

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**UV DESTEKLİ ANODİK OKSİDASYON PROSESİ İLE
SULU ÇÖZELTİLERDEN DİKLOFENAK GİDERİMİ**

**Hazırlayan
Aydanur MEŞİNCİGİLLER ÖZÇİFLİKÇİ**

**Danışman
Prof. Dr. Ömür GÖKKUŞ**

Yüksek Lisans Tezi

**Ekim 2023
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**UV DESTEKLİ ANODİK OKSİDASYON PROSESİ İLE
SULU ÇÖZELTİLERDEN DİKLOFENAK GİDERİMİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan
Aydanur MEŞİNCİGİLLER ÖZÇİFLİKÇİ**

**Danışman
Prof. Dr. Ömür GÖKKUŞ**

**Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
FLY-2022- 12332 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Ekim 2023
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Aydanur MEŞİNCİGİLLER ÖZÇİFLİKÇİ

“Uv Destekli Anodik Oksidasyon Prosesi ile Sulu Çözeltilerden Diklofenak Giderimi” adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Aydanur MEŞİNCİGİLLER ÖZÇİFLİKÇİ

Danışman

Prof .Dr. Ömür GÖKKUŞ

Çevre Mühendisliği ABD Başkanı

Prof. Dr. Oktay ÖZKAN

TEŞEKKÜR

Tez çalışmasının her aşamasında beni destekleyen ve her zaman çalışmaya teşvik eden ve çalışmalarım boyunca farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yakın ilgisini ve yardımlarını esirgemeyen ve bu tezin hazırlanmasında büyük katkı sahibi değerli hocam Prof. Dr. Ömür GÖKKUŞ'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca; çalışmalarım süresince sabır göstererek beni daima maddi manevi destekleyen babam H. Ali MEŞİNCİGİLLER'e, annem Kadriye MEŞİNCİGİLLER'e, kız kardeşlerim İlknur MEŞİNCİGİLLER ve Beren MEŞİNCİGİLLER'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez Çalışması süresince sabır gösterip destek olan ve güç veren Sevgili eşim Osman Emre ÖZÇİFLİKÇİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasına maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FLY-2022- 12332) Teşekkür ederim.

Aydanur MEŞİNCİGİLLER ÖZÇİFLİKÇİ

Ekim 2023 Kayseri

UV DESTEKLİ ANODİK OKSİDASYON PROSESİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN DİKLOFENAK GİDERİMİ

Aydanur MEŞİNCİGİLLER ÖZÇİFLİKÇİ

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Ekim 2023
Danışman: Prof. Dr. Ömür GÖKKUŞ

ÖZET

Son zamanlarda atıksu arıtma tesislerinde karşılaşılan atıksularda ilaç etken maddelerine rastlanmakta ve bu maddeler biyolojik olarak parçalanamamaktadır. Biyolojik olarak parçalanamayan diklofenak (DCF) ve benzeri maddelerin uzaklaştırılması ancak ileri arıtma teknikleri ile sağlanabilir. Bu nedenle, bu ilaç etken maddelerinin uzaklaştırılmasında elektrokimyasal işlemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında bir elektrooksidasyon (EO) prosesi olan anodik oksidasyon (AO) yöntemi kullanılarak DCF'nin uzaklaştırılması amaçlanmaktadır. 3 aşamada gerçekleştirilen çalışmada, ilk olarak grafit katodun H_2O_2 üretiminin sistem üzerindeki etkisi araştırılmıştır. İkinci aşamada ise DCF giderimi için AO tekniğinin uygulanmasında anot malzeme olarak bor katkılı elmas (BDD) ve katot malzeme olarak grafit tercih edilmiştir. Deneysel çalışmalarda 100 dakikalık elektroliz sürelerinde akım, pH, kirletici konsantrasyonu, destek elektrolit konsantrasyonu ve hava akış hızı parametreleri için en iyi giderim giderim verimlerini sağlayan optimum işletme koşulları belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda en iyi giderim verimlerinin elde edildiği çalışma koşullarında BDD anot ve grafit katot kullanılarak %82 DCF giderimine ulaşılmıştır. Son aşamada ise BDD-Grafit, BDD-Grafit-UVA, BDD-Titanyum kombinasyonları ile AO çalışmaları yürütülerek katot malzemenin ve UVA ışığının proses verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen yüksek mineralizasyon düzeyi göstermektedir ki; biyolojik olarak parçalanması zor olan DCF ilaç etken maddesinin atıksulardan gideriminin AO yöntemi ile başarılı bir şekilde sağlanabileceği ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Elektrooksidasyon, Diklofenak, Bor katkılı elmas, Grafit, Atıksu Arıtımı

DICLOFENAC REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING UV-ASSISTED ANODIC OXIDATION PROCESS

Aydanur MEŞİNCİGİLLER ÖZÇİFLİKÇİ

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master Thesis, October 2023

Supervisor: Prof. Dr. Ömür GÖKKUŞ

ABSTRACT

Recently, pharmaceutical active substances have been found in the wastewater encountered in wastewater treatment plants and these substances cannot be biodegraded. Removal of non-biodegradable diclofenac (DCF) and similar substances can only be achieved with advanced treatment techniques. Therefore, electrochemical processes are widely used to remove these pharmaceutical active substances. In this thesis study, it is aimed to remove DCF using the anodic oxidation (AO) method, which is an electrooxidation (EO) process. In the study carried out in 3 stages, first the effect of H₂O₂ production of the graphite cathode on the system was investigated. In the second stage, boron doped diamond (BDD) was chosen as the anode material and graphite as the cathode material in the application of the AO technique for DCF removal. In experimental studies, optimum operating conditions that provide the best removal efficiency were determined for applied current, pH, pollutant concentration, background electrolyte concentration and air flow rate parameters during 100 min of electrolysis. As a result of experimental studies, 82% DCF removal was achieved by using BDD anode and graphite cathode under the operating conditions where the best removal efficiencies were achieved. In the last stage, AO trials were performed with BDD-Graphite, BDD-Graphite-UVA, BDD-Titanium combinations and the effect of cathode material and UVA light on the process efficiency was examined. The high mineralization level obtained as a result of the study shows that; It has been demonstrated that the removal of DCF pharmaceutical active substance, which is difficult to biodegrade, from wastewater can be successfully achieved by the AO method.

Keywords: Electrooxidation, Diclofenac, BDD, Graphite, Wastewater

İÇİNDEKİLER

UV DESTEKLİ ANODİK OKSİDASYON PROSESİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN DİKLOFENAK GİDERİMİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	iii
KABUL VE ONAY	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	x
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. İlaçlar ve Atıksuda Bulunan İlaçlar	3
1.2. DCF'nin Çevresel Etkileri ve Toksisite.....	4
1.3. DCF'nin Canlılar Üzerindeki Etkileri	5
1.4. DCF'nin Kimyasal Yapısı ve Özellikleri	7
1.5. Elektrokimya	9
1.5.1. Elektrooksidasyon	10
1.5.2. Elektrokoagülasyon	10
1.5.3. Elektroflotasyon	10
1.5.4. Elektrodializ	11
1.5.5. Elektro-Fenton	11
1.5.6. Elektrofoto-Fenton	11
1.5.7. Elektrooksidasyon İçin Önemli Parametreler	11
1.6. DCF Giderimi İçin Yapılan Çalışmalar	12

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Yöntem	16
-------------------	----

2.2. Deneysel Çalışmalar	18
2.2.1. Elektrokimyasal H ₂ O ₂ Üretimi	18
2.2.2 Anodik Oksidasyon	20
2.3 Kullanılan Kimyasallar	22
2.3.1Kullanılan Kimyasalların Hazırlanışı	22

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1 Elektrokimyasal Olarak H₂O₂ Üretim Çalışmalarına Ait Bulgular.....	24
3.2 Hidrojen Peroksit (H₂O₂) Üretiminde pH'nın Etkisi.....	24
3.3 Hidrojen Peroksit (H₂O₂) Üretiminde Akım Şiddetinin Etkisi.....	25
3.4. Hidrojen Peroksit (H₂O₂) Üretiminde Hava Akış Hızının Etkisi	26
3.5. Hidrojen Peroksit (H₂O₂) Üretiminde Destek elektrolit Konsantrasyonun Etkisi.....	27
3.6. AO ile DCF Giderimi Üzerine pH'nın Etkisinin İncelenmesi.....	29
3.7. AO ile DFC Giderimi Üzerine Uygulanan Akım Şiddeti Etkisinin İncelenmesi	30
3.8. AO ile DCF Giderimi Üzerine Destek elektrolit Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi.....	31
3.9. AO ile DCF Giderimi Üzerine Hava Akış Hızının Etkisinin İncelenmesi	32
3.10. AO Prosesi ile DFC Giderimi Üzerine Kirletici Konsantrasyonunun Etkisi .	33
3.11. UV Destekli AO Prosesi ve Farklı Katot Malzemelerin Kullanımının DFC Giderimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	35
3.12 AOla DCF Giderimi Çalışmasında Toplam Organik Karbon (TOK) Gideriminin incelenmesi.....	39
3.13 AO ile DCF Giderimi Çalışmasında Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) Sonuçlarının İncelenmesi	41
3.14. AO Prosesi ile DFC Giderimi Çalışmasında Uygulanan Akım Şiddetine Bağlı Enerji Tüketimlerindeki Değişimin İncelenmesi.....	43

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

KAYNAKÇA	48
ÖZGEÇMİŞ.....	54

KISALTMALAR

AO	: Anodik Oksidasyon
BDD	: Bor Kaplı Elmas
DFC	: Diklofenak
EDC	: Endokrin/Üreme Sistemini Bozan Kimyasallar
EF	: Elektro-Fenton
EO	:Elektrooksidasyon
HAA	: Hormonal Olarak Aktif Maddeler
MSWCNT	: Manyetik Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler
NSAI	: Non-Steroidial Anti-Inflamtuar
PPCP	: Farmasötik ve Kişisel Bakım Ürünleri
Pt	: Platin
Ru	: Rutenyum
Ti	: Titanyum
TOK	: Toplam Organik Karbon

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. DCF Genel Özellikleri.....	8
Tablo 1.2. DFC Giderim Çalışmaları.....	15



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	DCF Kimyasal Yapısı	8
Şekil 1.2.	Elektrokimyasal proses çeşitleri	9
Şekil 2.1.	Deney Düzeneği.....	17
Şekil 2.2.	DCF Dalga Boyu Taraması.....	18
Şekil 2.3.	Elektrokimyasal Denemelerin Gerçekleştirildiği Deneysel Düzenek	19
Şekil 2.4.	Elektrokimyasal olarak üretilen H ₂ O ₂ miktarının Spektrofotometre de ölçümü İçin Gerekli Kimyasal Çözeltiler ve H ₂ O ₂ Çözeltileri. a) Kalibrasyon için kullanılan farklı konsantrasyonlarda H ₂ O ₂ çözeltileri b) Titanyum oksalat çözeltisi c) H ₂ O ₂ stok çözeltisi d)Sülfürik asit çözeltisi	20
Şekil 2.5.	Elektrokimyasal Deney Düzeneğine Ait Genel Görünüm.....	21
Şekil 3.1.	Grafit ile Farklı pH değerlerinde H ₂ O ₂ üretimi	25
Şekil 3.2.	Grafit ile farklı akım şiddeti değerlerinde H ₂ O ₂ üretimi	26
Şekil 3.3.	Farklı Hava Akış değerlerinde H ₂ O ₂ üretimi	27
Şekil 3.4.	Farklı destek elektrot konsantrasyonlarında H ₂ O ₂ üretim değerleri	28
Şekil 3.5.	AO prosesi ile diklofenak giderimi için çözelti pH'sının sistem performansı üzerine etkisi.....	30
Şekil 3.6.	AO prosesi ile DFC gideriminde uygulanan akım şiddeti değerinin proses performansı üzerine etkisi.....	31
Şekil 3.7.	Diklofenak gideriminde destek elektrot konsantrasyonunun anodik oksidasyon verimi üzerine etkisinin araştırılması.....	32
Şekil 3.8.	AO prosesi ile DFC gideriminde hava akış hızının proses performansı üzerine etkisi.	33
Şekil 3.9.	AO prosesi ile DFC gideriminde kirletici konsantrasyonunun proses performansı üzerine etkisi.....	34
Şekil 3.10.	BDD/Grafit/UV Elektrot Konfigürasyonu ile Optimum Deneysel Koşullarda DFC Gideriminin Zamana Bağlı Spektrum Taraması.....	35
Şekil 3.11.	BDD/Grafit Elektrot Konfigürasyonu ile Optimum Deneysel Koşullarda DFC Gideriminin Zamana Bağlı Spektrum Taraması	36
Şekil 3.12.	BDD/Ti Elektrot Konfigürasyonu ile Optimum Deneysel Koşullarda DFC Gideriminin Zamana Bağlı Spektrum Taraması	36

Şekil 3.13.	AO Prosesi ile DFC Giderimi için BDD Anot ve Titanyum Katot Konfigürasyonu	37
Şekil 3.14.	AO Prosesi ile DFC Giderimi için BDD Anot ve Grafit Katot Konfigürasyonu	38
Şekil 3.15.	AO Prosesi ile DFC Giderimi için UV Destekli BDD Anot ve Grafit Katot Konfigürasyonu.....	38
Şekil 3.16.	AO Prosesi ile DFC Giderimi için Belirlenen Optimum Koşullarda BDD/Grafit/UV Elektrot Konfigürasyonu ile Zamana Bağlı TOK Giderimi	40
Şekil 3.17.	AO Prosesi ile DFC Giderimi için Belirlenen Optimum Koşullarda BDD/Grafit Elektrot Konfigürasyonu ile Zamana Bağlı TOK Giderimi ..	40
Şekil 3.18.	AO Prosesi ile DFC Giderimi için Belirlenen Optimum Koşullarda BDD/Ti Elektrot Konfigürasyonu ile Zamana Bağlı TOK Giderimi	41
Şekil 3.19.	AO Prosesi ile DFC Giderimi için Belirlenen Optimum Koşullarda BDD/Grafit/UV Elektrot Konfigürasyonu ile Zamana Bağlı HPLC Sonuçları	42
Şekil 3.20.	AO Prosesi ile DFC Giderimi için Belirlenen Optimum Koşullarda BDD/Grafit Elektrot Konfigürasyonu ile Zamana Bağlı HPLC Sonuçları	42
Şekil 3.21.	Enerji Tüketim Grafiği.....	43

GİRİŞ

Canlı yaşamı için zaman zaman ilaçlara ihtiyaç duyulmaktadır. İlaçlar üretilirken kalıcı etki bırakacak biçimde tasarlanmıştır. Dünya nüfusunun hızlı artışına ve gelişen teknolojiye bağlı olarak farmasötik ilaç tüketiminde artış gözlemlenmiştir. Farmasötik ilaçlar insanlar için hastalıkların tedavisinde kullanıldığı gibi veterinerlerde hayvanlar da tedavi amaçlı kullanılmaktadır.

Canlılar için kalıcı etkilere sahip ilaçlardan birisi de diklofenak (DCF) etken maddesine sahip ağrı kesicilerdir. DCF, kullanımı yaygın olan steroid olmayan anti-enflamatuvar ilaçlar (NSAI) ağrı kesici grubunda bulunmaktadır. DCF analjezik, antiartik ve antiromatizmal etkiye sahiptir. Dünya çapında her yıl yüzlerce ton reçeteli veya reçetesiz DCF ilacı satılmaktadır. DCF ağrı kesici etken maddesi olan kimyasallar içerisinde yüksek akut etkiye sahip kimyasal olması nedeniyle çevre kirliliği riski açısından büyük önem taşımaktadır. İlaçların suda bulunmasıyla elde edilen sorunlar, düşük konsantrasyon seviyelerinde dahi tespit edilebilen suda yaşayan organizmalar üzerindeki toksik etkilerinden kaynaklanmaktadır. İlaçların çoğu atıksu arıtma tesislerinden değişmeden geçmekte ve böylece su kütlelerine çıkmaktadır [1-3].

DCF ve diğer farmasötik ilaçlar kullanıldığı anda sağlık açısından fayda sağlamakla birlikte çevre kirliliği açısından da etkileri göz ardı edilemeyecek kadar büyük bir ilaç türüdür. İlaçlar kullanıldıktan sonra bir kısmı canlı vücudu tarafından metabolize edilirken, bir kısmı ise vücuttan idrar, dışkı ve ter yoluyla atılmaktadır. Evsel atıksular kanalizasyon yoluyla atıksu arıtma tesislerine ulaşmaktadır [4, 5].

Son yıllarda çalışmalar da klasik atıksu arıtma tesislerine gelen atıksular arıtıldıktan sonra alıcı ortama verilen deşarj sularının içerisinde; ilaç kalıntıları, endokrin bozucu kimyasallar dezenfeksiyon yan ürünleri, kişisel bakım ürünleri, veteriner ilaçları, metabolizma atıkları ve bunların yan ürünleri gibi parçalanması güç organik bileşiklerin olduğu görülmüştür. Bu ilaçlar biyolojik yöntemlerle arıtilamamakta ve oradan alıcı

ortamlara deşarj edilmektedir dolayısıyla parçalanamayan bu ilaçların deşarjı sucul ortamdaki canlılara da zarar vermektedir [6].

DCF gibi biyolojik olarak parçalanmayan maddeler klasik atıksu arıtma tesislerinde yeterli düzeyde arıtılamadığı için temeli elektrokimyaya dayanan ileri arıtma teknolojileri kullanılarak arıtımı yapılmaktadır. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri başlığı altında elektrokoagülasyon, elektroflotasyon, elektrooksidasyon (EO), elektrodializ gibi farklı arıtım yöntemleri bilinmektedir. Bunların dışında literatür çalışmaları incelendiğinde DCF'nin atıksulardan uzaklaştırılması için adsorpsiyon, membran ayırma gibi yöntemler kullanıldığı göze çarpmaktadır [7-9].

Bu çalışmada arıtma tesislerinde sık rastlanan DCF ilaç etken maddesinin EO metoduyla giderimi amaçlanmıştır. DCF ilaç etken maddesi yapısı gereği asidik ortamlarda çözünmektedir. Dolaylı oksidasyon prosesi olan ElektroFenton (EF) metodu asidik pH'larda (2,5-3) gerçekleşmektedir. Bu yüzden EF, DCF ilaç etken maddesinin giderilmesi için uygun bir proses değildir. Tez çalışması kapsamında yapılan literatür araştırması neticesinde, doğrudan EO proseslerinden birisi olan AO yönteminin, atıksulardan DCF giderimi için etkili bir arıtım prosesi olduğu düşünülmekte olup, çalışma kapsamında BDD anot ve grafit katot elektrot kongifürasyonu kullanılarak sistem işletme parametrelerinin kirletici giderim verimi üzerindeki etkisi ortaya konulmuştur. Proses performansına etki eden akım şiddeti, pH, hava akış hızı, destek elektrolit konsantrasyonu, kirletici konsantrasyonu gibi parametreler için değişken koşullar deneysel olarak araştırılarak DCF giderim verimin en iyi olduğu proses koşulları belirlenmiştir.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. İlaçlar ve Atıksuda Bulunan İlaçlar

Yüzyıllardır gerek insanlar ve gerekse de hayvanlar için ilaçlara olan ihtiyaç her dönemde var olmuştur. İlaçlar, hastalıkların tedavisinde, tanı ve teşhis konulmasında, önlenmesinde daima önemli sağlık unsurlarından birisidir. İlaçların bilinçli tüketiminde yani amaca uygun tavsiye edilen doz ve sıklıkta kullanılması halinde canlıların yaşam kalitesine fayda sağladığı bilinmektedir. Ancak bilinçsiz ve fazla tüketimi de canlı yaşamını ciddi anlamda tehlikeye sokabilmektedir. İlaçların bir kısmı insan ve hayvan vücudunda kullanıldıktan sonra geriye kalan kısmı ise idrar ve dışkı yoluyla vücuttan atılmaktadır. İlaçların hayvan ve insan idrarı yoluyla çevreye sürekli olarak karışması söz konusu olup, çevresel ortamlarda çoğunlukla arıtma tesislerinde, kanalizasyon çamurunda, hastane atıksularında, yüzey sularında ve içme sularında eser miktarlarda bile olsa rastlanabilmektedir. Son yıllarda yapılan araştırma sonuçları göstermektedir ki, özellikle kentsel atıksu arıtma tesislerinde ilaç atıklarına çok sık rastlanmaktadır. Atıksu arıtma tesislerinde en çok rastlanan ilaçlara DFC, parasetamol, ibuprofen, naproxen, ketoprofen, erythromycin, tetrasiklin, sefalekssin, klorfeniramin malat gibi örnekler verilebilir [10, 11]. Bu ilaçlar ağrı kesici ateş düşürücü, antibiyotik, antidepresan, solunum ilaçları, Opioid olmayan analjezikler gibi ilaç grubunda yer almaktadır [12].

