

Persülfatın Heterojen Aktivasyonu için Aktif Karbon Destekli Kobalt-Bazlı Katalizör Kullanılarak Fenoprofenin Degradasyonu

Hatice ERDEM^{1*}, Mehmet ERDEM^{2,3}

¹Muş Alparslan Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Muş, Türkiye, ORCID: 0000-0002-7666-8301

²Fırat Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Elazığ, Türkiye, ORCID: 0000-0002-3544-7203

³Çankırı Karatekin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Çankırı, Türkiye

Sorumlu Yazar*: h.erdem@alparslan.edu.tr

Geliş tarihi:05.12.2022

Kabul tarihi:19.12.2022

Özet

Bu çalışma aktif karbon destekli kobalt-bazlı katalizör (Co-AC) ile persülfatın (PS) heterojen aktivasyonu yoluyla fenoprofenin (FNP) degradasyonunu araştırmayı amaçlamaktadır. FNP degradasyonuna PS konsantrasyonu, Co-AC dozajı, başlangıç pH'ı, ve anyonların etkileri incelenmiştir. 120 dk temas süresi, 0.75 g/L Co-AC, 2 mM PS, doğal pH ve 25 °C optimum işletme koşullarında FNP'nin tam degradasyonu ve mineralizasyonu sağlanmıştır. FNP degradasyonunun pseudo-birinci dereceden kinetik modele en iyi uyduğu bulunmuştur. Belirli alkoller kullanılarak gerçekleştirilen söndürme çalışmaları ile degradasyonda etkili reaktif oksijen türleri tespit edilmiştir ve $SO_4^{\cdot-}$ 'ün dominant radikal olduğu bulunmuştur. İlavenen, NO_3^- , SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} anyonlarının varlığının FNP degradasyonunu inhibe ettiği belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar sucul ortamlardan FNP degradasyonu için Co-AC/PS sisteminin umut vaat eden etkili bir proses olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Fenoprofen, Sülfat Radikali, Degradasyon, Heterojen Katalizör, Aktif Karbon, Kobalt

Degradation of Fenoprofen Using Activated Carbon Supported Cobalt-Based Catalyst for Heterogeneous Activation of Persulfate

Abstract

This study aims to investigate the degradation of fenoprofen (FNP) by heterogeneous activation of persulfate (PS) with the activated carbon supported cobalt-based catalyst (Co-AC). The effects of PS concentration, Co-AC dosage, initial pH, and anions on FNP degradation were investigated. FNP was completely degraded and mineralized under optimum operating conditions of 120 min contact time, 0.75 g/L Co-AC, 2 mM PS, natural pH and 25 °C. FNP degradation was found to best fit the pseudo-first order kinetic model. With quenching studies using certain alcohols, the reactive oxygen species effective in degradation were determined and $SO_4^{\cdot-}$ was found to be the dominant radical. In addition, the presence of NO_3^- , SO_4^{2-} and PO_4^{3-} anions were found to inhibit FNP degradation. These results indicate that the Co-AC/PS system is a promising and effective process for the degradation of FNP from aquatic environments.

Keywords: Fenoprofen, Sulfate Radical, Degradation, Heterogeneous Catalyst, Activated Carbon, Cobalt

1. GİRİŞ

Farmasötikler hastalıkların iyileştirilmesi ve önlenmesinin yanı sıra yaşam kalitesini artırmak için de kullanılan önemli bir madde sınıfıdır. Ancak, sucul ortamları olumsuz etkileyebilen ve dolayısıyla insan sağlığı için uzun vadeli sonuçlar doğurabilecek olan çevresel kirleticiler olarak da ortaya çıkmaktadırlar. Geliştirme aşamasında, hammadde olarak, üretim, nakliye ve depolama sırasında, diğer günlük insan faaliyetlerinin yanı sıra evsel atık sular, hastane ve endüstriyel atık suları, hayvancılık, katı atık sızıntı suları yoluyla da çevreye ulaşırlar. Gelişigüzel kullanımları (tıbbi planlama yapılmadan) ve uygun olmayan şekilde imha edilmeleri bu durumu daha da kötüleştirir. İnsan tıbbında kullanılan çeşitli farmasötik sınıfları, organizma tarafından sadece kısmen

metabolize edilir ve değişmeden veya aktif formlarda atılır. Birçok araştırmacı tarafından çok sayıda farmasötik ng/L ile µg/L aralığında değişen konsantrasyonlarda yüzey, yeraltı ve içme sularında tespit edilmiştir [1].

Klasik atık su arıtma tesisleri (AAT) farmasötikler gibi biyodegradasyona dirençli ve kalıcı kirleticilerin giderimi için inşa edilmediklerinden, bu kirleticiler AAT'lerde genellikle tamamen giderilemeden alıcı ortamlara girerler. Bu nedenle, çevreyi ve insan sağlığını korumak için farmasötiklerin sulardan uzaklaştırılmasına yönelik etkili ve yeni tekniklere ihtiyaç duyulmaktadır [2]. Bugüne kadar, bu kirleticileri atık sulardan gidermek için farklı su arıtım yöntemleri kullanılmıştır. Bu yöntemlerden biri olan ileri oksidasyon prosesleri (İOP), çeşitli organik kirleticileri sulardan gidermek için en ekonomik, kolay ve çevre dostu tekniklerden biri olarak kabul edilir [3]. Klasik reaktif türler olan hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$), hemen hemen tüm organik bileşiklere karşı reaktiviteleri nedeniyle geniş çapta kullanılmışlardır. Bununla birlikte, $\bullet\text{OH}$ radikalleri uygulamada pH ayarlama ihtiyacı ve potansiyel çamur oluşumu, maliyetli ve karmaşık radikal üretim prosesleri gibi birçok sınırlamalara sahiptir. Sülfat radikali ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) çok yüksek oksidasyon potansiyeline (2.5-3.1 V) sahip olduğundan ve geniş bir pH aralığında birçok organik kirletici ile hızlı bir şekilde reaksiyona girebildiğinden, ikincil kirlilik olmaksızın zararlı maddeleri CO_2 , H_2O veya mineral tuzlarına mineralize eder [4]. Dolayısıyla, sülfat radikali-bazlı ileri oksidasyon prosesleri (SR-İOP), klasik hidroksil radikali-bazlı ileri oksidasyon proseslerine (HR-AOP) alternatif olarak hızla gelişmektedir [5]. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ tipik olarak persülfat (PS, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) ve peroksimonosülfatın (PMS, HSO_5^-) aktivasyonundan üretilir. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ultraviyole/görünür ışınlama, ısıtma, geçiş metali iyonları, heterojen katalizörler, bazlar ve elektrokimyasal aktivasyon ile üretilebilir.

