklerin yok edilmesi için büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. (W. Chen ve diğ., 2016)

Khataee ve diğ. (2011) '2011 'Electrochemical Generation Of H_2O_2 Using Immobilized Carbon Nanotubes On Graphite Electrode Fed With Air: Investigation Of Operational Parameters' adlı çalışmalarında hidrojen peroksitin elektrokimyasal üretimi için üç katot malzemesi (yani çıplak grafit, grafit yüzey üzerine hareketsizleştirilmiş aktif karbon (AC/grafit) ve grafit yüzey üzerine hareketsizleştirilmiş karbon nanotüpler (CNT'ler/grafit)) araştırmışlardır. Hava ile

beslenen CNT'ler/grafit kullanılarak elektrojenleştirilmiş H_2O_2 miktarı, AC/grafitten yaklaşık üç kat ve çıplak grafitten yedi kat daha fazlaydı.(Khataee ve diğ., 2011)

2.1.5 Hava akış hızı

Ren ve diğ. (2016) ‘A Novel Vertical-Flow Electro-Fenton Reactor For Organic Wastewater Treatment’ adlı çalışmalarında model kirletici olarak tartrazini belirleyip, PbO_2 anot ve modifiye grafit keçe ağ katot kullanan 10 hücre bölmesinden oluşan yeni bir dikey akışlı elektro-Fenton reaktörü sunmuş olup, geleneksel paralel akışlı reaktörle karşılaştırıldığında organik kirleticilerin bozunmasında daha verimli olduğunu bulmuşlardır. Havalandırma hızı, hidrojen peroksit üretimini ve kütle aktarım hızlarını etkileyerek EF sisteminin reaksiyon hızını etkiler. Tartrazin bozunma veriminin, farklı havalandırma hızlarında 30 dakika içinde %100'e yakın ve havalandırma olmadan yapılan üretimden ve kirletici gideriminden daha yüksek (yaklaşık %91) verime ulaştığı görülmüştür. Havalandırma hızının artmasıyla TOC giderim verimliliği havalandırma hızının 0'dan 80 mL/dk'ya çıkması ile yaklaşık 1,5 kat arttığı gözlemlenmiştir. İyileştirilmiş bir havalandırma oranı, çözünmüş oksijeni artırabileceği ve H_2O_2 'nin elektro üretimini iyileştirebileceğini ifade etmişlerdir. Ancak, havalandırma hızı 80 mL/dk'dan büyük olduğunda TOC gideriminin kayda değer bir şekilde artmadığını, bu havalandırma hızının çözünmüş oksijen sağlamak için yeterli olacağını saptamışlardır. Bu nedenle optimum havalandırma hızı 80 mL/dk olarak seçilmiş olup, mevcut proseste saf O_2 gerekmediği için daha uygun maliyetli olacağına karar vermişlerdir.(Ren ve diğ., 2016)

Reis ve diğ. (2012) ‘Use of Gas Diffusion Electrode for the In Situ Generation of Hydrogen Peroxide in an Electrochemical Flow-By Reactor’ adlı çalışmalarında uygulanan potansiyel ve elektrolit akış koşullarının, gaz difüzyon elektrotlu (GDE) bir elektrokimyasal akış reaktöründe yerinde hidrojen peroksit üretimi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Elektrolizler, iletken siyah grafit ve politetrafloroetilen (80:20 w/w) ile oluşturulmuş bir GDE kullanılarak sulu asidik bir ortamda gerçekleştirilmiştir. Laminer akış koşullarında (akış hızı = 50 L/sa), hidrojen peroksit, Pt //Ag/AgCl'ye (küresel hız sabiti = 3,1 mg/(L/min) karşı 2,25 V'ta 2 saat sonra 414 mg/L maksimum verimle oluştu (enerji tüketimi =22,1 kWh/kg). Türbülanslı akış altında (300 L/sa), elde edilen maksimum verim, Pt//Ag/AgCl'ye karşı 1,75 V'de 2 saat sonra 294 mg/L olmuştur (global hız sabiti = 2,5 mg/(L dak); enerji tüketimi = 30,1

kWh/kg). Farklı debilerde gözlemlenen verim ve enerji tüketimindeki değişimler, uygulanan hidrodinamik rejimle ilişkilendirilebileceğini ifade eden Reis ve diğ. (2012), daha yüksek akış hızının, GDE'nin yüzeyinde daha fazla elektrolit basıncını desteklediğini, bunun da elektrolitin elektrotun gözenekli yapısına daha derin bir şekilde nüfuz etmesine, aktif alanın azalmasına ve sonuç olarak hidrojen peroksit üretiminin azalmasına neden olduğunu ifade etmişlerdir. (Reis ve diğ., 2012)

Khataee ve diğ. (2011) 'Electrochemical Generation Of H_2O_2 Using Immobilized Carbon Nanotubes On Graphite Electrode Fed With Air: Investigation Of Operational Parameters' adlı çalışmada artan hava akış hızı ile elektrojenere hidrojen peroksit konsantrasyonu arttığını ve bunun sebebini hava akış hızı arttığında, çözünmüş O_2 'nin miktarı ve kütle aktarım hızının artmasına bağlamaktadır. (Khataee ve diğ., 2011)

Yu ve diğ. (2014) 'A Novel Electro-Fenton Process with H_2O_2 Generation in a Rotating Disk Reactor for Organic Pollutant Degradation' adlı çalışmada geleneksel havalandırma yöntemi yerine oksijen sağlamak için çift döner grafit keçe diskler kullanmışlardır. Dönme hızı, akım yoğunluğu ve pH'ın hidrojen peroksit (H_2O_2) oluşumu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. $50 A/m^2$ 'lik bir akım yoğunluğunda, 10 rpm'lik bir dönüş hızında ve 3'lük bir pH'ta, H_2O_2 konsantrasyonu 1 saatte 116 mg/L'ye ulaştı ve bu, 0 rpm'dekinden (37 mg/L) çok daha yüksekti. 25 mg/L MO'nun tamamen uzaklaştırılması 15 dakika içinde sağlanırken, toplam organik karbon uzaklaştırma verimliliği 2 saatte %58,7'ye ulaştı ve bu, 0 rpm'dekinden (%14,9) neredeyse 3 kat daha yüksekti. (Yu ve diğ., 2014)

Disk katotların dönüşü, organik kirleticileri parçalamak için potansiyel olarak uygun maliyetli bir EF yöntemi sunarak, oksijen havalandırması olmaksızın verimli H_2O_2 üretimi ile sonuçlandı. Dönen bir biyolojik kontaktörün (RBC) atık su arıtımında havalanma olmadan bile oksijenden yararlanmada etkili olduğu ve düşük dönüş hızı kullanılması nedeniyle düşük düzeyde enerji tüketimine sahip olduğu iyi bilinmektedir. Bu uygulamadan ilham alınarak, dönen diskli bir reaktörde H_2O_2 üretimine sahip yeni bir elektro-Fenton işlemi ilk kez icat edilmiş; burada iki yuvarlak grafit keçe disk katot olarak paralel olarak konumlandırılmıştır. Bu proses tasarımı, yaygın elektro-Fenton proseslerinde son derece düşük oksijen kullanım verimliliğine sahip olduğu bilinen havalandırma gereksinimini ortadan kaldırmıştır. Bu yeni işlemin uygulanabilirliği ve performansı burada bir model azo boya, metil oranj (MO) kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu dönen disk reaktöründe H_2O_2 oluşum hızında

çarpıcı bir artış gözlemlendi ve sonuç olarak, bu yeni elektro-Fenton işlemi ile MO'nun daha hızlı uzaklaştırılması sağlandı. (Yu ve diğ., 2014)

Ding ve diğ. (2019) 'Innovative Dual-Compartment Flow Reactor Coupled with a Gas Diffusion Electrode for in Situ Generation of H_2O_2 ' adlı çalışmalarında hidrojen peroksit (H_2O_2) elektrojenerasyonu için oksijen kullanımını ve enerji verimliliğini iyileştirmek üzere bir gaz difüzyon katodu (GDE) ile entegre edilmiş yeni bir elektrokimyasal membran reaktörü önermiştir. Oksijen indirgeme reaksiyonunun sınırı, GDE'nin faydalı kullanımı yoluyla gaz difüzyon tabakasının mevcudiyetinde kırılmıştır.(Ding ve diğ., 2019)

GDE'nin gözenek yapısı ve yüzey özelliği, düşük dirençli gaz taşıma kanalları elde etmek için dikkatlice ayarlanmıştır. Oksijen akış hızının H_2O_2 'nin elektro üretimi üzerindeki etkileri değerlendirildi ve GDE'nin geliştirilmiş sistemdeki rolü, geleneksel sistemle karşılaştırılarak aydınlatılmıştır. GDE'nin katalitik tabakası için %25'lik bir politetrafloroetilen içeriğinde, maksimum oksijen kullanım verimliliği %7,4'e yükseldi ve birikmiş H_2O_2 konsantrasyonu, %88,1'e varan bir akım verimliliğiyle 1230,0 mg/L'ye ulaştı; enerji tüketimi 11,6 kWh/kg'a düşürülmüştür.(Ding ve diğ., 2019)

GDE'nin mikro yapısına ek olarak, oksijen akış hızı da EF reaksiyon sürecinde reaksiyon verimliliğini derinden etkilemiştir. Üretilen H_2O_2 miktarını ve farklı oksijen akış hızına sahip reaktörün mevcut verimini inceleyen Ding ve diğ. (2019), azot eklendiğinde reaksiyon işlemi sırasında hiç H_2O_2 üretilmediğini, bu nedenle, mevcut verimlilik sıfır olduğunu ifade etmişlerdir. Bununla birlikte, H_2O_2 üretim hızı, ortam oksijeni ve/veya gaz odasında fazladan oksijen eklenmesi olduğunda büyük ölçüde artırılabilir. Sonuçlar, geliştirilmiş oksijen kütle transferi sayesinde artan oksijen akış hızıyla birlikte H_2O_2 oluşum hızında bir artışı açıkça göstermiştir. Ancak çalışmada H_2O_2 oluşum hızındaki artış, oksijen akış hızı 10 mL/dak'dan yüksek olduğunda belirginleşmediği saptanmıştır. Akım verimliliğinde de benzer bir fenomen gözlemlenmiştir. Bu nedenle, ekonomik faydalar ve reaksiyon verimliliği göz önünde bulundurularak optimize edilmiş oksijen akış hızı 10 mL/dk olarak sabitlenmiştir. (Ding ve diğ., 2019)

2.1.6 Elektrokimyasal kararlılık (stabilite)

Khataee ve diğ. (2011) ‘Electrochemical Generation Of H_2O_2 Using Immobilized Carbon Nanotubes On Graphite Electrode Fed With Air: Investigation Of Operational Parameters’ adlı çalışmalarında mevcut sistemin tekrarlı seri kullanımda H_2O_2 verimini incelemiştir. Sekiz çalıştırmadan sonra elektrikle üretilen hidrojen peroksit konsantrasyonundaki düşüşün kayda değer olmadığını bildirmişlerdir. Sekiz kez yeniden kullanımdan sonra, elektrikle üretilen hidrojen peroksit konsantrasyonu 118,65 μM 'den 114,63 μM 'ye düşerek sadece %3,6'lık bir bozulmaya işaret etmiştir. Bu gerçek, mevcut sistemin yerinde elektrokimyasal hidrojen peroksit üretimi için yararlı olabileceğini göstermiştir.(Khataee ve diğ., 2011)

Zhou ve diğ. (2008) ‘The Preparation And Characterization Of A Graphite-PTFE Cathode System For The Decolorization Of C.I. Acid Red 2’ adlı çalışmalarında bir grafit-politetrafloroetilen katot üzerinde hidrojen peroksit üretmek için bölünmemiş bir elektrokimyasal sistem kullanmışlardır. Katot hazırlığı, elektrokimyasal aktivite ve katot stabilitesi için temel faktörler araştırılmıştır. Katot hazırlığının yanı sıra elektrokimyasal özellikler ve hidrojen peroksit üretimine karşı kararlılık, model kirletici olarak azo boya, C.I. Acid Red 2 kullanılarak elektrokimyasal sistemin organik atık su için kullanılmasının fizibilitesi bağlamında incelemiştir. Hem hidrojen peroksitteki düşüş hem de akım verimi yapılan çalışmada önemsizdi. Çalışmada 10 kez yeniden kullanımdan sonra akım verimliliği orijinal %75,9'dan %73,7'ye düşerek %3,0'lık bir orana denk geldiğini bildirmişlerdir. Bu gerçek, mevcut sistemin atık su arıtımı için faydalı olacağını göstermektedir ve bu nedenle bu çalışmada atık suda boya giderimi için uygulanmıştır. (M. Zhou ve diğ., 2008)

Pang ve diğ. (2020) ‘Mesoporous Carbon Hollow Spheres as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide in Neutral Electrolytes’ adlı çalışmalarında nötr elektrolitlerde (0.1M PBS) yüksek verimli H_2O_2 üretimi için metal içermeyen katalizörleri (gözenekli karbon içi boş küreler, MCHS) rapor etmişlerdir. Çalışmada katalizörün stabilitesini kontrol etmek için, 2.500 döngü için 200 mV/s tarama hızında 0,1 ve 1,1 V ile RHE arasındaki potansiyeli tarayarak MCHS-9:1'in hızlandırılmış dayanıklılık testini (ADT) gerçekleştirmişlerdir. ADT'den önce ve sonra elde edilen döngüsel voltametrenin çok benzer olduğunu, bunun da katalizörün yüksek stabiliteye sahip olduğunu gösterdiğini bildirmişlerdir. (Pang ve diğ., 2020)

Xu ve diğ. (2021) ‘Anodized Graphite Felt As An Efficient Cathode For In-Situ Hydrogen Peroxide Production And Electro-Fenton Degradation Of Rhodamine B’ adlı çalışmalarında grafit keçenin NaOH, NH_4HCO_3 veya H_2SO_4 sulu tarafından anodize edildiği ve daha sonra yerinde hidrojen peroksit (H_2O_2) üretimi ve Elektro-Fenton (EF) yoluyla rodamin B (RhB) bozunması için katot malzemesi olarak kullanıldığını araştırmışlardır. Katodun stabilitesi ve tekrar kullanılabilirliği, sürekli 5 döngü ile test edilmiştir. Ardışık 5 kullanımdan sonra GFC katodunun RhB giderimi için hala iyi performans gösterdiği görülmüştür. Çalışmada 30 dakikalık reaksiyonda RhB'nin absorbansının %99 oranında uzaklaştırılma oranına sahip olduğu ve TOC giderimi %80'in üzerinde başarılı şekilde gözlemlendiği ve 100 dakikalık reaksiyon süresinde 5 döngüden sonra oranlar sabit kaldığı görülmüştür. Katot performansının düşmesinin bir nedenini, kullanım sürecinde, özellikle her döngüden sonra yıkama işleminde katot malzemesinin kalitesinin düşmesine bağlamışlardır. Açıklayacak olursak; bozunma işlemi tarafından üretilen ara maddelerin katod yüzeyinin aktif bölgesinde kaplanabilmesi ve dolayısıyla katot yüzey aktivitesinin azalmasıdır, etanol işlemi ise bu bozunma ara maddelerini etkili bir şekilde giderebilir. Ayrıca bu çalışmada, reaksiyon sürecinden katot yüzeyinde biriken oksit/hidroksit, EF teknolojisi için dezavantajlı olabilir.(H. Xu ve diğ., 2022)

