

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAYGIN KULLANILAN ENDOKRİN BOZUCU
MİKROKİRLETİCİLERİN ANODİK OKSİDASYON
PROSESİYLE SUDAN GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI:
ESTRON VE FLUOKSETİN ÖRNEĞİ

Deniz KASKA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Mühendisliği Programı

Danışman
Prof. Dr. Güleda ENGİN

Temmuz, 2024

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YAYGIN KULLANILAN ENDOKRİN BOZUCU
MİKROKİRLETİCİLERİN ANODİK OKSİDASYON
PROSESİYLE SUDAN GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI:
ESTRON VE FLUOKSETİN ÖRNEĞİ**

Deniz KASKA tarafından hazırlanan tez çalışması 11.07.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre mühendisli Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Güleda ENGİN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Güleda ENGİN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Hanife SARI ERKAN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi. Derya AYRAL ÇINAR, Üye
Gebze Teknik Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Güleda ENGİN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Yaygın Kullanılan Endokrin Bozucu Mikroirleticilerin Anodik Oksidasyon Prosesiyle Sudan Gideriminin Araştırılması: Estron ve Fluoksetin Örneği” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Deniz KASKA

İmza



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FBA-2023-5497 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Tüm hayatım boyunca her an yanımda olan biricik aileme teşekkür ederim.

Aileme

TEŞEKKÜR

Başta Çevre Mühendisliği olmak üzere birçok alanda çalışmalar yapmış olan ve edindiği değerli tecrübe ve bilgi birikimiyle bana yol gösteren, güler yüzü ve sonsuz hoşgörüsüyle her zaman yanımda olan danışmanım, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Güleda ENGİN'e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Yapılan çalışmanın gerek düşünce aşamasında gerek laboratuvar ortamında deneylerin yapılması aşamalarında her zaman yanımda olan her aşamada bilgisi ve disipliniyle motivasyon kaynağım değerli hocam Sayın Doç. Dr. Hanife SARI ERKAN hocama teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Reaktörün işletilmesi ve kullanılan çözeltilerin hazırlanması aşamalarında yanımda olan ve bu çalışma sırasında karşıma çıkan zorluklarda yardımını esirgemeyen bu zorlu süreçte bizleri yalnız bırakmayan değerli hocam Dr. Abdulkadir ÇAĞLAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Yapılan deney çalışmaları sırasında her adımda yanımda bana yardımcı olan gerek fikirleriyle gerek arkadaşlığıyla her daim yanımda olan bana güç veren değerli arkadaşım Narin KARA'ya teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	v
SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	5
2 GENEL BİLGİLER	6
2.1 Endokrin Bozucu Bileşiklerin Türleri ve Kaynakları	6
2.2 Endokrin Bozucu Kimyasalların Çevreye Yayılma Yolları	15
2.3 Endokrin Bozucuların Atıksulardan Giderimi	17
3 MATERYAL VE METOT	24
3.1 Kimyasallar ve Malzemeler	24
3.2 FLX ve Estron Stok Çözeltisinin Hazırlanması ve Analizi	24
3.3 Deneysel Kurulum ve Prosedür	26
3.4 FLX ve E1 Bozunma Oranı	28
3.5 Enerji Maliyeti	28
4 BULGULAR VE TARTIŞMA	29
4.1 Kullanılan Elektrotların Özellikleri	29
4.2 AO Prosesi ile Fluoksetin Giderimi	32
4.3 AO Prosesi ile Estron Giderimi	41
4.4 Proses Enerji Maliyeti	51
5 SONUÇ	54
5.1 Genel Değerlendirme	54
5.2 Öneriler	56
KAYNAKÇA	57
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	70

SİMGE LİSTESİ

I	Akım
A	Amper
C _i	Başlangıç konsantrasyonu
V	Hacim
U	Hücre voltajı
Kg	Kilogram
kWh	Kilowatt saat
L	Litre
m ³	Metreküp
k	Reaksiyon hızı sabiti
t	Süre

KISALTMA LİSTESİ

AAT	Atıksu Arıtma Tesisleri
AO	Anodik Oksidasyon
BPA	Bisfenol A
ClO ₂	Klordioksit
EAOPs	Elektrokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri
EDC	Endokrin Bozucu Kimyasalalar
EDS	Enerji Dispersiv Spektrum
EO	Elektro-oksidasyon
EE2	17 α -Etinilestradiol
E1	Estron
E2	17 β -Estradiol
E3	Estriol
FE-SEM	Alan Emisyon taramalı Elektron Mikroskop
FLX	Fluoksetin
FO	İleri Ozmoz
HAH	Halojenli aromatik hidrokarbonlar
HRT	Hidrolik Bekletme Süresi
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
İOP	İleri Oksidasyon Prosesi
KMnO ₄	Potasyum Permanganat
KMO	Karışık Metal Oksit
MF	Mikrofiltrasyon
NaOH	Sodyum Hidroksit
NF	Nanofiltrasyon
NP	Nonilfenol
PBDE	Poliblomlu Difenil Eter
PCB	Poliklorlu Bifeniller
PCDD	Poliklorlu Dibenzodioksin
PFAS	Polifloroalkil Maddeler
RO	Ters Ozmoz
SRT	Çamur Bekletme Süresi

SSRI	Serotonin Geri Alım İnhibitörleri
TCS	Triklosan
UV	Ultraviyole



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1	Per ve polifloroalkil maddelerin ana uygulamaları.	7
Şekil 2. 2	Çevrede tespit edilen reçeteli ve reçetesiz ilaçlar, yasa dışı ilaçlar ve doğal hormonlar.	8
Şekil 2. 3	Doğal ve sentetik östrojenik bileşiklerin kimyasal yapısı	10
Şekil 2. 4	E1'in ($C_{18}H_{22}O_2$) kimyasal yapısı.	13
Şekil 2. 5	FLX HCl ($C_{17}H_{18}F_3NO$)'in yapısı.	14
Şekil 3. 1	(a) FLX ve (b) E1 dalga boyu taramasının bir grafiği.	26
Şekil 3. 2	Çalışmada kullanılan deneysel AO düzeneğinin şematik gösterimi.	27
Şekil 3. 3	Kullanılan AO deney düzeneği.	27
Şekil 4. 1	Her bir KMO anodun FE-SEM görüntüleri ve EDS spektrumları	30
Şekil 4. 2	Uygulanan akım ve anot elektrotlarının FLX giderim verimi ve her bir elektrotun SEC değerleri üzerindeki karşılaştırması uygulanan akım (100 mA (a), 150 mA (b)), FLX konsantrasyonu 25 mg/L, başlangıç pH'ı 7,5 (çözeltinin orijinal pH'ı)	33
Şekil 4. 3	Başlangıç pH'ının Ti/Pt (a), Ti/IrO ₂ (b) ve Ti/RuO ₂ (c) için FLX giderimi üzerindeki etkisi (150 mA uygulanan akım, 25 mg/L başlangıç FLX konsantrasyonu)	35
Şekil 4. 4	pH 5'te ve 150 mA uygulanan akımda kesikli deneyden elde edilen sonuçların karşılaştırılması	36
Şekil 4. 5	Başlangıç FLX konsantrasyonunun; başlangıç pH'ı 5, 150 mA uygulanan akım ve (a) Ti/Pt (b) Ti/IrO ₂ (c) Ti/RuO ₂ anot elektrotları kullanıldığında bozunma hızı üzerindeki etkisi	38
Şekil 4. 6	Farklı başlangıç FLX konsantrasyonları için FLX bozunma hızı	39
Şekil 4. 7	AO prosesinde anot elektrotlarının E1 giderim verimine etkisi (E1 konsantrasyonu: 20 mg/L, başlangıç pH: 8,3; Na ₂ SO ₄ : 0,1 M)	42
Şekil 4. 8	Farklı elektrotlarla E1 için bozunma hız sabiti (k), birinci dereceden reaksiyon kinetiğinin belirleme katsayısı (R^2) ve SEC değerleri (E1 konsantrasyonu: 20 mg/L, başlangıç pH: 8,3; Na ₂ SO ₄ : 0,1 M)	44
Şekil 4. 9	Anot elektrodunun ve oksidasyon süresinin E1 giderim verimine etkisi (E1 konsantrasyonu: 20 mg/L, başlangıç pH'ı: 8,3; Na ₂ SO ₄ : 0,1 M) ..	45
Şekil 4. 10	Başlangıç pH'ının Ti/Pt anot, grafit katot için E1 giderimi üzerindeki etkisi (E1 konsantrasyonu: 20 mg/L; uygulanan akım: 1,5 A; reaksiyon süresi: 1-160 dk)	46
Şekil 4. 11	Başlangıç E1 konsantrasyonunun E1'in elektrokimyasal bozunması üzerindeki etkisi; giderim verimleri ve SEC değerleri (a) ve bozunma hızı (b) (uygulanan akım: 1,5 A; reaksiyon süresi: 1-160 dk, pH 8,3) ..	48
Şekil 4. 12	Başlangıç E1 konsantrasyonunun; pH'sı 8,3, 1,5 A uygulanan akım ve Ti/Pt anot elektrotu kullanıldığında bozunma hızı üzerindeki etkisi ..	49

Şekil 4. 13 Ti/Pt elektrot, pH 8,3 1,5 A koşullarında 5 mg/L, 10 mg/L ve 20 mg/L başlangıç konsantrasyonu koşullarında E1 için elde edilen k katsayısı ve SEC değerleri50



TABLO LİSTESİ

- Tablo 2.1** İnsan kaynaklı steroid östrojen atılım değerleri (kişi başına) $\mu\text{g/gün}$...12
- Tablo 4. 1** Optimum deneysel koşullar altında (25 mg/L FLX konsantrasyonu, 100 mL için 0,15 A, 160 dk reaksiyon süresi ve pH 5), kullanılan Ti/IrO_2 ve Ti/RuO_2 elektrotlar için tüketilen elektrik miktarları.52
- Tablo 4. 2** Optimum deneysel koşullar altında (20 mg/L E1 konsantrasyonu, 100 mL için 1,5 A ve 160 dk reaksiyon süresi) kullanılan Pt/TiO_2 ve $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ elektrot için tüketilen elektrik miktarları.53



Yaygın Kullanılan Endokrin Bozucu Mikrokirleticilerin Anodik Oksidasyon Prosesiyle Sudan Gideriminin Araştırılması: Estron ve Fluoksetin Örneği

Deniz KASKA

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Güleda ENGİN

Fluoksetin (FLX) serotonin geri alım inhibitörleri (SSRI) grubundan bir antidepresandır. Ağız yoluyla alındıktan sonra, yaklaşık %10 oranında kısmen metabolize olurlar ve bu nedenle dışkı ile atılırlar. Böylece, mikrobiyal bozunmaya dirençli FLX atıksu arıtma tesislerine (AAT) girer. AAT'lerde giderilemeyen FLX, arıtılmış atıksu deşarjı yoluyla yüzey sularına karışır. FLX'e kronik maruziyet organizmaların biyolojik aktivitesini değiştirir. Endokrin sistemlerde işlev bozukluklarına ve embriyo gelişiminde anormalliklere neden olurlar. Östrojenik mikrokirleticilerden biri olan Estron (E1), su kütlelerinde artan kalıcılığı ve endokrin bozucu faaliyetleri nedeniyle endişe kaynağıdır. Östrojenler, düşük konsantrasyonlarda bile suda uzun süre kalıcı olmaları nedeniyle oldukça tehlikelidir. Geleneksel su arıtma süreçlerinin bu mikrokirleticileri gidermek için yetersiz olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, bu tez çalışmasında, çok yönlülüğü ve ölçeklenebilirliği nedeniyle gelişmiş bir elektrooksidasyon prosesi olan anodik oksidasyon (AO) ile FLX ve E1 giderimi incelenmiştir. AO prosesi yüksek enerji verimliliği, düşük sıcaklık ve kolay kullanım avantajlarına sahiptir. Bu çalışmada 6

farklı karışık metal oksit (KMO) kaplı anot elektrot (TiO_2 , Pt/TiO_2 , $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{IrO}_2\text{-Ta}$ ve $\text{TiO}_2/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$) ve katot elektrot olarak grafit kullanılmıştır. Uygulanan akım yoğunluğu, pH ve reaksiyon süresinin FLX ve E1 giderim verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. pH:5 ve süre 120 dk olarak ele alındığında 25 mg/L konsantrasyona sahip FLX, $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ anot için %91,5 ve $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ elektrot için %93,9 oranında giderilmiştir. Sonuçları E1 için değerlendirdiğimizde, Pt/TiO_2 ve $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ anot elektrotları en iyi E1 giderimini sağlamıştır. Arıtım için optimum pH değeri sentetik atıksuyun pH'ı olan 8,3, uygulanan akımın değeri ise 1,5 A olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada FLX ve E1'in AO prosesi ile başarılı bir şekilde giderildiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Fluoksetin (FLX), Estron (E1), elektro-oksidasyon, karışık metal oksit (KMO) anot.

Investigation of Removal of Commonly Used Endocrine Disrupting Micropollutants from Wastewater by Anodic Oxidation Process: The Case of Estrone and Fluoxetine

Deniz KASKA

Department of Environmental Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Güleda ENGİN

Fluoxetine (FLX) is an antidepressant from the group of serotonin reuptake inhibitors (SSRIs). After oral ingestion, they are partially metabolized in about 10% of cases and are therefore excreted in the feces. Thus, FLX resistant to microbial degradation reaches wastewater treatment plants (WWTPs). FLX that cannot be removed in WWTPs enter surface waters, the ultimate receiving environment, through the discharge of treated wastewater. Chronic exposure to FLX alters the biological activity of organisms. Estrone (E1), one of the estrogenic micropollutants, is of concern due to its increasing persistence in water bodies and its endocrine-disrupting activities. Estrogens are highly hazardous due to their long persistence in water, even at low concentrations. Conventional wastewater treatment processes are known to be insufficient to remove these pollutants. Conventional water treatment processes are known to be insufficient to remove these micropollutants. Therefore, in this thesis, FLX and E1 removal by anodic oxidation (AO), an advanced electrooxidation process due to its versatility and scalability, was investigated. The AO process has the advantages of high energy efficiency, low temperature and easy operation. In this thesis, 6 different mixed metal oxide (MMO) coated anode electrodes (TiO_2 , Pt/TiO_2 , $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$,

RuO₂/TiO₂, TiO₂/IrO₂-Ta and TiO₂/IrO₂-RuO₂-SnO₂) and graphite as cathode electrode were used. The effect of applied current density, pH and reaction time on FLX and E1 removal efficiency was investigated. pH: 5 and time 120 min, FLX with a concentration of 25 mg/L was removed 91.5% for IrO₂/TiO₂ anode and 93.9% for RuO₂/TiO₂ electrode. The results showed that Pt/TiO₂ and IrO₂/TiO₂ anode electrodes provided the best E1 removal. The optimum pH value for the treatment was 8.3, which is the pH of the synthetic wastewater, and the value of the applied current was 1.5 A. In this study, FLX and E1 were successfully removed by the AO process.

Keywords: Fluoxetine (FLX), Estrone (E1), electro-oxidation, mixed metal oxide (MMO) anode.

1.1 Literatür Özeti

Son yıllarda hem su ortamı hem de insan sağlığı üzerine olumsuz etkileri nedeniyle potansiyel bir endişe kaynağı olan mikrokirleticiler ve akıbetleri en çok merak edilen konulardan biri haline gelmiştir. Mikrokirleticilerin büyük çoğunluğu insan faaliyetlerinden, tarım ve ilaç sektörlerinden kaynaklanmaktadır [1]. Bu mikrokirleticiler arasında çeşitli ilaçlar, kozmetik ve kişisel bakım ürünleri, endüstriyel kimyasallar, pestisitler, poliaromatik karbonlar ve doğal veya sentetik hormonlar gibi çeşitli kimyasal bileşikler yer almaktadır [1]. Genellikle $\mu\text{g L}^{-1}$ ile ng L^{-1} arasında değişen eser konsantrasyonlarda bile canlı sağlığı üzerinde ciddi tehditler oluşturan bu mikrokirleticiler kanserojen, mutajenik ve toksik olabilmektedir [2]. Bu maddeler çevreye deşarj edilmeden önce arıtma tesislerinde atıksulardan giderimi önemli konulardan biri haline gelmiştir. Literatür incelendiğinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri üzerinde durulmuştur. Kirleticilerin büyük çoğunluğunu oluşturan Endokrin Bozucu Kimyasallar (EDC) çevrenin farklı kompartmanlarında tespit edilmiştir [3]. Bunlar yeraltı suları, yüzey suları, akış ve çöp sızıntı suları ve çeşitli atıksu ortamlarıdır. Son yıllarda artan nüfusun yanı sıra tatlı su kaynaklarının azaldığı göz önüne alındığında bu mikrokirleticilerin su kaynaklarından giderilmesi ciddi bir endişe kaynağı haline gelmiştir [3]. Endokrin bozucular doğal ve antropojenik kaynaklı maddeler olarak sınıflandırılabilirler. Antropojenik kaynaklara pestisitler, endüstriyel bileşikler, farmasötikler, steroid hormonlar, kişisel bakım ürünleri ve ilaçlar örnek verilebilmektedir. Bu mikrokirleticiler endüstriyel ve tarımsal faaliyetler, hastaneler, laboratuvarlar ve evsel atıksudan kaynaklanmaktadır [4].

Türkiye’de su kalitesinin ve miktarının izlenmesi için “Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği” uygulanmaktadır. Bu yönetmelik kapsamında su kaynaklarının korunması ve iyileştirilmesi için başta mikrokirleticiler olmak üzere “Çevresel Kalite Standart” değerleri belirlenmiştir [5]. Yapılan bu çalışma ile Türkiye’de alıcı ortam bazlı deşarj standartlarının belirlenmesi için faaliyetler başlamıştır [5]. Mikrokirleticiler doğal veya konvansiyonel arıtma yöntemleri ile

giderilememektedir. Bu nedenle sürdürülebilir su yönetimi için mikrokirleticilerin arıtımına yönelik uygulanabilir ve yenilikçi faaliyetlerin gerçekleştirilmesi ve arıtma performanslarının daha iyi hale getirilmesi için gerekli çalışmaların yapılması önemlidir [5]. Birçok psikolojik hastalığın tedavisinde kullanılan FLX benzeri ilaçlar ve endokrin bozucu bileşenlerden biri olan E1 hormonu atıksu ve yüzey sularına karışarak canlılar üzerinde olumsuz etkilere sebep olmaktadır.

İnsanlar ve hayvanlar hormon ve bezlerden oluşan bir endokrin sisteme sahiptir. Endokrin sistemi bu bezlerin salgıladıkları salgıların uyaranlara karşı kan dolaşımına salınması anlamına gelmektedir [6]. Bu bezler organizma ile dolaşım arasındaki iletişimi sağlar ve endokrin sisteminin doğru çalışması için köprü görevi görür. Bu bezlerden bazıları basit hormonlar salgılarken bazıları da kompleks yapıda hormonlar salgırlar. Bu hormonlar insan ve hayvanların fizyolojik fonksiyonları, üreme, gelişme, büyüme ve yaşamın devamlılığı için vazgeçilmezdir [7]. Endokrin bozucular hormonların yerine geçerek hormonların işlevini yerine getirebilir ya da tersine bloke ederek inhibe edebilirler. Böylece hormon taklidi yaparak hormon gibi davranabilirken aynı zamanda ters etkiye de neden olabilirler [7]. Endokrin bozucu kimyasallar vücudun normal hormon seviyelerini etkiledikleri için kalp hastalıkları, diyabet, kanser ve obezite gibi hastalıklara sebep oldukları bildirilmektedir [8]. EDC'lerin vücuda giriş yaptıktan sonra burada bulunan doğal hormonları kopyalayabilme, engelleyebilme ve vücut fonksiyonlarını olumsuz yönde etkileyebilme özellikleri vardır [9]. Bu kimyasallar hormona bağlı olarak birçok rahatsızlığa sebep olmaktadır. Bu rahatsızlıklar; hormona bağlı kanserler, nörolojik problemler, erkek ve dişi üreme sistemindeki çeşitli bozukluklar, immün bozukluklar, gelişim ve büyüme anormallikleri ve obezite EDC'ler ile bağlantılı hastalıklardan bazılarıdır. İnsanlara olan zararlarının yanında yaban hayatı üzerinde de birçok yan etki görülmektedir. Bunların başında canlıların sinir, bağışıklık ve üreme sistemlerinin bozulmasıdır [7]. Aynı zamanda canlı popülasyonunun azalması, değişmiş anatomik ve davranışsal değişiklikler de vardır [7]. Artık tüm dünyada en yaygın kullanılan arıtma sistemi olan aktif çamur atıksu arıtma işleminin EDC'lerin giderimi için yeterli olmadığı gözlemlenmiştir. Aktif çamur işleminde bileşiklerin biyolojik bozunması, fiziko-kimyasal özellikleri, karbon yüklemesi, redoks koşulları, hidrolik tutma süresi, çamur tutma süresi ve mikrobiyal topluluk bileşimi önemli yer tutmaktadır [10]. Geleneksel aktif

çamur arıtma sırasında bazı EDC'ler kısmen veya tamamen giderilirken önemli sayıda EDC'nin giderilemediği gözlemlenmiştir [10]. Örneğin, karbamazepin, diklofenak bozunmaya karşı dirençliken, trimetoprim ve enalapril geleneksel aktif çamur sistemleriyle kısmen elimine edilir [10]. EDC'leri ileri seviyede arıtmak için çeşitli arıtma yöntemleri uygulanabilmektedir; bunlardan biri de kimyasal arıtma yöntemleridir. Bu yöntemler genel olarak, yüksek oranda reaktif kimyasalların kullanıldığı sulu faz yöntemleridir. Oksidasyon reaksiyonları başta geleneksel prosesleri desteklemek ve mikrokirleticilerin giderim verimini arttırmak için kullanılmıştır [11]. Atıksuda bulunan mikrokirleticilerin kimyasal oksidasyonunda klor, hidrojen peroksit, ozon ve benzeri kimyasal ajanlar kullanılmaktadır. Bunların dışında metal oksit bazlı katalizörler de oksidantların etkinliğini arttırmak için ilave edilmektedir. EDC'lerin atıksudan gidermede pek etkili olmayan klasik oksidasyon metotları arasında klorlama, klordioksit, potasyum permanganat, hidrojen peroksit sayılabilir [12]. Daha etkili ileri oksidasyon yöntemleri ise ozonlama, UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂ ve UV/O₃ yöntemleridir [12]. İleri oksidasyon için kullanılabilecek yöntemlerden bazıları da ferrat, Fenton, elektro-Fenton, fotokataliz, solar kataliz, foto-Fenton, ultrason prosesleri sayılabilir [13, 14]. İleri oksidasyon prosesinde elektrik enerjisi, ultraviyole radyasyonu, solar, ultrason, gama radyasyonu enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır [15]. Kimyasal oksidasyon prosesi, kirleticileri karbondioksit, su, azot gibi diğer minerallere dönüştürmektedir. İleri oksidasyon yöntemi ile EDC'ler giderilirken serbest hidroksil radikalleri üretilip kullanılır. Serbest radikallerin işlem sırasında üretimi EDC'lerin daha az zararlı olan ve daha iyi bir şekilde biyolojik olarak bozunabilen bileşiklere dönüşümünü kolaylaştırır [15]. İleri oksidasyon proseslerinden (İOP), elektro-oksidasyon (EO) biyolojik yöntemlerle ara ürünlere parçalanan toksik kimyasalların tamamen ortadan kaldırılması için kullanılan güvenilir bir yöntem olarak bilinmektedir [16, 17]. Genel olarak işlem kolaylığı, reaktiflerin kullanılabilmesi, yüksek verimlilik gibi sebeplerle bu tez çalışmasında, elektro-oksidasyon yöntemi ile endokrin bozuculardan FLX ve E1 bileşiklerinin giderim verimliliği değerlendirilecektir.

1.2 Tezin Amacı

Son yıllarda teknolojik gelişmelerin artış göstermesi beraberinde insan ve çevre sağlığını tehdit eden birçok kimyasal bileşik üretim zincirini beraberinde getirmiştir. Tüm kimyasal meddeler aynı kategoride yer almamakla beraber devamlı olarak bozunmaya uğradıkları için ortamda stabil olarak kalamazlar. Ortamda stabil olarak kalamadıkları için insan ve canlıların metabolizmalarına kolayca girebilmekte ve endokrin sistemlerinde aynı zamanda gelecek nesillerinde olumsuz fizyolojik ve ruhsal değişimlere sebep olabilecek endokrin bozucu kimyasal bileşiklerin atıksulardan giderimi incelenecektir.

Özellikle son yıllarda yaşanan küresel salgın insanların daha fazla evde vakit geçirmesine dolayısıyla ruhsal bunalımlara girmesine sebep olmuştur. 2020 yılında ortaya çıkan Covid-19 salgın dönemi incelendiğinde kullanılan antidepresan ve hormon ilaçlarının kullanım oranlarında gözle görülür derecede bir artış gözlemlenmiştir [18, 19]. Bu çalışmada kullanım miktarlarında artış görülen, (antidepresan aktif maddesi olarak kullanılan) FLX ve (hormon tedavisinde kullanılan) E1 ilaç aktif maddesinin laboratuvar ortamında hazırlanmış sentetik atıksudan giderimi için AO prosesinin etkinliği araştırılmıştır. Bu tez çalışmasının amacı FLX ve E1 endokrin bozucu kimyasallarının su ortamından giderilmesi için optimizasyon koşullarının belirlenmesi ve bu doğrultuda minimum proses çalıştırma maliyetinin hesaplanmasıdır. Dolayısıyla, tezin ana amacı optimize edilmiş koşullarda minimum maliyet ile FLX ve E1 endokrin bozucu kimyasal ürünlerinin ortamdaki uzaklaştırılmasıdır.

1.3 Hipotez

Obsesif kompulsif bozukluk, depresyon, panik bozukluk, bulimia neu rosa, adet öncesi bozukluklar ve ruhsal bozuklukların tedavisinde kullanılan FLX ve östrojenik mikrokirleticilerden biri olan E1, ağız yoluyla alınarak vücutta metabolize olur ve çeşitli yollarla dışarı atılırlar. Dolayısıyla, FLX ve E1, atıksu arıtma tesislerine ulaşmaktadırlar. AAT'de giderilemeyen bu maddeler arıtılmış atıksu vasıtasıyla yüzey sularına deşarj edilerek alıcı ortamlarda birikmektedir. Hem canlıların kendi bünyelerinde hem de gelecek nesillerde olumsuz endokrin bozucu etkileri olan bu mikrokirleticilerin deşarj edilmeden önce uzaklaştırılmaları oldukça önemlidir. Bu çalışmanın hipotezi, geleneksel atıksu arıtma yöntemleri ile yeterli oranda arıtılamayan FLX ve E1 mikrokirleticilerinin ileri arıtma yöntemlerinden anodik oksidasyon ile %90 ve üzeri oranlarda giderilmesidir.

