

**HİBRİT ALÜMİNYUM-DEMİR ELEKTROTLAR KULLANILARAK
TETRASİKLİN ANTİBİYOTİĞİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN
ELEKTROKOAGÜLASYON İLE GİDERİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MELTEM GÖKTAŞ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
ARALIK-2020**

**HİBRİT ALÜMİNYUM-DEMİR ELEKTROTLAR KULLANILARAK
TETRASİKLİN ANTİBİYOTİĞİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN
ELEKTROKOAGÜLASYON İLE GİDERİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MELTEM GÖKTAŞ
0000-0003-1373-8381**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**Danışman
PROF. DR. BAHADIR KÜRŞAD KÖRBAHTİ
0000-0002-8999-6427**

**MERSİN
ARALIK – 2020**

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
 - Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
 - Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
 - Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi
- beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

15/12/2020

İmza / Signature


Meltem GÖKTAŞ

ÖZET

HİBRİT ALÜMİNYUM-DEMİR ELEKTROTLAR KULLANILARAK TETRASİKLİN ANTİBİYOTİĞİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN ELEKTROKOAGÜLASYON İLE GİDERİLMESİ

Son yıllarda yaygın olarak kullanılan antibiyotiklerin çevrede kalıntıları tespit edildiğinden antibiyotikler kirletici olarak tanımlanmıştır. Antibiyotik kalıntıları hem insan sağlığı üzerinde hem de çevre üzerinde riskler oluşturmaktadır. Bu riskleri ortadan kaldırmak için antibiyotiklerin çeşitli arıtım yöntemleri geliştirilmektedir. Bu çalışmada hibrit alüminyum-demir elektrotlar kullanılarak tetrasiklin antibiyotiğinin sulu çözeltilerden elektrokoagülasyon ile giderilmesi araştırılmıştır. Tetrasiklin antibiyotiğinin elektrokoagülasyon yöntemi ile giderilmesi, NaCl elektroliti varlığında, alüminyum-alüminyum (Al-Al), alüminyum-demir (Al-Fe) ve demir-demir (Fe-Fe) elektrot tipi kullanılarak kesikli elektrokimyasal reaktörde araştırılmıştır. 200-1000 mg/L tetrasiklin başlangıç derişimi, 2-10 g/L elektrolit derişimi, 4-20 mA/cm² akım yoğunluğu ve 20-60°C reaksiyon sıcaklığı aralığındaki işletim parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Optimum işletim koşulları cevap yüzey yöntemi (RSM) kullanılarak Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot konfigürasyonları için tetrasiklin başlangıç derişimi 800 mg/L, elektrolit derişimi 6 g/L, akım yoğunluğu 8 mA/cm² ve reaksiyon sıcaklığı 40°C olarak belirlenmiştir. Tetrasiklin antibiyotiğinin sulu çözeltilerden elektrokoagülasyon ile gideriminde gerçekleşen reaksiyonun kinetik çalışması tetrasiklin derişimi ve KOİ derişimi temelinde gerçekleştirilmiştir. Tetrasiklin derişimi temelinde integral yöntemiyle belirlenen birinci dereceden reaksiyon hızı denklemi ile reaksiyon hız sabiti Al-Al elektrot tipi için 0.3239 min⁻¹, Al-Fe elektrot tipi için 0.3741 min⁻¹ ve Fe-Fe elektrot tipi için 0.3097 min⁻¹ olarak hesaplanmıştır. KOİ derişimi temelinde integral yöntemiyle belirlenen ikinci dereceden reaksiyon hızı denklemi ile reaksiyon hız sabiti Al-Al elektrot tipi için 5×10⁻⁴ Lmg⁻¹min⁻¹, Al-Fe elektrot tipi için 4×10⁻⁴ Lmg⁻¹min⁻¹ ve Fe-Fe elektrot tipi için 3×10⁻⁴ Lmg⁻¹min⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Tetrasiklin, Atıksu arıtımı, Elektrokoagülasyon, Hibrit elektrot, Alüminyum elektrot, Demir elektrot.

Danışman: Prof. Dr. Bahadır Kürşad Körbahti, Mersin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

REMOVAL OF TETRACYCLINE ANTIBIOTIC FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ELECTROCOAGULATION USING HYBRID ALUMINUM-IRON ELECTRODES