Yu ve diğ. (2015) ‘Cost-Effective Electro-Fenton Using Modified Graphite Felt That Dramatically Enhanced On H_2O_2 Electro-Generation Without External Aeration’ adlı çalışmalarında karbon siyahı ve politetrafloroetilen (PTFE) kullanılan basit bir yöntem ile ilk olarak elektro-Fenton için katot olarak yaygın bir şekilde kullanılan grafit keçeyi modifiye etmişlerdir. Bir elektrodun kararlılığı pratik uygulama için önemli olduğundan, H_2O_2 üretimi için modifiye edilmiş katodun 10 kez sürekli çalışmadaki performansı incelemişlerdir. İlk seferde H_2O_2 üretimi 477,2 mg/L idi ve onuncu kez yeniden kullanımdan sonra hafifçe 420,8 mg/L'ye düştü, bu durum modifiye edilmiş katodun H_2O_2 üretimi işlemi sırasında nispeten kararlı ve yeniden kullanılabilir olduğunu göstermiştir.(Yu ve diğ., 2015)

Zhou ve diğ. 2019 ‘Efficient H_2O_2 Electrogenation At Graphite Felt Modified Via Electrode Polarity Reversal: Utilization For Organic Pollutants Degradation’ çalışmasında Grafit keçe (GF), asitsiz, düşük iletkenlikli bir elektrolitte elektrot polaritesini tersine çevirme tekniği ile yerinde anodik olarak modifiye edilmiştir. Anodize GF tarafından oksijen içeren artan konsantrasyonlar nedeniyle %183.3'e

kadar daha yüksek H_2O_2 verimi görülmüştür. Modifiye edilmiş GF'nin uzun süreli stabilite testi, 30 ardışık uygulamadan sonra elektrotun H_2O_2 üretimi için aktivitesinde bir bozulma gösterdi. Bununla birlikte, elektrot, polarite tersine çevrilmesiyle ikincil bir modifikasyondan sonra H_2O_2 üretimi için optimum aktivitesini geri kazanmıştır. (W. Zhou ve diğ., 2019)

Ding ve diğ. (2019) 'Innovative Dual-Compartment Flow Reactor Coupled with a Gas Diffusion Electrode for in Situ Generation of H_2O_2 ' çalışmasında GDE ile politetrafloroetilen (PTFE) modifiye edilmiş katot kullanılmıştır. 15 kez çalıştırıldıktan sonra, PTFE içeriği katalitik tabakada % 25'ten fazla olduğunda H_2O_2 'de önemli bir azalma gözlenmedi. PTFE içeriği % 20 olduğunda, H_2O_2 verimi 15 çalışmadan sonra 743,4'ten 254,8 mg / L'ye önemli ölçüde düştü. (Ding ve diğ., 2019)

2.2 Sulardan Kirletici Giderme Performansı

Hidrojen peroksit çok kapsamlı kullanım alanına sahip bir bileşiktir. İleri oksidasyon sistemlerinde tek başına dezenfektan etkisi gösterirken, diğer sistemler ile kombineli kullanılarak arıtma işlemi daha efektif hale getirilmektedir. Atıksu arıtımında bilim insanları, sürdürülebilir çözümler bulmak amacıyla temiz üretim yanında temiz arıtım yapabileceği yöntemler üzerine çalışmışlardır.

Katodik hidrojen peroksit üretimi yapılırken, bunun yanısıra kirletici giderimi literatürde geniş çaplı olarak incelenmiştir.

Li ve diğ. (2019) 'Highly Selective Two-Electron Oxygen Reduction To Generate Hydrogen Peroxide Using Graphite Felt Modified With N-Doped Graphene In An Electro-Fenton System' adlı çalışmasında düşük maliyetli, çevre dostu katalizör bulma sorununu çözmek için 3 farklı katotta (Grafit Keçe, N-Grafen ve N-Grafen-Grafit Keçe) PNT bozunumu ve KOI giderimini incelemişlerdir. N-Grafen-GF'nin, seçici iki elektronlu ORR'de H_2O_2 üretmek için iyi performans ve kirleticilerin bozunması için yüksek performans gösterdiğini iletmişlerdir. N-grafen-GF'nin PNT bozunma verimliliği, grafen-GF'ninkinden biraz daha yüksek olduğu, ancak GF ile karşılaştırıldığında çok daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Bunun da katalizörün yüklenmesinin elektrotun aktif alanını arttırdığını ve elektrotun katalitik performansını azalttığını gösterdiğini bildirmişlerdir. GF'nin farklı oranlarda N-grafen ve karbon siyahı ile modifikasyonunun PNT bozunmasını etkilemiştir. PNT degradasyonu için

N-grafenin karbon siyahına ideal oranının 1:4 olduğunu bulmuşlardır. Organik maddenin bozunması, N-grafen oranını arttırdıkları vakit önemli ölçüde artmadığını gözlemlemişlerdir.(G. Li ve Zhang, 2019)

Liu ve diğ. (2021) 'N-Doped Aluminum-Graphite (Al-Gr-N) Composite For Enhancing In-Situ Production And Activation Of Hydrogen Peroxide To Treat Landfill Leachate' adlı çalışmada yeni bir nitrojen katkılı alüminyum-grafit (Al-Gr-N) kompozitini atık depolama sızıntı suyunu arıtmak, H_2O_2 üretmek ve etkinleştirmek için kullanmışlardır. Sonuçlar, Al-Gr-N kompozitinin oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) ile H_2O_2 verimini, bol miktarda N türü ve daha yüksek içeriği nedeniyle, alüminyum-grafit (Al-Gr) kompozitinden yaklaşık 3 kat daha artırabildiğini ve kusurlu karbon atomları, daha yüksek yüzey alanı ve gözenekli hacimin elektron yoğunluğunu artırarak ve reaksiyon ara maddelerinin kütle transferini teşvik ederek ORR'nin iki elektronlu yoluna yönelik aktiviteyi ve seçiciliğinin yükseldiğini rapor etmişlerdir. H_2O_2 konsantrasyonu 2049 mg/L'ye ulaştı.(Y. Liu, Chen, ve diğ., 2021)

Yerinde üretilen Al^{3+} 'nın hidrolizinden elde edilen H^+ , geniş pH aralığında yüksek verimli H_2O_2 üretimine yol açarak ORR sürecini geliştirebileceğini iletmışlerdir. Yerinde üretilen Al^{3+} , kirletici madde giderimini artırmak için pıhtılaştırıcı görevi görmüştür. Bu kompozit, yüksek H_2O_2 ve yeni oluşan alüminyum nedeniyle çöp sızıntı suyunu etkili bir şekilde arıtabileceğini saptamışlardır.

Nitrojen katkılamanın Al-Gr-N'nin yapısı ve ORR'ye yönelik katalitik aktivite üzerindeki etkisi araştırıldığı çalışmada kontrol deneyi, elektrokimyasal ölçüm, serbest radikal belirleme ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) hesaplamasının sonuçlarına dayanarak, nitrojen katkılamanın H_2O_2 üretimini arttırmadaki olası mekanizmaları geçici olarak önermişlerdir. (Y. Liu, Chen, ve diğ., 2021)

Organik kirleticilerin uzaklaştırılması alüminyum iyonlarının üretiminin pH'a bağlı olmasından kaynaklanması sebebiyle pH'a bağlıydı. Başlangıç pH'ının 7'den 3'e düşürülmesiyle TOC giderim verimliliği %30,1'den %43,2'ye yükseldi, bunun nedeni düşük pH'ın Al^+ korozyonunu desteklemesi ve daha fazla alüminyum iyonu sağlaması olduğunu düşünmekteydiler. Ancak başlangıç pH değeri 1'e düştüğünde TOC giderim etkinliği %24,2'ye düşmüştür. Bu olguyu açıklamak için, reaksiyon sistemindeki nihai pH'ın tespit edilmesi, Al-Gr-N/ O_2 sisteminde başlangıç pH'ın 1, son pH'ın 2 olduğunu göstermiştir. Başlangıç pH 1.0'da düşük TOC giderim verimi, üretilen alüminyum

iyonlarının, depolama sahası sızıntı suyundaki organik kirleticiler için düşük pıhtılaşabilirliğe sahip olan Al^{3+} formunda bulunmasından kaynaklanmıştır, bu sebeple alüminyum iyonlarının formu, depolama alanındaki atık su arıtımında pıhtılaşma etkinliğini etkilemiştir.(Y. Liu, Chen, ve diğ., 2021)

En yüksek TOC giderim verimliliği başlangıç pH 3'te elde edilmiştir, Bu, üretilen alüminyum iyonlarının en iyi pıhtılaşabilirliğe sahip olmasından kaynaklanabileceğini iletmişlerdir. 1155,9 mg/L'lik H_2O_2 verimi, başlangıç pH 3 ve 2 g/L Al-Gr-N dozajında elde edilmiş olup, Al-Gr-N/ O_2 sisteminin hem organik kirleticileri giderebileceğini hem de H_2O_2 yüksek verim ile üretebileceğini göstermiştir.

Al-Gr-N dozajının 1'den 2 g/L'ye çıkarılmasıyla TOC giderme etkinliğinin ve H_2O_2 veriminin arttığını; bunun nedeninin de, daha yüksek Al-Gr-N dozajının O_2 azaltımı içindaha aktif alanlar sağlayabilmesine bağlanmıştır. Bunun yanı sıra, Al-Gr-N dozajı 4 g/L'ye çıkarıldığında, TOC giderme etkinliği %37,8'e düşmüş olup; bunun nedenin de, çok yüksek Al-Gr-N dozajının fazla Al^{3+} üretmesi, aşırı Al^{3+} 'nın ise pulsu arttırması olduğu bildiemişlerdir. Koloidal partiküller, daha sonra, alüminyum tuzu pıhtılaştırıcı ile diğer atık su arıtımında da bulunan agregasyonlarını inhibe edecektir.

Kirlenmiş doğal su, kentsel atık su ve çöplük sızıntı suyu gibi birçok atık su/kirli suda genellikle koloidal ve çözünmüş organik kirletici maddeler bir arada bulunur. Bu koloidal ve çözünmüş organik kirleticileri uzaklaştırmak için gelişmiş oksidasyon prosesi ile birleştirilmiş pıhtılaşma/flokülasyon kullanılabilmektedir. Gelişmekte olan bir yöntem olan alüminyum ve H_2O_2 'nin yerinde üretimi, yalnızca alüminyum iyonları ve H_2O_2 'nin kullanım verimliliğini arttırmakla kalmayıp, aynı zamanda pratik uygulamalarda H_2O_2 'nin uygunsuz taşınmasını ve depolanmasını da önleyebilir.(Y. Liu, Chen, ve diğ., 2021)

Ren ve diğ. (2016) 'A Novel Vertical-Flow Electro-Fenton Reactor For Organic Wastewater Treatment' adlı çalışmalarında model kirletici olarak tartrazini belirleyip, PbO_2 anot ve modifiye grafit keçe ağ katot kullanan 10 hücre bölmesinden oluşan yeni bir dikey akışlı elektro-Fenton reaktörü sunmuş olup, geleneksel paralel akışlı reaktörle karşılaştırıldığında organik kirleticilerin bozunmasında daha verimli olduğunu bulmuşlardır. Tartrazin konsantrasyonu 200 mg/L'nin altındayken bozunma veriminin %95'in üzerinde kaldığı ve başlangıçta 500 mg/L iken %82,46'ya düştüğü gözlemlenmiştir. TOC giderme verimliliğinde %64,47'den %25,01'e görülen düşüş

tartrazin konsantrasyonundaki artışın giderimde bozulmaya yol açtığını göstermektedir. Bu gerçek, fazla miktarda organik maddenin benzer miktarda hidroksil radikali ile yavaş oksidasyonu ile açıklanabilirken, daha yüksek başlangıç konsantrasyonunda hidroksil radikalleri ve tartrazin molekülleri arasındaki çarpışma frekansının artması nedeniyle mutlak tartrazin gideriminin artması ile açıklanabilir. Literatürdeki azo boya atık suyunun EF tarafından bozunmasının yalnızca nispeten düşük konsantrasyonlar için uygun olduğuna dair bulguların aksine, bu yeni EF sistemi, daha yüksek konsantrasyonlarda organik kirletici içeren atık suların ön arıtımı için de kullanılmasını önermişlerdir.(Ren ve diğ., 2016)

Feng ve diğ. (2021) ‘Graphene Family For Hydrogen Peroxide Production In Electrochemical System’ adlı çalışmalarında ana grafen ailesi üyelerinin ve grafen bazlı elektrotların sentezinin yanı sıra bunların elektrokimyasal sistemlerde H_2O_2 üretimine yönelik uygulamalarına odaklanmaktadır. Grafen ailesinin elektrokimyasal sistemlerde elektron transferini hızlandırma ve elektrokimyasal sistemlerde katotlar için oksijen transferini arttırma gibi fonksiyonlarını anlatarak grafen ve türevlerinin H_2O_2 üretimi üzerindeki iyileştirme mekanizmalarını ortaya çıkarmayı amaçlamışlardır. Ayrıca, gelecekte H_2O_2 üretimi için katalizör olarak kullanılan grafen ailesi için zorluklar ve beklentiler de önerilmiştir. (Y. Feng ve diğ., 2021)

Demir yüklü grafen, $2e^-$ ORR'de en yaygın katalizördür çünkü Fe^{2+}/Fe^{3+} çifti H_2O_2 'yi katalitik olarak $\bullet OH$ 'ye ayrıştırabilir ve kirleticilerin yerinde bozunmasını gerçekleştirebilir. Hidrotermal yöntem, demir yüklü grafen kompozitleri hazırlamak için etkili bir yöntemdir çünkü demir tuzları suda kolaylıkla çözünür. Divyapriya ve diğ. (2017) ısıtmalı $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ve kinon fonksiyonelleştirilmiş elektrokimyasal olarak eksfoliyeye edilmiş grafen (QEEG) karışımı solüsyonunu karbon bezinin yüzeyine fırçalamış, QEEG- Fe_3O_4 modifiye karbon bezi elde etmiştir. QEEG/ Fe_3O_4 ile modifiye edilmiş karbon kumaşın H_2O_2 verimi $0,3 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ idi, bu, QEEG ile modifiye edilmiş karbon kumaşın sadece %44'ü verimidir. Bununla birlikte, bisfenol A'nın QEEG/ Fe_3O_4 tarafından uzaklaştırılma oranı, QEEG'den 2,4 kat daha yüksekti. Makul bir açıklama, Fe^{2+} varlığının H_2O_2 'nin hızla $\bullet OH$ 'ye ayrışmasına neden olmasıydı. (Divyapriya ve diğ., 2017) Fe_3O_4 'ün yanı sıra Fe_2O_3 , ferrosen ve $FeOOH$ 'de Fe^{2+}/Fe^{3+} redoks çifti de bulunmaktadır.(Özcan ve diğ., 2017; M. Sun ve diğ., 2015) Bu demir oksitlerle dekore edilmiş grafen, H_2O_2 üretimi ve kirleticilerin yerinde bozunması için geliştirilmiştir.

Demir oksitlerin yanı sıra, H_2O_2 elektrojenerasyonu için diğer asil olmayan metaller ve bunların oksit dekorasyonu da kullanılmış ve tungsten oksitler (Mi ve diğ., 2019), seryum oksitler (Pinheiro ve diğ., 2018) ve vanadyum oksitler (Moraes ve diğ., 2014) gibi iyi performans elde edilmiştir.

