

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Ti/IrO₂-RuO₂ VE BOR KATKILI ELMAS (BDD)
ELEKTROTLARIN KULLANILDIĞI ELEKTROOKSİDASYON
PROSESİ İLE İLAÇ ETKEN MADDESİNİN ARITIMI

BÜLENT CEYLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. ABDURRAHMAN AKYOL

ŞUBAT 2024

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Ti/IrO₂-RuO₂ VE BOR KATKILI ELMAS (BDD)
ELEKTROTLARIN KULLANILDIĞI ELEKTROOKSİDASYON
PROSESİ İLE İLAÇ ETKEN MADDESİNİN ARITIMI

BÜLENT CEYLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. ABDURRAHMAN AKYOL

ŞUBAT 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**TREATMENT OF THE ACTIVE PHARMACEUTICAL SUBSTANCE
BY ELECTROOXIDATION PROCESS USING Ti/IrO₂-RuO₂ AND
BORON DOPPED DIAMOND (BDD) ELECTRODES**

BÜLENT CEYLAN

A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

ADVISOR: PROF. DR. ABDURRAHMAN AKYOL

ŞUBAT 2024

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

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

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof.Dr. Abdurrahman AKYOL

ÜYE

: Doç.Dr. Başak TEMUR ERGAN

ÜYE

: Doç.Dr. Erhan GENGEÇ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Nüfus artışı, salgın hastalıklar gibi nedenlerle tüm dünyada ilaç tüketimi artış göstermiştir. Su kaynaklarına ulaşan bu ilaçlardaki etken maddeler canlıların bünyesinde birikmektedir. Geleneksel yöntemlerle gerektiği kadar arıtılamayan bu toksik etken maddelerin arıtılması için alternatif olarak ileri arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Bu ileri arıtma yöntemlerinden elektrooksidasyonun kolay işletilmesi, farklı atıksularda uygulanabilirliği ve kirleticileri CO₂ ve H₂O'ya kadar parçalayabilme gibi özelliklerinden dolayı son yıllarda dikkat çekmektedir. Bu tez kapsamında yaygın olarak kullanılan antibiyotiklerden olan amoksisilin elektrooksidasyon ileri arıtma prosesiyle giderimi araştırılacaktır.

Elektrooksidasyon prosesi, anot ve katotta elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi sonucu oluşan hidroksil radikalleri ve diğer reaktiflerin kirleticileri parçalaması prensibine dayanır. Elektrooksidasyon prosesinde kimyasal sarfiyatı gerekeceği, ikincil kirlilik ve çamur oluşumu olmadığı için umut vadeden çevre dostu bir teknolojidir.

Bu çalışmada bir antibiyotik çeşidi olan amoksisilin (AMX) elektrooksidasyon prosesinde elektrot performansının belirlenmesine ve proses optimizasyonuna odaklanılmıştır. Anot olarak Ti/IrO₂-RuO₂ ve BDD elektrotlar kullanılmış olup akım yoğunluğu, pH, iletkenlik, elektrolit türü ve kirletici konsantrasyonu parametreleri için toplam organik karbon (TOK) ve amoksisilin giderim verimleri üzerinden elektrotların karşılaştırılması yapılmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda BDD elektrotta arıtma performansının daha yüksek olduğu görülmüştür. Aynı zamanda her iki elektrot içinde pH 11 de en yüksek giderim verimlerine ulaşılmıştır. Farklı akım yoğunluklarının da denendiği çalışmada akım yoğunluğu arttıkça arıtma veriminin de arttığı gözlenmiştir. 90 dakikalık reaksiyon sonucunda yapılan TOK giderim veriminde; BDD için 100A/m² de %62.2 iken 600A/m² de %90.7'ye yükselmiştir. Ti/IrO₂-RuO₂ için ise 100A/m² de TOK giderim verimi %36.3 iken 600A/m² de %65.1'dir. Bu sonuçta olduğu gibi yapılan tüm deneylerde BDD elektrot Ti/IrO₂-RuO₂ 'a göre hem AMX hem TOK giderimi açısından daha iyi sonuçlar vermiştir.

Anahtar Kelimeler: İleri oksidasyon prosesleri, Elektrooksidasyon, İlaç atık suyu, Amoksisilin, Ti/IrO₂-RuO₂, BDD.

SUMMARY

Drug consumption has increased all over the world due to reasons such as population growth and epidemic diseases. These drug-active substances that reach water sources accumulate in the bodies of living things. Advanced treatment methods are used as an alternative for the treatment of these substances, which cannot be purified as much as necessary by traditional methods. Electrooxidation, which is also the subject of this thesis, is an effective treatment technique for the treatment of pharmaceutical wastewater.

The process is the decomposition of pollutants by hydroxyl radicals and other reagents formed as a result of electrochemical reactions at the anode and cathode. It is an environmentally friendly technology that shows promise because there is no need for chemical consumption in the electrooxidation process, there is no secondary pollution and sludge formation.

In this study, the aim of this study is to determine the electrode performance and process optimization of amoxicillin (AMX), a type of antibiotic, in the electrooxidation process. Ti/IrO₂-RuO₂ and BDD electrodes were used as anode and comparison of electrodes was made on total organic carbon (TOK) and amoxicillin removal efficiency for current density, pH, conductivity, electrolyte type and pollutant concentration parameters.

As a result of the studies conducted, it has been seen that the purification performance of the BDD electrode is higher. At the same time, the highest efficiencies at pH 11 were achieved in both electrodes. In the study, where different current densities were also tested, it was observed that the purification efficiency increased as the current density increased. as a result of the 90-minute reaction, the filling efficiency increased to 90.7% at 600A/m² compared to 62.2% at 100A/m² for BDD. For Ti/IrO₂-RuO₂, the filling efficiency at 100A/m² is 36.3%, while at 600A/m² it is 65.1%. As with this result, in all experiments performed, the BDD electrode gave better results in terms of both AMX and TOC removal compared to Ti/IrO₂-RuO₂.

Key Words: Advanced Oxidation Processes, Electrooxidation, Pharmaceutical Wastewater, Amaoxicillin, Ti/IrO₂-RuO₂, BDD.

TEŞEKKÜR

BaŐta y¼ksek lisans tezimde ve uzun akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını esirgemeyen, bu çalışmanın baŐından sonuna kadar yol g¼steren danıŐmanım ve kadim dostum Prof. Dr. Abdurrahman AKYOL'a,

Laboratuvar çalıŐmalarımda ve tez yazım s¼recimde yardım ve desteklerinden dolayı ArŐ. G¼r. Dilara ÖZT¼RK'e, Selver KONUK'a ve Beyzanur G¼ZEL'e en içten teŐekk¼rlerimi sunarken,

En b¼y¼k teŐekk¼r¼ de g¼stermiŐ olduğu destek ve emekleriyle daima yanımda olan sevgili eŐim Sezin CEYLAN'a etmek isterim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	1
2. İLAÇ ATIKSULARI VE ARITMA YÖNTEMLERİ	3
2.1. Amoksisilin (AMX)	3
2.2. Arıtma Yöntemleri	4
3. İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ	6
3.1. KİMYASAL PROSESLER	7
3.1.1. Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂)	7
3.1.2. Ozon (O ₃)	7
3.1.3. Fenton	9
3.2. ENERJİ KULLANILAN PROSESLER	10
3.2.1. UV ENERJİSİ	10
3.2.1.1. Fotoliz	10
3.2.1.2. Fotokatalitik Oksidasyon	11
3.2.2. MEKANİK ENERJİ	13
3.2.2.1. Ultrasonik Oksidasyon (US)	13
3.2.3. ELEKTRİK ENERJİSİ	15
3.2.3.1. Elektrokimyasal Oksidasyon	15
3.2.3.1.1. Elektrokoagülasyon	15
3.2.3.1.2. Elektrooksidasyon	17
3.2.3.1.3. Elektrofenton (EF)	20
4. MATERYAL VE YÖNTEM	21
4.1. Deney Düzenegi	21
4.2. Deneylerin Planlanması	22
4.3. Analizler	23
4.3.1. Serbest Klor Analizi	23
4.3.2. Scanning Electron Microscopy (SEM) Analizi	24
4.3.3. X Ray Diffraction (XRD) Analizi	25
4.3.4. Cyclic Voltammetry (CV) Analizi	27

4.3.5. Toksikite Analizi	30
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
5.1. Elektrolit Türünün Etkisi	31
5.2. İletkenliğin Etkisi	35
5.3. Akım Yoğunluğunun Etkisi	39
5.4. Amoksisilin Konsantrasyonunun Etkisi	42
5.5. pH'ın Etkisi	45
5.6. Serbest Klor Analizi	49
5.7. Toksikite Analizi	51
6.SONUÇLAR VE ÖNERİLER	53
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	65
TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR	66

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

I	: Akım
j	: Akım yoğunluğu
T	: Sıcaklık
t	: Süre
AMX	: Amoksisilin
BDD	: Bor katkılı elmas elektrot
CV	: Cyclic Voltammetry
DC	: Doğru akım
EC	: Elektrokoagülasyon
EF	: Elektrofenton
EO	: Elektrooksidasyon
KMO	: Karışık metal oksit
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LSV	: Linear sweep voltammetry
SEM	: Scanning Electron Microscopy
TOK	: Toplam Organik Karbon
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür bölge spektroskopisi
XRD	: X Ray Diffraction

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Amoksisilin (AMX).	4
Şekil 3.1: İleri oksidasyon yöntemlerinin gruplandırılması.	6
Şekil 3.2: Kimyasal proseslerin gruplandırılması.	7
Şekil 3.3: Enerji kullanılan proseslerin gruplandırılması.	10
Şekil 3.4: Elektrokoagülasyon prosesinin reaksiyon şeması.	16
Şekil 4.1: Elektrooksidasyon deney düzeneği.	22
Şekil 4.2: BDD elektrotun SEM görüntüleri.	24
Şekil 4.3: Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotun SEM görüntüleri.	25
Şekil 4.4: BDD elektrotun XRD grafiği.	26
Şekil 4.5: Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotun XRD grafiği.	26
Şekil 4.6: BDD ve Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotlarının karşılaştırmalı LSV grafiği.	27
Şekil 4.7: BDD elektrot için dönüşümlü voltamogram grafiği.	28
Şekil 4.8: Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrot için dönüşümlü voltamogram grafiği.	29
Şekil 5.1: Toplam Organik Karbon (TOK) giderim verimine elektrolit türünün etkisi.	33
Şekil 5.2: Amoksisilin (AMX) giderim verimine elektrolit türünün etkisi.	34
Şekil 5.3: İletkenlik değerinin BDD ve Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotları için karşılaştırılması.	36
Şekil 5.4: Toplam Organik Karbon (TOK) giderim verimine iletkenliğin etkisi.	37
Şekil 5.5: Amoksisilin (AMX) giderim verimine iletkenliğin etkisi.	38
Şekil 5.6: Toplam Organik Karbon (TOK) giderim verimine akım yoğunluğunun etkisi.	40
Şekil 5.7: Amoksisilin (AMX) giderim verimine akım yoğunluğunun etkisi.	41
Şekil 5.8: Toplam Organik Karbon (TOK) giderim verimine amoksisilin konsantrasyonunun etkisi.	43
Şekil 5.9: Amoksisilin (AMX) giderim verimine amoksisilin konsantrasyonunun etkisi.	44
Şekil 5.10: pH değerinin BDD ve Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotları için karşılaştırılması.	46
Şekil 5.11: Toplam Organik Karbon (TOK) giderim verimine pH'ın etkisi.	47
Şekil 5.12: Amoksisilin (AMX) giderim verimine pH'ın etkisi.	48
Şekil 5.13: Saf Su ve AMX de oluşan serbest klor miktarının değişimi.	50

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1: Fotokatalitik oksidasyon alışmaları.	12
Tablo 3.2: US prosesinin kullanıldığı alışmalar.	14
Tablo 3.3: Elektrokoagölasyon prosesinin uygulandığı alışmalar.	16
Tablo 3.4: Elektrokoksiasyon prosesinin kullanıldığı alışmalar.	19
Tablo 3.5: Elektrofenton prosesinin uygulandığı alışmalar.	20
Tablo 4.1: Tez kapsamında çalışılan parametreler.	22
Tablo 5.1: Yapılan seyreltmeler karşısında BDD ve Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotları için mortalite oranları tablosu.	51

1. GİRİŞ

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

İlaç endüstrileri, hastaneler, insan ve hayvan dışkıları gibi çeşitli kaynaklardan atıksulara karışan farmasötiklerin varlığı, çevrenin kirlenmesine ilişkin endişeleri artırmıştır. Özellikle antibiyotik etken maddeleri; tıpta, su ürünleri yetiştiriciliğinde ve hayvancılık ilaçlarında yüksek tüketim oranları nedeniyle farmasötik kontaminasyonu önemli ölçüde artırmaktadır. Ekotoksikolojik araştırmalar, farmasötiklerin suda yaşayan organizmaların davranışlarını ve beslenme düzenlerini değiştirerek ekolojik ve evrimsel sonuçlara yol açabileceğini göstermiştir. Ayrıca, farmasötiklerin geleneksel atık su arıtma tesisleri tarafından yeterince arıtılmaması, su ortamlarında yaygın olarak bulunmalarına neden olmuştur.

İlaç atık sularını arıtmak için kullanılan ileri arıtma yöntemleri arasında; ileri oksidasyon prosesleri (ozonlama, fenton oksidasyonu, fotokataliz ve elektrokimyasal oksidasyon gibi), solar fotokatalitik prosesler, adsorpsiyon (aktif karbon ve nanopartiküller kullanılarak), ters ozmoz ve membran biyoreaktörleri bulunur [Gadipelly vd., 2014; Jeon vd., 2017; Langenhoff vd., 2013; Gwenzi vd., 2022; Mansouri vd., 2021].

Bu yöntemler, farmasötik bileşiklerin atık sudan uzaklaştırılmasında ve su kalitesinin iyileştirilmesinde etkilidir. Ek olarak, arıtılmış atık sularda farmasötik kalıntıların varlığını değerlendirmek için hassas analitik metodolojilerin kullanılması gereklidir [Guedes-Alonso vd., 2020]. İlaç atıksularının arıtımı için kullanılan geleneksel ve biyolojik arıtma işlemlerinin verimliliği, ileri arıtma yöntemleriyle daha da artırılabilir [Mansouri vd., 2021]. Atık sudaki farmasötiklerin varlığı, insan sağlığı ve çevre üzerindeki potansiyel olumsuz etkilerinden dolayı bir endişe kaynağıdır [Mansouri vd., 2021; Dominguez-García vd., 2022]. Bu nedenle, ileri arıtma yöntemlerinin geliştirilmesi ve uygulanması, farmasötik bileşiklerin atık sudan etkili bir şekilde uzaklaştırılması için çok önemlidir.

Bu çalışmada da ekosistemi tehdit eden ilaç atıksularının arıtımı için elektrooksidasyon prosesi tercih edilmiştir.

Çalışmada laboratuvar ortamında amoksisilin ile hazırlanan sentetik atıksuya EO prosesinin uygulanması ile elde edilen sonuçların laboratuvar ölçekli denemeleri yapılmıştır. Başta elektrot tipi olmak üzere, akım yoğunluğu, pH, iletkenlik değişkenlerinin toplam organik karbon (TOK) ve AMX giderimine etkileri araştırılmıştır.



2. İLAÇ ATIKSULARI VE ARITMA YÖNTEMLERİ

İlaç atık suları, su ekosistemi üzerinde olumsuz etkilere neden olduğu için önemli bir çevresel sorun olarak ortaya çıkmıştır. Atıksulardan tam olarak giderilemeyen ilaç kalıntıları alıcı ortama deşarj edildiğinde sucul sistemlerde biyokimyasal olarak aktif kalır ve hem insan sağlığı hem de ekosistem için risk oluşturur.

Birkaç ekotoksikolojik çalışma yapılmış olsa da farmasötiklerin ekolojik etkileri hakkında hala sınırlı bilgi bulunmaktadır. Çalışmalar, atık sudaki farmasötik kalıntıların suda yaşayan organizmaların davranışlarını ve beslenme modellerini değiştirebileceğini göstermiştir [Brodin vd., 2013]. Ek olarak suda yaşayan organizmaların çevreyle ilaç etken maddelerine maruz kalması patolojik etkilere sahip olabilir ve ilaca dirençli bakterileri indükleyebilir [Xue vd., 2015]. Ayrıca su ortamlarının farmasötik bileşiklerle kirlenmesinin üreme başarısını azalttığı ve diğer istenmeyen ekolojik etkilere sahip olduğu bildirilmiştir [McEachran vd., 2015].

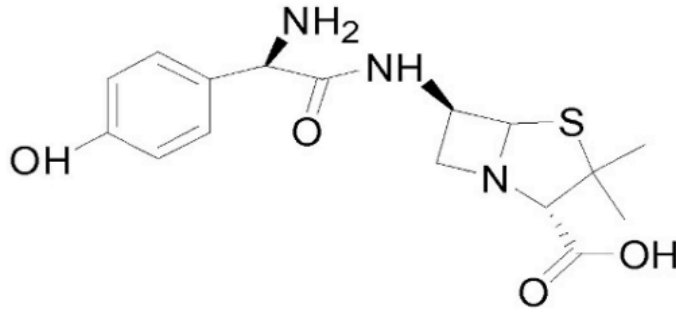
Farmasötik kalıntılar, su ortamına ilaç endüstrileri, hastaneler ve insan ve hayvan dışkısı dahil olmak üzere çeşitli kaynaklardan girer. Tıpta, su ürünleri yetiştiriciliğinde ve hayvancılık ilaçlarında yüksek antibiyotik tüketim oranları, önemli ölçüde farmasötik kirliliğe neden olur [Xue vd., 2015]. Ayrıca, fazla ilaçların kanalizasyon sistemlerine uygunsuz bir şekilde deşarj edilmesi mevcut sorunu daha da şiddetlendirmektedir [Batt vd., 2008].

2.1. Amoksisilin (AMX)

Amoksisilin (AMX) Şekil 2.1'de açık formülü bulunan $C_{16}H_{19}N_3O_5S$ kimyasal formülüne sahip bir ilaçtır. Bir antibiyotik olarak beta-laktam grubuna aittir. Genellikle cilt enfeksiyonları, zatürre ve idrar yolu enfeksiyonu gibi bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde tercih edilir [Yazidi vd., 2020; Ighalo vd., 2021].

Amoksisilin vücuda alındıktan sonra %80'inden fazlası idrar yoluyla insan vücudundan atılır. Hızlı sindirimi ve yaygın kullanımı nedeniyle atık sularda en çok rastlanan antibiyotiklerden biridir [Rodriguez-Mozaz vd., 2020]. Bunun sonucu olarak ekosistem üzerindeki biyolojik etkilerinden dolayı potansiyel bir risk oluşturmasının yanında insanlara bulaşabilen antimikrobiyal dirençli bakteriler oluşmasına neden olur [Amarasiri vd., 2019].

Su ortamındaki AMX varlığı algler, planktonlar ve balıklar gibi hassas türlerde alerjilere neden olduğu bildirilmiştir [Kraemer vd., 2019; Kovalakova vd., 2020]. Ayrıca bu antibiyotikler besin zinciri boyunca biyolojik olarak birikime neden olmaktadır [Hanna vd., 2018; Baralla vd., 2021].



Şekil 2.1: Amoksisilin [Aryee vd., 2022].

2.2. Arıtma Yöntemleri

Geleneksel atıksu arıtma tesisleri, farmasötik bileşiklerin uzaklaştırılmasında yetersiz olduğundan bu kirleticilerin çevrede kalıcı olmasına yol açar. Pek çok farmasötik, atık su arıtma tesislerinde kullanılan arıtma prosesleri tarafından özel olarak hedeflenmez, bu da bunların yüzey sularına ve yer altı sularına karışmasına neden olur. Farmasötiklerin kabul edilebilir çevresel konsantrasyonları için yerel sınır değerlerin bulunmaması konuyu daha da karmaşık hale getirmektedir [Kinney vd., 2006].

İlaçların atık sudan uzaklaştırılmasına yönelik etkili stratejiler geliştirilmektedir. Elektrokimyasal oksidasyon gibi ileri arıtma yöntemleri, farmasötik kirleticilerin giderilmesinde umut vadetmektedir [Cychosz vd., 2010; Zhang vd., 2016]. Ek olarak, evsel atıksularda bulunan ilaç etken maddeler kirliliğin önemli bir kısmına katkıda bulunduğundan, evsel atıksuların kaynağında ayrılması farmasötiklerin zararını en aza indirmek için potansiyel bir yaklaşım olarak önerilmiştir [Zhang vd., 2016].

Farmasötik atık su, biyokimyasal olarak aktif kalıntıların varlığından dolayı sucul ekosistemler için önemli riskler oluşturmaktadır. Farmasötiklerin ekolojik etkileri,

değişen davranış, azalan üreme başarısı ve ilaca dirençli bakterilerin potansiyel gelişimini içerir. Farmasötiklerin geleneksel atık su arıtma tesisleri tarafından yetersiz şekilde uzaklaştırılması sorunu daha da şiddetlendirmektedir. Farmasötik atık suyun ekolojik etkilerini azaltmak için gelişmiş arıtma prosesleri ve evsel atıksuların kaynağa ayrılması gibi etkili stratejiler araştırılmaktadır. Daha fazla araştırma ve kabul edilebilir çevresel konsantrasyonlar için yönergelerin oluşturulması, bu artan çevresel endişenin ele alınmasında çok önemlidir.

