

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

AMOKSİSİLİN İLAÇ ETKEN MADDESİNİN ELEKTROKİMYASAL
ARITIMINDA TİTANYUM ÜZERİNE PLATİN (Ti/Pt) VE BOR KATKILI
ELMAS ELEKTROTLARIN (BDD) PERFORMANS KARŞILAŞTIRILMASI

AKIN KAÇAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. ABDURRAHMAN AKYOL

ŞUBAT 2024

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**AMOKSİSİLİN İLAÇ ETKEN MADDESİNİN ELEKTROKİMYASAL
ARITIMINDA TİTANYUM ÜZERİNE PLATİN (Ti/Pt) VE BOR KATKILI
ELMAS ELEKTROTLARIN (BDD) PERFORMANS KARŞILAŞTIRILMASI**

AKIN KAÇAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. ABDURRAHMAN AKYOL

ŞUBAT 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**PERFORMANCE COMPARISON OF PLATINUM ON TITANIUM (Ti/Pt) AND BORON
DOPPED DIAMOND ELECTRODES (BDD) IN THE ELECTROCHEMICAL TREATMENT
OF THE PHARMACEUTICAL ACTIVE SUBSTANCE OF AMOXICILLIN**

AKIN KAÇAR

A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

ADVISOR: PROF. DR. ABDURRAHMAN AKYOL

ŞUBAT 2024

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 30/01/2024 tarih ve 2024/09 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 09/02/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Akın KAÇAR'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof.Dr. Abdurrahman AKYOL

ÜYE

: Doç.Dr. Serdar KARA

ÜYE

: Doç.Dr. Erhan GENGEÇ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Dünya genelinde ilaç kullanımı son yıllarda artış göstermiştir. Artan nüfus, yaşanan pandemiler ve endüstrileşme gibi etkenler bu artışın en önemli nedenlerindendir. Tüm bu gelişmelerin sonucu olarak su kaynaklarında ilaç etken madde konsantrasyonları da artış göstermiştir. Daha yaygın bilinen ve kullanılan geleneksel arıtma yöntemleri ilaç etken maddelerinin arıtımı için yeterli olmamaktadır. Bu yöntemlere alternatif olarak ileri arıtma yöntemleri kullanılabilir. Yapılan bu tez çalışmasında da analiz edilen elektrooksidasyon prosesi ilaç etken maddelerinin arıtımı için tercih edilen bir sistem halini almaktadır.

Proses genel hatlarıyla anot, katot ve çözelti içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar neticesinde $\bullet\text{OH}$, klorlu bileşikler veya diğer reaktiflerin oluşarak organik maddeleri CO_2 ve H_2O 'ya kadar parçalamasına dayanır. Elektrooksidasyon prosesi arıtma çamuru oluşturmadığı ve fazla kimyasal tüketimine neden olmadığı için alternatif bir çevre dostu teknolojidir.

Yapılan tez çalışmasında amoksisilin isimli antibiyotiğin elektrooksidasyon prosesi ile giderilmesi üzerine çalışılmıştır. Ti/Pt elektrotu anot olarak kullanılırken katot olarak da paslanmaz çelik kullanılmıştır. Ek olarak aynı deneyler BDD elektrot ile de tekrarlanarak toplam organik karbon (TOK) ve amoksisilin giderim verimi değerleri üzerinden karşılaştırması yapılmıştır. Akım yoğunluğu, kirletici konsantrasyonu, pH, elektrolit türü ve iletkenlik parametreleri ile proses optimizasyonu için deneyler yapılmıştır.

Deney sonuçlarına göre elektrolit miktarının artması Ti/Pt elektrotta verimi artırırken BDD elektrotta verimin düşmesine sebep olmuştur. Yapılan akım yoğunluğu deneylerinde her iki elektrotta da akım yoğunluğu artıkça giderim verimi artmıştır. TOK giderim verimlerine göre BDD 'de 100 A/m^2 de %62 iken 600 A/m^2 de %91'e kadar çıkmıştır. Ti/Pt elektrotta ise 100 A/m^2 de verim %19.6 olurken 600 A/m^2 de %55.1'tir. Karşılaştırması yapılan tüm parametrelerde BDD elektrot Ti/Pt elektrottan daha çok TOK ve AMX giderim verimine sahiptir.

Anahtar Kelimeler: İleri Oksidasyon Prosesleri, Elektrooksidasyon, İlaç Atık Suyu, Amoksisilin, BDD, Ti/Pt.

SUMMARY

The use of medicines worldwide has increased in recent years. Factors such as increasing population, pandemics and industrialization are the most important reasons for this increase. As a result of all these developments, drug active substance concentrations in water resources have also increased. The more widely known and used traditional purification methods are not sufficient for the purification of drug active ingredients. Advanced purification methods can be used as an alternative to these methods. The electrooxidation process, which is also analyzed in the thesis study, is becoming a preferred system for the treatment of drug active substances.

In general, the process is based on the formation of $\bullet\text{OH}$, chlorinated compounds or other reagents as a result of reactions taking place in the anode, cathode and solution and breaking down organic substances to CO_2 and H_2O . Electrooxidation process is an alternative environmentally friendly technology because it does not form treatment sludge and does not cause excessive chemical consumption.

In the thesis study, it was studied on the elimination of antibiotic named amoxicillin by electrooxidation process. While the Ti/Pt electrode is used as anode, stainless steel is used as cathode Motif. In addition, the same experiments were repeated with the BDD electrode and a comparison was made on the values of total organic carbon (TOC) and amoxicillin removal yield. Experiments were conducted for process optimization with current density, contaminant concentration, pH, electrolyte type and conductivity parameters.

According to the results of the experiment, an increase in the amount of electrolyte increased the efficiency at the Ti/Pt electrode, while it caused a decrease in the efficiency at the BDD electrode. In the current density experiments performed, the removal efficiency increased as the current density increased at both electrodes. According to the filling efficiency, it has increased from 62% at 100 A/m^2 to 91% at 600 A/m^2 in BDD. In the Ti/Pt electrode, the efficiency is 19.6% at 100 A/m^2 , while it is 55.1% at 600 A/m^2 . In all the parameters compared, the BDD electrode has a higher TOC and AMX removal efficiency than the Ti/Pt electrode.

Keywords: Advanced Oxidation Processes, Electrooxidation, Pharmaceutical Wastewater, Amoxicillin, BDD, Ti/Pt.

TEŞEKKÜR

1998 yılında başlamış olduğum ama özel sebeplerden dolayı yarıda bırakmak zorunda kaldığım yüksek lisans çalışmamın bitirilmesinde, bir yıl boyunca değerli bilgilerini bizlerle paylaşan hocam Prof. Dr. Abdurrahman AKYOL'a

Tez çalışmam boyunca laboratuvar ve tez yazımında yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Dilara ÖZTÜRK, Selver KONUK ve Beyzanur GÜZEL'e,

Ve çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan eşim Mehtap KAÇAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	1
2. İLAÇ ATIKSULARI	2
2.1. Amoksisilin (AMX)	2
3. ARITMA YÖNTEMLERİ	4
4. İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ	5
4.1. Fotolitik Prosesler	6
4.1.1. UV	6
4.2. Kimyasal Prosesler	6
4.2.1. Ozon (O ₃)	7
4.2.2. Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂)	7
4.2.3. Ozon/ H ₂ O ₂	8
4.2.4. Fenton	8
4.3. Fotokimyasal Prosesler	9
4.3.1. Ozon/UV	10
4.3.2. H ₂ O ₂ /UV ve H ₂ O ₂ /UV/Ozon	10
4.3.3. H ₂ O ₂ /Fenton/UV	11
4.4. Fiziksel Prosesler	13
4.4.1. Ultrasonik Oksidasyon	13
4.5. Fotokataliz	15
4.5.1. Fotokatalitik Oksidasyon	15
5. ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER	18
5.1. Elektrofenton	18
5.2. Elektrokoagülasyon	20
5.3. Elektrooksidasyon	22
6. MATERYAL VE YÖNTEM	25
6.1. Deney Düzenegi	25
6.2. Deneylerin Yürütülmesi	27

6.3. Analizler ve Kullanılan Cihazlar	27
6.3.1. Serbest Klor Analizi	27
6.3.2. Scanning Electron Microscopy (SEM) Analizi	28
6.3.3. X Ray Diffraction (XRD) Analizi	29
6.3.4. Cyclic Voltammetry (CV) Analizi	30
6.3.5. Toksisite Analizi	33
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
7.1. Elektrolit Türünün Etkisi	35
7.2. İletkenliğin Etkisi	39
7.3. Akım Yoğunluğunun Etkisi	42
7.4. Amoksisilin Konsantrasyonunun Etkisi	46
7.5. pH'ın Etkisi	49
7.6. Serbest Klor Oluşum Miktarı	53
7.7. Toksisite Analizi	55
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	69
TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR	70

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

I	: Akım
j	: Akım yoğunluğu
T	: Sıcaklık
t	: Süre
ng	: Nanogram
AMX	: Amoksisilin
BDD	: Bor katkılı elmas elektrot
DC	: Doğru akım
EC	: Elektrokoagülasyon
EF	: Elektrofenton
EO	: Elektrooksidasyon
KMO	: Karışık metal oksit
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TOK	: Toplam Organik Karbon
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür bölge spektroskopisi
UV	: Ultraviyole

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Amoksisilin.	3
Şekil 4.1: İleri oksidasyon yöntemlerinin gruplandırılması.	5
Şekil 4.2: Kimyasal proseslerin gruplandırılması.	6
Şekil 4.3: Fotokimyasal proseslerin gruplandırılması.	9
Şekil 4.4: Ultrasonik oksidasyon prosesinin reaksiyon şeması.	15
Şekil 5.1: Elektrofenton prosesinin reaksiyon şeması.	19
Şekil 5.2: Elektrokoagülasyon prosesinin reaksiyon şeması.	21
Şekil 5.3: Elektrooksidasyon prosesinin reaksiyon şeması.	23
Şekil 6.1: Elektrooksidasyon deney düzeneği.	26
Şekil 6.2: Ti/Pt ve BDD elektrotların görselleri.	26
Şekil 6.3: BDD elektrotun SEM görselleri.	28
Şekil 6.4: Ti/Pt elektrotun SEM görselleri.	29
Şekil 6.5: BDD elektrotun XRD grafiği.	29
Şekil 6.6: Ti/Pt elektrotun XRD grafiği.	30
Şekil 6.7: BDD ve Ti/Pt elektrotların karşılaştırmalı LSV grafiği.	31
Şekil 6.8: BDD elektrot için dönüşümlü voltamogram grafiği.	32
Şekil 6.9: Ti/Pt elektrot için dönüşümlü voltamogram grafiği.	33
Şekil 7.1: Elektrolit türünün Toplam Organik Karbon (TOK) giderim verimine etkisi.	37
Şekil 7.2: Elektrolit türünün Amoksisilin (AMX) giderim verimine etkisi.	38
Şekil 7.3: İletkenliğin Toplam Organik Karbon (TOK) giderim verimine etkisi.	40
Şekil 7.4: İletkenliğin Amoksisilin (AMX) giderim verimine etkisi.	41
Şekil 7.5: Akım Yoğunluğunun TOK giderim verimine etkisi.	44
Şekil 7.6: Akım Yoğunluğunun Amoksisilin (AMX) giderim verimine etkisi.	45
Şekil 7.7: Amoksisilin Konsantrasyonunun TOK giderim verimine etkisi.	47
Şekil 7.8: Amoksisilin Konsantrasyonunun AMX giderim verimine etkisi.	48
Şekil 7.9: pH değerinin BDD ve Ti/Pt için Toplam Organik Karbon (TOK) giderim verimine etkisi.	50
Şekil 7.10: pH değerinin Toplam Organik Karbon (TOK) giderim verimine etkisi.	51
Şekil 7.11: pH değerinin Amoksisilin (AMX) giderim verimine etkisi.	52
Şekil 7.12: Saf Su ve AMX de oluşan serbest klor miktarının değişimi.	54

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 4.1: H ₂ O ₂ /Fenton/UV proseslerinin kullanıldığı çalışmalar.	13
Tablo 4.2: US prosesinin kullanıldığı çalışmalar.	14
Tablo 4.3: Fotokatalitik oksidasyon çalışmaları.	17
Tablo 5.1: Elektrofenton prosesinin uygulandığı çalışmalar.	19
Tablo 5.2: Elektrokoagülasyon prosesinin uygulandığı çalışmalar.	21
Tablo 5.3: Elektrokoksidasyon çalışmaları.	23
Tablo 7.1: Yapılan seyreltmeler karşısında BDD ve Ti/Pt elektrotları için mortalite oranları tablosu.	55

1. GİRİŞ

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

İlaç atıksularının neden olduğu çevresel zarar hakkında son yıllarda birçok çalışma yapılmaktadır. Atıksularda bulunan ilaç etken maddelerinin varlığı su ekosistemi ve insan sağlığı için tehlikeye neden olmaktadır. Literatürde bulunan pek çok çalışmada su ortamlarında ilaç etken maddelerinin, hormonların ve diğer organik maddelerin varlığından bahsedilmiştir [Kolpin vd., 2002; Fekadu vd., 2019]. Konvensiyonel atıksu arıtma prosesleriyle yeterince giderilemeyen bu bileşikler suda yaşayan mikro ve makro organizmaların sistemlerinde zararlı etkilere sahiptirler [Molinari vd., 2020; Fatta-Kassinos vd., 2010].

Halk sağlığı ve çevre açısından potansiyel olumsuz etkilerinden dolayı atıksuda bulunan ilaç etken maddelerinin mevcudiyeti artan bir endişe kaynağı olmaktadır. Bu nedenle bu ilaç etken maddelerinin atıksulardan etkin bir şekilde giderilmesi için ileri arıtma yöntemleri umut vadetmektedir. Bunlara; fenton, elektrokimyasal arıtma yöntemleri, ozon ve UV (Ultraviyole) 'nin hibrit kullanımı, ultrasonik oksidasyon gibi yöntemler örnek verilebilir. Bu yöntemlere ek olarak adsorpsiyon ve membran filtrasyonu gibi uygulamalar da eklenebilir. Genel olarak bu yöntemler geleneksel yöntemlere göre daha yüksek giderim verimlerine sahiptir.

Bu tez çalışmasında da ekosistemi ve su kaynaklarını tehdit eden ilaç etken maddelerinin arıtımı için ileri arıtma yöntemlerinden elektrooksidasyon prosesi araştırılmıştır. Elektrooksidasyon prosesi organik maddeleri mineralizasyona kadar parçalamasının yanısıra ikincil kirlilik oluşturmaması nedeniyle tercih edilmiştir.

Yapılan çalışmada sık kullanılan bir antibiyotik olan amoksisilin su ortamından arıtılması üzerine çalışılmıştır. Yapılan deneylerde elektrot tipi, elektrolit türü, iletkenlik, kirletici konsantrasyonu, pH ve akım yoğunluğu parametrelerinin toplam organik karbon (TOK) ve amoksisilin giderim verimlerine etkileri araştırılmıştır.

2. İLAÇ ATIKSULARI

İlaç atıksuları çevrede uzun vadeli ve kalıcı etkileri olabilecek antibiyotikler, analjezikler ve hormonlarında bulunduğu çok çeşitli bileşikler içermektedir [Fatta-Kassinos vd., 2010]. Küresel olarak ilaç kullanımının artması ve ilaçların konvensiyonel arıtma prosesleriyle giderimine karşı gösterdiği direnç sebebiyle bu bileşiklerin çevresel etkileri daha da kötü bir hale getirmiştir [Ortúzar vd., 2022].

Sucul ortamda bulunan ilaç etken maddeleri; balıklarda ve diğer organizmaların endokrin sistemlerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır [Fekadu vd., 2019]. Ayrıca ekosistemde biriken ilaç etken maddeleri antibiyotiğe dirençli bakterilerin çoğalmasına neden olmaktadır. Bu da halk sağlığı için tehdit oluşturmaktadır. [Fatta-Kassinos vd., 2010].

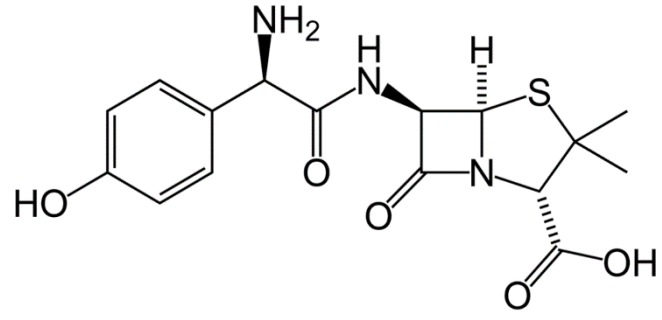
İlaç etken maddeleri su kaynaklarına; hastane, ilaç üretimi yapan fabrikalar ve evsel atıksular yoluyla ulaşmaktadırlar. Ayrıca su ürünleri yetiştiriciliği, hayvancılık ve tıpta kullanılan antibiyotik ve diğer ilaç grupları da kirliliği artıran diğer bir unsurdur.

2.1. Amoksisilin (AMX)

Molekül formülü $C_{16}H_{19}N_3O_5S$ olan ve molekül formülü Şekil 2.1’de verilen amoksisilin molekül ağırlığı da 365.40 g/mol’dür. Amoksisilin solunum, idrar yolu ve deride oluşan bakteriyel enfeksiyonların tedavisi ve önlenmesinde kullanılan bir antibiyotiktir. Hem insan hem de hayvan sağlığında kullanım alanına sahiptir [Yasmeen vd., 2016].

Amoksisilin vücutta zayıf emilimi nedeniyle %80 ile %90 oranında vücuttan atılır. Atılan amoksisilin çevreye ulaşır ve atık suda 127.49 ng/L konsantrasyonlarına ulaşır. Ayrıca, amoksisilin gibi antibiyotiklerin topraklara ulaşarak bitki büyümesi üzerinde olumsuz etkileri olabileceği ve bu durumun insan ve çevresel sağlık için potansiyel riskler oluşturabileceği belirtilmiştir [Cela-Dablanca vd., 2022].

Literatürden edinilen diğer bir bilgiye göre yeraltı suları ve içme suyu kaynaklarında amoksisilin gibi çeşitli ilaç atıksularına rastlanmıştır [Jari vd., 2022]. Mohammadi vd., (2022) göre yüzey sularındaki amoksisilin konsantrasyonu 48 mg/L olarak raporlanmış olup hastane atıksuları için ise bu değerler 28 ve 7.7 mg/L arasında değişmektedir. Endüstriyel atıksularda ise bu değer daha da artmaktadır.



Şekil 2.1: Amoksisilin [de Marco vd., 2017].

3. ARITMA YÖNTEMLERİ

İlaç atıksularının arıtımı için fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Kimyasal proseslere, kimyasal çöktürme ve adsorpsiyon örnek olarak verilebilir [Madenli vd., 2021]. Biyolojik proseslerde ise stabilizasyon havuzları, aktif çamur, anaerobik arıtma ve membran biyoreaktörleri gibi sistemler bulunmaktadır. Fiziksel yöntemlerde de çökeltme, flotasyon, filtrasyon ve adsorpsiyon yöntemleri mevcuttur [Özgüven vd., 2021].

Bu geleneksel atıksu arıtma prosesleri ilaç etken maddelerin giderilmesinde yeterli etkiyi gösterememektedir. Örneğin biyolojik yöntemlerle arıtmada tamamen giderim sağlanması zorlu bir süreç olabilir [Odabasi vd., 2018]. Bu yöntemlerin dışında literatür bu proseslerin ilaç etken maddelerinin giderimi için daha gelişmiş arıtma yöntemlerine duyulan ihtiyacı vurgulamaktadır [Molinari vd., 2020]. Sürdürülebilir ve verimli atıksu arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi, ilaç etken maddelerinin neden olduğu çevresel zararın giderilmesinde oldukça önemlidir. Bu nedenle ileri arıtma yöntemleri iyi bir alternatif olarak araştırılmaktadır. Bu yöntemler elektrokimyasal oksidasyon, fotokatalitik oksidasyon, ozon/UV, fenton, ultrasonik oksidasyon, ozon/H₂O₂ şeklinde sıralanabilir.

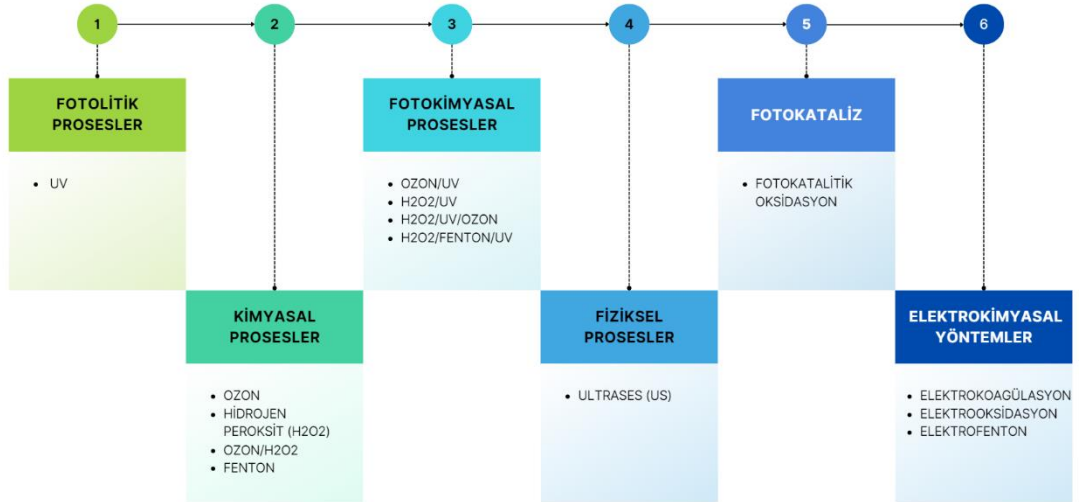
Bu yöntemlerden elektrokimyasal oksidasyon bu kirleticilerin gideriminde umut vadetmektedir. Etkin giderim verimleri ve nispeten düşük maliyetleri sebebiyle ilaç atıksularının arıtımı için önemli bir alternatiftir. Ayrıca ikincil kirletici oluşturmamaları ve giderim verimlerindeki başarı sayesinde son yıllarda üzerinde birçok çalışma yapılmaktadır.

4. İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ

İleri oksidasyon prosesleri (AOP) organik kirleticilerin giderilmesiyle atık suların arıtılması için umut vadeden teknolojilerden oluşan proseslerdir. Bu prosesler sırasında çeşitli organik kirleticileri oksitleyebilen yüksek oranda reaktif hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) ve diğer oksidanlar oluşmaktadır [Matta vd., 2010].

İleri oksidasyon prosesleri Şekil 4.1 de görüldüğü üzere fotolitik, kimyasal ve fiziksel, fotokimyasal prosesler, fotokataliz ve elektrokimyasal yöntemler olarak gruplandırılabilir.

İleri oksidasyon yöntemleri yüksek verimlilik, nispeten düşük maliyet, ikincil kirletici oluşturmamaları ve çevre dostu olmaları gibi avantajlara sahiptirler [Tang vd., 2021]. Bunun yanında bazı ileri oksidasyon işlemleri sırasında daha toksik ara ürünler oluşabileceği ihtimali de göz önünde bulundurulmalıdır [Iqbal vd., 2014]. Genel olarak ileri oksidasyon prosesleri kirleticilerin atıksulardan uzaklaştırılması için çok yönlü ve etkili teknolojilerdendir.



Şekil 4.1: İleri oksidasyon yöntemlerinin gruplandırılması.

4.1. Fotolitik Prosesler

4.1.1. UV

UV ışığı, insanlar tarafından görülebilen daha kısa dalga boyuna sahip spektral aralıktır. UV spektrumu üç bölgeye ayrılır. Bunlar UVA, UVB ve UVC'dir. UVA 315 ile 400 nm arasında, UVB 280 ile 315 nm arasında ve UVC 280 ile 100 nm arasında bulunmaktadır [Cronin vd., 2016].

