



## Tannic acid oxidation by electroperoxone

Ozge Dinc<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Engineering, Gebze Technical University, Kocaeli, 41400, Turkey

<sup>2</sup>Department of Biotechnology, University of Health Science, Istanbul, 34668, Turkey

### Highlights:

- Electroperoxone as a combination of ozone and electrooxidation processes has been tested for tannic acid oxidation.
- Hydroxyl radical is generated by the reaction of ozone with in-situ produced H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- Molecular ozone and hydroxyl radical have been involved together in tannic acid oxidation.

### Keywords:

- Electro-peroxone
- Electrooxidation
- Hydroxyl radical
- Ozonation
- Tannic acid

### Article Info:

Research Article  
Received: 20.05.2018  
Accepted: 18.06.2019

### DOI:

10.17341/gazimmfd.425326

### Acknowledgement:

This work was supported by the project of TUBITAK (Grant No.: 115Y732)

### Correspondence:

Author: Ozge Dinc  
e-mail: ozge.dinc@sbu.edu.tr  
phone: +90 216 418 9616

### Graphical/Tabular Abstract

Electroperoxone (E-peroxone) process enabling in-situ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production can supersede the conventional peroxone process that is required external addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> into ozone to produce hydroxyl radicals (OH•). E-peroxone process provides electrochemically H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production using the sparged oxygen during ozone generation by an ozone generator. This environment is achieved by placing an electrooxidation apparatus into an ozonation system. A highly oxidative medium rises in the E-peroxone system including the produced H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dissolved ozone, and OH• radicals produced via both ozone self-decomposition and the reaction of ozone with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tannic acid oxidation has been tested in this medium and potentially responsible oxidant species have been evaluated. The effect of ozone concentration and applied current change has also investigated in this study.

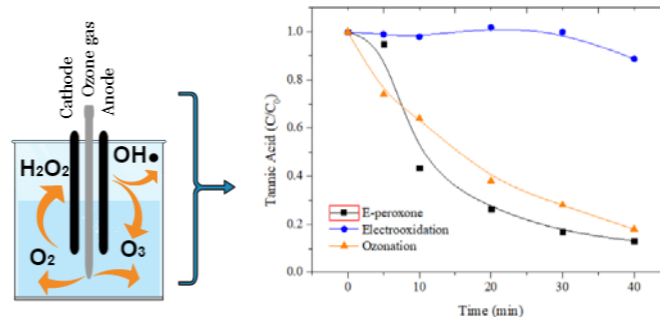


Figure A. The produced oxidant species in the E-peroxone system and the comparison of oxidation processes through tannic acid degradation against time

**Purpose:** This paper examines the combined use of ozone and electrooxidation (i.e. E-peroxone) to oxidize tannic acid.

### Theory and Methods:

Two carbon-PTFE cathodes and Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anode were placed in an 800 ml circular ozone reactor. Ozonation and electrooxidation processes were operated both individually and in combination. The comparison of the oxidation efficiencies of the processes has been indicated as the normalized value of the tannic concentration and the dissolved organic carbon. The oxidation species produced were also observed as well as the removal efficiency.

### Results:

Tannic acid oxidation by E-peroxone provided 10% more removal efficiency than that of ozonation. The oxidation of tannic acid is dominated by molecular ozone in the early stage of the reaction, and then the OH• radicals are abundantly produced in the aqueous medium, causing further oxidation of tannic acid. However, OH• radicals depleted after a while due to a decrease in pH value corresponding to carboxylic acid formation. According to observation on the effect of operating conditions on the removal efficiency, the amount of ozone that releases to the bulk solution should be increased and the applied current should be adjusted so as not to produce excess H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to avoid the possible inhibitory effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on OH• radicals.

### Conclusion:

The E-peroxone process has some advantages, such as in-situ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production using excess oxygen released from the ozone generator. Hydroxyl radicals can be effectively produced in this way, however, the role of the OH• radicals in oxidation may vary depending on the reactivity of the target substance against ozone and the pH of the aqueous medium. In the case of tannic acid, molecular ozone was dominant at the beginning due to its low initial pH and aromatic structure, OH• radicals were subsequently involved in the reaction after the aromatic structure was disrupted.



## Elektroperokson prosesi ile tannik asit oksidasyonu

Özge Dinç<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Gebze, 41400, Kocaeli, Türkiye

<sup>2</sup>Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Biyoteknoloji Bölümü, Üsküdar, 34668, İstanbul, Türkiye

### Ö N E Ç İ K A N L A R

- Ozon ve elektrooksidasyon proseslerinin bir kombinasyonu olan Elektroperokson prosesi, tannik asit oksidasyonu için kullanılmıştır.
- Reaktör içinde oluşan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile ozonun reaksiyonu sonucu hidroksil radikali üretilmiştir.
- Moleküler ozon ve hidroksil radikali tannik asit oksidasyonunda birlikte rol almıştır.

### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 20.05.2018

Kabul: 18.06.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.425326

### Anahtar Kelimeler:

Elektroperokson (E-perokson), elektrooksidasyon, hidroksil radikali, ozon, tannik asit

### ÖZET

Elektroperokson (E-perokson) prosesi, ozon ve elektrooksidasyon proseslerini bir arada bulunduran bir ileri oksidasyon yöntemidir. Bu proses, oksijenden ozon üretiminde jeneratörün dönüşüm veriminin düşük olmasından faydalanarak, enerji kaybı olarak sisteme verilen oksijeni, karbon bazlı katotta indirgeyerek hidrojen peroksida dönüştürür. Hidrojen peroksidin, sonrasında ozon ile reaksiyona girerek OH• radikalleri oluşturması nedeniyle E-perokson prosesinde yüksek oksidasyon özelliğine sahip proses şartları sağlanır. Tannik asidin oksidasyonun gerçekleştirildiği bu çalışmada, ozonlama sisteminin E-peroksona dönüştürülmesiyle %10 daha fazla çözünmüş organik karbon mineralizasyonu sağlanmıştır. Tannik asidin oksidasyonunda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> doğrudan görev almazken, başlangıçta moleküler ozon reaksiyonu domine etmiştir. İlerleyen reaksiyon sürelerinde OH• radikallerinin tannik asit oksidasyonunda etkili olduğu gözlemlenmiş ve ozona karşı daha az reaktif olan karboksilik asitlerin oluştuğu düşünülmüştür. Ancak, tannik asidin düşük pH'ya sahip karakteri, E-perokson prosesinin daha fazla OH• radikali oluşturma üstünlüğünü sınırlandırmıştır. Sisteme beslenen ozon dozu ve akım yoğunluğu değişiminin, oksidasyon verimi üzerine etki eden diğer parametreler olduğu gözlenmiştir.

## Tannic acid oxidation by Electroperoxone

### H I G H L I G H T S

- Electroperoxone as a combination of ozone and electrooxidation processes has been tested for tannic acid oxidation.
- Hydroxyl radical is generated by the reaction of ozone with in-situ produced H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- Molecular ozone and hydroxyl radical have been involved together in tannic acid oxidation.

### Article Info

Research Article

Received: 20.05.2018

Accepted: 18.06.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.425326

### Keywords:

Electro-peroxone (E-peroxone), electrooxidation, hydroxyl radical, ozonation, tannic acid

### ABSTRACT

The electro-peroxone (E-peroxone) process as an advanced oxidation process integrates the ozonation and electrooxidation processes in a system. The process produces in situ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the cathode surface by using sparged oxygen that releases during ozone generation. E-peroxone provides highly oxidative reaction conditions due to the further reaction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with ozone to produce OH• radicals. In this study in which oxidation of tannic acid was carried out, 10% more dissolved organic carbon mineralization was provided by converting the ozonation system to E-peroxone. While H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> did not directly involve in the oxidation of tannic acid, the molecular ozone reaction dominated the oxidation at the early stage of the reaction. The OH• radicals produced were involved in oxidation and resulted in the formation of less ozone-reactive structures (ie carboxylic acids). However, the superiority of the E-peroxone process to form more OH• radicals was limited due to the low pH of tannic acid. The change of ozone dose and applied flow density were other parameters affecting the oxidation efficiency.