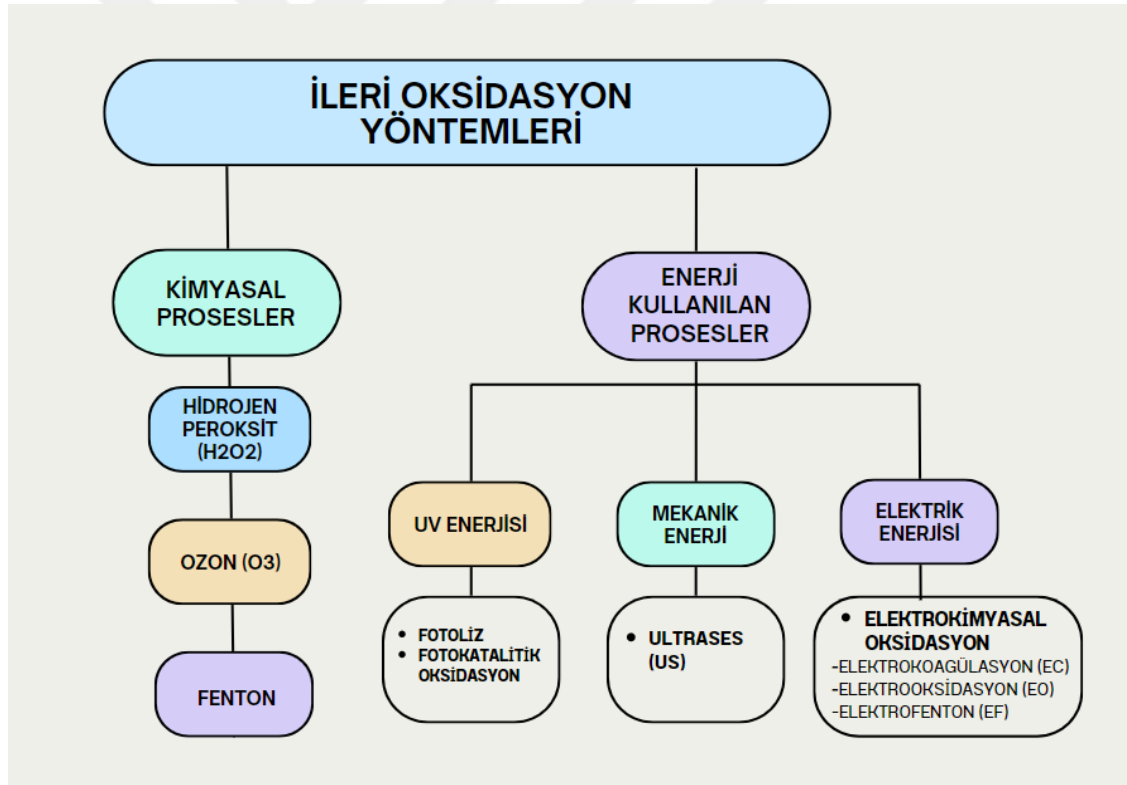
İlaç atık sularının arıtılması için kullanılan çeşitli arıtma yöntemleri vardır. Bunlar; fiziksel, kimyasal ve ileri arıtma için kullanılan fizikokimyasal yöntemlerdir. Fiziksel ve kimyasal yöntemler geleneksel arıtma yöntemleri olarak adlandırılır ve yaygın olarak tercih edilir. Fiziksel arıtım yöntemlere adsorbsiyon, membran sistemleri, koagülasyon, flokülasyon örnek olarak verilebilir. Kimyasal arıtım yöntemlerine ise ozonlama, kimyasal oksidasyon, kimyasal indirgeme, elektrokimyasal arıtma örnek verilirken iyon değiştirme, ters ozmos ve elektrokimyasal arıtımda fizikokimyasal yöntemler arasındadır [Bakır, 2006].

Ancak bu geleneksel yöntemler farmasötik bileşikleri etkili bir şekilde gideremeyebilir [Gadipelly vd., 2014]. İlaç etken maddelerinin giderimini sağlamak için, geleneksel arıtma yöntemlerini membran reaktörleri ile birleştiren hibrit atık su arıtma teknolojilerinin ve ileri arıtma yöntemlerin etkili olduğu bulunmuştur [Gadipelly vd., 2014]. Örnek olarak, membran biyoreaktör teknolojisi, ozonlama ve ileri oksidasyon işlemleri, farmasötik atık suların arıtılması için değişen derecelerde verimlilik göstermiştir [Deegan vd., 2011]. Literatüre bakıldığında; tek bir teknolojinin atık sulardan ilaç etken maddelerini tamamen gideremeyeceği görülmüştür. Ayrıca arıtma yöntemi seçiminde atık suyun spesifik özelliklerinin ve istenen giderim seviyesinin ayırt edici bir parametre olduğuna da dikkat etmek önemlidir [Gadipelly vd., 2014].

3. İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ

İleri oksidasyon yöntemleri, hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) gibi güçlü reaktif türler üreterek atık suların arıtılması için kullanılan tekniklerdir [Dhaouadi vd., 2009]. Bu yöntemler, organik bileşiklerin mineralizasyonunda etkilidir. İleri oksidasyon yöntemlerine fenton, anodik oksidasyon, ozonlama, ultrasonik ya da fotokatalitik oksidasyon, hidrojen peroksit oksidasyonu gibi örnekler verilebilir [Gözmen vd., 2009; Nikbeen vd., 2023].

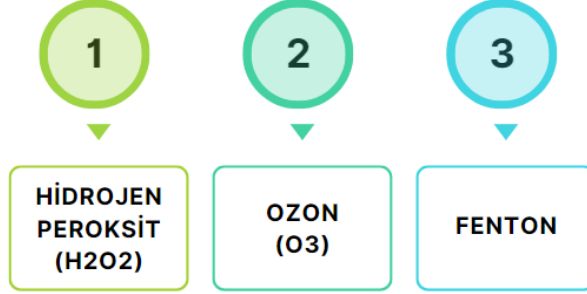
Bu yöntemlerin yüksek kirliliğe sahip kimya endüstrisi atık sularının arıtılmasında etkili olduğu gösterilmiştir [Metin vd., 2023]. Şekil 3.1’de ileri oksidasyon yöntemlerinin gruplandırılması verilmiştir.



Şekil 3.1: İleri oksidasyon yöntemlerinin gruplandırılması.

3.1. Kimyasal Prosesler

Şekil 3.2’de kimyasal proseslerin şeması verilmiştir.



Şekil 3.2: Kimyasal proseslerin gruplandırılması.

3.1.1. Hidrojen Peroksit (H₂O₂)

Hidrojen peroksit (H₂O₂) atıksu arıtımında çeşitli ileri arıtma prosesleri ile kullanılmaktadır. Bu prosesler arasında endüstriyel atıksuların arıtılması için UV ile birlikte kullanılmaktadır. Ayrıca UV oksidasyonuna H₂O₂ farmasötik bileşiklerin bozunma verimliliği artırılabilir [Eren, 2018].

Fenton ve sonofenton prosesleriyle atıksudan renk gideriminde hidrojen peroksit ilavesi ile renk giderimindeki potansiyeli araştırılmıştır [Koparal, 2018].

Sonuç olarak, hidrojen peroksitin çeşitli ileri oksidasyon işlemlerinde kullanımı üzerine yapılan kapsamlı araştırmalar, atık su arıtımı ve etkili bir oksitleyici ajan olarak öneminin altını çizmektedir.

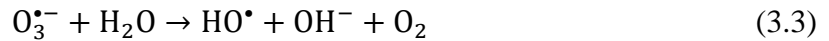
3.1.2. Ozon (O₃)

Ozon O₃ oda sıcaklığında oksijene dönüşen kararsız bir gazdır.



Ozonlama bir asırdan fazla bir süredir öncelikle H₂O₂ ile dezenfeksiyonda ve son yıllarda da inorganik ve organik kirleticilerin oksidasyonu için kullanılmaktadır [Lim vd., 2022].

Katottan doğrudan elektron transferi ile gerçekleşen reaksiyonda çözülmüş ozon denklem 3.3 de ki gibi ayrılarak OH radikaline dönüşmektedir [Bavasso vd., 2022].



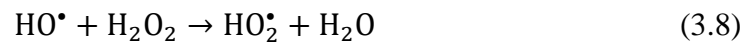
2.07 V ile güçlü bir oksidan olan ozon organik kirleticileri iki mekanizma ile bozmaktadır.

- 1) Moleküler ozonun sebep olduğu doğrudan elektrofilik reaksiyonu
- 2) Ozonun ayrışması ile üretilen •OH radikallerinin dolaylı reaksiyonu

Ozonun diğer ileri arıtma prosesleri ile hibrit şekilde kullanıldığı birçok proses mevcuttur. Ozon/H₂O₂, Ozon/UV/H₂O₂, Ozon/UV, Katalitik ozonlama, Ozon/Fenton, Ozon/US gibi prosesler örnek olarak gösterilebilir [Rekhate vd., 2020].

• Ozon/H₂O₂

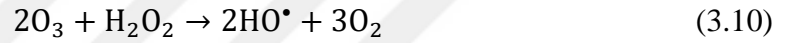
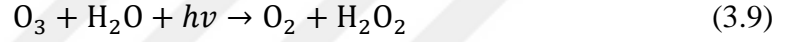
Hidrojen peroksit ile birleştirilen ozonlama atıksudaki kirleticilerin bozunması için verimli bir hibrit ileri oksidasyon prosesidir. Bu proses hidroperoksit anyonu (HO₂⁻) tarafından ozonun ayrışmasına dayanan bir mekanizmadır. Ozonun hidrojen peroksitle olan sinerjik etkisi OH radikallerinin üretimini artırmaktadır [Rekhate vd., 2020]. Denklem 3.4 'te oluşum reaksiyonları verilmiştir.



- **Ozon/UV/H₂O₂**

Atık sulardan organik kirleticilerin uzaklaştırılması için ozon, UV ve hidrojen peroksit (H₂O₂)'in kombinasyonu halinde kullanılmasını içermektedir. Ozonlama işlemiyle organik bileşikler oksitlenmektedir. Ardından UV ile kalan kirleticiler parçalanmaktadır. H₂O₂ ilavesi ile oldukça reaktif olan ve çok çeşitli kirleticileri oksitleyebilen hidroksil radikalleri üretilmektedir [Yuan vd., 2015].

Birlikte kullanılan ozon/UV/H₂O₂ atıksudaki mikro kirleticileri gidermekte, su kalitesini iyileştirmede ve patojenleri etkisiz hale getirmekte oldukça etkili bir yöntemdir [Yuan vd., 2015]. Denklem 3.9'da oluşum reaksiyonları verilmiştir.

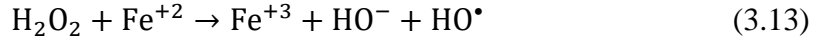


3.1.3. Fenton

Fenton prosesi, demir (II) ve hidrojen peroksitin kombinasyonunun oluşturularak oldukça reaktif olan ve çeşitli kirleticileri parçalayan hidroksil radikalleri oluşturulmasını içeren ileri bir oksidasyon yöntemidir [Muszyńska vd., 2021]. Fenton prosesinin verimi, çözeltinin pH'ı, demir (II)'nin dozajı, demir (II)'nin H₂O₂'ye oranı gibi bazı faktörlerden etkilenir [Muszyńska ve ark., 2021].

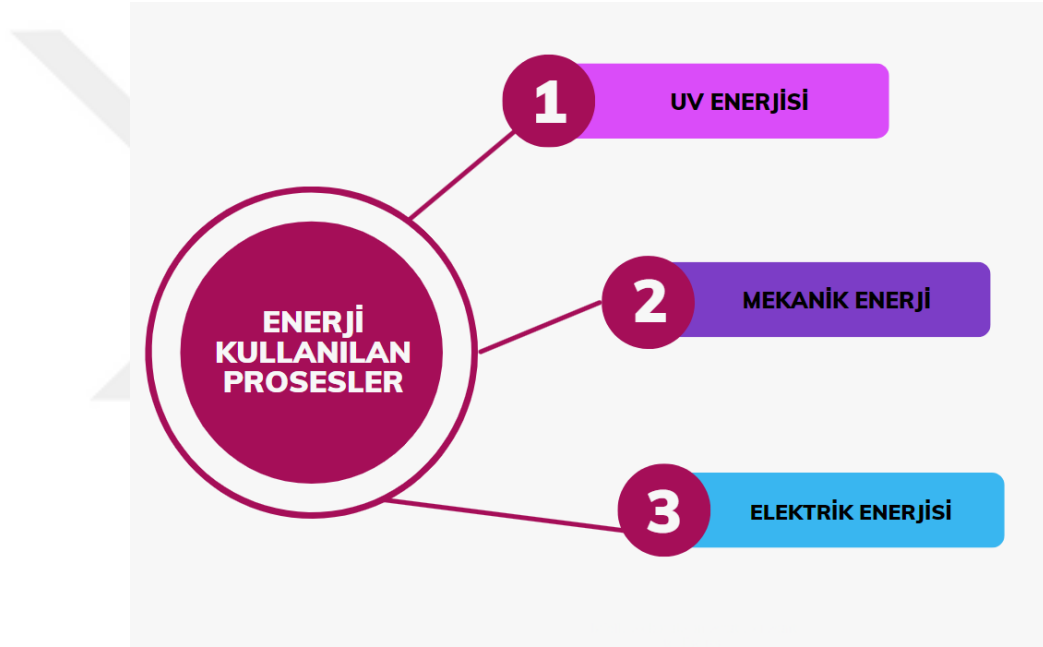
Tony & Bedri (2014) oto yıkama atıksularında, Naumczyk ve ark., (2012) depo sızıntı sularında, Jain vd., (2018) ise evsel ve endüstriyel atıksulardan organik kirleticilerin arıtılması için fenton prosesini araştırmışlardır.

Ek olarak fenton prosesinin verimini artırmak için foto-fenton, elektrofenton ve sono-fenton gibi hibrit şekilde kullanılabilir [Jain vd., 2018]. Özetle fenton prosesi çeşitli atıksularda kullanılıp organik kirleticilerin bozunması için umut vaat eden bir yöntemdir. Denklem 3.13'te reaktiflerin oluşum mekanizmaları verilmiştir.



3.2. Enerji Kullanılan Prosesler

İleri oksidasyon proseslerinde enerji kullanılan proseslerin gruplandırılmış şeması Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3: Enerji kullanılan proseslerin gruplandırılması.

3.2.1. UV Enerjisi

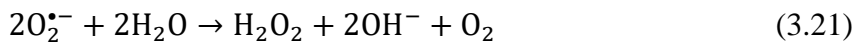
3.2.1.1. Fotoliz

Ultraviyole (UV) insan gözüyle görülebilenden daha kısa dalga boyuna sahip spektral bir aralıktır [Cronin vd., 2016]. UV dört bölgeye ayrılır. Bunlar VUV ($\lambda < 200$ nm), UVC (200-280 nm), UVB (280-315 nm) ve UVA (315-400 nm) şeklindedir [Tang vd., 2023].

UV genelde diğere ileri oksidasyon prosesleri ile hibrit olarak kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit, potasyum permonosulfat, potasyum persulfat ve klor dioksit gibi farklı oksidanların varlığında hidroksil, sulfat ve klor radikalleri üretilir [Tufail ve ark., 2020b]. Bu oluşan radikaller sayesinde kirleticilerin oksidasyonu sağlanmış olur.

3.2.1.2. Fotokatalitik Oksidasyon

Fotokatalitik oksidasyon, bir katalizör yardımıyla ışık enerjisi kullanılarak organik maddelerin oksidasyonunu içermektedir. Oksidasyon mekanizması, fotonların emilimi üzerine fotokatalizörlerde elektron deliği çiftlerinin oluşturulmasına dayanır. Fotokatalitik oksidasyon için kabul gören mekanizma, fotokatalizördeki fotoindüklenmiş deliklerin organik türlere doğrudan saldırdığı Langmuir-Hinshelwood (LH) mekanizmasıdır [Liu vd., 2014]. Bununla birlikte, LH mekanizmasının bazı araştırmacılar tarafından sorgulandığı dikkate alınarak başka mekanizmaların da dahil olabileceği düşünülmektedir [Liu vd., 2014]. Denklem 3.17 ve devamında OH radikali oluşum reaksiyonları verilmiştir.



Fotokatalitik oksidasyon mekanizması kullanılan sisteme ve substrata bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Ancak genel olarak elektronların fotokatalizörden substrata transferini içermektedir. Bu da substratı oksitleyen reaktif oksijen türlerinin oluşmasını sağlamaktadır [Limburg vd., 2016; Song vd., 2022; Morofuji vd., 2020].

Sıcaklık, pH, katalizör miktarı, ışın şiddeti gibi faktörler fotokatalitik oksidasyonun verimini etkilemektedir [Poormohammadi vd., 2021]. Çeşitli prosesler için fotokatalitik oksidasyon mekanizmasının tam olarak anlamak ve optimize etmek için

daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır. Tablo 3.1’de bazı fotokatalitik oksidasyon çalışmalarına örnekler verilmiştir.

Tablo 3.1: Fotokatalitik oksidasyon çalışmaları.

Kirletici Türü	Katalizör	Deney Şartları	Giderim verimi	Referans
Amoksisilin	ZnSe /CdSe /MoS ₂	300 W Xe lamba 0.5 V ve Ag/AgCl, 30 dk	%100 (HPLC giderimi), %100 (2 saatlik giderim)	[Zheng vd., 2019]
Tetrasiklin	g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	300 W Xe lamba 420 nm’de 1 V, Ag/AgCl	%93 (3 saatlik TOK giderimi)	[Tang vd., 2020]
Tetrasiklin	TiO ₂ nanopores	4 W UV lamba 254 nm 0.5 V, Ag/AgCl, 3 saat	%80 (UV-Vis giderimi)	[Liu vd., 2009]
Tetrasiklin	CuO-CSA	400 W lamp 60 dk, 3 V	%100 (HPLC giderimi)	[Eswar vd., 2018]
Eritromisin	Ru _{0.3} Ti _{0.7} O ₂ -Ti	125 ve 250 W Hg lamba 254 nm	%38 (TOK giderimi)	[Franzen Ramos vd., 2020]
Karbamazepin	TiO ₂ nanomeshes	55 dk fotoelektrokataliz 310–375 nm, 0.6 V	%100 (UPLC-QTOF/MS/MS giderimi)	[Franz vd., 2020]
Sefotaksim	TiO ₂	1.5 V için 240 dk UV (5 mW/cm ²) 14.4 L/h akış hızında	%100 (ESI-TOF-MS giderimi)	[Kondalkar vd., 2014]

3.2.2. Mekanik Enerji

3.2.2.1. Ultrasonik Oksidasyon (US)

Ultrasonik oksidasyon ile arıtım, kirleticilerin atıksudan uzaklaştırılması için ultrasonik dalgaların kullanılması prensibine dayanır. Laboratuvar ortamlarında genellikle temizleyici ve homojenleştirici olarak kullanıldığı gibi su ve atık suları dezenfekte etmek için de kullanılır.

Bu prosesin çalışma prensibi akustik (ultrasonik) kavitasyona dayanmaktadır. Akustik kavitasyon ileri oksidasyon proseslerinin verimini artırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır [Mancuso vd., 2020]. Diğer ileri oksidasyon prosesleriyle hibrit olarak kullanıldığında arıtma verimini artırmaktadır.

Ultrasonik oksidasyon, endüstriyel ve doğal organik bileşikler de dahil olmak üzere atık sudan organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılır. Ayrıca ultrasonik oksidasyon arıtılmış atıksulardaki mikroorganizma sayısında etkili bir şekilde azaltmaktadır [Hawrylik, 2019; Hawrylik & Butarewicz, 2021]. Özetle ultrasonik oksidasyon atık su arıtımı için gelişmiş bir oksidasyon prosesi olarak umut vadetmekte ve mikrobiyal dezenfeksiyon, azot giderimi ve organik madde gideriminde potansiyel faydalar sunmaktadır. Tablo 3.2 de ultrases ve elektrooksidasyon proseslerinin hibrit olarak kullanıldığı çalışmalara örnekler verilmiştir.

Tablo 3.2: US prosesinin kullanıldığı çalışmalar.

Kirletici Türü	Elektrot Türü	Deney Şartları	Giderim Verimi	Referans
Ofloksasin	Ti/RuO ₂	54 W, $i = 213 \text{ A/m}^2$, 2g/L Na ₂ SO ₄	%95 (HPLC giderimi)	[Patidar ve Srivastava, 2020]
Sülfametoksazol	Pt	100 W, 40 kHz, 20 mA/cm ² , 0.1 M Na ₂ SO ₄	%80 (HPLC giderimi)	[Huang vd., 2017]
Trikloran	Elmas kaplı niyobiyum	170 W, 850 kHz, 10 V, 15 dk, 0.16 g/L H ₂ SO ₄	%92 (HPLC giderimi)	[Ren vd., 2014]

3.2.3. Elektrik Enerjisi

3.2.3.1. Elektrokimyasal Oksidasyon

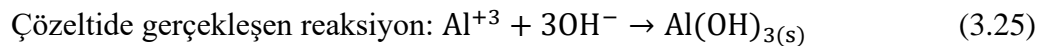
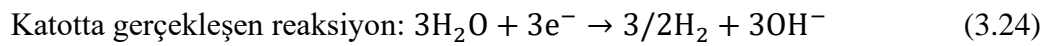
3.2.3.1.1. Elektrokoagülasyon

Bir EC reaktörü, basitçe anot ve katot elektrotları olan bir elektrolitik hücreden, anot ve katot elektrotlarının bağlı olduğu bir DC güç kaynağından oluşur. İlk olarak kullanılan elektrotların elektrolitik oksidasyonu ile koagülantlar oluşur. Ardından partiküllerin destabilizasyonu sağlanır. Son olarak da bu partiküller floklar oluşturur ve çökerler [Avcu, 2010].

Kirleticilerin, askıda katı maddelerin destabilizasyon mekanizmalarının kararsız hale getirilmesi şu adımlarla özetlenebilir.

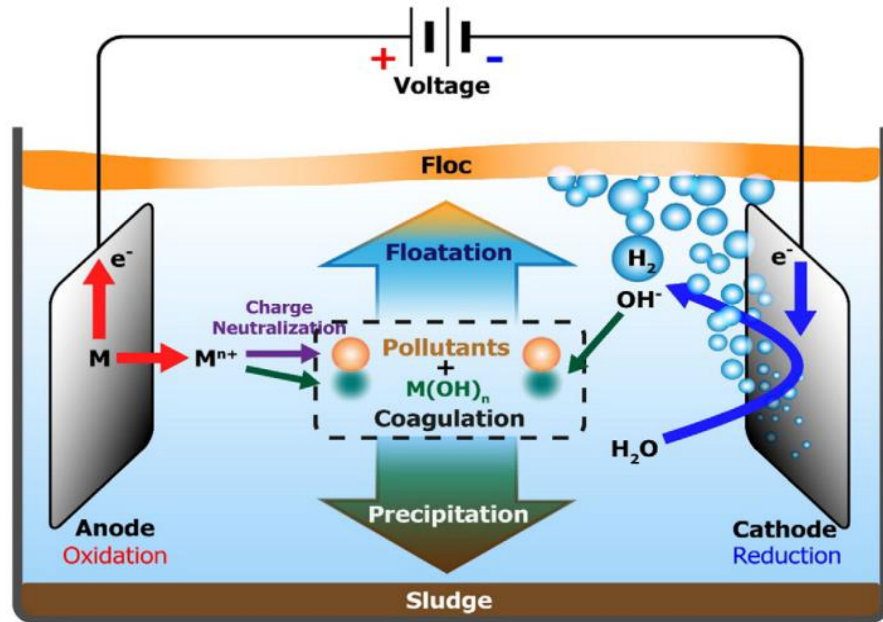
- a) Atık suda bulunan iyonik türlerle, kullanılan elektrotların elektrokimyasal çözünmesiyle üretilen iyonların yük nötralizasyonu.
- b) Flokülasyon ve topaklaşmanın bir sonucu olarak, karmaşık olmayan koloidal partikülleri yakalayan ve köprüleyen bir çamur tabakası oluşturur [Avcu, 2010].

Elektrokoagülasyon sırasında gerçekleşen reaksiyonlar şu şekilde özetlenebilir. Pozitif elektrot çözülür (Denklem 3.23). Ardından katot yüzeyinde suyun elektrokimyasal indirgenmesiyle hidroksil iyonları ve hidrojen gazı oluşur (Denklem 3.25). [Saeed vd., 2023]. Tablo 3.3'de bazı ilaçların elektrokoagülasyon prosesiyle giderildiği çalışmalara örnekler verilmiştir. Şekil 3.4'te de elektrokoagülasyon proses şeması verilmiştir.



Tablo 3.3: Elektrokoagülasyon prosesinin uygulandığı çalışmaları.