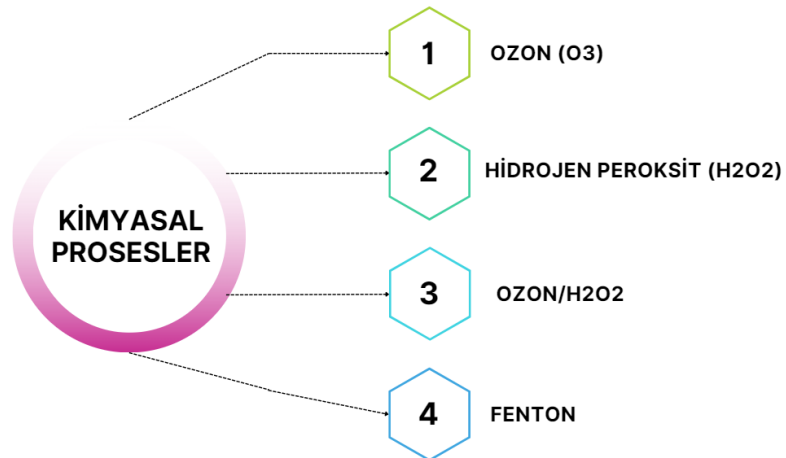
UV, patojenlere karşı geniş spektrum etkinliği ve dezenfeksiyon sırasında yan ürün oluşturmaması nedeniyle su ve atıksu dezenfeksiyonu için en ilgi çeken yöntemlerden biridir [Zhou vd., 2017].

Genel olarak UV prosesi diğer ileri oksidasyon yöntemleri ile hibrit olarak kullanılmaktadır. UV ışığı reaktif radikaller üretmek için oksidanları aktive ederek ileri oksidasyon yöntemlerinin etkinliğini artırmaktadır. Klor, persülfat ve H_2O_2 gibi oksidanların aktive edilmesi için UV prosesi en öne çıkan teknolojilerden biridir.

Uygun maliyetli olması ve ikincil kirletici oluşturmaması nedeniyle sürdürülebilir yeşil bir teknoloji olarak tercih edilmektedir [Hoang vd., 2024].

4.2. Kimyasal Prosesler

İleri oksidasyon proseslerinin alt başlığı olan kimyasal prosesler Şekil 4.2 de gösterilmiştir.



Şekil 4.2: Kimyasal proseslerin gruplandırılması.

4.2.1. Ozon (O₃)

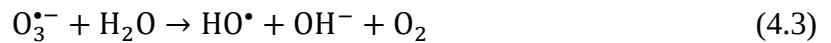
Ozon, oda sıcaklığında oksijene dönüşen (denklem 4.1) ve böylece ikincil bir kirletici oluşturmeyen kararsız bir gazdır.



Yüksek redoks potansiyeli ve güçlü dezenfektan etkisine rağmen ozonun doğrudan oksidasyonu yavaş bir bozunma oranına sahiptir. Böylece organik maddelerin mineralizasyonunda zayıf bir etki göstermektedir.

Ozonun oksidasyon etkisini artırmak için farklı yaklaşımlar bulunmaktadır. Bunlardan bazıları H₂O₂ ilavesi, UV ışık kaynaklarının kullanılması ve alkali ortamlarda reaksiyonun gerçekleştirilmesidir. Bu yöntemlerde ikincil oksidanların oluşturulması ile dolaylı oksidasyon mekanizmaları sağlanır.

Ozon ve elektrolizin birlikte kullanıldığı sistemlerde OH radikalinin olduğu süreçlerle ilgili fikir birliği yoktur. Öne sürülen hipotezler çözünmüş ozonun denklem 4.2 ve 4.3 şeklinde ayrıştığını düşünmektedirler [Bavasso vd., 2022].



Tüm bu proseslerin maliyetleri ve fizibilite açısından sunduğu sınırlamalar nedeniyle yeni yöntemler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Bununla ilgili sistemlerin birbiriyle hibrit olarak kullanıldığı yeni prosesler üzerine araştırmalar yapılmaktadır.

4.2.2. Hidrojen Peroksit (H₂O₂)

Hidrojen peroksit oksitleyici bir ajan olarak atıksu arıtımında kullanılmaktadır. Bazı ileri oksidasyon yöntemleriyle birlikte kullanılarak organik kirleticilerin atıksudan uzaklaştırılmasını kolaylaştıran bir oksidan görevi görmektedir [Guo vd., 2003].

Örneğin ozonla birlikte kullanıldığında seçici olmayan hidroksil radikallerinin üretilmesi için ozonun ayrışmasını sağlar.

Buna ek olarak siyanobakterilerin atıksudan uzaklaştırılması için hidrojen peroksit kullanılabilir ve yine stabilizasyon havuzlarının arıtılması için uzun süreli olarak kullanılabilir [Reichwaldt vd., 2012].

Fenton prosesi ile birlikte kullanıldığında çeşitli endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılmaktadır. Ayrıca UV ile desteklenerek OH radikali oluşumu artırılabilir.

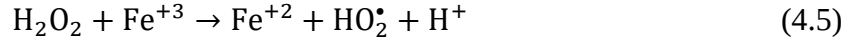
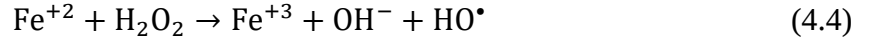
4.2.3. Ozon/H₂O₂

İleri oksidasyon proseslerinden ozon ve H₂O₂'nin hibrit kullanımında atıksuda bulunan organik kirleticilerin giderimini artırmak için hem hidrojen peroksitin hem de ozonun oksidatif özelliklerinin birlikte kullanılması amaçlanmaktadır. İkisinin birlikte kullanılmasıyla hidroksil radikalleri, perhidroksil radikalleri gibi reaktif oksijen türlerinin oluşması sağlanır [Wang vd., 2010]. Oluşan bu reaktif radikaller organik maddelerle reaksiyona girerek giderilmelerini sağlar. Bu yöntemle atıksudan KOİ ve renk giderimi sağlanır [Lee vd., 2011].

Ayrıca ozon, UV ve H₂O₂'nin birlikte kullanıldığı uygulamalar da mevcuttur. Burada ozon, katalizör yüzeyinde adsorbe edilip fotojenlenmiş elektronlarla reaksiyona girerek hidroksil radikallerinin üretimini artırmaktadır. Bu da atıksudaki kirleticilerin giderim verimini artırmaktadır [Alrousan vd., 2020]. Genel olarak ozon ve H₂O₂'nin hibrit olarak kullanımı organik kirleticilerin oksidasyonunda sağladığı sinerjik etki nedeniyle verimliliği artırmaktadır.

4.2.4. Fenton

Fenton prosesi, su ve atıksu arıtımında kullanılan ileri oksidasyon proseslerinden biridir. Özellikle konvensiyonel arıtma yöntemleriyle arıtılamayan, bozunması zor olan kirleticileri gidermek için kullanılmaktadır. Denklem 4.4 ve 4.5'te görüldüğü üzere proseste atıksuya Fe⁺² ve H₂O₂ ilavesi ile hidroksil radikallerinin oluşması sağlanır. Oluşan bu radikaller atıksudaki kirleticilerin giderilmesini sağlar.



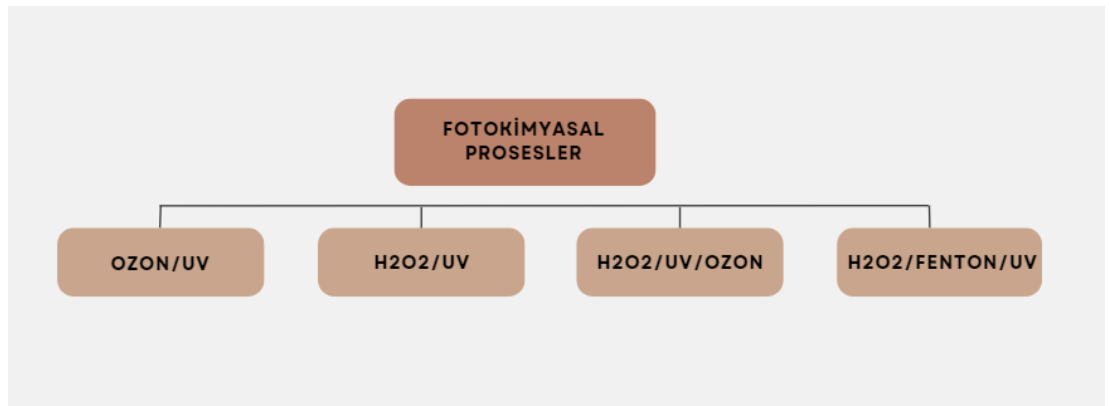
Prosesin kısa reaksiyon süreleri, nispeten işletmenin basit oluşu, reaktiflerin düşük maliyeti ve kolay ulaşılabilir olması gibi avantajları vardır. Prosesin avantajlarının yanında çalışılacak atıksuyun asidik olmasının sağlanması, çamur üretimi gibi dezavantajları vardır [Xu, 2020].

Fenton prosesi elektrokimyasal arıtmayla birleştirilerek hidroksil radikali oluşumunun artırıldığı hibrit bir sistem şeklinde de çalıştırılabilir [Oturam vd., 2018].

Fenton prosesinde etkili olan parametrelere; Fe^{+2} ve Fe^{+3} konsantrasyonu, pH, elektrolit miktarı, H_2O_2 konsantrasyonu, kirletici konsantrasyonu örnek verilebilir [He, 2017].

4.3. Fotokimyasal Prosesler

İleri oksidasyon proseslerinin alt başlığı olan fotokimyasal prosesler Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

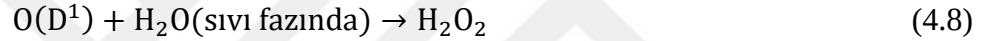


Şekil 4.3: Fotokimyasal proseslerin gruplandırılması.

4.3.1. Ozon/UV

Ozon ve UV proseslerinin hibrit kullanılması iki prosesin de olumlu etkilerinin birleştirilmesidir. Prosesin mekanizması kullanılan katalizörün yarı iletken özelliklerine ve ozonun kimyasal özelliklerine bağlıdır [Beltrán vd., 2006].

UV ile desteklenmiş ozonla arıtma işleminde hidrojen peroksit ve hidroksil radikalleri gibi çeşitli oksitleyici türlerin farklı şekillerde oluşumu sağlanmaktadır. Denklem 4.6 da görüldüğü gibi sulu ortamda bulunan ozon molekülleri uyarılmış olan oksijen atomu ($O(^1D)$) oluşması için UV ışığa maruz bırakılarak fotoliz edilmektedir.



Denklem 4.9 sonucunda oluşan hidrojen peroksit (H_2O_2) ve hidroksil radikalleri ($\bullet OH$) atıksu ya da çözelti içerisindeki organik maddelerin bağlarını kırarak ya da yeni bağlar oluşturarak kirletici giderimini sağlamaktadır. Çamur oluşumu ya da kimyasal sarfiyatı gibi olumsuzluklar içermediğinden ileri arıtma yöntemleri içinde önemli alternatiflerden biridir.

4.3.2. H_2O_2 /UV ve H_2O_2 /UV/Ozon

H_2O_2 ve ozonun doğrudan reaksiyonu sayesinde OH radikali oluşumu sağlanmaktadır. Yüksek KOİ giderimi çeşitli organik kirleticilerin bozulmasındaki başarısı ve çamur oluşumuna neden olmaması gibi önemli avantajlara sahiptir. H_2O_2 /UV prosesinde oluşan oksidasyon ürünleri biyolojik olarak parçalanabilir ya da karbondioksit ya da su gibi zararsız yan ürünlere dönüşmektedir.

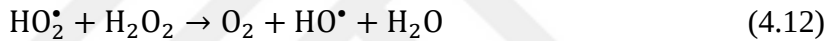
UV ışınlarının sinerjik etkisi H_2O_2 ve O_3 ilavesi ile artırılabilir. UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 / O_3 gibi kullanılan hibrit proseslerle ozonun ayrışma oranı ve OH radikali oluşum miktarı

yükseltilmiş olur (denklem 4.10). UV/H₂O₂ prosesi büyük H₂O₂ dozajları gerektirdiği için düşük kullanım oranlarına sahiptir.

Du vd., UV/ H₂O₂ prosesine az miktarda ozon ekleyerek hidrojen peroksit dozajını azalttılar. Aynı zamanda OH radikali oluşum verimini artırarak UV/H₂O₂/O₃ sistemini oluşturdular.

Sistemde bulunan serbest radikal konsantrasyonunu artırmak için düşük bir ozon konsantrasyonu ilavesi ile çözeltideki organik maddeler OH radikalleri ve ozonun birleşik etkisiyle bozunma verimi artırılmaktadır [Jiraroj vd., 2006].

UV/ H₂O₂ ile UV/H₂O₂/O₃ prosesleri karşılaştırıldığında UV/H₂O₂/O₃ prosesi kirleticileri daha etkin bir şekilde gidermektedir [Wang vd., 2023].

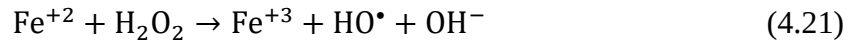
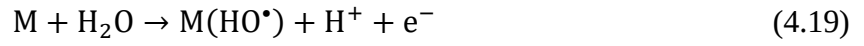


4.3.3. H₂O₂/Fenton/UV

UV ve hidrojen peroksitin olumlu etkilerinin fenton prosesi ile desteklendiği hibrit bir sistemdir. Bilindiği üzere fenton en yaygın ileri oksidasyon yöntemlerinden biridir. Klasik fenton prosesinde OH radikali kaynağı olarak Fe⁺² ve H₂O₂ kimyasalları kullanılır [Brillas, 2020].

Klasik sistemin dezavantajı OH radikali ile oksitlenmesi zor olan alifatik karboksilik asitlerle Fe (III) 'ün kompleksler oluşturmastır. Bu sorun çözeltinin UV ya da güneş ışığına maruz bırakılarak daha fazla OH radikali oluşumunun sağlanması ve Fe (III) komplekslerinin fotoliz edilmesi ile aşılmış olur. Bu hibrit sistemleri fotofenton ve solar fotofenton adı verilmektedir [Garcia-Segura vd., 2014].

Denklem 4.17 ve 4.25 arasında proses boyunca gerçekleşen reaksiyonlar gösterilmiştir. Tablo'4.1 de H₂O₂/Fenton/UV proseslerinin çalışmaları gösterilmiştir.



Tablo 4.1: H₂O₂/Fenton/UV proseslerinin kullanıldığı çalışmalar.

<u>Kirletici Türü</u>	<u>Anot</u>	<u>Deney Şartları</u>	<u>Giderim verimi</u>	<u>Referans</u>
2,6-Dimetil anilin	DSA	25 mM H ₂ O ₂ , 1 mM Fe ²⁺ , pH 2.0, 48 W UVA, j= 0.76 mA/cm ² , 120 dk	%100 Kirletici giderimi %60 TOK	[Ting vd., 2011]
Dimetil sülfoksit	DSA	27.75 mM H ₂ O ₂ ve 2.76 mM Fe ²⁺ , pH 2.0 48 W UVA, I = 1.5 A, 120 dk	%100 Kirletici giderimi %30 TOK	[De Luna vd., 2013]
Fenol	DSA	10.2 g L ⁻¹ H ₂ O ₂ ,400 mg L ⁻¹ Fe ²⁺ , pH 3.0, 41.2 mW cm ⁻² UVC, j = 0.65 mA cm ⁻² , 360 dk	%85 TOK	[Shih vd., 2013]
Asetaminofen	DSA	25 mM H ₂ O ₂ , 0.10 mM Fe ²⁺ , pH 3.0, 24 W UVA, j = 11.3 mA cm ⁻² ,120 dk	%99 kirletici giderimi %37 TOK	[Su vd., 2013a]

4.4. Fiziksel Prosesler

4.4.1. Ultrasonik Oksidasyon

Ultrason reaktör teknolojisi, su ve oksijenin termal ayrışması ve basınç sonucu reaktif radikallerin üretilmesi ayrıca kabarcık oluşumunu kapsayan akustik kavitasyon prosesidir. Oluşan bu radikaller atıksuda bulunan organik bileşikleri okside eder. Hidrojen peroksit akustik kavitasyon dışında OH ve OOH radikallerinin rekombinasyonu sonucu da oluşabilmektedir. Diğer ileri oksidasyon proseslerine göre kabarcık arayüzünde oluşan OH radikali miktarı 108-109 kat daha fazla olabilmektedir [Mahvi, 2009].

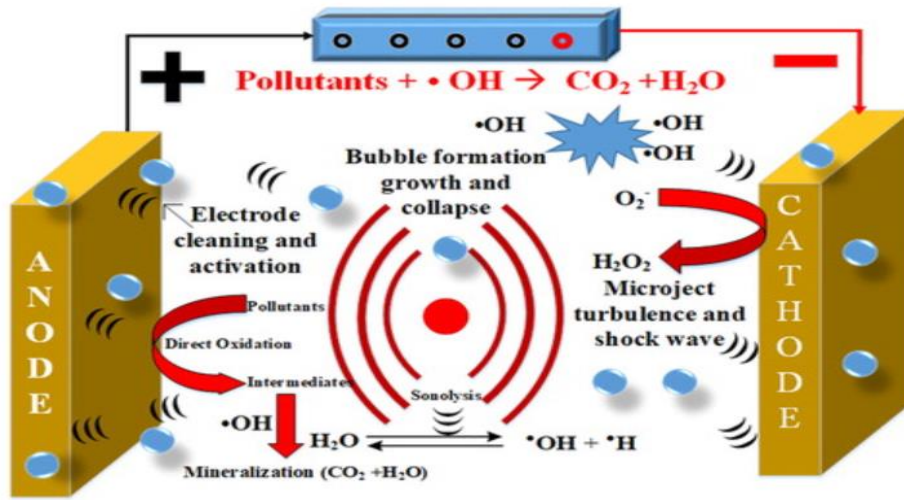
Ultrasonik oksidasyon mekanizması hibrit olarak kullanıldığında diğer oksidasyon proseslerinin geliştirilmesine de katkı sağlamaktadır. Bu mekanizma oksidasyon

prosesinde üretilen •OH veya oksijen radikallerinin üretimini artırmaktadır [Cheng vd., 2021; Adityosulindro vd., 2017]. Ultrasonik dalgalar sayesinde elde edilen akustik akış ve mekanik etki çözeltinin içerisindeki elektroliti karıştırarak çözünen maddelerin homojen dağılmasını sağlamaktadır. Bu da kütle transfer ve reaksiyon hızını artırmaktadır. [Cheng vd., 2021]. Bunlara ek olarak ultrasonik oksidasyon, fenton gibi diğer oksidasyon işlemleriyle kombine edilerek genel oksidasyon performansını artıran pozitif sinerji sağlanmaktadır [Adityosulindro vd., 2017].

Tablo 4.2’de ultrasonik oksidasyon ve elektrooksidasyon proseslerinin hibrit olarak kullanıldığı çalışmalara örnekler verilmiştir. Şekil 4.4’ te ise ultrasonik oksidasyonunun reaksiyon şeması görülmektedir.

Tablo 4.2: US prosesinin kullanıldığı çalışmalar.

<u>Kirletici Türü</u>	<u>Elektrot Türü</u>	<u>Denev Şartları</u>	<u>Giderim Verimi</u>	<u>Referans</u>
Diklofenak	BDD	Ultrasonik güç = 120 W, 850 kHz, 2.8 V, 30 mM Na ₂ SO ₄	%90 (HPLC giderimi)	[Finkbeiner vd., 2015]
Ibuprofen	Ti/PbO ₂	Ultrasonik güç = 40 W, 5 A, 120 dk, 0.01 M Na ₂ SO ₄	%77 (HPLC giderimi)	[Tran vd., 2015]
Piroksikam	BDD	Ultrasonik güç yoğunluğu = 14 W/L, 20 kHz, 10 dk 13.3 mA/cm ² , 0.1 M Na ₂ SO ₄	%100 (HPLC giderimi)	[Kouskouki vd., 2019]

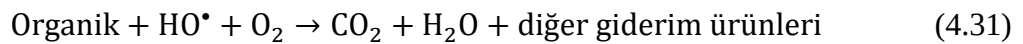
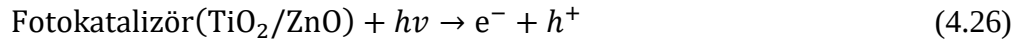


Şekil 4.4: Ultrasonik oksidasyon prosesinin reaksiyon şeması [Patidar vd., 2020].

4.5. Fotokataliz

4.5.1. Fotokatalitik Oksidasyon

Fotokatalitik oksidasyon mekanizması fotonların emilimi ile fotokatalizörde elektron deliği çiftlerinin oluşturulmasını kapsamaktadır. Bu oluşan elektron çiftleri substrat ile reaksiyona girerek oksidasyonu sağlamaktadır (Denklem 4.26-4.32) [Mondal ve Sharma, 2014]. Bu mekanizma Langmuir-Hinshelwood (LH) mekanizması olarak adlandırılmaktadır. En yaygın fotokatalitik oksidasyon mekanizmasıdır [Liu vd., 2014].



Katalizör oranı, pH, sıcaklık veya ışın kuvveti gibi parametreler oksidasyon mekanizmasından elde edilen verimi etkileyebilir [Poormohammadi vd., 2021]. Tablo 4.3'te fotokatalitik oksidasyon çalışmalarına örnek verilmiştir.



Tablo 4.3: Fotokatalitik oksidasyon çalışmaları.

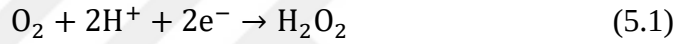
<u>Kirletici Türü</u>	<u>Katalizör</u>	<u>Denev Şartları</u>	<u>Giderim verimi</u>	<u>Referans</u>
Siprofloksasin	FTO /BiVO ₄	100 W xenon lamba 1.5 V 2 saat için	%76 (UV–VIS)	[Orimolade vd., 2020]
Ofloksasin	TiO ₂ NTs	15 W, 254 nm UV lamba, 8 mA, 2 saat için	~%50 (HPLC-MS)	[Liu vd., 2016]
Sülfametoksazol	TiO ₂ /Ti	4 W UV-A lamba, 70 dk için 0.5 V Ag/AgCl	%100 (HPLC)	[Su vd., 2016]
Sülfametoksazol	g-C ₃ N ₄ /BiOI /EG	300 W Xenon lamba, 180 dk için, 5 mA/cm ²	%88 (UV–Vis)	[Mafa vd., 2019]
Salisilik asit	TiO ₂ nanotüpler	500 W Xenon lamba, 453 mW/cm ² , 0.8 V, 2 saat için	~%100 (UV–Vis)	[Zhang vd., 2014]
Diklofenak	TiO ₂ nanotüpler	35 W Xenon lamba, 0.4 V, 12 saat için	%73.3 (HPLC giderimi)	[Cheng vd., 2015]
Ibuprofen	Bi ₂ MoO ₆ –BDD	420 nm 150 W Xe lamba 25 mW/cm ² for 2 saat için, 2 V	%82 %70 TOK	[Zhao vd., 2009]

5. ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER

5.1. Elektrofenton

Elektrofenton prosesinin amacı Fe (II) ile hidrojen peroksite elektrokimyasal reaksiyonu ile reaktif hidroksil radikallerinin oluşmasıdır [Hammouda vd., 2016]. Reaksiyon sırasında anotta Fe (II), Fe (III)'e oksitlenir, katotta ise hidrojen peroksit (H_2O_2) hidroksil radikaline ($\bullet OH$) dönüştürülür [Bejan vd., 2008]. Oluşan ($\bullet OH$) radikalleri oldukça reaktiftir ve çok çeşitli organik kirleticileri etkili bir şekilde giderebilir [Li vd., 2023]. Anotta ve katotta oluşan reaksiyonlar denklem 5.1, 5.2 ve 5.3'te verilmiştir [He, 2017].