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: ozge.dinc@sbu.edu.tr / Tel: +90 216 418 9616

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Ozon, güçlü bir oksidant ve dezenfektan olması sebebiyle yıllardır su ve atıksu arıtımında kullanılmaktadır. Ozon, ozon jeneratörü vasıtasıyla oksijenden üretilir ve arıtılacak olan suya gaz halinde beslenir. Suda çözünen ozon, su arıtımında iki şekilde görev yapar; *i)* moleküler ozon olarak organikleri doğrudan parçalayabilir *ii)* ozonun bozunması ile hidroksil ( $\text{OH}\cdot$ ) radikali oluşturarak dolaylı yollarla sudaki kirletici maddeleri hedef alır [1]. Hidroksil radikalleri, çoğu organik ve inorganik bileşik ile hızlı bir şekilde, seçici olmadan reaksiyona girebilmektedirler [2]. Suda çözünen ozonun bir kısmı bu yollarla sudaki maddelerle reaksiyona girerken, bir kısmı bu reaksiyon gerçekleşmeden ayrışır. Sudaki yarı ömrünün kısa olması nedeniyle ozon, yeniden oksijen moleküllerine dönüşebilir. Ozonun elektriksel potansiyelinin 2,07 milivolt iken moleküler oksijenin 1,23 milivolt olması sebebiyle oksijenin kirlilik gidermedeki gücü de dolayısıyla daha azdır [3]. Bu durum, ozonlama işleminin yüksek maliyetli olmasına neden olur [4]. Bu nedenle, suda bozulan ozonun, yüksek reaktif özellik gösteren  $\text{OH}\cdot$  radikali üretimini arttırmaya yönelik için ileri oksidasyon prosesleri (İOP) geliştirilmiştir. [5]. Ozonlama prosesinde, hidrojen peroksit ilavesiyle ozon bozunumun başlaması hızlanır [1, 6]. Hidrojen peroksit ve  $\text{O}_3$  arasında meydana gelen reaksiyon ile  $\text{OH}\cdot$  radikali oluşturmaya yönelik gerçekleştirilen prosese, perokson adı verilmektedir [7]. Perokson prosesi ile organik madde gideriminde verim elde edilmesine rağmen hidrojen peroksit pahalı, saklanması ve taşınması zor olan bir kimyasal madde olduğu için bu prosesin efektif olduğu söylenemez [8]. Elektroperokson (E-perokson) prosesi,  $\text{OH}\cdot$  radikal üretimini arttırmaya yönelik geliştirilen yeni bir İOP'dir ve  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'in sistem içinde üretilmesi nedeniyle konvansiyonel peroksona göre daha güvenlidir.

E-perokson, ozon ve elektroliz olmak üzere iki farklı sistemin birleşimiyle meydana gelir. Ancak E-perokson prosesi, bireysel iki prosese göre çok daha iyi bozunma verimi sağlayabilmektedir [9]. E-perokson prosesi, ozonlama sistemine anot ve karbon bazlı bir katot içeren elektrooksidasyon düzeneğinin yerleştirilmesi ile elde edilir. E-perokson prosesinin en önemli noktası, ozon jeneratöründe oksijenden ozon üretimi esnasında kayıp olarak sisteme verilen oksijenin, karbon bazlı katot üzerinde  $\text{H}_2\text{O}_2$  üretimini sağlamasıdır [8]. Yüksek konsantrasyon ve miktarda ozon üretimi, ozon jeneratöründe kuvvetli bir elektriksel alandan kuru hava veya oksijen geçirilerek gerçekleştirilir. Ancak, ozon jeneratörünün oksijeni ozona dönüştürme verimi oldukça düşüktür. Bu durumda reaktör içerisine yüksek konsantrasyonda oksijen girişi söz konusudur. E-perokson prosesinde bu kayıp oksijen, katodik indirgenmeyle hidrojen perokside dönüşür. En son adımda, hidrojen peroksit daha sonra ortamdaki ozonla birleşerek  $\text{OH}\cdot$  radikali oluşur. Dolayısıyla,  $\text{OH}\cdot$  radikalinin,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  ve  $\text{O}_2$  gazlarının bir arada bulunduğu yüksek oksidasyon potansiyeline sahip bir ortam elde edilmiş olunur [10]. E-perokson prosesi oldukça yeni bir oksidasyon yöntemi olmakla birlikte bu proses ile yapılan ilk çalışma 2013

yılında atıksulardan boya giderimi üzerine gerçekleştirilmiştir [9]. Daha sonraki yıllarda, farklı boya maddesi içeren atıksular [11, 12], farmasötik ve diğer mikrokirletici türleri içeren atıksular [13-15], çamaşırhane atıksuları [16], sızıntı suyu [17], sentetik ve doğal yüzeysel sular [18, 19] olmak üzere pek çok atıksu örneğinde E-perokson prosesi çalışılmıştır. Bu çalışmaların sonuçlarına göre, konvansiyonel ozon sistemine elektrooksidasyon düzeneğinin yerleştirilmesi ile geliştirilen E-perokson sisteminde organik maddelerin bozunma veriminde artış gözlenmiştir. Giderim verimleri, hedef organik maddenin yapısına ve ozona karşı dayanımına, sucul ortamın pH'ına ve içeriğinde diğer organik/inorganik madde varlığına göre değişiklik göstermektedir [10]. Bu çalışmada, yüksek molekül ağırlıklı kompleks yapıdaki tannik asitlerin E-perokson prosesi ile oksidasyonu çalışılmıştır. Tannik asit, doğada bulunan tanenlerin suda çözünen spesifik bir formudur [20]. Tanenler toprakta bulunan doğal organik maddelerin bozunması sonucu doğada kendiliğinden bulunabileceği gibi ilaç endüstrisi, kâğıt ve kâğıt hamuru sanayi ve deri endüstrisi atıksularıyla doğaya karışabilir. Sularda fazla miktarda bulunması ile ortamın pH'sını düşürmesi sebebiyle tannik asitler toksik etki gösterebilmektedir [21]. Ozona karşı yüksek reaktivitesi olan doğal organik madde içeriğine sahip tannik asidin, ozon sisteminin E-peroksona dönüştürülmesi ile elde edilen oksidasyon şartlarında giderimi incelenmiştir. E-perokson prosesi ile tannik asidin organik yapısının bozunumu incelenmiş ve sonuçlar tek başına ozonlama ve tek başına elektrooksidasyon prosesleri ile karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur. Farklı ozon dozu ve akım yoğunluğunun E-perokson prosesi üzerindeki etkileri de ayrıca incelenmiştir.

## 2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

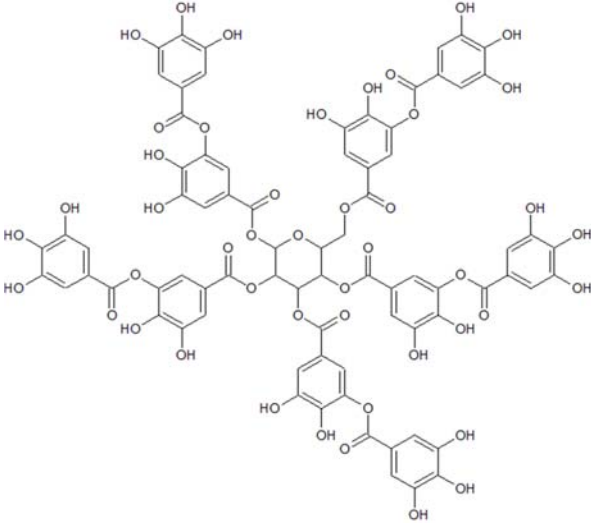
### 2.1. Tannik Asit Çözeltisinin Hazırlanması (Preparation of Tannic Acid Solution)

Bu çalışmada tannik asidin molekül formülü  $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$  ve moleküler ağırlığı 1701.206 g/mol (Şekil 1) olan ticari formu (Sigma Aldrich) son konsantrasyonu 100 mg/L olacak şekilde 0,05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Merck) içerisinde hazırlanmıştır. Hazırlanan tannik asit çözeltisinin başlangıç pH'sı 5,9 ve çözünmüş organik karbon (ÇOK) konsantrasyonu 38,62 mg/L'dir. Tüm çözeltiler ultra saf su ile hazırlanmıştır.