In recent years, the residues of antibiotics, which are widely used, have been detected in the environment, and however, antibiotics have been identified as contaminants. Antibiotic residues pose risks to both human health and the environment. Various treatment methods of antibiotics have been developed to eliminate these risks. In this study, the removal of tetracycline antibiotic from aqueous solutions by electrocoagulation was investigated using hybrid aluminum-iron electrodes. The elimination of tetracycline antibiotic by electrocoagulation method was investigated in a batch electrochemical reactor using aluminum-aluminum (Al-Al), aluminum-iron (Al-Fe) and iron-iron (Fe-Fe) electrode type in the presence of NaCl electrolyte. The effects of operating parameters were investigated in the range of 200-1000 mg/L tetracycline initial concentration, 2-10 g/L electrolyte concentration, 4-20 mA/cm² current density and 20-60°C reaction temperature were investigated. The optimum operating conditions were determined using the response surface methodology (RSM) such as tetracycline initial concentration 800 mg/L, electrolyte concentration 6 g/L, current density 8 mA/cm² and reaction temperature 40°C for Al-Al, Al-Fe and Fe-Fe electrode configurations. The kinetic study of the reaction in the elimination of tetracycline antibiotic from aqueous solutions by electrocoagulation was carried out on the basis of tetracycline concentration and COD concentration. The first order reaction rate equation was determined by integral method based on tetracycline concentration and the reaction rate constant was calculated as 0.3239 min⁻¹ for Al-Al electrode type, 0.3741 min⁻¹ for Al-Fe electrode type and 0.3097 min⁻¹ for Fe-Fe electrode type. The second order reaction rate equation was determined by integral method based on COD concentration and reaction rate constant was calculated as 5×10⁻⁴ Lmg⁻¹min⁻¹ for Al-Al electrode type, 4×10⁻⁴ Lmg⁻¹min⁻¹ and Fe-Fe electrode type for Al-Fe electrode type 3×10⁻⁴ Lmg⁻¹min⁻¹.

Keywords: Tetracycline, Wastewater treatment, Electrocoagulation, Hybrid electrode, Aluminum electrode, Iron electrode.

Advisor: Prof. Dr. Bahadır Kürşad Körbahti, Department of Chemical Engineering, Mersin University, Mersin.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam boyunca değerli fikirleriyle beni destekleyen, kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici olan, desteğini ve hoşgörüsünü hep yanımda hissettiğim tez danışmanım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Bahadır Kürşad KÖRBAHTİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Manevi desteklerini ve ilgilerini hiçbir zaman esirgemeyen başta Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ayla ÖZER olmak üzere, tüm saygıdeğer Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine teşekkür ederim.

Bu çalışma kapsamında Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (BAP) 2019-3-TP2-3823 nolu bu projeyi destekledikleri için teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca her koşulda desteklerini hissettiğim yakınlarım ve tüm arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca bugünlere gelmemde maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olduklarını hissettiğim çok değerli olan sevgili aileme en içten bir şekilde teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ONAY	iii
ETİK BEYAN	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. Antibiyotikler	3
2.2. Tetrasiklinler	6
2.3. Antibiyotik Kalıntılarının Çevresel Etkileri	7
2.4. Elektrokimya	9
2.5. Elektrokimyasal Arıtım	11
2.5.1.Elektrooksidasyon.....	12
2.5.2.Elektroflotasyon	12
2.5.3. Elektrokoagülasyon.....	14
2.6. Elektrokimyasal Arıtımı Etkileyen Parametreler	15
2.7. Literatürde Elektrokimyasal Yöntemler Kullanılarak Antibiyotik Kalıntılarının Giderimi İle İlgili Yapılan Çalışmalar	17
2.8. Cevap Yüzey Yöntemi.....	22
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	24
3.1. Deneylerin Planlanması	24
3.2. Elektrokimyasal Reaktör Sistemi.....	24
3.3. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	25
3.4. Analizler	26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	28
4.1. İşletim Parametrelerinin Etkisi.....	32
4.1.1. Tetrasiklin Başlangıç Derişiminin Etkisi	32
4.1.2.Elektrolit Derişiminin Etkisi	35
4.1.3.Akım Yoğunluğunun Etkisi	38
4.1.4. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi	41

4.2. İşletim Parametrelerinin Cevap Yüzey Yöntemi İle Optimizasyonu	46
4.2.1. KOİ Giderimi Cevap Yüzey Modeli	47
4.2.2. Tetrasiklin Giderimi Cevap Yüzey Modeli	54
4.2.3. pH Cevap Yüzey Modeli.....	60
4.2.4. pH Değişimi Cevap Yüzey Modeli	67
4.2.4. Enerji Tüketimi Cevap Yüzey Modeli	74
4.3. Optimum İşletim Koşullarının Belirlenmesi.....	81
4.4. Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi	84
4.4.1. Tetrasiklin Gideriminin Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi	84
4.4.2. KOİ Gideriminin Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi	90
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	98
KAYNAKLAR.....	100
ÖZGEÇMİŞ	109

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Tetrasiklin bileşiklerinin fonksiyonel gruplar	7
Tablo 3. 1. Deney Tasarımı.....	24
Tablo 4.1. Kesikli elektrokimyasal reaktör sisteminde Al-Al elektrotlar kullanılarak elde edilen deney sonuçları	29
Tablo 4.2. Kesikli elektrokimyasal reaktör sisteminde Al-Fe elektrotlar kullanılarak elde edilen deney sonuçları	30
Tablo 4.3. Kesikli elektrokimyasal reaktör sisteminde Fe-Fe elektrotlar kullanılarak elde edilen deney sonuçları	31
Tablo 4.4. Literatürde farklı antibiyotiklerin demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyonla giderimi çalışmalarında elde edilen sonuçlar	44
Tablo 4.5. Al-Al için optimum işletim koşullarında gerçekleştirilen deney sonuçlarının RSM modeli ile karşılaştırılması	83
Tablo 4.6. Al-Fe için optimum işletim koşullarında gerçekleştirilen deney sonuçlarının RSM modeli ile karşılaştırılması	84
Tablo 4.7. Fe-Fe için optimum işletim koşullarında gerçekleştirilen deney sonuçlarının RSM modeli ile karşılaştırılması	84
Tablo 4.8. Tetrasiklin derişimi temelinde reaksiyon derecelerin 0, 1 ve 2 olduğu durumlar için elde edilen regresyon katsayıları ve reaksiyon hız sabitleri	86
Tablo 4.9. KOİ derişimi temelinde reaksiyon derecelerin 0, 1 ve 2 olduğu durumlar için elde edilen regresyon katsayıları ve reaksiyon hız sabitleri.....	92
Tablo 4.10. Reaksiyon kinetiği sonucunda elde edilen reaksiyon dereceleri ve reaksiyon hız sabitleri.....	96
Tablo 4.11. Literatürde farklı çalışmalar için elde edilen reaksiyon derecesi, regresyon katsayısı ve reaksiyon hız sabiti değerleri ile çalışmada belirlenen reaksiyon kinetiği değerlerinin karşılaştırılması.....	96

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Antibiyotik keşfinin tarihi ve antibiyotik direnci gelişimi	3
Şekil 2.2. Etki mekanizmalarına göre antibiyotiklerin sınıflandırılması	4
Şekil 2.3. Tetrasiklin antibiyotiğinin moleküler yapısı	6
Şekil 2.4. Çevrede antibiyotik kalıntılarının kaynakları	8
Şekil 2.5. Antibiyotiklerin, ARB ve ARG'lerin atıksu arıtım tesislerine ve ardından su ortamlarına giden ana yolunu gösteren şematik diyagram	9
Şekil 2.6. Elektrokimyasal hücre	10
Şekil 2.7. Elektrooksidasyon prosesinde doğrudan ve dolaylı oksidasyon mekanizmalarının şematik gösterimi	12
Şekil 2.8. Elektroflotasyon işleminin şematik diyagramı	13
Şekil 2.9. Elektrokoagülasyon mekanizması	14
Şekil 2.10. Elektrot bağlantılarının farklı konfigürasyonları.....	15
Şekil 2.11. Üç faktörlü (k=3) için merkezi kompozit tasarımı	23
Şekil 3.1. Kesikli elektrokimyasal reaktör sistemi	25
Şekil 3.2. Shimadzu Prominence LC-20AD sıvı kromatografi cihazı	26
Şekil 4.1. Tetrasiklin derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi (T=40°C, J=12 mA/cm ² , [NaCl]= 6 g/L, t=60 dk)	32
Şekil 4.2. Tetrasiklin derişiminin tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi (T=40°C,.....	33
Şekil 4.3. Tetrasiklin derişiminin pH değişimi üzerindeki etkisi (T=40°C, J=12 mA/cm ² , [NaCl]= 6 g/L, t=60 dk).....	34
Şekil 4.4. Tetrasiklin derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi (T=40°C, J=12 mA/cm ² , [NaCl]= 6 g/L, t=60 dk)	35
Şekil 4.5. Elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi (T=40°C, J=12 mA/cm ² , C ₀ = 600 mg/L, t=60 dk).....	35
Şekil 4.6. Elektrolit derişiminin tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi (T=40°C, J=12 mA/cm ² , C ₀ = 600 mg/L, t=60).....	36
Şekil 4.7. Elektrolit derişiminin pH değişimi üzerindeki etkisi (T=40°C, J=12 mA/cm ² , C ₀ = 600 mg/L, t=60 dk).....	37
Şekil 4.8. Elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi (T=40 °C, J=12 mA/cm ² , C ₀ = 600 mg/L, t=60 dk).....	37
Şekil 4.9. Akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi (T=40 °C, [NaCl]=6 g/L, C ₀ = 600 mg/L, t=60)	38
Şekil 4.10. Akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi (T=40 °C, [NaCl]=6 g/L, C ₀ = 600 mg/L, t=60).....	39