Katotta gerçekleşen reaksiyon;



Anotta gerçekleşen reaksiyonlar;



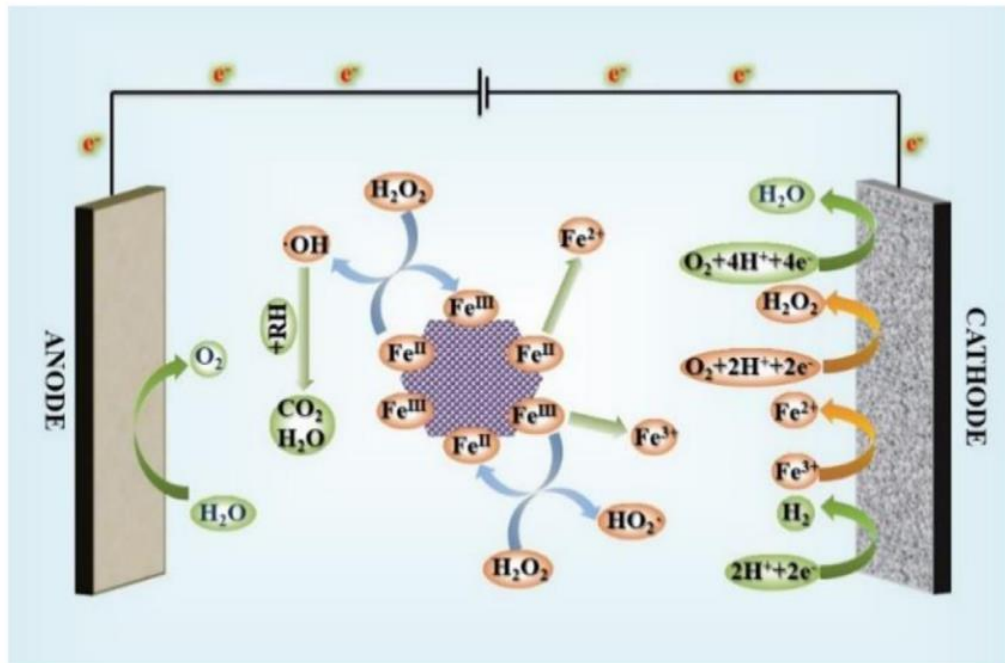
Bu yöntem hastane atıksuları, sızıntı suyu ya da koku problemine sahip çeşitli atıksuların arıtımında uygulanmaktadır. Elektrofenton prosesi umut vadeden bir proses olsa da yüksek enerji tüketimi nedeniyle yaygın kullanımı sınırlandırılabilir [Bashir vd., 2013].

Elektrofenton reaksiyonunun performansı sıcaklık, ortamın pH'ı, H_2O_2 miktarı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Prosesin verimli çalışabilmesi için demir iyonunun hidrojen peroksite optimum molar oranının deneysel olarak belirlenmesi gerekir [Deng ve Zhao, 2015].

Tablo 5.1'de elektrofenton prosesinin uygulandığı çalışmalara örnek verilmiştir. Şekil 5.1'de ise elektrofenton prosesinin reaksiyon şeması görülmektedir.

Tablo 5.1: Elektrofenton prosesinin uygulandığı çalışmalar.

<u>Kirletici Türü</u>	<u>Elektrot Türü</u>	<u>Denev Şartları</u>	<u>Giderim Verimi</u>	<u>Referans</u>
Trimetoprim	Ti/RuO ₂ delikli elektrot	$j = 55.4 \text{ mA/cm}^2$ 300 dk, pH = 3	%98	[Zhang vd., 2016]
Metronidazol	Pt	$j = 100 \text{ mA/cm}^2$ 60 dk, pH = 3 T = 35 °C	%17	[Pérez vd., 2015]
Kloramfenikol	BDD	$j = 150 \text{ mA/cm}^2$ 240 dk, pH = 3	%16	[Garcia-Segura vd., 2014]



Şekil 5.1: Elektrofenton prosesinin reaksiyon şeması [Wang vd., 2022].

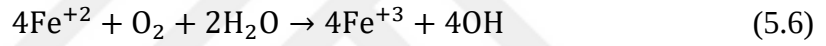
5.2. Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon alüminyum veya demir elektrotların üzerinden elektrik geçirilerek kasıtlı olarak korozyonuna neden olan bir işlemdir. Böylece metal iyonlarının serbest bırakılarak çeşitli askıda veya çözünmüş maddelerin ve organik kirleticilerin giderimi sağlanmaktadır [Chellam ve Sari, 2016]. Elektrokoagülasyon sırasında oluşan elektrik alan sayesinde yüklü kolloidal tanecikleri harekete geçirerek pıhtılaşma olasılığını artırır. Demir elektrot ile gerçekleştirilen elektrokoagülasyon prosesinin reaksiyonları denklem 5.4'ten 5.8'e kadar ifade edilmiştir.

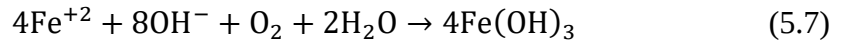
Anotta gerçekleşen reaksiyonlar;



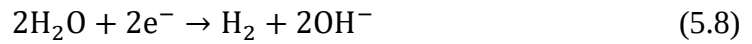
Asidik çözeltide yavaş şekilde Fe^{+2} iyonu Fe^{+3} 'e oksitlenir;



Nötr ya da alkali çözeltide hızlıca Fe^{+2} iyonu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e dönüşür;



Katotta gerçekleşen reaksiyonlar;



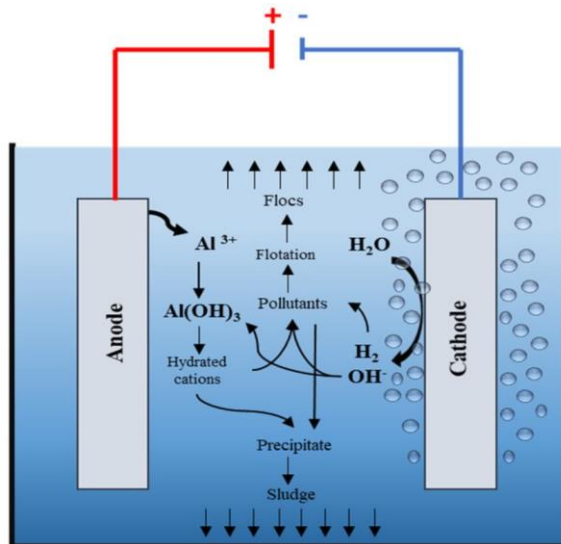
Elektrokoagülasyon prosesinin en küçük kolloidal parçacıkları giderebilmesi, kolay kullanımı, basit ekipman ihtiyacına sahip olması ve nispeten düşük çamur oluşumuna neden olması gibi avantajları vardır [Uğurlu vd., 2008].

Bu proses kullanılarak organik madde, ağır metal, boya gibi çeşitli kirleticilerin giderimi sağlanabilir [Elabbas vd., 2020]. Ayrıca bu prosesin mikrofiltrasyon gibi başka arıtma yöntemleriyle birleştirilmesiyle bulanıklık, mikroorganizmaların giderimi ve dezenfeksiyon yan ürünlerinin kontrol edilmesi gibi işlemler gerçekleştirilebilir [Chellam ve Sari, 2016]. Genel olarak elektrokoagülasyon farklı atıksuların arıtılması için düşük maliyetli ve aynı zamanda verimli bir prosestir [Nwabanne vd., 2018]. Tablo 5.2'de elektrokoagülasyon prosesinin uygulandığı

alışmalar gösterilmiştir. Şekil 5.2’de elektrokoagülasyon prosesinin reaksiyon şeması görölmektedir.

Tablo 5.2: Elektrokoagülasyon prosesinin uygulandığı çalışmalar.

<u>Kirletici Türü</u>	<u>Elektrot Türü</u>	<u>Denev Şartları</u>	<u>Giderim Verimi</u>	<u>Referans</u>
Oksitetrasiklin hidroklorür	Anot: Fe/Al Katot: SS	j: 20 mA/cm ² , 120 dk, Güç tüketimi: 0.19 kWh/L	%93.17	[Nariyan vd., 2017]
Siprofloksasin	Anot ve Katot : Alüminyum	j: 12.5 mA/cm ² , 20 dk, Enerji tüketimi: 0.613 kWh/m ³	%88.57	[Ahmadzadeh vd., 2017]
Amoksisilin	Anot: Al Katot: SS	j: 1.8 mA/cm ² , 19 saat	%45	[Ensano vd., 2019]

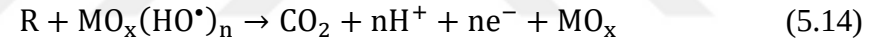
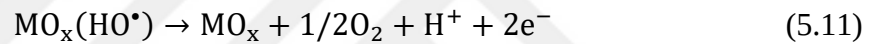
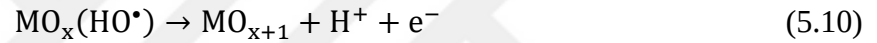
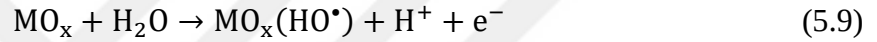


Şekil 5.2: Elektrokoagülasyon prosesinin reaksiyon şeması [Almukdad vd., 2021].

5.3. Elektrooksidasyon

Elektrooksidasyon prosesi elektrik akımının kullanılmasıyla elektrotlar arası elektrik potansiyel farkı yaratılarak oksidasyon reaksiyonlarının hızlandırılması prensibine dayanır. Elektrooksidasyon prosesinin çeşitli uygulama alanları mevcuttur. Bunlara organik ve inorganik bileşiklerin oksidasyonu ve organik bileşiklerin parçalanması örnek gösterilebilir.

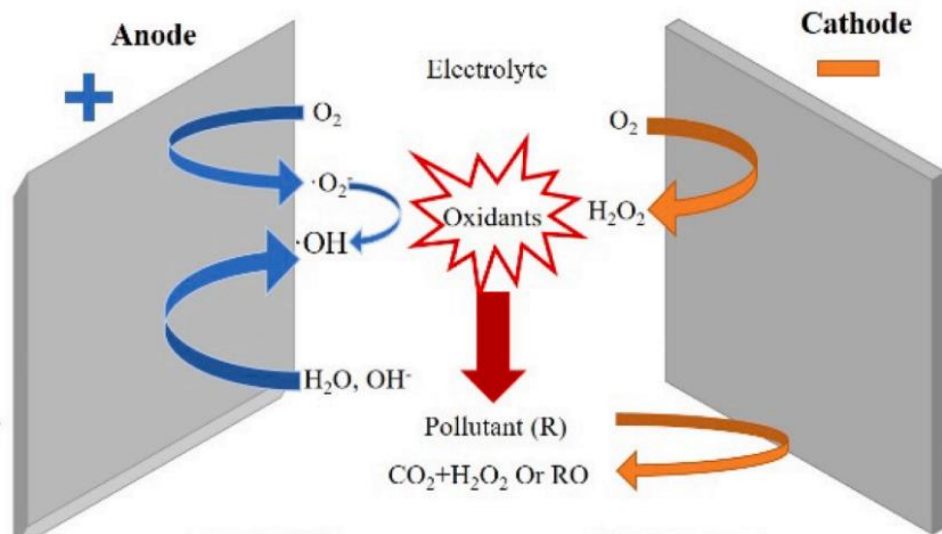
Elektrooksidasyon prosesinde temel amaç organiklerin CO₂ ve H₂O 'a kadar parçalanmasını sağlamaktır. Elektrotlar arasında farklılık göstermekle birlikte bu reaksiyonlar anot veya katot yüzeyinde ayrıca çözelti içerisinde de gerçekleşebilmektedir. Denklem 5.9 ile 5.15'te proses boyunca gerçekleşen reaksiyonlar görülmektedir.



Bu proses ilaç atıksuları gibi arıtımı zor olan atıksuların arıtılması için etkili bir seçenektir. Ayrıca çevre dostu olması ve kimyasal proseslerde kullanılan kimyasal miktarının azaltılması gibi avantajlara sahiptir. Tablo 5.3'te elektrooksidasyon çalışmalarına örnekler verilmiştir. Şekil 5.3'te elektrooksidasyon prosesinin reaksiyon şeması verilmiştir.

Tablo 5.3: Elektrokoksidasyon alışmaları.

<u>Kirletici Türü</u>	<u>Elektrot Türü</u>	<u>Denev Şartları</u>	<u>Giderim Verimi</u>	<u>Referans</u>
İbuprofen	BDD	50-500 mA cm ⁻² 8 saat, T=20°C	%91-%96 (TOK)	[Ambuludi vd., 2013]
Asprin	Delikli Ti/BDD	40 mA cm ⁻² 8 saat, 0.1 M Na ₂ SO ₄	%100 (KOİ)	[He vd., 2015]
Omeprazole	BDD	100 mA cm ⁻² 18AhL ⁻² pH 7	%78 (TOK)	[Cavalcanti vd., 2013]
Slfadimetoksin	BDD	5 mA cm ⁻² 3 saat, pH 6.4 T=25°C 6.1 g L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	%75 (KOİ)	[Fabiańska vd., 2014]
Slfametazin		50 mg L ⁻¹ konsantrasyonda	%65 (KOİ)	
Slfamerazin			%66 (KOİ)	

**Şekil 5.3:** Elektrokoksidasyon prosesinin reaksiyon şeması [Tognia vd., 2023].

Tablo 5.3'te elektrooksidasyon çalışmalarına verilen örneklerle ek olarak Appia vd., (2021) $Ti/Ta_2O_5/Pt-RuO_2-IrO_2$ ve $Ti/Ta_2O_5/Pt$ elektrotları kullanarak elektrooksidasyon prosesiyle amoksisilin giderimi üzerine çalışmışlardır. 20 mA/cm^2 akım yoğunluğu ile yapılan deneylerde $Ti/Ta_2O_5/Pt$ elektrotta %36.89 KOİ giderimi elde edilirken $Ti/Ta_2O_5/Pt-RuO_2-IrO_2$ elektrot için ise %8.15 KOİ giderimine ulaşılmıştır.

Matouq vd., (2014) amoksisilin giderimi için tek başına ultrases ve hidrojen peroksit ilavesi ile ultrasesin hibrit bir sistem şeklinde işletilmesi üzerine çalışmışlardır. İki sistem hibrit olarak kullanıldığında 90 dakika sonunda %70 oranında amoksisilin bozunması sağlanmıştır.

Barışçı vd., (2018) metotraksat (MTX), kapasitabin (CPC) ve iyoheksol (IOX) içeren ilaç etken maddelerinin atıksudan arıtılması için elektrooksidasyon prosesi üzerine çalışmışlardır. Kurulan deney düzeneginde 2 anot ve 2 katot birlikte çalıştırılmıştır. Anot olarak Ti/IrO_2-Ru ve Ti/Ru kullanılırken katot olarak ise paslanmaz elik kullanılmıştır. İlaç etken maddelerinin giderim verimleri sırasıyla %56.8, %35.4 ve %52 şeklinde dir. Aynı kirleticiler BDD elektrot ile de denenmiştir. BDD için giderim verimleri ise %86.1, %99 ve %53.4 'tür.

Mu vd., (2019) siprofloksasin ilaç etken maddesinin Ti/SnO_2-Sb elektrot kullanarak giderimi üzerine çalışmışlardır. 20 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 60 dakikalık elektrooksidasyon reaksiyonu sonucunda %99 oranında siprofloksasin giderimi sağlanmıştır.

Wang vd., (2018) ise Ti/Ti_4O_7 anotu kullanılarak elektrooksidasyon prosesiyle tetrasiklin giderimi sağlamışlardır. 15 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 40 dakika süreyle gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda %95.8 tetrasiklin giderimi sağlanmıştır.

Brinzila vd., (2012) aynı şekilde elektrooksidasyon prosesi ile tetrasisklin giderimi üzerine çalışmışlardır. BDD elektrot ile gerçekleştirilen reaksiyonda 300 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 2 saat sonunda %99'un üzerinde giderim verimine ulaşılmıştır.

6. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında yapılacak deneyler için amoksisilin etken maddesi ile sentetik bir çözelti hazırlanmıştır.

Çalışma kapsamında kullanılacak olan amoksisilin molekül ağırlığı 365.4 g/mol ve kimyasal formülü de $C_{16}H_{19}N_3O_5S$ 'dir [Jari vd., 2022]. Yarı sentetik bir penisilin olan amoksisilin, bakterilerin hücre duvarı oluşumunu inhibe etmektedir [Mohammadi vd., 2022].

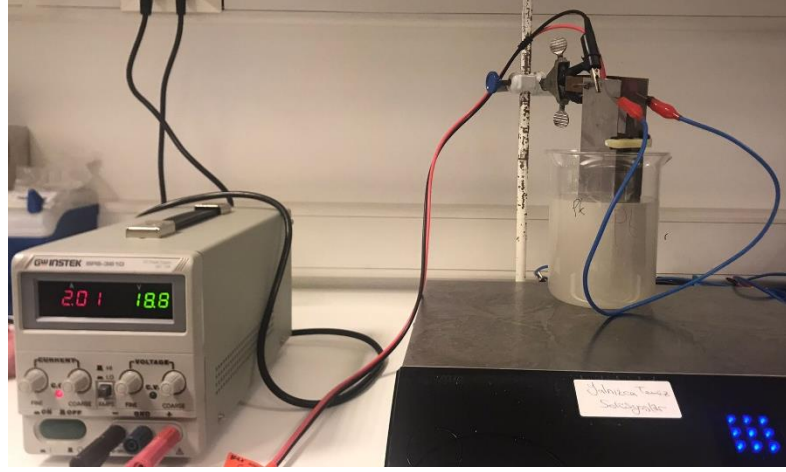
Literatürden edinilen bilgiye göre yeraltı suları ve içme suyu kaynaklarında amoksisilin gibi çeşitli ilaç atıksularına rastlanmıştır [Jari vd., 2022]. Mohammadi vd., (2022) göre yüzey sularındaki amoksisilin konsantrasyonu 48 mg/L olarak raporlanmış olup hastane atıksuları için ise bu değerler 28 ve 7.7 mg/L arasında değişmektedir. Endüstriyel atıksularda ise bu değer daha da artmaktadır.

6.1. Deney Düzenegi

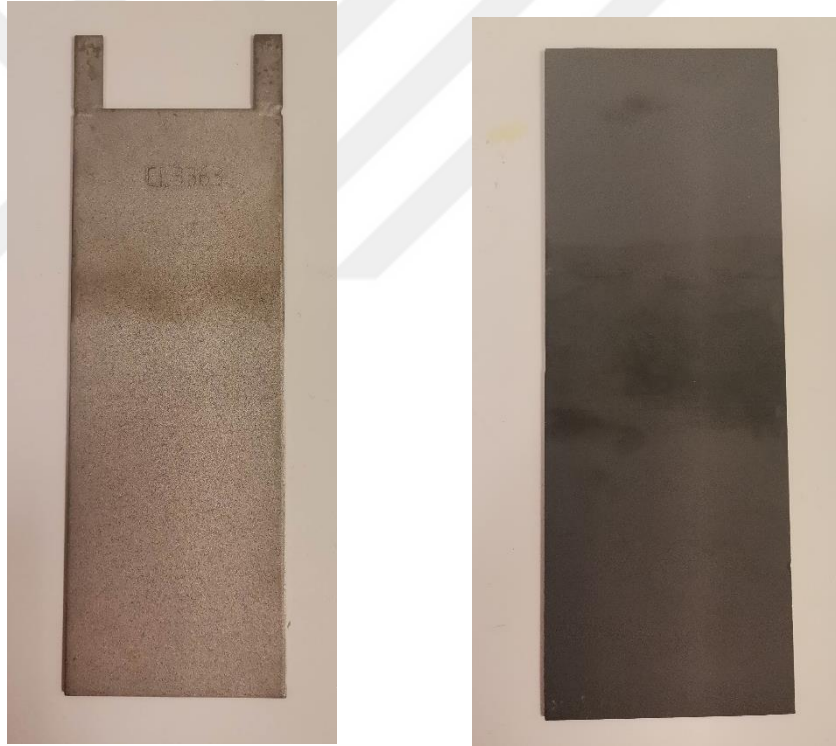
Tez kapsamında yapılan çalışmaların deney düzenegi güç kaynağı, elektrotlar, reaktör ve manyetik karıştırıcıdan oluşmaktadır (Şekil 6.1).

Deneylerde reaktör olarak 1 L hacime sahip cam beher kullanılmıştır. Anot materyali için 15 cm x 5 cm x 0.2 cm boyutlarında titanyum metal üzerine platin kaplama (Ti/Pt) elektrot ve 20 cm x 6 cm x 0.2 cm boyutlarında niyobiyum üzerine kaplı bor katkılı elmas (BDD) elektrot kullanılırken (Şekil 6.2), katot için ise 20 cm x 6 cm x 0.1 cm boyutlarında 2 adet paslanmaz çelik plaka tercih edilmiştir.

Deney düzeneginde; anot ve katotlar aralarında 2 cm olacak şekilde reaktörün orta kısmına sabitlenmiştir. Bütün deneylerde GW Instek markalı 30 V 30 A kapasiteye sahip güç kaynağı kullanılmıştır. Hazırlanan deney düzenegi Şekil 6.1'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1: Elektrooksidasyon deney düzeneği.



Şekil 6.2: Ti/Pt ve BDD elektrotların görselleri.

6.2. Deneylerin Yürütülmesi

Tez kapsamında Ti/Pt ve BDD elektrotların akım yoğunluğu, iletkenlik, elektrolit türü, amoksisilin konsantrasyonu ve pH parametreleri için performansları karşılaştırılmıştır.

- Elektrolit türü olarak; NaCl, Na₂SO₄ ve NaNO₃
- İletkenlik için; 1.5, 3.5, 5.5 ve 10 mS/cm
- Akım yoğunluğu için; 100, 200, 350 ve 600 A/m²
- Amoksisilin konsantrasyonu için; 25, 50, 75 ve 100 mg/l
- pH için ise 3, 5, 7, 9 ve 11 değerleri kullanılmıştır.

6.3. Analizler ve Kullanılan Cihazlar

BDD ve Ti/Pt elektrot ile yapılan deneylerin 0, 5, 15, 30, 60 ve 90. Dakika numunelerinin hepsine toplam organik karbon analizi TOK (Shimadzu TOC-L CPH, Japonya) cihazı ile yapılmıştır.

Amoksisilin gideriminin takip edilmesi için ise UV-Vis spektrofotometresi (Merck Spectroquant Prove 300, Almanya) kullanılmıştır. AMX antibiyotiğinin UV-Vis spektrofotometresinde gözlemlenen tepe noktaları 205, 231 ve 274 nm dalga boyundadır [Gülfer vd., 2020]. Yapılan çalışmada 231 nm dalga boyundaki absorbans değerleri kullanılarak AMX giderim verimi hesaplanmıştır.

Ayrıca Ti/Pt ve BDD elektrotları ile gerçekleştirilen reaksiyon boyunca oluşan OH radikali ve serbest klor miktarları hem AMX varlığında hem de saf su kullanılarak ölçülmüştür. Bunun sonucunda da proses boyunca oluşan OH radikali ve serbest klor miktarları üzerinden kullanılan elektrotların karşılaştırılması yapılmıştır.

6.3.1. Serbest Klor Analizi

Tez kapsamında yapılan serbest klor analizi için standart metotlarda iodimetrik metot kullanılmıştır. Analiz de indikatör olarak nişasta, pH ayarlanması için asetik asit, potasyum iyodür ve 0.01 N standart tiyosülfat (Na₂S₂O₃) çözeltisi kullanılmıştır.