Günümüze özellikle de gelişen teknolojinin bir sonucu olarak atıksu analiz yöntemlerinin gelişmesi ve çeşitlenmesi ile birlikte atıksu arıtma tesislerinde ilaç etken madde kalıntılarına çok sık rastlanmaktadır. Bu kimyasallar temel olarak mikro kirlenici sınıfına girmekte ve endokrin/üreme sistemini bozan kimyasallar (EDC), tıbbi ilaçlar ve kozmetik/bakım ürünleri (PPCP) ve hormonal olarak aktif maddeler (HAA) gibi

parçalanmaya karşı dirençli kirleticiler olarak evsel ve endüstriyel atıksulara karışmaktadır. İnsan faaliyetleri sonucunda atıksu tahliye sistemlerine ulaşan ilaç kalıntı maddeleri klasik atıksu arıtma tesislerinde giderimi yapılamayarak veya yetersiz düzeyde arıtım sürecine dahil olarak alıcı ortamlara karışmaktadırlar. Bu durumun neticesinde sucul ortamlarda canlı yaşamı açısından olumsuz sonuçlara yol açmakla birlikte besin zincirinden yüzey sularına, içme suyundan yeraltı sularına kadar birçok noktada da zararlı etkilere neden olabilmektedir [13].

İlaç ve etken maddeleri organik bileşiklerdir. Bu maddeler sentetik ve inhibe edici özellikleri vardır bu özelliklerinden kaynaklı olarak doğal mikroorganizmalar tarafından parçalanamamaktadır veya metabolitleri oluşmaktadır. Kararlı ve kalıcı yapıda kimyasallar olduklarından dolayı biyolojik olarak parçalanmaları zordur bu sebepten ötürü yıllarca doğada değişik fazlarda yer almaktadırlar. Atıksu arıtma tesislerinde sık rastlanan ilaç kalıntı maddelerinin arıtımı klasik yöntemlerle yeterli düzeyde gerçekleştirilememektedir. İlaçlar kimyasal yapıları gereği biyolojik olarak parçalanmadığı için konvansiyonel arıtım sistemleri bu tür kimyasalları doğaya zararsız hale gelecek düzeyde arıtımı için yetersiz kalmaktadır. Klasik arıtma tesislerinin yetersiz kaldığı ve biyolojik olarak parçalanması zor olan ilaç türünde kimyasalların etkili bir şekilde mineralizasyonu için ileri arıtım teknolojilerine ihtiyaç bulunmaktadır[13, 14].

1.2. DCF'nin Çevresel Etkileri ve Toksisite

Farmasötik ve PPCP'lerin sucul ortamlar ve insan sağlığı üzerindeki potansiyel etkilerinin bilinmesinden ötürü, su ortamında bu kimyasalların varlığı çevresel açıdan büyük endişelere neden olmaktadır. Dünya çapında ilaç tüketimi, bu maddelerin veya metabolitlerinin sürekli olarak çevreye salınmasına neden olmaktadır. Klasik atıksu arıtma sistemleri, PPCP'leri alıcı ortamlardan uzaklaştırmada yetersiz kalmakta ve sonuç olarak, yüzey suyu, yeraltı suyu dahil olmak üzere çok çeşitli ortamlara bu kirleticilerin ulaşmasına yol açmaktadır [15]. NSAI'ler, dünya çapında su ekosistemlerini kirleten ana terapötik molekül sınıflarından birini temsil etmektedir. Son 20 yılda, farmasötik bileşikler su ekosistemleri için ortaya çıkan kirletici maddeler olarak tanımlanmıştır. Farmasötik bileşikler tarım ve su ürünleri yetiştiriciliği dahil olmak üzere hem insanlar için kullanıldığı gibi veteriner hekimler tarafında da hayvanların tedavisinde ağrı ve

enflamasyonu iyileştirmek için analjezik, antipiretik ve anti-inflamatuar özellikleri nedeniyle yaygın ve sık bir şekilde kullanılmaktadır [16].

DFC, tüm dünyada yaygın olarak kullanılan bir anti-inflamatuar ilaçtır. Son yıllarda küresel anlamda gerçekleştirilen yoğun araştırmalar, DCF'nin çeşitli çevresel alanlarda yaygın olduğunu doğrulamaktadır. Tatlı su ortamlarında sık görülmesi ve balık, midye gibi çeşitli organizmalara karşı potansiyel toksisitesinin oluşu, DCF'yi yeni ortaya çıkan (emerging pollutant) çevresel bir kirletici kategorisine taşımaktadır. Tespit edilen tipik çevresel konsantrasyonlarda, ilaç canlı organizmalara karşı toksik etki göstermemektedir, ancak kronik olarak maruz kalmak ciddi etkilere yol açabilmektedir. DFC, konvansiyonel arıtma sisteminde giderimi tam olarak sağlanamayan parçalanmaya karşı dirençli bir kirletici türüdür. Bu nedenle, yetersiz düzeyde arıtımı yapılan DCF doğrudan yüzey sularına ulaşabilmektedir. DCF, metaller, organik kirleticiler ve hatta DCF metabolitleri gibi özellikle atıksu arıtma tesislerinde çevredeki diğer inorganik kirleticilerle etkileşime girebilir. Bu süreç, ortaya çıkan başka bir olası kirleticinin oluşmasına yol açabilmektedir [17].

1.3. DCFın Canlılar Üzerindeki Etkileri

Dünyanın farklı bölgelerinde atıksu arıtma tesisleri atıklarında, yüzey sularında, deniz sularında, yeraltı sularında ve bazı içme sularında düşük seviyelerde ilaçlar tespit edilmiştir. İlaçların genel kullanım amacı, her bir farklı ilaç türünün birbirinden farklı olarak insan veya hayvanlarda görülen çeşitli hastalıklarının tedavisini sağlamaktır. Buna rağmen ilaçların çoğu zaman çevre üzerinde istenmeyen olumsuz etkileri bulunmaktadır. Farmasötikler çevreye salındıklarında organlara, dokulara, hücrelere veya biyo-moleküllere sahip hayvanlara zarar vermektedirler [18]. Konu ile ilgili araştırmalar incelendiğinde, DFC'nin en fazla su ekosistemine zarar verdiği anlaşılmaktadır. DCF'nin çeşitli omurgalılarda (balıklar vb.) renal ve gaz trointestinal dokusuna zarar vererek ölümcül etkiler gösterdiği rapor edilmektedir. DFC'ye maruz kalma durumu değerlendirildiğinde oldukça dikkat çekici sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Letzel ve ark. (2009), sucul çevrede litre başına nanogram konsantrasyonlarda DCF'nin balıklar üzerinde kalıcı negatif etkilere neden olabileceği tespit edilmiştir. DFC Balık popülasyonunda, yumurta fazındaki büyümeyi olumsuz etkilemiş ve kuluçkada önemli ölçüde azalma görülmüş buna ek olarak kuluçkada gecikme yaşandığını bildirmiştir. [19].

Hallare ve ark. (2004) zebra balığı üzerinde yaptıkları bir çalışmada yine benzer sonuçlar rapor etmektedir. Embriyoların 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ 'e DFC'ye maruz bırakılması halinde balıkların yumurtadan çıkmasında gecikmeler meydana gelebilmektedir. Kahverengi alabalıklarda, DCF ilk olarak metabolizma yoluyla tamamen atılamamıştır, ancak DCF'nin önemli bir kısmı enterohepatik dolaşıma girmiştir. Bu durum DFC'nin kahverengi alabalıklar da 50 $\mu\text{g/L}^{-1}$ 'de solungaç, karaciğer ve böbrekte ağır hasar bıraktığı gözlenmiştir [17]. Gökkuşluğu alabalığı için, çevresel olarak gözlemlenen konsantrasyonlarda DCF, en çok karaciğerde biriktiği ve zarar verdiği gözlenmiştir daha sonra bunu böbrek ve doku hasarı takip etmiştir [20]. Su ekosistemini içerisinde yer alan midyeler, çevrede yaygın olan gözlemlenen konsantrasyonlarda DCF'den etkilenmiştir. Nanogram/litre ($\mu\text{g/L}^{-1}$) seviyesindeki konsantrasyonlarda DCF, midyelerde doku hasarına işaret eden lipid peroksidasyonunu (LPO) önemli ölçüde etkilemiştir [21]. DCF'nin Baltık Denizi'nde yaygın olarak görülen mavi midyelerin metabolizmasını ve büyümesini de olumsuz yönde etkilediği yönünde araştırmalar bulunmaktadır [22].

DFC için yapılan çalışmalara bakıldığında en yoğun şekilde zararları su ekosisteminde görülmüş olsa da karadaki canlılara da zarar verdiği bilinmektedir. Karasal olarak en büyük ekolojik hasara neden olan ilk olay, akbabalar böbrek yetmezliği yüzünden DFC ile tedavi edilen ve sonrasında ölen çiftlik hayvanlarını tüketmiş olmaları ve tükettikleri DCF kalıntıları içeren karkasların yüzünden ani bir şekilde ölmeleridir. Bu olay birkaç akbaba türünü yok olma tehlikesiyle karşı karşıya kalmasına neden olmuştur [23, 24]. DFC'den ciddi şekilde etkilenen üç akbaba türünün (*Gyps bengalensis*, *Gyps indicus*, *Gyps tenuirostris*) popülasyonundaki azalma bu sebepten kaynaklandığı tespit edilmiştir. DFC'den etkilenen akbabalar Hindistan alt kıtasında %98 oranında azalmış ve buna ek olarak Nesli Tükenme Tehlikesi Altında Olan Türlerin Kırmızı Listesi (IUCN-KL) "kritik tehlike altındaki" türler arasına dahil edilmiştir [25].

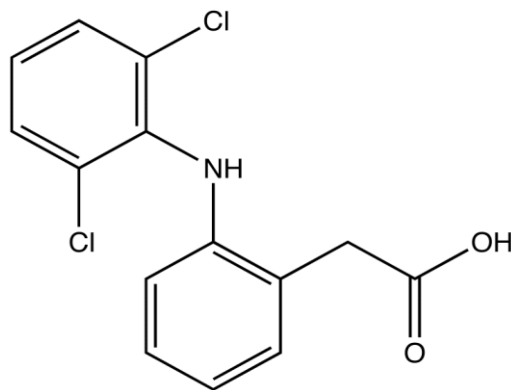
DFC'nin kara ortamında zarar verdiği bir başka canlı türü de *Nauphoeta cinerea* adında ekolojik dengede önemli rolü olan bir böcek türüdür. Yapılan bir çalışmada *Nauphoeta cinerea*, DCF'ye maruz kaldığında, lokomotor aktivitesini, yani maksimum hızı, kat ettiği toplam mesafeyi, toplam hareket süresini ve tekrarlayan hareketlilik olaylarını önemli ölçüde azalttığını göstermiştir. Benzer şekilde, DCF'ye maruz kalan böcekler, vücut dönüşünde, mutlak dönüş açısında ve yol etkinliğinde belirgin bir azalma göstermektedirler. Böylece, bu böceklerin DCF'ye maruz kalması motor aktivitelerini ve

dönüş davranışlarını azaltmıştır [26]. Kara ekosisteminde toprakta yaşayan başka bir canlı türü olan *Folsomia candida*, DFC'ye maruz kaldığında olumsuz etkilenen bir başka canlı türüdür. DFC'ye maruz kalan yetişkin *Folsomia candida*'nın hayatta kalması için oldukça çaba göstermesi gerektiğini göstermiştir ve bu durumun popülasyonun üreme potansiyelini sınırladığı görülmüştür [27].

1.4. DCFın Kimyasal Yapısı ve Özellikleri

Son yıllarda hastalıkları önlemek, hastalıkları tedavi etmek için tasarlanmış çeşitli farmasötikler kullanılmaktadır. Farmasötikler insanlar için kullanıldığı gibi hayvanların tedavisinde de veterinerler tarafından da kullanılmaktadır [28]. DCF, dünya çapında en çok kullanılan aynı zamanda en önemli farmasötik gruplarından birine ait olan NSAI bir ilaçtır. DCF, çeşitli hastalıkların ağrı tedavisinde kullanılmaktadır. DCF, tahmini küresel yıllık tüketimi 940 ton olan Cataflam, Diclon, Flector patch, Voltarol, Voltaren, Oflam, vb. gibi birçok marka adı altında pazarlanmaktadır [29]. DCF kullanımının artması klasik atıksu arıtma tesislerinde gideri yapılamamaktadır, bu yüzden DCF su ekolojisi için sorun oluşturmaktadır. Arıtma tesislerinde arıtılamayan DCF su kütlelerine ulaşması durumunda istenilmeyen şekilde canlıların maruz kalması hedef olmayan organizmalar üzerindeki potansiyel zararlı etkileri nedeniyle çevresel bir endişe kaynağı olmaya başlamıştır [30].

Çeşitli hastalıkların tedavisinde ağrı kesici olarak kullanılan DCF kokusuz ve renksiz ve toz bir yapıya sahiptir. Oda sıcaklığında ultra saf suda DCF 5,2 pH'ya sahiptir. DCF bir fenil asetik asit türevidir [31]. DCF adı kimyasal adı olan 2(2,6-dikloranilino)'den türetilmiştir. DCF, 1973 yılında İsviçreli bir ilaç şirketi olan Ciba-Geigy tarafından keşfedilmiştir. İlerleyen zamanlarda birçok marka DCF'ı kullanmıştır [17]. DCF'nin kimyasal yapısı şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. DCF Kimyasal Yapısı

DCF suda çözülebilir (polar) bir yapıya sahip olan ve kalıcı etkiler bırakma özellikleri ile bilinen sentetik steroid yapıya sahip olmayan antienflamatuar bir ilaçtır. DCF'nin fizikokimyasal özellikleri Tablo 1.1'de verilmiştir. DCF piyasada sodyum ve potasyum tuzları şeklinde bulunabilmektedir [32].

Tablo 1.1. DCF Genel Özellikleri [33, 34]

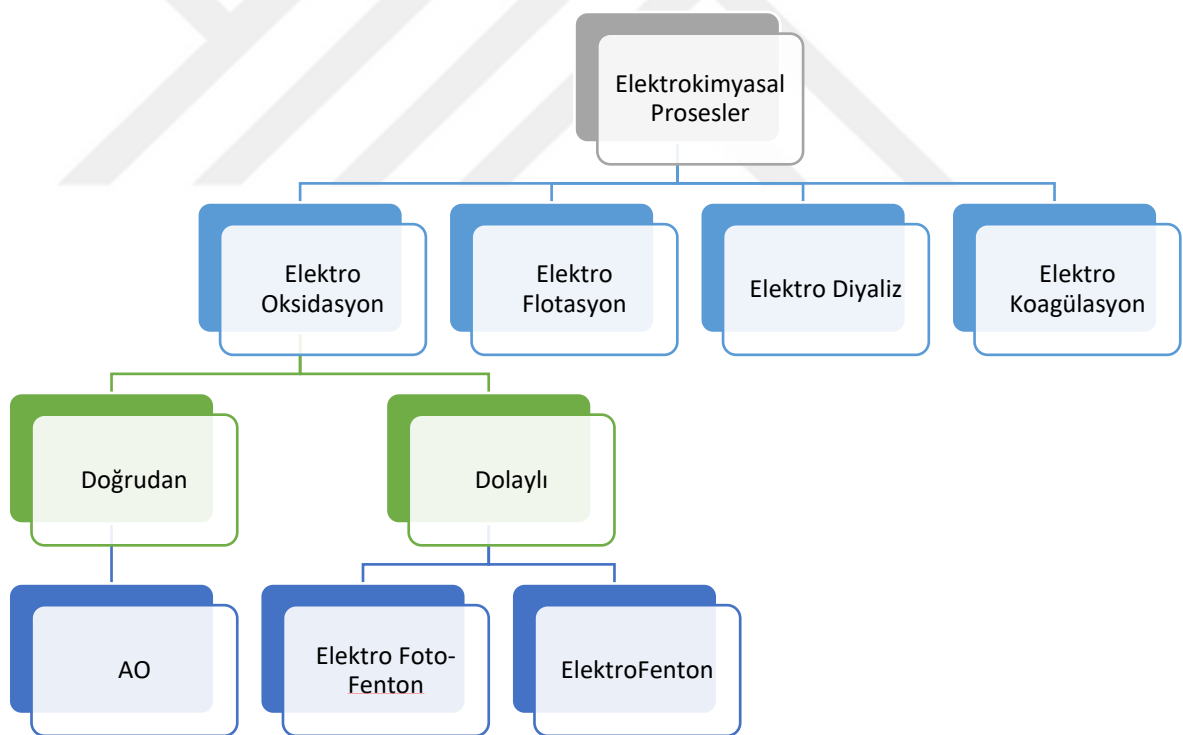
Kullanım amacı	Analjezik, antienflamatuar.
Marka İsimleri	rthrotec, Cambia, Cataflam, Flector, Licart, Lofena...
Kimyasal Formülü	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂
Molekül Ağırlığı	296.16
Suda Çözünürlük	2.37 mg/L 25 °C'de
Cas Numarası	15307-86-5
Pka	4.15
Log(K _{ow})	0.47-4.5
Henry Yasası Sabiti	4,79 × 10 ⁻⁷ Pa m ³ / mol ⁻¹ (25 °C)
Uygulama Alanları	İnsan ve Hayvan
Kullanım Şekli	Cilde oral, rektal ve doğrudan uygulama

Buharlaşacak olan bir maddenin yüzdesi Henry sabitine bağlıdır. DCF için Henry sabiti kısmen düşük olduğundan ($H < 3 \times 10^{-3}$) buharlaşmayı potansiyel bir uzaklaştırma alternatifi olarak değerlendirmemektedir. K_{ow} değeri, organik bileşiklerin hidrofobik ya da hidrofilik bakımından sorpsiyon potansiyelini göstermektedir. Güçlü bir hidrofobik karaktere sahip organik kirleticiler ($\log K_{ow} > 4,5$) yüksek bir ölçüde giderilirken (yaklaşık %85), hidrofilik kirleticiler ($\log K_{ow} < 3,5$) atıksudan zor (<%20) bir şekilde

giderilmektedir. DCF düşük K_{ow} değeri ile sulu fazda kalma eğilimindedir. Buna ek olarak DCF gibi düşük pK_a 'lı bileşiklerin de ağırlıklı olarak sulu fazda olması beklenmektedir [35].