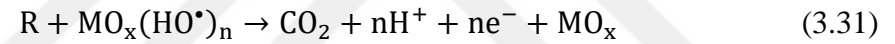
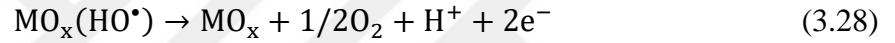
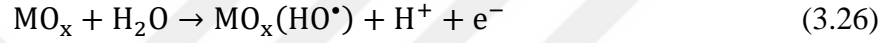
Kirletici Türü	Elektrot Türü	Deney Şartları	Giderim Verimi	Referans
Doksisiklin	Anot ve Katot : Alüminyum	Akım yoğunluğu: 18 A/m ² , 36 dk,	%92	[Baran vd., 2018]
Asetamiprid	Anot ve Katot : Alüminyum	Akım yoğunluğu: 0.5 A/dm ² , 60 dk, 40°C	%97.6	[John vd., 2016]
Siprofloksasin	Anot ve Katot : Demir	Akım yoğunluğu: 15 mA/cm ² , 20 dk, Enerji tüketimi: 0.522 kWh/m ³	%100	[Yoosefian vd., 2017]



Şekil 3.4: Elektrokoagülasyon prosesinin reaksiyon şeması [Soni vd., 2020].

3.2.3.1.2. Elektrokoksidasyon

Elektrokoksidasyon (EO), elektrokimyasal bir oksidasyon reaksiyonudur. Bu arıtma prosesinde organik maddeler elektrokoksidasyon ile ayrıştırılıp ortamdan uzaklaştırılabilir veya başka bir organik maddeye dönüştürülebilir. Elektrokoksidasyon prosesinin ürünleri; son adımdaki H₂O, CO₂ ile ara ürünlerde oluşan çeşitli ürünler veya radikallerdir. Elektrokoksidasyon prosesinde elektrotlarda kullanılan metallerin katalitik etkisi önemlidir. Bu metal yüzeylerde meydana gelen oksidasyona doğrudan oksidasyon denir. Oluşan oksidasyon reaksiyonları denklem 3.26 ve devamındaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi genel olarak şu şekilde ilerler;



Elektrokoksidasyonu sağlamanın ikinci yolu, organik moleküllerin dışındaki bazı iyonların veya moleküllerin elektrokimyasal reaksiyona katılması ve bu reaksiyon sonucunda oluşan radikallerin oksidasyonu devam ettirmesidir.

Bu durumda, çözeltideki organiklerin oksidasyonu, metal yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyondan sonra, ancak dolaylı olarak elektrokimyasal reaksiyonun bir devamı olarak gerçekleşir. Bu nedenle bu reaksiyon dolaylı elektrokoksidasyon olarak adlandırılmaktadır. Bu olay kimyasal oksidasyon ve elektrokimyasal reaksiyonların devamıdır. Öte yandan, anodik oksidasyon, organik molekülleri doğrudan anot üzerinde adsorbe etme ve oksitleme işlemidir. Sonuç olarak her iki oksidasyonda da amaç çözeltideki organik maddeleri CO₂ ve H₂O'ya kadar mineralize etmektir. Tablo 3.4'te bazı antibiyotiklerin elektrokoksidasyon çalışma şartlarında giderim verimleri görülmektedir.

Tablo 3.4 elektrooksidasyon prosesinin kullanıldığı çalışmalara verilen örneklere ek olarak Bian vd., (2019) elektrooksidasyon prosesinde Cu-PbO₂ elektrotu kullanarak amoksisilin giderimini araştırmışlardır. Başlangıç pH'ı, akım yoğunluğu, amoksisilin konsantrasyonu, Na₂SO₄ konsantrasyonu gibi parametreleri incelemişlerdir. 150 dakikalık elektrooksidasyon sonucunda KOİ giderim verimi %46.3, amoksisilin giderim verimi ise %99.4 olarak rapor edilmiştir.

Loos vd., (2018) iyopromür, sülfametoksazol, 17-alfa-etinilestradiol ve diklofenak ilaç etken maddelerinin BDD elektrot kullanılarak elektrooksidasyon prosesiyle giderimi üzerine odaklanmışlardır. Dört farklı ilaç etken madde ile ayrı ayrı sentetik çözeltiler hazırlanmış ve her biri için elektrooksidasyon prosesi uygulanmıştır. Giderim verimlerinin değerlendirilmesi için LC-MS analizi yapılmıştır. İlaç etken maddelerinin giderim verimleri sırasıyla %32.3, %72.9, %69.7 ve %73.7'dir. Aynı kirleticiler karıştırılarak sentetik bir atıksu hazırlanmıştır. Bunun sonucunda ise giderim verileri sırasıyla %27.8, %67.7, %39.5 ve %66.9 olarak raporlanmıştır.

Babu vd., (2016) gentamisin ve deksametazon içeren gerçek ilaç atık suyunun elektrooksidasyon prosesi ile arıtımı üzerine çalışmışlardır. Proses 4 A/dm² akım yoğunluğunda ve 10 L/sa akış hızında işletilmiştir ve anot olarak da Ti/RuO₂ kullanılmıştır. Uygulanan elektrooksidasyon prosesi sonunda yaklaşık olarak %85.56'lık KOİ giderimi gerçekleşmiştir.

Tablo 3.4: Elektrooksidasyon prosesinin kullanıldığı çalışmalar.

Kirletici Türü	Elektrot Türü	Deney Şartları	Giderim Verimi	Referans
Amoksisilin	KMO, BDD	20.83 mA cm ⁻² 60 dk, pH = 5.3	HPLC: KMO için %23 BDD için %100	[Sopaj vd., 2015]
Sefaklor	Sn/Sb/Ni-Ti	50 mA cm ⁻² 30 dk, pH 7	%100 (TOK)	[Kurt, 2020]
Sefazolin	Pt	150 mA cm ⁻² 20 dk pH 6	%99.5 (HPLC-UV)	[Sordello vd., 2021]
Tetrasiklin	Ti/RuO ₂ , Pt, BDD	150 mA cm ⁻² Ti/RuO ₂ için 90 dk, Pt için 60 dk BDD için 40 dk	%100 (HPLC)	[Oturam vd., 2013]
Kafein	BDD, PbO ₂ , Pt	200 mA cm ⁻² 150 dk, T = 25 °C,	TOK için BDD: %100 PbO ₂ : %40 Pt: %15	[Chen vd., 2015]
Ranitidin	BDD	500 mA için 4 saat, pH 3	%94 TOK	[Olvera-Vargas vd., 2014]

3.2.3.1.3. Elektrofenton (EF)

Elektrofenton, atık sudaki organik bileşiklerin bozunması için kullanılan gelişmiş bir oksidasyon prosesidir. Kirleticilerin oksidasyonu için oldukça reaktif hidroksil radikalleri ($\cdot\text{OH}$) üretmek üzere elektrokimya ve fenton proseslerinin ilkelerini birleştirir [Wan vd., 2017].

Elektrofentonda Fe^{2+} iyonları ile hidrojen peroksit (H_2O_2) arasındaki reaksiyon yoluyla $\cdot\text{OH}$ radikalleri oluşturmak için elektrik akımı uygulanır [Rahmawati vd., 2020]. Elektrofentonun verimliliği voltaj, elektrot mesafesi, temas süresi, akım yoğunluğu ve pH gibi etkenlere bağlıdır [Priyadi, 2019]. Çalışmalar, bu parametrelerin optimizasyonunun elektrofentonun atık su arıtma performansını artırabileceğini göstermiştir [Guvenc ve Varank, 2019]. Ek olarak, pH'ın elektrofentonun verimliliği üzerindeki etkisi, fenton, fenton benzeri ve diğer hibrit prosesler dahil olmak üzere çeşitli oksidasyon proseslerinde incelenmiştir [Rezaei ve Vione, 2018]. Tablo 3.5'te bazı ilaç etken maddelerin elektrofenton prosesi ile giderildiği çalışmalardan örnekler verilmiştir.

Tablo 3.5: Elektrofenton prosesinin uygulandığı çalışmalar.

Kirletici Türü	Elektrot Türü	Deney Şartları	Giderim Verimi	Referans
Tiamfenikol	IrO_2 -based DSA®- O_2 plate	$j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ Süre = 45–90 dk Başlangıç pH = 4	%100	[Thiam vd., 2020]
Sefaleksim	RuO_2/Ti delikli elektrot	$j = 18 \text{ mA cm}^{-2}$ Süre = 60 dk pH = 3	%100	[Zhang vd., 2019]
Siprofloksasin	RuO_2/Ti delikli elektrot	$j = 18 \text{ mA cm}^{-2}$ süre = 120 dk pH = 3	%100	[Wang vd., 2018]

4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, ilaç etken madde içeren sentetik çözelti hazırlanmıştır. Stok çözeltide ilaç hammaddesi olarak amoksisilin kullanılmıştır.

Amoksisilin, kimyasal formülü $C_{16}H_{19}N_3O_5S$ ve molekül ağırlığı 365.4 g/mol olan beyaz bir tozdur [Jari vd., 2022]. 20 °C'de 3430 mg/L suda çözünürlüğe sahiptir [Jari vd., 2022]. Amoksisilin, beta-laktam halkası içeren ve bakteri hücre duvarı sentezini inhibe eden yarı sentetik bir penisilindir. Sistemik ve gastrointestinal enfeksiyonların tedavisinde etkilidir [Mohammadi vd., 2022].

Nehirler, yeraltı suları, içme suyu ve atık su arıtma tesisleri gibi çeşitli çevresel matrislerde amoksisilin dahil antibiyotikler tespit edilmiştir [Jari vd., 2022]. Yüzeysel sularında amoksisilin konsantrasyonu 48 mg/L olarak, hastane atık sularında ise 28 ila 7.7 mg/L arasında değişmektedir [Mohammadi vd., 2022]. Bununla birlikte, amoksisilin endüstriyel atık sularda daha yüksek konsantrasyonlarda da bulunabilir [Mohammadi vd., 2022].

4.1. Deney Düzenegi

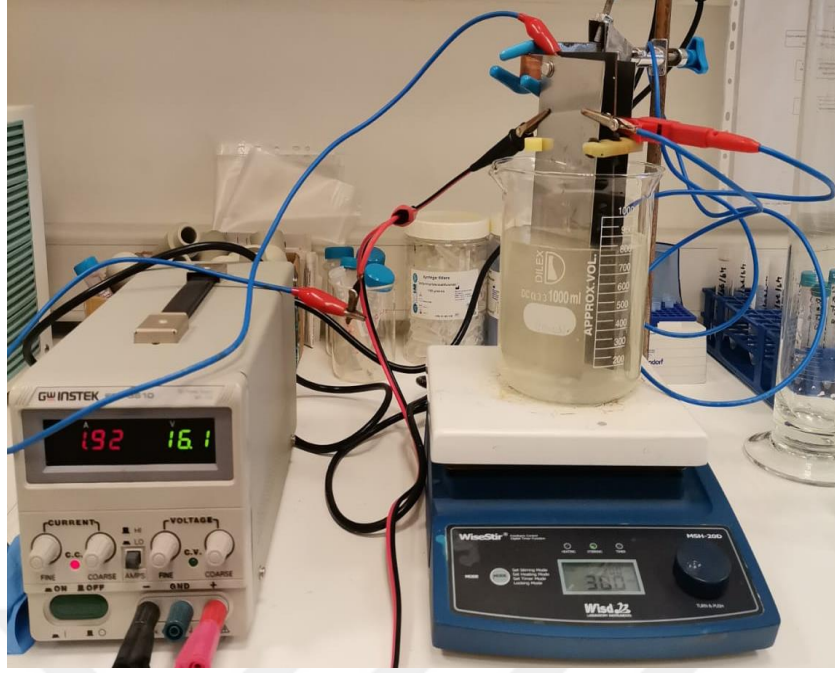
Elektrooksidasyon çalışmaları için oluşturulan deney düzenegi reaktör, güç kaynağı ve elektrotlardan oluşmaktadır. Yapılan deneylerde anot olarak;

- 15 cm x 5 cm x 0.2 cm boyutlarında titanyum üzerine IrO_2-RuO_2 kaplı elektrot ve
- 6 cm x 20 cm x 0.2 cm boyutlarında niyobiyum üzerine 12 µm kalınlığında bor katkılı elmas ile kaplı olan BDD elektrot kullanılmıştır.

Katot olarak ise;

- 6 cm x 20 cm x 0,1 boyutlarında 2 adet paslanmaz çelik plaka kullanılmıştır.

Reaktöre olarak 1000 ml hacimli cam beher kullanılmış ve toplam çözelti hacmi 800 ml'dir. Elektrotlar, aralarında 2 cm mesafe olacak şekilde reaktöre ortalanmışlardır. Güç kaynağı olarak GW Instek markalı 30 V 30 A ölçüm aralığına sahip cihaz kullanılmıştır. Şekil 4.1 de deney düzenegi gösterilmektedir.



Şekil 4.1: Elektrooksidasyon deney düzeneği.

4.2. Deneylerin Planlanması

Tez kapsamında işletilen elektrooksidasyon prosesi için elektrolit türü, iletkenlik, akım yoğunluğu, amoksisilin konsantrasyonu ve pH parametrelerinin etkisi BDD ve Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotları için denenmiştir. Bu parametreler için uygulanan değerler tablo 4.1 de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Tez kapsamında çalışılan parametreler.

Elektrot Türü	Elektrolit Türü	İletkenlik (mS/cm)	Akım Yoğunluğu (A/m ²)	Amoksisilin Konsantrasyonu (mg/L)	pH
Ti/IrO ₂ - RuO ₂ ve BDD	NaCl Na ₂ SO ₄ NaNO ₃	1.5	100	25	3
		3.5	200	50	5
		5.5	350	75	7
		9	600	100	9
		10	600	100	11

4.3. Analizler

Tüm deneylerden alınan numunelerin toplam organik karbon analizi TOK (Shimadzu TOC-L CPH, Japonya) cihazı ile yapılmıştır.

Amoksisilin ilaç etken maddesi UV-Vis spektrofotometresinde 274, 231 ve 205 nm dalga boyunda tepe noktalarına sahiptir [Gülfen vd., 2020]. Bu tez çalışmasında amoksisilin giderim verimi takip edilirken 231 nm dalga boyundaki AMX absorbans değeri dikkate alınmıştır. Absorbans değerlerinin ölçülmesi için UV-Vis spektrofotometresi (Merck Spectroquant Prove 300, Almanya) kullanılmıştır.

Serbest klor analizi ve OH radikali analizi ise aşağıda detaylı şekilde açıklanmıştır.

4.3.1. Serbest Klor Analizi

Tez kapsamında Ti/IrO₂-RuO₂ ve BDD elektrotların serbest klor oluşturma performanslarının karşılaştırılması için yapılan deneylerde Standart metotlarda bulunan iodimetrik metot ile klor ölçümü yapılmıştır.

Analiz için asetik asit, potasyum iyodür (KI), 0.01N standart tiyosülfat (Na₂S₂O₃) ve indikatör olarak nişasta çözeltisi kullanılmaktadır.

Klor, serbest iyotu potasyum iyodür çözeltilerinden pH 8 veya daha düşük bir seviyede serbest bırakacaktır. Ancak tiyosülfatın sülfata kısmi oksidasyonu nedeniyle reaksiyon nötr pH'da stokiyometrik olmadığı için pH 3 ila 4'te titrasyon yapılmalıdır. Bunun için asetik asit ile numunenin pH ayarlaması yapılır. Ardından serbest kalan iyot standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir.

Oluşan klor miktarı ise denklem 4.1 de ki şekilde hesaplanır;

$$Cl_2/L \text{ olarak } Cl \text{ (mg)} = \frac{(A \pm B) \times N \times 35450}{\text{numune hacmi (ml)}} \quad (4.1)$$

A = Numune titrasyon miktarı (ml)

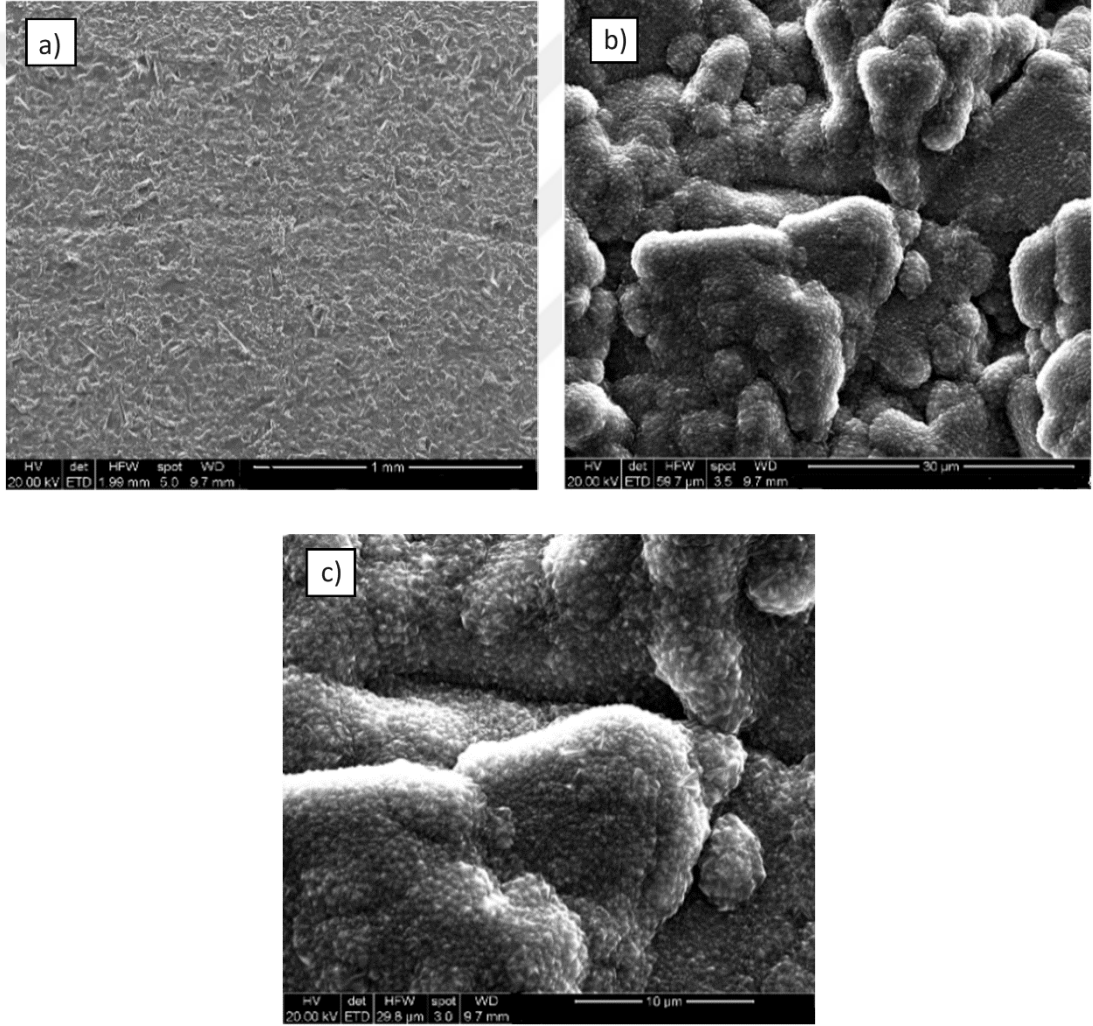
B = Şahit numune titrasyon miktarı (ml)

N = Na₂S₂O₃ 'in normalitesi

4.3.2. Scanning Electron Microscopy (SEM) Analizi

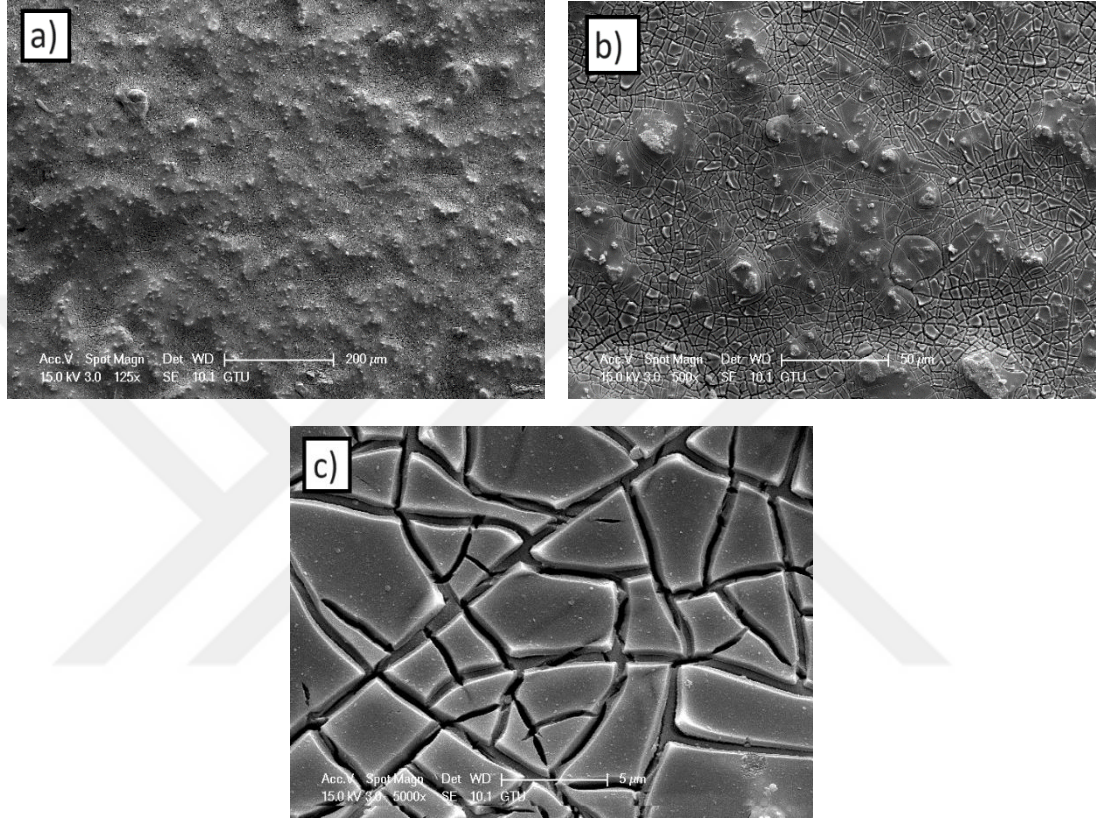
Elektrotların yüzeyindeki pürüzlülük ve homojenliğinin belirlenmesi için SEM yani taramalı elektron mikroskobu analizi yapılmaktadır. Tez kapsamında kullanılan BDD ve Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotların SEM görüntüleri Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de verilmiştir.

BDD elektrotun yüzeyinin a)’da görüldüğü üzere homojen bir yapıda olduğu görülmektedir. Şekil 4.2’ye göre üzerine kaplama yapılan metal olan Niyobiyumun kendi pürüzlülüğünün yanısıra BDD elektrotun yüzeyinde de pürüzlü bir form açıkça görülmektedir.



Şekil 4.2: BDD elektrotun SEM görüntüleri, a) 1 mm, b) 30 µm, c) 10 µm, [Al-Abdallat vd., 2020].