Yao ve diğ. (2019) 'The Beneficial Effect Of Cathodic Hydrogen Peroxide Generation On Mitigating Chlorinated By-Product Formation During Water Treatment By An Electro-Peroxone Process' adlı çalışmasında ozonlamayı katodik oksijen indirgemesinden hidrojen peroksitin yerinde elektro-jenerasyonu ile birleştiren yeni geliştirilmiş bir elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesi (EAOP), elektroperokson (Eperoxone) prosesi ile yüzey suyu arıtımı sırasında klorlu yan ürünlerin oluşumunu araştırmıştır. Ozonun (O_3) elektro-üretilmiş H_2O_2 tarafından hidroksil radikallerine (OH) dönüştürülmesi sayesinde, E-perokson işlemi, geleneksel ozonlama işlemine kıyasla seçilen yüzey suyunda klofibrinik asit ve kloramfenikol gibi ozona dayanıklı mikro kirleticilerin azaltılmasını önemli ölçüde hızlandırmıştır. (Yao ve diğ., 2019)

Ek olarak, katodik olarak üretilen H_2O_2 , yüzey suyunda klorürün anodik oksidasyonundan türetilen hipokloröz asidi (HOCl) etkili bir şekilde ikame etmiştir. Bu nedenle, HOCl'nin çözünmüş organik madde ile reaksiyonlarından triklorometan (TCM) ve kloroasetik asitlerin oluşumu, E-perokson işlemi sırasında önemsiz olduğunu ve geleneksel ozonlama ve E-perokson ile arıtılmış suda genellikle benzer seviyelerde TCM ve CAA'lar gözlemlendiğini bildirmişlerdir. (Yao ve diğ., 2019)

Buna karşılık, klorürün anodik oksidasyonundan önemli miktarlarda HOCl üretilebileceğini ve daha sonra geleneksel elektroliz işlemi sırasında yüzey suyunda birikebileceğini, bunun da elektrolizle arıtılmış suda önemli ölçüde TCM ve CAA konsantrasyonları ile sonuçlanacağını iletmışlerdir.

Bu çalışmanın sonuçları, E-perokson işleminin, geleneksel elektrokimyasal işlemlerin başlıca sınırlamalarının üstesinden gelebileceğini ve su arıtımı sırasında mikro kirleticilerin azaltılması için etkili ve güvenli bir EAOP alternatifi sağlayabileceğini göstermiştir. (Yao ve diğ., 2019)

Chen ve diğ. (2021) 'Enhanced Recalcitrant Pollutant Degradation Using Hydroxyl Radicals Generated Using Ozone And Bioelectricity-Driven Cathodic Hydrogen Peroxide Production: Bio-E-Peroxone Process' adlı çalışmalarında hızlandırılmış kirletici bozunması, amikrobiyal yakıt hücresinin (MFC) katodunda üretilen H_2O_2 'den

OH• üretmeye ve ozonla zenginleştirilmiş hava kullanmaya dayanan, Bio-E-Peroxone işlemi adı verilen yeni bir birleşik kimyasal ve biyoelektrokimyasal sistem kullanılarak incelenmiştir. H₂O₂ oluşumunu optimize etmek için farklı karbon malzemeleri incelenmiş ve en yüksek H₂O₂ oranları XC-72 karbon siyahı katotu kullanılarak elde edilmiştir. XC-72 katodunun kullanıldığı E-Peroxone testlerinde, metilen mavisi (bir model kirletici) bozunma hızları, yalnızca ozonlama kullanılarak elde edilenden (0,032 dak⁻¹) 6 kat daha yüksek olan 0,237 dak⁻¹ hız sabitiyle birinci dereceden kinetiği izlemiştir, elektroliz+O₂ sisteminin 15 katı (0,015 min⁻¹) ve elektrolizin 46 katı (0,005 min⁻¹) bir bozunum göstermiştir. MFC testlerinde, eksiksiz Bio-E-Peroxone sistemi kullanılırken, yalnızca ozon kullanılarak 1,86 saat⁻¹ ve yalnızca MFC kullanılarak 0,41 saat⁻¹ ile karşılaştırıldığında, metilen mavisi için giderim oranı sabiti 2,05 saat⁻¹ idi. Katotta havaya ozon eklenmesi de güç üretimini %47 artırarak 170 mW m⁻³'e çıkardı. Sonuçlar, bu Bio-E-Peroxone sisteminin hem refrakter bileşiklerin bozunması hem de atık sudan elektrik üretimi için uygulanabilir bir yöntem olabileceğini göstermiştir.(S. Chen ve diğ., 2021)

Wang ve diğ. (2021) ‘Synthesis And Characterization Of Sb₂O₃ A Stable Electrocatalyst For Efficient H₂O₂ Production And Accumulation And Effective Degradation Of Dyes’ adlı çalışmalarında antimon trioksit (Sb₂O₃) ince filmleri basit bir damla döküm yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ve H₂O₂ üretmek için elektrokatalizör olarak kullanılmıştır. Tipik olarak, Sb₂O₃ filmi, reaksiyonun ilk 5 dakikası için RHE'ye karşı 3,08 V'ta 0,26 mmol cm²/ dak'lık bir H₂O₂ üretim hızı ve %21,5'lik bir faradaik verimlilik göstermiştir. Sb₂O₃ filminin üstün katalitik kararlılık ve H₂O₂ biriktirme kabiliyeti gösterdiğini ve 3 cm² reaksiyon alanına sahip 30 mL elektrolitte 6 saatlik kronoamperometri testinden sonra H₂O₂ konsantrasyonunun 105 ppm'ye ulaştığını bildirmişlerdir. Ayrıca, Sb₂O₃ tarafından yerinde üretilen H₂O₂, metilen mavisi ve rodamin B'yi etkili bir şekilde bozabileceği belirtilmiştir.(Wang ve diğ., 2021)

Zarei ve diğ. (2019) ‘Removal Of Nalidixic Acid From Aqueous Solutions Using A Cathode Containing Three-Dimensional Graphene’ adlı çalışmalarında nalidiksik asidin sulu çözeltilerden ayrıştırılması için homojen elektro Fenton yönteminde katot olarak çözelti yakma yöntemiyle sentezlenen nanoyapılı 3DG modifiye karbon kağıdı ve anot elektrot olarak grafit kullanılmıştır. 3DG toz ve modifiye karbon kağıdının fizikokimyasal özellikleri SEM, XRD, AFM, FTIR, CV ve BET analizleri ile

incelenmiştir. Ortaya çıkan 3DG modifiye karbon kağıdı katodunun hidrojen peroksit üretimi kabiliyeti, hava ile beslenen çözeltide araştırılmıştır.

Elektro-Fenton prosesinde değişkenlerin optimum değerlerinin belirlenmesi optimizasyonun temel amacıdır. Gerekli hedef, bozunmanın en yüksek performansını elde etmek için bozunma etkinliği açısından "maksimum düzeye çıkarmak" olarak tanımlanmıştır. Optimizasyon sonuçları, farmasötik uzaklaştırma verimliliğinin, başlangıç nalikdik asit konsantrasyonu 15 mg.L⁻¹, başlangıç pH'ı 3,5, uygulanan akım 350 mA ve elektroliz süresi 300 dakika olan optimal durumda maksimum sonucu (%90) sunduğunu göstermiştir. Optimizasyon sonuçlarının doğrulanması için tahmin edilen optimum koşullarda başka bir deney daha yapılmıştır. Bu test sonucu (%88,98), modelin tahmin edilen değeri ile yakın bir uyum içindeydi ve yanıt yüzeyinin optimizasyonunun sonuçlarını doğruladı. Fabrikasyon 3DG modifiye karbon kullanan prosesin verimliliği nalikdik asit çözeltilerini mineralize etmek için kağıt katot TOC bozunması ile değerlendirildi. Deney, başlangıç nalikdik asit konsantrasyonu 15 mg.L⁻¹, başlangıç pH'ı 3.5, uygulanan akım 350 mA ve elektroliz süresi 7 saat ile yapıldı. Sonuç, 7 saatlik işlemde sonra ilacın %87.3 mineralizasyonunu gösterdi.(Zarei ve diğ., 2019)

Wen ve diğ. (2017) 'In-Situ Synthesis Of 3D GA On Titanium Wire As A Binder-Free Electrode For Electro-Fenton Removing Of EDTA-Ni' adlı çalışmada bağlayıcı içermeyen elektrot olarak titanyum tel üzerinde indirgenmiş grafen oksit (rGO) levhaları ile yerinde birleştirilen üç boyutlu (3D) makro gözenekli grafen aerogeller (GA), ElektroFenton'da EDTA-Ni'nin bozunması için katot olarak sunulmuştur.

Etilendiamintetraasetik asit (EDTA), güçlü şelatlaması nedeniyle nikel gibi toksik metallerle kararlı kompleksler oluşturabilir. X-ışını kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Geçirgen Elektron Mikroskobu (TEM) ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) sonuçları, 3D GA'nın büyük ve homojen makro gözenek yapısı ve yüzey alanı ile üç boyutlu mimari oluşturduğunu göstermiştir. Döngüsel Voltammetri (CV), Doğrusal Süpürme Voltammetrisi (LSV) ve Dönen Halka Disk Elektrot (RRDE) sonuçları, pH 3'teki 3D GA katodunun en yüksek akım yoğunluğunu ve elektrokimyasal aktif yüzey alanını (ECSA) ve ORR için diğer pH değerlerinden daha iyi iki elektron seçiciliği gösterdiğini iletmiştir. 3D-GA katodu pH 3'te en yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğundan daha fazla H₂O₂ üretmiştir. pH, uygulanan akım yoğunluğu, Fe²⁺, Na₂SO₄ konsantrasyonu ve havanın havalandırma oranları gibi

faktörler de incelenmiştir. Optimum koşullar altında, EDTA-Ni'nin %73,5'i 2 saatlik reaksiyondan sonra bozulmuştur. Mekanizma analizi, 3D GA katot üzerinde •OH üretiminin, katot üzerinde doğrudan Fe^{2+} rejenerasyonunun H_2O_2 tüketimini büyük ölçüde azaltacağı 3D GA-EF işleminde EDTA-Ni'nin uzaklaştırılmasında önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Bu nedenle, 3D-GA katalizörünün EDTA-Ni giderimi için yüksek verimli, uygun maliyetli ve dayanıklı katot olarak geliştirilmesinin gelecek açısından umut verici olduğunu söylemişlerdir. (Wen ve diğ., 2018)



3. ÇALIŞMA METODU

3.1 Analiz Yöntemleri

Hidrojen peroksit, atmosferik ve biyokimyasal süreçlerde önemli bir rol oynar. Hidrojen peroksit tayini için genellikle spektrofotometrik(Didenko ve Pugach, 1994; Harms, 1998; Possanzini ve Palo, 1995; Tanner ve Wong, 1998), titrimetrik(Didenko ve Pugach, 1994; Klassem ve diğ., 1994), elektrokimyasal (Didenko ve Pugach, 1994; Klassem ve diğ., 1994), floresan veya kemilüminesans (M. Chen ve diğ., 1999; M. Feng ve diğ., 1997; Zhu ve diğ., 1997) ve kromatografik (E. Hellpointner ve S. Gäb, 1989; Osborne ve Yamamoto, 1998; Pinkernell ve diğ., 1997) yöntemler kullanılır.

3.1.1 Titrimetrik analiz yöntemi

Titrimetrik yöntemler arasında, I^- veya MnO_4^- ile reaksiyona dayalı olan çok basit ve kesindir, ancak sonuçlar büyük ölçüde oksidanların veya indirgeyici ajanların varlığına bağlıdır. (Vogel ve diğ., 1989)

Hidrojen peroksit genellikle yaklaşık yüzde 6, yüzde 12 veya yüzde 30 hidrojen peroksit içeren sulu bir çözelti formunda bulunur ve sıklıkla "20 hacim", "40 hacim" ve "100 hacim" olarak adlandırılır. Bu terminoloji, çözelti kaynatılarak ayrıştırıldığında açığa çıkan oksijen hacmine dayanmaktadır. Böylece 1 mL '100 hacimli' hidrojen peroksit, standart sıcaklık ve basınçta ölçüldüğünde 100 mL oksijen verecektir. (Vogel ve diğ., 1989)

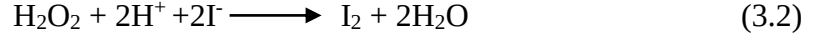
Seyreltik sülfürik asit ile asitleştirilmiş hidrojen peroksit çözeltisine potasyum permanganat çözeltisi eklendiğinde aşağıdaki reaksiyon oluşur:



Bu, titrimetrik analiz yönteminin temelini oluşturur. Hidrojen peroksitin ayrışması için aktif bir katalizör olan mangan dioksit oluşturma tehlikesini azaltmak için oldukça yüksek bir asit konsantrasyonu ve oldukça düşük bir ilave oranı kullanmak iyi bir uygulamadır. (Vogel ve diğ., 1989)

Bu yöntemle göre 2 ml %3 H₂O₂ çözeltiye 20 ml distile su ve 20 ml 2N H₂SO₄ ilavesi yapılarak 0,1 N KMnO₄ ile titrasyonu yapılır. Sarfedilen her ml 0,1 N KMnO₄ çözeltisi 1,701 mg H₂O₂'ye denk gelmektedir. (Ersoy E., 2005)

Hidrojen peroksit, asit çözeltisinde iyodür ile aşağıdaki denkleme göre reaksiyona girer:



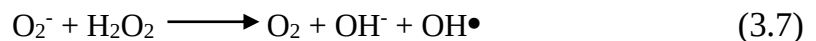
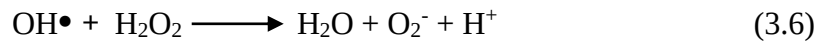
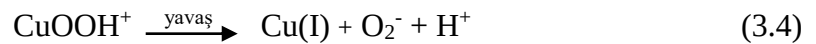
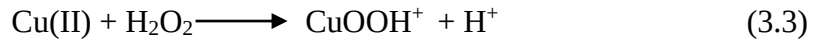
Reaksiyon hızı nispeten yavaştır, ancak artan asit konsantrasyonu ile artar. Yüzde 20'lik nötr bir amonyum molibdat çözeltisinden üç damla eklenmesi, reaksiyonu neredeyse anlık hale getirir, ancak aynı zamanda hidriodik asidin atmosferik oksidasyonunu da hızlandırdığından, titrasyon en iyi inert bir atmosferde (azot veya karbon dioksit) gerçekleştirilir.

İyodometrik yöntemin permanganat yöntemine göre avantajı vardır, çünkü bazen ticari hidrojen peroksit çözeltilerine eklenen dengeleyicilerden daha az etkilenir. Bu koruyucular genellikle borik asit, salisilik asit ve gliseroldür ve permanganat prosedürüyle elde edilen sonuçların doğruluğunu azaltır.

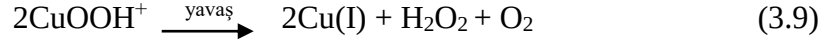
İyodür ve permanganat yöntemleri dışında titrimetrik yöntemlere başvurulduğu görülmektedir. Cu(II) iyonunun katalizör olarak kullanıldığı bir çalışmada hidrojen peroksitin bozunma reaksiyonunun kinetiğine bakılmıştır. 3 yoldan oluşan bu reaksiyon, sulu fosfat ortamında serbest radikallere bağlı zincirleme reaksiyonlardan meydana gelmiştir.

Reaksiyon için;

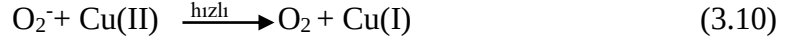
1.yol;



2.yol;



3.yol;



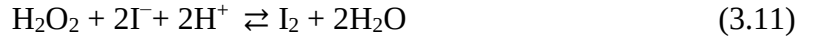
Reaksiyon, uygun aralıklarla termostatlı reaksiyon karışımından parçalar alınarak ve fazla sülfürik asit varlığında KMnO_4 ($1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$) ile titre edilerek takip edilmiştir.(Perez-Benito, 2004)

3.1.2 Spektrofotometrik analiz yöntemi

Spektrofotometrik yöntemler, kobalt karbonat, iyodometrik, titanyum, HRP ve perokso vanadyum yöntemi olmak üzere beş ana kategoride sınıflandırılır.