Mükemmel performansları ve pratik kullanımları nedeniyle, heterojen katalizörlere olan ilgi son zamanlarda oldukça artmıştır [6]. Homojen katalizörlerle karşılaştırıldığında, heterojen katalizörler yüksek aktivite, zehirlenmeye karşı direnç, yüksek sıcaklıkta uzun süreli stabilite, aşınmaya karşı direnç ve mekanik stabilite, çoğu durumda seçicilik olmaması ve geniş bir koşullar aralığında fiziksel ve kimyasal stabilite gibi birçok avantaja sahiptir. Heterojen katalizörlerin başka bir avantajı da sulu çözeltilerden kolayca ayrılabilmesidir [7]. Heterojen İOP'ler aynı zamanda katalizörün etkisizleştirilmesi, metal iyonu toksisitesi ve küçük boyuttaki kullanılmış katalizörü ayırmanın zorluğu gibi bazı dezavantajlara sahiptir, bu da bunların geniş ölçekli uygulamalarını engellemektedir. Bu nedenle, yüksek aktiviteye, iyi sedimentasyon özelliğine sahip ancak daha az toksisiteye sahip yeni malzemelerin bu alanda kullanılması büyük önem taşımaktadır. Daha önce, geçiş metallerinin, özellikle kobalt (Co(II)), PMS/PS aktivasyonu için yüksek bir reaktivite gösterdiği rapor edilmiştir. Ancak, Co liçi gibi çevresel hususların göz ardı edilmesi kolaydır. Co^{2+} liçini önlemek ve katalitik aktiviteyi desteklemek için, karbon bazlı adsorbentler ve moleküler elekler gibi çeşitli malzemeler kobalta modifiye edilmiştir [8]. Biyoçar, aktif karbon, grafen vb. gibi karbonlu malzemeler PS/PMS aktivasyonu için gelecek vaat eden katalizörler ve katalizör destekleri olarak büyük ilgi görmektedirler. Bu karbon destekleri adsorbenttir de ve bu destekler esasen hibrit yapının sinerjik adsorpsiyon ve oksidasyon reaksiyonları yoluyla geliştirilmiş katalitik performans sağlayabileceği temelinde kullanılmaktadırlar [9]. Aktif karbonlar, gözenekli yapıları, yüksek spesifik yüzey alanları ve gözenek hacimleri, düşük maliyetleri ve çevre dostu olmaları nedeniyle heterojen katalizde hem destek hem de katalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [10].

Fenoprofen (FNP) osteoartrit ve romatoid artrit ile ilişkili ağrı, iltihap ve sertliğin tedavisinde kullanılan steroidal olmayan anti-inflamatuar (NSAID) bir ilaçtır. Bugüne kadar yapılan çeşitli çalışmalarda FNP'nin çevresel su numunelerinde (atık sular, yüzeysel sular vb.) mevcut olduğu tespit edilmiştir ve çevresel yüzey suyundaki varlığının izlenmesi gerektiği rapor edilmiştir [11-14]. Bu nedenle, bu çalışmada aktif karbon destekli Co-bazlı bir heterojen katalizör (Co-AC) kullanarak sulu çözeltilerden FNP degradasyonunun gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Kesikli deneylerde katalizör dozajı, PS konsantrasyonu, başlangıç pH'ı, sıcaklık ve inorganik anyonlar gibi parametrelerin FNP degradasyonuna etkisi incelenmiştir. Ayrıca, degradasyon prosesinde rol oynayan dominant reaktif türler söndürme (quenching) deneyleri ile belirlenmiştir ve prosesdeki mineralizasyon verimini değerlendirmek için optimum şartlardaki TOK değişimleri araştırılmıştır.

2. MATERYAL ve METOT

2.1. Materyaller

Katalitik oksidasyon deneylerinde hedef kirletici olarak fenoprofen (TCI-F0372), oksidan olarak $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Carlo Erba, 482367), kimyasal aktivatör olarak $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba, 439355), piroliz deneylerinde inert ortam oluşturmak için saf CO_2 gazı, degradasyonda etkili dominant radikallerin belirlenmesinde $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Isolab, 920.026) ve $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ (Carlo Erba, 414343), anyonların etkisinin incelenmesinde KCl (PRS, 141494), KNO_3 (Merck, 1.05063), K_2SO_4 (Merck, 1.05153) ve KH_2PO_4 (Merck, 1.04873), deneyler sonrasında kalıntı PS'nin devre dışı bırakılmasında NaNO_2 (Merck, 1.06544.1000) ve kromatografik analizler için mobil faz hazırlanmasında $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Merck), CH_3CN (Merck) ve H_3PO_4 (Carlo Erba) kullanılmıştır. Tüm çözeltiler ultra saf su (Human-Zeneer Power I) ile hazırlanmıştır.

2.2. Katalizörün Karakterizasyonu

Daha önceki çalışmalarımızda kobalt klorür (CoCl_2) aktivasyonu ve piroliz tekniği ile hazırlanmış olduğumuz aktif karbon destekli kobalt-bazlı katalizör bu çalışmamızda FNP degradasyonu için kullanılmıştır. Kısaca, CoCl_2 çözeltisi ve öncül (CoCl_2 /öncül: 5/40, ağırlıkça) karıştırılmıştır ve bu karışım $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat boyunca aktive edilmiştir. 24 saatlik sürenin sonunda karışım $105\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur ve daha sonra kurutulan numuneler paslanmaz çelikten yapılmış sızdırmaz bir reaktöre doldurulmuş ve reaktör bir kül fırını içerisine yerleştirilmiştir. Piroliz öncesi reaktör içerisindeki havayı uzaklaştırmak ve bu sayede yanmayı önleyecek inert ortamı oluşturmak için akış hızı 2.5 L/dk olacak şekilde sistemden 10 dk boyunca saf CO_2 geçirilmiştir. Bu süre sonunda kül fırını çalıştırılmış ve fırın sıcaklığı $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanarak aynı CO_2 akış hızında 60 dk süreyle piroliz gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda fırın kapatılarak inert gaz akışı altında reaktör soğumaya bırakılmıştır. Son olarak sentezlenen katalizör distile su ile yıkanmıştır ve ardından $105\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuştur. Elde edilen katalizörün özellikleri Tablo 1'de verilmiştir [15,16].