1.5. Elektrokimya

Elektrokimya, iyonlar veya moleküller gibi türler arasında elektron transferini içeren kimyasal süreçlerin incelendiği bilim dalıdır. Bu süreçler genellikle bir elektrot ile iyon içeren bir çözelti arasında gerçekleşir. Elektrokimyanın uygulama alanları içerisinde batarya ve yakıt pilleri [1], sensörler [2], analitik kimya [3] ve elektroliz [4] bulunmaktadır. Elektrokimyanın çevre mühendisliği alanındaki alt dalları ise EO, elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrodializ olarak sınıflandırılabilir. Şekil 1.2’de elektrokimyasal proseslerin çeşitleri verilmektedir.



Şekil 1.2. Elektrokimyasal proses çeşitleri

EO, organik ve inorganik kirleticilerin bir anotta oksitlenerek sudan uzaklaştırılmasını içeren elektrokimyasal bir işlemdir [5,6]. Anot, kirletici maddelerle reaksiyona girerek onları daha küçük, daha az zararlı bileşiklere bölen hidroksil radikalleri üretir. Elektrokimyasal doğrudan ve dolaylı yoldan EO olmak üzere iki gruba ayrılabilir.

Doğrudan elektooksidasyon AO, dolaylı EO ise EF ve elektro Foto-Fenton proseslerine karşılık gelir.

1.5.1. Elektrooksidasyon

EO, organik ve inorganik kirleticilerin bir anotta oksitlenerek sudan uzaklaştırılmasını içeren elektrokimyasal bir işlemdir. Anot, kirletici maddelerle reaksiyona girerek onları daha küçük, daha az zararlı bileşiklere bölen hidroksil radikalleri üretir. EO, farmasötikler, böcek ilaçları ve endüstriyel kirleticiler dahil olmak üzere çok çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılması için kullanılabilir. Ganiyu vd., elektrokimyasal ileri oksidasyon tekniklerini kapsayan literatür taraması gerçekleştirmişlerdir [36]. Çalışmada, EO tekniğinin temelleri ve atıksu giderimindeki kullanımı detaylandırılmaktadır.

1.5.2. Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon, askıda ve çözünmüş katıların yanı sıra ağır metaller ve diğer kirleticilerin çöktürme veya filtrasyon yoluyla giderilebilen topakları oluşturarak atıksudan uzaklaştırılmasını içeren elektrokimyasal bir işlemdir. İşlem, kirletici maddeleri pıhtılaştırmak için metal iyonları salan kurban elektrotların kullanılmasını içerir Butler vd. elektrokoagülasyon ile ilgili kapsamlı bir literatür taraması gerçekleştirilerek, kullanılan farklı tekniklerin optimizasyon metotları ve giderim verimleri kıyaslanmaktadır [37].

1.5.3. Elektroflotasyon

Elektroflotasyon, elektrotlarda gaz kabarcıkları oluşturarak askıda katı maddelerin, yağların ve gresin atıksudan uzaklaştırılmasını içeren elektrokimyasal bir işlemdir. Gaz kabarcıkları, kirletici maddelere yapışır ve bunları, sıyırma veya diğer yöntemlerle su yüzeyine çıkararak yüzdürür. Mota vd. ağır metallerle kirlenmiş toprağın yıkanmasından kaynaklanan atıksuyun arıtımı için elektroflotasyon yönteminin incelenmesi üzerine elektroflotasyonda önemli olan parametreler üzerinde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir ve elektroflotasyon tekniği detaylandırılmıştır [38].

1.5.4. Elektrodializ

Elektrodializ, iyonların sudan seçici olarak belirli iyonların geçmesine izin verirken diğerlerini bloke etmesine izin veren bir zardan geçirilerek çıkarılmasını içeren elektrokimyasal bir işlemdir. İşlem, dönüşümlü olarak katyonların veya anyonların geçmesine izin vererek kirleticilerin sudan çıkarılmasıyla sonuçlanan iki elektrot ve bir dizi zarın kullanılmasını içerir. Gurreri vd., elektrodializ yöntemi özelinde kapsamlı bir literatür çalışması gerçekleştirmişlerdir [39]. Ters elektrodializ, elektrodializ metatez, elektrodeiyonizasyon gibi elektrodializin farklı teknikleri de detaylandırılmıştır.

1.5.5. Elektro-Fenton

Elektro-Fenton (EF), anotta Fe(II)'nin Fe(III)'e oksidasyonu ile hidroksil radikallerinin üretilmesini içeren bir elektrokimyasal süreçtir. Hidroksil radikalleri daha sonra sudaki kirleticilerle reaksiyona girerek onları daha küçük, daha az zararlı bileşiklere ayırır. EF, farmasötikler gibi ayrışmaya karşı dirençli kirleticilerin uzaklaştırılması için özellikle etkilidir. Gökkuş vd., tıbbi atıklardan kaynaklanan atıksuların EF tekniği ile giderimi sağlanmaktadır [40].

1.5.6. Elektrofoto-Fenton

Elektrofoto-Fenton, EF ve fotokatalitik oksidasyonun bir kombinasyonudur. Daha sonra anotta Fe(II)'nin Fe(III)'e oksidasyonu ile hidroksil radikalleri üreten bir fotokatalizörü aktive etmek için bir UV lambasının kullanılmasını içerir. Hidroksil radikalleri daha sonra sudaki kirleticilerle reaksiyona girerek onları daha küçük, daha az zararlı bileşiklere ayırır [41].

1.5.7. Elektrooksidasyon İçin Önemli Parametreler

Elektrot Tipi

Proses verimini etkileyebileceğinden elektrot seçimi önemli bir parametredir. Genel olarak BDD, platin (Pt) ve rutenyum (Ru) gibi malzemeler elektro-oksidasyon için anot olarak kullanılır [42].

Uygulanan Akım Şiddeti

Akım şiddeti, elektrotlardan geçen akım miktarını belirler ve böylece oksidasyon oranını etkiler. Yüksek akım yoğunlukları elektrot pasifizasyonuna ve oksidasyon etkinliğinde azalmaya yol açarken, düşük akım yoğunlukları oksidasyonun tamamlanmamasına neden olabilir [42].

Elektrolit Konsantrasyonu ve pH

Elektrolitin konsantrasyonu ve pH'ı, elektro-oksidasyon işleminin iletkenliğini ve verimini etkiler. Çözelti pH'ı aynı zamanda hedef kirleticilerin reaktivitesini de etkileyebilir [42].

Reaksiyon süresi

Elektro-oksidasyon işleminin süresi, oksidasyon derecesini ve hedef kirleticilerin giderim verimliliğini etkilediği için diğer bir önemli parametredir [42].

Elektrotlar Arası Mesafesi

Anot ve katot elektrotları arasındaki mesafe, elektrik alan şiddetini ve kirleticilerin elektrokimyasal hücrede kalma süresini etkiler [42].

Sıcaklık

Sıcaklık, kirleticilerin çözünürlüğünü ve reaktivitesini etkileyebilir aynı zamanda elektrot reaksiyonlarını ve elektrokimyasal kinetiği de etkileyebilmektedir [42].

1.6. DCF Giderimi İçin Yapılan Çalışmalar

Literatürde DCF ilaç etken maddesinin ileri oksidasyon proseslerinden olan EO hakkında birçok araştırma bulunmaktadır. García-Montoya vd., parasetamol ve DCF ilaç etken maddelerinin, BDD anot ve paslanmaz çelik katodundan oluşan bir reaktör kullanılarak EO ve EF prosesi ile giderimlerinin karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir [43]. Ayrıca giderme sürecinde oluşan yan ürünlerinde ters faz kromatografisi ile incelenmesi amaçlamışlar çalışma sonucunda ise EF/BDD ile AO'un, parasetamolün sulu ortamda mineralizasyonu için çok etkili bir yöntem olduğu gösterilmiştir. Toplam Organik Karbon (TOK) giderimi pH'dan bağımsızdır, çünkü tüm organikler Fenton reaksiyonu yoluyla

OH[•] radikali ile reaksiyona girerek yok edilir. EOx durumunda, DCF ve parasetamol ilaçları için mineralizasyon sürecine NH₄⁻ ve NO₃⁻ iyonlarının salınımı eşlik eder. Akımdaki artış, daha fazla OH üretilmesine ve dolayısıyla daha fazla TOK uzaklaştırılmasına neden olur, ancak bu radikalin daha büyük bir kısmı boşa harcandığından için verimlilik düşer. Davarnejad vd., sodyum DCF ile kontamine olmuş farmasötik atıksuda kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi üzerine beş bağımsız değişkenin etkisini değerlendirerek parametrelerin optimizasyonunu gerçekleştirmişlerdir [44]. Optimizasyon tekniği olarak Yanıt Yüzey Metodu (RSM) kullanılmıştır. Çalışmanın sonucunda DCF yönünden sentetik bir farmasötik atıksu gerçek konsantrasyonda hazırlanmış ve EF tekniği ile arıtılmıştır. Bu süreçte aynı anda beş bağımsız değişken dikkate alınmıştır ve RSM tekniği ile minimum çalışma sayısı belirlenmiştir. BDD ile yapılan deneyde optimum sonuç, 59,68 dakikalık reaksiyon süresinde, 58,47 mA/cm² akım şiddetinde 2.89 pH değerinde, H₂O₂'nin parmasötik atıksuya hacim oranı 0,32 (ml/l), H₂O₂ / Fe⁺² molar oranı 3.60 olarak bulunmuş ve maksimum giderim %97,21 seviyesinde olmakla beraber iyi bir korelasyon elde edilmiştir. Sadeghi vd., DCF'nin sulu çözeltiden giderilmesi için yeni bir katalizör olarak manyetik tek duvarlı karbon nanotüpler (MSWCNT'ler) kullanılarak heterojen EF işlemiyle incelemeler yapmışlardır. Başlangıç pH'sı, akım şiddeti, başlangıç katalizör konsantrasyonu, DCF'nin başlangıç konsantrasyonu ve hava akış hızı gibi parametrelerin DFC giderme ve H₂O₂ 'nin elektrokimyasal üretimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada, DCF'yi gidermek ve H₂O₂ üretmek için sentezlenmiş MSWCNT'leri kullanan yeni bir heterojen EF sistemi kullanılmıştır. Bu çalışmaya göre, heterojen EF sisteminin 20 mA/cm² akım şiddeti, pH 5, 10 mg/L DCF, 1 ml/dk hava optimum koşulları altında DCF'nin parçalanmasında ve H₂O₂'nin elektrokimyasal üretiminde yüksek verimliliğe sahip olduğunu göstermektedir. Verimlilikteki bu artış, H₂O₂'nin elektrokimyasal üretimi için bir partikül elektrotu olarak ve ayrıca H₂O₂'nin OH[•] radikaline ayrışması için heterojen bir katalizör olarak MSWCNT'lerin varlığıyla ilgilidir. MSWCNT'lerin 5 döngüden fazla elektro-katalitik stabilitesi, DCF'nin uzun vadeli elektro-katalitik bozunması için yeniden kullanılabilirlik kapasitesi olduğunu göstermiştir. Deney çalışmasına dayanarak, heterojen EF sisteminde OH[•]'nin ana oksidan olduğu açıklığa kavuşturulmuştur [45]. Enric Birillas vd., DCF ilaç etken maddesinin giderimi için anot malzeme olarak BDD ve platin kullanmışlardır. Doğal pH'larda çalışan araştırmacılar BDD anot kullandıkları deneylerde sistemin alkali olduğunu gözlemlemişler, diğer

tarafından platin anot kullanıldığında ise sistemde asidik şartların hakim olduğunu rapor etmişlerdir. Farklı akım şiddetlerinde deneme yapan araştırmacılar, akım şiddetinin artmasıyla giderim veriminin eklendiğini belirtmektedirler. Destek elektrolit olarak Na_2SO_4 kullanan araştırmacılar, deneysel çalışmalar için 100 ml hacme sahip bir elektrolitik hücre kullanmışlardır. Elektroliz süresinin 120 dakika olarak belirlendiği söz konusu çalışmada %97 TOK giderim verimine ulaşmışlardır[46]. Rosales vd.'de, çözünürlüğün çözelti pH'ı ile yakından ilişkili olduğu farmasötik bir bileşiğin, yani DCF bozunmasına yönelik kapsamlı bir çalışma ortaya konulmuştur. Bu çalışmada araştırmacılar DCF konsantrasyon aralıklarına göre alternatif denemeler yapmak suretiyle deneysel çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Deneysel çalışmalar, 250 mL hacimli bir elektroliz hücresi ile gerçekleştirmiş olup, kirletici konsantrasyonu 7,5 mg/L seçilmiş ve asidik pH koşullarında (çözelti pH değeri <4) gerçekleştirilmiştir. Sonoliz, AO, EF ile gerçekleşen deneylerde, DCF'nin yüksek giderimi elde edilmiştir. Araştırmacılar 140 mg/L gibi yüksek kirletici konsantrasyonunda nötre yakın bir pH değerinde çalışmışlardır. Sonoliz, AO ve heterojen EF için katalizör olarak demir-aljinat küreleri kullanmışlar. Heterojen EF, kirleticilerin giderilmesi için en iyi sonucu veren proses olarak belirlenmiş ve çalışma kapsamında üç yeni kitosan bazlı heterojen katalizör sentezlenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre, optimum koşullar olarak belirlenen 300 mA akım şiddeti, doğal pH değeri ve 120 dakika deney süresi ile yüksek düzeyde DCF bozunması ve mineralizasyon elde edilmiştir. Deney sonucunda %74 TOK giderimi sağlamıştır [47].

Tablo 1.2. Diklofenak Giderim Çalışmaları

pH	Akım Şiddeti (mA)	Anot Malzeme	DCF konsantrasyonu (mg/L)	Destek elektrolit	Reaktör hacmi (mL)	Süre (dak)	Verim	Ref.
3-6	300	BDD	75-100	Na ₂ SO ₄	250	120	TOK %74	[47]
5-8	300	BDD- Pt	175	Na ₂ SO ₄	100	120	TOK %97	[46]
5	20	Ti/RuO ₂	10	-----	500	120	KOI %71,12	[45]
2.98	58,57	BDD	-----	Na ₂ SO ₄	0.4	59.68	KOI %97.21	[44]
3	1,56-6,25	BDD	50-100	Na ₂ SO ₄	4000	180	TOK %80	[43]

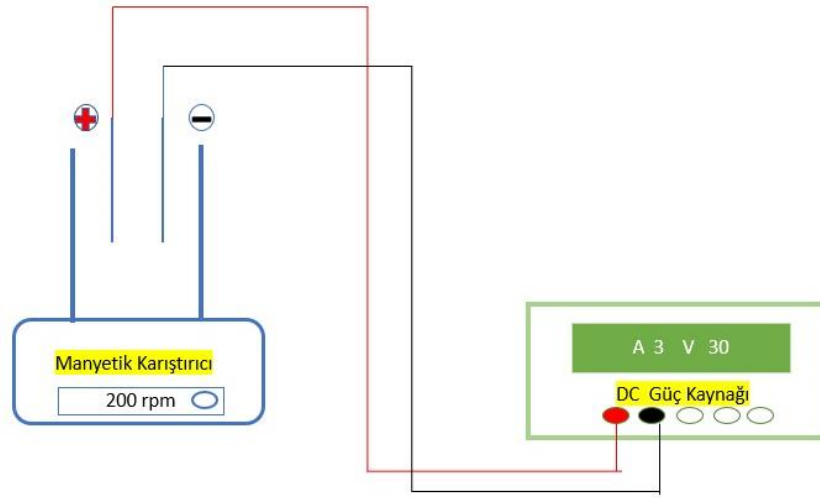
2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

Tez çalışması kapsamında yürütülen deneysel çalışmalar 3 farklı aşamada gerçekleşmiştir. İlk aşamada anot malzeme 100×50×3 mm boyutlara sahip BDD ve katot malzeme olarak 100×50×5 mm boyutlarında grafit levha kullanılarak elektrokimyasal H₂O₂ üretimi denemeleri yapılmıştır. Şekil 2.1’de şematik gösterimi verilen deneysel konfigürasyon kullanılarak elektrokimyasal H₂O₂ üretiminin optimizasyonu yapılmıştır. İkinci aşamada ise değişken konsantrasyonlarda DCF sulu çözeltisinin BDD anot ve grafit katot ile mineralizasyonu incelenmiştir. Son aşamada, DCF giderimi için 3 farklı AO süreci (BDD/Grafit, BDD/Grafit/UV, BDD/Ti) üretimi uygulanarak sistem değişkenlerinin proses performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

2.1. Yöntem

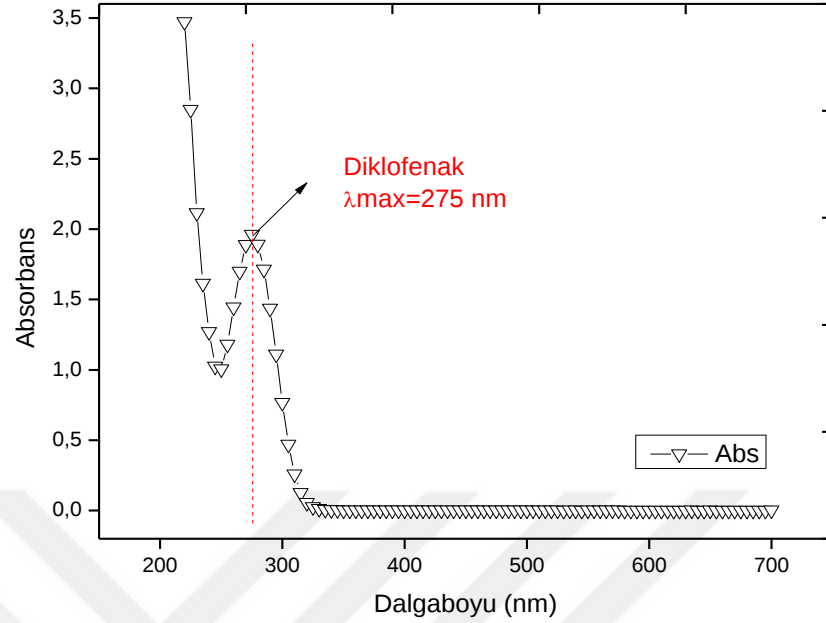
Deneysel çalışmalar süresince AO ile DCF giderimi için EO proses işletme parametreleri için en iyi giderim verimini sağlayan optimum değerlerin tespiti yapılmıştır. Deneysel çalışmalar 100 dakikalık elektroliz süreleri şeklinde planlanmıştır. Elektroliz işlemleri esnasında DCF gideriminin tespiti amacıyla her 10 dakikada bir reaktörden numuneler alınarak spektrofotometrik absorbans ölçümleri yapılmıştır. AO deneysel çalışmaları için kullanılan reaktörün hacmi 375 ml olup, elektroliz işlemi esnasında her 10 dakikada bir reaktörden 3’er mL numune alınmıştır.



Şekil 2.1. Deney Düzeneği

Deneyisel çalışmaların bu adımında, AO prosesinin DCF giderimindeki verimliliğini değerlendirebilmek amacıyla AO üzerine etki eden parametreler için düzey aralıkları belirlenmiştir. AO prosesi için çalışmaya konu olan önemli işletme parametreleri pH, akım, hava debisi, DCF konsantrasyonu ve destek elektrolit konsantrasyonudur. Belirlenen bu parametreler için bir takım ön denemeler yapılarak çalışma aralıkları tespit edilmiştir.

