

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**PARASETAMOL İLAÇ ETKEN MADDESİNİN, BOR KATKILI ELMAS (BDD) VE
BOYUTSAL KARARLI ANOT (DSA) ELEKTROTLAR İLE ELEKTROOKSİDASYON
ARITIM POTANSİYELLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**

SEMRA YAŞAR ÇIRAK

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF.DR. ABDURRAHMAN AKYOL

MAYIS 2025

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**PARASETAMOL İLAÇ ETKEN MADDESİNİN, BOR KATKILI ELMAS (BDD) VE
BOYUTSAL KARARLI ANOT (DSA) ELEKTROTLAR İLE ELEKTROOKSİDASYON
ARITIM POTANSİYELLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**

SEMRA YAŞAR ÇIRAK

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. ABDURRAHMAN AKYOL

MAYIS 2025

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**COMPARISON OF THE ELECTROOXIDATION TREATMENT POTENTIALS OF
PARACETAMOLE WITH BORON DOUBLED DIAMOND (BDD) AND
DIMENSIONALLY STABLE ANODE (DSA) ELECTRODES**

SEMRA YAŞAR ÇIRAK

A THESIS OF DOCTORATE
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

ADVISOR: PROF. DR. ABDURRAHMAN AKYOL

MAY 2025

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 12 / 05 / 2025 tarih ve 2025 / 26 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 14 / 05 / 2025 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Semra YAŞAR ÇIRAK'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Abdurrahman AKYOL

ÜYE

:Prof. Dr. Anatoli DİMOGLO

ÜYE

:Doç. Dr. Serdar KARA

ÜYE

:Prof. Dr. Erhan GENGEÇ

ÜYE

:Prof. Dr. Orhan Taner CAN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR



Aileme...

ÖZET

Bu çalışma üç ana bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde, Parasetamol etken maddesinin bor katkılı elmas (BDD) anot kullanılarak elektrooksidasyon yöntemiyle giderimi incelenmiş ve proses parametreleri optimize edilmiştir. Bu kapsamda, TOK (Toplam Organik Karbon), PST (Parasetamol), BQ (Benzokinon) ve HQ (Hidrokinon) giderim verimleri ile ortalama enerji tüketimi ve tüketilen enerji başına TOK giderimi (%TOK/W) hesaplanmıştır. Ayrıca, elektrolit türü, akım yoğunluğu, pH, elektrolit konsantrasyonu, elektrotlar arası mesafe ve sıcaklık gibi parametreler performans ve maliyet açısından değerlendirilerek optimum çalışma koşulları belirlenmiştir.

İkinci bölümde, BDD anot ile elde edilen optimum koşullar altında, beş farklı DSA (Boyutsal Kararlı Anot) elektrot (Pt, Ti/RuO₂-SnO₂, Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂, Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂, Ti/IrO₂-RuO₂-TiO₂) kullanılarak 50 mg/L Parasetamol içeren sentetik atık suyun elektrooksidasyon ile arıtımı gerçekleştirilmiştir. Bu elektrotların TOK giderimi, yan ürünlerin giderim verimleri ve enerji tüketimleri, BDD anot elektrodunun performansı ile karşılaştırılmıştır.

Üçüncü bölümde ise, BDD ve DSA elektrotlar arasında en yüksek performansı gösteren Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ anot elektrodu, gerçek Parasetamol içeren atık suların elektrooksidasyonla arıtımında test edilmiştir. Böylece bu elektrodun gerçek sistemlerde uygulanabilirliği araştırılmıştır.

BDD anot elektrodu ile yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen verilerle optimum çalışma koşulları; destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350 A/m², pH: 7, iletkenlik: 3500 µS/cm, Elektrotlar arası mesafe: 2 cm ve sıcaklık: 20 °C olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında BDD anot elektrodu, %99 PST ve %96 TOK giderimi sağlamıştır.

DSA elektrotlarla yapılan karşılaştırmalı çalışmalarda ise, en yüksek performans %92 PST ve %57 TOK giderimi ile Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ elektrodu tarafından elde edilmiştir.

Gerçek atık su ile yapılan uygulamalarda; BDD anot elektrodu ile %59 PST ve %58 TOK, Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ elektrodu ile ise %53 PST ve %52 TOK giderimi sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektrooksidasyon , DSA , BDD, Parasetamol, Benzokinon, Hidrokinon.

ABSTRACT

This study consists of three main sections. In the first section, the removal of Paracetamol as an active pharmaceutical ingredient was investigated using boron-doped diamond (BDD) anode via electrooxidation, and the process parameters were optimized. Within this scope, the removal efficiencies of TOC (Total Organic Carbon), PCT (Paracetamol), BQ (Benzoquinone), and HQ (Hydroquinone) were determined, along with average energy consumption and TOC removal per unit of energy consumed (%TOC/W). Parameters such as electrolyte type, current density, pH, electrolyte concentration, interelectrode distance, and temperature were evaluated in terms of performance and cost to determine the optimum operating conditions.

In the second section, under the optimum conditions obtained using the BDD anode, the electrooxidation of synthetic wastewater containing 50 mg/L of Paracetamol was carried out using five different dimensionally stable anodes (DSA): Pt, Ti/RuO₂-SnO₂, Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂, Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂, and Ti/IrO₂-RuO₂-TiO₂. The performance of these electrodes was compared to that of the BDD anode in terms of TOC removal, by-product removal efficiencies, and energy consumption.

In the third section, the DSA electrode that exhibited the best performance—Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂—was tested for the electrooxidation treatment of real Paracetamol-containing wastewater, aiming to evaluate its applicability in actual treatment systems.

As a result of the optimization studies carried out with the BDD anode electrode, the support electrolyte: NaNO₃, current density: 350A/m², pH: 7, conductivity: 3500 μS/cm, distance between electrodes: 2 cm and 20 °C temperature, were determined as optimum conditions.

Under these conditions, the BDD anode achieved 99% Paracetamol removal and 96% TOC removal. Among the DSA electrodes, the Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ anode exhibited the highest performance, with 92% Paracetamol removal and 57% TOC removal.

In the experiments conducted with real wastewater, the BDD anode achieved 59% Paracetamol and 58% TOC removal, while the Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ electrode achieved 53% Paracetamol and 52% TOC removal.

Keywords: Elektrooxidation , DSA , BDD, Paracetamol, Benzoquinon, Hydroquinonee.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince laboratuvar içinde ve dışında yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Dr. Dilara ÖZTÜRK ve Yük. Müh. Selver KONUK'a, tez çalışmam ve yayın sürecinde tecrübelerini paylaşan Prof. Dr. Anatoli DİMOGLO ve Doç. Dr. Serdar KARA hocalarıma teşekkür ederim. Çalışmamı GTÜ BAP 2021-A-102-09 koduyla destekleyen Gebze Teknik Üniversitesine teşekkür ederim.

Büyük bir alçakgönüllülükle yol göstericim olarak bu çalışmanın var olmasını sağlayan ve her zaman desteğini hissettiğim saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Abdurrahman AKYOL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu uzun doktora sürecimde sabırla mezuniyetimi bekleyen annem Hatice YAŞAR, babam Mehmet YAŞAR, eşim Cengizhan ÇIRAK, oğlum Mehmet Çağatay ÇIRAK, ortanca çiçeğim Meryem Miray ÇIRAK ve minik kuşum Melek Nilay ÇIRAK'a minnetle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. İlaç Etken Maddelerinin Çevresel Etkileri	4
2.2. Parasetamol ve Çevresel Etkileri	8
2.3. İlaç Etken Maddelerin Arıtım Yöntemleri	9
2.3.1. Geleneksel Atıksu Arıtma Yöntemleri	11
2.3.1.1. Biyolojik Arıtım	11
2.3.1.2. Fiziksel Arıtım	11
2.3.1.3. Kimyasal Arıtım	13
2.3.2. Yeni Nesil Arıtma Yöntemleri	14
2.4. Literatür	31
2.4.1. BDD Çalışmaları	31
2.4.2. DSA Elektrot Çalışmaları	33
2.4.3. Parasetamol Çalışmaları	37
3. MATERYAL METOT	40
3.1. Materyaller	40
3.2. Atıksu Karakterizasyonu	40
3.3. Deneysel Düzenek	41
3.4. Elektrokoksiasyon Prosesinin Optimizasyonu	42
3.5. Elektrotların Performans Karşılaştırmaları	43
3.6. Analitik Metot	43
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	45
4.1. BDD Elektrot ile Optimizasyon Çalışmaları	45
4.1.1. Destek Elektrolit Türü Çalışmaları	45
4.1.2. Akım Yoğunluğu Çalışmaları	51
4.1.3. pH Çalışmaları	56
4.1.4. Elektrolit Konsantrasyonu Çalışmaları	61
4.1.5. Elektrotlar Arası Mesafe Çalışmaları	65
4.1.6. Sıcaklık Çalışmaları	70
4.2. BDD Elektrot ile DSA Elektrotların Karşılaştırılması	75
4.2.1. BDD ve DSA Elektrotların Sentetik Atıksu Performansının Karşılaştırması	75
4.2.2. BDD ve Ti/PbO ₂ -IrO ₂ -RuO ₂ Anot Elektrotların Gerçek Atıksu Performansının Karşılaştırması	84
5. SONUÇ	93
KAYNAKLAR	96

ÖZGEÇMİŞ	109
TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR	110



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<i>A</i>	: Amper
<i>Ir</i>	: İridyum
<i>mS</i>	: mili Siemens
<i>Pb</i>	: Kurşun
<i>Pt</i>	: Platin
<i>rpm</i>	: Dakikadaki devir sayısı
<i>Ru</i>	: Rutenyum
<i>Sn</i>	: Kalay
<i>Ti</i>	: Titanyum
<i>V</i>	: Voltaj
<i>W</i>	: Watt
AKM	: Askıda Katı Madde
BDD	: Bor Katkılı Elmas
BQ	: Benzokinon
CV	: Döngüsel Voltametri
DSA	: Boyutsal Kararlı Anot
EO	: Elektrooksidasyon
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi
HQ	: Hidrokinon
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
OER	: Oksijen Oluşum Reaksiyonu
PAH	: Poli Aromatik Hidrokarbon
PST	: Parasetamol
TOK	: Toplam Organik Karbon
UV	:Ultra Viyole
VL	:Görünür Işık

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: İlaç etken maddelerinin çevreye yayılım şeması [21], [22].	6
Şekil 2.2: Parasetamolün p-aminofenole hidrolizi [37].	9
Şekil 2.3: Membran filtrasyon ve tutulan madde türleri [53].	12
Şekil 2.4: Elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi.	15
Şekil 2.5: İleri Oksidasyon Prosesleri.	17
Şekil 2.6: Fenton, Fenton Benzeri prosesleri şeması [67]	19
Şekil 2.7: Foto-Fenton ve Foto-Fenton Benzeri oksidasyon prosesi ile organik kirleticilerin parçalanma mekanizması [70].	20
Şekil 2.8: Elektrofenton prosesinde oluşan reaksiyonlar [71]	21
Şekil 2.9: Suyun radyolizi sırasında meydana gelen ana reaksiyonlar [90].	25
Şekil 2.10: Aromatik maddenin direkt oksidasyonu [92].	26
Şekil 2.11: Aromatik maddenin indirekt oksidasyonu [94].	27
Şekil 2.12: Organik bileşiklerin aktif (a, c, d ve f reaksiyonları) ve aktif olmayan (a, b ve e reaksiyonları) anot yüzeyinde eş zamanı olarak anodik oksidasyonu. *(a)Hidroksil radikallerin oluşumu ($\bullet\text{OH}$), (b)Hidroksil radikallerinin elektrokimyasal oksidasyonu tarafından oksijen dönüşümü, (c)Daha aktif metal oksit oluşumu (MO), (d)Daha aktif metal oksidin kimyasal ayrışması tarafından oksijenin dönüşümü, (e)Hidroksil radikalleri vasıtasıyla organik bileşiklerin (R) elektrokimyasal parçalanması, (f)Daha aktif metal oksit vasıtasıyla organik bileşiğin (R) elektrokimyasal dönüşümü [96].	29
Şekil 2.13: Parasetamolün ilk oksidasyonu [100].	31
Şekil 3.1: Şematik elektrooksidasyon düzeneği.	41
Şekil 3.2: Elektrooksidasyon düzeneğinin fotoğrafı.	42
Şekil 4.1: Destek elektrolit türünün %TOK giderim verimine etkisi. ([PST] ₀ : 50 ppm, iletkenlik: 3500 $\mu\text{S/cm}$, akım yoğunluğu: 350 A/m^2).	46
Şekil 4.2: Destek elektrolit türünün a) % PST, b) Benzokinon ve c) Hidrokinon giderim verimine etkisi. ([PST] ₀ : 50 ppm, iletkenlik: 3500 $\mu\text{S/cm}$, akım yoğunluğu: 350 A/m^2).	49
Şekil 4.3: Destek elektrolit türünün enerji tüketimine etkisi ([PST] ₀ : 50 ppm, iletkenlik: 3500 $\mu\text{S/cm}$, akım yoğunluğu: 350 A/m^2).	50
Şekil 4.4: Destek elektrolit türünün tüketilen birim enerji başına %TOK giderim verimine etkisi. ([PST] ₀ : 50 ppm, iletkenlik: 3500 $\mu\text{S/cm}$, akım yoğunluğu: 350 A/m^2).	50
Şekil 4.5: Akım yoğunluğunun %TOK giderim verimine etkisi. ([PST] ₀ : 50 ppm, iletkenlik: 3500 $\mu\text{S/cm}$, destek elektroliti: NaNO_3).	52
Şekil 4.6: Akım yoğunluğunun a) % PST, b) Benzokinon ve c) Hidrokinon giderim verimine etkisi. ([PST] ₀ : 50 ppm, iletkenlik: 3500 $\mu\text{S/cm}$, destek elektroliti: NaNO_3).	53
Şekil 4.7: Akım yoğunluğunun enerji tüketimine etkisi ([PST] ₀ : 50 ppm, iletkenlik: 3500 $\mu\text{S/cm}$, destek elektroliti: NaNO_3).	55
Şekil 4.8: Akım yoğunluğunun tüketilen birim enerji başına %TOK giderim verimine etkisi([PST] ₀ : 50 ppm, iletkenlik: 3500 $\mu\text{S/cm}$, destek elektroliti: NaNO_3).	56

- Şekil 4.9:** pH değerinin %TOK giderim verimine etkisi. ([PST]₀: 50 ppm, iletkenlik: 3500 µS/cm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m²). 57
- Şekil 4.10:** pH değerinin a) % PST, b) Benzokinon ve c) Hidrokinon giderim verimine etkisi. ([PST]₀: 50 ppm, iletkenlik: 3500 µS/cm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m²). 58
- Şekil 4.11:** pH değerinin enerji tüketimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, iletkenlik: 3500 µS/cm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m²). 60
- Şekil 4.12:** pH değerinin tüketilen birim enerji başına %TOK giderim verimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, iletkenlik: 3500 µS/cm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m²). 60
- Şekil 4.13:** Elektrolit konsantrasyonunun %TOK giderim verimine etkisi. ([PST]₀: 50 ppm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m², pH:7). 61
- Şekil 4.14:** Elektrolit konsantrasyonunun a) % PST, b) Benzokinon ve c) Hidrokinon giderim verimine etkisi. ([PST]₀: 50 ppm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m², pH:7). 62
- Şekil 4.15:** Elektrolit konsantrasyonunun enerji tüketimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m², pH:7). 64
- Şekil 4.16:** Elektrolit konsantrasyonunun tüketilen birim enerji başına %TOK giderim verimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m², pH:7). 65
- Şekil 4.17:** Elektrotlar arası mesafenin %TOK giderim verimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m², pH:7, iletkenlik: 3500 µS/cm). 66
- Şekil 4.18:** Elektrotlar arası mesafenin a) % PST, b) Benzokinon ve c) Hidrokinon giderim verimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m², pH:7, iletkenlik: 3500 µS/cm). 68
- Şekil 4.19:** Elektrotlar arası mesafenin enerji tüketimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m², pH:7, iletkenlik: 3500 µS/cm). 69
- Şekil 4.20:** Elektrotlar arası mesafenin tüketilen birim enerji başına %TOK giderim verimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m², pH:7, iletkenlik: 3500 µS/cm). 70
- Şekil 4.21:** Sıcaklığın %TOK giderim verimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m², pH:7, iletkenlik: 3500 µS/cm, elektrotlar arası mesafe: 2 cm). 71
- Şekil 4.22:** Sıcaklığın a) % PST, b) Benzokinon ve c) Hidrokinon giderim verimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m², pH:7, iletkenlik: 3500 µS/cm, elektrotlar arası mesafe: 2 cm). 73
- Şekil 4.23:** Sıcaklığın enerji tüketimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m², pH:7, iletkenlik: 3500 µS/cm, elektrotlar arası mesafe: 2 cm). 74
- Şekil 4.24:** Sıcaklığın tüketilen birim enerji başına %TOK giderim verimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m², pH:7, iletkenlik: 3500 µS/cm, elektrotlar arası mesafe: 2 cm). 74

Şekil 4.25: Anot elektrot türünün optimum şartlar altında %TOK giderim verimine etkisi.	76
Şekil 4.26: Anot elektrot türünün optimum şartlar altında a) % PST, b) Benzokinon ve c) Hidrokinon giderim verimine etkisi.	78
Şekil 4.27: Anot elektrot türünün optimum şartlar altında enerji tüketimine etkisi.	80
Şekil 4.28: Anot elektrot türünün optimum şartlar altında tüketilen birim enerji başına %TOK giderim verimine etkisi.	81
Şekil 4.29: Optimum şartlar altında a) Ti/PbO ₂ -IrO ₂ -RuO ₂ ve b) BDD elektrot ile PST gideriminde HPLC analiz sonuçları.	82
Şekil 4.30: Pasivize olmuş BDD elektrodu.	85
Şekil 4.31: BDD ve Ti/PbO ₂ -IrO ₂ -RuO ₂ anot elektrotlarının gerçek atık su ve 1/10 seyreltilmiş atık suda TOK (%) giderim veriminin karşılaştırılması.	86
Şekil 4.32: BDD ve Ti/PbO ₂ -IrO ₂ -RuO ₂ anot elektrotlarının gerçek atık su ve 1/10 seyreltilmiş atık suda a) % PST, b) Benzokinon ve c) Hidrokinon giderim veriminin karşılaştırılması.	89
Şekil 4.33: BDD ve Ti/PbO ₂ -IrO ₂ -RuO ₂ anot elektrotlarının gerçek atık su ve 1/10 seyreltilmiş atık suda enerji tüketimine etkisi.	91
Şekil 4.34: BDD ve Ti/PbO ₂ -IrO ₂ -RuO ₂ anot elektrotlarının gerçek atık su ve 1/10 seyreltilmiş atık suda tüketilen birim enerji başına %TOK giderim verimine etkisi.	91

TABLÖLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Parasetamolün fizikokimyasal özellikleri.	8
Tablo 2.2: Oksitleyici maddelerin oksitleme potansiyelleri.	18
Tablo 2.3: Bu çalışmada kullanılan elektrot türlerinin oksijen oluşum potansiyelleri.	28
Tablo 2.4: BDD anot ile yapılan ilaç etken maddesi arıtma çalışmaları.	33
Tablo 2.5: DSA elektrotlarla yapılan ilaç etken maddesi arıtım çalışmaları.	37
Tablo 3.1: PST atık suyunun karakterizasyonu.	40
Tablo 3.2: Optimizasyon parametreleri.	43
Tablo 4.1: Elektrot türlerinin O ₂ oluşum potansiyelleri ile TOK giderim verimlerinin karşılaştırılması.	79
Tablo 4.2: Sentetik atıksuda giderim verimlerinin karşılaştırılması.	79
Tablo 4.3: BDD ve Ti/PbO ₂ -IrO ₂ -RuO ₂ elektrotlarının toksisite sonuçları.	84
Tablo 4.4: Gerçek atıksu giderim verimlerinin karşılaştırılması.	90

1. GİRİŞ

Dünya çapında ilaç tüketim miktarı arttıkça atık sularımıza karışan ilaç ve kalıntılarının miktarı da artmaktadır. İlaçlar ve kalıntıları ilaç endüstrisi atıklarından, evsel atıklardan ve kullanım sonrası insan ve hayvan atıklarından atık suya, yüzey sularına ve yeraltı sularına karışabilmektedir [1]. Böylece içme sularına da karışmış olmaktadır. İlaç atıkları çevre mühendislerinin baş etmeye çalıştıkları mikro kirleticiler sınıfında bulunmaktadır. İlaç ve kalıntılarının sularda bulunması çevre ve insan sağlığını tehdit etmekle birlikte patojenik bakteriler direnç kazandığı için akuatik toksisite de oluşturmaktadır; İnsanlar üzerinde ise endokrin bozucu etki yapmaktadır [2]. Onkolojik, anti diyabetik, immünosupresanlar, aşılar ve anti romatikler üretilen ilaçlarda ilk beş sırayı almaktadır [3]. Üretilen ilaç etken maddeleri arasında ise antibiyotikler ve analjezikler başı çekmektedir [4].

Parasetamol kronik kanser ağrılarında, baş ağrılarında ve ateş düşürmede sıklıkla kullanılan bir analjeziktir. Parasetamol yapısı itibariyle (N-acetyl-4-amino-phenol) insan ve çevre için çok toksik olan p-aminofenol içermektedir [5]. Moctezuma ve diğerleri (2012) tarafından HPLC ile yapılan ölçümlerde Parasetamolün su ortamında parçalanması sonucunda hydroquinone, benzoquinone, p-aminophenol ve p-nitrophenol bileşiklerinin yan ürün olarak oluştuğu görülmüştür [6]. Bu yan ürünler insan vücudunda fazladan bulunduğunda ise karaciğer (hepatoksisite) ve böbreklerde birikerek zehirli etki (nefrotoksisite) oluşturup şiddetli ya da ölümcül hastalıklara neden olabilmektedir [7].

Parasetamolün çevre ve insan sağlığına olumsuz etkilerini önlemek amacıyla su ortamından giderilmesi elzem hale gelmiştir. İlaç etken maddelerinin içme sularında mevcudiyetinin en önemli sebebi geleneksel içme suyu arıtma proseslerine karşı dirençli olmalarıdır. Bu maddeler genellikle; yüksek kimyasal kararlılığa, düşük biyolojik indirgenmeye, suda yüksek çözünme katsayılarına ve düşük sorpsiyon katsayılarına sahiptirler [8]. Bu yüzden birçok araştırmacı geleneksel arıtım yöntemleri yerine ileri oksidasyon proseslerini kullanarak su ortamından Parasetamol ilaç etken maddesini gidermeye çalışmış ve bu yöntemlerin başarılı olduğunu göstermiştir [2], [7], [9].

Elektrooksidasyon prosesi, neredeyse bütün organik maddelerde etkili olan ve seçici olmayan $\cdot\text{OH}$ radikali gibi yüksek oksidan türlerinin elektrik enerjisi yardımıyla anot elektrotu üzerinde üretilip geleneksel yöntemlerin gidermede yetersiz kaldığı, özellikle zor ayrıştırılan organik maddeleri ihtiva eden atıksulardan organik maddelerin yükseltgenme yoluyla son ürünlere kadar mineralize edilerek giderildiği bir arıtma metodudur.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Organik içerikli atık suların arıtımında kullanılan adsorpsiyon, kimyasal ve biyolojik arıtma gibi geleneksel arıtma yöntemlerinin organik maddeleri giderme kabiliyetlerinin ve enerji verimliliklerinin yetersiz olması, tehlikeli atık sınıfında yer alan çamur oluşumu ile bertarafı için ek işlemlerin gereksinimi ve su geri kazanımında tek başlarına kullanılamamaları bilim dünyasını yeni arıtma teknolojilerinin araştırılmasına yöneltmektedir. Bu durum özellikle endüstriyel atıksuların büyük kısmında karşılaşılan sorunlardandır. Geleneksel arıtım sistemleri limit değerlerini sağlayamamakta ve bu durum alıcı ortam için büyük risk teşkil etmektedir. Elektrooksidasyon prosesi bu tip kirleticilerin giderimi açısından son derece etkili olmaktadır. Geleneksel arıtım sistemleriyle mineralize olamayan kirleticiler elektrooksidasyon yöntemi ile üretilen $\cdot\text{OH}$ radikalleri sayesinde son ürünlere dönüşebilmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı Parasetamol ilaç etken maddesinin alıcı ortamlara ulaşmadan önce elektrooksidasyon yöntemi ile etkin bir arıtımının sağlanması ve gerçek arıtma tesislerinde uygulanabilirliğini artırmaktır.

Bu gaye doğrultusunda çalışmada Parasetamol ilaç etken maddesinin elektrooksidasyon prosesi ile giderilmesi amacıyla öncelikle literatürde en iyi performansa sahip elektrot olarak bilinen BDD anot kullanılarak en etkili giderim verimini sağlayabilmek için optimizasyon çalışması yapılmıştır. Sonrasında BDD elektrotun pahalı olması sebebiyle arıtma sisteminin maliyetini düşürmek ve sahada uygulanabilir olmasını sağlamak amacıyla BDD anot elektrodu yerine kullanılabilecek farklı DSA elektrotlarla Parasetamol giderimleri incelenmiş ve performans karşılaştırmaları yapılmıştır. Ardından elde edilen veriler ışığında en iyi performansı gösteren DSA elektrot ve BDD anot elektrot kullanılarak gerçek Parasetamol ilaç atık

suyunun elektrooksidasyon yöntemi ile arıtılması incelenmiş ve iki elektrotun performansları karşılaştırılmıştır.

Tez çalışmasının literatüre katkısı daha önce yapılmamış gerçek Parasetamol atıksuyu ile yapılan elektrooksidasyon çalışılması ve yine literatürde rastlanmayan $\text{Ti/PbO}_2\text{-IrO}_2\text{-RuO}_2$ DSA elektrotunun kullanılması olacaktır. Ayrıca optimizasyon çalışmalarında belirlenen parametrelerin çeşitliliği literatüre önemli katkı sağlayacaktır.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. İlaç Etken Maddelerinin Çevresel Etkileri

Dünya Sağlık Örgütü ilacı; “Fizyolojik sistemleri veya patolojik durumları, yararlı olacak şekilde değiştirmek veya incelemek amacıyla kullanılan veya kullanılması öngörülen bir madde ya da ürün” olarak tanımlamaktadır. İlaçlar hastalıkları önlemek, teşhis etmek, tedavi etmek veya etkilerini hafifletmek için kullanılan kimyasal ya da biyolojik maddeden oluşan ürünlerdir [10]. İlaçlar genelde iki kısımdan oluşmaktadır. İlki canlılar üzerinde fizyolojik etki gösteren ilaç etken madde (drog) kısmı ve ikincisi ise etken maddeyi taşıyan kısımdır. Etken madde, canlıda fizyolojik etki gösteren bir veya birkaç kimyasal, bitkisel ya da hayvansal maddenin karışımı olabilmektedir. Taşıyıcı kısım ise etken maddenin canlılar tarafından kolay alınabilmesini sağlayan ya da etken maddelerin homojenliğini sağlamak amacıyla kullanılan, canlıya etkisi olmayan glukoz, sorbitol, parafin, talk gibi kimyasal maddelerdir[11].

İlaçlar kimyasal yapılarına ve etki alanlarına göre gruplara ayrılmaktadır:

Analjezikler: Ağrı kesiciler olarak kullanılan analjezikler, ağrıyı dindirmek ya da yok etmek amacıyla tasarlanmış ilaçlardır. Analjezikler, genelde sinir uyarılarını engelleyerek etki göstermektedir. Genel olarak ağrı kesiciler, iltihap önleyiciler ve ateş düşürücüler bu grupta yer almaktadır. Parasetamol ve asetilsalisilik asit (Aspirin) dünyada en yaygın kullanılan ağrı kesicilerdir[12].

Antienflamatuvarlar: Vücuttaki iltihabı azaltmak için tasarlanan antienflamatuvarlar, özellikle romatoid artrit, osteoartrit ve diğer iltihaplı eklem hastalıklarının tedavisinde kullanılmaktadır. Bazı durumlarda ateş düşürücü olarak da kullanılabilirler. Antienflamatuvarlar, steroidler (kortikosteroidler) ve non-steroidler (NSAID'ler) olmak üzere iki gruba ayrılmaktadırlar. Kortikosteroidler vücutta doğal olarak bulunan kortizol hormonu gibi etki göstererek ciddi iltihabi durumların tedavisinde kullanılırken, non-steroidler vücutta prostaglandin adı verilen kimyasalların üretimini azaltıp iltihaplanmayı kontrol altına alarak hafif veya orta şiddetteki iltihaplanmaların tedavisinde kullanılmaktadır [13], [14]. Bu ilaçların alıcı su ortamlarına karışması hem ekosistemi hem de insan ve çevre sağlığını tehdit etmektedir.

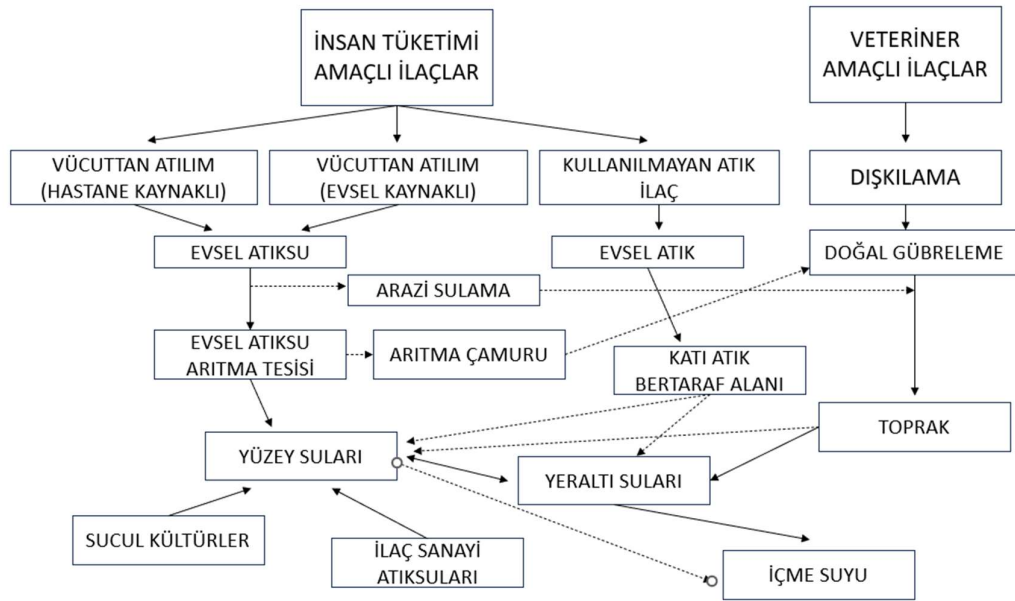
Antibiyotikler: Genel olarak solunum ve idrar yolu enfeksiyonları, cilt enfeksiyonları ile daha birçok bakteri kaynaklı enfeksiyonların tedavisinde kullanılmaktadırlar. Antibiyotikler, vücuttaki bakterilerin büyüüp çoğalmasını engelleyerek ya da onları öldürerek etki etmektedir. Böylece bakterilerin sebep olduğu enfeksiyonun şiddeti azaltılarak iyileşme göstermesini sağlamaktadırlar. Sadece belirli bakteri türlerine karşı etki etmek üzere tasarlanmış Antibiyotikler de bulunmaktadır. Dolayısıyla doğru tanı, uygun antibiyotik seçimi ve doğru tüketim çok önemlidir. Yanlış ve bilinçsiz antibiyotik tüketimi, antibiyotik direncine sebep olarak vücutta iyileşme sağlayamamakta ve vücuttan atılımı ile de su ekosistemine karışarak sorunlar oluşturmaktadır [15].

Antihistaminikler: Alerjik rahatsızlıkların tedavisinde kullanılan antihistaminikler, vücutta salgılanan histamin adındaki kimyasalın etkisini bloke ederek semptomların giderilmesi amacıyla tasarlanmışlardır. Bu ilaçlar alerjik rinit (saman nezlesi), ürtiker (kurdeşen), alerjik konjonktivit (göz alerjisi), egzama, alerjik dermatit gibi rahatsızlıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Ayrıca, uyku problemleri ve bazı durumlarda mide ülserinin tedavisinde de kullanılabilmektedirler. Antihistaminiklerin anksiyolitikler, hipnotikler ve nöroleptikler olarak çalışarak merkezi sinir sistemine etki gösterdiklerinden ve deliryum, aşırı uyarılma, düzensiz davranış ve halüsinasyonlara neden olan yan etkileri bulunduğundan aşırı doz alımında yaşamı tehdit eden toksisiteler oluşmaktadır [16], [17].

Antidepresanlar: Ruhsal durum bozukluklarının tedavisinde kullanılan antidepresanlar beyindeki kimyasal dengesizlikleri düzenleyerek etki göstermek üzere tasarlanmışlardır [18]. Antidepresanlar esas olarak depresyon, anksiyete, uyku bozuklukları ve intihar davranışı gibi ruhsal bozukluklar için kullanılmaktadır ancak bazı antidepresanların antienflamatuvar (iltihap giderici) olarak etki edebileceği, nöronal bozukluklar için ilaç görevi görebileceği veya alkolizm gibi bağımlılık vakalarında destek görevi görebileceği literatürde bildirilmiştir [19].

Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu (TİTCK)'nın veri tabanında, 1500'ün üzerinde etken madde bulunmakla beraber aktif kullanılan ilaç etken madde sayısı 750'nin üzerindedir. Aktif reçete dilebilir ilaç sayısı ise 8000 civarındadır. Bu rakamlara dünya genelinde bakıldığında IMS Health (IQVIA) araştırma şirketi ilaç etken madde sayısının 2000-3000 civarında ilaç sayısının ise 20000-30000 olduğu bilgisini vermektedir ki bunlar insan tüketimine ait verilerdir. Veteriner amaçlı kullanılan

ilaçlar da düşünüldüğünde rakamlar çok daha ciddi boyutlara ulaşmaktadır. İlaç etken maddelerinin çevreye yayılım memba başında bu ilaçların üretildiği sanayi tesisleri, tüketildiği hastaneler, tıbbi bakım merkezleri, hayvan yetiştiriciliği tesisleri ve evler gelmektedir [20]. İlaç üretimi ve kullanımı sonrasında özellikle ilaç endüstrisi atıksuları, hastane atıksuları ve evsel atıksularda yüksek miktarda ilaç etken maddesi kalıntısı olduğu bilinmektedir. Bu kalıntılar kanalizasyon sistemleri ya da başka bir bulaşma yoluyla yer altı sularına ve yüzeysel sulara karışmaktadır [1].



Şekil 2.1: İlaç etken maddelerinin çevreye yayılım şeması [21], [22].

İlaç etken maddelerin çevreye yayılım şeması **Şekil 2.1**'de gösterilmiştir. Buradan anlaşılacağı üzere ilaç etken maddelerin ve parçalanmaları sonucu oluşan daha zararlı yan ürünlerinin yüzeysel ve yeraltı su kaynaklarında birikerek ekosistemi etkileme potansiyelleri oldukça yüksektir. Ayrıca ilaç etken maddeler mikro kirleticiler sınıfında yer aldığından atıksu ve içme suyu arıtım proseslerinde son yılların en büyük problemleri arasında yer almaktadır [7].

İlaç etken maddelerin geleneksel arıtma yöntemlerine karşı dirençli olması sebebiyle içinde kalıntı bulunan çıkış suların su kütlelerine deşarjı sonrasında bu kaynakların içme suyu olarak kullanılması, kontaminasyon miktarına göre kısa ya da uzun vadede

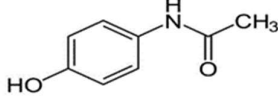
endokrin sistemin bozulması, hücre yenilenmesi inhibisyonu ve antibiyotik direnci gibi olumsuzluklara sebep olabilmektedir [2] İnsan ve diğer canlılar tarafından içme suları içerisinde tekrar tekrar tüketilmesi patojen mikroorganizmaların ilaç etken maddelere karşı direnç kazanmasına ve sayılarının kontrolsüz artmasına sebep olmaktadır. Bu artış çoğu zaman dirençli yeni türlerin de gelişmesine yol açabilmektedir. [23] yılında yaptıkları çalışmada antimikrobiyal direnç yüzünden her yıl AB ülkelerinde 670 binden fazla enfeksiyon vakası ve yaklaşık 33 bin ölüm meydana geldiğini bildirmiştir. Arıtım sonucu oluşan çamur ise gübre olarak kullanıldığında bitkilere, deponi sahalarına serildiğinde yeraltı sularına kontamine olabilmektedir. Ayrıca bu süreçlerde tek bileşikler olarak kalmayarak etkileşime girebilmekte, farklı bileşikler oluşturarak ya da parçalanıp yan ürünler oluşturarak başlangıç etkilerinden daha tehlikeli hale gelebilmektedirler [24], [25].

İlaç etken maddesi ile kirlenmiş atık sular genellikle linkozamidler, aminoglikozitler, makrolidler, spektinomisin, norfloksasin, linkomisin, gemifloksasin, amoksisilin, streptomisin, levofloksasin, vankomisin, aüromisin, ampisilin, siprofloksasin, kloramfenikol, ribozomal olmayan peptit antibiyotik çinko basitrasin (zn-bc), tetrahidrofuran, nikotinamid, kinolonlar, penisilin g-na, prokain benzilpenisilin, bütül asetat, n-bütül alkol, fenilasetik asit [26], ibuprofen, ometoat, organonitriller [27], [28], [29], naftalin, kolşisin, progesteron, raloksifen, berberin, p-xilen [30], ketoprofen [31], sulfametoksazol/sulfametazinin [32], benzol, nitrobenzen, tetrasiklin, oksitetrasiklin, fluoksetin, karbamazepin, okskarbamazepin [33], florokinolon [34], metronidazol, endotoksinler, sefalosporinler, diklofenak, β -laktam, persülfat, meloksikam, asetaminofen, PAH'lar, fenolik ve heterosiklik bileşikler, estradiol valerat, etinilestradiol, atenolol, kloramfenikol, polimiksin b sülfat ve kanamisin sülfat [35] gibi çeşitli tehlikeli kimyasallar içermektedir. Görüleceği üzere tehlike boyutu oldukça büyüktür.

2.2. Parasetamol ve Çevresel Etkileri

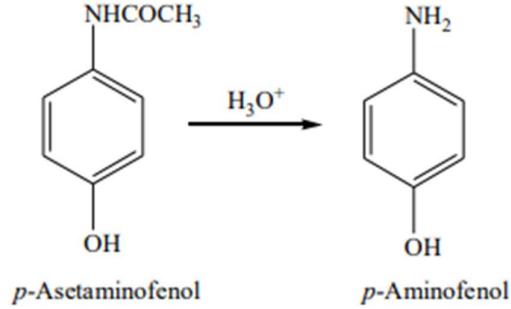
Parasetamol, insan ve hayvanlarda görülen hastalıkların tedavisi, azaltılması veya baskılanması amacı ile kullanılan analjezik (ağrı kesici) ve antipiretik (ateş düşürücü) bileşiklerdir. Anhidrit asetik asit ile para-Aminofenolün reaksiyonundan elde edilmektedir. Parasetamolün diğer isimleri hidroksiasetanilid, 4-asetamidofenol veya asetaminofen olarak bilinmektedir [36].

Tablo 2.1: Parasetamolün fizikokimyasal özellikleri.

Formül	$C_8H_9NO_2$
Kimyasal yapı	
Molar kütle	151,163 g/mol
Yoğunluk	1,263g/m ³
CAS Numarası	103-90-2
Erime Noktası	169 C°
Çözünürlük 20 C°	14mg/ml

Tablo 2.1'de fizikokimyasal özellikleri verilen Parasetamol insan, hayvan atıkları ve ayrıca hastane ve veteriner atıkları kullanımı sonucunda kanalizasyon sistemine ulaşmakta, buradan atık su arıtma tesislerine ve sonrasında yüzey sularına ulaşarak sucul ortamlara ve dolayısıyla içme suyuna geçmektedir. Parasetamolün vücutta oluşan metabolit ürünleri de idrar ve dışkı yoluyla su ortamına karışabilmektedir. Bu yüzden Parasetamol evsel atıksularda, yüzey sularında, dip çamurlarında, arıtma çamurlarında, toprakta ve yer altı sularında bulunabilmektedir. Parasetamol kendi başına toksik bir etkiye sahip olmasa da su ile karşılaştığında oluşan p-aminofenol

insan ve çevre sağlığı için tehdit oluşturan bir mikro kirleticidir. Parasetamolün p-aminofenole hidrolizi **Şekil 2.2**'de verilmiştir [37].



Şekil 2.2: Parasetamolün p-aminofenole hidrolizi [37].

Referans [6] tarafından yapılan HPLC ölçümlerinde Parasetamolün parçalanması sonucunda hidrokinon, benzokinon, p-aminofenol ve p-nitrofenol bileşiklerinin yan ürün olarak oluştuğu görülmüştür. . Bu yan ürünler insan vücudunda fazladan bulunduğu ise karaciğer (hepatoksisite) ve böbreklerde birikerek zehirli etki (nefrotoksisite) oluşturarak şiddetli ya da ölümcül hastalıklara neden olabilmektedir [7].

Diğer tüm ilaç etken maddeler gibi Parasetamolün de çevre ve insan sağlığına olumsuz etkilerini önlemek amacıyla su ortamından giderilmesi elzem bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır.

2.3. İlaç Etken Maddelerin Arıtım Yöntemleri

Geleneksel atık su arıtma sistemleri birincil arıtma, ikincil arıtma ve ara sıra üçüncül arıtmadan oluşmaktadır. Neredeyse bütün atık su arıtma tesislerinde yaygın olan fiziksel bir işlem olan birincil arıtma, gelen atık sudan filtrasyon veya sedimentasyon yoluyla gres, yağlar, yağlar, kumlar ve çakıllar gibi askıda katı maddeleri ayırmak için ızgaralar ve çöktürme tankı içermektedir. Bu arıtma adımının etkinliği, birincil arıtılmış atık suyun askıda katı madde sayısındaki ve biyolojik oksijen ihtiyacındaki (BOİ) azalmaya göre değerlendirilmektedir [38], [39]. Birincil arıtma aşamasında bazı ilaç etken maddeleri için, örneğin diklofenak ve estriol için %28'lik uzaklaştırma

etkinliği bildirilmiştir [40]. Bununla birlikte, birincil arıtmanın ilaç etken maddelerin çoğunun hidrofilik yapıları nedeniyle bu maddelerin giderimi için etkili olmadığını ortaya koymuştur [41].