Kobalt Karbonat Yöntemi, kobalt(II)'nin H_2O_2 ile kobalt(III)'e oksidasyonunu içerir. Kobalt(II), konsantre bikarbonat çözeltisinde H_2O_2 tarafından Co(III)'e yükseltgendiğinde $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3\text{Co}]$ kompleksi oluşur. Kompleks yoğun yeşil görünür ve 635 nm, 440 nm ve 260 nm'de üç absorpsiyon bandına sahiptir. Analiz dalga boyu 260 nm olarak tavsiye edilir.(Bader ve diğ., 1988; Brandhuber PJ, 2009)

İyodometrik yöntem, molibdat katalizörü varlığında iyodidın oksitlenmesini içerir.



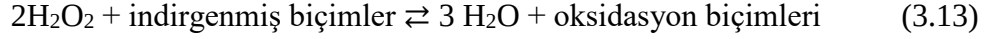
Üretilen I_2 , fazla I^- ile aşağıdaki reaksiyona göre suda çözünür I_3^- kompleksi oluşturmak için reaksiyona girer. I_3^- 'ün rengi spektrofotometrik olarak tespit edilir(Klassem ve diğ., 1994).



Neredeyse nötr pH'ta, 351 nm'de sarı olan bir renk oluşacaktır. Saptama sınırı 50 $\mu\text{g/L}$ 'dir ve klor ve geçiş metalleri gibi kubbe oksidanların yöntemi engellediği düşünülmektedir.

Titanyum Metodu, asidik ortamda bir perokso titanyum kompleksi oluşturmak için H_2O_2 ve $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ arasındaki reaksiyona dayanır. Kompleks sarımsı bir renge sahiptir ve renkli kompleksin maksimum adsorpsiyon bandı 400nm'dir.(Karpel ve diğ., 1997; Solvay Chemicals, 2004; Sunder ve Hempel, 1997)

Horseradish Peroxidase yöntemi, bazı substratların H_2O_2 ile oksidasyonunu katalize edebilen bir hemoprotein olan Horseradish Peroxidase peroksidazının (HRP) kullanımını içerir. HRP ve H_2O_2 arasındaki reaksiyon yeterince seçicidir ve karışan türlere karşı dirençlidir. Reaksiyon aşağıdaki çizgi boyunca ilerliyor;



Reaksiyon, H_2O_2 'ye oldukça seçicidir, bu nedenle HRP tarafından çok sayıda peroksit belirleme yöntemi kullanılabilir. Bu belirleme yöntemleri; kemilüminesan türleri oksitleyerek, flüoresan türleri yok ederek spektrofotometrik yöntemlerle kolayca saptanabilen bir madde oluşturur. Metot, öko kristal viyole yöntemi, DPD yöntemi ve bakır-DMP yöntemi şeklinde adlandırılır.(Yavuz, 2016)

3.1.3 Elektrokimyasal analiz yöntemi

Redoks aktif enzimi, Horseradish peroksidaz (HRP) ile modifiye edilmiş bir elektrot kullanan elektrokimyasal teknik, basit, doğru ve hızlı analitik süreci nedeniyle kapsamlı bir şekilde uygulanmıştır. Bu sensörlerin duyarlılığı, immobilize enzimlerin aktivitesine bağlıdır. Bununla birlikte, enzim bazlı sensörlerin ortak bir dezavantajı, enzimlerin doğasından kaynaklanan yetersiz stabiledir, çünkü enzimlerin üretim, depolama veya kullanım sırasında termal ve kimyasal olarak deforme olması kolaydır. Ek olarak, enzim bazlı elektrotların çoğunun tepkileri oksijen etkilerinden tamamen bağımsız değildir çünkü elektron aracılık bölgeleri çözeltide çözünmüş oksijen ile rekabet eder. Uzun süre stabilitesini koruyabilen sistemlerin geliştirilmesi için son zamanlarda elektrokimyasal olarak aktif olan nanopartiküller tercih edilmiştir. (Song ve diğ., 2010)

3.1.4 Floresans analiz yöntemi

HRP Metodu, belirli substratların H_2O_2 yoluyla oksidasyonunu katalize etmeye dayanır. HRP'yi içeren iki flüoresan yöntemi POHPAA yöntemi ve skopoletin yöntemi olarak adlandırılır.

POHPAA (p-hidroksifenilasetik asit) yöntemi, peroksidaz varlığında florokrom yapmak için POHPAA'dan bir dimer üretilmesini içerir. Bu reaksiyonun mekanizması çok karmaşıktır.(Miller ve Kester, 1988) İşlem sırasında peroksidaz +3 durumundan +5 durumuna oksitlenir. Oksitlenmiş peroksidaz formu, POHPAA tarafından POHPAA radikalleri oluşturmak üzere indirgenmiş formdur. Daha sonra reaksiyonda

oluşan POHPAA radikalleri dimerize olarak floresan özellikli bir ürün oluşturur. Dimer 400 nm'de emisyonu sahiptir ve 313 nm'de uyarılır. Doğal suda bulunan birincil anyon ve katyonların yöntem üzerinde büyük bir etkisi yoktur.

Nitrat iyonlarına karşı da bağımsızdır. Bununla birlikte klor ve hiperklorür formlarında bulunan oksidanlar yöntemi olumlu yönde etkilemektedir.(Schick ve diğ., 1997)

Diğer yöntem ise skopoletin (7-hidroksi-6-metoksi-2H-1-benzopiridin-2-on) ile H_2O_2 arasındaki reaksiyona dayanmaktadır. (Price ve diğ., 1994)

Scopoletin-peroksidaz-fenol yöntemi çoğu yüzey nehir suyu, deniz suyu ve yeraltı suyu ölçümleri için kullanılırken, POHPAA dimerizasyonu çoğunlukla atmosferik H_2O_2 ölçümleri (hem sulu hem de gazlı) için kullanılmıştır. POHPAA tekniği ile yüzey sularının H_2O_2 analizi sadece tatlı su numuneleri için rapor edilmiştir. POHPAA yönteminin doğal nehir ağzı ve açık okyanus sularına uygulanması, alternatif yöntemlere göre bazı avantajlar sunar ve H_2O_2 'nin çok çeşitli atmosferik ve okyanus ölçümleri için analitik olarak tutarlı bir yöntem sağlayabilir. Bu makale, deniz yüzey sularında H_2O_2 ölçümünde bu yöntemin uygulamalarına ve sınırlamalarına ilişkin bir araştırma sunmaktadır. (Miller ve Kester, 1988)

POHPAA'nın şekerler, peroksidaz ve diğer oksidatif enzimlerin tayini için kullanımı ilk olarak Guibault ve arkadaşları tarafından sunulmuştur. İncelenen 25 süstitüe edilmiş fenolden POHPAA, dimerize edildiğinde yüksek flüoresan katsayısı, otooksidasyona karşı kararlılığı ve düşük maliyeti nedeniyle en faydalı indikatör substrattır. (Miller ve Kester, 1988)

Peroksidaz varlığında H_2O_2 ile reaksiyon mekanizması muhtemelen aktif enzime bir elektron verilmesi ve ardından iki POHPAA serbest radikal ara ürününün dimerizasyonu ile ilerler.

Atmosferik numuneler için, akış enjeksiyon tekniklerinin POHPAA yöntemine uygulanması, yöntemi tutarlı, hızlı ve kullanımı kolay hale getirir. Floresan POHPAA dimer kararlı bir üründür ve erken dönem kemilüminesan yöntemleri rahatsız eden müdahalelerin çoğu POHPAA ile meydana gelmez. Yaygın inorganik maddelerin (demir, manganez, bakır, çinko, sodyum, potasyum, klorür, bromür, iyodür, sülfat, nitrat, fosfat ve amonyum) mevcudiyeti, ne flüoresan dimer oluşumunda ne de müteakip kararlılığında herhangi bir etki göstermez. Benzen, toluen ve çeşitli alifatik organik bileşiklerin de yöntem etkisinin olmadığı gösterilmiştir. Teknik, metil

hidroperoksit, n-propil hidroperoksit ve peroksiasetik asidin varlığına sınırlı bir tepki gösterir. Bu bileşiklerden kaynaklanan tepki, numunelerin katalaz ile kontrollü bir reaksiyonu kullanılarak izole edilebilir. Bu, H_2O_2 'yi seçici olarak ortadan kaldırır ve konsantrasyonunun farkla belirlenmesine izin verir. (Miller ve Kester, 1988)

3.1.5 Kemilüminesans analiz yöntemi

Kimyasal bir fosfor olan 5-Amino-2,3-dihidro-1,4-fatlazinedion (luminol), bir katalizör varlığında H_2O_2 ile karıştırıldığında bir reaksiyon dizisini uyarır; reaksiyonlar, bir lümen alt ürününden fotonların salınmasıyla sonuçlanır. Özellikle çok aşamalı bir reaksiyon süreci bu hatlar boyunca ilerler. (Uchida ve diğ., 2004)

İlk olarak peroksit, bir katalizör varlığında $OH\cdot$ radikallerinde parçalanır. Daha sonra luminol anyonları, luminol radikallerini üretmek için $OH\cdot$ radikalleri ile reaksiyona girer. Luminol radikalleri, bir hiperperoksit ara ürünü oluşturmak için $OH\cdot$ radikalleri ve peroksit arasındaki reaksiyonla üretilen oksijen radikalleri ile reaksiyona girer. Hiperperoksit ara ürünü, uyarılmış bir enerji seviyesinde 3-aminoflata ayrışır. Serbest bırakılan fotonlar temel duruma geçer. Yayılan fotonlar, bir fotoçoğaltıcı tüp aracılığıyla algılanır.

Bu reaksiyon sırasını teşvik etmek için, luminol anyonlarının varlığını garantilemek için yaklaşık 10'luk bir pH'ın sürdürülmesi gerekir. Ya bakır(II) ya da kobalt(II), peroksidin ayrışmasını katalize edebilir. Ancak, doğal su numuneleri için pozitif girişime maruz kalmaktadır. (Yavuz, 2016)

3.1.6 Kromatografik analiz yöntemi

Hidrojen peroksit analizi için yapılan kromatografik yöntemler arasında en yaygın olarak kullanılanlar ters faz sıvı kromatografisi ve iyon değiştirme kromatografisidir. Bu iki yöntem arasındaki hassasiyet farklılığı kullanılan dedektöre bağlı olarak değişmektedir. UV dedektörler floresans ve elektrokimyasal dedektörlerden daha çok tercih edilmektedir. (Oszwałdowski ve diğ., 2000)

Bunun yanı sıra iki dedektörün kombinasyonu ile tasarlanmış sistemlerde mevcuttur. Aktif edilmiş hidrojen peroksit ile organik su kirleticilerinin oksidatif bozunumunu inceleyen bir çalışmada iletkenlik-UV çifti ile deneyler yapılmıştır. Alıkonma zamanı ve iletkenlik ile UV absorpsiyon sinyallerinin oranı parametresi ile anyonik su bileşenleri saptanmıştır. (Scheuer ve diğ., 1995)

Spektrofotometrik çalışma, hidrojen peroksit ve 5-Br-PADAP ile kararlı üçlü komplekslerin sadece titanyum(IV), vanadyum(V) ve molibden(VI) oluşturduğunu açıkça göstermiştir.

Buna göre Ti(IV) ve V(V) ile oluşturulan komplekslerin kararlılığının karşılaştırıldığı çalışmada Ti(IV)- H₂O₂ -(5-Br-PADAP) kompleksi için mobil faz TBA+Br⁻ ve 5-Br-PADAP içeren metanol/su (80:20) oranında kullanılmıştır. TBA+Br⁻ eklenmesiyle sabit fazdaki silanol grupları etkileşim ile iyon değiştirerek pik alanının büyümesi sağlamıştır. 5-Br-PADAP ilavesinin amacı ise oluşturulan kompleksin kararlılığını arttırmaktır. Asetonitrilin titanyum kompleksini bozucu etkisinden dolayı mobil faz olarak metanol tercih edilmiştir.

V(V)- H₂O₂-(5-Br-PADAP) kompleksinde kullanılan mobil faz olan asetonitril/su (50:50) karışımı pH=1,8 değerine perklorik asit kullanılarak ayarlanmıştır. Asetonitril seçilmesinin sebebi daha düşük basınçlı ortamda çalışılabilirliğidir. pH değeri alkali ortamda pik simetrisi bozulduğundan düşürülmüştür. Her iki sistemde de akış 1ml/dk. iken Ti sistemi 580 nm dalgaboyunda, V sistemi 590 nm dalgaboyunda izlenmiştir. (Oszwałdowski ve diğ., 2000)

3.2 Literatürde Yapılan Deney Çalışmaları

Dişlen (2007) ‘Hidrojen Peroksitin Stabilizasyonunun İncelenmesi’ adlı yüksek lisans tezinde hidrojen peroksiti tayin etmek için 250 ml’lik stok çözeltileri hazırlanmıştır. 200 mg/250 ml çözelti, 500 mg/250 ml, 1000 mg/250 ml oranlarında stabilizatörler eklenmiştir.

İçinde stabilizatör bulunan hidrojen peroksit örnekleri stabilizatörlerin etkisinin incelenmesi için oda koşullarında ağzı açık polietilen kaplarda 9 hafta bekletilmiştir. Bunun yanısıra saklama koşullarının etkisinin incelenmesi için içerisine stabilizatör eklenmeyen hidrojen peroksit çözeltileri oda koşullarında ve ışısız ortamda 9 hafta bekletilmiştir.