Deneyisel çalışmalarda DCF konsantrasyonunun zamana bağlı azalışını izleyebilmek için spektrofotometrede absorbans ölçümleri yapılmıştır. Bu amaçla DCF için 190-700 nm arasında dalga boyu taraması gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.2). 200 μ M DCF konsantrasyonu için yapılan dalga boyu taramasında numuneler için kullanılacak olan dalga boyu 275 nm olarak tayin edilmiştir.



Şekil 2.2. DCF Dalga Boyu Taraması

Şekil 2.2.'de DCF'nin dalga boyu taraması yapılmış olup pik verdiği nokta 275 nm olduğu görülmektedir.

2.2. Deneysel Çalışmalar

2.2.1. Elektrokimyasal H₂O₂ Üretimi

Çalışmanın bu aşamasında AO reaksiyonlarında grafit katot malzeme kullanılarak elektrokimyasal H₂O₂ üretimini arttırmak amacıyla sistem işletme koşulları idealize edilmiştir. AO çalışmalarında olduğu gibi anot malzeme olarak 100×50×3 mm boyutunda BDD ve katot malzeme olarak 100×50×5 boyutlarında grafit levha elektrot kullanılmıştır. Elektrotlar, DC güç kaynağına bağlanarak elektrokimyasal çalışmalar sabit akım koşullarında yürütülmüştür. Deneyler 450 ml hacme sahip bir elektroliz hücresinde gerçekleştirilmiştir. Reaktörde bulunan çözeltiye iyonik şiddeti sağlamak amacıyla 25 mM-100 mM konsantrasyon aralıklarında Na₂SO₄ ilave edilmiştir. Deneylerde reaksiyon ortamına 0.1 L/dak-0.7 L/dak seviyelerde O₂ verilmiştir. Homojenize edilmiş bir çözelti elde edilebilmesi amacıyla, IKA C-MAG HS 7 marka manyetik karıştırıcı ile 200 rpm'de sürekli karıştırılmıştır. Çalışmalar boyunca tüm deney süreleri 100 dk olacak şekilde elektroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Deney sistemi üzerinde, pH, akım, destek elektrolit konsantrasyonu, hava debisi parametreleri üzerinde farklı denemeler

yürütülmüştür. Deneysel çalışmada, pH 2-5, akım şiddeti 30-70 mA, destek elektrolit konsantrasyonu 25-100 mM ve hava debisi için ise 0,1 - 0,7 L/dak aralık değerleri belirlenmiş olup grafit ve BDD elektrot konfigürasyonu ile her parametre için ayrı deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Çalışmalarda uygulanan elektroliz süresi 100 dakika olup 10 dakikada bir numune alınarak spektrofotometrede üretilen H_2O_2 nin artış hızını görmek amacıyla spektrofotometrik ölçümler yapılmıştır. Grafit ve BDD levhaların kullanıldığı deneysel düzenek Şekil 2.3’de verilmektedir,



Şekil 2.3. Elektrokimyasal Denemelerin Gerçekleştirildiği Deneysel Düzenek

Elektrokimyasal H_2O_2 üretimi işlemleri Hach Lange DR600 marka spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. H_2O_2 çözeltisi, potasyum titanyum oksalat ve sülfürik asit çözeltileri hazırlanmıştır. Akabinde kalibrasyon için 10 adet balon joje kullanılarak, sırasıyla her birine 1 ml sülfürik asit, 0,8 ml titanyum oksalat ve 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 mg/l H_2O_2 ve ara stok elde etmek için hesaplanan miktarlarda H_2O_2 çözeltisi eklenmiştir. Her bir balon jojeden 3 ml alınarak spektrofotometrede kalibrasyon yapılmıştır. Hazırlanan kimyasalları ve sarı renkli H_2O_2 çözeltileri Şekil 2.4’de verilmektedir.



Şekil 2.4. Elektrokimyasal olarak üretilen H_2O_2 miktarının Spektrofotometre de ölçümü İçin Gerekli Kimyasal Çözeltiler ve H_2O_2 Çözeltileri. a) Kalibrasyon için kullanılan farklı konsantrasyonlarda H_2O_2 çözeltileri b) Titanyum oksalat çözeltisi c) H_2O_2 stok çözeltisi d) Sülfürik asit çözeltisi

2.2.2 Anodik Oksidasyon

AO deneylerin de kullanılan dikdörtgen şeklindeki reaktör pleksiglass malzemeden yapılmış olup $10 \times 8 \times 7$ cm boyutlarına sahiptir. Deneyler 3 farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak anot malzeme olarak $100 \times 50 \times 3$ mm boyutlara sahip BDD anot kullanılmıştır. Katot malzeme olarak ise $100 \times 50 \times 5$ mm ölçülere sahip grafit levha tercih edilmiştir. İkinci aşama deneyde anot malzeme olarak BDD kullanılmış olup, $100 \times 50 \times 3$ mm boyutlara sahiptir. Katot malzeme olarak $100 \times 50 \times 5$ mm boyutunda titanyum levha tercih edilmiştir. Üçüncü aşama deneylerde ise ilk aşama deneydeki elektrotlar kullanılmış ve buna ek olarak sisteme UV lamba eklenmiş ve diğer

deneylerden farklı olarak karanlık ortamda (sadece UV ışığının etkisini görebilmek amacıyla) deneyler yapılmıştır. Bütün deneyler de GW Intek 3600 marka dijital güç kaynağı kullanılmış olup, deneysel çalışmalar sabit akım koşullarında gerçekleştirilmiştir. DCF giderimini sağlamak amacıyla AOda iletkenlik için kullanılan stok destek elektrolit konsantrasyonu 2 M Na_2SO_4 olacak şekilde hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalar süresince pH denemeleri yapılırken pH ayarlamaları için stok 1 N NaOH ve 1 N H_2SO_4 çözeltileri hazırlanarak bunların seyreltik çözeltileri kullanılmıştır. AO deneysel çalışmalarında çözelti ortamının homojen olması amacıyla IKA C-MAG HS7 marka manyetik karıştırıcı ile 200 rpm de sürekli karıştırma işlemi uygulanmıştır. Deney başında ve örnekler alınırken sistemin pH ölçümü WTW 3210 marka cihaz ile ölçülmüş, sıcaklık ve iletkenlik Hach Lange HQ30D multiparametre ölçer ile ölçülmüştür. Deneylerde pH olarak pH 6-pH 9, Akım olarak 70mA-200 mA, Hava Akış hızı olarak; 0,1 l/dak-0,7 l'dak, Destek elektrolit konsantrasyonu olarak; 75 mM-200 mM, DCF konsantrasyonu olarak ise; 75 μM - 200 μM aralıklarında denemelerle çalışma oda sıcaklığında gerçekleştirilip optimum koşullar için deneyler yapılmıştır. Şekil 2.5'te deney düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Elektrokimyasal Deney Düzeneğine Ait Genel Görünüm

Deneysel çalışmalarda optimum koşullar sağlandıktan sonra BDD/Grafit, BDD/Titanyum ve BDD/Grafit/UV deneylerinin karşılaştırılması için TOK analizleri de Shimadzu TOK-L marka bir TOK cihazı kullanılarak yapılmıştır. Aynı zamanda ilaç

etken madde mineralizasyon değerlerini yorumlayabilmek amacıyla Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (TAUM) HPLC analizleri yapılmıştır.

2.3 Kullanılan Kimyasallar

AO deneylerinde pH ayarlamaları için sülfürik asit (Merck %97) ve sodyum hidroksit kullanılmıştır. Elektrokimyasal H_2O_2 üretimi denemelerinde ve DCF gideriminde Na_2SO_4 (Merck %99) destek elektrolit olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal olarak üretilen H_2O_2 miktarlarının ölçümünde potasyum titanyum oksalat (Alfa Aesar) ve sülfürik asit kullanılmıştır.

2.3.1 Kullanılan Kimyasalların Hazırlanışı

Destek Elektrolit (Na_2SO_4)

2 M Na_2SO_4 hazırlamak için 142,04 gr sodyum sülfat hassas terazide ölçülmüştür. 500 ml'lik balon jojeye eklenip saf su ile çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti aşırı doğun bir çözelti olacağı manyetik karıştırıcıda 35 °C sabit sıcaklık uygulanarak çözünürlüğü arttırılıp karıştırma uygulanarak homojen hale getirilmiştir.

Sodyum Hikroksit ($NaOH$)

1 N H_2SO_4 Hazırlamak için 2.8 ml sülfürik asit pipetle ölçölüp 100 ml'lik balon jojeye saf su ile eklenerek manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözelti hazırlanmıştır

Sülfürik Asit (H_2SO_4) (pH ayarlaması için kullanılan)

1 N H_2SO_4 hazırlamak için 2.8 ml sülfürik asit pipetle ölçölüp 100 ml'lik balon jojeye saf su ile eklenerek manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözelti hazırlanmıştır.

Sülfürik Asit (H_2SO_4) (H_2O_2 için kullanılan)

Çözeltinin hazırlanması için 5 ml sülfürik asit pipetle ölçölüp 250 ml'lik balon joje içerisinde hazırlanmıştır. Manyetik karıştırıcı kullanılarak tam çözünürlük elde edilene kadar karıştırma işlemi uygulanmıştır.

Potasyum Titanyum Oksalat

Çözelti içerisinde üretilen H_2O_2 konsantrasyonlarının ölçümü için kullanılan titanyum oksalat hidrojen peroksit ile sarı renkli kompleksler vermekte ve 600 nm dalga boyunda H_2O_2 konsantrasyonun tayin edilmesini sağlamaktadır. Titanyum oksalat stok çözeltisinin hazırlanması için 12,500 g potasyum titanyum oksalat hassas terazi ile ölçülmüştür. 250 ml'lik balon jojeye saf su ile eklenip manyetik karıştırıcıda tam çözünme sağlanana kadar karıştırılır.

H_2O_2 Stok ve Ara Stokların Hazırlanışı

Bu çözeltilerin hazırlanması için öncelikle 1.130 g/L saf H_2O_2 ana çözeltisinden, 1 ml H_2O_2 alınıp saf su ile 1 l'ye tamamlandığında 1,130 mg/l'lik bir stok hazırlanmış olmaktadır. Çalışmada ayrıca 100 ml'lik balon jojelere ara stoklar da hazırlanmıştır.

3. BÖLÜM

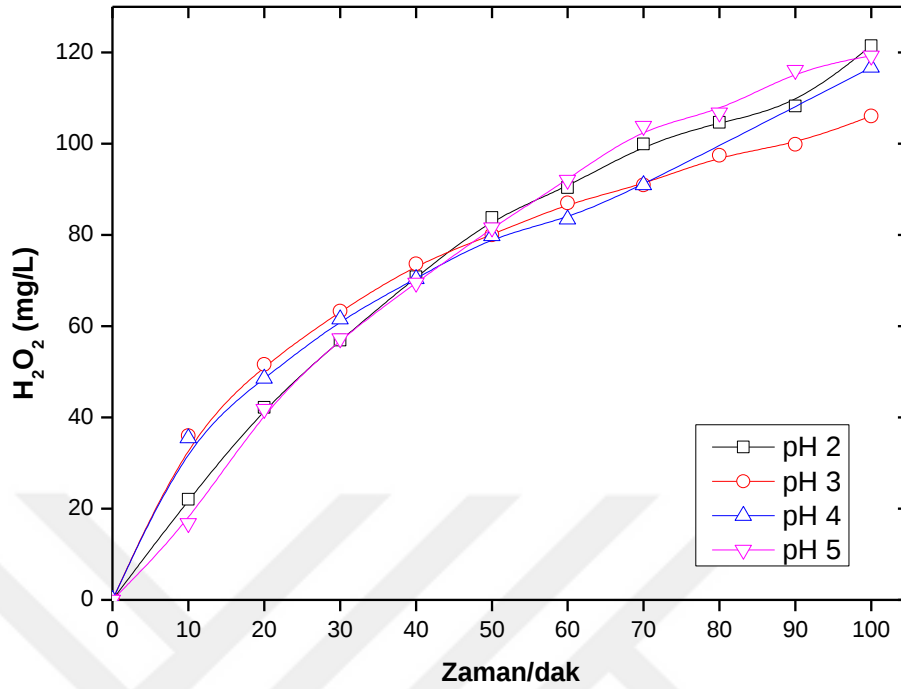
BULGULAR

3.1 Elektrokimyasal Olarak H₂O₂ Üretim Çalışmalarına Ait Bulgular

Tez çalışması kapsamında H₂O₂ üretimi için farklı pH, akım şiddetleri, destek elektrolit konsantrasyonları ve saf O₂ hava akış hızlarında elektroliz işlemleri uygulanmıştır. Bu denemelerde BDD anot ve grafit katot elektrot çifti kullanılmıştır. Çalışma saf su ortamında gerçekleştirilmiş olup grafitin katot malzeme olarak H₂O₂ üretim kapasitesi araştırılmıştır.

3.2 Hidrojen Peroksit (H₂O₂) Üretiminde pH'nın Etkisi

Çalışma kapsamında pH'ın en uygun değerlerinin belirlenmesi için katot materyali olarak grafit ve anot malzeme olarak BDD anot kullanılarak pH 2-5 aralığında elektrokimyasal H₂O₂ üretimleri incelenmiştir. Reaktör içeriğinde 450 ml saf su hacmi ile 100 dakikalık elektroliz süresinde, 60 mA akım, 0,1 hava akış hızı ve 50 mM destek elektrolit kullanılarak elektroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Belirtilen şartlarda denemelere ait sonuçlar Şekil 3.1'de verilmektedir.

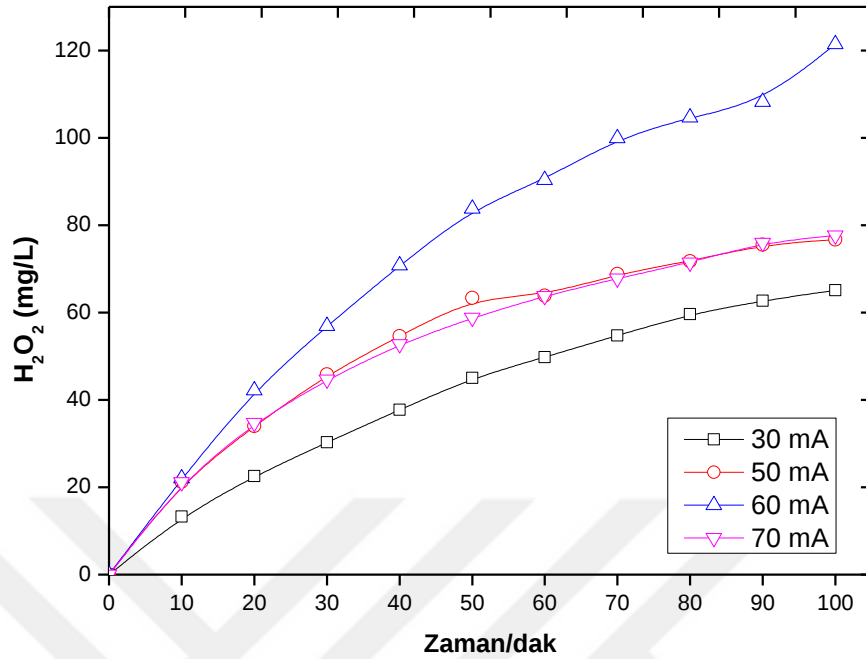


Şekil 3.1. Grafit ile Farklı pH değerlerinde H₂O₂ üretimi

Şekil 3.1'e bakıldığında elektrokimyasal proses ile grafit katoda uygulanan tüm pH değerlerinde H₂O₂ üretimi gerçekleşmiştir. Deneyler süresince bütün pH değerlerinde H₂O₂ miktarı lineer şekilde artış göstermektedir. Ancak pH 2'de en iyi H₂O₂ konsantrasyonlarını elde edildiği anlaşılmaktadır. Sonuç olarak pH 2'de 100 dakikalık elektroliz süresinde ve belirtilen deneysel koşullar altında 121,48 mg/L H₂O₂ üretilmiştir.

3.3 Hidrojen Peroksit (H₂O₂) Üretiminde Akım Şiddetinin Etkisi

Deneysel çalışmalarda bu aşamada akım şiddetinin optimum değerlerinin belirlenmesi amacıyla katot materyali olarak grafit kullanılmış olup, anot olarak ise BDD tercih edilmiştir. Elektrokimyasal H₂O₂ üretimi için 30 - 70 mA aralığında farklı akım şiddeti değerleri araştırılmıştır. 450 etkin çözelti hacmi ile 100 dakikalık elektroliz süresinde, pH 2, 0,1 L/dak hava akış hızı ve 50 mM destek elektrolit konsantrasyonu olacak şekilde işletme parametreleri sabit tutulmak üzere elektrokimyasal H₂O₂ üretim miktarları incelenmiştir. Belirtilen şartlarda denemelere ait sonuçlar Şekil 3.2'de verilmektedir.

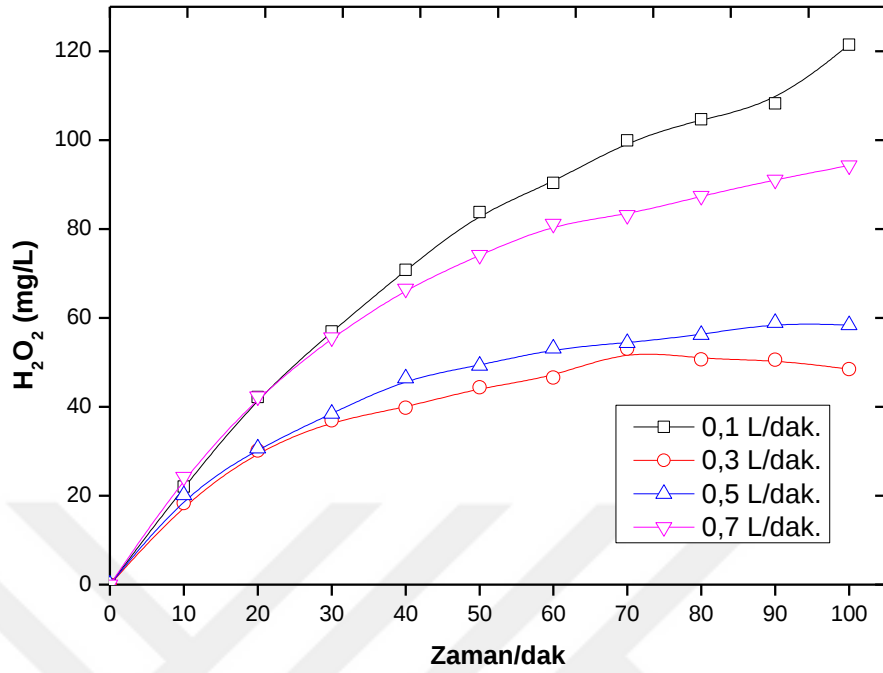


Şekil 3.2. Grafit ile farklı akım şiddeti değerlerinde H_2O_2 üretimi

Şekil 3.2’de H_2O_2 üretimi için önemli işletme parametrelerinden birisi olan akım şiddetine ilişkin sonuçlar verilmektedir. Çalışma kapsamında farklı akım şiddeti değerlerinde denemeler yapılmıştır. Elektroliz süresinde araştırılan her akım değerinde H_2O_2 üretimi söz konusudur ancak bu değerlerden 60 mA akım şiddeti değeri en yüksek H_2O_2 üretimi sağlamıştır. Elde edilen deneysel sonuçlara bakıldığında 60 mA akım şiddeti değerinde 121,48 mg/L H_2O_2 üretiminin gerçekleştiği görülmektedir.