İkincil arıtma genel olarak arıtma tesisinin ana arıtım mekanizmasıdır. İkincil arıtma adımında organik maddelerin ve besin maddelerinin parçalanması için geleneksel aktif çamur, damlama filtresi, sabit yataklı biyoreaktörler, hareketli yataklı biyofilm reaktörleri ve membran biyoreaktörler gibi biyolojik prosesler (aerobik ve/veya anaerobik) kullanılmaktadır.

Üçüncül arıtma işlemlerinde ise tüm arıtma prosesini iyileştirmek ve daha kaliteli arıtılmış su deşarj edebilmek için UV, klorlama, ozonlama, membran filtrasyonu, aktif karbon gibi dezenfeksiyon yöntemleri kullanılmaktadır. Üçüncül arıtma sistemleri yüksek enerji tüketimi ve işletme maliyetleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmamaktadır [42]. Üçüncül arıtma sırasında oluşabilecek sakıncalardan biri de dezenfeksiyon yan ürünleridir. Bu yan ürünler sudaki organik maddelerin dezenfeksiyon ajanlarıyla (örneğin klor gibi) reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır. Bugüne kadar literatürde 600'den fazla dezenfeksiyon yan ürünü bildirilmiştir [43], [44]. Bu durumda geleneksel atıksu arıtma tesisine gelen atıksu içeriğine göre ön arıtım ya da üçüncül arıtım seçenekleri dikkatli şekilde seçilmelidir ki çıkış suyu kalitesi en üst seviyede olsun. Bazı ilaçların giderilmesinde de etkili olabilmelerine rağmen, bulgular üçüncül arıtma uygulandıktan sonra bile, deşarj sularında nispeten yüksek konsantrasyonlarda ilaç etken maddenin hala bulunabileceğini göstermektedir. Bu, ilaç etken maddelerin karmaşık yapısına, fiziko-kimyasal özelliklerine, kararlılığına ve üçüncül arıtma sisteminin çalışma koşullarına bağlı olarak değişmektedir [39].

Geleneksel yöntemlerle giderilemeyen kararlı organik bileşiklerin sulardan uzaklaştırılması amacıyla geliştirilen ileri oksidasyon prosesleri ilaç etken maddelerin gideriminde kullanılmakta ve oldukça umut verici sonuçlar elde edilmektedir.

2.3.1. Geleneksel Atıksu Arıtma Yöntemleri

2.3.1.1. Biyolojik Arıtım

İlaç etken maddelerin giderilmesinde kullanılan geleneksel yöntemlerin başında gelen ve genel olarak aktif çamur prosesleri olarak adlandırılan bu arıtma yöntemi, arıtılan atık suyun içinde bulunan askıda veya çözünmüş organik maddelerin bakterilerce parçalanması ve çökebilen biyolojik floklarla sıvının içinde kalan veya gaz olarak atmosfere karışan sabit inorganik bileşiklere dönüşmesinden ibarettir. Ortamda oksijen varlığına göre havalı (aerobik) ve havasız (anaerobik) olarak sınıflandırılan bu sistemler gelişmiş proseslere kıyasla daha ucuz yatırım maliyetine sahiptir ve kolay işletilebilir olduklarından temel kentsel atıksu arıtım tesisi olarak kullanılmaktadır. Dolayısıyla çeşitli kaynaklardan gelen ilaç etken madde içeren atıksular aktif çamur sistemlerinde arıtmaya çalışılmaktadır; ancak bu maddelerin biyolojik arıtıma karşı oldukça dirençli olmalarından kaynaklı olarak verimlilikleri her geçen gün daha sınırlı hale gelmektedir [45]. İlaç etken maddelerin biyolojik arıtıma karşı direncini kırmak için aktif çamur prosesine ek olarak, klorlama ve ozonlama gibi üçüncül arıtma proseslerinin de kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır ancak bu çalışmalarda görüleceği üzere bu durumda ilaç etken maddeler genellikle toksik forma dönüşmektedir [46], [47], [48]. Arıtım sonrasında oluşan çamur üzerine absorplanan ilaç etken maddeleri ve yan ürünleri, çamurun depolandığı çöp sahalarına serildiğinde sızıntı suyuna ve toprağa tekrar karışmaktadır. Tarımsal gübre olarak kullanıldığında da yine aynı döngüye girmektedir [25]

2.3.1.2. Fiziksel Arıtım

İlaç etken maddelerinin arıtımında kullanılan geleneksel fiziksel arıtım yöntemlerini adsorpsiyon ve membran filtrasyonu ana başlıklarında inceleyebiliriz

2.3.1.2.1. Adsorpsiyon

Bir fazdaki molekül ya da iyonların, başka bir faz yüzeyinde toplanması işlemi adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Birikim gösteren (tutulan) madde adsorbat, adsorplayan (tutan) katı madde ise adsorban ya da adsorbent olarak adlandırılmaktadır.

Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır [49] :

– Fiziksel adsorpsiyon

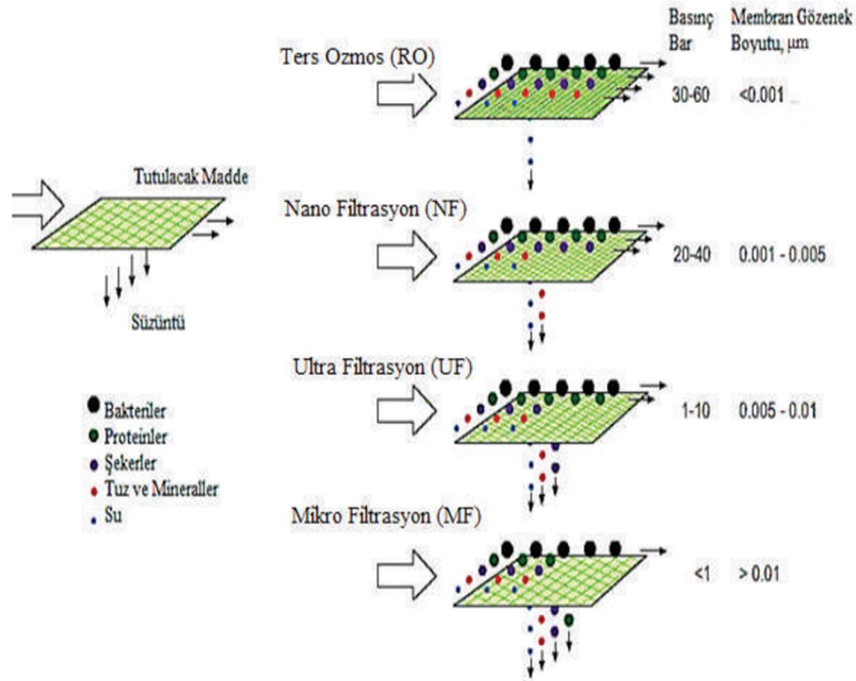
- Kimyasal adsorpsiyon
- Değişim (İyon değişimi) adsorpsiyonu

Referans [50], içecek endüstrisi atıksu arıtımında meydana gelen çamurdan aktif karbon elde ederek ibuprofen, ketoprofen ve parasetamolün giderimi üzerine çalışmıştır. Çalışmada, ibuprofen, ketoprofen ve parasetamol ilaç etken maddelerinin %85,16'sını sucul ortamdan uzaklaştırıldığı belirtilmiştir.

[51] ise ticari aktif karbon kullanarak sucul ortamdan parasetamol giderimi üzerine çalışmışlar ancak sadece %52'lik bir giderim elde edebilmişlerdir.

2.3.1.2.2. Membran Filtrasyon

Membran filtrasyon çeşitli filtreler ile atık suyun süzülerek içeriğindeki kirleticilerden arındırılması temeline dayanmaktadır. Membranlar, seçici geçirgen özellikte metal, organik veya anorganik polimerlerden üretilebilen, sudaki bileşenlerin belirli bir kısmını geçirebilen, katı-sıvı, sıvı-sıvı ya da gaz ayrımı yapabilen malzemelerdir [52]. Aşağıdaki **Şekil 2.3**'te en sık kullanılan membran türleri verilmiştir.



Şekil 2.3: Membran filtrasyon ve tutulan madde türleri [53].

Nano filtrasyon ve ters osmoz membranlarını kullanarak endokrin bozucuların, antibiyotiklerin ve çeşitli ilaç etken maddelerin %95 üzerinde tutulum sağladığını bildiren çalışmalar bulunmakla beraber membran üzerinde oluşan kekin temizlenmesi, bertaraf edilmesi ve membranların yenilenmesi gibi ek hizmetlere ihtiyaç duyacağı da belirtilmektedir [54].

Membran sistemler ilaç etken maddelerinin gideriminde aktif çamur sistemleriyle hibrit kullanıldığında aktif çamur sistemlerinin etkinliğini oldukça artırmaktadır ancak bu sistemin en büyük dezavantajı, membran yüzeyinde biyofilm oluşumuyla membran yüzeyinin kirlenmesi ve bertaraf edilmesi gereken atık ortaya çıkmasıdır [55].

2.3.1.3. Kimyasal Arıtım

İlaç etken maddelerinin arıtımında kullanılan geleneksel kimyasal arıtım yöntemlerini koagülasyon ve flokülasyon ana başlığında inceleyebiliriz.

2.3.1.3.1. Koagülasyon ve Flokülasyon

Koagülasyon yani kimyasal yumaklaştırma; atıksularda bulunan, yoğunluk farkı ve yük benzerliklerinden dolayı birbirlerini iterek çökemeyen maddelerin kimyasallar aracılığı ile çökebilir hale gelmesi işlemidir. Koagülasyon işlemi su ortamına yükleri nötralize edecek koagülantların eklenerek hızlı karıştırıcılar ile karıştırılıp maddelerin birbirine yaklaşp bir araya gelerek çökeltilmesi ile gerçekleşmektedir Koagülasyon işleminde genellikle alüminyum ve demir tuzları ($Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ ile sönmüş kireç $Ca(OH)_2$ kullanılmaktadır [56].

Flokülasyon ise suda çözünebilir, çok yüksek molekül ağırlıklı organik polimerler kullanılarak taneciklerin bir araya getirilmesi işlemidir. Böylece koagülasyonda oluşan topakların floklar oluşturarak çökmesi hızlandırılmaktadır [57].

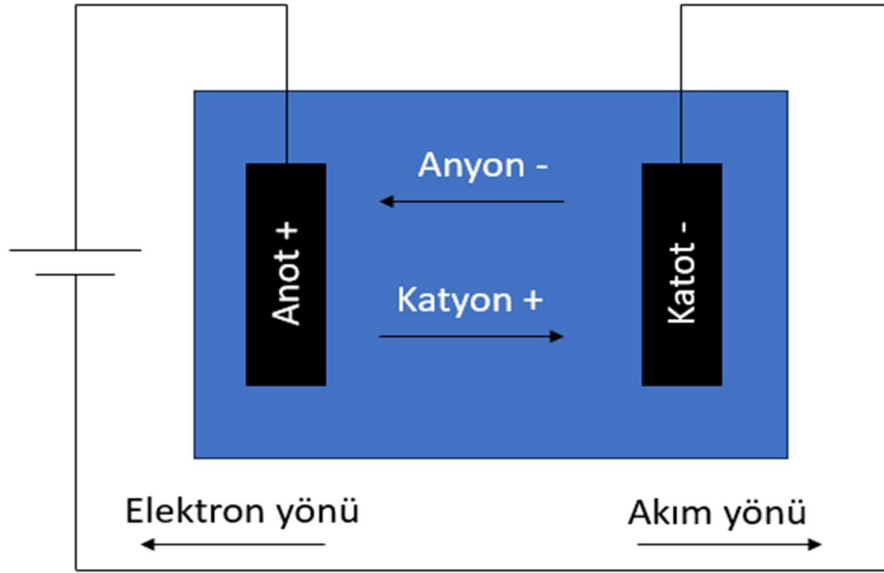
Referans [58], farklı ilaç etken maddelerinin giderilmesi için biyolojik olarak parçalanabilen polimerik flokülant içeren düşük maliyetli ve etkili bir kil kullanarak toplam ilaç etken maddelerinin %70'ini giderdiğini bildirmişlerdir. Ancak, referans [59], Al ve Fe tuzları kullanan laboratuvar ölçekli koagülasyon - flokülasyon deneylerinin, metformin ve guanilüreyi sulu ortamdan gideremediğini, dahası, bu tekniğin, toksik ilaç etken madde içeren atık suyun arıtımında tamamen yetersiz kaldığını açıklamışlardır.

2.3.2. Yeni Nesil Arıtma Yöntemleri

2.3.2.1. Elektrokimyasal Arıtım İlkeleri

Elektrik enerjisi ile elde edilen kimyasal reaksiyonlara ya da kimyasal reaksiyonlar sonucu elektrik oluşmasına dayanan işlemlere elektro kimyasal işlemler denilmektedir. Elektrokimya, genel anlamda elektrik enerjisi üreten veya elektrik enerjisiyle yürüten yükseltgenme, indirgenme reaksiyonlarının tümünü içermektedir [60]. İletken bir çözelti içerisinde yine iletken metaller ile elektrik akımı oluşturularak indirgenme ve yükseltgenme yarı reaksiyonları gerçekleştirilmektedir. Kimyasal reaksiyon sonucu elektrik akımı üreten veya elektrik akımı ile kimyasal bir reaksiyonun gerçekleştiği sisteme elektrokimyasal hücre adı verilmektedir. Elektrokimyasal hücreler, elektroliz hücreleri ve elektrokimyasal piller olarak ikiye ayrılmaktadırlar. Elektrokimyasal hücreler dışarıdan uygulanan elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştüren hücreler iken, elektrokimyasal piller ise kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmektedirler [61].

Bir pil hücresinde elektrik iyonlarının geçtiği çözeltiye elektrolit, bu çözeltiye batırılan ve elektron akımını sağlayan iletken metallere elektrot adı verilmektedir. Elektrokimyasal pillerde yükseltgenme yarı reaksiyonunun gerçekleştiği elektrota anot, indirgenme yarı reaksiyonunun gerçekleştiği elektrota da katot adı verilmektedir. Bir elektrokimyasal reaksiyonda, elektronların çözeltiye daldırılan iletken metaller aracılığıyla eksi kutuptan artı kutba akması iki elektrot arasındaki gerilim farkından kaynaklanmaktadır. Anot, katoda göre daha yüksek negatif gerilime sahip olduğundan elektrik akımı anottan katoda doğru gerçekleşmektedir. Aşağıdaki **Şekil 2.4** ile daha iyi anlaşılmaktadır.



Şekil 2.4: Elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi.

Bir elektrokimyasal hücreyi oluşturan iki yarı hücrenin gerilim farkı "elektromotor kuvveti (emk)", "hücre potansiyeli" ya da "pil gerilimi" olarak adlandırılmaktadır ve birimi Volt (V) olarak ifade edilmektedir. Redoks reaksiyonlarının standart elektromotor kuvvetleri, elektrokimyasal hücreyi oluşturan yarı reaksiyonların elektrot gerilimleri kullanılarak hesaplanabilmektedir. Kendiliğinden oluşan (istemli) bir redoks reaksiyonun elektromotor kuvveti daima sıfırdan büyüktür ($E > 0$). Bir reaksiyonun elektromotor kuvvetinin sıfırdan küçük olması ($E < 0$) olması ise reaksiyonun kendiliğinden oluşamayacağını (istemsiz) yani oluşmak için dışardan bir enerjiye ihtiyaç duyduğunu göstermektedir. Bir elektrokimyasal hücrenin elektromotor kuvveti Denklem 2.1'deki Nernst eşitliği kullanılarak hesaplanabilmektedir [62].

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \log Q \quad (2.1)$$

Burada; E° : Standart elektromotor kuvveti (pil gerilimi), R: Gaz sabiti ($8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T: Sıcaklık, F: Faraday sabiti, n: Alınan verilen elektron sayısı, Q: Reaksiyon derişim katsayısıdır.

İdeal şartlar altında aşağıdaki Denklem 2.2 şeklinde yazılabilmektedir (V:Volt)

$$E = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log Q \quad (2.2)$$

Michael Faraday (1833) elektrokimyasal reaksiyonlar esnasında hücrede oluşan maddelerin kütlelerinin devreden geçen yük miktarıyla doğru orantılı olduğunu ve aynı miktardaki elektrik yüküne karşılık farklı maddelerden eşdeğer kütlerde oluşacağını bulmuştur. Böylece elektrokimyasal hücredeki elektron yükü ya da madde miktarları hesaplanabilmektedir. Elektrik yükü 1 Amperlik akımın 1 saniyede taşıdığı yüke denilmektedir ve C (Coulomb) ile ifade edilmektedir (Denklem2.3), 1 mol elektronun taşınabilmesi için 96485 C yük taşınmalıdır ve bu yük de F (Faraday) ile ifade edilmektedir.

$$Q = I * t \quad (2.3)$$

Burada Q:Yük (C), I:Akım (A), t: Zaman(sn)'dir.

Madde miktarı ise aşağıdaki Denklem 2.4 ile bulunmaktadır.

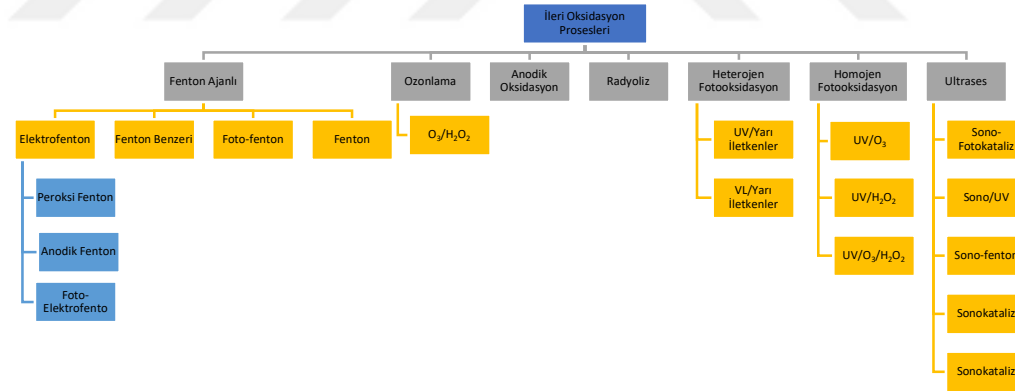
$$m = \frac{Q * M_A}{96485 * z} \quad (2.4)$$

Burada m: Madde kütlesi, Q: Yük, M_A : Maddenin mol kütlesi, z: Tesir değerliğidir.

Elektrokimyasal arıtım yöntemleri ile organik yapıdaki kirleticilerin yükseltgenerek daha küçük parçalara ayrılması ve zararsız hale getirilmesi mümkün olmaktadır. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri, kolay uygulanabilmeleri, basit işletme şartları ve yüksek arıtım verimi sağlamaları sebebiyle su ve atıksu arıtımında sıklıkla kullanılmaktadır.

2.3.2.2. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

İleri oksidasyon prosesleri temelinde elektrokimyasal arıtımı da büyük oranda kullanarak çeşitli yöntemlerle arıtılması zor olan kirletici maddelerin su ortamından giderilmesi için geliştirilmiş arıtma teknikleridir. İleri oksidasyon prosesleri kendi içerisinde birçok arıtma yöntemini tekli ya da hibrit kullanım olarak barındırmaktadır. Prosesin temel prensibi farklı yollarla üretilmiş hidroksil radikallerinin ($\bullet\text{OH}$) organik maddelerin oksidatif olarak parçalanması amacıyla üretilmesine dayanmaktadır. İleri oksidasyon işlemlerinde genellikle ozon (O_3) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi güçlü oksitleyici ajanlar kullanılmaktadır. Daha yüksek arıtım verimi elde etmek için oksitleyici ajanlar, katalizörler, radyasyon ve UV ışıkları ile bir arada çalışılabilmektedir [63]. İleri oksidasyon prosesleri genel olarak aşağıdaki **Şekil 2.5**'de verilmiştir ancak farklı kombinasyonlar kullanarak alternatif yöntemler geliştirmek de mümkündür.



Şekil 2.5: İleri Oksidasyon Prosesleri.

Hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$), aromatik, klorlanmış ve fenolik bileşikler gibi inatçı organik maddeleri hızla parçalayabilen oldukça reaktif bir radikaldir. Hidroksil radikali, **Tablo 2.2**'de görüleceği üzere yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir ve ozon oksidasyonu, fenton oksidasyonu ve çeşitli elektrokimyasal oksidasyon sistemleri ile üretilebileceği gibi ışıqla, ultrasesle ve ışıqlamayla sudan da üretilmektedir.

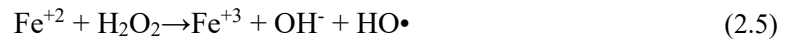
Tablo 2.2: Oksitleyici maddelerin oksitleme potansiyelleri.

Oksitleyici Madde	Oksidasyon Potansiyeli (V)
F	3.06
•OH	2.80
O (Atomik)	2.42
O ₃	2.08
H ₂ O ₂	1.78
ClO•	1.49
Cl ₂	1.36
ClO ₂	1.27
O ₂ (Moleküler)	1.23

2.3.2.2.1. Fenton Ajanlı Arıtma Yöntemleri

- **Fenton**

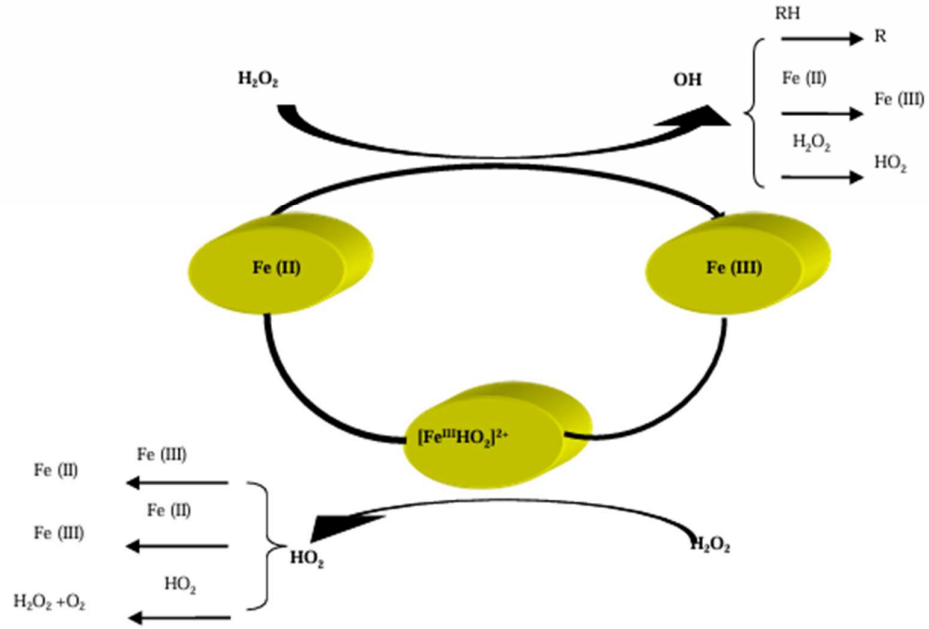
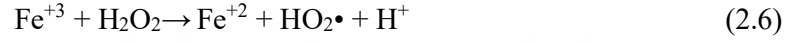
Fenton prosesi, Fe⁺² ile H₂O₂'in reaksiyonu sonucu HO• oluşması ile meydana gelen zincirleme oksidasyon reaksiyonlardır. Denklem 2.5'te oluşan HO• organik madde ile reaksiyona girerek CO₂, H₂O ve diğer son ürünlere dönüşmektedir. Fenton'un 1876'daki ilk çalışmasında H₂O₂ ve Fe⁺² karışımının tartarik asidi parçaladığını göstermesi ile bu iki madde organik maddelerin parçalanmasında kullanılmaya başlanmıştır [64]. Fenton prosesinin etkinliği pH değerine, H₂O₂ ve Fe⁺² konsantrasyonlarına ve sıcaklığa büyük ölçüde bağlıdır ve optimize edilmediğinde performansı düşürebilmektedir.



Fenton prosesinin optimum çalışma pH'ı 2.8-3 arasındadır, arıtımın asidik ortamda gerçekleşmesi sonrasında pH nötralizasyonuna ihtiyaç duyulmasına sebep olmaktadır. Ayrıca pH ayarı, sıcaklık kontrolü ve konsantrasyon optimizasyonu doğru yapılmadığında demir tuzları oluşup çökerek çamur oluşturabilmekte ve H₂O₂ katalizör özelliğini kaybedip su ve oksijene dönüşebilmektedir [65].

- **Fenton Benzeri**

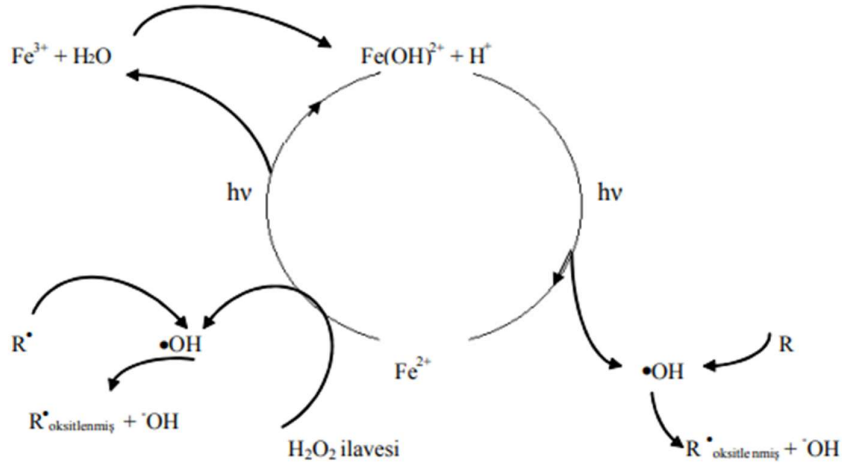
Referans [66]'in organik maddenin oksidasyonu için $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ reaktanından da yararlanılabileceğini kanıtlamasıyla Denklem 2.6, 2.7 ve 2.8'de oluşan zincir reaksiyonlarla Fenton benzeri ve Fenton arıtımının bir arada gerçekleştiği, **Şekil 2.6**'da sunulan alternatif bir yöntem geliştirilmiş olmuştur.



Şekil 2.6: Fenton, Fenton Benzeri prosesleri şeması [67].

• Foto-Fenton

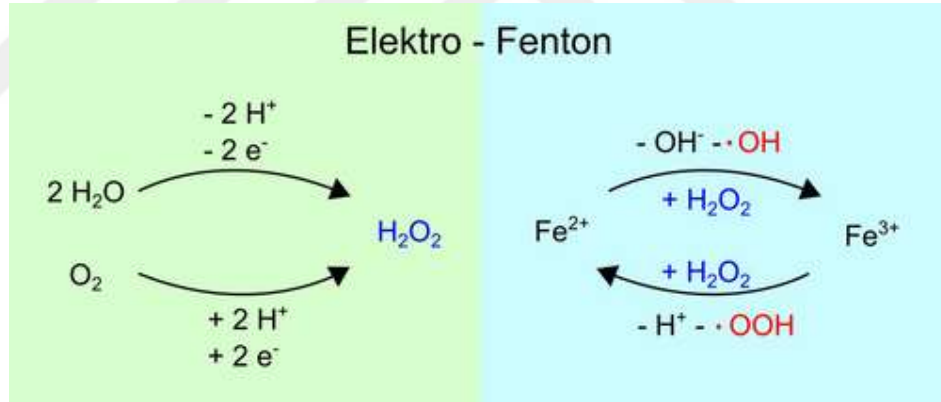
Foto-Fenton prosesi ışık varlığında (UV,VL) gerçekleşen Fenton işlemini ifade etmektedir. Görünür ve görünmez ışık organik maddeler üzerinde oksitleyici etkiye sahiptir ve bu işlemin arıtımda kullanılmasına fotooksidasyon denilmektedir. Fotooksidasyon ve Fenton proseslerinin bir arada kullanılması özellikle $\bullet\text{OH}$ radikalleri ile yavaş reaksiyona giren bileşikler için önemli bir reaksiyon hızı artırıcısı olmaktadır. $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ (Foto-Fenton) ve $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ (Foto-Fenton Benzeri) oksidatif ürünleri ile organik kirleticinin parçalanma hızını ve mineralizasyonu önemli derecede arttırmaktadır. H_2O_2 tarafından absorplanan UV, $\bullet\text{OH}$ radikallerinin üretilmesi için gerekli gücü sağladığından hem $\bullet\text{OH}$ üretiminin daha fazla olması hem de sistemde Fe^{+2} 'ya indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{+3} 'e yükseltgenen demir iyonlarının geri çevrimi nedeniyle daha az $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ iyonu konsantrasyonuna ihtiyaç duyulması işletim masraflarını azaltmaktadır. Buradaki işletim sınırı H_2O_2 'nin yüksek dalga boylarındaki ışığı absorplayamamasından kaynaklı, etkili bir arıtım için dalga boyunun (λ) 300 nm'den daha düşük tutulması zorunluluğudur. [68], [69]. Foto-Fenton ve Foto-Fenton Benzeri oksidasyon prosesi ile organik kirleticilerin parçalanma mekanizması **Şekil 2.7**'de sunulmuştur.



Şekil 2.7: Foto-Fenton ve Foto-Fenton Benzeri oksidasyon prosesi ile organik kirleticilerin parçalanma mekanizması [70].

- **Elektrofenton**

Elektrokimyasal işlemlerle Fenton işleminin birleştirilmesi ile ortaya çıkan arıtım yöntemidir. Bu yöntemde $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ iyonları ve H_2O_2 'nin dışarıdan katalizör olarak verildiği Elektrofenton, demir elektrot kullanılarak $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ iyonlarının anot malzemesinden üretildiği ya da karbon katottan oksijen verilerek H_2O_2 'nin katotta anlık üretilip yine anında $\cdot\text{OH}$ radikallerine dönüştüğü gibi, bölünmüş (Anodik Fenton) ya da bölünmemiş (Peroksi Fenton) hücrelerde çalışıldığı çeşitli kombinasyonlarla organik maddelerin arıtımı gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemin en büyük avantajı anotta ya da katotta üretilen katalizör maddelerinin taşınma ve depolanma gerekliliğini ortadan kaldırması ve Fe^{+3} 'ün indirgenerek tekrar Fe^{+2} 'e dönüşerek sürekliliği sağlamasıdır [67]. Aşağıdaki **Şekil 2.8**'de Elektrofenton prosesinde oluşan reaksiyonların şematik görseli verilmiştir.



Şekil 2.8: Elektrofenton prosesinde oluşan reaksiyonlar [71].

Referans [72] ilaç etken maddeleri ile yaptıkları çalışmada Fenton prosesi ile sulfamethoksazol için %86, ibuprofen için %90, diklofenak için %91 ve karbamazepin için %88 giderim sağlamışlardır bu oranların UV-Fenton prosesi ile sulfamethoksazol, ibuprofen ve karbamazepin için %100'e diklofenak için %95'e çıktığını belirtmişlerdir.

2.3.2.2.2. Ozonlama

Daha önce belirtildiği üzere ozon yüksek oksitleme potansiyeline sahip bir reaktif maddedir. Bu özelliği ile su ve atıksu arıtımında tercih edilmektedir. Ozon, genellikle dezenfektan olarak kullanıldığı gibi ozonun parçalanması ile oluşan hidroksil radikalleri ile etkin arıtım da sağlayabilmektedir. Ozonlama yöntemi, ilaç etken maddelerin yapısında bulunan çift bağlar, amin grupları ya da aromatik halkaların oksidasyonu için gereken yüksek oksidasyon potansiyelini Denklem 2.9, 2.10, 2.11 ve 2.12'deki reaksiyonlarla karşılayabilmektedir. Ancak bu yöntem ile arıtılan su ve atıksularda daha çok zararlı yan ürünler oluşabilmekte ve bu ürünler sularda toksisiteye sebep olabilmektedir. Bu zararı en aza indirmek için ozon eşliğinde H_2O_2 ya da metaller gibi katalizörler kullanılabilen ya da ozonlama sonrası biyolojik parçalanabilen bileşikler üretildiğinden biyolojik arıtma ile birlikte ardışık olarak kullanılabilir [73]. Aşağıda ozonlama esnasında oluşan reaksiyonlar verilmiştir [74].



Referans [75] ciprofloksasin ilaç etken maddesini demir katalizörü ile birlikte ozonlama yöntemi ile arıtma denemeleri yapmış ve %93,7 ciprofloksasin giderimi sağlamışlardır ancak oluşan yan ürünler ya da giderilen TOK hakkında bilgi vermemişlerdir.

2.3.2.2.3. Heterojen ve Homojen Fotooksidasyon

Fotooksidasyon, diğer adıyla fotoliz görünür ya da görünmez ışık vasıtasıyla atıksu ortamında bulunan kirleticilerin oksidasyona uğratıldığı giderim yöntemidir. Arıtım işlemlerinde genellikle görünmez bölgedeki dalga boylarına sahip ışık lambaları kullanılmaktadır. İleri oksidasyon proseslerinde etkili dezenfeksiyon ve oksidasyon sağladıkları için 200-400 nm aralığında olan UV-A, UV-B ve UV-C olarak sınıflandırılan lambalar kullanılmaktadır.

UV-A lambaları 315-400 nm dalga boyuna ve düşük enerji seviyesine sahiptir. Ozon tabakasını geçerek dünyaya kadar ulaşabilmektedir. Oksidasyon ile hücre zarına zarar verdiği için genellikle dezenfeksiyon amaçlı kullanılmaktadır. Enerji seviyesi düşük olduğu için çok yavaş çalışmaktadır ancak etki süresi kimyasallarla yapılan dezenfeksiyondan çok daha uzundur.

UV-B lambaları 280-315 nm dalga boyuna ve orta enerji seviyesine sahiptir. Mevsime bağlı olarak büyük çoğunluğu ozon tabakasında tutulmakla beraber bir kısmı ise dünyaya ulaşabilmektedir. UV-B lambaları UV-A lambalara göre daha yüksek oksitleme gücüne sahiptir. Hücreler üzerinde D vitamini sentezi sağladığı için genellikle tıbbi amaçlı kullanımı yaygındır.

UV-C lambaları 200-280 nm dalga boyuna sahiptir ve yüksek enerji seviyesinde bulunmaktadır. Ozon tabakasını geçemez ve dünyaya ulaşamaz. İnsan sağlığı açısından çok zararlıdır. Oksidatif gücü hücre DNA ve RNA'sını parçalayabildiği için çok kuvvetli dezenfektandır. UV-C lambaları oksitleme gücü ile organik maddelerin atıksudan gideriminde de tercih edilmektedir [76], [77].

UV lambaların oksidasyon gücünü artırmak için arıtma ortamına homojen ya da heterojen katalizör katılması ile oluşan prosese fotokatalitik oksidasyon adı verilmektedir. Homojen katalizör olarak genellikle H_2O_2 , O_3 , S_2O_8 kullanılmaktadır. Heterojen katalizör olarak ise genellikle TiO_2 gibi yarı iletken maddeler kullanılmaktadır. Aşağıda homojen (Denklem 2.13, 2.14, 2.15) ve heterojen (Denklem 2.16, 2.17) fotokataliz yöntemlerinde oluşan temel reaksiyonlar verilmiştir [78], [79], [80].



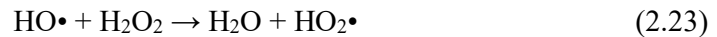
Referans [81] bir antibiyotik grubu olan fluorokinolon (CPFX) UV/ H_2O_2 ile arıtmayı deneyerek %93 giderim verimi elde etmişlerdir. Başka bir çalışmada moksifloksasin

(MOX) isimli bir antibiyotiği UV/TiO₂ fotokatalitik yöntemle çalışan referans [82] %100 giderim sağladıklarını bildirmişlerdir.

2.3.2.2.4. Ultrases (Ultrason)

İnsan kulağı 20 Hz ile 20 kHz arasındaki ses frekanslarını duyabilmektedir. Ultrases (Ultrason) ise insan kulağının duyamadığı 20 kHz'den daha yüksek frekansa sahip ses dalgaları için kullanılan tanımdır. Ultrasesin atıksu arıtımında kullanılma prensibi akustik (ultrasonik) kavitasyona dayanmaktadır. Ultrases, atıksu ortamında akustik kavitasyon oluşturmakta, bu kavitasyon enerjisi ile su ortamında sıcaklık ve basınç artmakta, böylece su içerisinde mikro kabarcıklar oluşmaktadır. Mikro kabarcıkların oluşması, büyümesi ve sönmesi ile de suyun ve kirletici maddelerin kimyasal bağları parçalanmaktadır. Bu mekanizma sayesinde çözelti içinde •OH radikalleri gibi reaktif türler oluşmakta ve arıtım sağlanmaktadır [83], [84].

Ultrases arıtımında oluşan reaksiyonlar aşağıdaki Denklem 2.18 ile 2.26 arasında sunulmuştur [85].

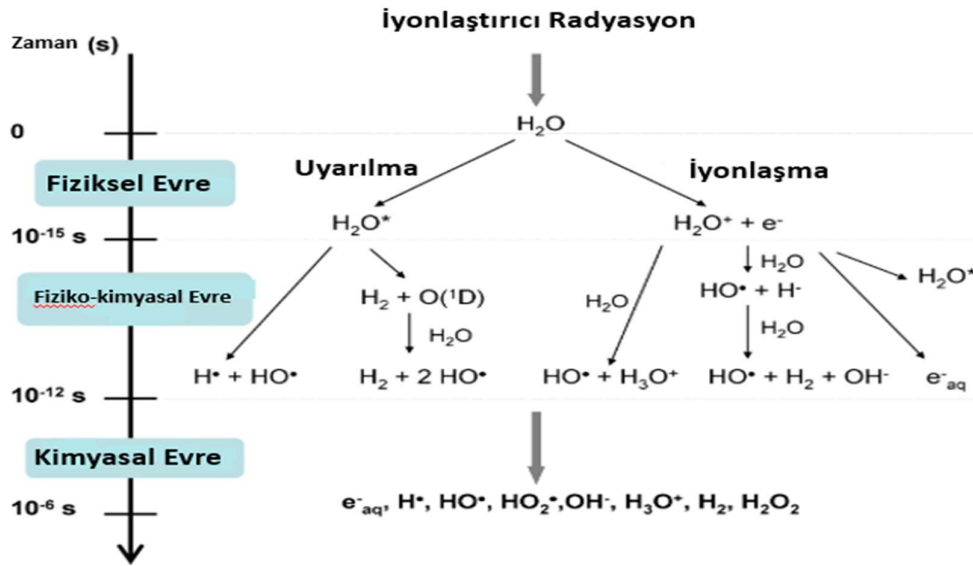


Ultrases yöntemi karalı organik maddelerin gideriminde arıtım enerjisini karşılayamadığı için genellikle diğer ileri arıtım yöntemleri ile bir arada kullanılması tercih edilmektedir. Böylece sinerjistik etki ile daha verimli arıtım elde edilmektedir.

[86] yılında yaptıkları çalışma ile Oflaksasin (OFC) isimli antibiyotiği $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{ZnO}$ ve Peroksimonosülfat katalizörleri kullanarak Ultrases yöntemiyle 98% oranında gidermiş ve 77% civarında da TOK giderimi sağlamışlardır.

2.3.2.2.5. Radyoliz

Suyun radyolizi, iyonlaştırıcı radyasyon sayesinde su moleküllerinin ayrışmasıdır. İyonlaştırıcı radyasyon genellikle radyoaktif çekirdeklerin bozunmasından, hızlandırılmış yüklü parçacık demetlerinden (elektronlar, protonlar...) ve X-ışını radyasyonundan kaynaklanmaktadır. Röntgen'in 1895'te X-ışınlarını ve Becquerel'in 1896'da radyoaktiviteyi keşfetmesiyle başlayan bu alanda Marie Curie'in "elektrotsuz bir elektrolize" benzettiği radyasyon ile suyun iyonlaşmasında H_2O_2 oluştuğunu 1909 yılında Kernbaum, bildirmiştir. Debiene ise 1914 yılında suyun radyolizi ile $\text{H}^\bullet$ atomu ve $^\bullet\text{OH}$ radikali oluştuğunu bildirmiştir [87], [88], [89]. Suyun radyolizi esnasında oluşan reaksiyonlar Şekil 2.9'da sunulmuştur.



Şekil 2.9: Suyun radyolizi sırasında meydana gelen ana reaksiyonlar [90].

Referans [91] bitki koruma ilacı olan 2,4-diklorofenoksi asetik asiti (2,4-D) su ortamından önce adsorpsiyon ile gidermeye çalışmışlar ve %52,6 verim elde etmişlerdir. Ardından mikrodalga radyolizine maruz bıraktıklarında giderim veriminin

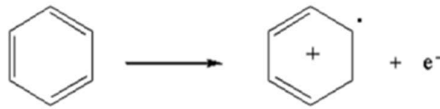
%81,6'a yükseldiğini bildirmişlerdir. Radyoliz atıksu arıtımında etkin bir yöntem olsa da pratikte arıtma tesisinde uygulanabilir olmaması ve çalışma güvenliğinin büyük önem gerektirmesinden dolayı çok tercih edilememektedir.

2.3.2.2.6. Anodik Oksidasyon (Elektrooksidasyon)

Elektrooksidasyon, ekstra kimyasal kullanılmadan ve bertaraf edilmesi gereken atık oluşturulmadan rahatlıkla kullanılabilen ileri oksidasyon proseslerinde etkili bir yöntemdir. Elektrooksidasyon sistemi ile kirleticilerin elektrokimyasal olarak indirgenmesi iki mekanizma ile sağlanmaktadır:

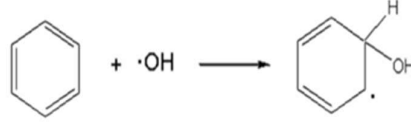
Kirleticilerin anot yüzeyine adsorplandığı ve anodik elektron transfer reaksiyonları ile parçalandığı doğrudan anodik oksidasyon ve elektrokimyasal olarak oluşan oksidanlarla, çözelti içerisinde dolaylı oksidasyon; bu tarz oksidanlar klor, hipoklorit, hidroksil radikalleri, ozon ve hidrojen peroksit gibi oksidanları içermektedir.