### 2.2. Karbon politetrafloroetilen katotların hazırlanması (Preparation of carbon-polytetrafluoroethylene cathode)

Karışım oranı 60/40 olan karbon siyahı ve politetrafloroetilen (PTFE) homojen hale getirilecek şekilde karıştırılmıştır. Alkol ile karıştırılarak dispersiyon haline getirilmiş ve sonrasında alkol uzaklaştırılmıştır. Dispersiyon halindeki karışımın nemi ayarlanarak karbon-PTFE kek haline getirilmiştir. Hazırlanan karışım, aralarında nikel mesh yerleştirilerek çelik döküm kalıba yerleştirilmiştir. Karışımın istenen formu alması için 5 MPa'lık basınç altında sıkıştırılmıştır. Son adım olarak, katot 350 °C'ye ayarlanmış kül fırınında 1 saat süreyle bekletilip ve fırında soğumaya

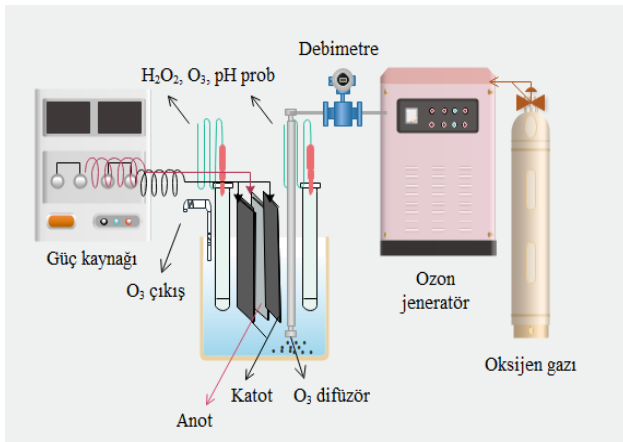
bırakılmıştır. Plaka halinde hazırlanan levhaların güç kaynağına bağlanabilmesi için gerekli elektriksel aksam tasarlanmış ve katotlar kullanıma hazır haline getirilmiştir.



**Şekil 1.** Tannik asidin kimyasal yapısı  
(The chemical structure of tannic acid)

### 2.3. Deneysel Çalışma Düzenegi (Experimental Setup)

E-perokson sistemi, oksijen gazı kaynağı, ozon jeneratörü, güç kaynağı, elektrokimyasal reaktörden oluşmaktadır (Şekil 2). Homojen çalışma şartlarının elde edilmesi için dairesel kesitli pleksiglas malzemeden yapılan reaktör tasarlanmıştır. Reaktör, içerisine 2 adet karbon PTFE katot (15 x 2 x 0,5 cm), 1 adet Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anot (15 x 1,5 x 0,1 cm) aralarında 0,7 cm olacak şekilde yerleştirilmiştir. Sızdırmazlığın sağlandığı üst kapak sistemi, ozon gazı beslemesi, numune alma noktası (aynı zamanda off-gas çıkışı) ve ölçüm problemlerinin (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> ve pH) yerleşeceği şekilde tasarlanmıştır. Tüm proseslerde, reaktör içerisine 800 mL tannik asit çözeltisi konulmuştur ve deneyler 40 min sürdürülmüştür. Deneylerin tamamı oda sıcaklığında (25 °C) gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 2.** E-perokson prosesinin deneysel düzenegi  
(Experimental Setup of E-peroxon process)

Ozon üretimi, jeneratör yardımıyla saf oksijen kaynaklı olarak gerçekleştirilmiştir. Oksijen tüpünün üzerinde bulunan regülatör ile istenen gaz basıncında oksijen beslemesi yapılmıştır. Reaktörün girişinde bulunan gaz debimetresi ile sisteme verilen ozon konsantrasyonu kontrol edilmiştir. Boru ucunda bulunan difüzör yardımıyla reaktöre ozon gazı beslenmiştir. Gaz halindeki ozon, aşağıdan yukarıya doğru hareketi esnasında suda çözünürken oluşan baloncuklar ile reaktör içerisinde tam karışım sağlanmıştır.

Elektrooksidasyon prosesi esnasında deneyler ozon jeneratörü kapalı olarak gerçekleştirilmiştir. Doğru akım güç kaynağından ayarlanan sabit akım şartlarında deneyler yürütülmüştür. Son olarak, bu iki farklı sistemin hibrit halde kullanılmasıyla gerçekleştirilen E-perokson prosesi ile tannik asit oksidasyonu çalışılmıştır. Verilen ozon ve elektrooksidasyon prosesleri aynı şartlar altında birlikte gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla, güç kaynağı ve ozon jeneratörü deney sırasında aynı anda çalıştırılmıştır. Tam karışimli reaktörün numune alma yerinden belirli zamanlarda numune alınarak deney parametrelerinin değişimi izlenmiştir.

### 2.4. Analitik yöntemler (Analytical Methods)

Tannik asit konsantrasyonu, Tyrosine metoduna [22] dayalı olarak çalışan Hach Co. marka ölçüm kiti kullanılarak spektrofotometrede gerçekleştirilmiştir. Numunelerin organik karbon içeriği Shimadzu marka Toplam Organik Karbon (TOK) cihazında 0-50 ppm aralığında oluşturulan kalibrasyon eğrisine ( $r^2 = 0.998$ ) dayalı olarak ölçülmüştür. Alınan numuneler 0,45 µm gözenek çapına sahip selüloz asetat filtreden geçirildikten sonra TOK cihazında ölçülmüş ve sonuçlar ÇOK konsantrasyonu olarak değerlendirilmiştir. Numunelerin dalga boyu taramaları 1 cm'lik kuvarz küvet kullanılarak Hach Co. spektrofotometrede gerçekleştirilmiştir. pH ve ORP ölçümleri Hanna marka multimetre ile ölçülmüştür.

Potasyum iyodür (KI), sodyum tiyosülfat (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ile titre edilerek [23] ozon gazı konsantrasyonu ölçülmüştür. Ozon gazı, reaktörün girişinde bulunan %2'lik KI çözeltisi içeren gaz yıkama şişesine belirli bir süre beslenmiştir. Süre sonunda erlene alınan KI çözeltisi üzerine 10 mL 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilerek, rengin koyu sarıya dönmesi sağlanmıştır. Önceden hazırlanan nişasta indikatörü ile maviye dönen renk, tekrar açık sarıya dönene kadar 0,1 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile titre edilmiştir. Sonuçta birim zamana karşı sisteme beslenen ozon gazı mg/L cinsinden hesaplanmıştır. Suya geçen çözünmüş ozon ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu ise Jumo GmbH & Co. analizör ile anlık olarak izlenmiştir. Sistemde üretilen OH• konsantrasyonu, OH• radikalının tereftalik asit ile reaksiyonu sonucu oluşan hidroksiteraftalik asidin (HTA) ölçümüne dayanan yöntemle [24] göre izlenmiştir. Çalışmanın bu kısmında, reaktöre 2 mM teraftalik asit konulmuş ve belirlenen şartlarda E-perokson reaksiyonu başlatılmıştır. Sistem içerisinde oluşan OH• radikali flüoresan özellik göstermeyen teraftalik asit ile reaksiyona girerek flüoresan ışımaya veren hidroksiteraftalik asit

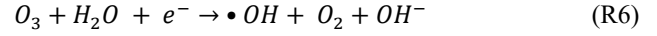
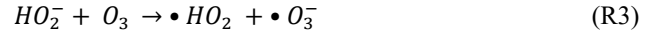
çözeltilisine dönüşmüştür. Belirli zaman aralıkları ile reaktörden çekilen numuneler, 5 mM NaOH çözeltisi içeren tüplere alınarak 45 dk bekletilmiştir. Hidroksiterafitalik asidin konsantrasyonu flüoresans spektrofotometresinde (Varian Cary Eclipse) oluşturulmuş kalibrasyona göre ( $r^2 = 0,997$ ) belirlenmiştir.