3.4. Hidrojen Peroksit (H_2O_2) Üretiminde Hava Akış Hızının Etkisi

Hava akış hızının H_2O_2 üretimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla 0,1 - 0,7 mg/L aralığında farklı hava akış hızları ile elektroliz işlemleri yürütülmüştür. Çözelti hacmi 450 mL olacak şekilde 100 dakikalık elektroliz süresinde, pH 2, 60 mA akım şiddeti değerinde ve 50 mM destek elektrolit konsantrasyonu ile deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. Belirtilen şartlarda denemelere ait sonuçlar Şekil 3.3.’de verilmektedir.



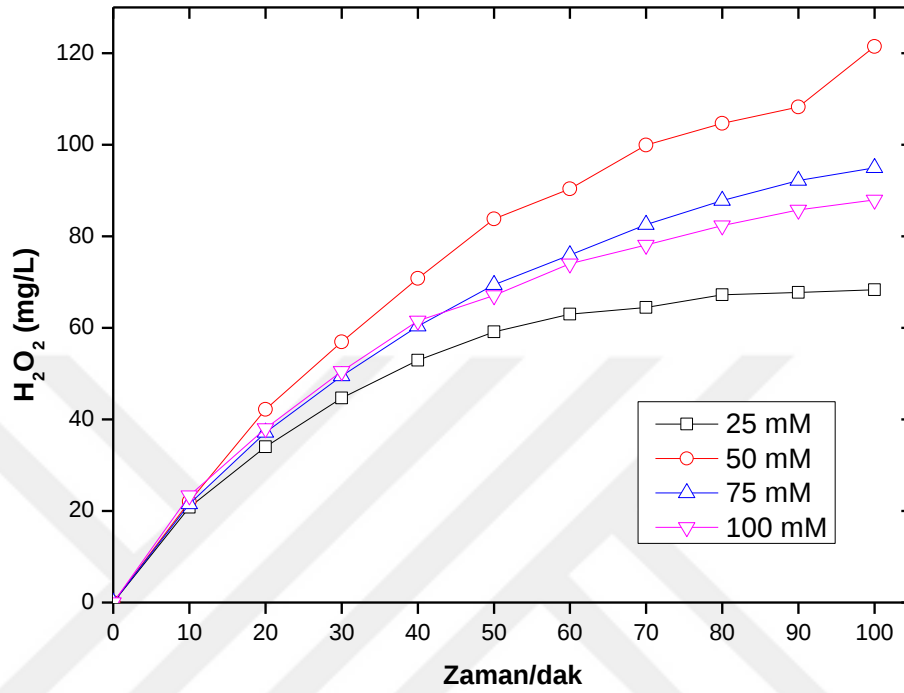
Şekil 3.3. Farklı Hava Akış değerlerinde H_2O_2 üretimi

Şekil 3.3.'de grafit katot yüzeyinde uygulanan tüm saf O_2 hava akış debisi değerlerinde elektrokimyasal H_2O_2 üretiminin gerçekleştiği görülmektedir. Elektroliz işlemi süresince hava akış hızına bağlı olarak her farklı değerde de hidrojen peroksit üretiminin lineer olarak artış gösterdiği anlaşılmaktadır. En yüksek H_2O_2 üretimi ise 0,1 L/dk hava akış hızında ve daha önce belirtilen işletme koşullarında elde edilmiştir. Şekil 3.3'te de görüleceği üzere, 100 dakikalık elektroliz işlemi sonucunda optimum işletme koşullarında grafit katot ile elde edilen maksimum hidrojen peroksit konsantrasyonu 121,48 mg/L'dir.

3.5. Hidrojen Peroksit (H_2O_2) Üretiminde Destek elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi

Destek elektrolit konsantrasyonunun optimum işletme koşullarında proses performansına etkisinin belirlenmesi amacıyla grafit katot ve BDD anot çifti elektrot konfigürasyonu olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal H_2O_2 üretimi için 25 -100 mM aralığında değişken destek elektrolit konsantrasyonlarında H_2O_2 üretim miktarları araştırılmıştır. Reaktör içerisindeki etkin çözelti hacmi 450 ml ve 100 dakikalık elektroliz süresinde pH 2, 60 mA akım şiddeti ve 0,1 L/dak hava akış hızı koşullarında elektroliz çalışması gerçekleştirilmiş ve 10 dakika aralıklarla numuneler alınarak H_2O_2 konsantrasyonlarının ölçümü

yapılmıştır. Belirtilen deneysel koşullarda yürütülen elektroliz işlemine ait H_2O_2 verileri Şekil 3.4.'de gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Farklı destek elektrot konsantrasyonlarında H_2O_2 üretim değerleri

Şekil 3.4.'de verildiği üzere grafit katodun uygulanan tüm destek elektrolit konsantrasyonlarında ve elektroliz süresi ile artan şekilde, belirli miktarlarda H_2O_2 üretimi sağladığı görülmektedir. Ancak H_2O_2 üretimi açısından en iyi değerler 50 mM destek elektrolit konsantrasyonu ile elde edilmiştir. Şekil 3.4.'den de görüldüğü gibi özellikle tüm destek elektrolit konsantrasyonlarında H_2O_2 üretimi gerçekleşmesine rağmen optimum 50 mM destek elektrolit konsantrasyonu uygulanarak gerçekleştirilen deneyde, elektroliz süresi boyunca H_2O_2 üretiminde elektroliz süresine bağlı olarak lineer bir artış söz konusudur. Elektrooksidasyon proseslerindeki reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi için çözeltinin yeterli düzeyde iletkenlik değerine sahip olması gerekmektedir. Destek elektrolitin çok düşük konsantrasyonları iletkenlik açısından yetersiz kalacağından dolayı daha yüksek bir potansiyel fark gerektirmektedir. Başka bir deyişle destek elektrolit doğrudan sistem enerji tüketimlerini etkilemektedir. Konu ile ilgili literatür araştırmalarının sonuçları, göstermektedir ki, elektriksel iletkenliğin yetersiz olması halinde elektrokimyasal sistem gerekenden daha yüksek bir enerjiye

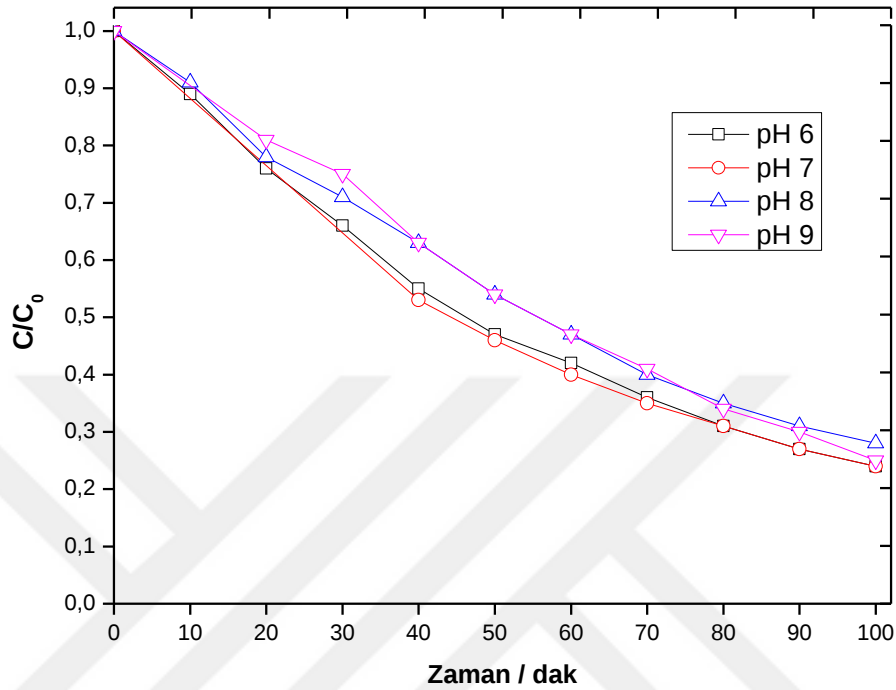
ihtiyaç duymaktadır[48]. Bu yüzden elektriksel iletkenliği artırmak ve enerji gereksinimini düşürmek amacıyla çözelti ortamına destek elektrolit ilavesi elektrooksidasyon prosesi için yaygın olarak kullanılan bir çözüm yoludur. Bu durumda çözeltiye eklenen destek elektrolit konsantrasyonu, elektrooksidasyon proses performansını belirleyen önemli parametrelerden birisidir. Karbon esaslı bir katot malzeme kullanılarak H_2O_2 üretimi yapılan çalışmalarda katot potansiyelinin doğrudan H_2O_2 üretimi açısından önemli etkiye sahip olduğu gözlenmektedir [49]. Elektrokimyasal işlemlerde, çözelti ortamında destek elektrolit konsantrasyonunun gereğinden fazla veya az olması halinde ihtiyaç duyulan katot potansiyeline ulaşmak zorlaşmakta ve sonuç olarak H_2O_2 üretimine olumsuz etki yaratmaktadır [50].

3.6. AO ile DCF Giderimi Üzerine pH'nın Etkisinin İncelenmesi

AO ile ilgili çalışmalar incelendiğinde pH'ın sistem üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bazı çalışmalarda AO prosesinin alkali ortamlarda yürütüldüğü belirtilirken, bazı çalışmalarda ise asidik ortamlarda prosesin daha verimli işletilebildiği ne dair literatürde çelişkili sonuçlar mevcuttur. Aslında bu durum arıtılacak kirleticide kimyasal yapısı ile ilgili bir durumdur. Literatür çalışmaları incelendiğinde, sulu çözeltilerden diklofenak giderimi için çeşitli elektrokimyasal proseslerin kullanıldığı görülmektedir. Elektro-Fenton gibi asidik pH değerlerinde ($pH \leq 3$) gerçekleştirilen prosesler diklofenak giderimi için verimli değildir. Diklofenak ilaç etken maddesinin asidik pH değerlerinde çözünürlük değerlerinde önemli değişiklikler meydana gelebilmektedir. Sonuç olarak spektrofotometrik ölçümlerde dalgalanmalara sebep olabilmektedir. Literatür çalışmalarında genel olarak Diklofenak ilaç etken maddesinin sulu çözeltisinin doğal pH değerlerinde AO ile gideriminin yapıldığı göze çarpmaktadır[51,52]. Buna ek olarak bazı çalışmalarda ise proses performansının pH değişimleri ile önemli ölçüde etkilenmediğinin belirtildiği rapor edilmektedir [53].

Tez çalışması kapsamında yürütülen deneysel çalışmalarda ilk olarak pH parametresinin proses verimi üzerindeki etkisini araştırmaya yönelik çeşitli ön denemeler yapılmıştır. En uygun çözelti pH değerinin belirlenebilmesi amacıyla pH 6-9 aralığında farklı değerler uygulanarak en yüksek diklofenak gideriminin elde edildiği pH değeri araştırılmıştır. Optimum pH değerinin belirlenmesi amacıyla 200 μM sabit kirletici konsantrasyonunda (DFC), 150 mA akım şiddeti, 75 mM destek elektrolit konsantrasyonu ve 0,5 L/dak hava

akış hızı değerlerinde AO çalışmaları yürütülmüştür. Optimum pH değerinin tespiti amacıyla gerçekleştirilen denemelere ilişkin bulgular Şekil 3.5’de verilmektedir.



Şekil 3.5. AO prosesi ile diklofenak giderimi için çözelti pH'sının sistem performansı üzerine etkisi.

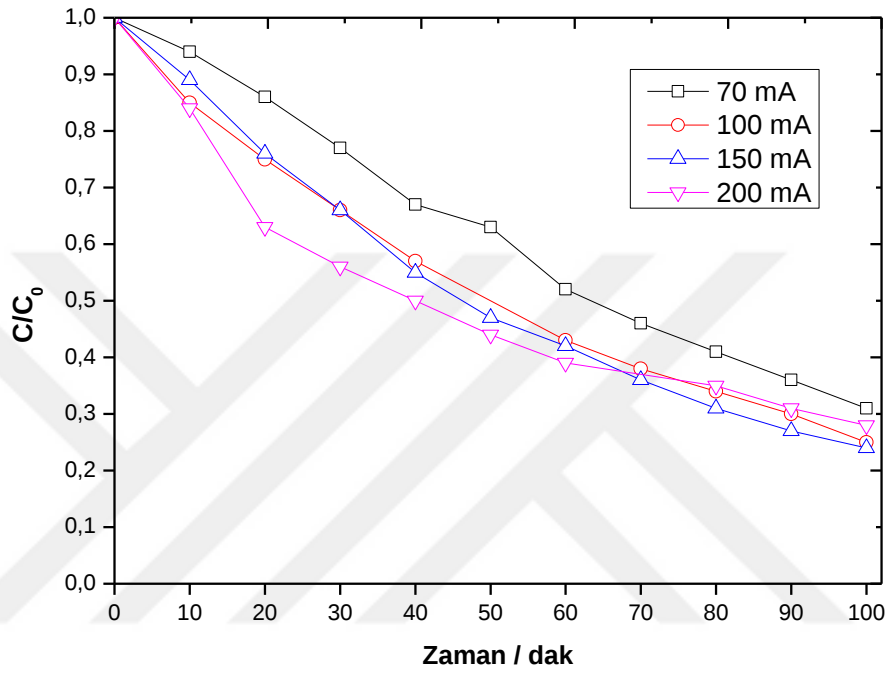
Şekil 3.6'ya bakıldığında DFC giderim verimlerinin çözelti pH değeri ile değişim gösterdiği anlaşılmaktadır. Fakat özellikle doğal pH değerlerinde diklofenak gideriminin daha iyi olduğu görülmektedir. Alkali şartlarda pH'nın değişmesi anodik oksidasyon verimini önemli ölçüde etkilemediği görülmektedir[54].

pH parametresi üzerinde gerçekleştirilen deneysel sonuçlar göz önüne alındığında AO prosesi ile DFC giderimi için en iyi pH değerinin 6 olduğu anlaşılmaktadır (%82 diklofenak giderimi).

3.7. AO ile DFC Giderimi Üzerine Uygulanan Akım Şiddeti Etkisinin İncelenmesi

AO prosesi ile diklofenak giderimi açısından diğer bir önemli bir parametre olan akım şiddeti değerinin proses performansı üzerindeki etkisini araştırmaya yönelik bir seri deneysel çalışma yürütülmüştür. Akım şiddeti değerleri için en iyi giderim veriminin belirlenmesi amacıyla 70200 mA aralığında değişen değerlerde akım şiddeti uygulanarak en yüksek DFC gideriminin elde edildiği akım şiddeti değeri belirlenmeye çalışılmıştır.

Diğer işletme parametreleri ve değerleri ise 200 μ M başlangıç DFC konsantrasyonu, pH 6, 75 mM destek elektrolit konsantrasyonu ve 0,5 L/dak hava akış hızı olacak şekilde sabit tutularak çalışmalar yürütülmüştür. En uygun akım şiddeti değerinin belirlenmesine yönelik denemelere ilişkin bulgular Şekil 3.6'da gösterilmektedir.

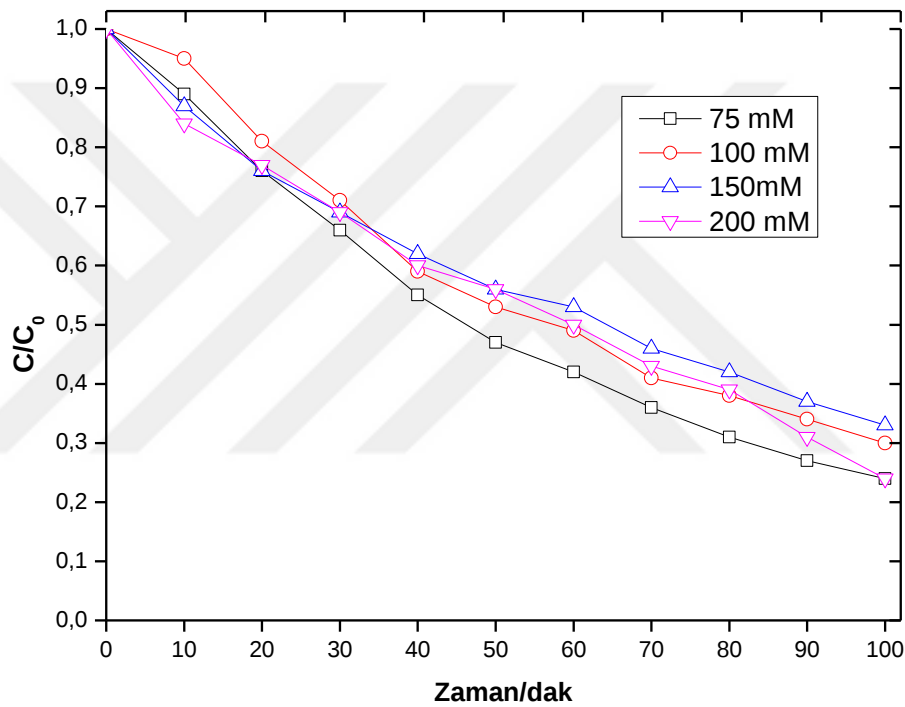


Şekil 3.6. AO prosesi ile DFC gideriminde uygulanan akım şiddeti değerinin proses performansı üzerine etkisi.

DFC ilaç etken maddesinin AO prosesi ile giderimi sonuçlarına bakıldığında, akım şiddeti değerlerindeki artışın kirletici giderim verimleri üzerine pozitif bir katkısı olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 3.6). Bu durum artan akım şiddeti değerlerinde anot yüzeyinde oluşan farklı radikal türlerinin varlığı (hidroksil radikali, süper oksit anyonu, hidroperoksil iyonu) ile açıklanabilir. Kullanılan anot malzeme ve geometrik yapısı, oluşan radikal miktarlarını doğrudan etkilemektedir. BDD gibi etkili anot malzemelerin daha yüksek radikal oluşumuna neden olduğu bilinmektedir. Şekil 3.6' da görüldüğü üzere uygulanan akım şiddeti değerinin 150 mA seçilmesi halinde %82 DFC giderimi elde edilmiştir.

3.8. AO ile DCF Giderimi Üzerine Destek elektrolit Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi

DFC giderimi üzerinde çözelti ortamındaki destek elektrolit konsantrasyonunun etkisini belirlemeye yönelik bir seri deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 150 mA sabit akım şiddeti değerinde 75 -200 mM aralığında farklı destek elektrolit konsantrasyonları uygulanarak en uygun destek elektrolit konsantrasyonu araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar esnasında DFC konsantrasyonu 200 μ M, pH 6, akım şiddeti 150 mA ve hava akış hızı 0,5 L/dak olacak şekilde diğer işletimsel parametreler sabit tutulmuştur. Destek elektrolit konsantrasyonu ile ilgili bulgular Şekil 3.7’de verilmektedir.