Analizde kullanılan potasyum iyodür ortamdaki klor ile serbest iyota dönüşmektedir. Ancak titrasyon için kullanılan tiyosülfat nötr pH'da kısmi olarak sülfata dönüştüğü için titrasyonun pH 3 ya da 4'te yapılması gerekir.

Yapılan titrasyon sonucunda oluşan serbest klor miktarının hesaplanması ise şu şekilde yapılmaktadır (denklem 6.1);

$$Cl (mg) = \frac{(A \pm B) \times N \times 35450}{numune\ hacmi\ (ml)} \quad (6.1)$$

A = Numune titrasyon miktarı (ml)

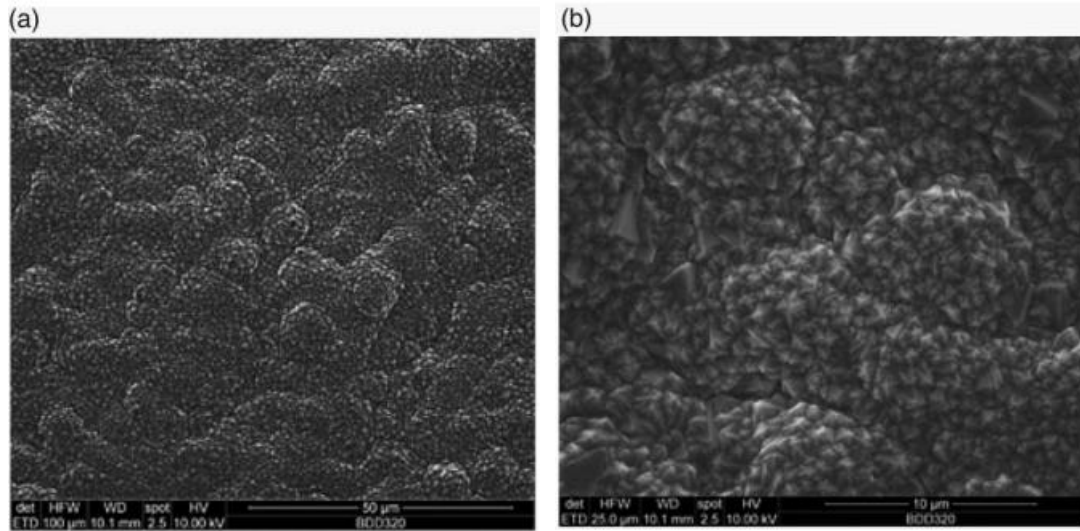
B = Şahit numune titrasyon miktarı (ml)

N = Na₂S₂O₃ 'in normalitesi

6.3.2. Scanning Electron Microscopy (SEM) Analizi

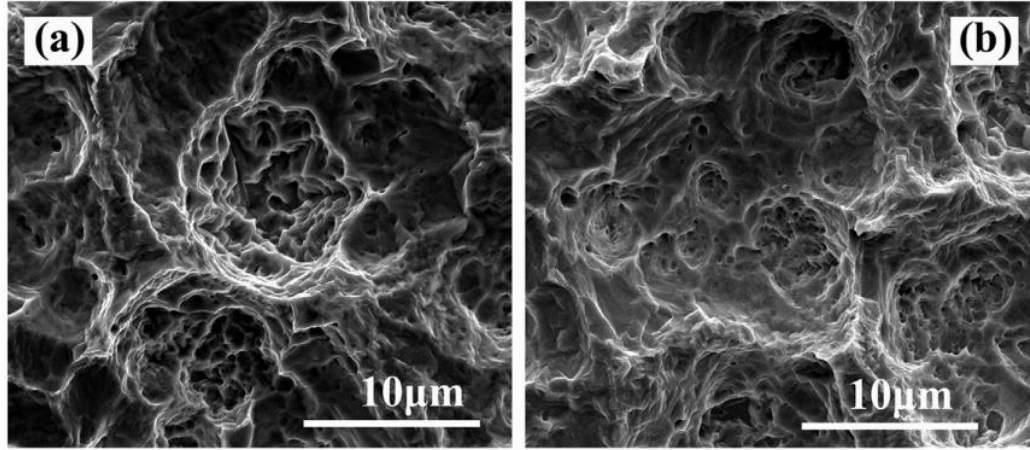
SEM analizi elektrotların yüzey özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan bir analiz yöntemidir. Elektrot yüzeyinin homojen ve pürüzlü yapısının gözlemlenmesini sağlar. Yapılan tez çalışmasında kullanılan BDD ve Ti/Pt elektrotların SEM görüntüleri Şekil 6.3 ve 6.4 de verilmiştir.

BDD elektrotun yüzeyinin homojenliği a)'da görülmektedir.



Şekil 6.3: BDD elektrotun SEM görselleri, a) 50 µm, b) 10 µm, [Abdelhay vd., 2021].

Ti/Pt elektrotun yüzeyi Şekil 6.4 de görülmektedir.

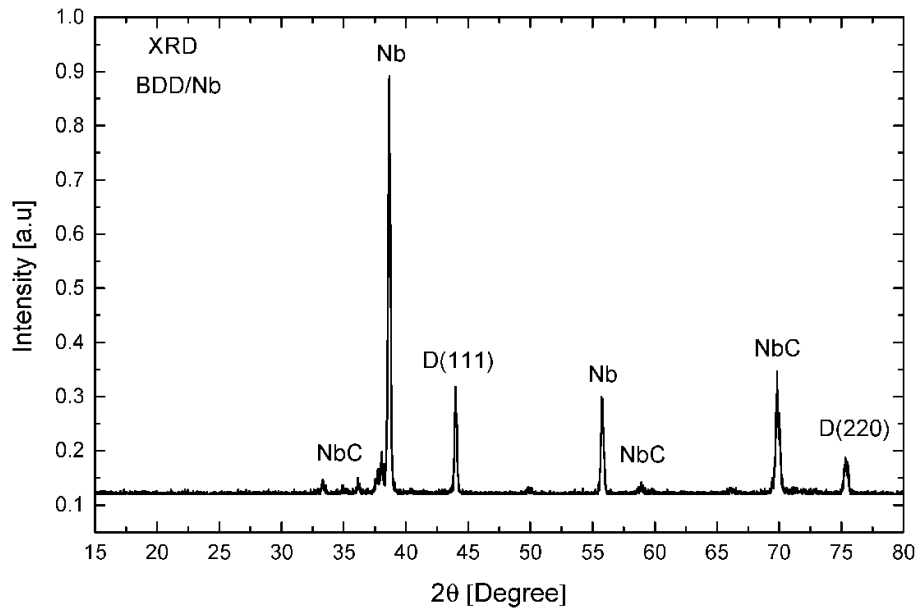


Şekil 6.4: Ti/Pt elektrotun SEM görselleri, a) Titanyum b) Ti/Pt, [Shao vd., 2017].

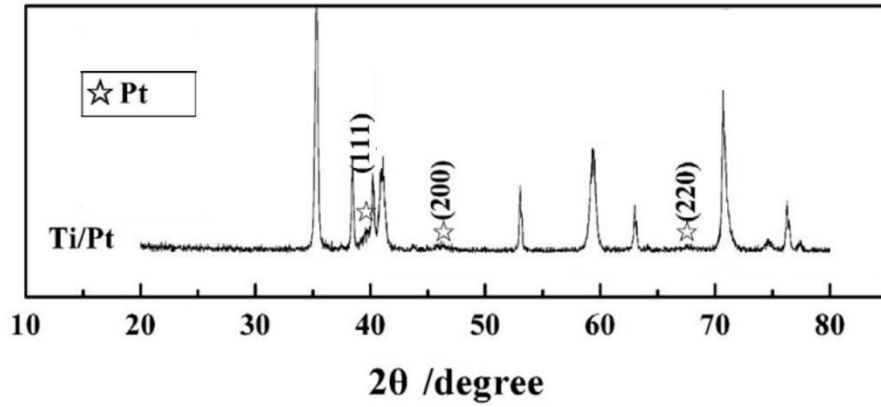
6.3.3. X Ray Diffraction (XRD) Analizi

Elektrotların kimyasal bileşimi ve fiziksel özelliklerinin gözlemlenmesi için X ışını kırınım analizi yapılmaktadır.

Şekil 6.5 de ki grafikte Nb/BDD'nin XRD kırınım noktaları (111) ve (220) yönlerine atanan $2\theta = 43.9^\circ$ ve 75.2° de gözlemlenir [Al-Abdallat vd., 2020].



Şekil 6.5: BDD elektrotun XRD grafiği [Al-Abdallat vd., 2020].



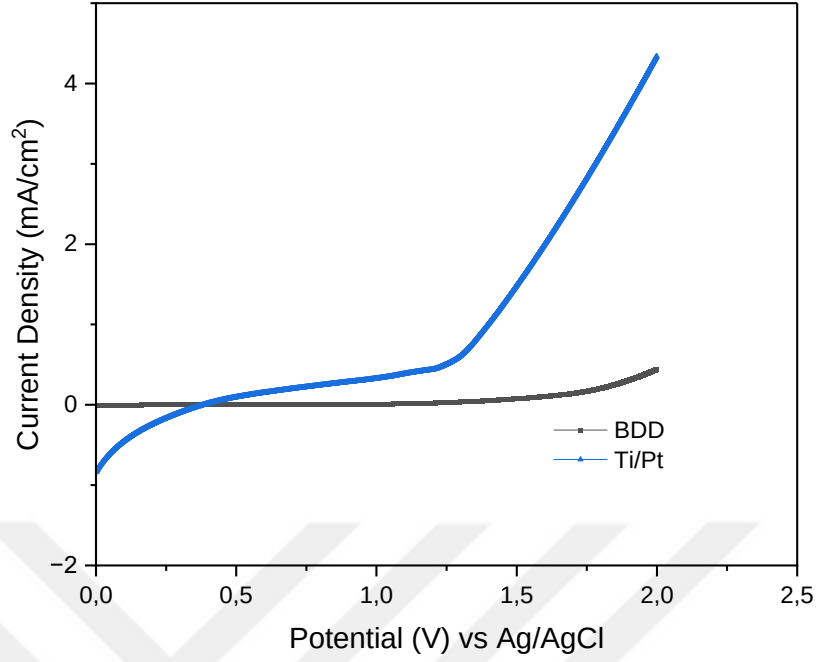
Şekil 6.6: Ti/Pt elektrotun XRD grafiği [Shao vd., 2017].

Şekil 6.6 da ise Ti/Pt elektrotun XRD grafiği gösterilmektedir. Platinin XRD kırınım noktaları (111), (200) ve (220) de gözlemlenmektedir.

6.3.4. Cyclic Voltammetry (CV) Analizi

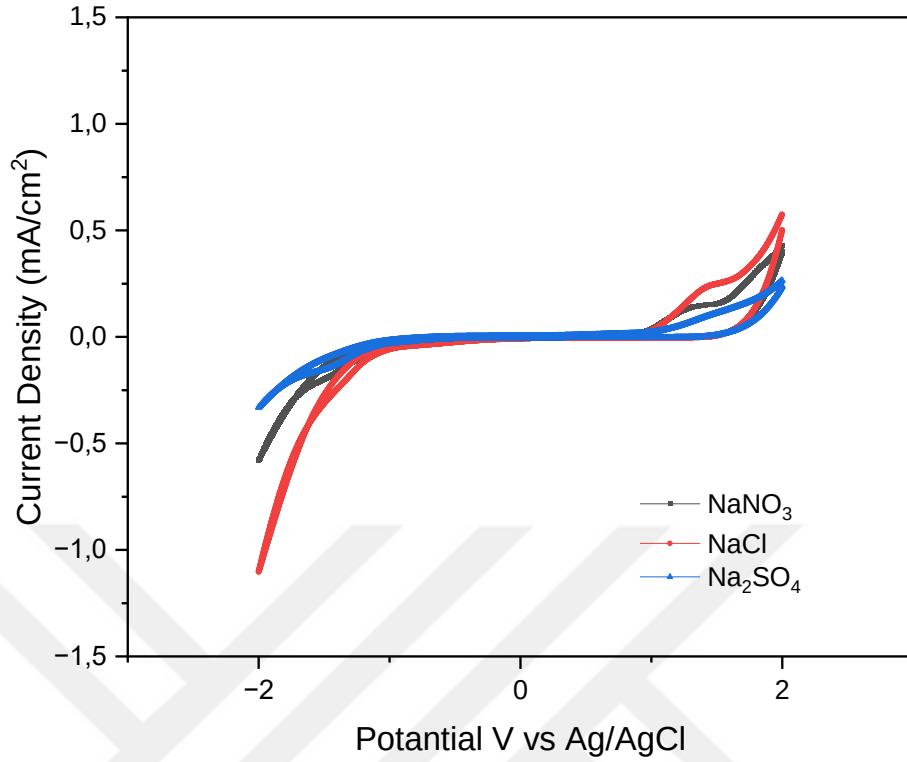
Tezin bu bölümünde BDD ve Ti/Pt elektrotlarının elektrooksidasyon prosesindeki elektrokimyasal performanslarını incelemek için CV ve LSV yöntemleri kullanılmıştır. •OH oluşum reaksiyonu ve oksijen oluşum reaksiyonu, elektrooksidasyon sürecinde oksijen oluşum reaksiyonu potansiyelinin önemli olması nedeniyle rekabetçi reaksiyonlardır [Lee vd., 2017]. Daha yüksek bir oksijen oluşum reaksiyonu potansiyeli, suyun elektrolizinden kaynaklanan oksijen oluşumunu azaltır ve anot yüzeyindeki •OH miktarını artırır [Panizza, 2003; Cerisola 2004].

BDD ve Ti/Pt elektrotlarının elektrokimyasal performansları Şekil 6.7 'de verilmiştir. Şekil 6.7'de elektrotların 50 ppm AMX varlığında ve 3.5 mS/cm NaCl iletkenlik varlığında tarama hızı 0.1 V/sn olacak şekilde çekilen LSV grafiği görülmektedir. Oluşan oksijen aşırı gerilimleri incelendiğinde BDD'nin literatürü destekler düzeyde bir stabiliteye sahip olduğu görülmektedir. Şekil 6.7'de gösterildiği gibi BDD elektrotu, literatürde tipik olarak gözlemlenen daha yüksek oksijen potansiyeline (~1,8 V) ve Ti/Pt elektrotu 1,3 V'ye sahiptir.



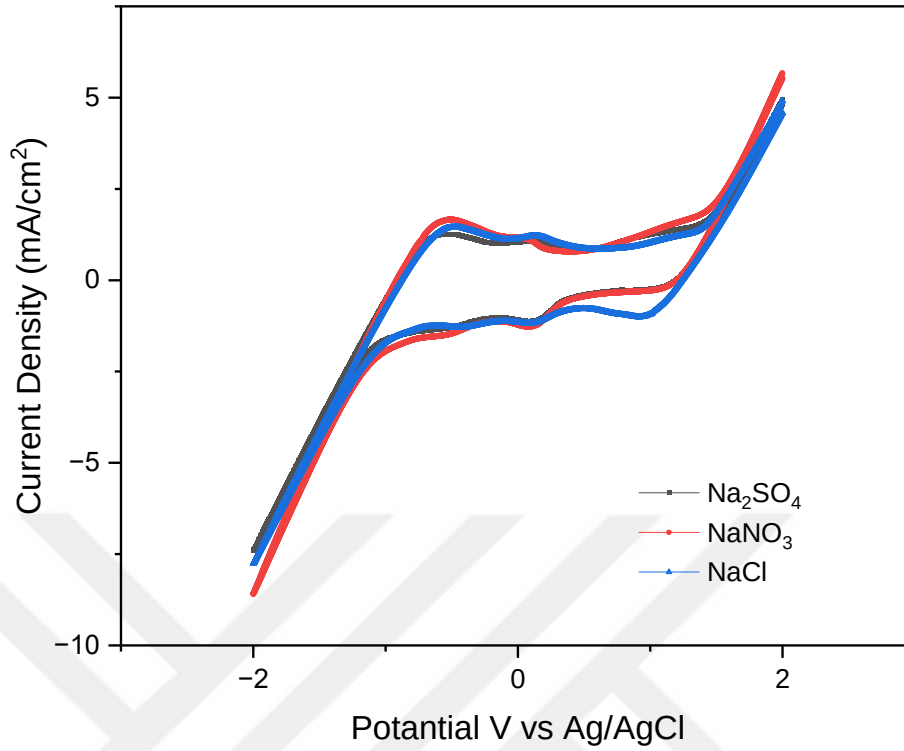
Şekil 6.7: BDD ve Ti/Pt elektrotların karşılaştırmalı LSV grafiği, (50 ppm AMX, 3.5 mS/cm NaCl, Tarama hızı 0.1 V/sn).

Tezin iletkenlik etkisi çalışmalarını desteklemek için yapılan elektrokimyasal analizlerde yüksek tarama hızı kullanılarak BDD ve Ti/Pt elektrotlarının performansları farklı elektrolit çözeltilerde denenmiştir. Yapılan çalışmalarda elektrolit konsantrasyonları yerine iletkenlik sabit çalışmalar yapılmıştır. Böylece elektrolitlerin etkisi daha açık bir şekilde gözlemlenebilmiştir. Her iki elektrot için de sonuçlar Şekil 6.8 ve Şekil 6.9 olarak sunulmuştur. Şekil 6.8’de BDD elektrot için yapılan dönüşümlü voltamogram analiz sonuçları görülmektedir. Yapılan taramalarda NaCl elektrolit olarak kullanıldığında daha yüksek klor piklerinin olduğu görülmektedir. NaNO₃ elektroliti de açık bir şekilde oksidasyon piklerinin görülmesini sağlarken Na₂SO₄ elektrolit olarak kullanıldığında daha zayıf kalmıştır.



Şekil 6.8: BDD elektrot için dönüşümlü voltamogram grafiği, (Tarama hızı 0.1 V/sn, 3.5 mS/cm iletkenlik).

Şekil 6.9’da Ti/Pt elektrot için yapılan dönüşümlü voltamogram analiz sonuçları görülmektedir. Yapılan taramalarda NaCl elektrolit olarak kullanıldığında klor oluşum piki oldukça açık bir şekilde görülmektedir. Bu durum da Ti/Pt elektrot için BDD kadar yüksek yüzey oksidasyonu veya OH radikali üretimi sağlamasa da klorlu radikallerin sebep olabileceği oksidasyon mekanizmasının da ikincil bir mekanizma olarak çalışabildiğini göstermektedir. NaNO₃ ve Na₂SO₄ elektrolitleri ise aynı profili göstermişlerdir.



Şekil 6.9: Ti/Pt elektrot için dönüşümlü voltamogram grafiği, (Tarama hızı 0.1 V/sn, 3.5 mS/cm iletkenlik).

6.3.5. Toksisite Analizi

Toksisite analizi sırasında su piresi olarak da bilinen *Daphnia magna* yaygın olarak kullanılmaktadır. Tez kapsamında yapılan *Daphnia magna* toksisite testi standart test prosedürüne göre yapılmıştır. Larvaların yumurtadan çıkması için *Daphnia magna* yumurtaları (ephippia) sürekli ışık altında, 20-22°C sıcaklıkta 72 saat inkübe edilmiştir. Larvalar testten 2 saat önce mikroalgler ile beslenmişlerdir. Analiz başlamadan canlılıkları kontrol edilmiştir. Analizde kullanılan *Daphnia magnalar* 24 saatten daha küçüklerdir. Buna ek olarak deney sırasında herhangi bir besleme yapılmamıştır.

Çalışma kapsamında kullanılan numuneler 90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen numunelerdir. 100 kat, 50 kat, 32 kat, 16 kat, 8 kat, 4 kat ve 2 kat seyreltilmiş çıkış akımları hazırlanmıştır. Seyreltilen numuneler deney kaplarına alınarak her bir kaba 5'er adet *Daphnia magna* konulmuştur. Ayrıca aynı deney şartlarında bir de kontrol grubu oluşturulmuştur. Karanlık ortamda 20°C'de 24 saat

inkübasyona bırakılan deney kapları 5, 15, 30, 60 ve 120 dakika sonunda kontrol edilmiştir. 24 saatin sonunda kaplar hafifçe karıştırılarak ölü olan *Daphnia magna*ların sayısı denklem 6.2 oranı kullanılarak % mortalite belirlenmiştir.

$$\% \text{ Mortalite} = \frac{[(\text{Kontrol grubu} - \text{Deney grubu})]}{\text{Kontrol grubu}} \times 100 \quad (6.2)$$



7. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmalarda elektrooksidasyon prosesi ile amoksisilin etken maddesinin giderimi üzerine çalışılmıştır. Yapılan denemelerde; çözeltinin pH'ı, amoksisilin konsantrasyonu, akım yoğunluğu, iletkenlik ve elektrolit türü parametrelerinin elektrooksidasyon prosesinde toplam organik karbon ve amoksilin giderim verimine etkisi raporlanmıştır. Bor katkılı elmas elektrot (BDD) ile Ti/Pt anotların karşılaştırılması yapılmıştır.

İlk olarak kullanılacak elektrolit türü belirlenmiştir. Bunun için de NaCl, Na₂SO₄ ve NaNO₃ elektrolitleri hem BDD hem de Ti/Pt anotları için denenmiştir. Yapılan deneylerde öncelikle elektrolit türü belirlenmiştir. Bunun devamında elektrolit miktarı belirlenerek akım yoğunluğu, pH ve amoksisilin konsantrasyonunun etkileri takip edilmiştir. Tüm deneylerde toplam reaksiyon süresi 90 dakikadır. Reaksiyon süresince 0, 5, 15, 30, 60 ve 90. dakikalarda 13 ml olacak şekilde TOK tüplerine numune alınmıştır. Katot olarak paslanmaz çelik tercih edilmiştir.

7.1. Elektrolit Türünün Etkisi

Tez kapsamında yapılan deneylerde elektrolit olarak NaCl, Na₂SO₄ ve NaNO₃ kullanılmıştır. Şekil 7.1'de görüldüğü üzere bahsi geçen elektrolitlerin Ti/Pt elektrot için TOK giderim verimleri NaCl, Na₂SO₄ ve NaNO₃ için sırasıyla %44.1, %5.7 ve %9.4'dur. BDD için ise sırasıyla %65.1, %45.4 ve %73.6 TOK giderim verimi sağlanmıştır. BDD elektrotta en yüksek verim NaNO₃ için elde edilirken, Ti/Pt elektrotta en yüksek verim NaCl'de sağlanmıştır.

Şekil 7.2'de ki grafiklerde ise AMX'in zamana bağlı giderim verimi BDD ve Ti/Pt elektrotları için gösterilmiştir. NaCl, Na₂SO₄ ve NaNO₃ elektrolitleri için BDD elektrot için sırasıyla %73.5, %47 ve %87.6 AMX giderimi sağlanırken Ti/Pt elektrot için bu değerler sırasıyla %67.0, %2.7 ve %10.0'dir.