Şekil 4.3 de Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotun SEM görüntüleri gösterilmiştir. Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotun yüzeyinin a) ve b) de görüldüğü üzere homojen yapıda olduğu ve c) de yüzeydeki kırıklar görülmektedir. Bu kırıklar oksidasyonun yüzey alanını artırdığından elektrooksidasyon için avantaj sağlayacaktır.

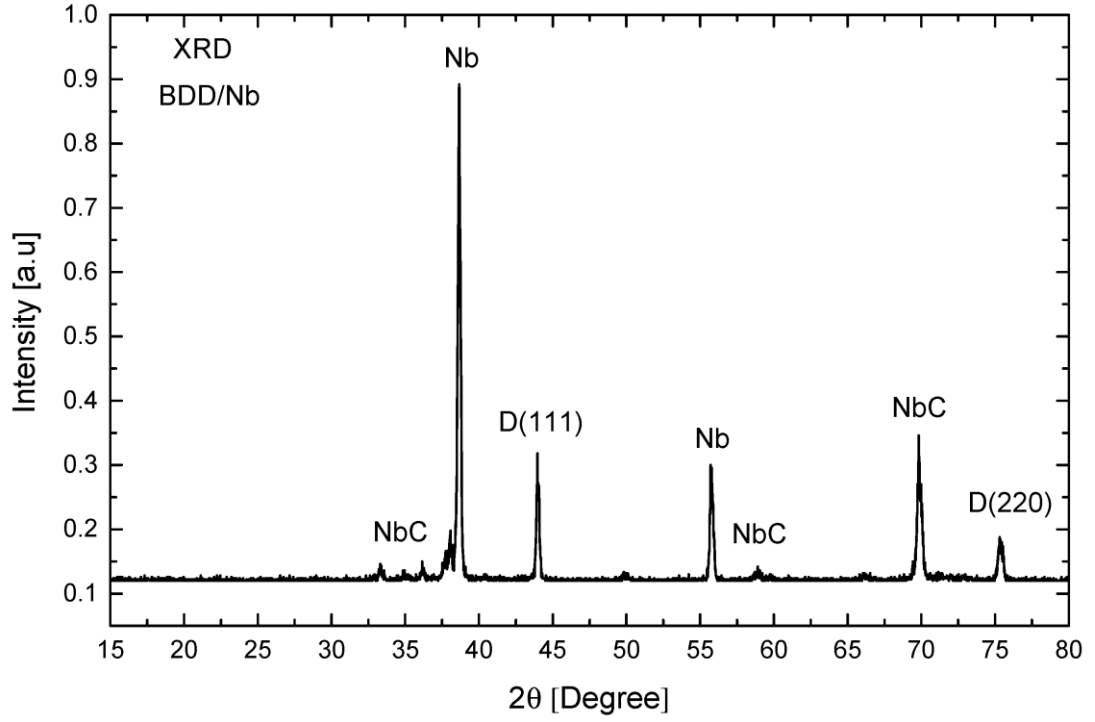


Şekil 4.3: Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotun SEM görüntüleri, a) 200 µm, b) 50 µm, c) 5 µm

4.3.3. X Ray Diffraction (XRD) Analizi

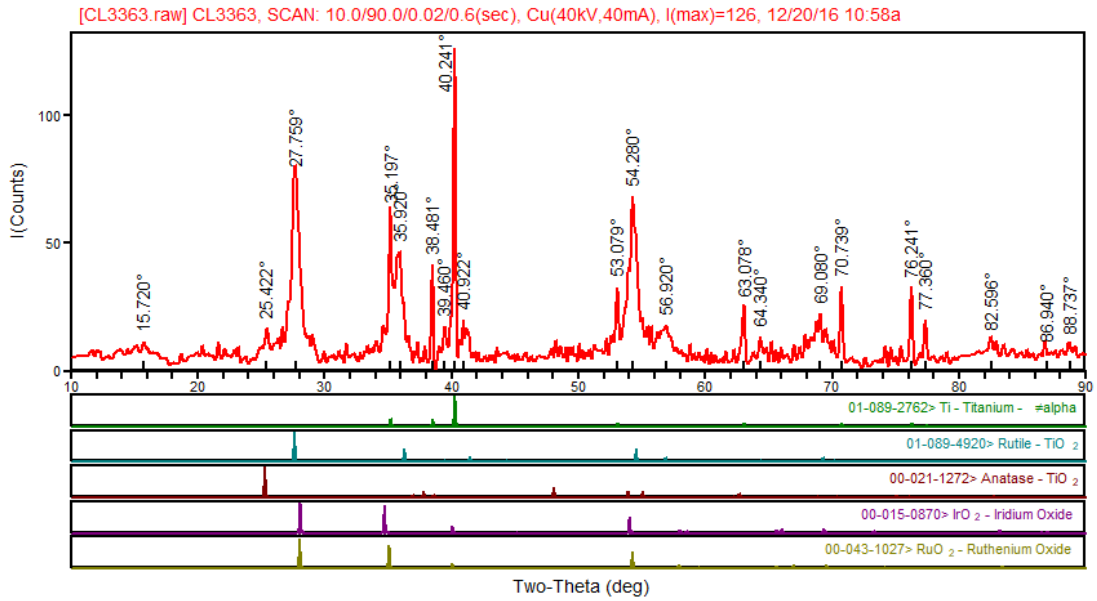
X Işını kırınım analizi elektrotların kristalografik yapısı, kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri hakkında bilgi almak için yapılır.

Şekil 4.4 de ki grafikte Nb/BDD'nin XRD kırınım noktaları (111) ve (220) yönlerine atanan $2\theta = 43.9^\circ$ ve 75.2° de gözlemlenir [Al-Abdallat vd., 2020].



Şekil 4.4: BDD elektrotun XRD grafiği [Al-Abdallat vd., 2020].

Şekil 4.5 de ise Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotun XRD grafiği gösterilmektedir. IrO₂ ve RuO₂ in XRD kırınım noktaları 2θ = 27.8° ve 35.2° de gözlemlenmektedir.



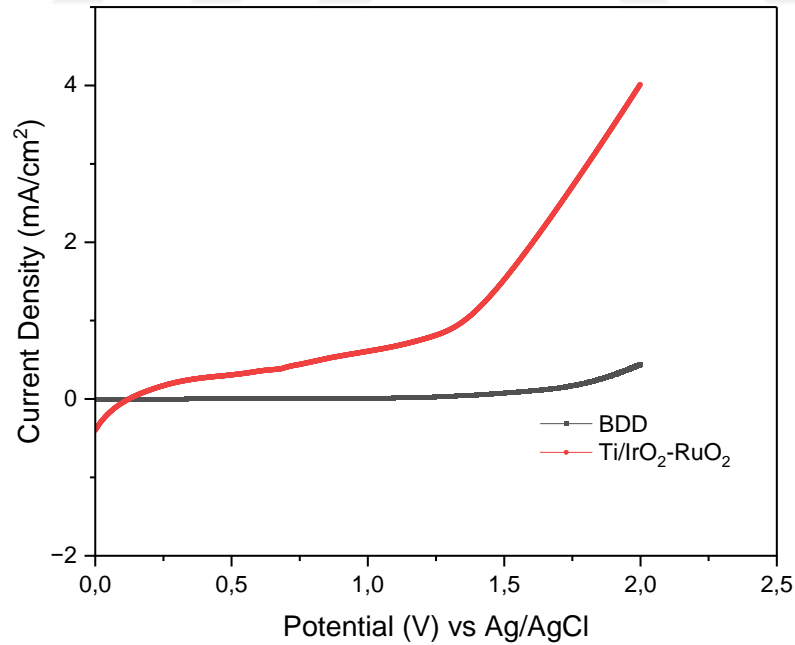
Şekil 4.5: Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotun XRD grafiği.

4.3.4. Cyclic Voltammetry (CV) Analizi

Tezin bu bölümünde BDD ve Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlarının elektrooksidasyon prosesindeki elektrokimyasal performanslarını incelemek için CV ve LSV yöntemleri kullanılmıştır. •OH oluşum reaksiyonu ve oksijen oluşum reaksiyonu, elektrooksidasyon sürecinde oksijen oluşum reaksiyonu potansiyelinin önemli olması nedeniyle rekabetçi reaksiyonlardır [Lee vd., 2017].

Daha yüksek bir oksijen oluşum reaksiyonu potansiyeli, suyun elektrolizinden kaynaklanan oksijen oluşumunu azaltır ve anot yüzeyindeki •OH miktarını artırır [Panizza, 2003 ve Cerisola, 2004].

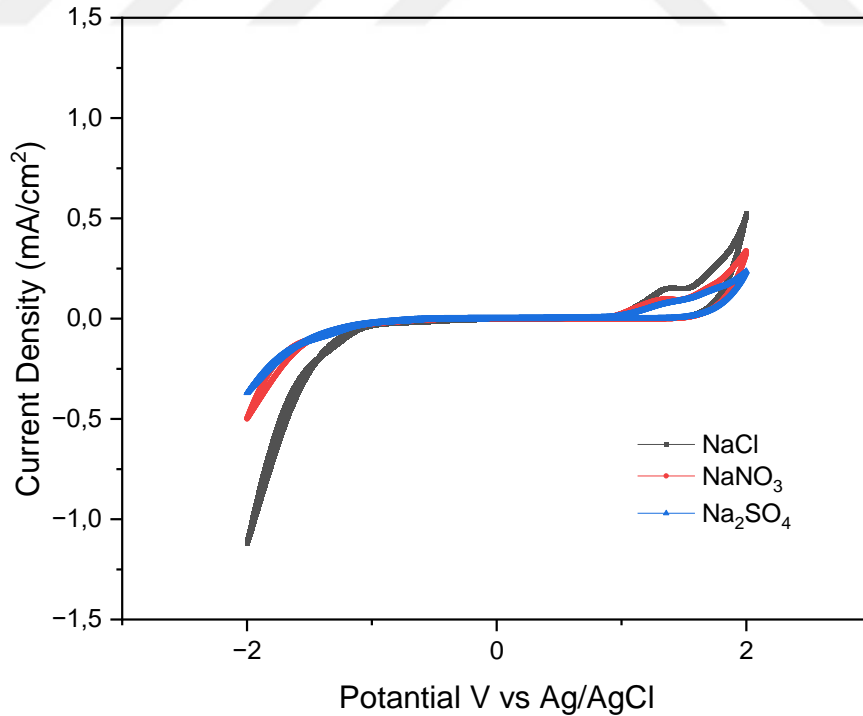
BDD ve Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlarının elektrokimyasal performansları Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.6'da elektrotların 50 ppm AMX varlığında ve 3.5 mS/cm NaCl iletkenlik varlığında tarama hızı 0.1 V/sn olacak şekilde çekilen LSV grafiği görülmektedir. Oluşan oksijen aşırı gerilimleri incelendiğinde BDD'nin literatürü destekler düzeyde bir stabiliteye sahip olduğu görülmektedir [Bagastyo vd., 2013; Panizza ve Cerisola, 2009].



Şekil 4.6: BDD ve Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlarının karşılaştırmalı LSV grafiği, (50 ppm AMX, 3.5 mS/cm NaCl, Tarama hızı 0.1 V/sn).

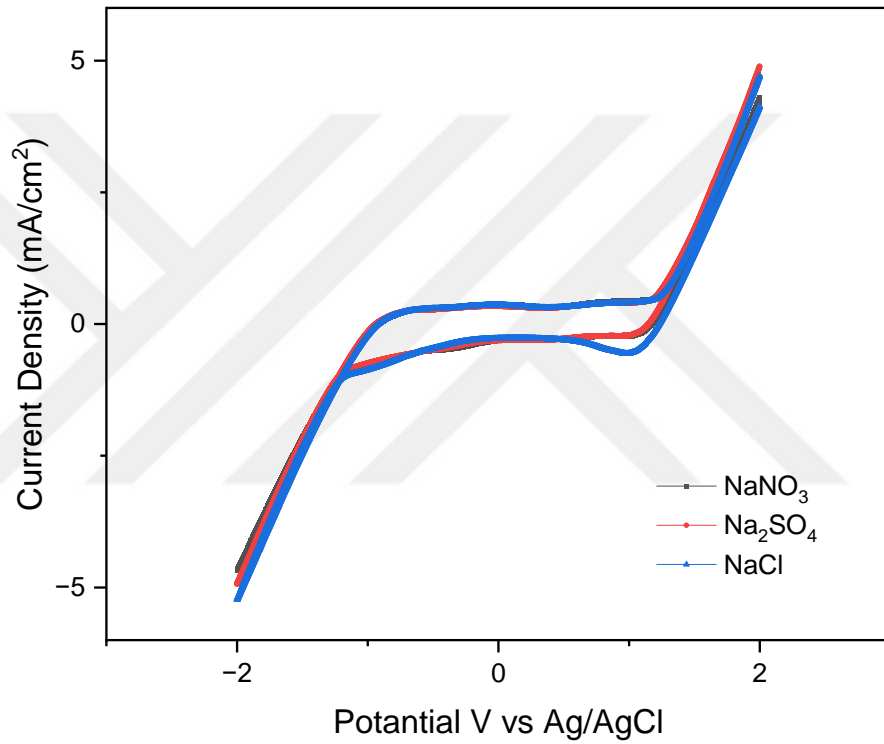
Tezin iletkenlik etkisi çalışmalarını desteklemek için yapılan elektrokimyasal analizlerde düşük tarama hızı kullanılarak BDD ve Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlarının performansları farklı elektrolit çözeltilerde denenmiştir. Yapılan çalışmalarda elektrolit konsantrasyonları yerine iletkenlik sabit çalışmalar yapılmıştır. Böylece elektrolitlerin etkisi daha açık bir şekilde gözlemlenebilmiştir. Her iki elektrot için de sonuçlar Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 olarak sunulmuştur. Şekil 4.7’de BDD elektrot için yapılan dönüşümlü voltamogram analiz sonuçları görülmektedir.

Yapılan taramalarda NaCl elektrolit olarak kullanıldığında daha yüksek klor oluşum pikleri görülmektedir. NaNO₃ elektroliti de açık bir şekilde oksidasyon piklerinin görülmesini sağlarken Na₂SO₄ ise daha zayıf kalmıştır. Özellikle NaCl varlığında Na₂SO₄’e göre daha yüksek giderim verimi elde edilmesi termodinamik olarak klor oksidasyonunun daha baskın olması ile açıklanabilir [Calzadilla vd., 2021]. Sistemler belirli elektrolitler varlığında daha başarılı çalışıyor olsa da sistem için en verimli elektrolit çözeltisi kirleticiye göre değişebilmektedir [Domínguez vd., 2021; Murugananthan vd., 2010].



Şekil 4.7: BDD elektrot için dönüşümlü voltamogram grafiği, (Tarama hızı 0.025 V/sn, 3.5 mS/cm iletkenlik).

Şekil 4.8’de Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot için yapılan dönüşümlü voltamogram analiz sonuçları görülmektedir. Yapılan taramalarda NaCl elektrolit olarak kullanıldığında klor oluşum piki oldukça açık bir şekilde görülmektedir. Bu durum da Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot için BDD kadar yüksek yüzey oksidasyonu veya OH radikali üretimi sağlamasa da klorlu radikallerin sebep olabileceği oksidasyon mekanizmasının da ikincil bir mekanizma olarak çalışabildiğini göstermektedir. NaNO₃ ve Na₂SO₄ elektrolitleri ise aynı profili göstermişlerdir.



Şekil 4.8: Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot için dönüşümlü voltamogram grafiği, (Tarama hızı 0.025 V/sn, 3.5 mS/cm iletkenlik).

4.3.5. Toksikite Analizi

Daphnia magna Toksikite Testi Su piresi olarak da bilinen *Daphnia magna*, toksisite testlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. *Daphnia magna* toksisite testi standart test prosedürüne göre yapılmıştır. *Daphnia magna* yumurtaları (ephippia) sürekli ışık altında, 20 - 22°C sıcaklıkta 72 saat inkübe edilerek larvaların yumurtadan çıkması sağlanmıştır. Test gerçekleştirilmeden 2 saat önce larvalar mikroalgler ile beslenmiştir ve deney başlayana kadar yavruların canlılığı kontrol edilmiştir. Özellikle deney için seçilen *daphnia magna* larvalar 24 saatten küçük olarak seçilmiştir. Deney sırasında *Daphnia* larvaları kesinlikle beslenmemiştir.

Yapılan çalışmalarda 90 dakikalık reaksiyon süresi sonucunda elde edilen numuneler kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda: 100 kat, 50 kat, 32 kat, 16 kat, 8 kat, 4 kat ve 2 kat seyreltilmiş çıkış akımı saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Bu sentetik ilaç atıksuyu elektrooksidasyon çıkış akımı numuneleri sırasıyla deney kaplarına alınmıştır. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış çıkış akımı çözeltilerinin bulunduğu hücrelere 5'er adet *Daphnia magna* konulmuştur. Biyodenedeylerde, deneyin yapıldığı şekil ve şartlarla birlikte yürütülen kontrol grubu oluşturulmuştur. Her kontrole deney ortamıyla aynı sayıda *Daphnia magna* konulmuştur. Sonrasında deney kapları 20°C'de, karanlık ortamda 24 saat süresince inkübasyona bırakılmıştır. Deney kapları 5, 15, 30, 60, 120 dakikalık sürelerde kontrol edilmiştir ve 24 saatlik test süresi sonunda, her bir kaptaki *Daphnia magna*'lar hafifçe karıştırılarak hareketsiz ve ölü olan *Daphnia* larvaları sayılarak belirlenen % mortalite denklem 4.2 oranı kullanılarak belirlenmiştir.

$$\% \text{ Mortalite} = \frac{[(\text{Kontrol grubu} - \text{Deney grubu})]}{\text{Kontrol grubu}} \times 100 \quad (4.2)$$

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamında amoksisilin etken maddesinin elektrooksidasyon (EO) prosesiyle giderimine odaklanılmıştır. Yapılan deneylerde; elektrolit türü, iletkenlik, akım yoğunluğu, kirletici konsantrasyonu ve pH parametrelerinin elektrooksidasyon prosesinde toplam organik karbon (TOK) giderimine etkisi incelenmiştir. Kullanılan anot için bor katkılı elmas elektrot (BDD) referans alınarak Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotun performansı değerlendirilmiştir.

Öncelikle elektrolit türünün belirlenmesi için NaCl, Na₂SO₄ ve NaNO₃ elektrolitleri BDD ve Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotları için denenmiştir. Alınan sonuçlar neticesinde elektrolit türü olarak NaCl kabul edilmiştir. Ardından elektrolit miktarı belirlenmiş ve bunu takiben akım yoğunluğu, amoksisilin konsantrasyonu ve pH parametrelerinin etkileri de incelenmiştir. Reaksiyon süresi toplamda 90 dakika olarak belirlenmiştir. 5, 15, 30, 60 ve 90. dakikalarda numune alınmıştır. Bütün deneylerde katot olarak paslanmaz çelik kullanılmıştır.

5.1. Elektrolit Türünün Etkisi

Bu çalışmada NaCl, Na₂SO₄ ve NaNO₃ elektrolitleri BDD ve Ti/IrO₂-RuO₂ anotları için denenmiştir. Yapılan deneylerde NaCl, Na₂SO₄ ve NaNO₃ için Şekil 5.1’de görüldüğü üzere TOK giderim verimleri sırasıyla Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta %47.5, %4.9 ve %25.1 iken BDD elektrotta %65.1, %45.4 ve %73.6’dır. AMX giderim verimleri ise NaCl, Na₂SO₄ ve NaNO₃ için sırasıyla Şekil 5.2’ye göre Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta %77.7, %22.2 ve %70.0 dir. BDD elektrot için ise %69.7, %43.4 ve %87.6’dır.

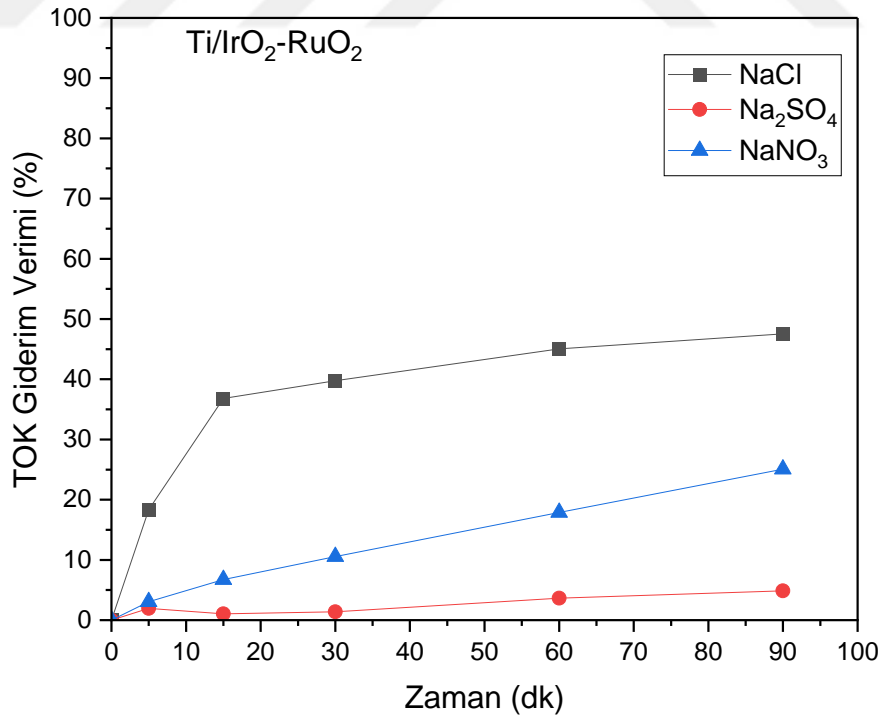
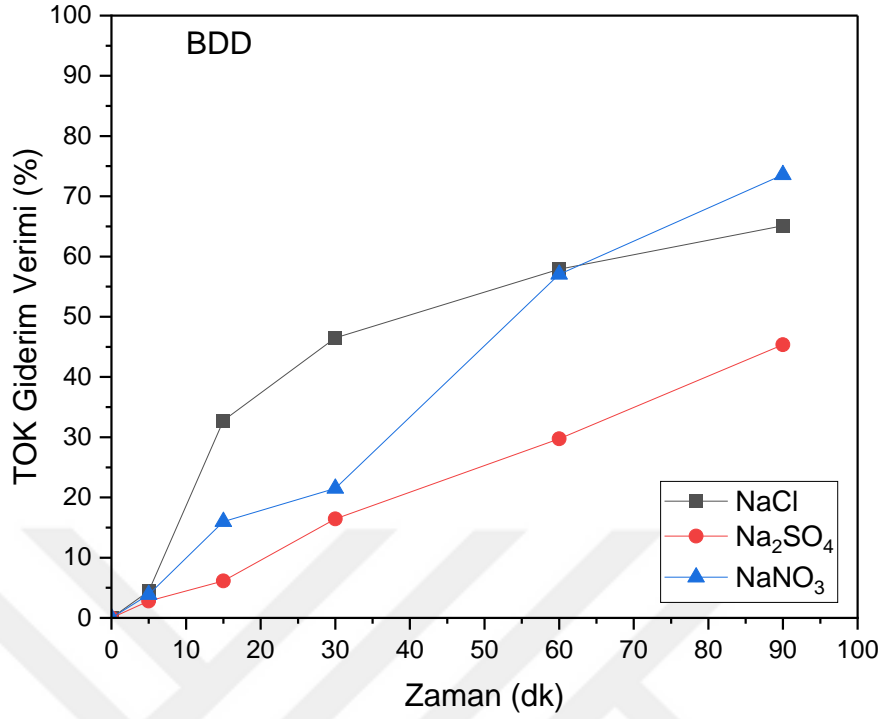
En yüksek giderim verimleri Ti/IrO₂-RuO₂ de NaCl için alınırken BDD elektrotta ise NaNO₃ da elde edilmiştir. Alınan sonuçlar literatür tarafından da desteklenmektedir. Bundan sonraki deneylerde elektrolit türü olarak NaCl ile devam edilmiştir.