Tablo 1. Co-AC katalizörün bazı özellikleri

Katalizör Özellikleri	Birimler
BET spesifik yüzey alanı	$515.46\text{ m}^2/\text{g}$
Toplam gözenek hacmi	$0.2661\text{ cm}^3/\text{g}$
Ortalama gözenek çapı	2.0501 nm
pH_{PZC}	6.7

2.3. Analitik Metotlar

Çözeltilerdeki FNP konsantrasyonları InertSustain C18 ($5\mu\text{m}$, $250 \times 4.6\text{ mm}$) kolonlu ve DAD (Diode Array Detector) dedektörlü bir Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC, Shimadzu) kullanılarak belirlenmiştir. Akış hızı 1.5 mL/dk , dedektör dalga boyu 219 nm , kolon sıcaklığı $40\text{ }^\circ\text{C}$ ve örnekleme hacmi $50\text{ }\mu\text{L}$ olarak ayarlanmıştır ve bu metoda göre FNP alıkonma süresi 9.25 dk olarak belirlenmiştir. Mobil faz olarak amonyum dihidrojen fosfat/asetonitril ($20/80$, v/v) karışımı kullanılmıştır. Numunelerin Toplam Organik Karbon (TOK) analizleri TOC-VCPN Analyzer (Shimadzu) cihazında gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin pH'sının ölçümlerinde Orion 4star pH-metre kullanılmıştır. Deneyler boyunca kullanılan ultra saf su Human-Zeneer Power I cihazından temin edilmiştir.

2.4. Deneysel Prosedür

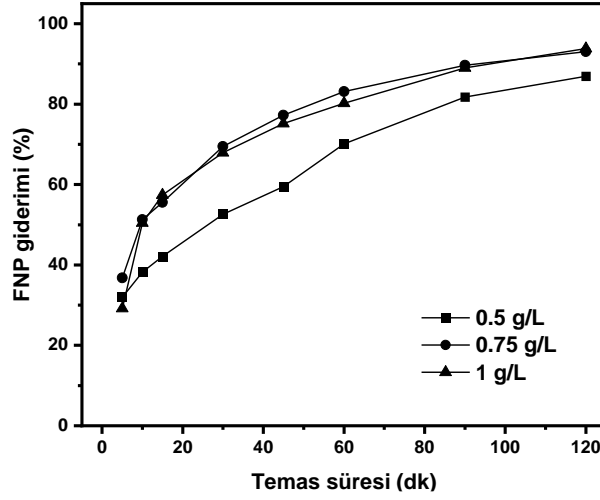
Deneyler sabit sıcaklık ayarlı ($25 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$) bir su banyosunda (GFL 1083) 250 ml hacimli kapaklı erlenlerde karanlıkta gerçekleştirilmiştir. Her deney serisinde 200 ml FNP çözeltisini içeren reaktörlere belirli miktarda PS ve katalizör ilave edilerek su banyosunda 120 dk süresince karıştırılmıştır. Aksi belirtilmediği durumlarda pH ayarlaması yapılmadan FNP'nin doğal pH'sındaki çözeltiler kullanılmıştır. 120 dk 'lık deney süresince belirli zaman aralıklarında numuneler alınmış ve hemen $0.45\text{ }\mu\text{m}$ PTFE şırınga ucu membran filtreye süzümüştür. Daha sonra herhangi bir kalıntı PS-kaynaklı oksidasyonu önlemek için numunelere NaNO_2 (1:1) ilave edilmiştir. Deneyler boyunca kullanılan bütün çözeltiler ultra saf su ile her deney öncesi taze olarak hazırlanmıştır.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Katalizör Dozajının Etkisi

Heterojen katalitik proseslerde katalizör dozajı degradasyon verimini etkileyen en önemli işletim parametrelerinden biridir. Katalizör dozajının FNP degradasyonuna etkisini belirlemek için $0.5\text{-}1\text{ g/L}$ aralığında değişen Co-AC dozajlarında çalışılmıştır ve elde edilen sonuçlar Şekil 1'de grafiğe geçirilmiştir. Co-AC dozajı 0.5 g/L 'den 0.75 g/L 'ye artırıldığında 120 dk temas süresi sonunda FNP degradasyon veriminin $\%86.96$ 'dan $\%93.09$ 'e arttığı tespit edilmiştir. Co-AC dozajının artışıyla FNP degradasyon veriminin artması, katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin sayısının artışıyla ve PS'nin daha fazla katalize edilebilmesiyle birlikte daha fazla miktarda radikal üretebilmesine ve reaksiyonun hızlanmasına bağlanabilir [17]. Şekil 1 incelendiğinde, Co-AC

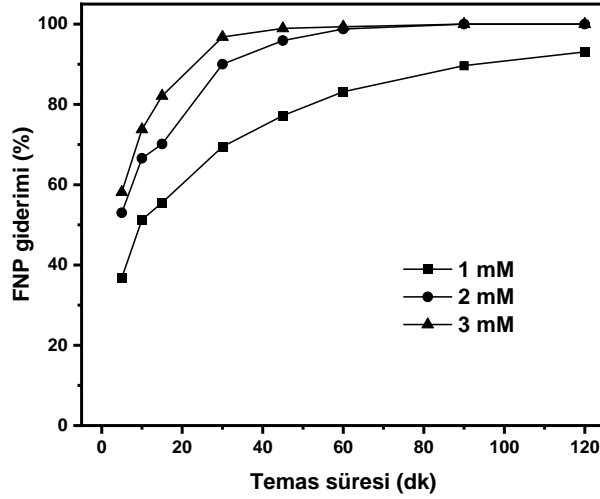
dozajı 1 g/L'ye artırıldığında FNP degradasyon hızının yavaşladığı ve reaksiyon süresi boyunca degradasyon verimlerinin çok fazla değişmediği hatta 0.75 g/L Co-AC dozajı ile hemen hemen benzer olduğu görülmektedir (%93.85, 120 dk). Daha yüksek dozajda (1 g/L) degradasyon veriminin daha fazla artmaması, daha fazla Co-AC dozajının radikaller ($\text{SO}_4^{\cdot-}$ ve $\cdot\text{OH}$) üzerinde süpürücü (scavenger) etki yapmasına bağlanabilir. Sonuç olarak, optimum katalizör dozajı olarak 0.75 g/L seçilmiştir ve daha sonraki deneylerde bu dozaj kullanılmıştır.