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

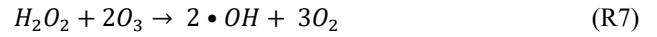
#### 3.1. Elektroperekson Prosesinde Oksidant Türlerin Üretimi (Production of Oxidant Species in Electroperoxone Process)

E-perokson prosesi içerisinde oksidant türleri oluşumu Şekil 3'de gösterildiği gibidir. Deneylerin bu aşamasında reaktör içerisine 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi eklenerek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub> konsantrasyonu izlenmiştir. Hidroksil radikali konsantrasyonu belirlenmesi esnasında 2 mM tereftalik asit kullanılmıştır.

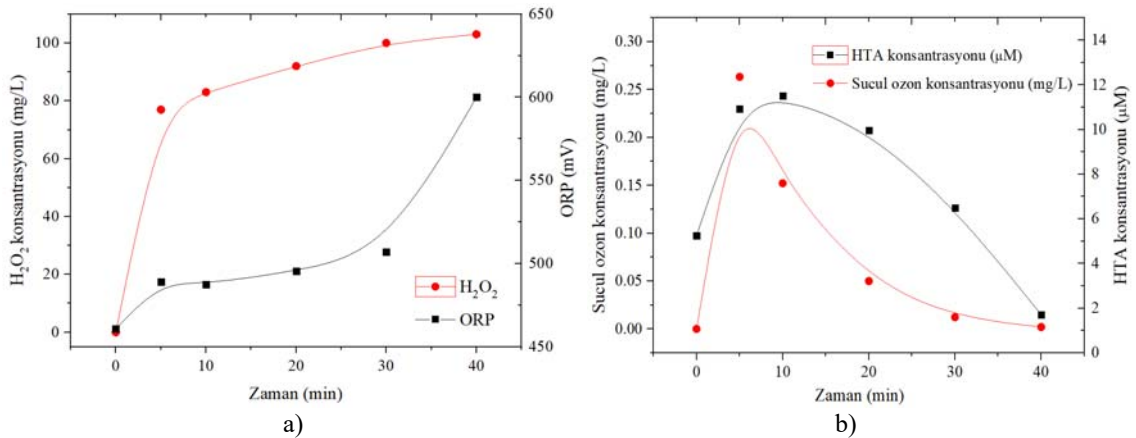
Şekil 3a'da görüldüğü gibi E-perokson prosesinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu sisteme sürekli oksijen girişi olması sebebiyle artmıştır. Ozon jeneratöründe ozona dönüşmeden reaktöre giren oksijen, karbon-PTFE katot yüzeyinde indirgenir ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oluşumu ile başlayan bir dizi reaksiyon gerçekleşir (Reaksiyon 1-5). Diğer yandan, Şekil 3b'de gaz halinde verilen ozonun suya geçerek çözünen konsantrasyonu izlenebilmektedir. Moleküler formdaki ozon oldukça kararsız yapısı ile hemen bozunur ve OH• radikali üretir (Reaksiyon 6). E-perokson şartlarında OH• radikali üretiminin bir diğer yolu ise çözünmüş ozonun, üretilen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile reaksiyona girmesidir (Reaksiyon 7) [25]. Bu reaksiyona dayalı olarak üretilen OH• radikali miktarı, reaktörün içerisine eklenen tereftalik asit ile oluşturduğu HTA asit konsantrasyonu cinsinden ifade edilmektedir (Şekil 3b). Şekil 3a'da görüldüğü gibi tüm bu oksidant türlerin varlığı genel olarak sistemin Redoks potansiyelini yani ORP değerini arttırmaktadır.



Genel olarak, E-perokson prosesi aşağıdaki reaksiyona göre tarif edilebilir;



Sözü edilen oksidant türlerin (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> ve OH• radikali) E-perokson sisteminde üretim kapasitesinin ozonlama ve elektrooksidasyondan daha yüksek olduğu önceki çalışmalarda gösterilmiştir [10]. E-peroksonun bu kapasitesi oksijenden elektrokimyasal H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oluşumunu sağlayan karbon bazlı katotlardan ileri gelmektedir [21]. Hidrojen oluşumu için aşırı gerilime ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dekompozisyonu için düşük katalitik aktiviteye sahip olmaları nedeniyle karbon bazlı elektrotlar, katodik O<sub>2</sub> indirgemelerinden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> üretmek için yaygın olarak kullanılmıştır [8]. Bakheet vd. [11], karbon-politetrafloroetilen (PTFE) katodu E-perokson prosesinde kullanmıştır. Sisteme öncelikle sadece oksijen gazı verilmiş, 60 min proses süresince üretilen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu lineer olarak artmış, ancak hidroksil radikali sistemde üretilmemiştir. Daha sonra ozon jeneratörü açılarak sisteme ozon ve oksijen gazı karışımı verilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Sonuçta, ilk 30 min boyunca OH• radikali konsantrasyonu artarken, ortamda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığı gözlenmemiştir. Ayrıca proses süresince sabit dozda ozon beslenmesine rağmen, ozon konsantrasyonunda azalma



**Şekil 3.** E-perokson prosesinde oksidant türlerin oluşumu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu ve Oksidasyon-Redüksiyon Potansiyeli (ORP) değişimi a) sucul ozon konsantrasyonunun değişimi ve OH• radikali üretimi b) (0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (OH• radikali ölçümünde 2 mM tereftalik asit) 0,5 A uygulanan akım 50 L/h ozon akış hızı 4,128 mg/L giriş O<sub>3</sub> gazı konsantrasyonu). [The formation of oxidant species during E-peroxone process, the change of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration and oxidation-reduction potential (ORP) (a) the change of aqueous ozone concentration and OH• radical formation (b) (0.05 M of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (in the case of OH• radical analysis 2 M of terephthalic acid is used) applied current of 0.5 A ozone flow rate of 50 L/h influent ozone gas concentration of 4.128 mg/L)]



gözlenmiştir. Böylelikle, üretilen ozon ve elektrokimyasal olarak üretilen  $H_2O_2$ ,  $OH\cdot$  radikali oluşturmak için tüketildiği tespit edilmiştir [11].

### 3.2. Elektroperekson, Ozonlama ve Elektrokoksiasyon

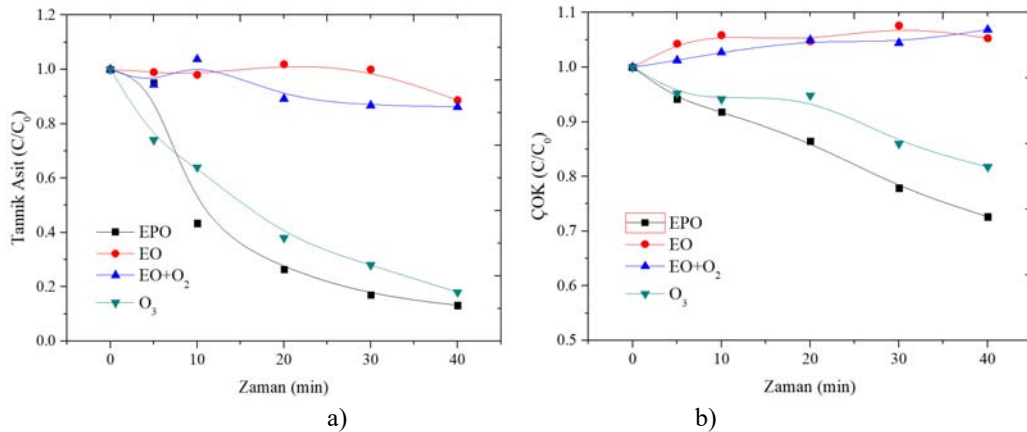
#### Proseslerinin Karşılaştırılması

(Comparison of Electroperoxone, Ozonation and Electrooxidation Processes)

Deneyler, ozonlama, elektrokoksiasyon ve E-perokson olarak 3 farklı sistemle gerçekleştirilip bu deneylerin sonuçları karşılaştırılmıştır. Bu üç prosesin yanı sıra, elektrokoksiasyon sırasında oksijen beslemesi yapılarak, sistemde ozon olmadan  $H_2O_2$  üretiminin etkisi değerlendirilmiştir.