Her ne kadar BDD elektrot için en iyi verim NaNO₃ te alınmış olsa da BDD elektrot endüstriyel boyutlarda üretilmediği için atıksu arıtımında kolaylıkla kullanılamamaktadır. Bunun için ticarileşmesi mümkün olan karışık metal oksit (KMO) elektrotların giderim verimine odaklanılmaktadır. Bu nedenle diğer deneylere NaCl ile devam edilmiştir.

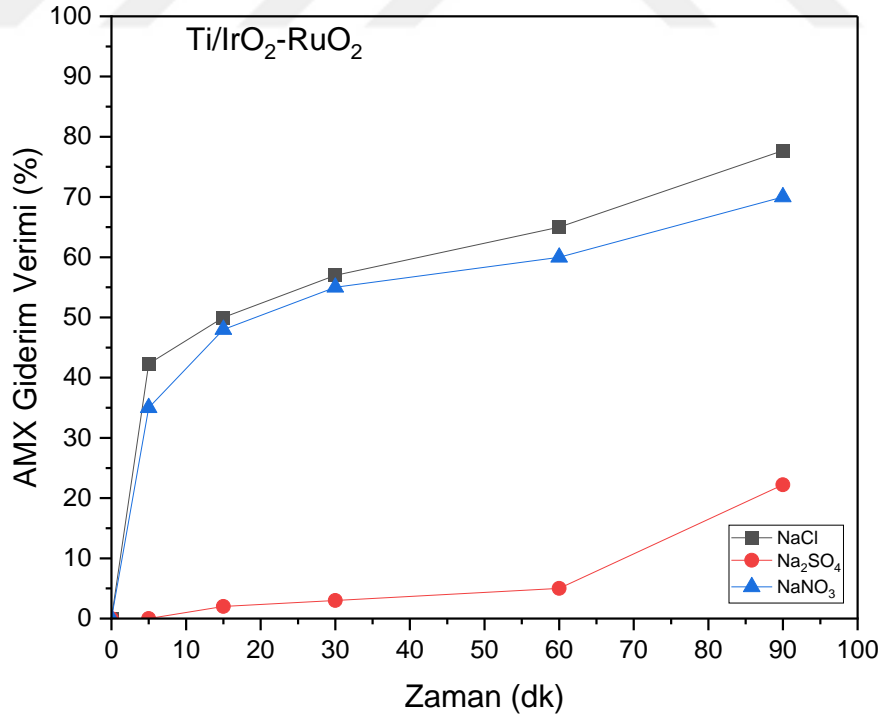
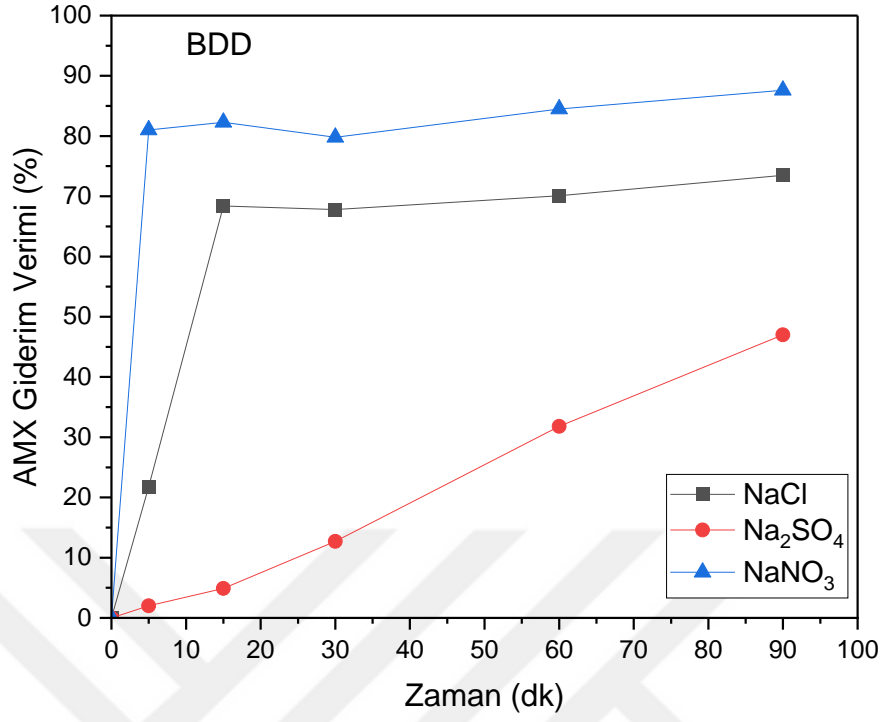
Literatürde çeşitli elektrolitlerin kullanımı ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin Zhu vd., (2019) Pt, BDD ve Ti/RuO₂-SnO₂ elektrotlarla yaptıkları elektrooksidasyon prosesi için NaCl, Na₂SO₄ ve NaNO₃ elektrolitlerini kullanmışlardır. Tüm elektrotlar için NaCl en yüksek TOK giderim performansını göstermiştir. Buna neden olarak elektrojenlenmiş aktif klor türlerinin dolaylı oksidasyonu neden olabilir.

Bir diğer çalışmada da elektrolit türü olarak NaCl, KCl, Na₂SO₄ ve NaNO₃ denenmiştir. Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotun kullanıldığı çalışmada giderim verimleri sırasıyla NaCl> KCl> NaNO₃> Na₂SO₄ olarak ölçülmüştür. NaCl'nin reaksiyon hızının yüksek olmasının nedeni dolaylı oksidasyona neden olan aktif klor türlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca NaCl'nin elde edilmesi de kolaydır ve nispeten yüksek çözünürlüğe sahiptir [Sözüdoğru, 2023].

Değermenci (2021) de yaptığı çalışmada NaCl, Na₂SO₄ ve NaNO₃ elektrooksidasyon prosesinde elektrolitlerin boya giderimine etkisini incelemiştir. Boya giderim verimleri sırasıyla 98.7%, 87.7% ve 86.4% şeklindedir. Klor ilavesi ile Cl₂, HOCl ve OCl⁻ gibi güçlü oksidanların oluşumu akım yoğunluğu ve çözelti pH değeri ile bağlantılıdır. Ayrıca NaCl, daha yüksek boya giderimi sağladığı, elde edilmesi kolay olduğu ve nispeten yüksek çözünürlüğe sahip olduğu için daha sık tercih edilir.



Şekil 5.1: Toplam Organik Karbon (TOK) giderim verimine elektrolit türünün etkisi, (200 A/m², 50 mg/l AMX, 3.5 mS/cm, pH 5.5, 800 ml).



Şekil 5.2: Amoksisilin (AMX) giderim verimine elektrolit türünün etkisi, (200 A/m², 50 mg/l AMX, 3.5 mS/cm, pH 5.5, 800 ml).

5.2. İletkenliğin Etkisi

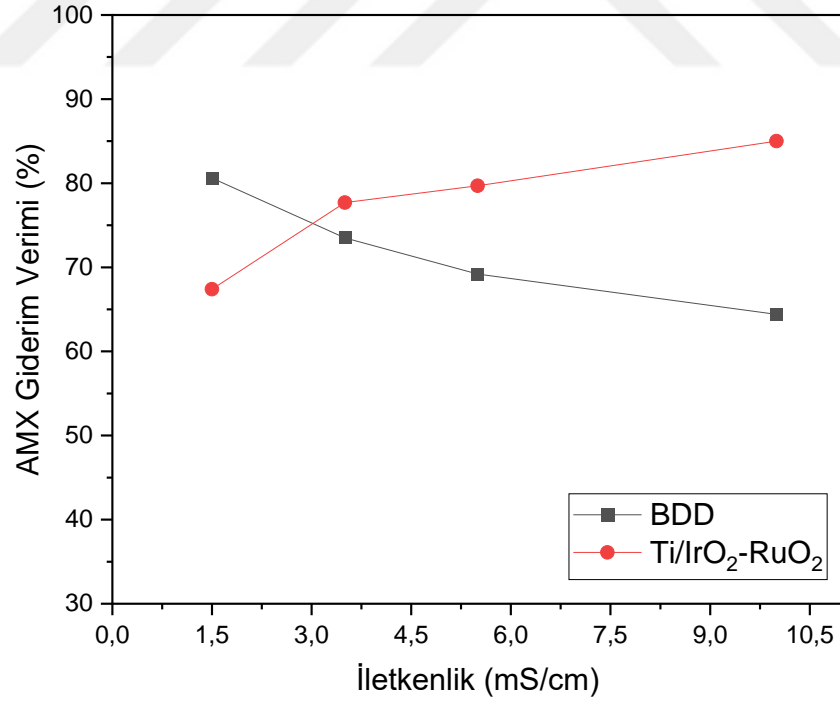
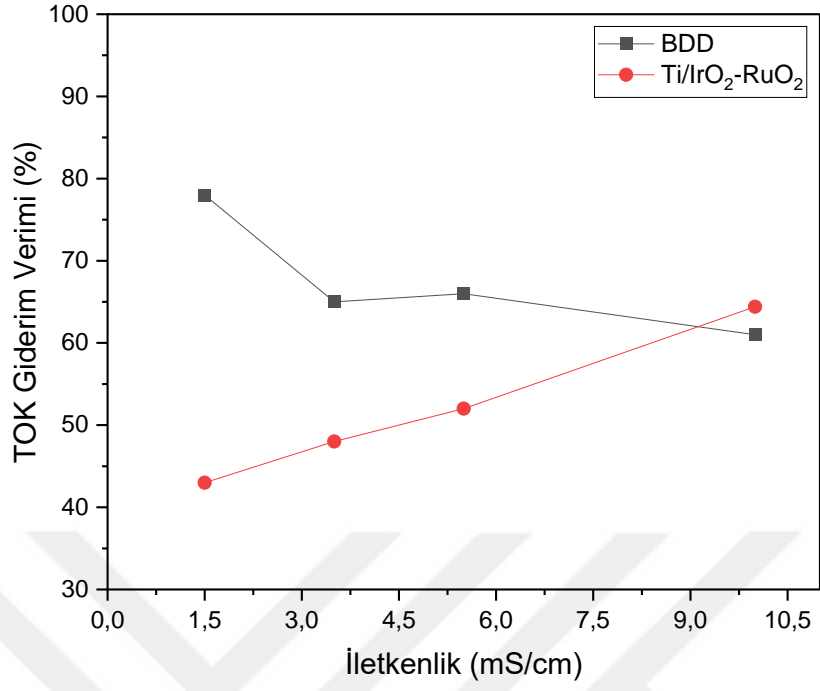
Elektrooksidasyon çalışmalarında iletkenlik önemli parametrelerden biridir. İletkenlik hem OH radikali ve klorlu bileşiklerin oluşmasını hem de elektrik tüketimini etkilediğinden üzerinde durulması gereken bir parametredir. Yapılan çalışma kapsamında 1.5, 3.5, 5.5 ve 10 mS/cm iletkenlik değerlerinde çalışılmıştır.

1.5, 3.5, 5.5 ve 10 mS/cm iletkenlik değerleri için elde edilen TOK giderim verimleri sırasıyla Ti/IrO₂-RuO₂ için %42.7, %47.5, %51.7 ve %48.9'dur. BDD elektrot için ise %77.7, %65.1, %65.6 ve %61.4 şeklindedir. AMX giderim verimleri ise Ti/IrO₂-RuO₂ için %67.4, %77.7, %79.7 ve %56.3 olurken BDD elektrot için sırasıyla %80.6, %73.5, %69.2 ve %64.4 olarak bulunmuştur.

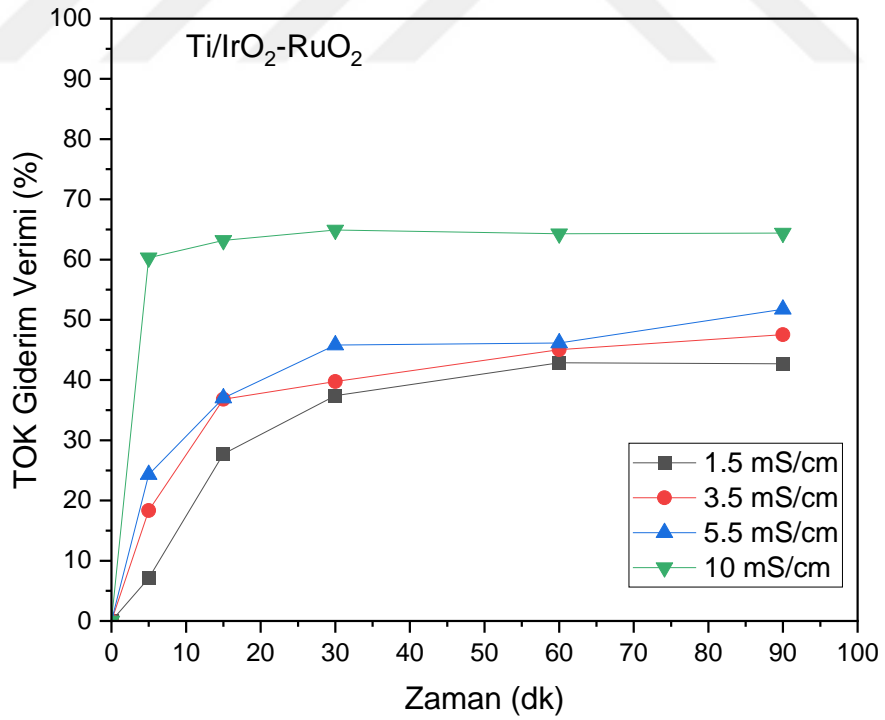
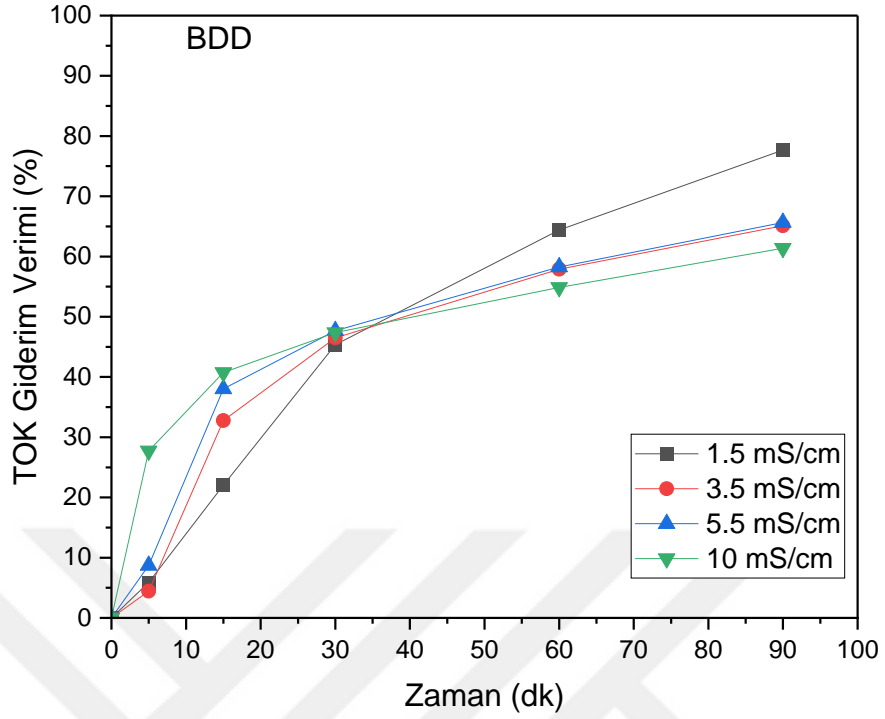
Alınan sonuçlara göre Şekil 5.3, Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te görüldüğü üzere Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta elektrolit miktarı artıkça giderim verimi artmaktadır. Bunun nedeni artan iletkenlikle beraber klorlu bileşiklerinde konsantrasyonunun artmasıdır. BDD elektrotta ise iletkenlik artıkça TOK giderim verimi azalmaktadır. Bunun nedeni olarak iletkenliğin artmasıyla artan klorlu bileşikler birbirleriyle birleşerek sönmelenmektedir. Ayrıca hidroksil radikallerle de birleşerek giderim verimindeki etkisini kaybetmektedirler. Bu nedenle BDD elektrot için iletkenliğin artırılması anlamlı sonuçlar vermemektedir.

Benzer bir sonuç Dhawle vd., (2022) yaptığı çalışmada da görülmüştür. Çözeltiliye eklenen NaCl miktarı 50'den 250 mg/L'ye çıktığında giderim verimine pozitif etki etse de NaCl miktarı 500 mg/L'ye yükseltildiğinde giderim verimi en düşük değerinde gözlemlenmiştir. Bunun nedeni olarak da BDD'nin yüzeyinde hem OH radikali hem de Cl⁻ oluştuğunda OH radikalleri Cl⁻ tarafından sönmelenmektedir. Ayrıca ClO₂⁻ 'nun ClO₃⁻ ve ClO₄⁻ 'ya dönüşmesi için OH radikalleri tüketilir.

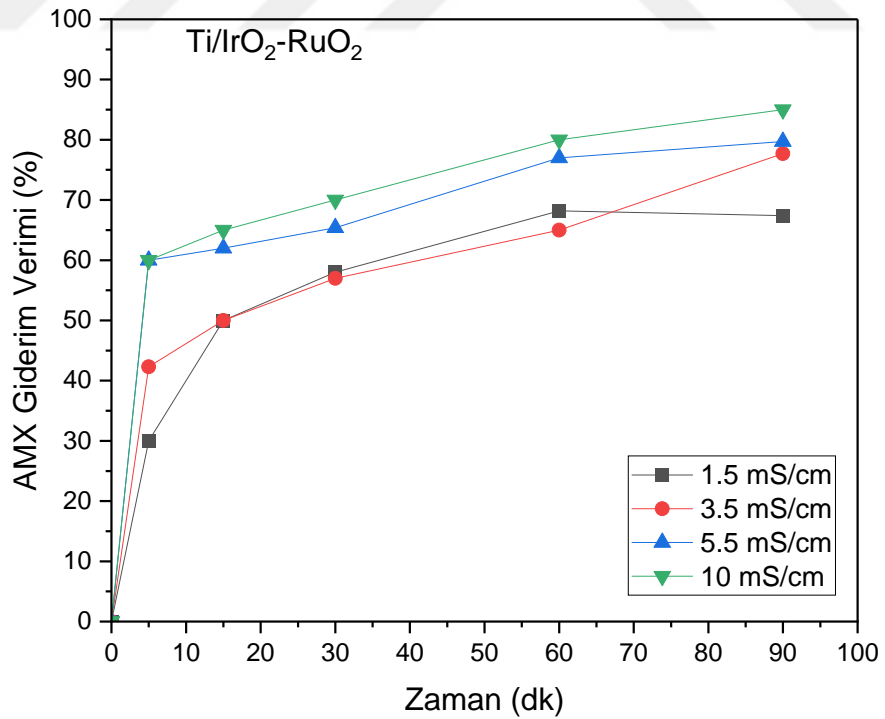
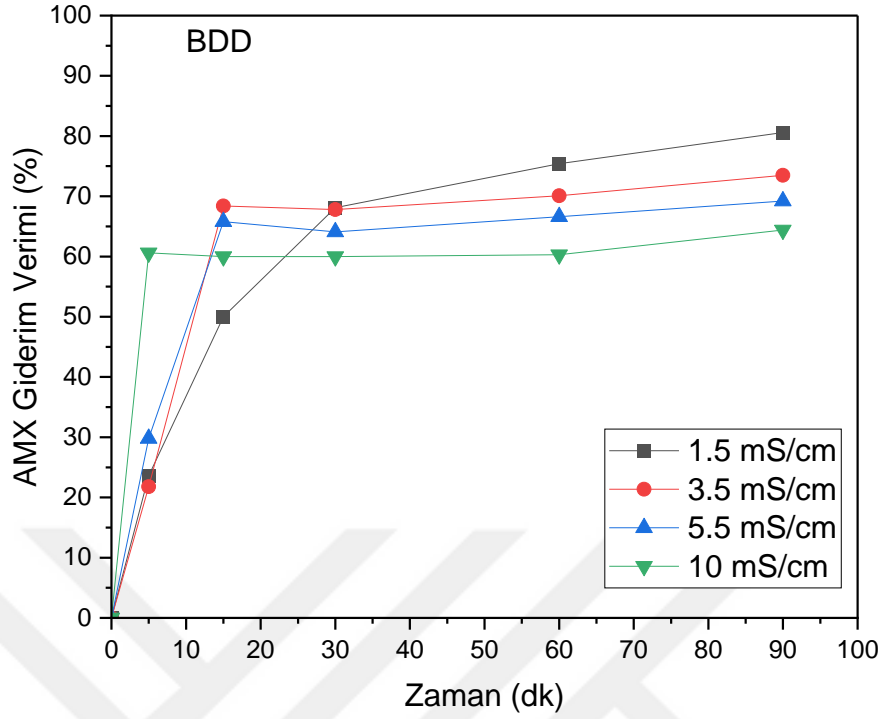
Deneylerin devamında 3.5 mS/cm iletkenlik değeri ile çalışılmıştır. Elektrolit türünde bahsedildiği gibi BDD elektrotta karşı daha kolay ticarileşmesi mümkün olan KMO elektrotların giderim verimine odaklanıldığı için Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotun giderim verimine göre seçim yapılmıştır. Kimyasal sarfiyatını artırmamak adına 3.5 mS/cm iletkenlik değeri seçilmiştir.



Şekil 5.3: İletkenlik değerinin BDD ve Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotları için karşılaştırılması, (200 A/m², 50 mg/l AMX, pH 5.5, 800 ml).



Şekil 5.4: TOK giderim verimine iletkenliğin etkisi, (200 A/m², 50 mg/l AMX, pH 5.5, 800 ml).