Şekil 1. Katalizör dozajının FNP degradasyonuna etkisi (FNP: 50 μM , Co-AC: 0.5-0.75-1 g/L, PS: 1 mM, doğal pH, 25 $^{\circ}\text{C}$)

3.2. Oksidan Konsantrasyonunun Etkisi

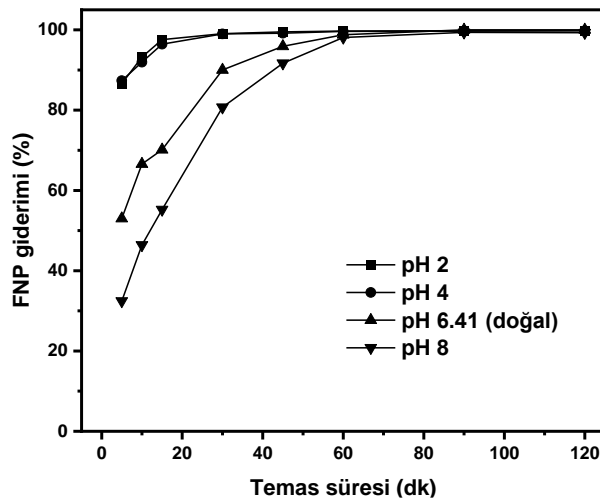
İleri oksidasyon proseslerinde reaktif oksijen türlerinin ($\text{SO}_4^{\cdot-}$ ve $\cdot\text{OH}$) kaynağı olduğundan oksidan konsantrasyonunun optimize edilmesi oldukça önemlidir. FNP degradasyonuna PS konsantrasyonunun etkisi doğal pH'da (6.41), 0.75 g/L Co-AC dozajında ve 1-2-3 mM PS konsantrasyonlarında incelenmiştir ve elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 2'de gösterilmektedir. Şekil 2'den de görüldüğü gibi, PS konsantrasyonunun 1 mM'dan 2 mM'a artırılmasının degradasyon verimine olumlu etkisi olmuştur ve 90 dk sonunda FNP tamamen degrade edilmiştir. Degradasyon verimindeki bu artışın nedeni PS konsantrasyonunun artışı ile daha fazla radikal oluşması ve FNP oksidasyonunun artmasıdır. PS konsantrasyonu 3 mM'a artırıldığında giderim veriminde bir artış olmasına rağmen oldukça düşük oranda olmuştur yani degradasyon hızında bir yavaşlama olduğu görülmüştür. Daha yüksek PS konsantrasyonunun degradasyon verimini daha fazla iyileştirmemesinin ve hatta degradasyon verimine olumsuz etki yapmasının nedeni olarak aşırı PS konsantrasyonlarının $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikali üzerindeki muhtemel süpürücü etkisi olabileceği birçok çalışmada rapor edilmiştir. Ayrıca, PS konsantrasyonunun daha fazla artırılması durumunda katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin yavaşça doygun hale geleceği ve bu aktif bölgelerin sayısının kirleticilerin degradasyonu için sınırlayıcı ana faktör olduğu ifade edilmiştir [18,19]. Bu nedenle, 3 mM PS konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyonlarda çalışılmamıştır ve hem maliyet hem de oldukça iyi degradasyon verimi gözönünde tutularak optimum PS konsantrasyonu olarak 2 mM seçilmiştir.



Şekil 2. Oksidan konsantrasyonunun FNP degradasyonuna etkisi (FNP: 50 µM, Co-AC: 0.75 g/L, PS: 1-2-3 mM, doğal pH, 25 °C)

3.3. Başlangıç pH'sının Etkisi

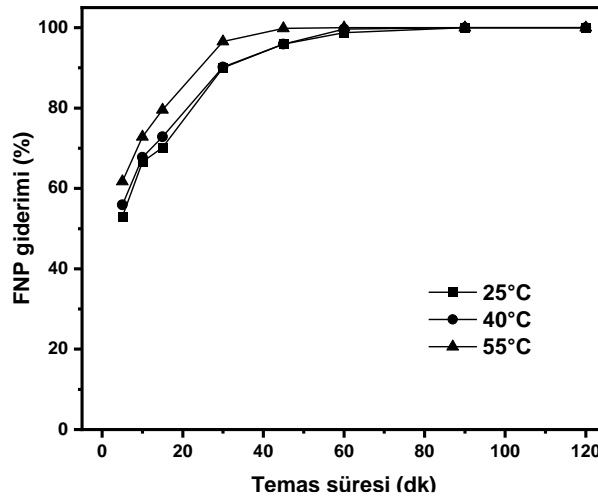
Çözelti başlangıç pH'sı ileri oksidasyon proseslerinde organik kirleticilerin degradasyonunu etkileyen önemli bir parametredir. Şekil 3, FNP degradasyon verimine başlangıç pH'sının etkisini göstermektedir. Başlangıç pH'sının etkisi 50 µM FNP degradasyonu için 120 dk süresince, 0.75 g/L Co-AC doza, 2 mM PS konsantrasyonu ve 2, 4, doğal pH (6.41) ve 8 arasında değişen pH değerlerinde incelenmiştir. Şekil 3 incelendiğinde, reaksiyon çözeltisinin başlangıç pH'sının asidikten alkaliye değişmesiyle degradasyon veriminin hafifçe azaldığı görülmektedir. 45 dk sonunda pH 2, 4, doğal pH (6.41) ve 8 için FNP degradasyon verimleri sırasıyla %99.51, %99.17, %95.91 ve %91.68 olarak belirlenmiştir. Bunun nedeni alkali pH'da katalizör yüzeyinde katalizör performansını olumsuz yönde etkileyebilecek $\text{Co}(\text{OH})_2$ oluşabilmesi ve $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikalinin OH^- ile reaksiyona girerek daha düşük oksidasyon potansiyeline ve daha kısa ömüre sahip $\bullet\text{OH}$ radikaline dönüşmesidir (Denklemler 1) [20]. Daha düşük pH şartlarında FNP degradasyonu daha hızlı gerçekleşmesine rağmen çalışılan bütün pH değerlerinde 60 dk sonunda neredeyse tam bir FNP degradasyonu sağlanmıştır. Bu çok fazla değişmeyen degradasyon verim yüzdeleri FNP degradasyonu için Co-AC/PS prosesinin geniş bir pH aralığında (pH = 2-8) kullanılabilirliğinin göstergesidir. Sonuç olarak, doğal pH (6.41) sonraki deneylerde optimum pH olarak kullanılmıştır.