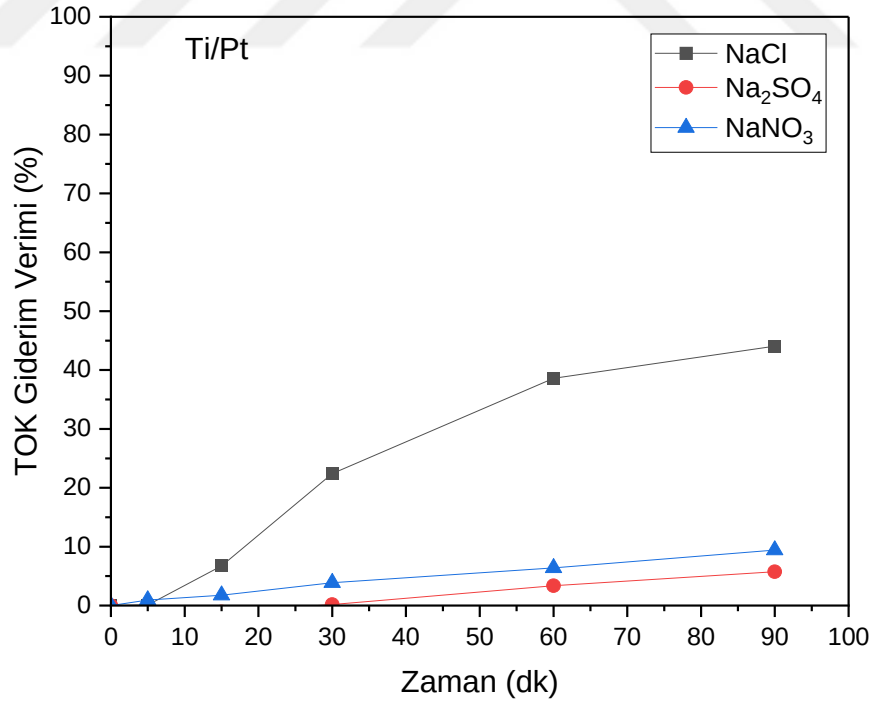
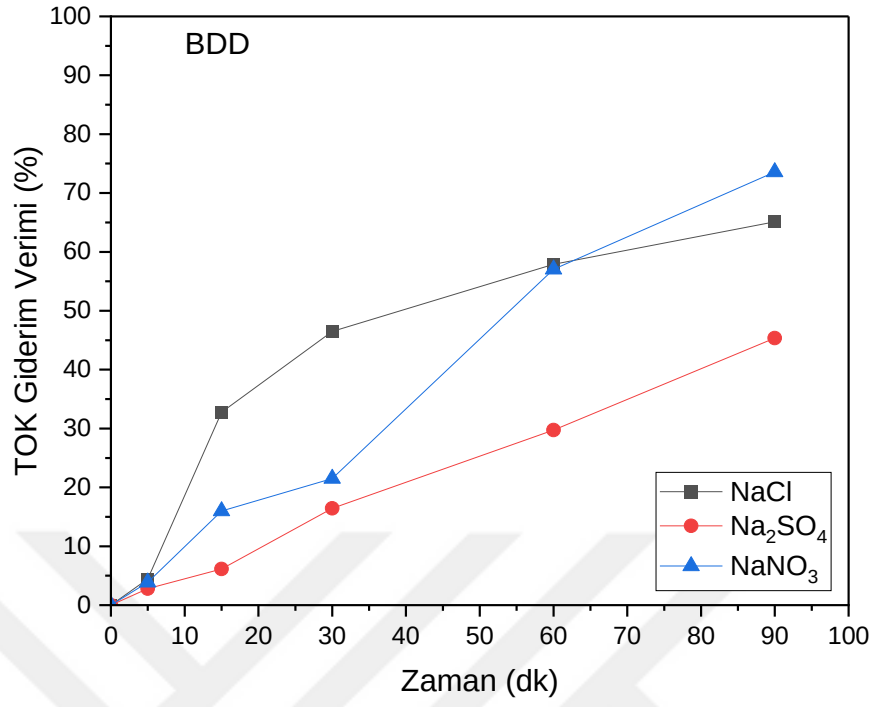
BDD elektrot için NaNO₃ kısmen daha yüksek giderim verimine sahip olsa da her iki elektrotun NaCl ile performansları daha yüksek bulunmuştur bunun nedeni olarak NaCl kullanıldığında hidroksil ve klor oksidanları arasında sinerjik etki oluşturduğu için giderim verimi yükselmektedir. Ayrıca Na₂SO₄ ve NaNO₃ elektrolitleri için

Ti/Pt elektrottaki verimler oldukça düşüktür. Bu nedenle elektrolit olarak diğer deneyler için NaCl seçilmiştir.

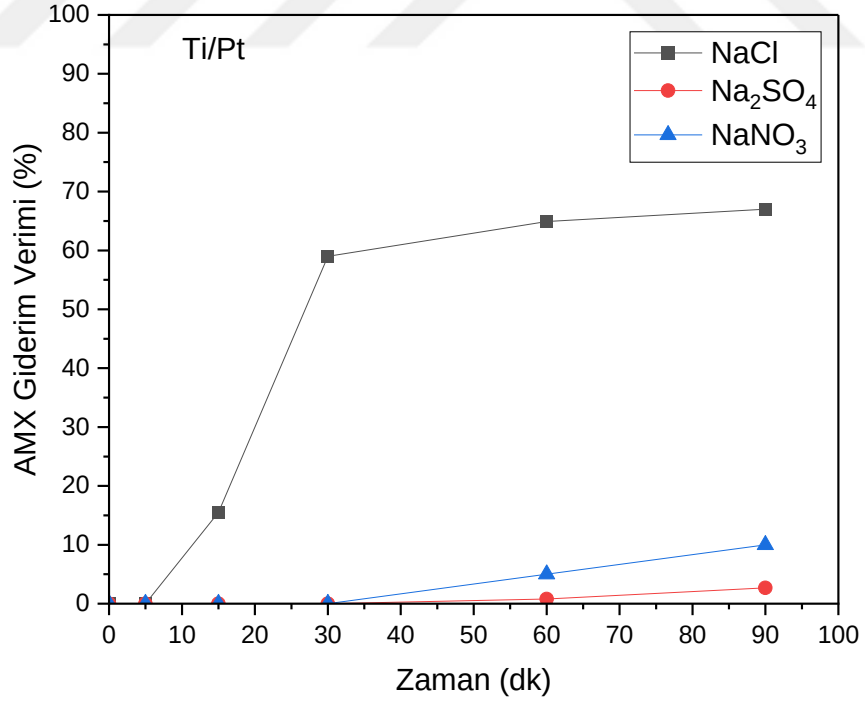
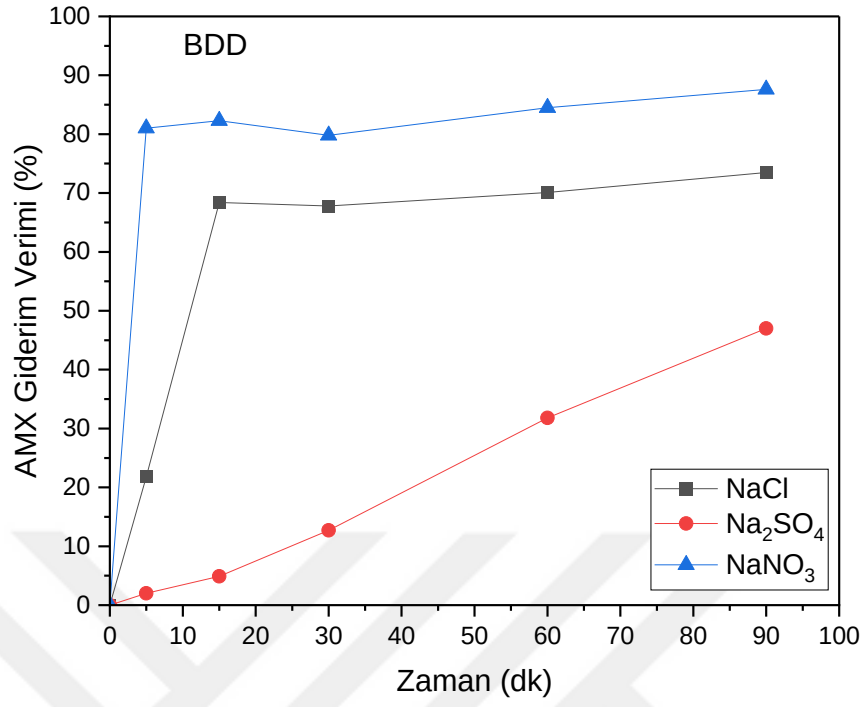
Farklı elektrolitlerin birlikte ya da ayrı ayrı kullanıldığı çalışmalar literatürde raporlanmıştır. Vieira vd. (2023) BDD elektrot ile güzellik salonu atıksularını arıtmak için elektrooksidasyon prosesi kullanmışlardır. Proseste Na₂SO₄ ve NaCl elektrolitleri kullanılmıştır. Bu çalışma kapsamında olduğu gibi NaCl'nin Na₂SO₄'ten daha verimli olduğunu raporlamışlardır. 10 mA/cm² akım yoğunluğu ve 0.16 M NaCl en verimli koşul olarak belirlenmiştir.

Bir diğer çalışmada Frontistis vd. (2017) BDD elektrot ile etil paraben giderimi için elektrooksidasyon prosesini kullanmıştır. HClO₄, NaCl ve Na₂SO₄ elektrolitleri denenmiştir. Elektrolit olarak NaCl kullanıldığında çözeltide doğal olarak bulunan klorür iyonları birincil ve ikincil oksidanlar üretilip dolaylı oksidasyon reaksiyonlarını indüklediği ve reaksiyon kinetiğini artırdığı rapor edilmiştir. Buna ek olarak Na₂SO₄ elektroliti NaCl'ye göre yaklaşık 2.5 kat daha yavaş reaksiyon kinetiğine sahiptir.

Fil vd., (2023) Ti/Pt elektrot ile kağıt endüstrisi atıksuyu arıtımında NaNO₃, Na₂SO₄, NaCl ve KCl elektrolitlerinin etkisini araştırmışlardır. 0.5 M, 180 dakika ve 18.55 mA/cm² akım yoğunluğunda yaptıkları deneylerde elektrolitlerin aralarında KOİ giderim yüzdeleri olarak KCl>NaCl>NaNO₃>Na₂SO₄ şeklinde bir ilişki bulunmuştur.



Şekil 7.1: Elektrolit türünün TOK giderim verimine etkisi, (200 A/m², 50 mg/l AMX, 3.5 mS/cm, pH 5.5, 800 ml).



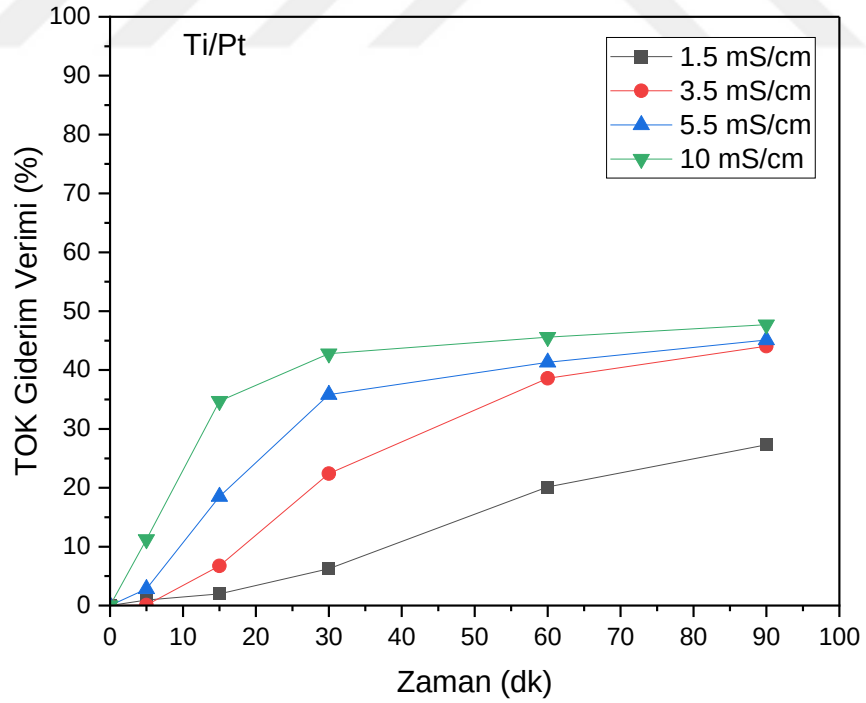
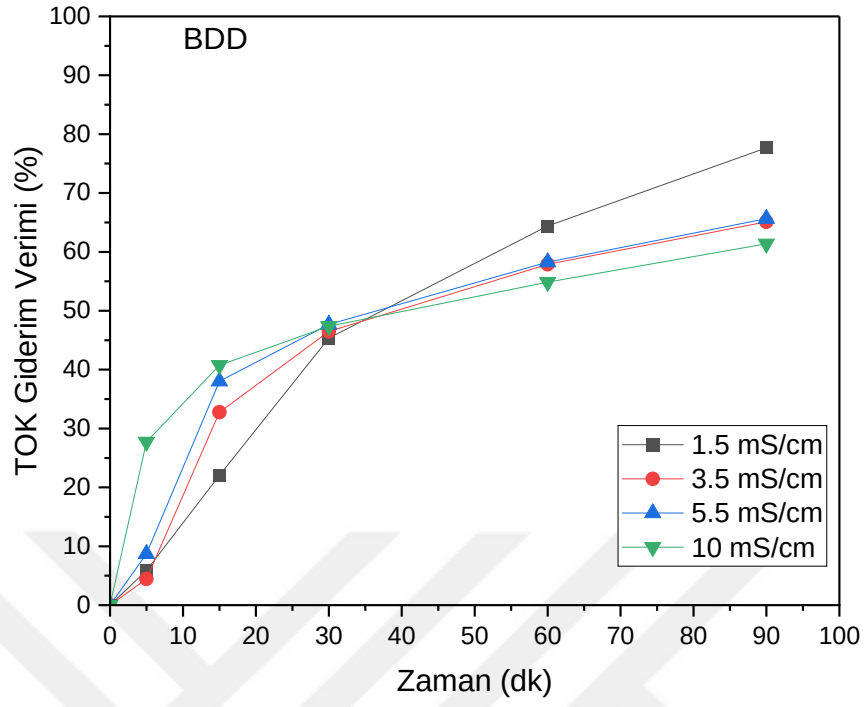
Şekil 7.2: Elektrolit türünün Amoksisilin (AMX) giderim verimine etkisi, (200 A/m², 50 mg/l AMX, 3.5 mS/cm, pH 5.5, 800 ml).

7.2. İletkenliğin Etkisi

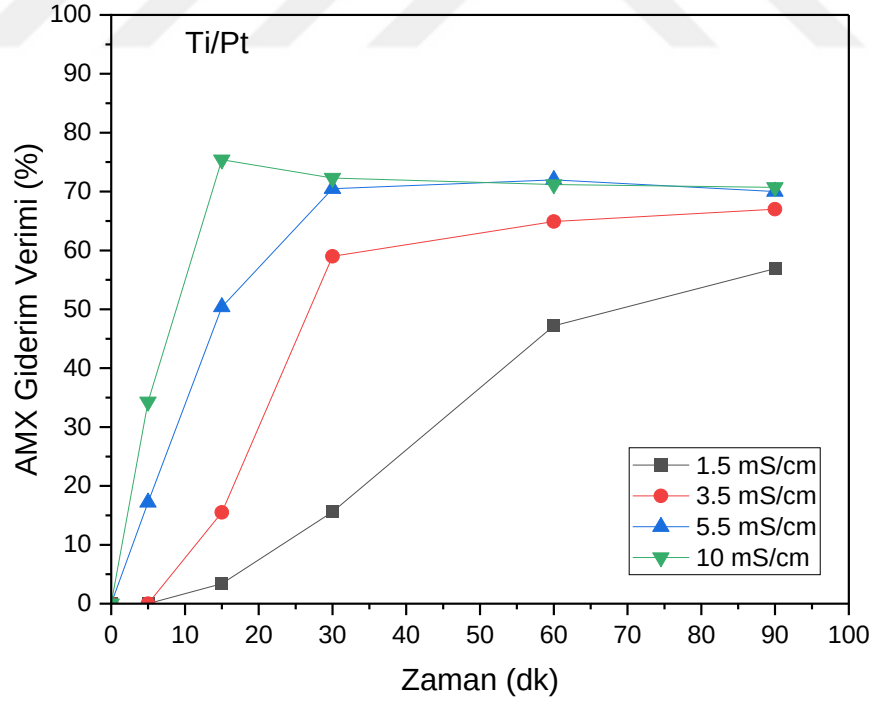
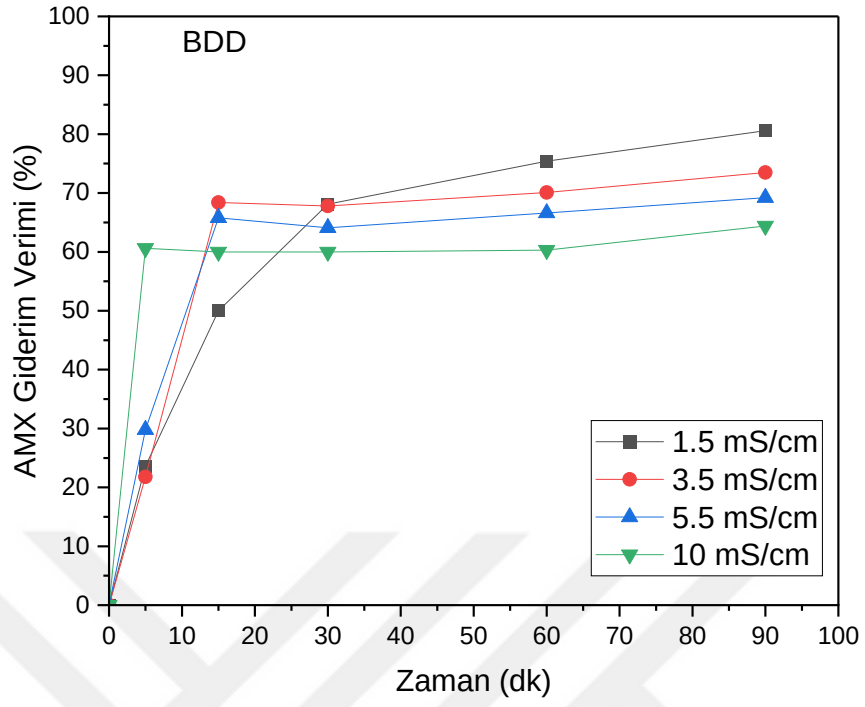
Elektrooksidasyon prosesi elektrik akımı ile gerçekleştirildiği için iletkenliğin etkisi önemli bir yer tutmaktadır. OH ve klorlu oksidanların oluşumunu ve elektrik tüketimini etkilemektedir. İletkenliğin etkisi araştırılırken 1.5, 3.5, 5.5 ve 10 mS/cm iletkenlik değerleri ile çalışılmıştır. Şekil 7.3’de görüldüğü üzere Ti/Pt elektrotta gözlemlenen TOK giderim verimleri 1.5, 3.5, 5.5 ve 10 mS/cm iletkenlik değerleri için sırasıyla %27.3, %44.1, %45.1, %47.7’dir. BDD elektrottaki verimler ise sırasıyla %77.7, %65.1, %65.6 ve %61.4 şeklindedir. Zamana bağlı AMX giderimleri her bir iletkenlik değeri için Şekil 7.4’te gösterilmiştir. BDD elektrot için AMX giderim verimleri sırasıyla %80.6, %73.5, %69.2 ve %64.4 şeklindeyken Ti/Pt elektrot için sırasıyla %56.9, %67.0, %70.0 ve %70.7’dir.

Ti/Pt elektrotta iletkenlik arttıkça hem TOK hem de AMX giderim verimi artmıştır. BDD elektrotta ise düşük iletkenlik değeri daha verimlidir. Ti/Pt elektrotun giderim veriminin artırılması amaçlandığı ve 3.5, 5.5, 10 mS/cm arasında çok büyük giderim farkı olmadığı için ve 1.5 mS/cm iletkenlikte yüksek elektrik maliyeti oluşacağı için optimum değer olarak 3.5 mS/cm değeriyle devam edilmiştir.

Brychy vd. (2021) Ti/Pt/SnO₂ elektrot ile kristal viyoleto tekstil boyasının giderimini elektrooksidasyon yöntemiyle incelemişlerdir. Bu tez çalışması kapsamında Ti/Pt elektrotta olduğu gibi NaCl konsantrasyonunu artırdıklarında kristal viyoleto giderim oranının arttığını gözlemlemişlerdir. Bunun nedeni olarak da klor iyonlarının varlığına bağlı olarak çözeltideki artan aktif klor miktarı dolaylı oksidasyon prosesini hızlandırmıştır. Reaksiyon neticesinde oluşan hidroksil radikalleri ve elektrojenlenmiş aktif klor giderim etkilerini artırmışlardır. Bu da boyanın bozunma oranını artırmıştır. Dhawle vd. (2022) elektrooksidasyon prosesinde BDD elektrot ile anastrozol gideriminde deney parametrelerinin etkisini incelemişlerdir. Çözeltiye 0, 50, 250 ve 500 mg/L konsantrasyonda NaCl eklediklerinde 250 mg/L’ye kadar giderim verimi artarken 500 mg/L de giderim veriminde azalma olmuştur. Bu tez çalışmasında BDD elektrot için gözlenen etki gibi çözeltiye eklenen aktif klor türlerindeki artış anastrozolün dolaylı oksidasyonuna katkıda bulunurken aynı zamanda artan klor miktarı BDD yüzeyinde oluşan OH radikallerinin Cl⁻ tarafından sönmelenmesine neden olmaktadır.



Şekil 7.3: İletkenliğin Toplam Organik Karbon (TOK) giderim verimine etkisi, (200 A/m², 50 mg/l AMX, pH 5.5, 800 ml).



Şekil 7.4: İletkenliğin Amoksisilin (AMX) giderim verimine etkisi, (200 A/m², 50 mg/l AMX, pH 5.5, 800 ml).

7.3. Akım Yoğunluğunun Etkisi

Tezin bu bölümünde daha önceki deneylerle elektrolit türü ve iletkenlik parametrelerinin belirlenmesinin ardından akım yoğunluğunun giderim verimine etkisi araştırılmıştır. İletkenlik değeri 3.5 mS/cm olarak ve elektrolit türü de NaCl olacak şekilde belirlenmiştir.

Yapılan deneylerde akım yoğunluğu olarak 100, 200, 350 ve 600 A/m² denenmiştir. Deneyler sonunda ulaşılan TOK giderim verimleri sırasıyla Ti/Pt için %19.6, %44.1, %47.3 ve %55.1'tir. BDD elektrotta ise %62.2, %65.1, %83.4 ve %90.7 olarak bulunmuştur. AMX giderim verimleri ise BDD elektrot için sırasıyla %72.5, %69.7, %82.2 ve %85.0 iken Ti/Pt için %65.3, %67.0, %74.1 ve %76.0'dir.

Beklendiği üzere Şekil 7.5 ve 7.6 da görüldüğü gibi akım yoğunluğu arttığında TOK ve AMX giderim verimleri artmıştır.

Her iki anotta da akım yoğunluğunun artması giderim verimine pozitif etki göstermiştir. BDD elektrot hem TOK gideriminde hem de AMX gideriminde Ti/Pt elektrotta göre daha iyi performans göstermiştir. Ancak AMX giderim sonuçlarında Ti/Pt elektrot BDD elektrotta yakın sonuçlar vermiştir. Bu da Ti/Pt'nin AMX'in elektrooksidasyonu sırasında oluşan yan ürünlerin gideriminde BDD kadar etkili olmadığı ancak AMX gideriminde BDD'ye yakın bir performans gösterdiği görülmüştür.