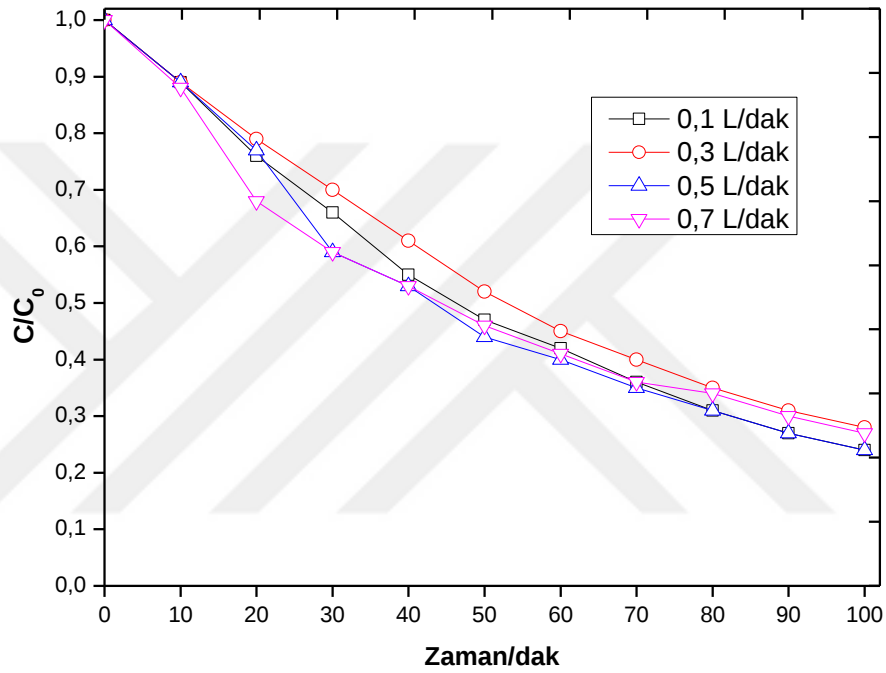


Şekil 3.7. Diklofenak gideriminde destek elektrolit konsantrasyonunun anodik oksidasyon verimi üzerine etkisinin araştırılması

Şekil 3.7’ye bakıldığında 100 dakikalık elektroliz süresinde en iyi giderim verimini sağlayan destek elektrolit konsantrasyonunun 75 mM Na_2SO_4 olduğu anlaşılmaktadır. Optimum destek elektrolit konsantrasyonu olan 75 mM Na_2SO_4 konsantrasyonu ile yürütülen deneysel çalışmada 200 μ M başlangıç DFC konsantrasyonunun %82 oranında giderilebildiği görülmektedir (Şekil 3.8). Uygulanan diğer destek elektrolit konsantrasyonlarında ise nispeten benzer arıtım verimleri elde edilmiştir.

3.9. AO ile DCF Giderimi Üzerine Hava Akış Hızının Etkisinin İncelenmesi

Hava akış hızının sistem üzerindeki etkisini belirlemeye yönelik 0,1 - 0,7 L/dak şeklinde farklı hava akış hızları uygulanarak en iyi DFC giderimi sağlayan hava akış hızı değeri araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda diğer değişkenler ise DFC konsantrasyonu 200 μ M, pH 6, akım şiddeti 150 mA ve destek elektrolit konsantrasyonu 75 mM olarak sabit tutulmuştur. Farklı hava akış hızı değerlerinde elde edilen DFC giderim verimleri Şekil 3.8’de verilmektedir.



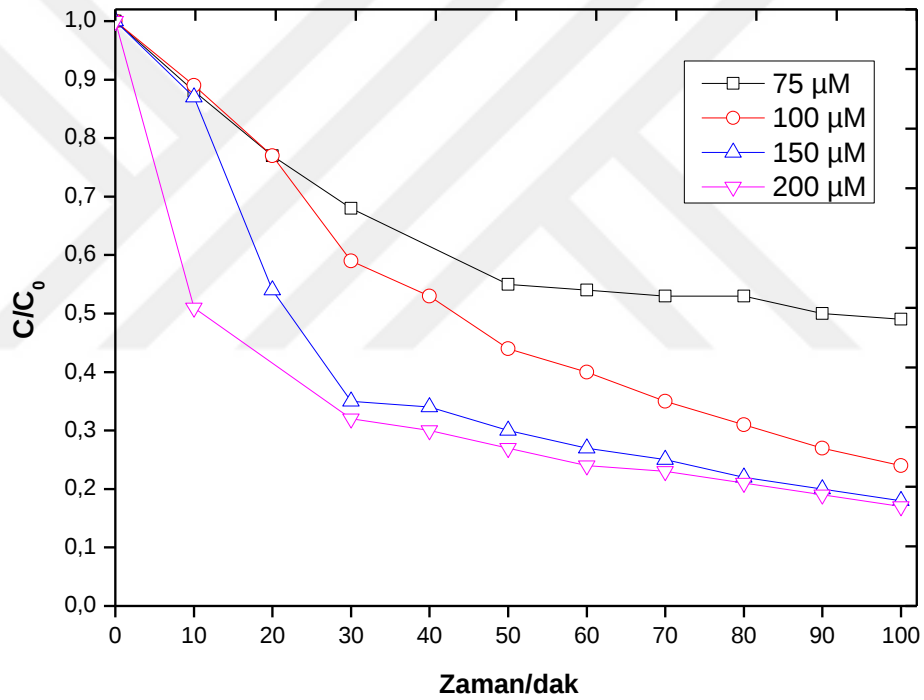
Şekil 3.8. AO prosesi ile DFC gideriminde hava akış hızının proses performansı üzerine etkisi.

Şekil 3.8.’de DFC ilaç etken maddesinin gideriminin hava akış hızı ile değişimi verilmektedir. Katot malzeme olarak grafitin ürettiği H_2O_2 , AO proses performansına pozitif katkı sağlamıştır. Hava akış hızları denemelerinde birbirine yakın sonuçlar elde edilmiş olsa da 0,5 L/dak hava akış hızında en yüksek %82 DFC giderim verimi elde edilmiştir.

3.10. AO Prosesi ile DFC Giderimi Üzerine Kirletici Konsantrasyonunun Etkisi

Kirletici konsantrasyonu diğer tüm arıtım proseslerinde olduğu gibi giderim performansını doğrudan etkileyen bir parametredir. Özellikle endüstriyel anlamda endüstriyel işletmelerin atıksularındaki kirletici konsantrasyonları günlük hatta saatlik

olarak bile önemli değişiklikler gösterebilmektedir. Bu nedenle işletme parametreleri başlıkları altında kirletici konsantrasyonu da araştırılması gereken önemli bir değişkendir. Kirletici konsantrasyonunun (DFC) genel proses performansı üzerindeki etkisini araştırmaya yönelik 75 - 200 μM değişen başlangıç DFC konsantrasyonları uygulanarak AO prosesi ile en uygun giderim veriminin elde edildiği DFC konsantrasyonu belirlenmeye çalışılmıştır. Deneysel çalışmalarda değerleri sabit tutulan diğer parametreler ve değerleri ise başlangıç çözelti pH'ı 6, 150 mA akım şiddeti, 0,5 L/dak hava akış hızı ve 75 mM destek elektrolit (Na_2SO_4) olacak şekilde çalışmalar yürütülmüştür. DFC konsantrasyonu ile ilgili bulgular Şekil 3.9'da verilmektedir.



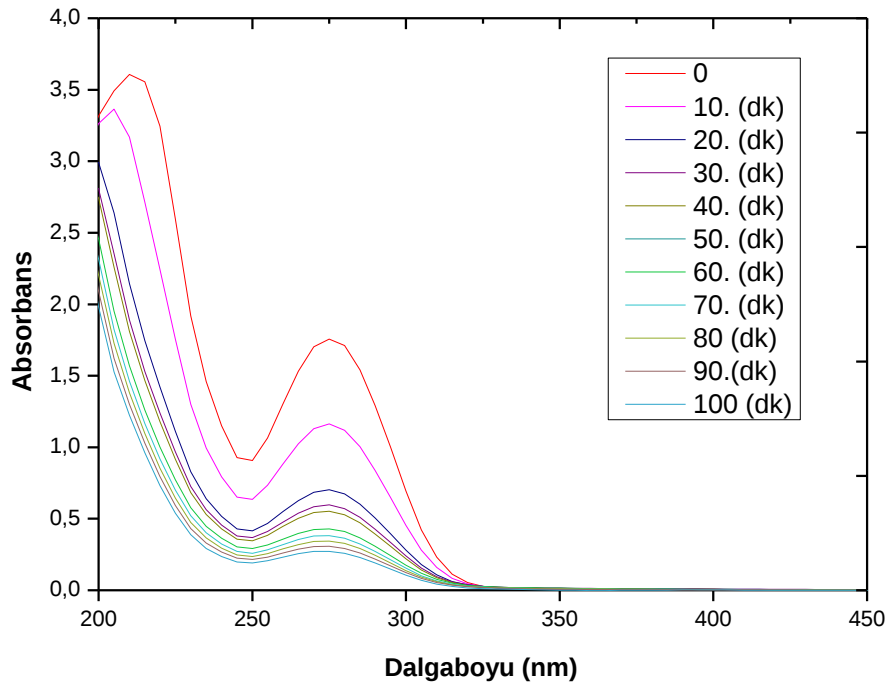
Şekil 3.9. AO prosesi ile DFC gideriminde kirletici konsantrasyonunun proses performansı üzerine etkisi.

Şekil 3.9.'da görüldüğü üzere AO prosesi ile DFC giderimi üzerine kirletici konsantrasyonunun etkisi açıkça görülmektedir.. Etkin çözelti hacmi 375 mL olan reaktör içeriğinde incelenen konsantrasyon aralığında en iyi giderim verimi 200 μM DFC konsantrasyonu ile elde edilmiştir. 150 ve 200 μM kirletici konsantrasyonu birbirine yakın sonuçlar vermiş gibi gözükse de %82 ile 200 μM en iyi verimin elde edildiği konsantrasyon değeridir.

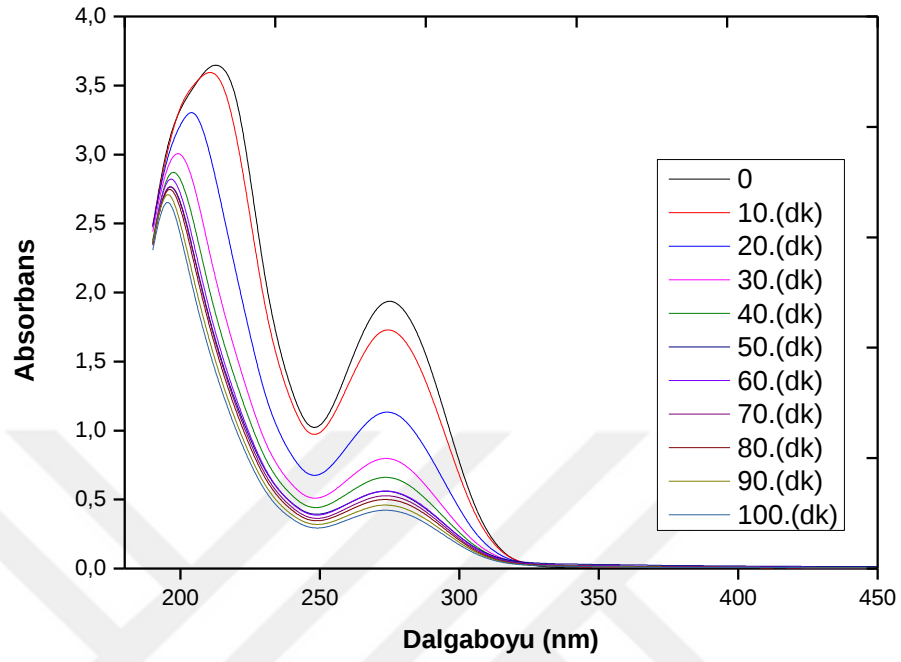
3.11. UV Destekli AO Prosesi ve Farklı Katot Malzemelerin Kullanımının DFC Giderimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Deneyisel çalışmaların bu aşamasında DFC ilaç etken maddesinin farklı elektrokimyasal modifikasyonlarla arıtımı işleminin giderim performansı üzerindeki etkileri karşılaştırılmıştır. Bu amaçla 3 farklı deney seti hazırlanarak DFC giderim veriminin en yüksek olduğu koşullar olarak 200 μ M kirletici konsantrasyonu, 150 mA akım şiddeti, 0,5 L/dak hava akış hızı, 75 mM destek elektrolit konsantrasyonu ve pH 6 değerleri kullanılarak birinci deney setinde UVA ışığı altında BDD anot / grafit katot elektrot konfigürasyonu , ikinci deney setinde BDD anot/grafit katot çifti ile UV etkisi olmadan ve üçüncü deney setinde ise BDD anot/ Titanyum (Ti) katot konfigürasyonu kullanılarak (UV etkisi olmadan) AO prosesi ile DFC giderim performansları karşılaştırılmıştır.

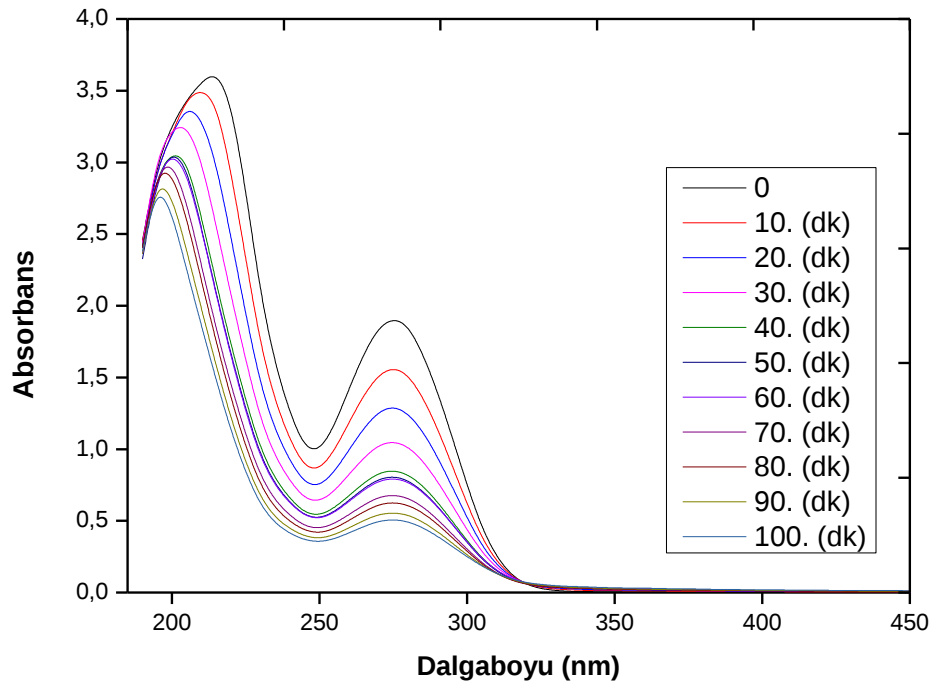
Tez çalışması kapsamında ayrıca optimum koşullarda DFC mineralizasyonunu değerlendirmek amacıyla 190 – 700 nm dalga boyu aralığında zamana bağlı absorbans azalışları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.10, Şekil 3.11, Şekil 3.12’de verilmektedir.



Şekil 3.10. BDD/Grafit/UV Elektrot Konfigürasyonu ile Optimum Deneysel Koşullarda DFC Gideriminin Zamana Bağlı Spektrum Taraması



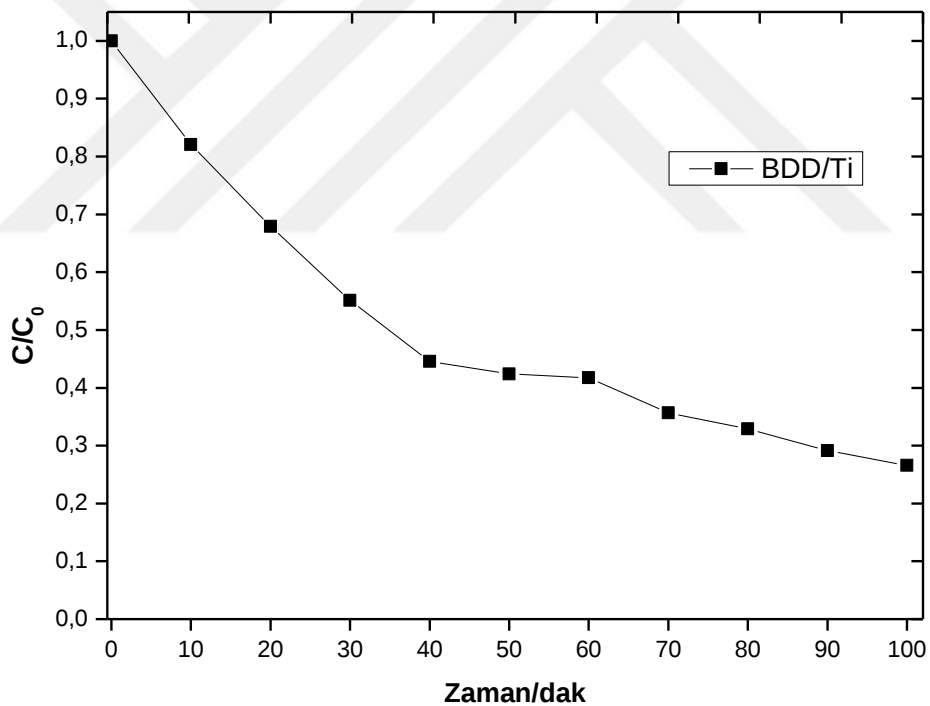
Şekil 3.11. BDD/Grafit Elektrot Konfigürasyonu ile Optimum Deneysel Koşullarda DFC Gideriminin Zamana Bağlı Spektrum Taraması



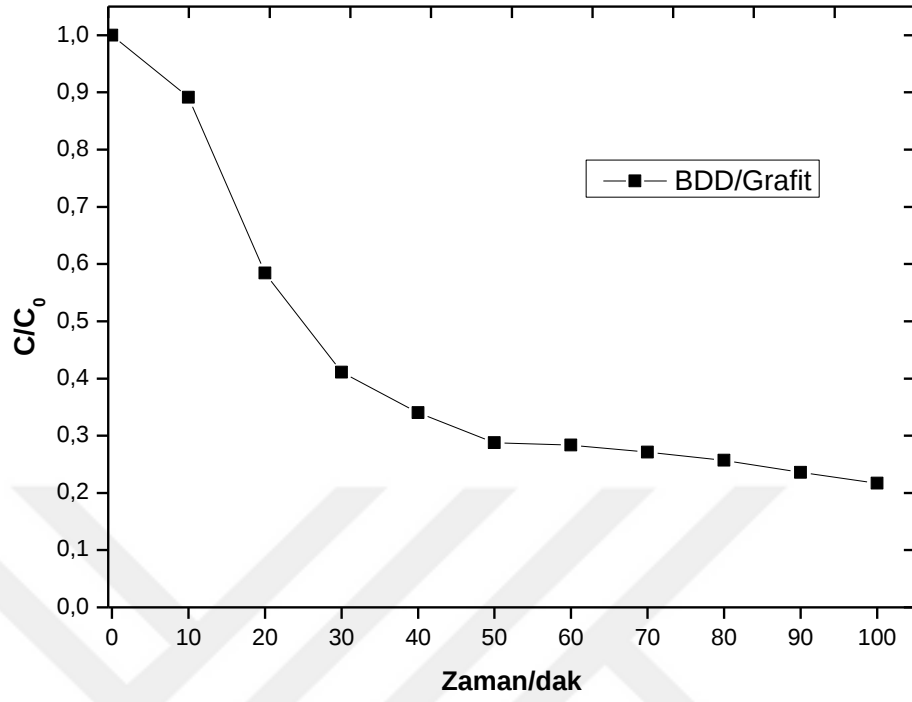
Şekil 3.12. BDD/Ti Elektrot Konfigürasyonu ile Optimum Deneysel Koşullarda DFC Gideriminin Zamana Bağlı Spektrum Taraması

DFC ilaç etken maddesi ile farklı elektrot konfigürasyonlarında gerçekleştirilen spektrum taramasında 275 nm de pik verdiği ve buna ek olarak 100 dakikalık elektroliz işlemi süresince zamana bağlı absorbans azalışları meydana geldiği Şekil 3.10-12’de görülmektedir. Konu ile ilgili literatür araştırmaları incelendiğinde DFC için spektrum taramalarında da 275 nm’ de maksimum absorbans elde edildiği görülmektedir[55].