Elektrooksidasyon süreci, anot elektrotunda hemen hemen tüm organik maddelerde etkili olan ve seçici olmayan $\cdot\text{OH}$ radikali gibi oldukça oksidan türlerin üretimine dayanır. Elektrooksidasyon sürecinde, organik madde temel olarak iki ana mekanizma ile ayrıştırılır. Birincisi, anot elektrot yüzeyi ile organik madde arasında elektron transferi ile oluşan doğrudan oksidasyondur. Doğrudan oksidasyon, Drapper ve Fox tarafından 1990 yılında aşağıdaki **Şekil 2.10'**da ifade edilmiştir.



Şekil 2.10: Aromatik maddenin direkt oksidasyonu [92].

İkinci mekanizmada, dolaylı oksidasyon, kullanılan elektrolite bağlı olarak anot yüzeyinde oluşan $\cdot\text{OH}$, $\text{Cl}^\cdot$, $\text{HOCl}^\cdot$ gibi güçlü oksidanlarla sudaki organik maddenin oksidasyonu ile meydana gelmektedir [93] Dolaylı oksidasyon, 1992 yılında Wei ve Wan tarafından aşağıdaki **Şekil 2.11'**deki gibi tanımlanmıştır.



Şekil 2.11: Aromatik maddenin indirekt oksidasyonu [94].

Elektrooksidasyon sırasında aşırı gerilimleri düşük olan elektrot/elektrolit ara yüzeyinde yürüyen tepkimeler başlıca beş kademededir:

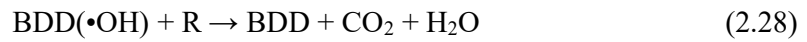
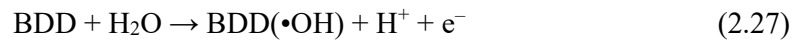
1. Difüzyon: Elektrolit içerisindeki iyon ve moleküller elektrot yüzeyine doğru difüzyonlanmaktadır.
2. Adsorplanma: Yüzeye kadar difüzyonlanmış moleküller yüzeye adsorbe olmaktadır.
3. Reaksiyon Kademesi: Adsorbe moleküller elektrokimyasal reaksiyona uğramaktadır.
4. Desorplanma: Yüzeyde oluşan ürünler desorbe olmaktadır.
5. Geriye difüzyon: Desorbe olmuş ürün molekülleri anot yüzeyden çözelti içine doğru difüzyonlanmaktadır. Bu işlem sonucunda elektrot yüzeyi yeni bir tepkimeyi gerçekleştirmek için hazır hale geçmektedir.

Bu 5 basamakta gerçekleşen olaylardan ötürü elektrotu oluşturan madde türünün elektrot reaksiyonlarında önemi büyüktür. Elektrot malzemesi oksidan türü ve üretim hızında etkin bir rol oynar. Elektrotlar genel olarak aktif ve pasif olarak sınıflandırılmaktadır. BDD gibi pasif elektrotlar $\cdot\text{OH}$ radikaliyle zayıf etkileşime girmektedir; bu nedenle organik maddenin mineralizasyonunda çok daha iyi sonuçlar vermektedirler. Birçok çalışma, elektrooksidasyon prosesinde en iyi giderim verimliliğinin BDD anot elektrotlarıyla elde edildiğini göstermektedir. BDD elektrotlarının daha yüksek giderim verimliliğinin en önemli nedeni yüksek aşırı oksidasyon potansiyelidir. BDD elektrotları için oksijen aşırı potansiyeli değerleri 2,2 – 2,6 V aralığındadır. **Tablo 2.3**'te görüldüğü üzere Bor katkılı elmas (BDD) elektrotlar en yüksek O_2 verme potansiyeline sahiptir.

Tablo 2.3: Bu çalışmada kullanılan elektrot türlerinin oksijen oluşum potansiyelleri.

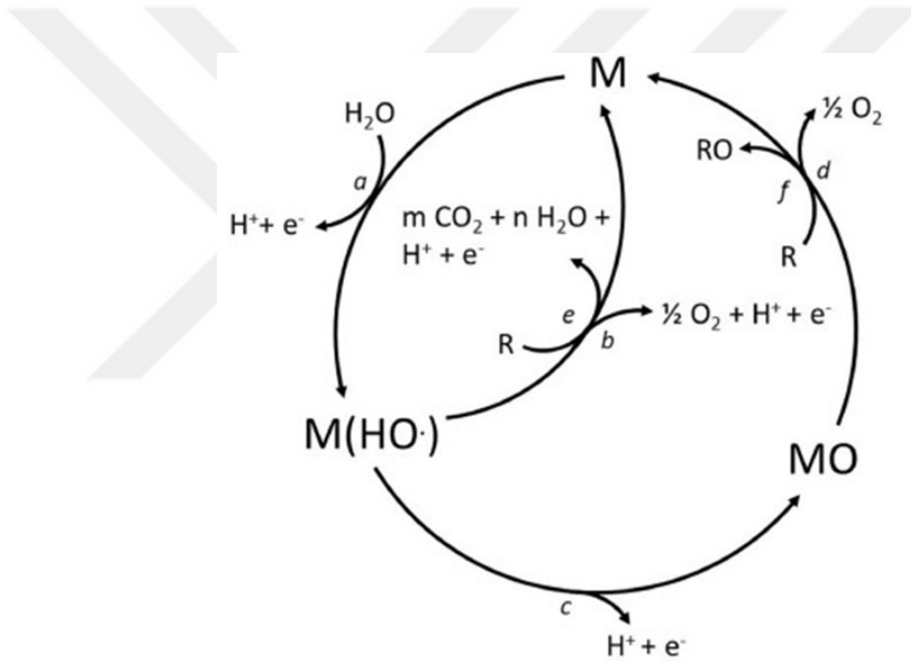
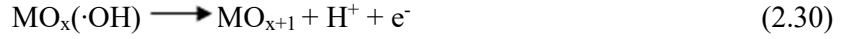
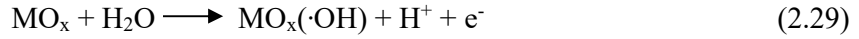
Elektrot	O ₂ Oluşum Potansiyeli (V)
BDD	2.2-2.6
PbO ₂ katkılı	1,78-2.09
Ti/IrO ₂ -RuO ₂ -TiO ₂	1-1.2
Ti/IrO ₂ -RuO ₂ -SnO ₂	1-1.2
Ti/RuO ₂ -SnO ₂	0,75-1.1
Pt	1

Bor katkılı elmas (BDD) elektrotlar yüksek derecede kararlı, düşük akım ve geniş bir potansiyel aralığında çalışmayı sağlayan, yüksek oksitleyici üretim kapasitesine sahip ancak oldukça pahalı elektrotlardır. Ayrıca BDD literatürde var olan elektrotlara nazaran, yüksek derecede kararlı, düşük akım ve geniş potansiyel aralığında çalışmayı sağlayan, yüksek oksitleyici üretim kapasitesine sahip elektrotlardır [95]. BDD anot yüzeyinde oluşan reaksiyonlar Denklem 2.27 ve 2.28’de sunulmuştur.



DSA (Boyutsal Kararlı Anot) elektrotlar ise Ti bazlı bir metal üzerine metal oksit ya da Ti, Ru, Ir, Sn, Ta ve Sb gibi karışık metal oksitlerin ince film şeklinde kaplanmasıyla elde eden elektrotlardır. Karışık metal oksit elektrotlar aktif elektrot sınıfındadır ve $\bullet\text{OH}$ radikaliyle güçlü etkileşim içindedir. Yüksek bir O₂ aşırı gerilimi için metal oksit anotlar suyun oksidasyonu ile Denklem 2.29’e göre fiziksel adsorplanmış $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$ üretirler, daha sonra bu ürün okside olarak Denklem 2.30’daki gibi kimyasal adsorplanmış süperoksit MO_{x+1} ’e dönüşmektedir. Bu reaksiyonların anot üzerinde oluşma baskınlığına göre elektrotlar aktif ya da aktif olmayan olarak ayrılırlar. Pt, IrO₂ ve RuO₂ gibi aktif metal oksit anotlarda MO_{x+1} daha

baskındır; SnO₂, PbO₂ gibi aktif olmayan metal oksit anotlarda ise baskın olarak MO_x(·OH) üretilmektedir. Bu aktif olan DSA elektrotların organik maddeleri kısmen mineralize ederek ara ürün oluşturabileceğini, aktif olmayan DSA elektrotların ise tamamen mineralize edebileceğini göstermektedir. Aktif ve aktif olmayan anot yüzeylerinde oluşan reaksiyonlar **Şekil 2.12**'de verilmiştir.



Şekil 2.12: Organik bileşiklerin aktif (a, c, d ve f reaksiyonları) ve aktif olmayan (a, b ve e reaksiyonları) anot yüzeyinde eş zamanı olarak anodik oksidasyonu. *(a)Hidroksil radikallerin oluşumu (·OH), (b)Hidroksil radikallerinin elektrokimyasal oksidasyonu tarafından oksijen dönüşümü, (c)Daha aktif metal oksit oluşumu (MO), (d)Daha aktif metal oksidin kimyasal ayrışması tarafından oksijenin dönüşümü, (e)Hidroksil radikalleri vasıtasıyla organik bileşiklerin (R) elektrokimyasal parçalanması, (f)Daha aktif metal oksit vasıtasıyla organik bileşiğin (R) elektrokimyasal dönüşümü [96].

Literatürde çalışılan elektrotlar arasında potansiyel olarak en iyi verimi veren elektrotlar, BDD (Bor Doping Diamond) elektrotlar olarak bilinmektedir [97], [98], [99]. Ancak pahalı olması ve üretiminin pratikte kullanılması için uygun olmaması bu

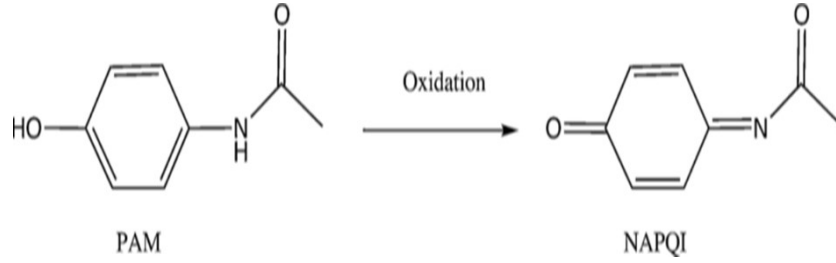
elektrotların yaygınlaşmasını engellemektedir. Bu elektrotlara muadil olarak geliştirilen, DSA (Dimensional Stable Anode) elektrotların ise çok daha ucuz kimyasal ve kaplama yöntemleri ile farklı kompozisyonlarda üretilerek BDD ile rekabet edebilecek seviyelere getirilmesi amaçlanmaktadır. Bu kapsamda üretilen DSA elektrotların elektrooksidasyon prosesinde atık su arıtımı için etkinliğinin araştırılması gerekliliği oluşmuştur.

Bu çalışmada BDD anot ile elektrooksidasyon prosesiyle organik madde giderimi üzerine elektrooksidasyon performansı incelenecektir. Ayrıca boyutsal olarak kararlı DSA elektrotlardan Titanyum üzerine iridyum, rutenyum, kalay, kurşun ve titanyum oksitler (Ti/IrO₂-SnO₂, Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂, Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂, Ti/IrO₂-RuO₂-TiO₂, Pt,) elektrotların verimleri araştırılacaktır. Bu elektrotların arıtım potansiyeli, servis ömrü gibi parametreler de BDD elektrot karşısında incelenecektir. Tez kapsamında farklı DSA elektrotların BDD karşısında ilaç etken maddesi Parasetamol ve gerçek parasetamol atık suyunun arıtılmasındaki potansiyellerinin kıyaslanması yapılacaktır.

Bu tezde, alıcı ortamlara toksik etki gösteren organik atık içeren parasetamol ilaç atık sularının BDD elektrot ve 5 farklı DSA kullanarak anodik oksidasyon ile arıtılması ve elde edilecek verilere göre arıtım potansiyellerinin kıyaslanması planlanmıştır. **Şekil 2.13**'te Parasetamolün ilk oksidasyonu verilmiştir.

Başlıca Amaçlar;

- 1) Parasetamol ilaç atık suyunun BDD elektrotlar ile elektrooksidasyon prosesiyle arıtılma şartlarının optimize edilmesi,
- 2) Parasetamol ilaç atık suyunun DSA ve BDD elektrotlar ile elektrooksidasyon prosesiyle arıtılması,
- 3) DSA ve BDD elektrotların Parasetamol giderim performansının TOK ve spektrofotometre ölçümleri ile belirlenmesi,
- 4) Aynı standartlarda yürütülen deneysel reaktörde farklı DSA elektrotlar ile BDD elektrotun kirletici giderim verimlerinin karşılaştırılması,
- 5) Sanayiden alınan gerçek parasetamol ilaç atık suyu için en uygun arıtma şartlarının belirlenmesi sağlanacaktır.



Şekil 2.13: Parasetamolün ilk oksidasyonu [100].

Bu amaçlar doğrultusunda, kirletici konsantrasyonu sabit tutularak ve elektrooksidasyon prosesinde BDD anot kullanılarak destek elektrolit tipi, akım yoğunluğu, pH, elektrolit miktarı, elektrotlar arası mesafe ve sıcaklık faktörlerinin parasetamol giderimi ve mineralizasyon performansı üzerindeki etkileri incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. Daha sonra optimum koşullar altında 5 farklı DSA elektrot (Ti/IrO₂-RuO₂-TiO₂, Ti/IrO₂-SnO₂, Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂, Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ ve Pt) parasetamol atık suyunun elektrooksidasyon yöntemiyle TOK ve spektrofotometrik parametreler ile arıtım verimi bulunarak DSA elektrotların arıtım potansiyelince BDD elektrotla kıyaslanması gerçekleştirilmiştir. Elektrooksidasyon çalışmasının tamamında katot olarak paslanmaz çelik plaka kullanılmıştır. Akım yoğunluğu, devre potansiyeli, enerji tüketimi maliyetleri ve birim enerji başına arıtma performansları incelenerek bu parametreler ışığında en verimli anot belirlenmiştir.

2.4. Literatür

2.4.1. BDD Çalışmaları

BDD elektrotlar, fiziksel ve kimyasal kararlılığı yüksek, fiziksel aşınmalara, korozyona ve pasivasyon tabakalarının oluşumuna karşı dirençli, elektriksel iletkenliği yüksek, katalitik aktivitesi yüksek ve elektrot ömrü uzun olduğundan elektrooksidasyon proseslerinde sıklıkla tercih edilmektedirler [101].

Referans [102] lipid düşürücü klofibrinik asitin BDD ve Pt anot kullanılarak anodik oksidasyon ile giderimini farklı pH, akım yoğunluğu, sıcaklık ve konsantrasyonlarda karşılaştırmışlardır. Pt anot kullanıldığında klofibrinik asitin çok hızlı bir şekilde parçalanarak tartarik, maleik, fumarik, formik, 2-hidroksibütirik, pirüvik ve oksalik asit ara ürünlerinin oluştuğunu GC-MS ile belirlemişlerdir. Ancak bu asitler daha fazla

parçalanamayarak stabil kalmıştır. BDD ile anodik oksidasyonda ise tamamen CO₂'ye kadar parçalandığını bildirmişlerdir.

Referans [103] cilt rahatsızlıklarında kullanılan ilaç etken madde olan p-metoksifenol ve hidrokinonun bor katkılı elmas (BDD) elektrot üzerinde elektrokimyasal oksidasyonu HClO₄ içerisinde döner halka disk elektrotu kullanılarak araştırılmıştır. Bu bileşiklerin disk elektrotunda p-benzokinona ilk oksidasyonu, kinonun halka elektrotta indirgendiği ile doğrulanmış; bileşiklerin son basamağı olan CO₂ 'ye oksidasyonu halka elektrotta tüketilen redoks aktif ürünleri ile takip edilebilmiştir. Döner halka disk elektrotun kullanımıyla BDD elektrotunun anodik aktivitesi grafit, altın ve platin elektrotları ile kıyaslanmıştır. En yüksek oksijen aşırı potansiyeli BDD elektrotunda olduğu görülmüştür. BDD elektrotu bu koşullar altında çalışıldığında korozyon ya da bozulma göstermemiştir.

Referans [104] tarafından silindirik BDD anot ile ibuprofen, klortetrasiklin hidroklorür, oksitetrasiklin hidroklorür ve diklofenak sodyum giderimi üzerine yürütülen çalışma, farmasötiklerin giderimi, KOİ ve TOK parametrelerinde umut verici sonuçlar içermektedir. Araştırmacılar çalışmalarında konvansiyonel boyutların aksine yenilikçi bir tercih ile silindirik boyutlu olarak tasarlanan BDD anot materyalinin ilaç etken madde giderimi için makul bir tercih olabileceği ifade edilmiştir. TOK ve KOİ giderimleri sırasıyla %58 ve %48 olarak kaydedilmiştir. Ayrıca elde edilen verimlerin literatürdeki diğer çalışmalarda elde edilen verimlerle benzerlik gösterdiği ifade edilen bu çalışmada silindirik şeklin anodun performansını etkilemediği kaydedilmiştir. **Tablo 2.4**'te literatürde rastlanan BDD anot kullanılarak uygulanan çeşitli ileri oksidasyon prosesleri ile ilaç etken maddesi arıtma çalışmalarına örnekler verilmiştir.

Tablo 2.4: BDD anot ile yapılan ilaç etken maddesi arıtıma çalışmaları.

Proses	Anot	Kirletici	Sonuçlar	Kaynaklar
Elektrokimyasal oksidasyon	BDD	Ciprofloksasin (CIP)	%94 CIP	[105]
Elektrokimyasal oksidasyon	BDD	Prednison (PRED)	%78 PRED, %42 TOK	[106]
Elektrooksidasyon	BDD	Enrofloksasin (ENRO)	%80 TOK	[107]
Elektrokimyasal oksidasyon	BDD	Sulfomethazol (SMZ)	%100 SMZ, %65,6 KOİ	[108]
Elektrooksidasyon	BDD	Kreatin	%100 KRT, %80 Mineralizasyon	[109]
Elektrooksidasyon ile Nonofiltrasyon	BDD	Sulfomethazin (SMZ)	%100 SMZ	[110]
Elektrooksidasyon	BDD	Antrazin	%100 giderim, %90 üzerinde TOK giderimi	[111]
Pulse-Elektrokimyasal oksidasyon	BDD	Levofloksasin (LFXN)	%94,4 KOİ giderimi	[112]
Elektrokimyasal Oksidasyon	BDD	Sulfamethoksazol(SMX)	%95 SMX, %90 KOİ giderimi	[113]
Elektro-enzimatik oksidasyon	BDD	Ciproflaksasin (CIP)	CIP giderimi>%90	[114]
Elektrokimyasal Oksidasyon	BDD	Antrazin	%85,8 giderim	[115]
Elektrooksidasyon	BDD	Nonilfenol Triklosan	%89 giderim %82 giderim	[116]
Elektrofenton	BDD	İlaç Atıksuyu	%97,1 TOK giderimi	[97]

2.4.2. DSA Elektrot Çalışmaları

DSA (Dimensionally Stable Anode: Boyutsal Kararlı Anot) elektrotlar, özellikle elektroliz proseslerinde kullanılan, yüksek performanslı ve dayanıklı elektrotlardır. Bu elektrotlar, oksidasyona ve diğer kimyasal reaksiyonlara karşı dayanıklı olacak şekilde tasarlanmışlardır. DSA elektrotlarının oksidasyon yeteneği, onları elektro-kimyasal

reaksiyonlar için ideal kılar ve bu özellik, özellikle suyun elektrolizinde ve arıtım uygulamalarında önemli rol oynamaktadır [117].

DSA elektrotları, genellikle platin, iridyum, kurşun gibi metallerin oksitleriyle kaplanmış titanyum tabanlardan üretilmektedir. Bu kaplama, elektrotun kimyasal reaksiyonlara karşı dayanıklılığını artırarak, uzun süreli kullanımda bile yüksek performans sağlamaktadır.

DSA Elektrotlarının Oksidasyon Yeteneği [118]:

1. Yüksek Oksidasyon Dayanımı: DSA elektrotlar, özellikle oksijenin oluşum reaksiyonunu (OER - Oxygen Evolution Reaction) hızlandıran özelliklere sahip olmalarıyla tanınmaktadır. Oksidasyon reaksiyonlarında kullanılan elektrotlar, oksijenin serbest bırakılmasında aktif rol oynamaktadır. DSA elektrotlarının oksidasyon yeteneği, özellikle suyun elektrolizi sırasında yüksek verimle oksijen üretimi sağlanması açısından büyük öneme sahiptir. Bu elektrotlar, oksitlenmeye karşı dayanıklıdır, yani yüzeyleri oksidasyona uğrayarak işlevselliğini kaybetmemektedir.
2. Yüksek Elektriksel İletkenlik: DSA elektrotları, düşük iç direnç ve yüksek elektriksel iletkenlik özellikleri ile oksidasyon süreçlerinde etkin çalışmaktadır. Bu, reaksiyonun verimliliğini artırmakta ve enerji kayıplarını minimize etmektedir. Dışarıdan uygulanan bir enerji ile elektrotun valans bandındaki elektronlar iletkenlik bandına uyarılabilmektedirler. Böylece valans bandında pozitif yüklü boşluklar oluşur ve bu boşluklar elektrot yüzeyinde bulunan su ile reaksiyona girerek hidroksil radikalini ($\cdot\text{OH}$) oluşturmaktadır.
3. Kararlılık ve Uzun Ömür: DSA elektrotlar, oksidasyon sırasında yüksek kararlılığa sahiptir, uzun süre boyunca performans kaybı olmadan kullanılabilirler. Bu, özellikle sanayide ve enerji üretiminde kullanımlarını daha ekonomik hale getirmektedir.
4. Tepkimeyi Hızlandıran Yüzey Özellikleri: DSA elektrotlarının yüzeyine yapılan farklı kaplamalar oksidasyon reaksiyonlarını hızlandırarak düşük enerjiyle daha fazla oksijen üretimine olanak tanımaktadır. Bu özellik, enerji verimliliği açısından oldukça önemlidir.

DSA elektrotlarının oksidasyon yeteneği, oksijen oluşum reaksiyonlarının verimli bir şekilde gerçekleşmesini sağlamak için özel olarak tasarlanmış yüzey özellikleri ve yüksek kimyasal dirençleri ile bağlantılıdır. Bu elektrotlar hem suyun elektrolizi gibi enerji üretim sistemlerinde hem de arıtım uygulamalarında önemli bir rol oynamaktadır.

Referans [119] Ti/RuO₂- IrO₂ elektrot kullanarak bir antibiyotik olan tetrasiklinin giderimini çalışmışlardır. Araştırmalarında akım yoğunluğu, başlangıç pH'ı, konsantrasyon gibi etkenleri incelemişlerdir. Giderim hızının sözde birinci derece kinetiğe uyduğunu, hız sabitinin akım yoğunluğu artışıyla arttığını, konsantrasyon artışı ile azaldığını bulmuşlardır. pH çalışma aralığının 3,9-10 olduğunu bildirmişlerdir. En iyi giderimi 47,6 mA/cm² akım yoğunluğuunda, pH 3,9'da 50 mg/L'lik konsantrasyonda 60 dakikalık reaksiyon sonucunda %89,1 olarak elde etmişlerdir.

Referans [120] Ti/Ir-Pb, Ti/Ir-Sn, Ti/Ru-Pb, Ti/Pt-Pd ve Ti/RuO₂ anotları Metil Oranj azo boyarmaddesinin elektro-oksidasyonunda kullanıp kıyaslama yapmışlardır. 2 dm³'lk bir 0.050 mol/dm³ Na₂SO₄ zeltide metil oranj azo boyarmaddesini pH 7.0 de sabit akımda gidermeye çalışmışlardır. %96-%98 civarında renk giderimini Ti/Ir-Pb, Ti/Ir-Sn ve Ti/Ru-Pb ile, daha düşük giderimleri ise Ti/Pt-Pd ve Ti/RuO₂ anotları ile elde etmişlerdir. Anotların oksidasyon kabiliyeti ise en yüksek %76 mineralizasyon ile Ti/ RuO₂<Ti/Pt-Pd <Ti/Ru-Pb <Ti/Ir-Sn <Ti/Ir-Pb sıralamasıyla olduğunu bildirip ardışık reaktör kullanımını önermişlerdir.

Referans [121] Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂, Ti/Ru_{0.3}Sn_{0.7}O₂, ve Ti/(RuO₂)_{0.8}(Ta₂O₅)_{0.2} anot elektrotları ile farklı elektrot zeltelerinde (Na₂SO₄, H₂SO₄, ve NaCl 0.5 mol L⁻¹), 20'den 100'e mA/cm² akım yoğunluklarında bromhekzin, sulfametoksazol, trimetoprim, ve trisslfin veteriner antibiyotiklerini içeren atık suyu arıtmayı çalışmışlardır. KOİ, TOK ve Toplam Fenol parametreleri ile giderim performanslarını ölçmüşlerdir. Bütün anotların organik madde gideriminde etkili olduğunu ancak Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ anotunun daha iyi giderim sağladığını, en iyi KOİ gideriminin bromhekzin antibiyotiğinde elde edildiğini bildirmişlerdir.

Referans [122] alışmalarında Titanyum substrat zerine SnO₂, RuO₂ ve IrO₂'nin karışık metal oksitleri ile kaplamışlardır. Çeşitli oranlarda elde edilen Ti/SnO₂-RuO₂-IrO₂ sulu ortamda fenol gibi model organik bileşiklerin elektro-oksidasyonu için bir

elektrokatalizör görevi görmüştür. Elektro katalitik davranışın, filmlerin katı hal özellikleriyle bağlantılı olduğunu ve %40 Ru'dan oluşan filmin, fenolün oksidasyonu için optimum katalitik tepki verdiğini bildirmişlerdir.

Referans [123] yaptığı çalışmada BDD, Pt, ve Ti/RuO₂-TiO₂, Ti/RuO₂-IrO₂, Ti/IrO₂-Ta₂O₅, Ti/Pt-IrO₂ anot elektrotların farklı akım yoğunluklarında (25 mA/cm² , 75 mA/cm² ve 125 mA/cm²) elektrooksidasyon ile fenol giderimi performanslarını karşılaştırmıştır. En iyi performansı bütün elektrotlar için 125 mA/cm² akım yoğunluğunda elde etmiştir. BDD anodun 180. dakikadan itibaren %100 giderme verimlerine ulaştığı, deneyin başında düşük performans gösteren Pt elektrotun 300 dakikalık deney süresi sonunda %84 lük giderme verimi ile, %72-79 aralığında verim gösteren DSA anotların performansını geçtiğini belirlemiştir.

Referans [124] BDD, Pt, ve Ti/RuO₂-TiO₂, Ti/RuO₂-IrO₂, Ti/IrO₂-Ta₂O₅, Ti/Pt-IrO₂ anot elektrotların farklı akım yoğunluklarında (25 mA/cm² , 75 mA/cm² ve 125 mA/cm²) elektrooksidasyon ile BPA giderimi performanslarını karşılaştırmışlardır. 25 mA/cm² akım yoğunluğunda BDD anot 360 dakikada %100 BPA mineralizasyonu sağlanmıştır. DSA'lar ile 360 dakika sonunda %61 (Pt), %54 (RuO₂-IrO₂), %53 (RuO₂-TiO₂), %50 (IrO₂-Ta₂O₅), ve %49 (Pt-IrO₂) TOK giderimi elde etmişlerdir. BDD anot 75 mA/cm²'de 240 dakikada, 125 mA/cm²'da 180 dakikada tam mineralizasyon sağlarken bu akım yoğunluklarında diğer elektrotlar %50'nin altında kalmıştır.

Referans [125] tarafından gerçekleştirilen ve DSA anotlar kullanılarak elektrokimyasal yöntemle çeşitli farmasötiklerin giderimi çalışmasında, giderim verimi üzerinde en etkili operasyonel parametrenin akım yoğunluğu olduğu ifade edilmektedir. Araştırmacılar fenol, ibuprofen, acid orange 7 (AO7) ve diklofenak gibi çeşitli farmasötiklerin Ti/SnO₂-Sb₂O₄ anot materyal ile elektrokimyasal yöntemle giderimlerini değerlendirdikleri çalışmada, 24 saatlik reaksiyon süresi sonunda farmasötiklerin TOK değerlerinin %70 – 94 arası oranlarda giderildiğini ve diklofenak için TOK giderim değerinin %73 olduğu rapor edilmektedir. Sözü edilen giderim verimlerinin 20 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edildiği bu çalışmada araştırmacılar, çoğu durumda TOK giderimlerinin düşük olduğunu ve bu durumun elektrodegradasyon mekanizmasının doğrudan mineralizasyona doğru hareket etmemesinden kaynaklandığını, daha çok ara ürünlerin oluşumunu içeren bir yol

izlendiğini ifade etmektedir. Aşağıdaki **Tablo 2.5**'te DSA elektrotlarla yapılan ilaç etken maddesi arıtım çalışmalarına örnekler verilmiştir.

Tablo 2.5: DSA elektrotlarla yapılan ilaç etken maddesi arıtım çalışmaları.

Proses	Anot	Kirletici	Sonuçlar	Kaynaklar
Elektrokimyasal Oksidasyon	Ti-Fe ₂ O ₃ /PbO ₃	Asetaminofen (APAP)	%100 APAP %53,2 KOİ	[126]
Elektrokatalitik oksidasyon	Ti/SnO ₂ -RuO ₂	Gallik asit (GA)	%80,1 GA giderimi %76 KOİ	[127]
Elektrooksidasyon	La-Ti ₄ O ₇	Florfenicol (FLO)	%99,9 FLO	[128]
Anodik oksidasyon	Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₄	Fenol, ibuprofen, acid orange 7 (AO7), ve diklofenak	TOK giderimi: fenol için %94; ibuprofen için %83; AO7 için %88; ve diklofenak için %73.	[125]
Elektrokimyasal oksidasyon	Ti/Ti ₄ O ₇	Tetrasiklin (TC)	%95,8 TC giderimi	[129]
Anodik Oksidasyon	CFF	Metilizotiazolinon (MIT)	%90 MIT giderimi	[130]
Elektrooksidasyon	SnO ₂ -Sb	Norfloksasin (NOR)	%63 TOK	[131]
EO-EF-PS	Ti/CNT/SnO ₂ -Sb-Er	Sefotaksim	%81,6 TOK	[132]
Elektrooksidasyon	Ti/SnO ₂ -Sb/La-PbO ₂ -PVDF	İsoniazid INZ	%95,7 INZ giderimi	[133]
Elektrokimyasal Oksidasyon	Sn/Sb/Ti-Ni	Ampisilin	%100 KOİ giderimi	[134]

2.4.3. Parasetamol Çalışmaları

Referans [2]'de fotooksidasyon ve fotokatalitik oksidasyon yöntemi ile Parasetamol gidermeye çalışmışlar ve UVC (254nm) ile 300 dakikada %50 civarı giderim elde ettikleri halde TOK giderimi gözlemlememişlerdir. UVC ve TiO₂ katalizi ile ise 80

dakikada %95 Parasetamol giderimi sağlayıp 300 dakikada %60 TOK gidermeyi başarmışlardır.

Referans [1] farklı konsantrasyonlarda Parasetamol içeren sentetik atık suyun, BDD anot grafit katot kullanarak elektrooksidasyon prosesi ile farklı akım yoğunluklarında, pH2'den 12'ye kadar, farklı sıcaklıklarda arıtımını incelemişlerdir. En iyi giderimi 157 mg/l başlangıç konsantrasyonunda 4 saat sonunda %98 TOK giderimi ve tam bir Parasetamol giderimi sağlamışlardır.

Referans [99] Diklofenak ve Parasetamol içeren sentetik atık suyun BDD anot ile elektrokimyasal arıtımında %97 toplam organik karbon ve tam bir giderim elde etmişlerdir.

Referans [7] Parasetamolü EO prosesinde grafit anot kullanarak gidermeye çalışmışlardır. %90 üzerinde Parasetamol, %82 üzerinde KOİ ve %65 üzerinde TOK giderimini pH 4'te, 20 mg L⁻¹ Parasetamol konsantrasyonu, 5.1 mA/cm² akım yoğunluğu ve 0.1 M Na₂SO₄ elektroliti ile elde etmişlerdir.

Referans [9] Parasetamolü fotokimyasal, elektrokimyasal, fotoelektrokimyasal yollarla sudan gidermeye çalışmışlardır. Her prosesi katalizörsüz, TiO₂ katalizörlü ve CuO/TiO₂/Al₂O₃ katalizörlü olarak denemişlerdir. Parasetamol konsantrasyonu 96mg/l, 0.01 M H₂O₂, 0.05 M Na₂SO₄ varlığında pH 5'te en iyi sonucu %99 TOK giderimi ile CuO/TiO₂/Al₂O₃ katalizörlü Fotoelektrokimyasal prosesle elde etmişlerdir.

Referans [135] Parasetamolün giderimini anodik oksidasyonda farklı elektrotlarla denemişler ve 5mA'lık akımda Si/BDD için %50 Ebonex için %43 Ti/SnO₂ için %35, Ti/IrO₂-Ta₂O₅ için %30, Ti/Pt için %26 ve Pt foil için %18 giderim elde etmişlerdir. Parasetamolün yan ürünü olan p-benzokinon içinse 40mA'lık akımda Si/BDD için %21 Ebonex için %10 Pt foil için %3 Ti/IrO₂-Ta₂O₅ için %1 giderim bildirmişlerdir.

Referans [136] pH 3.0'deki parasetamol çözeltisini, Pt anotu ve H₂O₂ üretimi için O₂-difüzyonlu karbon-PTFE katodu kullanarak elektro-Fenton yöntemiyle %76 TOK giderimi elde etmişlerdir. Cu²⁺ ve Fe²⁺ katalizörleri ekleyip UV-A lambası ile prosesi geliştirerek verimli bir şekilde mineralize etmişlerdir.

Referans [137] Parasetamolü BDD, Ti/IrO₂ ve Ti/SnO₂ anotları kullanarak elektrokimyasal oksidasyonla 200mA ve 500mA akım değerleri ile gidermeye çalışmışlardır. BDD anot 200mA için %74, 500mA için %83, Ti/IrO₂ anot 200mA için

%1 500mA için %4, Ti/SnO₂ anot 200mA için %40, 500mA için %46 TOK giderimi sağlamıştır.

Referans [138] yaptıkları çalışmada Parasetamolü 22 mA/cm² akım yoğunluğunda pH:6'da elektrofenton prosesinde Pt anot, gözenekli karbon katot kullanarak arıtımını incelemişler ve %94 TOK giderimi elde etmişlerdir.

Referans [139] BDD, Ti/Pt ve Ti/PbO₂ bazlı anotların kullanıldığı çalışmasında da benzer sonuçlar elde edilmiştir. BDD kullanılarak en iyi PST giderimi %70,5'tir. Ayrıca, US + EOX hibrit prosesi kullanılarak PCT gideriminin %92,4'e ulaştığını göstermişlerdir.

Yapılan çalışmalar sentetik atıksular üzerine yoğunlaşmış olup bu çalışmaların atıksularda uygulanabilirliği noktasında literatür eksik kalmıştır. Önerilen bu çalışmada sentetik atıksularda elde edilen verilerin doğrultusunda gerçek atıksulardaki giderim verimleri incelenecektir. Elde edilen veriler bu noktada eksik kalan literatüre kazandırılacaktır.

3. MATERİYAL METOT

3.1. Materyaller

PST ve gerçek PST atık suyu, Atabay İlaç ve Kimya Sanayi A.Ş. Türkiye’den temin edilmiştir. pH ayarlaması için analitik sülfürik asit (H_2SO_4) ve sodyum hidroksit (NaOH) Merck’ten temin edilmiş ve kullanılmıştır. Ayrıca, sodyum klorür (NaCl), sodyum sülfat (Na_2SO_4), potasyum klorür (KCl), potasyum nitrat (KNO_3), sodyum nitrat ($NaNO_3$), sodyum karbonat ($NaCO_3$), sodyum fosfat (Na_2HPO_4) Merck’ten temin edilerek destek elektrolit olarak kullanılmıştır. Tüm çözeltiler, Veolia Water Elga Purelab Flex sisteminden sağlanan ultra saf su (iletkenlik $< 9 \times 10^{-7}$ S/cm) ile hazırlanmıştır. BDD, Pt, Ti/RuO₂-SnO₂, Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂, Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂, Ti/IrO₂-RuO₂-TiO₂ elektrotları anot olarak kullanılmış ve paslanmaz çelik elektrot katot olarak kullanılmıştır. BDD elektrotları DiaCCon GmbH Almanya’dan temin edilmiştir, DSA elektrotları ise Baoji Changli Special Metal Co., Ltd. Çin’den temin edilmiştir. Alphaworld’ün GRSW 330-30 model DC güç kaynağı, 30V-30A çıkış sağlayacak şekilde kullanılmıştır. Homojen bir çözelti elde edilmesi için Wiggins WH220 manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.2. Atıksu Karakterizasyonu

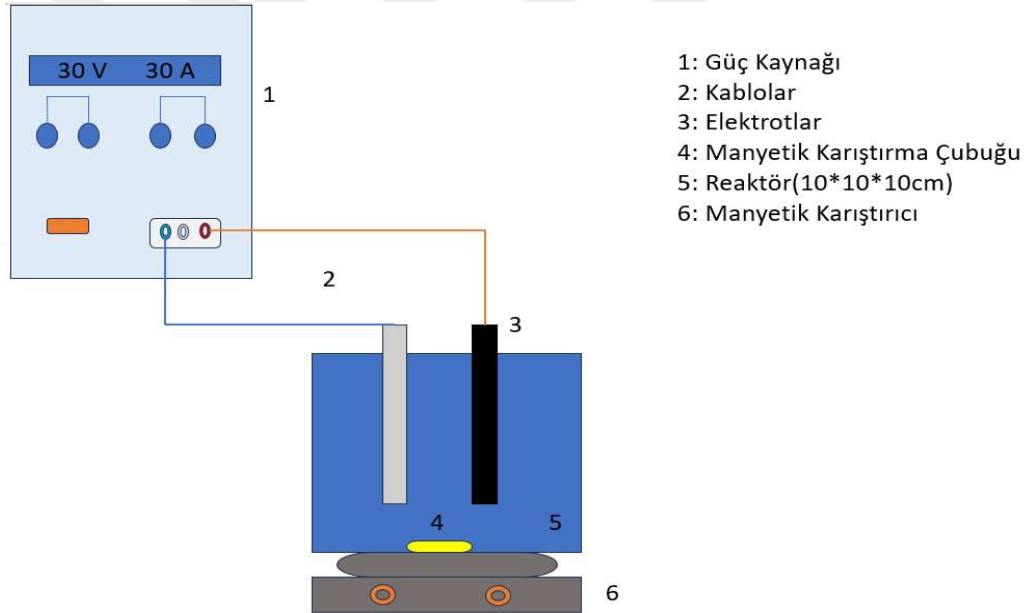
Atabay İlaç ve ve Kimya Sanayi A.Ş.’den temin edilen gerçek PST atık suyu laboratuvarında incelenmiş ve özellikleri **Tablo 3.1**’de gösterilen şekilde belirlenmiştir.

Tablo 3.1: PST atık suyunun karakterizasyonu.

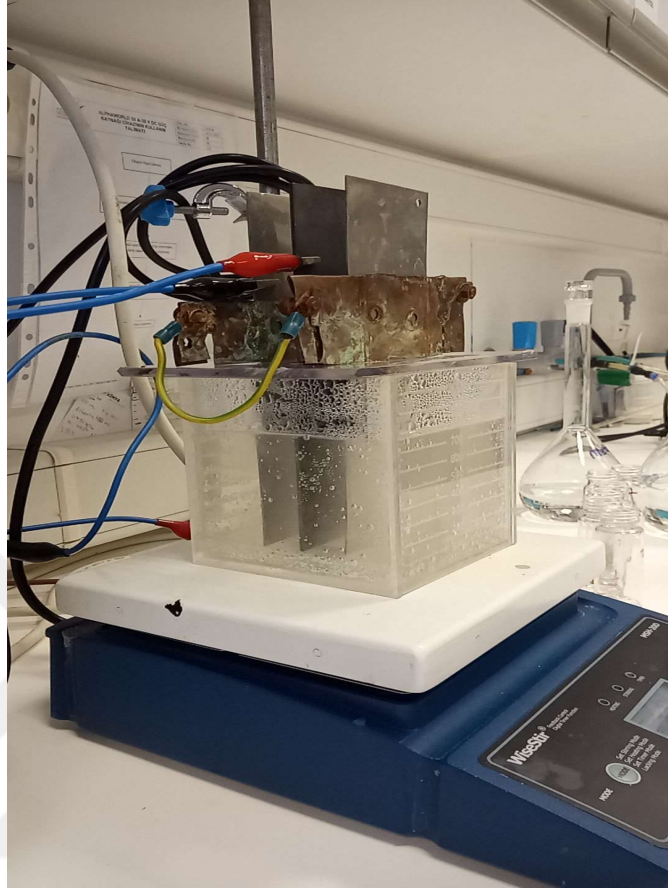
Parametre	Değer
pH	7,40
Elektriksel İletkenlik (mS/cm)	146,6
COD (mg/L)	69200
Toplam Organik Karbon (TOK) (mg/L)	13830

3.3. Deneysel Düzenek

Elektrooksidasyon işlemi, 10×10×10 cm boyutlarında bir pleksiglas reaktörde 800 ml hacminde çalıştırılmıştır. Homojen reaksiyon koşullarını sağlamak için reaktör 250 rpm hızında karıştırılmıştır. Gerçek atıksu kullanılanlar haricindeki tüm deneylerde parasetamol konsantrasyonu 50 mg/L olarak sabit tutulmuştur. Deneyler 3 saat boyunca yapılmış ve 0, 5, 15, 30, 60, 90 ve 180. dakikalarda örnekler alınmıştır. Aşağıdaki **Şekil 3.1**'de kullanılan düzeneğin şematik görseli, **Şekil 3.2**'de fotoğrafı sunulmuştur.



Şekil 3.1: Şematik elektrooksidasyon düzeneği.



Şekil 3.2: Elektrooksidasyon düzeneğinin fotoğrafı.

3.4. Elektrooksidasyon Prosesinin Optimizasyonu

Tez çalışması temel olarak üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada elektrooksidasyon prosesinde BDD anot kullanılarak Parasetamol giderimi, Toplam Organik Karbon giderimi, mineralizasyon ve enerji tüketimi performansının optimum şartlarını belirlemek için kirletici konsantrasyonu sabit tutularak (50mg/L) sentetik atıksu oluşturulmuş ve performans üzerinde destekleyici elektrolit türü, akım yoğunluğu, pH, elektrolit miktarı, elektrotlar arası mesafe ve sıcaklık faktörlerinin etkileri incelenmiştir. Bu çalışmanın benzersiz değerinden diğer ikisi de 7 farklı elektrolit türünün test edilmesi ve 6 farklı parametrenin birlikte optimize edilmesidir. Öncelikle destek elektrolit türü denemesi yapılmış ve en iyi performansı gösteren elektrolit türü ile diğer parametreler sırayla değiştirilerek optimizasyona devam edilmiştir. Optimizasyon için parametreler aşağıdaki **Tablo 3.2**'de belirtilmiştir.

Tablo 3.2: Optimizasyon parametreleri.

Destek Elektrolit Türü	Akım Yoğunluğu (A/m ²)	pH	Elektrolit Miktarı (mg/L)	Elektrotlar Arası Mesafe (cm)	Sıcaklık °C
NaCl	100	3	1250 (1500 µS/cm)	0.5	10
Na ₂ SO ₄	200	5	3000 (3500 µS/cm)	1	20
KCl	350	7	5000 (6000 µS/cm)	2	30
KNO ₃	500	9	7500 (8680 µS/cm)	3.5	40
NaNO ₃	1000	11	10000 (11500 µS/cm)	5	50
NaCO ₃					
Na ₂ HPO ₄					

3.5. Elektrotların Performans Karşılaştırmaları

Tez çalışmasının ikinci aşamasında ise BDD anot elektrodu ile yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen verilerle işletilen elektrooksidasyon prosesinde 5 farklı DSA elektrot (Pt, Ti/RuO₂-SnO₂, Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂, Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂, Ti/IrO₂-RuO₂-TiO₂) anot olarak kullanılarak sentetik Parasetamol giderimi, Toplam Organik Karbon giderimi, oluşan yan ürünlerin giderim verimleri ve enerji tüketimi parametreleri BDD anot elektrot performansı ile kıyaslanmıştır. Kıyaslama sonucunda en iyi performansı gösterdiği belirlenen DSA elektrot ile BDD elektrot, Parasetamol içeren gerçek atıksu arıtımında denenmiş ve performans karşılaştırması yapılmıştır.

3.6. Analitik Metot

TOK, SHIMADZU TOC-L analizörü ile belirlenmiştir. pH ve iletkenlik ölçümleri, Mettler Toledo S700 çok parametrelili cihaz ile gerçekleştirilmiştir. PST, BQ ve HQ

pikleri, Spectroquant Prove 300 UV-Vis spektrofotometresi ile izlenmiştir. Spektrum taramaları 190 nm ile 900 nm arasında yapılmıştır. PST 244 nm’de, BQ 293 nm’de ve HQ 288 nm’de okunmuştur. HPLC analizleri Shimadzu Prominence LC-20A cihazı ile, CV analizleri CH Instruments Electrochemical Analyzer ile yapılmıştır. Çalışma elektrotu olarak tez kapsamında kullanılan BDD elektrot kullanılırken karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak ise Ag/AgCl kullanılmıştır. Döngüsel voltammogramlar 0.001 A/V hassasiyetle 0.01–0.2 V/s tarama hızında kaydedilmiştir. TOK (%) giderme verimliliği, Denklem 3.1 ile hesaplanmış ve TOK (%) giderme verimliliği birim enerji başına (Watt) Denklem 3.2 ile hesaplanmıştır.

$$\text{TOK Giderme Verimliliği} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada C_0 , başlangıçtaki TOK konsantrasyonu (mg/L) ve C_t , son TOK konsantrasyonudur (mg/L).

$$\text{Birim Enerji Başına Giderilen TOK Miktarı} = \frac{\% \text{TOK Giderim Verimi}}{\text{Tüketilen Ortalama Enerji (W)}} \quad (3.2)$$

Tüketilen Ortalama Enerji, anlık Potansiyel (Volt) ve Akım (Amper) miktarlarının çarpımının toplamının, numune sayısına bölünmesiyle (Denklem 3.3) bulunmuştur.

$$\text{Tüketilen Ortalama Enerji} = \frac{\text{Alınan Örneklerin Toplam Watt değeri}}{\text{Alınan Örnek Sayısı}} = \frac{\sum_{i=1}^N w_i}{N} \quad (3.3)$$

Toksiste testi ilaç etken maddelerin toksisitesinin ölçülmesinde en uygun yöntem olarak belirlenen [140] Daphnia magna standart test [141] prosedürüne göre yapılmıştır. Standart freshwater çözeltisi kullanılmadan önce 15 dakika süre ile havalandırılmıştır. Daphnia magna yumurtaları 20 - 22°C sıcaklıkta 72 saat inkübe edilerek larvaların yumurtadan çıkması sağlanmıştır. Yumurtlamaya aşamasına gelen Daphnia magnalar, freshwater çözeltisi kullanılarak kaplara aktarılmış ve 24 saat içerisinde yeni çıkmış Daphnia magnalar toplanmıştır. Deney için hazırlanan numunelerin çözeltisi deney kaplarına konsantrasyon hacimleri giderek artacak şekilde konulmuştur. 24 ve 48 saatlik inkübasyon süresi sonunda her bir deney kabındaki hareketsiz ve ölü Daphnia magnalar sayılarak konsantrasyona göre ölüm yüzdesi belirlenmiştir.

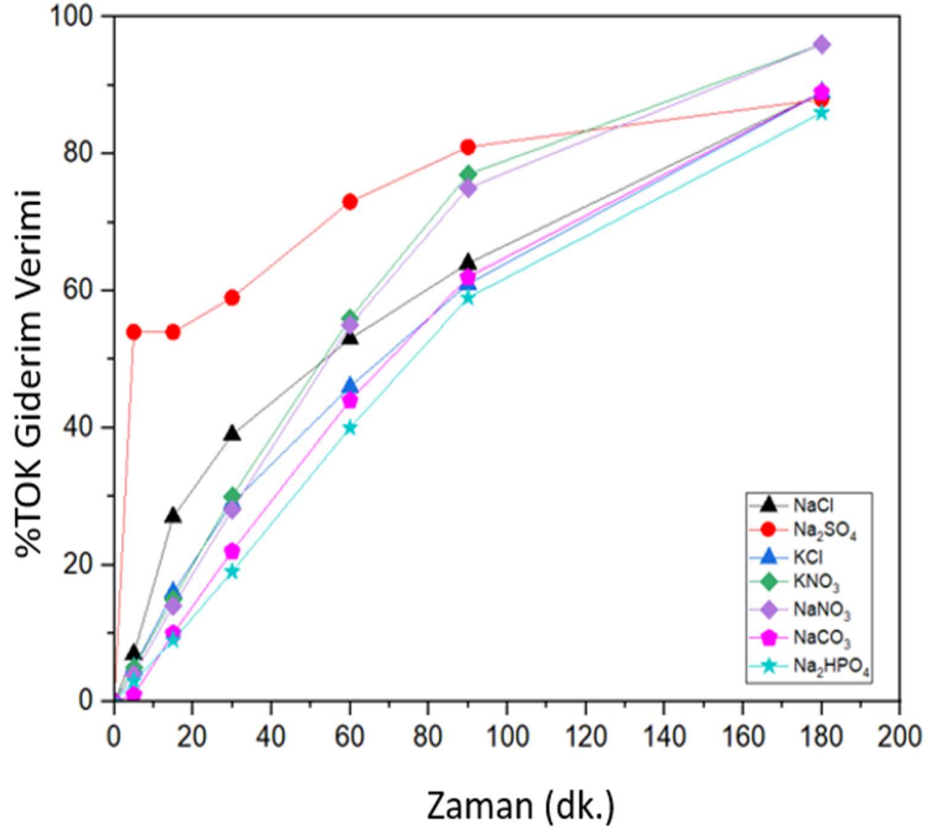
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. BDD Elektrot ile Optimizasyon Çalışmaları

Öncelikle TOK ve PST'nin giderilmesi, BQ ve HQ'un mineralizasyonu ve enerji verimliliği açısından elektrooksidasyon prosesinde en iyi performansı gösteren destek elektrolit türünün belirlenmesi amacıyla, literatürde en sık kullanılan akım yoğunluğu (350 A/m^2) ve iletkenlik ($3500 \text{ } \mu\text{S/cm}$) [1], [7], [142] şartlarında elektrooksidasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elektrooksidasyonda en iyi performansı gösteren destek elektrolit belirlendikten sonra, akım yoğunluğu, pH, elektrolit konsantrasyonu, elektrotlar arasındaki mesafe ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir.

4.1.1. Destek Elektrolit Türü Çalışmaları

Laboratuvar koşullarında sentetik atık su olarak 50 ppm Parasetamol çözeltisi hazırlanmış ve elektrooksidasyon deneyleri BDD anot elektrodu ve paslanmaz çelik katot elektrodu ile yapılmıştır. 350 A/m^2 akım yoğunluğunda destek elektrolit olarak 7 farklı elektrolit türü: NaCl, Na_2SO_4 , KCl, KNO_3 , NaNO_3 , NaCO_3 , Na_2HPO_4 kullanılıp iletkenlik $3500 \text{ } \mu\text{S/cm}$ 'ye ayarlanmıştır. Arıtma analizi için numuneler 0, 5, 15, 30, 60, 90 ve 180. dakikalarda alınmıştır. %TOK ve %PST giderimi ve Benzokinon ve Hidrokinon giderimi araştırılarak sonuçlar aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.

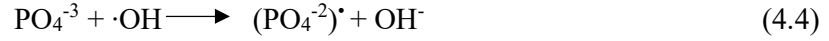
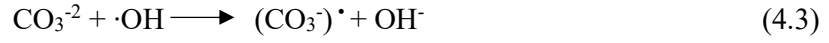


Şekil 4.1: Destek elektrolit türünün %TOK giderim verimine etkisi. ([PST]₀: 50 ppm, iletkenlik: 3500 µS/cm, akım yoğunluğu: 350 A/m²).

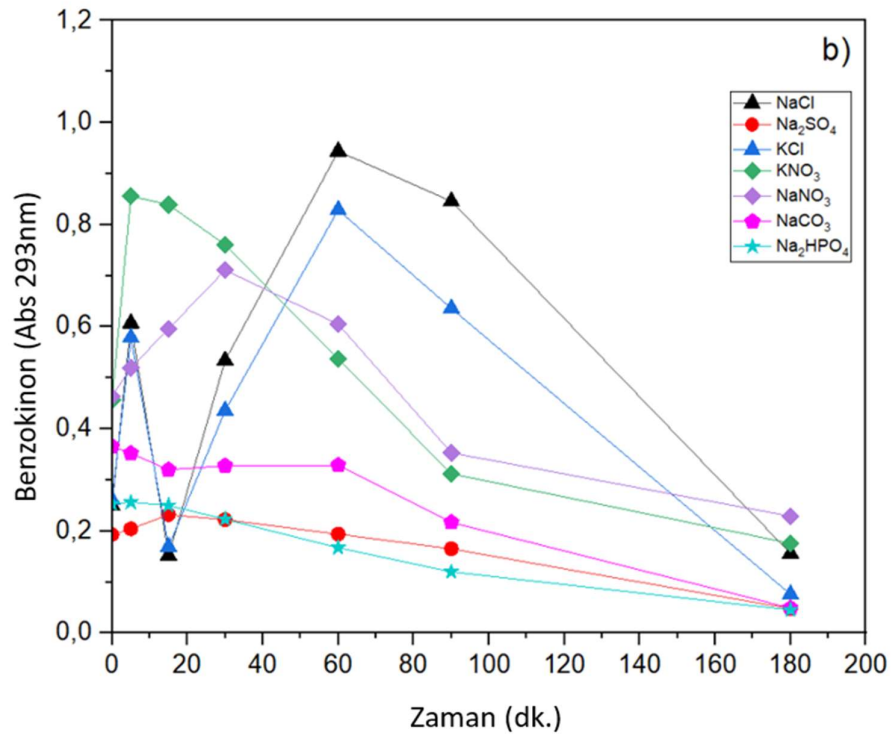
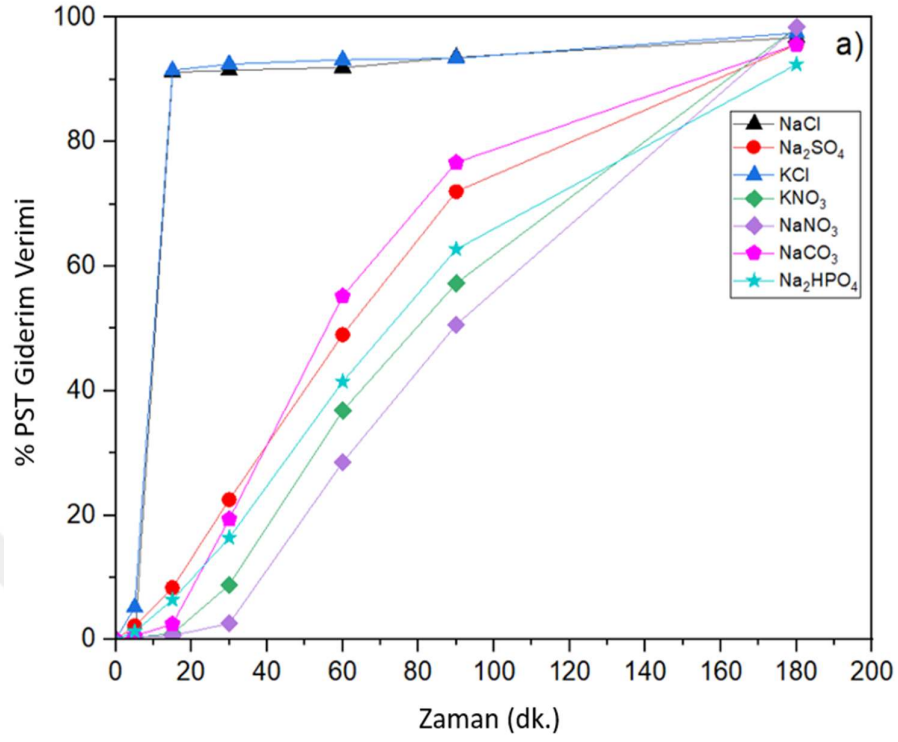
Şekil 4.1’de görüleceği üzere NaCl, Na₂SO₄, KCl, KNO₃, NaNO₃, NaCO₃ ve Na₂HPO₄ elektrolitlerinin % TOK giderme verimleri sırasıyla %89, %88, %89, %96, %96, %89 ve %86’dır. Na₂SO₄ elektroliti kullanılan elektrooksidasyon deneylerinde ilk 5 dakikadaki TOK giderim veriminin %50’nin üzerine çıkması dikkat çekmektedir. Buna rağmen 5. dakikadan sonra kendini sönümleyerek radikallerin etkisini azaltmakta ve 180 dakika sonunda elde edilen TOK giderimi %88’de kalmaktadır. NaNO₃ ve KNO₃ elektrolitleri %96 TOK giderme ile en iyi verimliliği sağlamaktadır.

Birçok çalışma, birçok elektrolit türünün iletkenliği artırdığını ve çözelti içerisinde iyonlarına ayrılarak elektrooksidasyonu iyileştirdiğini kanıtlamıştır. Çözelti içerisindeki iletkenliğin artması sadece elektrik enerjisi tüketimini azaltmakla kalmaz, aynı zamanda giderme verimliliğini artıran radikaller ve kararlı oksidanlar da üretir [1], [7], [143], [144]. Destek elektrolitlerden gelen serbest iyonlar, BDD elektrotu yüzeyindeki hidroksil radikalleriyle Denklem 4.1 – 4.4 arasındaki gibi reaksiyona

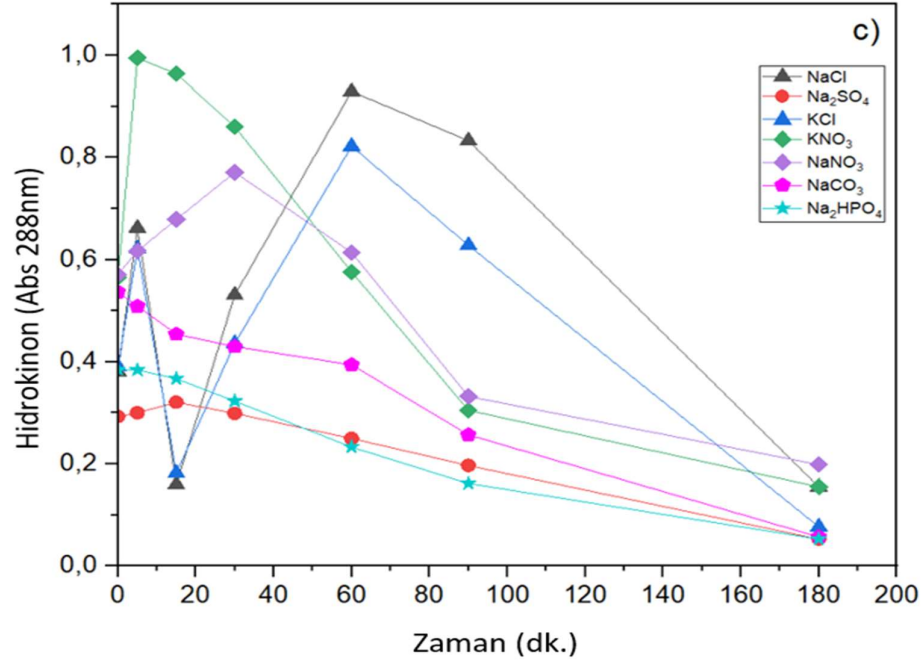
girerek yeni radikaller oluşturmakta ve böylece dolaylı oksidasyona da katkı sağlamaktadır.



Şekil 4.2 a)'da görülen yedi elektrolit türünün % PST giderim verimi sonuçları NaCl, Na₂SO₄, KCl, KNO₃, NaNO₃, NaCO₃ ve Na₂HPO₄ elektrolitleri için sırasıyla %96,7, %95,6, %97,4, %98,3, %98,4, %95,6 ve %92,4'tür. Parasetamolün ilk beş dakikada uzaklaştırılmaya başladığı görülebilmektedir. **Şekil 4.2 b)** ve c) ayrıca Benzokinon ve Hidrokinonun ilk beş dakikada ortaya çıkmaya başladığını, ardından ilk 10 dakikada KNO₃, NaCO₃, Na₂HPO₄ elektrolitleri, ilk 20 dakikada Na₂SO₄ ve ilk 30 dakikada NaNO₃ elektrolitleri ile uzaklaştırılmaya başlandığını göstermektedir. İlginç olarak BQ ve HQ yan ürünlerinin NaCl ve KCl elektrolitleri ile elektrooksidasyonunda ilk 10 dakikada oluşmaya başlayıp 20. dakikaya kadar giderildiğini ancak sonrasında tekrar ortaya çıkarak daha yüksek absorbans değerlerine ulaşmış 60. dakikadan sonra tekrar giderilmeye başladıkları gözlemlenmiştir.



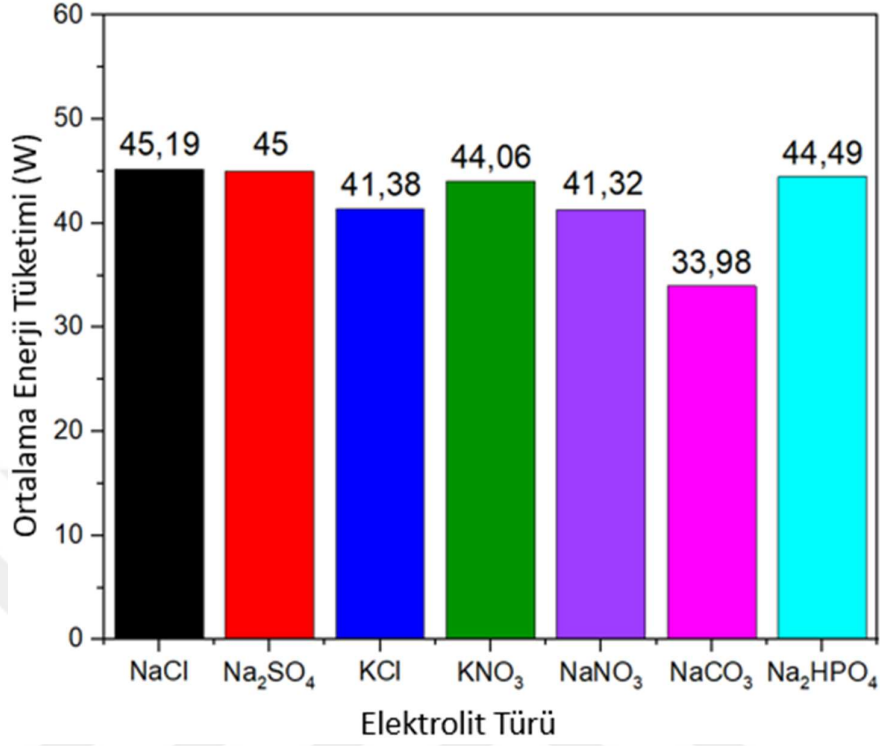
Şekil 4.2: Destek elektrolit türünün a) % PST, b) Benzokininon ve c) Hidrokinon giderim verimine etkisi. ($[\text{PST}]_0$: 50 ppm, iletkenlik: 3500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, akım yoğunluğu: 350 A/m^2).



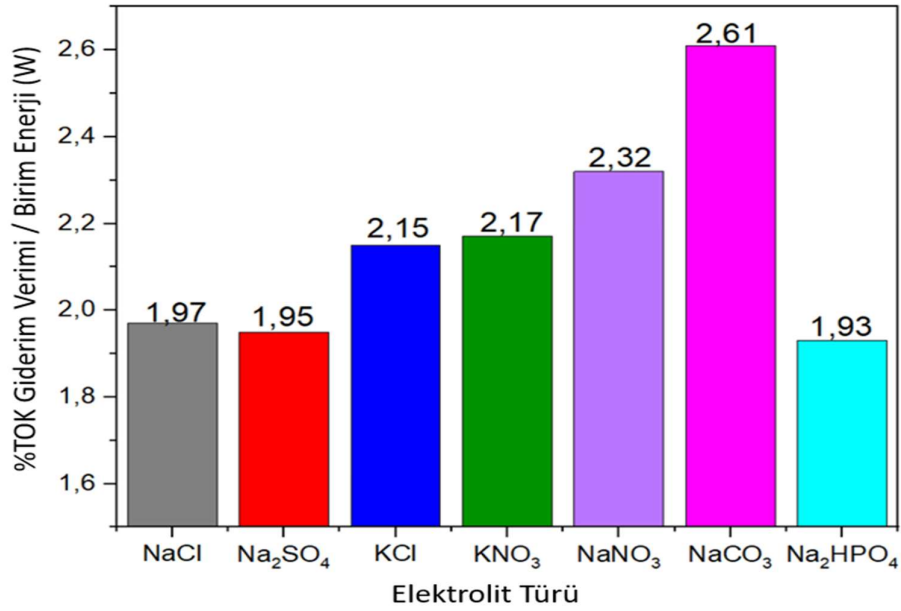
Şekil 4.2: Devamı.

Şekil 4.2 c)'de de görülebileceği gibi, tüm elektrolit türleri için PST'nin zamanla yok edilmesi söz konusudur. KNO₃, NaNO₃ elektrolitleri için maksimum değerlere ulaşılmakta, diğer elektrolitler de %92 -%97 arasında değişen PST giderimi ile oldukça iyi performans göstermektedirler. PST'nin oksidasyonu sonucu Benzokinon yan ürün olarak ortaya çıkmakta, ilk aşamalarda çözelti içerisinde birikerek farklı elektrolit türlerine göre değişen sürelerde maksimum absorbans değerlerine ulaşmaktadır. Absorbans maksimuma ulaştıktan sonra Benzokinonun giderimi başlamakta ve 180 dakikalık bir süre içerisinde minimum absorbans değerlerine düşmektedir. Hidrokinon yan ürünü için de benzer eğilimler gözlenmektedir. Dolayısıyla absorbans değeri yine farklı sürelerde maksimuma ulaşmakta ve keskin bir şekilde minimuma inmektedir, bu da HQ ve BQ yan ürünlerinin elektrooksidasyonla farklı oksitlenmiş formlara dönüştüğünü göstermektedir. BQ ve HQ yan ürünlerinin gideriminde klorlu ve nitratlı elektrolitlerin diğerlerinden daha iyi giderim sağladığı görülmektedir.

Ayrıca, ortalama enerji tüketimi ve birim enerji başına (Watt) giderilen %TOK miktarları da hesaplanmış ve Şekil 4.3 ve 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3: Destek elektrolit türünün enerji tüketimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, iletkenlik: 3500 μ S/cm, akım yoğunluğu: 350 A/m²).



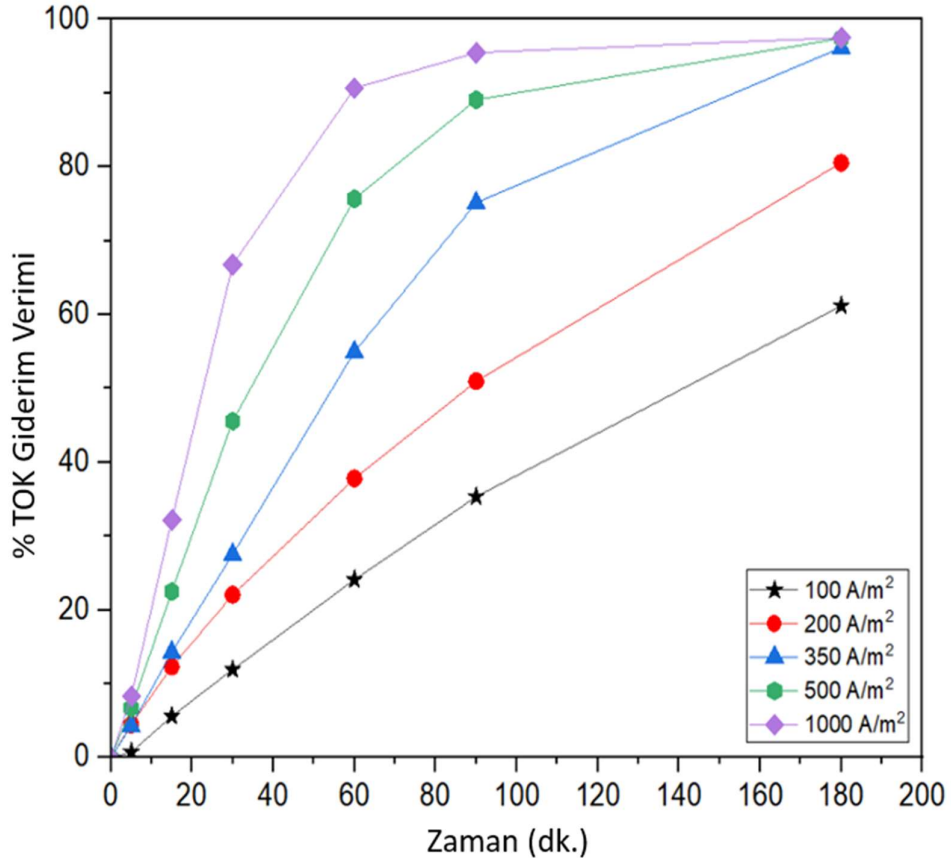
Şekil 4.4: Destek elektrolit türünün tüketilen birim enerji başına %TOK giderim verimine etkisi. ([PST]₀: 50 ppm, iletkenlik: 3500 μ S/cm, akım yoğunluğu: 350 A/m²).

Yedi elektrolit türünün ortalama enerji tüketim sıralaması $\text{NaCO}_3 < \text{NaNO}_3 < \text{KCl} < \text{KNO}_3 < \text{Na}_2\text{HPO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{NaCl}$ şekilde gerçekleşmiştir. En az enerji tüketimine sahip elektrolit türü olan NaCO_3 , %89 TOK giderme verimine ve %95,6 PST giderme verimine sahiptir. En az enerji tüketimi açısından ikinci sırada yer alan elektrolit türü NaNO_3 ise %96 TOK giderme verimi ve %98,4 PST giderme verimiyle ilk sırada yer almaktadır. En iyi giderme verimini sağlayan NaNO_3 elektrolitinin ortalama enerji tüketimi oldukça düşük olduğundan, bundan sonraki optimizasyon süreçlerine NaNO_3 elektroliti ile devam edilmesine karar verilmiştir.

4.1.2. Akım Yoğunluğu Çalışmaları

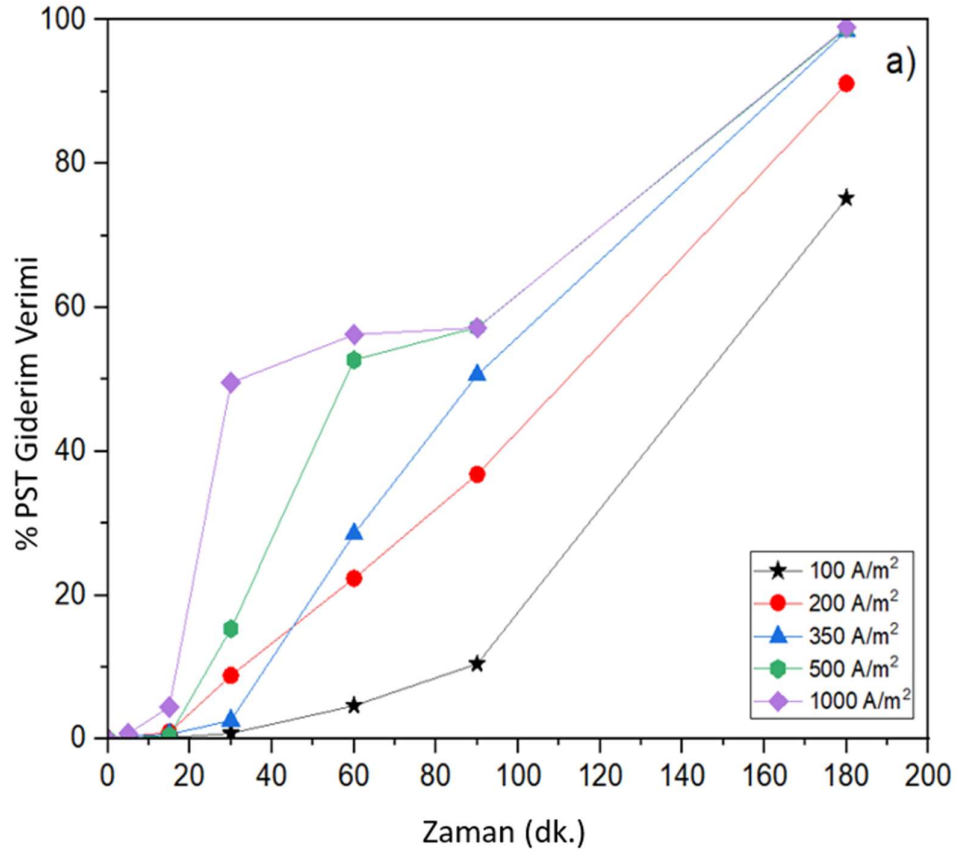
Akım yoğunluğu arttıkça elektrottan geçen akım miktarı artmaktadır ve BDD yüzeyinde daha fazla hidroksil radikali üretilmektedir. Bu nedenle, kirletici giderimi verimi de artmaktadır. Akım yoğunluğu deneyleri, optimum elektrolit türü olarak seçilen NaNO_3 ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerde, iletkenlik 3,5 mS/cm olacak şekilde ayarlanmıştır. Optimum akım yoğunluğunu belirlemek için 100, 200, 350, 500 ve 1000 A/m^2 akım yoğunlukları ile elektrooksidasyon deneyleri yapılmış ve %TOK giderim karşılaştırması, spektrum analizleri, enerji tüketim ortalamaları ve Watt başına giderilen TOK verimlilik miktarları aşağıdaki şekillerde incelenmiştir.

TOK giderme verimlilikleri sırasıyla 100, 200, 350, 500 ve 1000 A/m^2 akım yoğunlukları için %61, %81, %96, %97 ve %97 olarak hesaplanmıştır. **Şekil 4.5**'te görüldüğü gibi, 350, 500 ve 1000 A/m^2 akım yoğunlukları en iyi verimlilikleri sağlamıştır ancak 350 A/m^2 'lik akım yoğunluğundan sonra yoğunluk artışının TOK giderimi açısından bir etkisinin olmadığı da görülmüştür. . Daha düşük akım yoğunluğu değerleri için (100 ve 200 A/m^2) organik maddelerin uzaklaştırılması nispeten az ve yavaş olmuştur, bu da oksitleyici radikallerin oluşumunun yetersiz kalmasından kaynaklanabilmektedir.



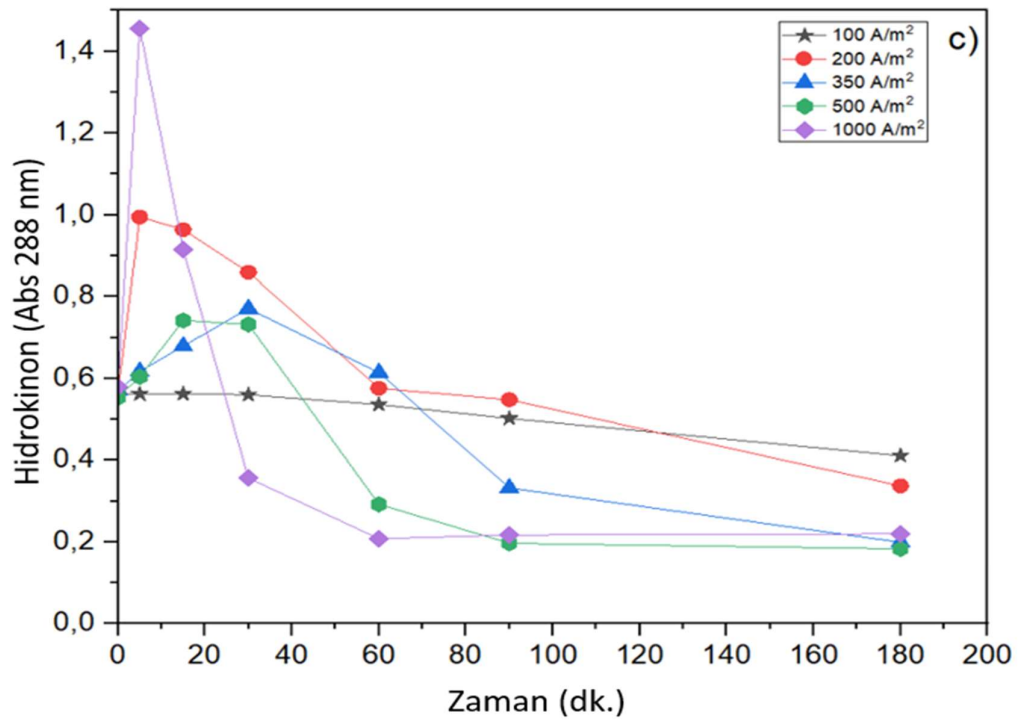
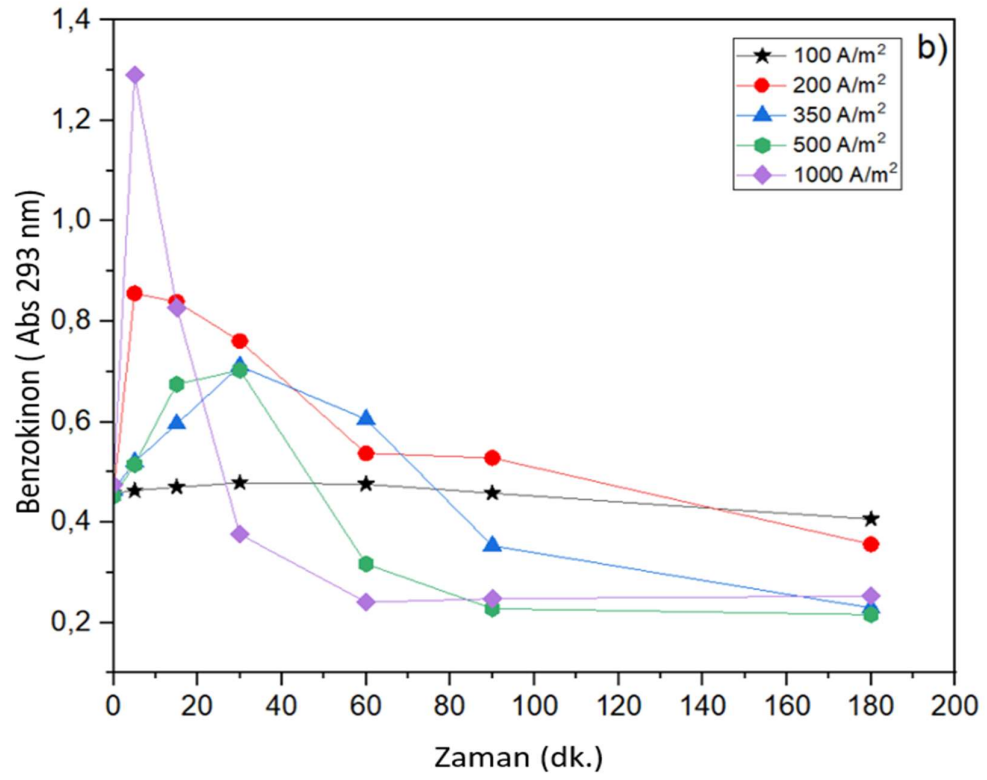
Şekil 4.5: Akım yoğunluğunun %TOK giderim verimine etkisi. ([PST]₀: 50 ppm, iletkenlik: 3500 μ S/cm, destek elektroliti: NaNO₃).

Şekil 4.6 a) %PST giderme veriminin akım yoğunluğunun artırılmasıyla arttığını göstermektedir: 100A/m² için %75,2, 200A/m² için %91,1, 350A/m² için %98,4, 500A/m² için %98,7 ve 1000A/m² için %98,9.



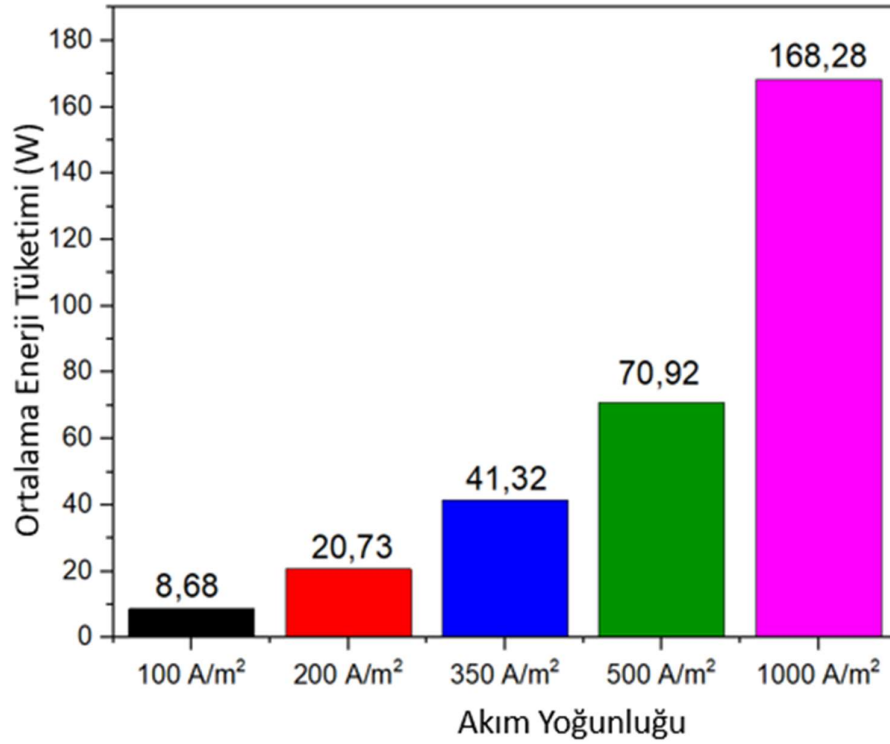
Şekil 4.6: Akım yoğunluğunun a) % PST, b) Benzokinon ve c) Hidrokinon giderim verimine etkisi. ([PST]₀: 50 ppm, iletkenlik: 3500 μ S/cm, destek elektroliti: NaNO₃).

Şekil 4.6 b) ve c) 350, 500 ve 1000 A/m² ile Benzokinon ve Hidrokinon oluşumunda ve gideriminde neredeyse benzer eğimlerin meydana geldiğini göstermektedir. Tüm akım yoğunlukları Benzokinon ve Hidrokinon oluşumunda ve gideriminde etkilidir ancak 1000A/m²'de bu olaylar daha hızlı gerçekleşmektedir. 100, 200 ve 350 A/m² akım yoğunluklarıyla yapılan çalışmalar her bir artış diliminin PST, Benzokinon ve Hidrokinon gideriminde büyük farklar oluşturduğunu göstermiştir. Ancak 350 A/m²'den sonraki yapılan akım yoğunluğu artışları ne PST ne Benzokinon ne de Hidrokinon giderim verimlerinde fark oluşturmamıştır.

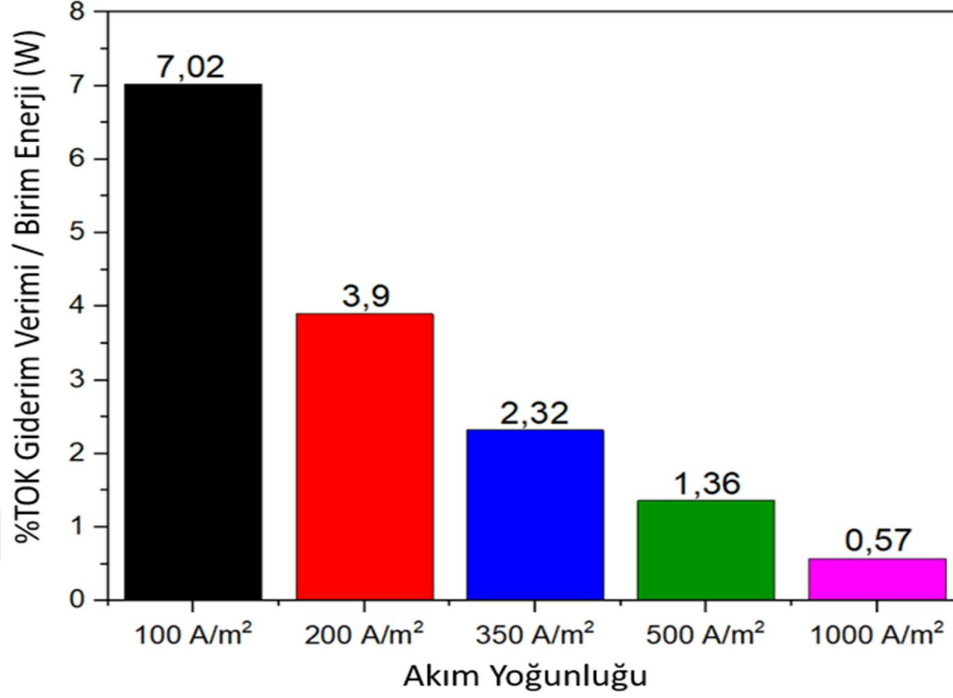


Şekil 4.6: Devamı.

Şekil 4.7 enerji tüketiminin akım yoğunluğuna bağlılığını göstermektedir. Tahmin edilebileceği gibi, akım yoğunluğundaki artışla birlikte enerji tüketiminde de artış olmakta ve 1000 A/m²'lik akım yoğunluğunda en yüksek enerji tüketimi gerçekleşerek 168 W'a ulaşmaktadır. Bu çalışmada test edilen akım yoğunlukları arasında en iyi ve benzer %TOK ve %PST giderim performansını gösteren 350, 500 ve 1000 A/m² akım yoğunlukları olmuştur. Bu parametreler içinden en az enerji tüketimi 41 W olarak 350 A/m² akım yoğunluğunda gözlenmiştir. **Şekil 4.8**'de de görüleceği üzere 350 A/m² akım yoğunluğunun optimum olduğuna karar verilerek çalışma NaNO₃ elektroliti ve 350 A/m² akım yoğunluğu sabit tutularak devam ettirilmiştir.



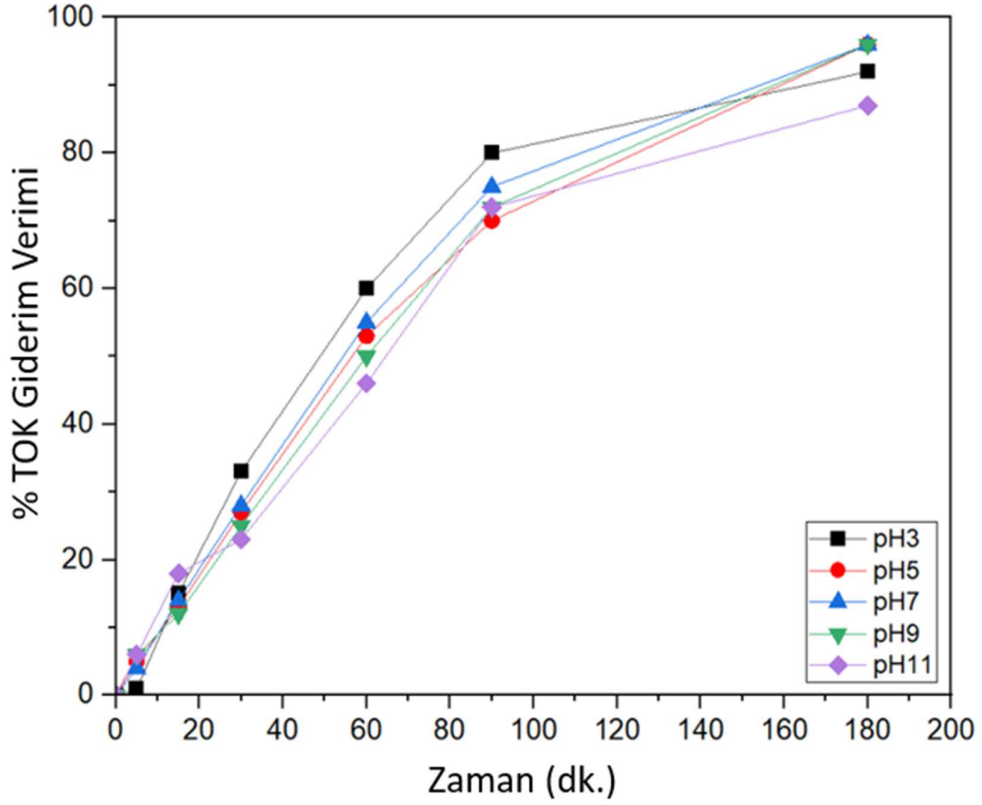
Şekil 4.7: Akım yoğunluğunun enerji tüketimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, iletkenlik: 3500 µS/cm, destek elektroliti: NaNO₃).



Şekil 4.8: Akım yoğunluğunun tüketilen birim enerji başına %TOK giderim verimine etkisi([PST]₀: 50 ppm, iletkenlik: 3500 μ S/cm, destek elektroliti: NaNO₃).

4.1.3. pH Çalışmaları

pH, tüm ileri oksidasyon sistemleri için önemli bir parametredir. Sistemde gerçekleşecek reaksiyonlar ve $\cdot$ OH radikalleri ile diğer oksidanların aktivitesi, çözelti pH'ından doğrudan etkilenmektedir. Birçok çalışma, en iyi Parasetamol giderme veriminin 3, 4 ve 5 gibi asidik pH değerlerinde gerçekleştiğini göstermektedir [1], [7], [9], [145] Bu çalışmada, pH değerlerinin etkisi, NaNO₃ destek elektroliti ile 3,5 mS/cm'ye ayarlanmış iletkenlikte ve 350 A/m² akım yoğunluğunda farklı başlangıç pH'larında (3, 5, 7, 9 ve 11) incelenmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda verilen şekillerde sunulmuştur.

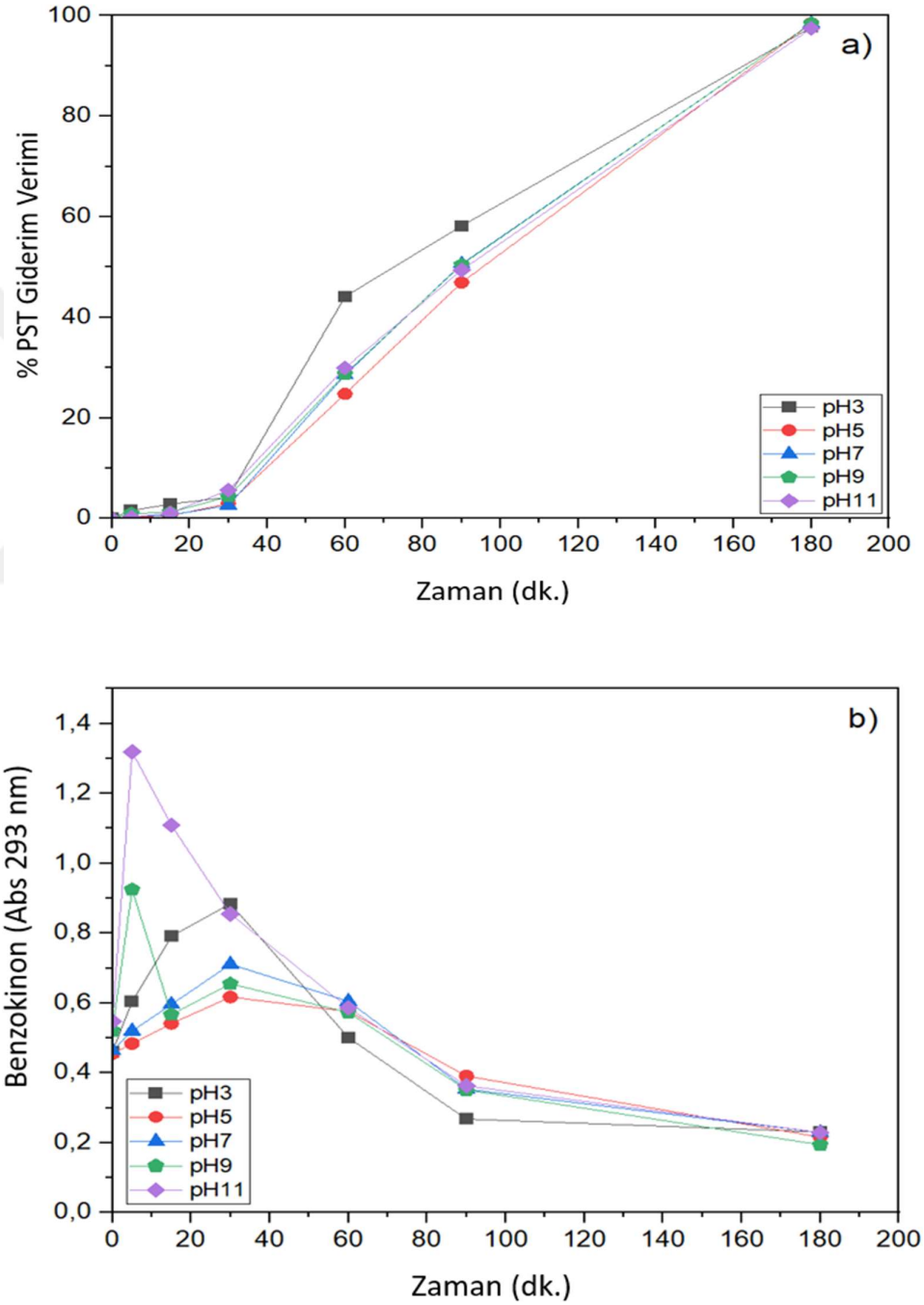


Şekil 4.9: pH değerinin %TOK giderim verimine etkisi. ([PST]₀: 50 ppm, iletkenlik: 3500 μ S/cm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m²).

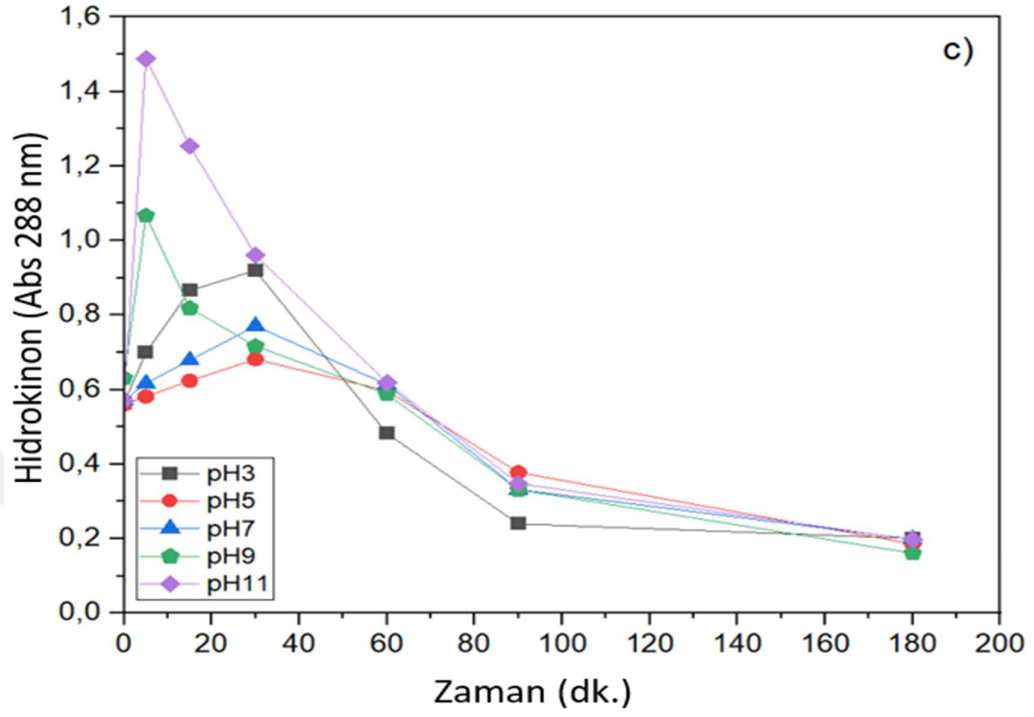
Şekil 4.9, pH 5, 7 ve 9'un benzer şekilde %96 oranında %TOK giderim verimi sağladığını göstermektedir, bu değerler sırasıyla %95,6, %96,1, %95,8'dir. pH 7,%TOK giderim verimi açısından en iyi performansın alınmasını sağlamıştır. pH 3, %92'lik bir %TOK giderim verimi sağlarken pH 11, %87 verim sağlamaktadır. Mevcut çalışmaların aksine, en iyi TOK giderme verimi asidik koşullarda değil, geniş bir pH aralığında gerçekleşmiştir. Bu da incelenen pH değerlerinde asit-baz koşullarına dayanıklı oksitleyici radikallerin üretildiğini göstermektedir.

Şekil 4.10 a), tüm pH değerlerinin benzer PST giderme verimliliği gösterdiğini ancak pH 3'ün, deneyin 40 ile 120. dakikaları arasında daha hızlı bir giderim gerçekleştirdiğini göstermektedir. Buna rağmen, 180. dakikanın sonunda pH 3'teki toplam giderme verimliliği diğerlerinden daha düşük kalmıştır. Deneyin sonunda pH 3 ve pH 11 %97 PST giderme verimliliğine ulaşırken, pH 5, 7 ve 9 %98 giderme verimliliği elde etmiştir.

Şekil 4.10 b) ve c), pH 9 ve pH 11'in Benzokinon ve Hidrokinon'un daha hızlı oluşmalarına neden olduğunu, ancak toplam süre sonunda bu bileşiklerin giderilmesinde önemli bir etkilerinin olmadığını göstermektedir.

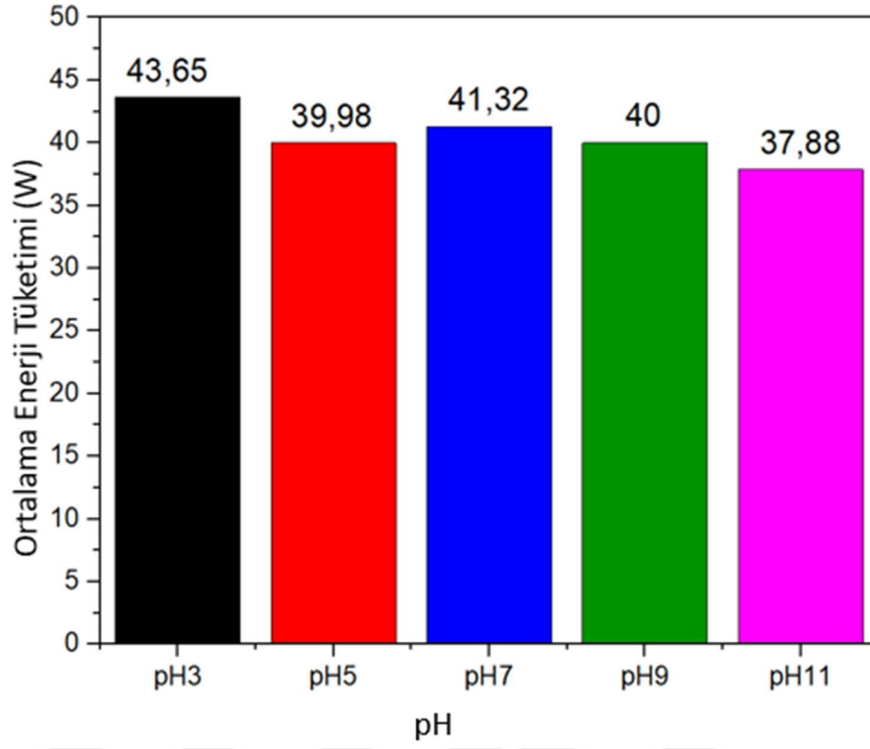


Şekil 4.10: pH değerinin a) % PST, b) Benzokinon ve c) Hidrokinon giderim verimine etkisi. ([PST]₀: 50 ppm, iletkenlik: 3500 μ S/cm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m²).

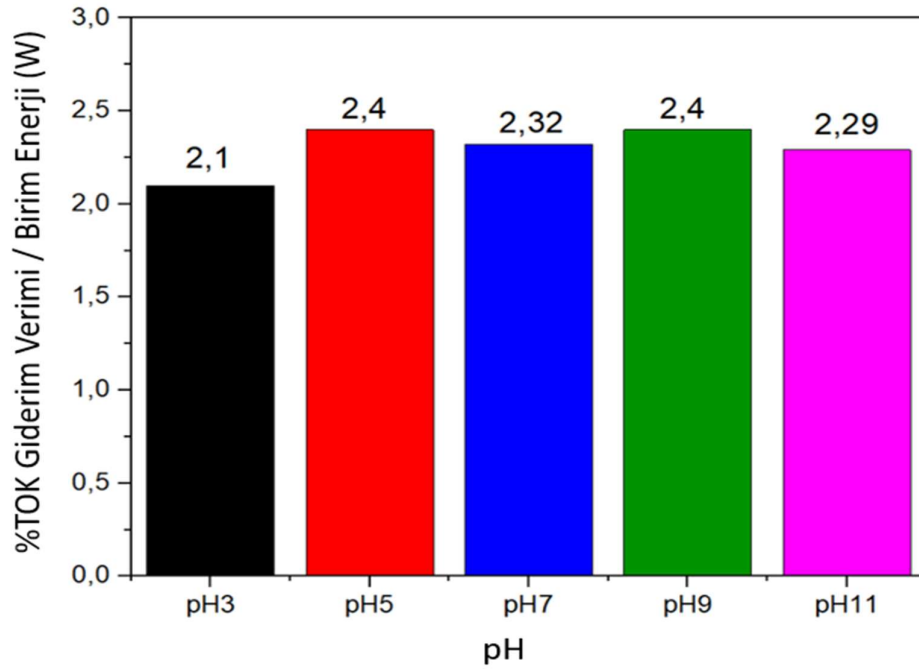


Şekil 4.10: Devamı.

Şekil 4.11 ve 4.12’de görüleceği üzere pH 5, daha düşük enerji tüketimi ve watt başına daha yüksek TOK verimliliği sağlamıştır. Ancak pH 5 ve pH 7’nin PST giderim sonuçların birbirine çok yakın olması, %TOK giderim veriminde pH 7’nin daha iyi sonuç vermesi ve en önemlisi pH 7’nin model atıksuyumuzun pH değerine (7,4) çok daha yakın olması, pH ayarlamasında kimyasal tüketiminin azaltılmasına da yardımcı olacağından pH 7 optimum çalışma pH’ı olarak tercih edilmiştir.



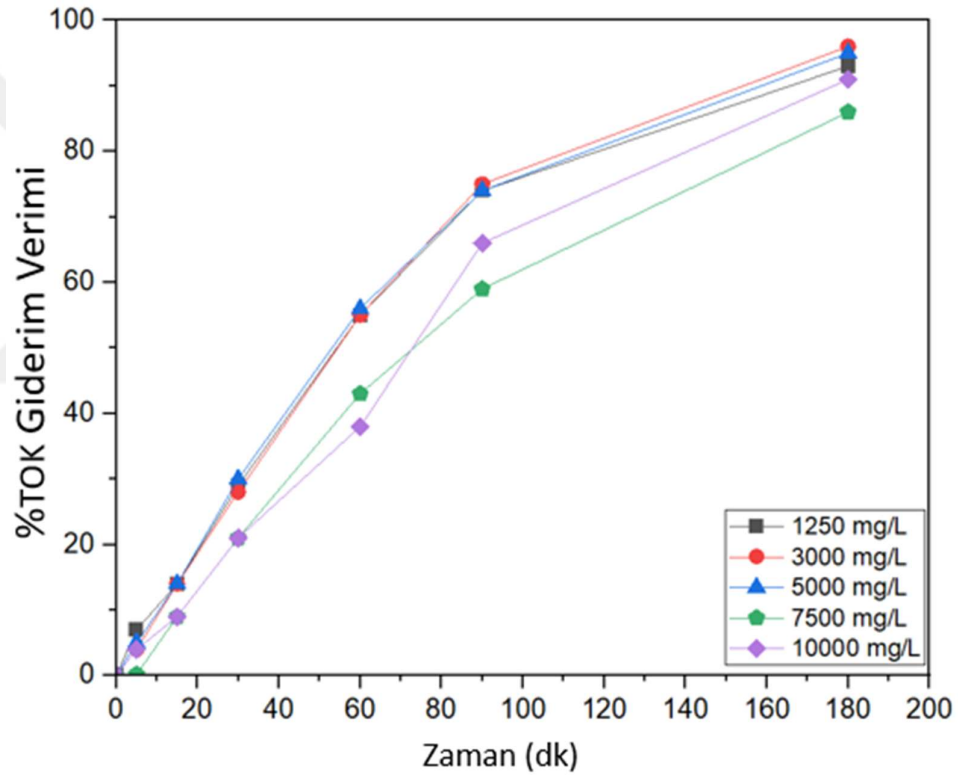
Şekil 4.11: pH değerinin enerji tüketimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, iletkenlik: 3500 μ S/cm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m²).



Şekil 4.12: pH değerinin tüketilen birim enerji başına %TOK giderim verimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, iletkenlik: 3500 μ S/cm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m²).

4.1.4. Elektrolit Konsantrasyonu Çalışmaları

Destek elektrotunun miktarı ve türü, iletkenliği sağlamak açısından çok önemlidir. Parasetamol oksidasyonu için destek elektrolit NaNO_3 konsantrasyonu, 1250 mg/L ($1500 \mu\text{S/cm}$), 3000 mg/L ($3500 \mu\text{S/cm}$), 5000 mg/L ($6000 \mu\text{S/cm}$), 7500 mg/L ($8680 \mu\text{S/cm}$) ve 10000 mg/L ($11500 \mu\text{S/cm}$) gibi farklı konsantrasyonlarda test edilmiştir. Oksidasyon işlemi, 350 A/m^2 akım yoğunluğu ile pH 7'de gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar aşağıdaki şekillerde sunulmuştur.

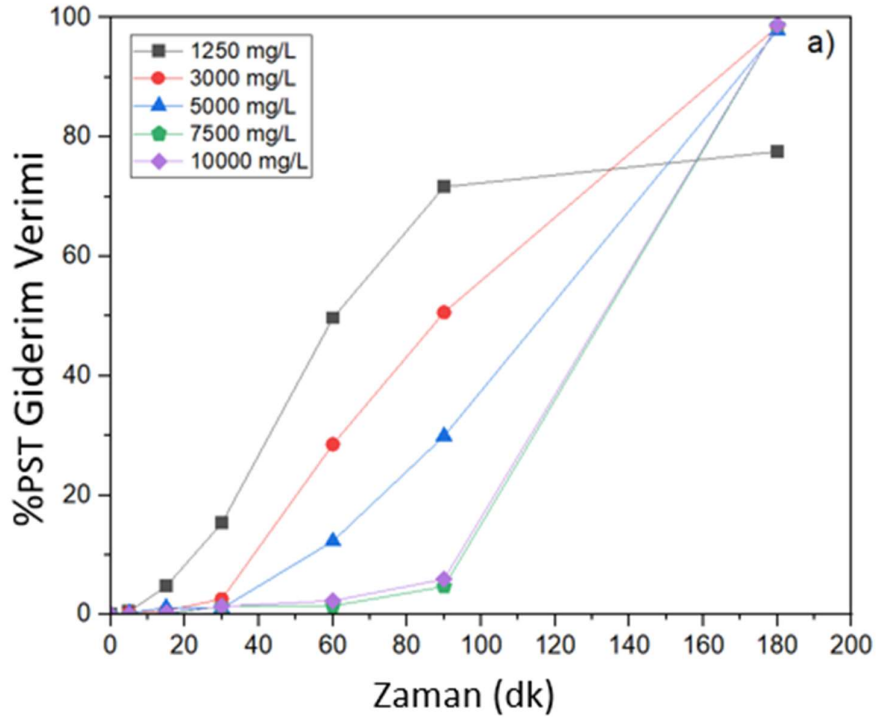


Şekil 4.13: Elektrolit konsantrasyonunun %TOK giderim verimine etkisi. ($[\text{PST}]_0$: 50 ppm, destek elektroliti: NaNO_3 , akım yoğunluğu: 350 A/m^2 , pH:7).

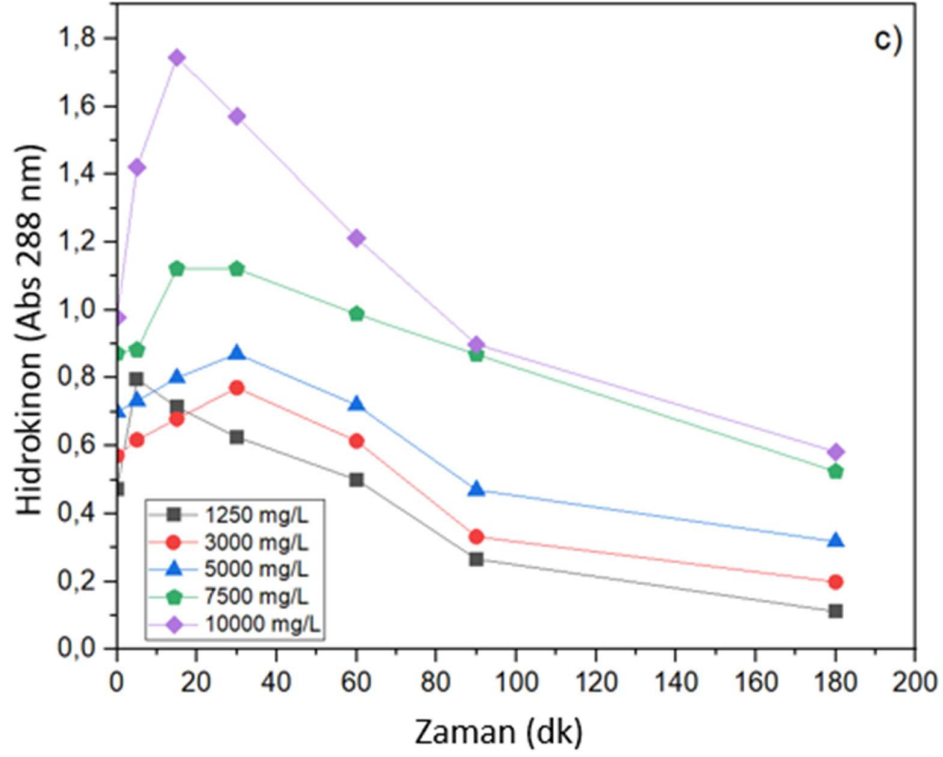
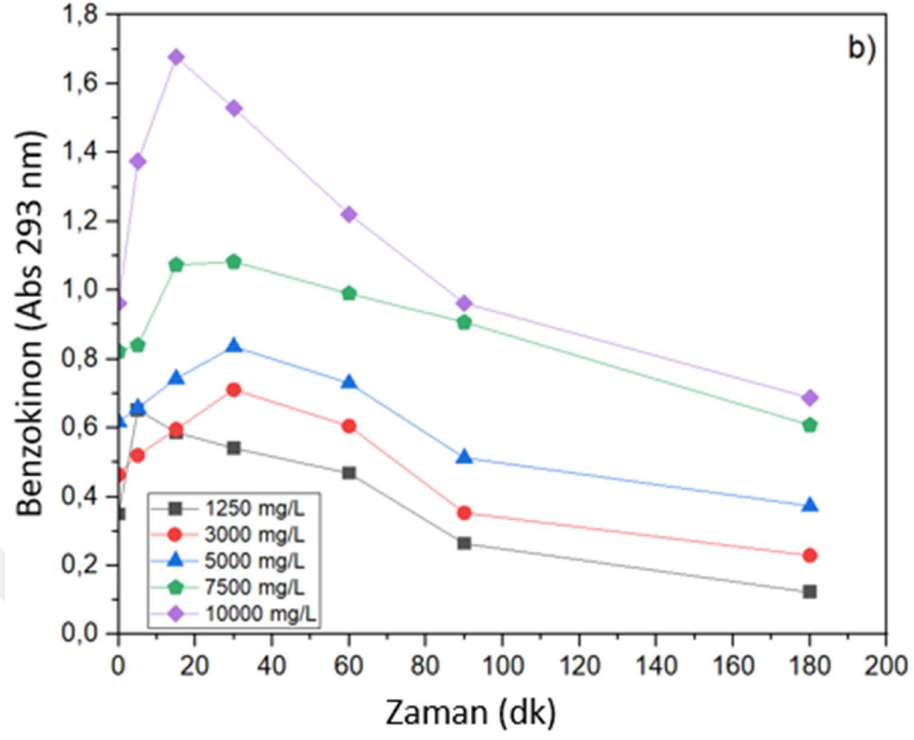
Parasetamolün 1250 mg/L ($1500 \mu\text{S/cm}$), 3000 mg/L ($3500 \mu\text{S/cm}$), 5000 mg/L ($6000 \mu\text{S/cm}$), 7500 mg/L ($8680 \mu\text{S/cm}$) ve 10000 mg/L ($11500 \mu\text{S/cm}$) NaNO_3 elektroliti konsantrasyonlarında 180 dakika boyunca oksidasyonu sonunda, %TOK giderim verimleri sırasıyla %93, %96, %95, %86 ve %91 olarak elde edilmiştir, bu sonuç **Şekil 4.13**'te görülmektedir. %TOK'nin maksimum giderim verimi %96 ile 3000 mg/L

elektrolit konsantrasyonunda elde edilmiştir, bu da literatür çalışmalarına uygun olarak 3500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ iletkenliğe karşılık gelmektedir.

Şekil 4.14 a)'da görüldüğü üzere PST giderim veriminde en etkili elektrolit konsantrasyonu 3000mg/L ve üzerindeki konsantrasyonlar olmuştur. Bu miktardan sonra elektrolit konsantrasyonunu artırmanın PST giderimi üzerinde olumlu etkisi olmadığı açıkça görülmektedir. Ancak yan ürünler Benzokinon ve Hidrokinon oluşum hızında 7500mg/L ve 10000mg/L'lik elektrolit konsantrasyonlarının daha etkili olduğu **Şekil 4.14 b)** ve **c)**'den anlaşılmaktadır. Giderim miktarlarında ise, TOK gideriminde olduğu gibi, 3000 mg/L ile 5000 mg/L'lik konsantrasyonların daha etkili olduğu ve neredeyse aynı eğimleri oluşturduğu görülmektedir.

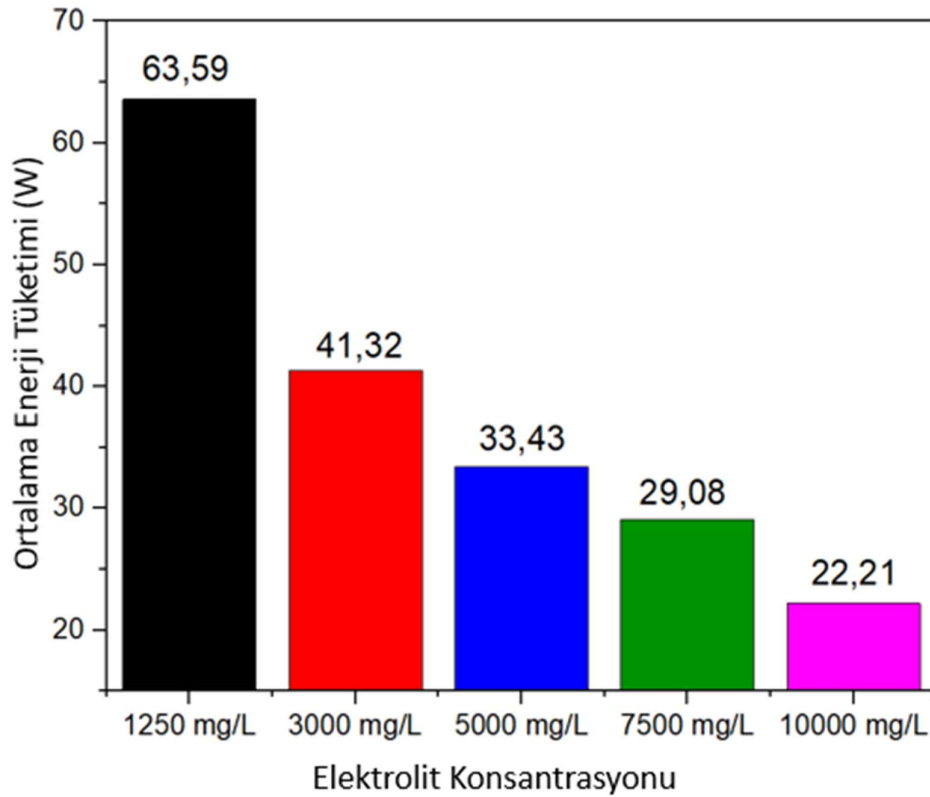


Şekil 4.14: Elektrolit konsantrasyonunun a) % PST, b) Benzokinon ve c) Hidrokinon giderim verimine etkisi. ([PST]₀: 50 ppm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m², pH:7).

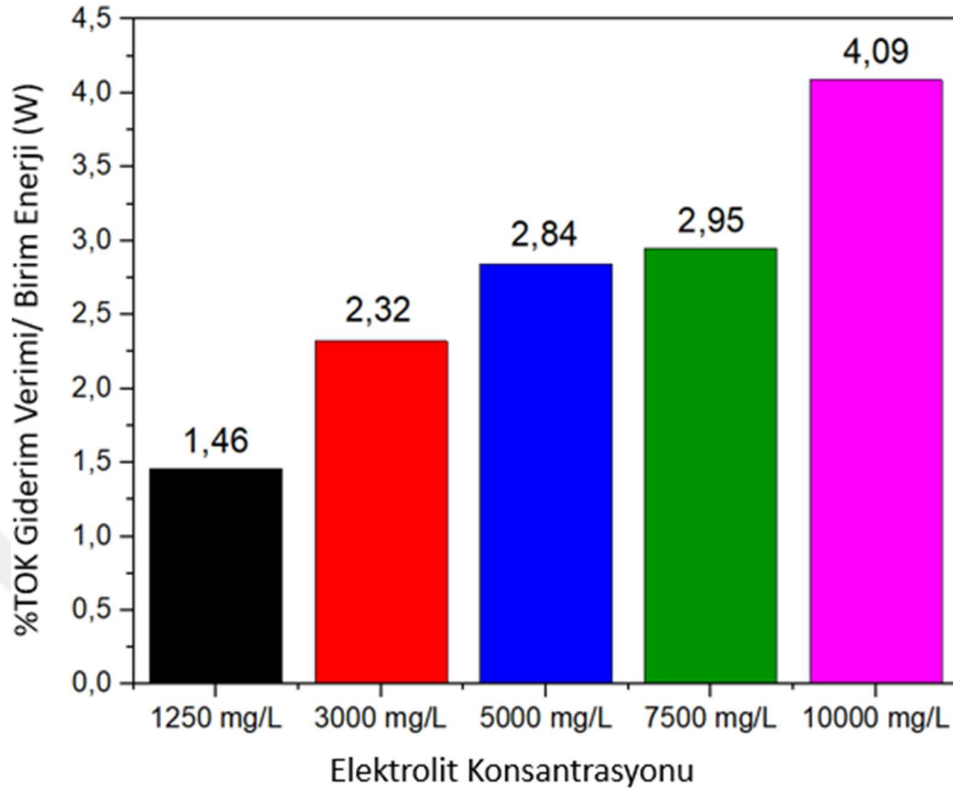


Şekil 4.14: Devamı.

Şekil 4.15 ve **Şekil 4.16** incelendiğinde ortalama enerji sarfiyatı ve Watt başına giderilen TOK veriminde en iyi performans çözelti içindeki iletkenlik miktarını en yüksek seviyeye çıkardığı için doğal olarak 10000 mg/L (11500 $\mu\text{S}/\text{cm}$) elektrolit konsantrasyonunda görülmüştür. Ancak PST ve TOK giderim verimi göz önüne alındığında ve fazla tuz tüketimini engellemek amacıyla 3000mg/L tuz miktarı yani yine literatürde belirtilen 3500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ iletkenlik değeri optimum koşul olarak belirlenmiştir.



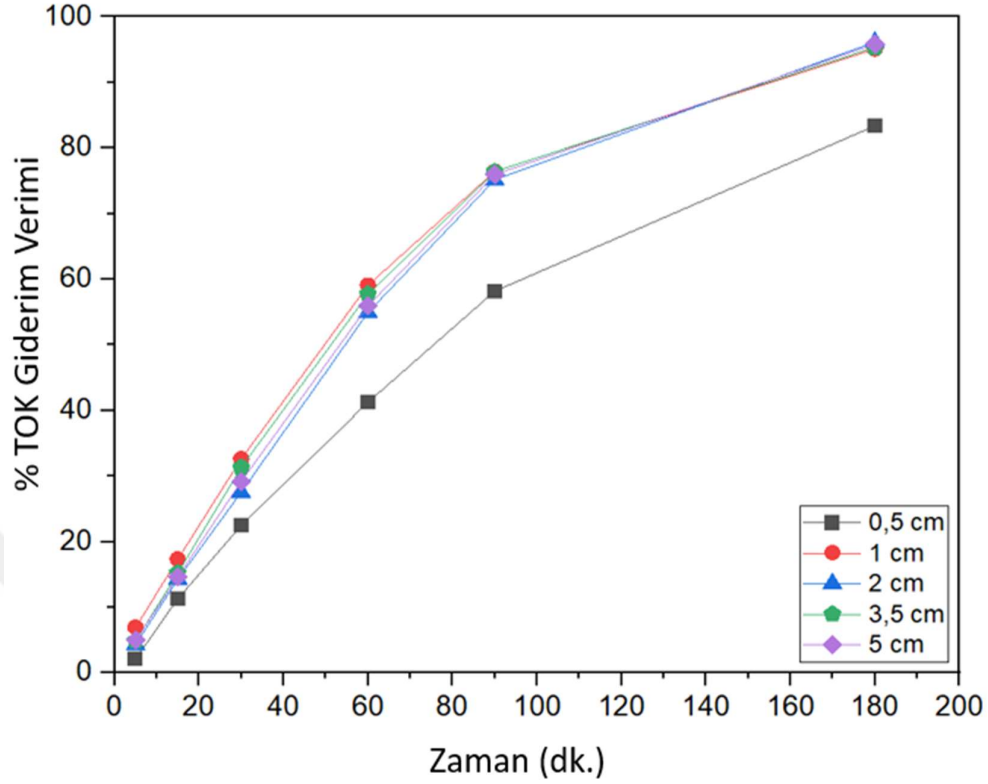
Şekil 4.15: Elektrolit konsantrasyonunun enerji tüketimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m², pH:7).



Şekil 4.16: Elektrolit konsantrasyonunun tüketilen birim enerji başına %TOK giderim verimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m², pH:7).

4.1.5. Elektrotlar Arası Mesafe Çalışmaları

Elektrooksidadasyon ile arıtmada giderim verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri de elektrotlar arası mesafedir. Elektrotlar arasındaki mesafe çözelti içerisindeki elektriksel alan etkinliğini ve dolayısıyla oksidan türler oluşumunu etkilemektedir. Parasetamol gideriminde elektrotlar arası mesafenin giderim verimine etkisini ölçmek amacıyla destek elektroliti olarak 3000 mg/L konsantrasyon sağlayacak şekilde NaNO₃ kullanılarak, akım yoğunluğu: 350A/m²'de tutulup pH:7'de 0,5cm, 1cm, 2cm, 3,5 cm ve 5 cm'lik mesafelerle çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekillerde sunulmuştur.

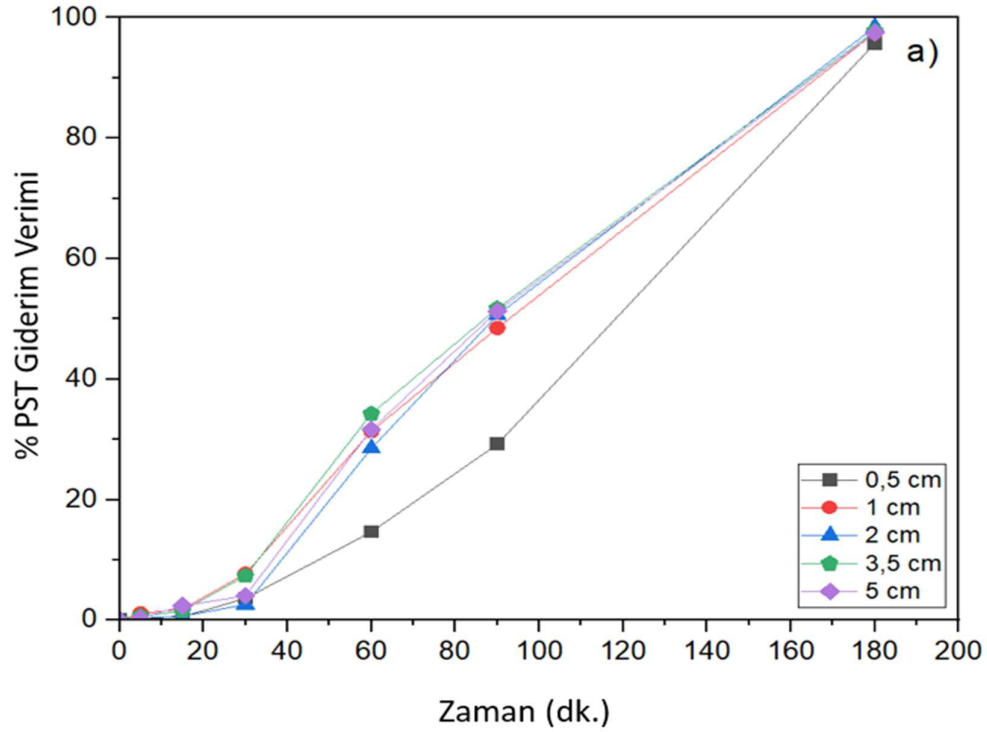


Şekil 4.17: Elektrotlar arası mesafenin %TOK giderim verimine etkisi ($[PST]_0$: 50 ppm, destek elektroliti: $NaNO_3$, akım yoğunluğu: $350A/m^2$, pH:7, iletkenlik: $3500 \mu S/cm$).

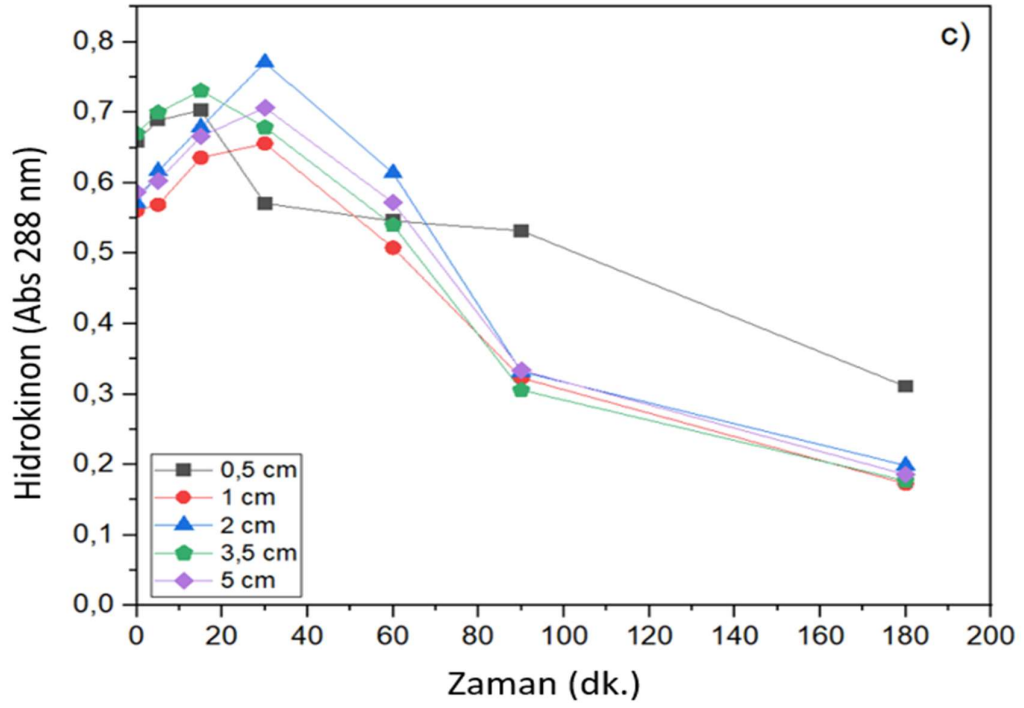
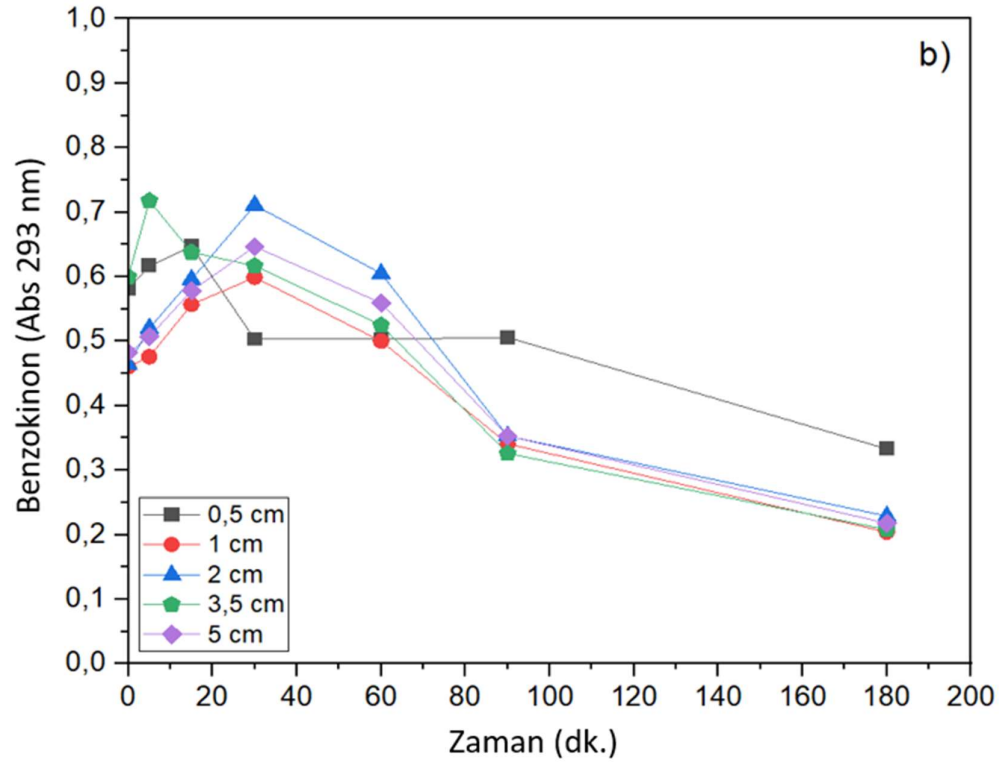
Şekil 4.17 incelendiğinde 0,5 cm mesafe haricinde diğer mesafe değerlerinin %TOK giderim verimine bariz etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. 0,5cm, 1cm, 2cm, 3,5 cm ve 5 cm'lik mesafelerle sırasıyla %83, %95, %96, %95 ve %96 oranında TOK giderim verimleri gerçekleşmiştir. Bu veriler, elektrot yüzeyinde meydana gelen direkt oksidasyona ek olarak, çözelti içerisinde oluşan indirekt oksidasyonun da önemli olduğunu göstermektedir. Elektrotlar arası mesafenin artırılması ile indirekt oksidasyona da yer açılmış olmaktadır. Dar elektrot mesafesinde, oluşan radikaller birbirleriyle etkileşime girebilmekte ve oksidatif sürecin verimliliğini azaltabilmektedir. Diğer taraftan elektrotlar arası mesafeyi fazla tutmak da elektron akışını zayıflatarak oksidatif türlerin üretimini azaltıp yine verimliliği düşürebilmektedir.

Şekil 4.18 a) incelendiğinde TOK giderim veriminde olduğu gibi PST gideriminde de 0,5 cm haricindeki diğer mesafe değerlerinin birbirlerine yakın giderim verimlerini gösterdiği anlaşılmaktadır. 0,5 cm mesafenin de performansı kötü olmamakla birlikte

%95, 1 cm için %97, 2 cm için %98, 3,5 cm için %97 ve 5 cm için %97 PST giderim verimi gözlenmiştir. Benzokinon ve Hidrokinon giderimini gösteren **Şekil 4.18 b)** ve **c)**'de görüldüğü üzere 0,5 cm mesafe değeri haricindeki bütün değerler neredeyse aynı oluşum ve giderim performanslarını göstermişlerdir.

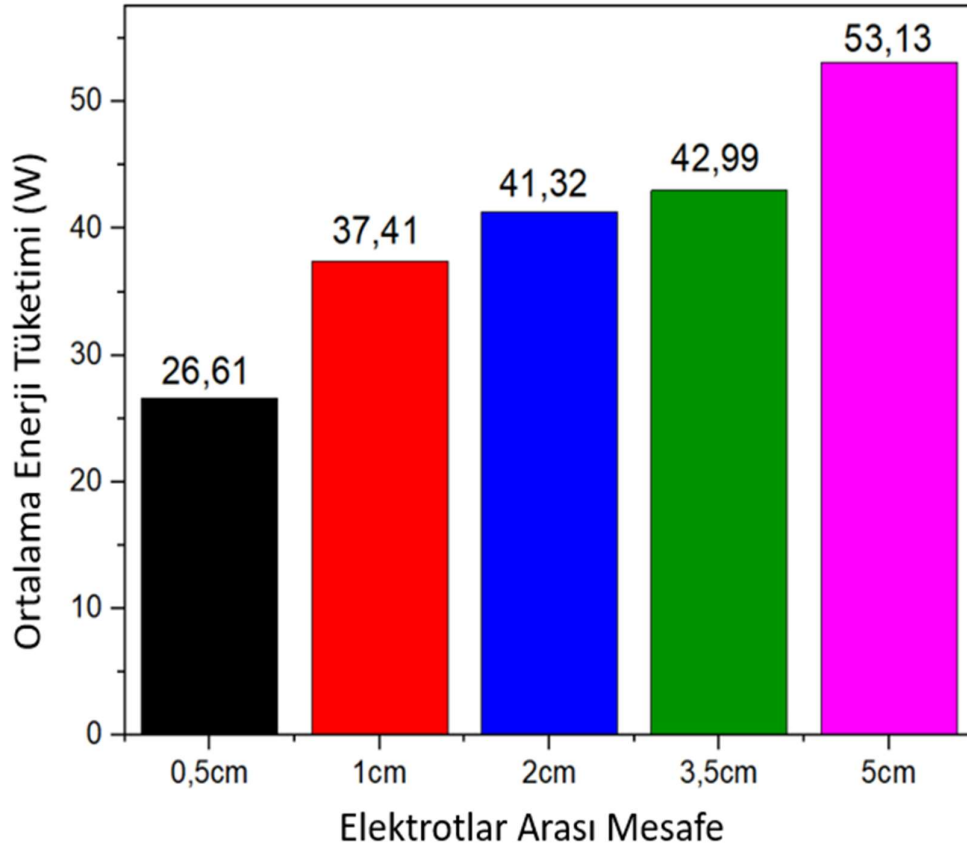


Şekil 4.18: Elektrotlar arası mesafenin a) % PST, b) Benzokinon ve c) Hidrokinon giderim verimine etkisi ($[PST]_0$: 50 ppm, destek elektroliti: $NaNO_3$, akım yoğunluğu: $350A/m^2$, pH:7, iletkenlik: $3500 \mu S/cm$).

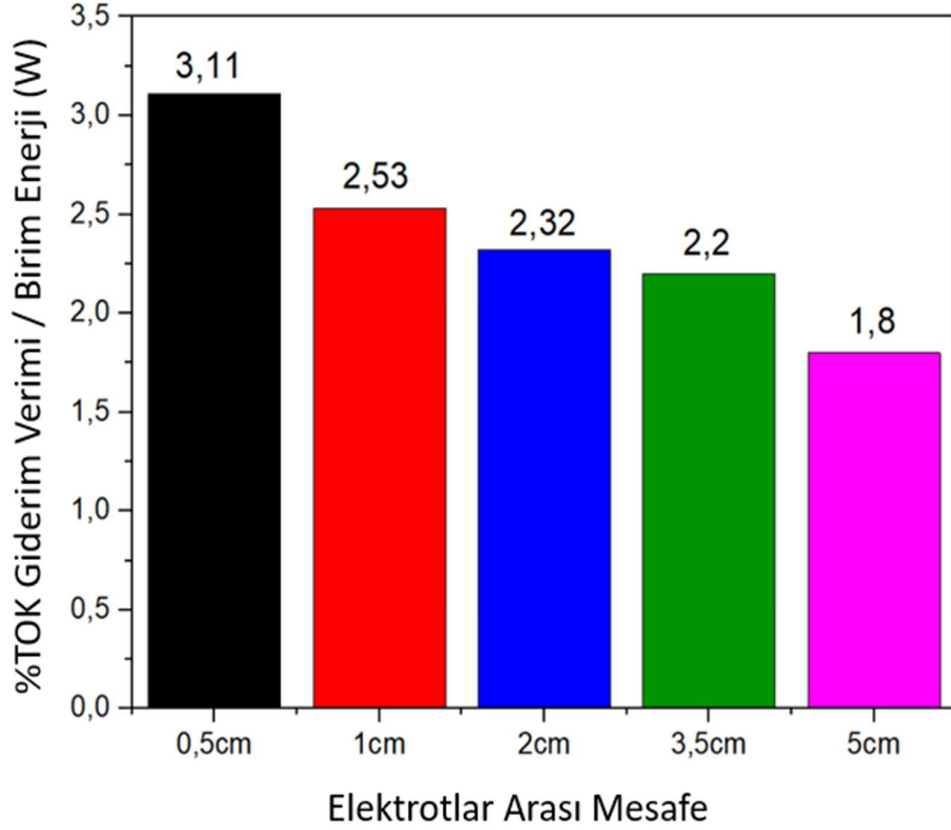


Şekil 4.18: Devamı.

Şekil 4.19 ve 4.20'e bakıldığında enerji açısından en iyi performansın 0,5 cm'lik mesafe tarafından sergilendiği görülmektedir. Elektrotlar arası mesafe optimizasyonundaki amaç elektrotların maksimum polarizasyonu ve oksidasyon sürecinde minimum enerji tüketimini sağlayabilmektir. Özellikle TOK ve PST gideriminde düşük performans gösterdiği için 0,5 cm mesafe değerlendirmede dikkate alınmamıştır. Diğer mesafe değerleri ile de karşılaştırma yapıldığında 2 cm'lik mesafenin TOK ve PST giderim veriminde diğer mesafe değerlerine %1'den fazla üstünlük göstermesi nedeni ile ve işletim kolaylığı da göz önünde bulundurularak 2 cm'lik elektrotlar arası mesafe en uygun değer olarak seçilmiştir.



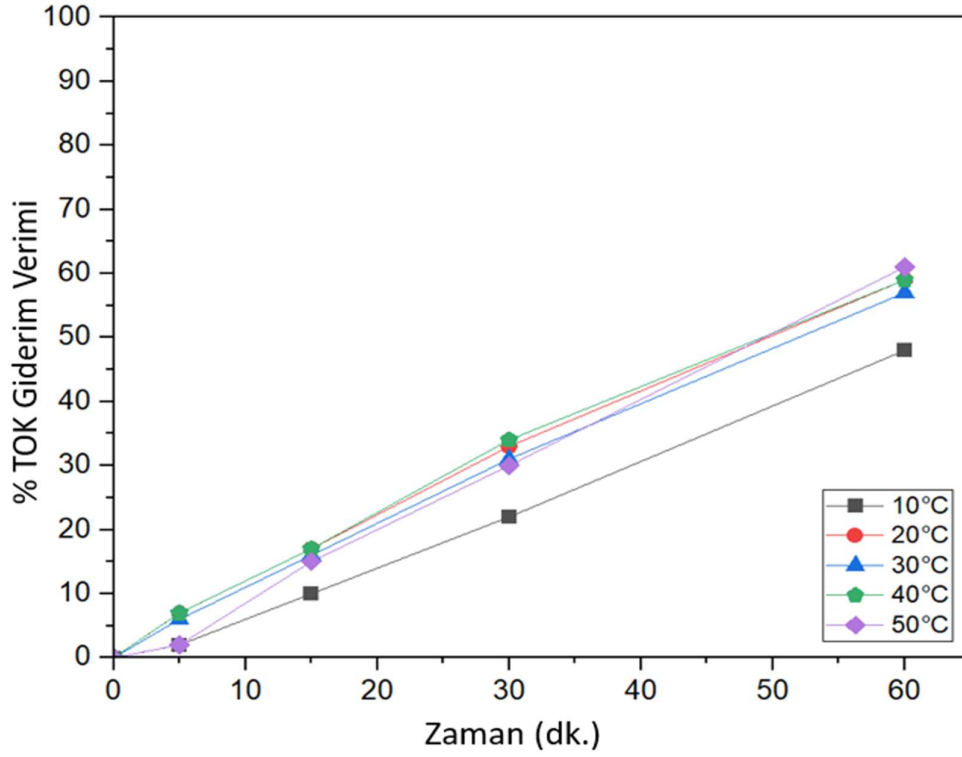
Şekil 4.19: Elektrotlar arası mesafenin enerji tüketimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m², pH:7, iletkenlik: 3500 µS/cm).



Şekil 4.20: Elektrotlar arası mesafenin tüketilen birim enerji başına %TOK giderim verimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m², pH:7, iletkenlik: 3500 µS/cm).

4.1.6. Sıcaklık Çalışmaları

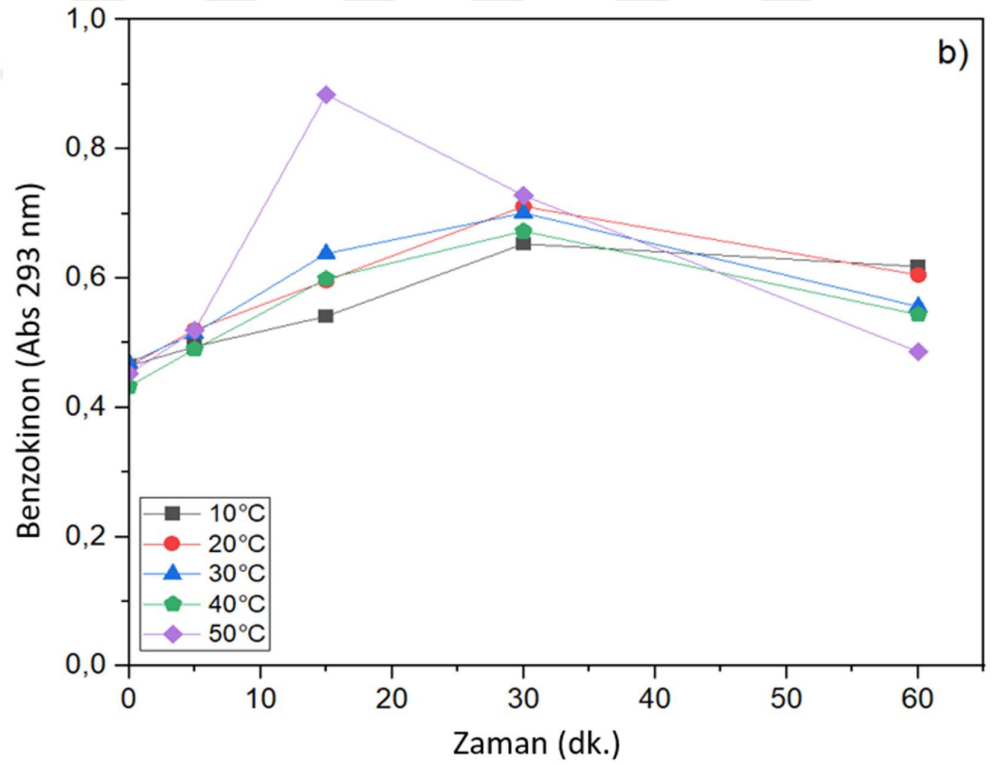
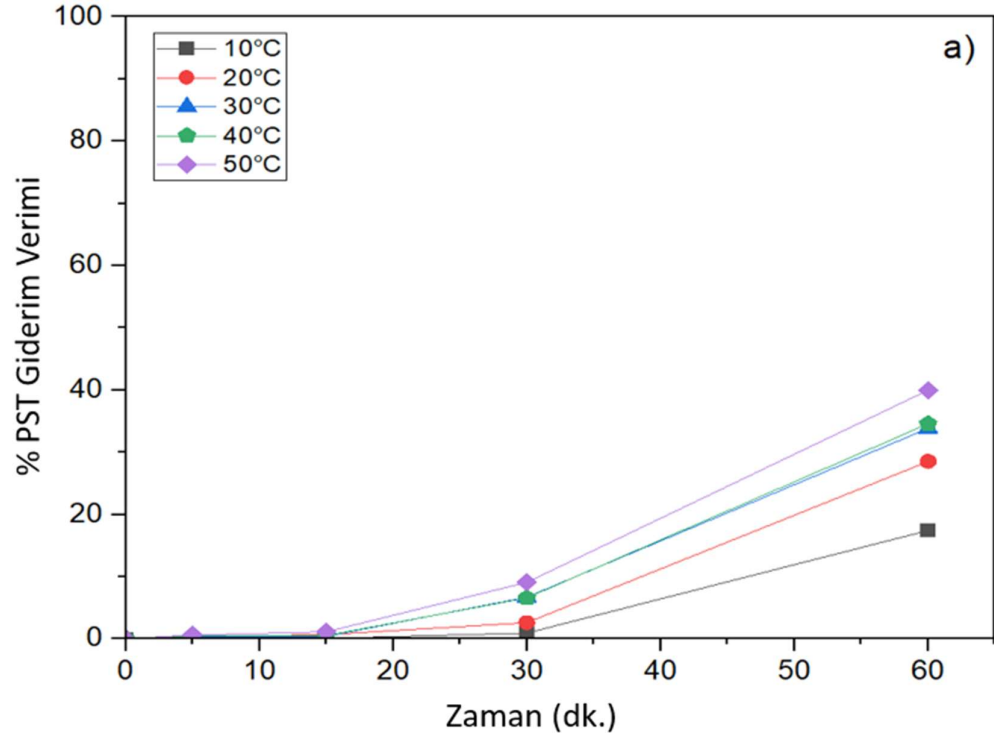
Elektrooksidasyon giderim verimini etkileyen parametrelerden biri de şüphesiz sıcaklıktır. Sıcaklığın sistemimize etkisini incelemek amacıyla 10, 20 30 40 ve 50 °C başlangıç sıcaklıklarında çalışmalar yapılmıştır. Sıcaklık deneyler esnasında sürekli yükseldiği için deney süreleri 60 dk ile sınırlı tutulmuştur. Aşırı sıcaklık artışı olmasını engellemek için gerekli durumlarda buz havuzu kullanılmıştır. Elde edilen veriler aşağıdaki şekillerde sunulmuştur.



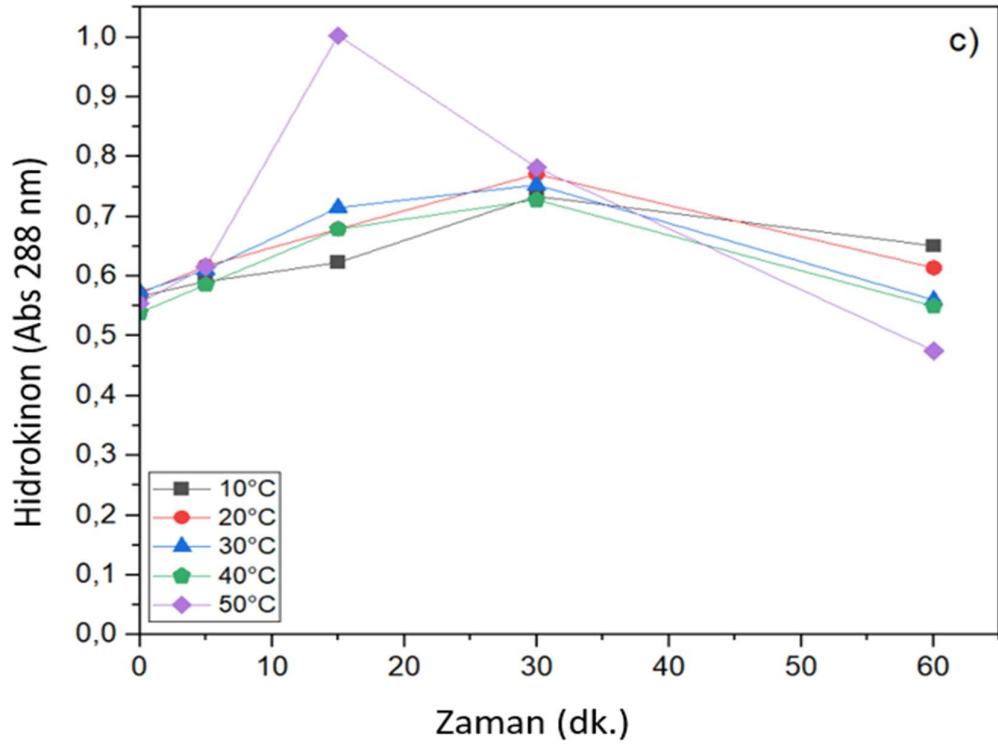
Şekil 4.21: Sıcaklığın %TOK giderim verimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m², pH:7, iletkenlik: 3500 µS/cm, elektrotlar arası mesafe: 2 cm).

Şekil 4.21’de görüldüğü üzere 10 °C haricindeki diğer sıcaklık değerleri %TOK giderim verimi açısından birbirlerine yakın sonuçlar oluşturmuştur. %TOK giderim verimleri 10, 20, 30, 40 ve 50 °C’ler için sırasıyla %48, %59, %57, %59, ve %61 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar elektrokoksidasyonla Parasetamol gideriminde, bizim belirlediğimiz optimum şartlar altında sıcaklık artışının 20 °C’den sonra bariz bir TOK giderim etkisi göstermediğini ortaya koymuştur.

Şekil 4.22 a) ve b)’ye bakıldığında hem PST gideriminde hem de Benzokinon oluşumunda ve gideriminde en iyi performansı %TOK gideriminde olduğu gibi 50 °C’de elde edildiği görülmektedir. 30 ve 40 °C’lerde ise benzer verimler elde edildiği dikkat çekmektedir.



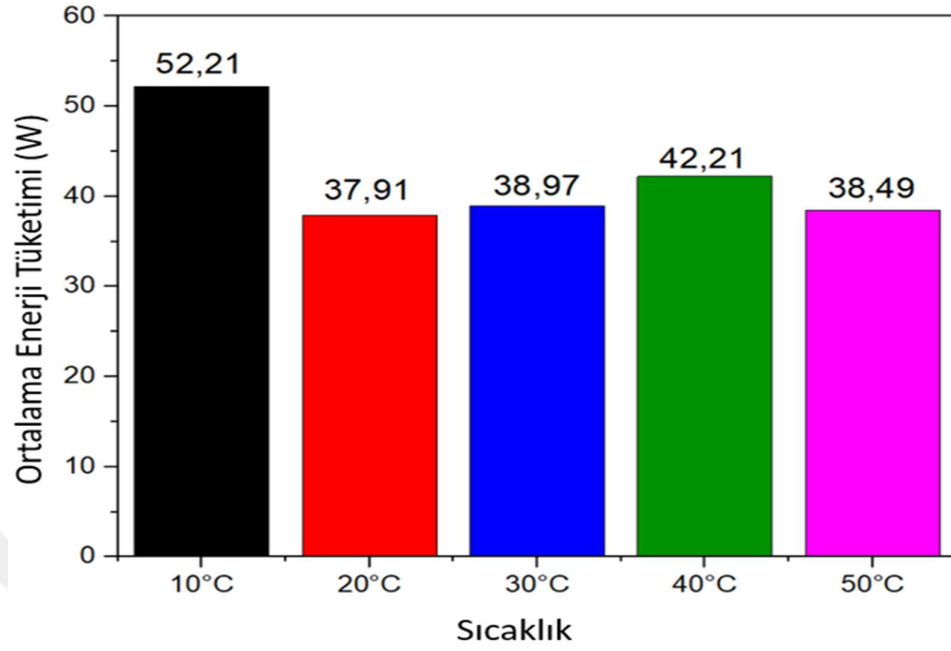
Şekil 4.22: Sıcaklığın a) % PST, b) Benzokininon ve c) Hidrokinon giderim verimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m², pH:7, iletkenlik: 3500 µS/cm, elektrotlar arası mesafe: 2 cm).



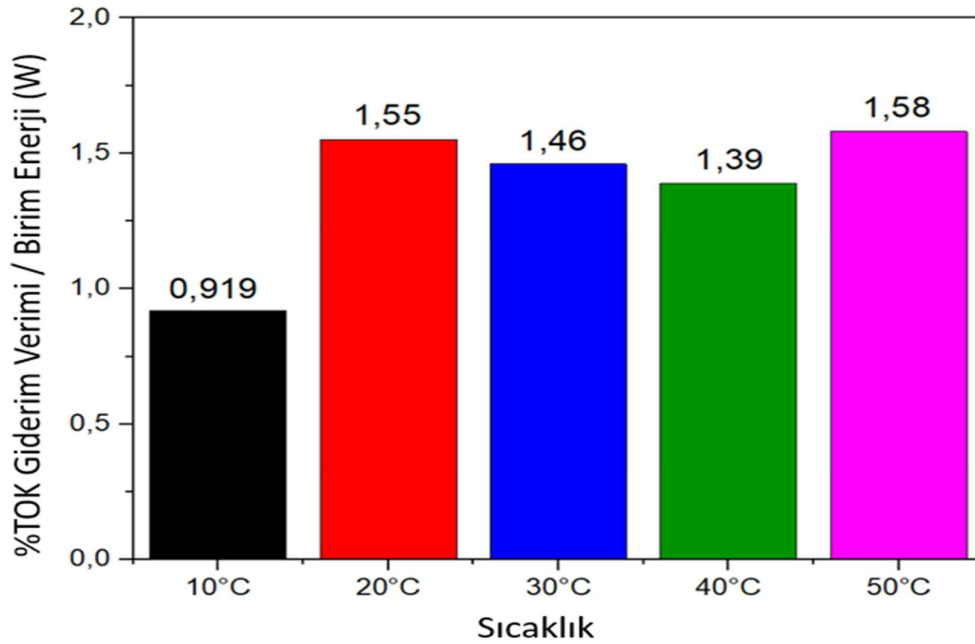
Şekil 4.22: Devamı.

Şekil 4.22 c)'den de Hidrokinon oluşumunda ve gideriminde en iyi performansın 50 °C sıcaklıkta elde edildiği görülmektedir. 30 ve 40 °C'ler ise benzer oluşum ve giderim verimleri göstermişlerdir.

Şekil 4.23 ve 4.24 incelendiğinde ortalama enerji tüketimi açısından ve tüketilen birim enerji başına giderilen %TOK miktarı açısından 50°C'nin en iyi performansı sağladığı görülmektedir. Ardından ise 20 °C başlangıç sıcaklığı gelmektedir. Her ne kadar 50 °C en iyi performansı gösterse de çözeltiye elektrotların da enerji vermesi ile ortam sıcaklığı fazla artmış ve kontrol edebilmek için buz havuzu kullanılmak zorunda kalınmıştır. Ayrıca diğer deneylerimizle kıyaslama yapabilmek için deney süresini 60 dk. ile sınırlı tutmak durumunda kalınmıştır. 50 °C performans bakımından iyi sonuçlar verse de laboratuvar ortamında işletimde sorunlar oluşturmuştur. Dolayısı ile optimum sıcaklık olarak 50 °C'den sonraki en iyi performansı gösteren 20 °C'lik başlangıç sıcaklığı tercih edilmiştir.



Şekil 4.23: Sıcaklığın enerji tüketimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m², pH:7, iletkenlik: 3500 µS/cm, elektrotlar arası mesafe: 2 cm).



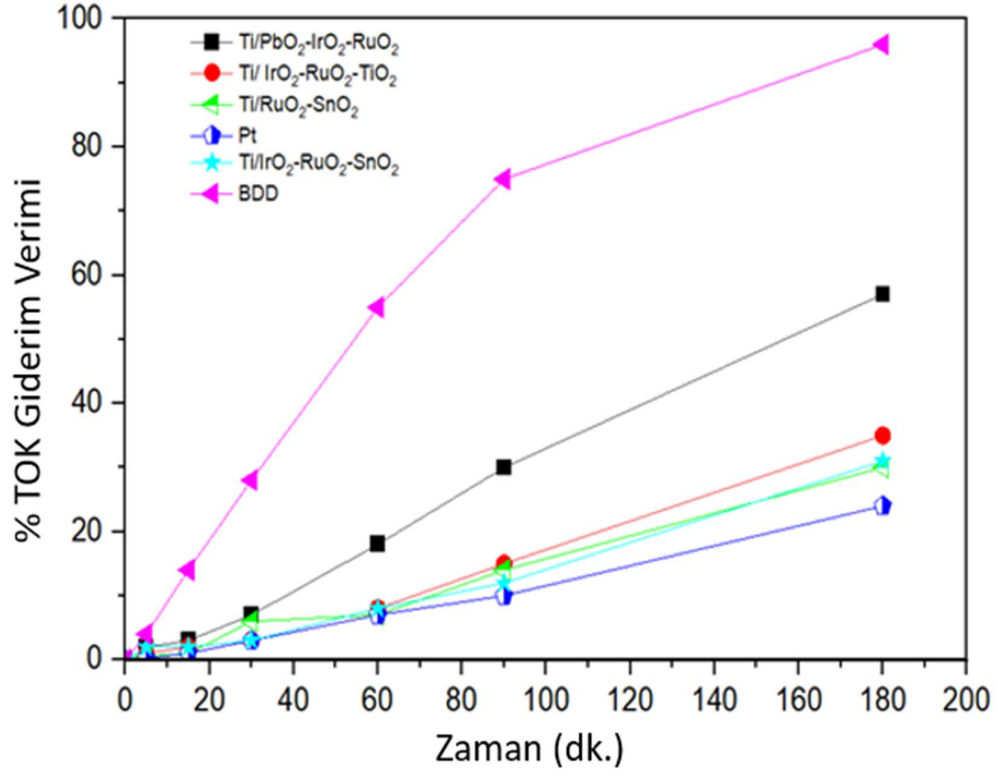
Şekil 4.24: Sıcaklığın tüketilen birim enerji başına %TOK giderim verimine etkisi ([PST]₀: 50 ppm, destek elektroliti: NaNO₃, akım yoğunluğu: 350A/m², pH:7, iletkenlik: 3500 µS/cm, elektrotlar arası mesafe: 2 cm).

4.2. BDD Elektrot ile DSA Elektrotların Karşılaştırılması

BDD anot elektrodu ile yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen; destek elektroliti: NaNO_3 , akım yoğunluğu: 350 A/m^2 , pH:7, iletkenlik: $3500 \mu\text{S/cm}$, elektrotlar arası mesafe: 2 cm ve 20°C sıcaklık optimum şartları ile işletilen elektrooksidasyon prosesinde 5 farklı DSA elektrot (Pt , $\text{Ti/RuO}_2\text{-SnO}_2$, $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$, $\text{Ti/PbO}_2\text{-IrO}_2\text{-RuO}_2$, $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2$) anot olarak kullanılarak sentetik Parasetamol giderimi, Toplam Organik Karbon giderimi, oluşan yan ürünlerin giderimi verimleri ve enerji tüketimi parametreleri BDD anot elektrotunun performansı ile kıyaslanmıştır. Kıyaslama sonucunda en iyi performansı gösterdiği belirlenen DSA elektrot ile BDD elektrot, Parasetamol içeren gerçek atıksu arıtımında denenmiş ve performans karşılaştırması yapılmıştır.

4.2.1. BDD ve DSA Elektrotların Sentetik Atıksu Performansının Karşılaştırması

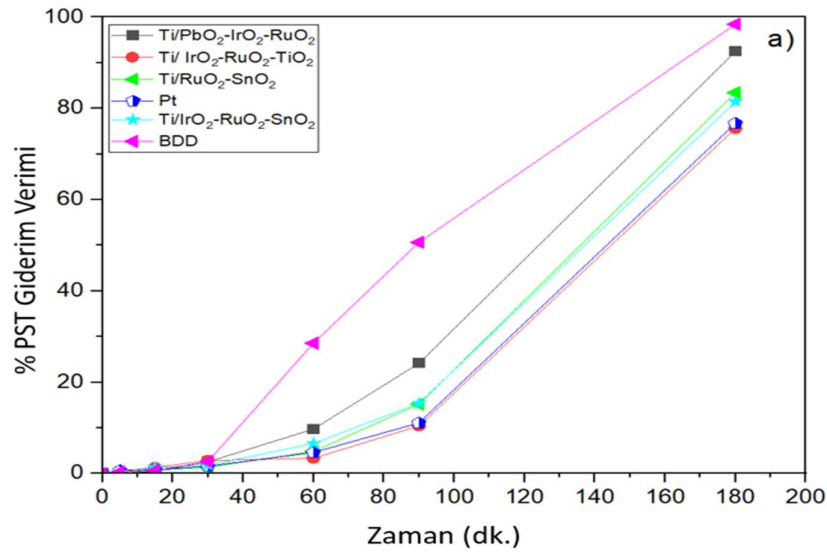
Çalışmanın bu kısmında deneyler paslanmaz çelik katot elektrotu ve BDD, $\text{Ti/RuO}_2\text{-SnO}_2$, $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$, $\text{Ti/PbO}_2\text{-IrO}_2\text{-RuO}_2$, $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2$, Pt anot elektrotları sırayla kullanılarak 50 mg/L sentetik PST atıksuyu ile gerçekleştirilmiştir. Analizler için örnekler 0, 5, 15, 30, 60, 90 ve 180. dakikalarda alınmıştır. PST (%) giderim verimi, PST'nin yan ürünleri BQ ve HQ giderimi, TOK (%) giderim verimi, enerji tüketimi ve tüketilen birim enerji (Watt) başına TOK (%) giderim verimi incelenmiştir. Ayrıca HPLC ve toksisite sonuçları da kıyaslanmıştır. Elde edilen veriler aşağıda verilen şekillerde sunulmuştur.



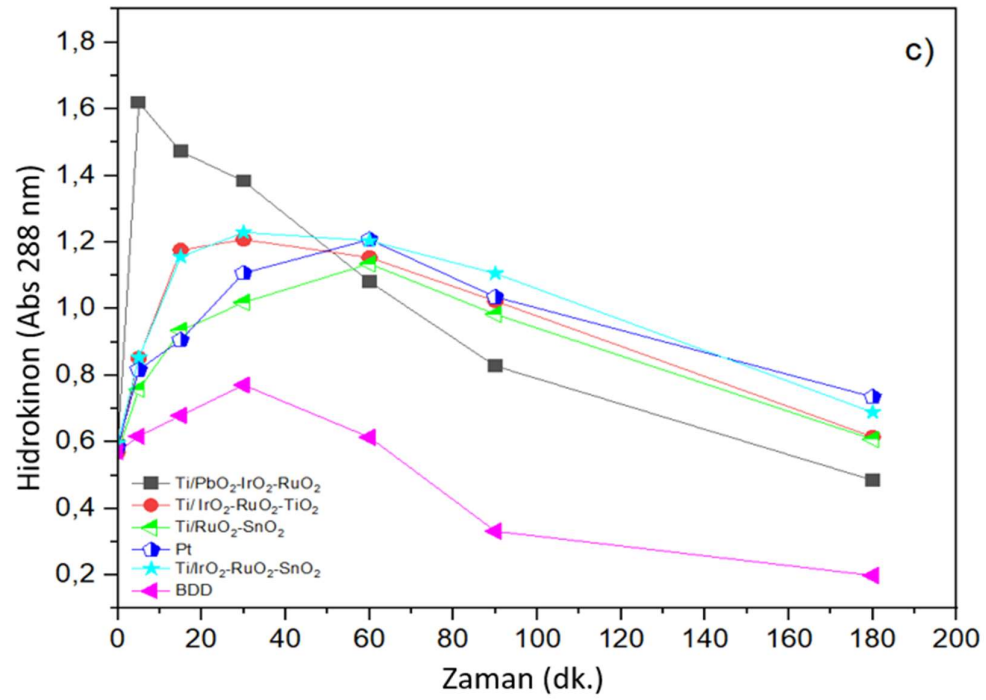
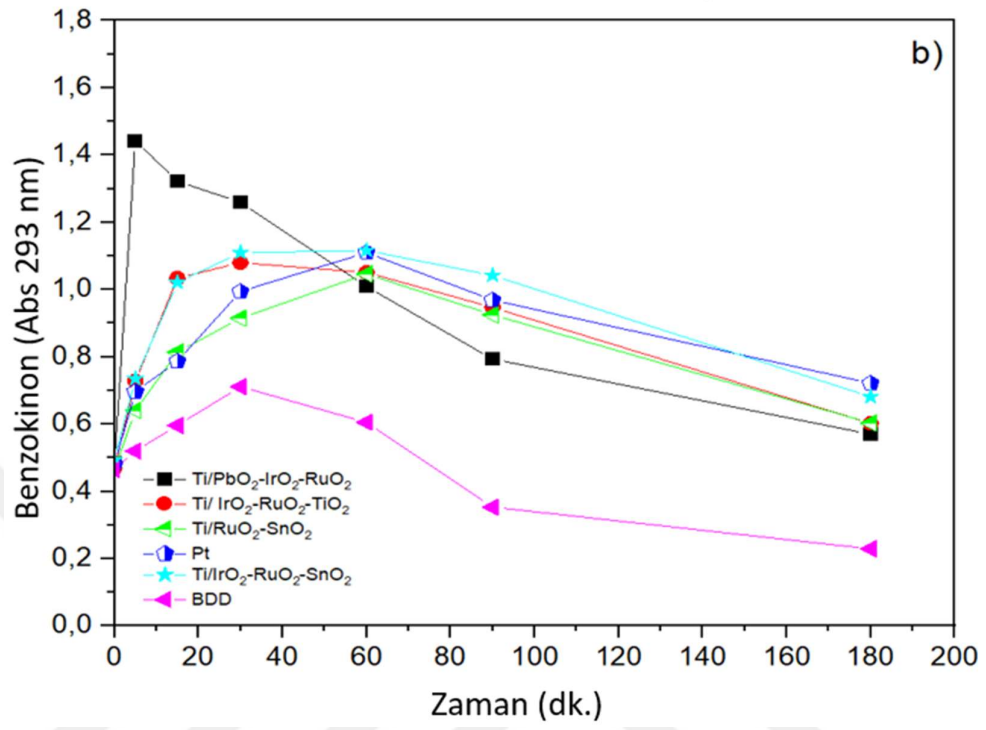
Şekil 4.25: Anot elektrot türünün optimum şartlar altında %TOK giderim verimine etkisi.

Şekil 4.25'te görüldüğü gibi, sentetik atıksu için en etkili elektrot BDD anodu olup %96 TOK giderimi sağlamıştır. BDD'den sonra en iyi TOK giderim verimi sağlayan DSA elektrotların etki kıyaslaması $\text{Ti/PbO}_2\text{-IrO}_2\text{-RuO}_2 > \text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2 > \text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2 > \text{Ti/RuO}_2\text{-SnO}_2 > \text{Pt}$ şeklindedir. TOK giderim verimleri ise sırasıyla $\%57 > \%35 > \%31 > \%30 > \%24$ 'tür. DSA elektrotları arasında $\text{Ti/PbO}_2\text{-IrO}_2\text{-RuO}_2$, BDD elektrotundan sonra en yüksek TOK giderim verimi sağlayan anot elektrot olmuştur. Literatür incelendiğinde, elde edilen sonuçlarla uyumlu olarak BDD anotunun döngüsel voltametre (cyclic voltammetry) değerinin yaklaşık 2.2–2.6 V aralığında olduğu görülmektedir [146], [147]. PbO_2 katkılı elektrotlar ise 1.78–2.09 V aralığında döngüsel voltametre değerlerine sahiptir [148], [149], [150]; $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2$ elektrotları 1–1.2 V [151], $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$ yaklaşık olarak 1–1.2 V aralığında [152], [153]; $\text{Ti/RuO}_2\text{-SnO}_2$ elektrotları 0.75–1.1 V [154] ve Pt elektrot ise yaklaşık 1 V [122] değerine sahiptir.

Şekil 4.26 a) incelendiğinde, deneylerin başında PST'nin giderilmeye başlandığı ve 180. dakikada BDD anodu ile %99, Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ anodu ile %92 giderim verimi sağlandığı görülmektedir. Diğer anotların % PST giderim verimleri ise Ti/RuO₂-SnO₂ için %83, Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂ için %81, Pt için %76 ve Ti/IrO₂-RuO₂-TiO₂ için %75 olarak bulunmuştur. PST'nin parçalanmasıyla birlikte, BQ ve HQ yan ürünlerinin oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir. **Şekil 4.26 b) ve c)**, BDD elektrotunun 30. dakikada yan ürünlerin mineralizasyonuna başladığını ve 180. dakikada %68 BQ ve %75 HQ mineralizasyonu gerçekleştirdiğini göstermektedir. Ancak, DSA elektrotlarında yan ürün oluşumunun mineralizasyondan daha fazla olduğu ve 60. dakikadan sonra yan ürünlerin mineralizasyonuna başladığı görülmüştür, fakat hiçbirisi BDD anot elektrotu kadar etkili olamamıştır. **Şekil 4.26 b) ve c)**'de görülebileceği üzere, Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂, BDD elektrotuna en yakın performansı gösteren DSA elektrotudur ve 180. dakikada %60 BQ ve %70 HQ giderimi gerçekleştirmiştir. BDD ve DSA elektrotlarla yapılan PST arıtımında yan ürün oluşumunun başlangıçtan itibaren gerçekleştiği ve mineralizasyonun 30. dakikadan itibaren başladığı gözlemlenmiştir. BDD elektrotunun gerçekleştirdiği etki, esasen BDD elektrotunun yüksek oksijen aşırı potansiyeline sahip olmasından ve bu nedenle daha fazla ·OH radikali üretebilmesinden kaynaklanmaktadır; bu da genellikle direkt oksidasyonun baskın olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.26: Anot elektrot türünün optimum şartlar altında a) % PST, b) Benzokinon ve c) Hidrokinon giderim verimine etkisi.



Şekil 4.26: Devamı.

Literatürde, BDD elektrotunun DSA elektrotlarına kıyasla organik madde giderimi açısından üstün olduğu birçok defa bildirilmiştir. Ancak, Pb katkılı elektrotların giderim performansının (Ti/PbO₂-IrO₂, Ti/PbO₂-RuO₂, Ti/PbO₂ gibi) BDD elektrotlara yaklaşılabildiği de belirtilmiştir [120], [139], [155], [156].

Tablo 4.1: Elektrot türlerinin O₂ oluşum potansiyelleri ile TOK giderim verimlerinin karşılaştırılması.

Elektrot Türü	TOK Giderim	O ₂ Oluşum
	Verimi (%)	Potansiyeli (V)
BDD	96	2.2-2.6
PbO₂ katkılı	57	1,78-2.09
Ti/IrO₂-RuO₂-TiO₂	35	1-1.2
Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂	31	1-1.2
Ti/RuO₂-SnO₂	30	0,75-1.1
Pt	24	1

Tablo 4.2: Sentetik atıksuda giderim verimlerinin karşılaştırılması.

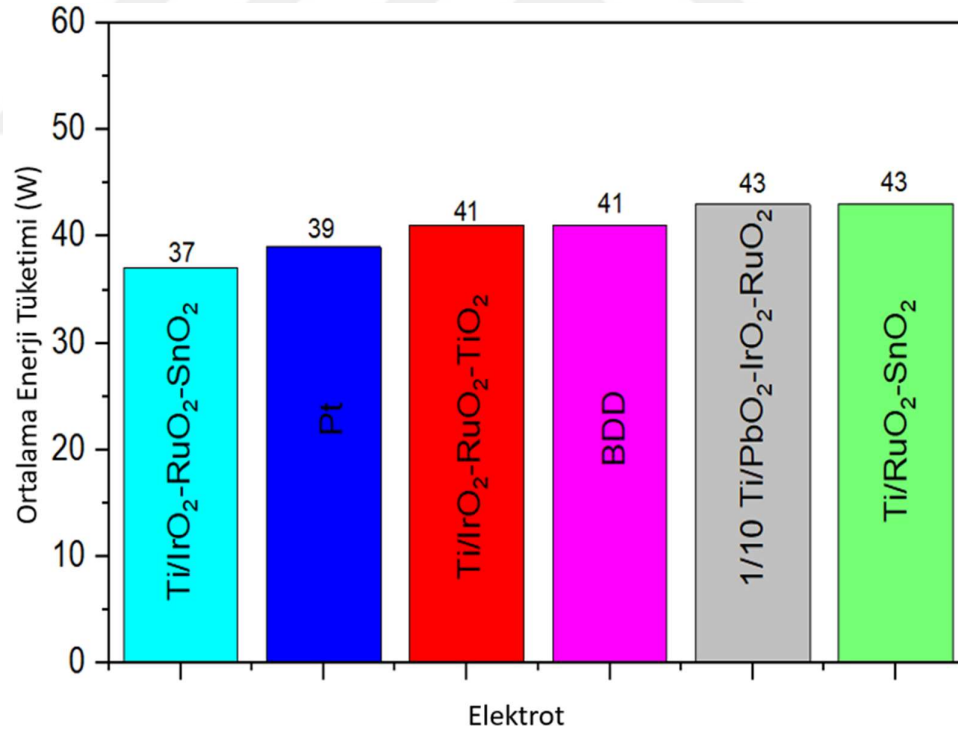
Parametre	Giderim Verimi (%)	
	Ti/IrO ₂ -RuO ₂ -PbO ₂	BDD
PST	92	99
BQ	60	68
HQ	70	75
TOK	57	96

Sentetik atıksu ile elde edilen giderim verimlerin özetlendiği **Tablo 4.1** ve **4.2** incelendiğinde, bu çalışmada ilk kez kullanılan Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ DSA elektrotunun, literatürde daha önce çalışılan DSA elektrotlara kıyasla çok daha iyi bir performans gösterdiği görülmektedir. Bu elektrot, **Tablo 4.2**'de görülebileceği üzere, PST giderimi ve yan ürün mineralizasyonu açısından BDD elektrotuna oldukça yakın bir verimlilik sergilemiştir. Bu sonuçlar, Pb, Ir ve Ru katkılı DSA elektrotlarının yaygın kullanımını teşvik etme açısından oldukça umut vericidir. Ancak, TOK giderim verimi

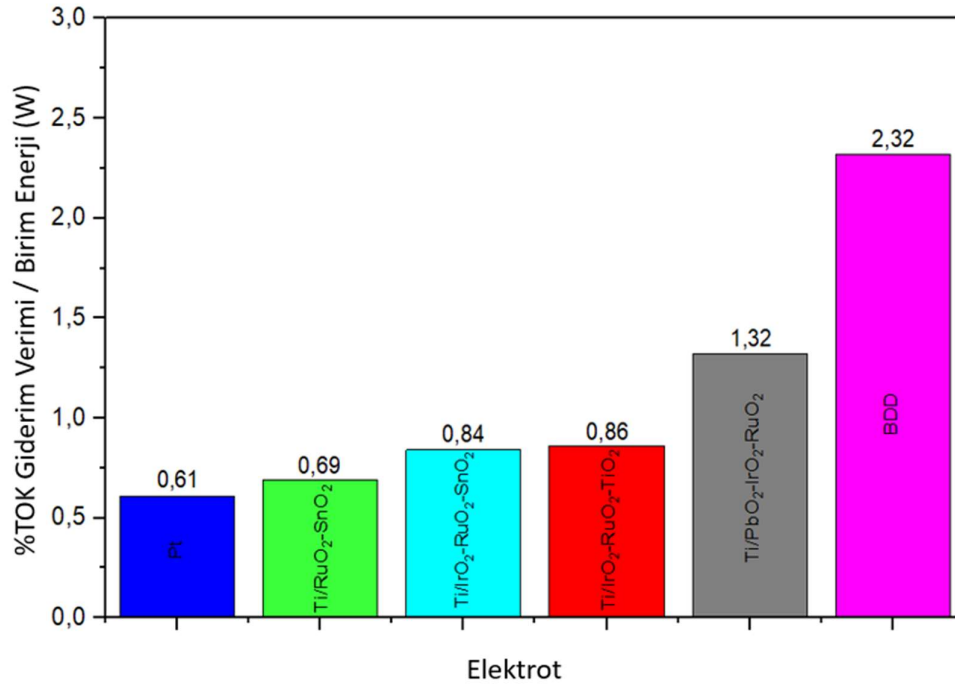
bakımından hâlâ BDD elektrotun performansına ulaşamadığı ve geliştirilmesi gerektiği de bir gerçektir.

Şekil 4.27'den anlaşılabacağı üzere tüm elektrotların enerji tüketimlerinin birbirine oldukça yakın olduğu ve hatta BDD ile Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ elektrotlarının aynı miktarda enerji tükettiği gözlemlenmiştir. Bir elektrodun verimliliği, kirleticileri en yüksek seviyede giderirken enerji tüketimini minimumda tutma yeteneği ile belirlenir.

Şekil 4.28'de görüldüğü üzere, BDD elektrodu, tüm DSA elektrotlarına kıyasla tüketilen birim enerji başına %2,32 TOK giderim verimi ile en iyi performansı göstermiştir. En düşük performansı ise 0,61 ile Pt elektrotu sergilemiştir. Pt'yi 0,69 ile Ti/RuO₂-SnO₂, ardından 0,84 ile Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂ ve 0,86 ile Ti/IrO₂-RuO₂-TiO₂ takip etmiştir. DSA elektrotları arasında en iyi tüketilen birim enerji başına %TOK giderim performansı, 1,32 ile Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ elektroduna aittir.

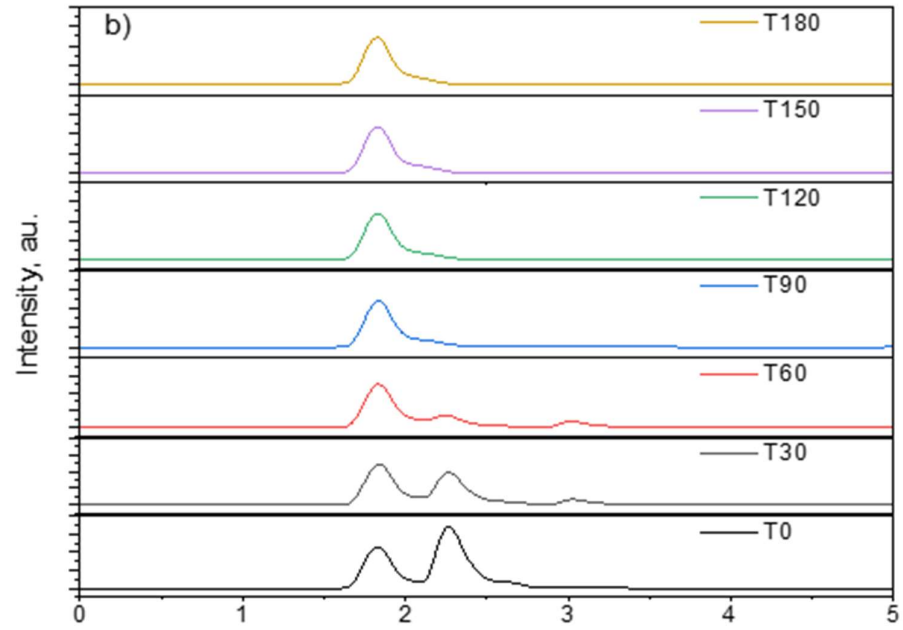
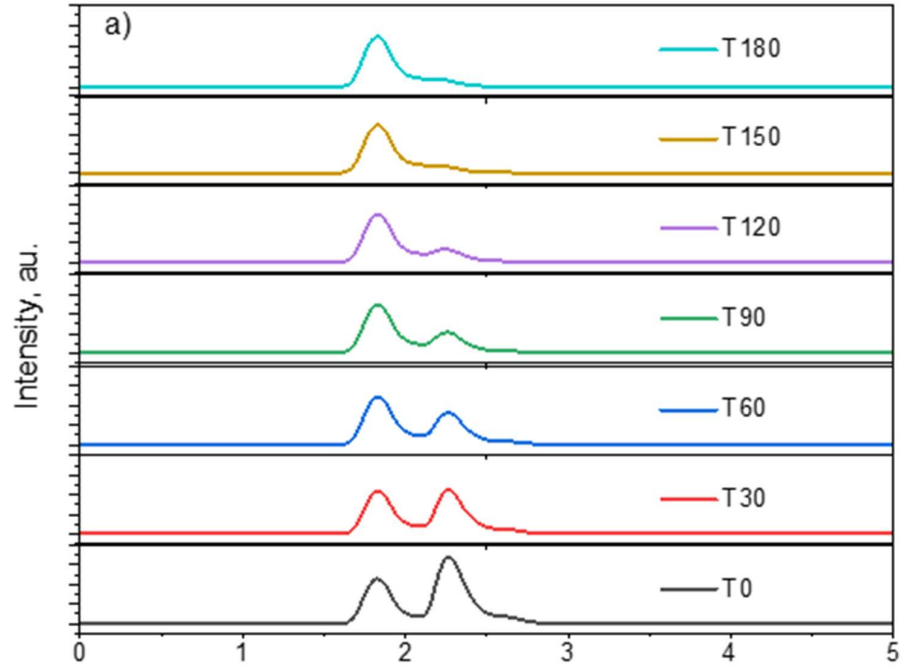


Şekil 4.27: Anot elektrot türünün optimum şartlar altında enerji tüketimine etkisi.



Şekil 4.28: Anot elektrot türünün optimum şartlar altında tüketilen birim enerji başına %TOK giderim verimine etkisi.

Çalışmanın bu kısmında, PST giderimi HPLC analizleri ile de izlenmiştir. HPLC ile elde edilen gerçekçi sonuçlar **Şekil 4.29**'da gösterilmiştir. 2. dakikadan önce görülen ilk pik NaNO₃'ye, 2. dakikadan sonra görülen pik ise PST'ye aittir.



Şekil 4.29: Optimum şartlar altında a) Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ ve b) BDD elektrot ile PST gideriminde HPLC analiz sonuçları.

BDD elektrodu ile çalışıldığında, PST piki, PST'nin hızlı bir şekilde giderilmesi sayesinde 90. dakikada tamamen kaybolmuştur. Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ elektrodu ile ise, PST pikinin kaybolması 120. dakikada gözlemlenmiştir. Bu durum, her iki elektrodun da PST gideriminde başarılı olduğunu göstermektedir. Diğer elektrotlar tarafından üretilen yan ürünlere ait piklerin görünmemesi ise, bu iki elektrotun direkt oksidasyon yolunu izlediklerini göstermektedir.

PST giderim verimliliği açısından oldukça başarılı olan BDD elektrodu gibi, Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ elektrodu da benzer sonuçlar vermektedir. Ti-tabanlı elektrotlar, PST giderimi sırasında yan ürünler üretirken, BDD elektrotları direkt oksidasyon mekanizması ile çalışmaktadır [157], [158], [159], [160].

Optimizasyon çalışmalarından farklı olarak bu kısımda toksisite kıyaslaması da yapılmıştır. Başlangıç kontrol örneğine dayalı olarak gerçekleştirilen toksisite analizinde, mortalite değerleri atık suyun toksisite düzeyini göstermekte olup, bu değerler bakteri sayısında %50 azalma olarak kabul edilmektedir. En yüksek oksidasyon verimliliğine sahip örneğin giriş ve çıkış akımlarındaki toksisite düzeylerinin belirlenmesinde biyolojik gösterge organizması olarak *Daphnia magna* kullanılmıştır.

Tablo 4.3, atıksuyun Ti/IrO₂-RuO₂-PbO₂ ve BDD anot elektrotları ile arıtılması sonucunda elde edilen çıkış sularının farklı seyreltme oranlarıyla oluşturduğu inhibisyon oranlarını göstermektedir. Tablo incelendiğinde, her iki elektrotun da mortalite üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğu açıkça görülmektedir.

Toksisite çalışmasında, Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ elektrodu daha olumlu sonuçlar vermiştir. **Tablo 4.3**'e göre, BDD elektrodu ile çalışılan atık su, %2'lik bir seyreltme oranında dahi tamamen toksik bulunmuştur. Öte yandan, Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ elektrodu ile arıtılmış suyun tam toksik etki gösterdiği seyreltme oranı %12,5 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, literatürde yer alan çalışmalarda [161], NaNO₃ elektrolitleri kullanımının toksisiteyi artırıcı bir etki gösterdiği de rapor edilmiştir. BDD elektrotlarının daha fazla radikal üretmesi, bu elektrotların *Daphnia magna* üzerinde daha yüksek toksik etki göstermesine neden olmuş olabilir.

Tablo 4.3: BDD ve Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ elektrotlarının toksisite sonuçları.

(%)Atıksu Konsantrasyonu	Mortalite %	
	Ti/IrO ₂ -RuO ₂ -PbO ₂	BDD
0	0	0
1	20	80
2	40	100
3,12	60	100
6,25	80	100
12,5	100	100
100	100	100

DSA elektrotlar ve BDD anot elektrotunun sentetik PST atıksuyu arıtımı denemelerinde elde edilen sonuçlar ışığında BDD anota giderim ve enerji tüketim verimleri açısından ulaşamasa da performansı yaklaşabilen DSA elektrot olarak Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ belirlenmiştir. Çalışmamızın bir sonraki aşaması olan gerçek PST atık suyunun elektrooksidasyon yöntemi ile arıtılma denemelerinde BDD ve Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ anot elektrotlarının kullanılmasına karar verilmiştir.

4.2.2. BDD ve Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ Anot Elektrotların Gerçek Atıksu Performansının Karşılaştırması

Çalışmanın bu kısmında deneyler paslanmaz çelik katot elektrotu ve BDD, Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ anot elektrotları sırayla kullanılarak Kocaeli-Türkiye’de bulunan Atabay İlaç ve Kimya Sanayi A.Ş.’den temin edilen gerçek atıksu ile yapılmıştır. Deneyler, ön arıtma uygulanmadan doğrudan kullanılan gerçek PST atık suyu ile optimum şartlarda gerçekleştirilmiştir. Analizler için örnekler 0, 5, 15, 30, 60, 90 ve 180. Dakikalarda alınmıştır. PST (%) giderim verimi, PST’nin yan ürünleri BQ ve HQ giderimi, TOK (%) giderim verimi, enerji tüketimi ve tüketilen birim enerji (Watt) başına TOK (%) giderim verimi incelenmiştir.

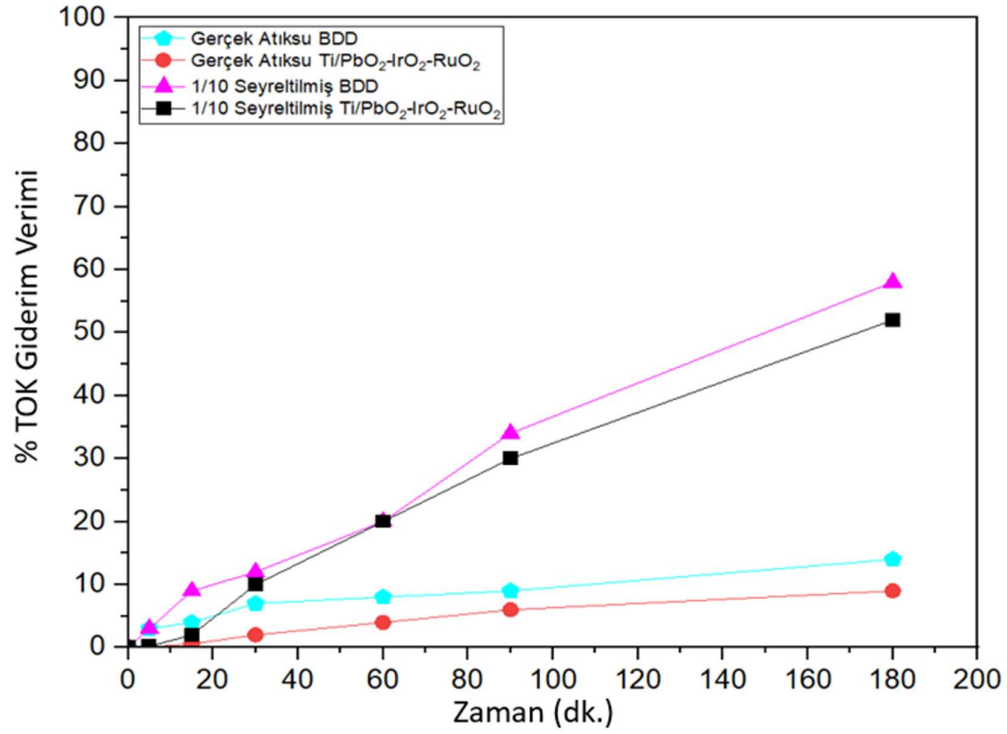
PST atık suyun giderimi, BDD ve Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ elektrotları (sentetik atık su ile yapılan çalışmalarda en iyi performansı gösteren DSA) kullanılarak aynı deneysel

koşullarda değerlendirilmiştir. Ancak, gerçek atık suyun çok yüksek düzeyde toplam organik karbon (TOC: 13.830 mg/L), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ: 69.200 mg/L) ve askıda katı madde (AKM) içeriğine sahip olması nedeniyle, **Şekil 4.30**'da görüldüğü gibi elektrot pasivasyonu meydana gelmiş ve BDD anodunun kullanıldığı deneylerde dahi giderim sağlanamamıştır.



Şekil 4.30: Pasivize olmuş BDD elektrodu.

Gerçek atık suda karşılaşılan bu olumsuzluklar nedeniyle, literatürdeki çalışmalarda da olduğu gibi, pasivasyonu önlemek ve biyolojik atık su çıkışını simüle etmek amacıyla, [162] atık suya filtrasyon ve 1/10 oranında seyreltme işlemleri uygulanmıştır. Bulgular ham ve seyreltilmiş atıksu sonuçlarını içerecek halde aşağıdaki şekillerde sunulmuştur.



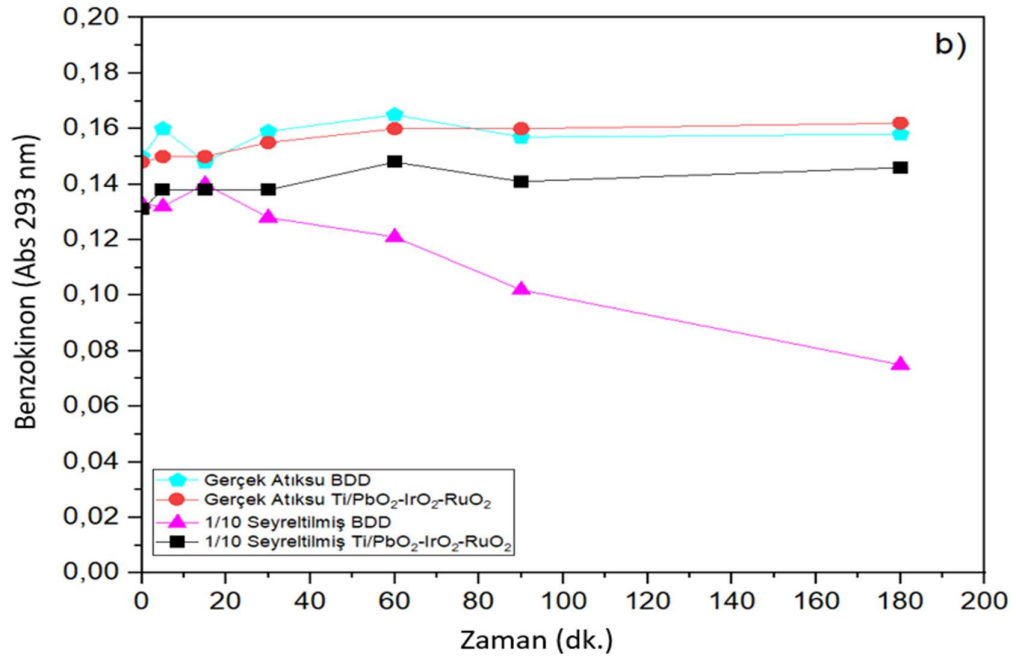
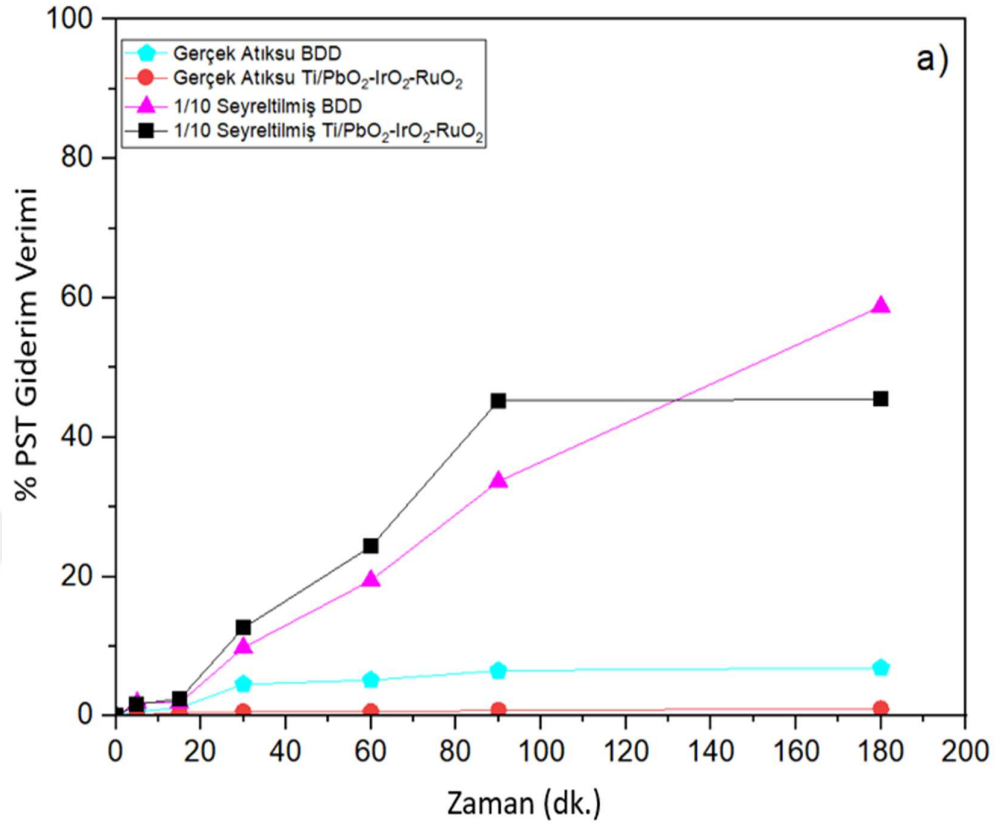
Şekil 4.31: BDD ve Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ anot elektrotlarının gerçek atık su ve 1/10 seyreltilmiş atık suda TOK (%) giderim veriminin karşılaştırılması.

Şekil 4.31, %TOK giderim veriminin deney süresine bağlı olarak nasıl değiştiğini göstermektedir. 180 dakikalık elektrooksidasyon işlemi sonucunda, gerçek atık suda elde edilen TOK giderimi BDD elektrodu ile %15, Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ elektrodu ile ise %9 düzeyindedir. Elde edilen bu veriler ışığında, atık suyun seyreltme ile arıtılmasının, işlenmemiş atık suyun deşarjıyla ilişkili riskleri azaltmada etkili olabileceği düşünülmektedir; zira TOK ve AKM konsantrasyonları oldukça yüksektir. Ayrıca, elektrooksidasyon işleminden önce biyolojik olarak arıtılmış PST atık suyunu simüle edebilmek adına uygun seyreltme oranının belirlenmesi, muhtemel ölçekleme ve uygulama açısından oldukça önemlidir. Seyreltme, özellikle bazı durumlarda deşarj kriterlerinin sağlanması açısından oldukça kritik bir faktördür. Nitekim, PST gibi yüksek kirlilik içeren atık su çalışmalarında, organik kirleticilerin etkin şekilde giderilmesi için çoklu ön arıtma ya da ardışık hibrit proseslerin uygulanması gerekebilmektedir [163], [164]. Bu nedenle hem gerçek hem de seyreltik atık su için elektrooksidasyon süreçleri kıyaslanmıştır.

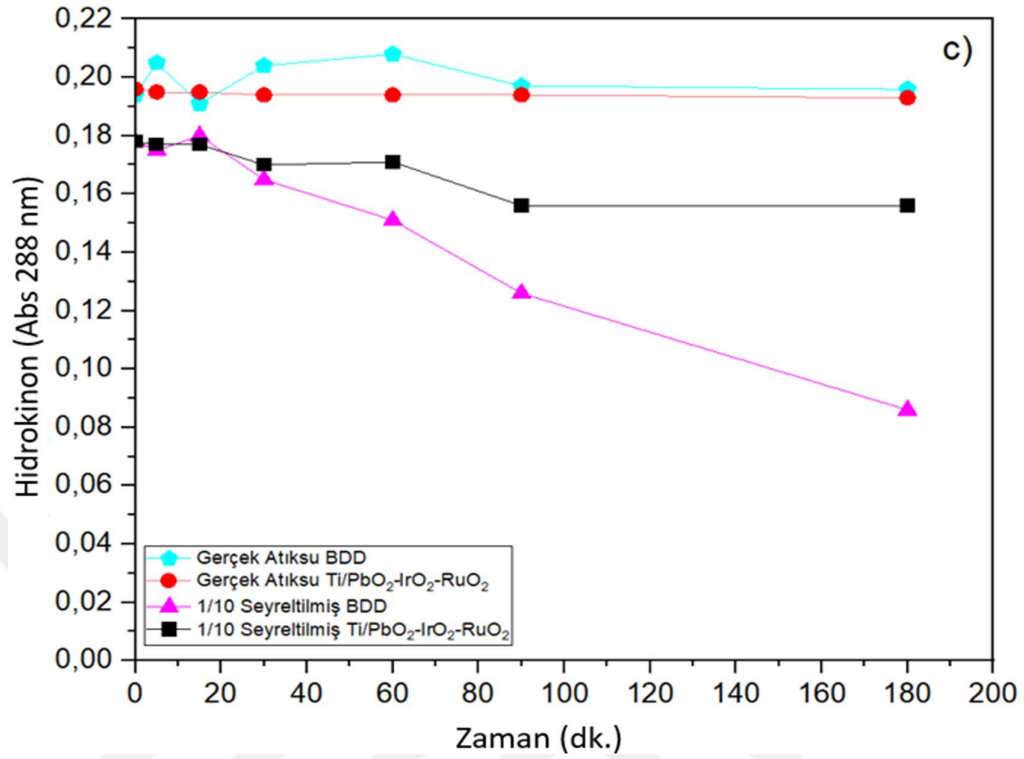
1/10 oranında seyreltilmiş atık su için %TOK giderim verimi, BDD elektrodu ile %58, Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ DSA elektrodu ile ise %52 olarak belirlenmiştir. Literatürde yapılan birçok çalışma, DSA elektrotlarının özellikle Cl⁻ iyonları içeren elektrolitlerle kullanıldığında daha etkili olduğunu göstermektedir [165], [166], [167].

Şekil 4.32 a)'da görüldüğü üzere, seyreltilmemiş gerçek atıksu ortamında Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ anodu için PST giderim verimi gerçekleşmemiştir. BDD anodu kullanıldığında ise, PST gideriminde yaklaşık %8'lik etkisiz bir giderim verimi elde edilebilmiştir. Atıksuyun 1/10 oranında seyreltilmesi durumunda, BDD ve Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ elektrotları sırasıyla %59 ve %53 oranlarında PST giderimi sağlamışlardır. Her iki durumda da BDD elektrodu daha yüksek giderim verimi sunmuştur. Bu bulgular, çözelti fazında meydana gelen reaksiyonların oksidasyon sürecine olan etkisini işaret etmektedir.

Benzer bir eğilim, **Şekil 4.32 b)**'de sunulan BQ elektrooksidasyonu verilerinde de gözlemlenmektedir. Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ elektrotları ile hem gerçek hem de seyreltilmiş atıksu ortamlarında BQ giderimi etkin olmamıştır. Diğer taraftan, BDD elektrodu ile yapılan deneylerde, 1/10 oranında seyreltilmiş PST içeren atıksu ortamında BQ'nun %44 oranında mineralize edildiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.32: BDD ve Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ anot elektrotlarının gerçek atık su ve 1/10 seyreltilmiş atık suda a) % PST, b) Benzokininon ve c) Hidrokinon giderim veriminin karşılaştırılması.



Şekil 4.32: Devamı.

Şekil 4.32 c) ise, HQ bileşiğinin gerçek atıksu ortamında her iki elektrot tipiyle gerçekleştirilen mineralizasyon sonuçlarını göstermektedir. Daha önceki bulgularla benzer biçimde, Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ elektrodu ile seyreltilmiş ortamlarda HQ mineralizasyonu sınırlı kalmıştır. Buna karşılık, BDD elektrodu, HQ bileşiğinin %52 oranında mineralizasyonu ile, özellikle seyreltilmiş ortamlarda daha yüksek bir oksidasyon performansı sergilemiştir. Bu sonuçlar, BDD elektrotlarının, PST'nin başlıca bozunma ürünleri olan BQ ve HQ'nun ileri oksidasyonu açısından DSA elektrotlara nazaran daha etkili bir elektrot materyali olduğunu göstermektedir.

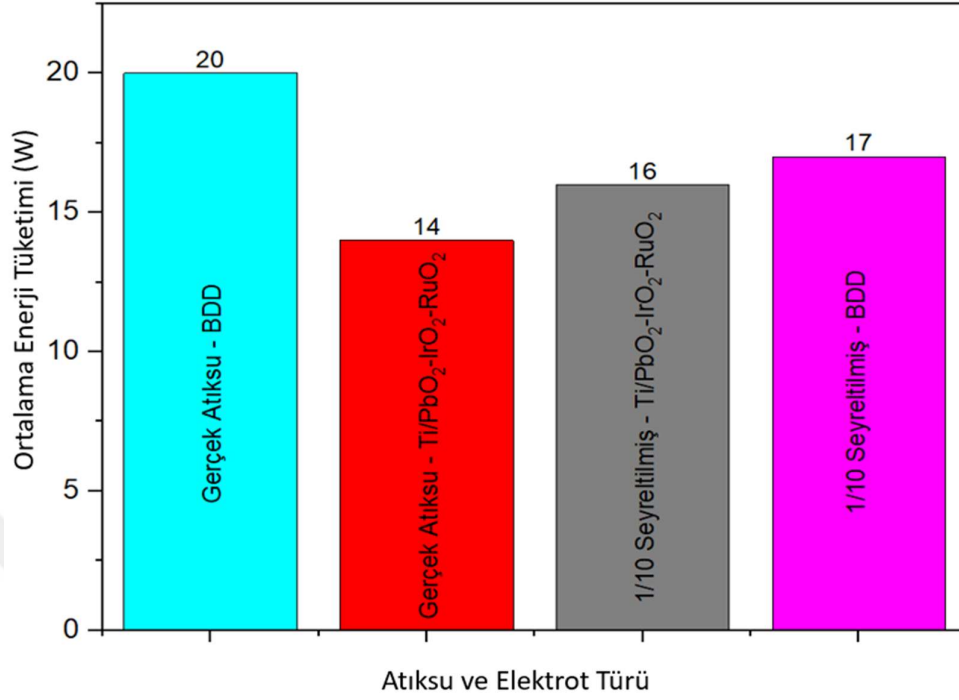
Gerçek atıksuyun Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ ve BDD anot elektrotları ile giderim verimlerinin karşılaştırılmasının özetini gösteren **Tablo 4.4** aşağıda sunulmuştur.

Tablo 4.4:Gerçek atıksu giderim verimlerinin karşılaştırılması.

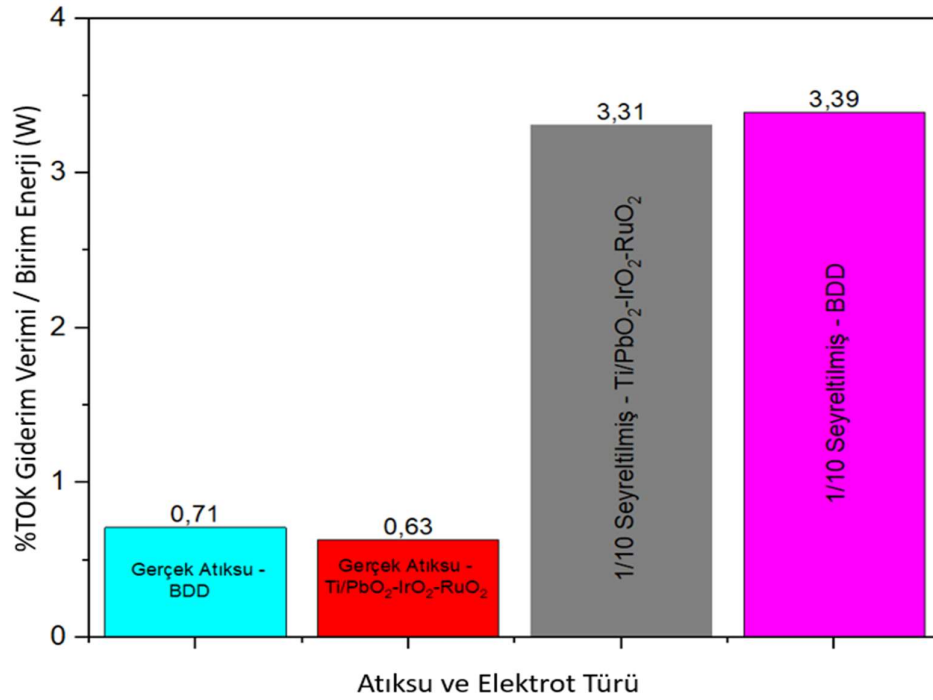
Parametre	1/10 Seyreltilmiş Gerçek			
	Gerçek Atıksu Giderim Verimi %		Atıksu Giderim Verimi %	
	Ti/IrO ₂ -RuO ₂ -PbO ₂	BDD	Ti/IrO ₂ -RuO ₂ -PbO ₂	BDD
PST	-	8	53	59
BQ	-	-	-	44
HQ	-	-	-	52
TOK	9	15	52	58

BDD ve Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ DSA elektrotlarının gerçek atıksu ortamında anlamlı bir giderim performansı sergilememesi, bu koşullarda enerji tüketimi üzerine yorum yapılmasını gereksiz kılmaktadır. Bununla birlikte, **Şekil 4.33**'te açıkça görüldüğü üzere, 1/10 oranında seyreltilmiş atıksu ortamında benzer PST ve TOK giderim verimi gösteren her iki elektrot da benzer miktarda enerji tüketmiştir. Bu iki performans birlikte değerlendirildiğinde, BDD ve Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ DSA elektrotlarının seyreltilmiş gerçek atıksudaki enerji tüketimlerinin, sentetik atıksudaki enerji tüketimleri ile kıyaslandığında yaklaşık yarı yarıya daha düşük olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.34'te de görülebileceği üzere, gerçek atıksu ortamında hem BDD anodu hem de Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ DSA elektrotunun birim enerji başına TOK giderimi (%) oldukça düşüktür. Bu düşük performans, yüksek TOK konsantrasyonu ve elektrot yüzeyinde oluşan pasivasyon etkisi ile ilişkilendirilebilir. Gerçek atıksuda her iki elektrot da anlamlı bir giderim performansı ortaya koyamamıştır. Ancak, 1/10 oranında seyreltilmiş atıksuda, BDD ve Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ DSA elektrotları sırasıyla birim enerji başına %3,39 ve %3,31 birim TOK giderim performansı göstermiştir. Bu değerler, sentetik atıksuya göre daha yüksek performansa işaret etmektedir.



Şekil 4.33: BDD ve Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ anot elektrotlarının gerçek atık su ve 1/10 seyreltilmiş atık suda enerji tüketimine etkisi.



Şekil 4.34: BDD ve Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ anot elektrotlarının gerçek atık su ve 1/10 seyreltilmiş atık suda tüketilen birim enerji başına %TOK giderim verimine etkisi.

Özellikle, bu çalışmada ilk kez gerçek atıksu ortamında deneneni Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ DSA elektrodu, BDD elektroduyla benzer PST ve TOK giderim verimliliği sağlamasıyla öne çıkmaktadır. Bu bulgu, Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ DSA elektrodu BDD'ye kıyasla daha düşük maliyetli ve uygulanabilir bir alternatif olarak konumlandırmakta ve PST içeren gerçek atıksuların arıtımında kullanılabilirliğini ortaya koymaktadır.



5. SONUÇ

Bu tez çalışmasının ilk kısmında BDD anot elektrodu kullanılarak elektrokoksiasyon prosesiyle Parasetamol içeren sentetik atık suyun arıtım parametrelerinin optimum şartları incelenmiş ve sonuçta; destek elektroliti: NaNO_3 , akım yoğunluğu: 350A/m^2 , pH:7, iletkenlik: $3500\ \mu\text{S/cm}$, elektrotlar arası mesafe: 2 cm ve $20\ ^\circ\text{C}$ sıcaklık optimum şartlar olarak belirlenmiştir.

İkinci aşamada BDD anotun sentetik atıksu arıtımındaki performansı ile 5 farklı DSA elektrot (Pt, Ti/RuO₂-SnO₂, Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂, Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂, Ti/IrO₂-RuO₂-TiO₂) anot olarak kullanılarak bunların Parasetamol giderimi, Toplam Organik Karbon giderimi, oluşan yan ürünlerin giderimi verimleri ve enerji tüketimi parametrelerinde gösterdikleri performansları kıyaslanmıştır. DSA elektrotlar arasından en iyi performansı gösteren ilk defa bu çalışmada kullanılan Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ elektrodu olmuştur.

Bulgular, BDD elektrodunun sentetik atıksuda %96 TOK giderim verimi sağladığını buna karşılık, en yüksek verimliliğe sahip Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ DSA elektrodunun yalnızca %57 TOK giderim verimi sağlayabildiğini göstermiştir. Diğer DSA elektrotlarının TOK giderim verimleri ise şu şekilde sıralanmıştır: Ti/IrO₂-RuO₂-TiO₂ (%35), Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂ (%31), Ti/RuO₂-SnO₂ (%30) ve Pt (%24).

BDD elektrodu, Parasetamol (PST), Benzoquinon (BQ) ve Hidrokinon (HQ) bileşiklerinin bozunmasında oldukça yüksek bir etkinlik sergileyerek bu bileşikleri neredeyse tamamen gidermiştir. Tüm DSA elektrotları, söz konusu organik kirleticilerin gideriminde belirli bir performans göstermiş olsa da yalnızca Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ DSA elektrodu, BDD anot elektrodunun performansına yaklaşabilmiştir. Bu durum esas olarak, BDD elektrodunun yüksek oksijen oluşum potansiyeline bağlı olarak hidroksil radikallerinin ($\bullet\text{OH}$) daha yoğun üretilmesiyle açıklanmaktadır. Bu radikaller, organik maddelerin etkin bir şekilde oksidasyonunu sağlamaktadır.

Üçüncü aşama olarak ise BDD ve Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ elektrotlar gerçek Parasetamol atık suyunu yine optimum şartlarda elektrokoksiasyon ile arıtmada denenmiş ve arıtma tesislerinde uygulanabilir olup olmadığı anlaşılmaya çalışılmıştır.

Gerçek PST içeren atıksu ile yapılan deneylerde, Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ elektrodunun TOK giderim veriminin, BDD elektrodunun performansına yaklaştığı belirlenmiştir. Her iki elektrot da benzer düzeyde PST giderimi sağlamış olmasına rağmen, Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ elektrodu, bozunma ürünlerini (BQ ve HQ) gidermede başarılı olamamıştır. Bu DSA elektrotların reaktif tür üretme kapasitelerinin sınırlı olduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum, DSA elektrotlarının yüzeyinde daha düşük oksijen oluşum potansiyeline sahip olmaları ve ·OH üretiminin BDD'ye kıyasla yetersiz kalmasından kaynaklanmaktadır.

Enerji tüketimi açısından değerlendirildiğinde, Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ DSA elektrodu, BDD elektroduna kıyasla daha üstün bir performans sergilemiştir. Ayrıca, birim enerji (W) başına TOK giderimi (%) bakımından her iki elektrot da benzer verimlilik göstermiştir. Gerçek atıksuda Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ DSA elektrodunun performansındaki artış, esas olarak atıksu ortamındaki yüksek iletkenliğine bağlanmıştır. Gerçek atıksuda destek elektrolit türü fazla olduğundan DSA elektrot için uygun bir elektrolit ortamı sağlayarak BDD elektrodu ile benzer performans düzeyine ulaşmasına olanak tanımıştır. Öte yandan, atıksu içeriğinde bulunan tanımlanamayan bileşiklerin de arıtma mekanizması üzerinde etkili olabileceği değerlendirilmektedir.

Sonuçlar BDD elektrotun ileri oksidasyon mekanizmaları açısından hala üstün olduğunu, ancak elektriksel verimlilik ile maliyet-performans dengesi dikkate alındığında DSA elektrotlarının tercih edilebilirliğinin arttığını göstermektedir. Ayrıca, gerçek atıksu içerisinde bulunan kompleks bileşiklerin ve potansiyel pasivasyon etkilerinin, her iki elektrot tipi üzerinde de reaksiyon kinetiklerini yavaşlatabileceği dikkate alınmalıdır. Özellikle BDD gibi geniş bant aralığına sahip malzemelerde, yüzey pasivasyonu ile radikal üretiminin azalması, gerçek sistemlerde laboratuvar koşullarına kıyasla daha düşük verimlerle sonuçlanabilir. Bu nedenle, laboratuvar ölçekli sonuçların doğrudan tesise aktarılmasında dikkatli olunmalı, iletkenlik, ortam bileşimi, akım yoğunluğu ve pH gibi operasyonel parametreler özenle belirlenmelidir.

Sonuç olarak, BDD elektrodu yüksek giderim verimliliğiyle laboratuvar ortamında üstünlük sağlasa da gerçek atıksu ortamlarında enerji tüketimi, maliyet ve uygulanabilirlik gibi kriterler göz önünde bulundurulduğunda, Ti/PbO₂-IrO₂-RuO₂ DSA elektrodu, özellikle seyreltilmiş sistemlerde BDD'ye rakip bir alternatif olarak

öne çıkmaktadır. Bu nedenle, gelecekteki çalışmalar, bu elektrotların ölçeklenebilirliği, reaktif türlerin ayrıntılı analizi ve a gerçek atıksu ortamında uzun vadeli kararlılık üzerine odaklanmalıdır.



KAYNAKLAR

- [1] Brillas E., Sirés I., Arias C., Cabot P.L., Centellas F., Rodríguez R.M., Garrido J.A., (2005), “Mineralization of PCT in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode”, *Chemosphere*, 58, 399–406.
- [2] Yang L., Yu L.E., Ray M.B., (2008), “Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis”, *Water Res*, 42 (13), 3480-3488.
- [3] Web 1, (2020), www.evaluate.com/PharmaWorldPreview2020, (Erişim Tarihi: 22/06/2024).
- [4] Web 2, (2025), <https://www.titck.gov.tr/>, (Erişim Tarihi: 24/06/2024).
- [5] E H.A., Yesilada E.M., (1991), “Second Derivative Spectrophotometric Determination of p-Aminophenol in the Presence of Paracetamol”, *Anal Lett*, 24 (1), 129-138.
- [6] Moctezuma E., Leyva E., Aguilar C.A., Luna R.A., Montalvo C., (2012), “Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism”, *J Hazard Mater*, 243, 130-138.
- [7] Periyasamy S., Muthuchamy M., (2018), “Electrochemical oxidation of paracetamol in water by graphite anode: Effect of pH, electrolyte concentration and current density”, *J Environ Chem Eng*, 6 (6), 7358-7367.
- [8] Zwiener C., (2007), “Occurrence and analysis of pharmaceuticals and their transformation products in drinking water treatment”, içinde *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 1159-1162.
- [9] Arredondo Valdez H.C., García Jiménez G., Gutiérrez Granados S., Ponce de León C., (2012), “Degradation of paracetamol by advance oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO₂ and CuO/TiO₂/Al₂O₃”, *Chemosphere*, 89 (10), 1195-1201.
- [10] Eren Z., (2018), “Su Kaynaklarındaki İlaç Kalıntılarının İleri Oksidasyon Yöntemleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi”, *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 6 (3), 1-1.
- [11] Ceylan H., Tezcan M., Çivrilili P., Korkut M.A., (2010), “Kimyasal Maddeler (Deterjanlar, İlaçlar, Boyalar)” *Dokuz Eylül Üniversitesi Dersisi*, 1.
- [12] Balcı B., Erkuş A., şevki F., Geliş, (2010), “Farmasötik Bileşiklerin Sucul Ortamda Bulunuşu ve Etkileri”, *Çukurova Üniversitesi*, 3 (2), 13-19.
- [13] Web 3, (2016), www.konuralptipdergi.duzce.edu.tr, (Erişim Tarihi: 05/05/2025).
- [14] Yıldız T., şahin G., Demircan A., Öztürk B., (2015), "Antienflamatuar and antiadhesive effect of clioquinol", *International Journal of Surgery*, 15, 17-22.

- [15] Topal M., Uslu Şenel G., Işıl E., Topal A., Öbek E., (2015), “Antibiyotikler ve kullanım alanları”, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 31 (3), 121-127.
- [16] Church M.K., Church D.S., (2013), “Pharmacology of antihistamines”, içinde Indian Journal of Dermatology, 219-224.
- [17] Nerush M.O., Shevyrin, Vadim A., Golushko, Nikita I., Moskalenko, Anastasia M., Rosemberg, Denis B., De Abreu, Murilo S., Yang, Long-En., Galstyan, David S., Lim, Lee Wei., Demin, Konstantin A., Kalueff, Allan V., (2024), “Classics in Chemical Neuroscience: Deliriant Antihistaminic Drugs”, ACS Chem Neurosc, 15 (21), 3848-3862
- [18] Frazer A., (1997), “Antidepressants”, Journal of Clinical Psychiatry, 58 (6), 9-25.
- [19] Puga A., Moreira M.M., Sanromán M.A., Pazos M.M., Delerue-Matos C., (2024), “Antidepressants and COVID-19: Increased use, occurrence in water and effects and consequences on aquatic environment. A review”, Science of The Total Environment, 953, 175993.
- [20] Li W.C., (2014), “Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil”, Environmental Pollution, 187, 193-201.
- [21] Heberer T., (2002), “Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water”, J Hydrol (Amst), 266 (3-4), 175-189.
- [22] Balcı B., Keskinan O., Erkuş A., (2012), “Atık Sulardan Parasetamol Gideriminde Aktif Çamur Kullanılması” , Çukurova Üniversitesi Mühendislik – Mimarlık Fakültesi Dergisi, 27 (2), 1–12.
- [23] Cassini A., Högberg L. D., Plachouras D., Quattrocchi A., Köhler H., Müller A., Tiemersma E. W., Monnet D. L., Graham C., Köhler T., Hernández-Sánchez J., Müller-Pebody B., (2019), “Attributable deaths and disability-adjusted life-years caused by infections with antibiotic-resistant bacteria in the EU and the European Economic Area in 2015: a population-level modelling analysis”, Lancet Infect Dis, 19 (1), 56-66.
- [24] Escher B.I., Baumgartner R., Koller M., Treyer K., Lienert J., McArdell C.S., (2011), “Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater”, Water Res, 45 (1), 75-92.
- [25] Kosma C.I., Lambropoulou D.A., Albanis T.A., (2014), “Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment”, Science of The Total Environment, 466-467, 421-438.
- [26] Wang Q.H., Zhang L., Tian S., Sun P.T.C., Xie W., (2007), “A pilot-study on treatment of a waste gas containing butyl acetate, n-butyl alcohol and phenylacetic acid from pharmaceutical factory by bio-trickling filter”, Biochem Eng J, 37 (1), 42-48.

- [27] Li T., Liu J., Bai R., Ohandja D.G., Wong F.S., (2007), "Biodegradation of organonitriles by adapted activated sludge consortium with acetonitrile-degrading microorganisms", *Water Res*, 41 (15), 3465-3473.
- [28] Yugui T., Yaoming W., Shilei Y., Lianbin Y., (2008), "Optimization of omethoate degradation conditions and a kinetics model", *Int Biodeterior Biodegradation*, 62 (3), 239-243.
- [29] Wu J.le, Liu Z.hua, Ma Q.guang, Dai L., Dang Z., (2023), "Occurrence, removal and risk evaluation of ibuprofen and acetaminophen in municipal wastewater treatment plants: A critical review", *Science of The Total Environment*, 891, 164600.
- [30] Wang X., Wang Q., Li S., Li W., (2015), "Degradation pathway and kinetic analysis for p-xylene removal by a novel *Pandoraea* sp. strain WL1 and its application in a biotrickling filter", *J Hazard Mater*, 288, 17-24.
- [31] Ismail M.M., Essam T.M., Ragab Y.M., Mourad F.E., (2016), "Biodegradation of ketoprofen using a microalgal-bacterial consortium", *Biotechnol Lett*, 38 (9), 1493-1502.
- [32] Azimi N., Hassani A.H., Darzi G.N., Borghei S.M., (2017), "Biodegradation of wastewater containing high concentration of sulfamethoxazole by antibiotic adopted biofilm in attached growth bioreactor", *Pol J Environ Stud*, 26 (6), 2463-2469.
- [33] Dwivedi K., Morone A., Pratape V., Chakrabarti T., Pandey R.A., (2017), "Carbamazepine and oxcarbazepine removal in pharmaceutical wastewater treatment plant using a mass balance approach: A case study", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34 (10), 2662-2671.
- [34] Guo X., Zhang Y., Zhang Y., Zhang Y., (2017), "Removal mechanisms for extremely high-level fluoroquinolone antibiotics in pharmaceutical wastewater treatment plants", *Environmental Science and Pollution Research*, 24 (9), 8769-8777.
- [35] Khan A. H., Aziz H. A., Khan N. A., Ahmed S., Mehtab M. S., Vambol S., Vambol V., Changanani F., Islam S., (2023), "Pharmaceuticals of emerging concern in hospital wastewater: removal of Ibuprofen and Ofloxacin drugs using MBBR method", *Int J Environ Anal Chem*, 103 (1), 140-154. [36] Ogemdi I.K., (2019), "A Review on the Properties and Uses of Paracetamol", *International Journal of Pharmacy and Chemistry*, 5 (3), 31.
- [37] Adataş C., (2011), "Parasetamol Tablet Preparatlarından Etkin Maddesinin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi Yöntemi ile Belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, KKTC Yakın Doğu Üniversitesi, Kıbrıs.
- [38] Gogoi A., Mazumder P., Tyagi V.K., Tushara Chaminda G.G., An A.K., Kumar M., (2018), "Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review", *Groundw Sustain Dev*, 6, 169-180.
- [39] Khasawneh O.F.S., Palaniandy P., (2021), "Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants", *Process Safety and Environmental Protection*, 150, 532-556.

- [40] Lou X., vd., (2014), "Peroxymonosulfate activation by phosphate anion for organics degradation in water", *Chemosphere*, 117 (1), 582-585.
- [41] Verlicchi P., Al Aukidy M., Zambello E., (2012), "Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review", *Science of The Total Environment*, 429, 123-155.
- [42] Gracia-Lor E., Sancho J.V., Serrano R., Hernández F., (2012), "Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia", *Chemosphere*, 87 (5), 453-462.
- [43] Richardson S.D., (2011), "Disinfection By-Products: Formation and Occurrence in Drinking Water", *Encyclopedia of Environmental Health*, Volume 1-5, 2, 110-136.
- [44] Yang Y., Ok Y.S., Kim K.H., Kwon E.E., Tsang Y.F., (2017), "Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review", *Science of The Total Environment*, 596-597, 303-320.
- [45] Wei Z., Li W., Zhao D., Seo Y., Spinney R., Dionysiou D. D., Wang Y., Zeng W., Xiao R., (2019), "Electrophilicity index as a critical indicator for the biodegradation of the pharmaceuticals in aerobic activated sludge processes", *Water Research*, 160, 10-17.
- [46] Tang K., Du Y., Wei Z., Zhang Y., Liu B., (2019), "Removal of pharmaceuticals, toxicity and natural fluorescence through the ozonation of biologically-treated hospital wastewater, with further polishing via a suspended biofilm", *Chemical Engineering Journal*, 359, 321-330.
- [47] Shao Y., Hu H., Chen D., Hu X., Li Y., (2020), "Sludge characteristics, system performance and microbial kinetics of ultra-short-SRT activated sludge processes", *Environmental International*, 143, 105973.
- [48] Kharel S., Wang L., von Gunten U., (2021), "Removal of pharmaceutical metabolites in wastewater ozonation including their fate in different post-treatments", *Science of The Total Environment*, 759, 143989.
- [49] Dąbrowski A., (2001), "Adsorption — from theory to practice", *Adv Colloid Interface Sci*, 93 (1-3), 135-224.
- [50] Streit A. F. M., dos Santos J. C., Vieira R. S., (2021), "Adsorption of ibuprofen, ketoprofen, and paracetamol onto activated carbon prepared from effluent treatment plant sludge of the beverage industry", *Chemosphere*, 262, 128322.
- [51] Nguyen D. T., Nguyen T. A., Do T. T., (2020), "Adsorption process and mechanism of acetaminophen onto commercial activated carbon", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (6), 104408.
- [52] Prasetya N., Himma N.F., Sutrisna P.D., Wenten I.G., Ladewig B.P., (2020), "A review on emerging organic-containing microporous material membranes for carbon capture and separation", *Chemical Engineering Journal*, 391, 123575.

- [53] Wu P., Imai M., (2012), “Novel Biopolymer Composite Membrane Involved with Selective Mass Transfer and Excellent Water Permeability”, *Advancing Desalination, InTech*.
- [54] Alfonso-Muniozguren P., Serna-Galvis E.A., Bussemaker M., Torres-Palma R.A., Lee J., (2021), “A review on pharmaceuticals removal from waters by single and combined biological, membrane filtration and ultrasound systems”, *Ultrason Sonochem*, 76, 105656.
- [55] Besha A.T., Gebreyohannes A.Y., Tufa R.A., Bekele D.N., Curcio E., Giorno L., (2017), “Removal of emerging micropollutants by activated sludge process and membrane bioreactors and the effects of micropollutants on membrane fouling: A review”, *J Environ Chem Eng*, 5 (3), 2395-2414.
- [56] Öztürk A., (2020), “Atıksu Arıtma Süreçleri: Kimyasal Süreçler” Ders Notları, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- [57] Kumari M., Gupta S.K., (2020), “A novel process of adsorption cum enhanced coagulation-flocculation spiked with magnetic nanoadsorbents for the removal of aromatic and hydrophobic fraction of natural organic matter along with turbidity from drinking water”, *J Clean Prod*, 244, 118899.
- [58] Mohd Amin M.F., Heijman S.G.J., Rietveld L.C., (2016), “Clay-starch combination for micropollutants removal from wastewater treatment plant effluent”, *Water Science and Technology*, 73 (7), 1719-1727.
- [59] Scheurer M., Michel A., Brauch H.J., Ruck W., Sacher F., (2012), “Occurrence and fate of the antidiabetic drug metformin and its metabolite guanilurea in the environment and during drinking water treatment”, *Water Res*, 46 (15), 4790-4802.
- [60] Fil B.A., (2014), “Antep Fıstığı İşleme Atıksularının Elektrokoksiasyon Yöntemiyle Arıtılması”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- [61] Yalçın H., Gürü M., (2010), “Elektrokimya ve Uygulamaları”, Palme, Ankara.
- [62] Türk H., (1999), “Elektrokimya” Ders Notları, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- [63] Khataee A., (2019), “Çevre Mühendisliği Bölümü İleri Oksidasyon İşlemleri (Prosesleri) (İÖİ)” Ders Notları, Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli.
- [64] Fenton H.J.H., (1876), “On a new reaction of tartaric acid”, *Chemical News*, 33, 190.
- [65] Haber F., Weiss J., Seph J.O., Eiss W., (1934), “The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts”, <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0221>.
- [66] Bishop D.F., Stern G., Fleischman M., Marshall L.S., (1968), “Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation Of Refractory Organics In Municipal Waste Waters”, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 7 (1).
- [67] Khataee A., (2019), “Elektrofenton” Ders Notları, Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli.

- [68] Safarzadeh-Amiri A., Bolton J.R., Cater S.R., (1997), "Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water", *Water Res*, 31 (4), 787-798.
- [69] De Laat J., Gallard H., (1999), "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling", *Environ Sci Technol*, 33 (16), 2726-2732.
- [70] Gürses F., (2004), Antibiyotik Formülasyon Atıksularının Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [71] Lanfermann P., Weidmann C., Waitz T., (2024), "The Electro-Fenton Reaction in Chemistry Class", *CHEMKON*, 31 (6), 226-231.
- [72] Całus-Makowska K., Dziubińska J., Grosser A., Grobelak A., (2025), "Application of the Fenton and photo-Fenton processes in pharmaceutical removal: New perspectives in environmental protection", *Desalination Water Treat*, 321, 100949.
- [73] von Sonntag C., von Gunten U., (2012), "Chemistry of ozone in water and wastewater treatment: from basic principles to applications", IWA Publishing.
- [74] Peleg M., (1976), "The chemistry of ozone in the treatment of water", *Water Res*, 10 (5), 361-365.
- [75] Singh A., Kumar Sinha M., Khuntia S., (2024), "Regression-based analysis of a Fe-catalysed ozone-based process for degradation of pharmaceutical", *Mater. Today Proc.* In Press.
- [76] Khataee A., (2019), "Fotooksidasyon Ders Notları", Gebze Teknik Üniversitesi Kocaeli.
- [77] Özkütük N., (2007), "Ultraviyole Lambalarının Kullanımı", 5. Ulusal Sterilizasyon Dezenfeksiyon Kongresi, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa.
- [78] Linden K.G., Mohseni M., (2014), "Advanced Oxidation Processes: Applications in Drinking Water Treatment". In: Satinder A. Editor, *Comprehensive Water Quality and Purification*, Elsevier, Waltham.
- [79] Guerra-Rodríguez S., Rodríguez E., Singh D.N., Rodríguez-Chueca J., (2018), "Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A review", *MDPI AG*.
- [80] Karthikeyan C., Arunachalam P., Ramachandran K., Al-Mayouf A.M., Karuppuchamy S., (2020), "Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications", *J Alloys Compd*, 828, 154281.
- [81] Rodríguez-Chueca J., Díaz-Cruz M. S., Barceló D., (2019), "Assessment of full-scale tertiary wastewater treatment by UV-C based-AOPs: Removal or persistence of antibiotics and antibiotic resistance genes?", *Science of The Total Environment*, 652, 1051-1061.

- [82] Van Doorslaer X., O'Neill A., Poelman H., Smets I., (2013), "Heterogeneous photocatalysis of moxifloxacin: Identification of degradation products and determination of residual antibacterial activity", *Applied Catalysis B: Environmental*, 138-139, 333-341.
- [83] Rasouli K., Alamdari A., Sabbaghi S., (2023), "Ultrasonic-assisted synthesis of α -Fe₂O₃@TiO₂ photocatalyst: Optimization of effective factors in the fabrication of photocatalyst and removal of non-biodegradable cefixime via response surface methodology-central composite design", *Sep Purif Technol*, 307, 122799.
- [84] Demirtas E.A., Açikel Y.S., Aşçı Y., (2025), "A full factorial design for the decolorization of real textile wastewater using iron-rich montmorillonite by sonocatalytic process", *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 208, 110111.
- [85] Hassani A., Malhotra M., Karim A.V., Krishnan S., Nidheesh P.V., (2022), "Recent progress on ultrasound-assisted electrochemical processes: A review on mechanism, reactor strategies, and applications for wastewater treatment", *Environ Res*, 205, 112463.
- [86] Kumar A., Devi Pyarasani R., Gaffar Sheik A., Prasad B., Kumari S., Bux F., (2025), "Ultrasound-induced PMS activation for ofloxacin degradation from pharmaceuticals wastewater: DFT calculation, mechanisms and toxicity evolution", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 141, 366-379.
- [87] Ali I., Imanova G., Alharbi O.M.L., Hameed A.M., Siddiqui M.N., (2024), "Recent updates in direct radiation water-splitting methods of hydrogen production", *Journal of Umm Al-Qura University for Applied Sciences*, 10:567–578.
- [88] Kernbaum M., (1909), "Sur la decomposition de l'eau par les rayons beta du radium et par les rayons ultra-violet", *Le Radium*, 6, 225-228.
- [89] Debierne A., (1914), "Recherches sur les gaz produits par les substances radioactives", *Décomposition de l'eau*, 2, 97-127.
- [90] Le Caër S., (2011), "Water radiolysis: Influence of oxide surfaces on H₂ production under ionizing radiation", *Water*, 3(1), 235-253.
- [91] Sun Y., Wang X., Liu X., Zhang Y., (2020), "Tailored design of graphitic biochar for high-efficiency and chemical-free microwave-assisted removal of refractory organic contaminants", *Chemical Engineering Journal*, 398, 125505.
- [92] Draper R.B., Fox M.A., (1990), "Titanium Dioxide Photooxidation of Thiocyanate. (SCN)₂~ Studied by Diffuse Reflectance Flash Photolysis", *J. Phys. Chem.* 94 (11), 4628-4634.
- [93] Martínez-Huitle C.A., Panizza M., (2018), "Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment", *Curr Opin Electrochem*, 11, 62-71.
- [94] Wei T.Y., Wan C., (1992), "Kinetics of photocatalytic oxidation of phenol on TiO₂ surface", *J Photochem Photobiol A Chem*, 69(2), 241-249.

- [95] Kisacik İ., Yazici B., Anabilim K., Kimya D., Dalı A., (2012), "Electrooxidation of Benzene on Boron-Doped Diamond (BDD) Electrode", *Ç.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 28(4).
- [96] Lambertz S., Franke M., Stelter M., Braeutigam P., (2024), "Determination of Chemical Oxygen Demand with electrochemical methods: A review", *Chemical Engineering Journal Advances*, 18, 100615.
- [97] Olvera-Vargas H., Gore-Datar N., Garcia-Rodriguez O., Mutnuri S., Lefebvre O., (2021), "Electro-Fenton treatment of real pharmaceutical wastewater paired with a BDD anode: Reaction mechanisms and respective contribution of homogeneous and heterogeneous OH", *Chemical Engineering Journal*, 404, 126524.
- [98] Xu T., Wang J., Li H., Zhang Y., (2023), "Degradation of levofloxacin from antibiotic wastewater by pulse electrochemical oxidation with BDD electrode", *Journal of Environmental Management*, 344, 118718.
- [99] Brillas E., Garcia-Segura S., Skoumal M., Arias C., (2010), "Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes", *Chemosphere*, 79(6), 605-612.
- [100] Gündag P., (2017), "Fotolitik ve ince film tabanlı fotokatalitik yöntemler ile parasetamol giderimi", *Yüksek Lisans Tezi*, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ.
- [101] İskurt Ç., (2023), "Katı Atık Sahası Sızıntı Sularının Arıtım Tesisi", *Doktora Tezi*, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli/Gebze.
- [102] Sirés I., Brillas E., Oturan M.A., Rodrigo M.A., Panizza M., (2006), "Electrochemical degradation of clofibric acid in water by anodic oxidation: Comparative study with platinum and boron-doped diamond electrodes", *Electrochimica Acta*, 52(1), 75-85.
- [103] Sopchak D., Miller B., Avyigal Y., Kalish R., (2002), "Rotating ring-disk electrode studies of the oxidation of p-methoxyphenol and hydroquinone at boron-doped diamond electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 538-539, 39-45.
- [104] Zanin H., Pasquini C., de Oliveira M.M., (2013), "Diamond cylindrical anodes for electrochemical treatment of persistent compounds in aqueous solution", *Journal of Applied Electrochemistry*, 43(3), 323-330.
- [105] Lan Y., Coetsier C., Causserand C., Groenen Serrano K., (2018), "An experimental and modelling study of the electrochemical oxidation of pharmaceuticals using a boron-doped diamond anode", *Chemical Engineering Journal*, 333, 486-494.
- [106] Welter J.B., da Silva S.W., Schneider D.E., Rodrigues M.A.S., Ferreira J.Z., (2020), "Performance of Nb/BDD material for the electrochemical advanced oxidation of prednisone in different water matrix", *Chemosphere*, 248, 126062.

- [107] 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.
- [108] Hai H., Xing X., Li S., Xia S., Xia J., (2020), "Electrochemical oxidation of sulfamethoxazole in BDD anode system: Degradation kinetics, mechanisms and toxicity evaluation", *Science of The Total Environment*, 738, 139909.
- [109] Zhang Z., Xian J., Zhang C., Fu D., (2017), "Degradation of creatinine using boron-doped diamond electrode: Statistical modeling and degradation mechanism", *Chemosphere*, 182, 441-449.
- [110] Du X., Wang Z., Xu H., Yang S., Li Y., (2021), "Boron-doped diamond (BDD) electro-oxidation coupled with nanofiltration for secondary wastewater treatment: Antibiotics degradation and biofouling", *Environment International*, 146, 106291.
- [111] Carboneras Contreras M. B., Villaseñor Camacho J., Fernández-Morales F. J., Cañizares P. C., Rodrigo Rodrigo M. A., (2020), "Biodegradability improvement and toxicity reduction of soil washing effluents polluted with atrazine by means of electrochemical pre-treatment: Influence of the anode material", *Journal of Environmental Management*, 255, 109895.
- [112] Xu T., Sun M., Liu Z., Wang X., Wang Y., (2023), "Degradation of levofloxacin from antibiotic wastewater by pulse electrochemical oxidation with BDD electrode", *Journal of Environmental Management*, 344, 118718.
- [113] Ali I., Barros de Souza A., De Laet S., Van Eyck K., Dewil R., (2023), "Anodic oxidation of sulfamethoxazole paired to cathodic hydrogen peroxide production", *Chemosphere*, 319, 137984.
- [114] Cuprys A., Bobrowski A., Zera U., Dudziak M., (2020), "Ciprofloxacin removal via sequential electro-oxidation and enzymatic oxidation", *Journal of Hazardous Materials*, 389, 121890.
- [115] Liang E., Huang T., Li J., Wang T., (2023), "Degradation pathways of atrazine by electrochemical oxidation at different current densities: Identifications from compound-specific isotope analysis and DFT calculation", *Environmental Pollution*, 332, 121987.
- [116] Barrios J. A., Becerril E., De León C., Barrera-Díaz C., Jiménez B., (2015), "Electrooxidation treatment for removal of emerging pollutants in wastewater sludge", *Fuel*, 149, 26-33.
- [117] Sopaj F., Rodrigo M. A., Oturan N., Podvorica F. I., Pinson J., Oturan M. A., (2015), "Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin", *Chemical Engineering Journal*, 262, 286-294.
- [118] Baylan S., (2011), "TiN Kaplamaların Anodik Oksidasyonu", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

- [119] Zhang H., Liu F., Wu X., Zhang J., Zhang D., (2009), "Degradation of tetracycline in aqueous medium by electrochemical method", *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 4(5), 568-573.
- [120] Isarain-Chávez E., Romero R., Martinez-Huitile C.A., Barrera-Díaz C.E., (2017), "Comparative electrochemical oxidation of methyl orange azo dye using Ti/Ir-Pb, Ti/Ir-Sn, Ti/Ru-Pb, Ti/Pt-Pd and Ti/RuO₂ anodes", *Electrochimica Acta*, 244, 199-208.
- [121] Eleotério I. C., Forti J. C., Andrade A. R. de, (2013), "Electrochemical Treatment of Wastewater of Veterinary Industry Containing Antibiotics", *Electrocatalysis*, 4(4), 283-289.
- [122] Makgae M. E., Theron C. C., Przybylowicz W. J., Crouch A. M., (2005), "Preparation and surface characterization of Ti/SnO₂-RuO₂-IrO₂ thin films as electrode material for the oxidation of phenol", *Materials Chemistry and Physics*, 92(2-3), 559-564.
- [123] Can O. T., (2020), "Fenol Çözültisinin Farklı Elektrotlar Kullanılarak Elektrokoksasyonu", *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 9(2), 952-957.
- [124] Can O. T., Tutun M. M., Keyikoglu R., (2021), "Anodic oxidation of bisphenol A by different dimensionally stable electrodes", *Water Science and Technology*, 83(8), 1907-1919.
- [125] Ciriaco L., Santos D., Pacheco M. J., Lopes A., (2011), "Anodic oxidation of organic pollutants on a Ti/SnO₂-Sb₂O₄ anode", *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(5), 577-587.
- [126] Zhang S., Wang Z., Zhao Y., Zhang L., Liu Y., (2025), "Rerouting charge transfer for pharmaceutical wastewater electrochemical treatment via interfacial cocatalyst modification", *Journal of Hazardous Materials*, 486, 137012.
- [127] Zhang Y., Li L., Zhang X., Zhang H., Xu H., (2019), "Dimensionally stable Ti/SnO₂-RuO₂ composite electrode based highly efficient electrocatalytic degradation of industrial gallic acid effluent", *Chemosphere*, 224, 707-715.
- [128] Xu J., Zhang M., Li Y., Wang Q., (2022), "Insights into the electrooxidation of florfenicol by a highly active La-doped Ti₄O₇ anode", *Separation and Purification Technology*, 291, 120904.
- [129] 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.
- [130] Peng L., Zhang H., Zhong Y., Zhou Y., Chen J., (2020), "Degradation of methylisothiazolinone biocide using a carbon fiber felt-based flow-through electrode system (FES) via anodic oxidation", *Chemical Engineering Journal*, 384, 123239.

- [131] Mora-Gomez J., Ortega E., Mestre S., Pérez-Herranz V., García-Gabaldón M., (2019), “Electrochemical degradation of norfloxacin using BDD and new Sb-doped SnO₂ ceramic anodes in an electrochemical reactor in the presence and absence of a cation-exchange membrane”, *Separation and Purification Technology*, 208, 68-75.
- [132] Lei J., Duan P., Liu W., Sun Z., Hu X., (2020), “Degradation of aqueous cefotaxime in electro-oxidation — electro-Fenton — persulfate system with Ti/CNT/SnO₂-Sb-Er anode and Ni@NCNT cathode”, *Chemosphere*, 250, 126163.
- [133] Qian X., Wang W., Ma J., Zhang Y., Guo J., Wang Y., (2022), “Electrochemical decomposition of PPCPs on hydrophobic Ti/SnO₂-Sb/La-PbO₂ anodes: Relationship between surface hydrophobicity and decomposition performance”, *Chemical Engineering Journal*, 429, 132309.
- [134] Kurt A., Shakir F., Yonar T., (2023), “The effect of various parameters on electrochemical removal of ampicillin with Sn/Sb/NiTi anodes”, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38(2), 1141-1151.
- [135] Bejan D., Malcolm J. D., Morrison L., Bunce N. J., (2009), “Mechanistic investigation of the conductive ceramic Ebonex® as an anode material”, *Electrochimica Acta*, 54(23), 5548-5556.
- [136] Sirés I., Brillas E., Oturan M.A., Rodrigo M.A., Panizza M., (2004), “Paracetamol mineralization by advanced electrochemical oxidation processes for wastewater treatment”, *Environmental Chemistry*, 1(1), 26-28.
- [137] Waterston K., Wang J. W., Bejan D., Bunce N. J., (2006), “Electrochemical waste water treatment: Electrooxidation of acetaminophen”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 36(2), 227-232.
- [138] Le T. X. H., Charmette C., Bechelany M., Cretin M., (2016), “Facile Preparation of Porous Carbon Cathode to Eliminate Paracetamol in Aqueous Medium Using Electro-Fenton System”, *Electrochimica Acta*, 188, 378-384.
- [139] Karaoğlu A. G., Öztürk D., Akyol A., Kara S., (2023), “PCT degradation with electrooxidation (EOx) and ultrasound (US) hybrid process using different type electrodes: BDD, Ti/PbO₂ and Ti/Pt”, *Separation and Purification Technology*, 311, 123313.
- [140] Tongur S., Yıldız S., Yıldırım R., (2019), “Bazı İlaç Gruplarının Su Ortamına Olan Etkilerinin Akut Toksikite Testleri ile Değerlendirilmesi”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23, 71-75.
- [141] OECD Test No: 202, “OECD/OCDE 202”, 2004.
- [142] García-Montoya M. F., Gutiérrez-Granados S., Alatorre-Ordaz A., Galindo R., Ornelas R., Peralta-Hernández J. M., (2015), “Application of electrochemical/BDD process for the treatment wastewater effluents containing pharmaceutical compounds”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 238-243.
- [143] Feng Y., Yang L., Liu J., Logan B. E., (2016), “Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation”, *Royal Society of Chemistry*.

- [144] Lan Y., Coetsier C., Causserand C., Groenen Serrano K., (2017), "On the role of salts for the treatment of wastewaters containing pharmaceuticals by electrochemical oxidation using a boron doped diamond anode", *Electrochimica Acta*, 231, 309-318.
- [145] López Zavala M. Á., Vega D. A., Álvarez Vega J. M., Castillo Jerez O. F., Cantú Hernández R. A., (2020), "Electrochemical oxidation of acetaminophen and its transformation products in surface water: effect of pH and current density", *Heliyon*, 6(2), e03394.
- [146] Miklos D. B., Remy C., Jekel M., Linden K. G., Drewes J. E., Hübner U., (2018), "Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review", *Water Research*, 139, 118-131.
- [147] Panizza M., Cerisola G., (2009), "Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants", *Chemical Reviews*, 109(12), 6541-6569.
- [148] Sun P., Chen D., (2016), "Electrochemical degradation of reactive brilliant red X-3B with the (CeO₂/C)- β -PbO₂-PTFE composite electrode", *Journal of Rare Earths*, 34(5), 507-520.
- [149] Jin H., Zhang X., Yu Y., Chen X., (2022), "High-performance Ti/IrO₂-RhOx-TiO₂/ α -PbO₂/ β -PbO₂ electrodes for scale inhibitors degradation", *Chemical Engineering Journal*, 435, 135167.
- [150] Xu M., Yang B., Wu Y., Zhang H., Yang Y., (2016), "Fabrication of cerium doped Ti/nanoTiO₂/PbO₂ electrode with improved electrocatalytic activity and its application in organic degradation", *Electrochimica Acta*, 201, 240-250.
- [150] Xu, M., Wang, Z., Wang, X., & Zhang, Y. (2016). Fabrication of cerium doped Ti/nanoTiO₂/PbO₂ electrode with improved electrocatalytic activity and its application in organic degradation. *Electrochimica Acta*, 201, 240–250.
- [151] Santos, M. J. R., Medeiros, M. C., Oliveira, T. M. B. F., Morais, C. C. O., Mazzetto, S. E., Martínez-Huitle, C. A., & Castro, S. S. L. (2016). Electrooxidation of cardanol on mixed metal oxide (RuO₂-TiO₂ and IrO₂-RuO₂-TiO₂) coated titanium anodes: Insights into recalcitrant phenolic compounds. *Electrochimica Acta*, 212, 95–101.
- [152] Chatzisyneon, E., Dimou, A., Mantzavinos, D., & Katsaounis, A. (2009). Electrochemical oxidation of model compounds and olive mill wastewater over DSA electrodes: 1. The case of Ti/IrO₂ anode. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1–3), 268–274.
- [153] Chellammal, S., Kalaiselvi, P., Ganapathy, P., & Subramanian, G. (2016). Anodic incineration of phthalic anhydride using RuO₂-IrO₂-SnO₂-TiO₂ coated on Ti anode. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(6), S1690–S1699.
- [154] Pocrifka, L. A., Ferreira, C. S., Aguilera, L., & Pereira, E. C. (2018). Ion transport and capacitive properties of RuO₂-SnO₂ binary films. *Journal of Alloys and Compounds*, 750, 537–542.

- [155] Weng, M., Zhou, Z., & Zhang, Q. (2013). Electrochemical degradation of typical dyeing wastewater in aqueous solution: Performance and mechanism. *Electrochemical Science*, 8(1), 290–300.
- [156] Hmani, E., Samet, Y., & Abdelhédi, R. (2012). Electrochemical degradation of auramine-O dye at boron-doped diamond and lead dioxide electrodes. *Diamond and Related Materials*, 30, 1–8.
- [157] Soni, B. D., Patel, U. D., Agrawal, A., & Ruparelia, J. P. (2017). Application of BDD and DSA electrodes for the removal of RB 5 in batch and continuous operation. *Journal of Water Process Engineering*, 17, 11–21.
- [158] Karim, A. V., Nidheesh, P. V., & Oturan, M. A. (2021). Boron-doped diamond electrodes for the mineralization of organic pollutants in real wastewater. *Current Opinion in Electrochemistry*, 30, 100855.
- [159] He, Y., Zhang, Y., Wang, Z., & Zhang, X. (2018). Hydrophobic networked PbO₂ electrode for electrochemical oxidation of paracetamol drug and degradation mechanism kinetics. *Chemosphere*, 193, 89–99.
- [160] He, Y., Zhang, Y., Zhang, X., & Wang, Z. (2015). Investigation of boron-doped diamond on porous Ti for electrochemical oxidation of acetaminophen pharmaceutical drug. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 759, 167–173.
- [161] Phillips, R. B., James, R. R., & Magnuson, M. L. (2018). Electrolyte selection and microbial toxicity for electrochemical oxidative water treatment using a boron-doped diamond anode to support site specific contamination incident response. *Chemosphere*, 197, 135–141.
- [162] De Carluccio, M., Barboza, P., Attarian, P., Ahangarnokolaie, M. A., & Rizzo, L. (2024). Olive mill wastewater co-treatment: Effect of (electro)Fenton processes and dilution ratio on moving bed biofilm reactor performance. *Journal of Cleaner Production*, 447, 141526.
- [163] Tsigkou, K., & Kornaros, M. (2022). Development of a high-rate anaerobic thermophilic upflow packed bed reactor for efficient bioconversion of diluted three-phase olive mill wastewater into methane. *Fuel*, 310, 122263.
- [164] Khoufi, S., Aloui, F., & Sayadi, S. (2006). Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion. *Water Research*, 40(10), 2007–2016.
- [165] Santos, D. H. S., Afonso, M. C., Rangel, M., & De Souza, L. (2020). Electrochemical degradation and toxicity evaluation of reactive dyes mixture and real textile effluent over DSA® electrodes. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 153, 107940.
- [166] Malpass, G. R. P., Miwa, D. W., Machado, S. A. S., Olivi, P., & Motheo, A. J. (2006). Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 565–572.
- [167] Espinoza, L. C., Sepúlveda, P., García, A., Martins de Godoi, D., & Salazar, R. (2020). Degradation of oxamic acid using dimensionally stable anodes (DSA) based on a mixture of RuO₂ and IrO₂ nanoparticles. *Chemosphere*, 251, 126674.

ÖZGEÇMİŞ

Semra YAŞAR ÇIRAK 2005 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümünden, 2020 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun olmuştur. 2006 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği ABD’da Yüksek Lisansa başlamış, 2007 – 2009 yılları arasında Araştırma Görevlisi olarak çalışmış ve 2009 yılında “Azo Boyarmadde İçeren Tekstil Atık Sularının Aerobik/Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktörde Membran Filtreyle Arıtımı” tezi ile mezun olmuştur. 2019 yılında şubat ayında Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği ABD’da Doktora eğitimine başlamış 2025 yılında “Parasetamol İlaç Etken Maddesinin, Bor Katkılı Elmas (BDD) ve Boyutsal Kararlı Anot (DSA) Elektrotlar ile Elektrooksidasyon Arıtım Potansiyellerinin Karşılaştırılması” tezi ile mezun olmuştur. Evli ve üç çocuk annesidir.

TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR

S. Yaşar Ç ırak, D. Öztürk, A. Akyol (2025), “Electrocatalytic oxidation of toxic wastewater using electrodes based on transition d-metal oxides”, Water, Air & Soil Pollut., 236 (2) pp. 1-17, [10.1007/s11270-024-07727-9](https://doi.org/10.1007/s11270-024-07727-9)