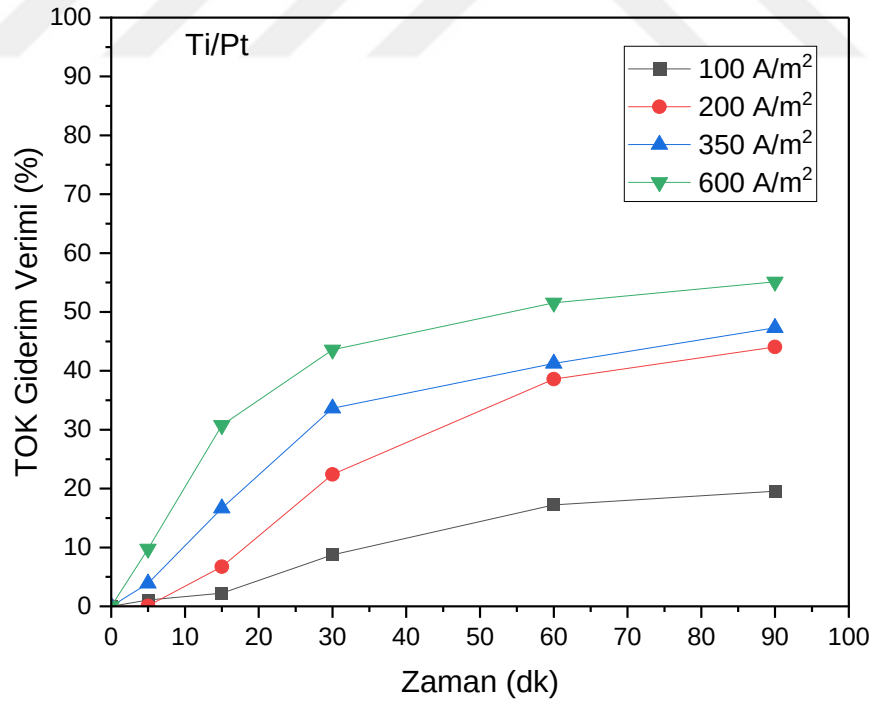
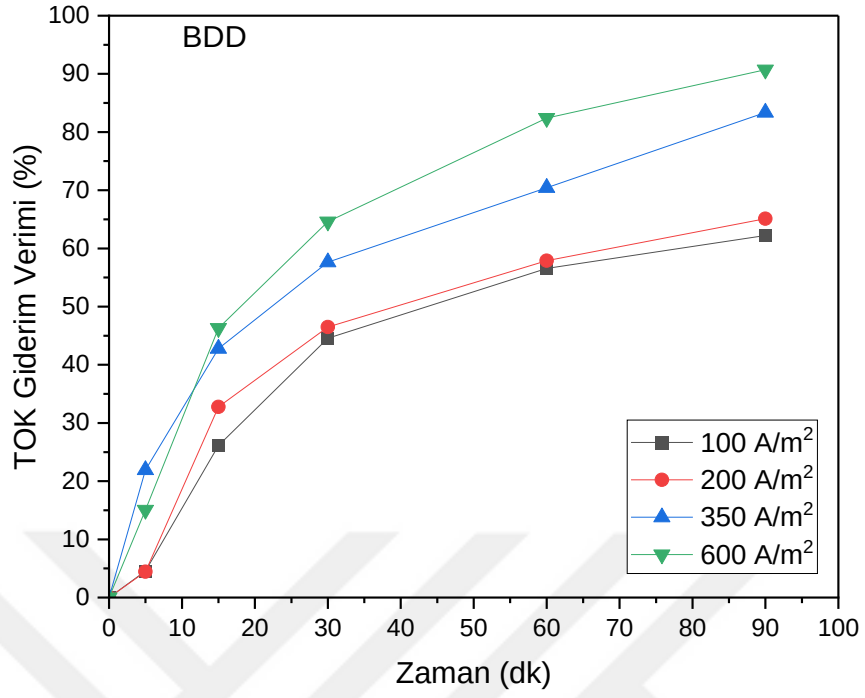
Literatürden elde edilen bilgiye göre uygulanan daha yüksek akım yoğunluğu, anot yüzeyinde adsorbe edilen reaktif oksijen türlerinin ve anodik oksidasyon işlemi sırasında çözelti kütlesinde serbest kalan aktif klor türlerinin daha fazla üretilmesine yol açar. Bu nedenle, uygulanan akım yoğunluğunun artmasıyla birlikte kirleticilerin oksidasyon verimliliği artmış olur [Zhu vd., 2019].

Zhu vd., (2019) Pt, BDD ve Ti/RuO₂-SnO₂ elektrotları ile kimyasal atıksuyun elektrooksidasyon prosesi ile arıtımını sağlamışlardır. Akım yoğunluğunun değişiminin TOK giderimine etkisini inceledikleri bu çalışmada 10, 20, 30 ve 40 mA akım değerlerini denemişlerdir. Her üç elektrot için de akım artırıldığında TOK giderimi verimi artmıştır. En verimli elektrot da BDD olarak belirlenmiştir.

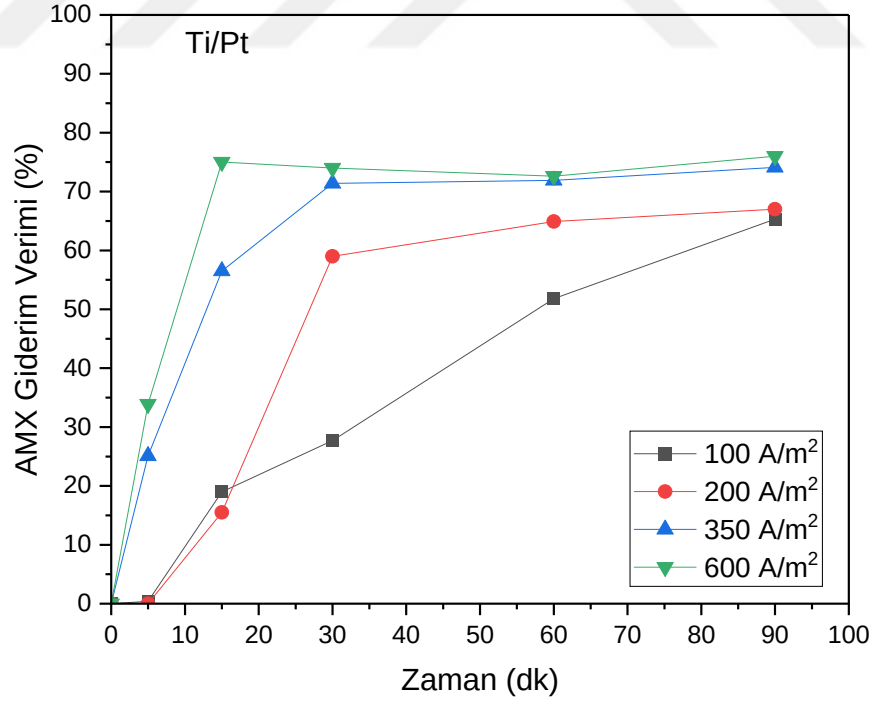
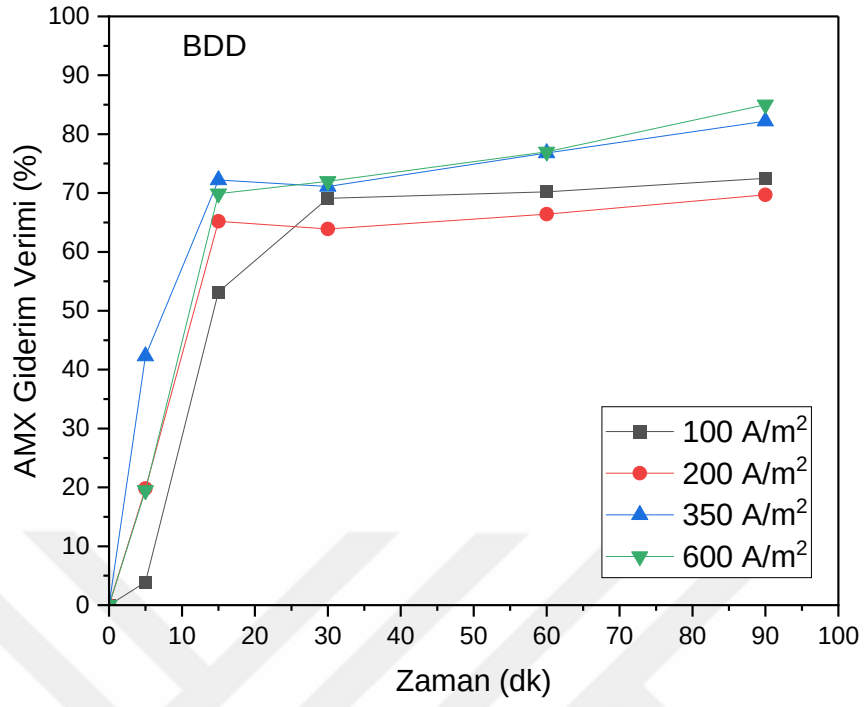
Un vd., (2008) zeytin atıksuyunun Ti/RuO₂ elektrot ile elektrooksidasyon prosesinde arıtımını araştırmışlardır. Araştırma kapsamında 25, 45, 65, 75, 85, 105 ve 135

mA/cm^2 akım yoğunluklarının giderim verimine etkisine bakıldığında akım yoğunluğu artıkça KOİ giderim verimi %63,4'ten %99,2'ye artarken aynı zamanda enerji tüketimi de 5,35 ile 27,02 kWh/(kg COD) arasında artmaktadır. Enerji tüketiminde keskin bir artış meydana geldiğinden, enerji tüketimi açısından yüksek bir akım yoğunluğu önerilmez.

Bu tez kapsamında yapılan deneylerde elde edilen sonuçlara göre en yüksek verim 600 A/m^2 'de olsa da Un vd., (2008) çalışmada görüldüğü üzere akım yoğunluğunun artması elektrik tüketimini yaklaşık 5 kat artırmıştır. Bu da arıtma maliyetini oldukça artırmaktadır. Bu nedenle bu deneyden elde edilen verimlerden birim maliyet başına giderilen kirletici düşünülerek akım yoğunluğu optimum değer olarak 200 A/m^2 kabul edilmiştir.



Şekil 7.5: Akım Yoğunluğunun TOK giderim verimine etkisi, (50 mg/l AMX, 3.5 mS/cm, pH 5.5, 800 ml).



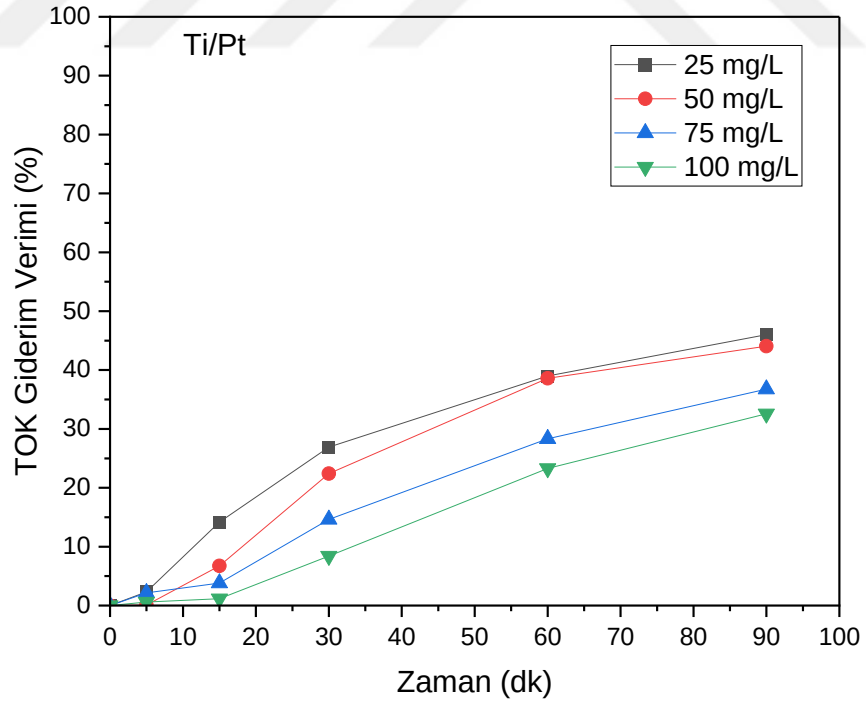
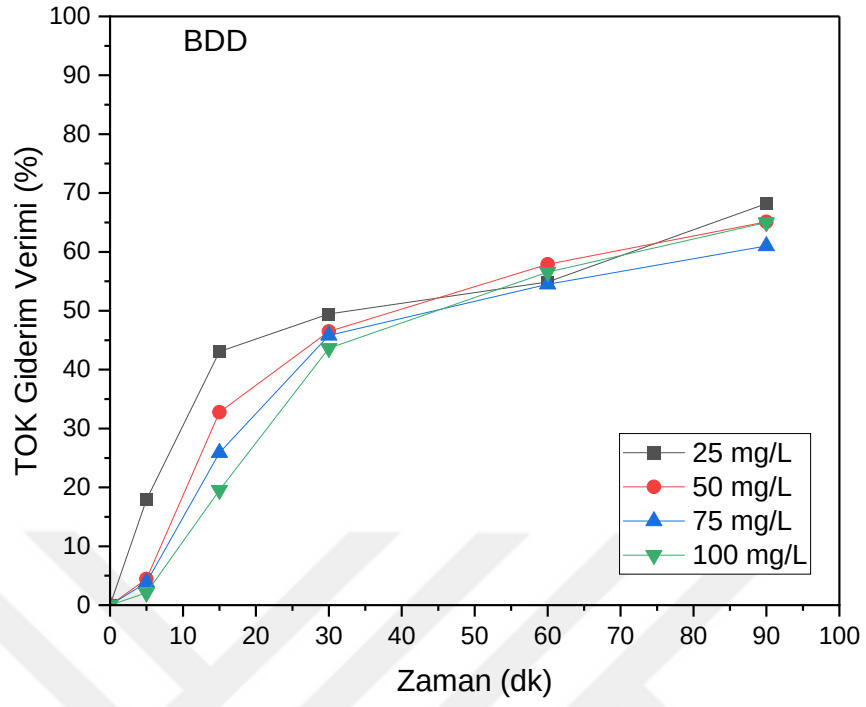
Şekil 7.6: Akım Yoğunluğunun Amoksisilin (AMX) giderim verimine etkisi, (50 mg/l AMX, 3.5 mS/cm, pH 5.5, 800 ml).

7.4. Amoksisilin Konsantrasyonunun Etkisi

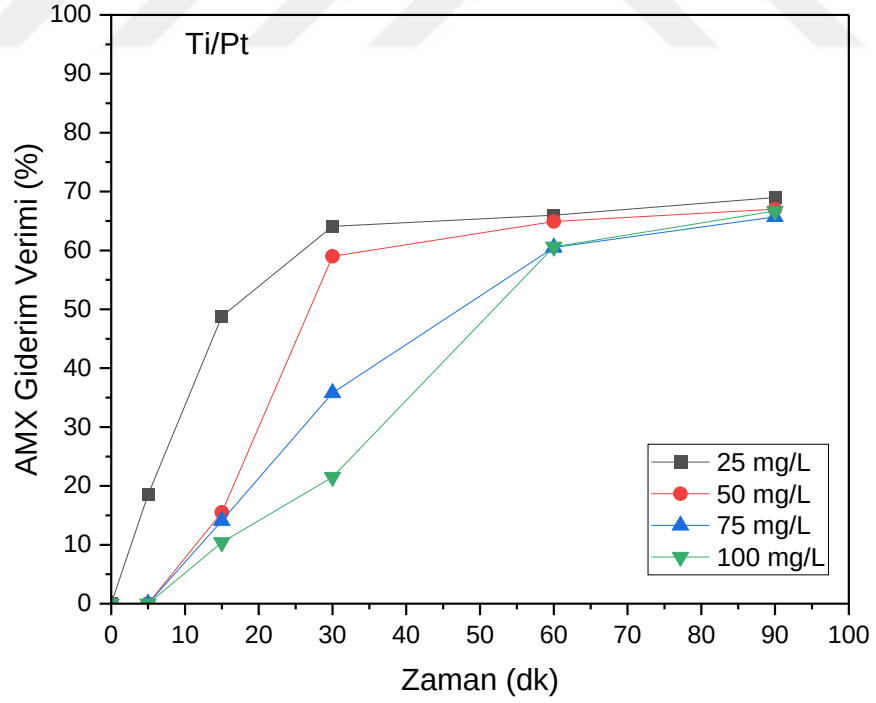
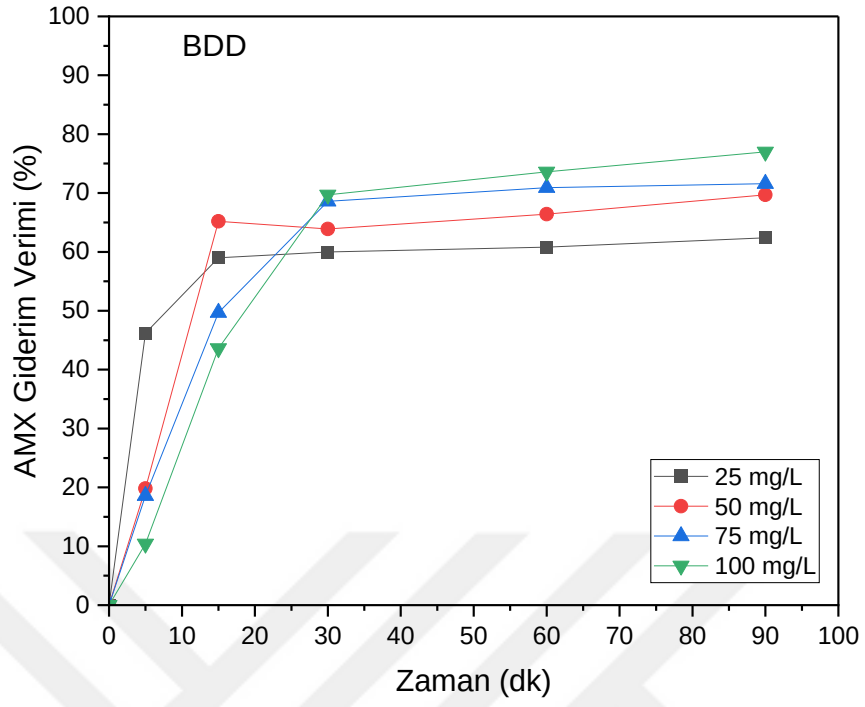
Bu bölümde kirletici konsantrasyonunun giderim verimine etkisinin araştırılması için 25, 50, 75 ve 100 mg/L konsantrasyonlarında amoksisilin çözeltisi ile çalışılmıştır. Şekil 7.7’de ki grafiklerde görüldüğü üzere zamana bağlı TOK giderim verimi Ti/Pt için sırasıyla %46.0, %44.1, %36.8, %32.6 iken BDD için %68.2, %65.1, %61.0 ve %65.0 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Şekil 7.8’de ki grafiklerdeki AMX giderimi ise BDD elektrot için sırasıyla %62.4, %69.7, %71.6 ve %77.0 şeklindeyken Ti/Pt için %69.0, %67.0, %65.7 ve %66.7’tür.

Her iki elektrot içinde en yüksek TOK ve AMX giderim verimi en düşük amoksisilin konsantrasyonu olan 25 mg/L için elde edilmiştir. Bunun nedeni olarak; yapılan her konsantrasyon deneyinde kullanılan elektrolit miktarı ve akım yoğunluğu aynıdır buna bağlı olarak da oluşabilecek OH radikali ve klor miktarı aynı olmaktadır. Oluşan oksidanların gidereceği kirletici miktarı aynı olduğu için kirletici miktarının artması giderim veriminin düşmesine neden olmaktadır.

Patel vd., (2023) reaktif siyah, reaktif turuncu ve benzeri birçok boya kullanarak oluşturdukları çözeltinin arıtımını elektrooksidasyon prosesi ile sağlamışlardır. DSA elektrot ile yaptıkları çalışmada konsantrasyonun etkisini incelemek için 200 ila 1000 ppm arasında farklı konsantrasyonlar denemişlerdir. Sonuç olarak boyanın başlangıç konsantrasyonunun renk giderimiyle fazla bir ilgisi bulunamamıştır, ancak başlangıçta daha düşük bir boya konsantrasyonunun kullanılması daha kısa elektroliz süresinde daha yüksek renk giderimi sağladığını göstermiştir. Loba vd., (2023) ise metilen mavisinin elektrooksidasyon prosesinde BDD kullanarak giderimine odaklanmışlardır. Metilen mavisi konsantrasyonu arttıkça tamamen giderilmesi için gerekli süre artmaktadır. Bu durum kirletici konsantrasyonunun arttırılmasının hidroksil radikalleri gibi çok sayıda oksidatif tür gerektireceği gerçeğiyle açıklanabilir. Boya molekülleri ile elektrooksidasyon işlemi sırasında oluşan ara ürünler arasındaki rekabetçi reaksiyonlardan dolayı boya molekülleri ve ara maddeler, elektrot yüzeyindeki hidroksil radikalleri ve reaksiyon ortamında bulunan diğer oksidatif türlerle reaksiyona girmek için rekabet edecektir. Amoksisilin konsantrasyonunun TOK giderimi üzerindeki etkisi aşağıdaki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 7.7: Amoksisilin Konsantrasyonunun TOK giderim verimine etkisi, (200 A/m², 3.5 mS/cm, pH 5.5, 800 ml).



Şekil 7.8: Amoksisilin Konsantrasyonunun AMX giderim verimine etkisi, (200 A/m², 3.5 mS/cm, pH 5.5, 800 ml).

7.5. pH'ın Etkisi

Literatürde farklı pH değerleriyle yapılan çalışmalar raporlanmıştır. Bu tez çalışmasındaki deneyler kapsamında ise 3, 5, 7, 9 ve 11 pH değerleri denenmiştir. Kullanılan elektrotlar için ise deney sonuçları Şekil 7.10'da görüldüğü üzere TOK giderim verimleri Ti/Pt için sırasıyla %38.1, %39.0, %44.1, %39.0 ve %38.1 şeklinde iken BDD elektrot için bu değerler sırasıyla %68.1, %65.4, %65.1, %67.6 ve %77.3 'tür. Şekil 7.11'e göre ise AMX giderim verimleri sırasıyla BDD elektrot için %77.1, %72.3, %69.7, %78.3 ve %82.2 iken Ti/Pt elektrot için %69.4, %71.7, %67.0, %67.7 ve %69.4 şeklinde raporlanmıştır.

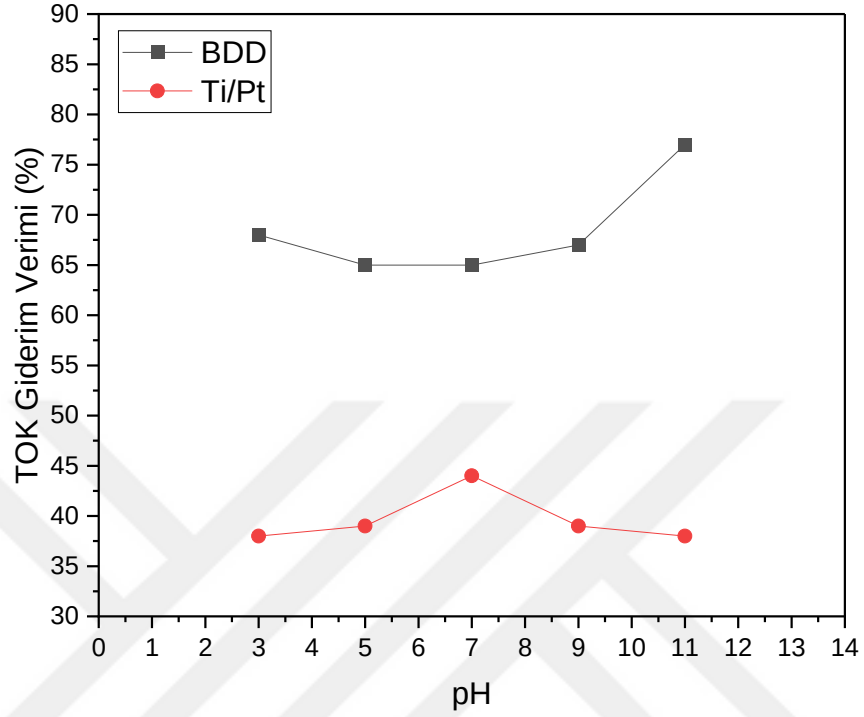
Fil vd., (2023) Ti/Pt elektrot ile kağıt endüstrisi atıksularının arıtılmasını elektrooksidasyon prosesiyle gerçekleştirmişlerdir. 3, 5, 7.5, 9 ve 11 pH değerlerinde çalışmışlardır. %96.12 ile en yüksek renk giderimi pH 7.5'te gerçekleşmiştir. Sonuçlar yapılan tez çalışmasını desteklemektedir.