2.1 Endokrin Bozucu Bileşiklerin Türleri ve Kaynakları

Mikrokirleticilerin çoğunluğunu oluşturan EDC'ler, evsel ve endüstriyel atıksuların yanı sıra birçok su kütleğinde bulunan yeraltı suyu, yüzey suyu, yüzey akışı ve çöp sızıntı suyu dahil olmak üzere çeşitli atıksularda tespit edilmiştir [3, 20]. Son yıllarda, artan nüfusa ek olarak tatlı su kaynaklarının azaldığı göz önüne alındığında, bu mikrokirleticilerin su kaynaklarından uzaklaştırılması ciddi bir endişe haline gelmiştir [3, 21]. İç ve dış ortam havası, toprak ve su kaynakları dahil olmak üzere çeşitli çevresel matrislerde, belirgin derecede düşük seviyelerde ($\mu\text{g/L}$ veya ng/L mertebesinde) de olsa her yerde bulunurlar [22]. Bu mikrokirleticiler, düşük konsantrasyonlarda bile, su kaynaklarının kalitesi üzerinde uzun vadeli ciddi etkilere sahiptir ve küresel bir endişe kaynağıdır [23]. Endokrin bozucular, doğal olarak oluşan veya antropojenik kaynaklı olabilen maddeleri kapsar. Bunlar endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerden, hastanelerden, laboratuvarlardan ve evsel atıksulardan kaynaklanan ilaçlar, pestisitler, endüstriyel bileşikler, steroid hormonlar, kişisel bakım ürünleri ve ilaçlar gibi kaynaklardan ortaya çıkmaktadır [4]. Endokrin bozucu bileşiklere birçok örnek verilebilir: (i) Organoklorlu bileşikler: insektisitler, rodentisitler ve termitisitler gibi omurgalı ve omurgasız zararlıların kontrolünde yaygın olarak kullanılmaktadır [24]. (ii) Halojenli aromatik hidrokarbonlar (HAH): poliklorlu bifeniller (PCB), poliklorlu dibenzodioksinler (PCDD) ve furanlar (DF) [24]. PCB'lerin 209 farklı türü olmakla beraber yaklaşık 100 adedi çevrede tespit edilebilir konsantrasyonlarda bulunmaktadır [24]. (iii) Bromlu alev geciktiriciler (BFR): 1999 yılında bir elektronik alet parçalama tesisinde çalışan işçilerin kanında polibromlu difenil eter (PBDE) tespit edilmiştir [25, 24]. Sonraki yirmi yıl boyunca PBDE ve diğer bromlu alev geciktiriciler çevrede ve insan vücudunda tespit edilmiştir. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada 63 tane bromlu alev geciktirici incelenmiş ve bu bileşiklerden birçoğu için yeterince veri olmadığı görülmüştür [26, 24].

(iv) Per ve polifloroalkil maddeler (PFAS); yüksek termal kararlılık ve kimyasal inertlik ile karakterize edilir ve bunların çoğu aynı zamanda yüzey aktif maddelerdir

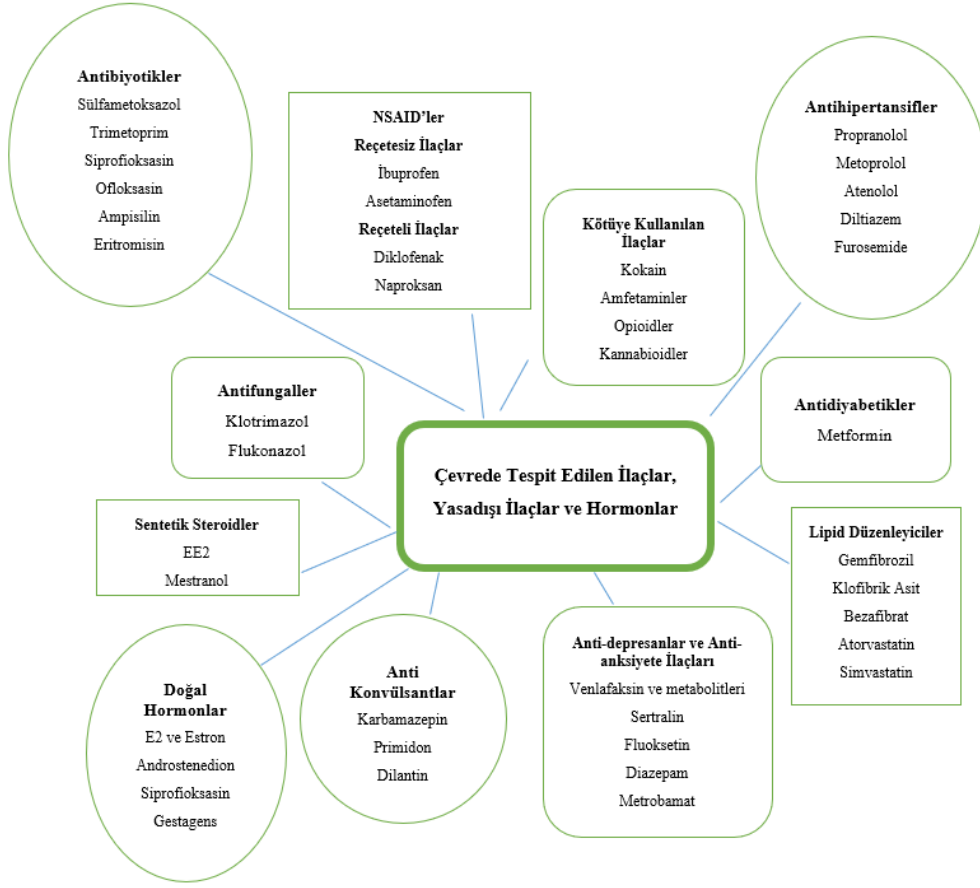
[27, 24]. Bu fiziko-kimyasal özellikler bu tür bileşiklerin birçok uygulamada kullanılmasına yol açmıştır. Per ve polifloroalkil maddelerin başlıca uygulamaları Şekil 2.1’de sunulmuştur.



Şekil 2. 1 Per ve polifloroalkil maddelerin ana uygulamaları [24]

(v) Ftalatlar: ambalaj malzemelerinin, tıbbi cihazların, PVC (polivinil klorür) plastiklerin ve kişisel bakım ürünlerinde plastikleştirici olarak kullanılır ve dolayısıyla geniş bir kullanım alanına sahiptir [28, 24]. Ftalatlar, çevresel ortama plastik bazlı ürünlerin üretimi, kullanımı ve bertarafı sırasında yayılmaktadır. Ftalat kaynakları sızıntı, akış ve atmosferik çökeltmedir. Çevresel taşınımları ise fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve çevresel koşullara bağlıdır [29, 24].

(vi) Farmasötikler, Yasadışı İlaçlar ve Hormonlar: İlaçlar yapı gereği bir kısmı amaçlanan bir diğer kısmı da yan etki olarak adlandırılan etkilere sahiptir. Yapılan bir çalışmada AB’de 3000’den fazla farklı farmasötik ilacın hastanelerde veya veterinerlerde ilaç olarak kullanıldığı tahmin edilmektedir [30]. Şekil 2.2, yüzey sularında ve belediye atıksularında tespit edilen bazı ilaçlar, yasadışı ilaçlar ve doğal hormonları özetlemektedir.



Şekil 2. 2 Çevrede tespit edilen reçeteli ve reçetesiz ilaçlar, yasa dışı ilaçlar ve doğal hormonlar [24]

Farmasötikler, ng/L ile µg/L konsantrasyon seviyelerinde çevresel ortamda tespit edilmiştir [24]. Yapılan bir çalışmada 71 ülkede yüzey suyu, yeraltı suyu, musluk ve içme suyu, gübre, toprak gibi matrislerde farmasötiklerin varlığı araştırılmıştır [31]. Farklı ortamlarda yaygın bir şekilde tespit edilmesi sonucu oluşan ciddi endişeler neticesinde AB; 17 α -etinin estradiol (EE2), 17 β -estradiol (E2), E1 için sırasıyla 35 pg/L, 400 pg/L, 3600 pg/L konsantrasyon değerlerinde çevresel kalite standardı önermiştir [32]. Akademik olarak en çok çalışılan doğal östrojenler E1, E2 ve EE2 bileşikleridir [33]. SSRI sınıfından antidepresanlar örneğin FLX ve nöbet önleyici ilaç olan karbamazepin gibi çeşitli farmasötiklerin, suda yaşayan canlıların endokrin sistemlerinin bozulmasına neden olma olasılığının yüksek olduğu belirlenmiştir [34, 35]. Son yıllarda opioid ilacı olan kodeine maruz kalan balıkların üremelerinin azaldığı gözlemlenmiştir [36, 24]. Farmasötiklerin ve hormonların çeşitliliği ayrıca etki biçimleri düşünüldüğünde bu maddelerin etkileri ve karışımlarının etkileri hâlâ tam olarak anlaşılamamıştır. Bu maddeler tek başlarına veya kombinasyonlar halinde endokrin sistem dahil birçok biyolojik

aktiviteye sahiptir. Çeşitli organizmalar örneğin balıkların üreme sistemlerini olumsuz etkilediği çeşitli çalışmalarla ortaya konmuştur [37, 38, 24]. Aynı zamanda çeşitli omurgalı canlıların endokrin sistemlerini taklit ederek veya onları değiştirerek endokrin sistemlerinin bozulmasına sebep olmaktadır [39, 40, 41, 24]. Öncelikli olarak su organizmalarını ve tarımsal akışı etkilediği için yüzeysel sular çok önemlidir. İnsanların içme suyuyla veya çevresel maruziyet yoluyla bu tür farmasötikler ya da hormonlardan uzun vadede ne kadar etkilendikleri ile ilgili çok fazla bilgi mevcut değildir. Dünya sağlık örgütünün yayınladığı rapor sonucuna göre içme sularında bulunan ilaçlara maruz kalmak insan sağlığına yönelik riskler bakımından en az potansiyeli olan durumdur. [42, 24]. (vii) Kişisel Bakım Ürünleri: hijyen ve bakım amacıyla kullanılan ürünlerdir. Bu ürünlere sabun, şampuan, diş macunu, gargaralar, parfümler ve birçok kozmetik ürünü ayrıca böcek koruyucular ve güneş kremleri örnek verilebilir. Bu ürünler içerisinde insanlar tarafından deri yoluyla emilebilen ve çevreye salınabilen çeşitli kimyasal bileşikler mevcuttur ve bu bileşikler potansiyel endokrin bozucu kimyasallardır [24]. Bu kimyasalların kaynakları değerlendirildiğinde birçoğu banyo sırasında vücuttan yıkanarak kanalizasyon yoluyla AAT'lerine ve oradan su ortamına taşınmaktadır [24].

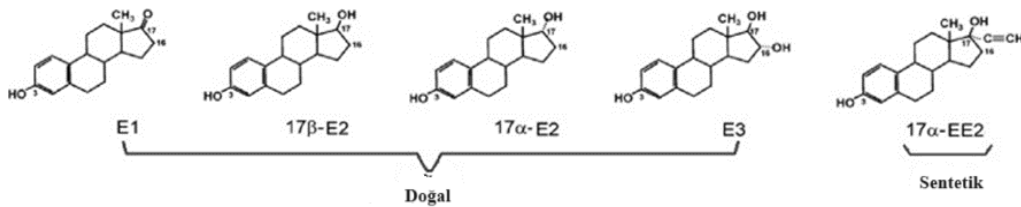
2.1.1 Farmasötikler ve Hormonlar

İnsanlar ve hayvanlar hormon ve bezlerden oluşan bir endokrin sisteme sahiptir. Endokrin ise bu bezlerin salgıladıkları salgıların uyarılara karşı kan dolaşımına salınması anlamına gelmektedir [6]. Bu bezler organizma ile dolaşım arasındaki iletişimi sağlayarak, endokrin sisteminin doğru çalışması için köprü görevi görmektedir. Bu bezlerden bazıları basit hormonlar salgılarken bazıları da kompleks yapıda hormonlar salgırlar. Bu hormonlar insan ve hayvanların fizyolojik fonksiyonları, üreme, gelişme, büyüme ve yaşamın devamlılığı için vazgeçilmezdir [7]. Endokrin bozucular hormonların yerine geçerek hormonların işlevini yerine getirebilir ya da tersine bloke ederek inhibe edebilirler. Böylece hormon taklidi yaparak hormon gibi davranabilirken aynı zamanda ters etkiye de neden olabilirler [7]. Endokrin bozucu kimyasallar vücudun normal hormon seviyelerini etkiledikleri için kalp hastalıkları, diyabet, kanser ve obezite gibi hastalıklara sebep olurlar [8]. Ağız yoluyla alınan ürünler örneğin farmasötikler insan vücudunda metabolize olma özelliğine sahiptir. Bu nedenle metabolize edilerek idrar ve dışkı ile atılabilmektedir. Karbamazepin, ibuprofen, diklofenak,

pirimidon, sülfametoksazol gibi farmasötikler düşük boşaltım oranına sahiptir [43]. Bunun yanında kullanım sıklığı sebebiyle evsel atıksularda yüksek değerlerde tespit edilmiştir [43]. Araştırmalar EDC'lerin suya karışımında mevsimsel bir dalgalanma olduğunu göstermektedir [44]. İbuprofen, asetaminofen, kafein, nakroksen, salisilik asit gibi farmasötikler; triklosan gibi biositler ve nonilfenol (NP) gibi aktif maddeler atıksuda yoğun olarak tespit edilmektedir [44]. Yaklaşık 10 µg/L konsantrasyonlara kadar görülebilmektedir. Steoid hormonlar ve petisitler ham evsel atıksularda düşük seviyede tespit edilmektedir [44].

2.1.1.1 Estron (E1)

Östrojenik bileşikler insanlar ve hayvanlarda endokrin sisteminin doğal işlevini değiştiren EDC'lerdir [45, 46]. Östrojenler kolesterolden türetilen, insan ve hayvanlarda testisler, adrenal korteks yumurtalık ve plasenta tarafından salınan biyolojik olarak aktif hormonlardır. Östrojenik bileşikler aynı zamanda bitkilerde de bulunmuştur [47, 48]. Östrojenler bir fenolik grup ve bazı koşullarda bir alifatik hidroksil grubu içerirler. Steroid östrojenler doğal veya sentetik hormonlar olarak sınıflandırılabilirler (Şekil 2.3) Steroidal östrojen bileşiklerinin fiziko-kimyasal özelliklerinin anlaşılması, bunların toprak ve su sistemlerindeki akıbetinin çözülmesi açısından çok önemlidir [47, 49].



Şekil 2. 3 Doğal ve sentetik östrojenik bileşiklerin kimyasal yapısı [47, 49]

Östrojenler hayvan ve insanların üremesinden sorumludurlar. Sentetik türevleri doğum kontrol hapları olarak yaygın olarak kullanılmaktadır [47, 49]. Bunların yanında meme kanseri, menopoz, prostat ve fizyolojik bozuklukları tedavi etmek amacıyla kullanılırlar. Progestojenler ise kısırlık ve adet döngüsü problemlerini tedavi etmekte kullanılır. Hormonlar yapılarına göre doğal (insan vücudunda üretilen) ve yapay (endüstriyel üretim) olarak sınıflandırılabilir. Endokrin bozucu potansiyele sahip başlıca doğum kontrol haplarının sentetik türleri; östrojenler, E1,

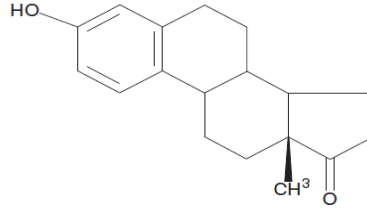
E2, E3, EE2 ve mestranol sıklıkla kullanılır [50]. Gözlemlenen etkiler arasında vahşi ve yapay olarak oluşturulmuş balık popülasyonlarının dişileştirilmesidir [51, 52]. E1 (şekil 2.3) başta olmak üzere östrojenik etkileri sebebiyle son yıllarda artan bir ilgi görmüştür [53]. Doğal çevredeki östrojen hormonlarının en büyük kaynağının hayvan gübresi olduğu tartışılmaktadır. Ayrıca kümes hayvanları, inek ve at gübresi yüksek miktarda steroidal östrojen içeren atıklardandır [54]. 2002 yılında ABD'de çiftlik hayvanları tarafından yaklaşık 49 ton östrojen salgılanmıştır [55, 57]. Birleşik Krallık'ta toplam östrojen atılımı çiftlik hayvanı popülasyonlarındaki E1 ve E2 sırasıyla 1315 ve 570 kg/yıl olarak elde edilmiştir [55]. Yapılan çalışmaya göre ortalama olarak hamile kadınlar, sırasıyla 260–790 ve 280–600 g/gün arasında E1 ve E2 salgılamaktadır. Ayrıca önemli miktarda 6000 ila yaklaşık 10.000 µg/gün estriol salgılanmaktadır [56]. Tablo 2.1'de insan kaynaklı steroid östrojen atılım değerleri verilmiştir [57].

Tablo 2.1 İnsan kaynaklı steroidal östrojenik bileşiklerin atılım değerleri (kişi başına) µg/gün

	E1	17β-E2	E3	EE2	Kaynaklar
Hamile Kadın	787	277	9850	0	[57]
Menopoz, Hormon Replasman Tedavisi (HRT) ile	31,50	59,20	90,70	0	
Adet Gören Kadın	9,32	6,14	17,40	0	
Kadınlar	7,00	2,40	4,40		[54]
Adet Gören Kadınlar	3,50	8,00	4,80		[47]
Yetişkin Erkek	3,50	1,83	3,21		[57]
Menopozdaki Kadınlar	2,30	4,00	1,00		[47]
Erkekler	1,60	3,90	1,50		

Tablo 2.1’de insan kaynaklı steroid östrojen atılım değerleri incelendiğinde EE2 sütunundan anlaşıldığı üzere bu hormon insan vücudunda doğal olarak bulunmamaktadır. Doğal bir hormon olan E1 hormonunun bir türevi olan EE2 insan vücudunda üretilen doğal bir hormon değil çoğunlukla insanların ağız yolu ile vücutlarına aldıkları ve daha birçok ilaç tedavisinde kullanılan sentetik bir hormondur. İnsan vücudunda doğal olarak bulunan diğer hormonlar incelendiğinde E1 ve E2 üreme aktif iken vücutta çok fazla salgılanan hormonlar iken E3 hormonu hamilelik döneminde 9850 µg/gün değer ile en fazla salgılanan doğal hormondur. Çevreye salınan steroidal bileşikler açısından AAT önemli bir kirlilik kaynağıdır. Bunun nedeni, AAT atıksudaki östrojenleri tamamen giderememesi ve dolayısıyla önemli miktarda östrojen konsantrasyonu içeren biyo-katıların ve atıksu atıklarının doğrudan doğal çevreye deşarj edilebilmesidir [54].

Baronti ve arkadaşlarının 2000 yılında yaptıkları bir çalışmaya göre AAT'lerin çıkışında E1 seviyelerinin yüksek olduğu ve en fazla %61 giderim verimi elde edilebildiği gözlemlenmiştir [58]. Şekil 2.4'te E1'in kimyasal yapısı verilmiştir.



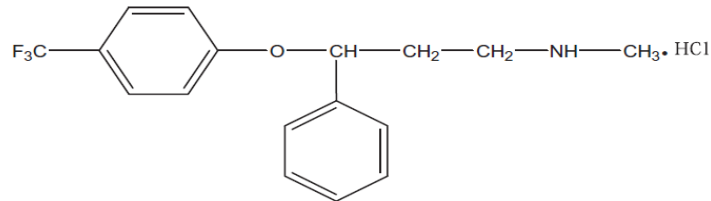
Şekil 2. 4 E1'in (C₁₈H₂₂O₂) kimyasal yapısı

E1 arıtma tesislerinde yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmektedir, bu da etkili giderme yöntemlerinin gerekliliğine işaret etmektedir [59]. Mikroorganizma faaliyetleri neticesinde serbest forma dönüşmesi nedeniyle, E1 hormonunun yüzey sularında diğer doğal östrojenlerden daha yüksek konsantrasyonlarda tespit edildiği bildirilmektedir [54, 61, 62]. E1'in dirençli bir yapıya sahip olması nedeniyle klasik atıksu arıtma tesislerinde etkili bir ayırma ve giderme mümkün olmamaktadır [59, 63, 64]. Östrojenin uzaklaştırılmasında, içme sularının klorlanması da sınırlı kalmaktadır. Klorla giderim oranları literatürde %20 ila %40 arasında olduğu görülmektedir [65, 66, 67]. Dolayısıyla, EDC'lerin ortamdan etkili bir şekilde giderilebilmesi için ileri oksidasyon süreçlerinin kullanımına yönelik ilgi artmıştır [68, 69]. Bunlar arasında, anodik oksidasyon (AO), çok yönlülüğü ve ölçeklenebilirliği nedeniyle tercih edilen yöntemlerdendir [70, 71, 72, 73]. AO, mikrokirleticilerin su elektrolizi yoluyla anottaki oksidasyonuna dayanmaktadır [74], böylece kimyasallara ihtiyaç duyulmamakta ve enerji kaynağı olarak elektrik enerjisi kullanılmaktadır [75, 76, 77]. Yaygın olarak kullanılan anot malzemeleri arasında, yüksek elektrokimyasal özellikleri ve stabilitesi nedeniyle seçilen Pt (Platin), Ru (Rutenyum) ve Ir (İridyum) bulunmaktadır. AO'nun arıtma verimliliğini artırmak amacıyla, son yıllarda KMO kaplı elektrotlar yoğun ilgi görmektedir. Bu elektrotlar, asidik ve alkali gibi ortam koşullarında, geniş bir yüzey alanı sunar ve yüksek elektrokimyasal aktiviteye sahiptir [23, 78].

2.1.1.2 Fluoksetin (FLX)

SSRI dünya çapında en çok reçete edilen ve kullanılan psikiyatrik ilaçlar arasında yer almaktadır [79, 80, 81]. Bu ilaçlar insan vücudunda kısmen metabolize olduktan sonra buradan boşaltım sistemi yolu ile atılması sonucu kanalizasyon sistemlerinden sonraki aşamada AAT'lerine ulaşmaktadır. AAT'lerinde mikrobiyal bozunmaya dirençli bu ilaçlar etkisiz bozunma, eliminasyon ve uzaklaştırma sonucu atıksu yolu ile yüzey sularına ulaşmaktadır. Dolayısıyla AAT'leri, tatlı su sistemlerinde tespit edilen SSRI'ların ana kaynağı olarak kabul edilmektedir. [82]. SSRI'lar çöp depolama alanlarındaki akıntılar ve tarım alanları yoluyla çevresel sisteme girebilmektedir [83, 84, 85, 86, 87]. Bu nedenle biyoaktif doğaları nedeniyle çevredeki varlıkları, hedef olmayan organizmalar üzerindeki potansiyel olumsuz etkiler açısından endişelere yol açmaktadır. FLX ve metaboliti norfluoksetin, su ortamında AAT yakınlarında 0,4 ng/L ile 3,64 µg/L arasında değişen konsantrasyonlarda bulunmaktadır [88, 89].

FLX; panik bozukluk, depresyon, obsesif-kompulsif bozukluk gibi zihinsel bozuklukların tedavisinde ve bulimia nervosa ve adet öncesi bozukluk tedavisinde kullanılan SSRI grubunda bulunan bir antidepresandır [23]. FLX yan etkileri incelendiğinde cinsel işlev bozukluklarını ve genç bireylerde intihar riskini arttırdığı gözlemlenmiştir [23]. Yakın zamanda yapılan bazı çalışmalar incelendiğinde, çevrede bulunan konsantrasyonların balık türlerinde ekolojik açıdan önemli özellikleri değiştirebileceği bildirilmiştir [89, 90, 91]. Hiemke (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, ortamda bulunan FLX tespit edilen seviyeleri öldürücü etkilere neden olmazken yarılanma ömrünün 1 ila 4 gün arasında olduğu bildirilmiştir [92]. FLX'in metaboliti olan norfluoksetinin ise 7 ila 15 gün arasında değişen daha yüksek bir yarı ömrü vardır [89, 92]. FLX'in kimyasal formülü N-metil-3-fenil-3-[4-(triflorometil) fenoksi] propan-1-amin olarak ifade edilmektedir ve Şekil 2.5'te FLX HCL yapısı sunulmuştur.



Şekil 2. 5 FLX HCl (C₁₇H₁₈F₃NO)'in yapısı

Ağız yoluyla vücuda giren FLX kısmen metabolize olabilmeye yeteneklerinden dolayı dışkı yolu ile vücuttan uzaklaştırılmaktadır [93]. Böylece, mikrobiyal bozunmaya dirençli FLX atıksu arıtma tesislerine girer [94, 95]. AAT'lerde giderilemeyen FLX, deşarj yoluyla yüzey sularına karışır ve parçalanmaya oldukça dirençli bir yapıdadır. Hidroliz ve mikrobiyal bozunmaya karşı dirençli yapıları vardır [96, 97]. FLX, yüzey sularında 0.5 µg/L konsantrasyonlara kadar tespit edilmiştir [98, 99, 100]. FLX'e kronik maruziyet organizmaların biyolojik aktivitesini değiştirir. Endokrin sistemlerde işlev bozukluklarına ve embriyo gelişiminde anormalliklere neden olurlar. FLX su ortamında düşük konsantrasyonlarda bulunsada dahi su canlılarında farklı trofik seviyelerde kalıcılığını göstermektedir. Bu nedenle FLX'i ortamdan uzaklaştırmak için verimli teknolojilerin geliştirilmesi çok önemlidir.