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

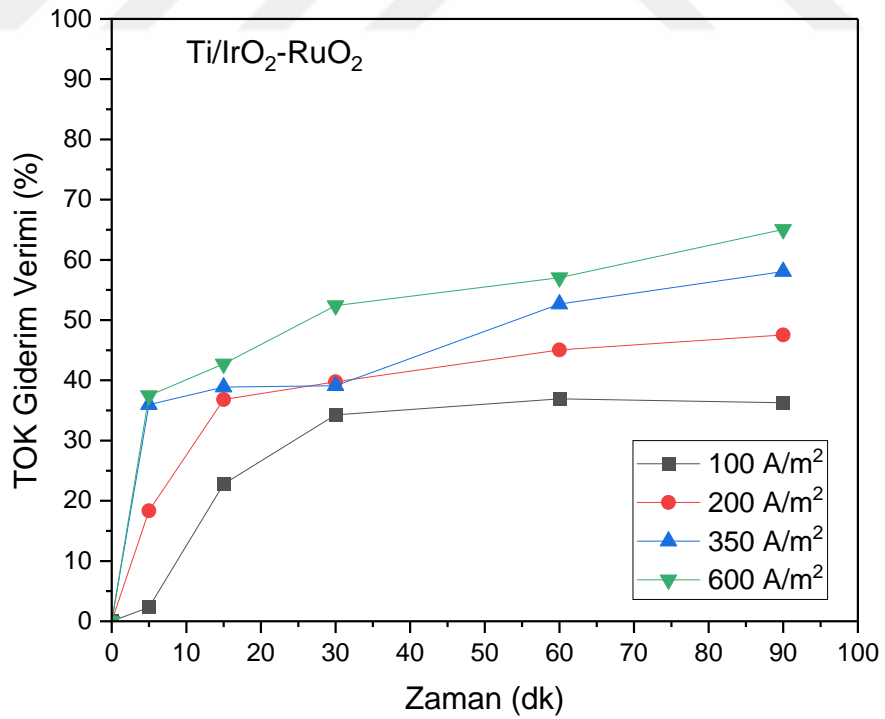
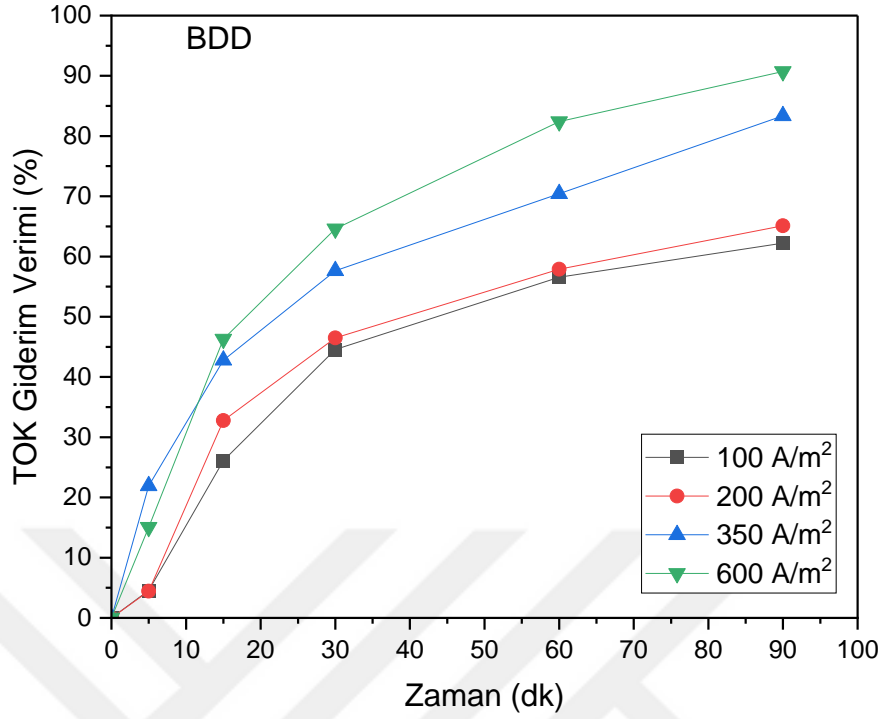
5.3. Akım Yoğunluğunun Etkisi

Öncesinde elektrolit türü ve iletkenlik parametreleri için yapılan optimizasyon çalışmaları neticesinde deneylerde elektrolit türü olarak NaCl ile iletkenlik için de 3.5 mS/cm değeri belirlenmiş olup bundan sonraki deneylerde de bu değerler sabit tutulmuştur. Bu bölümde ise akım yoğunluğunun giderim verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

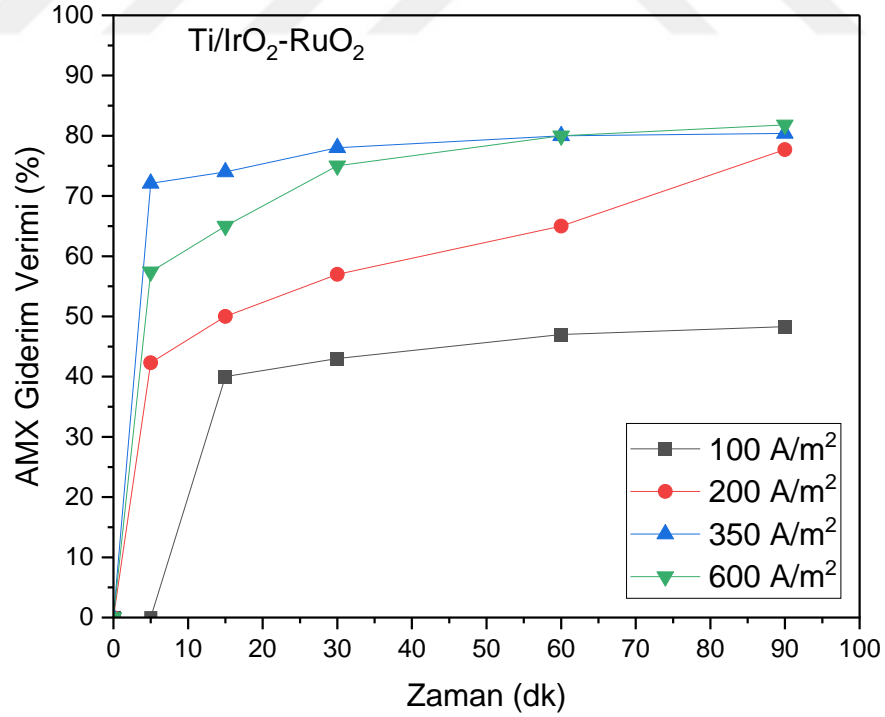
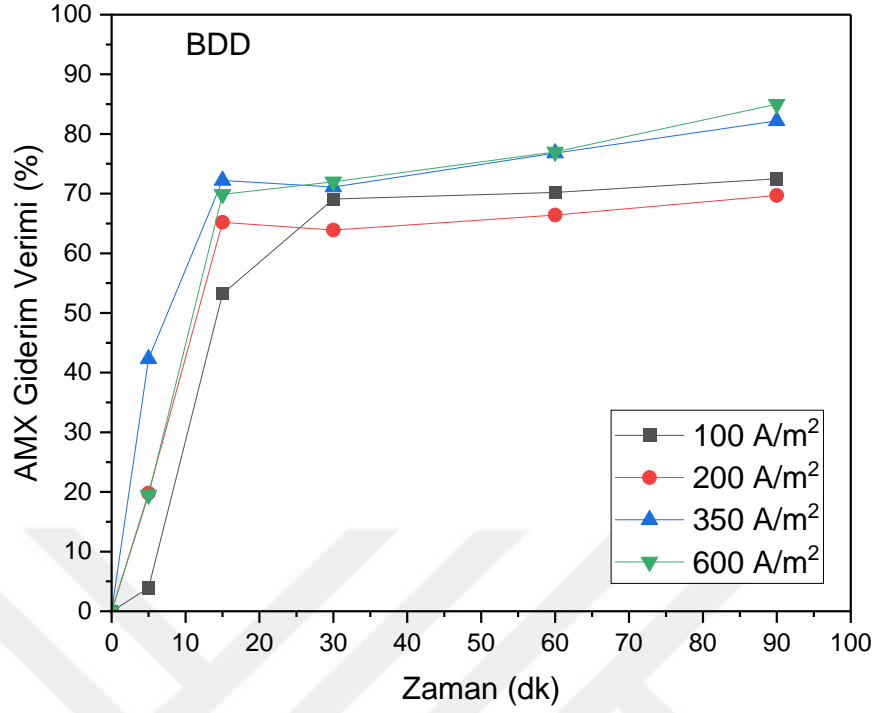
Bu tez kapsamında 100, 200, 350 ve 600 A/m² akım yoğunlukları ile çalışılmıştır. Elde edilen TOK giderim verimleri Şekil 5.6'da görüldüğü gibi sırasıyla Ti/IrO₂-RuO₂ için %36.3, %47.5, %58.1 ve %65.1'tir. BDD elektrot için ise %62.2, %65.1, %83.4 ve %90.7 şeklindedir. Akım yoğunluğu artıkça her iki elektrotta da giderim verimi artmıştır. AMX giderimi ise Şekil 5.7'de sırasıyla Ti/IrO₂-RuO₂ için %48.3, %77.7, %80.4 ve %81,8 olurken BDD elektrot için %72.5, %69.7, %82.2 ve %85.0'tür. Akım yoğunluğu artıkça her iki elektrotta da TOK giderim verimi artmıştır. BDD elektrot Ti/IrO₂-RuO₂ 'a göre daha yüksek giderim verimine sahiptir. Bunun nedeni artan akım yoğunluğu reaksiyon hızını, oksidan oluşum miktarını ve elektron transfer sürecini hızlandıracağı için giderim verimi artacaktır. Ancak akım yoğunluğunun artması elektrik tüketimini de artıracığından maliyetin de artmasına neden olmaktadır. Bu yüzden tezin akım yoğunluğu deneyleri hariç geri kalanında 200 A/m² akım yoğunluğu ile devam edilmiştir.

Literatür alınan deney sonuçlarını desteklemektedir. Örneğin Patel vd., (2023) DSA elektrot ile yaptıkları çalışmada 10, 20, 30, 40 ve 50 mA/cm² akım yoğunluğu için yapılan denemelerde artan akım yoğunluğunun renk giderim verimliliğini artırdığı ve giderim için gereken sürenin azaldığı sonucuna varmışlardır. Bunun nedeni artan akım yoğunluğu aynı zamanda oksitleyici konsantrasyonunu da artırdığı için giderim verimi artmıştır. Ayrıca çalışmada daha yüksek akım yoğunluğu daha yüksek enerji tüketimine neden olduğu için en yüksek akım yoğunluğu tercih edilmemiştir.

Yine aynı şekilde Loba vd. (2023) BDD elektrot ile yaptıkları elektrooksidasyon prosesinde 5, 10, 20 ve 50 mA/cm² akım yoğunluklarının etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada da artan akım yoğunluğu giderim verimi için gereken süreyi azaltmıştır. Ancak diğer çalışmada olduğu gibi elektrik tüketimi miktarı önemli ölçüde artmıştır. Bu nedenle en yüksek akım yoğunluğu en yüksek giderim verimini verse de en yüksek akım yoğunluğu tercih edilmemiştir.



Şekil 5.6: TOK giderim verimine akım yoğunluğunun etkisi, (3.5 mS/cm, 50 mg/l AMX, pH 5.5, 800 ml).



Şekil 5.7: Amoksisilin (AMX) giderim verimine akım yoğunluğunun etkisi, (3.5 mS/cm, 50 mg/l AMX, pH 5.5, 800 ml).

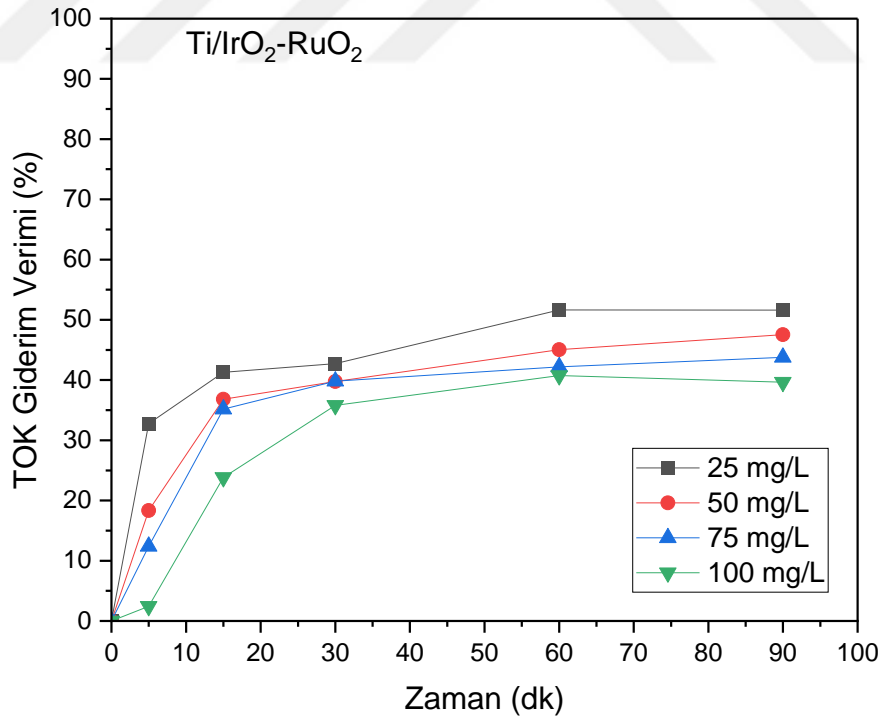
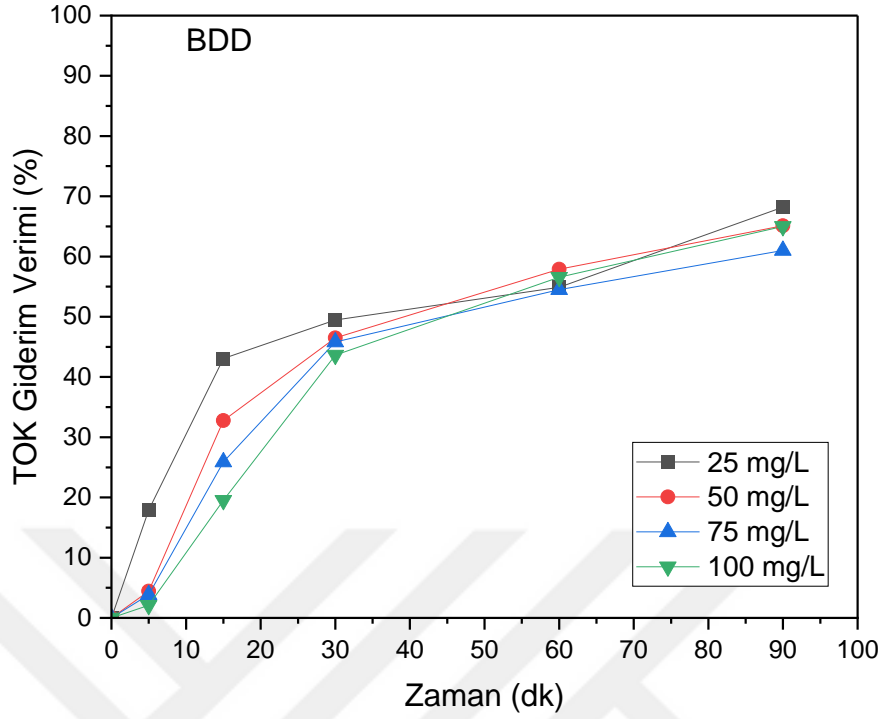
5.4. Amoksisilin Konsantrasyonunun Etkisi

Tez çalışmasının bu kısmında ise amoksisilin konsantrasyonunun Ti/IrO₂-RuO₂ ve BDD elektrotlarında TOK ve AMX giderim verimine etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda 25, 50, 75 ve 100 mg/L konsantrasyon değerleri için Şekil 5.8’de görüldüğü gibi TOK giderim verimleri sırasıyla Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta %51.6, %47.5, %43.8 ve %39.6 iken BDD elektrot için ise %68.2, %65.1, %61.0 ve %65.0 şeklindedir. Şekil 5.9’da ki grafiklere göre AMX giderimi için ise 25, 50, 75 ve 100 mg/L konsantrasyon değerleri için sırasıyla Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta %58.7, %77.7, %71.0 ve %69.6 olurken BDD için sırasıyla %62.4, %69.7, %71.6 ve %77.0 olarak ölçülmüştür.

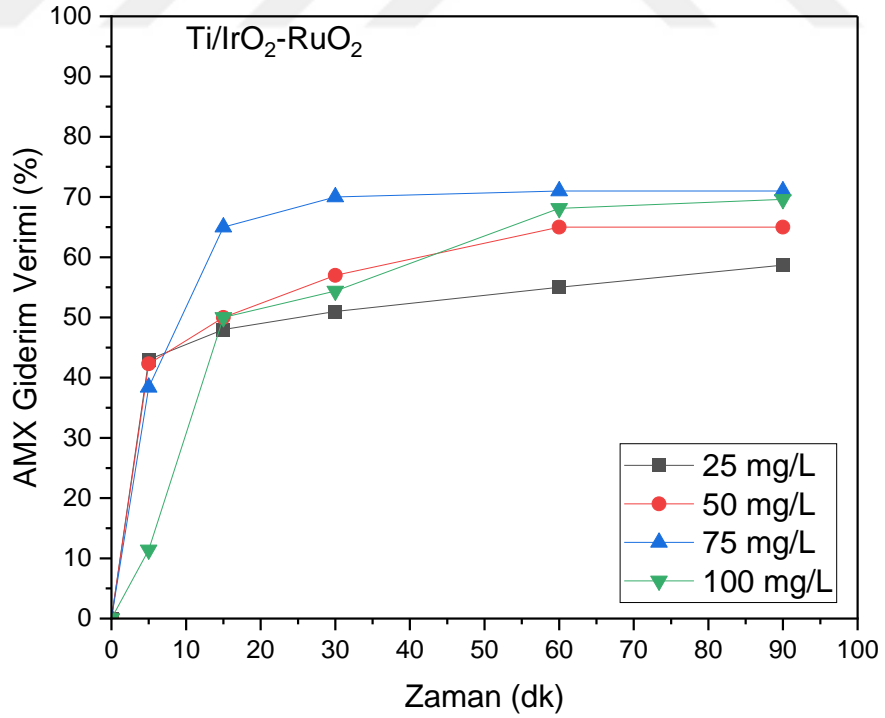
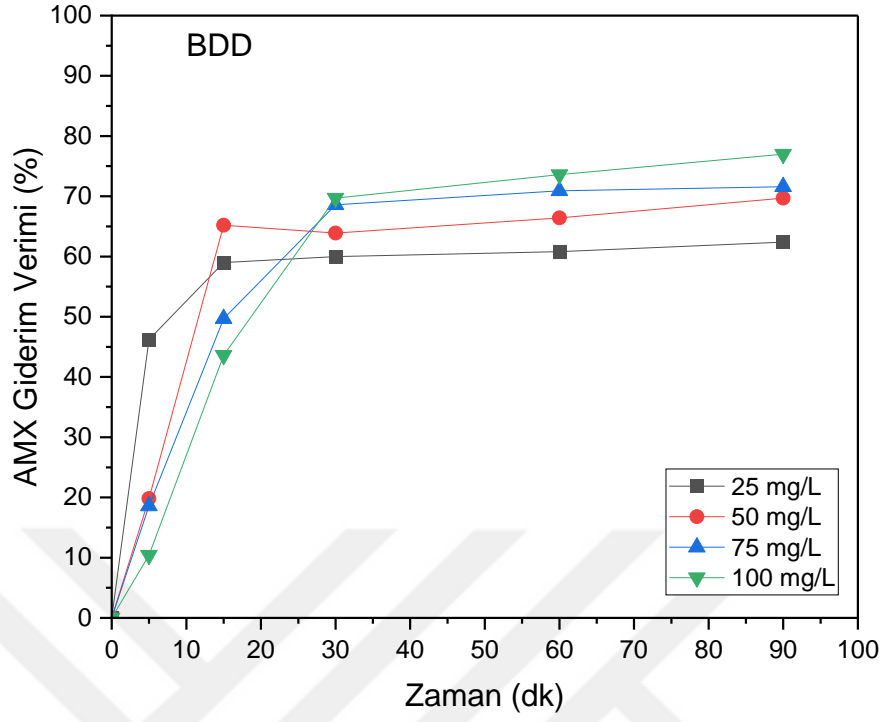
Her iki elektrotta da kirletici konsantrasyonu arttıkça TOK giderim verimi azalmıştır. Bunun nedeni şu şekilde açıklanabilir; her bir konsantrasyon deneyinde kullanılan elektrolit miktarı ve akım yoğunluğu eşittir. Buna bağlı olarak oluşan OH radikali ve klor miktarı da sabittir. Bu oluşan oksitleyicilerin gidereceği kirletici miktarı sabit olduğundan kirletici konsantrasyonu arttıkça giderim verimi azalmaktadır. AMX giderimine baktığımızda ise ilk 20 dakika amoksisilin kolayca parçalanır ve ara ürünlere dönüştürülür. Bu nedenle yüksek konsantrasyonlarda TOK giderim verimine göre daha yüksek giderim verimi görülmüştür.

Literatürde bu sonucu destekleyen çalışmalar mevcuttur. Örneğin Değermenci (2021), Boya konsantrasyonu 50, 100, 200, 400 ve 800 mg/L olacak şekilde hazırladığı çözeltilerin elektrooksidasyon prosesinde giderim verimlerini incelemiştir. Deney sonuçlarına göre boya konsantrasyonu arttıkça giderim verimi düşmektedir.

Bir diğer çalışmada Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotla yapılan deneylerde boya konsantrasyonu 50 ile 1000 mg/L aralığında farklı konsantrasyonlarda denendiğinde en yüksek giderim verimi 50 mg/l ‘de bulunmuştur. Bunun nedeni olarak boya konsantrasyonu arttıkça, boya moleküllerinin anodun aktif bölgelerine difüzyon hızının azalması ve bu nedenle düşük difüzyonlu kümeler oluşturması olabilir. Ayrıca elektroliz sırasında üretilen OH radikali miktarı ve diğer reaktif türlerin sabit bir akım yoğunluğunda değişmeden kalması nedeniyle, yüksek konsantrasyonda tüm boyayı çıkaramaması olabilir şeklinde açıklanabilir [Sözüdoğru, 2023].



Şekil 5.8: TOK giderim verimine amoksisilin konsantrasyonunun etkisi, (3.5 mS/cm, 200 A/m², pH 5.5, 800 ml).



Şekil 5.9: Amoksisilin giderim verimine amoksisilin konsantrasyonunun etkisi, (3.5 mS/cm, 200 A/m², pH 5.5, 800 ml).