Bir başka çalışmada BDD elektrot ile salisilik asit gideriminde 3, 7 ve 10 pH değerleri denenmiş ve KOİ giderimi pH 3'te %90'ı geçerken pH 10 da %50'yi bile geçememektedir. Literatürde anodik oksidasyon prosesinde pH'ın etkisi ile ilgili yapılan çalışmaların sonuçları çelişkilidir. Bu, test edilen kimyasal bileşiklerin ve kullanılan elektrotların özelliklerindeki farklılıklarla ilişkili olabilir. (Rabaaoui vd., 2012). Birkaç araştırmacı da pH'ın organik bileşiklerin elektrokimyasal oksidasyonu üzerindeki etkisini bildirmiştir ve sonuçlar arasındaki görülen farklar kirleticinin doğasına bağlanmıştır [Pereira vd., 2012].

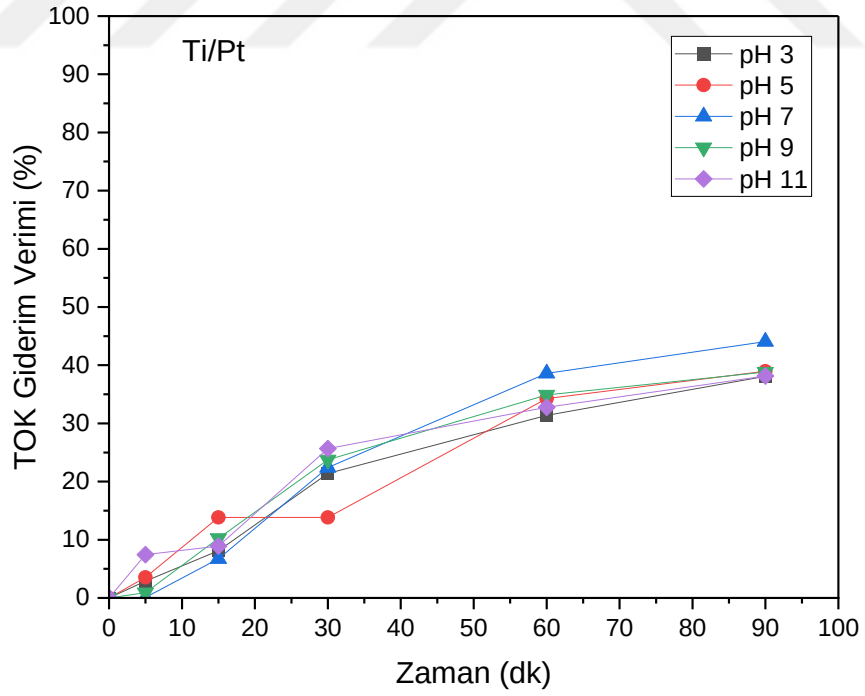
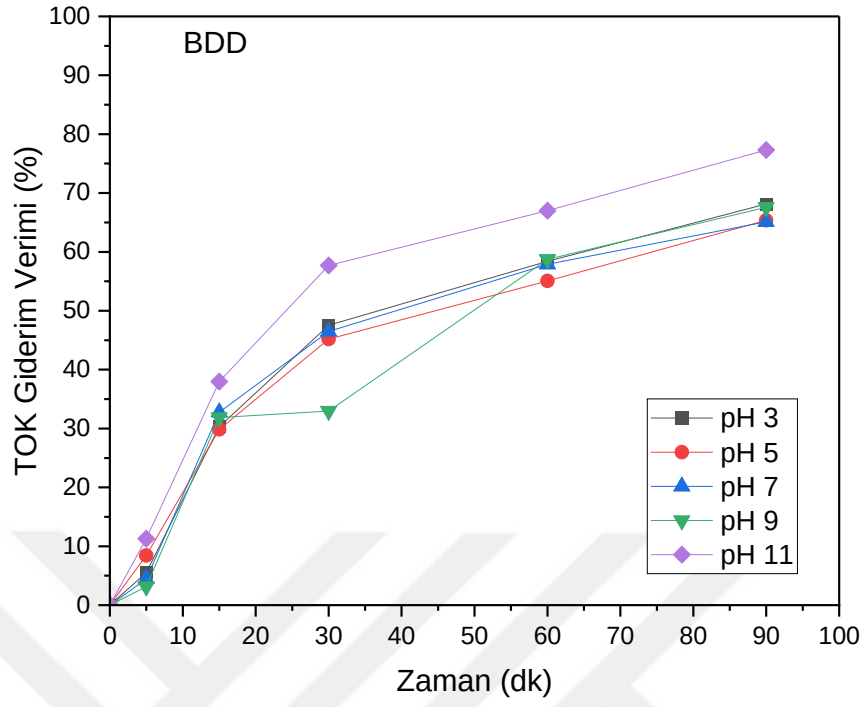
Şekil 7.9'da ki grafikte görüldüğü üzere TOK gideriminde elde edilen değerler birbirine oldukça yakındır. Örneğin Ti/Pt elektrot için pH 7 dışında tüm pH'larda TOK giderim verimi neredeyse aynı iken en yüksek TOK giderim veriminin sağlandığı pH 7'de yalnızca %5 artış yaşanmıştır. Aynı durum BDD elektrot için de göze çarpmaktadır. pH 11 dışındaki değerlerde TOK giderim veriminde %1-2 fark oluşmuştur, pH 11 de ise %9 artış gözlenmiştir.

Sonuç olarak yüksek pH dışında pH değişiminin giderim veriminde büyük bir fark yaratmadığı sonucuna varılmıştır. Düşük ve yüksek pH'larda çalışmak laboratuvar ortamında daha kolay ve mümkün olsa da atıksu arıtma tesislerinde ekipman ve

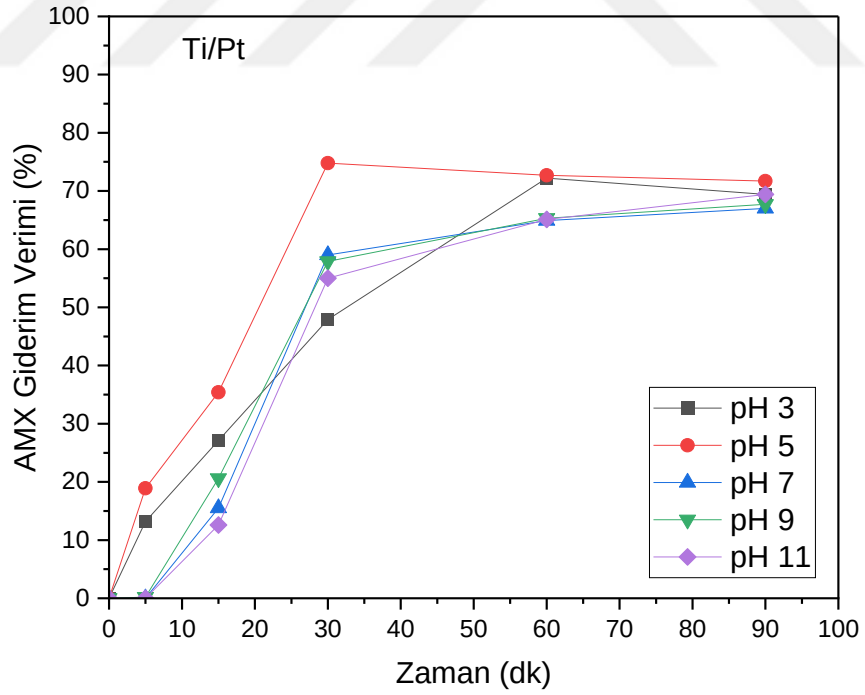
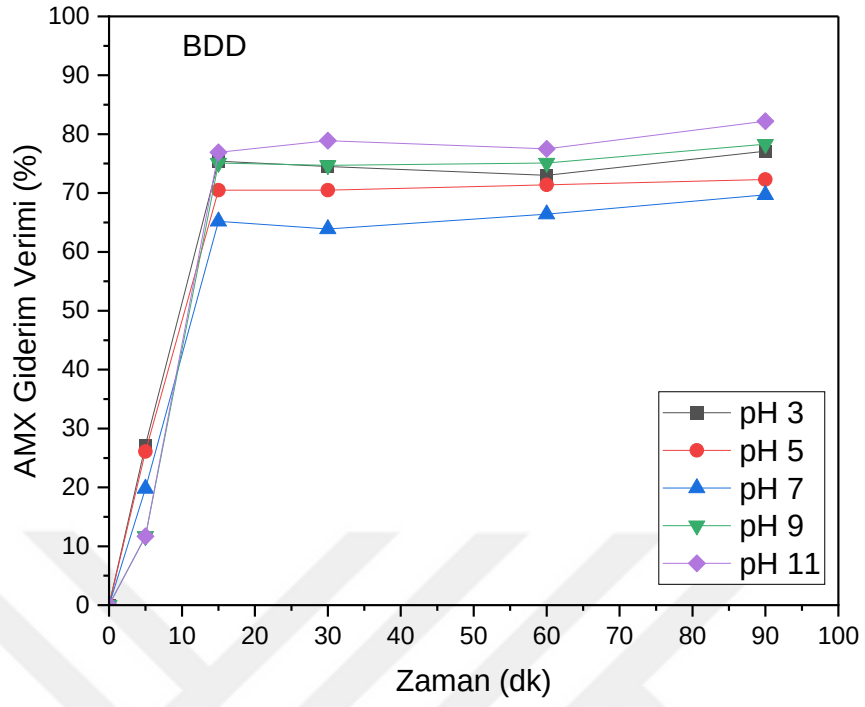
elektrotlara zarar vermesi ve sahip olduğu maliyet açısından mümkün olmamaktadır. Bu nedenle kirleticinin kendi pH'ında çalışılmıştır.



Şekil 7.9: pH değerinin BDD ve Ti/Pt için Toplam Organik Karbon (TOK) giderim verimine etkisi.



Şekil 7.10: pH değerinin Toplam Organik Karbon (TOK) giderim verimine etkisi, (200 A/m², 3.5 mS/cm, 50 mg/l AMX, 800 ml).

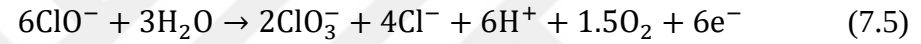
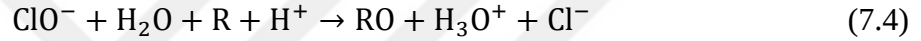


Şekil 7.11: pH değerinin Amoksisilin (AMX) giderim verimine etkisi, (200 A/m^2 , 3.5 mS/cm , 50 mg/l AMX , 800 ml).

7.6. Serbest Klor Oluşum Miktarı

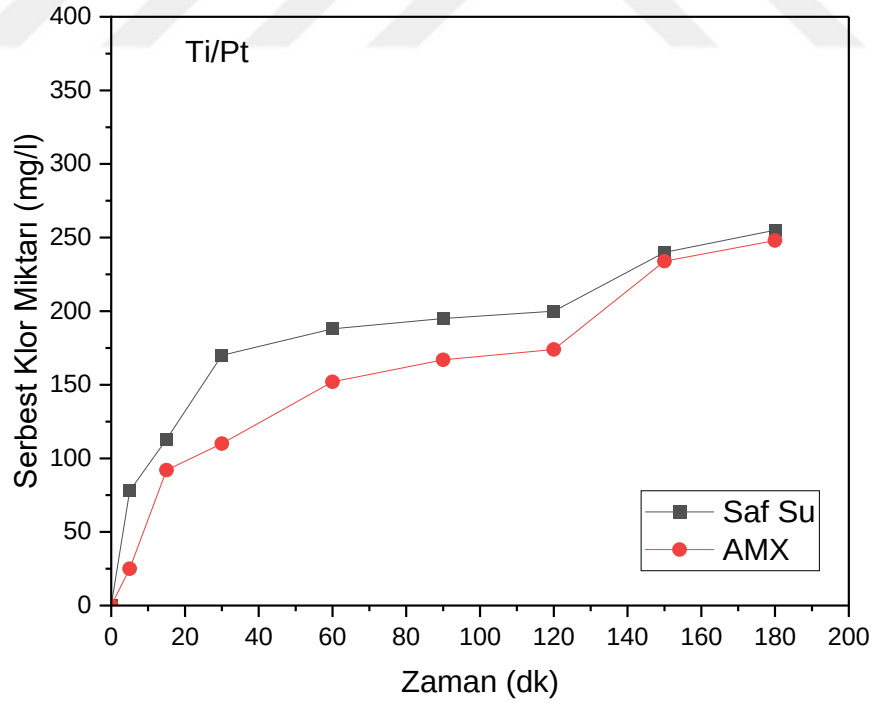
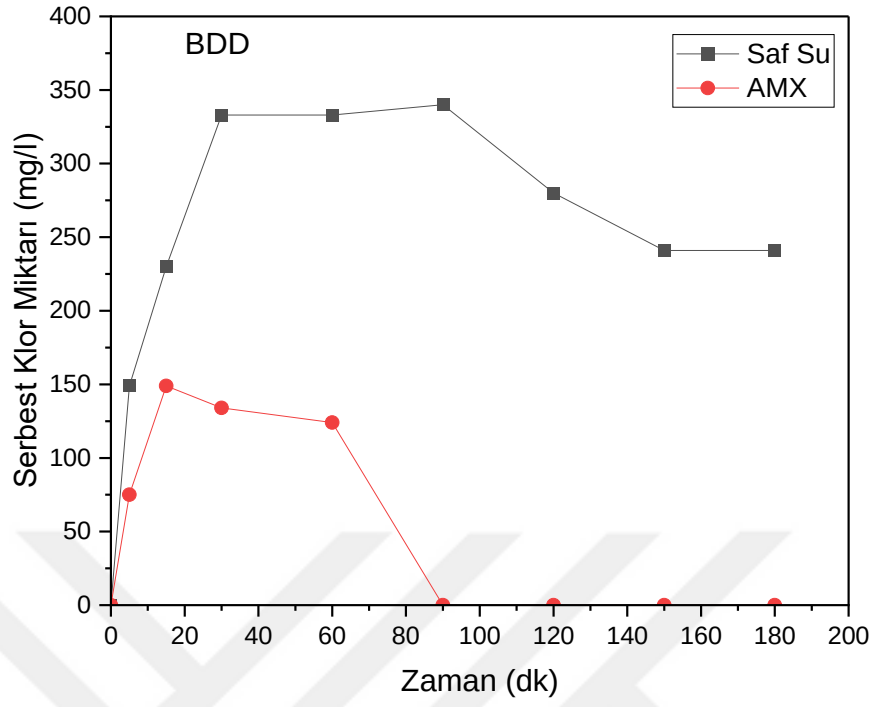
Elektrooksidasyon kirleticilerin doğrudan elektrot yüzeyinde oksitlenerek veya çözeltide oluşan oksidanlar ile uzaklaştırıldığı bir prosestir [Asfaha vd., 2021]. Dolaylı elektrooksidasyon da ise çözelti içinde klor veya hipoklorit gibi oksidanlar üretilerek organik ve inorganik kirleticilerin dolaylı oksidasyonu gerçekleşir [Un vd., 2008].

Çözeltide oluşan klorlu bileşiklerin reaksiyon denklemleri denklem 7.1 ve 7.5 arasında ifade edilmiştir.



R: Anodik yüzeyin aktif noktası [Asfaha vd., 2021].

Tez çalışması kapsamında BDD ve Ti/Pt elektrot için elektrooksidasyon prosesinde amoksisilin içeren ve içermeyen suda klor analizi yapılmıştır. Şekil 7.12’de verilen grafiklerde zamana bağlı oluşan serbest klor miktarı gösterilmiştir. Grafiklerde de görüldüğü üzere her iki elektrotta da saf suda yani amoksisilin içermeyen suda oluşan klor miktarı daha fazladır. Bu da oluşan klorun reaktör içerisinde amoksisilin gideriminde kullanıldığını göstermektedir.



Şekil 7.12: Saf Su ve AMX de oluşan serbest klor miktarının değişimi, (3.5 mS/cm, 200 A/m², 50 mg/l AMX, 800 ml).

7.7. Toksisite Analizi

Tez kapsamında reaksiyon sonucunda elde edilen çıkış numunelerinin toksisite analizleri gerçekleştirilmiştir. 90 dakikalık elektrooksidasyon prosesinde AMX içeren sentetik atık suyun gideriminin incelenmesinin ardından çıkış akımından numuneler alınmıştır. En iyi verimlerin alındığı elektrolitler BDD için NaNO_3 , Ti/Pt için NaCl olduğundan bu elektrolitler kullanılmıştır. Tablo 7.1’de hesaplanan mortalite değerleri verilmektedir. BDD elektrot için *daphnia magna* deneyi uygun görülürken Ti/Pt elektrot sonuçları bu deneyin *daphnia magna* yöntemi için yüksek toksisiteye sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 7.1: Yapılan seyreltmeler karşısında BDD ve Ti/Pt elektrotları için mortalite oranları tablosu.

(%) Atıksu Konsantrasyonu	Mortalite %	
	BDD	Ti/Pt
0	0	0
1	0	40
2	0	60
3,12	0	80
6,25	0	100
12,5	0	100
25	60	100
50	80	100
100	100	100

Analizin sonuçlarına göre %25 seyreltme oranında %60 mortalite görülmüştür. NaNO_3 elektroliti ile BDD elektrotla gerçekleştirilen reaksiyonun daha az toksisiteye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum NaNO_3 elektrolitinin radikal oluşturmaması ile açıklanabilir [Jardak vd., 2016; Lakshmipathiraj vd., 2012]. Diğer bir çalışmada da *Escherichia coli* üzerinde NaNO_3 ve NaCl elektrolitleri kullanıldığında NaNO_3 ’te oluşan toksisitenin NaCl kullanıldığında oluşan toksisiteden çok daha düşük olduğu görülmüştür [Carneiro vd., 2018].

Ti/Pt elektrotu için ise Tablo 7.1’de görüldüğü üzere toksisite değeri daha yüksek gözlemlenmiştir. %1 seyreltme oranında %40 mortalite görülmüştür. Özellikle NaCl elektrolit olarak kullanıldığı için elektrotların sistem içerisinde klorlu radikaller

retmesi dolayısıyla toksisitenin oluşan klorlu radikallerden kaynaklandığı literatürde de görülmüştür [Ozturk vd., 2023]. Bu durum dezenfeksiyon etkisi olduğunu da göstermektedir. Özellikle titanyum bazlı elektrotlarda dezenfeksiyon etkisinin olduğu literatürde de görülmüştür [Espinoza vd., 2023].



8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında elektrooksidasyon prosesi kullanılarak antibiyotik grubundan olan amoksisilin ilaç etken maddesinin giderimine odaklanılmıştır. Elektrolit türü, iletkenlik değeri, akım yoğunluğu, amoksisilin konsantrasyonu ve pH parametreleri için Ti/Pt ve BDD elektrotlarının toplam organik karbon (TOK) giderimi üzerinden karşılaştırması yapılmıştır. Deneylerin toplam süresi 90 dakika olarak belirlenmiştir.

Yapılan çalışmada öncelikle elektrolit türünün belirlenmesi için NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃ tuzları kullanılmış ve en iyi giderim verimini veren NaCl ile devam edilmiştir. Bunun ardından elektrolit miktarının belirlenmesi için denemeler yapılmış ve 3.5 mS/cm değeri optimum olarak kabul edilmiştir.

Elektrolit türü ve iletkenlik parametreleri için seçim yapılırken Ti/Pt elektrotun giderim verimi dikkate alınmıştır. Bunun sebebi olarak BDD elektrot maliyet olarak uygun olmadığı için BDD'nin dışındaki elektrotların giderim verimlerinin artırılmasıdır. BDD elektrotlar KOİ, renk, TOK giderimi açısından en verimli elektrotlardır. Literatürde de bu bilgi desteklenmektedir. Ancak BDD elektrotun hem maliyetli hem de endüstriyel boyutlarda üretimi yapılamamaktadır. Böylece Ti/Pt elektrotun giderim verimlerinin artırılması üzerinde durulmaktadır.

Diğer parametrelere göre; akım yoğunluğu artıkça giderim verimi hem BDD elektrotta hem de Ti/Pt elektrotta artmıştır. Ancak akım yoğunluğu arttığında elektrik tüketimi de artmaktadır. Bu nedenle en yüksek giderim verimleri 600 A/m² de alınmış olsa bile 200 A/m² tercih edilmiştir.

Kirletici konsantrasyonunda ise her iki elektrotta da AMX konsantrasyonunun azalması toplam organik karbon gideriminin artmasına neden olmuştur. Bunun nedeni olarak reaksiyonlarda kullanılan elektrolit ve akım yoğunluğu sabit olduğu için reaksiyon süresince meydana gelen radikallerin ve oksidanların miktarları da sabittir. Bunun sonucu olarak da kirletici miktarının artması toplam organik karbon giderim veriminin azalmasına sebep olmaktadır.

pH değerinde ise BDD de en yüksek giderim verimi pH 11 de alınırken Ti/Pt için en iyi verim pH 7 de alınmıştır. Bu da amoksisilin gideriminin bazik ve nötr pH değerlerinde daha verimli olduğunu göstermektedir.

Tez kapsamında yapılan tüm deneylerin sonuçlarına göre en yüksek giderim verimine sahip deney şartlarında oluşacak verimin en yüksek olacağı görülmüştür. Maksimum şartlarda deneme yapılmamış olup daha yüksek verim elde edileceği görülmektedir.

Yapılan çalışmaların sonuçlarının daha verimli hale gelebilmesi için şunlar yapılabilir:

- Alternatif akım kullanılarak enerji verimliliği artırılırken arıtma maliyetlerinin düşürülmesi sağlanabilir.
- Diğer ileri oksidasyon prosesleri ile hibrit şekilde arıtmı sağlanarak giderim verimleri artırılabilir.
- Farklı elektrotlar kullanılarak elektrooksidasyon prosesinde giderim verimleri artırılabilir.

KAYNAKLAR

- Abdelhay A., Jum'h I., Albsoul A., Abu Arideh D., Qatanani B., (2021), "Performance of electrochemical oxidation over BDD anode for the treatment of different industrial dye-containing wastewater effluents", *Water Reuse*, 11(1), 110-121.
- Al-Abdallat Y., Jumah I., Jumah R., Ghanem H., Telfah A., (2020), "Catalytic electrochemical water splitting using boron doped diamond (BDD) electrodes as a promising energy resource and storage solution", *Energies*, 13(20), 5265.
- Adityosulindro S., Barthe L., González-Labrada K., Haza U., Henri D., Julcour-Lebigue C., (2017), "Sonolysis and sono-fenton oxidation for removal of ibuprofen in wastewater", *Ultrasonics Sonochemistry*, 39, 889-896.
- Ahmadzadeh S., Asadipour A., Pournamdari M., Behnam B., Rahimi H. R., Dolatabadi M., (2017), "Removal of ciprofloxacin from hospital wastewater using electrocoagulation technique by aluminum electrode: optimization and modelling through response surface methodology", *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 538-547.
- Almukdad A., Hawari A. H., Hafiz M., (2021), "An enhanced electrocoagulation process for the removal of Fe and Mn from municipal wastewater using dielectrophoresis (Dep)", *Water*, 13(4), 485.
- Alrousan D., Afkhami A., Bani-Melhem K., Dunlop P., (2020), "Organic degradation potential of real greywater using TiO₂-based advanced oxidation processes", *Water*, 12(10), 2811.
- Ambuludi S. L., Panizza M., Oturan N., Özcan A., Oturan M. A., (2013), "Kinetic behavior of anti-inflammatory drug ibuprofen in aqueous medium during its degradation by electrochemical advanced oxidation", *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 2381-2389.
- Appia F. T. A., Pohan L. A. G., Berté M., Ouattara L., (2021), "Electrochemical comparative study of Ti/Ta₂O₅/Pt-RuO₂-IrO₂ and Ti/Ta₂O₅/Pt anodes: Stability, service lifetime, and electrooxidation performance", *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 16(6), 2716.
- Asfaha Y. G., Tekile A. K., Zewge F., (2021), "Hybrid process of electrocoagulation and electrooxidation system for wastewater treatment: a review", *Cleaner Engineering and Technology*, 4, 100261.
- Barışçı S., Turkey O., Dimoglo A., (2018), "Elektrooksidasyon prosesi ile methotrexate gideriminin yüzey yanıt metodu ile optimizasyonu", *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(2), 1054.