Bu süre zarfında karşılaştırmak için hazırlanan örneklerden 1 haftalık periyotlarla asidik ortamda (%5 H₂SO₄ çözeltisi) 0,1088 – 0,3361 gr aralığında numune alınarak 0,1 N KMnO₄ çözeltisi ile 2 kez titrasyon yapılmıştır. Farklı sonuçlara istinaden 3. kez titrasyon yapılarak paralel sonuçlar elde edilmeye çalışılmıştır. Hidrojen peroksitin tayini için yapılan deneylerde alınan sonuçlar ortalamaları alınarak karşılaştırma

yapılmıştır. Stabilizatör eklenmeksizin alınan numunelerin tayin sonuçlarına istinaden takip eden hafta içinde bulunan % hidrojen peroksit konsantrasyonu her iki farklı çözelti grupları için % 43,92 dir. (Dişlen, 2007)

Yavuz (2016) ‘Development Of A New Spectrophotometric Method For The Determination Of Hydrogen Peroxide’ adlı yüksek lisans tezinde su numunelerinde hidrojen peroksit tayini için spektrofotometrik bir yöntem önermektedir. Yöntem, hidrojen peroksitin alkali ortamda Fe(III)-EDTA kompleksi ile kompleks haline getirilmesine dayanır. 525 nm'de maksimum absorbans ile düşük kararlı perokso-demir(III)-EDTA kompleksinin mor rengi oluşmuştur. Stabilizör reaktif tipi ve konsantrasyonu, Fe(III), EDTA $S_2O_3^{2-}$ ve NH_3 konsantrasyonu gibi çeşitli parametreler 525 nm'de sırasıyla 0,003 mol/L, 0,05 mol/L 0,05 mol/L ve 5 mol/L olarak optimize edilmiştir. Reaktif ekleme sırası ve ölçüm süresi de optimize edilmiştir. Perokso Fe(III)-EDTA kompleksinin morumsu renginin oluşumuna dayalı hidrojen peroksit tayini yöntemi Beer yasasına göre $5,0 \times 10^{-6}$ - $4,08 \times 10^{-3}$ mol/L aralığında, molar absorpsiyon katsayısıyla (525'te nm) $267,36 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Sandel'in önerilen yöntemin duyarlılığı da $0.188 \mu\text{g/cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Tespit limiti ve kantifikasyon limiti $2,5 \times 10^{-6}$ ve $8,5 \times 10^{-6}$ mol/L olarak bulunmuştur. Önerilen yöntemin 2.0×10^{-4} mol/L H_2O_2 için gün içi ve günler arası bağıl standart sapması sırasıyla %1.5 ve %6.1 olarak bulunmuştur. Gerçek su örneklerinde yaygın olan girişim yapan iyonların etkisi de incelenmiştir. Fe(II) dışındaki yaygın iyonların neredeyse hiçbiri önerilen yöntemde engelleyici etki göstermeyip, bu nedenle yöntem, herhangi bir numune hazırlama aşaması olmadan gerçek su numuneleri için kolayca kabul edilebilir olduğu iletilmiştir. Önerilen yöntem, %90 ile %118 arasında kabul edilebilir geri kazanım değerine sahip içme suyu, musluk suyu ve deniz suyu gibi gerçek su numunelerine başarıyla uygulanmıştır. (Yavuz, 2016)

Peralta ve diğ. 2013, ‘A Comparative Study On The Electrochemical Production Of H_2O_2 Between BDD And Graphite Cathodes’ adlı çalışmalarında reaktörden düzenli zaman aralıklarında numuneler alınmış ve biriken H_2O_2 konsantrasyonu $Ti(SO_4)_2$ yöntemi (titanyum IV oksitten hazırlanmış) ile spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Muamele edilen çözeltinin absorbansı, $\lambda = 408 \text{ nm}$ 'de bir UV-Vis spektrofotometre (HACH DR 5000) kullanılarak ölçülmüştür. Her numune için bildirilen konsantrasyon, üç ölçümün ortalamasıdır. (W. Chen ve diğ., 2016)

Chen ve diğ. (2016) ‘Iron Oxide Containing Graphene/Carbon Nanotube Based Carbon Aerogel As An Efficient E-Fenton Cathode For The Degradation Of Methyl Blue’ adlı çalışmalarında taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri, bir enerji dağılımlı X-ışını analiz cihazı (EDX) ile donatılmış bir JEOL SM-6360LV mikroskobu üzerine kaydedilmiştir. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) gözlemi, 200 kV hızlanma voltajında çalışan bir JEOL 2011 mikroskobu (Japonya) ile elde edilmiştir. Tüm numuneler susuz etil alkol içinde süspanse edilmiş ve bir bakır ızgara üzerine düşürülmüş, ardından gece boyunca oda sıcaklığında kurutulmuştur. Katalizörlerin kristal yapısını doğrulamak için CuK α radyasyonlu X-ışını difraktometresinde (RIGAK, D/MAX 2550VB/PC, Japonya) Power Xray kırınımı (XRD) ölçümleri yapılmıştır. UV-vis spektrumları, oda sıcaklığında bir UV-vis spektrometresine (UNICO UV-2102PC) kaydedilmiştir. Ultrason, 59 kHz frekanslı bir SK3200H ultrason temizleyicide (KUDOS) uygulanmıştır. Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemleri ile yüzey alanı tayini, gözenek hacmi ve boyut analizi yapılmıştır. Birikmiş H₂O₂ ve artık MB'nin konsantrasyonu UV-görünür spektroskopi ile belirlendi ve ayrıntılı prosedür ESI'de gösterilmiştir. Tüm kimyasallar analitik saflıktaydı ve daha fazla saflaştırılmadan kullanıldı. Analiz boyunca ultra saf su (18 MV cm⁻¹) kullanılmıştır.(W. Chen ve diğ., 2016)

Ding ve diğ. (2019) ‘Innovative Dual-Compartment Flow Reactor Coupled with a Gas Diffusion Electrode for in Situ Generation of H₂O₂’ adlı çalışmalarında elektrojenerasyon işlemi sırasında H₂O₂ konsantrasyonu, potasyum titanyum(IV) oksalat yöntemi kullanılarak $\lambda_{max} = 400$ nm'de bir ultraviyole görünür (UV-vis) spektrofotometre ile izlenmiştir. H₂O₂ elektrojenerasyonunun mevcut verimliliği (%) aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$CE\% = \frac{nFC_{H_2O_2}}{It} \times 100\% \quad (3.14)$$

$C_{H_2O_2}$, H₂O₂ konsantrasyonu (mol/L), F, Faraday sabiti (F = 96486 C/mol), n oksijen indirgeme işlemi sırasında aktarılan elektron sayısı, V katolit hacmi (L), I uygulanan akımdır (A) ve t elektroliz süresi (s).

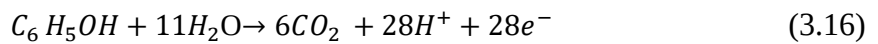
Khataee ve diğ. (2011) ‘Electrochemical Generation Of H₂O₂ Using Immobilized Carbon Nanotubes On Graphite Electrode Fed With Air: Investigation Of Operational Parameters’ adlı çalışmalarında hidrojen peroksit konsantrasyonları, iyodür yöntemiyle (10⁻⁶ M tespiti limiti) spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. 4 mL'lik bir

elektroliz solüsyonu, 3 mL 0.5 M potasyum hidrojen ftalat ve 3 mL iyodür reaktifi (0.4 M potasyum iyodür, 0.05 M NaOH, 10-4 M amonyum molibdat) ile karıştırıldı. Son olarak, solüsyonda oluşan I-3'ün absorbansı bir UV-Vis spektrofotometre (WPA Light wave S2000, England) ile 351 nm'de ölçülmüştür. (Khataee ve diğ., 2011)

Luo ve diğ. (2015) 'Electrochemical Degradation Of Phenol By In Situ Electro-Generated And Electro-Activated Hydrogen Peroxide Using An Improved Gas Diffusion Cathode' adlı çalışmasında elektrolitik işlem sırasında, elektrolit periyodik olarak örneklenmiş ve analiz edilmiştir. H₂O₂ konsantrasyonu, sulu bir KMnO₄/H₂SO₄ çözeltisi ile kimyasal titrasyon yoluyla test edilmiştir. İlgili elektrot reaksiyonu tarafından tüketilen elektriğin devreden geçen toplam elektriğe oranı olarak tanımlanan H₂O₂ üretiminin mevcut verimliliği, Luo ve diğ. (2015b)'te bildirdiği yöntem izlenerek hesaplanmıştır. (Luo, Li, Wu, ve Dong, 2015) Fenol konsantrasyonu, su ve atık suyun incelenmesi için standart yöntemlere göre 4-aminoantipirin ile ölçülmüştür. İşlem sırasında fenolün mineralizasyonu, bir Shimadzu VCSH TOC analiz cihazı ile toplam organik karbon (TOC) azaltımı ölçülerek izlenmiştir. Daha sonra mineralizasyon akımı verimliliği (MCE%) aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır.

$$MCE\% = \frac{nFV\Delta(TOC)_t}{4.32 \times 10^7 \text{ ml}t} \times 100 \quad (3.15)$$

F, Faraday sabiti (96.487 C/mol), V, çözelti hacmi (L), $\Delta(TOC)_t$, TOC bozunması (mg/L), 4.32×10^7 , homojenizasyon birimleri için dönüştürme faktörüdür (3600 s/ h 12.000 mg/mol), m fenolün karbon atomu sayısıdır ve I uygulanan toplam akımdır (A). Elektronların n-değerleri, her bir fenolün aşağıdaki reaksiyona göre CO₂'ye dönüştüğü dikkate alınarak 28 olarak alınmıştır.



OH• analizi için 60 mA/cm² akım yoğunluğu, 0,2 mol/L Na₂SO₄, pH 4,0, 40 mL/dk gaz akış hızı reaksiyon koşullarında fenol eklenmeden 10 dakika elektrolizden sonra 20 mL numune alındı. Numune hemen 20 mL 0.2 M DMPO ile karıştırılarak DMPO-OH• eklentisi oluşturuldu ve daha sonra elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektrometresi ile ölçüldü.

Pan ve diğ. (2020) 'Fabrication Of Multi-Walled Carbon Nanotubes And Carbon Black Co-Modified Graphite Felt Cathode For Amoxicillin Removal By

Electrochemical Advanced Oxidation Processes Under Mild pH Condition' adlı çalışmada H_2O_2 konsantrasyonunu, bir Agilent Cary 100 UV-Vis spektrofotometre üzerinde sülfürik asit varlığında $\lambda_{max} = 400$ nm'de H_2O_2 ile potasyum titanyum oksalat arasındaki akromojenik reaksiyonla oluşan sarı renkli kompleksin ışık emiliminin ölçülmesiyle belirlemiştir.(Pan ve diğ., 2020)

Souza ve diğ. (2015) 'Ruthenium–Tin Oxides-Coated Graphite Felt: Enhanced Active Area And Improve Efficiency For The Electrochemical Generation Of Hydrogen Peroxide' adlı çalışmasında Eisenberg (1943) yayınlamış olduğu 'Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide' referans olarak H_2O_2 tayini, bir UV-vis spektrofotometre (HACH) kullanılarak kolorimetri ile yapılmıştır.(Souza ve diğ., 2015)

Valim ve diğ. (2013) 'Electrogeneration Of Hydrogen Peroxide In Gas Diffusion Electrodes Modified With Tert-Butyl-Anthraquinone On Carbon Black Support' adlı çalışmalarında H_2SO_4 (0.1 mol L^{-1}) ve K_2SO_4 (0.1 mol L^{-1}) içeren sulu elektrolitte (400 mL) elektroliz sırasında mekanik olarak karıştırılarak üretilen H_2O_2 miktarları spektrofotometrik olarak belirlemişlerdir. Numuneler (0.5 mL) elektroliz sırasında toplandı ve san solüsyonlar oluşturmak üzere H_2SO_4 (0.5 mol L^{-1}) içindeki bir $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ($2.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) solüsyonunun alikotlarına (4 mL) eklenmiş, renk yoğunlukları mevcut H_2O_2 miktarı ile orantılı olduğu bulunmuştur. Numunelerin absorbanları, bir Carymodel 50 spektrometre (Varian) kullanılarak 350 nm 'de kaydedilmiş ve H_2O_2 konsantrasyonları, standart bir kalibrasyon eğrisi yardımıyla belirlenmiştir. (Valim ve diğ., 2013)

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Hidrojen peroksit (H_2O_2), en yüksek aktif oksijen içeriğine (%47,1 g/g) ve yan ürün olarak yalnızca H_2O 'ya sahip olduğu için oldukça verimli ve yeşil bir oksitleyicidir. H_2O_2 dünyadaki en önemli 100 kimyasaldan biri olarak listelenmiştir. Saflık ve konsantrasyona bağlı olarak, ticari hidrojen peroksit, yüksek saflıkta H_2O_2 ve konsantre H_2O_2 olarak sınıflandırılır. Ticari H_2O_2 kütle konsantrasyonuna göre sınıflandırılır, yani %30, %35, %50, %60 ve %70. Bu ticari H_2O_2 ürünleri ağırlıklı olarak tekstil ve kağıt hamurunun ağartılmasında, atık suyun arıtılmasında, metalurjide, organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında, hidrokinon üretiminde vs. kullanılmıştır. (Yi ve diğ., 2016)

Literatür araştırmaları neticesinde hidrojen peroksit, ilk olarak üretiminin gerçekleşmesi için karmaşık bir prosese sahipti. Yaygın olarak kullanılan antrakinin oksidasyonu ile üretim yönteminin eksikliklerini gidermek adına yeni yöntem arayışları başlamıştır. Yeni yöntemler saptanırken, sistem sürdürülebilirliği, temiz bir üretim, yan ürün kalıntısı kalmaması gibi avantaj sağlayacak parametrelere bakılmıştır. Bu parametrelerin yanısıra, sistem optimizasyonu için pH, sıcaklık, farklı elektrolit kullanımı ve konsantrasyonu, katot olarak kullanılacak elektrot tipi ve cinsi, hava akış hızı, akım ve potansiyel ve elektrokimyasal stabilite belirleyici olmuştur.

pH, sistemlerin çalışma koşullarının stabil kalabilmesi için önemli bir parametredir. Katodik hidrojen peroksit üretimi yapılırken genel olarak pH=3 değeri tercih edilmiştir. Farklı sistem tasarımında ve diğer parametrelere bağlı olarak istisnai durumlar mevcuttur.

Uygulanan akım, akım yoğunluğu ve potansiyel elektrik maliyeti ve bozunma hızı açısından önemlidir. Akım yoğunluğu sisteme verilen elektron sayısını tanımladığı için hidrojen peroksit üretimi için belirleyicidir. Uygulanan akım yoğunluğundaki artış, sistem tasarımına bağlı olarak bozunma hızını artırır ve $4e^-$ yolu ile hidrojen peroksitin su ve oksijene reakte edilmesi ile sonuçlanmaktadır.

Elektrolit konsantrasyonu ve farklı elektrolit seçimi elektrokimyasal süreçler üzerine önemli bir etkiye sahiptir. Düşük elektrolit konsantrasyonunun düşük elektrik iletkenliğine neden olduğu bilinmektedir. Bu durumun yüksek akım yoğunluğu gerektirmesi sebebiyle yapılan çalışmalarda maliyet açısından saptamalar yapılmıştır. Genel olarak kullanılan elektrolit Na_2SO_4 tır. Literatürde konsantrasyonun 0,05 M olması optimum kabul edilmiştir. Nitrat, klorür ve sülfatın sodyum tuzları karşılaştırıldığında Na_2SO_4 ın daha yüksek verime katkıda bulunduğu, Cl^- iyonlarının varlığında Fenton oksidasyonunun etkisinin azaldığını, SO_4^- iyonlarının varlığında etkinin marjinal düzeyde olduğu bildirilmiştir. Kirletici gideriminde toksik ve kanserojen yan ürün oluşma durumu ile karşılaşmamak adına tercihen sülfat ortamları kullanılmıştır.

Elektrokimyasal üretim ve arıtım için yüksek elektriksel iletkenliğe sahip, geniş bir yüzey alanı sağlayan, $2e^-$ oksijen indirgeme yoluna karşı yüksek seçiciliğe bulunan, elektrokimyasal stabilitesi yüksek elektrot seçimi gerekmektedir. Literatürde geniş yer kaplayan elektrotlar grafit elektrotlardır. Yapılan çalışmalarda kombineli sistemlerde ya da katkılı sistemlerde amaç, etkin yüzey alanını arttırıp, stabiliteyi uzun süre korumaktır. Grafit elektrot için alternatif arayışında gaz difüzyon elektrotlarının oksijenin doğrudan yüzeye verilmesi, işlemin tek kademede gerçekleşmesi artılarının elektrodun tercih edilebilir olduğunu göstermiştir. Üç boyutlu elektrotların (RVC gibi) üstün elektrokatalitik yetenekleri, daha fazla aktif bölge anlamına gelmektedir. İyi oksijen difüzyonu sağlamaları nedeniyle, hava akışında grafitten daha etkilidir. Reaksiyonda hidrojen oluşumunun rekabetçi reaksiyonuna karşı etkisi ile fazla seçicilik ve düşük deaktivasyon eğilimi ile uzun süre stabilite göstermesi sebebiyle uygun elektrot olarak kabul edilmektedir.

Çözünmüş oksijen sağlamak için hava akış hızının optimize edilmesi gerekmektedir. Çalışmalarda sistemin yüksek verimle sürdürülebilmesi için farklı katotlar, farklı sistem tasarımları kullanılmıştır. Hava akış hızı katodik hidrojen peroksit üretimi ve kirletici giderimi için sabit bir değer bildirilmemesiyle birlikte, sistem tasarımına bağlı olarak değişmektedir. Hava akış hızı arttığında çözünmüş oksijen ve kütle aktarım hızı artmaktadır.