5.5. pH'ın Etkisi

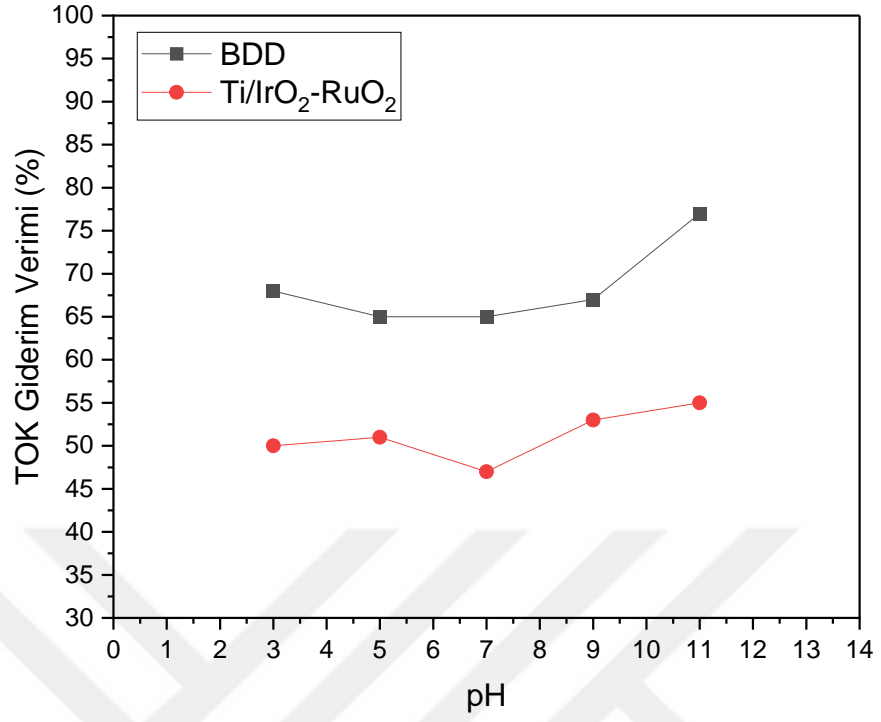
Yapılan tez çalışmasında 3, 5, 7, 9, 11 pH değerlerinde çalışılmıştır. Deneylein sonuçları Şekil 5.11 ve Şekil 5.12 de ki grafiklerle ifade edilmiştir. Buna göre Ti/IrO₂-RuO₂ anotta sırasıyla %50.8, %51.7, %47.5, %53.9 ve %55.9 TOK giderim verimi elde edilirken BDD elektrotta ise sırasıyla %68.1, %65.4, %65.1, %67.6 ve %77.3 TOK giderim verimi elde edilmiştir. AMX gideriminde ise 3, 5, 7, 9, 11 pH değerleri için Ti/IrO₂-RuO₂ anotta sırasıyla %85.0, %88.3, %77.7, %86.9 ve %73.9 olurken BDD elektrotta bu değerler sırasıyla %77.1, %72.3, %69.7, %78.3 ve %82.2 olmuştur.

Literatürde çeşitli pH değerlerinde çalışmalar yapılmıştır. Örneğin Brychy vd., (2021) elektrooksidasyon prosesinde 2, 4, 7, 8 ve 10 pH değerlerinde deneyler yapılmıştır. En yüksek giderim verimi pH 4'te alınırken onu pH 7 izlemektedir. Bunun nedeni olarak pH 4 ve 7 de HOCl' in daha stabil olması gösterilebilir.

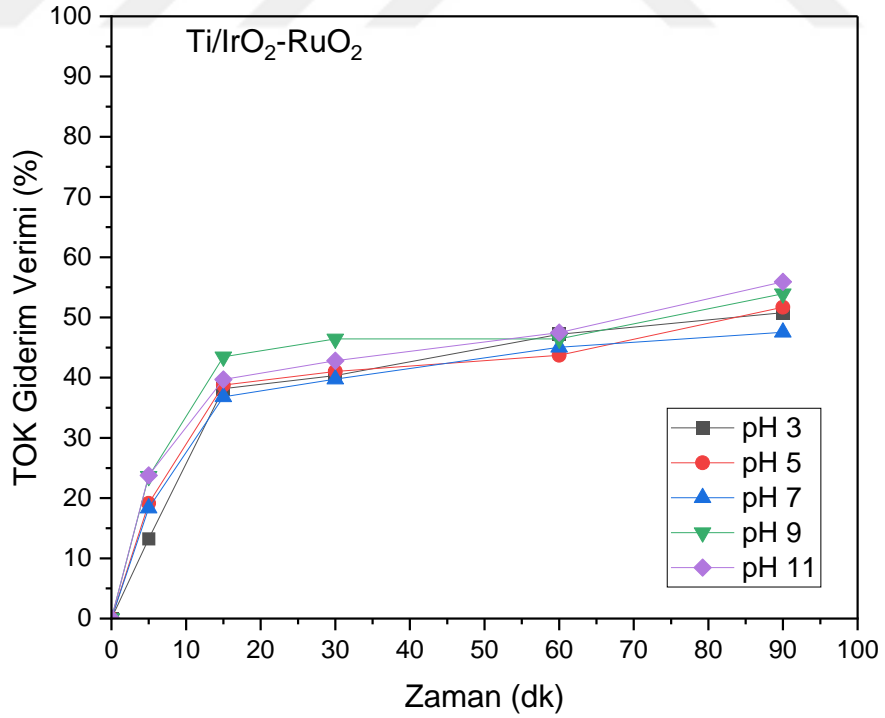
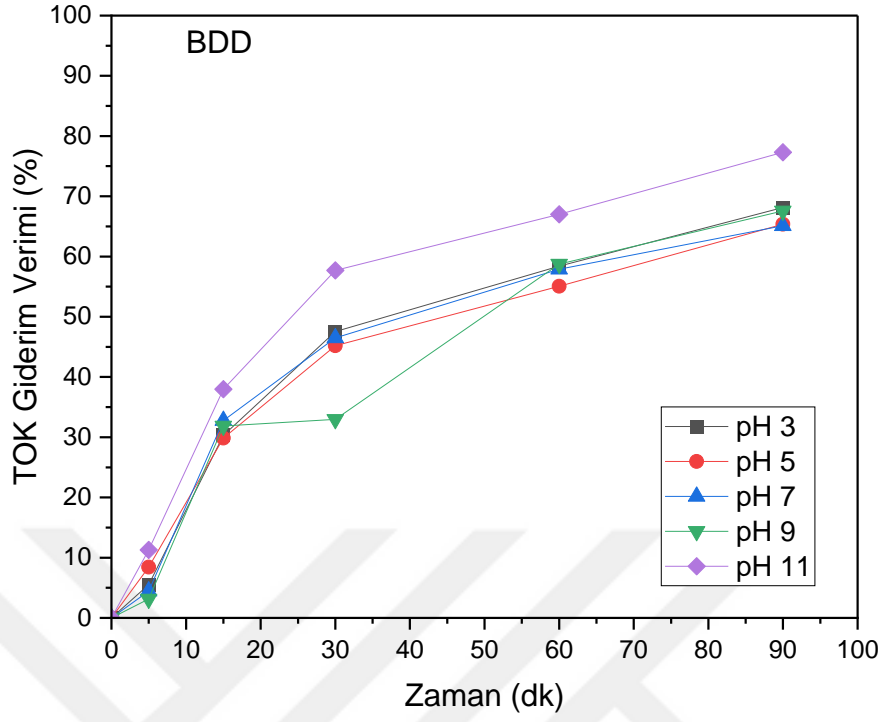
Dhawle vd., (2022) anastrozol gideriminde pH'ın elektrooksidasyon prosesi üzerindeki etkisini değerlendirmek için pH değerlerini 3-10 arasında denemişlerdir. pH asidik koşullara indirildiğinde BDD yüzeyinde oluşan OH radikali miktarı daha fazla olmaktadır ve bu nedenle de giderim veriminin arttığı düşünülmektedir. Ancak BDD üzerinde elektrokimyasal oksidasyonu içeren birçok çalışma, pH'ın 2 ile 9 aralığında reaksiyon hız sabiti üzerindeki etkisinin dikkate değer olmadığını göstermiştir.

Bir başka çalışmada sızıntı suyunun Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot ile arıtılmasında pH'ın etkisi incelenmiş ve bunun için pH 0.25, 3, 5 ve 6 değerleri kullanılmıştır. En yüksek KOİ giderim verimi pH 3'te elde edilirken en düşük giderim verimi pH 0.25 de sağlanmıştır. pH 6 ise pH 3'e oldukça yakın bir giderim verimi performansı sağlamıştır [Turro vd., 2012].

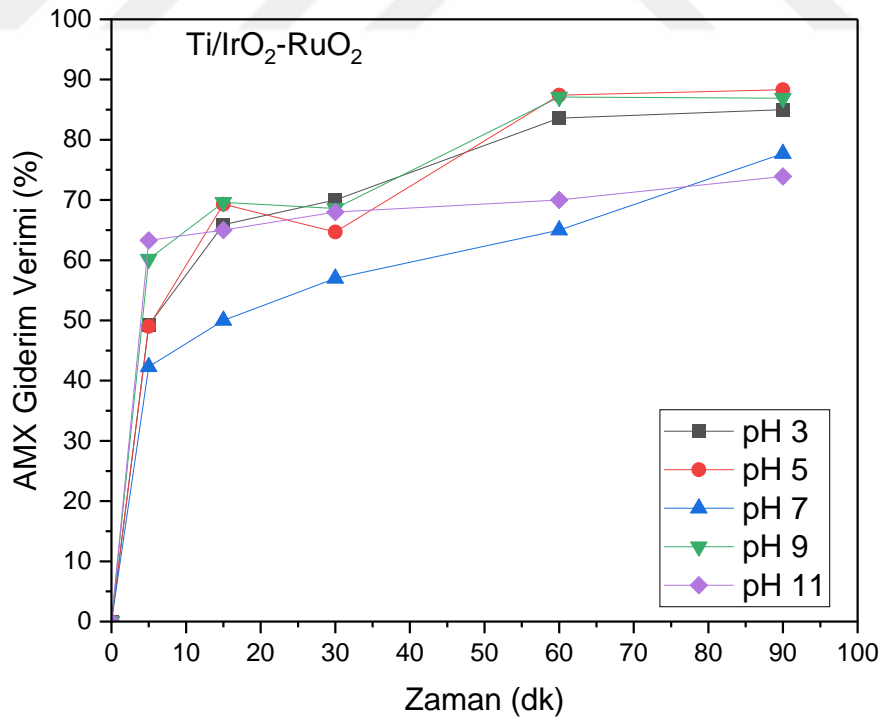
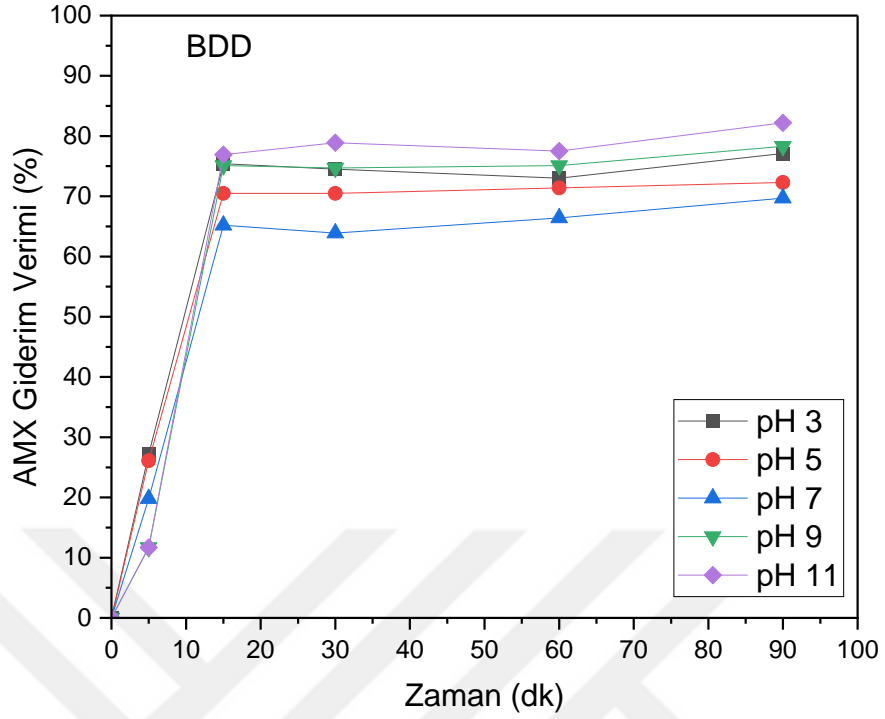
pH etkisi, her bir spesifik substratın iyonlaşma durumu ve anot yüzeyi ile olası etkileşimleri ile ilişkili karmaşık bir sorundur [Frontistis vd., 2017]. Kirleticilerin türüne göre en yüksek verimin elde edildiği pH değerleri değişebilmektedir. Yapılan deneyler neticesinde Şekil 5.10'da görüldüğü üzere bu değişim %2-3 arasındadır. Bu da aslında amoksisilin için giderim veriminin asidik ya da bazik pH'a bağlı olmadığını sonucunu vermektedir.



Şekil 5.10: pH değerinin BDD ve Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotları için karşılaştırılması, (200 A/m², 50 mg/l AMX, 3.5 mS/cm, 800 ml).



Şekil 5.11: Toplam Organik Karbon (TOK) giderim verimine pH'nin etkisi, (3.5 mS/cm, 200 A/m², 50 mg/l AMX, 800 ml).



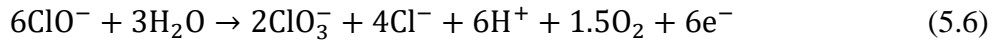
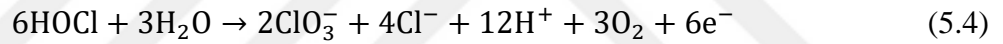
Şekil 5.12: Amoksisilin (AMX) giderim verimine pH'in etkisi, (5.5 mS/cm, 200 A/m², 50 mg/l AMX, 800 ml).

5.6. Serbest Klor Analizi

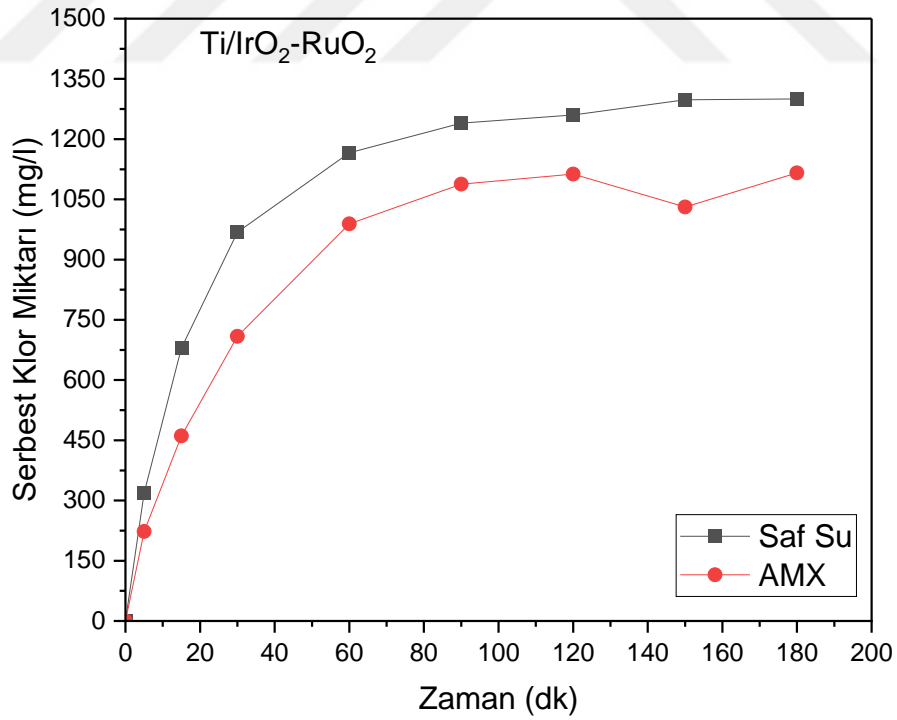
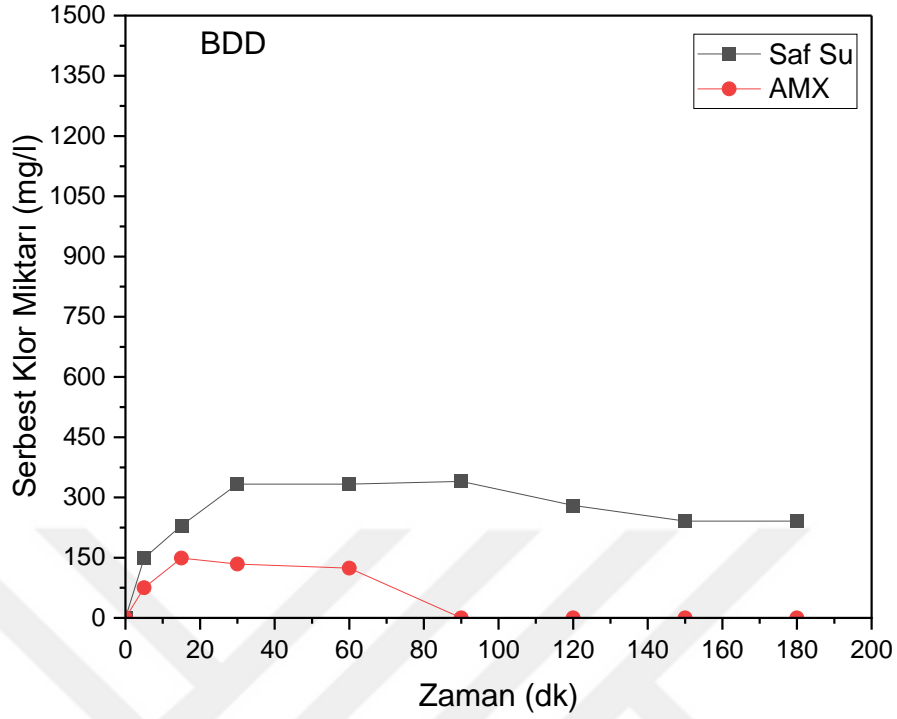
Elektrooksidasyon prosesinde gerçekleşen organik madde bozunmasında iki mekanizmanın sorumlu olduğu düşünülmektedir,

- Kirleticilerin elektrot yüzeyinde elektron transferi ile giderildiği ve anot yüzeyinde adsorbe edildiği doğrudan oksidasyon
- Çözelti içerisinde oluşan klor, hipoklorit, hidroksil radikalleri, ozon ve hidrojen peroksit gibi oksidanların aracılık ettiği dolaylı oksidasyon olarak ikiye ayrılır. [Un vd., 2008].

Çözelti içerisine eklenen NaCl elektrolitinin klorlu bileşiklere dönüşümü denklem 5.1 ve 5.7 de görülmektedir.



Tez kapsamında her iki elektrot için de amoksisilin ve saf suda klor analizi yapılmıştır. Şekil 5.13'de ki grafiklerde zamana bağlı serbest klor oluşumu görülmektedir. Grafiklerde görüldüğü üzere amoksisilin ile yapılan deneyde oluşan serbest klor miktarı saf suda oluşan klor miktarından azdır. Bunun nedeni, oluşan klorun amoksisilin için giderilmesi için harcanmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotta oluşan klor miktarı BDD elektrotta göre çok daha fazladır. Bunun nedeni ise BDD'de ki oksidasyon mekanizmasının kirleticilerin elektrot yüzeyinde doğrudan oksidasyon yoluyla oksitlenmesidir.



Şekil 5.13: Saf Su ve AMX de oluşan serbest klor miktarının değişimi, (3.5 mS/cm, 200 A/m², 50 mg/l AMX, 800 ml).

5.6. Toksikite Analizi

AMX içeren sentetik atık suyun 90 dakikalık elektrooksidasyon prosesinde gideriminin incelenmesinin ardından çıkış akımındaki toksisite miktarı analiz edilmiştir. Alınan numunelerde en iyi verimlerin alındığı elektrolitler BDD için NaNO_3 ve $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ için de NaCl kullanılmıştır. 24 saatlik deney süresi içinde yapılan seyreltmeler içerisinde *daphnia magna*'ların mobiliteleri takip edilmiştir. Tablo 5.1'de hesaplanan mortalite değerleri verilmektedir. BDD elektrot için *daphnia magna* deneyi uygun görülürken $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrot sonuçları bu deneyin *daphnia magna* yöntemi için yüksek toksisiteye sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.1: Yapılan seyreltmeler karşısında BDD ve $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ elektrotları için mortalite oranları tablosu.

(%) Atıksu Konsantrasyonu	Mortalite %	
	BDD	$\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$
0	0	0
1	0	80
2	0	100
3,12	0	100
6,25	0	100
12,5	0	100
25	60	100
50	80	100
100	100	100

Yapılan çalışmalar neticesinde BDD ve NaNO_3 ile çalışan sistemin daha az toksisiteye sahip olduğu gözlemlenmiştir. %25 seyreltme oranında %60 mortalite görülürken bu seyreltme oranından önce mortalite gözlemlenmemiştir. Bu durum NaNO_3 elektrolitinin radikal oluşturmaması ile açıklanabilir [Jardak vd., 2016; Lakshmipathiraj vd., 2012]. *Escherichia coli* üzerinde yapılan bir çalışmada da NaNO_3 kullanıldığında oluşan toksisitesinin NaCl kullanıldığında oluşan toksisiteden çok daha düşük olduğu görülmüştür [Carneiro vd., 2018]. Özellikle BDD elektrotu

için toksisitenin arıtma faaliyeti sonucunda düştüğü literatürde de gözlemlenmiştir [Okur vd., 2022].

Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotu için ise toksisite değeri daha yüksek gözlemlenmiştir. %1 seyreltme oranında bile %80 mortalite gözlemlenmiştir. Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlarının çalışma prensibi klor oluşumuna dayanırken, BDD elektrotları önemli miktarlarda •OH radikalleri oluşturabilir. Atık suda, •OH milisaniyeler içinde kaybolur, ancak diğer klor oksitleyiciler çok daha uzun süre kalırlar [Cañizares vd., 2003]. Farklı klor oksitleyiciler güçlü bir dezenfeksiyon aktivitesine sahiptir [Sirés vd., 2014]. Sonuç olarak Ti/IrO₂-RuO₂ toksisitesi BDD toksisitesinden daha büyük olabilir [Okur vd., 2022].



6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elektrooksidasyon yöntemi kullanılarak amoksisilin etken maddesinin arıtımı incelenmiştir. Elektrolit türü, elektrolit miktarı, akım yoğunluğu, amoksisilin konsantrasyonu ve pH parametreleri üzerinden BDD ve Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlarının TOK giderim performansları karşılaştırılmıştır. Tüm deneyler 90 dakikalık süre ile yapılmıştır.

Çalışmada ilk olarak elektrolit türü belirlenmiştir. Bunun için NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃ elektrolitleri kullanılmıştır. En iyi TOK giderim verimine sahip olduğu için NaCl seçilmiştir. Ardından iletkenlik değerinin belirlenmesi için farklı elektrolit miktarları ile denemeler yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre 3.5 mS/cm seçilmiştir.

İki parametre içinde seçim yapılırken Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotun giderim verimini artıran seçimler yapılmıştır. Bunun nedeni, çalışmanın asıl amacının Ti/IrO₂-RuO₂ gibi karışık metal oksit olarak ifade edilen elektrotların giderim verimlerinin iyileştirilmesi olmasıdır. Çünkü literatürden edinilen bilgilere ve bu tez kapsamında yapılan deneylere göre BDD elektrot tüm deney şartlarında Ti/IrO₂-RuO₂ 'a göre çok daha iyi giderim verimleri sağlamaktadır. Ancak BDD elektrotlar pahalı ve endüstriyel boyutlarda üretimi mümkün olmayan malzemelerdir. Bu nedenle tez çalışması boyunca Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotun giderim verimine odaklanılmış, BDD elektrotun performansına yaklaşmasını sağlayacak seçimler yapılmıştır.