Bashir M., Aziz H., Aziz S., Amr S., (2013), ‘‘An overview of electro-oxidation processes performance in stabilized landfill leachate treatment’’, *Desalination and Water Treatment*, 51(10-12), 2170-2184.

Bavasso I., Montanaro D., Petrucci E., (2022), ‘‘Ozone-based electrochemical advanced oxidation processes’’, *Current Opinion in Electrochemistry*, 34, 101017.

Bejan D., Rabson L., Bunce N., (2008), ‘‘Electrochemical deodorization and disinfection of hog manure’’, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 85(6), 929-935.

Beltrán F., Gimeno O., Rivas J., Carbajo M., (2006), ‘‘Photocatalytic ozonation of gallic acid in water’’, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 81(11), 1787-1796.

Brillas E., (2020), ‘‘A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies’’, *Chemosphere*, 250, 126198.

Brinzila C. I., Pacheco M. J., Ciriaco L., Ciobanu R. C., Lopes A., (2012), ‘‘Electrodegradation of tetracycline on BDD anode’’, *Chemical Engineering Journal*, 209, 54-61.

Brychy R., Rguiti M. M., Rhazzane N., Mellaoui M. D., Abbiche K., Abali M., Zejli H., (2021), ‘‘Electrochemical degradation of crystal violet using Ti/Pt/SnO₂ electrode’’, *Applied Sciences*, 11(18), 8401.

Carneiro J. F., Aquino J. M., Silva A. J., Barreiro J. C., Cass Q. B., Rocha-Filho R. C., (2018), ‘‘The effect of the supporting electrolyte on the electrooxidation of enrofloxacin using a flow cell with a BDD anode: Kinetics and follow-up of oxidation intermediates and antimicrobial activity’’, *Chemosphere*, 206, 674-681.

Cavalcanti E. B., Garcia-Segura S., Centellas F., Brillas E., (2013), ‘‘Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: degradation kinetics and oxidation products’’, *Water Research*, 47, 1803–1815.

Cela-Dablanca R., Barreiro A., Rodríguez-López L., Santás-Miguel V., Arias-Estévez M., Fernández-Sanjurjo M. J., Núñez-Delgado A., (2022), ‘‘Amoxicillin retention/release in agricultural soils amended with different bio-adsorbent materials’’, *Materials*, 15(9), 3200.

Cerisola G., Panizza M., (2004), ‘‘Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater’’, *Environmental Science and Technology*, 38(20), 5470–5475.

Chellam S. ve Sari M., (2016), ‘‘Aluminum electrocoagulation as pretreatment during microfiltration of surface water containing nom: a review of fouling, nom, dbp, and virus control’’, *Journal of Hazardous Materials*, 304, 490-501.

Cheng X., Chen L., Zheng C., Zhang H., Zhao C., Wang Z., Zhang L., (2021), “Improved wear and corrosion resistance of microarc oxidation coatings on Ti–6Al–4V alloy with ultrasonic assistance for potential biomedical applications”, *Advanced Engineering Materials*, 23(4).

Cheng X., Wang P., Liu H., (2015), “Visible-light-driven photoelectrocatalytic degradation of diclofenac by N, S-TiO₂/TiO₂ NTs photoelectrode: performance and mechanism study”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 1713–1719.

Cronin T. W., Bok M. J., (2016), “Photoreception and vision in the ultraviolet”, *Journal of Experimental Biology*, 219(18), 2790-2801.

de Luna M. D. G., Colades J. I., Su C. C., Lu M. C., (2013), “Comparison of dimethyl sulfoxide degradation by different Fenton processes”, *Chemical engineering journal*, 232, 418-424.

de Marco B. A., Natori J. S. H., Fanelli S., Tótolí E. G., Salgado H. R. N., (2017), “Characteristics, properties and analytical methods of amoxicillin: a review with green approach”, *Critical reviews in analytical chemistry*, 47(3), 267-277.

Deng Y., Zhao R., (2015), “Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment”, *Current Pollution Reports*, 1 (3), 167–176.

Dhawle R., Frontistis Z., Mantzavinos D., (2022), “Electrochemical Oxidation of Anastrozole over a BDD Electrode: Role of Operating Parameters and Water Matrix”, *Processes*, 10(11), 2391.

Du Z., Jia R., Song W., Wang Y., Zhang M., Pan Z., Sun S., (2021), “The characteristic of Nnitrosodimethylamine precursor release from algal organic matter and degradation performance of UV/H₂O₂/O₃ technology”, *Science Total Environment*, 795 148739.

Elabbas S., Adjeroud N., Mandi L., Berrekhis F., Pons M., Leclerc J., Ouazzani N., (2020), “Eggshell adsorption process coupled with electrocoagulation for improvement of chromium removal from tanning wastewater”, *International Journal of Environmental & Analytical Chemistry*, 102(13), 2966-2978.

Ensano B. M. B., Borea L., Naddeo V., Belgiorno V., de Luna M. D. G., Balakrishnan M., (2019), “Applicability of the electrocoagulation process in treating real municipal wastewater containing pharmaceutical active compounds”, *Journal of Hazardous Materials*, 361, 367–37

Espinoza L. C., Bollo S., Vásquez D., Lagos V., Kogan M. J., (2023), “Escherichia coli inactivation by Ti/RuO₂-IrO₂-TiO₂ with different molar ratios obtained by dynamic spin coating: Kinetics and mechanism”, *Electrochimica Acta*, 463, 142795.
Fabińska A., Białk-Bielińska A., Stepnowski P., Stolte S., Siedlecka E. M., (2014), “Electrochemical degradation of sulfonamides at BDD electrode: kinetics, reaction pathway and eco-toxicity evaluation”, *Journal of Hazardous Materials*, 280, 579–587.

Fatta-Kassinou D., Meriç S., Nikolaou A., (2010), "Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399(1), 251-275.

Fekadu S., Alemayehu E., Dewil R., Bruggen B., (2019), "Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: a comparison of the african and european challenge", *The Science of the Total Environment*, 654, 324-337.

Fil B. A., Elgün C., (2023, April), "Comparison of Different Anodes and Investigation of Energy Consumption on Electrooxidation COD and Turbidity Removal Efficiency of Paper Industry Wastewater: The Effect of Support Electrolyte Type and Concentration", In *International Conference on Engineering, Natural and Social Sciences* (Vol. 1, pp. 149-155).

Finkbeiner P., Franke M., Anschuetz F., Ignaszak A., Stelter M., Braeutigam P., (2015), "Sono-electrochemical degradation of the anti-inflammatory drug diclofenac in water", *Chemical Engineering Journal*, 273, 214-222.

Frontistis Z., Antonopoulou M., Yazirdagi M., Kilinc Z., Konstantinou I., Katsaounis A., Mantzavinos D., (2017), "Boron-doped diamond electrooxidation of ethyl paraben: The effect of electrolyte on by-products distribution and mechanisms", *Journal of Environmental Management*, 195, 148-156.

Garcia-Segura S., Cavalcanti E. B., Brillas E., (2014), "Mineralization of the antibiotic chloramphenicol by solar photoelectro-Fenton: From stirred tank reactor to solar pre-pilot plant", *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 588-598.

Guo J. ve Al-Dahhan M., (2003), "Catalytic wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide over pillared clay catalyst", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(12), 2450-2460.

Hammouda S., Fourcade F., Assadi A., Soutrel I., Adhoum N., Amrane A., Monser L., (2016), "Effective heterogeneous electro-fenton process for the degradation of a malodorous compound, indole, using iron loaded alginate beads as a reusable catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, 182, 47-58.

He H., Zhou Z., (2017), "Electro-Fenton process for water and wastewater treatment", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(21), 2100-2131.

He Y., Huang W., Chen R., Zhang W., Lin H., Li H., (2015), "Anodic oxidation of aspirin on PbO₂, BDD and porous Ti/BDD electrodes: mechanism, kinetics and utilization rate", *Separation and Purification Technology*, 156, 124-131.

Hoang N. T., Mizavighe F. M., (2024), "The various effects of hydrogen phosphate and bicarbonate in the degradation of some pollutants in the UV/chlorine and the UV/H₂O₂ processes", *Journal of Water Process Engineering*

Iqbal M., Bhatti I., Zia-ur-Rehman M., Bhatti H., Shahid M., (2014), “Efficiency of advanced oxidation processes for detoxification of industrial effluents”, *Asian Journal of Chemistry*, 26(14), 4291-4296.

Jardak K., Dirany A., Drogui P., El Khakani M.A., (2016), “Electrochemical degradation of ethylene glycol in antifreeze liquids using boron doped diamond anode”, *Separ. Purif. Technol.* 168, 215–222.

Jari Y., Roche N., Ncibi M., Hajjaji S., Dhiba D., Chehbouni A., (2022), ‘Emerging pollutants in moroccan wastewater: occurrence, impact, and removal technologies’, *Journal of Chemistry*, 2022, 1-24.

Jiraroj D., Unob F., Hag`ege A., (2006), “Degradation of Pb-EDTA complex by a H₂O₂/UV process”, *Water Research*, 40 107–112.

Kolpin D., Furlong E., Meyer M., Thurman E., Zaugg S., Barber L., Buxton H., (2002), “Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in u.s. streams, 1999–2000: a national reconnaissance”, *Environmental Science & Technology*, 36(6), 1202-1211.

Kouskouki A., Chatzisyseon E., Mantzavinos D., Frontistis Z., (2019), “Electrochemical degradation of piroxicam on a boron-doped diamond anode: investigation of operating parameters and ultrasound synergy”, *ChemElectroChem* 6, 841–847.

Lakshmipathiraj P., Bhaskar Raju G., Sakai Y., Takuma Y., Yamasaki A., Kato S., Kojima T., (2012), “Studies on electrochemical detoxification of trichloroethene (TCE) on Ti/IrO₂-Ta₂O₅ electrode from aqueous solution”, *Chem. Eng. J.* 198– 199, 211–218.

Lee C. H., Lee E. S., Lim Y. K., Park K. H., Park H. D., Lim D. S., (2017), “Enhanced electrochemical oxidation of phenol by boron-doped diamond nanowire electrode”, *RSC Advances*, 7(11), 6229–6235.

Lee E., Lee H., Kim Y., Sohn K., Lee K., (2011), “Hydrogen peroxide interference in chemical oxygen demand during ozone based advanced oxidation of anaerobically digested livestock wastewater”, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 8(2), 381-388.

Li S., Lin Y., Liu G., Shi C., (2023), “Research status of volatile organic compound (voc) removal technology and prospect of new strategies: a review”, *Environmental Science Processes & Impacts*, 25(4), 727-740.

Liu B., Zhao X., Terashima C., Fujishima A., Nakata K., (2014), “Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(19), 8751.

Liu L., Li R., Liu Y., Zhang J., (2016), “Simultaneous degradation of ofloxacin and recovery of Cu(II) by photoelectrocatalysis with highly ordered TiO₂ nanotubes”, *Journal of Hazardous Materials*, 308, 264–275.

Loba E. M. H., Appia F. T. A., Kouassi T. G. D., Koné S., Yao K. F., Kouassi K. K. E., “Anodic oxidation of cationic dye on boron-doped diamond (BDD): effect of electrochemical operation parameters”.

Madenli Ö., Deveci E., Gönen Ç., (2021), “Ağır metal gideriminde grafen uygulamaları adsorpsiyon teknolojisi”, Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 33(1), 151-159.

Mafa P. J., Kuvarega A. T., Mamba B. B., Ntsendwana B., (2019), “Photoelectrocatalytic degradation of sulfamethoxazole on g-C₃N₄/BiOI/EG p-n heterojunction photoanode under visible light irradiation”, Applied Surface Science, 483, 506–520.

Mahvi A. H., (2009), “Application of ultrasonic technology for water and wastewater treatment”, Iranian Journal of Public Health, 38(2), 1-17.

Matouq M., Tagawa T., Nii S., (2014), “High frequency ultrasound waves for degradation of amoxicillin in the presence of hydrogen peroxides for industrial pharmaceutical wastewater treatment”, NEST J, 16, 805-813.

Matta R., Tlili S., Chiron S., Barbati S., (2010), “Removal of carbamazepine from urban wastewater by sulfate radical oxidation”, Environmental Chemistry Letters, 9(3), 347-353.

Mohammadi L., Kamani H., Asghari A., Mohammadpour A., Golaki M., Rahdar A., Kyzas G., (2022), “Removal of amoxicillin from aqueous media by fenton-like sonolysis/H₂O₂ process using zero-valent iron nanoparticles”, Molecules, 27(19), 6308.

Molinari R., Lavorato C., Argurio P., (2020), “Application of hybrid membrane processes coupling separation and biological or chemical reaction in advanced wastewater treatment”, Membranes, 10(10), 281.

Mondal K., Sharma A., (2014), “Photocatalytic oxidation of pollutant dyes in wastewater by TiO₂ and ZnO nano-materials—a mini-review”, Nanoscience & Technology for mankind, 36-72.

Mu Y., Huang C., Li H., Chen L., Zhang D., Yang Z., (2019), “Electrochemical degradation of ciprofloxacin with a Sb-doped SnO₂ electrode: Performance, influencing factors and degradation pathway”, RSC advances, 9(51), 29796-29804.

Nariyan E., Aghababaei A., Sillanpää M., (2017), “Removal of pharmaceutical from water with an electrocoagulation process; effect of various parameters and studies of isotherm and kinetic”, Separation and Purification Technology, 188, 266–281.

Nwabanne J., Oguegbu O., Agu C., (2018), “Removal of solids from palm oil mill effluent and paint wastewater using electrocoagulation technique”, International Journal of Electrochemistry, 2018, 1-9.

Odabasi S., Maryam B., Büyükgüngör H., (2018), "Comparison of removal of diclofenac pharmaceutical residue by UV and UV/H₂O₂", Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 21(3), 272-279.

Orimolade B. O., Arotiba O. A., (2020), "Towards visible light driven photoelectrocatalysis for water treatment: application of a FTO/BiVO₄/Ag₂S heterojunction anode for the removal of emerging pharmaceutical pollutants", Scientific Reports, 10, 1–13.

Ortúzar M., Esterhuizen-Londt M., Olicón-Hernández D., González-López J., Aranda E., (2022), "Pharmaceutical pollution in aquatic environments: a concise review of environmental impacts and bioremediation systems", Frontiers in Microbiology, 13.

Oturan N., Oturan M. A., (2018), "Electro-fenton process: Background, new developments, and applications", In Electrochemical water and wastewater treatment (pp. 193-221).

Özgüven A., Durak A., Yetiş A., (2021), "Van ili atıksu arıtma tesisleri işletme sorunları ve çözüm önerileri", Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 10(4), 1448-1463.

Öztürk D., Akyol A., Kara S., Dimoglo A., (2023), "The degradation of 1, 4 acetaminophen by electrocatalytic oxidation process and investigation the by-products of the system", *Chemical Engineering Research and Design*, 200, 146-156.

Panizza M., Cerisola G., (2003), "Influence of anode material on the electrochemical oxidation of 2-naphthol: Part 1. Cyclic voltammetry and potential step experiments", *Electrochimica Acta*, 48(23), 3491–3497.

Patel D., Nair G., Patel F., Soni B., (2023), "Electrochemical degradation of reactive dyes mixture over DSA electrodes: A sustainable approach", *Materials Today: Proceedings*.

Patidar R., Srivastava V. C., (2021), "Ultrasound-assisted enhanced electrooxidation for mineralization of persistent organic pollutants: A review of electrodes, reactor configurations and kinetics" *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51(15), 1667-1701.

Pereira G. F., Rocha-Filho R. C., Bocchi N., Biaggio S. R., (2012), "Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boron-doped diamond anode", *Chemical Engineering Journal*, 198, 282-288.

Pérez T., Garcia-Segura S., El-Ghenymy A., Nava J.L., Brillas E., (2015), "Solar photoelectrofenton degradation of the antibiotic metronidazole using a flow plant with a Pt/airdiffusion cell and a CPC photoreactor" *Electrochimica Acta*, 165, 173–181.

Poormohammadi A., Rahmani A., Bidhendi G., Mehri F., (2021), "Are photocatalytic processes effective for removal of airborne viruses from indoor air? a narrative review", *Environmental Science and Pollution Research*, 28(32), 43007-43020.

Rabaaoui N., Allagui M. S., (2012), "Anodic oxidation of salicylic acid on BDD electrode: variable effects and mechanisms of degradation", *Journal of Hazardous Materials*, 243, 187-192.

Reichwaldt E., Zheng L., Barrington D., Ghadouani A., (2012), "Acute toxicological response of daphnia and moina to hydrogen peroxide", *Journal of Environmental Engineering*, 138(5), 607-611.

Shao C., Yu J., Li X., Wang X., Zhu K., (2017), "Influence of the Pt nanoscale interlayer on stability and electrical property of Ti/Pt/Sb-SnO₂ electrode: a synergetic experimental and computational study", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 804, 140-147.

Shih Y. J., Su H. T., Huang Y. H., (2013), "Photoelectro-Fenton mineralization of phenol through optimization of ferrous regeneration", *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 6184-6190.

Su C. C., Cada Jr., C. A., Dalida M. L. P., Lu M. C., (2013a), "Effect of UV light on acetaminophen degradation in the electro-Fenton process" *Separ. Purif. Technol.* 120, 43e51.

Su Y., Wang G. B., Kuo D. T. F., Chang M., Shih Y., (2016), "Photoelectrocatalytic degradation of the antibiotic sulfamethoxazole using TiO₂/Ti photoanode", *Applied Catalysis B: Environmental*, 186, 184-192.

Tang Y., Zhao S., Peng Z., Li Z., Chen L., Gan P., (2021), "Cu₂O nanoparticles anchored on carbon for the efficient removal of propofol from operating room wastewater via peroxymonosulfate activation: efficiency, mechanism, and pathway", *RSC Advances*, 11(34), 20983-20991.

Ting W. P., Huang Y. H., Lu M. C., (2011), "Oxidation of 2,6-dimethylaniline by the Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes", *J. Environ. Sci. Health A* 46, 1085e1091.

Tognia M., Feng G., Pan Z., Fan X., Stephane M. N., Song C., Wang T., (2023), "Prospects of modeling and simulations in membrane-electrodes coupled with electrochemical advanced oxidation processes for organic wastewater treatment", *Separation and Purification Technology*, 124372.

Tran N., Drogui P., Nguyen L., Brar S. K., (2015), "Optimization of sono-electrochemical oxidation of ibuprofen in wastewater" *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (3), 2637-2646.

Uğurlu M., Gürses A., Doğan Ç., Yalçın M., (2008), "The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation", *Journal of Environmental Management*, 87(3), 420-428.

Un U. T., Altay U., Koparal A. S., Ogutveren U. B., (2008), "Complete treatment of olive mill wastewaters by electrooxidation", *Chemical Engineering Journal*, 139(3), 445-452.

Vieira G. D. F., Segundo I. D. B., Santos J. E. L., Gondim A. D., dos Santos E. V., Martínez-Huitle C. A., (2023), “Electro-oxidation of wastewater from a beauty salon: The influence of electrolyte type in the removal of organic load and energy consumption”, *Process Safety and Environmental Protection*, 177, 1260-1271.

Wang J., Zhao D., Li K., (2010), “Oxidative desulfurization of dibenzothiophene using ozone and hydrogen peroxide in ionic liquid”, *Energy & Fuels*, 24(4), 2527-2529.

Wang J., Zhi D., Zhou H., He X., Zhang D., (2018), “Evaluating tetracycline degradation pathway and intermediate toxicity during the electrochemical oxidation over a Ti/Ti₄O₇ anode”, *Water research*, 137, 324-334.

Wang X., Wang X., Mi J., Du Q., Wang Y., Chen W., Jia R., (2023), “UV/H₂O₂/O₃ removal efficiency and characterization of algae-derived organic matter and odorous substances”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), 109128.

Wang Z., Liu M., Xiao F., Postole G., Zhao H., Zhao G., (2022), “Recent advances and trends of heterogeneous electro-Fenton process for wastewater treatment-review”, *Chinese Chemical Letters*, 33(2), 653-662.

Xu M., Wu C., Zhou Y., (2020), “Advancements in the Fenton process for wastewater treatment”, *Adv. Oxid. Process*, 61, 61-77.

Yasmeen S. ve Rabbani G., (2016), “Calorimetric and spectroscopic binding studies of amoxicillin with human serum albumin”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 127(2), 1445-1455.

Zhang J., Zhao X., Wang W., Mao Y., Sun J., Song Z., Zhou P., (2023), “Characterization and mechanism of p-nitrophenol removal based on modified nanoscale zero-valent iron electrocoagulation”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 678, 132520.

Zhang Q., Zhu J., Wang Y., Feng J., Yan W., Xu H., (2014), “Electrochemical assisted photocatalytic degradation of salicylic acid with highly ordered TiO₂ nanotube electrodes” *Applied Surface Science*, 308, 161–169.

Zhang Y., Wang A., Tian X., Wen Z., Lv H., Li D., Li J., (2016), “Efficient mineralization of the antibiotic trimethoprim by solar assisted photoelectro-Fenton process driven by a photovoltaic cell”, *Journal of Hazardous Materials*, 318, 319–328.

Zhao X., Qu J., Liu H., Qiang Z., Liu R., Hu C., (2009), “Photoelectrochemical degradation of anti-inflammatory pharmaceuticals at Bi₂MoO₆-boron-doped diamond hybrid electrode under visible light irradiation” *Applied Catalysis B: Environmental* 91, 539–545.

Zhou X., Li Z., Lan J., Yan Y., Zhu N., (2017), “Kinetics of inactivation and photoreactivation of Escherichia coli using ultrasound-enhanced UV-C light-emitting diodes disinfection”, *Ultrasonics sonochemistry*, 35, 471-477.

Zhu K., Zhu H., Feng S., Fu J., Guo D., Sun Q., Hao X., (2019), “Electrochemical degradation of chemical wastewater by anodic oxidation process”, In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 371, No. 3, p. 032018). IOP Publishing.

Zoschke K., Dietrich N., Börnick H., Worch E., (2012), “UV-based advanced oxidation processes for the treatment of odour compounds: efficiency and by-product formation”, *Water Research*, 46(16), 5365-5373.



ÖZGEÇMİŞ

Akın KAÇAR, İlk ve orta öğretimini Seydişehir Atatürk ilköğretim okulunda, lise öğretimini ise Seydişehir Lisesinde tamamlamıştır. 1996 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesinden mezun olmuştur. 1998 yılında yüksek lisansa başlamış ancak bazı sebeplerden dolayı ara vermek zorunda kalmıştır. Şu anda Ceyka Kimya San. ve Dış. Tic. Ltd. Şti. şirketinin kurucu ortağıdır. 2006 yılından beri bu görevi sürdürmektedir.



TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

Kaçar A., Konuk S., Ceylan B., Öztürk D., Akyol A., (2023), “Ti/Pt ve BDD Elektrotlarının Amoksisilin Artımında Karşılaştırılması”, 7.Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu, Kocaeli, Türkiye, 31 Mayıs-01 Haziran.