Aynı deneysel şartlar altında yürütülen ozon, elektrokoksiasyon, oksijen beslemeli elektrokoksiasyon ve E-perokson proseslerinin karşılaştırmalı hali Şekil 4'de verilmiştir. Elektrokoksiasyon prosesi boyunca tannik asit konsantrasyonunun (Şekil 4a), hemen hemen değişmediğini, bir miktar bozulan tannik asit yapısının organik karbon içeren başka yapılara dönüşerek ÇOK artışına (Şekil 4b) neden olduğu görülmektedir. Elektrokoksiasyonda gerçekleşen anodik oksidasyonun, kompleks yapıdaki tannik asidi okside etmeye yeterli olmadığı görülmüştür. Aynı akımda yürütülen elektrokoksiasyon prosesine, 50 L/h debi ile oksijen beslemesi yapılarak deneysel çalışmalar tekrarlanmıştır. Elektrokoksiasyonda olduğu gibi tannik asit gideriminde hafif bir azalma ve ÇOK konsantrasyonunda artış gözlenmiştir. Bu sonuç ile organik maddelerin bozunmasında görev alan ana oksidantın  $OH\cdot$  radikali olduğu düşünülmektedir. Çünkü oksijen beslemeli elektrokoksiasyon ile elektrokimyasal  $H_2O_2$  üretim şartları yakalanmış olmasına rağmen (Bakınız R1), bu proses şartlarında tannik asit giderimi gerçekleşmemiştir. Bu durumda oksijenin katodik indirgenmesinden oluşan  $H_2O_2$ ,

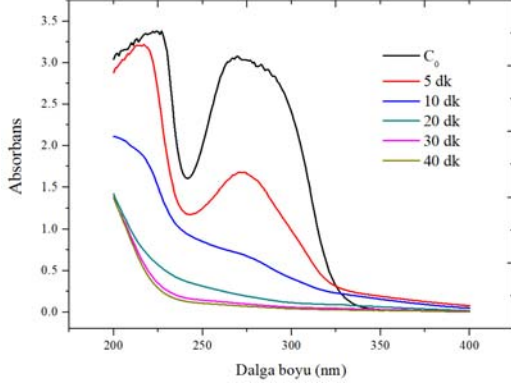
organik maddenin parçalanmasında görev almaktan ziyade, ozon ile reaksiyona girerek  $OH\cdot$  radikali üretimi sağlamaktadır. Nitekim  $H_2O_2$ 'nin doğrudan tannik asit oksidasyonu için kullanıldığı deneysel çalışmada [21], toplam organik karbon konsantrasyonu değişmemiştir. Diğer yandan, Şekil 4a ve Şekil 4b'de görülen ozon ve E-perokson sonuçlarına göre yüksek oranda tannik asit oksidasyonu ve bir miktar karbon mineralizasyonu gerçekleşmiştir. Şekil 4'de gösterildiği üzere, ozonlama prosesinde 40 min sonunda %82 tannik asit ve %19 ÇOK giderimi elde edilmiştir. Ozonlama prosesi ile tam bir organik madde mineralizasyonu sağlanması için 5 saatlik reaksiyon süresinin gerekli olduğu bir diğer çalışmada gösterilmiştir [21]. Aynı çalışmada, ozonlamanın yapıldığı deney koşullarında dışarıdan  $H_2O_2$  ilave (konvansiyonel perokson) ile sadece ozonlama ile aynı oranda tannik asit oksidasyonu sağlanmıştır. Sözü edilen konvansiyonel perokson yönteminde [21] ozonlamadan daha üstün bir oksidasyon veriminin sağlanmaması, E-perokson prosesinde  $H_2O_2$ 'in katot yüzeyinde elektrokimyasal olarak sürekli üretilmesini ön plana çıkarmaktadır. Çünkü E-perokson prosesinde  $OH\cdot$  radikali üretimi için  $H_2O_2$  ortamda hazır bir reaktant olarak bulunmaktadır. Şekil 4'de görüldüğü üzere, E-perokson prosesinde ozonlamaya göre kısmen daha fazla oksidasyon verimi sağlanmıştır. Ozon suda,  $1-10^3 M^{-1} s^{-1}$  hız sabiti ile moleküler ozon formunda ve/veya  $10^8-10^9 M^{-1} s^{-1}$  hız sabiti ile  $OH\cdot$  radikali formunda olmak üzere 2 yolla oksitlemeye girer. Moleküler ozon,  $OH\cdot$  radikalinden daha yavaş olmasına rağmen, reaksiyon ortamındaki konsantrasyonu daha fazladır [26, 27]. Konvansiyonel ozonlama sisteminde moleküler ozon, iki formda da oksidasyon için görev yaparken. E-perokson şartlarında ise daha fazla moleküler ozon,  $OH\cdot$  radikali oluşturmak üzere bozunur. Hidrojen peroksidin varlığında moleküler ozon,  $OH\cdot$  radikali oluşturmak üzere reaksiyona girer (Reaksiyon 7). Radikal üretimine katkıda bulunan bir diğer üretim yolu ise hidrojen peroksidin oluşturduğu diğer radikallerdir (Reaksiyon 3-5).



**Şekil 4.** Ozon ( $O_3$ ), elektrokoksiasyon (EO), oksijen beslemeli elektrokoksiasyon ( $EO+O_2$ ) ve e-perokson (EPO) proseslerinin karşılaştırılması, Tannik asit (TA) giderimi (a), ÇOK giderimi (b) (100 mg/L başlangıç tannik asit konsantrasyonu, pH 5,9 başlangıç, 0,5 A uygulanan akım, 50 L/h ozon akış hızı, 4,128 mg/L giriş  $O_3$  gazı konsantrasyonu).

[The comparison of ozone ( $O_3$ ), electrooxidation (EO), electrooxidation with  $O_2$  sparging ( $EO+O_2$ ), e-peroxone (EPO) processes upon removal of tannic acid (a), DOC abatement (b) (Initial tannic acid concentration of 100 mg/L, initial pH 5.9, applied current of 0.5 A, ozone flow rate of 50 L/h, influent ozone gas concentration of 4.128 mg/L)]

Tüm bu reaktiflerin tannik asit oksidasyonunda rol aldığı düşünülmektedir. E-perokson prosesi ile tannik asidin oksidasyonu sonucunda bozunması, Şekil 5’de sunulan UV dalga boyu taraması ile gösterilmektedir.



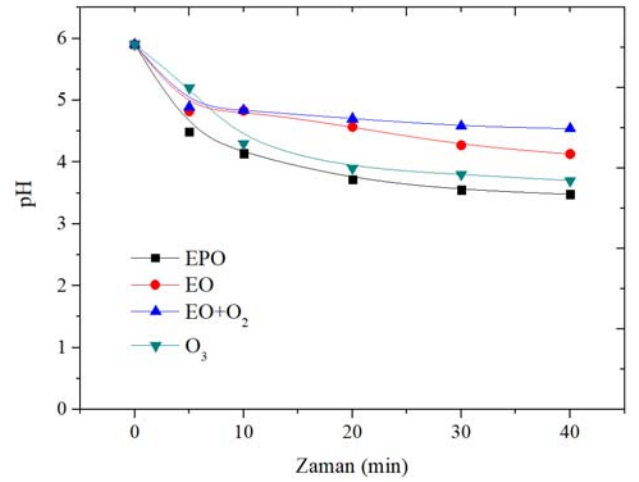
**Şekil 5.** E-perokson prosesinde UV dalga boyu taraması (100 mg/L başlangıç tannik asit konsantrasyonu pH 5,9 başlangıç 0,5 A uygulanan akım 50 L/h ozon akış hızı 4,128 mg/L giriş O<sub>3</sub> gazı konsantrasyonu).

[UV spectra of tannic acid oxidised in E-peroxone process (Initial tannic acid concentration of 100 mg/L initial pH 5.9 applied current of 0.5 A ozone flow rate of 50 L/h influent ozone gas concentration of 4.128 mg/L)]

Şekil 5’de E-perokson prosesinde periyodik zamanlara göre alınan numunelerin 200 ve 400 nm dalga boyu aralığında UV absorbans değişimi gösterilmektedir. Başlangıç numunesini ifade eden C<sub>0</sub> eğrisi 221 ve 270 nm dalga boylarında pik vermiştir. Tannik asit, glikoz molekülünün bağlı olduğu digallik yapılarından meydana gelen fenolik bir bileşiktir. Tannik aside asitlik özelliğini sağlayan digallik yapısındaki karboksil hidrojen gruplarıdır [21]. Başlangıçta 5,9 olan pH değeri, ozonlama ve E-perokson süresince düşüş göstermiştir (Şekil 6). Bu düşüş, tannik asidin oksidasyonu sonucu yapısındaki digallik asitlerin, gallik asitlere ve devam eden oksidasyon ile gallik asitlerin aromatik yapısının bozulmasıyla karboksilik asitlere dönüşen bir reaksiyon yolu izlenmesiyle gerçekleşmiştir. Ayrıca digallik yapılarının bağlı olduğu glikoz yapılarının polimerizasyonu sonucu glukonik, ketoglukonik, dikarboksilik, ketokarboksilik asitlere dönüştüğü düşünülmüştür [21]. Aromatik yapıların E-perokson prosesinde 5. min sonrasında parçalandığı Şekil 5’den anlaşılmaktadır. Ayrıca Şekil 4’de sunulan grafikler tekrar göz önüne alındığında, tannik asit okside olarak daha düşük moleküler ağırlıklı yapılara dönüşmüş ve ÇOK konsantrasyonu sağlayan organik asitler oluşmuştur. Sonuçta tannik asidin kompleks yapısının kırılması sonucunda biyolojik olarak bozunabilmesini kolaylaştırır. E-perokson ve ozonlama prosesi boyunca organik asitlerin oluşumuna bağlı olarak gözlenen pH değişimi Şekil 6’de gösterilmiştir.

E-perokson prosesinde sadece ozonlama ve sadece elektrooksidasyon proseslerine göre çok daha iyi bozunma verimi sağlanabildiği yapılan çalışmalar ile ortaya konmuştur [10]. Yuan vd. [9], E-perokson prosesi ile metilen

mavisi içeren atıksuyu giderimi üzerine çalışmışlardır. E-perokson ve ozonlamadan 2 saat sonra, toplam organik karbon (TOK) giderim verimleri sırasıyla %93 ve %22 oranında olmuştur. Diğer bir boyar madde olan Orange II içeren atıksuyun E-perokson prosesi ile giderimi Bakheet vd. [11] tarafından çalışılmıştır. E-perokson arıtımında, reaksiyon başlangıcında 4 min sonra rengin tamamıyla giderildiği ve 45 min sonra ise %95,7 oranında TOK giderimi sağlandığı görülmüştür. Ozon ve elektrooksidasyon arıtımlarında ise 90 min sonra sırasıyla, %55,6 ve %15,3 oranında TOK giderimi elde edilmiştir. Wang vd. [28] çalışmalarında; ozon, elektrooksidasyon ve E-perokson prosesleri ile 1,4-dioksan giderimini karşılaştırmışlardır. E-perokson reaksiyon hızı konvansiyonel ozonlama prosesinden 16 kat daha yüksek elde edilmiştir. Ozonlama sisteminin E-perokson dönüştürülmesiyle moleküler ozon maruziyeti azalır ve reaksiyonu OH• radikali domine eder. Bu reaksiyon şartları E-peroksonun uygulandığı su ve/veya atıksu bileşenine göre değişiklik gösterir. [29].



**Şekil 6.** Ozon (O<sub>3</sub>) elektrooksidasyon (EO) oksijen beslemeli elektrooksidasyon (EO+O<sub>2</sub>) ve elektroperokson (EPO) prosesleri süresince pH değişimi (100 mg/L başlangıç tannik asit konsantrasyonu pH 5,9 başlangıç 0,5 A uygulanan akım 50 L/h ozon akış hızı 4,128 mg/L giriş O<sub>3</sub> gazı konsantrasyonu).

[The change of pH during ozone (O<sub>3</sub>) electrooxidation (EO) electrooxidation with O<sub>2</sub> sparging (EO+O<sub>2</sub>), (Initial tannic acid concentration of 100 mg/L initial pH 5.9 applied current of 0.5 A ozone flow rate of 50 L/h influent ozone gas concentration of 4.128 mg/L)]

Moleküler ozon, çift bağlı karbon içeren aromatik yapıları (ozon reaktif maddeler) oksitlemeye eğilim gösterir. Doğal organik madde konsantrasyonunun fazla olduğu ortamlarda, moleküler ozon H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile reaksiyona girmek yerine (rxn hız sabiti ~ 150-1500 M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), ozon reaktif moleküllerle (rxn hız sabiti ~ 10<sup>3</sup>-10<sup>7</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) reaksiyona girmeyi tercih eder. Diğer yandan karboksilik gruplar ve diğer inaktive edilmiş aromatik yapılara karşı moleküler ozon, daha az reaktiftir (rxn hız sabiti ~ 0,01-100 M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) [6]. Ortamın düşük pH’sı ve tannik asidin doğal organik madde içeriği göz önüne alındığında reaksiyon başlarında moleküler ozonun daha etkin olduğu düşünülmektedir. İlerleyen dakikalarda tannik

asit oksidasyonu ile azalan pH'ya bağlı olarak oluşan karboksilik gruplar ve bozulan aromatik yapı göz önüne alındığında, oksidasyon daha çok OH• radikali tarafından gerçekleştirilmektedir. Diğer yandan, daha düşük pH şartlarında ozonun bozunması moleküler ozon formunda doğrudan oksidasyon davranışı göstermesi sebebiyle, ozonun bozunumuyla oluşan OH• radikali ile dolaylı oksidasyon bu şartlarda gelişmez. Ancak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile moleküler ozonun reaksiyona girmesi sonucu ve diğer yollarla oluşan serbest radikaller (R1-R7) tarafından gerçekleştirilen oksidasyon, ozonlama ve E-perokson prosesleri arasında elde edilen farkı yaratır.

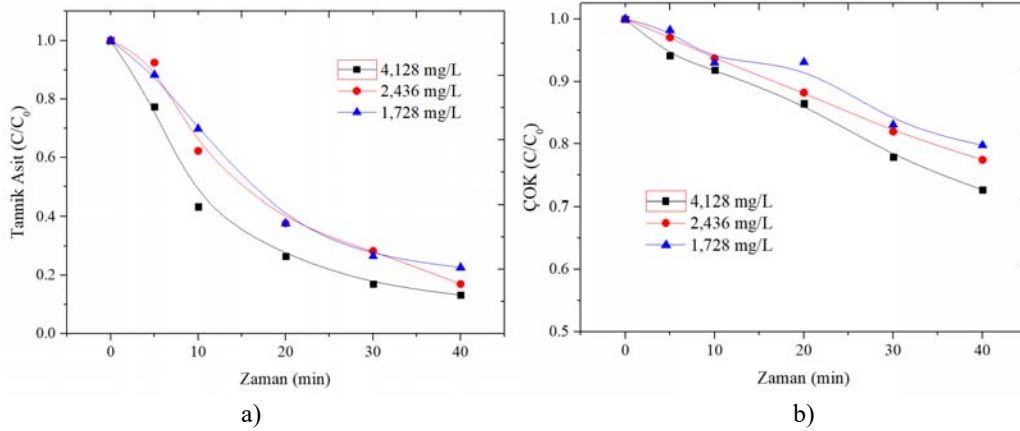
### 3.2. Ozon konsantrasyonu ve uygulanan akım değişiminin Elektroperokson prosesine etkisi (The effect of Ozone concentration and Applied Current Change on Electroperoxone Process)

E-perokson, ozonlama sisteminin modifiye edilmesi ile elde edilen bir ileri elektrokimyasal oksidasyon prosesidir. Ozonlama proseslerinde, sisteme beslenen ozon akış hızı ve ozon konsantrasyonu sistemi etkileyen en önemli parametrelerdir. Şekil 7'de sisteme beslenen ozon konsantrasyonun E-perokson prosesi verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

Aynı deneysel şartlarda sisteme beslenen ozon konsantrasyonun değiştirilmesi ile elde edilen sonuçlar Şekil 7'de sunulmuştur. Buna göre, ozon konsantrasyonu arttıkça tannik asit ve ÇOK giderimi kısmen artmıştır. En düşük ozon konsantrasyonu (1,728 mg/L), 4,128 mg/L'ye yükseltildiğinde E-perokson prosesinin 40. min sonunda tannik asit gideriminde %10 artış sağlanırken, ÇOK gideriminde %7 artış gözlenmiştir. Tannik asit sucul ortamda hızlıca hidrolize olabilen ve anyonik formda (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)•<sub>3</sub>COOC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)•<sub>2</sub>COO<sup>-1</sup>) bulunan bir organik maddedir. Elektrofilik yapıya sahip ozon, elektron verme özelliğine sahip fonksiyonel gruplar içermesi nedeniyle negatif yük taşıyan molekülleri oksitlemeye eğilimlidir [6, 30]. Ayrıca, tannik asidin başlangıçtaki düşük pH'sı ve

ilerleyen reaksiyon şartlarında organik asitlerin oluşmasıyla oluşan asidik ortamda moleküler ozon oksidasyonu, reaksiyonu domine eder. Ancak, konvansiyonel ozonlama sisteminde organik molekül ile reaksiyona girerek bozulan moleküler ozon, sistemin E-peroksona dönüştürülmesiyle H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile reaksiyona girmek üzere tükenir. Reaktöre beslenen ozon, sözü edilen yollarla sistemde tüketildiği için artan ozon konsantrasyonunu tannik asit oksidasyonunu arttırmaktadır. Diğer yandan, gaz fazındaki O<sub>3</sub> konsantrasyonunun artmasıyla, O<sub>3</sub>'ün gaz fazından sıvı faza kütle transfer oranını arttırdığı ve daha yüksek verimle organik madde giderimi sağladığı düşünülmüştür [10]. E-perokson sisteminde operasyon şartlarının sistemin ilaç etken maddesi (ibuprofen) giderim verimi üzerindeki etkileri araştırılmış ve sisteme beslenen ozon dozu arttıkça ibuprofen gideriminin arttığı gözlenmiştir [13]. Bir diğer ilaç etken maddesi (venlafaksin) ile yürütülen E-perokson çalışmasında [31], O<sub>3</sub> konsantrasyonunu yükselmesiyle, ÇOK ve venlafaksin gideriminin arttığı gözlenmiştir. Bu durum gaz fazından sıvı faza geçen ozon miktarının artışıyla ve daha fazla OH• radikali oluşumuyla ilişkilendirilmiştir.

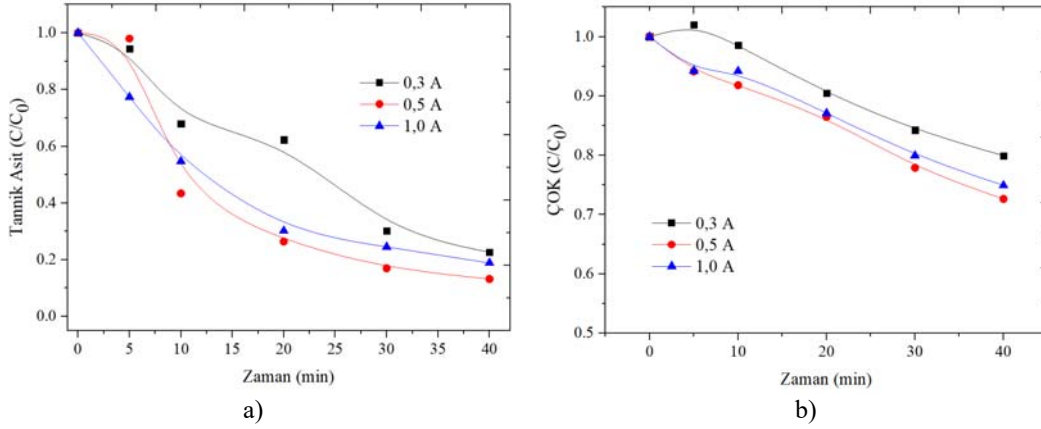
E-perokson prosesinde uygulanan akım, diğer şartlar aynı kalmak suretiyle değiştirilmiş ve sonuçlar Şekil 8'de sunulmuştur. Akımın 0,3 amperden 0,5 ampere yükseltilmesi belirgin ölçüde tannik asit (Şekil 8a) ve ÇOK giderim (Şekil 8b) verimini arttırmıştır. Akımdaki 1 ampere ulaşan artış, tannik asit oksidasyonunda daha fazla giderim sağlamamış ve 0,5 ampere yakın değerlerde sonuçlar vermiştir. Uygulanan akımdaki artış, katot yüzeyinde daha fazla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> üretilmesini sağlamaktadır ve çözeltide yeterli miktarda sulu O<sub>3</sub> bulunduğu zaman daha fazla OH• radikali sağlayabilmektedir. Ancak, Şekil 3b'de görüldüğü üzere sistemdeki sucul ozon konsantrasyonu yukarıda anlatılan sebeplerden dolayı zamanla azalmıştır. Yüksek akımda fazla üretilen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reaksiyona girecek miktarda sucul ozonla karşılaşmadığında kendi kendine bozunabilmektedir (Reaksiyon 8) [17].



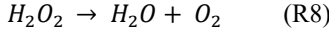
Şekil 7. E-perokson prosesinde sucul ozon konsantrasyonunun tannik asit giderimi a) ÇOK giderimi b) üzerine etkisi (100 mg/L başlangıç tannik asit konsantrasyonu pH 5,9 başlangıç 0,5 A uygulanan akım).

[The effect of ozone concentration change on the removal of tannic acid (a) DOC abatement (b) (Initial tannic acid concentration of 100 mg/L initial pH 5.9 applied current of 0.5 A)]





**Şekil 8.** E-perokson prosesinde uygulanan akımın tannik asit (TA) giderimi a) ÇOK giderimi b) üzerine etkisi (100 mg/L başlangıç tannik asit konsantrasyonu pH 5,9 başlangıç 50 L/h ozon akış hızı 4,128 mg/L giriş O<sub>3</sub> gazı konsantrasyonu). [The effect of the applied current change on the removal of tannic acid (a) DOC abatement (b) (Initial tannic acid concentration of 100 mg/L, initial pH 5.9 ozone flow rate of 50 L/h, influent ozone gas concentration of 4.128 mg/L)]



E-perokson prosesinde işletme şartlarının giderim verimi üzerindeki etkisi tartışıldığında, sucül ortama geçen ozon miktarının artırılması, akımın ise fazla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> üretimine sebep olmayacak şekilde ayarlanması gerekmektedir.