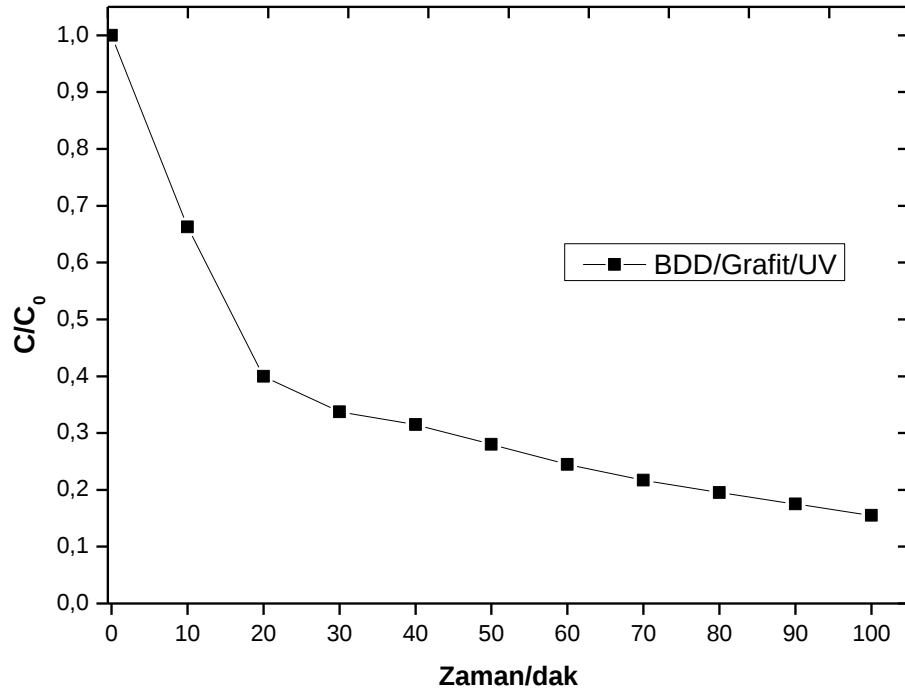
Tez çalışmasında AO prosesi ile DFC giderimi için 3 farklı elektrokimyasal konfigürasyonda elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Katot malzemenin değiştirilmesiyle ve UV ışığının etkisi ile DFC giderim veriminde gözlemlenen değişiklikler Şekil 13-15’de verilmektedir.



Şekil 3.13. AO Prosesi ile DFC Giderimi için BDD Anot ve Titanyum Katot Konfigürasyonu



Şekil 3.14. AO Prosesi ile DFC Giderimi için BDD Anot ve Grafit Katot Konfigürasyonu

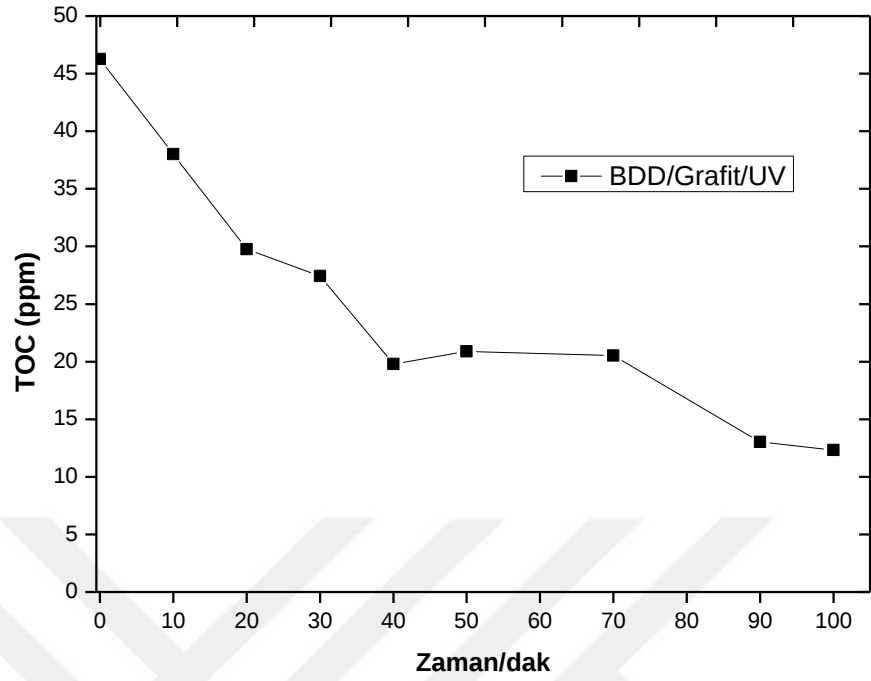


Şekil 3.15. AO Prosesi ile DFC Giderimi için UV Destekli BDD Anot ve Grafit Katot Konfigürasyonu

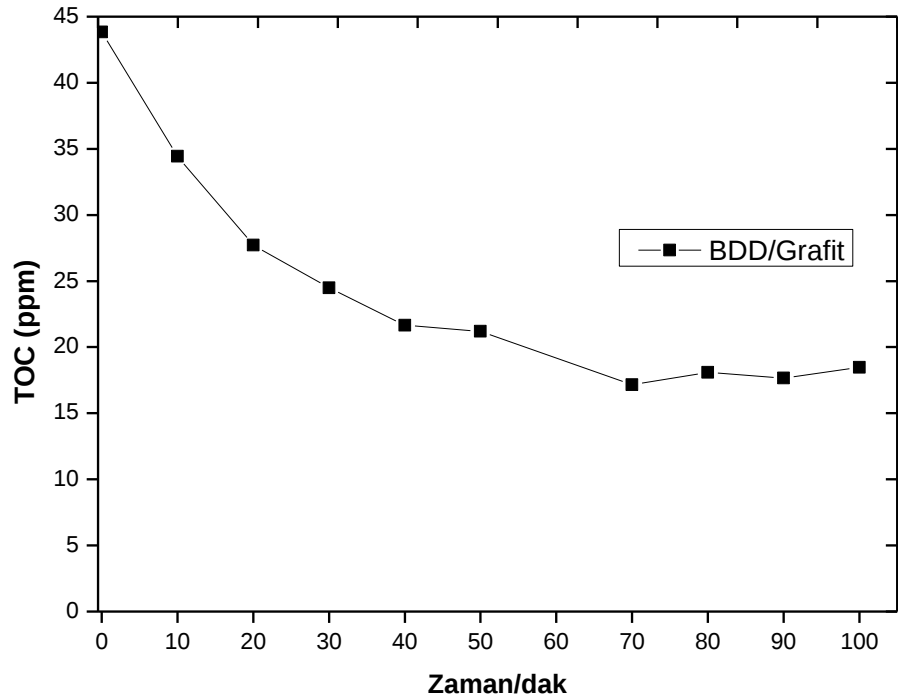
AO prosesi ile DFC giderimi için 3 farklı elektrot konfigürasyonu ile elektrokimyasal arıtım işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.15–17’de görüldüğü üzere her 3 kombinasyonunda da DFC arıtımı sağlanmıştır. Titanyum katot ve BDD anot ile gerçekleştirilen deneylerde DFC giderim verimi %73 olarak elde edilmiştir. BDD anot ve grafit katot elektrot çifti ile gerçekleştirilen çalışmada DFC giderimi %82 olarak gözlenmiştir. Son olarak denenen BDD anot ve grafit katot konfigürasyonunda ilave olarak UV destekli olarak yürütülen deneysel çalışmalarda en yüksek %84 DFC giderim verimine ulaşılmıştır. Bu bulgulara göre grafit katot yüzeyinde elektrokimyasal olarak üretilen H_2O_2 AO proses verimini artırmıştır. Diğer bir önemli bulgu ise UV ışığı destekli olarak yürütülen AO proses denemelerinde %2 düzeyinde ilave bir arıtım verimi elde edilmiştir.

3.12 AOla DCF Giderimi Çalışmasında Toplam Organik Karbon (TOK) Gideriminin incelenmesi

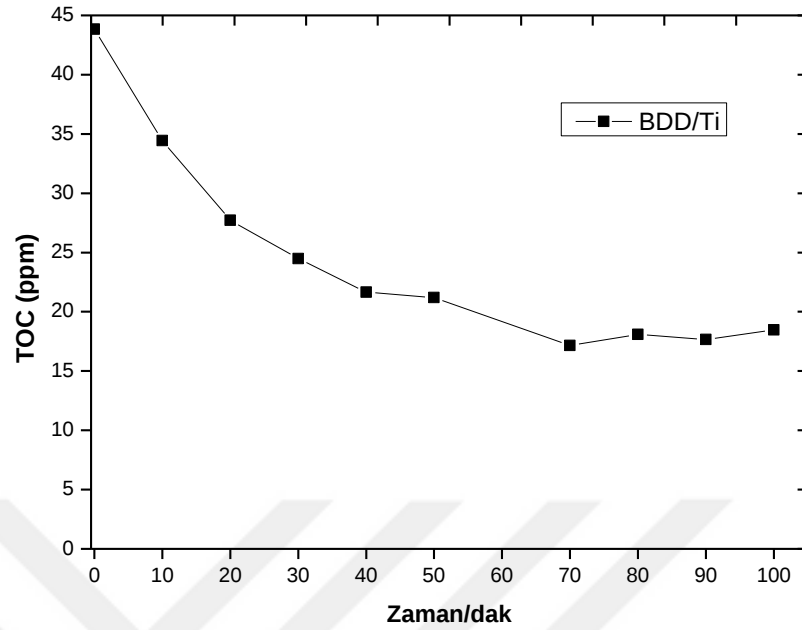
Tez çalışmasının bu bölümünde AO prosesi için optimum deneysel koşullar belirlendikten sonra DFC giderimi için 3 farklı elektrot konfigürasyonu ile elektrokimyasal giderim performanslarının karşılaştırılması için TOK ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasının daha önceki bölümlerinde optimum işletme koşulları 200 μ M kirletici konsantrasyonu, 150 mA akım şiddeti, 0,5 L/dak hava akış hızı, 75 mM destek elektrolit konsantrasyonu ve pH 6 olarak belirlenmişti. Belirtilen parametrik değerlerde yürütülen deneysel çalışmalara ait TOK giderim sonuçları Şekil 3.16 - 3.19’da verilmektedir.



Şekil 3.16. AO Prosesi ile DFC Giderimi için Belirlenen Optimum Koşullarda BDD/Grafit/UV Elektrot Konfigürasyonu ile Zamana Bağlı TOK Giderimi



Şekil 3.17. AO Prosesi ile DFC Giderimi için Belirlenen Optimum Koşullarda BDD/Grafit Elektrot Konfigürasyonu ile Zamana Bağlı TOK Giderimi



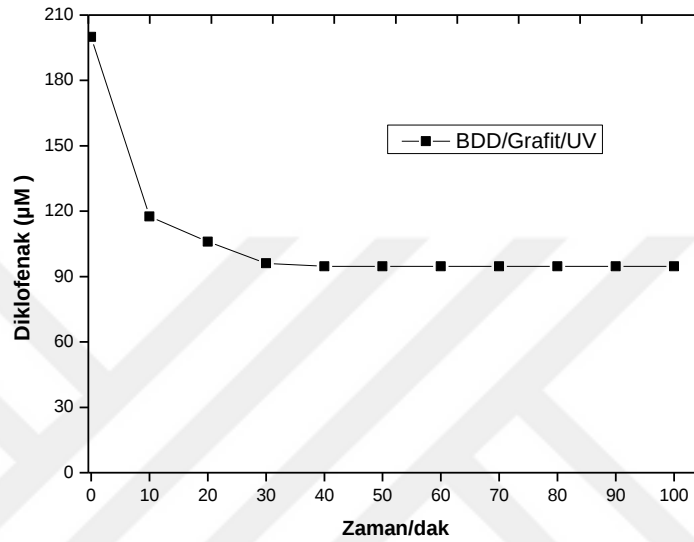
Şekil 3.18. AO Prosesi ile DFC Giderimi için Belirlenen Optimum Koşullarda BDD/Ti Elektrot Konfigürasyonu ile Zamana Bağlı TOK Giderimi

Şekil 18 – 21’e bakıldığında TOK gideriminde zamanla azalış olduğu gözlenmektedir. Deneysel çalışma süresince grafiklerde görüldüğü üzere ilk 50 dakikalık elektroliz süresinde hızlı bir TOK giderimi gerçekleşmesine rağmen ilerleyen dakikalarda TOK gideriminde bir yavaşlama olduğu ve sonuç olarak kararlı bir duruma ulaşıldığı görülmektedir. Optimum işletme koşullarında 100 dakikalık elektroliz süresinde sırasıyla BDD/Grafit/UV ile yapılan elektroliz işleminde TOK giderimi açısından %73’lük bir verim elde edilmiştir. BDD/Grafit konfigürasyonu ile yapılan elektroliz işleminde ise %59 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Son olarak, BDD/Ti elektrot konfigürasyonu ise %57 düzeyinde bir TOK giderim verimi sağlamıştır. Elde edilen tüm sonuçlar karşılaştırıldığında BDD/Grafit/UV ile gerçekleştirilen DFC giderim çalışması TOK giderimi açısından en iyi sonuçları sağlamıştır.

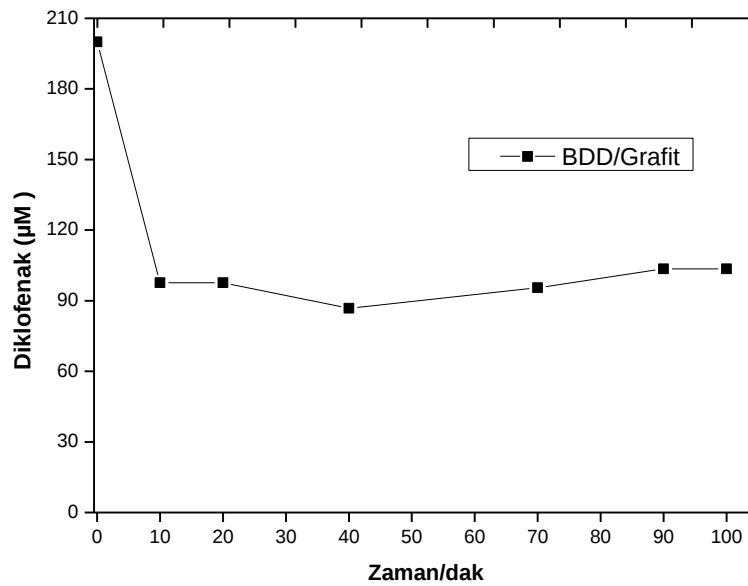
3.13 AO ile DCF Giderimi Çalışmasında Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) Sonuçlarının İncelenmesi

AO prosesi ile yürütülen DFC giderimine yönelik gerçekleştirilen deneysel çalışmalarında her 10 dakikada bir olmak üzere numuneler alınmış ve absorbans taramasına ek olarak DFC mineralizasyonunu belirleyebilmek amacıyla HPLC ölçümleri yapılmıştır.

En iyi DFC gideriminin elde edildiği işletme koşulları olan 200 μM kirletici konsantrasyonu, 150 mA akım şiddeti, 0,5 L/dak hava akış hızı, 75 mM destek elektrolit konsantrasyonu ve pH 6 değerlerinde gerçekleştirilen HPLC analizlerine ilişkin sonuçlar Şekil 3.19 ve 20’de verilmektedir.



Şekil 3.19. AO Prosesi ile DFC Giderimi için Belirlenen Optimum Koşullarda BDD/Grafit/UV Elektrot Konfigürasyonu ile Zamana Bağlı HPLC Sonuçları

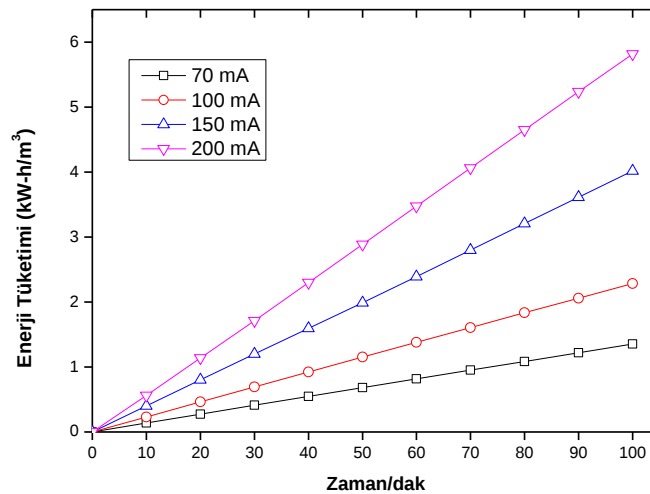


Şekil 3.20. AO Prosesi ile DFC Giderimi için Belirlenen Optimum Koşullarda BDD/Grafit Elektrot Konfigürasyonu ile Zamana Bağlı HPLC Sonuçları

Şekil 3.19 ve 20’de elektroliz işleminin ilk 10 dakikasında hızlı bir DFC mineralizasyonu gerçekleştiği ve sonrasında ise DFC mineralizasyonunun kararlı bir platoya (steady-state) ulaştığı görülmektedir. BDD/Grafit ve BDD/Grafit/UV için mineralizasyon açısından yorumlanabilir sonuçlar elde edilmiştir, ancak BDD/Ti ile yürütülen elektroliz işlemleri sonucunda elde edilen numunelere uygulanan HPLC sonuçlarında açıklanamayan dalgalanmalar elde edildiği için tez kapsamında değerlendirmesi yapılmamıştır. BDD/Grafit/UV ile yapılan deneylerin HPLC ölçümleri sonrasında elde edilen mineralizasyon verimi %52 iken BDD/Grafit için %48 olarak belirlenmiştir. HPLC ölçüm sonuçları açıkça göstermektedir ki AO prosesinde UV etkisinin giderim verimi üzerinde pozitif bir katkısı bulunmaktadır. Bu etkinin doğrudan sebebi ise BDD anot yüzeyinde UV ışığının etkisi ile birlikte daha fazla miktarda radikal türlerinin oluşumuna yol açmasıdır.

3.14. AO Prosesi ile DFC Giderimi Çalışmasında Uygulanan Akım Şiddetine Bağlı Enerji Tüketimindeki Değişimin İncelenmesi

AO Prosesi gibi elektrokimyasal arıtım teknolojileri açısından elde edilen sonuçların fayda/maliyet analizlerinin yapılabilmesi açısından enerji tüketim hesaplamaları oldukça büyük önem taşımaktadır. Tez çalışması kapsamında elektrokimyasal arıtım işlemleri esnasında farklı akım şiddeti değerlerinde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Uygulanan farklı akım şiddeti değerlerinde tüketilen enerji hesapları hesaplanarak Şekil 3.21’de zamana bağlı olarak enerji tüketim grafiği şeklinde sunulmuştur.



Şekil 3.21. Enerji Tüketim Grafiği

Şekil 3.21’de enerji tüketimi grafiği göz önüne alındığında 70 mA düzeyinde uygulanan akım şiddeti değerinin enerji tüketimi açısından en verimli akım değeri olduğu görülmektedir. Tez çalışması kapsamında yapılan deneylerde 150 mA akım şiddeti DFC giderimi için en iyi akım şiddeti değeridir. Enerji tüketimi açısından bakıldığında ise 70 mA en az enerji tüketimi değerine sahip olmasına rağmen DFC giderimi açısından tatmin edici düzeyde bir verim sağlayamamıştır.