2.2 Endokrin Bozucu Kimyasalların Çevreye Yayılma Yolları

Endokrin bozucu kimyasallar çevreye çeşitli yollarla ulaşabilir ve matrisler boyunca yayılırlar. Bu mikrokirleticiler düşük konsantrasyonlarda suda, toprakta, havada, sedimentlerde bulunurlar. Dirençli olanlar hiç kullanılmadıkları alanlarda bile tespit edilebilirler çünkü uzak mesafelere taşınabilme özellikleri vardır. Çevreye yayılma yolları endüstriyel, tarımsal ve kentsel faaliyetlerden kaynaklanan atıklar ve atıksular oluşturmaktadır [101]. Endokrin bozucu kimyasallar kişisel bakım ürünleri, farmasötikler, atıksu arıtma tesis çıkışları, depolama alanlarındaki sızıntılar, yüzeysel akışlar ve doğrudan deşarj ile çevreye yayılmaktadır. EDC'ler ve diğer mikrokirleticilerin su ortamına yayılmasında AAT'nin büyük önemi vardır. AAT'lerin giriş ve çıkışlarında tespit edilen konsantrasyonlar mekan ve zamana göre değişebilmektedir. Ürünlerin üretimi, satış ve kullanım sıklığı ayrıca arıtma tesislerinin arıtma kapasitesi, giderim verimleri ve kirleticilerin çevresel direnci gibi etkenlerde çevreye yayılan kirletici konsantrasyonunu etkilemektedir [21]. Nonilfenoller (NP), Bisfenol A (BPA) ve ftalatlar gibi antropojenik aktivitelerden kaynaklanan kimyasallar ortamda yüksek konsantrasyonlarda bulunurken etkileri daha fazla olan doğal hormonların konsantrasyonları daha düşük seviyede tespit edilmiştir [21]. 2021 yılında Pironti ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmaya göre deniz suyu, tatlı su, içme suyu ve atıksulardaki EDC varlığı ve konsantrasyonları araştırılmış ve çalışmaya göre E1 hormonunun

konsantrasyonu Avrupa’da yer alan beş ülkenin yüzey sularında 0,1-69 ng/L aralığında tespit edilmiştir. Afrika’da bu değer 3310-15700 ng/L aralığında tespit edilmiş ve nedeninin henüz araştırılmamış evsel ve hayvansal çiftlik atıksularından kaynaklanabileceği belirtilmiştir [21, 102]. 2019 yılında yapılan diğer bir çalışmada Portekiz’deki üç nehir ve haliç incelenmiş ve yapılan ölçümler sonucunda 17 β -estradiol (E2) ve 17 α -etinilestradiol (EE2) konsantrasyonları sırasıyla 1.3-3.5 ng/L aralığında tespit edilmiştir [60]. İspanya’nın kuzeybatı sahilinde bulunan dört halişte 2015 yılında NP 337 ng/L, BPA 146 ng/L konsantrasyonlarda tespit edilmiştir [108]. 2021 yılında Vietnam’da yapılan bir çalışmaya göre tatlı sularda (göl ve nehir) ve içme sularında pestisitlerden karbamezapin, atrazin gibi bazı mikrokirleticiler tespit edilmiştir [21, 103]. Yapılan çalışmalar, EDC’lerin sucül ortamlar başta olmak üzere doğada ciddi problemler oluşturabileceğini göstermektedir. Dünya nüfusunun hızla artması sonucu tüketilen gıda miktarında da ciddi oranda artış olduğu bilinmektedir. Tüketilen gıda miktarı arttıkça üretilen ambalaj miktarı da artmıştır. Bu ambalaj malzemelerinin içerisinde bulunan başta ağır metaller olmak üzere pek çok endokrin bozucu kimyasal yer almaktadır. Fakat hem daha rahat bir yaşam hem de güvenilir gıdaya erişim çabaları günümüzde ambalajı vazgeçilmez hale getirmiştir. Sağlıklı bir yaşam için gerekli en önemli parametrelerin başında çevre, su, toprak gıda gelmektedir. Nüfus artışı sonucu artan ambalaj atıkları kaynaklı kimyasalların dışında kullanılan pestisit miktarı da ciddi artış göstermiştir. Pestisit kullanımı da çevreye çok ciddi zararlar veren mikrokirleticiler arasında yer almaktadır. Farmasötik ilaç kalıntıları incelendiğinde noktasal ve yayılı kaynak olarak ele alınabilirler. Noktasal kirlilik kaynağı ilaç sanayisinden kaynaklanan sanayi atıksuları, hastane atıkları, evlerden ve kanalizasyondan kaynaklanan kirlilik kaynağı başta olmak üzere örnek verilebilir. Yayılı kaynaklar ise tek bir kaynağı olmayan, daha çok nereden kaynaklandığı belli olmayan kaynaklardır. Direkt çöpe atılan ilaçların çöp sızıntı sularına karışması sonucu sucül ekosisteme zarar vermesi ya da veteriner ilaçları içeren gübrelerin tarımda kullanımı gibi örnekler verilebilmektedir. Dolayısıyla, endokrin bozucuların çevreye karışma yolları arasında insan aktiviteleri, endüstriyel deşarjlar ve tarımsal faaliyetler, doğal ve sentetik hormonların idrar yolu ile atılması, kişisel bakım ürünleri ve temizlikte kullanılan ürünlerin sulara karışması yer almaktadır.

2.3 Endokrin Bozucuların Atıksulardan Giderimi

Atıksulardan EDC'leri uzaklaştırmak amacıyla geliştirilen arıtma teknolojileri dört ana gruba ayrılmaktadır. Bu teknolojiler temelde; 1) fiziksel, 2) kimyasal, 3) elektrokimyasal ve 4) biyolojik arıtmadan oluşmaktadır. Bu dört kategoride farklı arıtma teknolojileri optimize edilmiştir. Bunlara ek olarak aktif çamur prosesleri gibi konvansiyonel arıtma yöntemleri de mevcuttur. EDC'ler evsel atıksularda çok büyük öneme sahiptir. Hastane atıksuları ve tarımsal alanlardan kaynaklanan yüzeysel akış da evsel atıksuları gibi EDC'lerin büyük kısmını oluşturmaktadır. Atıksu arıtma tesisleri ile arıtılmış suların deşarjları mikrokirleticilerin çevreye yayılmasında birincil role sahiptir [104]. Atıksulardan EDC'lerin giderimi mikrokirleticilerin fiziko-kimyasal özellikleri ve arıtma koşullarına bağlıdır. Kentsel atıksulardan bu mikrokirleticileri gidermek için bir dizi işlem gereklidir. Luo ve diğerlerinin 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada 14 ülkenin atıksu arıtma tesislerinin giriş suları incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda atrazin, triklosan, estriol ve diklofenak gibi mikrokirleticilerin konsantrasyonlarının ng/L-µg/L aralığında değiştiği tespit edilmiş ve AAT çıkışında %13-%100 oranında giderildiği gözlemlenmiştir [105]. AAT'leri endokrin bozucu kimyasalları gidermek amacıyla tasarlanmadıkları için bu tesislerin çıkış sularında endokrin bozucu kimyasallara rastlamak çok normaldir. Bu tesislerde giderilebilmeleri tesislerin durumlarına ve mikrokirletici bileşiklere bağlıdır. Endokrin bozucuların giderimine göre tasarlanmadıkları için AAT'lerde giderim oranları geniş bir aralığa sahiptir. Bazen %100 giderim oranına kadar çıkarken bazen hiç giderim olmamaktadır [106]. Yapılan çalışmalar incelendiğinde EDC'lerin evsel atıksulardan uzaklaştırmak amacıyla konvansiyonel, fiziksel, kimyasal, ileri arıtım ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılabilmektedir.

2.3.1 Fiziksel Yöntemler

Maliyetçe uygun olduğu için genellikle geleneksel arıtma yöntemleri EDC gideriminde tercih edilmektedir. Fakat yeterli giderim verimine sahip değildir bu nedenle fiziksel arıtma yöntemlerinden adsorpsiyon prosesi, ters ozmoz ve nanofiltrasyon gibi prosesler uygulanabilmektedir. Adsorpsiyon teknolojisi kullanım kolaylığı başta olmak üzere zararlı yan ürün üretmemesi sebebiyle EDC'lerin gideriminde kullanılan en etkili ve güvenilir tekniklerden biri olarak

kabul edilen fiziksel prosestir. Adsorpsiyon prosesi arıtma teknolojileri arasında en uygun maliyetli proses olarak bilinir ve diğer arıtma prosesleri işletmedeki zorluklar ve yüksek maliyetler sebebiyle pek tercih edilmemektedir [107]. Adsorpsiyon prosesi atıksudan organik ve inorganik bileşikleri ortadan kaldırmak için ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından en iyi fizikokimyasal yöntemlerden biri olarak belirtilmiştir [109, 110]. Adsorbantlar ve adsorbanlar arasındaki hidrofobik ve elektrostatik etkileşime dayalı adsorpsiyon teknolojileri, kütle transfer işlemi ile kategorize edilmektedir [111]. Adsorpsiyon prosesinde mevcut alanı arttırmak çok önemlidir. Gözenekli maddelerin kullanımı bu sebeple önemlidir. Ayrıca yüzey hidrofiliği, fonksiyonel grupların varlığı ve yoğunluğu adsorbanların diğer önemli özelliklerindendir. Adsorpsiyon yöntemiyle arıtmada aktif karbon ve diğer adsorbantlar kullanılabilir. Teknolojinin gelişmesiyle karbon nanotüpler ve selüloz bazlı adsorbanlar ve grafen oksitler gibi adsorbanlar kullanılabilir [112]. Karbon organik kirleticileri gidermek amacıyla kullanılan etkili bir adsorbandır. Aktif karbon granüler veya toz formda paketlenmiş yatak filtre içerisinde kullanılmaktadır. EDC'lerin gideriminde laboratuvar, pilot ve tam ölçekli çalışmalara bakıldığında sentetik ve gerçek atıksulardan kirleticilerin giderimi çalışmalarında aktif karbon önemli bir yere sahiptir [113, 114, 115]. Atıksulardan EDC gideriminde membran prosesler gibi ileri su ve atıksu arıtma yöntemleri yaygın olarak kullanılabilir. Yüksek çıkış suyu kalitesi, virüs ve mikroorganizmaların gideriminde yüksek verime sahip olması gibi önemli avantajları vardır. Membran proseslerin giderim verimini işletme şartları, kirleticilerin fizikokimyasal özellikleri, membran tıkanması ve arıtılacak suda bulunan organik maddeler gibi pek çok faktör vardır [116]. Membran prosesleri membranın por çapına göre sınıflandırılmaktadır. Ana proseslere bakıldığında bunlar nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF), mikrofiltrasyon (MF) ve ters ozmoz (RO) gibi basınç sürücülü membran proseslerinin dışında membran bioreaktörler ve ileri ozmoz (FO) EDC'lerin gideriminde kullanılan temel proseslerdir [117]. Düşük basınç ile çalıştığı için mikrofiltrasyon membranlarının uygulanabilirliği fazladır. Fakat mikrofiltrasyon proseslerini kısıtlayan birincil sebep daha büyük gözenek boyutlarına sahip olmasıdır bu değer (0,1-10 µm) aralığındadır. Ultrafiltrasyon membranlar daha küçük por çaplarına (0,01-0,1 µm) sahiptir. Daha düşük por çaplarına sahip olması EE2, E1, E2 ve diklofenak gibi polar yapılı suda çözünabilen EDC'lerin giderimine büyük olanak sağlar [117].

Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon arıtma ve ön arıtma sonrasında kullanılması durumunda daha verimlidir [118]. Nanofiltrasyon ve ters ozmoz ise kullanılan membran gözeneklerinin boyutlarının küçük olmasından kaynaklı daha yüksek basınçta çalıştırılır. Bunların yanında adsorpsiyon ve yük etkisiyle giderme bu proseslerde mevcuttur bu nedenle daha çok ayırma prosesleri için uygundur [119]. Membran biyoreaktör (MBR) biyodegradasyona dirençli EDC gideriminde umut vadeden membran ve biyodegradasyon gibi tekniklerin bileşiminden oluşan bir prosestir [7].

2.3.2 Konvansiyonel Yöntemler

Türkiye’de geleneksel aktif çamur prosesleri çok sık kullanılmaktadır. EDC’lerin ortamdan uzaklaştırılması için konvansiyonel atıksu arıtma prosesleri çoğunlukla yeterli değildir [7]. Aktif çamur prosesi mikrobiyal proses, çamur flokları üzerine sorpsiyon ve tank boyunca gerçekleştirilen hava ile sıyırma şeklinde üç ana degradasyon prosesinden meydana gelmektedir, fakat Henry sabitlerinden dolayı farmasötikler ve kişisel bakım ürünlerinin çoğunda hava ile sıyırma ihmal edilmektedir [120]. EDC’lerin bazıları hidrofobik özelliklerinden dolayı sorpsiyon yöntemiyle aktif çamur flokları aracılığı ile ortamdan uzaklaştırılır [121]. Aktif çamur ile kentsel atıksuyun arıtımı incelendiğinde biyodegradasyon dikkate alınması gereken bir özelliktir. EDC’lerin giderim mekanizmaları üzerine kometabolik reaksiyonlar büyük rol oynamaktadır [121]. Havalandırma tankında nitrifikasyon gerçekleştiren mikroorganizmalar ile EDC’ler ko-metabolik olarak okside edilir. Sorpsiyon ve biyodegradasyon farmasötiklerin ve kişisel bakım ürünlerinin gideriminde etkilidir [104]. Aktif çamur sistemlerinin giderimlerinin verimli olması, giderilmek istenen maddelerin fizikokimyasal özelliklerine ve havalandırma tankı içerisinde bulunan mikrobiyal topluluğun yapısına bağlıdır. Çamur bekletme süresi (SRT), hidrolik bekletme süresi (HRT) ve sıcaklık verimi etkileyen önemli işletme parametrelerindedir. Yüksek HRT değeri dirençli bileşiklerin gideriminde etkili iken yüksek SRT değeri mikroorganizmaların tür çeşitliliğini sağlar [4]. Aktif çamur prosesinde SRT değeri 7-20 gün iken, tank içerisindeki biyokütle konsantrasyonu 3-5 kg/m³ arasındadır. HRT ise 2-24 saat arasında değişmektedir [4].

2.3.3 Kimyasal ve Elektrokimyasal Yöntemler

EDC'leri ileri derece arıtabilmek için kimyasal arıtma teknolojileri uygulanabilmektedir. Bu yöntemler, yüksek oranda reaktif kimyasal türlerin kullanıldığı sulu faz oksidasyon yöntemleridir. Oksidasyon reaksiyonları klasik proseslere destek olarak kullanılması dışında mikrokirletici giderim verimini arttırmak amacıyla kullanılmaktadır [11]. Atıksuda birçok mikrokirletici tespit edilmiştir. Mikrokirleticilerin kimyasal oksidasyonunda hidrojen peroksit, klor, ozon gibi kimyasal ajanların kullanımı dışında oksidant etkinliğini arttırmak amacıyla geçiş metalleri ve metal oksit bazlı katalizörler kullanılabilmektedir. Potasyum permanganat (KMnO_4), klorlama (Cl_2), klordioksit (ClO_2) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi atıksudan EDC'lerin giderimi için etkin olmayan klasik oksidasyon metotlarındandır. Oksidasyon metotları arasında ozonlama (O_3), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/O_3 ve $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ metotları daha iyi performansa sahiptir [12]. İleri oksidasyon yöntemlerine ferrat (FeO_4^{2-}), elektro-Fenton, Fenton, foto-Fenton, fotokataliz, ultrason prosesleri ve solar kataliz ilave edilebilir. Bazı araştırmacılar ozonlama, fotoliz reaksiyonları ve Fenton proseslerini klasik oksidasyon prosesleri arasında saymaktadır [13, 14]. Klorlama insanlarda patojen kaynaklı birçok hastalığın önüne geçmektedir. Klorlama genel olarak içme suyu dezenfeksiyonu amacıyla en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu yöntem genel olarak suda bulunan patojenleri veya diğer safsızlıkları etkisizleştirmek amacıyla son aşamada klorun veya klor içeren maddelerin kullanılmasını içermektedir. Klorlama işlemi sonucunda kimyasal dönüşüme uğrayan bazı zararlı kimyasallarla beraber klor kalıntıları da göz ardı edilmemelidir [122]. Hu ve arkadaşları, klorlama işlemi ile ilgili yaptıkları çalışmada EDC gideriminde klorlama işleminin etkinliğini göstermiştir [122]. Noutsopoulos ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmaya göre 10 mg/L'lik ilk klor konsantrasyonunda diklofenak, BPA ve triklosanın (TCS) %80'in üzerinde giderildiği gözlemlenmiştir [123]. Ozonlama, atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan başka bir dezenfeksiyon yöntemidir. Ozon, bir enerji kaynağı tarafından oksijen moleküllerinin ayrışması sonucu oluşan kararsız bir gazdır. Ayrışmış oksijen atomu molekülünün başka bir oksijen atomu molekülü ile birleşerek ozon oluşturmaya dayanmaktadır [124]. Ozon, atıksu arıtma tesislerinde, 6-20 kV voltajlık alternatif akım kullanılarak yerinde üretilir. Ozon oldukça güçlü hidroksil radikalleri üreten atıksu dezenfeksiyonu için oldukça güçlü

bir oksitleyici ajandır [124]. Ozonlama, mikrokirleticilerin atıksudan uzaklaştırılması için önemli bir yöntem olmasına rağmen, bu işlemin EDC'lerin ortadan kaldırılmasına yönelik etkinliği hala pek çok araştırmacı tarafından incelenmektedir [124]. Örneğin, BPA elektronca zengin aromatik halka içermesi sonucu elektron eksikliği olan ozon gazına karşı oldukça reaktiftir. [124]. Bu nedenle ozon, BPA giderimi için daha yaygın kullanılmaya başlanmıştır [125]. Üç aşamadan oluşan elektrokoagülasyon yöntemi; yüzdürme, klasik pıhtılaştırma ve elektrokimya yöntemlerini birleştiren ileri bir teknolojidir. Bu üç aşama (a) pıhtı oluşumu, (b) kirleticilerin ve asılı halde bulunan parçacıkların kararsız hale getirilmesi ve (c) çözünmeyen fazların emülsifikasyonu, toprak oluşumu ve agregasyonu. Elektro pıhtılaştırma, çökeltme yoluyla yumak oluşumu ve yumakların uzaklaştırılması sebebiyle kirleticilerin ve asılı halde bulunan parçacıkları azaltır [126]. Bu yöntem, pH ve optimum akım yoğunluğuna bağlı olarak su sertliğini gidermek için etkili bir yöntemdir. Elektrokoagülasyon yöntemi, suya batırılmış metal elektrotlar arası oluşturulan doğru akım kaynağı ile elde edilir. Suda üretilen elektrik akımı, metal plakaların suda çözünmesine neden olur ve çeşitli pH'daki bu metal iyonları çöktirebilen ve çözünür EDC'lerin adsorbe eden ve suda bulunan asılı parçacıkları toplayan çok çeşitli topraklar ve metal hidroksitler oluşturabilir [127]. Elektrokoagülasyon prosesinde kullanılan metaller genellikle alüminyum ve demirdir. Cook ve arkadaşlarının (2016) yaptığı çalışmaya göre; EDC'lerden bazıları örneğin nonilfenol (NP) %81, BPA %66, E1 %61, E2 %63, E3 %56 ve EE2 %64 oranında Alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon yoluyla ortamdan giderilmiştir [128]. Anodik oksidasyon son yıllarda elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri (EAOP_s) esas olarak elektrot malzemelerindeki önemli gelişme ve yenilenebilir enerji kaynaklarıyla düşük maliyetlerle bağlantı kurması nedeniyle birçok çalışmada özel ilgi görmektedir [129]. Kalıcı kirleticilerin ortamdan giderilmesi için elektrik enerjisi kullanan bu yöntemin prensibi, yüksek oksidasyon potansiyelli anotların kullanımını içerir [130, 131]. EAOP'lerin etkinliği, için elektrot tipi, uygulanan akım yoğunluğu, uygulama süresi, çözeltinin pH ve iletkenliği, reaktiflerin konsantrasyonu gibi birçok parametreye bağlıdır. Anodik oksidasyon (AO), diğer EAOP'ler ile karşılaştırıldığında en basit ve en çok tercih edilen prosestir. Bu yöntemde organik maddeler elektron transferi ile doğrudan anot yüzeyinde adsorbe edilen OH ile dolaylı olarak oksitlenebilir. AO, kompleks yapılı inatçı bileşiklerin biyolojik

olarak parçalanabilir bileşiklere dönüşümünü veya bunların elektrokimyasal mineralizasyonunu sağlar. İleri oksidasyon proseslerinde enerji kaynağı olarak ultraviyole (UV) radyasyonu, elektrik akımı, solar, ultrason ve gama radyasyonu kullanılmaktadır [15]. EDC'lerin ileri oksidasyon prosesleri ile ortamdan giderimi ortamda oluşan daha az zararlı olan ve daha iyi biyodegrade olabilen serbest hidroksil radikallerinin üretimine dayanmaktadır [15].

2.3.4 Anodik Oksidasyon Yöntemi ve EDC'lerin Giderimindeki Etkinliği

İleri oksidasyon proseslerinden biri olan EO biyolojik yöntemlerle ara maddelere parçalanan toksik kimyasalların tamamen ortadan kaldırılması için kullanılan güvenilir bir yöntem olarak bilinmektedir [16, 17]. İOP'ler genel olarak yüksek verimlilikleri, işlem kolaylığı, reaktiflerin kullanılabilmesi ve düşük maliyetlere sahip olmalarından kaynaklı temiz yöntemler olarak bilinmektedir. Bu yöntemin en belirgin özelliklerinden biri ortamda düşük konsantrasyonda bulunan kirleticileri ortam sıcaklığı ve basıncında uzaklaştırabilmektedir [132, 133]. İOP'ler birkaç gruba ayrılmaktadır. Bu gruplar hidroksil radikalının üretimini sağlayan yönteme bağlı olarak değişmektedir [134, 135]. EAOP'ler arasında bulunan elektro oksidasyon; proses etkinliği, enerji verimliliği, çok yönlülüğü ve kimyasal kararlılığı nedeniyle dikkat çeken bir arıtma prosesidir. Elektro oksidasyon prosesinde organik kirleticiler doğrudan anot yüzeyinde oksitlenmektedir. Anodik oksidasyon en önemli EAOP'lerden biridir. Elektronların ana reaktör olarak kullanıldığı bu yöntemde ilaç ve organik kirleticiler kimyasal kullanılmadan elektrik enerjisi kullanılarak uzaklaştırılır. AO işlemi doğrudan ve dolaylı oksidasyon olmak üzere iki şekilde gerçekleşir [136, 137]. Son yıllarda KMO kaplamalı yeni nesil gelişmiş elektrotlar gerek yüksek etkili yüzey alanları gerek farklı ortam koşullarında uygun elektrokimyasal aktiviteleri sebebi ile dikkat çekmektedir [138, 139]. Platinyum (Pt) gibi geleneksel elektrotlarla KMO elektrotlar kıyaslandığında KMO elektrotların en önemli avantajı, yüksek oksijen giderme potansiyeline sahip olması ve ayrıca asit benzeri aşındırıcı maddelere dirençli olmasıdır. Günümüzde iridyum (Ir) ve rutenyum (Ru) gibi elektro-katalitik özelliklere sahip KMO ile kaplanmış titanyum (Ti) elektrotlar, özellikle antibiyotikler ve fenolik bileşikler ile kirlenmiş suların arıtımında anot olarak kullanılmaktadır [140]. RuO₂ pasivasyon korumasında uygun inhibitör özellikleri kaynaklı mekanik stabiliteyi arttıran önemli bir madde olarak bilinir [141]. Bu da

kullanılan kaplamalarda Ru, Ir ve Sn gibi oksitlerin kullanımının önünü açmıştır. Literatürde yapılan araştırmalarına göre elektro-oksidasyon prosesi ile FLX giderimi üzerine oldukça sınırlı sayıda araştırma çalışması yapılmıştır. Wang ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada gelişmiş elektronik taşıma ve hidroksil radikal ile nanotüp dizisine sahip anot üzerinde FLX maddesinin elektro-kimyasal olarak bozunmasını araştırmıştır [142].

Norouzi ve diğerleri tarafından 2021 yılında yapılan bir çalışmada, Ti/RuO₂, Ti/RuO₂-IrO₂-SnO₂ anot elektrot olarak kullanılırken grafit elektrot ve karbon nanotüp katot olarak kullanılmıştır. Yapılan bu çalışma ile FLX maddesinin anodik oksidasyonla giderimi araştırılmıştır. Anodik oksidasyon cevap yüzey yöntemi kullanılan çalışmada başlangıç pH'sı, akım yoğunluğu, başlangıç FLX konsantrasyonu ve proses süresi sırasıyla 6, 500 mA, 25 mg/L ve 160 dakika olarak optimize edilmiş ve bunun sonucunda %96,25 FLX giderim verimine ulaşılmıştır [23]. Literatür incelendiğinde gerek sucul canlılar gerekse insan sağlığı açısından risk oluşturan EDC'lerin günümüzde konvansiyonel arıtma yöntemleri ile giderimi oldukça kısıtlıdır. Bu nedenle bu mikrokirleticilerin su ortamından etkin giderimleri için uygun maliyetli ve etkili arıtım alternatiflerinin araştırılması gerekmektedir. EDC'lerin önemli bir sınıfını oluşturan ilaç aktif maddeleri ve hormon konsantrasyonları hem atıksuda hem arıtılmış atıksuların alıcı ortamlarında gün geçtikçe artmaktadır. Bu çalışma kapsamında nispeten yüksek konsantrasyonlarda sucul sistemlere ulaşan ve yaygın kullanılan FLX ve E1'in farklı anot materyallerinin kullanıldığı elektrokimyasal ileri arıtma prosesleri ile ilgili az sayıda çalışma bulunmakla birlikte EO prosesi ile FLX ve E1 mikrokirleticilerinin KMO elektrotların giderim verimliliği açısından ve maliyet açısından karşılaştırmalı değerlendirildiği çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışma ile 6 farklı anot materyali ve grafit katot kullanılarak 3 anot materyali için FLX ve her bir anot materyali için E1 kirleticilerinin zamana bağlı kinetik model çalışmaları yapılacak ve reaksiyon hız sabitleri hesaplanacaktır. En etkin elektrot çiftinde EO prosesine etki eden parametrelerden oksidasyon süresi, akım ve başlangıç pH değeri cevap yüzey metodu yöntemiyle karşılaştırmalı olarak değerlendirilecektir. Böylece çalışma giderim performansı ve proses maliyeti değerlendirmesi dışında doğru bir deneysel tasarım için takip edilmesi gereken optimizasyon yaklaşımı da değerlendirilmiş olacaktır.

3.1 Kimyasallar ve Malzemeler

Çalışmada kullanılan ticari Titanyum (TiO_2 , Ti), platin KMO kaplı titanyum (Pt/TiO_2 , Ti/Pt), iridyum KMO kaplı titanyum elektrot ($\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$, Ti/ IrO_2), rutenyum oksit kaplı N tipi elektrot ($\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$, Ti/ RuO_2), Ir oksit ile Ta oksit kaplı N-tipi elektrot ($\text{IrO}_2/\text{Ta/TiO}_2$, Ti/ $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_2$) ve Ir/Ru oksit ile Sn oksit kaplı N-tipi elektrot (Ir/Ru/Sn/TiO_2 , Ti/ $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$) kullanılmıştır. Elektrotlar Almanya'daki Umicore® firmasından temin edilmiştir.