Elektrokimyasal stabilite, sistemin tekrarlı olarak kullanımı anlamına gelmektedir. Stabilite arttırımı için farklı sistemler tasarlanmıştır. Büyük ölçekli sistemler için bu parametre belirleyici etkiye sahiptir. Tekrarlı seri kullanımda sistemin aynı verim veya

yakın verim ile çalıştırılması hedeflenmektedir. Modifiye sistemler ile stabilite arttırabilmektedir. Bu parametrede kararlılığın bağlı olduğu durum, katot malzemesinin optimizasyonudur.

Atıksu arıtımı konusunda temiz proseslere ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Hidrojen peroksitin elektrokimyasal yollar ile katodik olarak üretilmesi, temiz üretim olarak bilinirken, yanında arıtım yapılması kalıntı sorunlarını, ikincil bir arıtım gerektirmesi durumlarını ortadan kaldırmaktadır. Literatürde genel olarak tekstil atıksuyu arıtımında renk giderimi karşımıza çıkmaktadır. Bunun yanında daha spesifik atıksular için kullanımı da söz konusudur. Arıtım verimi modifiye sistemlere bağlı olarak artmaktadır. Yüksek yüzey alanına, gözenekli hacimin elektron yoğunluğunu arttırmasına, sistem pH ına, hava akış hızına, elektrolit konsantrasyonuna, katot tipi ve sistem tasarımına bağlı olarak giderilen kirletici verimi artmaktadır.

Bu çalışmada katodik hidrojen peroksit üretim verimi değerlendirilmiş olup, sulardan kirletici giderim performansı destekleyici çalışmaların eşliğinde toparlanmıştır. Sonuç olarak, üretim verimi arttığında kirletici giderim verimininde paralel olarak arttığını söylemek mümkündür. Üretim verimi değerlendirilirken, sistemin ana parametreleri ve dizaynı birbirine bağlı bir şekilde çalışmaktadır. Kompleks kirleticili sularda, bu yöntem ile arıtım yapılacaksa modifiye edilmiş sistemler kullanmak mantıklı olacaktır. Yüzey alanı arttırılmış katot, hava akışını sağlayacak şekilde tasarlanmış katot, dönen disk olarak ayarlanmış katot, kaplama teknolojisi ile modifiye edilmiş katot gibi birçok farklı elektrot tipi ve cinsi ile üretim verimi arttırılırken, kirletici giderimi de arttırılmıştır. Sistem parametreleri yapılan çalışmalarda, elektrik maliyeti ve sistem stabilitesi dikkate alınarak optimizasyon sağlanmıştır. Katodik hidrojen peroksit üretimi için belirlenen optimum şartlar; pH=3, elektrolit konsantrasyonu 0,05 M dır. Diğer parametreler sistem tasarımına bağlı olarak değişmektedir.

KAYNAKLAR

- Abate, S., Centi, G., Perathoner, S., Melada, S., Pinna, F., & Strukul, G.** (2006). The Issue Of Selectivity In The Direct Synthesis Of H₂O₂ From H₂ And O₂: The Role Of The Catalyst In Relation To The Kinetics Of Reaction. *Topics in Catalysis*, 38(1–3), 181–193. <https://doi.org/10.1007/s11244-006-0083-9>
- Abate, S., Melada, S., Centi, G., Perathoner, S., Pinna, F., & Strukul, G.** (2006). Performances of Pd-Me (Me = Ag, Pt) catalysts in the direct synthesis of H₂O₂ on catalytic membranes. *Catalysis Today*, 117(1–3), 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.05.050>
- Albers, R. E., Nyström, M., Siverström, M., Sellin, A., Dellve, A.-C., Andersson, U., Herrmann, W., & Berglin, T.** (2001). Development of a monolith-based process for H₂ O₂ production: from idea to large-scale implementation. In *Catalysis Today* (Vol. 69).
- Bader, H., Sturzenegger, V., & Hoigni~, J.** (1988). Photometric Method For The Deteremination Of Low Concentrations of Hydrogen Peroxide By The Peroxidase Catalyzed Oxidation Of n,n-diethyl-p-phenylenediamine (DPD). In *Wat. Res* (Vol. 22, Issue 9).
- Barazesh, J. M., Hennebel, T., Jasper, J. T., & Sedlak, D. L.** (2015). Modular Advanced Oxidation Process Enabled by Cathodic Hydrogen Peroxide Production. *Environmental Science and Technology*, 49(12), 7391–7399. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01254>
- Biffis, A., Ricoveri, R., Campestrini, S., Kralik, M., Jer, K., Bek, i, & Corain, B.** (2002). *Highly Chemoselective Hydrogenation of 2-Ethylanthraquinone to 2-Ethylanthrahydroquinone Catalyzed by Palladium Metal Dispersed inside Highly Lipophilic Functional Resins.*
- Bohnet ve diğ.** (2003). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Viley-VCH, 17, 253–260.
- Brandhuber PJ, K. G.** (2009). *Methods for the Detection of Residual Concentrations of Hydrogen Peroxide in Advanced Oxidation Processes WateReuse Foundation.*
- Bremner, D. H., Burgess, A. E., & Li, F.-B.** (2000). Coupling of chemical, electrochemical and ultrasonic energies for controlled generation of hydroxyl radicals Direct synthesis of phenol by benzene hydroxylation. In *Applied Catalysis A: General* (Vol. 203).
- Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A.** (2009). Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, 109(12), 6570–6631. <https://doi.org/10.1021/cr900136g>
- Campos-Martin, J. M., Blanco-Brieva, G., & Fierro, J. L. G.** (2006). Hydrogen peroxide synthesis: An outlook beyond the anthraquinone process. In *Angewandte Chemie - International Edition* (Vol. 45, Issue 42, pp. 6962–6984). <https://doi.org/10.1002/anie.200503779>

- Centi, G., Dittmeyer, R., Perathoner, S., & Reif, M.** (2003). Tubular inorganic catalytic membrane reactors: Advantages and performance in multiphase hydrogenation reactions. *Catalysis Today*, 79–80, 139–149. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00019-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00019-1)
- C.G. Pierpont, C. W. L.** (1994). *Progress in Inorganic Chemistry* (Vol. 41). <https://books.google.ki/books?id=Esi7zq3qiywC&printsec=frontcover#v=onepage&q&f=false>
- Chen, J. Y., Li, N., & Zhao, L.** (2014). Three-dimensional electrode microbial fuel cell for hydrogen peroxide synthesis coupled to wastewater treatment. *Journal of Power Sources*, 254, 316–322. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.114>
- Chen, M., Cai, W.-P., Zhu, Q.-Z., Wang, X.-S., & Xu, J.-G.** (1999). Determination of glucose based on the effect of photons as a substitute for glucose oxidase. *Analytica Chimica Acta*, 388, 11–17.
- Chen, S., Wei, K., Wang, Y., Wang, J., Huang, H., Huang, X., Logan, B. E., & Zhang, X.** (2021). Enhanced recalcitrant pollutant degradation using hydroxyl radicals generated using ozone and bioelectricity-driven cathodic hydrogen peroxide production: Bio-E-Peroxone process. *Science of the Total Environment*, 776. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144819>
- Chen, W., Yang, X., Huang, J., Zhu, Y., Zhou, Y., Yao, Y., & Li, C.** (2016). Iron oxide containing graphene/carbon nanotube based carbon aerogel as an efficient E-Fenton cathode for the degradation of methyl blue. *Electrochimica Acta*, 200, 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.044>
- Chen, X., Hu, H., Liu, B., Qiao, M., Fan, K., & He, H.** (2003). Selective hydrogenation of 2-ethylanthraquinone over an environmentally benign Ni-B/SBA-15 catalyst prepared by a novel reductant-impregnation method. *Journal of Catalysis*, 220(1), 254–257. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.07.007>
- Chidambara Raj, C. B., & Quen, L. H.** (2005). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique. *Chemical Engineering Science*, 60(19), 5305–5311. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.03.065>
- Choudhary, V. R., Gaikwad, A. G., Sansare, S. D., Mallik, S., Plunkett, S. D., Dhal, P. K., Johnson, R. D., & Pack, D.** (2001). Nonhazardous Direct Oxidation of Hydrogento Hydrogen Peroxide Using a NovelMembrane Catalyst. In A. V. Eliseev, J.-M. Lehn, *Curr. Top. Microbiol. Immunol* (Vol. 40, Issue 9). Plenum.
- Choudhary, V. R., & Samanta, C.** (2006). Role of chloride or bromide anions and protons for promoting the selective oxidation of H₂ by O₂ to H₂O₂ over supported Pd catalysts in an aqueous medium. *Journal of Catalysis*, 238(1), 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.11.024>
- Choudhary V., S. S. , G. A.** (2002). *US6432376B1- Membrane Process For The Production Of Hydrogen Peroxide By Non-Hazardous Direct Oxidation Of Hydrogen By Oxygen Using A Novel Hydrophobic Composite Pd-Membrane Catalyst.*
- Chuang K.** (1992). *US5082647- Production Of Hydrogen Peroxide. In United States Patent.*

- Dalton, A. I., & Skinner, R. W.** (1982). *US4336239- Synthesis Of Hydrogen Peroxide*.
- Danckwerts P.V.** (1970). Gas-liquid reactions. *McGraw-Hill* .
<https://doi.org/10.1002/AIC.690170204>
- Dehkordi, A. M.** (2001). Novel type of impinging streams contactor for liquid-liquid extraction. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40(2), 681–688. <https://doi.org/10.1021/ie000279s>
- Dehkordi, A. M.** (2002). Experimental investigation of an air-operated two-impinging-streams reactor for copper extraction processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(10), 2512–2520. <https://doi.org/10.1021/ie010508q>
- Didenko, Y. T., & Pugach, S. P.** (1994). Spectra of Water Sonoluminescence. In *J. Phys. Chem* (Vol. 98).
- Dietolf Dipl Chem Dr Simon.** (1985). *DE3538816A1-Process for preparing H2O2*.
- Ding, P., Cui, L., Li, D., & Jing, W.** (2019). Innovative Dual-Compartment Flow Reactor Coupled with a Gas Diffusion Electrode for in Situ Generation of H₂ O₂. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(16), 6925–6932. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00358>
- Dişlen, E.** (2007). *Hidrojen Peroksidin Stabilizasyonunun İncelenmesi*. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Divyapriya, G., Nambi, I. M., & Senthilnathan, J.** (2017). An innate quinone functionalized electrochemically exfoliated graphene/Fe₃O₄ composite electrode for the continuous generation of reactive oxygen species. *Chemical Engineering Journal*, 316, 964–977. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.074>
- Drelinkiewicz, A., & Hasik, M.** (2001). anthraquinone hydrogenation over Pd/polymers Effect of polymers-Pd(II) chlorocomplexes interactions. In *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (Vol. 177, Issue 10).
- Drelinkiewicz, A., Hasik, M., & Kloc, M.** (2000). Pd/polyaniline as the catalysts for 2-ethylanthraquinone hydrogenation. The effect of palladium dispersion. In *Catalysis Letters* (Vol. 64).
- E. Hellpointner & S. Gäb.** (1989). Detection of methyl, hydroxymethyl and hydroxyethyl hydroperoxides in air and precipitation. *Nature* , 337, 631–634.
- Edwards, J. K., Freakley, S. J., Lewis, R. J., Pritchard, J. C., & Hutchings, G. J.** (2015). Advances in the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen. In *Catalysis Today* (Vol. 248, pp. 3–9). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.011>
- El-Desoky, H. S., Ghoneim, M. M., & Zidan, N. M.** (2010). Decolorization and degradation of Ponceau S azo-dye in aqueous solutions by the electrochemical advanced Fenton oxidation. *Desalination*, 264(1–2), 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.018>
- Ersoy E.** (2005). *Hidrojen Peroksit Analizi İçin Spektrofotometrik Yöntem Geliştirilmesi*. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Eul, W. ; M. A. ; S. N.** (2001). Hydrogen Peroxide. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Feng, M., Li, Z., Lu, J., & Jiang, H.** (1997). KMnO₄-OP Chemiluminescence System for FIA Determination of Hydrogen Peroxide. *Mikrochim. Acta*, 126, 73–76.

- Feng, Y., Li, W., An, J., Zhao, Q., Wang, X., Liu, J., He, W., & Li, N. (2021). Graphene family for hydrogen peroxide production in electrochemical system. *Science of the Total Environment*, 769. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144491>
- Foller, P. C., & Bombard, R. T. (1995). Processes for the production of mixtures of caustic soda and hydrogen peroxide via the reduction of oxygen. *Journal Of Applied Electrochemistry*, 25, 41.
- Frutos Escrig P., P. P. A. , M. C. (2001). EP001074548A1- A Method For Continuous Production Of Propylene Oxide And Other Alkene Oxides.
- Gallezot, P., Cerino, P. J., Blanc, B., Flèche, G., & Fuertesl, P. (1994). Glucose Hydrogenation on Promoted Raney-Nickel Catalysts. *Journal Of Catalysis*, 146, 93–102.
- Gelasco, A., Bensiek, S., & Pecoraro, V. L. (1998). The $[Mn_2(2-OHsalpn)_2]^{2-}$, 0System: An Efficient Functional Model for the Reactivity and Inactivation of the Manganese Catalase. *In Progress in Bioorganic Chemistry and Molecular Biology*, 37, 3301–3309.
- Gerfen G.J., Un S., Bollinger J.M., Stubbe J., Griffin R.G., & Singel D.G. (1993). High-Frequency (139.5 GHz) EPR Spectroscopy of the Tyrosyl Radical in *Escherichia coli* Ribonucleotide Reductase. *Journal America Chemistry Society*, 115, 6420–6421.
- Ghasemi, M., Khataee, A., Gholami, P., Soltani, R. D. C., Hassani, A., & Orooji, Y. (2020). In-situ electro-generation and activation of hydrogen peroxide using a CuFeNLDH-CNTs modified graphite cathode for degradation of cefazolin. *Journal of Environmental Management*, 267. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110629>
- Gopal R. (2002). US20030019758A1- Electrochemical Synthesis Of Hydrogen Peroxide.
- Gosser L., S. J. (1989). US4832938- Hydrogen Peroxide Production Method Using Platinum/Palladium Catalysts.
- Gosser, L. W., Schwartz, J.-A. T., Ford, C., Assignee, P., & Du, E. I. (1986). US4772458-Catalytic Process For Making Hydrogen Peroxide From Hydrogen And Oxygen Employing A Bromide Promoter.
- H. Bünger. (1989). High- Performance Fibers to Imidazole and Derivates. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 524.
- Haas T., G. J. , W. R. , V. R. (2001). WO2002076886A1- Method For Production Of Hydrogen Peroxide.
- Harms, D. (1998). Selective determination of hydrogen peroxide in household products using its molecular recognition by a dinuclear iron(III) complex. *Analyst*, 123(11), 2323–2327. <https://doi.org/10.1039/a806432f>
- Hartman J.R., F. B. M. and C. S. R. (1984). Higher Valent Manganese Chemistry. Synthetic, Structural, and Solution Studies on $[Mn(catecholate)_3]^{n-}$ ($n = 2, 3$) Complexes. *Inorganic Chemistry*, 23(10), 1381–1387.
- Henkei, H., Weber, W., Dusseldorf, O., & Se, A. O. (1914). US1108752- Manufacture Of Hydrogen Peroxide.
- Henricson K. (1993). WO1993021106A1- Production Of Bleaching Chemicals On Site At A Pulp Mill. *International Application Published Under The Patent Cooperation Treaty*.
- Hooper, G. W. (1968). US3361533- Process For The Production Of Hydrogen Peroxide From Its Elements (Vol. 23, Issue 288).