Ardından yapılan akım yoğunluğu deneylerinde her iki elektrot içinde akım yoğunluğu arttıkça giderim verimleri artmıştır. Akımın artması elektrik tüketimini artıracığından 600 A/m² 'nin yerine 200 A/m² değerinin seçilmesi maliyet açısından daha uygun olacaktır.

Amoksisilin konsantrasyonu için yapılan deneylerde ise konsantrasyonun artması giderim verimini azaltmıştır. Gerçekleşen reaksiyonlarda üretilen radikal ve oksidan miktarı sabit olduğundan kirletici miktarını artırmak giderim veriminin düşmesine neden olmaktadır.

Son olarak pH için yapılan deneylerin sonuçlarına göre amoksisilin giderimi çözeltinin başlangıç pH'ına bağlı değildir. Çünkü her iki elektrot için de giderim verimi ve pH arasında bağlantı kurulamamıştır.

Gerçekleştirilen tez çalışmasında elde edilen sonucun daha verimli hale getirilmesi için yapılabilecekler şu şekilde olabilir

- Farklı ileri oksidasyon prosesleri ile hibrit şekilde kullanılarak daha yüksek giderim verimleri elde edilebilir.
- Kullanılan elektrotların dışında farklı elektrotlar birlikte veya tek başına kullanılarak daha yüksek giderim verimleri elde edilebilir.
- Elektrooksidasyon prosesi biyolojik prosesle arıtılan atıksuyun çıkışında dezenfeksiyon için kullanılabilir.
- Alternatif akım kullanılarak enerji verimliliği ve proses verimliliği artırabilir.



KAYNAKLAR

Al-Abdallat Y., Jumah I., Jumah R., Ghanem H., Telfah A., (2020), “Catalytic electrochemical water splitting using boron doped diamond (BDD) electrodes as a promising energy resource and storage solution”, *Energies*, 13(20), 5265.

Amarasiri M., Sano D., Suzuki S., (2019), “Understanding human health risks caused by antibiotic resistant bacteria (ARB) and antibiotic resistance genes (ARG) in water environments: current knowledge and questions to be answered”, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 50 (19), 1–44.

Aryee A. A., Han R., Qu L., (2022), “Occurrence, detection and removal of amoxicillin in wastewater: A review”, *Journal of Cleaner Production*, 133140.

Avcu F., (2010), “Atıksulardaki Fenolün Elektrokoksasyon ile Arıtılması için Elektroaktif Elektrot Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.

Babu B. R., Venkatesan P., Kanimozhi R., Basha C. A., (2009), “Removal of pharmaceuticals from wastewater by electrochemical oxidation using cylindrical flow reactor and optimization of treatment conditions”, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 44(10), 985-994.

Bagastyo A. Y., Batstone D. J., Rabaey K., Radjenovic J., (2013), “Electrochemical oxidation of electrodialed reverse osmosis concentrate on Ti/Pt-IrO₂, Ti/SnO₂-Sb and boron-doped diamond electrodes”, *Water Research*, 47(1), 242–250.

Bakır M., (2006), “Kalsiyum Alginattan İmmobilize Edilen Termofilik *Pharmidium* sp. ile Boya Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.

Baralla E., Demontis M. P., Dessì F., Varoni M. V., (2021), “An overview of antibiotics as emerging contaminants: occurrence in Bivalves as biomonitoring organisms”, *Animals* 11, 3239.

Baran W., Adamek E., Jajko M., Sobczak A., (2018), “Removal of veterinary antibiotics from wastewater by electrocoagulation”, *Chemosphere* 194, 381–389.

Batt A., Kostich M., Lazorchak J., (2008), “Analysis Of Ecologically Relevant Pharmaceuticals In Wastewater and Surface Water Using Selective Solid-phase Extraction And UPLC–MS/MS”, *Analytical Chemistry*, 13(80), 5021-5030.

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

Bian X., Xia Y., Zhan T., Wang L., Zhou W., Dai Q., Chen J., (2019), “Electrochemical removal of amoxicillin using a Cu doped PbO₂ electrode: electrode characterization, operational parameters optimization and degradation mechanism”, *Chemosphere*, 233, 762-770.

Brodin T., Fick J., Jonsson M., Klaminder J., (2013), "Dilute Concentrations Of a Psychiatric Drug Alter Behavior Of Fish From Natural Populations", *Science*, 6121(339), 814-815.

Calzadilla W., Espinoza L. C., Diaz-Cruz M. S., Sunyer A., Aranda M., Peña-Farfal C., Salazar R., (2021), "Simultaneous degradation of 30 pharmaceuticals by anodic oxidation: Main intermediaries and by-products", *Chemosphere*, 269.

Cañizares P., García-Gómez J., Sáez C., Rodrigo M., (2003), "Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes: part I. Reaction mechanism", *J Appl Electrochem* 33:917–927

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

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

Chen T., Chen Y. S., Tsai R. W., Huang K. L., (2015), "Anodic degradation of caffeine under different operating conditions", *Fresenius Environmental Bulletin*, 24.

Cychoz K., Matzger A., (2010), "Water Stability Of Microporous Coordination Polymers and The Adsorption Of Pharmaceuticals From Water", *Langmuir*, 22(26), 17198-17202.

Deegan A., Shaik B., Nolan K., Urell K., Oelgemöller M., Tobin J., Morrissey A., (2011), "Treatment Options For Wastewater Effluents From Pharmaceutical Companies", *International Journal of Environmental Science and Technology*, 3(8), 649-666.

Değermenci G. D., (2021), "Removal of reactive azo dye using platinum-coated titanium electrodes with the electro-oxidation process", *Desalination and Water Treatment*, 218, 436-443.

Dhaouadi A., ve Adhoum N., (2009), "Degradation of paraquat herbicide by electrochemical advanced oxidation methods", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 637(1-2), 33-42.

Domínguez J. R., González T., Correia S., (2021), "BDD electrochemical oxidation of neonicotinoid pesticides in natural surface waters. Operational, kinetic and energetic aspects", *Journal of Environmental Management*, 298.

Dominguez-García P., Rodríguez R., Barata C., Gómez-Canela C., (2022), "Presence and Toxicity Of Drugs Used To Treat SARS-CoV-2 In Llobregat River, Catalonia, Spain", *Environmental Science and Pollution Research*

Eren, Z. (2018), "Su kaynaklarındaki ilaç kalıntılarının ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi", *Academic Platform Journal of Engineering and Smart Systems*, 6(3), 1-1.

Eswar N. K. R., Singh S. A., Madras G., (2018), "Photoconductive network structured copper oxide for simultaneous photoelectrocatalytic degradation of antibiotic (tetracycline) and bacteria (*E. coli*)", *Chemical Engineering Journal*, 332, 757–774.

Franz S., Falletta E., Arab H., Murgolo S., Bestetti M., Mascolo G., (2020), "Degradation of carbamazepine by photo(electro)catalysis on nanostructured TiO₂ meshes: transformation products and reaction pathways", *Catalysts* 10, 169.

Franzen Ramos L., da Silva S. W., Schneider D. E., Rodrigues M. A. S., Bernardes A. M., (2020), "Mineralization of erythromycin by UV-based and electro-oxidation processes", *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101039.

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

Gadipelly C., Pérez-González A., Yadav G., Ortiz I., Ibáñez R., Rathod V., Marathe K., (2014), "Pharmaceutical Industry Wastewater: Review Of the Technologies For Water Treatment And Reuse", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29(53), 11571-11592.

Gözmen B., Kayan B., Gizir A., Hesenov A., (2009), "Oxidative degradations of reactive blue 4 dye by different advanced oxidation methods", *Journal of Hazardous Materials*, 168(1), 129-136.

Guedes-Alonso R., Montesdeoca-Esponda S., Pacheco-Juárez J., Sosa-Ferrera Z., Santana-Rodríguez J., (2020), "A Survey Of the Presence Of Pharmaceutical Residues In Wastewaters. Evaluation Of Their Removal Using Conventional And Natural Treatment Procedures", *Molecules*, 7(25), 1639.

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

Guvenc S., Varank G., (2019), "Process Optimization Of Cosmetic Industry Wastewater Treatment By Electro-fenton Using Response Surface Methodology", *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 1(34), 57-66.

Gülfen M., Canbaz Y., Özdemir A., (2020), "Simultaneous determination of amoxicillin, lansoprazole, and levofloxacin in pharmaceuticals by HPLC with UV–Vis detector", *Journal of Analysis and Testing*, 4, 45-53.

Gwenzi W., Rangabhashiyam S., Offiong N., Mahmoud A., Sanganyado E., Mal J., (2022), "Covid-19 Drugs In Aquatic Systems: a Review", *Environmental Chemistry Letters*, 2(20), 1275-1294.

Hanna N., Sun P., Sun Q., Li X., Yang X., Ji X., Zou H., Ottoson J., Nilsson L. E., Berglund B., Dyar O. J., Tamhankar A. J., Stålsby Lundborg C., (2018), "Presence of antibiotic residues in various environmental compartments of Shandong province in eastern China: its potential for resistance development and ecological and human risk", *Environ. Int.* 114, 131–142.

Hawrylik E. ve Butarewicz A., (2021), "Influence of low-frequency ultrasound on the disintegration of coliform and fecal coliform bacteria", *Journal of Ecological Engineering*, 22(9), 192-197.

Hawrylik E., (2019), "Ultrasonic disintegration of bacteria contained in treated wastewater", *Journal of Ecological Engineering*, 20(9), 171-176.

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

Huang Y., Zhou T., Wu X., Mao J., (2017), "Efficient sonoelectrochemical decomposition of sulfamethoxazole adopting common Pt/graphite electrodes: the mechanism and favor able pathways", *Ultrasonics Sonochemistry*, 38, 735–743.

Ighalo J. O., Igwegbe C. A., Aniagor C. O., Oba S. N., (2021), "A review of methods for the removal of penicillins from water", *J. Water Proc. Eng.* 39, 101886

Jain B., Singh A., Kim H., Sharma V., Sharma V., (2018), "Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous fenton reaction processes", *Environmental Chemistry Letters*, 16(3), 947-967.

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

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

Jeon S., Zhou J., Ngo H., Guo W., Xu J., Xu J., (2017), "Progress In the Biological And Chemical Treatment Technologies For Emerging Contaminant Removal From Wastewater: A Critical Review", *Journal of Hazardous Materials*, (323), 274-298.

John S., Soloman P. A., Fasnabi P. A., (2016), "Study on removal of acetamiprid from wastewater by electrocoagulation", *Procedia Technology* 24, 619–630

Kinney C., Furlong E., Werner S., Cahill J., (2006), "Presence and Distribution Of Wastewater-derived Pharmaceuticals In Soil Irrigated With Reclaimed Water", *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2(25), 317.

Kondalkar V. V., Mali S. S., Mane R. M., Dandge P. B., Choudhury S., Hong C. K., Patil P. S., Patil S. R., Kim J. H., Bhosale P. N., (2014), "Photoelectrocatalysis of cefotaxime using nano structured TiO₂ photoanode: identification of the degradation products and determination of the toxicity level", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 18152–18162.

Koparal A., (2018), "Color removal from water with ultrasound, fenton and sono-fenton processes", *Anadolu Üniversitesi Bilim Ve Teknoloji Dergisi-B Teorik Bilimler*, 1-1.

Kovalakova P., Cizmas L., McDonald T. J., Marsalek B., Feng M., Sharma V. K., (2020), "Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: a review", *Chemosphere* 251, 126351.

Kraemer S. A., Ramachandran A., Perron G. G., (2019), "Antibiotic pollution in the environment: from microbial Ecology to public policy", *Microorganisms* 7 (6), 180.

Kurt A., (2020), "Anodic Oxidation of Cefaclor Antibiotic in Aqueous Solution Containing Potassium Chloride", *Global NEST Journal*, 438–445.

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

Langenhoff A., Inderfurth N., Veuskens T., Schraa G., Blokland M., Kujawa-Roeleveld K., Rijnaarts H., (2013), "Microbial Removal Of the Pharmaceutical Compounds Ibuprofen And Diclofenac From Wastewater", *BioMed Research International*.

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

Lim S., Shi J. L., von Gunten U., McCurry D. L., (2022), "Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review", *Water research*, 213, 118053.

Limburg B., Wermink J., Nielen S., Kortlever R., Koper M., Bouwman E., Bonnet, S., (2016), "Kinetics of photocatalytic water oxidation at liposomes: membrane anchoring stabilizes the photosensitizer", *Acs Catalysis*, 6(9), 5968-5977.

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

Liu Y., Gan X., Zhou B., Xiong B., Li J., Dong C., Bai J., Cai W., (2009), "Photoelectrocatalytic degradation of tetracycline by highly effective TiO₂ nanopore ar rays electrode", *Journal of Hazardous Materials*, 171, 678–683.

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

Loos G., Scheers T., Van Eyck K., Van Schepdael A., Adams E., Van der Bruggen B., Dewil R., (2018), “Electrochemical oxidation of key pharmaceuticals using a boron doped diamond electrode”, *Separation and Purification Technology*, 195, 184-191.

Mancuso G., Langone M., Andreottola G., (2020), “A critical review of the current technologies in wastewater treatment plants by using hydrodynamic cavitation process: principles and applications”, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 18(1), 311-333.

Mansouri F., Chouchene K., Roche N., Ksibi M., (2021), “Removal Of Pharmaceuticals From Water By Adsorption and Advanced Oxidation Processes: State Of The Art And Trends”, *Applied Sciences*, 14(11), 6659.

McEachran A., Shea D., Bodnar W., Nichols E., (2015), “Pharmaceutical Occurrence In Groundwater and Surface Waters In Forests Landapplied With Municipal Wastewater”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 4(35), 898-905.

Metin S. ve Çifçi D., (2023), “Chemical industry wastewater treatment by coagulation combined with fenton and photo-fenton processes”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 98(5), 1158-1165.

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

Morofuji T., Ikarashi G., Kano N., (2020), “Photocatalytic c–h amination of aromatics overcoming redox potential limitations”, *Organic Letters*, 22(7), 2822-2827.

Murugananthan M., Latha S. S., Bhaskar Raju G., Yoshihara S., (2010), “Anodic oxidation of ketoprofen-An anti-inflammatory drug using boron doped diamond and platinum electrodes”, *Journal of Hazardous Materials*, 180(1–3), 753–758.

Muszyńska J., Bąk Ł., Górski J., Górski K., Sałata A., Gawdzik J., (2021), “Fenton process optimization with landfill”, *Polish Journal of Environmental Studies*, 30, 3769-3775.

Naumczyk J., Prokurat I., Marcinowski P., (2012), “Landfill leachates treatment by H₂O₂/UV, O₃/H₂O₂ modified fenton, and modified photo-fenton methods”, *International Journal of Photoenergy*, 2012, 1-9.

Nikbeen T. ve Nayab A., (2023), "Transformation of traditional wastewater treatment methods into advanced oxidation processes and the role of ozonation", *Journal of Ecological Engineering*, 24(6), 173-189.

Okur M. C., Akyol A., Nayir T. Y., Kara S., Ozturk D., Civas A., (2022), "Performance of Ti/RuO₂-IrO₂ electrodes and comparison with BDD electrodes in the treatment of textile wastewater by electro-oxidation process", *Chemical Engineering Research and Design*, 183, 398-410.

Olvera-Vargas H., Oturan N., Brillas E., Buisson D., Esposito G., Oturan M. A., (2014), "Electrochemical advanced oxidation for cold incineration of the pharmaceutical ranitidine: mineralization pathway and toxicity evolution", *Chemosphere* 117, 644–651.

Oturan N., Wu J., Zhang H., Sharma V. K., Oturan M. A., (2013), "Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: effect of electrode materials", *Applied Catalysis B: Environmental* 140–141, 92–97.

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

Panizza M., Cerisola G., (2009), "Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants", *Chemical Reviews*, 109(12), 6541–6569.

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

Patidar R., Srivastava V. C., (2020), "Mechanistic insight into ultrasound-induced enhancement of electrochemical oxidation of ofloxacin: multi-response optimization and cost analysis", *Chemosphere* 257, 127121.

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

Priyadi A. R. (2022), "Penurunan Kadar COD Dan Warna Limbah Industri Tekstil Dengan Metode Elektro-Fenton", (Doctoral dissertation, UPN VETERAN JAWA TIMUR).

Rahmawati A., Sarto S., Azis M., (2020), "Pengaruh Variasi Tegangan Dan Rasio [H₂O₂]/[COD] Terhadap Penurunan Cod Pada Vinasse Dengan Proses Elektro-fenton", *CMG*, 2(4), 1.

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

Ren Y. Z., Franke M., Anschuetz F., Ondruschka B., Ignaszak A., Braeutigam P., (2014), "Sonochemical degradation of triclosan in water", *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 2020–2025.

Rezaei F., Vione D., (2018), "Effect Of Ph On Zero Valent Iron Performance In Heterogeneous Fenton and Fenton-like Processes: A Review", *Molecules*, 12(23), 3127.

Rodriguez-Mozaz S., Vaz-Moreira I., Giustina S. D., Llorca M., Barcelo D., Schubert S., Berendonk T. U., Michael-Kordatou I., Fata-Kassinou D., Martinez J. L., Elpers C., Henriques I., Jaeger T., Schwartz T., Paulshus E., O'Sullivan K., Parnanen K. M. M., Virta M., Manaia C. M., (2020), "Antibiotic residues in final effluents of European wastewater treatment plants and their impact on the aquatic environment", *Environ. Int.* 140, 105733

Saeed O. F., Hameed K. W., Abbar A. H., (2023), "Treatment vegetable oil refinery wastewater by sequential electrocoagulation-electrooxidation process", *Journal of Environmental Management*, 342, 118362.

Sirés I., Brillas E., Oturan M. A., Rodrigo M. A., Panizza M., (2014), "Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review", *Environmental Science and Pollution Research*, 21(14), 8336-8367.

Song H., Amati A., Pannwitz A., Bonnet S., Hammarström L., (2022), "Mechanistic insights into the charge transfer dynamics of photocatalytic water oxidation at the lipid bilayer–water interface", *Journal of the American Chemical Society*, 144(42), 19353-19364.

Soni R., Bhardwaj S., Shukla D. P., (2020), "Various water-treatment technologies for inorganic contaminants: current status and future aspects", *Inorganic pollutants in water*, 273-295.

Sopaj F., Rodrigo M. A., Oturan N., Podvorica F. I., Pinson J., Oturan M. A., (2015), "Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin", *Chemical Engineering Journal*, 262, 286–294.

Sordello F., Fabbri D., Rapa L., Minero C., Minella M., Vione D., (2021), "Electrochemical abatement of cefazolin: towards a viable treatment for antibiotic-containing urine", *Journal of Cleaner Production* 289, 125722.

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

Tang H., Shang Q., Tang Y., Yi X., Wei Y., Yin K., Liu M., Liu C., (2020), "Static and continuous flow photoelectrocatalytic treatment of antibiotic wastewater over mesh of TiO₂ nanotubes implanted with g-C₃N₄ nanosheets", *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121248.

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

Thiam A., Salazar R., Brillas E., Sirés I., (2020), "In-situ dosage of Fe²⁺ catalyst using natural pyrite for thiamphenicol mineralization by photoelectro-Fenton process", *Journal of Environmental Management*, 270.

Tony M. ve Bedri Z., (2014), "Experimental design of photo-fenton reactions for the treatment of car wash wastewater effluents by response surface methodological analysis", *Advances in Environmental Chemistry*, 2014, 1-8.

Tufail A., Price W. E., Hai F. I., (2020b), "Impact of inorganic ions and organic matter on the removal of trace organic contaminants by combined direct contact membrane distillation–UV photolysis", *Membranes* 10 (12), 428.

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

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

Wan W., Zhang Y., Ji R., Wang B., He F., (2017), "Metal Foam-based Fenton-like Process By Aeration", *ACS Omega*, 9(2), 6104-6111.

Wang A., Zhang Y., Zhong H., Chen Y., Tian X., Li D., Li J., (2018), "Efficient mineralization of antibiotic ciprofloxacin in acid aqueous medium by a novel photoelectro-Fenton process using a microwave discharge electrodeless lamp irradiation", *Journal of Hazardous Materials*, 342, 364–374.

Xue J., Ma S., Zhou Y., Zhang Z., He M., (2015), "Facile Photochemical Synthesis Of Au/Pt/g-C₃N₄ With Plasmon-enhanced Photocatalytic Activity For Antibiotic Degradation", *ACS Applied Material Interfaces*, 18(7), 9630-9637.

Yazidi A., Atrous M., Soetaredjo F. E., Sellaoui L., Ismadji S., Erto A., Bonilla Petriciolet A., Dotto G. L., Laminea A. B., (2020), "Adsorption of amoxicillin and tetracycline on activated carbon prepared from durian shell in single and binary systems: experimental study and modeling analysis", *Chem. Eng. J.* 379, 122320

Yoosefian M., Ahmadzadeh S., Aghasi M., Dolatabadi M., (2017), "Optimization of electrocoagulation process for efficient removal of ciprofloxacin antibiotic using iron electrode; kinetic and isotherm studies of adsorption", *Journal of Molecular Liquids*, 225, 544–553.

Yu K. P., Lee G. W., (2007), “Decomposition of gas-phase toluene by the combination of ozone and photocatalytic oxidation process (TiO₂/UV, TiO₂/UV/O₃, and UV/O₃)”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 75(1-2), 29-38.

Yuan X., Lacorte S., Cristale J., Dantas R., Sans C., Esplugas S., Qiang Z., (2015), “Removal of organophosphate esters from municipal secondary effluent by ozone and UV/H₂O₂ treatments”, *Separation and Purification Technology*, 156, 1028-1034.

Zhang R., Yang Y., Huang C., Li N., Liu H., Zhao L., Sun P., (2016), “UV/H₂O₂ and Uv/pds Treatment Of Trimethoprim And Sulfamethoxazole In Synthetic Human Urine: Transformation Products And Toxicity”, *Environmental Science & Technology*, 5(50), 2573-2583.

Zhang Y., Wang A., Ren S., Wen Z., Tian X., Li D., Li J., (2019), “Effect of surface properties of activated carbon fiber cathode on mineralization of antibiotic cefalexin by electro Fenton and photoelectro-Fenton treatments: mineralization, kinetics and oxidation products”, *Chemosphere* 221, 423–432.

Zheng Z., Li X., Li L., Tang Y., (2019), “Photoelectrocatalytic degradation of amoxicillin over quaternary ZnO/ZnSe/CdSe/MoS₂ hierarchical nanorods”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 20826–20838

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

ÖZGEÇMİŞ

Bülent CEYLAN, İlk, orta ve lise öğrenimini Karabük'te tamamlamıştır. 1996 yılında Selçuk Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünden mezun olmuştur. 1997 yılında Gebze Teknik Üniversitesi'nde yüksek lisans eğitimine başlamış fakat uzun bir süre ara vermek zorunda kalmıştır. Ceyka Kimya Sanayi ve Dış Tic.Ltd.Şti. şirketinin kurucu ortağıdır. 2006 yılından beri bu görevi sürdürmektedir.



TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

Konuk S., Ceylan B., Öztürk D., Akyol A., (2023), “Ti/RuO₂/IrO₂ ve BDD Elektrotlarının Amoksisilin Arıtımında Karşılaştırılması”, 7.Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu, Kocaeli, Türkiye, 31 Mayıs- 01 Haziran.