3.2 FLX ve Estron Stok Çözeltilisinin Hazırlanması ve Analizi

FLX ve E1 çözeltisi 15-16 mg katı FLX veya E1, 50 mL'lik falcon tüp kullanılarak hassas terazide tartılmıştır. FLX metil alkolde iyi oranda çözündüğü için metil alkol ilave edilmiştir. E1 ise aseton içerisinde daha iyi çözündüğü için aseton ilavesi yapılmıştır. Sentetik atıksu hazırlanmasında %99 saflıkta E1 Sigma Aldrich (Almanya), %79 saflıkta aseton, %98 saflıkta sülfürik asit (H_2SO_4), %97 saflıkta sodyum hidroksit (NaOH) ve deiyonize su kullanılmıştır. Benzer şekilde FLX içeren sentetik atıksu hazırlanmasında da %99 saflıkta FLX çözeltisi Sigma Aldrich (Almanya), %79 saflıkta metil alkol, %98 saflıkta H_2SO_4 , %97 saflıkta NaOH ve deiyonize su kullanılmıştır.

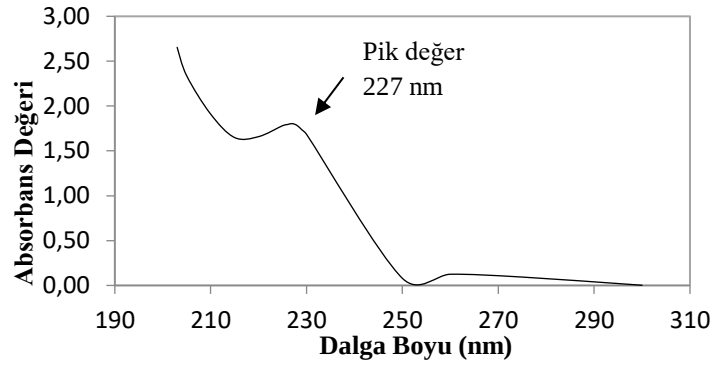
Çözücü hacimleri dikkate alınmadan ağırlıkça 14-29 g arasında değişen çözücü miktarları ilave edilerek FLX ve E1 içeren stok çözeltiler hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan stok çözeltilerin konsantrasyonları, FLX ve E1'in saflığı ve kullanılan çözücülerin saflığı dikkate alınarak hesaplanmıştır. Hazırlanan FLX ve E1 stok çözeltileri, hazırlandıktan sonra saf suya ilave edilmek üzere -18°C 'de saklanmış ve bir ay içerisinde kullanılmıştır. Bu stok çözeltiler, spektrofotometrede mikrokirleticilerin kalibrasyon eğrilerinin oluşturulmasında ve FLX, E1'in farklı konsantrasyonlarında sudan uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Sentetik suyun pH ve iletkenliği 25°C 'de 8,3 ve 16,5 mS/cm olarak ölçülmüştür. Kullanılan sentetik sular günlük olarak hazırlanmıştır. Suyun pH'ı ve iletkenliği, istenen FLX ve E1

konsantrasyonunu içeren, hassas ve güvenilir ölçümler sağlamak için bir WTW multimetre (Multiline 3620) kullanılarak ölçülmüştür

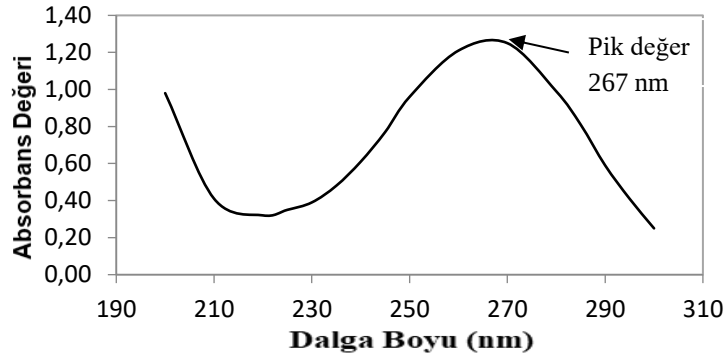
UV spektrofotometrisi [23, 143, 144, 145] ve HPLC [93, 146], LC-MS veya GC-MS [23], sulu çözeltilerdeki FLX ve E1 konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılan enstrümantal yöntemlerdir. HPLC, su numunelerindeki çok düşük EDC konsantrasyonlarını yüksek hassasiyetle tespit edilebilmektedir [146]. Ancak, bu çalışma nispeten daha yüksek konsantrasyonların (5 ila 50 mg/L arasında) su örneğinden uzaklaştırılmasına odaklandığından, seçilen EDC'yi yüksek hassasiyetle (>%99,9) belirlemek için UV spektrofotometresi kullanılmıştır.

Önceki çalışmalarda, FLX'in 200-400 nm arasındaki dalga boyu taramaları kullanılarak spektrofotometrik tayin sırasında 263,5 nm [147], 227 nm [93] ve 229 nm [23] dahil olmak üzere farklı dalga boylarında pik absorbanslara sahip olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada stok çözeltiden belirli konsantrasyonlarda FLX çözeltileri hazırlanmış ve UV-Visible spektrofotometrede 200 ile 400 nm arasında dalga boyu taraması yapılarak FLX'in maksimum pik dalga boyu belirlenmiştir. Spektrofotometrik analizin yapıldığı Varian Carry 50 UV-Visible spektrofotometresinde maksimum absorbans değeri Şekil 3.1a' da gösterildiği gibi 227 nm'de bulunmuştur. Aynı şekilde yapılan tarama sonucunda Şekil 3.1b'de ise E1'in maksimum pik dalga boyu 267 nm olarak tespit edilmiştir.

(a)



(b)

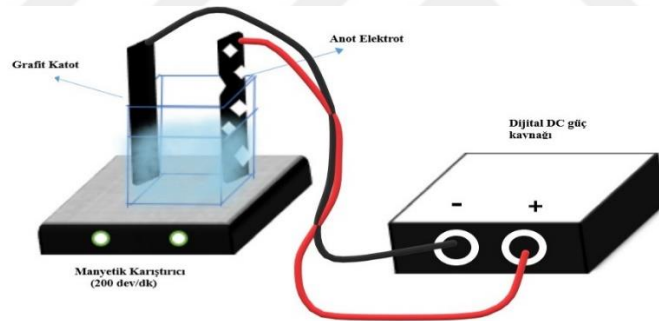


Şekil 3. 1 (a) FLX ve (b) E1 dalga boyu taramasının bir grafiği

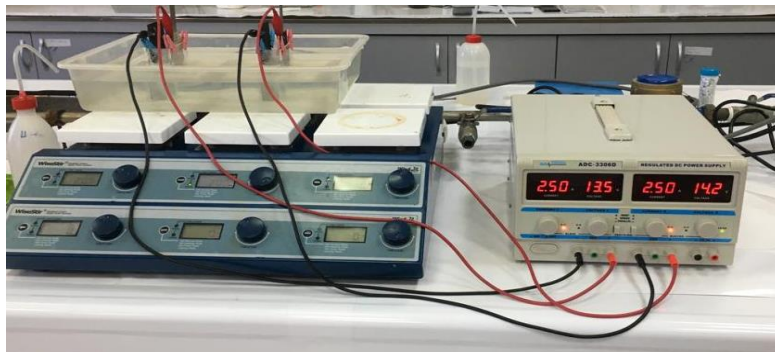
3.3 Deneysel Kurulum ve Prosedür

Kesikli elektrokimyasal deneyler, toplam hacmi 120 mL olan pleksiglastan yapılmış 7,5 x 7,5 x 3,5 cm dikdörtgen prizma şeklindeki bir reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan sentetik suyu sürekli olarak karıştırmak için manyetik bir karıştırıcı kullanılmıştır. Çözeltilerin iletkenliği ve pH'ı WTW Multi 3620 model bir multimetre ile ölçülmüştür. EO işleminde katot olarak Karasu Grafit'ten (Türkiye) temin edilen bir grafit elektrot (6 cm genişliğinde, 11,5 cm yüksekliğinde ve 0,1 cm kalınlığında) kullanılmıştır. FLX kesikli deneylerinde anot elektrot olarak 50 x 100 mm boyutlarında Ti/Pt, Ti/IrO₂ ve Ti/RuO₂ ticari N-tipi elek elektrotlar kullanılmıştır. E1 kesikli deneylerinde ise TiO₂, Pt/TiO₂, IrO₂/TiO₂, RuO₂/TiO₂, IrO₂/Ta/TiO₂ ve Ir/Ru/Sn/TiO₂ kullanılmıştır. Kesikli reaktöre akım

uygulamak için dijital bir DC güç kaynağı (ADC-3306D) bağlanmış ve anot ve katot elektrotları arasında 2 cm'lik sabit bir mesafe kullanılmıştır. Elektrokimyasal reaktör kurulumu Şekil 3.2'de gösterilmektedir. Laboratuvar ortamında oluşturulan AO deney düzeneği ise Şekil 3.3'te gösterilmektedir. Her deneme için, belirli bir FLX veya E1 konsantrasyonu içeren 100 mL'lik bir çözelti hazırlanmıştır. pH'ın kesikli testler üzerindeki etkisini araştırmak için, çözeltinin pH'ını ayarlamak üzere 0,1 N H₂SO₄ ve/veya 0,1 N NaOH kullanılarak istenen pH seviyesi elde edilmiştir. AO prosesinde FLX ve E1 gideriminin etkinliği, işlem görmüş çözeltiden belirli zaman aralıklarında örnek alınarak belirlenmiştir. Örneklerin absorbansı, çözeltide kalan FLX ve E1 konsantrasyonunu hesaplamak için UV-vis spektrofotometresi kullanılmıştır. UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak en yüksek dalga boyu o FLX için 227 E1 için 267 nm'de ölçülmüştür. Tüm deneyler iki kez yapılmış ve elde edilen sonuçların ortalaması rapor edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan KMO anotların yüzey morfolojisini incelemek için FE-SEM (Alan Emisyon taramalı Elektron Mikroskop) tekniği kullanılmıştır.



Şekil 3. 2 Çalışmada kullanılan deneysel AO düzeneğinin şematik gösterimi



Şekil 3. 3 Kullanılan AO deney düzeneği

3.4 FLX ve E1 Bozunma Oranı

EO prosesi yoluyla çeşitli anot malzemelerinde FLX ve E1 giderimi için reaksiyon kinetiği, Eşitlik (3.1)'de gösterildiği gibi birinci dereceden bir kinetik model kullanılarak belirlenmiştir.

$$\ln \frac{C_t}{C_i} = -k_{EDC}t \quad (3.1)$$

Eşitlik (3.1)'de, " C_t " kesikli EO işleminden sonraki FLX ve E1 konsantrasyonunu (mg/L olarak ölçülmüştür), " C_i " başlangıç FLX ve E1 konsantrasyonunu (mg/L), " k_{EDC} (k_{FLX} , k_{E1})" reaksiyon hızı sabitini (dakika başına) ve " t " dakika cinsinden oksidasyon süresini temsil etmektedir [93].

3.5 Enerji Maliyeti

Optimum koşullar altında EO prosesinin FLX giderimi deney çalışmalarında maliyet verimliliği; Ti/Pt, Ti/IrO₂ ve Ti/RuO₂ elektrotları için, E1 giderimi için ise maliyet verimliliği; TiO₂, Pt/TiO₂, IrO₂/TiO₂, RuO₂/TiO₂, IrO₂/Ta/TiO₂ Ir/Ru/Sn/TiO₂ elektrotları için SEC değerleri hesaplanarak değerlendirilmiştir. Analiz proses sırasında tüm elektrot çiftleri için enerji tüketiminin hesaplanmasını ve elde edilen FLX ve E1 giderme verimliliği ile karşılaştırılmasını içermektedir. SEC değeri Eşitlik (3.2) kullanılarak hesaplanmıştır; burada U, I ve t sırasıyla hücre voltajını (U), uygulanan akımı (I) ve elektroliz süresini (t) temsil etmektedir. V, arıtılan suyun hacmini (m³ cinsinden) ifade eder ve SEC için birim kWh/m³tür.

$$SEC = \frac{U \times I \times t}{V} \quad (3.2)$$

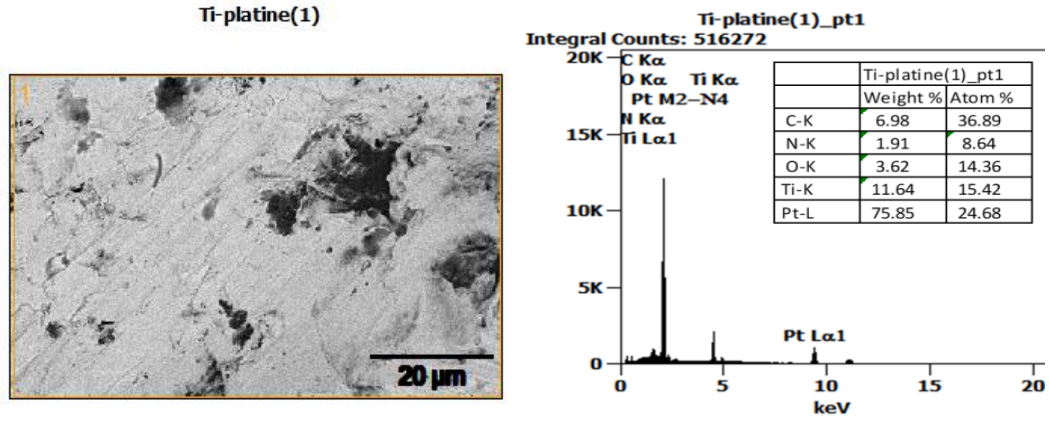
4.1 Kullanılan Elektrotların Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan ve ticari olarak satın alınmış olan KMO anotlar yüzey morfolojisini incelemek için analiz edilmiştir. Şekil 4.1, her bir anot için elde edilen FE-SEM görüntüsünü göstermekte ve yüksek sıcaklıklarda termal ayrışmanın neden olduğu çatlaklı bir yapıyı ortaya koymaktadır. Her katmandaki çatlaklar ve yarıklar, her elektrotun yüzeyinde bulunan elementlerin oranına bağlı olarak değişmiştir [23, 148]. Elektrot yüzeyinde çatlakların bulunması, alt tabaka ile kaplama malzemesi arasında zayıf yapışmaya yol açabileceğinden arzu edilen bir durum değildir. Ayrıca, bu çatlaklar nedeniyle TiO_2 'ye elektrolit sızması, kaplama malzemesi ile alt tabaka arasında pasif tabaka oluşumuna neden olmaktadır [23, 148].

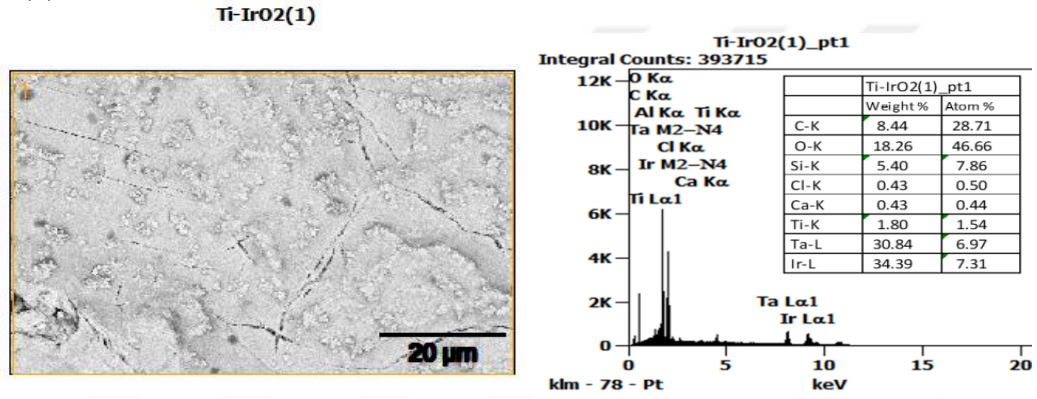
Şekil 4.1'de ayrıca her bir KMO anot için elektrot yüzeyindeki elementlerin ve partiküllerin varlığını ve dağılımını doğrulayan EDS (Enerji Dispersiv Spektrum) sonucu da sunulmaktadır. EDS spektrumunda her bir elemente ait piklerin varlığı, Ti kaplı plakanın IrO_2 , RuO_2 , Ta_2O_5 ve Ti içerdiğini göstermektedir. EDS sonucundaki Ti pikinin varlığı, oksit kaplamanın Ti yüzeyini tam olarak kaplayamamasıyla açıklanabilir. Ancak, üreticinin kataloglarında Ti/ RuO_2 ve Ti/ IrO_2 KMO anotlarında herhangi bir ek metalin varlığından bahsedilmemiştir. Ancak Şekil 4.1-b, Ti/ IrO_2 anodun Ta metallerinin izlerini içerdiğini, ancak Ir'ın ağırlık yüzdesinin (W, %) anotta kullanılan Ta'dan daha yüksek olduğunu göstermektedir. Anot elektrottaki yüksek Ir konsantrasyonu, elektrokatalitik oksidasyon için aktif bölgelerin sayısını artırabilir. Ir, yüksek katalitik aktivitesi ve zorlu ortamlardaki kararlılığı ile bilindiğinden, bu durum elektrotun kararlılığının artmasına neden olabilir [149]. Benzer şekilde, Ti/ RuO_2 anot da Ir metalini içermekle birlikte Ru'nun ağırlık yüzdesi Ti/ RuO_2 anotta bulunan diğer metalden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir, bu da elektrotta yüksek bir Ru konsantrasyonuna işaret etmektedir.

Sentetik su için pH ve iletkenlik ölçümleri sırasıyla 25°C'de 8,3 ve 16,5 mS/cm olarak belirlenmiştir.

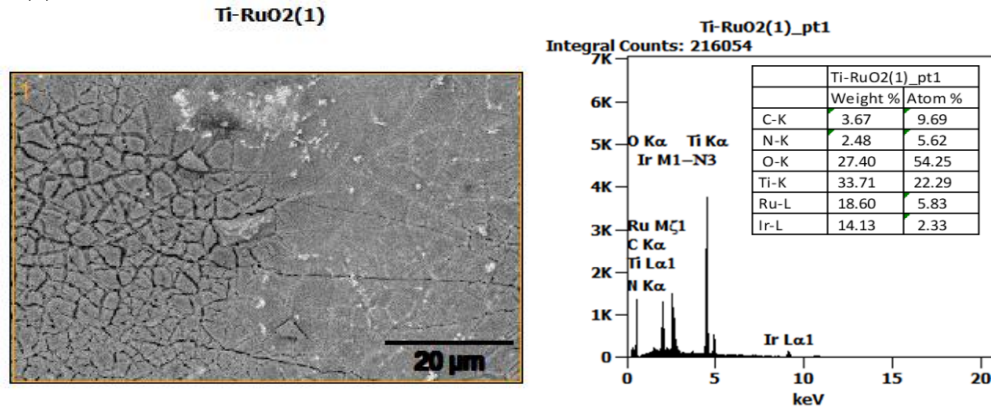
(a)



(b)

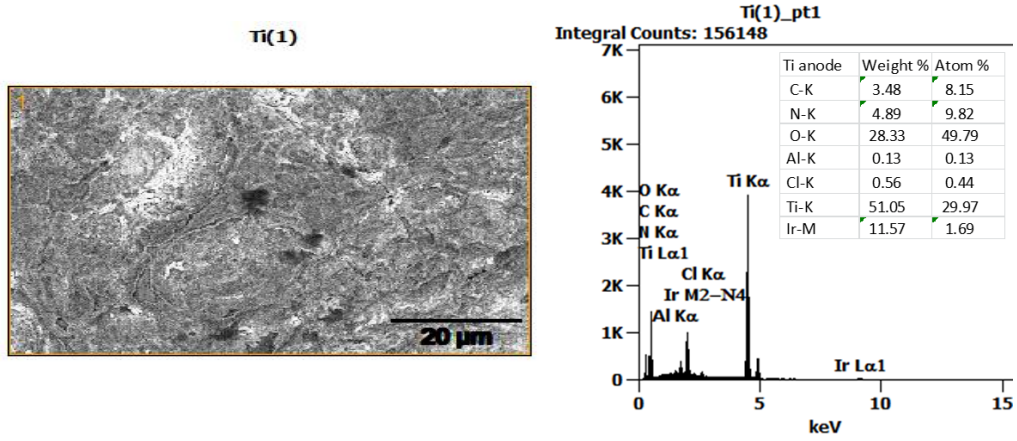


(c)

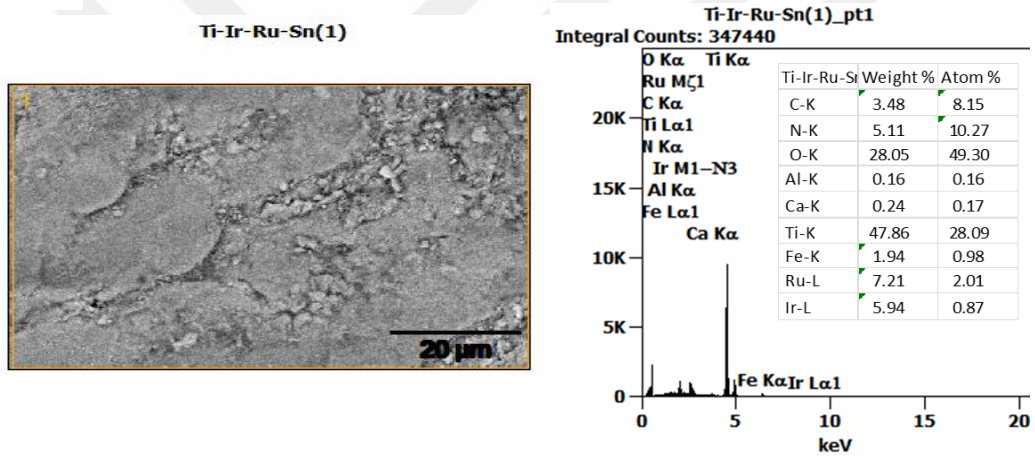


Şekil 4. 1 Her bir KMO anodun FE-SEM görüntüleri ve EDS spektrumları

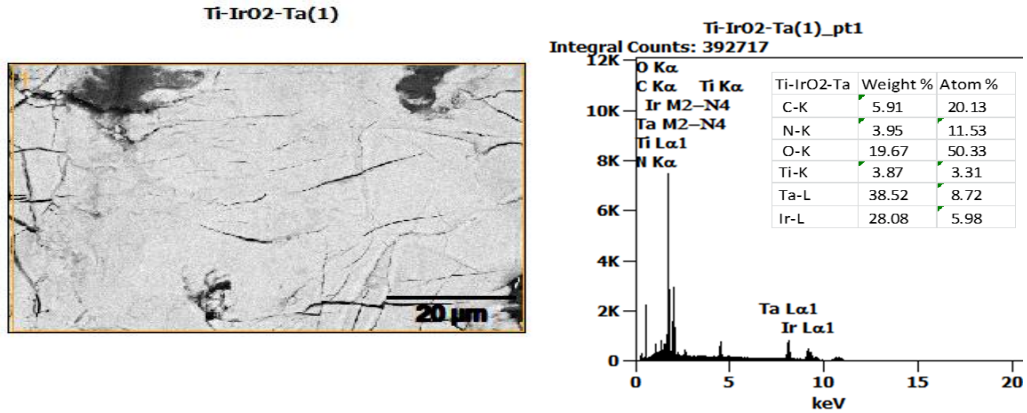
(d)



(e)



(f)



Şekil 4. 1 Her bir KMO anodun FE-SEM görüntüleri ve EDS spektrumları (Devamı)

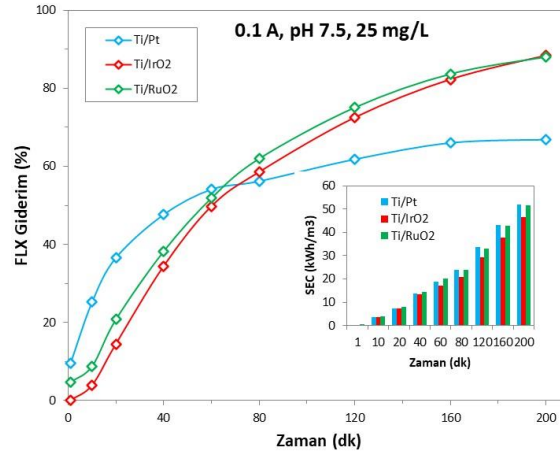
4.2 AO Prosesi ile Fluoksetin Giderimi

4.2.1 AO Prosesi ile Fluoksetin Gideriminde Akımın ve Sürenin Etkisi

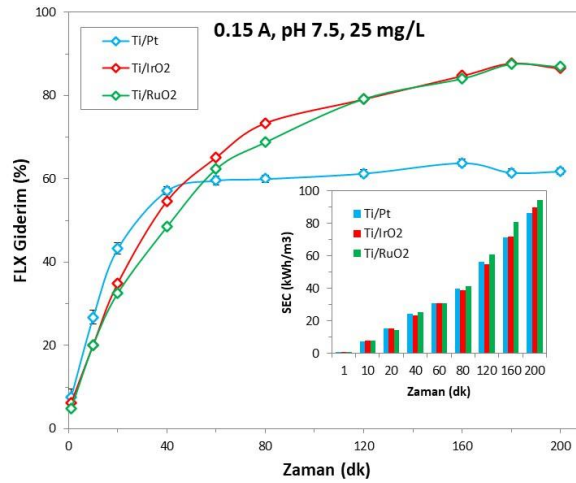
Bu tez kapsamında, katot olarak grafit elektrot ile üç farklı anot malzemesi (Ti/Pt, Ti/IrO₂ ve Ti/RuO₂ elektrotları) kullanılarak FLX'in elektrokimyasal bozunması değerlendirilmiştir. İşlem sırasında, EO hücresinden 1 ila 200 dakika arasında kesikli aralıklarla numuneler toplanmış ve FLX konsantrasyonları spektrofotometri kullanılarak ölçülmüştür. Şekil 4.2'de çeşitli anot malzemeleri kullanılarak EO prosesinde 7,5 başlangıç pH'ında (çözeltinin orijinal pH'ı) 0,1 A ve 0,15 A uygulanan akım seviyeleri için FLX giderme etkinliği sunulmaktadır. Şekil 4.2a'da gösterildiği gibi, Ti/Pt anot elektrodunun kullanımı, 0,1 A (18,83 Volt) akım değeriyle 200 dakikalık reaksiyon süresinin ardından FLX giderim verimliliğinin %66,8'e yükselmesine yol açmıştır. Ti/Pt anodun aksine, Ti/IrO₂ (17,58 Volt) ve Ti/RuO₂ (19,63 Volt) benzer eğilimler göstermiş 0,1 A akım değeriyle 200 dakika reaksiyondan sonra sırasıyla %88,4 ve %88,0 giderim verimliliğine ulaşmıştır. 0,15 A akım değeriyle, Ti/Pt, Ti/IrO₂ ve Ti/RuO₂ anot elektrotları için 200 dakika sonra sırasıyla (22,64 Volt, 22,62 Volt ve 23,56 Volt) %61,8, %86,5 ve %86,9 FLX giderim verimlerine ulaşılmıştır. Şekil 4.2b'de gösterildiği gibi, 0,15 A akım değeri, 0,1 A'da elde edilen verimlere kıyasla daha kısa reaksiyon sürelerinde daha yüksek FLX giderme verimlerine yol açmıştır. Örneğin, 60 dakika sonra, FLX giderme verimleri 0,1 A'de %54,1, %49,8 ve %51,9 iken, Ti/Pt, Ti/IrO₂ ve Ti/RuO₂ anotları için 0,15 A'de verimler sırasıyla %58,3, %65,2 ve %62,4'e yükselmiştir. Ti/Pt FLX gideriminde en az etkili elektrot olarak tespit edilmiştir. Sonuçlara dayanarak, tüm reaksiyon sürelerinde sütun grafikleri ayrıca her anot elektrodu için spesifik enerji tüketimini göstermektedir (Şekil 4.2a ve b). Şekil 4.2a'dan görülebileceği üzere en düşük SEC değeri 0,1A akım değerinde Ti/IrO₂'de elde edilmiştir. (Şekil 4.2b) SEC değerlerinin 0,15 A akım değeri için ilk 60 dakikada 3 elektrot için benzer olduğu görülürken en yüksek SEC değerleri Ti/RuO₂ elektrot için gözlemlenmiştir. FLX giderim verimliliği ve SEC değerleri açısından Ti/IrO₂ elektrot daha etkili görünmesine rağmen, optimum değeri belirlemek amacıyla başlangıç pH'nın etkisinin de incelenmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, farklı 2 akımda 3 elektrotun FLX giderimi üzerindeki etkisi karşılaştırıldığında, Ti/ IrO₂ ve Ti/RuO₂ en iyi giderim verimine sahip iki elektrot olarak seçilmiş ve bu iki elektrotla pH ve zamanın FLX giderimi üzerindeki etkisini bulmak için devam edilmiştir. Uygulanan akımın ve voltajın artmasıyla birlikte reaktif oksijen türlerinin oluşumu ve ısı üretiminde artış meydana gelebilmektedir. Daha yüksek

mikrokirletici giderim verimi, minimum oksijen oluşumu ve ısı üretimi için sınırlı bir akım yoğunluğu tercih edilmektedir [140, 150]. Çalışmada bir elektrolit çözeltisi kullanılmadığından EO prosesinde uygulanabilecek maksimum akım değeri 0,15 A olarak belirlenmiştir.

(a)



(b)



Şekil 4. 2 Uygulanan akım ve anot elektrotlarının FLX giderim verimi ve her bir elektrotun SEC değerleri üzerindeki karşılaştırması uygulanan akım (100 mA (a), 150 mA (b)), FLX konsantrasyonu 25 mg/L, başlangıç pH'ı 7,5 (çözeltinin orijinal pH'ı)

Daha önce belirtildiği gibi, akım ve elektrot tipini karşılaştıran kesikli çalışmalarda hazırlanan çözeltinin başlangıç pH değeri kullanılmıştır. Bunu takip eden bölümlerde

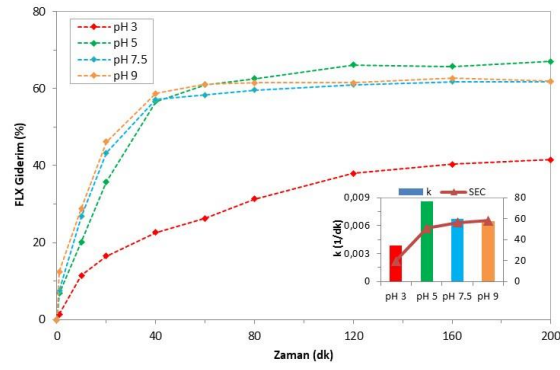
anodik oksidasyon prosesini optimize etmek üzere pH değeri ile başlangıç konsantrasyon değerinin sonuçları verilmiştir.

4.2.2 AO Prosesi ile Fluoksetin Gideriminde pH'nın Etkisi

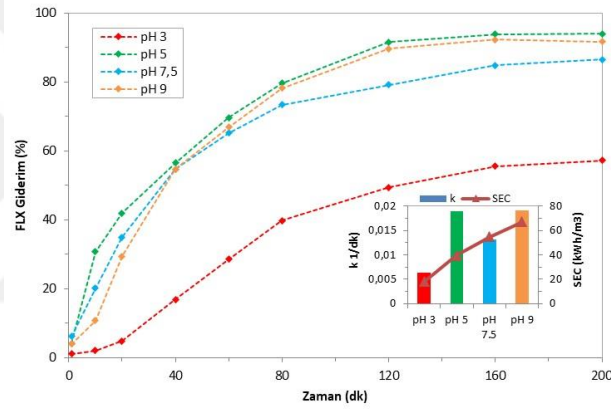
Başlangıç pH değerinin FLX giderim verimliliği üzerindeki etkisini değerlendirmek için pH 3, 5 ve 9'da kesikli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Her üç anot elektrodu için başlangıç pH'nın FLX giderim verimleri üzerindeki etkisi Şekil 4.3'te gösterilmektedir. Şekil 4.3a-c'deki diyagramlardan, her bir anot elektrot için maksimum FLX giderme verimliliğinin pH 5'te elde edildiği, en düşük giderme verimliliğinin ise pH 3'te elde edildiği açıkça görülmektedir. Ti/Pt elektrot pH 7,5 ile 9 arasında verimlilikte herhangi bir değişiklik göstermezken, FLX giderme verimi diğer iki elektrot için pH 9'da bir miktar arttığı görülmüştür. Ayrıca, Şekil 4.3c'de Ti/RuO₂ elektrodunun 160 dakikalık reaksiyon süresinden sonra hem pH 5 hem de 9'da benzer giderim verimliliğine sahip olduğu görülmektedir.

Optimum pH değerinde üç anot elektrodunun karşılaştırması Şekil 4.3'te gösterilmektedir. Şekil 4.3'ten görüldüğü üzere, FLX giderim oranı süre arttırıldıkça %66,2'ye yükselmiş, ancak Ti/Pt elektrot için süre pH 5'te daha da uzatıldığında neredeyse aynı kalmıştır. Ti/IrO₂ ve Ti/RuO₂ anotlar için giderim verimi zamanla artarak pH 5'te 160 dakika sonra sırasıyla %93,85 ve %94,8'e ulaşmıştır. FLX giderim verimliliği karşılaştırmasına ek olarak, Şekil 4.4'te pH 5'te her üç anot elektrodun k-reaksiyon hız sabiti ve SEC değerleri sunulmaktadır. Eşitlik (3.1) kullanılarak hesaplanan k_{FLX} değerleri 120 dakikalık süre boyunca Ti/Pt (R^2 : 0,8174), Ti/IrO₂ (R^2 : 0,9799) ve Ti/RuO₂ (R^2 : 0,9857) elektrotlar için sırasıyla 0,0086, 0,0189 ve 0,0219 dk⁻¹ olmuştur. 120 dakikalık çalışma sonrasında SEC değerleri sırasıyla Ti/Pt elektrot için 51,0 kWh/m³, Ti/IrO₂ elektrot için 39,6 kWh/m³ ve Ti/RuO₂ elektrot için 48,6 kWh/m³ olmuştur. Kesikli deneylerden belirlenen optimum koşullar altında (uygulanan akım 0,15 A, pH 5 ve reaksiyon süresi 120 dakika) FLX giderim verimleri sırasıyla Ti/Pt (19,43 Volt) elektrot için %66,2, Ti/IrO₂ (17,92 Volt) anot için %91,5 ve Ti/RuO₂ (19,37 Volt) elektrot için %93,9 olmuştur. Ti/RuO₂ anot elektrodu, Ti/IrO₂ elektrodundan daha yüksek FLX giderme verimine sahip olmasına rağmen, Ti/IrO₂ daha düşük spesifik enerji tüketimine sahip olduğu için daha ekonomik olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

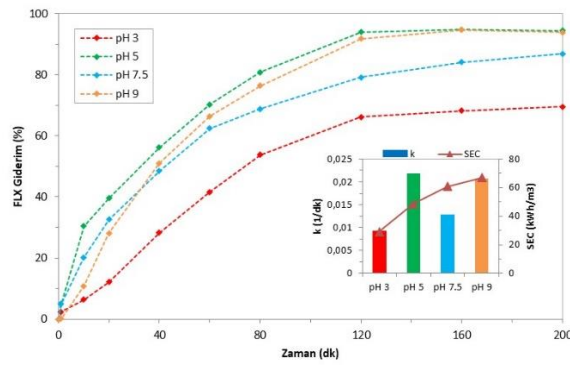
(a)



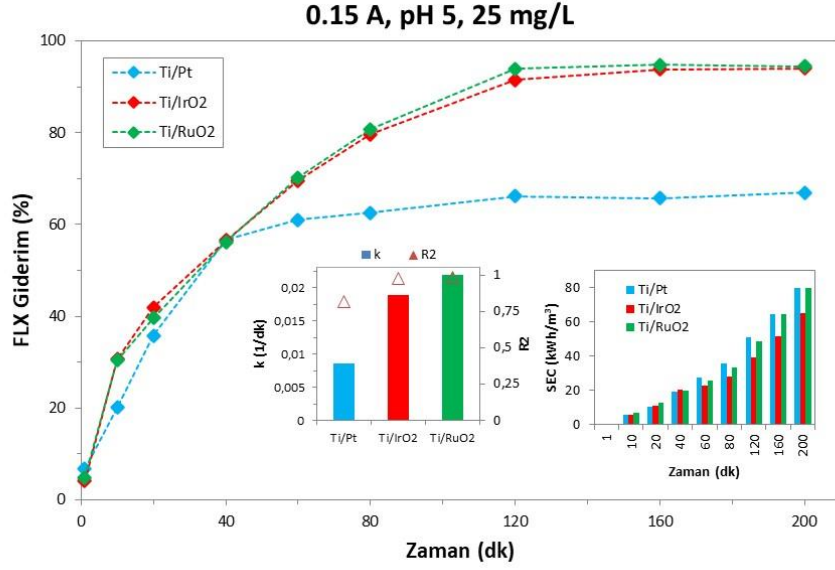
(b)



(c)



Şekil 4. 3 Başlangıç pH'nın Ti/Pt (a), Ti/IrO₂ (b) ve Ti/RuO₂ (c) için FLX giderimi üzerindeki etkisi (150 mA uygulanan akım, 25 mg/L başlangıç FLX konsantrasyonu)



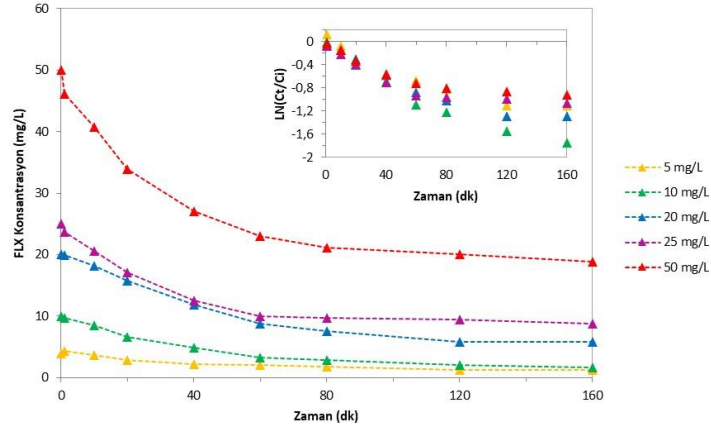
Şekil 4. 4 pH 5'te ve 150 mA uygulanan akımda kesikli deneyden elde edilen sonuçların karşılaştırılması

pH değeri, işlem verimliliği ve etkinliğini etkilemesi bakımından elektro-oksiasyon için önemli bir işletme parametresidir. Başlangıç pH'sının seçimi, reaktif türlerin oluşumunu, elektrot reaksiyonlarını ve genel işlem performansını etkilemektedir. OH⁻'nin oluşumu farklı pH seviyelerinde değişmektedir [151]. Genel olarak, daha düşük pH değerleri (asidik koşullar), artan elektrot reaksiyonları nedeniyle OH⁻ üretimine yol açmaktadır [152]. Çok düşük bir pH, elektrot korozyonuna veya diğer istenmeyen yan reaksiyonlara yol açabilmektedir. Kirleticinin giderim verimliliği, başlangıç pH'sından etkilenmektedir. Elektrot malzemesinin başlangıç pH'sı ile etkileşimdeki doğası, etkili giderim için optimum pH aralığını etkileyebilmektedir. Mikrokirleticilerin kimyasal yapısı, etkili giderim için farklı pH aralıkları gerektirmektedir. Bazı mikrokirleticiler, belirli pH koşullarında oksiasyona daha duyarlı olabilirken, bazı mikrokirleticiler ise etkili bozunma için farklı pH aralıklarına ihtiyaç duyabilmektedir [153]. Başlangıç pH'sının seçiminde, elektrot stabilitesi, enerji tüketimi ve ölçeklenme veya kirletme olasılığı gibi pratik hususlarda dikkate alınmalıdır. Ayrıca kullanılacak arıtım yönteminin, arıtılmak istenen suyun kaynağı ve arıtıldıktan sonra planlanan nihai sektör veya alan ile uyumlu olması gerekmektedir.

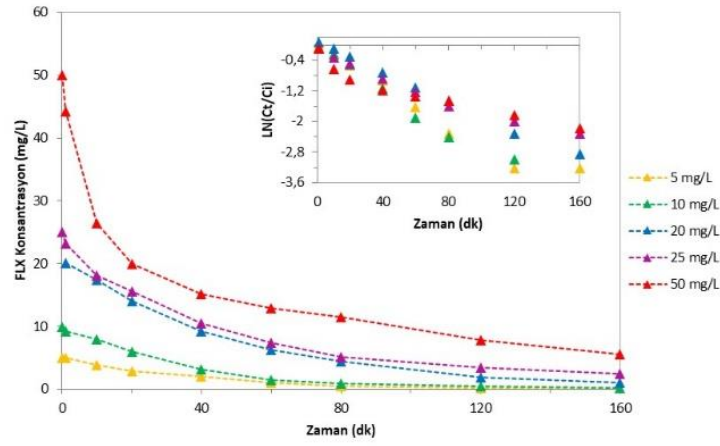
4.2.3 AO Prosesi ile Fluoksetin Gideriminde Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Kesikli EO deneyleri, başlangıç FLX konsantrasyonu ile giderim verimliliği arasındaki ilişkiyi belirlemek için gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler beş farklı başlangıç FLX konsantrasyonunda (5 ila 50 mg/L arasında) 150 mA uygulanan akım ve 5 pH ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5a'da gösterildiği gibi, diğer iki anot elektrotla karşılaştırıldığında, EO işleminden sonra en yüksek FLX konsantrasyonu ve en düşük FLX bozunması, tüm başlangıç FLX konsantrasyonları için Ti/Pt anot kullanılarak elde edilmiştir. FLX'in bozunma hızı, kFLX, başlangıç FLX konsantrasyonu Ti/Pt anot için 5 mg/L'den 50 mg/L'ye çıkarıldığında 0,0075'ten 0,0055 dk⁻¹'e düşmüştür (Şekil 4.6). Şekil 4.5b ve Şekil 4.5c'de görüldüğü gibi, çalışmada Ti/IrO₂ ve Ti/RuO₂ anotları için de benzer bozunma eğilimleri gözlenmiştir. Ti/IrO₂ anot için kFLX değeri, 5 ila 20 mg/L arasındaki düşük başlangıç FLX konsantrasyonlarında Ti/RuO₂ anot elektroduna göre önemli ölçüde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, çalışmada kFLX değeri Ti/RuO₂ anot için 25 ve 50 mg/L başlangıç FLX konsantrasyonlarında Ti/IrO₂ anoda kıyasla daha yüksek bulunmuştur.

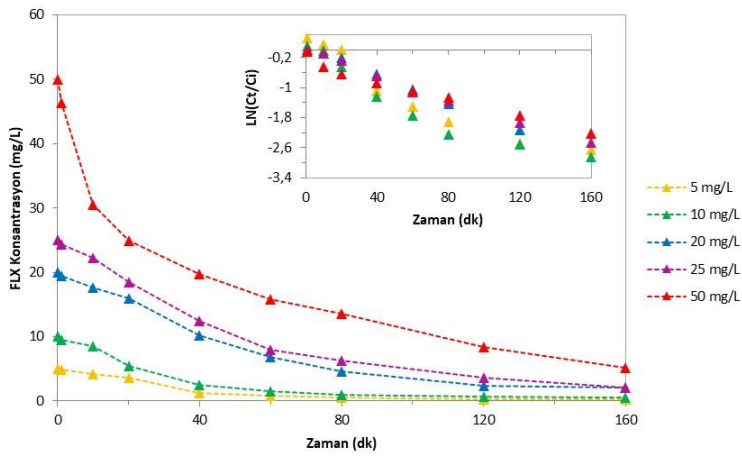
(a)



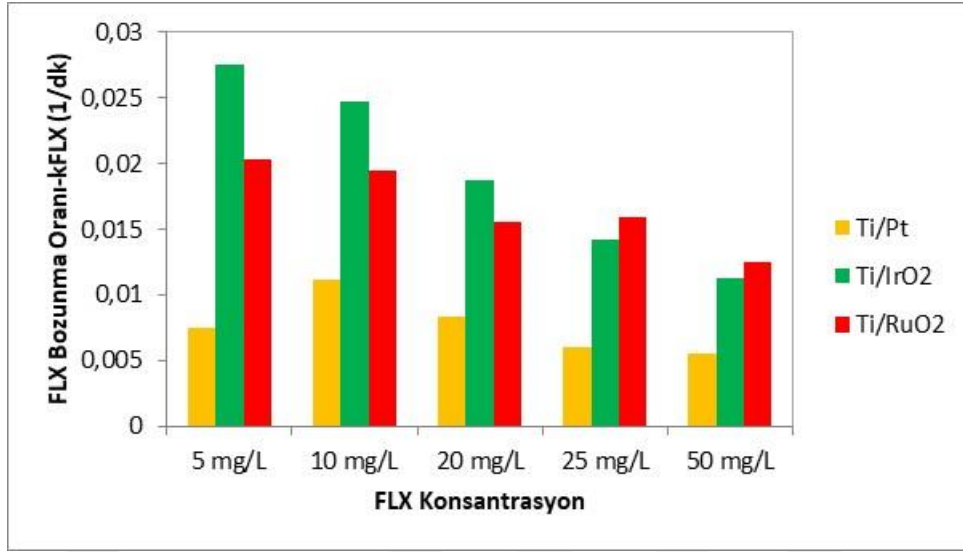
(b)



(c)



Şekil 4. 5 Başlangıç FLX konsantrasyonunun; başlangıç pH'ı 5, 150 mA uygulanan akım ve (a) Ti/Pt (b) Ti/IrO₂ (c) Ti/RuO₂ anot elektrotları kullanıldığında bozunma hızı üzerindeki etkisi



Şekil 4. 6 Farklı başlangıç FLX konsantrasyonları için FLX bozunma hızı

Bir çözeltide OH^- üretiminin farmasötik moleküllerin oksidasyonu ve bozunması ile sonuçlandığı ve sonuçta karbondioksit (CO_2) ve suya (H_2O) dönüşen çok sayıda ara maddenin oluşumuna yol açtığı bilinmektedir. Prosesteki ana oksitleyici ajan, elektro-üretilen hidroksil radikalidir ($\text{OH}^\cdot$). FLX'in parçalanması sürecinde, Yol I, O-dealkilasyon olarak bilinen bir reaksiyon yoluyla ana bileşiğin oksidasyonunu içerir. OH^- FLX'teki C-O bağlarına saldırarak bağların ayrılmasına ve hidroksilasyona uğramasına neden olur. Bu da benzilik alkol bileşiği (P165 ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}$)) ve florlu bileşik (P162 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{OF}_3$)) olmak üzere iki yeni bileşiğin oluşmasına yol açtığı bildirilmektedir [27]. FLX'in Yol II aracılığıyla oksidasyonu, aromatik halkaya OH^- eklenmesiyle başlar ve bu da hidroksillenmiş ara ürün oluşturur. Bu ara ürün daha sonra başka bir ürün üretmek için ardışık hidroksilasyon reaksiyonları yoluyla oksitlenir. Ayrıca, FLX'teki alifatik zincirin oksidasyonu aldehitler, karboksilik asitler ve alkoller gibi ara ürünlerin oluşumuna yol açar ve bunlar da CO_2 ve H_2O oluşturmak üzere oksidasyona uğrayabilir [27].

Genel olarak, FLX'in EO sürecindeki bozunma yolu, bileşiğin tamamen mineralizasyonuna yol açan birden fazla adım ve ara ürün içerir. FLX'in oksidasyonu ve uzaklaştırılması sırasında üretilen ara ürünlerin belirlenmesi, birincil farmasötikten daha toksik ve zararlı olabileceğinden çok önemlidir. Ancak, bu ara ürünleri ayırmak, düşük uçuculukları ve yüksek stabiliteleri nedeniyle genellikle zordur. Bu sorunu çözmek için, gaz kromatografisinde sorunlara neden olabilecek fonksiyonel grupları değiştiren sililasyon gibi türetme teknikleri kullanılabilir. Yöntemde genellikle türev olarak N, O-

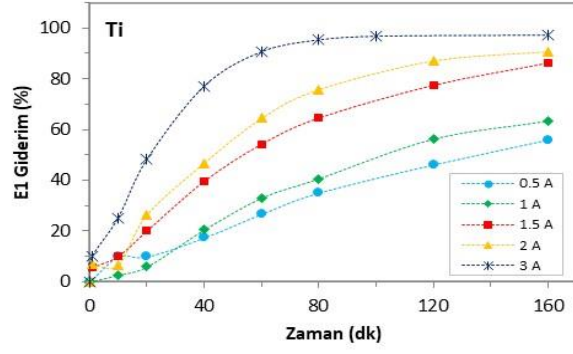
bis (trimetilsilil) asetamid kullanılır çünkü çeşitli fonksiyonel gruplarla etkili bir şekilde reaksiyona girebilir [94]. Wang ve arkadaşları [93] ve Norouzi ve arkadaşları [23] tarafından bildirildiği üzere maleik asit, formik asit, fumarik asit, benzoik asit, oksalik asit, pirüvik asit, etilamin, asetamid, 2-pentanol ve izopropil alkolleri gibi FLX'in ara ürünleridir ve belirlenmesi ancak GC-MS analizi ile gerçekleştirilebilmektedir. Turan ve arkadaşları [154]. TiO_2 anot ve grafit katot kullanarak elektrokoksidasyon prosesi yoluyla FLX de dahil olmak üzere çeşitli mikrokirleticilerin giderimini incelemiştir. Mikrokirleticiler için en iyi giderim sonuçları ($>95,4$) pH 3, 20 dakika ve 3 A uygulanan akımda elde edilmiştir, ancak bu optimum koşullar altında sadece %77,5 FLX giderimi elde edildiği bildirilmiştir [154]. Wang ve arkadaşları [93] TiO_2 nanotüp dizisinden (Ti/TNAs*/ PbO_2) yapılmış interkalasyonlu bir anot kullanarak FLX'in elektrokimyasal bozunmasını kesikli olarak araştırmıştır. Sonuçlar, 10 mA/cm^2 akım yoğunluğu, destekleyici elektrolit olarak 20 mmol/L Na_2SO_4 , 11 pH ve 10 mm elektrot mesafesi koşulları altında FLX'in %97,2'sinin 10 dakika içinde giderildiğini göstermiştir. FLX bozunma hızı (k_{FLX}), düşük konsantrasyon seviyelerinde difüzyonla kontrol edilen bir reaksiyon sistemi aracılığıyla anot yüzeyinde meydana gelen hızlı bozunma nedeniyle, FLX'in 2 ila 10 mg/L arasındaki başlangıç konsantrasyonlarında benzer bulunmuştur [155]. FLX konsantrasyonunun 10 mg/L'den 100 mg/L'ye artmasıyla k_{FLX} değerleri 0,42'den 0,18 dk^{-1} 'e düşmüştür. Bu düşüş, FLX ile OH^- radikalleri ile çok sayıda ara yan ürün arasındaki rekabet nedeniyle meydana gelmiştir [156].

4.3 AO Prosesi ile Estron Giderimi

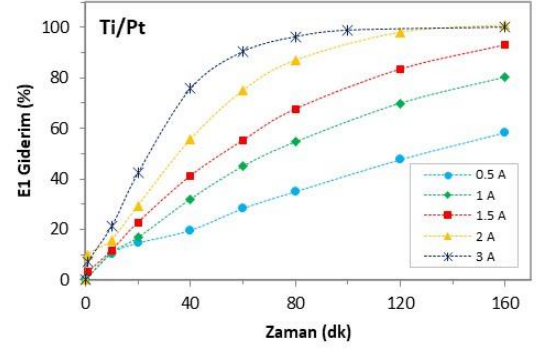
4.3.1 AO Prosesi ile Estron Gideriminde Akımın ve Sürenin Etkisi

Farklı anot elektrotları ve grafit katot kullanılarak E1 giderim verimliliklerine ait sonuçlar, zaman değişimine ve uygulanan akıma bağlı olarak Şekil 4.7'de verilmiştir. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi, uygulanan akım 0,5 ila 3 A arasında, oksidasyon süresi ise 0 ila 160 dakika arasında değiştirilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde, 0,5 A akımında E1 giderim verimlilikleri oldukça düşük olduğu ve %50,9 ila %58,3 arasında değiştiği görülmüştür. Diğer yandan, akım değeri 1 A'ya yükseltildiğinde, E1 giderim verimlilikleri belirgin bir şekilde artmış ve 160 dakikalık süre içinde tüm anot elektrotları için %79 ila %89,5 arasında görülmüştür. Uygulanan akım değeri 1,5 A'ya yükseltildiğinde, %86,1 ila %92,3 arasında giderim verimi elde edilmiş ve en yüksek giderim verimi Ti/Pt anot elektrotu ile elde edilmiştir. Akım değerinin 2A ve 3A olması durumunda ise, E1 verimliliğinin Ti elektrotu dışındaki tüm anot elektrotu uygulamalarında %98'in üzerine çıktığı görülmektedir. Ancak, akım değerinin artması, Şekil 4.8'de görüldüğü gibi özgül enerji tüketiminin de artmasına neden olmuştur. Akım yoğunluğu, en önemli parametrelerden biri olarak ele alınmaktadır. Elektrodun birim alan başına düşen akımı anlamına gelmektedir. Reaksiyon hızını düzenlemedeki rolü nedeniyle bir oksidasyon sürecinde en yaygın olarak başvuru alan terimlerden biridir. Sonuçlar, akım yoğunluğunun artmasıyla oksitleyici radikallerin oluşumunda orantılı bir artış olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, yüksek akım yoğunluğu ile daha yüksek giderim verimlilikleri elde edilmiştir. Organik kirleticilerin parçalanmasında elektrot yüzeyinde OH radikallerinin oluşumu, organik moleküllerin oksidasyonuna yardımcı olarak önemli bir rol oynamaktadır.

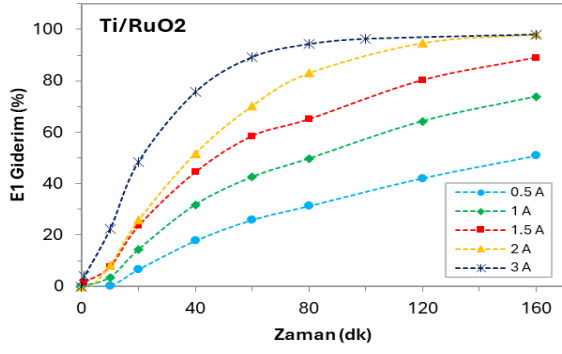
(a)



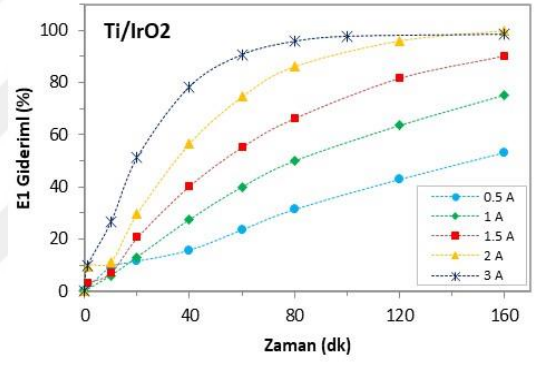
(b)



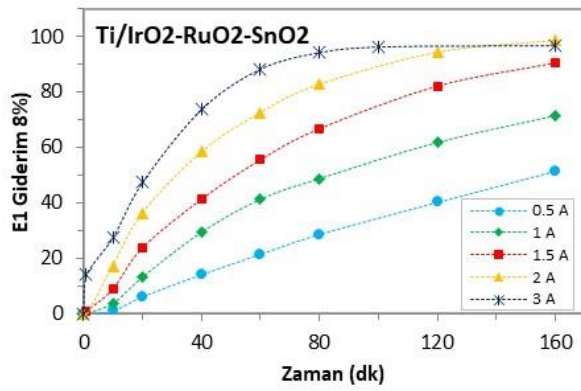
(c)



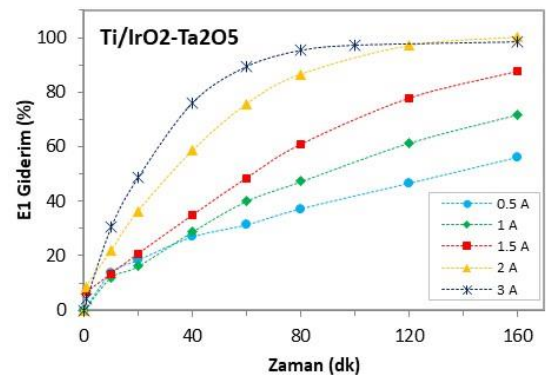
(d)



(e)

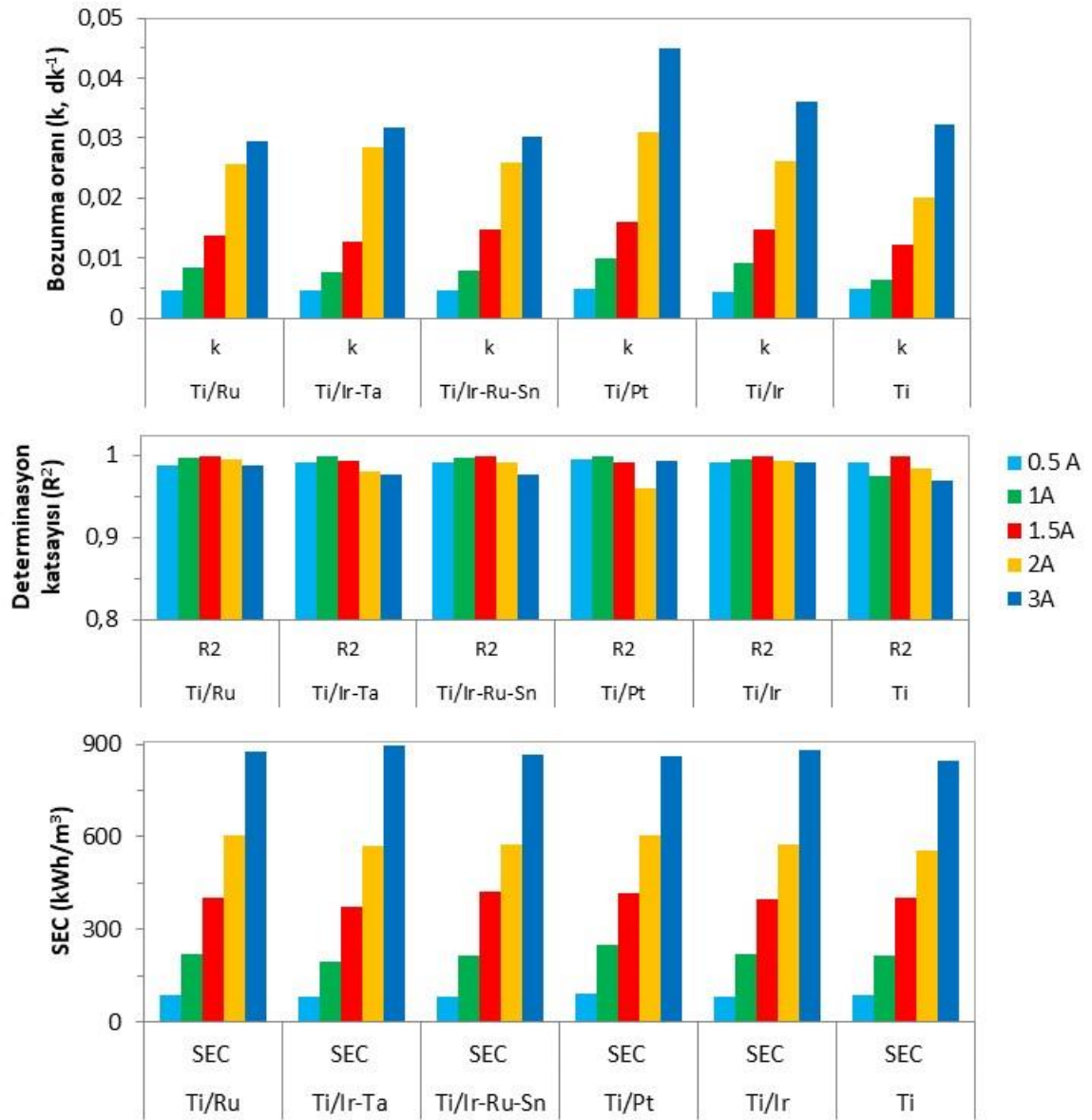


(f)



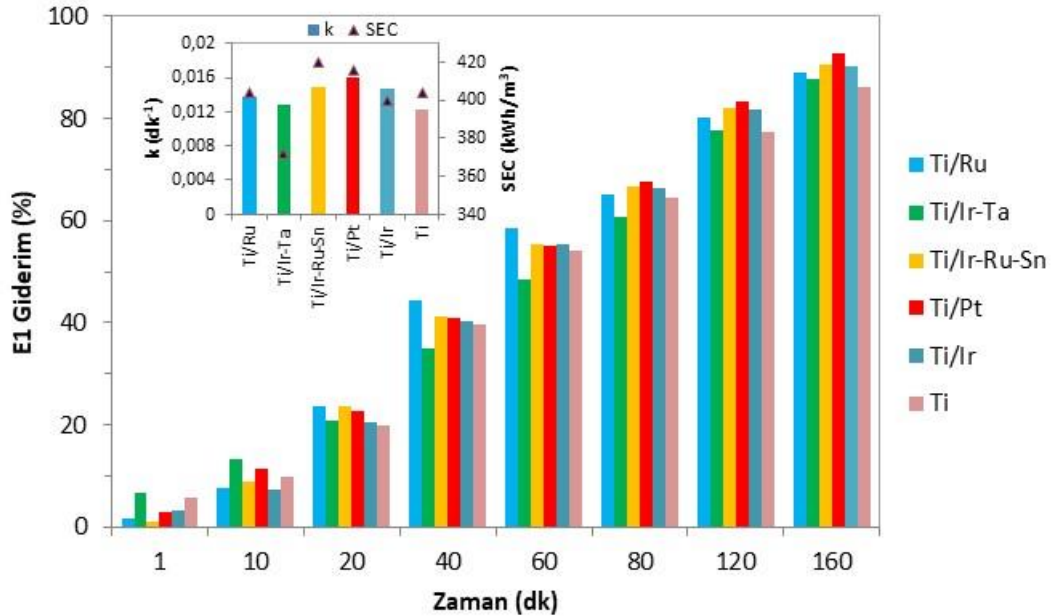
Şekil 4. 7 AO prosesinde anot elektrotlarının E1 giderim verimine etkisi (E1 konsantrasyonu: 20 mg/L, başlangıç pH: 8,3; Na₂SO₄: 0,1 M)

E1 giderim verimi, kullanılan tüm elektrotlar için uygulanan akımın artmasıyla artmıştır. Pt/TiO₂ ve IrO₂/TiO₂ elektrotlar uygulanan tüm farklı akımlarda (0,5, 1, 1,5, 2 ve 3 A) kısa sürede en iyi E1 giderimini sağlayan iki elektrot olarak belirlenmiştir. TiO₂ ise E1 gideriminde en az etkili elektrot olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada, farklı akımlarda 6 elektrotun E1 giderimi üzerindeki etkisi karşılaştırıldığında, Pt/TiO₂ ve IrO₂/TiO₂ en iyi giderim verimine sahip iki elektrot olarak seçilmiş ve bu iki elektrotla pH ve zamanın E1 giderimi üzerindeki etkisini bulmak için devam edilmiştir. Reaktif oksijen türlerinin oluşumunun uygulanan akımla doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla, optimum bir akım yoğunluğunun tercih edilmesi, oksijen ve ısı üretimini en aza indirerek daha etkili mikrokirletici giderimini sağlayacağı sonucuna varılmıştır. [140, 150]. Farklı anot malzemeleri (Ti, Ti/Pt, Ti/RuO₂, Ti/IrO₂-Ta₂O₅, Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂, Ti/IrO₂) kullanılarak AO prosesinde E1'in birinci dereceden bozunma kinetiği için bozunma hızı sabiti (k) birinci dereceden kinetik kullanılarak tespit edilmiştir. Bu veriler, korelasyon katsayıları (R²) ile Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Şekil 4.8'den görüldüğü üzere, k değeri beklendiği gibi uygulanan akım arttıkça artmıştır. Bu sonuç, daha yüksek uygulanan akımların anot yüzeyinde gelişmiş elektrooksidasyon aktivitesine yol açması prensibiyle açıklanabilir. Uygulanan akım arttığında, elektrokimyasal reaksiyonlar için elektron mevcudiyeti de artmıştır. Bu da E1 moleküllerinin bozunması da dahil olmak üzere daha yüksek oranda oksidasyon reaksiyonlarını teşvik etmektedir. Test edilen anot elektrotları arasında, Ti/Pt elektrot tüm uygulanan akım değerlerinde en yüksek k değerlerini sergilemiştir, bu da E1'in bozunmasında etkili olduğunu göstermektedir. Şekil 4.8'de de gösterilen SEC değerleri, test edilen altı anot elektrodunun farklı akım değerlerinde benzer enerji tüketimi sergilediğini göstermektedir.



Şekil 4. 8 Farklı elektrotlarla E1 için bozunma hız sabiti (k), birinci dereceden reaksiyon kinetiğinin belirleme katsayısı (R²) ve SEC değerleri (E1 konsantrasyonu: 20 mg/L, başlangıç pH: 8,3; Na₂SO₄: 0,1 M)

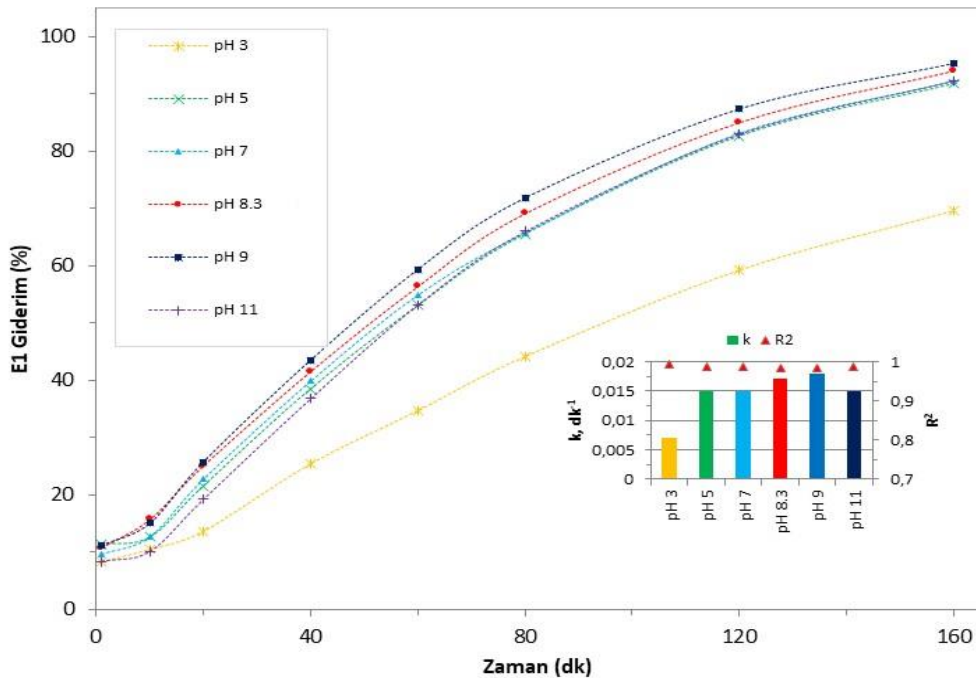
E1'in yüksek bir akım yoğunluğunda elektrooksidasyonunun, anot yüzeyinde oksitleyici radikallerin oluşumunu artırarak elde edilen bozunmayı en üst düzeye çıkarması beklenmektedir. Ancak, daha yüksek bir akım yoğunluğu aynı zamanda işletme voltajının artmasına ve oksijen dönüşümünün negatif etkilenmesine sebep olmaktadır. Elektrot yüzeyinde oluşan oksijen, organik moleküllerin elektroda kütle transferini engelleyerek giderim verimini azaltmaktadır. Bu etkileri hafifletmek için aşırı oksijen dönüşümünü engellemek ve ısı oluşumu gibi diğer sonuçları azaltmak amacıyla sınırlı bir akım yoğunluğu tercih edilmektedir. Bu yaklaşım, etkin bir bozunma elde etmek amacıyla radikal oluşturmayı en yüksek seviyeye çıkarmayı ve istenmeyen yan etkileri en az seviyeye düşürme arasında bir denge kurmayı amaçlamaktadır. Bu nedenle hem enerji tüketimini azaltmak hem de aşırı oksijen dönüşümü gibi yan etkileri önlemek amacıyla optimum akım yoğunluğu bu çalışmada 1,5 A olarak seçilmiştir. Şekil 4.9, farklı anot elektrotları için E1 giderimi, k değerleri ve SEC değerlerinin 1,5 A uygulanan akımda karşılaştırmasını göstermektedir. En yüksek E1 giderim verimi, 160 dakika ve 1,5 A akımda Ti/Pt anot ile yaklaşık %93 olarak elde edilmiştir. E1 giderimi ve k değerleri açısından yapılan değerlendirmeler neticesinde, çalışmalara 1,5 A akım ve Ti/Pt anot elektrodu ile devam edilmiştir.



Şekil 4. 9 Anot elektrodunun ve oksidasyon süresinin E1 giderim verimine etkisi (E1 konsantrasyonu: 20 mg/L, başlangıç pH'ı: 8,3; Na₂SO₄: 0,1 M)

4.3.2 AO Prosesi ile Estron Giderimine pH'nın Etkisi

AO işleminde, başlangıç pH değerinin E1 mikrokirleticisinin giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışılan değerler orijinal çözücü pH değeri ve 3 ila 11 pH değer aralığıdır. Şekil 4.10, pH'nın E1 giderimi üzerindeki etkisini belirlemek üzere yapılan çalışmaların sonuçlarını göstermektedir. Şekil 4.10'dan da görülebileceği gibi, düşük pH değeri (pH 3), E1'in giderimi için uygun değildir. 160 dakikalık oksidasyon süresinde giderim verimi diğer pH değerleri ile kıyaslandığında %70 gibi düşük bir değerde gerçekleşmektedir. Başlangıç pH'sı 5'e yükseldiğinde, E1 gideriminin %91,8 değerine yükseldiği tespit edilmiştir. Kullanılan başlangıç pH değeri, orijinal pH olduğunda E1 giderim verimi %94,1'e yükselirken pH 9 olduğunda %95,3'e yükselmiştir. Diğer yandan, pH 11'de E1 giderimi %92,4 olarak bulunmuştur. E1'in bozunma hızı sabitleri de Şekil 4.10'da gösterilmiştir. pH 3'te k değeri 0,0072 dakika⁻¹ olarak bulunmuşken, pH 8,3 ve 9'da sırasıyla 0,0170 ve 0,0185 dakika⁻¹ olarak artmıştır. E1 çözeltisinin pH'ının en yüksek giderim veriminin elde edildiği pH'a çok yakın olması sebebiyle, sonraki deneylerde orijinal pH'ın korunmasının uygun olacağına karar verilmiştir. Bu seçim, işlemin maliyetini azaltmanın (ekonomik fayda) yanı sıra tampon kimyasallarına olan ihtiyacı da ortadan kaldırmıştır (çevresel fayda).

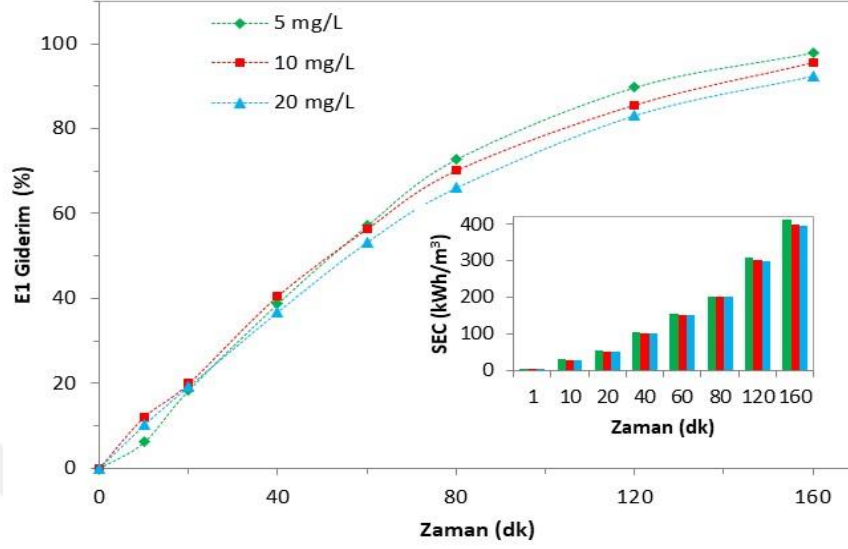


Şekil 4. 10 Başlangıç pH'ının Ti/Pt anot, grafit katot için E1 giderimi üzerindeki etkisi (E1 konsantrasyonu: 20 mg/L; uygulanan akım: 1,5 A; reaksiyon süresi: 1-160 dk)

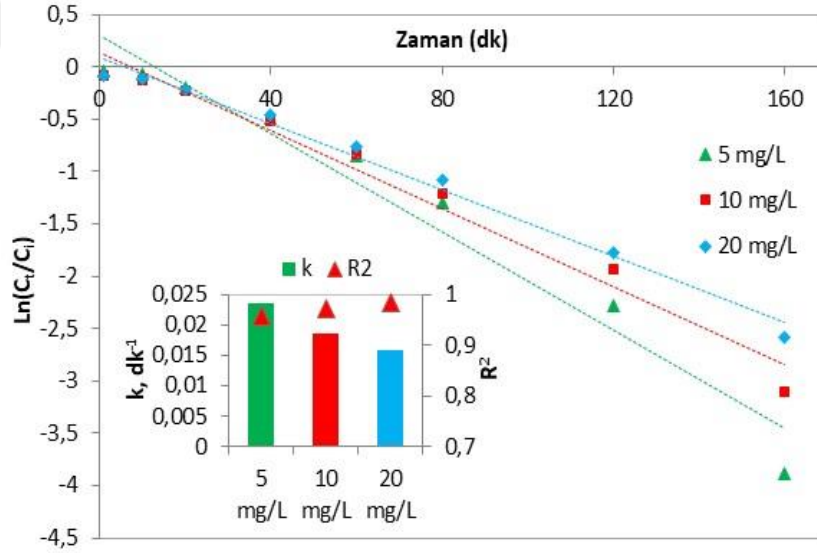
4.3.3 AO Prosesine Başlangıç Estron Konsantrasyonunun Etkisi

Kesikli EO deneyleri, başlangıç E1 konsantrasyonu ile giderim verimi arasındaki ilişkiyi belirlemek için gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, farklı anot malzemeleri ile AO sürecinin E1 konsantrasyonu üzerindeki etkisini belirlemek için nispeten yüksek E1 konsantrasyonları (5, 10 ve 20 mg/L) seçilmiştir. Şekil 4.11a, 1,5 A uygulanan akım, 8,3 pH ve 160 dakikalık bir oksidasyon süresinde yapılan deneylerden elde edilen sonuçları göstermektedir. Farklı E1 konsantrasyonlarında E1 veriminde çok az değişiklik olduğu gözlemlenmesine rağmen (10 mg/L %95,5 ve 20 mg/L %92,4), 160 dakika sonunda 5 mg/L E1 konsantrasyonunda nispeten daha yüksek giderim verimi (%97,9) elde edildiği görülmüştür. Şekil 4.11b ayrıca, birinci derece bozunum kinetiği için k değerinin 5, 10 ve 20 mg/L başlangıç E1 konsantrasyonları için daha yüksek R^2 değerleri ile sırasıyla 0,0235, 0,0186 ve 0,0158 dk^{-1} olduğunu göstermektedir.

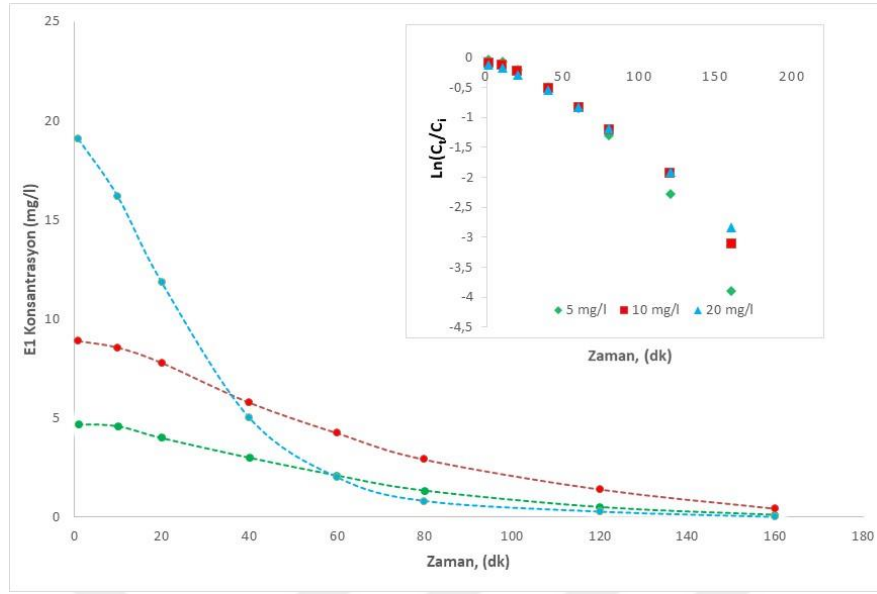
(a)



(b)



Şekil 4. 11 Başlangıç E1 konsantrasyonunun E1'in elektrokimyasal bozunması üzerindeki etkisi; giderim verimleri ve SEC değerleri (a) ve bozunma hızı (b) (uygulanan akım: 1,5 A; reaksiyon süresi: 1-160 dk, pH 8,3)



Şekil 4. 12 Başlangıç E1 konsantrasyonunun; pH'sı 8,3, 1,5 A uygulanan akım ve Ti/Pt anot elektrotu kullanıldığında bozunma hızı üzerindeki etkisi

Başlangıç E1 konsantrasyonu ile giderim verimi arasındaki ilişki üç farklı başlangıç E1 konsantrasyonu (5, 10 ve 20 mg/L) 1,5 A uygulanan akım ve 8,3 pH koşullarında incelendiğinde Şekil 4.12 ve şekil 4.13'te görüldüğü gibi, en iyi bozunma hızı, en düşük E1 mikrokirletici konsantrasyonunda (sırasıyla 0,0235, 0,0186 ve 0,0158 dk⁻¹) görülmektedir. Yüksek başlangıç E1 mikrokirletici konsantrasyonlarında Şekil 4.13'te görüldüğü üzere düşük k değerleri görülürken aynı koşullar için 5, 10 ve 20 mg/L başlangıç E1 mikrokirletici konsantrasyonlarında daha yüksek SEC değerleri (sırasıyla 412, 400 ve 396 kWh/m³) görülmüştür.



Şekil 4. 13 Ti/Pt elektrot, pH 8,3 1,5 A koşullarında 5 mg/L, 10 mg/L ve 20 mg/L başlangıç konsantrasyonu koşullarında E1 için elde edilen k katsayısı ve SEC değerleri

Başlangıç mikrokirletici konsantrasyonunun, bozunma verimi üzerindeki etkisi birçok çalışmada gösterilmiştir [157, 158, 159, 160]. Mikrokirleticilerin düşük başlangıç konsantrasyonlarında giderim oranı daha yüksek olmuştur. Mikrokirleticilerin başlangıç konsantrasyonları, eliminasyon, mineralizasyon ve deflorinasyon hızlarını etkilemektedir [161]. EDC'lerin başlangıç konsantrasyonu elektrokimyasal işlem sürecini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu, tepki kinetiğini, elektrot seçimini, enerji tüketimini, işlem verimliliğini ve reaksiyon yan ürünlerinin oluşumunu etkilemektedir. Bu nedenle, EDC giderimi için elektrokimyasal bir arıtma sistemi tasarlarlarken arıtılmak istenen atıksu içerisinde bulunan EDC konsantrasyon değerlerinin dikkate alınarak işlem parametrelerinin optimize edilmesi, etkili ve verimli bir arıtma sağlarken çevresel ve mali etkileri en aza indirmek için oldukça önemlidir.

Doğal sular içerisinde bulunan östrojenik bileşiklerin EAOP ile uzaklaştırılması ile ilgili literatürde yer alan farklı çalışmalar kıyaslanmıştır. Demir elektrokoagülasyonu kullanılarak yapılan bir çalışmada Maher ve arkadaşları (2019) E1, E2, E3 ve EE2'nin ortamdan uzaklaştırılmasını incelemiştir. Bu çalışma 15,7 mA/cm² akım yoğunluğunda, 1000 µS/cm iletkenlik ve 500 dev/dk karıştırma hızında gerçekleştirilmiş sonuç olarak %81 gibi düşük bir giderim verimliliği gözlemlenirken k bozunma oranı ise 0,015 dk⁻¹ olarak elde edilmiştir [53]. E2, E3 ve EE2'nin ortamdan giderim verimi ise sırasıyla %87, %85 ve %97 olarak E1'e kıyasla daha yüksek giderim verimleri elde edilmiştir [53].

2020 yılında Maldonado ve arkadaşlarının 10 mg/L başlangıç E2 konsantrasyonu, 6,77 ml/sn debi, 300 dk işlem süresi, 20 mA/cm² akım yoğunluğu şartlarında BDD (bor katkılı elmas) anot ve katot kullanarak yaptığı çalışmada E2'nin ortamdan uzaklaştırılması araştırılmıştır [162]. Bu çalışma sonucunda E2'nin idrar ve metanol karışımlarından etkili bir şekilde giderildiği gözlemlenmiştir. Elmas elektrotlar kullanılarak elektroliz ile yaklaşık %100'lük bir uzaklaştırma sağlandığı görülmüştür [162].

2023 yılında EE2'nin elektrokimyasal bozunmasını inceleyen Reis ve arkadaşları, BDD anot kullanarak %99'un üzerinde EE2 giderim verimi elde etmiştir [163]. Bu çalışmanın işletme şartlarının 5 mg/L EE2 konsantrasyonu, 12,50 mA/cm² akım yoğunluğu, Na₂SO₄ (0,05 M) elektrolit, 120 dk reaktör çalıştırma süresi olarak belirlendiği ve çalışma sonucunda %99'un üzerinde giderim verimine ulaşıldığı görülmüştür. NaCl (0,025 M) elektrolit ile 3.125 mA/cm² akım yoğunluğunda aynı çalışma gerçekleştirildiğinde 2 dk da %99'un üzerinde EE2 giderim verimi elde edildiği bildirilmiştir [163].

4.4 Proses Enerji Maliyeti

Elektrik enerjisi (akım ve voltaj) ve kullanılan anot elektrotları, AO proseslerinde işletme maliyetlerini etkileyen ana parametrelerdir [164]. Çalışmada prosesin işletme maliyetini hesaplamak için elektrik enerjisi ve kullanılan her bir anot elektrot baz alınarak hesaplanmıştır. FLX kirleticisi için optimum deneysel koşullar altında (100 mL için 0,15 A ve 160 dk reaksiyon süresi), çalışmada kullanılan Ti/IrO₂ elektrot için tüketilen elektrik miktarı 54,32 kWh/m³ ve Ti/RuO₂ elektrot için 80,8 kWh/m³ olarak hesaplanmıştır. Türkiye'de elektrik enerjisi maliyeti 0,13 € kWh⁻¹ olduğu dikkate alınarak, Ti/IrO₂ elektrot için tüketilen enerji miktarı yaklaşık 7,06 €/m³ ve Ti/RuO₂ elektrot için tüketilen enerji miktarı yaklaşık 10,54 €/m³ olacaktır. Hesaplamalar sonucunda, kullanılan iki elektrottan Ti/IrO₂'nin daha az işletme maliyetine sahip elektrot olduğu görülmüştür. FLX giderimi sırasında çalışmada kullanılan Ti/IrO₂ ve Ti/RuO₂ elektrot için tüketilen elektrik miktarları Tablo 4.1'de sunulmuştur.

Tablo 4. 1 Optimum deneysel koşullar altında (25 mg/L FLX konsantrasyonu, 100 mL için 0,15 A, 160 dk reaksiyon süresi ve pH 5), kullanılan Ti/IrO_2 ve Ti/RuO_2 elektrotlar için tüketilen elektrik miktarları

	Ti/IrO₂	Ti/RuO₂
Süre, dk	SEC (kWh/m³)	SEC (kWh/m³)
1	0,61	0,77
10	5,37	7,72
20	9,65	14,30
40	15,60	25,30
60	21,45	31,05
80	27,60	41,40
120	39,60	48,60
160	54,32	80,80

E1 giderimi için enerji maliyeti sonuçları ise Tablo 4.2’de sunulmuştur. Elektrik enerjisi (akım ve voltaj) ve kullanılan anot elektrotları, AO proseslerinde işletme maliyetlerini etkileyen ana parametrelerdir [164]. Tez kapsamında, prosesin işletme maliyeti, elektrik enerjisi ve kullanılan her bir anot elektrot baz alınarak hesaplanmıştır. Optimum deneysel koşullar altında (100 mL için 1,5 A ve 160 dk reaksiyon süresi), çalışmada kullanılan Pt/TiO_2 elektrot için tüketilen elektrik miktarı 392 kWh/m^3 ve $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ elektrot için 400 kWh/m^3 olarak hesaplanmıştır. Türkiye’de elektrik enerjisi maliyeti $0,13 \text{ € kWh}^{-1}$ olduğu dikkate alınarak, Pt/TiO_2 elektrot için tüketilen enerji miktarı yaklaşık $50,96 \text{ €/m}^3$ ve $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ elektrot için tüketilen enerji miktarı yaklaşık 52 €/m^3 olacaktır. Hesaplamalar sonucunda, kullanılan iki elektrottan Pt/TiO_2 ’nin daha az işletme maliyetine sahip elektrot olduğu görülmüştür. Pt/TiO_2 ve $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ elektrot için tüketilen elektrik miktarları Tablo 4.2’de gösterilmektedir.

Tablo 4. 2 Optimum deneysel koşullar altında (20 mg/L E1 konsantrasyonu, 100 mL için 1,5 A ve 160 dk reaksiyon süresi) kullanılan Pt/TiO₂ ve IrO₂/TiO₂ elektrot için tüketilen elektrik miktarları

	Pt/TiO ₂	IrO ₂ /TiO ₂
Süre, dk	SEC (kWh/m ³)	SEC (kWh/m ³)
1	3	3,10
10	26,50	27,50
20	50	53,50
40	100	102
60	150	153
80	192	202
120	294	303
160	392	400

5.1 Genel Değerlendirme

Bu çalışmanın amacı, çeşitli yollarla doğal su kaynaklarına ulaşan önemli endokrin bozucu kimyasallar (EDC) olan fluoksetin (FLX) ve estronun (E1) etkin bir şekilde giderimini araştırmaktır. Bu doğrultuda, elektrokimyasal anodik oksidasyon prosesi kullanılarak FLX ve E1'in atıksudan giderimi incelenmiştir. FLX'in giderimi için farklı anotlar (Ti/Pt, Ti/IrO₂ ve Ti/RuO₂) ile grafit katot elektrotlar kullanılmış ve etkinlikleri değerlendirilmiştir. En yüksek FLX giderim veriminin 150 mA uygulanan akım, 5 başlangıç pH'ı ve 120 dakika oksidasyon süresi ile elde edildiği ve pH artışıyla giderim veriminin düştüğü gözlemlenmiştir. Çalışmada, Ti/IrO₂ ve Ti/RuO₂ anot elektrotlarının Ti/Pt elektroda kıyasla daha üstün performans gösterdiği ve başlangıç FLX konsantrasyonu arttıkça k_{FLX} değerlerinin düştüğü tespit edilmiştir. k_{FLX} değerleri 120 dakikalık süre boyunca pH 5 ve 25 mg/L FLX konsantrasyon için Ti/Pt (R^2 : 0,8174), Ti/IrO₂ (R^2 : 0,9799) ve Ti/RuO₂ (R^2 : 0,9857) elektrotları için sırasıyla 0,0086, 0,0189 ve 0,0219 dk⁻¹ olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca 120 dakikalık çalışma sonrasında spesifik enerji tüketiminin (SEC) farklı anot elektrotları arasında değiştiği (Ti/Pt elektrot için 51,0 kWh/m³, Ti/IrO₂ elektrot için 39,6 kWh/m³ ve Ti/RuO₂ elektrot için 48,6 kWh/m³) ve Ti/IrO₂ elektrotunun en düşük SEC değerine sahip olduğu görülmüştür. Ti/IrO₂ elektrot için tüketilen enerji maliyeti yaklaşık 7,06 €/m³ ve Ti/RuO₂ elektrot için tüketilen enerji maliyeti yaklaşık 10,54 €/m³ olmaktadır.

Kesikli deneyler ile belirlenen optimum şartlar altında, FLX giderim verimleri sırasıyla Ti/Pt elektrot için %66,2, Ti/IrO₂ anot için %91,5 ve Ti/RuO₂ elektrot için %93,9 olmuştur. Ti/RuO₂ anot elektrodu, Ti/IrO₂ elektrodundan daha iyi FLX giderme verimi göstermesine rağmen, Ti/IrO₂ daha düşük spesifik enerji tüketimine sahip olduğu için daha ekonomik olduğu sonucuna varılmıştır.

Anodik oksidasyon işlemi, E1 için, Ti anodu ve grafit katot ile Ti/Pt, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂, Ti/IrO₂-Ta₂O₅ ve Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂ gibi çeşitli KMO anotları kullanılarak incelenmiştir. Toplu AO deneyleri incelendiğinde giderim verimlerinin %86 ila %92,3 arasında değiştiği görülürken, Ti/Pt anodunun kullanılmasıyla %92,3'lük en yüksek

giderim değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Bu sonuç, 1,5 A, 8,3 başlangıç pH, 20 mg/L başlangıç E1 konsantrasyonu, 160 dakika oksidasyon süresi ve 0,1 M Na₂SO₄ elektrolit konsantrasyonu işletme parametreleri kullanıldığında elde edilmiştir.

Farklı başlangıç E1 konsantrasyonları için çalışma yapıldığında 160 dakika işletme süresi ile 5 mg/L, 10 mg/L ve 20 mg/L konsantrasyonları için sırasıyla %97,9, %95,5 ve %92,3 giderim verimi elde edilmiştir. E1'in 5, 10 ve 20 mg/L başlangıç konsantrasyonları için bozunma hızları (k) sırasıyla 0,0235 dak⁻¹ (R²: 0,96), 0,0186 dak⁻¹ (R²: 0,97) ve 0,0158 dak⁻¹ (R²: 0,99) olarak elde edilmiştir. Spesifik enerji tüketimi (SEC) değerleri incelendiğinde, farklı anot elektrotları kullanıldığında bu değer değiştiği görülmüştür. 20 mg/L başlangıç E1 konsantrasyonu için en düşük SEC değerinin elde edildiği ve bu değer 396 ila 412 kWh/m³ arasında değiştiği görülmüştür. Aynı zamanda farklı anot elektrotları arasında da SEC değerinin değiştiği ve Ti/Pt elektrodun en düşük değere sahip olduğu sonucu elde edilmiştir. AO prosesi için toplam enerji maliyeti Ti/Pt elektrodu için 50.96 €/m³ olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, Ti/Pt anodunun kullanılması ile E1'in etkili bir şekilde giderildiği anlaşılmaktadır.

FLX ve E1 endokrin bozucu kirleticilerinin ortamdan anodik oksidasyon prosesi ile giderim çalışmalarının sonuçları değerlendirildiğinde, FLX kirleticisi çalışılan 0,15 A akım değerinde %92'nin üzerinde giderim verimi sağlarken E1 kirleticisi 1.5 A akım değerinde aynı giderim oranını sağlamaktadır. Sonuç olarak, FLX kirleticisinin E1 kirleticisine oranla (her iki kirletici için optimum giderimi sağlayan elektrot seçimlerinin yapıldığı kabul edilerek) daha düşük akım değerlerinde ortamdan giderildiği anlaşılmaktadır.

Bu sonuçlar, AO işleminin FLX ve E1 giderimi için ortam koşullarının optimize edilmesine yönelik çalışma şartlarını ve sucul ekosistemler üzerindeki EDC'lerin etkisini azaltma konusundaki potansiyelini göstermektedir. Bu tez çalışması elektrokimyasal anodik oksidasyonun, FLX ve E1'in atıksudan etkili bir şekilde uzaklaştırılması için uygun ve etkin bir yöntem olduğunu kanıtlamıştır. Ayrıca, bu tip endokrin bozucu mikrokirleticilerin, ekosistemlerin bütünlüğünü korumak ve canlı organizmalar üzerindeki olumsuz sonuçları önlemek için ileri arıtmanın gerekliliğini ortaya koymaktadır.

5.2 Öneriler

Bu çalışma, elektrokimyasal anodik oksidasyonun FLX ve E1'in su ve atıksudan uzaklaştırılması için etkili bir yöntem olduğunu göstermektedir. Ancak mikrokirleticilerin elektrooksidasyon prosesleri ile giderilmesi konusunda daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır. Sentetik atıksu ile yapılan bu deneysel çalışmanın sonuçları gerçek atıksu ile yapılan çalışmalarla kıyaslanmalı ve atıksu içerisinde bulunan diğer organik ve inorganik maddelerin girişimi değerlendirilmelidir. Ayrıca, bu çalışmada doğada bulunan FLX ve E1 konsantrasyon değerlerinden daha yüksek değerlerde çalışılmıştır. Bu mikrokirleticilerin ng/L seviyelerinde ölçümü de önemlidir. Son olarak, elektrooksidasyon prosesleri atıksu arıtma tesislerinde kuruluma uygun hale getirilmeli ve bu proseslerin yüksek işletme ve bakım maliyetlerini düşürmeye yönelik çalışmalar yürütülmelidir.

- [1] Turan, N. B., Çağlak, A., Bekirdere, S., Engin, G. O., "Removal of Selected Micropollutants from Synthetic Wastewater by Electrooxidation Using Oxidized Titanium and Graphite Electrodes". *Clean Soil Air Water*, 1900378, 0-6, 2020.
- [2] Ma, L., Yates, S. R., "Dissolved organic matter and estrogen interactions regulate estrogen removal in the aqueous environment: A review," *Sci. Total Environ.* 640–641, 529–542, 2018.
- [3] Azizi D, Arif A, Blair D, Dionne J, Filion Y, Ouarda Y, Pazmino AG, Pulicharla R, Rilstone V, Tiwari B. "A comprehensive review on current technologies for removal of endocrine disrupting chemicals from wastewaters," *Environmental Research*. 2022;207:112196, 2022.
- [4] Barbosa, M.O., Moreira, N.F., Ribeiro, A.R., Pereira, M.F., Silva, A.M., "Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water research* 94, 257-279, 2016.
- [5] Aksan A, Özdemir A. "Endokrin bozucular," *Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Fakültesi Dergisi*, 2016;3:1-14, 2016.
- [6] Hiller-Sturmhöfel, S., Bartke, A., "The endocrine system: an overview," *Alcohol health and research world* 22(3), 153, 1998.
- [7] Vieira WT, de Farias MB, Spaolonzi MP, da Silva MGC, Vieira MGA, "Endocrine-disrupting compounds: Occurrence, detection methods, effects and promising treatment pathways—A critical review," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9:104558, 2021.
- [8] Salehi, A.S., Yang, S.O., Earl, C.C., Tang, M.J.S., Hunt, J.P., Smith, M.T., Wood, D.W., Bundy, B.C., "Biosensing estrogenic endocrine disruptors in human blood and urine: A RAPID cell-free protein synthesis approach," *Toxicology and applied pharmacology* 345, 19-25, 2018.
- [9] Gogoi A, Mazumder P, Tyagi VK, Chaminda GT, An AK, Kumar M, "Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: a review" *Groundwater for Sustainable Development*, 6:169-80, 2018.
- [10] Katia Noguera-Oviedo, Diana S. Aga, "Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment" *Journal of Hazardous Materials*, pages 242-251, 2021.
- [11] Balcıoğlu, I.A., Ötker, M., "Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes," *Chemosphere* 50(1), 85-95, 2003.
- [12] Bui, X., Vo, T., Ngo, H., Guo, W., Nguyen, T., "Multicriteria assessment of advanced treatment technologies for micropollutants removal at large-scale applications" *Science of the Total Environment* 563, 1050-1067, 2016.

- [13] Ahmed, M.B., Zhou, J.L., Ngo, H.H., Guo, W., Thomaidis, N.S., Xu, J., "Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review," *Journal of hazardous materials* 323, 274-298, 2017.
- [14] Zamri, M.F.M.A., Bahru, R., Pramanik, S.K., Fattah, I.M.R., "Treatment strategies for enhancing the removal of endocrine-disrupting chemicals in water and wastewater systems" *Journal of Water Process Engineering* 41, 102017, 2021.
- [15] Ikehata, K., Gamal El-Din, M., Snyder, S.A., "Ozonation and advanced oxidation treatment of emerging organic pollutants in water and wastewater," *Ozone: Science and Engineering* 30(1), 21-26, 2028.
- [16] Mirzaee, R., Soltani, R.D.C., Khataee, A., Boczkaj, G., "Combination of air-dispersion cathode with sacrificial iron anode generating Fe^{2+} Fe^{3+} 2O_4 nanostructures to degrade paracetamol under ultrasonic irradiation," *J. Mol. Liq.* 284, 536–546, 2019.
- [17] Sharma, A., Ahmad, J., Flora, S., "Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products," *Environ. Res.* 167, 223–233, 2018.
- [18] Escudero-Curiel S, Penelas U, Sanromán MÁ, Pazos M., "An approach towards Zero-Waste wastewater technology: Fluoxetine adsorption on biochar and removal by the sulfate radical," *Chemosphere*, 268:129318, 2021.
- [19] Gili M, Campayo JG, Roca M., "Crisis económica y salud mental," *Informe SESPAS 2014. Gaceta Sanitaria*, 28:104-8, 2014.
- [20] Kasonga TK, Coetzee MA, Kamika I, Ngole-Jeme VM, Momba MNB, "Endocrine-disruptive chemicals as contaminants of emerging concern in wastewater and surface water: A review," *Journal of environmental management*, 277:111485, 2021.
- [21] Pironti, C., Ricciardi, M., Proto, A., Bianco, P.M., Montano, L., Motta, O., "Endocrine-disrupting compounds: An overview on their occurrence in the aquatic environment and human exposure," *Water* 13(10), 1347, 2021.
- [22] Werkneh AA, Gebru SB, Redae GH, Tsige AG., "Removal of endocrine disrupters from the contaminated environment: public health concerns, treatment strategies and future perspectives-A review," *Heliyon*, e09206, 2022.
- [23] Norouzi R, Zarei M, Khataee A, Ebratkhahan M, Rostamzadeh P., "Electrochemical removal of fluoxetine via three mixed metal oxide anodes and carbonaceous cathodes from contaminated water," *Environmental Research*, 207:112641, 2022.
- [24] C. D. Metcalfe, S. Bayen, M. Desrosiers, G. Muñoz, S. Sauvé, and V. Yargeau, "An introduction to the sources, fate, occurrence and effects of endocrine disrupting chemicals released into the environment," *Environ. Res.*, vol. 207, 2022.
- [25] Andreas Sjodin, Lars Hagmar, Eva Klasson-Wehler, Kerstin Kronholm-Diab, Eva Jakobsson, and Ake Bergman, "Flame retardant exposure: polybrominated diphenyl ethers in blood from Swedish workers" *Environ. Health Perspect.*, 107 (1999), pp. 643-648, 1999.

- [26] E.A.R. Zuiderveen, J.C. Slootweg, J. de Boer, "Novel brominated flame retardants - a review of their occurrence in indoor air, dust, consumer goods and food Chemosphere," 255 (2020), p. 126816, 2020.
- [27] Krafft and Riess, M.P. Krafft, J.G., "Riess Selected physicochemical aspects of poly- and perfluoroalkylated substances relevant to performance," environment and sustainability-part one, Chemosphere, 129, pp. 4 19, 2015.
- [28] S. Net, R. Sempéré, A. Delmont, A. Paluselli, B. Ouddane," Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices Environ, Sci. Technol., 49, pp. 4019-4035, 2019.
- [29] I.T. Cousins, D. Mackay, T.F. Parkerton, "Physical-chemical properties and evaluative fate modelling of phthalate esters C.A. Staples (Ed.), Series on Anthropogenic Compounds," The Handbook of Environmental Chemistry, 3Q, Springer, Berlin, Heidelberg, Germany, 2003.
- [30] K. Fent, A.A. Weston, D., "Caminada Ecotoxicology of human pharmaceuticals Aquat," Toxicol., 76, pp. 122-159, 2006.
- [31] T. aus der Beek, F. A. Weber, A. Bergmann, S. Hickmann, I. Ebert, A. Hein, A. Küster, "Pharmaceuticals in the environment—global occurrences and perspectives Environ," Toxicol. Chem., 35, pp. 823-835, 2016.
- [32] R. Case, "Screening and risk management solutions for steroidal estrogens in surface and wastewater Trends Anal," Chem., 102, pp. 343-358, 2018.
- [33] T.F.T. Omar, A. Ahmad, A.Z. Aris, F.M. Yusoff, "Endocrine disrupting compounds (EDCs) in environmental matrices: review of analytical strategies for pharmaceuticals, estrogenic hormones, and alkylphenol compounds Trends Anal," Chem., 85, pp. 241-259, 2016.
- [34] P. Sehonova, Z. Svobodova, P. Dolezelova, P. Vosmerova, C. Faggio, "Effects of waterborne antidepressants on non-target animals living in the aquatic environment: a review," Sci. Total Environ., 631, pp. 789-794, 2018.
- [35] M. Patel, R. Kumar, K. Kishor, T. Mlsna, C.U. Pittman Jr., D. Mohan, "Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: chemistry, occurrence, effects, and removal methods," Chem. Rev., 119, pp. 3510-3673, 2019.
- [36] A.J. Fischer, L. Kerr, T. Sultana, C.D. Metcalfe, "Opioids reduce reproduction in Japanese medaka," Oryzias latipes Aquatic Toxicol., 236, p. 105873, 2021.
- [37] M.D. Hernando, M. Mezcua, A.R. Fernández-Alba, D. Barceló, "Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments Talanta," 69, pp. 334-342, 2006.
- [38] G. Tetreault, C. Bennett, K. Shires, B. Knight, M. Servos, M. McMaster, "Intersex and reproductive impairment of two species of wild fish exposed to multiple municipal wastewater discharges in Canada Aquat," Toxicol., 104, pp. 278-290, 2011.
- [39] J. Boberg, C. Taxvig, S. Christiansen, U. Hass, "Possible endocrine disrupting effects of parabens and their metabolites Reprod," Toxicol., 30, pp. 301-312, 2010.

- [40] L. Hachfi, S. Couvray, I. Simide, "Impact of endocrine disrupting chemicals (EDCs) on the hypothalamic-pituitary-gonad-liver axis in fish World J. Fish Mar," Sci., 41, pp. 14-30, 2012.
- [41] N. Veldhoen, R.C. Skirrow, L.L.Y. Brown, G. Van Aggelen, C.C. Helbing, "Effects of acute exposure to the non-steroidal anti-inflammatory drug ibuprofen on the developing North American bullfrog (*Rana catesbeiana*) tadpole," Environ. Sci. Technol., 48, pp. 10439-10447, 2014.
- [42] WHO Pharmaceuticals in Drinking Water, World Health Organization, Geneva, Switzerland, p. 35 WHO/HSE/WSH/11.0509/documents/phthalates_actionplan_revised_2012-03-14.pdf, 2012.
- [43] Kolpin, D.W., Skopec, M., Meyer, M.T., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., "Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions," Science of the Total Environment 328(1-3), 119-130, 2004.
- [44] Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., "A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment," Science of the total environment 473, 619-641, 2014.
- [45] Roy, J.R., Chakraborty, S., Chakraborty, T.R., "Estrogen-like endocrine disrupting chemicals affecting puberty in humans--a review," Medical science monitor: international medical journal of experimental and clinical research 15(6), RA137-145, 2009.
- [46] Silva, C.P., Otero, M., Esteves, V., "Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: a review," Environmental Pollution 165, 38-58, 2012.
- [47] H. Hamid, C. Eskicioglu, "Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: a review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix." Water Res., 46, pp. 5813-5833, 2012.
- [48] G.-G. Ying, R.S. Kookana, Y.-J. Ru, "Occurrence and fate of hormone steroids in the environment Environ," Int., 28, pp. 545-551, 2002.
- [49] Khanal, S.K., Xie, B., Thompson, M.L., Sung, S., Ong, S.-K., Van Leeuwen, J., "Fate, transport, and biodegradation of natural estrogens in the environment and engineered systems," Environ. Sci. Technol. 40, 6537-6546, 2006.
- [50] Nazari, E., Suja, F., "Effects of 17 β -estradiol (E2) on aqueous organisms and its treatment problem: a review," Reviews on Environmental Health 31(4), 465-491, 2016.
- [51] Kidd, K.A., Blanchfield, P.J., Mills, K.H., Palace, V.P., Evans, R.E., Lazorchak, J.M., Flick, R.W., "Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen," Proceedings of the National Academy of Sciences 104(21), 8897-8901, 2007,
- [52] Vajda, A.M., Barber, L.B., Gray, J.L., Lopez, E.M., Woodling, J.D., Norris, D.O., "Reproductive disruption in fish downstream from an estrogenic wastewater effluent," Environmental science & technology 42(9), 3407-3414, 2008.