- Iglesias, D., Giuliani, A., Melchionna, M., Marchesan, S., Criado, A., Nasi, L., Bevilacqua, M., & Tavagnacco, C.** (2018). N-Doped Graphitized Carbon Nanohorns as a Forefront Electrocatalyst in Highly Selective O₂ Reduction to H₂O₂. *Chem*, 4(1), 106–123. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.10.013>
- Immanuel, C. D., Iii, F. J. D., Cordeiro, C. F., & Sundaram, S. S.** (2003). Population Balance PSD Model for Emulsion Polymerization with Steric Stabilizers. *Particle Technology And Fluidization*, 49(6), 1392–1404.
- Ishii Y., N. T.** (2000). WO2000046145A1 - Process For Producing Hydrogen Peroxide.
- Iwasaki, T., Masuda, Y., Ogihara, H., & Yamanaka, I.** (2018). Direct Synthesis of Pure H₂O₂ Aqueous Solution by CoTPP/Ketjen-Black Electrocatalyst and the Fuel Cell Reactor. *Electrocatalysis*, 9(2), 236–242. <https://doi.org/10.1007/s12678-017-0444-0>
- Izumi Y., M. H. , K. S. ,.** (1974). DE2528601A1-Process For The Direct Production Of Hydrogen Peroxide From Hydrogen And Oxygen.
- James, T. H., & Weissbercer, A.** (1938). The Autoxidation of Durohydroquinone - Oxidation Processes.
- Jennings, S. R., Dollhopf, D. J., & Inskeep, W. P.** (2000). Acid production from sul@de minerals using hydrogen peroxide weathering. *Applied Geochemistry*, 15, 235–243.
- Jones, C. W.** (1999). *Applications of hydrogen peroxide and derivatives*. Royal Society of Chemistry.
- Jones, R. A.** (1966). *Chemistry Of Dissociated Water Vapor And Related Systems*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/cr60240a002>
- Karpel, N., Leitner, V., & Doria, M.** (1997). Mechanism of the Reaction Between Hydroxyl Radicals and Glycol:ic, Glyoxylic, Acetic and Oxalic Acids in Aqueous Solution: Consequence on Hydrogen Peroxide Consumption in the H₂O₂/UV and O₃/H₂O₂ Systems. In *Wat. Res* (Vol. 31, Issue 6).
- Kemira Oyj.** (2002). EP1245534B1-Hydrogenation of a working solution in a hydrogen peroxide production process.
- Khataee, A. R., Safarpour, M., Zarei, M., & Aber, S.** (2011). Electrochemical generation of H₂O₂ using immobilized carbon nanotubes on graphite electrode fed with air: Investigation of operational parameters. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 659(1), 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.05.002>
- Klassen, N. v., Marchington, D., & McGowan, H. C. E.** (1994). H₂O₂ Determination by the I₃- Method and by KMnO₄ Titration. 95. *AnalytlcalChemlstty*, 66(3), 2921–2925.
- Kosaka, K., Yamada, H., Shishida, K., Echigo, S., Minear, R. A., Tsuno, H., & Matsui, S.** (2001). Evaluation Of The Treatment Performance Of A Multistage Ozone/Hydrogen Peroxide Process By Decomposition By-Products. *Wat. Res*, 35(15), 3587–3594.
- Králík, M., & Biffis, A.** (2001). Catalysis by metal nanoparticles supported on functional organic polymers. In *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (Vol. 177).

- L O Opez Cisneros, R., Gutarra Espinoza, A., & Litter, M. I.** (2002). Photodegradation of an azo dye of the textile industry. *Chemosphere*, 48, 393–399. www.elsevier.com/locate/chemosphere
- Ledezma Estrada, A., Li, Y. Y., & Wang, A.** (2012). Biodegradability enhancement of wastewater containing cefalexin by means of the electro-Fenton oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 227–228, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.079>
- Lei, H., Li, H., Li, Z., Li, Z., Chen, K., Zhang, X., & Wang, H.** (2010). Electro-Fenton degradation of cationic red X-GRL using an activated carbon fiber cathode. *Process Safety and Environmental Protection*, 88(6), 431–438. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2010.06.005>
- Lewis B., V. E. G.** (1961). Chapter XIII – Industrial Heating. In *Combustion, Flames and Explosions of Gases*. <http://www.sciencedirect.com:5070/book/9781483231556/combustion-flames-and-explosions-of-gases>
- Leyshon D., J. R. , C. R.** (1993). US5254326- Production Of Hydrogen Peroxide. *United State Patent Office*.
- Li, G., & Zhang, Y.** (2019). Highly selective two-electron oxygen reduction to generate hydrogen peroxide using graphite felt modified with N-doped graphene in an electro-Fenton system. *New Journal of Chemistry*, 43(32), 12657–12667. <https://doi.org/10.1039/c9nj02601k>
- Li, N., An, J., Zhou, L., Li, T., Li, J., Feng, C., & Wang, X.** (2016). A novel carbon black graphite hybrid air-cathode for efficient hydrogen peroxide production in bioelectrochemical systems. *Journal of Power Sources*, 306, 495–502. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.078>
- Li, W., Bonakdarpour, A., Gyenge, E., & Wilkinson, D. P.** (2013). Drinking water purification by electrosynthesis of hydrogen peroxide in a power-producing pem fuel cell. *ChemSusChem*, 6(11), 2137–2143. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300225>
- Ligtenbarg, A. G. J., Hage, R., & Feringa, B. L.** (2003). *Catalytic oxidations by vanadium complexes*. 89–101. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00308-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00308-9)
- Lima, N. S., Souza, É. M., Torres, N. H., Bergamasco, R., Marques, M. N., Garcia-Segura, S., Sanchez de Alsina, O. L., & Cavalcanti, E. B.** (2019). Relevance of adjuvants and additives of pesticide commercial formulation on the removal performance of glyphosate by electrochemically driven processes. *Journal of Cleaner Production*, 212, 837–846. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.007>
- Lin, S. H., & Chen, M. L.** (1997). Treatment Of Textile Wastewater By Chemical Methods For Reuse. *War. Res*, 31(4), 868–876.
- Liu, B., Qiao, M., Wang, J., & Fan, K.** (2002). Highly selective amorphous Ni-Cr-B catalyst in 2-ethylanthraquinone hydrogenation to 2-ethylanthrahydroquinone. *Chemical Communications*, 2(11), 1236–1237. <https://doi.org/10.1039/b202499n>
- Liu, Y., Chen, Y., Deng, J., & Wang, J.** (2021). N-doped aluminum-graphite (Al-Gr-N) composite for enhancing in-situ production and activation of hydrogen peroxide to treat landfill leachate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 297. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120407>
- Liu, Y., Zhao, Y., & Wang, J.** (2021). Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of

- emerging contaminants: Advances and prospects. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 404). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124191>
- Luo, H., Li, C., Wu, C., & Dong, X.** (2015). In situ electrosynthesis of hydrogen peroxide with an improved gas diffusion cathode by rolling carbon black and PTFE. *RSC Advances*, 5(80), 65227–65235. <https://doi.org/10.1039/c5ra09636g>
- Luo, H., Li, C., Wu, C., Zheng, W., & Dong, X.** (2015). Electrochemical degradation of phenol by in situ electro-generated and electro-activated hydrogen peroxide using an improved gas diffusion cathode. *Electrochimica Acta*, 186, 486–493. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.194>
- McKetta J., C. W. A.** (1988). *Hydrogen Cyanide to Ketone Dimethyl (Acetone)* (Vol. 27). Encyclopedia of Chemical Processing and Design.
- Melada, S., Pinna, F., Strukul, G., Perathoner, S., & Centi, G.** (2005). Palladium-modified catalytic membranes for the direct synthesis of H₂O₂: Preparation and performance in aqueous solution. *Journal of Catalysis*, 235(1), 241–248. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.07.024>
- Melada, S., Pinna, F., Strukul, G., Perathoner, S., & Centi, G.** (2006). Direct synthesis of H₂O₂ on monometallic and bimetallic catalytic membranes using methanol as reaction medium. *Journal of Catalysis*, 237(2), 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.11.008>
- Mi, X., Han, J., Sun, Y., Li, Y., Hu, W., & Zhan, S.** (2019). Enhanced catalytic degradation by using RGO-Ce/WO₃ nanosheets modified CF as electro-Fenton cathode: Influence factors, reaction mechanism and pathways. *Journal of Hazardous Materials*, 367, 365–374. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.074>
- Miller, W. L., & Kester, D. R.** (1988). Hydrogen Peroxide Measurement in Seawater by (p-Hydroxyphenyl)acetic Acid Dimerization. *Anal. Chem*, 27, 0–313.
- Modin, O., & Fukushi, K.** (2012). Development and testing of bioelectrochemical reactors converting wastewater organics into hydrogen peroxide. *Water Science and Technology*, 66(4), 831–836. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.255>
- Modin, O., & Fukushi, K.** (2013). Production of high concentrations of H₂O₂ in a bioelectrochemical reactor fed with real municipal wastewater. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 34(19), 2737–2742. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.788041>
- Molnar, A., Smith, G. v, And, ?, & Bart6k, M.** (1989). *New Catalytic Materials from Amorphous Metal Alloys* (Vol. 36).
- Moraes, A., Assumpção, M. H. M. T., Papai, R., Gaubeur, I., Rocha, R. S., Reis, R. M., Calegari, M. L., Lanza, M. R. V., & Santos, M. C.** (2014). Use of a vanadium nanostructured material for hydrogen peroxide electrogeneration. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 719, 127–132. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.02.009>
- Mousset, E., Wang, Z., & Lefebvre, O.** (2016). Electro-Fenton for control and removal of micropollutants - Process optimization and energy efficiency. *Water Science and Technology*, 74(9), 2068–2074. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.353>
- Murayama, T., & Yamanaka, I.** (2011). Electrosynthesis of neutral H₂O₂ solution from O₂ and water at a mixed carbon cathode using an exposed solid-

- polymer-electrolyte electrolysis cell. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(13), 5792–5799. <https://doi.org/10.1021/jp1109702>
- Osborne, P. G., & Yamamoto, K.** (1998). Disposable, enzymatically modified printed film carbon electrodes for use in the high-performance liquid chromatographic-electrochemical detection of glucose or hydrogen peroxide from immobilized enzyme reactors. In *Journal of Chromatography B* (Vol. 707).
- Oszwaldowski, S., Lipka, R., & Jarosz, M.** (2000). Sensitive reversed-phase liquid chromatographic determination of hydrogen peroxide and glucose based on ternary vanadium(V)-hydrogen peroxide-2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol system. In *Analytica Chimica Acta* (Vol. 421).
- Otsuka, K., & Yamanaka, I.** (1990). One Step Synthesis Of Hydrogen Peroxide Through Fuel Cell Reaction. *Electrochimica Acta*, 35(2), 319–322.
- Oturan, N., Hamza, M., Ammar, S., Abdelhédi, R., & Oturan, M. A.** (2011). Oxidation/mineralization of 2-Nitrophenol in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using Pt/carbon-felt and BDD/carbon-felt cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 661(1), 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.07.017>
- Oyague J.A.D., D. F. P. , P. P. A. ,** (1997). EP0839760A2-Production process of hydrogen peroxide by oxidation of secondary alcohols with molecular oxygen in liquid phase.
- Özcan, A., Atılır Özcan, A., Demirci, Y., & Şener, E.** (2017). Preparation of Fe₂O₃ modified kaolin and application in heterogeneous electro-catalytic oxidation of enoxacin. *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 361–371. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.018>
- Özcan, A., Şahin, Y., Savaş Koparal, A., & Oturan, M. A.** (2008). Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 616(1–2), 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.01.002>
- Pajootan, E., Arami, M., & Rahimdokht, M.** (2014). Discoloration of wastewater in a continuous electro-Fenton process using modified graphite electrode with multi-walled carbon nanotubes/surfactant. *Separation and Purification Technology*, 130, 34–44. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.04.025>
- Pan, G., Sun, X., & Sun, Z.** (2020). Fabrication of multi-walled carbon nanotubes and carbon black co-modified graphite felt cathode for amoxicillin removal by electrochemical advanced oxidation processes under mild pH condition. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(8), 8231–8247. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07358-2>
- Pang, Y., Wang, K., Xie, H., Sun, Y., Titirici, M. M., & Chai, G. L.** (2020). Mesoporous Carbon Hollow Spheres as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide in Neutral Electrolytes. *ACS Catalysis*, 10(14), 7434–7442. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00584>
- Peralta, E., Natividad, R., Romero, R., Roa, G., Marin, R., & Pavon, T.** (2013). A comparative study on the electrochemical production of H₂O₂ between

- BDD and graphite cathodes. *Sustain. Environ. Res.*, 23(4), 259–266. <https://www.researchgate.net/publication/283089562>
- Perez-Benito, J. F.** (2004). Reaction pathways in the decomposition of hydrogen peroxide catalyzed by copper(II). *Journal of Inorganic Biochemistry*, 98(3), 430–438. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2003.10.025>
- Petrucci, E., da Pozzo, A., & di Palma, L.** (2016). On the ability to electrogenerate hydrogen peroxide and to regenerate ferrous ions of three selected carbon-based cathodes for electro-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*, 283, 750–758. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.030>
- Petrucci, E., da Pozzo, A., di Palma, L., & Merli, C.** (2005). An experimental comparison of a graphite electrode and a gas diffusion electrode for the cathodic production of hydrogen peroxide. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35(4), 413–419. <https://doi.org/10.1007/s10800-005-0800-2>
- Pinheiro, V. S., Paz, E. C., Aveiro, L. R., Parreira, L. S., Souza, F. M., Camargo, P. H. C., & Santos, M. C.** (2018). Ceria high aspect ratio nanostructures supported on carbon for hydrogen peroxide electrogeneration. *Electrochimica Acta*, 259, 865–872. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.010>
- Pinkernell, U., Effkemann, S., & Karst, U.** (1997). *Simultaneous HPLC Determination of Peroxyacetic Acid and Hydrogen Peroxide*.
- Plakas, K. v., Karabelas, A. J., Sklari, S. D., & Zaspalis, V. T.** (2013). Toward the development of a novel electro-fenton system for eliminating toxic organic substances from water. Part 1. in situ generation of hydrogen peroxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(39), 13948–13956. <https://doi.org/10.1021/ie400613k>
- Possanzini, M., & Palo, V. di.** (1995). Improved titanium method for determination of atmospheric H₂O₂. *Analytica Chimica Acta*, 315, 225–230.
- Pralus C., S. J.** (1991). *US4996039- Production Of Hydrogen Peroxide*.
- Price, D., Worsfold, P. J., Fauzi, R., & Mantoura, C.** (1994). Determination of hydrogen peroxide in sea water by flow-injection analysis with chemiluminescence detection. In *Analytica Chimica Acta* (Vol. 298).
- Qiang, Z., Chang, J.-H., & Huang, C.-P.** (2002). Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. In *Water Research* (Vol. 36).
- Qiu, Z., He, Y., Liu, X., & Yu, S.** (2005). Catalytic oxidation of the dye wastewater with hydrogen peroxide. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 44(9), 1013–1017. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2005.01.004>
- Reis, R. M., Beati, A. A. G. F., Rocha, R. S., Assumpção, M. H. M. T., Santos, M. C., Bertazzoli, R., & Lanza, M. R. V.** (2012). Use of gas diffusion electrode for the in situ generation of hydrogen peroxide in an electrochemical flow-by reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(2), 649–654. <https://doi.org/10.1021/ie201317u>
- Ren, G., Zhou, M., Liu, M., Ma, L., & Yang, H.** (2016). A novel vertical-flow electro-Fenton reactor for organic wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 298, 55–67. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.011>
- Riedl ve Pfeleiderer.** (1936). *US2158525-Production Of Hydrogen Peroxide*.