4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

Literatürde benzer konularda yapılan çalışmalar göstermektedir ki, konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde en çok karşılaşılan ilaç etken maddelerden biri olan DFC biyolojik olarak yeterli düzeyde giderilememektedir. Elektrokimyasal ileri arıtma proseslerinden olan EO, DFC türünde parçalanmaya karşı dirençli kirleticiler için umut verici alternatif arıtma yöntemlerinden biridir. Tez çalışması kapsamında AO prosesi kullanılarak DFC ilaç etken maddesinin giderimi araştırılmış ve bu bağlamda AO proses performansı üzerinde etkili akım şiddeti, pH, destek elektrolit konsantrasyonu gibi işletme parametreleri için optimum düzeyler belirlenmiştir.

Tez çalışması 3 aşama şeklinde kurgulanmış olup, proses verimine etki eden her bir parametre için belirlenen aralıklarda deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Çalışma kapsamında ilk olarak BDD anot ve grafit katot konfigürasyonu ile elektrokimyasal H_2O_2 üretimi araştırılmış ve en iyi sonuçların pH 2, 50 mM destek elektrolit, 0,1 L/dak hava akışı, 60 mA akım şiddeti değerinde 121,48 mg/L H_2O_2 üretimi olduğu belirlenmiştir.

İkinci aşama çalışmalarda DFC'nin AO prosesi ile giderimi için akım şiddeti, pH, destek elektrolit konsantrasyonu, kirletici (DFC) konsantrasyonu ve hava akış hızı parametreleri için optimum değerler araştırılmış olup, 150 mA akım şiddeti, pH 6, 200 μ M DFC konsantrasyonu, 75 mM destek elektrolit konsantrasyonu ve 0,5 L/dak hava akış hızı ile %82 DFC giderimi verimine ulaşılmıştır.

Tez çalışmasının son aşamasında sistemde katot materyalinin değişimi ve UV ışığı etkisi altında DFC giderimi araştırılmıştır. Sistemde öncelikle BDD anot grafit katot kombinasyonu ile elde edilen optimum değerler ile BDD anot ve titanyum katot konfigürasyonu deney sonuçları karşılaştırılmıştır. Sonrasında BDD/Grafit elektrot çiftinin kullanıldığı konfigürasyona bir UVA lambası eklenerek ilave bir çalışma daha

yürütülmüştür. Tüm deneysel çalışmalar sonucunda sırayla BDD/Grafit/UV konfigürasyonu %84, BDD/Grafit konfigürasyonu %82 ve BDD/Titanyum konfigürasyonu ise %73 DFC giderimi sağlanmıştır. Elektrokimyasal hücre içerisinde katot malzeme olarak karbon esaslı bir malzeme kullanılması durumunda katot materyal yüzeyinde oksijenin $2 e^-$ indirgenmesi yoluyla H_2O_2 üretilebilmektedir. Tez çalışması kapsamında katot materyali olarak kullanılan grafit sistemde elektrokimyasal H_2O_2 üretiminden sorumludur. Buna karşılık çalışma kapsamında katot malzeme olarak Ti alternatif olarak kullanılmış ve sonuç olarak DFC giderim veriminde bir azalma olduğu gözlenmiştir. Diğer taraftan BDD/Grafit elektrot çiftinin kullanıldığı AO prosesinde UV ışığının etkisi ise DFC giderim verimine yaklaşık olarak %2 civarında bir katkı sağlamıştır. AO prosesinde UV ışığı anot yüzeyinde daha fazla miktarda radikal türlerinin oluşumuna neden olduğu için doğrudan giderim veriminde bir artışa neden olmaktadır.

Tez çalışması kapsamında aynı zamanda AO prosesi ile DFC gideriminde mineralizasyon düzeyini incelemek amacıyla TOK giderimleri de değerlendirilmiştir. Buna göre 100 dakikalık elektroliz işlemi sonunda BDD/Grafit/UV > BDD/Grafit > BDD/Ti şeklinde TOK giderimleri olduğu görülmüştür. Elde edilen TOK giderimleri ise sırasıyla %73, %59 ve %57 olarak tespit edilmiştir. TOK sonuçları göstermektedir ki BDD/Grafit/UV elektrot konfigürasyonu hem etkili anot malzemesi hem UV ışık etkisi ile daha yüksek düzeyde hidroksil radikali oluşumu ve hem de katot malzeme olarak grafit kullanılması halinde çözelti ortamında elektrokimyasal olarak üretilen H_2O_2 nedeniyle en iyi DFC mineralizasyon sonuçlarını sağlamıştır.

AO prosesi ile DFC giderimi için numunelere uygulanan HPLC analizleri optimum koşullarda en yüksek verime sahip olan BDD/Grafit ve BDD/Grafit/UV konfigürasyonu ile gerçekleştirilmek suretiyle mineralizasyon etkisi kantitatif olarak değerlendirilmiştir. Numunelere uygulanan HPLC sonuçlarına göre BDD/Grafit/UV ile yapılan denemelerde mineralizasyon verimi %52 iken BDD/Grafit ile ancak %48 mineralizasyon verimine ulaşılabilmiştir. TOK giderim verimleri ile elde edilen sonuçlara benzer şekilde HPLC analizleri ile de UV ışığının AO proses performansı üzerinde olumlu bir katkısı olduğu sonucu ortaya koymaktadır.

Çalışma sonunda sistem enerji tüketimleri hesaplanmış olup AO prosesi ile DFC giderimi çalışmasında uygulanan akım şiddeti değerlerine bağlı olarak en az enerji tüketimi 70 mA

akım şiddetinde hesaplanmaktadır. Diğer taraftan en iyi giderim verimini sağlayan 150 mA akım şiddeti değerinde ise 100 dakikalık elektroliz süresinde toplam enerji tüketimi 1,35 kWh/m³'tür.

Sonuç olarak konvansiyonel arıtım sistemleri ile etkili bir şekilde giderimi yapılamayan DFC türünde ilaç etken maddelerin AO proses modifikasyonları ile yüksek düzeyde mineralizasyonunun sağlanabileceği görülmektedir. Bu amaçla BDD türünde yüksek oksidasyon potansiyeline sahip anotların kullanımı proses performansı üzerinde önemli katkılar sunabilmektedir. Ayrıca UV destekli olarak yürütülen deneysel çalışmalar göstermektedir ki UV ışığının anot yüzeyinde oluşan radikal miktarını arttırdığı ve doğrudan giderim verimine bir artış olarak etki etmektedir. Ancak konu ile ilgili olarak farklı anot malzemelerin AO proses performansı üzerindeki etkileri daha fazla çalışma yapılarak araştırılmalı ve prosesin en önemli dezavantajı olan elektrot malzemelerinin maliyetlerinden ötürü ortaya çıkan yüksek arıtım maliyetlerinin asgari düzeylere indirgenmesi bu tür çalışmaların yaygınlaşması açısından önemlidir.

KAYNAKÇA

1. Sönmez, G., ve Mustafa, I., 2013. Sulardaki ilaç kalıntılarının ileri oksidasyon yöntemleri ile giderimi. **Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi**, (1), 68-73.
2. Utku, Z. C., 2019. Foto-Fenton prosesi ile antibiyotik içeren atıksuların arıtılabilirliğinin araştırılması Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir, 65 s.
3. Ihos, M., Iancu, V., and Petre, J. 2014. Diclofenac removal at low concentrations from wastewaters by electrochemical oxidation. **Revista de Chimie**, 2014. 65: p. 840-843
4. Balcı, B., Erkuş, A., ve Erkuş, F. Ş. 2010. Farmasötik bileşiklerin sucul ortamda bulunuşu ve etkileri. **Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi**, 3(2), 13-19.
5. Karafakı, F. Ç. 2018. İlaç, kozmetik ve kişisel bakım ürünleri atıklarının çevre üzerine etkileri ve AB ülkelerinin ve Türkiye'nin bakış açısı. **Afet ve Risk Dergisi**, 1(1), 63-71.
6. Zeynep, E., 2018. Su kaynaklarındaki ilaç kalıntılarının ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi. **Academic Platform-Journal of Engineering and Science**, 6(3), 153-163.
7. Köktaş, İ. Y., ve Gökkuş, Ö. 2022. Removal of salicylic acid by electrochemical processes using stainless steel and platinum anodes. **Chemosphere**, 293, 133566.
8. Alessandretti, I., Riguetto, C. V. T., Nazari, M. T., Rosseto, M., and Dettmer, A. 2021. Removal of diclofenac from wastewater: A comprehensive review of detection, characteristics and tertiary treatment techniques. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 9(6), 106743.
9. Akkurt, Ş. and M. Oğuz, 2019. Atıksu Arıtma Tesislerinde Mikro Kirleticilerin Arıtılabilirliği. **Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 22: p. 58-77.
10. Petrie, B., McAdam, E. J., Scrimshaw, M. D., Lester, J. N., and Cartmell, E. 2013. Fate of drugs during wastewater treatment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 49, 145-159.

11. Brillas, E. 2022. A critical review on ibuprofen removal from synthetic waters, natural waters, and real wastewaters by advanced oxidation processes. **Chemosphere**, **286**, 131849.
12. Shraim, A., Diab, A., Alsuhaime, A., Niazy, E., Metwally, M., Amad, M., and Dawoud, A. 2017. Analysis of some pharmaceuticals in municipal wastewater of Almadinah Almunawarah. **Arabian Journal of Chemistry**, **10**, S719-S729.
13. Dökmeci, A. H. 2009. Bazı farmasötik ilaç kalıntılarının sulardaki toksik etkileri.
14. Eniola, J. O., Kumar, R., Barakat, M. A., and Rashid, J. 2022. A review on conventional and advanced hybrid technologies for pharmaceutical wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**, **356**, 131826.
15. Yu, H., Nie, E., Xu, J., Yan, S., Cooper, W. J., and Song, W. 2013. Degradation of diclofenac by advanced oxidation and reduction processes: kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments. **Water research**, **47**(5), 1909-1918.
16. Parolini, M. 2020. Toxicity of the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) acetylsalicylic acid, paracetamol, diclofenac, ibuprofen and naproxen towards freshwater invertebrates: A review. **Science of the Total Environment**, **740**, 140043.
17. Lonappan, L., Brar, S. K., Das, R. K., Verma, M., and Surampalli, R. Y. 2016. Diclofenac and its transformation products: environmental occurrence and toxicity-a review. **Environment International**, **96**, 127-138.
18. Fent, K., A.A. Weston, and D.J.A.t. 2006. Caminada, **Ecotoxicology of human pharmaceuticals**. **76**(2): p. 122-159.
19. Lee, J., Ji, K., Kho, Y. L., Kim, P., and Choi, K. 2011. Chronic exposure to diclofenac on two freshwater cladocerans and Japanese medaka. **Ecotoxicology and environmental safety**, **74**(5), 1216-1225.
20. Triebkorn, R., Casper, H., Heyd, A., Eikemper, R., Köhler, H. R., and Schwaiger, J. 2004. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Part II. Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). **Aquatic toxicology**, **68**(2), 151-166.
21. Schmidt, W., O'Rourke, K., Hernan, R., and Quinn, B. 2011. Effects of the pharmaceuticals gemfibrozil and diclofenac on the marine mussel (*Mytilus* spp.)

- and their comparison with standardized toxicity tests. **Marine pollution bulletin**, **62**(7), 1389-1395.
22. Ericson, H., Thorsén, G., and Kumblad, L. 2010. Physiological effects of diclofenac, ibuprofen and propranolol on Baltic Sea blue mussels. **Aquatic Toxicology**, **99**(2), 223-231.
 23. Taggart, M. A., Cuthbert, R., Das, D., Sashikumar, C., Pain, D. J., Green, R. E., and Meharg, A. A. 2007. Diclofenac disposition in Indian cow and goat with reference to Gyps vulture population declines. **Environmental Pollution**, **147**(1), 60-65.
 24. Oaks, J. L., Gilbert, M., Virani, M. Z., Watson, R. T., Meteyer, C. U., Rideout, B. A., and Ahmed Khan, A. 2004. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. **Nature**, **427**(6975), 630-633.
 25. Das, D., Cuthbert, R. J., Jakati, R. D., and Prakash, V. 2011. Diclofenac is toxic to the Himalayan Vulture *Gyps himalayensis*. **Bird Conservation International**, **21**(1), 72-75.
 26. Adedara, I. A., Awogbindin, I. O., Afolabi, B. A., Ajayi, B. O., Rocha, J. B., and Farombi, E. O. 2020. Hazardous impact of diclofenac exposure on the behavior and antioxidant defense system in *Nauphoeta cinerea*. **Environmental Pollution**, **265**, 115053.
 27. Chen, G., den Braver, M. W., van Gestel, C. A., van Straalen, N. M., and Roelofs, D. 2015. Ecotoxicogenomic assessment of diclofenac toxicity in soil. **Environmental Pollution**, **199**, 253-260.
 28. Ternes, T. A., Bonerz, M., Herrmann, N., Teiser, B., and Andersen, H. R. 2007. Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: an option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. **Chemosphere**, **66**(5), 894-904.
 29. Zhang, Y., Geißen, S. U., and Gal, C. 2008. Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. **Chemosphere**, **73**(8), 1151-1161.
 30. Tixier, C., Singer, H. P., Oellers, S., and Müller, S. R. 2003. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. **Environmental science & technology**, **37**(6), 1061-1068.
 31. M. Açıkgoz, H.S.K., A. A. Hıncal, 1994. Diklofenak Sodyum. **FABAP Farmasötik Bilimler Dergisi**, **19**: p. 37-47.

32. Özdemir, G. 2015. Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisinde Diklofenak'ın Mevsimsel Giderim Veriminin ve Laboratuvar Ölçekli Anoksik Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi ,Doktora Tezi, İstanbul, 129 s.
33. Lonappan, L., Pulicharla, R., Rouissi, T., Brar, S. K., Verma, M., Surampalli, R. Y., and Valero, J. R. 2016. Diclofenac in municipal wastewater treatment plant: quantification using laser diode thermal desorption—atmospheric pressure chemical ionization—tandem mass spectrometry approach in comparison with an established liquid chromatography-electrospray ionization—tandem mass spectrometry method. **Journal of Chromatography A**, **1433**, 106-113.
34. Lindqvist, N., Tuhkanen, T., and Kronberg, L. 2005. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. **Water research**, **39**(11), 2219-2228.
35. Sarı, S., 2013. Investigation Of Seasonal Removal Efficiency Of Diclofenac In A Biological Wastewater Treatment Plant And Biodegradability Potential In Lab Scale Anaerobic Reactors, İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 127 s.
36. Ganiyu, S. O., Martínez-Huitle, C. A., and Oturan, M. A. 2021. Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms. **Current Opinion in Electrochemistry**, **27**, 100678.
37. Butler, E., Hung, Y. T., Yeh, R. Y. L., and Suleiman Al Ahmad, M. 2011. Electrocoagulation in wastewater treatment. **Water**, **3**(2), 495-525.
38. da Mota, I. D. O., de Castro, J. A., de Góes Casqueira, R., and de Oliveira Junior, A. G. 2015. Study of electroflotation method for treatment of wastewater from washing soil contaminated by heavy metals. **Journal of Materials Research and Technology**, **4**(2), 109-113.
39. Gurreri, L., Tamburini, A., Cipollina, A., and Micale, G. 2020. Electrodialysis applications in wastewater treatment for environmental protection and resources recovery: A systematic review on progress and perspectives. **Membranes**, **10**(7), 146.
40. Gökkuş, Ö., ve Yıldız, Y. Ş. 2016. Application of electro-Fenton process for medical waste sterilization plant wastewater. **Desalination and Water Treatment**, **57**(52), 24934-24945.

41. Jiménez-Bambague, E. M., Madera-Parra, C. A., Rangel-Delgado, M. F., Quintero-Martinez, I., Miranda-Mosquera, D., Aristizabal-Apolinar, J. S., and Machuca-Martínez, F. 2023. Photo-Fenton and Electro-Fenton performance for the removal of pharmaceutical compounds in real urban wastewater. **Electrochimica Acta**, **442**, 141905.
42. Chen, G. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and purification Technology**, **38**(1), 11-41.
43. García-Montoya, M. F., Gutiérrez-Granados, S., Alatorre-Ordaz, A., Galindo, R., Ornelas, R., and Peralta-Hernández, J. M. 2015. Application of electrochemical/BDD process for the treatment wastewater effluents containing pharmaceutical compounds. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, **31**, 238-243.
44. Davarnejad, R., and Sabzehei, M. 2019. Sodium diclofenac removal from a pharmaceutical wastewater by electro-Fenton process. **Separation Science and Technology**, **54**(14), 2294-2303.
45. Sadeghi, M., Mehdinejad, M. H., Mengelizadeh, N., Mahdavi, Y., Pourzamani, H., Hajizadeh, Y., and Zare, M. R. 2019. Degradation of diclofenac by heterogeneous electro-Fenton process using magnetic single-walled carbon nanotubes as a catalyst. **Journal of Water Process Engineering**, **31**, 100852.
46. Brillas, E., Garcia-Segura, S., Skoumal, M., and Arias, C. (2010). Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes. **Chemosphere**, **79**(6), 605-612.
47. Rosales, E., Diaz, S., Pazos, M., and Sanromán, M. A. 2019. Comprehensive strategy for the degradation of anti-inflammatory drug diclofenac by different advanced oxidation processes. **Separation and Purification Technology**, **208**, 130-141.
48. Köktaş, İ. Y., ve Gökkuş Ö., Kariper, İ. A., Othmani, A. 2023. Tetracycline removal from aqueous solution by electrooxidation using Ruthenium-coated graphite anode. **Chemosphere**, **315**(2023) 137785
49. Gökkuş, Ö., 2016. Oxidative degradation of Basic Blac 3 by electro-generated Fenton's reagent using carbon fiber cathode, **Clean Techn Environ Policy**, **18**: 1525-1534

50. Sözüdoğru, O. 2022. Ti/IrO₂/RuO₂ Anot ve Paslanmaz Çelik Katot Kullanılarak Elektrooksidasyon Prosesi ile Metilen Mavisi Boyası Giderimi: İşletme Parametrelerin Rolü. **Journal of the Institute of Science and Technology**, 12(4), 2054-2063.
51. Pallo, S. C., Peralta-Hernandez. J. M., Alulema-Pullupaxi. P., Carrera. P., Fernandez, L., Pozo, P., and Espinoza-Montero, P. J. 2022. Photoelectrocatalytic degradation with a boron-doped diamond electrode modified with titanium dioxide as photoanode. **Environmental Research**, 113362
52. Mengelizadeh, N., Sadeghi M., Mohammadi, H., Mehdinejad, M. H., Neamati, B., Pourzamani and H., Jalil, M., 2022. Three dimensional electro-Fenton oxidation of diclofenac and naproxen with magnetic bentonite as novel particle electrode. **International Journal of Enviromental Analytical Chemistry**, 102 (17), 5045-5063
53. Palomo, M. E., Ballesteros, M. P., and Frutos, P. 1999. Analysis of diclofenac sodium and derivatives. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 21(1), 83-94.
54. Arslantaş, M., ve Gökkuş, Ö., Tetrasiklin Giderimi için Elektrokimyasal Oksidasyon Yöntemi. **Erciyes University Journal of Institue of Science and Technology** (39)1
55. Nackiewicz, J., Kolodziej, L., Poliwoda, A., and Broda, M. A., 2021 .Oxidation of diclofenac in the presence of iron (II) octacarboxyphthalocyanine. **Chemosphere**, 129145

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Aydanur MEŞİNCİGİLLER ÖZÇİFLİKÇİ
Uyruğu: Türkiye Cumhuriyeti

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi	2021
Lise	75. Yıl Cumhuriyet Anadolu Lisesi	2015

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2018	KASKİ	Staj

YABANCI DİL

İngilizce