Şekil 3. Başlangıç pH'sının FNP degradasyonuna etkisi (FNP: 50 µM, Co-AC: 0.75 g/L, PS: 2 mM, pH: 2-4-6.41-8, 25 °C)

3.4. Sıcaklığın Etkisi ve Degradasyon Kinetikleri

Sıcaklığın FNP degradasyonuna etkisi 25, 40 ve 55 °C reaksiyon sıcaklıklarında çalışılmıştır ve elde edilen veriler Şekil 4'te sunulmaktadır. Co-AC/PS sisteminde FNP degradasyonunun sıcaklığa bağlı olduğu ve sıcaklığın artışıyla doğru orantılı olarak degradasyon veriminin de arttığı tespit edilmiştir (Şekil 4). Çünkü daha yüksek sıcaklıklardaki hızlanan PS ayrışmasına bağlı olarak reaksiyon ortamındaki radikallerin konsantrasyonları da artar ve bu da artan sıcaklıkla FNP degradasyon hızının artmasına neden olur [21]. İlaveten, daha yüksek sıcaklıklarda PS molekülleri ve katalizörler arasındaki çarpışma frekansının artması nedeniyle katalizör yüzeyinde daha fazla PS'nin adsorplanması sonucu reaksiyon hızı artar ve böylece FNP degradasyon verimi de artar [22].



Şekil 4. Reaksiyon sıcaklığının FNP degradasyonuna etkisi (FNP: 50 µM, Co-AC: 0.75 g/L, PS: 2 mM, doğal pH, 25-40-55 °C)

Co-AC/PS sistemi için farklı sıcaklıklarda zamana bağlı yapılan deneylerden elde edilen veriler pseudo-birinci dereceden kinetik model (Denklem 2) ve pseudo-ikinci dereceden kinetik model (Denklem 3) kullanılarak tanımlanmıştır.

$$\ln(C/C_0) = -k_1 t \quad (2)$$

$$1/C = 1/C_0 + k_2 t \quad (3)$$

Burada C_0 ve C degradasyon süreci sırasında sırasıyla başlangıç ve herhangi bir t zamanındaki FNP konsantrasyonu; k_1 pseudo-birinci dereceden hız sabiti (dk^{-1}), k_2 pseudo-ikinci dereceden hız sabiti ($L/mg.dk$) ve t reaksiyon zamanıdır (dk).

Pseudo-birinci dereceden kinetik model ve pseudo-ikinci dereceden kinetik model için hesaplanan korelasyon katsayıları (R^2) ve hız sabitleri Table 2'de özetlenmektedir. Tablodaki pseudo-birinci dereceden R^2 değerleri 1'e daha yakın olduğundan Co-AC/PS sistemi ile FNP degradasyonu için pseudo-birinci dereceden kinetik modelin en iyi uyduğu görülmektedir. Birinci dereceden kinetik hız sabitlerinin 25, 40 ve 55 °C için sırasıyla 0.0686, 0.0823 ve 0.1308 dk^{-1} olduğu görülmektedir (Tablo 2). Bu da sıcaklığın 25'den 55 °C'ye artışı ile reaksiyon hızının yaklaşık 1.9 kat arttığı anlamına gelmektedir ve sıcaklık artışıyla FNP degradasyonunun da arttığını doğrulamaktadır.

Tablo 2. FNP degradasyonu için kinetik parametreler

T (°C)	Pseudo-birinci dereceden kinetik	R ²	Pseudo-ikinci dereceden kinetik	R ²
25	$\ln C/C_0 = -0.0686x - 0.2369$	0.9902	$1/C = 0.0951x - 0.7594$	0.7656
40	$\ln C/C_0 = -0.0823x - 0.1141$	0.9583	$1/C = 0.2828x - 2.9743$	0.5963
55	$\ln C/C_0 = -0,1308x + 0,0451$	0.9737	$1/C = 0.8247x - 6.8196$	0.6754

Co-AC katalizörünün proses kinetiğine etkisini daha ileri derecede değerlendirmek için, aktivasyon enerjisi (E_a) gibi enerjik yönlerle ilişkili parametreler önemli bir rol oynamaktadır. Aktivasyon enerjisinin Arrhenius denkleminde dayandığı iyi bilinmektedir (Denklem 4):

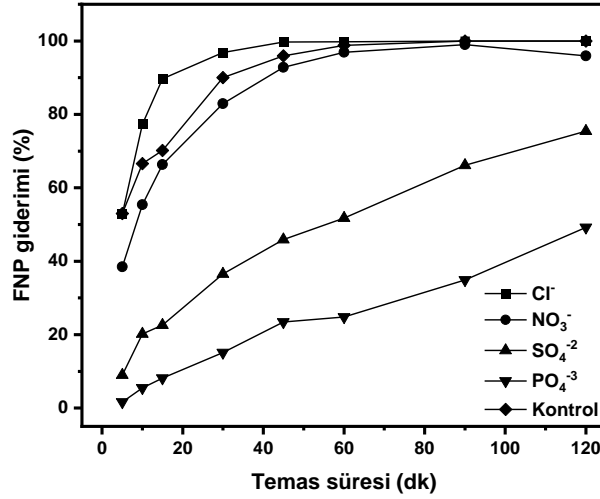
$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

Burada A bir sabit, R evrensel gaz sabiti değeri (8.314 J/mol.K) ve T mutlak sıcaklıktır (K). Denklem 4'e göre $\ln k$ 'ya karşı $1/T$ 'lerin grafiğe alınmasıyla elde edilen eğimden FNP degradasyonunun E_a 'sı 17.35 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer difüzyon kontrollü reaksiyonların tipik E_a değerlerine (10-13 kJ/mol) göre daha yüksek olduğundan FNP degradasyonu için reaksiyon hızının esasen kütle transfer hızından ziyade katalizör yüzeyindeki içsel kimyasal reaksiyonlardan etkilenebileceğini önermektedir [23].

3.5. İnorganik Anyonların Etkisi

Sucul ortamlardaki organik kirleticiler genellikle çeşitli inorganik anyonlarla bir arada bulunurlar ve bu inorganik anyonlar organik kirleticilerin degradasyonunu etkileyecektir. Gerçek su ortamlarında inorganik anyonların varlığında FNP degradasyonu için CoAC/PS sisteminin etkinliğini değerlendirmek için reaksiyon sistemine klorür (Cl^-), nitrat (NO_3^-), sülfat (SO_4^{2-}) ve fosfat (PO_4^{3-}) anyonları ilave edilmiştir (Şekil 5). Kontrol numunesi ile karşılaştırıldığında FNP degradasyonuna ortamdaki Cl^- anyonunun olumlu etkisinin olduğu ve NO_3^- , SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} anyonlarının değişen oranlarda inhibe edici etkiye neden olduğu belirlenmiştir. Şekil 5'ten inorganik anyonların FNP degradasyonuna etkisinin daha açıkça görüldüğü 60 dk temas süresinde, kontrol, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} için degradasyon verimleri sırasıyla %98.79, %99.79, %96.9, %51.75, %24.78 olarak tespit edilmiştir. NO_3^- , SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} anyonlarının FNP degradasyonuna inhibisyon derecesi $PO_4^{3-} > SO_4^{2-} \gg NO_3^-$ şeklinde sıralanabilir. Bu inhibisyon etkilerinin nedeni NO_3^- , ve PO_4^{3-} iyonlarının SO_4^{2-} ile reaksiyona girmesiyle daha düşük redoks potansiyeline sahip sırasıyla $NO_3 \cdot$ (Denklem 5) ve PO_4^{2-} (Denklem 6) radikallerinin oluşmasıdır [24]. Wu vd. (2015) SO_4^{2-} iyonlarının konsantrasyonlarının $SO_4^{\cdot-}/SO_4^{2-}$ 'nin oksidasyon redüksiyon potansiyelini etkileyebileceğini ve daha yüksek SO_4^{2-} konsantrasyonlarının kirletici degradasyonunu inhibe edebileceğini açıklamışlardır [25].

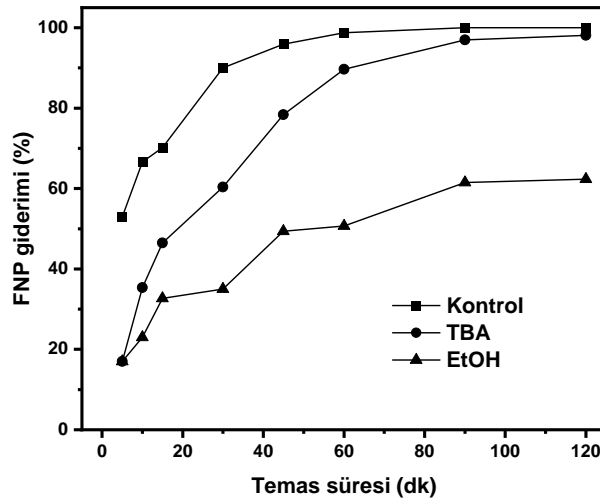




Şekil 5. Anyonların FNP degradasyonuna etkisi (FNP: 50 µM, Co-AC: 0.75 g/L, PS: 2 mM, anyonlar: 10 mM, doğal pH, 25 °C)

3.6. Degradasyonda Etkili Reaktif Türlerin Belirlenmesi

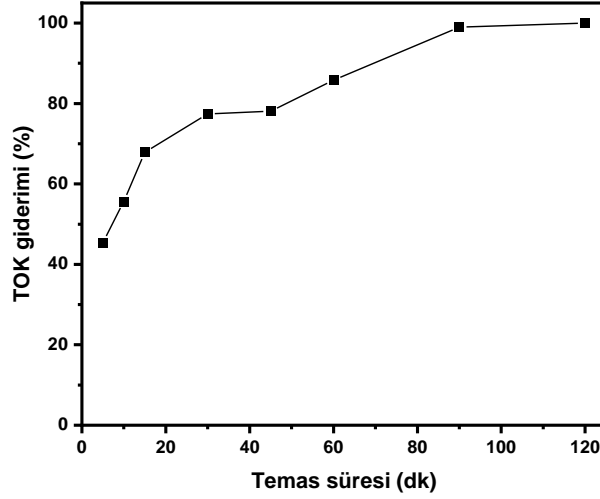
Sülfat radikali bazlı İOP'ler reaktif türlerin üretimine dayalı prosesler olduğundan Co-AC/PS sistemiyle FNP degradasyonunda esas rol oynayan radikal türlerin belirlenmesi önemlidir. PS aktivasyonunda en etkili radikaller $SO_4^{\cdot-}$ ve $\cdot OH$ olduğu için bu çalışmada $SO_4^{\cdot-}$ ve $\cdot OH$ radikallerini söndürmek (quenching) için tert-bütül alkol (TBA) ve etil alkol (EtOH) kullanılmıştır. TBA, $\cdot OH$ için daha yüksek reaksiyon hız sabitine ($3.8-7.6 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$) sahip olduğundan etkili bir $\cdot OH$ süpürücü olarak bilinir. Buna karşılık, EtOH hem $SO_4^{\cdot-}$ ($1.6-7.7 \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$) hem de $\cdot OH$ ($1.2-2.8 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$) ile yüksek reaksiyon hız sabitlerine sahiptir ve bu nedenle $SO_4^{\cdot-}$ ve $\cdot OH$ radikallerinin her ikisini de söndürmek için kullanılır [26]. Şekil 6 herhangi bir radikal söndürücü içermeyen kontrol deneylerine karşı reaksiyon çözeltisine TBA ve EtOH ilave edildiğinde FNP degradasyon verimlerinde meydana gelen değişimleri göstermektedir. FNP degradasyon verimi, 120 dk sonunda kontrol numunesi için %100 iken TBA ve EtOH ilave edildiği durumda sırasıyla %98.11 ve %62.33 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar Co-AC/PS sistemiyle FNP degradasyonunda hem $SO_4^{\cdot-}$ hem de $\cdot OH$ radikalinin etkili olduğunu fakat $SO_4^{\cdot-}$ radikalinin FNP degradasyonundaki dominant radikal olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 6. FNP degradasyonundaki etkili reaktif türler (FNP: 50 µM, Co-AC: 0.75 g/L, PS: 2 mM, TBA/EtOH: 100 mM, doğal pH, 25 °C)

3.7. Mineralizasyon Derecesinin Belirlenmesi

Katalitik degradasyonla TOK giderim verimliliği, mineralizasyon derecesini göstermek için çok önemli bir performans göstergesidir [27]. Bu nedenle, daha önceki deneylerde belirlenen optimum şartlarda Co-AC/PS sistemi ile FNP'nin TOK giderimi araştırılmıştır ve sonuçlar Şekil 7'de verilmiştir. FNP degradasyon ve TOK giderim verimleri kıyaslandığında, FNP molekülünün 0.75 g/L katalizör ve 2 mM PS varlığında 60 dk sonunda tamamen degrade olduğu görülmektedir. Ancak, Şekil 7'deki TOK değerlerine bakıldığında ortamda FNP'den kaynaklı olan tüm organik maddelerin oksitlenerek giderildiği yani TOK gideriminin %100 olduğu sürenin 120. dk olduğu görülmektedir. Bu durum katalizörün PS'yi katalizleyerek sülfat radikalleri oluşturduğunu ve ortamdaki FNP'nin de bu radikalle oksitlenerek mineralize olduğunu göstermektedir.



Şekil 7. FNP mineralizasyonu (FNP: 50 µM, Co-AC: 0.75 g/L, PS: 2 mM, doğal pH, 25 °C)

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada heterojen katalizör ile persülfat aktive edilerek FNP degradasyonu araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarla en iyi degradasyon ve mineralizasyonun sağlandığı optimum koşullar 120 dk temas süresi, 0.75 g/L katalizör dozajı, 2 mM PS konsantrasyonu, doğal pH ve 25 °C olarak belirlenmiştir. Optimize edilen deneysel koşullarda aktif karbon destekli kobalt-bazlı katalizörün yüksek katalitik aktivite gösterdiği ve %100 FNP degradasyonu ve mineralizasyonunun sağlandığı bulunmuştur. Co-AC/PS sistemi tarafından FNP degradasyonuna anyonların inhibisyon etkisinin derecesi $PO_4^{3-} > SO_4^{2-} \gg NO_3^-$ şeklinde olmuştur. Söndürme (quenching) deneyleri Co-AC/PS sistemiyle FNP degradasyonunda hem $SO_4^{\cdot-}$ hem de $\cdot OH$ radikalinin etkili olduğunu fakat prosesteki dominant radikalın $SO_4^{\cdot-}$ olduğunu göstermiştir. Kinetik veriler pseudo-birinci dereceden kinetik modele uymuştur ve aktivasyon enerjisi 17.35 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, çalışmamızda elde ettiğimiz bu deneysel bulgular sülfat radikali bazlı ileri oksidasyon sistemlerinde heterojen katalizörlerin özellikle karbonlu materyal destekli metal bazlı katalizörlerin başarılı bir şekilde kullanılabileceğinin bir göstergesi olabilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma 117Y300 numaralı proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir ve Hatice Erdem'in doktora tezi verilerini içermektedir.