- Roberts H.C.** (1945). US2479111- Production Of Hydrogen Peroxide By The Partial Oxidation Alcohols. In *United States Patent Office* .
- Rozendal, R. A., Leone, E., Keller, J., & Rabaey, K.** (2009). Efficient hydrogen peroxide generation from organic matter in a bioelectrochemical system. *Electrochemistry Communications*, 11(9), 1752–1755. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.07.008>
- Rueter M., Z. B. , P. S.** (2006). US7144565B2- Process For Direct Catalytic Hydrogen Peroxide Production.
- Russell, G. A.** (1956). *The Rates of Oxidation of Aralkyl Hydrocarbons Polar Effects in Free Radical Reactions*.
- Rüttinger, W., & Dismukes, G. C.** (1997). *Synthetic Water-Oxidation Catalysts for Artificial Photosynthetic Water Oxidation*. 97(1), 1–24.
- Samanta, C.** (2008). Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: An overview of recent developments in the process. In *Applied Catalysis A: General* (Vol. 350, Issue 2, pp. 133–149). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.043>
- Santacesaria, E., Ferro, R., Ricci, S., & CarrP, S.** (1987). Kinetic Aspects in the Oxidation of Hydrogenated 2-Ethyltetrahydroanthraquinone. In *Chem. Res* (Vol. 26).
- Santacesaria, E., Serio, M. di, Russo, A., Leone, U., & Velotti, R.** (1999). Kinetic and catalytic aspects in the hydrogen peroxide production via anthraquinone. In *Chemical Engineering Science* (Vol. 54).
- Scheuer, C., Wimmer, B., Bischof, H., Nguyen, L., Irgen Maguhn, J. /, Spitzauer, P., Kettrup, A., & Wabner, D.** (1995). Oxidative decomposition of organic water pollutants with UV-activated hydrogen peroxide Determination of anionic products by ion chromatography. In *Journal of Chromatography A* (Vol. 706).
- Schick, R., Strasser, I., & Stabel, H.-H.** (1997). Fluorometric Determination Of Low Concentrations Of H₂O₂ In Water: Comparison With Two Other Methods And Application To Environmental Samples And Drinking-Water Treatment. *Wat. Res*, 31(6), 1371–1378.
- Sheldhon, R. A., & Kochi, J. K.** (1981). Metal catalyzed reactionsof organic compounds:mechanistic principles and synthetic methodology including biochemical processes. In *Academic Press*. Elsevier. <http://www.sciencedirect.com:5070/book/9780126393804/metal-catalyzed-oxidations-of-organic-compounds>
- Sheldon, R. A., & Arenas, I. W. C. E.** (2004). Organocatalytic oxidations mediated by nitroxyl radicals. In *Advanced Synthesis and Catalysis* (Vol. 346, Issues 9–10, pp. 1051–1071). <https://doi.org/10.1002/adsc.200404110>
- Sheng, Y., Song, S., Wang, X., Song, L., Wang, C., Sun, H., & Niu, X.** (2011). Electrogenation of hydrogen peroxide on a novel highly effective acetylene black-PTFE cathode with PTFE film. *Electrochimica Acta*, 56(24), 8651–8656. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.069>
- Sheriff, T. S., Carr, P., Coles, S. J., Hursthouse, M. B., Lesin, J., & Light, M. E.** (2004). Structural studies on manganese(III) and manganese(IV) complexes of tetrachlorocatechol and the catalytic reduction of dioxygen to hydrogen peroxide. *Inorganica Chimica Acta*, 357(9), 2494–2502. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2003.09.032>
- Sheriff, T. S., Carr, P., & Piggott, B.** (2003). Manganese catalysed reduction of dioxygen to hydrogen peroxide: Structural studies on a manganese(III)-

- catecholate complex. *Inorganica Chimica Acta*, 348, 115–122. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)01511-6](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)01511-6)
- Shibata, M., & Masumoto, T.** (1987). Amorphous alloys as catalysts or catalyst precursors. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 31(C), 353–374. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)65421-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)65421-X)
- Sim, J., An, J., Elbeshbishy, E., Ryu, H., & Lee, H. S.** (2015). Characterization and optimization of cathodic conditions for H₂O₂ synthesis in microbial electrochemical cells. *Bioresource Technology*, 195, 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.076>
- Solvay Chemicals, Inc.** (2004). *Hydrogen Peroxide Concentration Determination 0.1-5% Technical Data Sheet*. www.solvay.com
- Song, M. J., Hwang, S. W., & Whang, D.** (2010). Non-enzymatic electrochemical CuO nanoflowers sensor for hydrogen peroxide detection. *Talanta*, 80(5), 1648–1652. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.09.061>
- Souza, E. E. S., Santos, A. F. T. O., Gonzaga, I. M. D., Alves, N. R., Costa, L. P., Silva, L. S. R., Eguiluz, K. I. B., Salazar-Banda, G. R., & Cavalcanti, E. B.** (2015). Ruthenium-tin oxides-coated graphite felt: Enhanced active area and improved efficiency for the electrochemical generation of hydrogen peroxide. *Ceramics International*, 41(8), 10293–10297. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.042>
- Sovilj, M., & Knezevic, G.** (1994). Gas-Agitated Liquid-Liquid Extraction In A Spray Column. *Collect. Czech. Chem. Commun*, 59.
- Sun, H., Leonard, J. J., Shalit, H., Cynwyd, B., & of Pa, all.** (1983). *US4393038-Hydrogen Peroxide Production*.
- Sun, M., Ru, X. R., & Zhai, L. F.** (2015). In-situ fabrication of supported iron oxides from synthetic acid mine drainage: High catalytic activities and good stabilities towards electro-Fenton reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.077>
- Sunder, M., & Hempel, D.-C.** (1997). Oxidation Of Tri- And Perchloroethene In Aqueous Solution With Ozone And Hydrogen Peroxide In A Tube Reactor. *Wat. Res*, 31(1), 33–40.
- Tang, C., Chen, L., Li, H., Li, L., Jiao, Y., Zheng, Y., Xu, H., Davey, K., & Qiao, S. Z.** (2021). Tailoring Acidic Oxygen Reduction Selectivity on Single-Atom Catalysts via Modification of First and Second Coordination Spheres. *Journal of the American Chemical Society*, 143(20), 7819–7827. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c03135>
- Tang, C., Zheng, Y., Jaroniec, M., & Qiao, S. Z.** (2021). Electrocatalytic Refinery for Sustainable Production of Fuels and Chemicals. In *Angewandte Chemie - International Edition* (Vol. 60, Issue 36, pp. 19572–19590). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/anie.202101522>
- Tanner, P. A., & Wong, A. Y. S.** (1998). *Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in rainwater*. 279–287.
- Tylko, M., Barkmann, S., Sand, G., Schembecker, G., & Engell, S.** (2006). 2 *Synthesis of reactive separation processes*.
- Uchida, S., Satoh, Y., Yamashiro, N., & Satoh, T.** (2004). Determination of hydrogen peroxide in water by chemiluminescence detection, (II) theoretical analysis of luminol chemiluminescence processes. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 41(9), 898–906. <https://doi.org/10.1080/18811248.2004.9715562>

- Valim, R. B., Reis, R. M., Castro, P. S., Lima, A. S., Rocha, R. S., Bertotti, M., & Lanza, M. R. V.** (2013). Electrogeneration of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes modified with tert-butyl-anthraquinone on carbon black support. *Carbon*, 61, 236–244. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.04.100>
- Vandenberg D, G. J. ve V. N.** (1998). WO9940024-Process For The Manufacture Of Hydrogen Peroxide. In WO 9940024.
- Vogel, A. I. (Arthur I., Jeffery, G. H., & Vogel, A. Israel.** (1989). *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*. Longman Scientific & Technical.
- Wen, S., Niu, Z., Zhang, Z., Li, L., & Chen, Y.** (2018). In-situ synthesis of 3D GA on titanium wire as a binder- free electrode for electro-Fenton removing of EDTA-Ni. *Journal of Hazardous Materials*, 341, 128–137. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.014>
- Weynbergh J., S. J. .** (1995). US5447706-Direct Synthesis Of Hydrogen Peroxide By Heterogeneous Catalysis, Catalyst For The Said Synthesis And Method Of Preparation Of The Said Catalyst.
- Whittaker, M. M., & Whittaker, J. W.** (1988). The active site of galactose oxidase. *Journal of Biological Chemistry*, 263(13), 6074–6080. [https://doi.org/10.1016/s0021-9258\(18\)68751-4](https://doi.org/10.1016/s0021-9258(18)68751-4)
- Xia, G., Lu, Y., & Xu, H.** (2015). An energy-saving production of hydrogen peroxide via oxygen reduction for electro-Fenton using electrochemically modified polyacrylonitrile-based carbon fiber brush cathode. *Separation and Purification Technology*, 156, 553–560. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.048>
- Xu, H., Guo, H., Chai, C., Li, N., Lin, X., & Xu, W.** (2022). Anodized graphite felt as an efficient cathode for in-situ hydrogen peroxide production and Electro-Fenton degradation of rhodamine B. *Chemosphere*, 286. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131936>
- Xu, W., Sheng, X., Zhou, H., Wang, D., Ding, Z., & Feng, X.** (2021). Enhanced plasmonic photocatalytic synthesis of hydrogen peroxide at an air-liquid-solid triphasic interface. *Chemical Engineering Journal*, 410. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128342>
- Yamanaka, I., Hashimoto, T., Ichihashi, R., & Otsuka, K.** (2008). Direct synthesis of H₂O₂ acid solutions on carbon cathode prepared from activated carbon and vapor-growing-carbon-fiber by a H₂/O₂ fuel cell. *Electrochimica Acta*, 53(14), 4824–4832. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.009>
- Yamanaka, I., & Murayama, T.** (2008). Neutral H₂O₂ synthesis by electrolysis of water and O₂. *Angewandte Chemie - International Edition*, 47(10), 1900–1902. <https://doi.org/10.1002/anie.200704431>
- Yamanaka, I., Onizawa, T., Suzuki, H., Hanaizumi, N., & Otsuka, K.** (2006). Electrocatalysis of heat-treated Mn-porphyrin/carbon cathode for synthesis of H₂O₂ acid solutions by H₂/O₂ fuel cell method. *Chemistry Letters*, 35(12), 1330–1331. <https://doi.org/10.1246/cl.2006.1330>
- Yamanaka, I., Onizawa, T., Takenaka, S., & Otsuka, K.** (2003). Direct and continuous production of hydrogen peroxide with 93% selectivity using a fuel-cell system. *Angewandte Chemie - International Edition*, 42(31), 3653–3655. <https://doi.org/10.1002/anie.200351343>
- Yamanaka, I., Tazawa, S., Murayama, T., Ichihashi, R., & Hanaizumi, N.** (2008). Catalytic synthesis of neutral H₂O₂ solutions from O₂ and H₂ by a fuel

- cell reaction. *ChemSusChem*, 1(12), 988–992. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800176>
- Yang, S., Verdaguer-Casadevall, A., Arnarson, L., Silvioli, L., Čolić, V., Frydendal, R., Rossmeisl, J., Chorkendorff, I., & Stephens, I. E. L.** (2018). Toward the Decentralized Electrochemical Production of H₂O₂: A Focus on the Catalysis. In *ACS Catalysis* (Vol. 8, Issue 5, pp. 4064–4081). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00217>
- Yao, W., Fu, J., Yang, H., Yu, G., & Wang, Y.** (2019). The beneficial effect of cathodic hydrogen peroxide generation on mitigating chlorinated by-product formation during water treatment by an electro-peroxone process. *Water Research*, 157, 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.049>
- Yavuz, T.** (2016). *Development Of A New Spectrophotometric Method For The Determination Of Hydrogen Peroxide*. Ege University.
- Yi, Y., Wang, L., Li, G., & Guo, H.** (2016). A review on research progress in the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: Noble-metal catalytic method, fuel-cell method and plasma method. In *Catalysis Science and Technology* (Vol. 6, Issue 6, pp. 1593–1610). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c5cy01567g>
- Young, M. N., Links, M. J., Popat, S. C., Rittmann, B. E., & Torres, C. I.** (2016). Tailoring Microbial Electrochemical Cells for Production of Hydrogen Peroxide at High Concentrations and Efficiencies. *ChemSusChem*, 9(23), 3345–3352. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601182>
- Yu, F., Chen, Y., & Ma, H.** (2018). Ultrahigh yield of hydrogen peroxide and effective diclofenac degradation on a graphite felt cathode loaded with CNTs and carbon black: An electro-generation mechanism and a degradation pathway. *New Journal of Chemistry*, 42(6), 4485–4494. <https://doi.org/10.1039/c7nj04925k>
- Yu, F., Zhou, M., & Yu, X.** (2015). Cost-effective electro-Fenton using modified graphite felt that dramatically enhanced on H₂O₂ electro-generation without external aeration. *Electrochimica Acta*, 163, 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.166>
- Yu, F., Zhou, M., Zhou, L., & Peng, R.** (2014). A Novel Electro-Fenton Process with H₂O₂ Generation in a Rotating Disk Reactor for Organic Pollutant Degradation. *Environmental Science and Technology Letters*, 1(7), 320–324. <https://doi.org/10.1021/ez500178p>
- Zarei, M., Beheshti Nahand, F., Khataee, A., & Hasan zadeh, A.** (2019). Removal of nalidixic acid from aqueous solutions using a cathode containing three-dimensional graphene. *Journal of Water Process Engineering*, 32. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100978>
- Zhang, X., Lei, L., Xia, B., Zhang, Y., & Fu, J.** (2009). Oxidization of carbon nanotubes through hydroxyl radical induced by pulsed O₂ plasma and its application for O₂ reduction in electro-Fenton. *Electrochimica Acta*, 54(10), 2810–2817. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.11.029>
- Zhao, J., Zhou, J., Su, J., Guo, H., Wang, X., & Gong, W.** (2007). Propene epoxidation with in-site H₂O₂ produced by H₂/O₂ non-equilibrium plasma. *AIChE Journal*, 53(12), 3204–3209. <https://doi.org/10.1002/aic.11317>

- Zhou, J., Guo, H., Wang, X., Guo, M., Zhao, J., Chen, L., & Gong, W.** (2005). Direct and continuous synthesis of concentrated hydrogen peroxide by the gaseous reaction of H₂/O₂ non-equilibrium plasma. *Chemical Communications*, 12, 1631–1633. <https://doi.org/10.1039/b416835f>
- Zhou, L., Zhou, M., Hu, Z., Bi, Z., & Serrano, K. G.** (2014). Chemically modified graphite felt as an efficient cathode in electro-Fenton for p-nitrophenol degradation. *Electrochimica Acta*, 140, 376–383. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.090>
- Zhou, M., Yu, Q., & Lei, L.** (2008). The preparation and characterization of a graphite-PTFE cathode system for the decolorization of C.I. Acid Red 2. *Dyes and Pigments*, 77(1), 129–136. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.04.002>
- Zhou, M., Yu, Q., Lei, L., & Barton, G.** (2007). Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. *Separation and Purification Technology*, 57(2), 380–387. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.04.021>
- Zhou, W., Rajic, L., Meng, X., Nazari, R., Zhao, Y., Wang, Y., Gao, J., Qin, Y., & Alshawabkeh, A. N.** (2019). Efficient H₂O₂ electrogeneration at graphite felt modified via electrode polarity reversal: Utilization for organic pollutants degradation. *Chemical Engineering Journal*, 364, 428–439. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.175>
- Zhu, Q.-Z., Zheng, X.-Y., Xu, J.-G., Liu, F.-H., & Li, Q.-G.** (1997). Application of o-Hydroxyphenylfluorone as a Fluorogenic Indicator to the Determination of Hydrogen Peroxide and Oxidase Substrates Based on the Catalytic Effect of Hemin. *Microchemical Journal*, 57, 332–338.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Tuğba KAKTİMUR

Doğum Tarihi ve Yeri :

E-posta :

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2018, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği