

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ELEKTROOKSİDASYON PROSESİNDE PLAKA VE AĞ YAPILI
Ir-Ru ELEKTROTLARIN PARASETAMOL GİDERİMİNE
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

BEYZANUR GÜZEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. ABDURRAHMAN AKYOL

TEMMUZ 2024

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROOKSİDASYON PROSESİNDE PLAKA VE AĞ
YAPILI Ir-Ru ELEKTROTLARIN PARASETAMOL
GİDERİMİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

BEYZANUR GÜZEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. ABDURRAHMAN AKYOL

TEMMUZ 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**INVESTIGATION OF THE EFFECT OF Ir-Ru ELECTRODES WITH
PLATE AND MESH STRUCTURE ON PARACETAMOL REMOVAL
IN THE ELECTROOXIDATION PROCESS**

BEYZANUR GÜZEL

**A THESIS OF MASTER OF SCIENCE DEPARTMENT
OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

ADVISOR: PROF. DR. ABDURRAHMAN AKYOL

JULY 2024

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 01/07/2024 tarih ve 2024/33 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 19/07/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Beyzanur GÜZEL'in tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof.Dr. Abdurrahman AKYOL

ÜYE

: Prof.Dr. Lokman Hakan TECER

ÜYE

: Doç.Dr. Serdar KARA

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Son yıllarda yaşanan pandemiler, artan nüfus miktarı ve dirençli hastalıklar nedeniyle ilaç tüketimi her geçen gün artmaktadır. Canlılar tarafından tüketilen bu bileşikler ekosistemlere ve insan sağlığına zararlı olabilecek karmaşık ve kalıcı yapıları nedeniyle atıksulara karıştığında kritik bir çevresel kaygıya neden olmaktadır. Geleneksel atık su arıtma teknikleri genellikle bu kirleticileri uzaklaştırmak için yetersizdir. İlaç içeren atıksuların arıtılması için elektrokimyasal yöntemler etkili teknikler olarak ortaya çıkmaktadır. Bu yöntemler, yüksek verimlilik, çok yönlülük ve belirli kirleticileri hedefleme yeteneği gibi avantajlar sunar.

Bu yöntemlerden elektrooksidasyon prosesi, ikincil kirletici oluşturmaması ve kolay işletilmesi gibi avantajları nedeniyle tercih edilmektedir. Proses temel olarak anot, katot ve güç kaynağından oluşmaktadır. İndirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları ile oluşan $\bullet\text{OH}$, klorlu bileşikler veya diğer reaktifler organik kirleticilerin CO_2 ve H_2O 'ya kadar parçalanmasını sağlamaktadır.

Elektrooksidasyon prosesinde çeşitli metallere kaplanmış elektrotlar ve farklı geometrilere sahip elektrotlar kullanılmaktadır. Elektrotların geometrisinin değiştirilmesi hem elektrooksidasyon prosesinde giderim performanslarına hem de elektrotların fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonuna etki etmektedir.

Tez çalışmasında ağ ve plaka titanyum substratların üzerine $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ kaplı elektrotların fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonları ile performans analizlerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Model bileşik olarak ateş ve hafif ila orta şiddette ağrı tedavisinde sıklıkla kullanılan parasetamol ilaç etken maddesi kullanılmıştır.

Üretilen elektrotların fiziksel karakterizasyonu için XRD ve SEM, elektrokimyasal karakterizasyonu için LSV, CV ve ALT analizi yapılmıştır. Performans analizleri için ise akım yoğunluğu, PST konsantrasyonu, iletkenlik, pH ve katot materyali parametreleri değiştirilerek parasetamol giderim verimi, toplam organik karbon (TOK) giderim verimi, serbest klor oluşum miktarı ve enerji tüketimleri üzerinden karşılaştırması yapılmıştır.

Yapılan çalışmada ağ $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrot plaka $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrota göre TOK, PST giderimi ve klor üretiminde daha yüksek performansa sahiptir. Ağ $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrot daha yüksek IrO_2 ve RuO_2 yoğunluğuna sahiptir. Plaka $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrot yüzeyinde ağırsı bir yapı gözlemlenirken ağ $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrotta daha kristalize bir yapı gözlemlenmektedir.

CV ve LSV analizleri sonucunda ağ elektrot plaka elektrota göre daha iletken ve elektrokatalitik aktivitesi daha yüksektir. ALT analizi sonucuna göre ise plaka elektrot daha kısa sürede ve hızlı bir şekilde ömrü biterken ağ elektrot daha uzun sürede ve yavaş bir şekilde ömrünü tamamlamıştır. FTIR ve HPLC analizlerine göre proses sonucunda parçalanması zor ürünlerin oluştuğu görülmektedir. Bunun yanında plaka elektrot ağ elektrota göre daha fazla OH radikali oluşumuna sebep olmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal arıtma, Elektrooksidasyon, Ağ Elektrot, Parasetamol (PST), $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$.

SUMMARY

Due to the pandemics experienced in recent years, the increasing population and resistant diseases, drug consumption is increasing every day. These compounds consumed by living things cause a critical environmental concern when they are mixed into wastewater due to their complex and permanent structure, which can be harmful to ecosystems and human health. Conventional wastewater treatment techniques are generally insufficient to remove these pollutants. Electrochemical methods are emerging as effective techniques for the treatment of wastewater containing drugs. These methods offer advantages such as high efficiency, versatility and the ability to target specific pollutants.

Of these methods, the electrooxidation process is preferred due to its advantages such as not creating secondary pollutants and easy operation. The process mainly consists of anode, cathode and power supply. $\bullet\text{OH}$, chlorinated compounds or other reagents formed by reduction and oxidation reactions allow organic pollutants to be broken down to CO_2 and H_2O .

Electrodes coated with various metals and electrodes with different geometries are used in the electrooxidation process. Changing the geometry of the electrodes affects both the performance of the electrodes in the electrooxidation process and the physical and electrochemical characterization of the electrodes.

In the thesis study, the physical and electrochemical characterizations of $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ coated electrodes on mesh and plate titanium substrates and the comparison of performance analyses were performed. The active ingredient of the drug paracetamol, which is often used in the treatment of fever and mild to moderate pain, was used as the model compound.

XRD and SEM were performed for the physical characterization of the electrodes produced, LSV, CV and subanalysis were performed for the electrochemical characterization. For performance analysis, current density, PST concentration, conductivity, pH and cathode material parameters were changed and compared on paracetamol removal efficiency, total organic carbon (TOC) removal efficiency, amount of free chlorine formation and energy consumption.

In the study, mesh $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ electrode plate has higher performance in TOK, PST removal and chlorine production compared to $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ electrode. The mesh $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ electrode has higher IrO_2 and RuO_2 density. A mesh structure is observed on the surface of the plate $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ electrode, while a more crystallized structure is observed on the mesh $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ electrode.

As a result of CV and LSV analyses, the mesh electrode is more conductive and electrocatalytic activity is higher than the plate electrode. According to the results of the subanalysis, the plate electrode ended its life in a shorter time and quickly, while the mesh electrode completed its life in a longer time and slowly. According to FTIR and HPLC analyses, it is seen that difficult-to-break down products are formed as a result of the process. In addition, the plate electrode causes the formation of more OH radicals than the mesh electrode.

Keywords: Electrochemical purification, Electrooxidation, Ag Electrode, Paracetamol (PST), $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$.

TEŞEKKÜR

Başta, yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip yolumu bulmamda bana her zaman yardım eden, bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Abdurrahman AKYOL'a,

Tez yazım süreci ve laboratuvar çalışmalarında yardımcı olan hocam Arş. Gör. Dilara ÖZTÜRK'e, laboratuvar çalışmalarım sırasında her zaman yardıma koşan ve manevi desteklerini benden esirgemeyen değerli mesai arkadaşlarım Halil Berk DEMİRAY ve Gamze DEMİRCİ'ye,

Akademik hayatımın ilk destekçilerinden olan manevi desteğini her zaman arkamda hissettiğim sevgili dostum Işkın EROĞLU'na,

Bütün hayatım boyunca deneyimleri ve tavsiyeleriyle yanımda olan değerli ablam Arş. Gör. Zehra Tuğba GÜZEL'e ve hayatıma kattığı neşe ile kardeşim Mahmud Asım GÜZEL'e,

Ve tüm hayatım boyunca göstermiş oldukları maddi manevi destekleri için bana her zaman inandıkları ve güvendikleri için her ne olursa olsun daima yanımda oldukları için haklarını asla ödeyemeyeceğim sevgili annem Dilek GÜZEL ve babam İsmail GÜZEL 'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması 121Y532 nolu TÜBİTAK 1001 projesi kapsamında desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	1
2. İLAÇ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI	3
3. İLAÇ ATIKSUYU ARITMA YÖNTEMLERİ	5
4. İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ	6
4.1. Homojen Prosesler	6
4.1.1. Enerji Kullanılan Prosesler	7
4.1.1.1. UV Enerjisi	7
4.1.1.2. US Enerjisi	9
4.1.1.3. Elektrik Enerjisi	13
4.1.2. Enerji Kullanılmayan Prosesler	15
4.2. Heterojen Prosesler	15
4.2.1. Ozon ile Kataliz	16
4.2.2. UV ile Kataliz (Fotokatalitik Proses)	17
5. ELEKTROKİMYASAL ARITMA	20
5.1. Elektrokoagülasyon	20
5.2. Elektrooksidasyon	22
5.2.1. Elektrooksidasyon Prosesini Etkileyen Parametreler	26
5.2.1.1. Elektrot Türü	26
5.2.1.2. Elektrot Geometrisi	27
6. MATERYAL VE YÖNTEM	29
6.1. Kullanılan Kimyasallar	29
6.2. Elektrot Üretimi	29
6.3. Deneylerin Planlanması	31
6.4. Deney Düzenegi	31
6.5. Analizler	33
6.5.1. Üretilen Elektrotlara Uygulanan Analizler	34
6.5.1.1. Scanning Electron Microscopy (SEM) Analizi	34
6.5.1.2. X-Ray Diffraction (XRD) Analizi	34

6.5.1.3. Cyclic Voltammetry (CV) ve Linear Sweep Voltammetry (LSV) Analizi	34
6.5.1.4. Accelerated Life Test (ALT) Analizi	35
6.5.2. Numunelere Uygulanan Analizler	35
6.5.2.1. Toplam Organik Karbon Analizi	35
6.5.2.2. Spektrofotometrik Analiz	36
6.5.2.3. Serbest Klor Oluşum Miktarı Analizi	36
6.5.2.4. OH Radikali Oluşum Miktarı Analizi	37
6.5.2.5. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Analizi	37
6.5.2.6. High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Analizi	38
6.5.2.7. Tüketilen Enerji Hesabı	38
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
7.1. Fiziksel Karakterizasyon Analizleri	39
7.1.1. Scanning Electron Microscopy (SEM) Analizi	39
7.1.2. X-Ray Diffraction (XRD) Analizi	41
7.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Analizleri	42
7.2.1. Cyclic Voltammetry (CV) ve Linear Sweep Voltammetry (LSV) Analizi	42
7.2.2. Accelerated Life Test (ALT) Analizi	44
7.3. Performans Analizleri	45
7.3.1. Akım Yoğunluğunun Etkisi	46
7.3.1.1. Parasetamol Giderimi	46
7.3.1.2. Toplam Organik Karbon (TOK) Giderimi	50
7.3.1.3. Serbest Klor Oluşum Miktarı	52
7.3.1.4. Tüketilen Enerji	54
7.3.2. Kirlletici Konsantrasyonunun Etkisi	56
7.3.2.1. Parasetamol Giderimi	57
7.3.2.2. Toplam Organik Karbon (TOK) Giderimi	59
7.3.2.3. Serbest Klor Oluşum Miktarı	61
7.3.2.4. Tüketilen Enerji	63
7.3.3. İletkenliğin Etkisi	65
7.3.3.1. Parasetamol Giderimi	66
7.3.3.2. Toplam Organik Karbon (TOK) Giderimi	68
7.3.3.3. Serbest Klor Oluşum Miktarı	70
7.3.3.4. Tüketilen Enerji	72
7.3.4. pH'ın Etkisi	74
7.3.4.1. Parasetamol Giderimi	74
7.3.4.2. Toplam Organik Karbon (TOK) Giderimi	77
7.3.4.3. Serbest Klor Oluşum Miktarı	79
7.3.4.4. Tüketilen Enerji	81
7.3.5. Katot Etkisi	83
7.3.5.1. Parasetamol Giderimi	83
7.3.5.2. Toplam Organik Karbon (TOK) Giderimi	86
7.3.5.3. Serbest Klor Oluşum Miktarı	88
7.3.5.4. Tüketilen Enerji	89
7.6. Optimum Deney Sonuçları	91
7.6.1. Toplam Organik Karbon Analizi	91
7.6.2. Spektrofotometre Analizi	92

7.6.3. FTIR Analizi	94
7.6.4. HPLC Analizi	96
7.6.5. Serbest Klor Miktarı Analizi	98
7.6.6. OH Radikali Analizi	99
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	102
KAYNAKLAR	104
ÖZGEÇMİŞ	114
TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR	115

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

I	: Akım
j	: Akım yoğunluğu
T	: Sıcaklık
t	: Süre
ng	: Nanogram
ALT	: Accelerated Life Test
BDD	: Bor katkılı elmas elektrot
CV	: Cyclic Voltammetry
DC	: Doğru akım
EC	: Elektrokoagülasyon
EF	: Elektrofenton
EO	: Elektrooksidasyon
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HPLC	: High Performance Liquid Chromatography
KMO	: Karışık metal oksit
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LSV	: Linear Sweep Voltammetry (LSV) Analizi
PST	: Parasetamol
PTFE	: Politetrafloroetilen
SEM	: Scanning Electron Microscopy
TOK	: Toplam Organik Karbon
UV	: Ultraviyole
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür bölge spektroskopisi
XRD	: X-Ray Diffraction

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Parasetamol molekülü.	4
Şekil 4.1: İleri oksidasyon prosesleri.	6
Şekil 4.2: Enerji kullanılan prosesler.	7
Şekil 4.3: US/EO proses şeması.	12
Şekil 4.4: Elektrofenton proses şeması.	13
Şekil 4.5: Elektroperokson proses şeması.	15
Şekil 4.6: Fotokatalitik prosesin mekanizması.	18
Şekil 5.1: Elektrokoagülasyon proses şeması.	21
Şekil 5.2: Elektrokoksidasyon proses şeması.	25
Şekil 6.1: Titanyum elektrotların 6 N HCl içerisinde bekledikten sonraki hali	29
Şekil 6.2: Ağ Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotun kaplama öncesi ve sonrası.	30
Şekil 6.3: Plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotun kaplama öncesi ve sonrası	30
Şekil 6.4: Elektrokoksidasyon prosesi deney düzeneği.	32
Şekil 6.5: Anot ve katotların deney sırasındaki görünümü.	33
Şekil 6.6: Toplam organik karbon ölçüm cihazı.	36
Şekil 7.1: Ağ Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotun SEM görüntüleri, a) 1000 kat, b)2000 kat, c)10000 kat büyütme.	40
Şekil 7.2: Plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotun SEM görüntüleri, a) 1000 kat, b)2000 kat, c)10000 kat büyütme.	40
Şekil 7.3: Ağ Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotun XRD grafiği.	41
Şekil 7.4: Plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotun XRD grafiği.	42
Şekil 7.5: Karşılaştırmalı dönüşümlü voltamogram grafiği (3500 mS/cm iletkenlik, 0.05 V/s tarama hızı).	43
Şekil 7.6: Karşılaştırmalı LSV grafiği (3500 mS/cm iletkenlik, 0.05 V/s tarama hızı).	44
Şekil 7.7: Karşılaştırmalı ALT analizi (3N H ₂ SO ₄ , 1000 A/m ²).	45
Şekil 7.8: Plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrot ile yapılan deneyin spektrofotometre sonucu, (200A/m ² , 50 ppm PST, 3.5 mS/cm, pH 5.5).	47
Şekil 7.9: Ağ Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrot ile yapılan deneyin spektrofotometre sonucu, (200A/m ² , 50 ppm PST, 3.5 mS/cm, pH 5.5).	47
Şekil 7.10: Ağ Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta reaksiyonun ilk 30 dakikasında ki PST giderim verimi, (50 mg/l PST, 3.5 mS/cm, pH 5.5).	48
Şekil 7.11: Plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta reaksiyonun ilk 30 dakikasında ki PST giderim verimi, (50 mg/l PST, 3.5 mS/cm, pH 5.5).	49
Şekil 7.12: Akım yoğunluğunun ağ Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrot için TOK giderim verimine etkisi, (50 mg/l PST, 3.5 mS/cm, pH 5.5).	50
Şekil 7.13: Akım yoğunluğunun plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta TOK giderim verimine etkisi, (50 mg/l PST, 3.5 mS/cm, pH 5.5).	51
Şekil 7.14: Ağ ve plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta artan akım yoğunluğunun TOK giderim verimine etkisi.	51
Şekil 7.15: Akım yoğunluğunun ağ Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta serbest klor oluşumuna etkisi, (50 mg/l PST, 3.5 mS/cm, pH 5.5).	53
Şekil 7.16: Akım yoğunluğunun plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta serbest klor oluşumuna etkisi, (50 mg/l PST, 3.5 mS/cm, pH 5.5).	53

Şekil 7.17: 60.dakikada değişen akım yoğunluğunda oluşan serbest klor miktarının ağ ve plaka elektrotlar için karşılaştırılması.	54
Şekil 7.18: Ağ ve plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta artan akım yoğunluğunun enerji tüketimine etkisi.	55
Şekil 7.19: Ağ Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta reaksiyonun ilk 30 dakikasında ki PST giderim verimi, (200 A/m ² , 3.5 mS/cm, pH 5.5).	58
Şekil 7.20: Plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta reaksiyonun ilk 30 dakikasında ki PST giderim verimi, (200 A/m ² , 3.5 mS/cm, pH 5.5)	59
Şekil 7.21: PST konsantrasyonunun ağ Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta TOK giderim verimine etkisi, (200 A/m ² , 3.5 mS/cm, pH 5.5).	60
Şekil 7.22: PST konsantrasyonunun plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta TOK giderim verimine etkisi, (200 A/m ² , 3.5 mS/cm, pH 5.5).	60
Şekil 7.23: Ağ ve plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta artan parasetamol konsantrasyonunun TOK giderim verimine etkisinin karşılaştırılması.	61
Şekil 7.24: PST konsantrasyonunun ağ Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta serbest klor oluşumuna etkisi, (200 A/m ² , 3.5 mS/cm, pH 5.5).	62
Şekil 7.25: PST konsantrasyonunun plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta serbest klor oluşumuna etkisi, (200 A/m ² , 3.5 mS/cm, pH 5.5).	62
Şekil 7.26: Ağ ve plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta artan PST konsantrasyonunun serbest klor oluşum miktarına etkisinin karşılaştırılması.	63
Şekil 7.27: Ağ ve plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta artan PST konsantrasyonunun enerji tüketimine etkisi.	64
Şekil 7.28: Ağ elektrotta reaksiyonun ilk 30 dakikasında ki PST giderim verimi, (200 A/m ² , 50 mg/l PST, pH 5.5).	67
Şekil 7.29: Plaka elektrotta reaksiyonun ilk 30 dakikasında ki PST giderim verimi, (200 A/m ² , 50 mg/l PST, pH 5.5).	68
Şekil 7.30: İletkenliğin ağ Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta TOK giderim verimine etkisi, (50 mg/l PST, 3.5 mS/cm, pH 5.5).	69
Şekil 7.31: İletkenliğin plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta TOK giderim verimine etkisi, (50 mg/l PST, 3.5 mS/cm, pH 5.5).	69
Şekil 7.32: Ağ ve plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta artan iletkenliğin TOK giderim verimine etkisinin karşılaştırılması.	70
Şekil 7.33: İletkenliğin ağ Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta serbest klor oluşumuna etkisi, (200 A/m ² , 50 mg/l PST, pH 5.5).	71
Şekil 7.34: İletkenliğin plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta serbest klor oluşumuna etkisi, (200 A/m ² , 50 mg/l PST, pH 5.5).	71
Şekil 7.35: Ağ ve plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta iletkenlik değerinin serbest klor oluşum miktarına etkisinin karşılaştırılması.	72
Şekil 7.36: Ağ ve plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta iletkenliğin enerji tüketimine etkisi.	73
Şekil 7.37: Ağ elektrotta reaksiyonun ilk 30 dakikasında ki PST giderim verimi, (200 A/m ² , 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).	75
Şekil 7.38: Plaka elektrotta reaksiyonun ilk 30 dakikasında ki PST giderim verimi, (200 A/m ² , 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).	76
Şekil 7.39: pH'ın ağ Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta TOK giderim verimine etkisi, (200 A/m ² , 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).	77
Şekil 7.40: pH'ın plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta TOK giderim verimine etkisi, (200 A/m ² , 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).	78

Şekil 7.41: Ağ ve plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta pH'ın TOK giderim verimine etkisinin karşılaştırılması.	79
Şekil 7.42: pH'ın ağ Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta serbest klor oluşum miktarına etkisi, (200 A/m ² , 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).	80
Şekil 7.43: pH'ın plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta serbest klor oluşum miktarına etkisi, (200 A/m ² , 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).	80
Şekil 7.44: Ağ ve plaka elektrotun değişen pH ile TOK giderim verimlerinin karşılaştırılması.	81
Şekil 7.45: Ağ ve plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta pH'ın enerji tüketimine etkisi.	82
Şekil 7.46: Ağ elektrotta reaksiyonun ilk 30 dakikasında ki PST giderim verimi, (200 A/m ² , 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).	84
Şekil 7.47: Plaka elektrotta reaksiyonun ilk 30 dakikasında ki PST giderim verimi, (200 A/m ² , 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).	86
Şekil 7.48: Katot materyalinin ağ Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta TOK giderim verimine etkisi, (200 A/m ² , 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).	87
Şekil 7.49: Katot materyalinin plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta TOK giderim verimine etkisi, (200 A/m ² , 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).	87
Şekil 7.50: Katot materyalinin ağ Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta serbest klor oluşum miktarına etkisi, (200 A/m ² , 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).	88
Şekil 7.51: Katot materyalinin plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta serbest klor oluşum miktarına etkisi, (200 A/m ² , 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).	89
Şekil 7.52: Katot materyalinin enerji tüketimine etkisi, (200 A/m ² , 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).	90
Şekil 7.53: Optimum deney şartlarında ağ ve plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta zamana bağlı TOK giderim verimi.	92
Şekil 7.54: Optimum deney şartlarında ağ Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta zamana bağlı dalga boyu taraması sonucu.	93
Şekil 7.55: Optimum deney şartlarında plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta zamana bağlı dalga boyu taraması sonucu.	93
Şekil 7.56: PST molekül yapısı.	94
Şekil 7.57: Optimum deney şartlarında ağ Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta zamana bağlı FTIR analizi sonucu.	95
Şekil 7.58: Optimum deney şartlarında plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta zamana bağlı FTIR analizi sonucu.	96
Şekil 7.59: Optimum deney şartlarında ağ Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta zamana bağlı HPLC analizi sonucu.	97
Şekil 7.60: Optimum deney şartlarında plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta zamana bağlı HPLC analizi sonucu.	97
Şekil 7.61: Optimum deney şartlarında ağ ve plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta zamana bağlı serbest klor analizi sonucu.	99
Şekil 7.62: Optimum deney şartlarında ağ ve plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotta zamana bağlı OH radikali analizi sonucu.	101

TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 4.1: Fotofenton prosesinin kullanıldığı çalışmalar.	9
Tablo 4.2: Ultrases prosesi kullanılan çalışmalar.	12
Tablo 4.3: Elektrofenton prosesi ile yapılan çalışmalar.	14
Tablo 4.4: Heterojen katalitik ozonlama prosesi ile yapılan çalışmalar.	17
Tablo 4.5: Fotokatalitik oksidasyon ile yapılan çalışmalar.	19
Tablo 5.1: Elektrokoagülasyon prosesi ile yapılan çalışmalar.	22
Tablo 5.2: Elektrokoksidasyon çalışmalarına örnekler.	24
Tablo 5.3: Farklı geometrik şekillerdeki anotlarla yapılan çalışmalar.	28
Tablo 6.1: Tez kapsamında uygulanan deney parametreleri.	31
Tablo 6.2: Elektrotlara ve numunelere uygulanan analizler.	33
Tablo 7.1: Ağ elektrotta akım yoğunluğuna göre PST giderim verimi.	48
Tablo 7.2: Plaka elektrotta akım yoğunluğuna göre PST giderim verimi.	49
Tablo 7.3: Ağ elektrotta PST konsantrasyonuna göre PST giderim verimi.	57
Tablo 7.4: Plaka elektrotta PST konsantrasyonuna göre PST giderim verimi.	58
Tablo 7.5: Ağ elektrotta iletkenliğe göre parasetamol giderim verimi.	66
Tablo 7.6: Plaka elektrotta iletkenliğe göre parasetamol giderim verimi.	67
Tablo 7.7: Ağ elektrotta pH'a göre PST giderim verimi.	75
Tablo 7.8: Plaka elektrotta pH'a göre PST giderim verimi.	76
Tablo 7.9: Ağ elektrotta farklı katotlara göre PST giderim verimi.	84
Tablo 7.10: Plaka elektrotta farklı katotlara göre PST giderim verimi.	85
Tablo 7.11: FT-IR analizinde bağların sahip olduğu titreşimler.	94
Tablo 7.12: Oksidanların oksidasyon gücü.	100
Tablo 7.13: Zamana bağlı oluşan hidroksitereftalik asidin yoğunluğu.	100

1. GİRİŞ

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Son yıllarda sanayileşme hızının artması ve demografik yapıdaki yükselme ekosistemdeki kirlenici konsantrasyonunu arttırmıştır. Bu kirlenicilere farmasötikler, kişisel bakım ürünleri, endokrin bozucular, pestisitler, organik boyalar, deterjanlar, ağır metaller gibi örnekler verilebilir. Bahsi geçen bu kirleniciler su kaynaklarına karışarak çevre ve insan üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır.

Endüstriyel üretim sonucu oluşan bu kirlenicilerin alıcı ortamda çevresel problemlere yol açmaması için Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde belirlenen limit değerlerin altına düşürülmesi gerekmektedir [Kılıç ve Kestioğlu, 2008].

Özellikle tekstil, ilaç endüstrisi atıksuları gibi yüksek KOİ ve BOİ yüküne sahip, kompleks yapıda, kimyasal, toksik ve kalıcı organik maddeler içeren atıksuların arıtımı için klasik biyolojik ve fizikokimyasal arıtma yöntemleri yeterli değildir. Biyolojik yöntemler ucuz ve kolay olsa da kompleks yapıdaki kimyasalların arıtımını yeterince sağlayamamaktadır.

Fizikokimyasal yöntemler, bahsi geçen kirlenicilerin arıtımında etkin olsa da prosesin sonunda oluşan atık çamur yeni bir probleme neden olmaktadır. Proses sonucunda oluşan atık çamurun uygun şekilde bertarafı gerekmektedir. Arıtma da karşılaşılan bu ikincil kirliliğin oluşmaması için son yıllarda yeni arıtma teknolojileri kullanılmaya başlanmıştır. Bu teknolojilerden ileri oksidasyon prosesleri atıksuyun içindeki organik maddelerin CO₂ ve H₂O'ya kadar mineralizasyonuna dayanmaktadır. [Birgül ve Solmaz, 2007], [Çalışır, 2010], [Çetinkaya vd., 2018], [Türkeş, 2019].

Yapılan tez çalışmasında ileri oksidasyon yöntemlerinden elektrooksidasyon prosesinin performansını artırmak için elektrot geometrisinin etkisine odaklanılmıştır. Ağ ve plaka elektrotların performansları parasetamol ilaç etken maddesinin arıtımı üzerinden karşılaştırılmıştır. Böylece hem elektrot geometrisinin etkisi incelenmiş hem de parasetamol giderimi için en verimli şartlar belirlenmiştir.

Her iki elektrotunda akım yoğunluğu, iletkenlik, kirletici konsantrasyonu ve pH parametreleri değiştirilerek toplam organik karbon giderimi, klor oluşum miktarları ve gũç tũketimleri ũzerinden performansları karşılaştırılmıştır.

2. İLAÇ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI

İlaç etken maddelerinin her geçen gün artan konsantrasyonları ekosistem için endişe verici boyutlara ulaşmıştır. Karmaşık yapıları, kararlı biyoaktiviteleri ve su ortamlarındaki yüksek kalıcılıkları nedeniyle önemli bir çevre sorunu haline gelmiştir.

Farmasötikler olarak da isimlendirilen ilaç etken maddeler özelliklerine ve uygulamalarına göre kategorize edilebilirler. Genellikle antibiyotikler, β blokerlar, analjezikler, hormonlar, iltihap önleyici ilaçlar ve kan lipid düzenleyicileri olarak sınıflandırılabilirler [Taoufik vd., 2021].

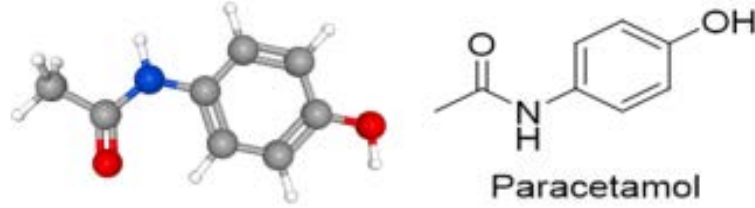
Farmasötikler ekosistemdeki canlılar için bazı tehlikelere neden olmaktadır. Örneğin östrojenik bileşiklere maruz kalan balıkların üremesi üzerindeki olumsuz etki, benzer şekilde, diklofenakın Pakistan'daki akbaba popülasyonları üzerindeki olumsuz etkisi ve β blokerlar ve fluoksetinin alglerde fotosentezin spesifik inhibisyonu gibi etkiler örnek gösterilebilir. Bunun yanında atıksularda tek bileşikler yerine, etkileşime girebilen veya konsantrasyon katkısı gösterebilen karmaşık farmasötik ve metabolit karışımlarda bulunabilir [Escher vd., 2011].

Avrupa Birliği'nde farklı tıbbi sınıflara ait yaklaşık 3000 farklı ilaç kullanılmaktadır. İlaçlar tüketildikten sonra idrar ve dışkı yoluyla, değişmemiş bir ana bileşik olarak veya metabolitler şeklinde veya glukuronik ve sülfürik asit konjugatları olarak vücut dışına atılabilirler [Gros vd., 2010]. Yalnızca evsel atıksularda değil endüstriyel ve hastane atıksularında ve hayvancılık faaliyetleri sonucunda da atıksu arıtma tesislerine ulaşır.

Atıksu arıtma tesislerinden çıkan sularda ng/l ile μ g/l arasında değişen konsantrasyonlarda bulunur. Arıtılmış atıksularda, yüzey suyu, yeraltı suyu ve içme suyunda ortaya çıkan bu moleküllerin varlığı geleneksel sistemlerin yetersizliğinin bir göstergesidir [Casas vd., 2015], [K'oreje vd., 2018].

• Parasetamol

Parasetamol (N-asetil-4-amino-fenol), yetişkinlerde ve çocuklarda baş ağrısı, ateş düşürücü ve kanserden kaynaklanan kronik ağrıyı tedavi etmek için yaygın olarak kullanılmaktadırlar. **Şekil 2.1**'de parasetamol molekülü verilmiştir.



Şekil 2.1: Parasetamol molekülü.

Parasetamol, farklı çevresel matrislerde, örneğin İngiltere'nin Tyne Nehri'nde 65 µg/l'nin üzerindeki konsantrasyonlarda, Tuna Nehri'nde 78 µg/l'den yüksek konsantrasyonlarda ve farklı yüzey sularında ortalama 5 ng/l konsantrasyonda tespit edilmiştir. Buna ek olarak arıtma çamurunda 483 µg/kg ve toprakta 81 µg/kg'a kadar konsantrasyona sahiptir. Ayrıca parasetamolün su ortamında kolayca biriktiği ve akifer kumu çalışmalarında neredeyse hiç emilim veya gerilik göstermediği bilinmektedir [Žur vd., 2018].

Tespit edilen parasetamol konsantrasyonları, atık sularda litre başına nanogramdan doğal sularda litre başına mikrograma kadar değişmektedir. Bu düşük seviyelerde bile alglerde, mikro kabuklularda, yumuşakçalarda veya teleost balıklarında, üreme veya DNA hasarı, dokularda birikme, oksidatif stres, lipid peroksidasyonu ve davranışsal değişiklikler olmak üzere çeşitli olumsuz potansiyel etkiler tanımlanmıştır [Islas-Flores vd., 2013], [Gómez-Oliván vd., 2014], [Minguez vd., 2016], [Islas-Flores vd., 2017].

Tüm bu etkiler göz önüne alındığında parasetamolün atıksulardan etkili bir şekilde arıtılması büyük önem arz etmektedir. Geleneksel arıtma yöntemlerinin yetersiz kalması nedeniyle ileri oksidasyon metotları tercih edilebilir. Elektrooksidasyon prosesi ikincil kirletici oluşturmadığı, işletilmesi kolay olduğu ve yeni nesil yeşil teknoloji anlayışına uygun bir arıtma alternatifi olması nedeniyle parasetamolün arıtımında tercih edilebilir.

3. İLAÇ ATIKSUYU ARITMA YÖNTEMLERİ

İlaç atıksularının arıtımı için kimyasal, biyolojik ve ileri arıtma yöntemleri uygulanmaktadır. Aktif çamur prosesi ve biyolojik filtreler gibi yöntemler ilaç atıksularının arıtımı için kullanılan biyolojik yöntemlerdir. İlaç atıksularının yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı ve düşük biyolojik bozunabilirliği gibi nedenlerden dolayı biyolojik arıtma zor ve verimsiz hale gelmektedir **[Abdelfattah vd., 2022]**.

Biyolojik arıtmalara ek olarak, ilaç atık su arıtımı için adsorpsiyon, membran filtrasyonu gibi çeşitli başka yöntemler geliştirilmiştir **[Chaijak ve Michu, 2022]**. Bu yöntemlere ek olarak pıhtılaşma, sedimentasyon, flotasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, membran ayrımı ve ileri oksidasyon işlemleri gibi ileri arıtma teknikleri de dahil edilmiştir. Bu yöntemler, biyolojik atık su arıtımı sırasında üretilen organik makromoleküller ve çözünür mikrobiyal ürünler içerebilen farmasötik atık suyun yarattığı karmaşık bileşimi ve zorlukları ele almayı amaçlamaktadır **[Fatta-Kassinou vd., 2010]**.

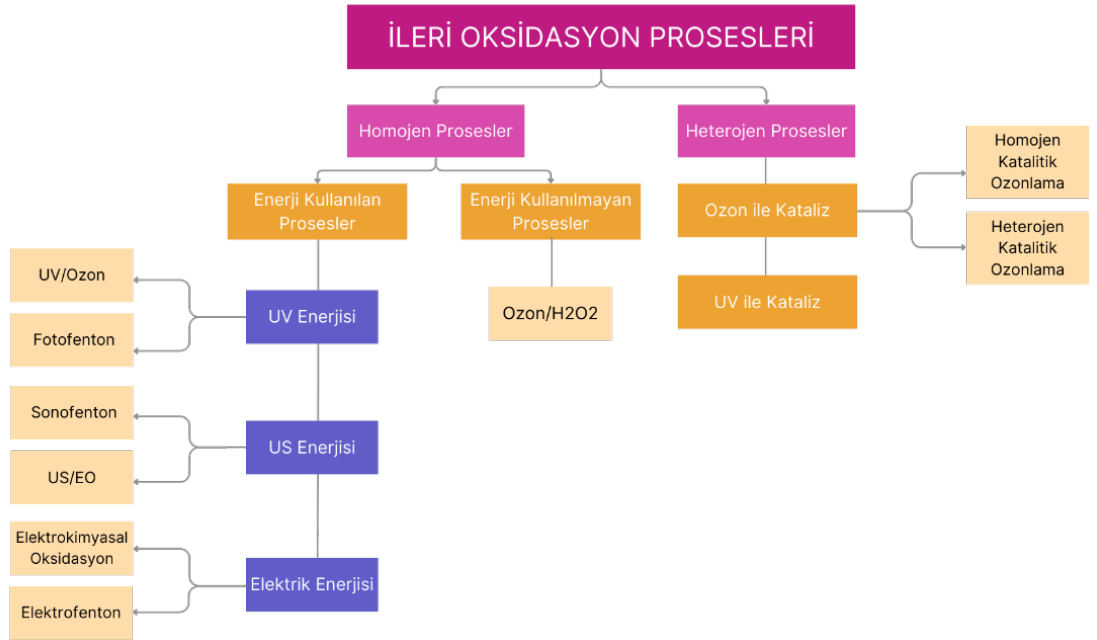
Biyolojik prosesler, koagülasyon, sedimentasyon ve adsorpsiyon gibi geleneksel yöntemler, farmasötik maddelerin bozunması için özel olarak tasarlanmadıkları için her zaman yüksek farmasötik giderme verimliliği elde edemezler **[Benavides vd., 2017]**.

İlaç atık suları etkin bir şekilde arıtmak ve organik yükü azaltmak için biyolojik, fiziksel ve kimyasal işlemler dahil olmak üzere arıtma yöntemlerinin bir kombinasyonu gerekli olabilir **[Vanerker vd., 2005]**.

Ancak ilaç atıksularının arıtılması için son yıllarda ileri oksidasyon yöntemleri etkili bir alternatif olmaktadır. Düşük biyolojik bozunabilirliğe sahip olduğu için biyolojik yöntemlerin etkili olmadığı ve fizikokimyasal yöntemlerinde yeterli arıtımı sağlayamaması nedeniyle ileri oksidasyon yöntemleri tercih edilebilir. Güçlü oksidasyon kapasiteleri kolay uygulanabilir olmaları nedeniyle uygulanabilirlikleri yüksektir.

4. İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ

İleri oksidasyon proseslerinde çok güçlü ve seçici olmayan $\cdot\text{OH}$ radikali gibi oksitleyiciler sayesinde atıksudaki dirençli ve tehlikeli kirleticilerin giderimi sağlanmaktadır. Hidroksil radikalleri organik olan kirleticileri karbondioksit ve suya kadar okside ederek kirleticileri etkin bir şekilde gidermektedir. 2,8 V potansiyele sahip olan $\cdot\text{OH}$ radikalleri oldukça reaktiflerdir. [Jing, 2012]. İleri oksidasyon prosesleri hidroksil radikali oluşturma yöntemine göre fotokimyasal, sono-kimyasal, kimyasal ve elektrokimyasal olarak sınıflandırılabilir. İleri oksidasyon prosesleri Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



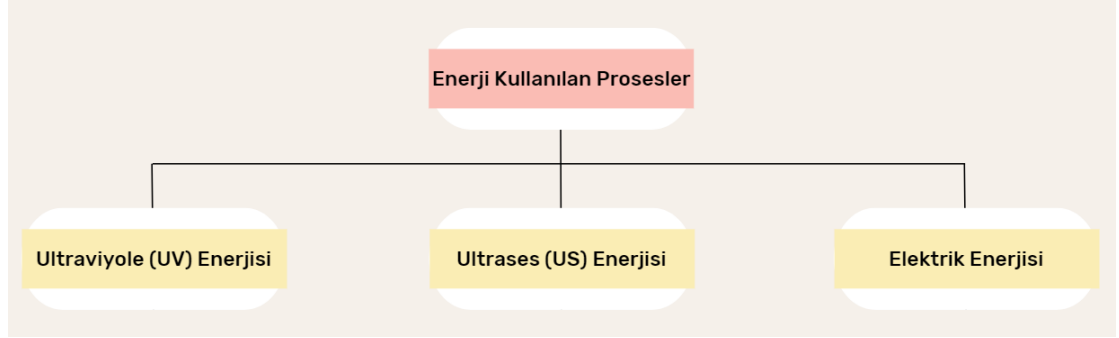
Şekil 4.1: İleri oksidasyon prosesleri.

4.1. Homojen Prosesler

Homojen prosesler Şekil 4.1 de görüldüğü üzere enerji kullanılan ve enerji kullanılmayan prosesler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

4.1.1. Enerji Kullanılan Prosesler

İleri oksidasyon proseslerinde enerji kaynağı olarak ultraviyole, ultrases ve elektrik enerjisi kullanılmaktadır. **Şekil 4.2'**de enerji kullanılan ileri oksidasyon yöntemleri gösterilmiştir.



Şekil 4.2: Enerji kullanılan prosesler.

4.1.1.1. UV Enerjisi

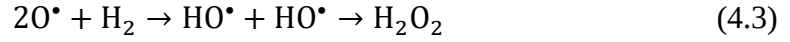
UV enerjisi VUV ($\lambda < 200$ nm), UVC (200–280 nm), UVB (280–315 nm) ve UVA (315–400 nm) şeklinde gruplandırılmaktadır [Tang vd., 2023]. UV enerjisi kullanılarak gerçekleştirilen arıtım çok çeşitli mikroorganizmalara karşı etkinliği, kimyasal kalıntılardan veya yan ürün oluşumuna neden olmaması nedeniyle popülerlik kazanmıştır [Cutler ve Zimmerman, 2011].

UV dezenfeksiyonunun etkinliği, dezenfeksiyon verimliliğini önemli ölçüde etkileyebilecek olan sudaki ışık geçirgenliği, bulanıklık ve UV absorbansı gibi faktörlerden etkilenir [Oguma vd., 2014]. Atık suyun UV dezenfeksiyonunu geliştirmek için UV, kimyasal koagülasyon ve ileri oksidasyon işlemleri gibi diğer işlemlerle kombine edilebilir [He vd., 2009], [Chhetri vd., 2017], [Stasinakis, 2013].

- **UV/ Ozon (O₃)**

UV ile birleştirilen ozon, atıksuda bulunan dayanıklı kirleticilerin bozunması için verimli bir sistemdir. Bu proses denklem 4.1-4.3 de görüldüğü üzere ozonun fotolizi ile başlar ardından O[•]'nın su ile reaksiyon sonucunda OH radikalleri oluşur. Oluşan

OH radikalleri ilaç etken maddelerle reaksiyona girerek atıksudan giderilebilmektedir [Emam, 2012].

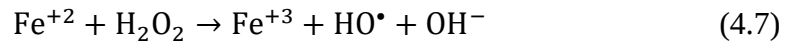


Ozonun çözelti içerisinde OH radikali oluşumu denklem 4.4 ve 4.5'te gösterilmiştir. Prosese eklenen UV enerjisi daha fazla OH radikali oluşturarak kirleticilerin giderimini artırmaktadır [Rekhate ve Srivastava, 2020].



- **Fotofenton**

Fotofenton prosesi Fenton ile UV enerjisinin kombine edildiği bir sistemdir. Bu proseste hidrojen peroksitten hidroksil radikali oluşumu sağlayan reaksiyonlar denklem 4.6 ve 4.7 de verilmiştir. Yapılan çalışmalar **Tablo 4.1**'de verilmiştir.



Fe (II) ve Fe (III) türlerinin katalitik rollerini yerine getirmelerini sağlamak, aktif olmayan demir oksihidroksitlerin çökmesini önlemek ve fotoaktif türlerin konsantrasyonunu en üst düzeye çıkarmak için 2.8-3.5 pH aralığında çalışılmalı ve pH sürekli kontrol altında tutulmalıdır [Clarizia vd., 2017].

Tablo 4.1: Fotofenton prosesinin kullanıldığı çalışmalar.

Kirletici	Deney Koşulları	Giderim Verimi	Referans
Asetaminofen	25 mM H ₂ O ₂ , 0.10 mM Fe ²⁺ , pH 3, 24 W UVA, 120 dk	%37 TOK	[Su vd., 2013]
Siprofloksasin	0.05 M Na ₂ SO ₄ , 1.0 mM Fe ²⁺ , pH 3, 360 dk	%83 TOK	[Wang vd., 2018]
Dopamin	0.05 M Na ₂ SO ₄ , 0.5 mM Fe ²⁺ , pH 3, 6 W UVA, 240 dk	%97 TOK	[Brillas vd., 2016]

4.1.1.2. US Enerjisi

US 20 kHz'den daha yüksek bir frekansa sahip ses dalgasıdır. Düşük frekanslı US (20-100 kHz), orta frekanslı US (0.1-2 MHz) ve yüksek frekanslı US (2-10 MHz) olarak sınıflandırılabilir [Leonelli ve Mason, 2010]. Ultrases oksidasyon mekanizmaları kavitasyon teorisi, serbest radikal teorisi ve süperkritik teorisi olarak sınıflandırılabilir [Lu vd., 2021].

US mekanizması sulu ortamdaki boşlukların veya mikro kabarcıkların oluşumu, büyümesi ve ardından çökme sürecidir [Gogate ve Pandit, 2004], [Kidak ve İnce, 2006]. Bu mekanizma sayesinde çözelti içindeki •OH radikalleri gibi reaktif oksijen türlerinin oluşmasına yol açar (Denklem 4.8-4.16).



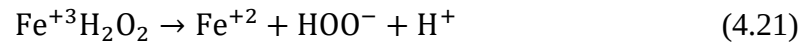
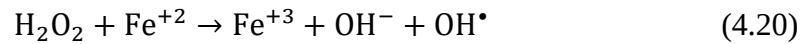
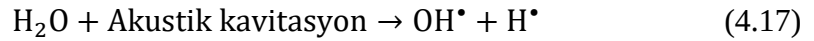


Ancak ultrases kirleticilerin giderilmesi için enerji ihtiyacının tümünü karşılayamaz bu nedenle uygun bir alternatif değildir ve tek başına kirleticilerin mineralizasyonunu gerçekleştiremez [Eghbali vd., 2019], [Karim ve Shriwastav, 2021].

- **Sonofenton**

Sonofenton prosesi, klasik fenton prosesinin ultrason dalgaları ile birleştirilmesiyle oluşan bir ileri oksidasyon prosesidir. Bu proses, organik kirleticilerin daha etkin bir şekilde parçalanmasını sağlamak amacıyla hidroksil radikallerinin üretimini artırır.

İşlem, iki temel bileşeni içerir: Fenton reaktifi (genellikle hidrojen peroksit ve demir iyonları) ve ultrason dalgaları. Bu bileşenler, birlikte çalışarak kimyasal kirliliklerin oksidasyon hızını artırır. Denklem 4.17-4.21’de proses boyunca gerçekleşen reaksiyonlar gösterilmiştir.



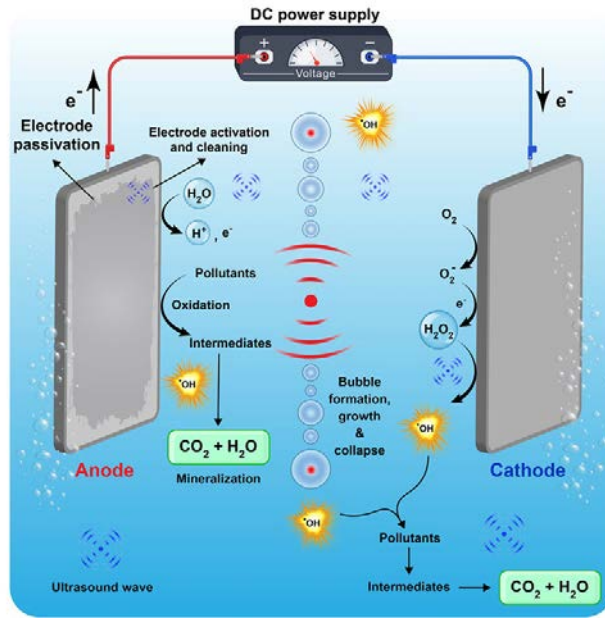
- **Ultrases/Elektrooksidasyon (US/EO)**

İleri oksidasyon yöntemlerin hibrit olarak kullanılması atıksularda bulunan organiklerin giderilmesinde kilit bir rol oynamaktadır. Ultrases prosesi elektrooksidasyonun eksikliklerini etkili bir şekilde telafi edebilmektedir. Bu iki şekilde gerçekleşmektedir. İlki elektrot yüzeyinde oluşan polimer filmlerini ortadan kaldırmak ve elektrot ile sıvı faz arasındaki yüzey kütle transferini artırmaktır [Dietrich vd., 2017], [Patidar ve Srivastava, 2020b], [Zhu vd., 2018]. İkincisi ise

ultrases ile oluşan kabarcıkların ilerinde yüksek basınç ve sıcaklık yaratarak •OH radikali ve diğerk oksidatif grupların oluşmasına neden olmaktadır **[Patidar ve Srivastava, 2020b], [Zhu vd., 2018]**. Özetle ultrases yüksek enerjili aktif bileşikler oluşturur ve elektrot yüzeyinin aktivasyonunu sağlayarak organik maddelerin bozunmasını hızlandırır **[Dietrich vd., 2017], [Patidar ve Srivastava, 2020b], [Tran vd., 2015], [Zhu vd., 2018]**.

şekil 4.3'de görüldüğü gibi elektrot yüzeyleri ultrases ışınlarının yakınına yerleştirildiğinde kavitasyon kabarcıkları korozyonu ortadan kaldıran ve elektrot yüzeyini temizleyen güçlü çok dalgaları oluştururlar. **Tablo 4.2**'de ultrases ve elektrooksidasyon prosesinin hibrit olarak kullanıldığı çalışmalara örnekler verilmiştir. Reaksiyon mekanizması denklem 4.22-4.28'de verildiği şekilde gerçekleşmektedir.





Şekil 4.3: US/EO proses şeması [Hassani vd., 2022].

Tablo 4.2: Ultrases prosesi kullanılan çalışmalar.

Kirletici	Elektrot Türü	Deney Koşulları	Giderim Verimi	Referans
Formik asit	Ti/Ta ₂ O ₅ -SnO ₂	US yoğunluk: 0.003 W/cm ³ , 1176 kHz 20 mA, 120 dk, 3g/L NaCl	%97 (TOK)	[Shestakova vd., 2016]
Karbamazepin	Ti/PbO ₂	US güç:40 W, 1 A, 180 dk, 0.01M Na ₂ SO ₄	%45	[Tran vd., 2015]
Propil paraben	BDD	US güç: 450 W, 50 kHz, 3.75 mA/cm ² , US güç yoğunluğu: 60 W/L, 0.1M Na ₂ SO ₄	%99 (HPLC)	[Frontistis, 2020]
Metil paraben	BDD	US: 523 W/cm ² , 20 kHz, 21.6 mA/cm ² , 120 dk, 0.05M K ₂ SO ₄	%53 (TOK)	[Steter vd., 2014]

4.1.1.3. Elektrik Enerjisi

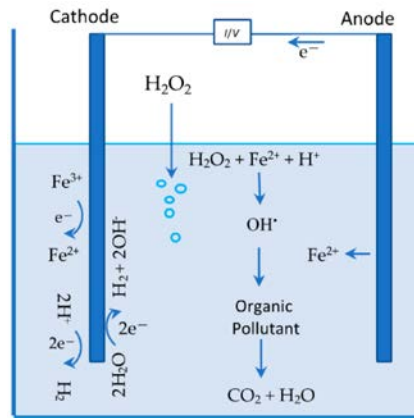
- **Elektrokimyasal Oksidasyon**

Elektrokimyasal oksidasyon, anotta ve katotta gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları ile reaktöre eklenen elektrolitten gelen iyonik bileşiklerden oluşan oksidanlar vasıtasıyla organik madde giderimine dayanmaktadır. Anot ve katot olarak kullanılan elektrotlar genellikle metal, karbon veya yarı iletken özellikte olmaktadır. Elektrokimyasal proseslere örnek olarak verilen elektrooksidasyon ve elektrokoagülasyon prosesleri için ayrıntılı inceleme 5. Bölümde yapılmıştır. (Bkz 19. sayfa)

- **Elektrofenton**

Elektrofenton prosesi farmasötikler, organik boyalar ve pestisitler dahil olmak üzere organik kirleticilerin bozunmasında etkili bir prostestir. Elektrofenton pH 3 civarında etkili olmaktadır. Yaygın bir oksitleyici ajan olan hidrojen peroksit ve demir (Fe^{+2})'in karışımı olan fenton reaktifi ile proses gerçekleştirilmektedir (**Şekil 4.4**).

Elektrofentonun iki aşaması vardır. Birincisi anot malzemesi olarak yüksek katalitik aktiviteye sahip inert elektrotlar içeren bir reaktöre fenton reaktifinin beslenmesidir. İkincisi ise reaktöre eklenen H_2O_2 ile demir anodun oksidasyonu yoluyla Fe^{+2} iyonlarını oluşturarak organik madde gideriminin sağlanmasıdır. $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ oranı, pH, diğer anyonların varlığı gibi parametreler elektrofenton prosesini etkilemektedir [**Mook vd., 2014**]. **Tablo 4.3**'de elektrofenton prosesi ile yapılan çalışmalara örnekler verilmiştir.



Şekil 4.4: Elektrofenton prosesi şeması [**Mook vd., 2014**].

Tablo 4.3: Elektrofenton prosesi ile yapılan çalışmalar.

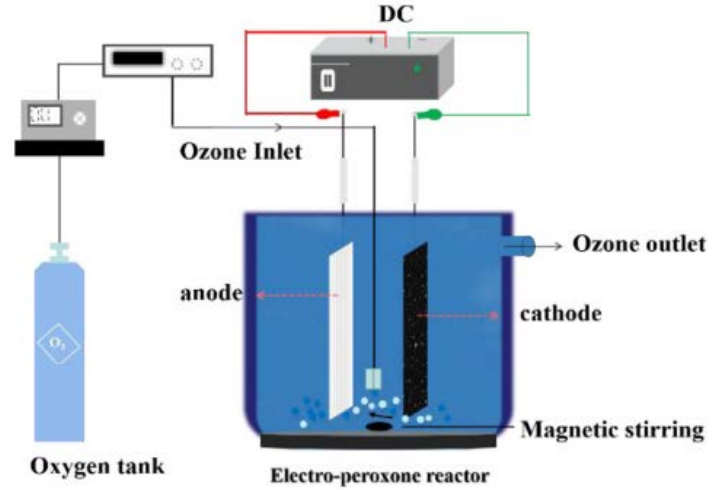
Kirletici Türü	Elektrot Türü	Deney Şartları	Giderim Verimi	Referans
Naproksen	Anot: Ti/PbO ₂ Katot: Grafit keçe	15 mA/cm ² , 10.35 mg/dm ³ , pH 3.4	%60.9 TOK, %98.1 bozunma	[Mohammadi vd., 2018]
Siprofloksasin	Anot: Ti/RuO ₂ -IrO ₂ Katot: Kimyasal olarak modifiye edilmiş grafit keçe	6.12 mA/cm ² , 50 mg/dm ³ , pH 3.8	%94 TOK, %95.6 bozunma	[Huang vd., 2020]
Parasetamol	Anot: Platin folyo Katot: Gözenekli karbon keçe	22 mA/cm ² , 15.2 mg/dm ³ , pH 6	%94 TOK	[Le vd., 2016]
Asetaminofen	Anot & Katot: Demir plaka	10.85 mA/cm ² , 6 mg/dm ³ , pH 3.2,	%95 bozunma	[Ahmadzadeh ve Dolatabadi 2018]
İbuprofen	Anot: IrO ₂ Katot: Gözenekli grafit keçe	9.8 mA/cm ² , 40.03 mg/dm ³	%78 TOK, %98 bozunma	[Zhou vd., 2018]

- **Elektroperokson**

Elektroperokson prosesi hidrojen peroksit ilavesi ile denklem 4.29-4.32’de görüldüğü üzere HO₂⁻ oluşumu sağlanarak ozonun ayrışma sürecini hızlandırmakta ve radikal oksitleyici türlerin oluşmasına neden olmaktadır. Oluşan oksitleyici türler atıksuda bulunan kirleticilerin giderimini sağlamaktadır [Bavasso vd., 2022].



Perokson düşük reaktif ozon türlerinin uzaklaştırılmasında ve ikincil kirliliğin önlenmesinde etkili bir prosestir. Reaktifin depolanması ve taşınması ile ilgili dezavantajlarından dolayı yerinde hidrojen peroksit üretimine dayalı elektroperokson prosesine önem verilmiştir. Şekil 4.5’de elektroperokson proses şeması verilmiştir.



Şekil 4.5: Elektroperokson proses şeması [Chen vd., 2023].

4.1.2. Enerji Kullanılmayan Prosesler

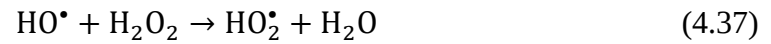
- **Ozon (O₃) /Hidrojen Peroksit (H₂O₂)**

Perokson olarak da bilinen O₃/H₂O₂ prosesi, denklem 4.33-4.36’da görüldüğü üzere hidroperoksit anyonu (HO₂⁻) tarafından ozon ayrışmasına dayanan bir zincir mekanizmasıdır. Ozonun hidrojen peroksit ile sinerjik etkisi OH radikallerinin üretimini teşvik etmektedir [Rekhate ve Srivastava, 2020].





Çözeltiye dozlanan hidrojen peroksit miktarı bu proses için önem arz etmektedir. Denklem 4.37’de görüldüğü üzere proses içerisinde üretilen OH radikalleri hidrojen peroksit tarafından süpürülmektedir. Bu da kirleticilerin giderimini azaltmaktadır [Rodríguez vd., 2013].

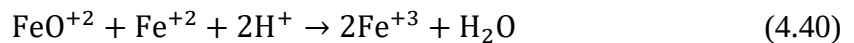
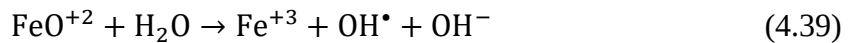


4.2. Heterojen Prosesler

4.2.1. Ozon ile Kataliz

- **Homojen Katalitik Ozonlama**

Katalitik ozonlama prosesinde katalizörler kullanılarak ozonun ayrışması sağlanır bunun sonucunda da hidroksil radikalleri üretilir [Qin vd., 2014]. Fe^{+2} , Cu^{+2} , Cr^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Cd^{+2} , Ag^+ , Zn^{+2} gibi geçiş metali iyonları genellikle homojen katalitik prosesinde katalizör olarak kullanılırlar. Ozonun metal iyonları yoluyla ayrışarak serbest radikallerin üretilmesi ve katalizör ile organik moleküllerin arasında kompleks oluşumu mekanizmaları prosesin iki ana mekanizmasıdır [Guo vd., 2012]. Fe(II) ile ozonun ayrışması denklem 4.38-4.40’da verilmiştir.



- **Heterojen Katalitik Ozonlama**

Heterojen katalitik ozonlama prosesi katalizörler varlığında parçalanması zor olan organik kirleticilerin ozon ile parçalanmasında yardımcı olmaktadır. Ozonlamada

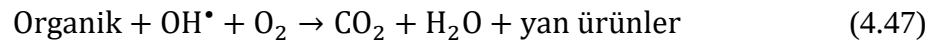
kullanılan katalizörler esas olarak metal oksitleri içerir. Örnek olarak; MnO_2 , Fe_2O_3 , $MgFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, MgO verilebilir. Bunlara ek olarak aktif karbon, karbon nanotüp, zeolitler gibi gözenekli malzemelerde kullanılabilir [Rekhate ve Srivastava, 2020]. Tablo 4.4'te heterojen katalitik ozonlama prosesi ile yapılan çalışmalara örnekler verilmiştir.

Tablo 4.4: Heterojen katalitik ozonlama prosesi ile yapılan çalışmalar.

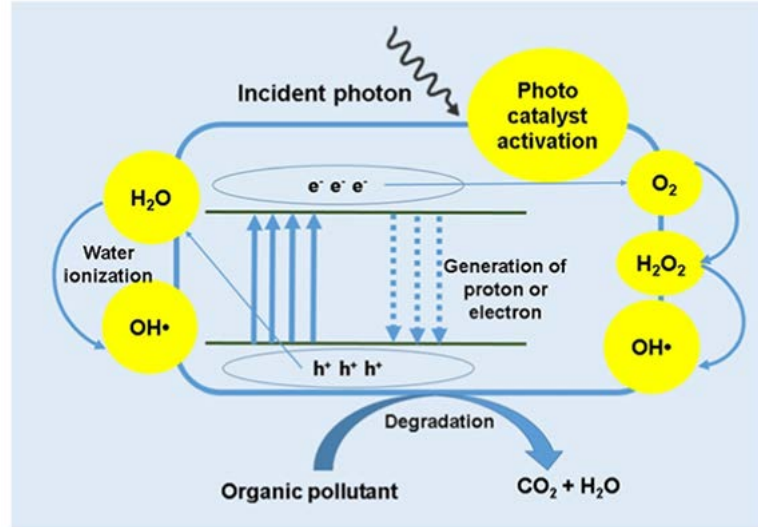
Katalizör	Kirletici/Atıksu	Deney Şartları	Giderim Verimi	Referans
Mn-Ce-O	Sülfametoksazol	Ozon dozu: 120 mg/sa; pH 6.9	%69 KOİ	[Martins vd., 2015]
$CuFe_2O_4$	Fenasetin	Ozon dozu 3058 mg/L, pH 7, 5 dk	%95 giderim	[Qi vd., 2015]
MgO	Asetaminofen	Ozon dozu 50 mg/L, pH 5.4, 10 dk	%100 giderim	[Mashayekh-Salehi vd., 2017]
Fe_3O_4/Co_3O_4	Sülfametoksazol (SMX)	20 mg/L SMX, Ozon dozu: 6.0 mg/L, pH 5.1, T:25 °C	%60 TOK	[Chen ve Wang, 2019]

4.2.2. UV ile Kataliz (Fotokatalitik Proses)

UV ışınına maruz kalan fotokatalizör aktive olur ve bant aralığının enerjisini aşan enerji ($h\nu$) ile fotonları emer. Buna karşılık, elektron üretimi, değerlik bandından iletim bandına geçişlerinin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Daha sonra değerlik bandının içinde pozitif bir delik üretilir. Su iyonizasyonu işlemi, su moleküllerinin bir deliğin varlığıyla oksidasyonunu içerir ve bu da OH radikallerinin üretilmesine neden olur (Şekil 4.6). Alternatif olarak, delik kirletici ile doğrudan etkileşime girebilir (denklem 4.41-4.47) [Iyyappan vd., 2023].



Tablo 4.5'te fotokatalitik oksidasyon ile yapılan çalışmalara örnek verilmiştir.



Şekil 4.6: Fotokatalitik prosesin mekanizması [Iyyappan vd., 2023].

Tablo 4.5: Fotokatalitik oksidasyon ile yapılan çalışmalar.

Fotokatalizör	Kirletici/Atıksu	Deney Şartları	Giderim Verimi	Referans
BiVO ₄	Triklosan	30 W UV lamba, 2 saat, 10 mg/L kirletici kons.	%86	[Shaku vd., 2020]
ZnO	Oksitetrasiklin	30 W UV lamba, 5 saat, 40 mg/l kirletici kons.	%71	[Popa vd., 2021]
Bi ₂ WO ₆ /g- C ₃ N ₄	Klortetrasiklin	70 W halojen lamba, 2 saat, 20 mg/l kirletici kons.	%90.2	[Zhang vd., 2022]
MOF/g-C ₃ N ₄	Tetrasiklin	300 W Xe lamba, 2 saat, 25 mg/l kirletici kons.	%95	[Wang vd., 2022]
TiO ₂ /Fe	Sülfadiazin	125 µW/cm ² UV lamba, 2 saat	%92.6	[Wang vd., 2021]

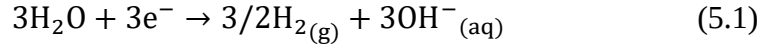
5. ELEKTROKİMYASAL ARITMA

5.1. Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon prosesi elektrik akımı uygulayarak atık suyu arıtmaya yönelik bir arıtma işlemidir [Zaied vd., 2020]. Proseste iki adet elektrot kullanılmaktadır. Bunlardan biri tükenebilir anot diğeri ise katottur. Anotta elektrokimyasal çözünme ile koagülant görevi gören metal iyonlarının üretilmesi sağlanır. Katotta ise oluşan H₂ gazı ile atık suda asılı olan parçacıkların su yüzeyine yükselmesine neden olan bir yüzdürme işlemi gerçekleşir. En sık kullanılan elektrotlar demir ve alüminyum olanlardır [Aguilar-Ascón vd., 2024].

- Alüminyum elektrotta gerçekleşen reaksiyonlar denklem 5.1-5.3 de verilmiştir [Nayır ve Kara, 2018].

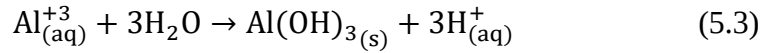
Katotta gerçekleşen reaksiyon;



Anotta gerçekleşen reaksiyon;



Çözeltide gerçekleşen reaksiyon;



- Demir elektrot için ise iki mekanizma vardır. Mekanizma 1 denklem 5.4-5.6'da, mekanizma 2 ise denklem 5.7-5.9'da verilmiştir [Nayır ve Kara, 2018].

Mekanizma 1

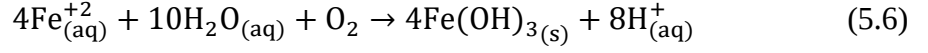
Katotta gerçekleşen reaksiyon;



Anotta gerçekleşen reaksiyon;

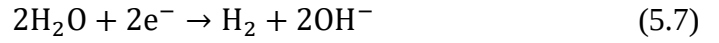


Çözeltide gerçekleşen reaksiyon;



Mekanizma 2

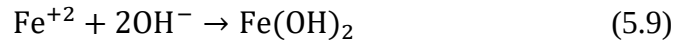
Katotta gerçekleşen reaksiyon;



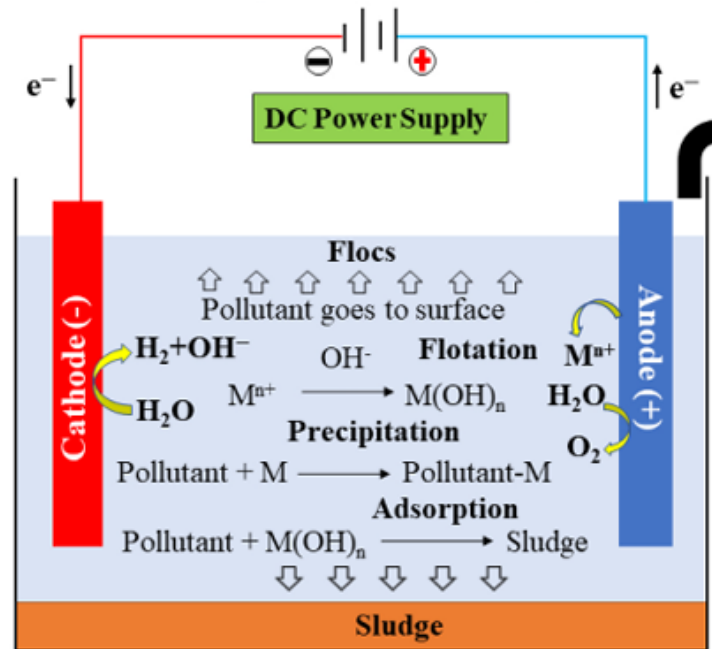
Anotta gerçekleşen reaksiyon;



Çözeltide gerçekleşen reaksiyon;



Elektrokoagülasyon prosesinin mekanizması **Şekil 5.1**'de elektrokoagülasyon prosesi ile gerçekleştirilen çalışmalar **Tablo 5.1**'de verilmiştir.



Şekil 5.1: Elektrokoagülasyon proses şeması.

Tablo 5.1: Elektrokoagülasyon prosesi ile yapılan çalışmalar.

Kirletici Türü	Elektrot Türü	Deney Şartları	Giderim Verimi	Referans
Diklofenak	Anot: Alüminyum	0.01 mg/l,	%44	[Ensano vd., 2019]
Karbamazepin	Katot: Paslanmaz Çelik	0.3 mA/cm ² ,	%40	
Amoksisilin		3 saat	%44	
Siprofloksasin (Hastane Atıksıyuyu)	Anot: Alüminyum Katot: Alüminyum	12.5 mA/cm ² , pH 7.78, 20 dk,	%88.57	[Ahmadzadeh vd., 2017]
Oksitetrasiklin Hidroklorür	Anot: Alüminyum Katot: Paslanmaz Çelik	20 mA/cm ² , 120 dk,	%87.75	[Nariyan vd., 2017]
	Anot: Demir Katot: Paslanmaz Çelik		%93.2	

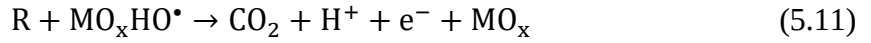
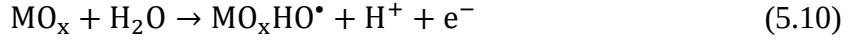
5.2. Elektrooksidasyon

Elektrokimyasal arıtma proseslerinden alanda en önemli yer bulan elektrooksidasyon prosesinde ana ilke çözünmeyen elektrotlar kullanılarak oluşturulan $\cdot\text{OH}$, H_2O_2 ve O_2 , Cl_2 gazlarıyla organik kirleticilerin oksidasyonunun sağlanmasıdır.

Elektrooksidasyon prosesi doğrudan ve dolaylı oksidasyon olmak üzere iki şekilde yürütülmektedir. Doğrudan oksidasyon anot yüzeyinde $\cdot\text{OH}$ radikali oluşturulmasını ve elektron transferini içerir. Atıksudaki kirleticiler anotta absorbe edilir ardından elektron transfer reaksiyonu ile giderilir [El-Ashtoukhy ve Amin, 2010].

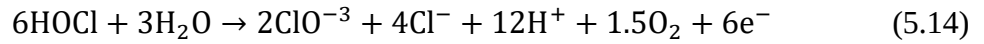
Doğrudan oksidasyon için elektrotun elektrokatalitik aktivitesi ve elektrokimyasal stabilitesi çok önemlidir. Doğrudan oksidasyonda çeşitli anot malzemeleri

kullanılmasına rağmen kirleticilerin tam olarak mineralizasyonu PbO₂, SnO₂ ve BDD gibi yüksek oksijen aşırı gerilimine sahip elektrotlar tarafından sağlanmaktadır [Gengec, 2017]. Doğrudan anodik oksidasyon için denklemler 5.10-5.12’de verilmiştir.

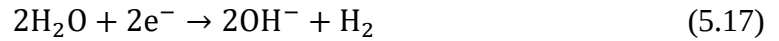


Dolaylı oksidasyonda ise anot yüzeyinde hipoklorik asit, hipoklorit, klor, hidrojen peroksit, ozon gibi güçlü oksitleyici reaktifler oluşur. Atıksudaki kirleticilerin bu oluşan oksitleyicilerle reaksiyonları sonucunda giderim sağlanmış olur [El-Ashtoukhy ve Amin, 2010]. Dolaylı oksidasyon prosesinde anotta, katotta ve çözeltide gerçekleşen reaksiyonlar denklem 5.13-5.19’da verilmiştir [Sözüdoğru, 2023].

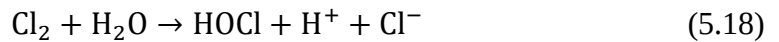
- Anodik reaksiyonlar;



- Katodik reaksiyonlar;



- Çözeltide gerçekleşen reaksiyonlar;

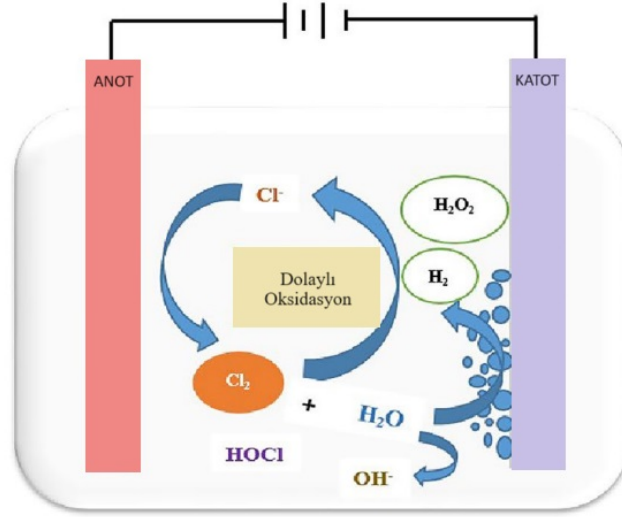


Elektrooksidasyon prosesi ile gerçekleştirilen çalışmalara **Tablo 5.2**’de örnek verilmiştir.

Tablo 5.2: Elektrooksidasyon çalışmalarına örnekler.

Kirletici Türü	Elektrot Türü	Deney Şartları	Giderim Verimi	Referans
Levofloksasin (LVX)	Anot: SnO ₂ -CuO-Sn Katot: Paslanmaz Çelik	55.75 mA/cm ² , pH 3, 500 mg/dm ³ LVX	%60 TOK, %90 bozunma	[Xia ve Dai, 2018]
Norfloksasin	Anot: SnO ₂ -Sn Katot: Paslanmaz Çelik	50 mA/cm ² , V= 250 cm ³ ,	%63 TOK, %98 bozunma	[Mora-Gomez vd., 2019]
Ofloksasin	Anot: Ti/RuO ₂ Katot: Ti/RuO ₂	12.76 mA/cm ² , V= 1500 cm ³ , 50 mg/dm ³	%46.3 TOK, %80 bozunma	[Kaur vd., 2018]
Amoksisilin	Anot: Titanyum oksit ile modifiye edilmiş karbon Katot: Çelik tel	V= 2 dm ³ , pH 6, 12 mg/dm ³ , 9.8 mA/cm ²	%80 bozunma	[Brito vd., 2018]
Sülfametoksazol	Anot: Si/BDD Katot: Karbon-PTFE hava difüzyonu	V= 130 cm ³ , pH= 3.7	%40.5 TOK, %98 bozunma	[Murillo-Sierra vd., 2018]

Şekil 5.2’de elektrooksidasyon proses şeması verilmiştir.



Şekil 5.2: Elektrokoksidasyon proses şeması.

Elektrokoksidasyon proseslerinin birçok avantajı bulunmaktadır. Bunlar;

- ✓ Konvansiyonel yöntemlerle arıtilamayan toksik atıksuların arıtılması,
- ✓ Kimyasal ihtiyacının çok az olması,
- ✓ Arıtma sonrasında arıtma çamuru ya da ikincil kirlilik oluşmaması,
- ✓ Prosesin işletilmesi için küçük bir alan yeterli olduğundan özellikle büyükşehirler ve OSB’lerdeki tesislerde büyük bir problem olan alan-yer ihtiyacının bu proseste oldukça az olması,
- ✓ Diğer arıtma yöntemleriyle birlikte hibrit arıtma sistemi şeklinde kullanılabilir olması (Klasik veya ileri oksidasyon proseslerinin birlikte kullanımıyla yüksek performans, düşük maliyet sağlamaktadır),
- ✓ Su kıtlığının yoğun olarak yaşandığı bu dönemde Atıksu geri kazanımı için önemli bir alternatif oluşturmalarıdır.

Özetle elektrokoksidasyon (EO) prosesinin yukarıda görüldüğü üzere oldukça fazla avantajı bulunmaktadır. Ayrıca geleneksel arıtma yöntemlerinin uygulanması için daha geniş alanlara ihtiyaç duyulması tesis ayak izini arttırmaktadır. Elektrokoksidasyon ise küçük bir alanda sadece elektrot ve güç kaynağı kullanılarak büyük alanlara ihtiyaç duyulmadan işletilen kolay bir prosestir. Ayrıca geleneksel arıtma yöntemlerinde karmaşık tesis yapıları, yüksek kimyasal sarfiyatı ve çamur oluşumu nedeniyle elektrokoksidasyon prosesleri yeni nesil arıtma anlayışında önemli bir alternatif olmaktadır.

5.2.1. Elektrooksidasyon Prosesini Etkileyen Parametreler

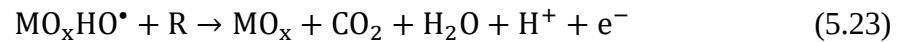
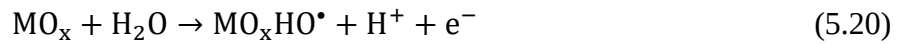
Elektrooksidasyon prosesinin performansı elektrot türü, elektrot geometrisi, elektrotlar arası mesafe, uygulanan akım yoğunluğu, elektrolit türü ve konsantrasyonu, başlangıç pH'ı, sıcaklık ve kirletici konsantrasyonu gibi parametrelere bağlıdır [Wang, 2020].

5.2.1.1. Elektrot Türü

Elektrooksidasyon prosesinde çok çeşitli elektrotlar kullanılmaktadır. Kullanılan anot malzemelerine örnek olarak metalik olmayan anotlar (BDD ve grafit), soy metal anotlar ve metal oksit anotlar (SnO_2 ve PbO_2) verilebilir. Ayrıca boyutsal kararlı anot (DSA) olarak da bilinen titanyum substrata dayalı metal oksit elektrotlar, metal oksidin düşük maliyeti, yüksek elektrokatalitik özelliği ve titanyum substratın stabilitesini birleştirerek daha fazla uygulama potansiyeli sağlar [Shestakova ve Sillanpaa, 2017].

Comninellis'in modeline göre metal oksit elektrotlar "aktif" ve "aktif olmayan" elektrot olarak sınıflandırılmıştır [Comninellis, 1994].

Aktif ve aktif olmayan elektrotların çalışma prensipleri şu şekilde özetlenebilir. Her iki elektrotta su molekülleri ile reaksiyona girerek denklem 5.20'ye göre fiziksel olarak adsorbe edilmiş oksijen türleri oluşturmaktadır. Ardından aktif anotlar fiziksel olarak adsorbe edilmiş aktif oksijeni kimyasal olarak adsorbe edilmiş aktif oksijene dönüştürürler (denklem 5.21 ve 5.22). Kimyasal olarak adsorbe edilmiş aktif oksijen türleri kirleticilerle reaksiyona girerek oksidasyon sağlamaktadır.



Aktif olmayan anotlarda ise denklem 5.20 sonucunda oluşan fiziksel olarak adsorbe edilmiş aktif oksijen türleri kimyasal olarak adsorbe edilmeden kalır ve denklem 5.23'te olduğu gibi direkt olarak organiklerin oksidasyonunu sağlar [Guo vd., 2022]. Düşük oksijen evrim potansiyeline sahip olan aktif anotlara örnek olarak grafit, platin,

IrO_2 , Ti_4O_7 verilebilir. Yüksek oksijen evrim potansiyeline sahip aktif olmayan anotlara ise Sb-SnO_2 , PbO_2 ve BDD örnek olarak verilebilir.

5.2.1.2. Elektrot Geometrisi

Elektrooksidasyon proseslerinde anotların oksidasyon performansını artırmak ve üretilen elektrotların kullanım ömrünü artırmak için elektrotlar delikli, çubuk, ızgara, plaka ya da silindir gibi farklı geometrik şekillerde olabilmektedirler.

Ağ elektrot plaka elektrota göre daha yüksek deşarj akımına sahiptir. Bu da plaka elektrot ile karşılaştırıldığında ağ elektrotun daha yüksek verime sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca ağ elektrotların kenarlarındaki elektrik alan yoğunluğu, plaka elektrottan 1,2 kat daha yüksektir, bu da ağ elektrotun deşarj akımında artışa neden olmaktadır [Khandegar, 2013].

Bir diğer çalışmada rapor edilen bilgiye göre ise elektrotun gözenekli yapısı, kirleticinin hazırlanan malzeme boyunca daha kolay yayılıp taşınmasına olanak sağlar bu da bozunma verimini arttırmaktadır [Zhong, 2015]. Ayrıca ağ elektrotlar, akım akışına karşı daha fazla dirence sahip olmalarına rağmen, elektrokatalitik reaksiyonlar için daha fazla yüzey alanı sağlarlar [Park, 2018]. Yüzey alanının artması elektrotun kirletici ile temas ettiği alanı artırdığından elektrooksidasyon verimi artacaktır. **Tablo 5.3'**de farklı geometrik şekillerdeki elektrotlarla gerçekleştirilen elektrooksidasyon çalışmalarına örnekler verilmiştir.

Tablo 5.3: Farklı geometrik şekillerdeki anotlarla yapılan çalışmalar.

Anot	Katot	Deney Şartları	Kirletici/ Atıksu	Giderim Verimi	Referans
Silindir ve mesh Ti/PbO ₂	Silindir ve mesh Titanyum	2 A akımda, 180 dakika 200 mL/dk debide	Atrazin (5 mg/l)	%76,89 ayrıca 73,63 kWh/m ³	[Armenta , 2021]
Plate Ti/PbO ₂	Plate Titanyum			%77,45 ayrıca 137,45 kWh/m ³	
Mesh Ti/Pt	Mesh Titanyum	0,025 M NaCl ilavesi, 4 saat, 4,73 mA/cm ² akım yoğunluğu	Mezbaha Atıksuyu	%99.5 AKM, %88.0 TOK, %92.2 KOİ, %99.9 Renk	[Öztürk, 2019]
Mesh Ti/RuO ₂	Plate Paslanmaz Çelik	1 g/L NaCl ilavesi, 4 saat, 3 A/dm ² akım yoğunluğunda	Gerçek İlaç Atıksuyu	%96 Renk, %79 KOİ	[Vahidha banu vd., 2015]

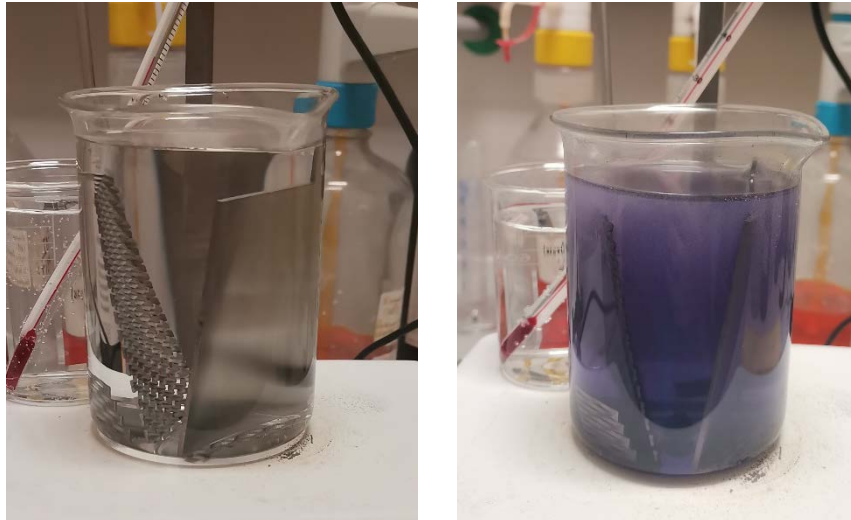
6. MATERİYAL VE YÖNTEM

6.1. Kullanılan Kimyasallar

Bu tez çalışması için Parasetamol (PST) ilaç etken maddesi kullanılmıştır. Asetaminofen olarak da bilinen parasetamol, hafif ila orta şiddette ağrının tedavisinde yaygın olarak kullanılan analjezik bir ilaçtır. Molekül formülü $C_8H_9NO_2$ ve molekül ağırlığı da 151.169 g/mol'dür [Shakeel vd., 2013].

6.2. Elektrot Üretimi

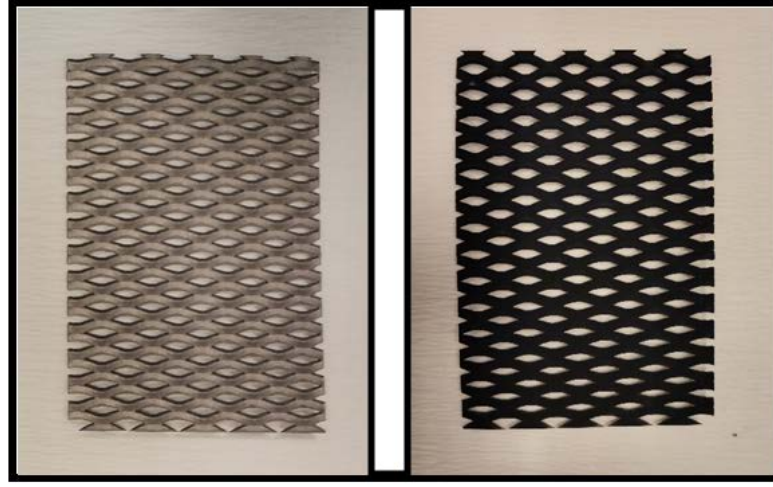
Ağ ve plaka şeklinde 2 mm kalınlığa sahip titanyum plakalar 5x7,5 cm boyutlarında kesilmiş ve kaplama yapılmadan önce yüzey temizliği gerçekleştirilmiştir. Yüzey temizliği için öncelikle titanyum plakaların yüzeyleri zımpara kağıtlarıyla zımparalanmıştır. Bu işlem elektrotun yüzey alanını artırmak için yapılmaktadır. Ardından titanyum plakanın yüzeyindeki yağ ve organik kalıntıların giderilmesi için 3 M NaOH ile yıkama yapılmıştır. Sonrasında ise elektrot yüzeylerini aktifleştirmek için 6 N HCl ile çözelti rengi mor olana kadar yıkama yapılmıştır (Şekil 6.1). Her iki aşamanın sonunda da ultrasonik banyo ile yüzey temizliği yapılmıştır.



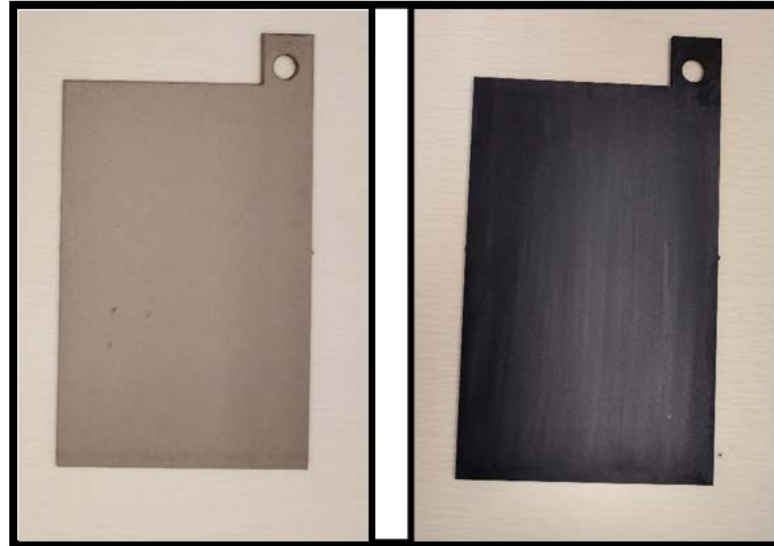
Şekil 6.1: Titanyum elektrotların 6 N HCl içerisinde bekledikten sonraki hali.

Yüzey temizliği yapılan titanyum substratların yüzeyine %60'ı rutenyum %40'ı iridyum olacak şekilde toplamda 0,1 M konsantrasyona sahip iridyum ve rutenyum

içeren çözelti fırça yardımıyla uygulanmıştır. Hemen ardından etüvde 120°C'de 5 dakika kurutulduktan sonra kül fırınında 550 °C'de 5 dakika kürlenmiştir. Bu işlem kaplama kalınlığı her cm² için 1 mm artacak şekilde 18 defa devam etmiştir. Son kalsinasyon adımı için kül fırında 550 °C'de en az 7 saat olacak şekilde kalsine edilmiştir. Elektrotların kaplanmadan önceki halleri ve kaplandıktan sonraki halleri **Şekil 6.2** ve **Şekil 6.3**'de verilmiştir. Kaplanan elektrotların yüzey analizleri SEM ve XRD cihazlarında yapılmıştır.



Şekil 6.2: Ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotun kaplama öncesi ve sonrası.



Şekil 6.3: Plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotun kaplama öncesi ve sonrası.

6.3. Deneylerin Planlanması

Kaplanan ağ ve plaka elektrotlar için akım yoğunluğu, parasetamol konsantrasyonu, iletkenlik, pH parametrelerinin ve farklı katotların elektrooksidasyon prosesinde etkisi karşılaştırılmıştır. Uygulanan parametrelerin değerleri **Tablo 6.1**'de verilmiştir.

Tablo 6.1: Tez kapsamında uygulanan deney parametreleri.

Akım Yoğunluğu (A/m ²)	Parasetamol konsantrasyonu (mg/L)	İletkenlik (mS/cm)	pH	Katot Etkisi
100	25	1.5	3	Paslanmaz Çelik
200	50	3.5	5	Ti/IrO ₂ -RuO ₂
350	75	5.5	7	Grafit
600	100	10	9	Titanyum
			11	Biyočar Katot

6.4. Deney Düzenegi

Deney düzenegi **Şekil 6.4** ve **Şekil 6.5**'de görüldüğü üzere güç kaynağı, reaktör, manyetik karıştırıcı, anot ve katotlardan oluşmaktadır. Reaktör olarak 600 ml hacimli cam beher kullanılmıştır. Güç kaynağı olarak GW Instek markalı 30 V 30 A ölçüm aralığına sahip güç kaynağı kullanılmıştır. Wisd markalı Wisestir msh-20d model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Anot olarak;

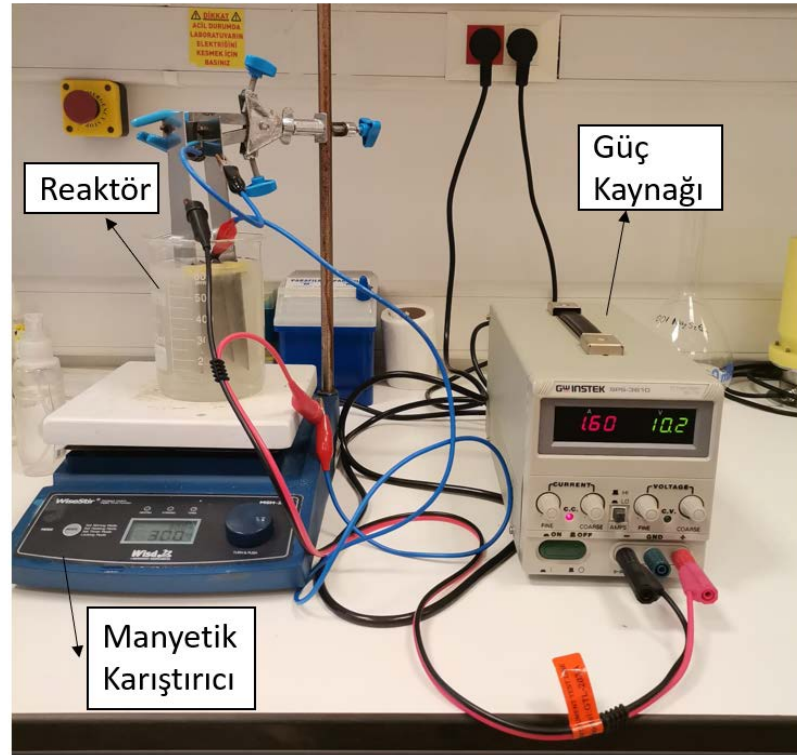
- 5 x 7.5 x 0.1 cm boyutlarında ağ formda titanyum üzerine IrO₂-RuO₂ kaplı elektrot
- 5 x 7.5 x 0.2 cm boyutlarında plaka formda titanyum üzerine IrO₂-RuO₂ kaplı elektrot

Katot olarak;

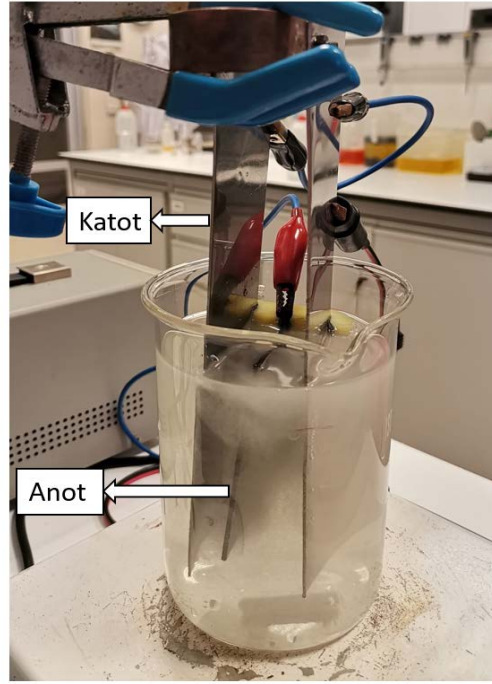
- 6 cm x 20 cm x 0,1 boyutlarında 2 adet paslanmaz çelik plaka
- 5 x 7.5 x 0.2 cm boyutlarında 2 adet plaka formda titanyum üzerine $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ kaplı elektrot
- 5 x 5 cm boyutlarında plaka formda 2 adet grafit elektrot
- 5 x 7.5 x 0.2 cm boyutlarında 2 adet plaka formda titanyum elektrot
- 5 x 5 cm boyutlarında 2 adet biyokütleden üretilmiş biyoçar katot

Kullanılan biyoçar katotlar termal modifikasyon ve piroliz yöntemiyle biyokütleden elde edilmiştir [Ergan vd., 2023].

Katotlar ve anot aralarında 2 cm mesafe olacak şekilde reaktörün içinde konumlandırıldıktan sonra gerekli elektrik bağlantıları sağlanarak reaksiyon başlatılır. Tüm deneyler 90 dakika sürmüştür.



Şekil 6.4: Elektrooksidasyon prosesi deney düzeneği.



Şekil 6.5: Anot ve katotların deney sırasındaki görünümü.

6.5. Analizler

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen analizler **Tablo 6.2'**de verilmiştir.

Tablo 6.2: Elektrotlara ve numunelere uygulanan analizler.

Üretilen Elektrotlara Uygulanan Analizler	Alınan Numunelere Uygulanan Analizler
	Serbest Klor Oluşum Miktarı Analizi
SEM	OH Radikali Oluşum Miktarı Analizi
XRD	Spektrofotometrik Analiz
CV	TOK Analizi
LSV	Toksisite
Accelerated Life Test (ALT)	FTIR
	HPLC

6.5.1. Üretilen Elektrotlara Uygulanan Analizler

Elektrotların yüzey özelliklerinin, morfolojisinin belirlenmesi için yapılan analizlerdir.

6.5.1.1. Scanning Electron Microscopy (SEM) Analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), çeşitli malzemelerin hem morfolojisinin hem de bileşiminin incelenmesine izin verdiği için yüzey analitik tekniklerinin en çok yönlü ve yaygın kullanılanlarından biridir. Yüzey analizinde nispeten hızlı, ucuz ve tahribatsız bir yaklaşımı bulunmaktadır [Szynkowska, 2005].

Tez kapsamında üretimi yapılan elektrotların analizi Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde bulunan SEM (Philips XL 30 SFEG marka) cihazı ile yapılmıştır.

6.5.1.2. X-Ray Diffraction (XRD) Analizi

X-ışını kırınım analizi (XRD), bir malzemenin kristalografik yapısı, kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi sağlayan tahribatsız bir tekniktir. Çalışma prensibi olarak üretilen X ışınları toplanıp malzeme numunesine yönlendirilir. Gelen ışınların malzeme ile olan etkileşimi ile kırınımlı bir ışın üretilir. Malzemenin farklı açılara dağılmış kırınım ışınlarının yoğunluğu, bir kırınım paterni gösterecek şekilde çizilir [Raja vd., 2002].

Üretimi yapılan elektrotların XRD analizleri Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde bulunan XRD (Rigaku X-Ray Diffractometer D-Max 2200 PCI) cihazı ile yapılmıştır.

6.5.1.3. Cyclic Voltammetry (CV) ve Linear Sweep Voltammetry (LSV) Analizi

CV yani döngüsel voltametri ve LSV yani doğrusal süpürme voltammogramı üçgen bir dalga formu oluşturan ve akımı döngüsel voltammogram olarak adlandırılan potansiyelin fonksiyonu olarak kaydeden zamana karşı elektrot potansiyeli rampasından oluşur. Ölçümler elektrolit içeren çözeltinin bulunduğu, 3 adet elektrot daldırılan bir elektrokimyasal hücreyle gerçekleştirilir. Bu elektrotlar redoks işleminin gerçekleştiği çalışma elektrotu, sabit bir potansiyel sağlayan referans elektrot ve

elektriğin iletilmesini sağlayan karşıt elektrottur. Böylece elektrotların redoks potansiyeli ölçülmektedir [Khalafi ve Rafiee, 2017].

CV ve LSV ölçümleri bilgisayar kontrollü potansiyostat/galvanostat (CH Instruments Electrochemical Analyzer, ABD) ile yapılmıştır. Çalışma elektrotu olarak tez kapsamında kullanılan ağ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlar 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 kaydedilirken LSV ölçümleri ise 0.05 V/s tarama hızında kaydedilmiştir.

6.5.1.4. Accelerated Life Test (ALT) Analizi

Hızlandırılmış ömür testi (ALT), elektrotların kullanım ömürlerinin belirlenmesi için yapılan bir analizdir. 5x0.5 cm boyutlarında ağ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlar ile 1 mol H₂SO₄ çözeltisinde 1000 A/m² akım yoğunluğunda elektrooksidasyon prosesi uygulanmıştır. Voltajı sürekli takip edilen sistem, ani voltaj yükselmesi yaşadığında sonlandırılmıştır. Güç kaynağı olarak GW Instek markalı 30 V 30 A ölçüm aralığına sahip güç kaynağı kullanılmıştır.

6.5.2. Numunelere Uygulanan Analizler

6.5.2.1. Toplam Organik Karbon Analizi

Deneyler sonucunda alınan numunelerin toplam organik karbon analizi 4 µg/L ile 30.000 mg/L ölçüm aralığına sahip TOK (Shimadzu TOC-L CPH, Japonya) cihazı ile yapılmıştır. Cihaz 680°C de yanma katalitik oksidasyon yöntemini benimsemektedir (Şekil 6.6).



Şekil 6.6: Toplam organik karbon ölçüm cihazı.

6.5.2.2. Spektrofotometrik Analiz

Parasetamol gideriminin takip edilmesi için UV-Vis spektrofotometresi (Merck Spectroquant Prove 300, Almanya) kullanılmıştır. 190 ile 900 nm dalga boyu arasında tarama yapılmıştır. Çıkan sonuçlara göre zamana bağlı parasetamol giderimi ve yan ürün oluşumları takip edilmiştir. Parasetamol ilaç etken maddesi uv-vis spektrofotometresinde 243 nm dalga boyunda ölçülmektedir [Tao vd., 2015], [Moctezuma vd., 2012]. Parasetamolün giderim veriminin hesaplanması için 243 nm dalga boyunda sahip olduğu absorbans değerlerine göre hesaplama yapılmıştır.

6.5.2.3. Serbest Klor Oluşum Miktarı Analizi

Tez kapsamında elektrooksidasyon prosesinde oluşan serbest klor miktarlarının ağ ve plaka Ti/IrO_2-RuO_2 elektrotlarda karşılaştırılması için yapılan bir analizdir. Standart metotlarda bulunan iyodimetrik metot ile klor ölçümü yapılmıştır. Analiz kapsamında asetik asit, potasyum iyodür (KI), 0.01 N standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ($Na_2S_2O_3$), nişasta çözeltisi de indikatör olarak kullanılmaktadır.

Tiyosülfatın sülfata kısmi oksidasyonu nedeniyle reaksiyon nötr pH'da stokiyometrik olmadığından dolayı pH 3 ila 4'te titrasyon yapılmalıdır. Bu nedenle asetik asit ile

numunelerin pH ayarlaması yapılır. Serbest kalan iyot standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilmektedir.

Oluşan klor miktarı denklem 6.1 de ki şekilde hesaplanır;

$$Cl_2/L \text{ olarak } Cl (mg) = \frac{(A \pm B) \times N \times 35450}{\text{numune hacmi (ml)}} \quad (6.1)$$

A = Numune titrasyon miktarı (ml)

B = Şahit numune titrasyon miktarı (ml)

N = Na₂S₂O₃ 'in normalitesi

6.5.2.4. OH Radikali Oluşum Miktarı Analizi

Tez kapsamında üretilen ağ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotların OH radikali oluşum miktarlarının ölçülmesi için uygulanmıştır. Her iki elektrot 2 mM tereftalik asit ve 5 mM NaOH çözeltisi ile NaCl elektroliti eklenerek çalıştırıldı. Gebze Teknik Üniversitesi Kimya bölümünde bulunan floresan spektrofotometresi (Varian Eclipse Spectrofluorometer) ile hidroksitereftalik asit (HTA) floresan yoğunlukları ölçüldü.

6.5.2.5. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Analizi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizi kimya alanında oldukça yaygın bir şekilde kullanılan bir tekniktir. Bu analiz yöntemi, kimyasal bağların titreşimlerini inceleyerek, bir maddenin moleküler yapısını ve bileşenlerini belirlemek için kullanılır [Simonova ve Karamancheva, 2013].

Tez kapsamında üretilen ağ ve plaka elektrotlar ile optimum deney şartlarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen numunelere FTIR analizi yapılmıştır. Analizler Gebze Teknik Üniversitesi Kimya bölümünde bulunan FT-IR (Perkin Elmer 100 21) cihazı ile yapılmıştır.

6.5.2.6. High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Analizi

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi analizi, sıvı numunelerdeki yarı uçucu ve uçucu olmayan bileşikleri ayırmak, tanımlamak ve ölçmek için uygulanan bir analitik kimya tekniğidir.

Tez kapsamında üretilen ağ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlar ile optimum deney şartlarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen numunelere HPLC analizi yapılmıştır. Analizler Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde bulunan HPLC (Shimadzu Prominence LC-20A.) cihazı ile yapılmıştır.

6.5.2.7. Tüketilen Enerji Hesabı

Reaksiyon sırasında tüketilen enerjinin hesabı deney şartlarının neden olacağı maliyet konusunda bilgi vermektedir. Tüketilen enerjiyi hesaplamak için öncelikle deney süresince ortaya çıkan voltaj takip edilmiştir. Ortalama voltaj ve akım ile kullanılan güç hesaplanır.

$$P = V \times I \quad (6.2)$$

P : Güç (watt)

V : Voltaj (Volt)

I : Akım (Amper)

Bulunan güç 1 L reaktör hacmi için hesaplandıktan sonra gerekli birim dönüştürmelerle kWh/m³ cinsinden ifade edilmiştir.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde tez kapsamında üretilen elektrotların fiziksel özellikleri ve giderim performanslarının karşılaştırılması için uygulanan analizlerin sonuçları ayrıntılı olarak verilmiştir. Yapılan analizler fiziksel karakterizasyon, elektrokimyasal karakterizasyon ve performans analizleri şeklinde gruplandırılmıştır.

7.1. Fiziksel Karakterizasyon Analizleri

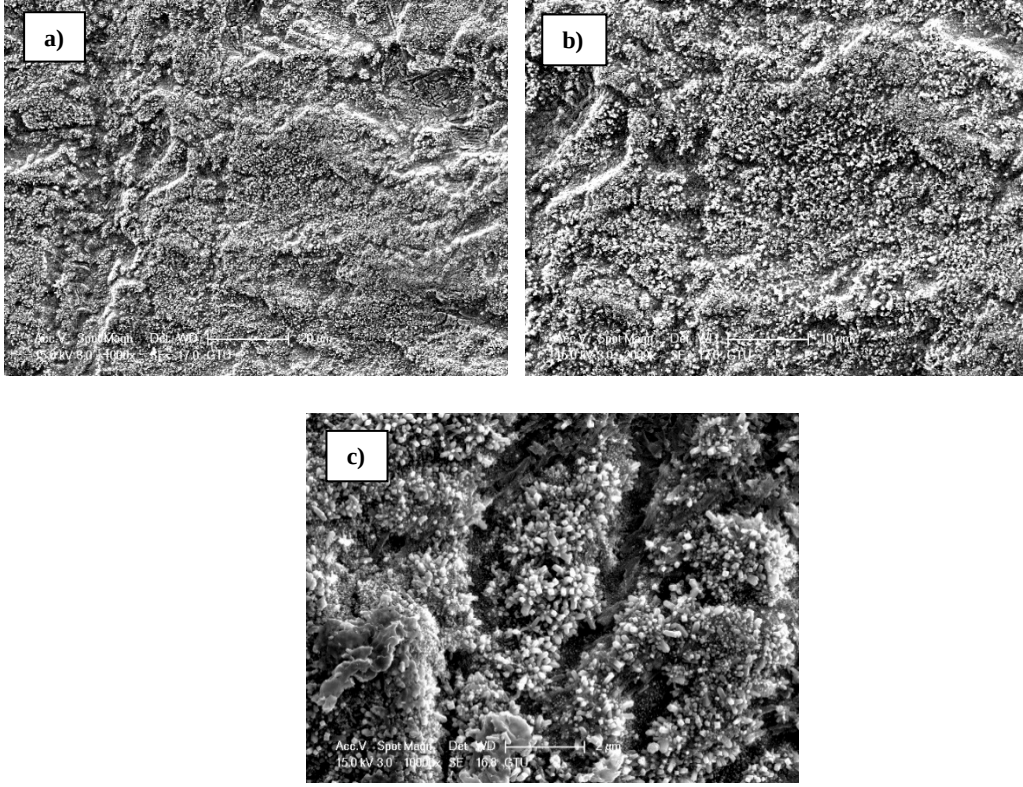
Bu tez çalışması kapsamında üretimi yapılan ağ Ti/IrO₂-RuO₂ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotların morfolojisinin ve bileşiminin incelenmesi için SEM analizi, elektrotların kristalografik yapısı, kimyasal bileşimi ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için XRD analizi yapılmıştır.

7.1.1. Scanning Electron Microscopy (SEM) Analizi

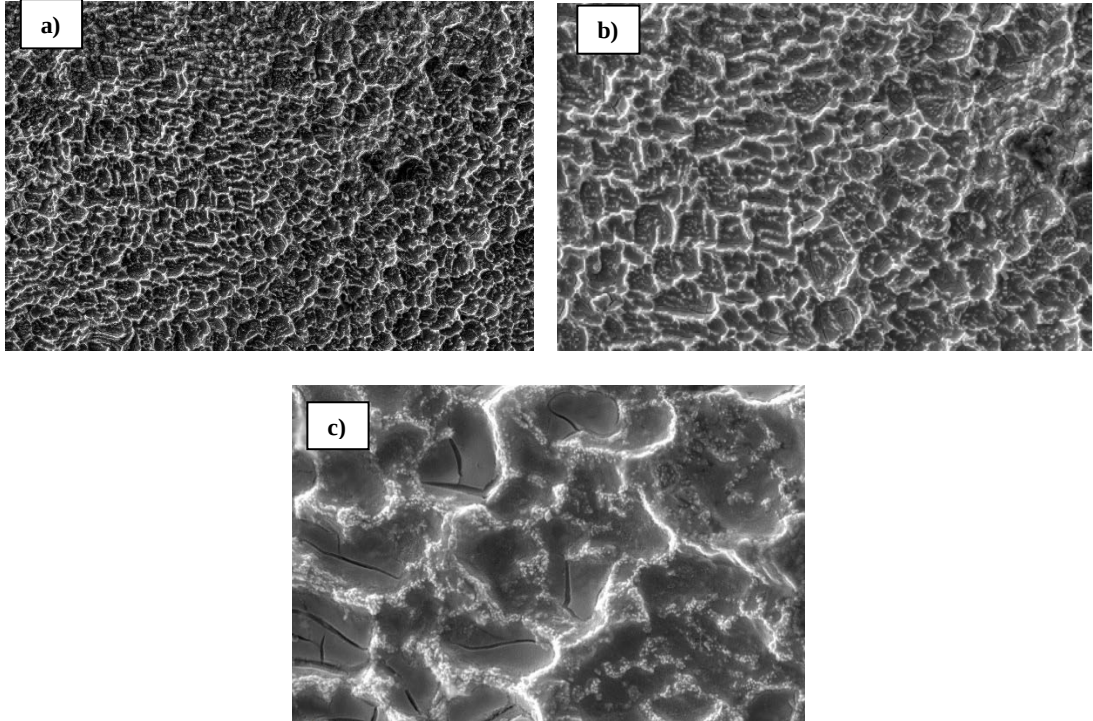
Ağ Ti/IrO₂-RuO₂ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotların yüzey morfolojisinin belirlenmesi için SEM analizi gerçekleştirilmiştir. 1000, 2000 ve 10000 kat büyütme de elde edilen SEM görüntüleri **Şekil 7.1** ve **Şekil 7.2**'de verilmiştir. Her iki elektrotta da kaplama öncesinde titanyum substrata uygulanan ön işleme bağlı olarak substrat yüzeyinde gözenekli bir yapı gözlemlenmektedir.

IrO₂ ve RuO₂'in ısıtılma yoluyla birikmesi, gözenekli yüzey üzerinde kısmen homojen metal oksitlerin oluşmasına yol açmıştır. SEM görüntülerine göre iki oksit, iki farklı fazdan ziyade alaşım olarak görünmektedir [Turro vd., 2012].

Plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot yüzeyinde ağırlıklı bir yapı gözlemlenirken ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta daha kristalize ve gözenekli bir yapı gözlemlenmektedir. Bu gözenekli yapı elektrotun yüzey alanını artıracak için elektrooksidasyon verimini artırabilir.



Şekil 7.1: Ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotun SEM görüntüleri, a) 1000 kat, b)2000 kat, c)10000 kat büyütme.



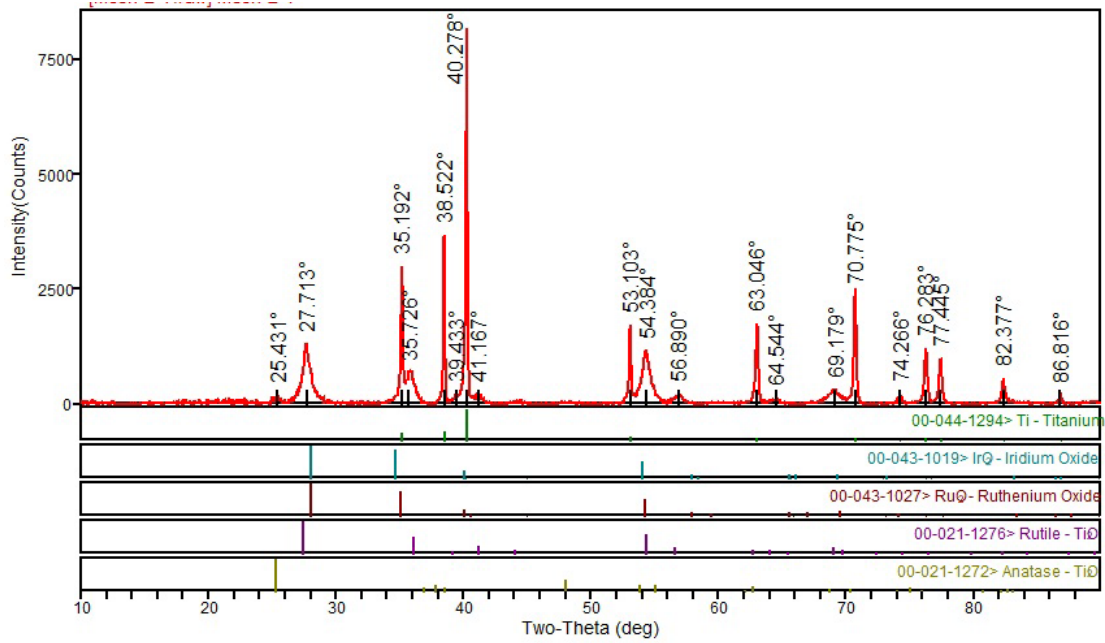
Şekil 7.2: Plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotun SEM görüntüleri, a) 1000 kat, b)2000 kat, c)10000 kat büyütme.

7.1.2. X-Ray Diffraction (XRD) Analizi

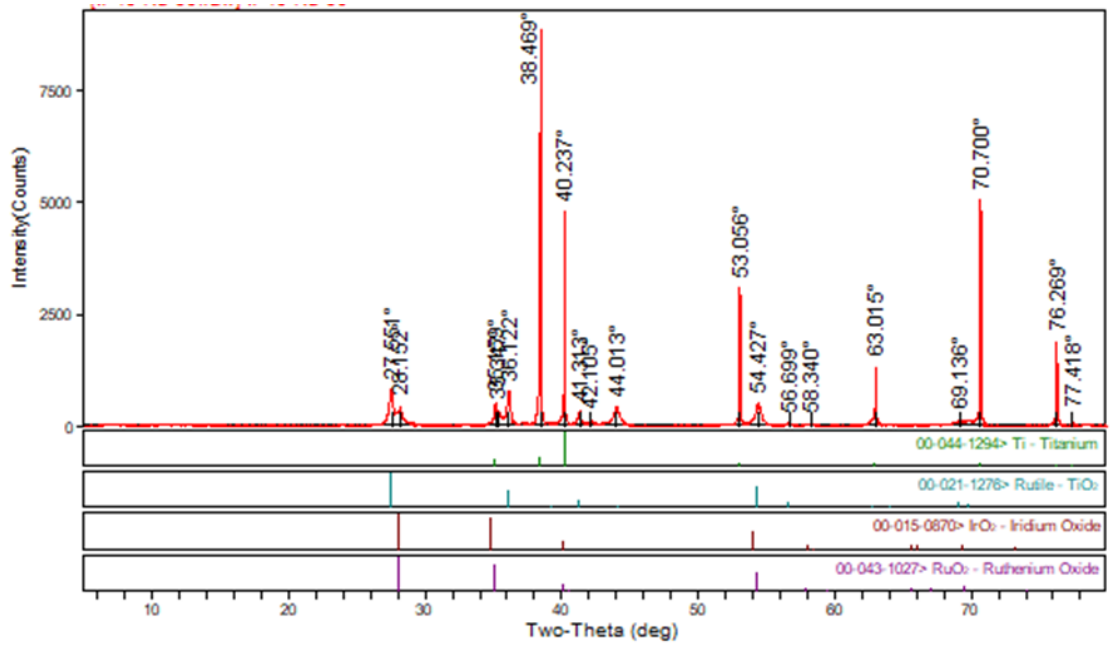
Tez kapsamında üretimi yapılan ağ Ti/IrO₂-RuO₂ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotların kristalografik yapısı, kimyasal bileşimi ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için XRD analizi yapılmıştır. **Şekil 7.3** 'de ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotun **Şekil 7.4**'de de plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotun XRD grafiği verilmiştir. Her iki grafikte de substrat olarak kullanılan titanyum tepe noktası görülmektedir. Ayrıca titanyumun kaplanması için kullanılan Ir ve Ru elementleri, IrO₂ ve RuO₂ şeklinde grafikte görülmektedir.

Ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta IrO₂ ve RuO₂ için 27.713° de ki yoğunluk plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta 28.152° de bulunan yoğunluğundan çok daha fazladır. Ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta 54.384° de ölçülen yoğunluk, plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta 54.427° de ki yoğunluğun yaklaşık 2 katıdır.

Ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot daha yüksek IrO₂ ve RuO₂ yoğunluğuna sahiptir. Bu da elektrooksidasyon reaksiyonunda daha yüksek verime sahip olacağını göstermektedir. Yapılan performans analizleri de bu sonucu desteklemektedir.



Şekil 7.3: Ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotun XRD grafiği.



Şekil 7.4: Plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotun XRD grafiği.

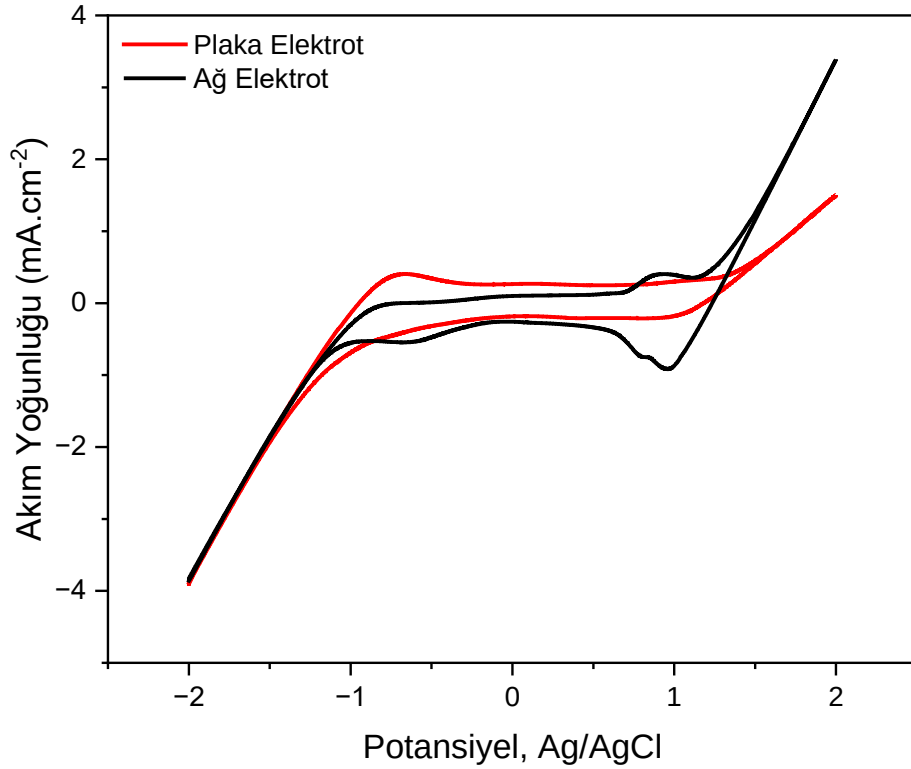
7.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Analizleri

Bu tez çalışması kapsamında üretimi yapılan ağ Ti/IrO₂-RuO₂ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotların redoks potansiyelinin ölçülmesi için CV analizi ve elektrotların kullanım ömrünün belirlenmesi için lifetime analizi yapılmıştır.

7.2.1. Cyclic Voltammetry (CV) ve Linear Sweep Voltammetry (LSV) Analizi

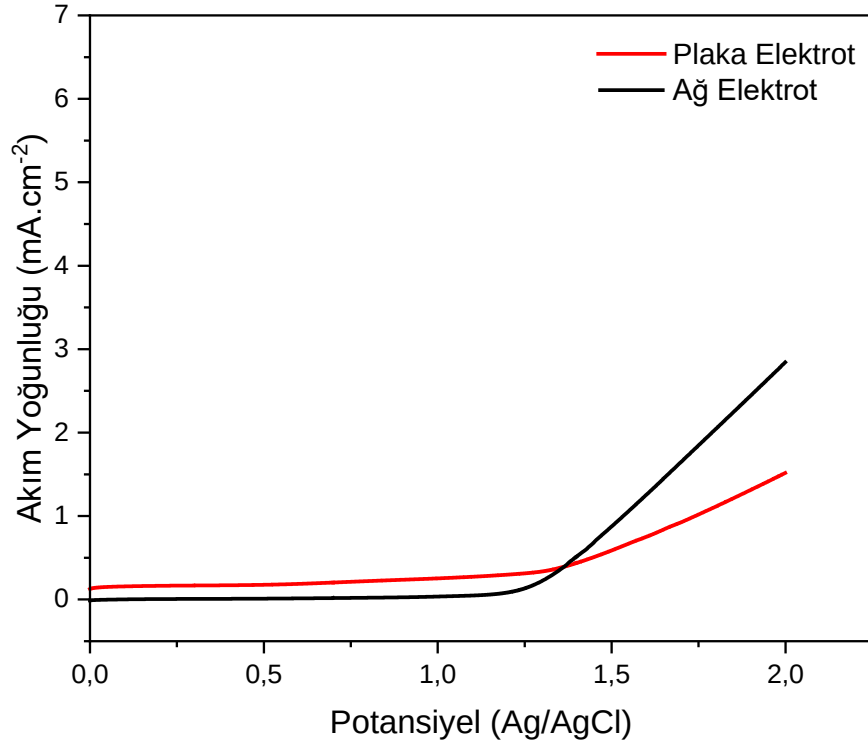
Ağ ve plaka elektrotların 0.05 V/s süpürme hızı ile çekilen CV grafiği Şekil 7.5'te verilmiştir. Ağ elektrotta siklik voltametri eğrileri ile çevrili alan plaka elektrotta oluşan alandan daha büyüktür. Ağ elektrot, aynı potansiyel aralığında plaka elektrotta göre daha yüksek akım yoğunluğu gösterdiği için daha iyi bir elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğu ve daha etkin bir şekilde elektron transferi gerçekleştirdiği söylenebilir. Bunun yanında ağ elektrot üzerindeki piklerin daha keskin ve yüksek olması, bu elektrotun reaksiyon kinetiğinin plaka elektrotta göre daha hızlı olduğunu gösterebilir. Bu, ağ elektrotun daha yüksek bir yüzey alanına sahip olmasından kaynaklanıyor olabilir.

Piklerin potansiyel değerleri, her iki elektrot için de benzer olup, bu da analiz edilen redoks çiftlerinin benzer özelliklere sahip olduğunu gösterir. Ancak ağ elektrot, daha yüksek akım yoğunluğu ve keskin piklerle daha etkin bir performans sergilemekte



Şekil 7.5: Karşılaştırmalı dönüşümlü voltamogram grafiği (3500 mS/cm iletkenlik, 0.05 V/s tarama hızı).

Şekil 7.6'te ağ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotların LSV eğrileri görülmektedir. Düşük potansiyel aralıkta anotların polarizasyon eğrileri temel olarak örtüşmektedir. Bu sonuç farklı geometrik şekillere sahip olan ağ ve plaka elektrotlarda benzer elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiğini göstermektedir. Bunun yanında yüksek potansiyel aralıkta ağ elektrotun klor evrimi akım yoğunluğu plaka elektrottan açıkça daha yüksektir. Bu sonuç elektrotun delikli olmasının anotun elektrokatalitik aktivitesini artırabildiğini göstermektedir. Analiz sonucuna göre ağ elektrotun sahip olduğu ızgara yapı anotun yüzeyindeki aktif alanı artırmaktadır. Böylece redoks hızı ve katalitik performans artmaktadır.



Şekil 7.6: Karşılaştırmalı LSV grafiği (3500 mS/cm iletkenlik, 0.05 V/s tarama hızı).

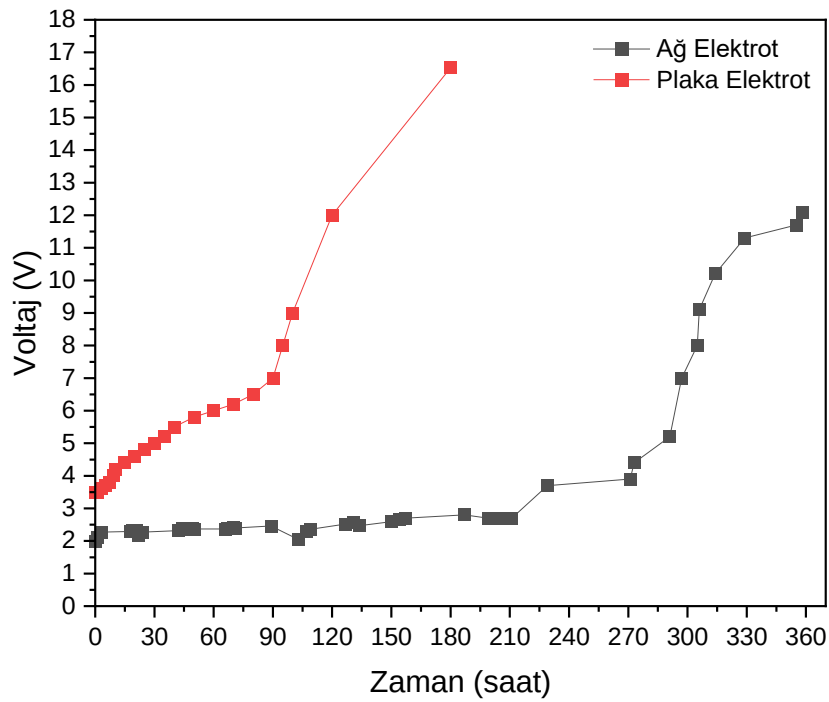
Klor evrimi aşırı potansiyeli elektrotun elektrokatalitik performansını belirlemek için önemli bir parametredir. Klor evrimi aşırı potansiyeli ne kadar düşüğe o kadar fazla klor gazı üretilir. LSV eğrisinin keskin bir şekilde arttığı noktaya teğet bir çizgi çekilerek yatay eksen ile kesiştiği değer elektrotun klor evrimi aşırı potansiyelidir [Wang vd., 2024].

Ağ elektrotta bu değer 1,24 V iken plaka elektrotta 1,37 V'tur. Elektrot şeklinin ağ yapıda olması klor gazı üretilmesine pozitif etki etmektedir.

7.2.2. Accelerated Life Test (ALT) Analizi

Elektrotların uzun süre yüksek verimli olması gerektiğinden, ömürlerinin belirlenmesi esastır. Öte yandan, gerçek kullanım şartlarında elektrotların kullanım ömürlerini belirlemek zordur [Moradi vd., 2020]. Bu nedenle derişik asite maruz bırakılarak lifetime (ömür) analizi gerçekleştirilmektedir.

Analiz sırasında hücre voltajının değişimi **Şekil 7.7**'de verilmiştir. Analiz 360 saat sürmüştür. Ağ elektrotta elektroliz süresince voltaj uzun süre sabit kalmış, 210 saat sonra voltajda bir miktar artış gözlemlenmiştir. Plaka elektrotta ise zamana bağlı olarak voltaj sürekli artmıştır. Plaka elektrotta 120 saat sonunda ağ elektrotta ise 358 saat sonunda voltaj 12 V olmuştur. Başlangıç voltajının yaklaşık 5 katına çıktığında analiz sonlandırılmıştır. Ağ elektrot daha uzun sürede ve yavaş ömrünü tamamlarken plaka elektrot daha kısa sürede ve daha hızlı ömrünü tamamlamıştır. Bu da ağ elektrotun plaka elektrotta göre daha uzun ömürlü olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.7: Karşılaştırmalı ALT analizi (3N H₂SO₄, 1000 A/m²).

7.3. Performans Analizleri

Yapılan tez çalışmasında laboratuvar ortamında üretilen ağ Ti/RuO₂-IrO₂ ve plaka Ti/RuO₂-IrO₂ elektrotların elektrooksidasyon prosesi sonucunda toplam organik karbon (TOK) giderimi, parasetamol giderimi, serbest klor oluşturma miktarları üzerinden performansları karşılaştırılmıştır. Ayrıca enerji tüketimleri de hesaplanmıştır. Üretilen iki elektrot için de akım yoğunluğu, kirletici konsantrasyonu,

iletkenlik, pH parametreleri ve farklı katot kullanımı ile optimizasyon deneyleri yapılmıştır. Değişen parametrelerin analiz sonuçlarına etkileri incelenmiştir.

Reaksiyon süresi 90 dakika olarak belirlenmiştir. Yapılacak analizler için 0, 5, 15, 30, 60 ve 90. dakikalarda numune alınmıştır. Standart şartlar olarak akım yoğunluğu 200 A/m², iletkenlik 3.5 mS/cm, pH 5.5, parasetamol konsantrasyonu 50 mg/l ve katot olarak paslanmaz çelik kullanılmıştır.

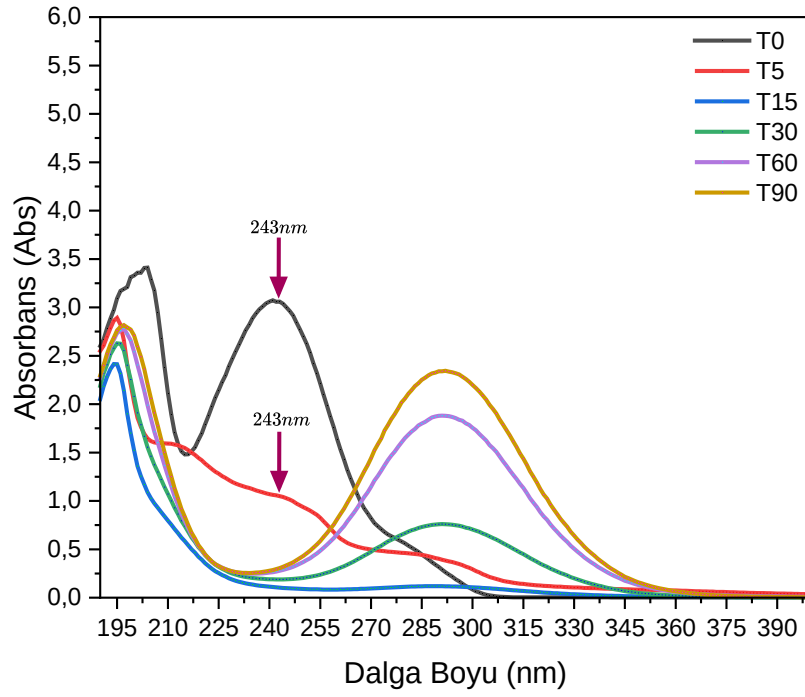
7.3.1. Akım Yoğunluğunun Etkisi

Akım yoğunluğunun elektrokoksidasyon prosesindeki önemi bilinmektedir. Bu etkiyi incelemek için ağ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlar için akım yoğunluğunun parasetamol giderim verimi, TOK giderim verimi, serbest klor oluşum miktarı ve enerji tüketimine olan etkisi incelenmiştir.

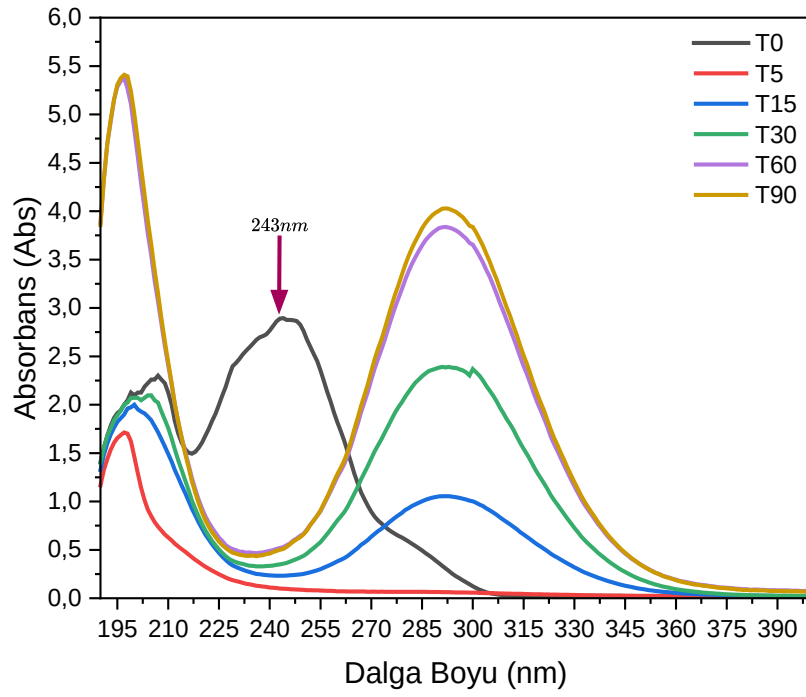
Çalışma kapsamında 100, 200, 350 ve 600 A/m² akım yoğunluğu değerlerinde çalışılmıştır. Elektrolit olarak NaCl kullanılmıştır. İletkenlik değeri 3.5 mS/cm ve kirletici konsantrasyonu 50 mg/l olacak şekilde sabit tutulmuştur. Tüm deneyler çözeltinin doğal pH değeri olan 5.5 ile yapılmıştır. Her iki elektrotun parasetamol giderim verimi, toplam organik karbon giderimi, serbest klor oluşum miktarı ve enerji tüketimi grafikleri aşağıda ayrı ayrı ifade edilmiştir.

7.3.1.1. Parasetamol Giderimi

Yapılan spektrofotometre ölçümlerine göre **Şekil 7.8** ve **Şekil 7.9**'da ki grafiklerde T0 anında 243 nm dalga boyunda parasetamol tepe noktası görülmektedir. T5 anında absorbanı azalan parasetamol T15 anına gelindiğinde artık gözlemlenmemektedir (**Şekil 7.8**). Ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot ile gerçekleşen deneyin spektrofotometre sonuçlarına göre ise 5 dakikanın sonunda parasetamol tepe noktasının tamamen kaybolduğu görülmektedir (**Şekil 7.9**). Buna göre ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta ki parasetamol giderimi plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta göre daha hızlı gerçekleşmektedir. Ayrıca ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta oluşan yan ürün hem daha hızlı oluşmakta hem de miktarı plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta göre çok daha fazla olmaktadır.



Şekil 7.8: Plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot ile yapılan deneyin spektrofotometre sonucu, (200A/m², 50 ppm PST, 3.5 mS/cm, pH 5.5).

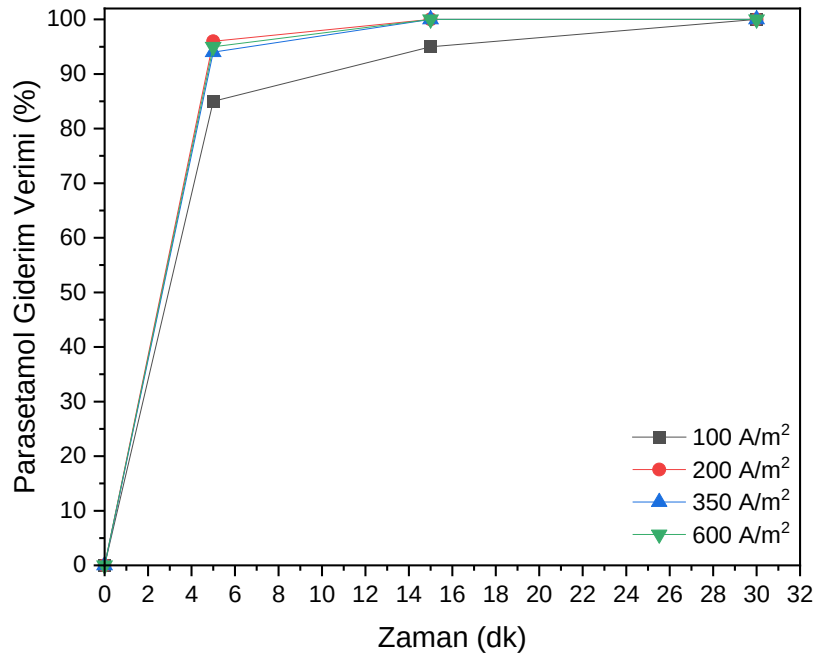


Şekil 7.9: Ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot ile yapılan deneyin spektrofotometre sonucu, (200A/m², 50 ppm PST, 3.5 mS/cm, pH 5.5).

Her iki elektrotta da parasetamol ilk 15 dakikada tamamen giderildiği için elektrotların PST gideriminin karşılaştırılması deneyin ilk 30 dakikası için yapılmıştır. Deneyin ilk 30 dakikasında ağ elektrotta gerçekleşen parasetamol giderimi **Tablo 7.1** ve **Şekil 7.10'da** verilmiştir. Akım yoğunluğu arttıkça elektrot yüzeyinde gerçekleşen oksidasyon reaksiyonlarının hızı arttığı için parasetamol giderim verimi her iki elektrotta da artmıştır.

Tablo 7.1: Ağ elektrotta akım yoğunluğuna göre PST giderim verimi.

	PST Giderim Verimi (%)			
	100 A/m ²	200 A/m ²	350 A/m ²	600 A/m ²
0	0	0	0	0
5	85.3	96.5	94.1	95.0
15	95.7	100	100	100
30	100	100	100	100

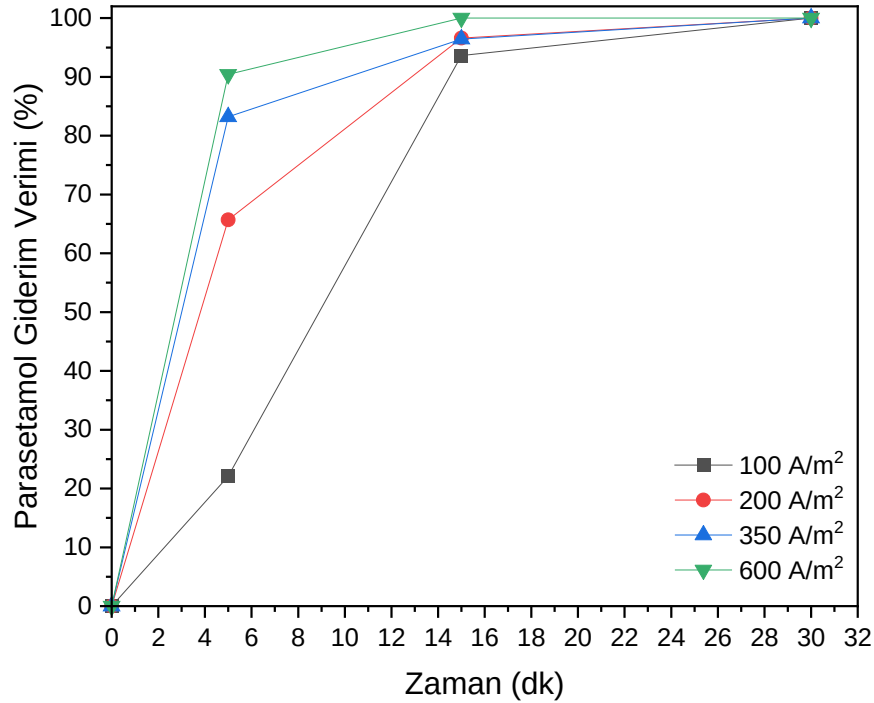


Şekil 7.10: Ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta reaksiyonun ilk 30 dakikasında ki PST giderim verimi, (50 mg/l PST, 3.5 mS/cm, pH 5.5).

Deneyin ilk 30 dakikasında plaka elektrotta gerçekleşen parasetamol giderimi **Tablo 7.2** ve **Şekil 7.11'de** verilmiştir. Parasetamol giderimi ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrota göre daha hızlı gerçekleşmektedir. Bunun nedeni olarak da ağ elektrotun sahip olduğu delikli yapı oksidasyonun gerçekleştiği alanı artıracığından daha yüksek giderim verimine sahiptir.

Tablo 7.2: Plaka elektrotta akım yoğunluğuna göre PST giderim verimi.

	PST Giderim Verimi (%)			
	100 A/m ²	200 A/m ²	350 A/m ²	600 A/m ²
0	0	0	0	0
5	22.1	65.7	83.2	90.4
15	93.7	96.6	96.4	100
30	100	100	100	100

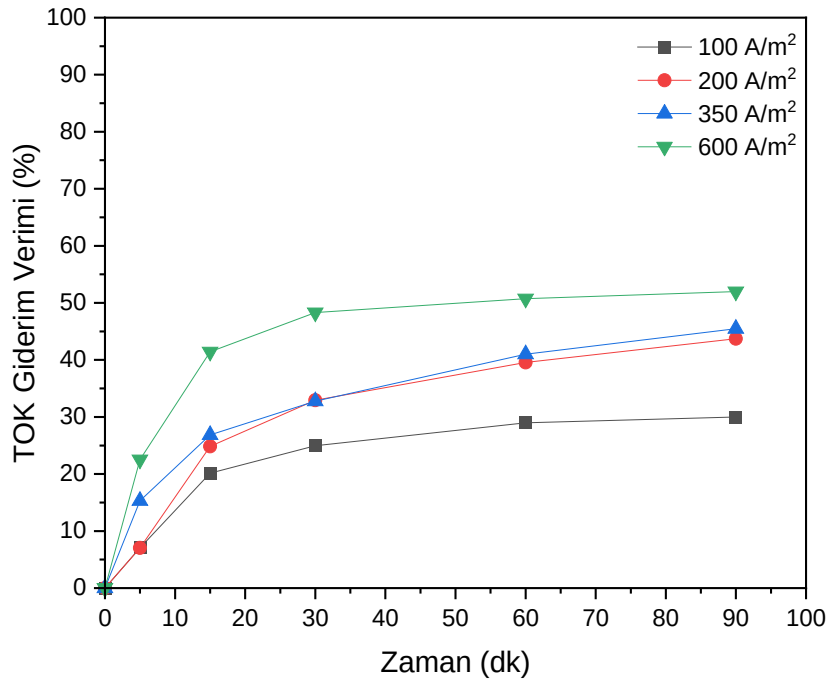


Şekil 7.11: Plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta reaksiyonun ilk 30 dakikasında ki PST giderim verimi, (50 mg/l PST, 3.5 mS/cm, pH 5.5).

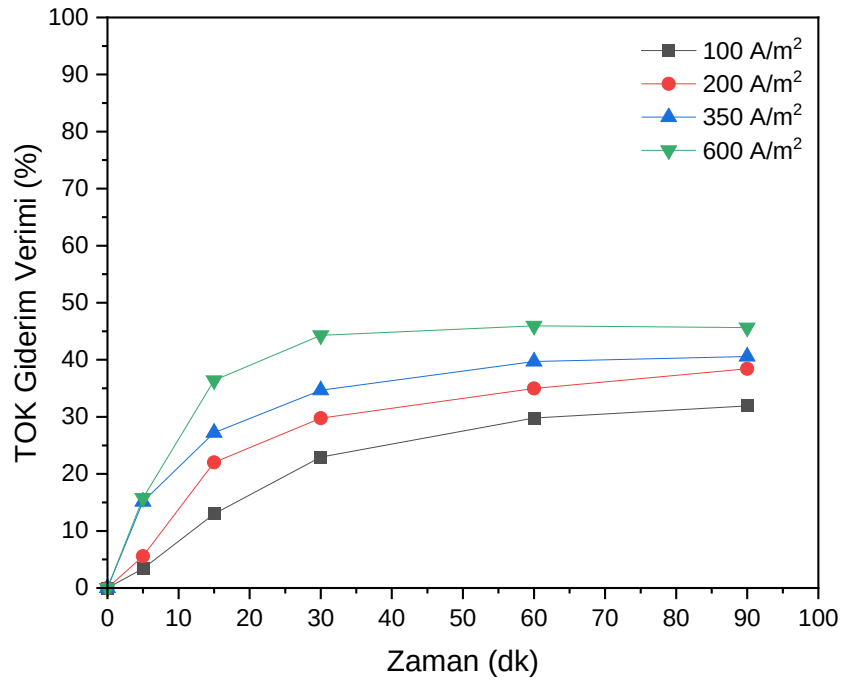
7.3.1.2. Toplam Organik Karbon (TOK) Giderimi

TOK giderim verimleri 90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda **Şekil 7.12** ve **Şekil 7.13**'te verilen grafiklere göre 100, 200, 350, 600 A/m² akım yoğunlukları için ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta sırasıyla %30.0, %43.7, %48.6 ve %52.0'dir. Plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta ise aynı akım yoğunlukları için %31.9, %38.4, %40.6 ve %45.6 olarak ölçülmüştür.

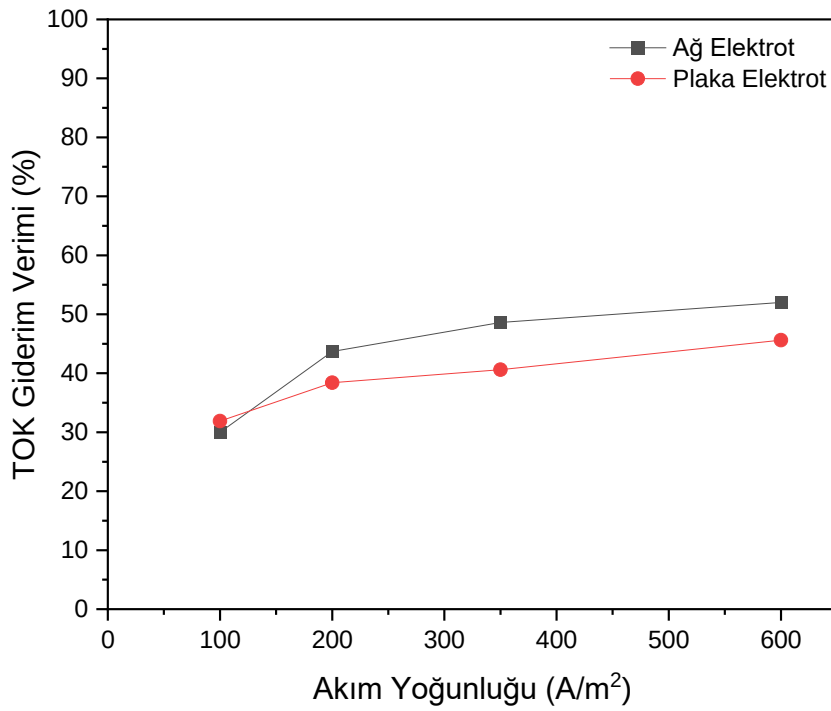
Şekil 7.14'de görüldüğü üzere akım yoğunluğunun artması daha verimli bir elektron transferi ve aktif oksijen klor türlerinin oluşum hızını artıracak için her iki elektrotta da toplam organik karbon giderimini artırmıştır. Ayrıca ağ elektrotun plaka elektrotta göre 100 A/m² düşük akım yoğunluğu hariç yaklaşık %7 daha yüksek TOK giderim verimine sahip olduğu görülmüştür. Parasetamol reaksiyon süresince %100 giderilirken toplam organik karbon giderimi bu oranda sağlanamamıştır. Bunun nedeni olarak elektrooksidasyon prosesi sonucunda oluşan yan ürünlerin giderilmesi zor yan ürünler olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 7.12: Akım yoğunluğunun ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot için TOK giderim verimine etkisi, (50 mg/l PST, 3.5 mS/cm, pH 5.5).



Şekil 7.13: Akım yoğunluğunun plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta TOK giderim verimine etkisi, (50 mg/l PST, 3.5 mS/cm, pH 5.5).



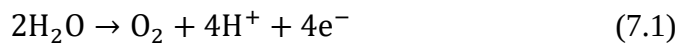
Şekil 7.14: Ağ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta artan akım yoğunluğunun TOK giderim verimine etkisi.

7.3.1.3 Serbest Klor Oluşum Miktarı

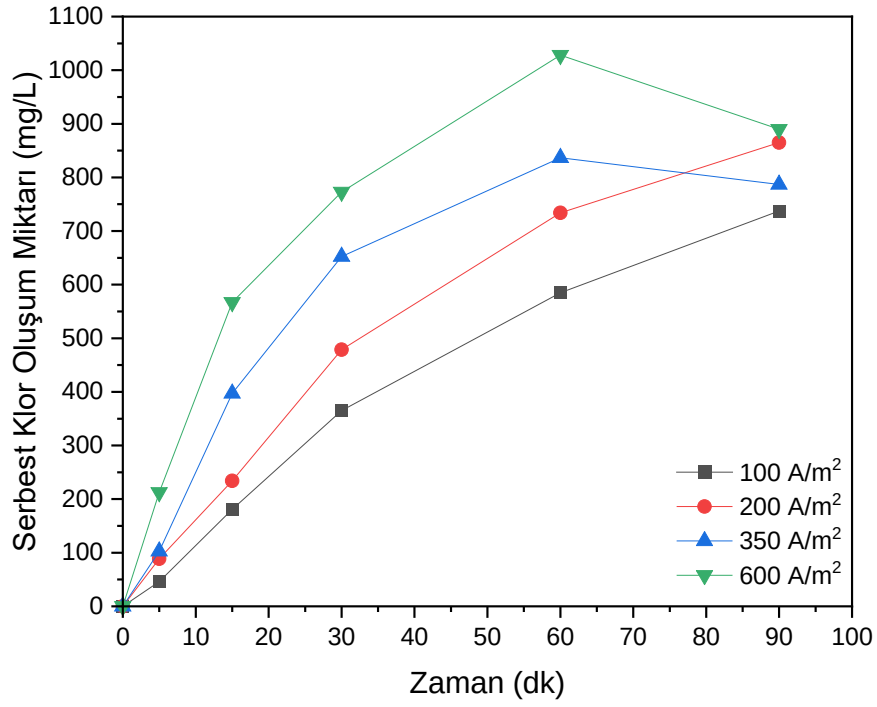
Elektrokimyasal oksidasyon çalışmalarında elektrolit olarak NaCl kullanıldığında denklem 5.13’de görüldüğü üzere klor gazı oluşmaktadır. Serbest klor dolaylı oksidasyonu gerçekleştiren en önemli oksidanlardan biri olduğu için elektrooksidasyon prosesinde oldukça önemli bir parametredir. Bu nedenle serbest klor miktarı ölçülerek ağ Ti/IrO₂-RuO₂ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlar için performans değerlendirmesi gerçekleştirilmiştir.

Şekil 7.15 ve **Şekil 7.16**’da ki grafiklere göre serbest klor miktarı 100, 200, 350 ve 600 A/m² akım yoğunlukları için ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta sırasıyla 737.4, 865.0, 935.9 ve 889.8 mg/l olarak ölçülürken plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta 390.0, 648.7, 709.0 ve 953.6 mg/l’dir. 100, 200, 350 ve 600 A/m² akım yoğunluklarında 90 dakikalık reaksiyon sonunda yapılan serbest klor ölçümlerinin ağ ve plaka elektrotlar için karşılaştırılması aşağıda **Şekil 7.17**’de verilmiştir. Her iki elektrot içinde akım yoğunluğu arttığında ilk 60 dakikaya kadar serbest klor oluşumu artmıştır. Ayrıca ağ elektrotta plaka elektrotta göre daha fazla klor oluşumu gözlemlenmiştir.

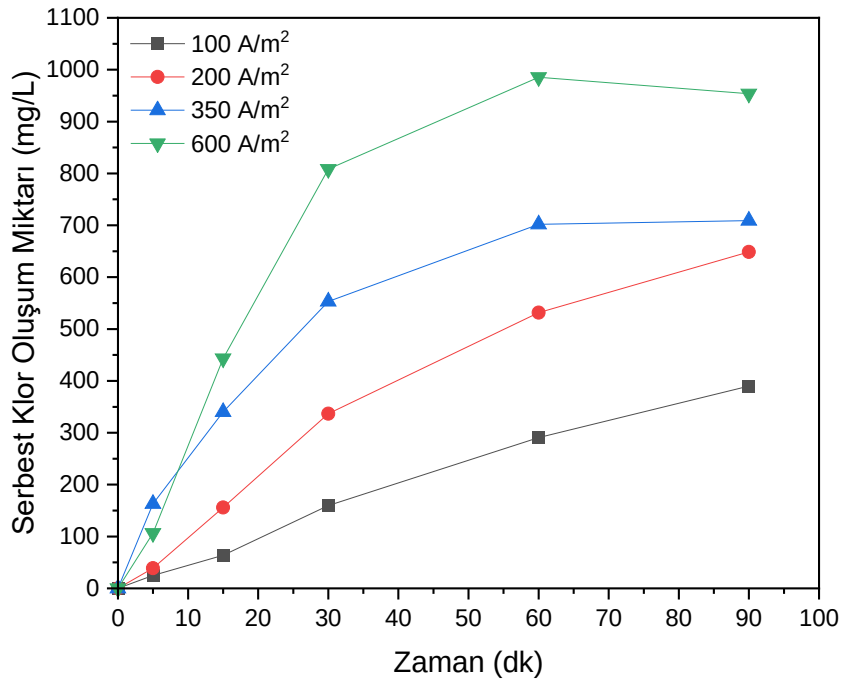
Bunun yanında yapılan ölçümlerde reaksiyonun 60. dakikasından sonra her iki elektrot için çalışmada ki en yüksek akım yoğunluğu olan 600 A/m² de, ayrıca ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot için 350 A/m² akım yoğunluğunda klor oluşum miktarı azalması göze çarpan bir sonuçtur. Bu aşamada Cl₂ dönüşümü için sınırlayıcı akım yoğunlukları elde edilmiş ve O₂ dönüşümü artmıştır. O₂ dönüşümünde ki artış O₂ kabarcıklarının elektrot yüzeyine adsorpsiyonuna neden olur (denklem 7.1 ve 7.2). Oluşan O₂ molekülleri organik maddelerin bozunması ile rekabet eder böylece kirletici ile elektrot yüzeyinin temasını engeller **[Belal vd., 2021]**.



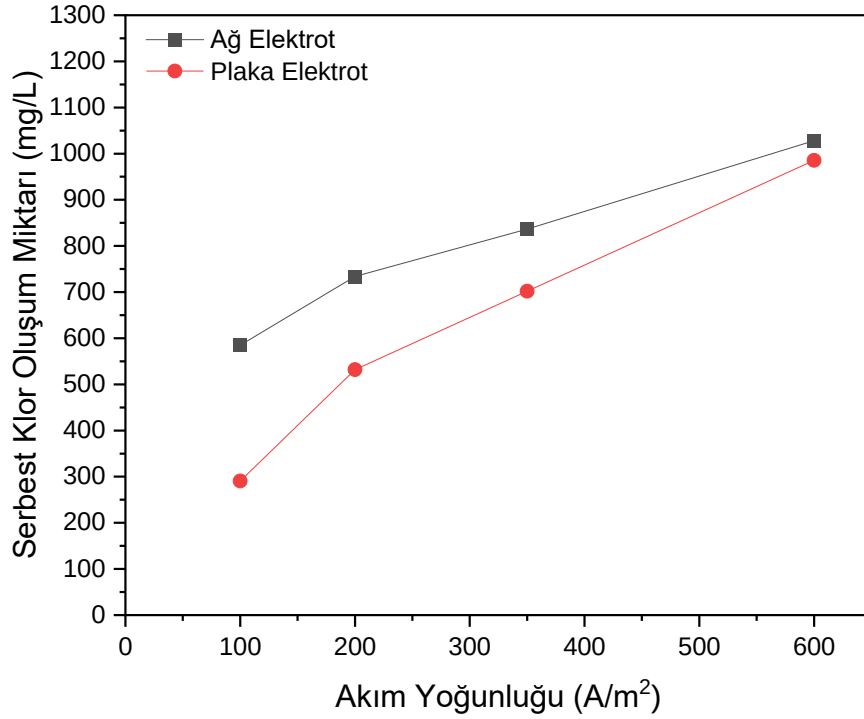
Ayrıca reaksiyon süresince oluşan fazla klor birbiri ile birleşerek klorat (ClO₃⁻) oluşumuna neden olmaktadır. Cl⁻ iyonlarının etkisini kaybetmesine neden olmaktadır **[Cotillas vd., 2018]**. Bunun yanında yüksek akım yoğunluklarında elektrot yüzeyinde pasifleşme ve kirlilik oluşabilir. Bu durumda elektrotun etkin yüzey alanı azalacağı için klor üretimini kısıtlayabilir.



Şekil 7.15: Akım yoğunluğunun ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta serbest klor oluşumuna etkisi, (50 mg/l PST, 3.5 mS/cm, pH 5.5).



Şekil 7.16: Akım yoğunluğunun plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta serbest klor oluşumuna etkisi, (50 mg/l PST, 3.5 mS/cm, pH 5.5).

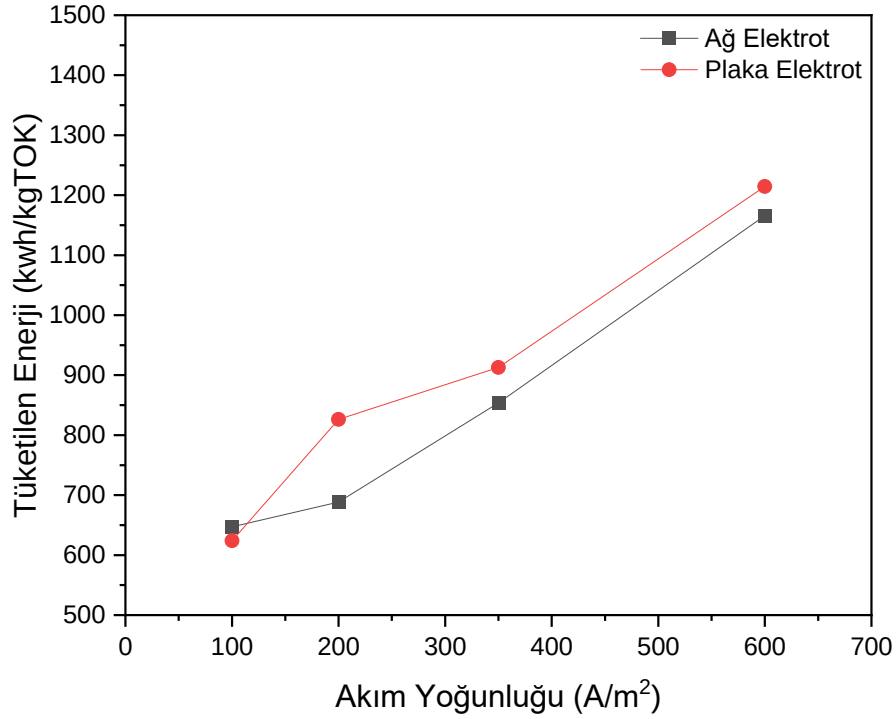


Şekil 7.17: 60.dakikada değişen akım yoğunluğunda oluşan serbest klor miktarının ağ ve plaka elektrotlar için karşılaştırılması.

7.3.1.4. Tüketilen Enerji

90 dakikalık elektrokimyasal reaksiyon sonucunda 100, 200, 350 ve 600 A/m² akım yoğunluğunda ağ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta tüketilen enerjinin karşılaştırıldığı grafik **Şekil 7.18**'de verilmiştir. 100, 200, 350 ve 600 A/m² akım yoğunluğunda ağ elektrotta tüketilen enerji sırasıyla 647.2, 688.4, 853.6 ve 1165.7 kWh/kgTOK olurken; plaka elektrotta sırasıyla 623.9, 826.4, 913.0 ve 1214.6 kWh/kgTOK enerji tüketilmiştir.

Akım yoğunluğu artıkça proses için kullanılan enerji her iki elektrotta da artmaktadır. Çünkü artan akım elektrotun daha fazla direnç oluşturmaya neden olur bu da tüketilen enerjiyi artırır. Giderilen toplam organik karbon başına tüketilen enerji ağ elektrotta plaka elektrotta göre daha azdır. Ağ elektrot daha fazla direnç noktasına sahip olmasına rağmen TOK giderim verimi plaka elektrotta daha fazla olduğu için daha verimlidir.



Şekil 7.18: Ağ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta artan akım yoğunluğunun enerji tüketimine etkisi.

Akım yoğunluğunun elektrooksidasyon prosesi üzerine etkisini araştırmak için yaptığımız çalışmada elde edilen sonuçlar literatürü desteklemektedir.

Literatürden elde edilen bilgiye göre ağ elektrotlar plaka elektrotlara göre daha yüksek giderim verimine sahiptir. Elektrotun delikli yapısı, kirleticinin hazırlanan malzeme boyunca daha kolay yayılıp taşınmasına olanak sağlar bu da bozunma verimini arttırmaktadır [Zhong vd., 2015]. Ayrıca ağ elektrotlar, akım akışına karşı daha fazla dirence sahip olmalarına rağmen, elektrokatalitik reaksiyonlar için daha fazla yüzey alanı sağlarlar [Park, 2018]. Yüzey alanının artması elektrotun kirletici ile temas ettiği alanı arttırdığından elektrooksidasyon verimi artacaktır.

Buna göre Osman vd. (2021) yaptığı çalışmada ampisilin arıtımında SS_{plaka}/PbO₂ ve SS_{ağ}/PbO₂ elektrotların elektrooksidasyon prosesinde KOİ verimleri karşılaştırılmıştır. 5 saatlik reaksiyonun sonucunda SS_{plaka}/PbO₂ elektrotta KOİ verimi %23.08 iken SS_{ağ}/PbO₂ elektrotta %53.85 olarak bulunmuştur. Ağ elektrot plaka elektrotta göre daha yüksek KOİ giderim verimi sağlamıştır. Elde edilen sonuç bu tez çalışmasının sonuçlarını desteklemektedir.

Literatürden elde edilen bir diğer bilgiye göre akım yoğunluğu artıkça giderim verimi artmaktadır. Bunun nedeni olarak elektrot birim alanına uygulanan akım artırıldıkça elektron transfer hızı artmakta bu da anot yüzeyinde oluşan $\bullet\text{OH}$, Cl_2 , HOCl , ClO^- gibi oksidan türlerinin artmasına neden olmaktadır [Kaur vd., 2019]. Böylece organik madde giderimi de artmaktadır.

Bu bağlamda Meng vd. (2024), sülfadiazin ilaç etken maddesinin elektrooksidasyon prosesinde BDD elektrot ile arıtımı üzerine çalışmışlardır. Akım yoğunluğu 10 mA/cm^2 'den 40 mA/cm^2 'ye çıkartıldığında sülfadiazin giderim verimi %53'ten %93'e yükselmiştir.

Bir başka çalışma da Öztürk (2019), mezbaha atıksularının elektrooksidasyon prosesiyle arıtımında farklı akım yoğunlukları denemiştir. Delikli Ti/Pt elektrot kullanarak yaptığı çalışmada sistemi hem sürekli hem de kesikli olarak işletmiştir. Her iki sistemin sonucunda da akım yoğunluğunun artması TOK, KOİ, TAKM giderim verimlerinin artmasına neden olmuştur.

Kaur vd. (2019), yaptıkları çalışmada amoksisilin ilaç etken maddesinin arıtılması için elektrooksidasyon prosesinde Ti/RuO₂ anot kullanmışlardır. Çalışmanın sonuçlarına göre akım yoğunluğunu 1.47 mA/cm^2 den 5.88 mA/cm^2 ye çıkardıklarında 240 dakikanın sonunda TOK giderimi %19.15'ten %48.62'e yükselmiştir.

7.3.2 Kirletici Konsantrasyonunun Etkisi

Kirletici konsantrasyonunun elektrooksidasyon prosesinde arıtma performansına etki ettiği bilinmektedir. Bu bölümde ağ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotların, parasetamol konsantrasyonu değiştirilerek parasetamol giderim verimi, TOK giderim verimi, serbest klor oluşum miktarı ve tüketilen enerji açısından karşılaştırması yapılmıştır. Bu kapsamda 25, 50, 75 ve 100 mg/l PST konsantrasyon değerlerinde çalışılmıştır. Elektrolit olarak NaCl kullanılmıştır. Akım yoğunluğu 200 A/m^2 ve iletkenlik değeri 3.5 mS/cm olacak şekilde sabit tutulmuştur. Tüm deneyler çözeltinin doğal pH değeri olan 5.5 ile yapılmıştır. Her iki elektrotun toplam organik karbon giderimi, parasetamol giderim verimi, serbest klor oluşum miktarı ve tüketilen enerji grafikleri aşağıda ayrı başlıklar halinde ifade edilmiştir.

7.3.2.1 Parasetamol Giderimi

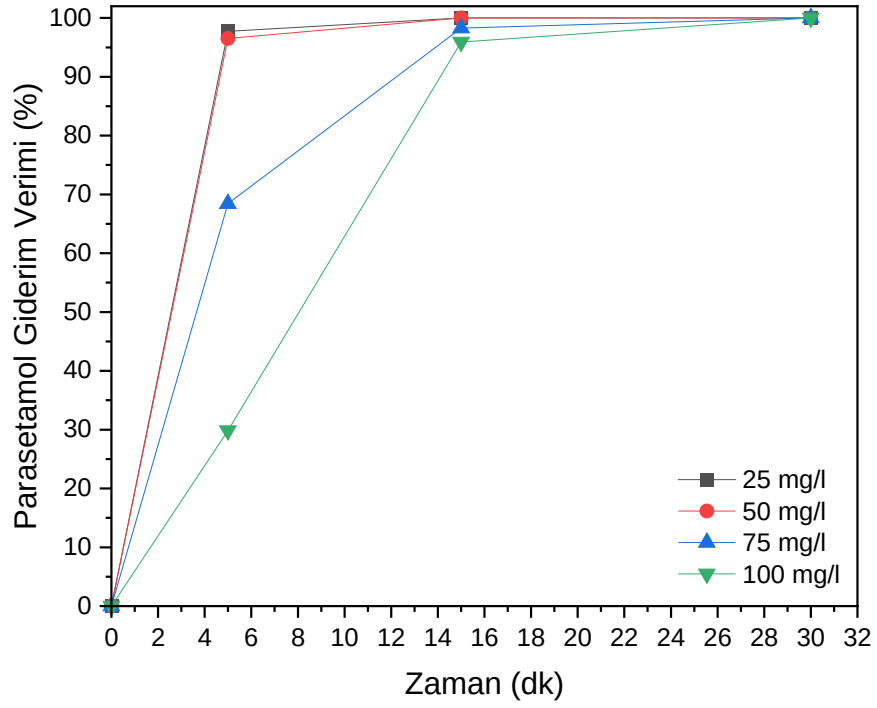
Artan parasetamol konsantrasyonunun ağ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlar için giderim performanslarının karşılaştırıldığı bu bölümde deneyin ilk 30 dakikasinda gerçekleşen parasetamol giderim miktarları **Tablo 7.3** ve **Şekil 7.19**'da verilmiştir.

5. dakika sonunda ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta 25 mg/l PST konsantrasyonunda giderim verimi %97.7 iken 100 mg/l PST konsantrasyonunda giderim verimi ancak %29.9 olmuştur. Plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta ise 25 mg/l PST konsantrasyonunda giderim verimi %96 iken 100 mg/l PST konsantrasyonunda giderim verimi ancak %5.1 olmuştur. Buna göre her iki elektrotta da parasetamol miktarı artıkça parasetamol giderim verimi azalmıştır. Bunun nedeni olarak yüksek kirletici konsantrasyonlarında çözelti içerisindeki kütle transfer hızı yavaşlar böylece kirleticilerin elektrot yüzeyine ulaşması zorlaşır. Akım yoğunluğunda olduğu gibi bu parametrede de ağ elektrot plaka elektrotta göre daha hızlı parasetamol giderimi sağlamıştır.

25 ve 50 mg/l parasetamol konsantrasyonu için 15. dakikaya gelindiğinde parasetamol tamamen kaybolmasına rağmen 75 ve 100 mg/l konsantrasyonda ancak 30. dakika içinde tamamen giderilmiş olur. TOK sonuçlarından görüleceği üzere bir kısmı ara ürünlere parçalanmıştır.

Tablo 7.3: Ağ elektrotta PST konsantrasyonuna göre PST giderim verimi.

	PST Giderim Verimi (%)			
	25 mg/l	50 mg/l	75 mg/l	100 mg/l
0	0	0	0	0
5	97.7	96.5	68.5	29.9
15	100	100	98.3	95.9
30	100	100	100	100

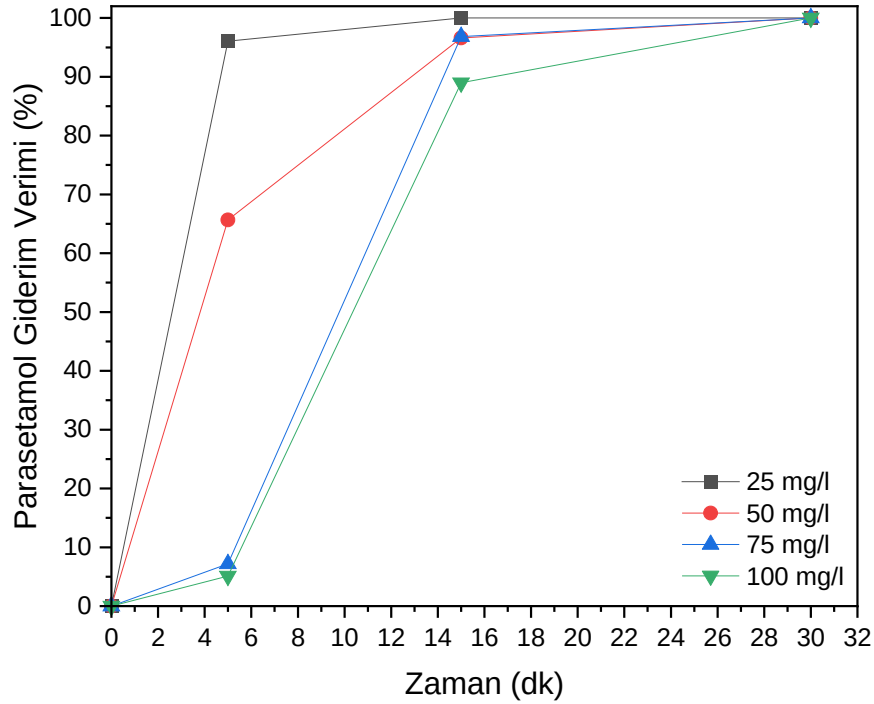


Şekil 7.19: Ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta reaksiyonun ilk 30 dakikasındaki PST giderim verimi, (200 A/m², 3.5 mS/cm, pH 5.5).

Tablo 7.4 ve **Şekil 7.20**'de plaka elektrotta artan PST konsantrasyonunun zamana bağlı giderim verimleri verilmiştir.

Tablo 7.4: Plaka elektrotta PST konsantrasyonuna göre PST giderim verimi.

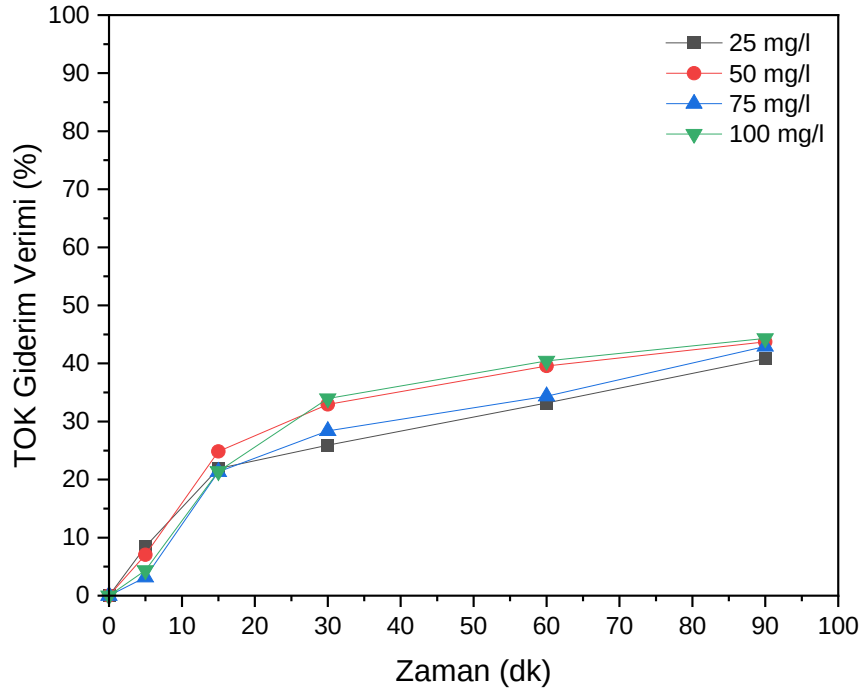
	PST Giderim Verimi (%)			
	25 mg/l	50 mg/l	75 mg/l	100 mg/l
0	0	0	0	0
5	96.0	65.7	7.2	5.1
15	100	96.6	96.8	89.0
30	100	100	100	100



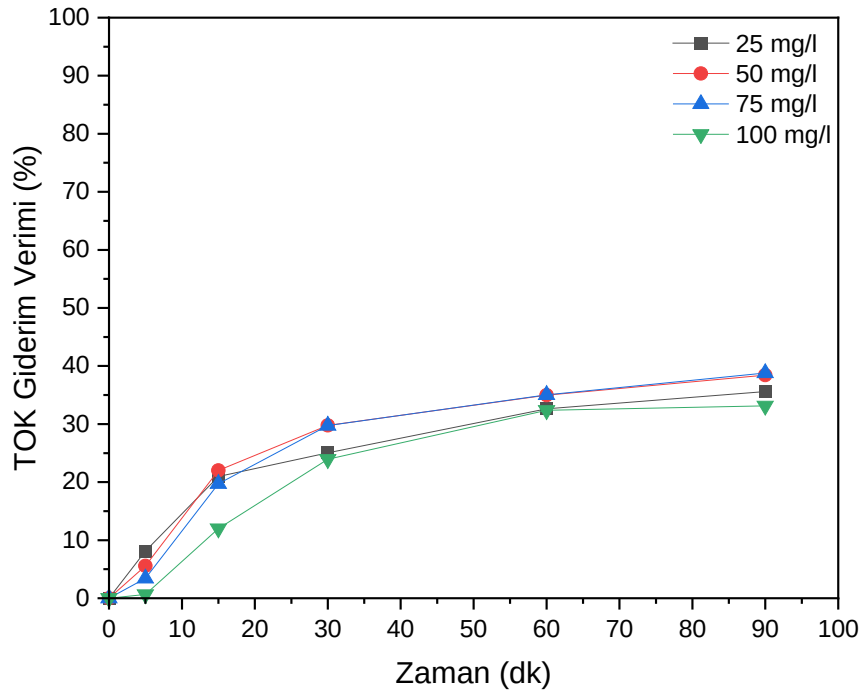
Şekil 7.20: Plaka $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrotta reaksiyonun ilk 30 dakikasında ki PST giderim verimi, (200 A/m^2 , 3.5 mS/cm , pH 5.5).

7.3.2.2 Toplam Organik Karbon (TOK) Giderimi

Elektrooksidasyon sonucunda Şekil 7.21 ve Şekil 7.22’de verilen grafiklere göre 25, 50, 75 ve 100 mg/l parasetamol konsantrasyonu için ağ $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrotta sırasıyla %40.8, %43.7, %42.9 ve %44.3 olduğunda plaka $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrotta sırasıyla %35.6, %38.4, %38.8 ve %33.1 olarak ölçülmüştür. Şekil 7.23’de ki grafikte görüldüğü üzere ağ elektrot bütün parasetamol konsantrasyonlarında plaka elektrotta göre daha iyi TOK giderim verimine sahiptir. Bunun yanında her iki elektrot için de parasetamol konsantrasyonunun değişimi TOK giderim veriminde yalnızca %4-%5 fark oluşturmuştur. Çözeltiye eklenen elektrolit miktarı ve uygulanan akım yoğunluğu tüm konsantrasyonlarda aynı olduğu için üretilen reaktif miktarı sabittir. Böylece giderilen kirletici miktarı da sabit kalacaktır.

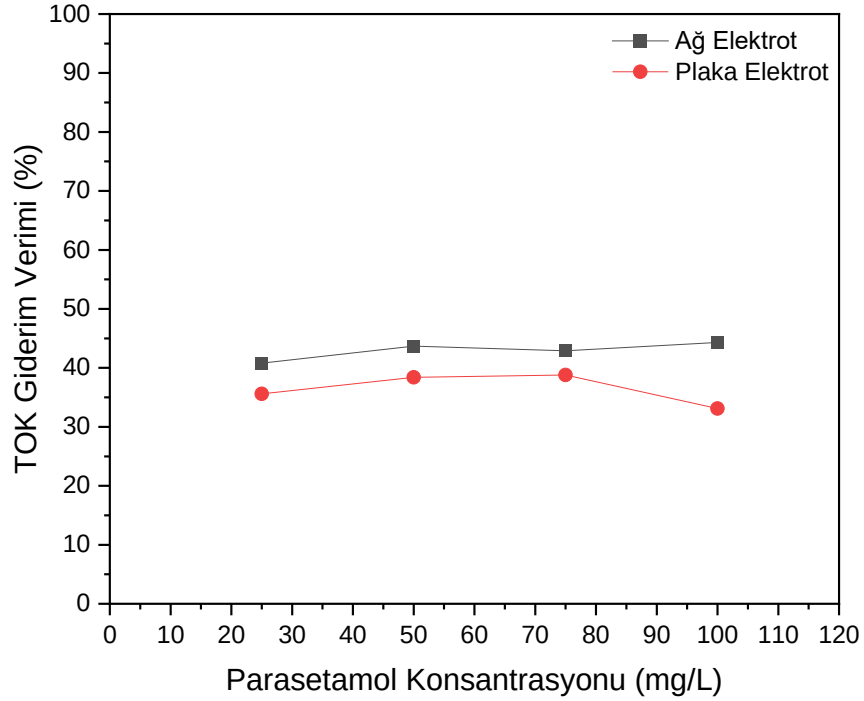


Şekil 7.21: PST konsantrasyonunun ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta TOK giderim verimine etkisi, (200 A/m², 3.5 mS/cm, pH 5.5).



Şekil 7.22: PST konsantrasyonunun plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta TOK giderim verimine etkisi, (200 A/m², 3.5 mS/cm, pH 5.5).

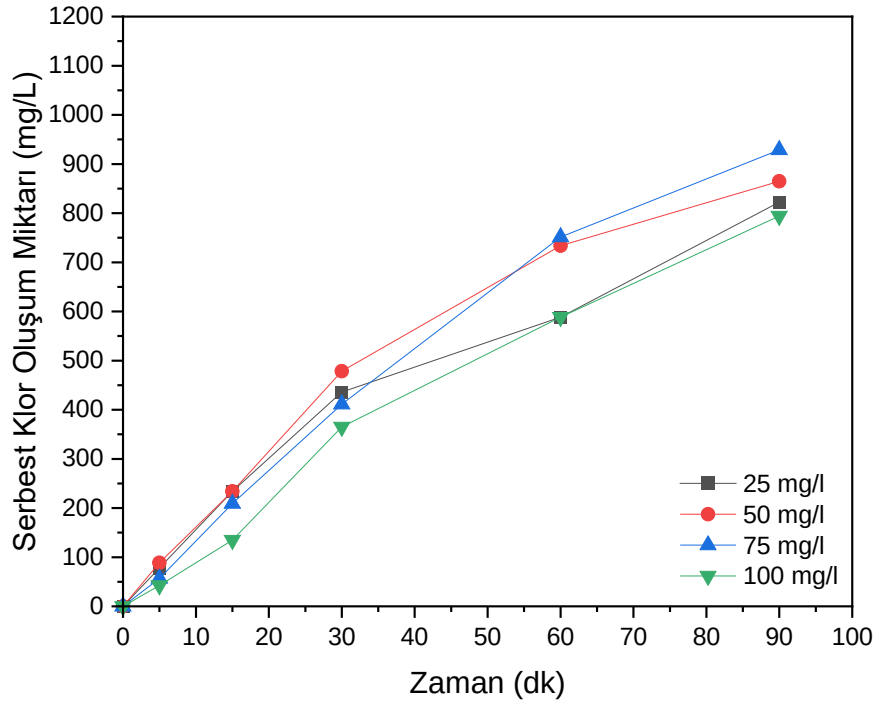
Şekil 7.23’de ağ ve plaka elektrotların TOK giderim verimi açısından karşılaştırılması verilmiştir.



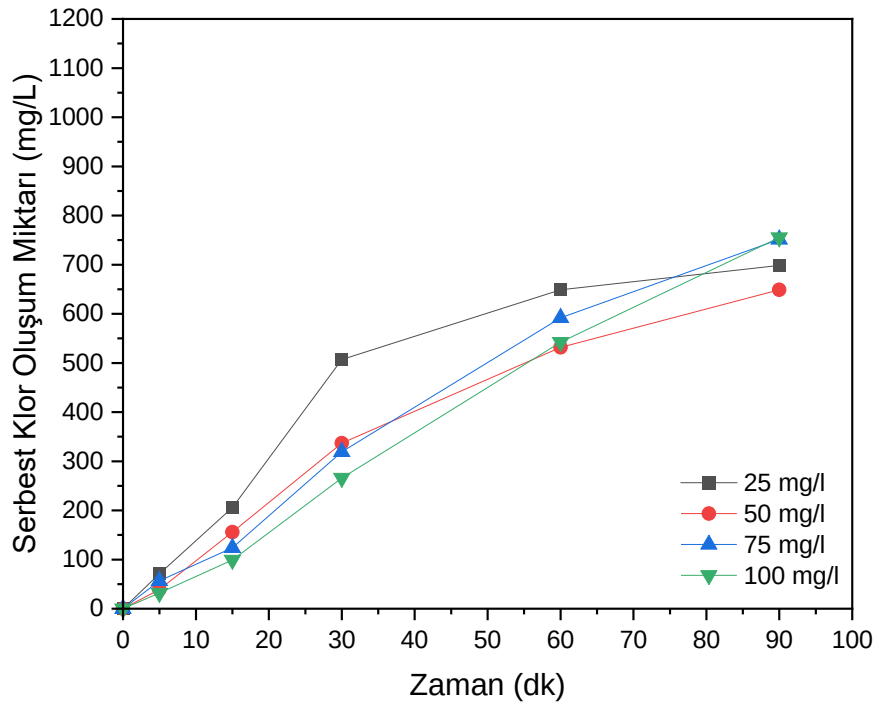
Şekil 7.23: Ağ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta artan parasetamol konsantrasyonunun TOK giderim verimine etkisinin karşılaştırılması.

7.3.2.3 Serbest Klor Oluşum Miktarı

25, 50, 75 ve 100 mg/l parasetamol konsantrasyonlarında 90 dakikalık reaksiyon sonunda yapılan serbest klor ölçüm sonuçları Şekil 7.24, Şekil 7.25’te sunulmuştur. 25, 50, 75 ve 100 mg/l parasetamol konsantrasyonları için ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta sırasıyla 822.4, 865.0, 928.8 ve 794.1 mg/l olarak ölçülürken plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot için 698.4, 648.7, 751.5 ve 755.1 mg/l’dir.

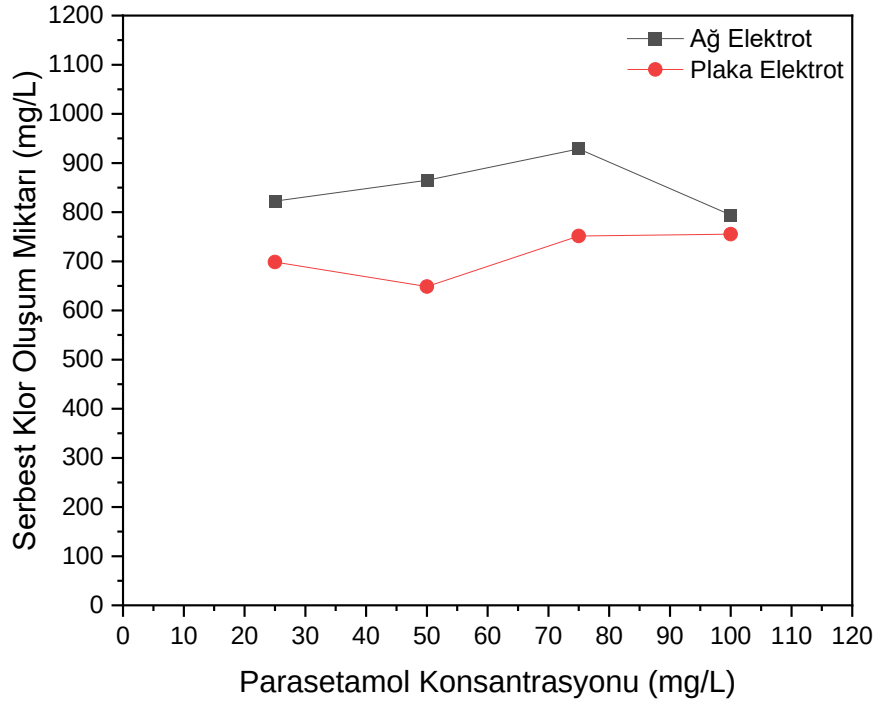


Şekil 7.24: PST konsantrasyonunun ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta serbest klor oluşumuna etkisi, (200 A/m², 3.5 mS/cm, pH 5.5).



Şekil 7.25: PST konsantrasyonunun plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta serbest klor oluşumuna etkisi, (200 A/m², 3.5 mS/cm, pH 5.5).

Şekil 7.26'da görüldüğü üzere parasetamol miktarının artması klor miktarını da bir miktar artırmıştır. Ancak 75 mg/l'den sonra oluşan serbest klor miktarı azalmıştır. Kirlenici miktarının artması elektrotun yüzeyinin kirlenmesine neden olabilir bu da klorlu bileşiklerin oluşma miktarını azaltabilir. Ağ elektrot plaka elektrota göre ortalama %16 daha çok klor oluşumu sağlamıştır.



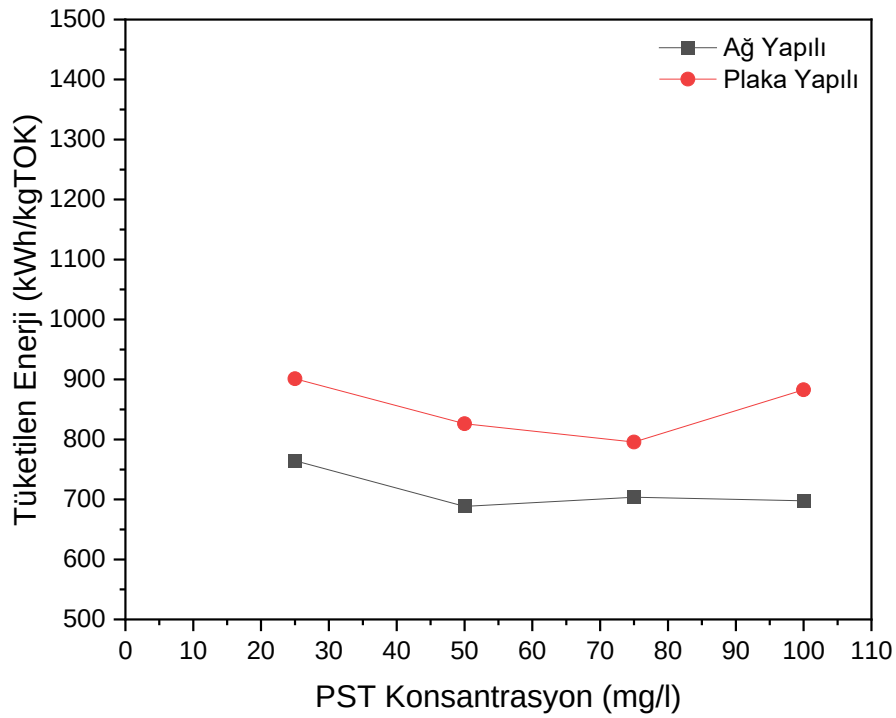
Şekil 7.26: Ağ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta artan PST konsantrasyonunun serbest klor oluşum miktarına etkisinin karşılaştırılması.

7.3.2.4 Tüketilen Enerji

Maliyetler dikkate alındığında tüketilen enerji arıtma verimi kadar önemlidir. 90 dakikalık reaksiyon süresince 25, 50, 75 ve 100 mg/l parasetamol konsantrasyonları için ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta tüketilen enerji sırasıyla 764.7, 688.5, 703.65 ve 697.7 kWh/kgTOK olurken plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta sırasıyla 901.1, 826.4, 795.7 ve 883.0 kWh/kgTOK'tur.

Şekil 7.27'de görüldüğü üzere plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta tüketilen enerji ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrota göre daha fazladır. Tüketilen enerji başına giderilen kirlenici miktarı fazla olduğu için her iki elektrotta da kirlenici miktarı artıkça tüketilen enerji

azalmıştır. Ancak 100 mg/l konsantrasyona çıkıldığında enerji tüketiminde bir miktar artış gözlemlenmiştir. Yüksek kirletici konsantrasyonları reaksiyon hızının artırabilir bu da daha fazla elektron transferine neden olur ve daha fazla enerji tüketilmesine neden olur. Bunun yanında elektrot yüzeyinde kirleticilerin oksitlenmesi elektrot yüzeyinin pasivizasyonuna neden olabilir. Bu da elektrik iletimini zorlaştıracığı için tüketilen enerji miktarını artırabilir.



Şekil 7.27: Ağ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta artan PST konsantrasyonun enerji tüketimine etkisi.

Literatüre bakıldığında kirletici konsantrasyonu ile giderim verimi arasındaki ilişki tam anlamıyla kurulabilmiş değildir. Bazı çalışmalarda kirletici konsantrasyonunun artması pozitif etki yaparken bazı çalışmalarda tam tersi olmaktadır.

Kirletici konsantrasyonunun artmasıyla kirletici molekülleri ile elektroliz işlemi sırasında oluşan ara ürünlerin arasındaki rekabetçi reaksiyonlar bozunma verimliliğinin düşmesine neden olmaktadır. Bunun yanında elektrooksidasyon sırasında oluşan ara ürünler ile hem elektrot yüzeyinde oluşan OH radikalleri hem de diğer oksidatif türler reaksiyona girmek için rekabet edeceklerdir. Bu da giderim

verimliliğinin düşmesine neden olmaktadır [Loba vd., 2023]. Buna örnek olarak literatürde çeşitli kirletici konsantrasyonları ile denemeler yapılmıştır.

Örneğin BDD elektrot kullanarak elektrooksidasyon prosesiyle etil paraben gideriminin incelendiği çalışmada; 200, 400 ve 600 µg/l etil paraben konsantrasyonları denenmiştir. En hızlı giderim verimi 200 µg/l' de alınmıştır [Frontistis vd., 2017]. Alınan sonuç kirletici giderimi açısından bu tez çalışmasında elde edilen sonucu desteklemektedir.

Bunun aksine kirletici konsantrasyonunun artması ile giderim veriminin arttığı çalışmalara örnek olarak; tetrasiklin ilaç etken maddesinin elektrooksidasyon prosesi ile arıtıldığı çalışmada 50, 75 ve 100 mM tetrasiklin konsantrasyonu ile yapılan deneylerde en yüksek tetrasiklin giderimi 75 mM'da alınırken en düşük verim 50 mM'de alınmıştır [Köktaş vd., 2023].

Öztürk vd., (2023) yaptığı çalışmada 1,4 asetaminofeni (PST) Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot kullanarak elektrooksidasyon prosesi ile arıtmışlardır. Kirletici konsantrasyonunu 25, 50, 75 ve 100 ppm olarak denedikleri çalışmada en yüksek giderim verimi 100 ppm'de elde edilirken kirletici konsantrasyonu azaldıkça TOK giderim verimi de azalmıştır.

7.3.3 İletkenliğin Etkisi

Elektrooksidasyon prosesinde iletkenlik tüketilen enerjiyi etkilediği için üzerinde durulması gereken bir parametredir. Bunun için yapılan tez çalışması kapsamında 1.5, 3.5, 5.5 ve 10 mS/cm iletkenlik değerlerinde çalışılmıştır. Elektrolit olarak NaCl kullanılmıştır.

Elektrokimyasal proseslerde aktif klorun güçlü oksitleme özelliğini kullanabilmek için sodyum klorür kullanılır. NaCl hem yüksek iletkenlik, kolay çözünürlük ve düşük maliyeti nedeniyle tercih edilmektedir [Kahraman ve Şimşek, 2020]. Akım yoğunluğu 200 A/m² ve parasetamol konsantrasyonu da 50 mg/l'dir. Çözeltinin pH değeri 5.5 olarak doğal pH'ı kullanılmıştır. İki elektrotun da parasetamol giderim verimleri, toplam organik karbon giderim verimleri, serbest klor oluşum miktarları ve tüketilen enerji grafikleri tezin devamında sunulmuştur.

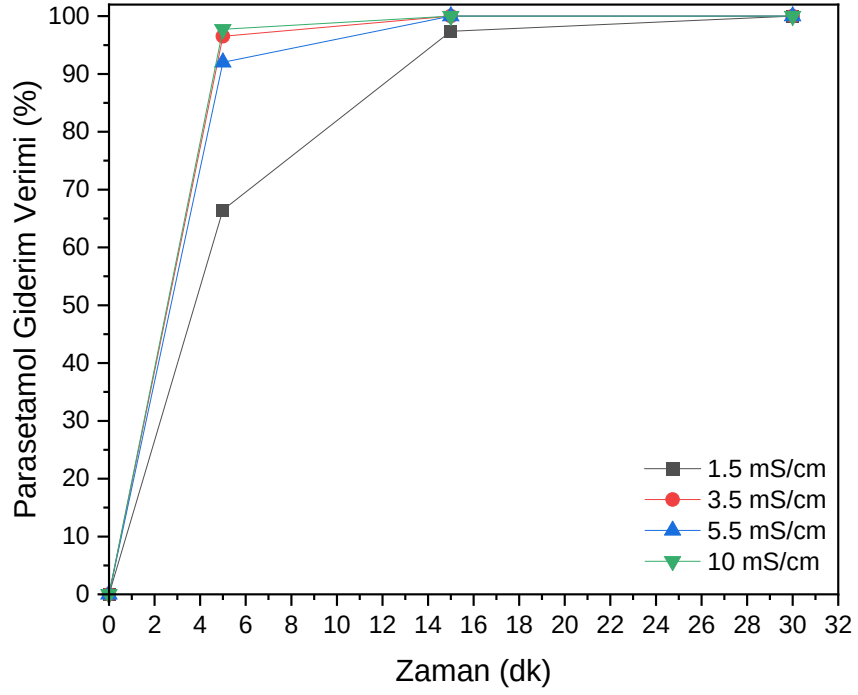
7.3.3.1 Parasetamol Giderimi

İletkenlik değerin artmasıyla parasetamol gideriminin ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlar için giderim verimlerinin karşılaştırıldığı bu bölümde **Tablo 7.5** ve **Şekil 7.28**'de ağ elektrotun zamana bağlı olarak parasetamol giderim verimleri verilmiştir.

Her iki elektrotta da iletkenlik artıka parasetamol giderim verimi artmıştır. Çözeltiye eklenen elektrolit miktarının artması reaksiyon boyunca üretilen klorlu ve oksijenli reaktiflerin miktarını artıracağı için iletkenliğin artması PST giderim verimine pozitif etki etmiştir. 5.dakikanın sonunda ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta 1.5 mS/cm iletkenlikte PST giderimi %66.5 iken 10 mS/cm iletkenlikte ise PST giderim verimi %97.7 olmaktadır. Plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta ise 1.5 mS/cm iletkenlikte PST giderimi %32.4 iken 10 mS/cm iletkenlikte ise PST giderim verimi %97.9'dur. Diğer parametrelerde olduğu gibi burada da ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta göre daha hızlı parasetamol giderimi sağlamaktadır.

Tablo 7.5: Ağ elektrotta iletkenliğe göre parasetamol giderim verimi.

	PST Giderim Verimi (%)			
	1.5 mS/cm	3.5 mS/cm	5.5 mS/cm	10 mS/cm
0	0	0	0	0
5	66.5	96.5	92.0	97.7
15	97.4	100	96.0	100
30	100	100	100	100

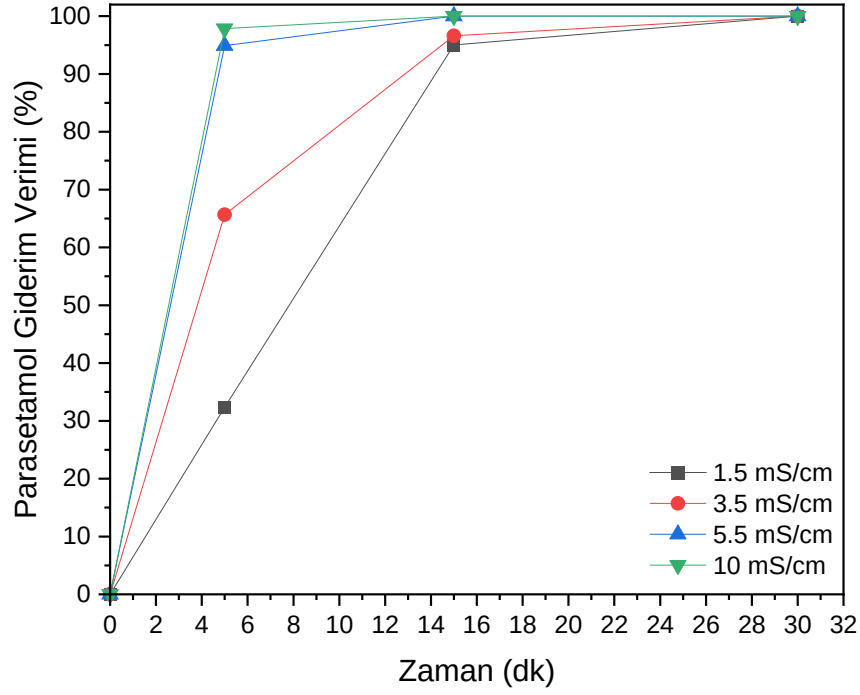


Şekil 7.28: Ağ elektrotta reaksiyonun ilk 30 dakikasında ki PST giderim verimi, (200 A/m², 50 mg/l PST, pH 5.5).

Plaka elektrotta **Tablo 7.6** ve **Şekil 7.29**'da zamana bağlı olarak parasetamol giderim verimleri verilmiştir.

Tablo 7.6: Plaka elektrotta iletkenliğe göre parasetamol giderim verimi.

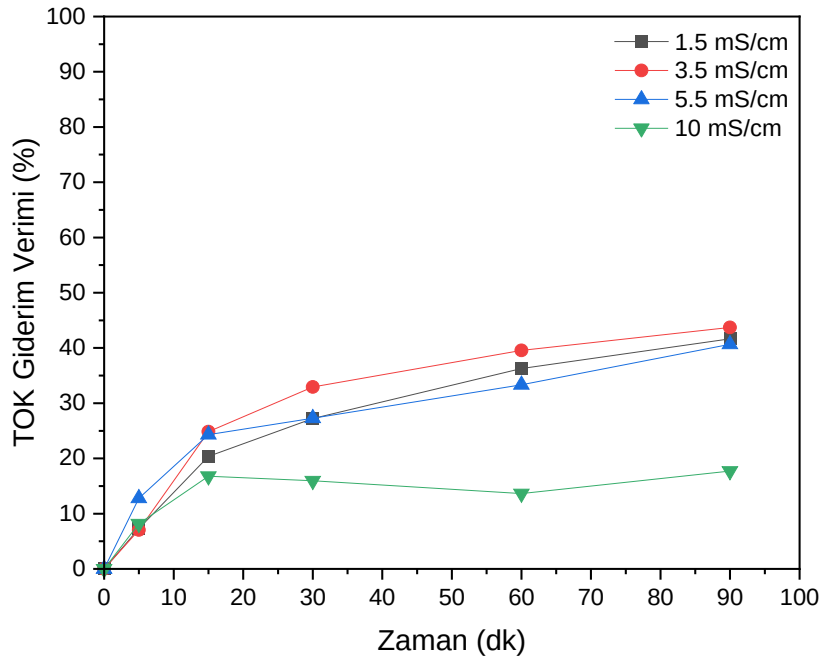
	PST Giderim Verimi (%)			
	1.5 mS/cm	3.5 mS/cm	5.5 mS/cm	10 mS/cm
0	0	0	0	0
5	32.4	65.7	94.9	97.9
15	95.0	96.6	100	100
30	100	100	100	100



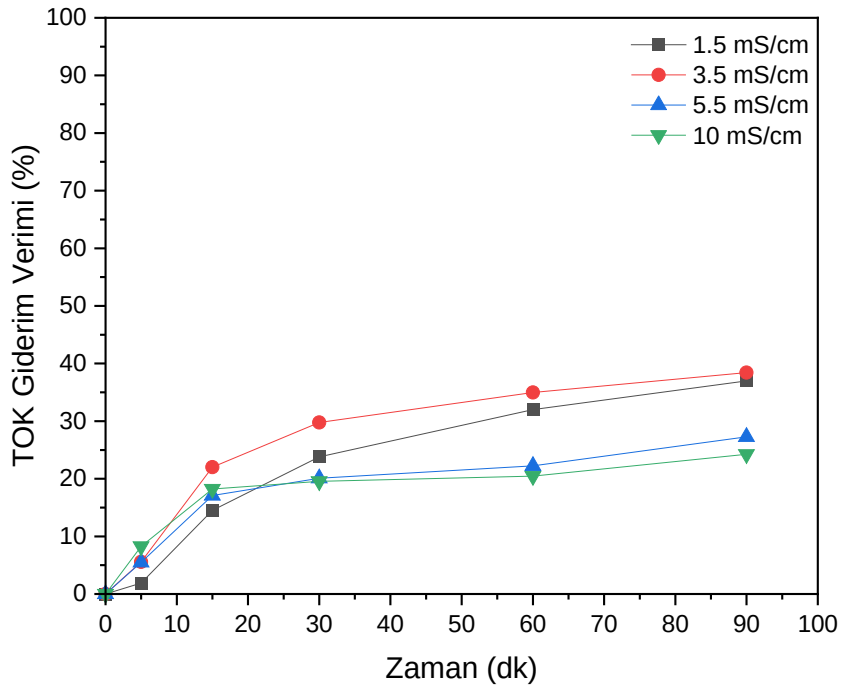
Şekil 7.29: Plaka elektrotta reaksiyonun ilk 30 dakikasinda ki PST giderim verimi, (200 A/m², 50 mg/l PST, pH 5.5).

7.3.3.2 Toplam Organik Karbon (TOK) Giderimi

Ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotun artan iletkenlik ile TOK giderim verimi bakımından karşılaştırılmasının yapıldığı bu bölümde reaksiyon sonucunda **Şekil 7.30** ve **Şekil 7.31**'de verilen grafiklere göre 1.5, 3.5, 5.5 ve 10 mS/cm iletkenlik değerlerinde 90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot için sırasıyla %41.5, %43.7, %40.7 ve %17.7'dir. Plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot için ise %37, %38.4, %27.3 ve %24.2 olarak ölçülmüştür.

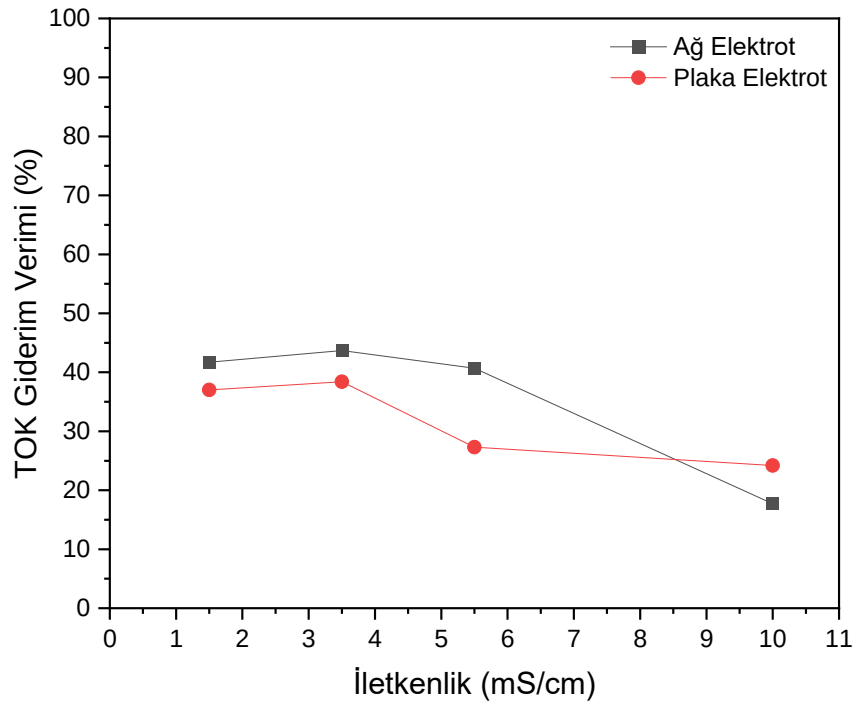


Şekil 7.30: İletkenliğin ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta TOK giderim verimine etkisi, (50 mg/l PST, 3.5 mS/cm, pH 5.5).



Şekil 7.31: İletkenliğin plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta TOK giderim verimine etkisi, (50 mg/l PST, 3.5 mS/cm, pH 5.5).

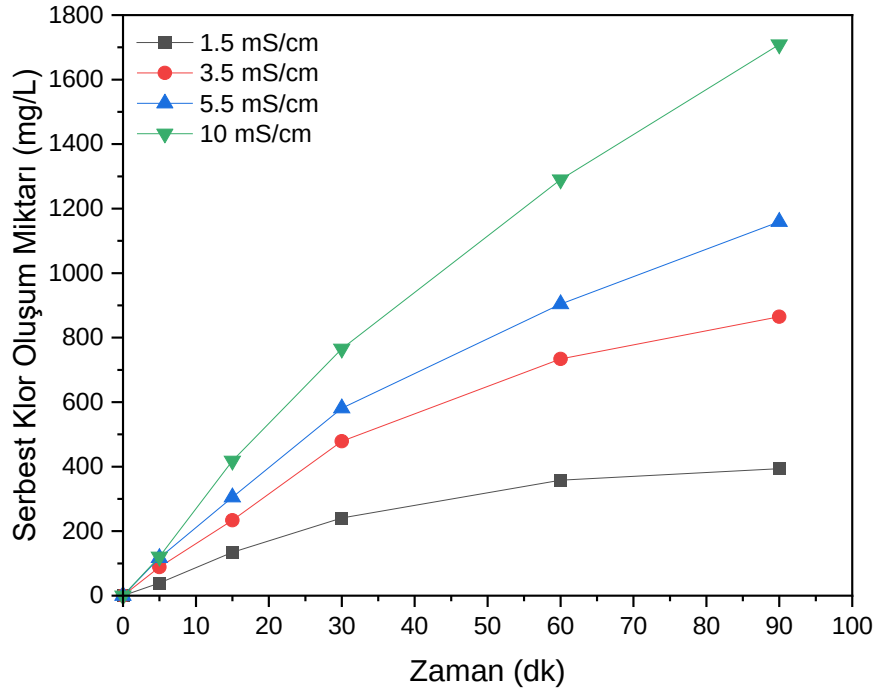
Her iki elektrot içinde iletkenlik 1.5 mS/cm'den 3.5 mS/cm'e çıkarıldığında giderim verimi artmıştır. Bu iki değer için delikli Ti/IrO₂-RuO₂ daha yüksek verime sahiptir. Ancak iletkenlik 5.5 mS/cm ve üzerine çıkarıldığında giderim verimi her iki elektrotta da düşmektedir (**Şekil 7.32**). Bunun sebeplerinden biri yüksek klorür konsantrasyonlarında klorat (ClO₃⁻) konsantrasyonunun artmasıdır. Bir diğer sebebi de O₂ dönüşümünde gerçekleşen artış, O₂ kabarcıklarının elektrot yüzeyine adsorpsiyonuna neden olur. Bu da organik maddelerin bozunmasıyla rekabet eder ve kirlenici ile elektrot temasını engeller [**Cotillas vd., 2018**]. Bu nedenle 3.5 mS/cm iletkenlikten daha yüksek iletkenlik değerlerinde TOK giderim verimi azalmaktadır.



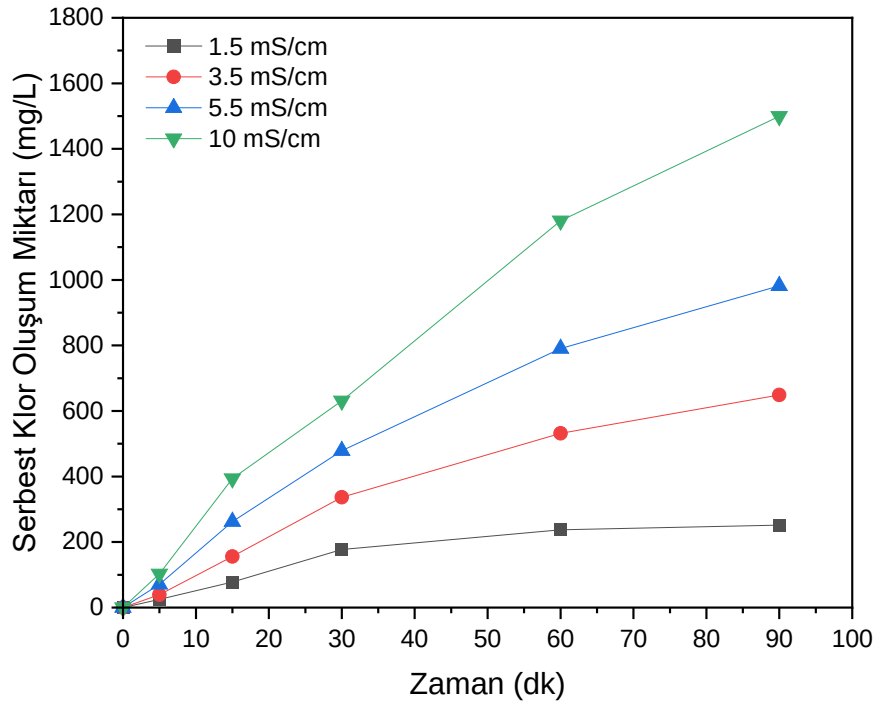
Şekil 7.32: Ağ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta artan iletkenliğin TOK giderim verimine etkisinin karşılaştırılması.

7.3.3.3 Serbest Klor Oluşum Miktarı

Elektrooksidasyon prosesine eklenen NaCl miktarı ile serbest klor oluşumu doğru orantılıdır. 1.5, 3.5, 5.5 ve 10 mS/cm iletkenlikte 90 dakikalık reaksiyon süresince yapılan serbest klor miktarları ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot için 393.5, 865.0 1159.2 ve 1708.7 mg/l olarak ölçülmüştür (**Şekil 7.33**). Plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta alınan sonuçlar ise 251.7, 648.7, 982.0 ve 1499.5 mg/l'dir (**Şekil 7.34**).

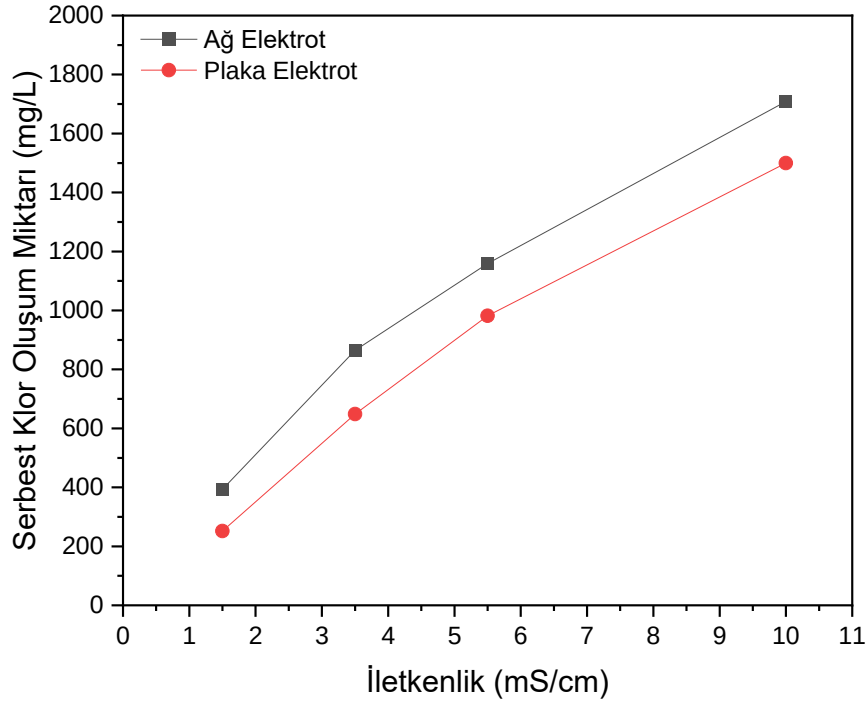


Şekil 7.33: İletkenliğin ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta serbest klor oluşumuna etkisi, (200 A/m², 50 mg/l PST, pH 5.5).



Şekil 7.34: İletkenliğin plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta serbest klor oluşumuna etkisi, (200 A/m², 50 mg/l PST, pH 5.5).

Şekil 7.35'da ki grafikte de görüldüğü üzere iletkenlik artıkça her iki elektrotta da serbest klor oluşumu artmıştır. Çözeltideki NaCl miktarının artması anot üzerinde ve çözeltide gerçekleşen klor içeren oksidanların da artmasına neden olmuştur. Ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta ölçülen klor miktarı plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrota göre daha fazladır.

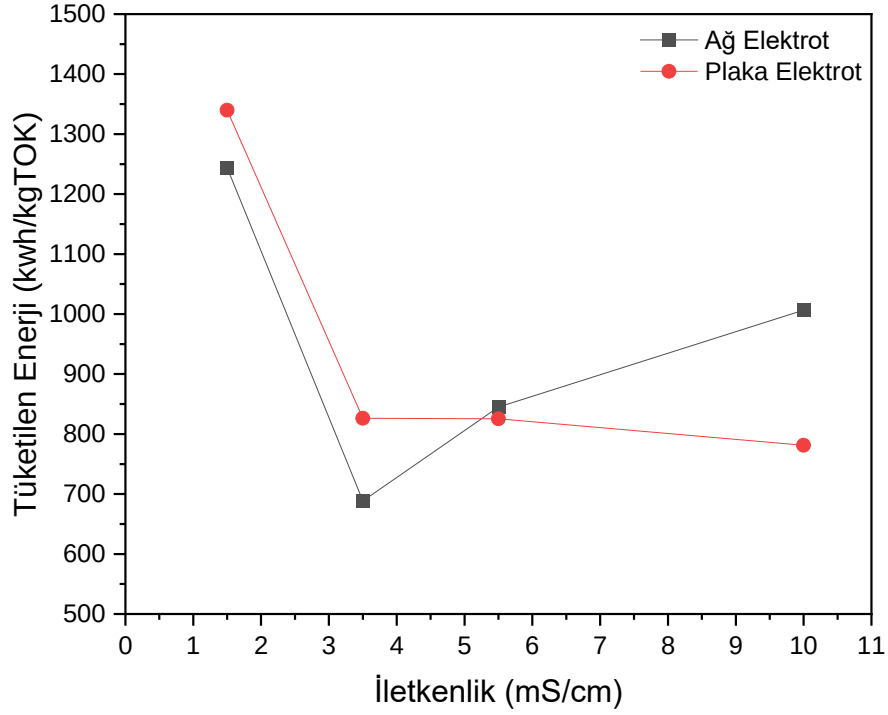


Şekil 7.35: Ağ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta iletkenlik değerinin serbest klor oluşum miktarına etkisinin karşılaştırılması.

7.3.3.4 Tüketilen Enerji

Elektrooksidasyon prosesinde iletkenlik değeri tüketilen enerji miktarı ile yakından ilişkilidir. Bu nedenle iletkenlik değerinin değişimi ile tüketilen enerji miktarı değişimi hesaplanmıştır. 90 dakikalık reaksiyon sonucunda 1.5, 3.5, 5.5 ve 10 mS/cm iletkenlik değerlerinde ağ Ti/IrO₂-RuO₂ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta tüketilen enerjinin karşılaştırılması **Şekil 7.36**'da verilmiştir. İletkenlik artıkça tüketilen enerji azalmaktadır. Bunun nedeni iletkenliğin artması ile çözelti içerisinde akım daha iyi iletildiği için direnç azalmakta bu da tüketilen enerjinin azalmasına neden olmaktadır. 1.5, 3.5, 5.5 ve 10 mS/cm iletkenlik değerlerinde ağ elektrotta tüketilen enerji sırasıyla

1243.8, 688.4, 845.0 ve 1006.4 kWh/kgTOK olurken plaka elektrotta sırasıyla 1339.8, 826.4, 825.4 ve 781.3 kWh/kgTOK olmaktadır. 5.5 mS/cm ve 10 mS/cm iletkenlik değerlerinde TOK giderim verimi düştüğü için giderilen TOK başına tüketilen enerji de artmış görünmektedir.



Şekil 7.36: Ağ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta iletkenliğin enerji tüketimine etkisi.

Tezin bu bölümünde iletkenliğin TOK giderimi, PST giderim verimi, serbest klor oluşum miktarı ve kullanılan güce olan etkisi incelenmiştir.

Yapılan literatür araştırmalarına göre farklı elektrolitlerin farklı oranlarda kullanımıyla ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Örneğin Oduncu (2017), BDD ve Pt kaplı elektrot kullanarak NH₄Cl, NaCl, KCl ve K₂SO₄ elektrolitlerinin katı atık düzenli depolama sahası sızıntı suyunun arıtımı için elektrooksidasyon prosesinin verimine etkisi üzerine çalışmıştır. BDD elektrot için KOİ giderim verimi sırasıyla %62, %32, %24, %30 ve %23 olurken Pt kaplı elektrot için ise KOİ giderim verimi sırasıyla %59, %41, %34, %32 ve %26 olmuştur. İki elektrot içinde en yüksek verim NH₄Cl için alınmıştır.

Literatürün geneline bakıldığında iletkenliğin artışı TOK giderimini, OH radikali oluşumunu ve klor oluşumunu artırmakta, kullanılan enerji miktarını ise azaltmaktadır.

Örneğin Derel (2022) yaptığı çalışmada Ti/IrO₂/RuO₂ elektrot ile zeytin seperatör atıksuyunun elektrooksidasyon prosesi ile arıtılması üzerine çalışmıştır. Çalışmada çözeltiye 0.1, 0.2, 0.3 ve 0.4 M miktarlarında NaCl eklenmiş ve sırasıyla elde edilen KOİ giderim verimi %48.0, %54.0, %57.7 ve %61.4 olarak ölçülmüştür. Elektrolit miktarı artıkça KOİ giderim verimi artmıştır.

Bir diğer çalışmada da grafit elektrot kullanılarak elektrooksidasyon prosesiyle parasetamol giderimine odaklanılmıştır. Çözeltiye 0.02, 0.05 ve 0.1 M kadar Na₂SO₄ eklenmiştir. Elde edilen parasetamol giderim verimleri sırasıyla %64, %75 ve %90'dır. Elektrolit miktarı artıkça parasetamol giderim verimi de artmıştır **[Periyasamy ve Muthuchamy, 2018]**.

Ama bazı çalışmalarda elektrolit miktarının belli bir değerin üzerinde artması organik madde giderimini artırmamıştır. Shan vd., (2017) Ti/SnO₂-Sb elektrot kullanarak selülozik etanol içeren atıksuyun elektrooksidasyon ile arıtımı sağlanmıştır. 0, 0.01, 0.1, 0.25 M NaCl eklendiğinde tüketilen enerji sırasıyla 183.5, 158.8, 93.8 ve 94.4 kWh kg KOİ⁻¹ 'di. Çözeltiye elektrolit eklenmediğinde %66 KOİ giderim verimi elde edilirken 0.1 M NaCl eklendiğinde %88 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. NaCl miktarı 0.25 M'a çıktığında KOİ giderim veriminde değişiklik olmamıştır.

7.3.4 pH'ın Etkisi

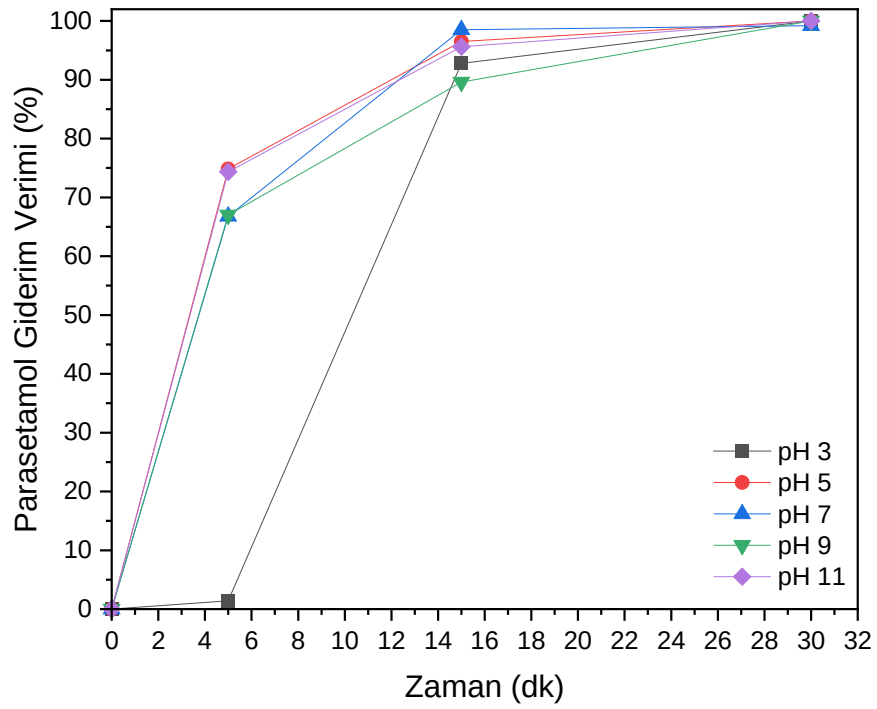
Elektrooksidasyon prosesinde pH değeri kirletici giderimine etki ettiği için önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunun için yapılan tez çalışmasında pH 3, 5, 7, 9 ve 11 değerlerinde çalışılmıştır. Elektrolit olarak NaCl kullanılmıştır. Akım yoğunluğu 200 A/m² ve parasetamol konsantrasyonu da 50 mg/l'dir. İki elektrotun da parasetamol giderim verimleri, toplam organik karbon giderim verimleri, serbest klor oluşum miktarları ve tüketilen enerji grafikleri tezin devamında sunulmuştur.

7.3.4.1 Parasetamol Giderimi

pH değerinin artmasıyla giderilen parasetamol miktarının ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlar için karşılaştırıldığı bu bölümde **Tablo 7.7** ve **Şekil 7.37** de ağ Ti/IrO₂-RuO₂ reaksiyonun ilk 30 dakikasındaki parasetamol giderim verimleri verilmiştir.

Tablo 7.7: Ağ elektrotta pH'a göre PST giderim verimi.

	PST Giderim Verimi (%)				
	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11
0	0	0	0	0	0
5	1.4	74.8	66.8	67.0	74.4
15	92.8	96.5	98.5	89.6	95.6
30	100	100	100	100	100



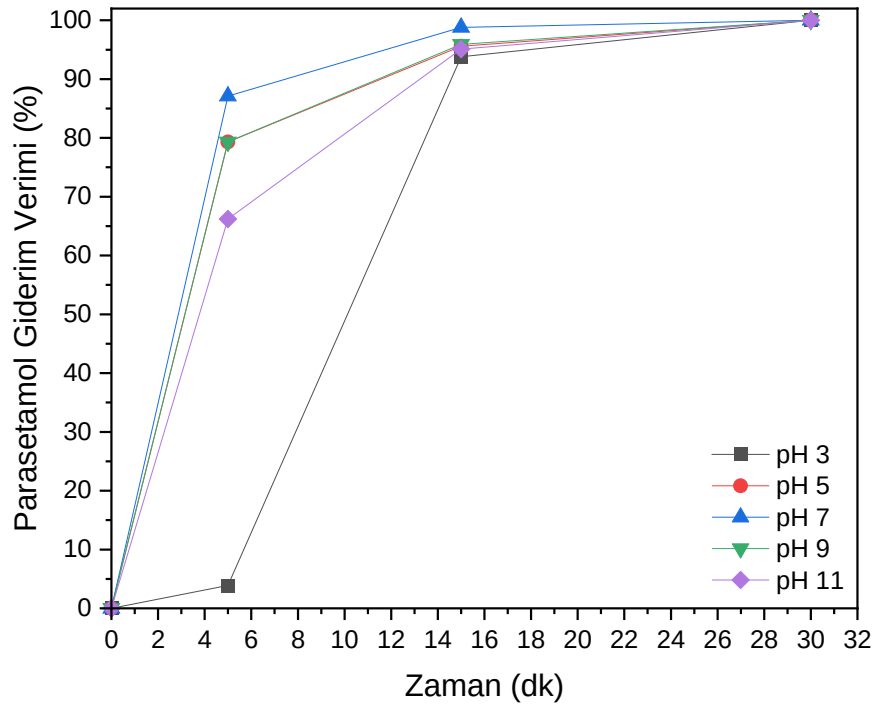
Şekil 7.37: Ağ elektrotta reaksiyonun ilk 30 dakikasında ki PST giderim verimi, (200 A/m², 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).

Tablo 7.8'de ve **Şekil 7.38'**de verilen grafiklerde plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotun reaksiyonun ilk 30 dakikasındaki parasetamol giderim verimleri verilmiştir. 15. dakikanın sonunda hem ağ Ti/IrO₂-RuO₂ hem de plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta en hızlı

giderim verimi pH 7 de gerçekleşmiştir. Her iki elektrotta da diğ er pH değ erlerinde maksimum 30 dakikanın sonunda PST %100 oranında giderilmiştir.

Tablo 7.8: Plaka elektrotta pH'a göre PST giderim verimi.

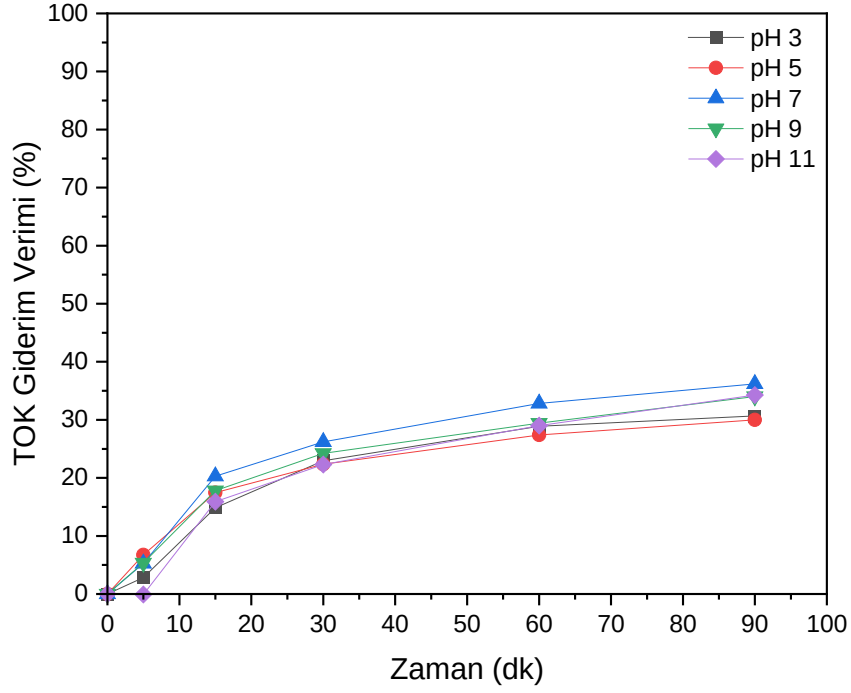
	PST Giderim Verimi (%)				
	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11
0	0	0	0	0	0
5	3.9	79.3	87.1	79.3	66.2
15	93.8	95.6	98.8	95.9	95.1
30	100	100	100	100	100



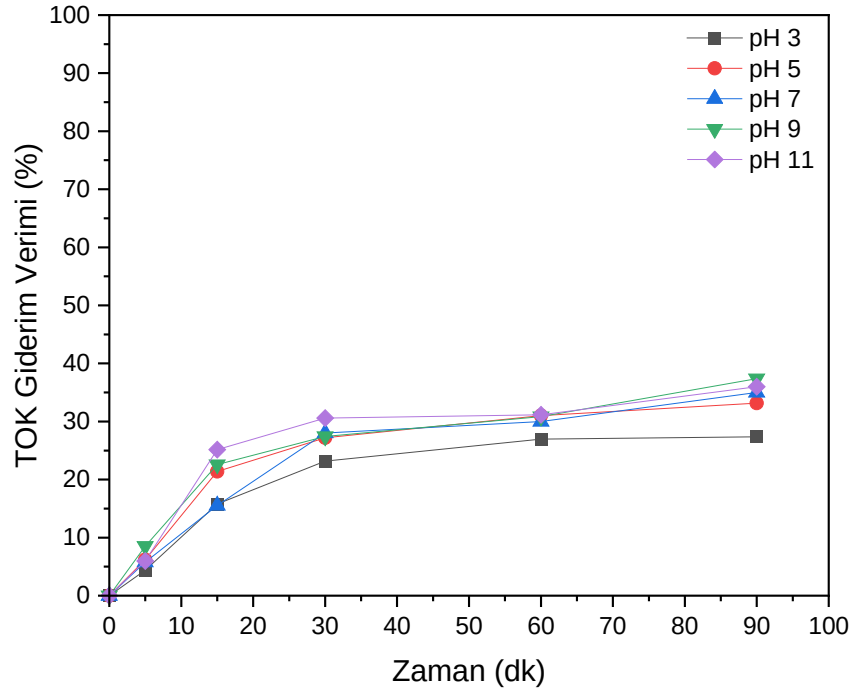
Şekil 7.38: Plaka elektrotta reaksiyonun ilk 30 dakikasında ki PST giderim verimi, (200 A/m², 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).

7.3.4.2 Toplam Organik Karbon (TOK) Giderimi

Tez çalışmasında deneyleri yapılan 3, 5, 7, 9 ve 11 pH değerlerinin ağ Ti/IrO₂-RuO₂ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlarda TOK giderim verimleri sırasıyla %30.7, %30.0, %36.2, %34.0 ve %34.3 olurken plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot için %27.4, %33.2, %35.0, %37.4 ve %36.0 şeklinde ölçülmüştür (Şekil 7.39 ve Şekil 7.40).

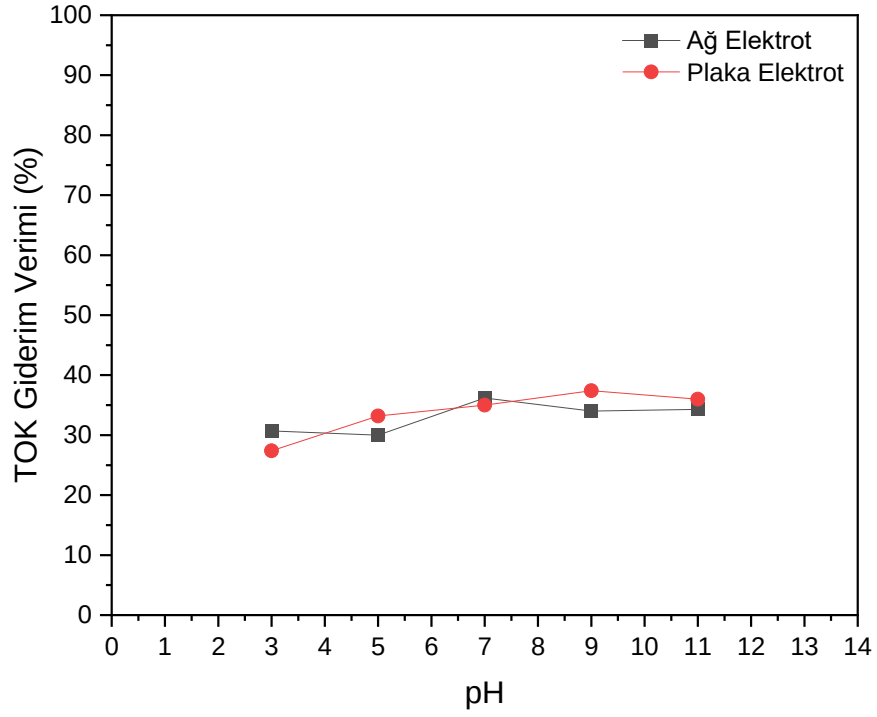


Şekil 7.39: pH'ın ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta TOK giderim verimine etkisi, (200 A/m², 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).



Şekil 7.40: pH'ın plaka $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrotta TOK giderim verimine etkisi, (200 A/m², 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).

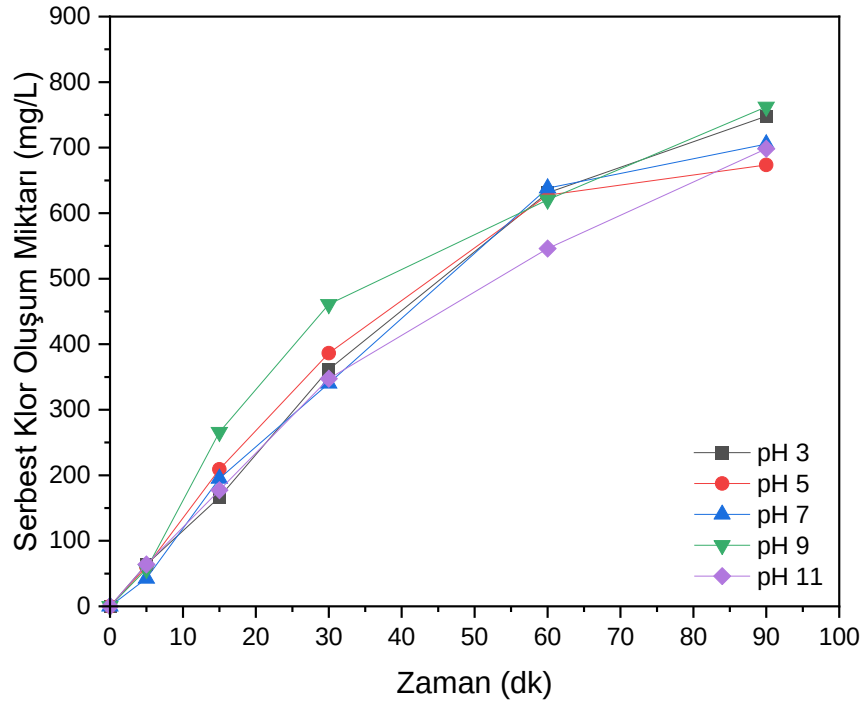
Ağ $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrotta en iyi TOK giderim verimi pH 7 de alınırken plaka elektrotta en iyi verim pH 9 da sağlanmıştır. Parasetamol %100 giderilse de toplam organik karbon ortalama %31 giderilmiştir. Buna ek olarak verilen grafikte de görüldüğü üzere bazik pH değerlerinde görece daha yüksek giderim verimi sağlanmıştır (**Şekil 7.41**). Bu da parasetamolün pH 9 civarında daha iyi çözünmesinden kaynaklı olmaktadır.



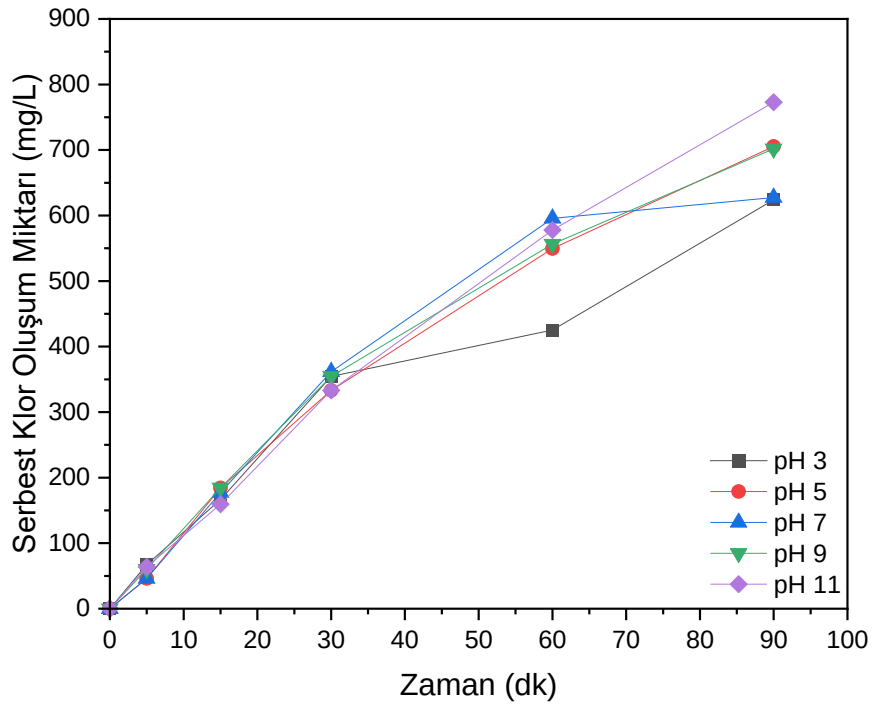
Şekil 7.41: Ağ ve plaka $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrotta pH'ın TOK giderim verimine etkisinin karşılaştırılması.

7.3.4.3 Serbest Klor Oluşum Miktarı

Denemesi yapılan pH 3, 5, 7, 9 ve 11 değerleri için ağ $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrotta oluşan serbest klor miktarı 748.0, 673.6, 705.5, 762.2 ve 698.4 mg/l olarak ölçülürken (**Şekil 7.42**), plaka $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrotta sırasıyla 623.9, 705.5, 627.5, 701.9 ve 772.8 mg/l şeklindedir (**Şekil 7.43**).

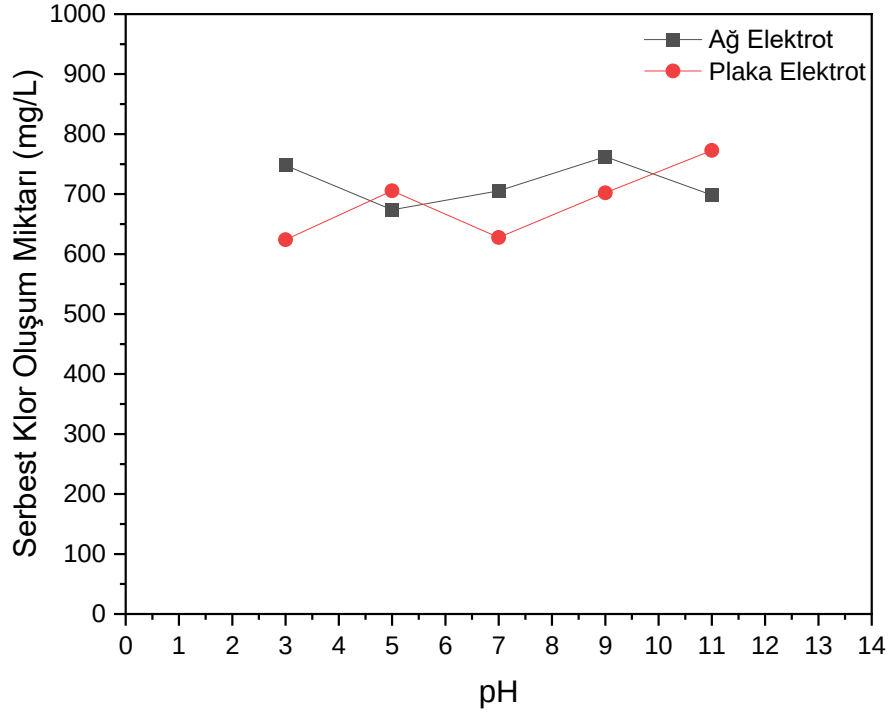


Şekil 7.42: pH'ın ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta serbest klor oluşum miktarına etkisi, (200 A/m², 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).



Şekil 7.43: pH'ın plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta serbest klor oluşum miktarına etkisi, (200 A/m², 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).

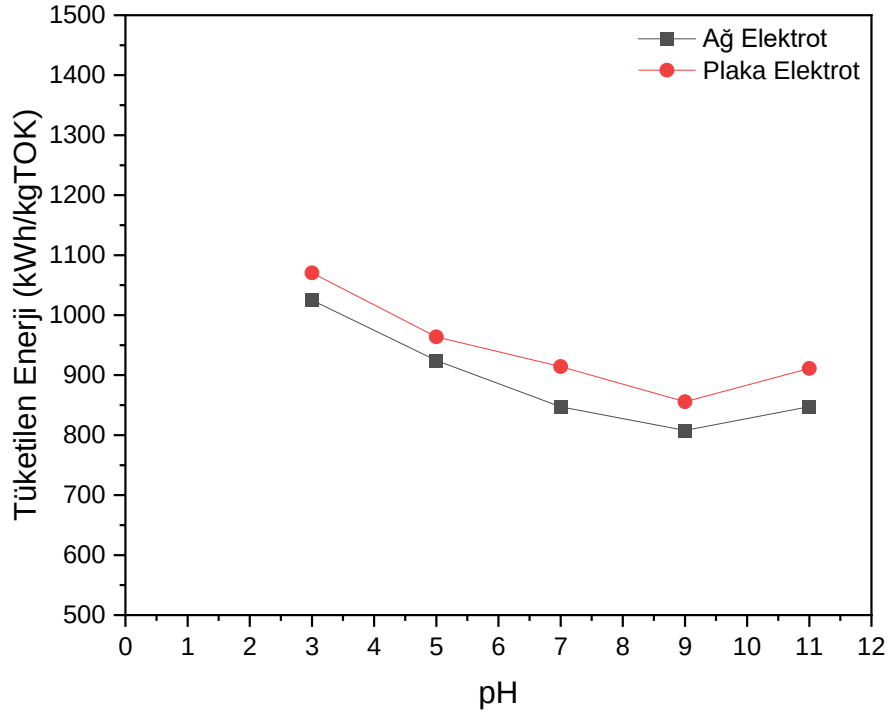
TOK giderim verimlerinde olduğu gibi serbest klor oluşum miktarı ve pH arasında bir bağlantı kurulamamıştır. Yapılan serbest klor ölçümlerinin ağ ve plaka elektrot için karşılaştırılması **Şekil 7.44**'te verilmiştir. Ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot için pH 9 da en yüksek klor oluşumu sağlanırken plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta bu değer pH 11'dir.



Şekil 7.44: Ağ ve plaka elektrotun değişen pH ile TOK giderim verimlerinin karşılaştırılması.

7.3.4.4 Tüketilen Enerji

pH'ın tüketilen enerjiye olan etkisinin incelendiği bu bölümde 90 dakikalık reaksiyon sonucunda 3, 5, 7, 9 ve 11 pH değerlerinde ağ Ti/IrO₂-RuO₂ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta tüketilen enerjinin karşılaştırılması **Şekil 7.45**'te verilmiştir. pH 3, 5, 7, 9 ve 11 de ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta tüketilen enerji sırasıyla 1025.0, 924.5, 847.1, 807.8 ve 847.4 kWh/m³ olurken plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta sırasıyla 1070.6, 963.9, 914.3, 855.6 ve 911.1 kWh/kgTOK olarak ölçülmüştür. Her iki elektrot arasında tüketilen enerji bakımından ortalama %3 fark vardır.



Şekil 7.45: Ağ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta pH'ın enerji tüketimine etkisi.

Literatürde başlangıç pH'ının elektrooksidasyon verimine etkisi ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır. pH'ın etkisi kullanılan kirleticiyle doğrudan ilişkilidir bu nedenle pH'ın etkisi ile ilgili genel bir yargı çıkarmak zordur. Ancak parasetamol ile ilgili, genellikle parasetamol bazik ortamlarda (pH > 7) daha iyi çözünmektedir. Özellikle pH 8-9 aralığında çözünürlüğü belirgin şekilde artar. Bunun nedeni, bazik ortamlarda parasetamol moleküllerinin daha kolay iyonize olabilmesidir, bu da su molekülleriyle daha iyi etkileşim kurmasını sağlar ve çözünürlüğünü artırır. Bu durum, parasetamolün fenolik hidroksil grubunun bazik koşullarda proton kaybederek fenolat iyonu oluşturmasıyla açıklanabilir. Bu iyonlar su ile daha güçlü hidrojen bağları kurar ve çözünürlüğü artırır [Bernal vd., 2017]. Bu da parasetamolün bazik pH'larda giderim verimini artırır. Bunun yanında elektrooksidasyon sırasında oluşan oksidanların türleri belli pH değerlerinde baskın olmaktadır. Cl₂, yüksek asidik koşullarda baskındır (pH < 1), HOCl ise 3 < pH < 5 aralığında baskınken ClO⁻ pH > 7'de baskın olmaktadır [Kaur vd., 2019].

Kama (2019) yaptığı çalışmada $\text{Ti/Ru}_{0.7}\text{-Ir}_{0.3}\text{O}_2$ elektrot ile elektrooksidasyon prosesiyle tekstil atıksuyu arıtımı yapmıştır. Çalışma kapsamında 2, 4, 6, 8 ve 10 pH değerlerini denemiş ve en yüksek KOİ giderimini pH 2 de elde etmiştir.

Bir diğer çalışma da ise $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrot kullanılarak elektrooksidasyon prosesiyle 1,4 asetaminofen arıtımı gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında pH 3, 5, 7, 9, 10 ve 11 değerleri için TOK giderim verimlerinde en yüksek giderim verimi pH 11 de sağlanmıştır [Öztürk vd., 2023]. Bunun nedeni, gaz halindeki klorun hücreden ayrılması sonucu aktif klor kaybı olmaması veya elektrojenlenmiş aktif klor kullanılarak organiklerin mineralizasyonu sırasında klorat oluşması olabilir [Panizza ve Cerisola, 2004].

7.3.5 Katot Etkisi

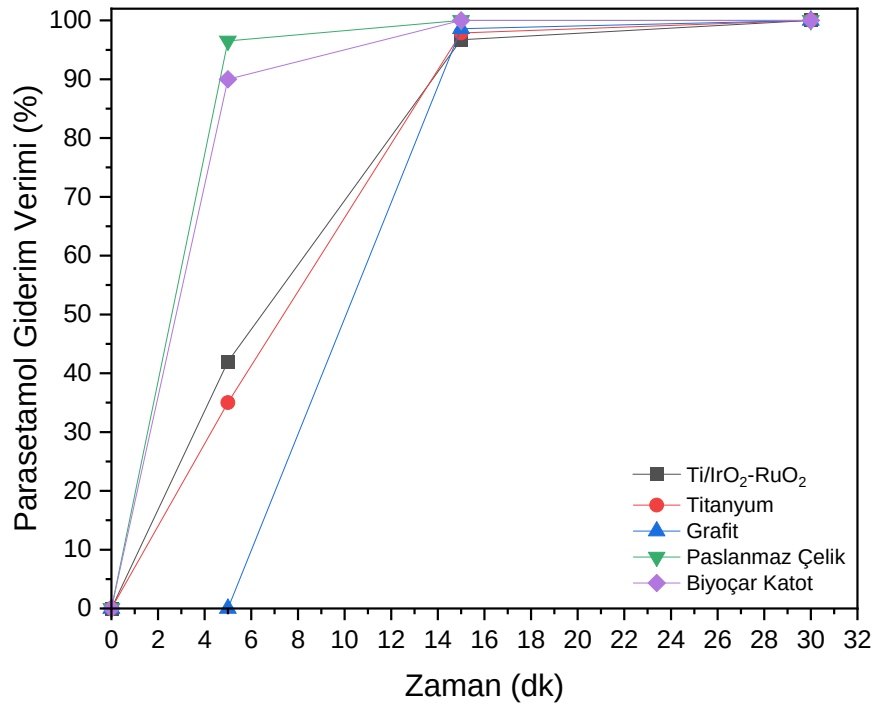
Elektrooksidasyon prosesinde kullanılan farklı katot malzemelerinin giderim verimlerine etkisi bilinmektedir. Bu nedenle ağ ve plaka $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrotlar için kullanılan katotların parasetamol giderim verimi, TOK giderim verimi, serbest klor oluşum miktarı ve tüketilen enerjiye olan etkisi incelenmiştir. Bunun için yapılan tez çalışmasında $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$, Titanyum, Grafit, Paslanmaz Çelik, Biyoçar katotları kullanılmıştır. Elektrolit olarak NaCl kullanılmıştır. Akım yoğunluğu 200 A/m^2 ve parasetamol konsantrasyonu da 50 mg/l 'dir. İki elektrotun da parasetamol giderim verimleri, toplam organik karbon giderim verimleri, serbest klor oluşum miktarları ve tüketilen enerji grafikleri tezin devamında sunulmuştur.

7.3.5.1 Parasetamol Giderimi

$\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$, Titanyum, Grafit, Paslanmaz Çelik, Biyoçar katotları için giderilen parasetamol miktarının ağ $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ ve plaka $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrotlar için karşılaştırıldığı bu bölümde **Tablo 7.9** ve **Şekil 7.46**'da ağ $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrotta reaksiyonun ilk 30 dakikasındaki parasetamol giderim verimleri verilmiştir.

Tablo 7.9: Ağ elektrotta farklı katotlara göre PST giderim verimi.

	PST Giderim Verimi (%)				
	Ti/IrO ₂ -RuO ₂	Titanyum	Grafit	Paslanmaz Çelik	Biyοçar Katot
0	0	0	0	0	0
5	42.0	35.0	0	96.5	90.0
15	96.7	97.9	98.6	100	100
30	100	100	100	100	100

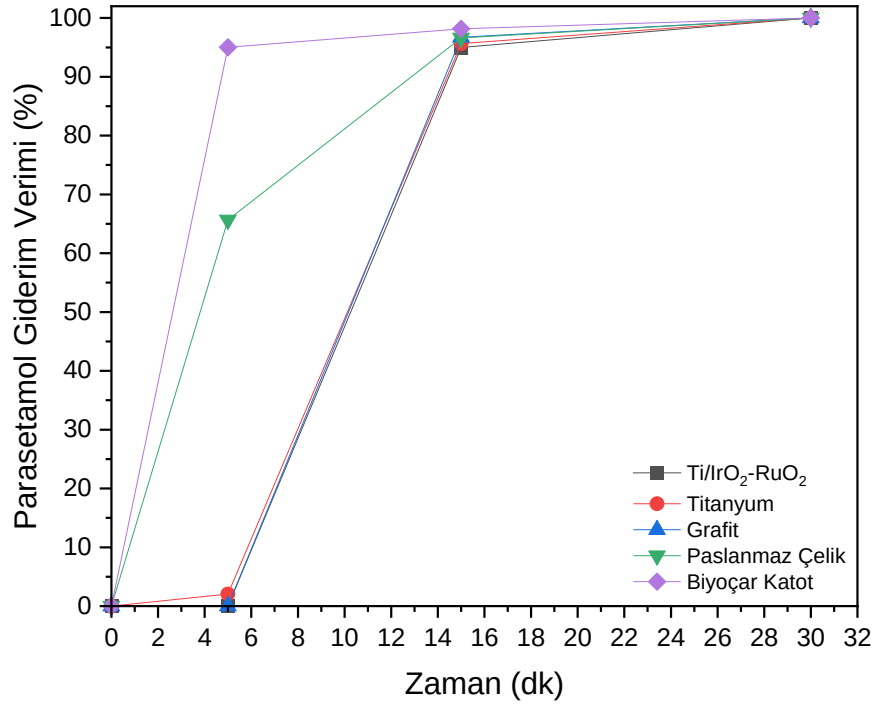


Şekil 7.46: Ağ elektrotta reaksiyonun ilk 30 dakikasında ki PST giderim verimi, (200 A/m², 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).

Tablo 7.10 ve **Şekil 7.47**'da ise plaka elektrotta reaksiyonun ilk 30 dakikasındaki parasetamol giderim verimleri verilmiştir. Verilen grafiklere göre 30.dakikanın sonunda her iki elektrotta da tüm katotlarda PST %100 oranında giderilmiştir. İki elektrotta da en iyi parasetamol giderim verimi paslanmaz çelik ve biyoçar katot da alınmıştır. Biyoçar katotlar gözenekli yapıları sayesinde yüksek bir yüzey alanına sahiptirler **[Mohan vd., 2014]**. Paslanmaz çelik katotlarda mikro yapısı nedeniyle daha geniş bir yüzey alanına sahiptir Ayrıca paslanmaz çelik diğer katotlara göre daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir **[Kraft, 2008]**. Bu nedenle PST giderim verimleri artmıştır.

Tablo 7.10: Plaka elektrotta farklı katotlara göre PST giderim verimi.

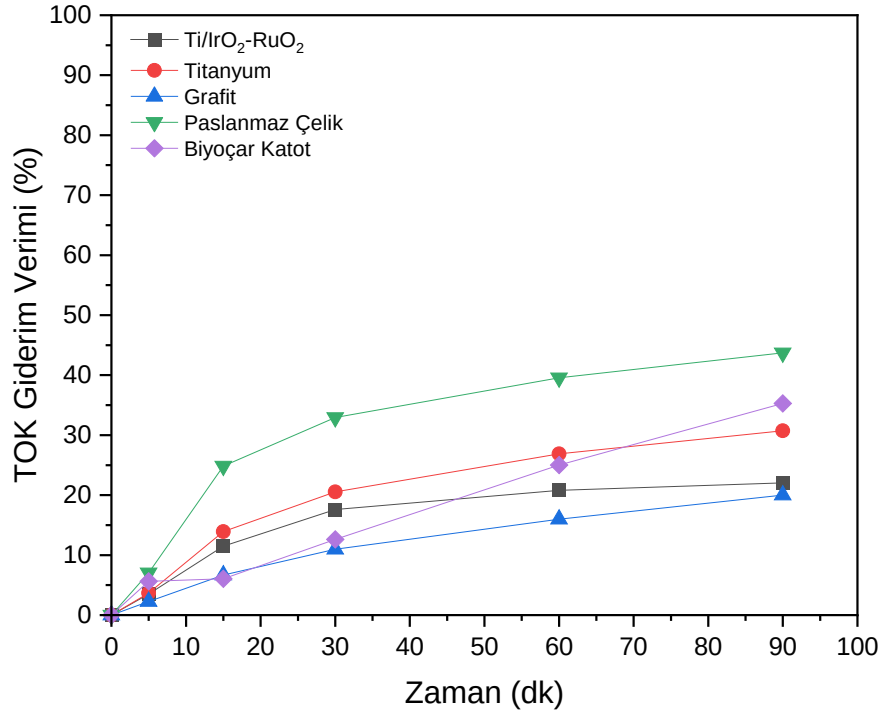
	PST Giderim Verimi (%)				
	Ti/IrO ₂ - RuO ₂	Titanyum	Grafit	Paslanmaz Çelik	Biyoçar Katot
0	0	0	0	0	0
5	0	2.0	0	65.7	95.0
15	95.0	95.6	96.7	96.6	98.2
30	100	96.0	100	100	100



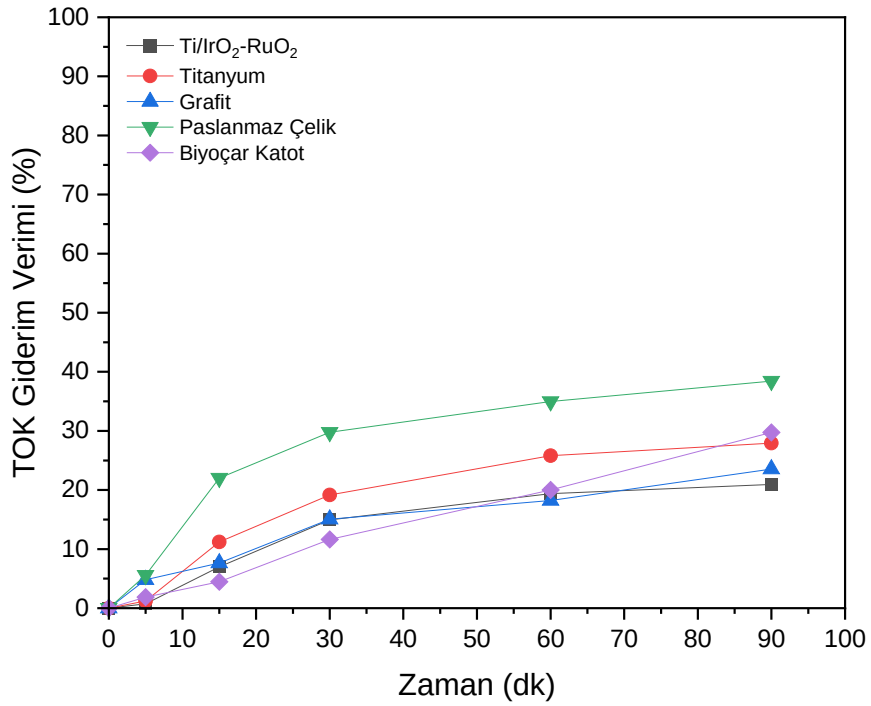
Şekil 7.47: Plaka elektrotta reaksiyonun ilk 30 dakikasında ki PST giderim verimi, (200 A/m², 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).

7.3.5.2 Toplam Organik Karbon (TOK) Giderimi

Tez çalışmasında deneyleri yapılan Ti/IrO₂-RuO₂, Titanyum, Grafit, Paslanmaz Çelik, Biyoçar katotları için ağ Ti/IrO₂-RuO₂ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlarda TOK giderim verimleri sırasıyla ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot için TOK giderim verimleri %22.1, %30.7, %20.0, %43.7 ve %35.3 olurken plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot için %20.9, %27.9, %23.5, %38.4 ve %29.7 olmaktadır (**Şekil 7.48** ve **Şekil 7.49**). En iyi TOK giderim verimi her iki elektrot için de paslanmaz çelik katotta elde edilmiştir. Paslanmaz çelik katotlar mikro yapısı nedeniyle daha geniş bir yüzey alanına sahiptir. Ayrıca paslanmaz çelik diğer katotlara göre daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir [**Kraft, 2008**]. Bu da elektrooksidasyon veriminin diğer katotlara göre daha yüksek olmasını sağlar.



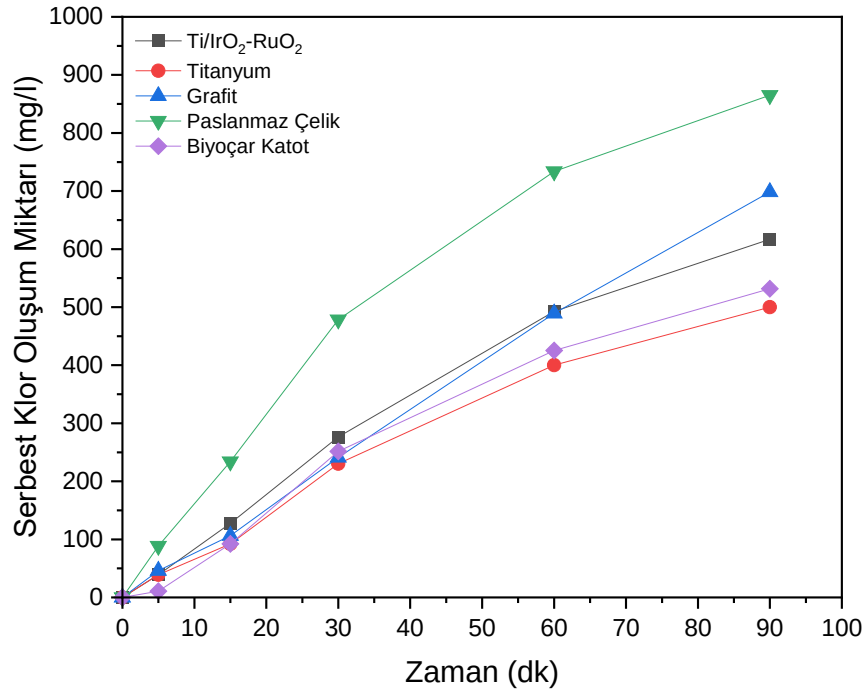
Şekil 7.48: Katot materyalinin ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta TOK giderim verimine etkisi, (200 A/m², 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).



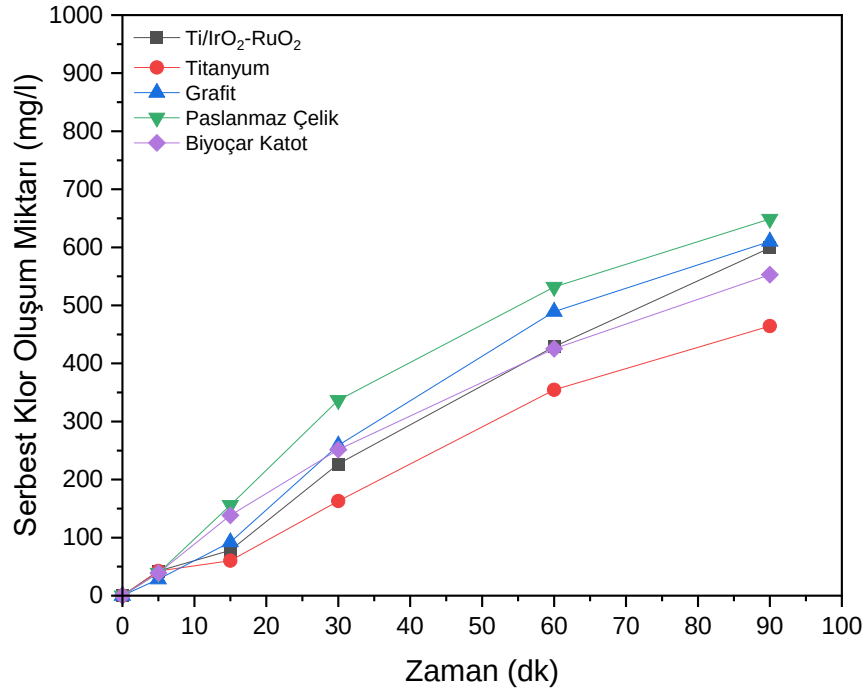
Şekil 7.49: Katot materyalinin plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta TOK giderim verimine etkisi, (200 A/m², 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).

7.3.5.3 Serbest Klor Oluşum Miktarı

Denemesi yapılan Ti/IrO₂-RuO₂, Titanyum, Grafit, Paslanmaz Çelik, Biyoçar katotları için ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta oluşan serbest klor miktarı 616.8, 638.1, 698.4, 865.0 ve 531.8 mg/l olarak ölçülürken, plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta oluşan serbest klor miktarı sırasıyla 599.1, 464.4, 610.0, 648.7, 553.0 mg/l olarak ölçülmüştür (**Şekil 7.50** ve **Şekil 7.51**). Her iki elektrotta da en yüksek klor miktarı paslanmaz çelik katotta oluşurken en az klor titanyum katotta oluşmuştur. Titanyum katotların serbest klor oluşturma performanslarının düşük olmasının sebebi titanyum elektrotların yüzeyinde titanyum dioksit (TiO₂) pasivizasyon tabakası oluşturur. Bu pasif tabaka, klorür iyonlarının oksidasyonunu ve dolayısıyla serbest klor üretimini engeller. Pasivasyon tabakası, elektrot yüzeyini klorür iyonlarının etkisinden korur ve klor gazı oluşumunu azaltır.



Şekil 7.50: Katot materyalinin ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta serbest klor oluşum miktarına etkisi, (200 A/m², 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).

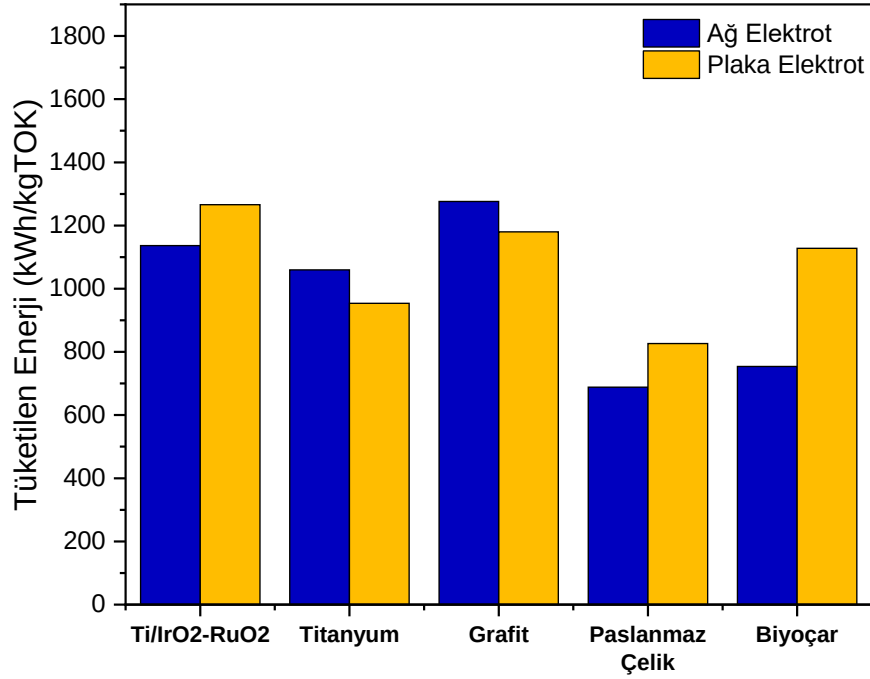


Şekil 7.51: Katot materyalinin plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta serbest klor oluşum miktarına etkisi, (200 A/m², 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).

7.3.5.4 Tüketilen Enerji

Kullanılan katot materyalinin tüketilen enerjiye etkisinin incelendiği bu bölümde 90 dakikalık reaksiyon sonucunda Ti/IrO₂-RuO₂, Titanyum, Grafit, Paslanmaz Çelik ve Biyoçar katotları için ağ Ti/IrO₂-RuO₂ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta tüketilen enerjinin karşılaştırılması **Şekil 7.52**'de verilmiştir. Ti/IrO₂-RuO₂, Titanyum, Grafit, Paslanmaz Çelik ve Biyoçar katotları için ağ elektrotta tüketilen enerjiler sırasıyla 1136.7, 1059.7, 1276.0, 688.5 ve 753.9 kWh/kgTOK olurken plaka elektrotta 1265.7, 953.9, 1180.1, 826.4 ve 1127.7 kWh/kgTOK olmaktadır.

Her iki elektrotta da en az enerji paslanmaz çelik katotta tüketilmiştir. Grafit elektrot düşük TOK giderim verimine sahip olduğu için enerji tüketimi en yüksek olan katot olmuştur. Paslanmaz çelik, elektriksel iletkenlik açısından grafitte göre daha kararlıdır. Bu, elektrooksidasyon işlemi sırasında daha verimli bir elektron transferi sağlar. Ağ elektrot genel olarak daha az enerji tüketimine sahiptir.



Şekil 7.52: Katot materyalinin enerji tüketimine etkisi, (200 A/m², 3.5 mS/cm, 50 mg/l PST).

Literatürde çok çeşitli elektrotlar ve metaller katot yerine kullanılmıştır. Örneğin anot olarak TiO₂ ağ elektrotun katot olarak ise platin, grafit, RuO₂ ve TiO₂ elektrotların kullanıldığı çalışmada birçok boya ile hazırlanan tekstil atıksuyunun renk giderimi incelenmiştir. 0.3 A ve pH 7 optimum parametreleri seçilerek yapılan deneylerde TiO₂/Grafit, TiO₂/Platin, TiO₂/TiO₂ ve TiO₂/RuO₂ için renk giderim verimi sırasıyla %92.95, %91.58, %91.40 ve %89.17 olarak bulunmuştur [Turan vd., 2021].

Bir diğer çalışmada fenolün elektrooksidasyon prosesinde yan ürün oluşumu gözlemlenmiştir. Platin, grafit, paslanmaz çelik ve titanyum katotları ve Ti/BDD anot ile yapılan çalışmada fenole hidroksil radikalleri bağlanması neticesinde oluşan 1,4-benzokinonun konsantrasyonunun katotlarda paslanmaz çelik>titanyum>grafit>platin şeklinde olduğu bulunmuştur [Medel vd., 2020].

7.4. Optimum Deney Sonuçları

Proses parametrelerinin optimum şartlarının belirlenmesi için akım yoğunluğu, parasetamol konsantrasyonu, iletkenlik, pH ve katot etkisi deneyleri yapılmıştır. Belirlenen optimum deney şartları 200 A/m² akım yoğunluğu, 50 mg/l PST konsantrasyonu, iletkenlik 3.5 mS/cm, pH 5.5 ve katot olarak da paslanmaz çelik belirlenmiştir. Ayrıca sürenin yan ürünlerin parçalanma üzerine etkisini görebilmek adına reaksiyon süresi 90 dakikadan 180 dakikaya çıkarıldı.

Bu belirlenen optimum koşullar altında, laboratuvar ortamında üretilen ağ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotların elektrooksidasyon prosesinde performansları daha fazla sürelerde detaylı bir şekilde karşılaştırılmıştır.

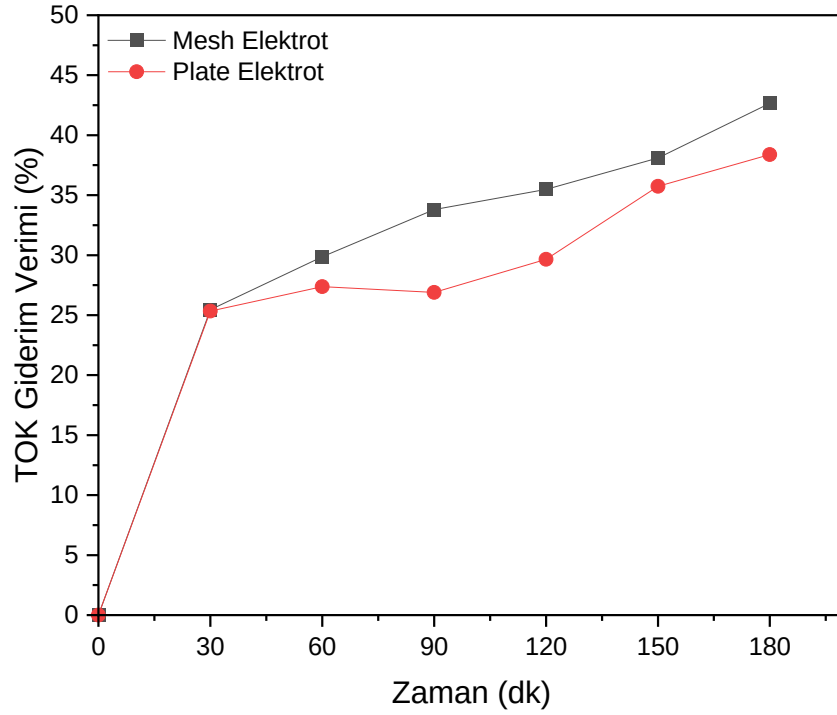
Detaylı performans değerlendirmesinde parasetamol giderimi ve yan ürünlerin giderim miktarının belirlenmesi için toplam organik karbon (TOK) analizi, spektrofotometrik analiz, HPLC analizi ve FTIR analizi yapılmıştır. Reaksiyon süresince oluşan klor ve OH radikali miktarının belirlenmesi içinde analiz yapılmıştır.

7.3.6.1. Toplam Organik Karbon Analizi

Bu tez kapsamında üretimi yapılan ağ Ti/IrO₂-RuO₂ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlarla aynı deney şartlarında gerçekleştirilen deneyin sonuçları önceki bölümde verilmiştir. Optimum deney şartlarının denendiği bu bölümde deney süresi 180 dakikaya çıkarılmıştır.

Optimum şartlarda gerçekleştirilen 180 dakikalık deneyden elde edilen TOK giderim verimleri **Şekil 7.53**'de verilmiştir. 180 dakikalık reaksiyon süresinin sonunda TOK giderim verimi ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta %42.7 olurken plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta %38.4'tür. Aynı deney şartlarında 90 dakika sonunda ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot için TOK giderim verimi %43.7 olurken plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot için TOK giderim verimi %38.4 olarak bulunmuştur.

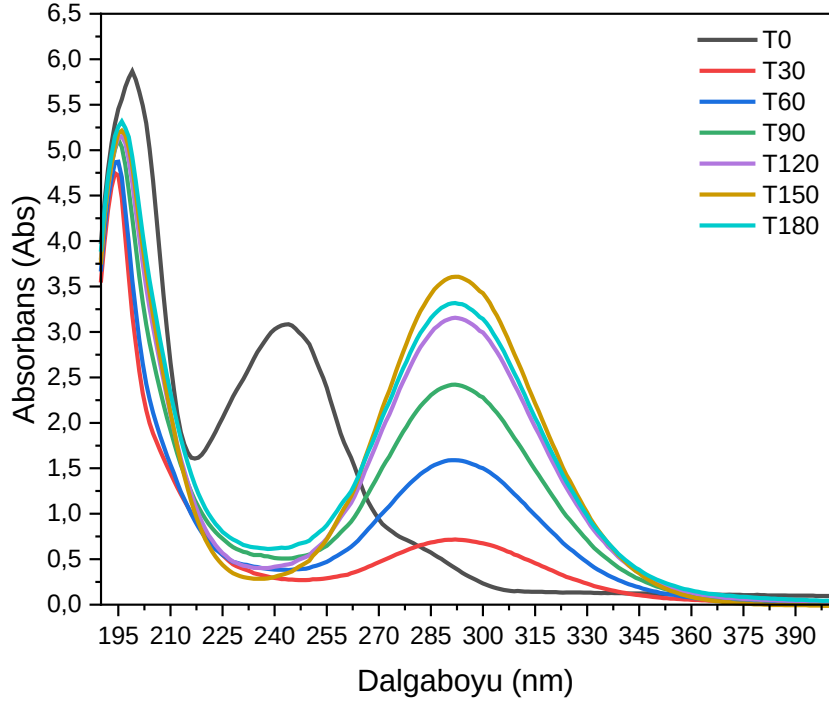
Ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot, plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta göre %5 daha fazla TOK giderim verimine sahiptir. Bununla birlikte deney süresinin artırılması TOK giderim verimine etki etmemiştir. Bu da oluşan yan ürünlerin refrakter yapıda olup parçalanmasının zor olduğunu göstermektedir.



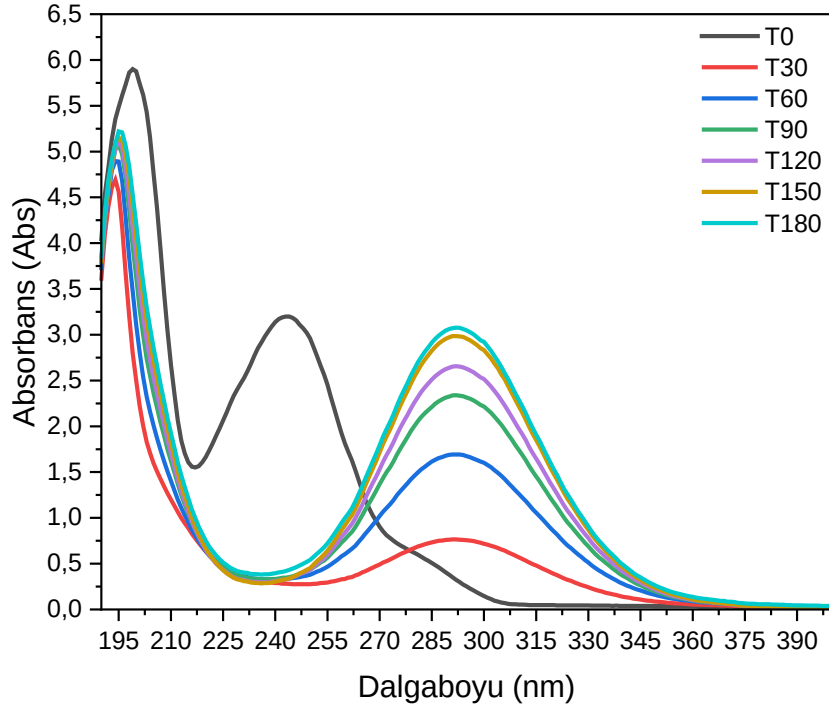
Şekil 7.53: Optimum deney şartlarında ağ ve plaka $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrotta zamana bağlı TOK giderim verimi.

7.3.6.2. Spektrofotometre Analizi

180 dakikalık deney sonucunda alınan numunelere spektrofotometre ile 190-900 nm arasında dalga boyu taraması yapılmıştır. Alınan sonuçlar **Şekil 7.54** ve **Şekil 7.55**'te verilmiştir. Her iki elektrotta da ilk yarım saatin sonunda parasetamol tamamen giderilmiş ve yan ürün oluşmaya başlamıştır. Zaman geçtikçe yan ürün miktarı artmaktadır. 150. dakikadan sonra ağ $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrotta yan ürün miktarı azalırken plaka $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrotta az da olsa artmaya devam etmiştir. Bu da oluşan yan ürünün 150. dakikadan sonra ağ $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrotta giderilmeye başlandığını gösterir. Performans olarak ağ $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrotun daha iyi olduğu sonucu çıkarılabilir.



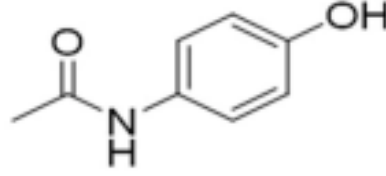
Şekil 7.54: Optimum deney şartlarında ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta zamana bağlı dalga boyu taraması sonucu.



Şekil 7.55: Optimum deney şartlarında plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta zamana bağlı dalga boyu taraması sonucu.

7.3.6.3. FTIR Analizi

FTIR analizi parasetamol bileşiğindeki kimyasal bağların titreşimlerini inceleyerek moleküler yapısını ve bileşenlerini belirlemek için yapılmıştır. **Şekil 7.56'**da parasetamol bileşiğinin molekül yapısı görülmektedir. **Tablo 7.11'**de FT-IR analizinde bağların sahip olduğu titreşimler verilmiştir.



Şekil 7.56: PST molekül yapısı.

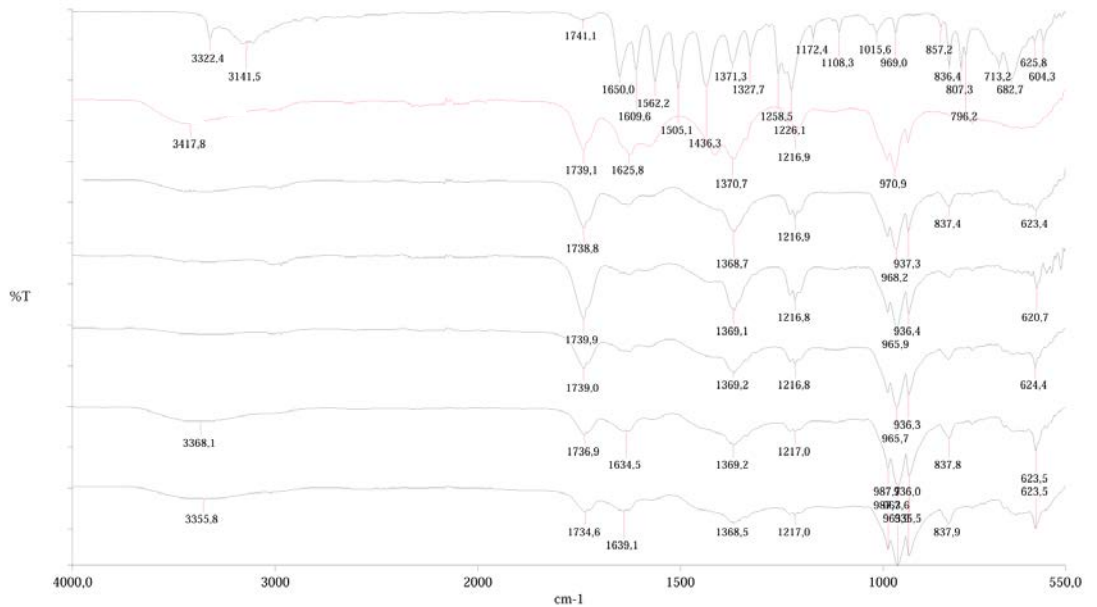
Tablo 7.11: FT-IR analizinde bağların sahip olduğu titreşimler.

Bağın adı	Tez çalışması	Referans	
O-H	3322.4	3326	[Trivedi vd., 2015]
CH ₃	3141.5	3162-3035	
C=O	1650.0	1654	
C=C	1609.6	1610	
N-H	1562.2	1565	
C-H (asimetrik)	1505.1	1507	
C-C	1436.3	1443-1437	
C-H (simetrik)	1371.3	1368-1328	
C-N (aril)	1258.5	1260-1227	
C-O	1172.4	1171	
C-N (amid)	969.0	965	
C=O (konjuge olmayan keton)	1741.1	1739	[Shi vd., 2012]

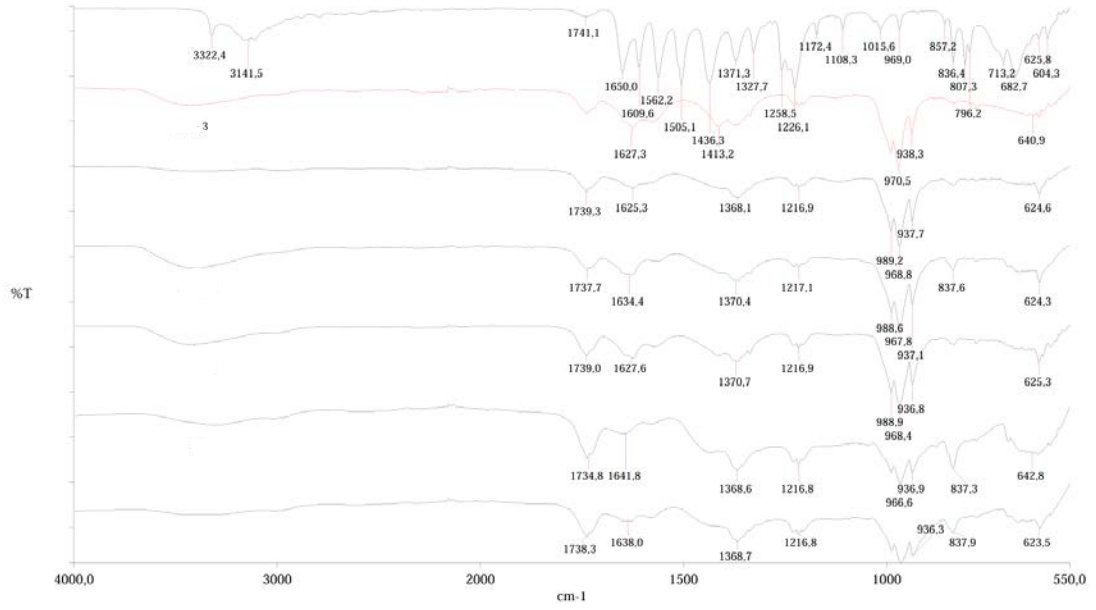
180 dakikalık deney sonucunda alınan numunelere uygulanan FTIR analizi sonuçları ağ elektrot için **Şekil 7.57**'de verilmiştir. T0 anında 3322.4 cm^{-1} de bulunan O-H bağı, 3141.5 cm^{-1} de bulunan C-H bağları 1609.6 cm^{-1} de bulunan C=C bağı, 1562.2 cm^{-1} de bulunan N-H bağı, 1505.1 cm^{-1} de bulunan asimetrik C-H bağı, 1436.3 cm^{-1} de bulunan C-C bağı, 1258.5 cm^{-1} de bulunan C-N (aril) bağı, 1172.4 cm^{-1} de bulunan C-O bağları 30. dakikaya gelindiğinde artık gözlemlenmemektedir. Bu bağlar elektrooksidasyon prosesi ile koparılmıştır.

1741.1 cm^{-1} de bulunan ve 90. Dakikaya kadar artıp ardından azalan bağ konjuge olmayan ketonlarda olan C=O bağı olduğu düşünülmektedir. 1371.3 cm^{-1} civarında bulunan simetrik C-H bağı ve 969.0 cm^{-1} de civarında bulunan C-N (amid) bağı reaksiyon süresince gözlemlenmeye devam edilmiştir. Bu bağlara sahip olan veya parçalanamayan bileşiklerin kesin olarak belirlenebilmesi için farklı analizler yapılması gerekmektedir.

Ağ ve plaka $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrotlarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda FT-IR analizinde fark görülmemiştir (**Şekil 7.58**). Bu da oluşan ve parçalanmayan bağların giderilmesi için elektrot geometrisinin etkili olmadığını göstermiştir. Elektrot kompozisyonu değiştirilerek bu sorun giderilebilir.



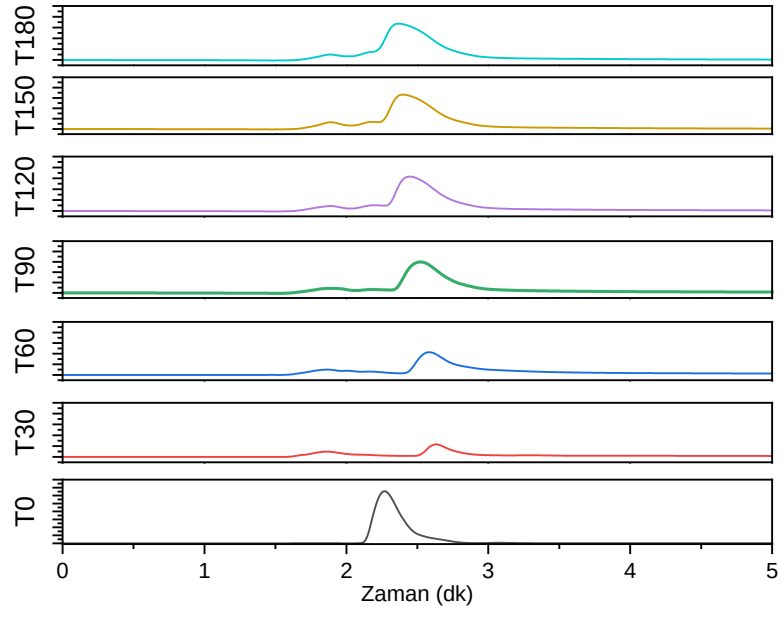
Şekil 7.57: Optimum deney şartlarında ağ $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrotta zamana bağlı FTIR analizi sonucu.



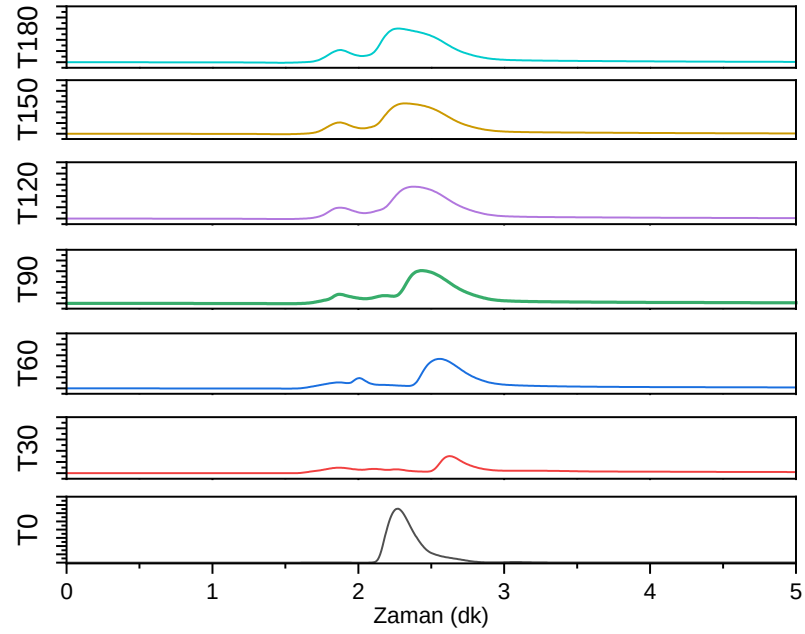
Şekil 7.58: Optimum deney şartlarında plaka $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrotta zamana bağlı FTIR analizi sonucu.

7.3.6.4. HPLC Analizi

Ağ ve plaka $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrotlar için optimum şartlar altında gerçekleştirilen 180 dakikalık deney sonucunda yapılan HPLC analizi sonucu **Şekil 7.59** ve **Şekil 7.60**'da verilmiştir. T0 anında görülen parasetamol T30 anında görülmemektedir. T30 anında oluşmaya başlayan yan ürünler zamanla artmaktadır. Plaka elektrotta 90. dakikadan itibaren ikinci bir yan ürün tepe noktasının oluştuğu görülmektedir. Oluşan yan ürünlerin parçalanması zor yan ürünler olduğu bu analiz sonucunda da ortaya çıkmıştır. Bu analizle elde edilen sonuç FTIR analizi ve spektrofotometrik analiz sonucunu desteklemektedir.



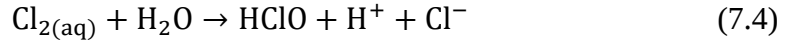
Şekil 7.59: Optimum deney şartlarında ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta zamana bağlı HPLC analizi sonucu.



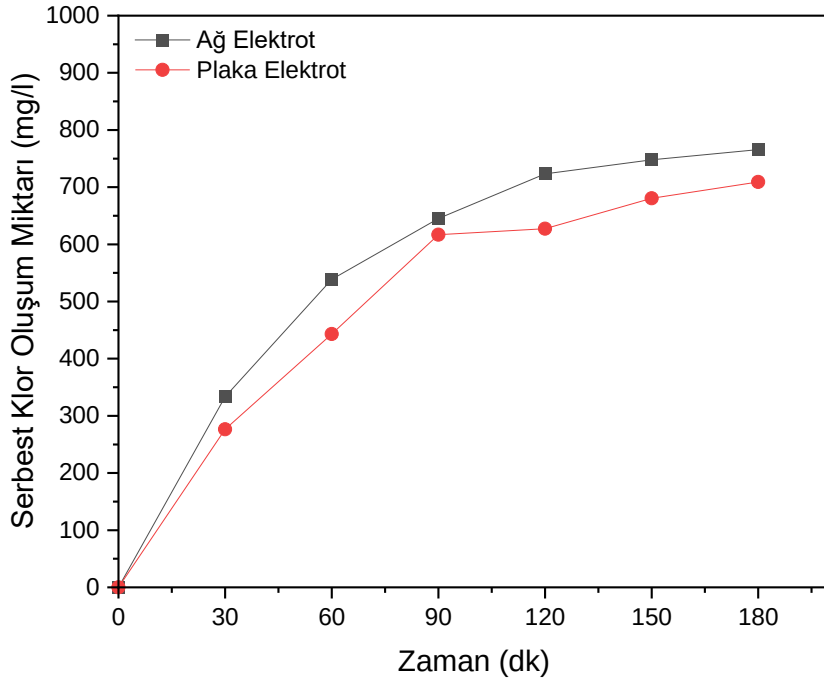
Şekil 7.60: Optimum deney şartlarında plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta zamana bağlı HPLC analizi sonucu.

7.3.6.5. Serbest Klor Miktarı Analizi

Elektrooksidasyon prosesinde çözeltiye eklenen NaCl elektroliti ile birlikte anot reaksiyonu sonucu serbest klor oluşumu gerçekleşmektedir (denklem 7.3-7.6). pH'a bağlı olarak oluşan klorlu bileşikler değişiklik göstermektedir. Oluşan serbest klor parasetamolün parçalanmasında etkili olmaktadır.



Elektrooksidasyon prosesinde ağ Ti/IrO₂-RuO₂ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde zamana bağlı oluşan serbest klor miktarı şekil 7.60'da verilmiştir. Ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta 180 dakikanın sonunda oluşan klor miktarı 765.7 mg/l olurken plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta ise 709 mg/l olarak ölçülmüştür. Her iki elektrotta da serbest klor miktarı zamanla artmıştır. Ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot, 90 dakikalık deneyde olduğu gibi 180 dakikalık deneyde de plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta göre daha yüksek serbest klor oluşumuna sahiptir (**Şekil 7.61**).



Şekil 7.61: Optimum deney şartlarında ağ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta zamana bağlı serbest klor analizi sonucu.

7.3.6.6. OH Radikali Analizi

EO prosesinde, bir elektrot yüzeyinde su moleküllerinin elektrokimyasal olarak oksitlenmesi sonucu OH radikalleri oluşur. Bu reaksiyon genellikle anot yüzeyinde gerçekleşir ve şu şekilde gösterilir (denklem 7.7).



Oluşan OH radikalleri son derece reaktiftir ve organik kirleticilerle hızlı bir şekilde reaksiyona girerler. Bu reaksiyon sonucunda organik moleküller oksitlenerek daha basit ve genellikle daha az zararlı bileşiklere veya tamamen mineralize olarak karbondioksit ve suya dönüşürler. **Tablo 7.12**'de hidroksil radikalının oksidasyon gücünün en yüksek oksidanlardan biri olduğu görülmektedir.

Tablo 7.12: Oksidanların oksidasyon gücü, [Peters vd., 2004].

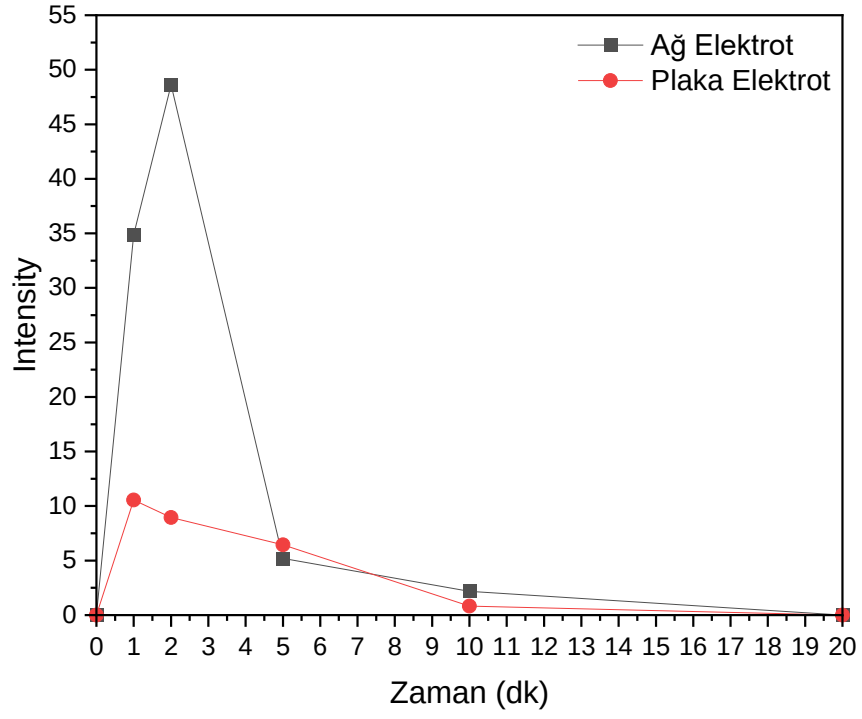
Oksidan	Oksidasyon Gücü (V) (Cl ₂ =1.0)
Flor	2.23
Hidroksil Radikali	2.06
Atomik oksijen	1.78
Ozon	1.50
Hidrojen Peroksit	1.31
Perhidroksil radikali	1.25
Potasyum Permanganat	1.24
Klor Dioksit	1.15
Bromin	0.80
İyot	0.54

Ağ Ti/IrO₂-RuO₂ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotların OH radikali oluşum miktarlarının karşılaştırılması için yapılan analiz sonuçları **Tablo 7.13** ve **Şekil 7.62**'de verilmiştir.

Reaksiyonun 1. dakikasında oluşmaya başlayan OH radikali 2. dakikaya gelindiğinde en yüksek miktarına ulaşmıştır. Ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta oluşan OH radikali miktarı, plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta oluşana göre yaklaşık 5 kat daha fazladır. Reaksiyonun 5. dakikasına gelindiğinde her iki elektrotta da üretilen OH radikali miktarı oldukça azalmış ve 20. dakikada artık çözelti içerisinde OH radikali tamamen tüketilmiştir. Ağ elektrotun delikli yapısı ve sahip olduğu elektrokatalitik aktivitesi nedeniyle daha fazla OH radikali miktarı oluşmuştur.

Tablo 7.13: Zamana bağlı oluşan hidroksitereftalik asidin yoğunluğu.

	T1	T2	T5	T10	T20
Ağ Ti/IrO ₂ -RuO ₂	34.88	48.62	5.2	2.17	0
Plaka Ti/IrO ₂ -RuO ₂	10.56	8.94	6.45	0.82	0



Şekil 7.62: Optimum deney şartlarında ağ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta zamana bağlı OH radikali analizi sonucu.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elektrooksidasyon prosesinde değişen elektrot geometrisinin etkisi birçok analiz ile karşılaştırılmıştır. SEM ve XRD analizi ile fiziksel karakterizasyonu, CV, LSV ve ALT analizi ile fizikokimyasal karakterizasyonu karşılaştırılırken TOK ölçümü, spektrofotometrik ölçüm, serbest klor oluşum miktarı analizi ve tüketilen enerji hesabı ile performans karşılaştırılması yapılmıştır. Akım yoğunluğu, parasetamol konsantrasyonu, iletkenlik, pH ve katot etkisinin elektrotların elektrooksidasyon performansına etkisi de araştırılmıştır.

Laboratuvar ortamında termal dekompozisyon yöntemi ile ağ ve plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotları üretilmiştir. SEM görüntülerine göre plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot yüzeyinde ağısı bir yapı gözlemlenirken ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta daha kristalize bir yapı gözlemlenmiştir. XRD sonuçlarına göre ise ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot daha yüksek IrO₂ ve RuO₂ yoğunluğuna sahiptir. Bu da elektrooksidasyon reaksiyonunda daha yüksek verime sahip olacağını göstermektedir.

CV ve LSV analizlerine göre ise Ağ elektrot, aynı potansiyel aralığında plaka elektrotta göre daha yüksek akım yoğunluğu göstermektedir. Bu da ağ elektrotun daha iyi bir elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğunu ve daha etkin bir şekilde elektron transferi gerçekleştirdiğini göstermektedir. Bunun yanında yüksek potansiyel aralıkta ağ elektrotun klor evrimi akım yoğunluğu plaka elektrottan açıkça daha yüksektir. Bu da daha yüksek klor oluşumuna sebep olmaktadır.

ALT analizi sonucunda da plaka elektrotta 120 saat sonunda ağ elektrotta ise 358 saat sonunda voltaj artışı gözlemlenmiştir. Ağ elektrot daha uzun sürede ve yavaş ömrünü tamamlarken plaka elektrot daha kısa sürede ve daha hızlı ömrünü tamamlamıştır. Bu da ağ elektrotun plaka elektrotta göre daha uzun ömürlü olduğunu göstermektedir.

Yapılan performans analizlerinin hepsinde her iki elektrotta da ilk 30 dakika sonunda parasetamol %100 giderilmiştir. Akım yoğunluğu 100 A/m² 'den 600 A/m²'ye çıktığında TOK giderim verimi ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta %30.0'dan %52.0'ye çıkarken plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta %31.9'den %45.6'a yükselmiştir. Tüketilen enerji ise ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta 647.2 kWh/kgTOK'dan 1165.7 kWh/kgTOK'a yükselmiş plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta ise 623.9 kWh/kgTOK'tan 1214.6

kWh/kgTOK'a yükselmiştir. Ağ elektrotta giderilen TOK başına tüketilen enerji plaka elektrotta göre daha azdır. Akım yoğunluğunun artması enerji tüketimini de artırmıştır.

Parasetamol konsantrasyonunun artması TOK giderim verimin ve serbest klor oluşumunda büyük bir fark yaratmamıştır. İletkenliğin 1.5 mS/cm'den 10 ms/cm'ye çıkması ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta oluşan serbest klor miktarını 393.5 mg/l'den 1708.7 mg/l'ye çıkarırken plaka Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta oluşan serbest klor miktarı 251.7 mg/l'den 1499.5 mg/l'ye çıkmıştır. Ancak iletkenliğin artması TOK giderim verimine negatif etki etmiştir. Oluşan yüksek miktardaki klor iyonları birleşerek klorat iyonlarına dönüşmüş bu da TOK giderim verimini azaltmıştır.

Ağ Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta en iyi TOK giderim verimi pH 7 de alınırken plaka elektrotta en iyi verim pH 9 da sağlanmıştır. Parasetamolün nötr ve bazik pH'larda daha iyi çözünürlüğe sahip olmasından dolayı bu sonuç elde edilmiştir. Her iki elektrotta da parasetamol %100 giderilse de toplam organik karbon ortalama %31 oranında giderilmiştir.

Farklı katotlarla yapılan deneylerde iki elektrot için de TOK gideriminde en verimli katot paslanmaz çelik olmuştur. Tüm katotlarda parasetamol %100 giderilmiştir. Serbest klor oluşumunda da yine en iyi performansı paslanmaz çelik göstermiştir.

Aşağıda verilen önerilerin uygulanması ile tez kapsamında elde edilen sonuçlar daha da verimli hale getirilebilir.

- Üretilen elektrotların iridyum ve rutenyum oranları değiştirilerek proses verimi artırılabilir.
- Elektrot kaplanması sırasında uygulanan kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon süresi değiştirilerek elektrotların daha verimli hale gelmesi sağlanabilir.
- Ağ yapılı dışında çubuk ve silindir şekillerinde titanyum altlık kullanarak üretilen elektrotlarda daha iyi performans sergileyebilir.
- Elektrooksidasyon prosesi ile başka ileri arıtma yöntemleri kullanılarak hibrit ileri oksidasyon prosesi uygulanabilir. Böylece hem maliyet azaltılmış olur hem de giderim verimleri artırılabilir.

KAYNAKLAR

- Abdelfattah I., Abuarab M., Mostafa E., El-Awady M., Aboelghait K., El-Shamy A., (2022), "Integrated system for recycling and treatment of hazardous pharmaceutical wastewater", *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(4), 4101-4110.
- Aguilar-Ascón E., Marrufo-Saldaña L., Neyra-Ascón W., (2024), "Enhanced chromium removal from tannery wastewater through electrocoagulation with iron electrodes: Leveraging the Box-Behnken design for optimization", *Heliyon*, 10(3).
- Ahmadzadeh S., Asadipour A. M., Pournamdari B., Behnam H. R., Dolatabadi M., (2017), "Removal of ciprofloxacin from hospital wastewater using electrocoagulation technique by aluminum electrode: Optimization and modelling through response surface methodology", *Process Saf. Environ. Prot.* 109 538–547.
- Ahmadzadeh S., Dolatabadi M., (2018), "Removal of acetaminophen from hospital wastewater using electro-Fenton process", *Environ. Earth Sci.* 77 (2), 53.
- Bavasso I., Montanaro D., Petrucci E. (2022), "Ozone-based electrochemical advanced oxidation processes", *Current Opinion in Electrochemistry*, 34, 101017.
- Belal R. M., Zayed M. A., El-Sherif R. M., Ghany N. A. A., (2021), "Advanced electrochemical degradation of basic yellow 28 textile dye using IrO₂/Ti meshed electrode in different supporting electrolytes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 882, 114979.
- Benavides J., Rito-Palomares M., (2017), "Perspectives and Future Trends in Aqueous Two-Phase System-Based Technology", *Aqueous Two-Phase Systems for Bioprocess Development for the Recovery of Biological Products*, 179-185.
- Bernal V., Erto A., Giraldo L., Moreno-Piraján J. C., (2017), "Effect of solution pH on the adsorption of paracetamol on chemically modified activated carbons", *Molecules*, 22(7), 1032.
- Brillas E., Thiam A., Garcia-Segura S., (2016), "Incineration of acidic aqueous solutions of dopamine by electrochemical advanced oxidation processes with Pt and BDD anodes", *J. Electroanal. Chem.* 775, 189e197.
- Brito L.B., Garcia L.F., Caetano M.P., Lobon, G.S., Teles de Oliveira M., de Oliveira, R., Sapateiro Torres I.M., Yopez A., Vaz B.G., Luque R., Grisolia C.K., Valadares M. C., de Souza Gil E., Rodrigues de Oliveira G.A., (2018), "Electrochemical remediation of amoxicillin: detoxification and reduction of antimicrobial activity", *Chem. Biol. Interact.* 291, 162–170.
- Casas M. E., Chhetri R. K., Ooi G., Hansen K. M., Litty K., Christensson M., Bester K., (2015), "Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by a hybrid

biofilm and activated sludge system (Hybas)", *Science of the total environment*, 530, 383-392.

Chaijak P., Michu P., (2022), "Modified water hyacinth biochar as a low-cost supercapacitor electrode for electricity generation from pharmaceutical wastewater", *Polish Journal of Environmental Studies*, 31(6), 5471-5475.

Chen H., Wang J., (2019), "Catalytic ozonation of sulfamethoxazole over Fe₃O₄/Co₃O₄ composites", *Chemosphere* 234, 14–24.

Chen L., Wei L., Ru Y., Weng M., Wang L., Dai Q., (2023), "A mini-review of the electro-peroxone technology for wastewaters: Characteristics, mechanism and prospect", *Chinese Chemical Letters*, 34(9), 108162.

Chhetri R., Klupsch E., Andersen H., Jensen P., (2017), "Treatment of arctic wastewater by chemical coagulation, uv and peracetic acid disinfection", *Environmental Science and Pollution Research*, 25(33), 32851-32859.

Clarizia L., Russo D., Di Somma I., Marotta R., Andreozzi R., (2017), "Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review", *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 358-371.

Comninellis C., (1994), "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment", *Electrochim. Acta* 39, 1857–1862.

Cotillas S., Llanos J., Cañizares P., Clematis D., Cerisola G., Rodrigo M. A., Panizza M., (2018), "Removal of Procion Red MX-5B dye from wastewater by conductive-diamond electrochemical oxidation", *Electrochimica Acta*, 263, 1-7.

Cutler T. and Zimmerman J., (2011), "Ultraviolet irradiation and the mechanisms underlying its inactivation of infectious agents", *Animal Health Research Reviews*, 12(1), 15-23.

Derel E. N., (2022), "Zeytin seperatör atıksuyunun elektrooksidasyon yöntemiyle arıtımının incelenmesi", *Yüksek Lisans Tezi*, Balıkesir Üniversitesi.

Dietrich M., Franke M., Stelter M., Braeutigam P., (2017), "Degradation of endocrine disruptor bisphenol A by ultrasound-assisted electrochemical oxidation in water", *Ultrason. Sonochem.* 39, 741–749.

Eghbali P., Hassani A., Sündü B., Metin O., (2019), "Strontium titanate nanocubes assembled on mesoporous graphitic carbon nitride (SrTiO₃/mpg-C₃N₄): preparation, characterization and catalytic performance", *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111208.

El-Ashtoukhy E. Z. and Amin N. K., (2010), "Removal of acid green dye 50 from wastewater by anodic oxidation and electrocoagulation—A comparative study", *Journal of hazardous materials*, 179(1-3), 113-119.

Emam E.A., (2012), "Effect of ozonation combined with heterogeneous catalysts and ultra- violet radiation on recycling of gas-station wastewater", Egypt. J. Petroleum. 21 55–60.

Ensano B. M. B., Borea L., Naddeo V., Belgiorno V., de Luna M. D. G., Balakrishnan M., Ballesteros Jr F. C., (2019), "Applicability of the electrocoagulation process in treating real municipal wastewater containing pharmaceutical active compounds", Journal of Hazardous Materials, 361, 367-373.

Ergan B. T., Aydin E. S., Gengec E., (2023), "Improving electro-fenton degradation performance using waste biomass-derived-modified biochar electrodes: A real environment textile water treatment", Journal of Environmental Chemical Engineering, 11(6), 111439.

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 research, 45(1), 75-92.

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

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

Gengec E., (2017), "Treatment of highly toxic cardboard plant wastewater by a combination of electrocoagulation and electrooxidation processes", Ecotoxicology and Environmental Safety, 145, 184-192.

Gogate P., Pandit A.B., (2004), "A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods", Adv. Environ. Res. 8, 553–597.

Gómez-Oliván L. M., Galar-Martínez M., Islas-Flores H., Garcia-Medina S., Juan-Reyes N. S., (2014) "DNA damage and oxidative stress induced by acetylsalicylic acid in *Daphnia magna*", Comp Biochem Physiol C Toxicol Pharmacol 164:21–26.

Gros M., Petrović M., Ginebreda A., Barceló D., (2010), "Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes", Environment international, 36(1), 15-26.

Guo H., Xu Z., Wang D., Chen S., Qiao D., Wan D., Jin X., (2022), "Evaluation of diclofenac degradation effect in "active" and "non-active" anodes: A new consideration about mineralization inclination", Chemosphere, 286, 131580.

Guo Y., Yang L., Cheng X., Wang X., (2012), "The application and reaction mechanism of catalytic ozonation in water treatment", J Environ Anal Toxicol, 2(7), 2161-0525.

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”, *Environmental research*, 205, 112463.

He Y., Farnood R., Cairns W., Mao T., (2009), “Effect of sonication on uv disinfectability of primary effluents”, *Water Environment Research*, 81(7), 695-701.

Huang A., Zhi D., Tang H., Jiang L., Luo S., Zhou Y., (2020), “Effect of Fe²⁺, Mn²⁺ catalysts on the performance of electro-Fenton degradation of antibiotic ciprofloxacin, and expanding the utilizing of acid mine drainage”, *Sci. Total Environ.* 720, 137560.

Islas-Flores H., Gómez-Oliván L. M., Galar-Martínez M., Sánchez-Ocampo E. M., Juan-Reyes N. S., Ortiz-Reynoso M., Dublán-García O., (2017) “Cyto-genotoxicity and oxidative stress in common carp (*Cyprinus carpio*) exposed to a mixture of ibuprofen and diclofenac”, *Environ Toxicol* 32:1637–1650.

Iyyappan J., Gaddala B., Gnanasekaran R., Gopinath M., Yuvaraj D., Kumar V., (2023), “Critical review on wastewater treatment using photo catalytic advanced oxidation process: Role of photocatalytic materials, reactor design and kinetics”, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 100599.

Kama B. (2019), “Tekstil atıksularının Ti/Ru-Ir elektrot kullanılarak elektrooksidasyon ile arıtımı”, *Doktora Tezi*, Sakarya Üniversitesi.

Karim A.V., Shriwastav A., (2021), “Degradation of amoxicillin with sono, photo, and sonophotocatalytic oxidation under low-frequency ultrasound and visible light”, *Environ. Res.* 200, 111515.

Kahraman Ö., and Şimşek İ., (2020), “Color removal from denim production facility wastewater by electrochemical treatment process and optimization with regression method”, *Journal of Cleaner Production*, 267, 122168.

Kaur R., Kushwaha J.P., Singh N., (2018), “Electro-oxidation of Ofloxacin antibiotic by dimensionally stable Ti/RuO₂ anode: evaluation and mechanistic approach”. *Chemosphere* 193, 685–694.

Kaur R., Kushwaha J. P., Singh N., (2019), “Amoxicillin electro-catalytic oxidation using Ti/RuO₂ anode: mechanism, oxidation products and degradation pathway”, *Electrochimica Acta*, 296, 856-866.

Khalafi L., and Rafiee M., (2017), “Cyclic voltammetry”, *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*, 1-42.

Khandegar V. And Saroha A. K., (2013), “Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent—a review”, *Journal of environmental management*, 128, 949-963.

Kidak R., Ince N. H., (2006), “Ultrasonic destruction of phenol and substituted phenols : a review of current research”, *Ultrason. Sonochem.* 13, 195–199.

K'oreje K. O., Kandie F. J., Vergeynst L., Abira M. A., Van Langenhove H., Okoth M., Demeestere K., (2018), "Occurrence, fate and removal of pharmaceuticals, personal care products and pesticides in wastewater stabilization ponds and receiving rivers in the Nzoia Basin, Kenya", *Science of the Total Environment*, 637, 336-348.

Köktaş İ. Y., Gökkuş Ö., Kariper İ. A., Othmani A., (2023), "Tetracycline removal from aqueous solution by electrooxidation using ruthenium-coated graphite anode", *Chemosphere*, 315, 137758.

Kraft A. (2008), "Electrochemical water disinfection: a short review", *Platinum metals review*, Johnson Matthey Technology Review 52(3), 177-185.

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", *Electrochim. Acta* 188, 378–384.

Leonelli C., Mason T. J., (2010), "Microwave and ultrasonic processing: now a realistic option for industry", *Chem. Eng. Process.: Process.Intensif.* 49, 885–900.

Loba E. M. H., Appia F. T. A., Kouassi T. G. D., Koné S., Yao K. F., Kouassi K. K. E., (2023), "Anodic oxidation of cationic dye on boron-doped diamond (BDD): effect of electrochemical operation parameters", *RAMReS Sciences des Structures et de la Matiere*, Vol. 7, 20-36

Martins R.C., Cardoso M., Dantas R.F., Sans C., Esplugas R., Quinta-Ferreira M., "Catalytic studies for the abatement of emerging contaminants by ozonation", (2015), *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 90 (9) 1611–1618

Mashayekh-Salehi A., Moussavi G., Yaghmaeian K., (2017), "Preparation, characterization and catalytic activity of a novel mesoporous nanocrystalline MgO nanoparticle for ozonation of acetaminophen as an emerging water contaminant", *Chem. Eng. J.* 310 (1), 157–169.

Medel A., Treviño-Reséndez J., Brillas E., Meas Y., Sirés I., (2020), "Contribution of cathodic hydroxyl radical generation to the enhancement of electro-oxidation process for water decontamination", *Electrochimica Acta*, 331, 135382.

Meng L., Zheng R., Cheng R., Li J., Li H., Gao M., Qiu Q., (2024), "Sulfadiazine degradation by hydroxyl radical and direct electron transfer pathways in the self-prepared boron doped diamond electrochemical process", *Journal of Water Process Engineering*, 64, 105666.

Minguez L., Pedelucg J., Farcy E., Ballandonne C., Budzinski H., Halm Lemeille M. P., (2016), "Toxicities of 48 pharmaceuticals and their freshwater and marine environmental assessment in northwestern France", *Environ Sci Pollut Res* 23:4992–5001.

Moctezuma E., Leyva E., Aguilar C. A., Luna R. A., Montalvo C., (2012), "Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism", *Journal of hazardous materials*, 243, 130-138.

Mohammadi H., Bina B., Ebrahimi A., (2018), "A novel three-dimensional electro-Fenton system and its application for degradation of anti-inflammatory pharmaceuticals: modeling and degradation pathways", *Process Saf. Environ. Protect.* 117, 200–213.

Mohan D., Sarswat A., Ok Y. S., Pittman Jr C. U., (2014), "Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review", *Bioresource technology*, 160, 191-202.

Mook W. T., Aroua M. K., Issabayeva G., (2014), "Prospective applications of renewable energy based electrochemical systems in wastewater treatment: A review", *Renewable and sustainable energy reviews*, 38, 36-46.

Moradi M., Vasseghian Y., Khataee A., Kobya M., Arabzade H., Dragoi E. N., (2020), "Service life and stability of electrodes applied in electrochemical advanced oxidation processes: a comprehensive review", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 87, 18-39.

Mora-Gomez J., Ortega E., Mestre S., P´erez-Herranz V., García-Gabald´on 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", *Separ. Purif. Technol.* 208, 68–75.

Murillo-Sierra J.C., Sir´es I., Brillas E., Ruiz-Ruiz E.J., Hern´andez-Ramírez A., (2018), "Advanced oxidation of real sulfamethoxazole + trimethoprim formulations using different anodes and electrolytes", *Chemosphere* 192, 225–233.

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

Nayır T. Y., Kara S., (2018), "Container washing wastewater treatment by combined electrocoagulation–electrooxidation", *Separation Science and Technology*, 53(10), 1592-1603.

Oduncu E., (2017), "Elektrokoagülasyon ve elektrooksidasyon yöntemi ile katı atık düzenli depolama sahası sızıntı suyunun arıtımı", *Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi*.

Oguma K., Sangsanont J., Katayama H., (2014), "Comparison between chlorination and uv disinfection of untreated wastewater after disasters", *Journal of Water and Environment Technology*, 12(3), 321-331.

Osman Y. B., Le Meins J. M., Bousselmi L., Akrouit H., Berling D., (2021), "Effect of electrode shape and deposition technique on electrochemical treatment of ampicillin in water", *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101709.

Öztürk D., (2019), “Mezbaha Atıksularının Elektrooksidasyon Prosesi ile Kesikli ve Sürekli Sistemde Arıtımının İncelenmesi”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi.

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

Panizza M., Cerisola G., (2004), “Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater”, *Environ. Sci. Technol.* 38, 5470–5475.

Park H., Mameda N., Choo K. H., (2018), “Catalytic metal oxide nanopowder composite Ti mesh for electrochemical oxidation of 1, 4-dioxane and dyes”, *Chemical Engineering Journal*, 345, 233-241.

Patidar R., Srivastava V. C., (2020b), “Understanding of ultrasound enhanced electrochemical oxidation of persistent organic pollutants”, *J. Water Process Eng.* 37, 101378.

Periyasamy S., Muthuchamy M., (2018), “Electrochemical oxidation of paracetamol in water by graphite anode: effect of pH, electrolyte concentration and current density”, *Journal of environmental chemical engineering*, 6(6), 7358-7367.

Peters S. M., Wong T. T., Agar J. G., (2004), “Field Aspects of Oxidation and Enhanced Biodegradation: Understanding and Controlling Chemical Reactions during the Injection of Hydrogen Peroxide for In Situ Remediation of Petroleum Hydrocarbons”, In *Remediation Technologies Symposium (Remtech)*.

Popa A., Toloman D., Stefan M., Petran A., Macavei S., Ulinici S., Pana O., (2021), “Hybrid PVDF-P (L-DOPA)-ZnO membranes for dyes and antibiotics removal through simultaneous action of adsorption and photocatalysis processes”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106812.

Qi F., Chu W., Xu B., (2015), “Ozonation of phenacetin in associated with a magnetic cata- lyst CuFe₂O₄: the reaction and transformation”, *Chem. Eng. J.* 262 552–562

Qin H., Chen H., Zhang X., Yang G., Feng Y., (2014), “Efficient degradation of fulvic acids in water by catalytic ozonation with CeO₂/AC”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89(9), 1402-1409.

Raja P. B., Munusamy K. R., Perumal V., Ibrahim M. N. M. (2022), “Characterization of nanomaterial used in nanobioremediation”, *Nano-Bioremediation: Fundamentals And Applications*, 57-83.

Rekhate C. V., Srivastava J. K., (2020), “Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater-A review”, *Chemical Engineering Journal Advances*, 3, 100031.

Rodríguez M. M., Márquez G., León E. A., Álvarez P. M., Amat A. M., Beltrán F. J., (2013), “Mechanism considerations for photocatalytic oxidation, ozonation and photocatalytic ozonation of some pharmaceutical compounds in water”, *J. Environ. Manag.* 127 114–124.

Shakeel F., Alanazi F. K., Alsarra I. A., Haq N., (2013), "Solubilization behavior of paracetamol in Transcutol–water mixtures", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58(12), 3551-3556.

Shaku K. M., Dlamini L. N., Malinga S. P., (2020), "Highly efficient photocatalytic hyperbranched polyethyleneimine/bismuth vanadate membranes for the degradation of triclosan", *International journal of environmental science and technology*, 17, 3297-3312.

Shan L., Liu J., Ambuchi J. J., Yu Y., Huang L., Feng Y., (2017), "Investigation on decolorization of biologically pretreated cellulosic ethanol wastewater by electrochemical method", *Chemical Engineering Journal*, 323, 455-464.

Shestakova M., Sillanpää M., (2017), "Electrode materials used for electrochemical oxidation of organic compounds in wastewater", *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 16, 223–238.

Shi J., Xing D., Lia J., (2012), "FTIR studies of the changes in wood chemistry from wood forming tissue under inclined treatment", *Energy Procedia*, 16, 758-762.

Simonova D. ve Karamancheva I., (2013), "Application of fourier transform infrared spectroscopy for tumor diagnosis", *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 27(6),

Sözüdoğru O., (2023), "Electrochemical Oxidation of Wastewater Contaminated with Astrazon Red Violet 3RN Dye on Ti/IrO₂/RuO₂: Evaluation of Process Parameters, Kinetics, and Energy Consumption" *Iran. J. Chem. Chem. Eng. Research Article Vol*, 42(11).

Stasinakis A., (2013), "Use of selected advanced oxidation processes (aops) for wastewater treatment-a mini review", *Global Nest Journal*, 10(3), 376-385.

Tang L., Li, A., Kong M., Dionysiou D. D., Duan X., (2023), "Effects of wavelength on the treatment of contaminants of emerging concern by UV-assisted homogeneous advanced oxidation/reduction processes", *Science of The Total Environment*, 899, 165625.

Tao H., Liang X., Zhang Q., Chang C. T., (2015), "Enhanced photoactivity of graphene/titanium dioxide nanotubes for removal of Acetaminophen", *Applied Surface Science*, 324, 258-264.

Taoufik N., Boumya W., Achak M., Sillanpää M., Barka N., (2021), "Comparative overview of advanced oxidation processes and biological approaches for the removal pharmaceuticals", *Journal of environmental management*, 288, 112404.

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

Trivedi M., Patil S., Shettigar H., Bairwa K., Jana S., (2015), "Effect of biofield treatment on spectral properties of paracetamol and piroxicam", *Chemical Sciences Journal*, 3(6).

Turan N., Sari Erkan H., İlhan F., Onkal Engin G., (2021), "Highlighting the cathodic contribution of an electrooxidation post-treatment study on decolorization of textile wastewater effluent pre-treated with a lab-scale moving bed-membrane bioreactor", *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 25972-25983.

Turro E., Giannis A., Cossu R., Gidarakos E., Mantzavinos D., Katsaounis, A., (2012), "Reprint of: electrochemical oxidation of stabilized landfill leachate on DSA electrodes", *Journal of hazardous materials*, 207, 73-78.

Vanerkar A., Satyanarayan S., Dharmadhikari D., (2005), "Enhancement of organic removals in high strength herbal pharmaceutical wastewater", *Environmental Technology*, 26(4), 389-396.

Wang A., Zhang Y., Zhong H., Chen Y., Tian X., Li D., Li J., (2018), "Efficient mineralization of antibiotic ciprofloxacin in acid aqueous medium by a novel photoelectro-Fenton process using a microwave discharge electrodeless lamp irradiation" *J. Hazard Mater.* 342, 364e374.

Wang J., Zheng T., Liu H., Wang G., Zhang Y., Cai C., (2020), "Direct and indirect electrochemical oxidation of ethanethiol on grey cast iron anode in alkaline solution", *Electrochim. Acta*, 356, 136706.

Wang M., Ma X., Xue L., Xin Y., Ding F., (2024), "Influence of iridium-tantalum interlayers on the properties of ruthenium-iridium-tin metal oxide anodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 118498.

Wang Y., Wang X., Zhou A., Li J., Tian L., Zhang M., Ding L., (2021), "A modified membrane filtration-ultraviolet photocatalytic system for the removal of trace sulfadiazine in drinking water", *Chemosphere*, 272, 129867.

Wang Z., He M., Jiang H., He H., Qi J., Ma J., (2022), "Photocatalytic MOF membranes with two-dimensional heterostructure for the enhanced removal of agricultural pollutants in water", *Chemical Engineering Journal*, 435, 133870.

Xia Y., Dai Q., (2018), "Electrochemical degradation of antibiotic levofloxacin by PbO₂ electrode: kinetics, energy demands and reaction pathways", *Chemosphere* 205, 215–222.

Zaied B. K., Rashid M., Nasrullah M., Zularisam A. W., Pant D., Singh L., (2020), "A comprehensive review on contaminants removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation process", *Science of the Total Environment*, 726, 138095.

Zhang R., Jiang J., Zeng K., (2022), "Synthesis of Bi₂WO₆/g-C₃N₄ heterojunction on activated carbon fiber membrane as a thin-film photocatalyst for treating antibiotic wastewater", *Inorganic Chemistry Communications*, 140, 109418.

Zhong M., Zhang G., Yang X., (2015), "Preparation of Ti mesh supported WO₃/TiO₂ nanotubes composite and its application for photocatalytic degradation under visible light", *Materials Letters*, 145, 216-218.

Zhou W., Meng X., Rajic L., Xue Y., Chen S., Ding Y., Kou K., Wang Y., Gao J., Qin Y., Alshawabkeh A. N., (2018), "Floating" cathode for efficient H₂O₂ electrogeneration applied to degradation of ibuprofen as a model pollutant", *Electrochem. Commun.* 96, 37–41.

Zhu C., Jiang C., Chen S., Mei R., Wang X., Cao J., Ma L., Zhou B., Wei Q., Ouyang G., Yu Z., Zhou K., (2018), "Ultrasound enhanced electrochemical oxidation of Alizarin Red S on boron doped diamond (BDD) anode : effect of degradation process parameters", *Chemosphere* 209, 685–695.

Żur J., Piński A., Marchlewicz A., Hupert-Kocurek K., Wojcieszynska D., Guzik U., (2018), "Organic micropollutants paracetamol and ibuprofen—toxicity, biodegradation, and genetic background of their utilization by bacteria", *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 21498-21524.

ÖZGEÇMİŞ

Beyzanur GÜZEL 2016 yılında başladığı İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünü 2020 yılında tamamlamıştır. 2021 yılında Gebze Teknik Üniversitesinde Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisansa başlamıştır. 2022 yılından beri de 121Y532 kodlu TÜBİTAK 1001 projesinde Proje Asistanı olarak çalışmaktadır. Aynı zamanda 2023-A-105-19 kodlu GTÜ Bilimsel Araştırma Projesinde (BAP) araştırmacı olarak görev almaktadır.

TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

Güzel B., Öztürk D., Akyol A., (2023), “Elektrooksidasyon Prosesi için Elektrot Geometrisinin Geliştirilmesi”, 7.Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu, Kocaeli, Türkiye, 31 Mayıs-01 Haziran.

Güzel B., Öztürk D., Akyol A., (2024), "Comparison of Electrode Geometry for Electrooxidation Process", 10th International Conference On Environmental Science and Technology (ICOEST), Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, 05-09 Haziran.