KAYNAKÇA

1. Marinho, B.A., Suhadolnik, L., Likožar, B., Huš, M., Marinko, Ž., Čeh, M. Photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of pharmaceuticals in aqueous media: Analytical methods, mechanisms, simulations, catalysts and reactors. *Journal of Cleaner Production*, 343, 131061, 2022, doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131061
2. Ihsanullah, I., Khan, M.T., Zubair, M., Bilal, M., Sajid, M. Removal of pharmaceuticals from water using sewage sludge-derived biochar: A review. *Chemosphere*, 289, 133196, 2022, doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133196
3. Shanavas, S., Haija, M.A., Singh, D.P., Ahamad, T., Roopan, S.M., Van Le, Q., Acevedo, R., Anbarasan, P.M. Development of high efficient Co₃O₄/Bi₂O₃/rGO nanocomposite for an effective photocatalytic degradation of pharmaceutical molecules with improved interfacial charge transfer. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(2), 107243, 2022, doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107243
4. Zhang, H., Li, H., Wang, Z., Li, B., Cheng, X., Cheng, Q. Synthesis of Magnetic CoFe₂O₄ Nanoparticles and Their Efficient Degradation of Diclofenac by Activating Persulfate via Formation of Sulfate Radicals. *J Nanosci Nanotechnol*, 18(10), 6942-6948, 2018, doi:https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15800
5. Duan, X., Niu, X., Gao, J., Waławek, S., Tang, L., Dionysiou, D.D. Comparison of sulfate radical with other reactive species. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 38, 100867, 2022, doi:https://doi.org/10.1016/j.coche.2022.100867
6. Wu, M., Fu, K., Deng, H., Shi, J. Cobalt tetracarboxyl phthalocyanine-manganese octahedral molecular sieve (OMS-2) as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate for degradation of diclofenac. *Chemosphere*, 219, 756-765, 2019, doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.030
7. Li, Z., Yang, Q., Zhong, Y., Li, X., Zhou, L., Li, X., Zeng, G. Granular activated carbon supported iron as a heterogeneous persulfate catalyst for the pretreatment of mature landfill leachate. *RSC Advances*, 6(2), 987-994, 2016, doi: https://doi.org/10.1039/C5RA21781D
8. Chen, L., Ji, H., Qi, J., Huang, T., Wang, C.-C., Liu, W. Degradation of acetaminophen by activated peroxymonosulfate using Co(OH)₂ hollow microsphere supported titanate nanotubes: Insights into sulfate radical production pathway through CoOH⁺ activation. *Chemical Engineering Journal*, 406, 126877, 2021, doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126877
9. Xiao, S., Cheng, M., Zhong, H., Liu, Z., Liu, Y., Yang, X., Liang, Q. Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review. *Chemical Engineering Journal*, 384, 123265, 2020, doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123265
10. Zhao, C., Zhong, S., Li, C., Zhou, H., Zhang, S. Property and mechanism of phenol degradation by biochar activated persulfate. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(1), 601-609, 2020, doi:https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.089
11. Farghaly, D.A., Aboelwafa, A.A., Hamza, M.Y., Mohamed, M.I. Microemulsion for topical delivery of fenoprofen calcium: in vitro and in vivo evaluation. *Journal of Liposome Research*, 28(2), 126-136, 2018, doi: https://doi.org/10.1080/08982104.2017.1281951
12. Mbhele, Z.E., Ncube, S., Madikizela, L.M. Synthesis of a molecularly imprinted polymer and its application in selective extraction of fenoprofen from wastewater. *Environmental Science and Pollution Research* 25(36), 36724-36735, 2018, doi: https://doi.org/10.1007/s11356-018-3602-x
13. Silver, M., Selke, S., Balsaa, P., Wefer-Roehl, A., Kübeck, C., Schüth, C. Fate of five pharmaceuticals under different infiltration conditions for managed aquifer recharge. *Science of The Total Environment*, 642, 914-924, 2018, doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.120
14. Patrolecco, L., Capri, S., Ademollo, N. Occurrence of selected pharmaceuticals in the principal sewage treatment plants in Rome (Italy) and in the receiving surface waters. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(8), 5864-5876, 2015, doi: https://doi.org/10.1007/s11356-014-3765-z
15. Erdem, H., Erdem, M. Synthesis and characterization of a novel activated carbon-supported cobalt catalyst from biomass mixture for tetracycline degradation via persulfate activation. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12, 3513-3524, 2022, doi: https://doi.org/10.1007/s13399-020-00963-z
16. Erdem, H. Aktif karbon destekli heterojen katalitik sistemlerde sülfat radikalleriyle farmasötik grubu bazı organik kirleticilerin kimyasal oksidasyonu. 2020.

17. Wang, B., Li, Y.-n., Wang, L. Metal-free activation of persulfates by corn stalk biochar for the degradation of antibiotic norfloxacin: Activation factors and degradation mechanism. *Chemosphere*, 237, 124454, 2019, doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124454>
18. Li, Z., Wang, M., Jin, C., Kang, J., Liu, J., Yang, H., Zhang, Y., Pu, Q., Zhao, Y., You, M., Wu, Z. Synthesis of novel Co₃O₄ hierarchical porous nanosheets via corn stem and MOF-Co templates for efficient oxytetracycline degradation by peroxymonosulfate activation. *Chemical Engineering Journal*, 392, 123789, 2020, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123789>
19. Song, T., Gao, Y., Li, G., Chen, Y., Li, Q. The Kinetic Simulation of Persulfate Activation by Nano-Ferrosiferrous Oxide. *Catalysts*, 2022, doi: <https://doi.org/10.3390/catal12111353>
20. Xu, M., Li, J., Yan, Y., Zhao, X., Yan, J., Zhang, Y., Lai, B., Chen, X., Song, L. Catalytic degradation of sulfamethoxazole through peroxymonosulfate activated with expanded graphite loaded CoFe₂O₄ particles. *Chemical Engineering Journal*, 369, 403-413, 2019, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.075>
21. Feng, Y., Song, Q., Lv, W., Liu, G. Degradation of ketoprofen by sulfate radical-based advanced oxidation processes: Kinetics, mechanisms, and effects of natural water matrices. *Chemosphere*, 189, 643-651, 2017, doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.109>
22. Wei, L., Li, J., Zhou, C., Song, B., Qin, F., Wang, W., Luo, H., Qin, D., Huang, C., Zhang, C., Yang, Y. Design of copper oxide and oxygen codoped graphitic carbon nitride activator for efficient radical and nonradical activation of peroxymonosulfate. *Chinese Chemical Letters*, 107893, 2022, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cclet.2022.107893>
23. Cai, C., Kang, S., Xie, X., Liao, C. Ultrasound-assisted heterogeneous peroxymonosulfate activation with Co/SBA-15 for the efficient degradation of organic contaminant in water. *Journal of Hazardous Materials*, 385, 121519-121519, 2020, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121519>
24. Gao, Y., Cong, S., Yu, H., Zou, D. Investigation on microwave absorbing properties of 3D C@ZnCo₂O₄ as a highly active heterogeneous catalyst and the degradation of ciprofloxacin by activated persulfate process. *Separation and Purification Technology*, 262, 118330, 2021, doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118330>
25. Wu, X., Gu, X., Lu, S., Qiu, Z., Sui, Q., Zang, X., Miao, Z., Xu, M. Strong enhancement of trichloroethylene degradation in ferrous ion activated persulfate system by promoting ferric and ferrous ion cycles with hydroxylamine. *Separation and Purification Technology*, 147, 186-193, 2015, doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.04.031>
26. Li, Z., Sun, Y., Yang, Y., Han, Y., Wang, T., Chen, J., Tsang, D.C.W. Biochar-supported nanoscale zero-valent iron as an efficient catalyst for organic degradation in groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 383, 121240, 2020, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121240>
27. He, M., Wan, Z., Tsang, D.C.W., Sun, Y., Khan, E., Hou, D., Graham, N.J.D.: Performance indicators for a holistic evaluation of catalyst-based degradation—A case study of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs). *Journal of Hazardous Materials*, 402, 123460, 2021, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123460>