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

E-perokson, bilinen ozonlama sisteminin içine elektrooksidasyon mekanizmasını sağlayan anot ve katot materyallerin yerleştirilmesiyle gerçekleştirilen bir prostedir. E-perokson prosesi, ozonlama esnasında kayıp olarak sisteme verilen oksijenin hidrojen peroksit dönüştürülmesi esasına dayanır. Bu çalışmada, E-perokson prosesi ile oldukça kompleks yapıdaki tannik asit oksidasyonu çalışılmıştır. Ozon, elektrooksidasyon ve oksijen beslemeli elektrooksidasyon prosesleri ile karşılaştırmalı verilen sonuçlara göre, E-perokson tannik asit oksidasyonunda en yüksek verimi sağlamıştır. Tannik asidin aromatik yapısı ve başlangıç pH'sının düşük olması sebebi ile reaksiyon başlangıcında moleküler ozon, tannik asit oksidasyonunda görev almıştır. Katot yüzeyinde elektrokimyasal olarak üretilen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in, ozon ile reaksiyona girerek oluşturduğu OH• radikali, tannik asit oksidasyonunu bir miktar arttırmıştır. Zamanla azalan pH değeri ile ilişkilendirilen ve moleküler ozona karşı daha az reaktif olan karboksilik asitlerin oluşumundan OH• radikallerinin sorumlu olduğu düşünülmektedir. Çünkü aromatik yapıların bozunması ile moleküler ozon, artık H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile reaksiyona girme eğilimi göstermiş ve oksidasyondan sorumlu serbest radikallerin oluşumu hızlanmıştır. Ancak gittikçe düşen pH değerlerinde, OH• radikallerinin oksidasyon gücü azalmıştır. Tannik asit oksidasyonunda olduğu gibi E-perokson prosesinin mekanizması, oksitlenen yapının ozona karşı reaktivliğine, ortamın pH'sına, sisteme beslenen ozon dozuna ve uygulanan akıma bağlıdır. Ozonlamanın, E-peroksone dönüştürülmesi ile efektif verim sağlamak için OH• radikali üretimini sınırlayan reaksiyon şartlarından kaçınılması gerekmektedir.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 115Y732 proje numarası ile desteklenmiştir.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Chen H.-W., Kuo Y.-L., Chiou C.-S., You S.-W., Ma C.-M., Chang C.-T., Mineralization of reactive Black 5 in aqueous solution by ozone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of a magnetic catalyst, *J. Hazard. Mater.*, 174 (1-3), 795-800, 2010.
2. Duguet J., Basic concepts of industrial engineering for the design of new ozonation processes, *Ozone News*, 32 (6), 15-19, 2004.
3. Barrera-Díaz C., Cañizares P., Fernández F., Natividad R., Rodrigo M., Electrochemical advanced oxidation processes: an overview of the current applications to actual industrial effluents, *J. Mex. Chem. Soc.*, 58 (3), 256-275, 2014.
4. Gogate P. R., Pandit A. B., A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Adv. Environ. Res.*, 8 (3), 501-551, 2004.
5. Munter R., Advanced oxidation processes—current status and prospects, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 50 (2), 59-80, 2001.
6. Von Gunten U., Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Water Res.*, 37 (7), 1443-1467, 2003.
7. Barndok H., Hermosilla D., Cortijo L., Torres E., Blanco Á., Electrooxidation of industrial wastewater containing 1, 4-dioxane in the presence of different salts, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21 (8), 5701-5712, 2014.
8. Wang Y., The Electro-peroxone Technology as a Promising Advanced Oxidation Process for Water and Wastewater Treatment, *The Handbook of Environmental Chemistry Electro-Fenton Process*, vol 61, Zhou M., Oturan M., Sirés I., Springer, Singapore, 57-84, 2017.

9. Yuan S., Li Z., Wang Y., Effective degradation of methylene blue by a novel electrochemically driven process, *Electrochem. Commun.*, 29, 48-51, 2013.
10. Turkyay O., Ersoy Z. G., Barışçı S., Review—The Application of an Electro-Peroxone Process in Water and Wastewater Treatment, *J. Electrochem. Soc.*, 164 (6), E94-E102, 2017.
11. Bakheet B., Yuan S., Li Z., Wang H., Zuo J., Komarneni S., Wang Y., Electro-peroxone treatment of Orange II dye wastewater, *Water Res.*, 47 (16), 6234-6243, 2013.
12. Li X., Sun S., Zhang X., Liu G., Zheng C. R., Zheng J., Zhang D., Yao H., Combined electro-catazone/electro-peroxone process for rapid and effective Rhodamine B degradation, *Sep. Purif. Technol.*, 178, 189-192, 2017.
13. Li X., Wang Y., Yuan S., Li Z., Wang B., Huang J., Deng S., Yu G., Degradation of the anti-inflammatory drug ibuprofen by electro-peroxone process, *Water Res.*, 63, 81-93, 2014.
14. Guo W., Wu Q.-L., Zhou X.-J., Cao H.-O., Du J.-S., Yin R.-L., Ren N.-Q., Enhanced amoxicillin treatment using the electro-peroxone process: key factors and degradation mechanism, *RSC Advances*, 5 (65), 52695-52702, 2015.
15. Yao W., Wang X., Yang H., Yu G., Deng S., Huang J., Wang B., Wang Y., Removal of pharmaceuticals from secondary effluents by an electro-peroxone process, *Water Res.*, 88, 826-835, 2016.
16. Turkyay O., Barışçı S., Sillanpää M., E-peroxone Process for the Treatment of Laundry Wastewater: A Case Study, *J. Environ. Chem. Eng.*, 5 (5), 4282-4290, 2017.
17. Li Z., Yuan S., Qiu C., Wang Y., Pan X., Wang J., Wang C., Zuo J., Effective degradation of refractory organic pollutants in landfill leachate by electro-peroxone treatment, *Electrochim. Acta*, 102, 174-182, 2013.
18. Li Y., Shen W., Fu S., Yang H., Yu G., Wang Y., Inhibition of bromate formation during drinking water treatment by adapting ozonation to electro-peroxone process, *Chem. Eng. J.*, 264, 322-328, 2015.
19. Mao Y., Guo D., Yao W., Wang X., Yang H., Xie Y. F., Komarneni S., Yu G., Wang Y., Effects of conventional ozonation and electro-peroxone pretreatment of surface water on disinfection by-product formation during subsequent chlorination, *Water Res.*, 130, 322-332, 2018.
20. Govindaraj M., Muthukumar M., Bhaskar Raju G., Electrochemical oxidation of tannic acid contaminated wastewater by RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>/TaO<sub>2</sub>-coated titanium and graphite anodes, *Environ. Technol.*, 31 (14), 1613-1622, 2010.
21. Perkowski J., Dawidow U., Józwiak W. K., Advanced Oxidation of Tannic Acid in Aqueous Solution, *Ozone-Sci Eng*, 25 (3), 199-209, 2003.
22. Kloster M. B., Determination of tannin and lignin, *Journal American Water Works Association*, 66 (1), 44, 1974.
23. APHA, Standard methods for the examination of water and wastewater, 19 Edition, 1998.
24. Milan-Segovia N., Wang Y., Cannon F. S., Voigt R. C., Furness J. C., Comparison of hydroxyl radical generation for various advanced oxidation combinations as applied to foundries, *Ozone-Sci Eng*, 29 (6), 461-471, 2007.
25. Fischbacher A., von Sonntag J., von Sonntag C., Schmidt T. C., The •OH radical yield in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+O<sub>3</sub> (peroxone) reaction, *Environ. Sci. Technol.*, 47 (17), 9959-9964, 2013.
26. Kim J. K., Metcalfe I. S., Investigation of the generation of hydroxyl radicals and their oxidative role in the presence of heterogeneous copper catalysts, *Chemosphere*, 69 (5), 689-696, 2007.
27. Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today*, 53 (1), 51-59, 1999.
28. Wang H., Bakheet B., Yuan S., Li X., Yu G., Murayama S., Wang Y., Kinetics and energy efficiency for the degradation of 1, 4-dioxane by electro-peroxone process, *J. Hazard. Mater.*, 294, 90-98, 2015.
29. Wang H., Zhan J., Yao W., Wang B., Deng S., Huang J., Yu G., Wang Y., Comparison of pharmaceutical abatement in various water matrices by conventional ozonation, peroxone (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), and an electro-peroxone process, *Water Res.*, 130, 127-138, 2018.
30. Kerc A., Bekbolet M., Saatci A. M., Sequential oxidation of humic acids by ozonation and photocatalysis, *Ozone-Sci Eng*, 25 (6), 497-504, 2003.
31. Xiang Li Y. W., Jian Zhao, Huijiao Wang, Bin Wang, Jun Huang, Shubo Deng, Gang Yu, Gang, Electro-peroxone treatment of the antidepressant venlafaxine: Operational parameters and mechanism, *J. Hazard. Mater.*, 10, 2015.