- [53] Maher, E.K., O'Malley, K.N., Heffron, J., Huo, J., Mayer, B.K., Wang, Y., McNamara, P.J., 2019. Analysis of operational parameters, reactor kinetics, and floc characterization for the removal of estrogens via electrocoagulation. *Chemosphere* 220, 1141-1149.
- [54] Andaluri, G., Suri, R.P., Kumar, K., "Occurrence of estrogen hormones in biosolids, animal manure and mushroom compost," *Environ. Monit. Assess.* 184, 1197–1205, 2012.
- [55] Ray, P., Zhao, Z., Knowlton, K., "17 emerging contaminants in livestock manure: hormones, antibiotics and antibiotic resistance genes. In: Kebreab, E. (Ed.), *Sustainable Animal Agriculture*," Cabi International, Boston MA, U.S.A., pp. 268–283, 2013.
- [56] Kostich, M., Flick, R., Martinson, J., "Comparing predicted estrogen concentrations with measurements in US waters," *Environ. Pollut.* 178, 271–277, 2013.
- [57] Muhammad Adeel, Xiaoming Song, Yuanyuan Wang, Dennis Francis, Yuesuo Yang, "Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review," *Environment International*, Volume 99, Pages 107-119, 2017.
- [58] Baronti, C., Curini, R., D'Ascenzo, G., Di Corcia, A., Gentili, A., Samperi, R., "Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water," *Environmental science & technology* 34(24), 5059-5066, 2000.
- [59] Carballa M, Omil F, Lema JM, Llompart Ma, García-Jares C, Rodríguez I, Gómez M, Ternes T., "Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant," *Water research*, 38:2918-26, 2004.
- [60] Rocha, M.J., Madureira, T.V., Venade, C.S., Martins, I., Campos, J., Rocha, E., "Presence of estrogenic endocrine disruptors in three European estuaries in Northwest Iberian Peninsula (Portugal)," *Toxicological & Environmental Chemistry* 101(3-6), 244-264, 2019.
- [61] Johnson DR, Helbling DE, Lee TK, Park J, Fenner K, Kohler H-PE, Ackermann M., "Association of biodiversity with the rates of micropollutant biotransformations among full-scale wastewater treatment plant communities," *Applied and environmental microbiology*, 81:666-75, 2015.
- [62] Sami N, Fatma T., "Studies on estrone biodegradation potential of cyanobacterial species," *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 17:576-82, 2019.
- [63] Adeel M, Song X, Wang Y, Francis D, Yang Y., "Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review," *Environment international*, 2017;99:107-19, 2017.
- [64] Ankley GT, Feifarek D, Blackwell B, Cavallin JE, Jensen KM, Kahl MD, Poole S, Randolph E, Saari T, Villeneuve DL., "Re-evaluating the significance of estrone as an environmental estrogen," *Environmental science & technology*, 51:4705-13, 2017.

- [65] de Oliveira ME, Barroso BL, de Almeida J, Moraes MLL, de Arruda Rodrigues C., "Photoelectrocatalytic degradation of 17 α -ethinylestradiol and estrone under UV and visible light using nanotubular oxide arrays grown on Ti-0.5 wt% W," *Environmental Research*, 191:110044, 2020.
- [66] Chen C-Y, Wen T-Y, Wang G-S, Cheng H-W, Lin Y-H, Lien G-W., "Determining estrogenic steroids in Taipei waters and removal in drinking water treatment using high-flow solid-phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry," *Science of the total environment*, 378:352-65, 2007.
- [67] Sornalingam K, McDonagh A, Zhou JL., "Photodegradation of estrogenic endocrine disrupting steroidal hormones in aqueous systems: progress and future challenges," *Science of the Total Environment*, 550:209-24.rna, 2016.
- [68] Moreira FC, Boaventura RA, Brillas E, Vilar VJ., "Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters," *Applied Catalysis B: Environmental*, 202:217-61, 2017.
- [69] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Ferro-García MÁ, Prados-Joya G, Ocampo-Pérez R., "Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review," *Chemosphere*, 93:1268-87, 2013.
- [70] Flores N, Sires I, Rodríguez RM, Centellas F, Cabot PL, Garrido JA, Brillas E., "Removal of 4-hydroxyphenylacetic acid from aqueous medium by electrochemical oxidation with a BDD anode: mineralization, kinetics and oxidation products," *Journal of electroanalytical Chemistry*, 793:58-65, 2017.
- [71] Martínez-Huitle CA, Rodrigo MA, Sirés I, Scialdone O., "Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review," *Chemical reviews*, 115:13362-407, 2015.
- [72] Özcan A, Şahin Y, Koparal AS, Oturan MA., "Propham mineralization in aqueous medium by anodic oxidation using boron-doped diamond anode: influence of experimental parameters on degradation kinetics and mineralization efficiency," *Water research*, 42:2889-98, 2008.
- [73] Calzadilla W, Espinoza LC, Diaz-Cruz MS, Sunyer A, Aranda M, Peña-Farfal C, Salazar R., "Simultaneous degradation of 30 pharmaceuticals by anodic oxidation: Main intermediaries and by-products," *Chemosphere*, 269:128753, 2021.
- [74] Martinez-Huitle CA, Ferro S., "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes," *Chemical society reviews*, 35:1324-40, 2006.
- [75] Dirany A, Sirés I, Oturan N, Oturan MA., "Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water," *Chemosphere*, 81:594-2, 2010.
- [76] García-Montoya MF, Gutiérrez-Granados S, Alatorre-Ordaz A, Galindo R, Ornelas R, Peralta-Hernández JM., "Application of electrochemical/BDD process for the treatment wastewater effluents containing pharmaceutical compounds," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31:238-43, 2015.

- [77] Sopaj F, Rodrigo MA, Oturan N, Podvorica FI, Pinson J, Oturan MA., "Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin, *Chemical Engineering Journal*, 262:286-94, 2015.
- [78] Lan Y, Coetsier C, Causserand C, Serrano KG., "On the role of salts for the treatment of wastewaters containing pharmaceuticals by electrochemical oxidation using a boron doped diamond anode," *Electrochimica Acta*, 231:309-18, 2017.
- [79] J. Corcoran, M.J. Winter, C.R. Tyler, "Pharmaceuticals in the aquatic environment: a critical review of the evidence for health effects in fish *Crit. Rev. Toxicol.*, 40 (4), pp. 287-304, 2010.
- [80] R.A. Mole, B.W. Brooks, "Global scanning of selective serotonin reuptake inhibitors: occurrence, wastewater treatment and hazards in aquatic systems," *Environ Pollut.*, 250, pp. 1019-1031, 2019.
- [81] L.J.G. Silva, C.M. Lino, L.M. Meisel, A. Pena, "Selective serotonin re-uptake inhibitors (SSRIs) in the aquatic environment: an ecopharmacovigilance approach, *Sci. Total Environ.*, 437, pp. 185-195, 2012.
- [82] B.D. Blair, J.P. Crago, C.J. Hedman, R.D. Klaper, "Pharmaceuticals and personal care products found in the Great Lakes above concentrations of environmental concern," *Chemosphere*, 93 (9), pp. 2116-2123, 2013.
- [83] De Abreu, Murilo Sander, G. Koakoski, D. Ferreira, T. Acosta Oliveira, J.G. Santos Da Rosa, D. Gusso, L.J.G.J.G. Barcellos, "Diazepam and fluoxetine decrease the stress response in zebrafish," *PLoS ONE*, 9 (7), pp. 1-6, 2014.
- [84] Murilo S. Abreu, A.C.V.V. Giacomini, A.V. Kalueff, L.J.G. Barcellos, "The smell of "anxiety": behavioral modulation by experimental anosmia in zebrafish," *Physiol Behav.*, 157, pp. 67-71, 2016.
- [85] Murilo S. Abreu, A.C.V. Giacomini, D. Gusso, J.G.S. Rosa, G. Koakoski, F. K alichak, L.J.G. Barcellos Acute exposure to waterborne psychoactive drugs attract zebrafish," *Comp Biochem Physiol Part C Toxicol, Pharmacol.*, 179, pp. 37-43, 2016.
- [86] M.D. McDonald, "An AOP analysis of selective serotonin reuptake inhibitors (SSRIs) for fish, *Comparative Biochemistry and Physiology Part - C: Toxicology and Pharmacology*, 197, pp. 19-31, 2017.
- [87] V.L. Winder, P.L. Pennington, M.W. Hurd, E.F. Wirth, "Fluoxetine effects on sheepshead minnow (*Cyprinodon variegatus*) locomotor activity," *J. Environ. Sci. Health B*, 47 (1), pp. 51-58, 2012.
- [88] A.L. Batt, M.S. Kostich, J.M. Lazorchak, "Analysis of ecologically relevant pharmaceuticals in wastewater and surface water using selective solid-phase extraction and UPLC-MS/MS," *Anal. Chem.*, 80, pp. 5021-5030, 2018.
- [89] Daniela Correiaa, Inês Domingues, Melissa Faria, Miguel Oliveira, "Effects of fluoxetine on fish: What do we know and where should we focus our efforts in the future ?" *Science of the Total Environment*, 857,159486, 2023.

- [90] R.A. Mole, B.W. Brooks, "Global scanning of selective serotonin reuptake inhibitors: occurrence, wastewater treatment and hazards in aquatic systems," *Environ Pollut.*, 250, pp. 1019-1031, 2019.
- [91] N.O.de Farias, D. Sousa-Moura, R.C.S. de Oliveira, M.A.C. Rodrigues, T.S. Andrade, R.C.S.de R. Oliveira, C.K. Grisolia, "Exposure to low concentration of fluoxetine affects development, behaviour and acetylcholinesterase activity of zebrafish embryos," *Comparative Biochemistry and Physiology Part – C Toxicology and Pharmacology*, 215, 2018.
- [92] C. Hiemke, S. Härtter, "Pharmacokinetics of selective serotonin reuptake inhibitors *Pharmacol., Ther.*, 85, pp. 11-28, 2000.
- [93] Wang, C., Niu, J., Yin, L., Huang, J., Hou, L.-A., "Electrochemical degradation of fluoxetine on nanotube array intercalated anode with enhanced electronic transport and hydroxyl radical production," *Chemical Engineering Journal* 346, 662-671, 2018.
- [94] Garrido, E.M., Garrido, J., Calheiros, R., Marques, M.P.M., Borges, F., "Fluoxetine and norfluoxetine revisited: new insights into the electrochemical and spectroscopic properties," *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(36), 9934-9944, 2009.
- [95] Serna-Galvis, E.A., Silva-Agredo, J., Giraldo-Aguirre, A.L., Torres-Palma, R.A., "Sonochemical degradation of the pharmaceutical fluoxetine: effect of parameters, organic and inorganic additives and combination with a biological system," *Science of the Total Environment*, 524, 354-360, 2015.
- [96] Brazón, E.M., Piccirillo, C., Moreira, I., Castro, P., "Photodegradation of pharmaceutical persistent pollutants using hydroxyapatite-based materials," *Journal of Environmental Management*, 182, 486-495, 2016.
- [97] Kwon, J.W., Armbrust, K.L., "Laboratory persistence and fate of fluoxetine in aquatic environments," *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 25(10), 2561-2568, 2006.
- [98] Christensen, A.M., Markussen, B., Baun, A., Halling-Sørensen, B., "Probabilistic environmental risk characterization of pharmaceuticals in sewage treatment plant discharges," *Chemosphere* 77(3), 351-358, 2009.
- [99] Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., "Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999– 2000: A national reconnaissance," *Environmental science & technology* 36(6), 1202-1211, 2002.
- [100] Mishra, P., Gong, Z., Kelly, B.C., "Assessing biological effects of fluoxetine in developing zebrafish embryos using gas chromatography-mass spectrometry based metabolomics," *Chemosphere*, 188, 157-167, 2017.
- [101] Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S., Fava, F., "Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation," *New biotechnology*, 32(1), 147-156, 2015.

- [102] Fekadu, S., Alemayehu, E., Dewil, R., Van der Bruggen, B., 2019. Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge. *Science of the total Environment* 654, 324-337.
- [103] Wan, Y., Tran, T.M., Nguyen, V.T., Wang, A., Wang, J., Kannan, K., “Neonicotinoids, fipronil, chlorpyrifos, carbendazim, chlorotriazines, chlorophenoxy herbicides, bentazon, and selected pesticide transformation products in surface water and drinking water from northern Vietnam,” *Science of the Total Environment*, 750, 141507, 2021.
- [104] Grandclément, C., Seyssiecq, I., Piram, A., Wong-Wah-Chung, P., Vanot, G., Tiliacos, N., Roche, N., Doumenq, P., “From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: a review,” *Water research* 111, 297-317, 2017.
- [105] Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., “A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment,” *Science of the total environment*, 473, 619-641, 2014.
- [106] Tran, N.H., Reinhard, M., Gin, K.Y.-H., “Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review,” *Water research*, 133, 182-207, 2018.
- [107] Vieira, W.T., de Farias, M.B., Spaolonzi, M.P., da Silva, M.G.C., Vieira, M.G.A., “Removal of endocrine disruptors in waters by adsorption, membrane filtration and biodegradation. A review,” *Environ Chem. Lett.*, 18 (4), 1113–1143, 2020.
- [108] Salgueiro-Gosnzález, N., Turnes-Carou, I., Viñas-Diéguez, L., Muniategui-Lorenzo, S., López-Mahía, P., Prada-Rodríguez, D., “Occurrence of endocrine disrupting compounds in five estuaries of the northwest coast of Spain: Ecological and human health impact,” *Chemosphere*, 131, 241-247, 2015.
- [109] Kargı, F., Pamukoglu, M.Y., “Adsorbent supplemented biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation,” *Bioresour Technol*, 94 (3), 285–29, 2004.
- [110] Rivera-Utrilla, J., Ocampo-Pérez, R., Méndez-Díaz, J.D., Sánchez-Polo, M., “Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies—A review, *J. Environ. Manag.*, 109, 164–178, 2012.
- [111] Gao, X., Kang, S., Xiong, R., Chen, M., “Environment-friendly removal methods for endocrine disrupting chemicals,” *Sustainability*, 12 (18), 7615, 2020.
- [112] Zamri, M.F.M.A., Bahru, R., Pramanik, S.K., Fattah, I.M.R., “Treatment strategies for enhancing the removal of endocrine-disrupting chemicals in water and wastewater systems,” *Journal of Water Process Engineering*, 41, 102017, 2021.
- [113] Fukuhara, T., Iwasaki, S., Kawashima, M., Shinohara, O., Abe, I., “Adsorbability of estrone and 17 β -estradiol in water onto activated carbon, *Water research*, 40(2), 241-248, 2006.

- [114] Nakanishi, A., Tamai, M., Kawasaki, N., Nakamura, T., Tanada, S., "Adsorption characteristics of bisphenol A onto carbonaceous materials produced from wood chips as organic waste," *Journal of colloid and interface science*, 252(2), 393-396, 2002.
- [115] Snyder, S.A., Adham, S., Redding, A.M., Cannon, F.S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E.C., Yoon, Y., "Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals," *Desalination*. 202(1-3), 156-181, 2007.
- [116] Liu, Z.-h., Kanjo, Y., Mizutani, S., "Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment—physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: a review," *Science of the total environment*, 407(2), 731-748, 2009.
- [117] Madsen, H.T., "Membrane filtration in water treatment—removal of micropollutants, *Chemistry of advanced environmental purification processes of water*," Elsevier, pp. 199-248, 2014.
- [118] Si, X., Hu, Z., Huang, S., "Combined process of ozone oxidation and ultrafiltration as an effective treatment technology for the removal of endocrine-disrupting chemicals," *Applied Sciences*, 8(8), 1240, 2018.
- [119] Van der Bruggen, B., "Fundamental Modeling of Membrane Systems," *Membrane and Process Performance*, Elsevier, 2018.
- [120] Joss, A., Zabczynski, S., Göbel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., McArdell, C.S., Ternes, T.A., Thomsen, A., Siegrist, H., "Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme," *Water research*, 40(8), 1686-1696, 2006.
- [121] Fischer, K., Majewsky, M., "Cometabolic degradation of organic wastewater micropollutants by activated sludge and sludge-inherent microorganisms," *Applied microbiology and biotechnology*, 98(15), 6583-6597, 2014.
- [122] Hu, J.Y., Aizawa, T., Ookubo, S., "Products of aqueous chlorination of BPA and their estrogenic activity," *Environ. Sci. Technol.*, 36 (9), 1980–1987, 2002.
- [123] Noutsopoulos, C., Koumaki, E., Mamais, D., Nika, M.C., Bletsou, A.A., Thomaidis, N.S., "Removal of endocrine disruptors and non-steroidal anti-inflammatory drugs through wastewater chlorination: the effect of pH, total suspended solids and humic acids and identification of degradation by-products. *Chemosphere*, 119, S109–S114, 2015.
- [124] Mvula, E., von Sonntag, C., "Ozonolysis of phenols in aqueous solution," *Org. Biomol. Chem.*, 1 (10), 1749–1756, 2003.
- [125] Lee, J., Park, H., Yoon, J., "Ozonation characteristics of BPA in water, *Environ. Technol.*, 24 (2), 241–248, 2003.
- [126] Meunier, N., Drogui, P., Montané, C., Hausler, R., Blais, J.F., Mercier, G., "Heavy metals removal from acidic and saline soil leachate using either electrochemical coagulation or chemical precipitation," *J. Environ. Eng.*, 132 (5), 545–554, 2006.
- [127] Brillas, E., Martínez-Huitle, C.A., "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review," *Appl. Catal. B.*, 166, 603–643, 2015.

- [128] Cook, M.M., Symonds, E.M., Gerber, B., Hoare, A., Van Vleet, E.S., Breitbart, M., "Removal of six estrogenic endocrine-disrupting compounds (EDCs) from municipal wastewater using aluminum electrocoagulation, Water, 8 (4), 128, 2016.
- [129] Sirés, I., Brillas, E., "Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review," Environ. Int., 40, 212–229, 2012.
- [130] Frontistis, Z., Antonopoulou, M., Venieri, D., Konstantinou, I., Mantzavinos, D., "Boron-doped diamond oxidation of amoxicillin pharmaceutical formulation: statistical evaluation of operating parameters, reaction pathways and antibacterial activity," J. Environ. Manag., 195, 100–109, 2017.
- [131] Antonin, V.S., Santos, M.C., Garcia-Segura, S., Brillas, E., "Electrochemical incineration of the antibiotic ciprofloxacin in sulfate medium and synthetic urine matrix," Water Res, 83, 31–41, 2015.
- [132] Khataee, A., Fazli, A., Zakeri, F., Joo, S.W., "Synthesis of a high-performance Z- scheme 2D/2D WO₃@ CoFe-LDH nanocomposite for the synchronic degradation of the mixture azo dyes by sonocatalytic ozonation process," J. Ind. Eng. Chem., 89, 301–315, 2020.
- [133] Miao, H., Tao, W., "The mechanisms of ozonation on cyanobacteria and its toxins removal," Separ. Purif. Technol., 66 (1), 187–193, 2009.
- [134] Ahmadi, A., Zarei, M., Hassani, A., Ebratkhahan, M., Olad, A., "Facile synthesis of iron (II) doped carbonaceous aerogel as a three-dimensional cathode and its excellent performance in electro-Fenton degradation of ceftazidime from water solution," Separ. Purif. Technol., 119559, 2021.
- [135] Mandal, T., Maity, S., Dasgupta, D., Datta, S., "Advanced oxidation process and biotreatment: their roles in combined industrial wastewater treatment," Desalination, 250 (1), 87–94, 2010.
- [136] Dos Santos, A.J., Brillas, E., Cabot, P.L., Sirés, I., "Simultaneous persulfate activation by electrogenerated H₂O₂ and anodic oxidation at a boron-doped diamond anode for the treatment of dye solutions," Sci. Total Environ, 747, 141541, 2020.
- [137] Oturan, M.A., "Outstanding performances of the BDD film anode in electro-Fenton process: applications and comparative performance," Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 25 (3), 100925, 2021.
- [138] Korkmaz, S., Kariper, I.A., Karaman, O., Karaman, C., "The production of rGO/RuO₂ aerogel supercapacitor and analysis of its electrochemical performances," Ceram. Int., 47 (24), 34514–34520, 2021.
- [139] Palma-Goyes, R.E., Silva-Agreto, J., Vazquez-Arenas, J., Romero-Ibarra, I., Torres- Palma, R.A., "The effect of different operational parameters on the electrooxidation of indigo carmine on Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₃," J. Environ. Chem. Eng., 6 (2), 3010–3017, 2018.
- [140] Jojoa-Sierra, S.D., Silva-Agreto, J., Herrera-Calderon, E., Torres-Palma, R.A., "Elimination of the antibiotic norfloxacin in municipal wastewater, urine and seawater by electrochemical oxidation on IrO₂ anodes," Sci. Total Environ, 575, 1228–1238, 2017.

- [141] Wu, W., Huang, Z.-H., Lim, T.-T., “Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water,” *Appl. Catal. Gen.*, 480, 58–78, 2014.
- [142] Chong Wang, Junfeng Niu, Lifeng Yin., “Electrochemical degradation of fluoxetine on nanotube array intercalated anode with enhanced electronic transport and hydroxyl radical production,” *Chemical Engineering Journal* Volume, 346, Pages 662-671, 2018.
- [143] Mukhopadhyay A, Pradhan KK, Samanta R., “Development and Validation of an UV-Spectrophotometric Method for the Estimation of Fluoxetine in Pure and Tablet Dosage Forms,” *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 5:3418, 2014.
- [144] Ali SA, Nerkar S, Baig M, Anees M., ”Determination of Fluoxetine and Zonisamide by UV Spectrophotometric method,” *Journal of Medicinal Chemistry and Drug Discovery*, 438-44, 2015.
- [145] Kumar A, Jain SK. “Development and validation of uv-spectroscopy based stability indicating method for the determination of fluoxetine hydrochloride,” *Analytical chemistry letters*, 6:894-902, 2016.
- [146] Tantawy MA, Hassan NY, Elragehy NA, Abdelkawy M., “Simultaneous determination of olanzapine and fluoxetine hydrochloride in capsules by spectrophotometry, TLC-spectrodensitometry and HPLC,” *Journal of advanced research*, 4:173-80, 2013.
- [147] Ali SA, Sonali Nerkar MSB, Imran M., “Determination of Fluoxetine and Zonisamide by UV Spectrophotometric method,” *Journal of Medicinal Chemistry and Drug Discovery*, 439-44, 2015.
- [148] Zhuo Q, Deng S, Yang B, Huang J, Yu G., “Efficient electrochemical oxidation of perfluorooctanoate using a Ti/SnO₂-Sb-Bi anode,” *Environmental Science & Technology*, 45:2973-9, 2011.
- [149] Yousefpour M., “Electrodeposition of TiO₂–RuO₂–IrO₂ coating on titanium substrate,” *Superlattices and microstructures*, 51:842-53, 2012.
- [150] Periyasamy, S.; Muthuchamy, M., “Electrochemical oxidation of paracetamol in water by graphite anode: Effect of pH, electrolyte concentration and current density,” *J. Environ. Chem. Eng.*, 6, 7358–7367, 2018.
- [151] Periyasamy S, Muthuchamy M., “Electrochemical oxidation of paracetamol in water by graphite anode: Effect of pH, electrolyte concentration and current density,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6:7358-67, 2018.
- [152] Adrian Enache T, Chiorcea-Paquim A-M, Fatibello-Filho O, Oliveira-Brett AM., “Hydroxyl radicals electrochemically generated in situ on a boron-doped diamond electrode,” *Electrochemistry communications*, 11:1342-5, 2009.
- [153] Kim M-K, Zoh K-D., “Occurrence and removals of micropollutants in water environment,” *Environmental Engineering Research*, 21:319-32, 2016.
- [154] Turan NB, Çağlak A, Bakirdere S, Engin GÖ., “Removal of selected micropollutants from synthetic wastewater by electrooxidation using oxidized titanium and graphite electrodes, *CLEAN–Soil, Air, Water*, 48:1900378, 2020.

- [155] Panizza M, Cerisola G., "Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants," *Chemical reviews*, 109:6541-69, 2009.
- [156] Lin H, Niu J, Xu J, Li Y, Pan Y., "Electrochemical mineralization of sulfamethoxazole by Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂ anode: kinetics, reaction pathways, and energy cost evolution," *Electrochimica Acta.*, 97:167-74, 2013.
- [157] Asaithambi P, Govindarajan R, Yesuf MB, Alemayehu E., "Removal of color, COD and determination of power consumption from landfill leachate wastewater using an electrochemical advanced oxidation processes," *Separation and Purification Technology*, 233:115935, 2020.
- [158] Nagarajan AM, Subramanian A, Gobinathan KP, Mohanakrishna G, Sivagami K., "Electrochemical-based approaches for the treatment of pharmaceuticals and personal care products in wastewater," *Journal of Environmental Management*, 344:118385, 2023.
- [159] Lin H, Niu J, Ding S, Zhang L., "Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by Ti/SnO₂-Sb, Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ and Ti/SnO₂-Sb/MnO₂ anodes," *Water research*, 46:2281-9, 2012.
- [160] Xu L, Wu D, Liu W, Xu X, Cao G., "Comparative performance of green rusts generated in Fe⁰-electrocoagulation for Cd²⁺ removal from high salinity wastewater: mechanisms and optimization," *Journal of environmental management*, 237:495-503, 2019.
- [161] Niu J, Li Y, Shang E, Xu Z, Liu J., "Electrochemical oxidation of perfluorinated compounds in water," *Chemosphere*, 146:526-38, 2016.
- [162] Maldonado S, Rodrigo M, Cañizares P, Roa G, Barrera C, Ramirez J, Sáez C., "On the degradation of 17- β estradiol using boron doped diamond electrodes," *Processes*, 8:710, 2020.
- [163] Reis R, Dhawle R, Du Pasquier D, Tindall AJ, Frontistis Z, Mantzavinos D, de Witte P, Cabooter D., "Electrochemical degradation of 17 α -ethinylestradiol: Transformation products, degradation pathways and in vivo assessment of estrogenic activity," *Environment International*, 176:107992, 2023.
- [164] Jiang, C., Zhang, J., "Progress and prospect in electro-Fenton process for wastewater treatment, *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 8, 1118-1125, 2007.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Makaleler

1. Makale 1: Hanife Sari Erkan, Deniz Kaska, Narin Kara & Guleda Onkal Engin. Fluoxetine removal by anodic oxidation using different anode materials and graphite cathode. Environmental Technology, 2024. DOI: 10.1080/09593330.2024.2304660
2. Makale 2: Hanife Sari Erkan, Narin Kara, Deniz Kaska & Guleda Onkal Engin. Estrone removal by anodic oxidation using different mixed metal oxide anodes and graphite cathode. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2024. DOI: 10.1080/03067319.2024.2379620