Şekil 4.11. Akım yoğunluğunun pH değişimi üzerindeki etkisi ($T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{NaCl}]=6\text{ g/L}$, $C_0= 600\text{ mg/L}$, $t=60\text{ dk}$).....	40
Şekil 4.12. Akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($T=40^{\circ}\text{C}$, $[\text{NaCl}]=6\text{ g/L}$, $C_0= 600\text{ mg/L}$, $t=60\text{ dk}$).....	41
Şekil 4.13. Reaksiyon sıcaklığının KOİ giderimi üzerindeki etkisi ($J=12\text{ mA/cm}^2$, $[\text{NaCl}]=6\text{ g/L}$, $C_0= 600\text{ mg/L}$, $t=60\text{ dk}$).....	41
Şekil 4.14. Reaksiyon sıcaklığının tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi ($J=12\text{ mA/cm}^2$, $[\text{NaCl}]=6\text{ g/L}$, $C_0= 600\text{ mg/L}$, $t=60\text{ dk}$)	42
Şekil 4.15. Reaksiyon sıcaklığının pH değişimi üzerindeki etkisi ($J=12\text{ mA/cm}^2$, $[\text{NaCl}]=6\text{ g/L}$, $C_0= 600\text{ mg/L}$, $t=60\text{ dk}$).....	43
Şekil 4.16. Reaksiyon sıcaklığının enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($J=12\text{ mA/cm}^2$, $[\text{NaCl}]=6\text{ g/L}$, $C_0= 600\text{ mg/L}$, $t=60\text{ dk}$).....	44
Şekil 4.17. Deneysel ve hesaplanan KOİ giderimi ($R^2=0.9305$, $R^2_{\text{adj}} = 0.8867$, model kesinlik oranı= 21.2183)	47
Şekil 4.18. Al-Al elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi ($J = 12\text{ mA/cm}^2$, $T= 40^{\circ}\text{C}$, $t=60\text{ dakika}$).....	48
Şekil 4.19. Al-Al elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600\text{ mg/L}$, $T=40^{\circ}\text{C}$, $t=60\text{ dakika}$)	49
Şekil 4.20. Al-Al elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının KOİ giderimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600\text{ mg/L}$, $[\text{NaCl}]= 6\text{ g/L}$, $t=60\text{ dakika}$).....	49
Şekil 4.21. Al-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi ($J = 12\text{ mA/cm}^2$, $T= 40^{\circ}\text{C}$, $t=60\text{ dakika}$).....	50
Şekil 4.22. Al-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600\text{ mg/L}$, $T= 40^{\circ}\text{C}$, $t=60\text{ dakika}$)	51
Şekil 4.23. Al-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının KOİ giderimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600\text{ mg/L}$, $[\text{NaCl}]= 6\text{ g/L}$, $t=60\text{ dakika}$).....	51
Şekil 4.24. Fe-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi ($J = 12\text{ mA/cm}^2$, $T= 40^{\circ}\text{C}$, $t=60\text{ dakika}$).....	52
Şekil 4.25. Fe-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600\text{ mg/L}$, $T= 40^{\circ}\text{C}$, $t=60\text{ dakika}$)	53
Şekil 4.26. Fe-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının KOİ giderimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600\text{ mg/L}$, $[\text{NaCl}]= 6\text{ g/L}$, $t=60\text{ dakika}$).....	53
Şekil 4.27. Deneysel ve hesaplanan tetrasiklin giderimi ($R^2=0.7330$, $R^2_{\text{adj}} = 0.5644$, model kesinlik oranı= 11.229)	54
Şekil 4.28. Al-Al elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi ($J = 12\text{ mA/cm}^2$, $T= 40^{\circ}\text{C}$, $t=60\text{ dakika}$).....	55

Şekil 4.29. Al-Al elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600$ mg/L, $T= 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)	55
Şekil 4.30. Al-Al elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600$ mg/L, $[\text{NaCl}]= 6$ g/L, $t=60$ dakika).....	56
Şekil 4.31. Al-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi ($J = 12$ mA/cm ² , $T= 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika).....	57
Şekil 4.32. Al-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600$ mg/L, $T= 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)	57
Şekil 4.33. Al-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600$ mg/L, $[\text{NaCl}]= 6$ g/L, $t=60$ dakika).....	58
Şekil 4.34. Fe-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi ($J = 12$ mA/cm ² , $T= 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika).....	59
Şekil 4.35. Fe-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600$ mg/L, $T=40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)	59
Şekil 4.36. Fe-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600$ mg/L, $[\text{NaCl}]= 6$ g/L, $t=60$ dakika).....	60
Şekil 4.37. Deneysel ve hesaplanan son pH değeri ($R^2=0.9544$, $R^2_{\text{adj}} = 0.9255$, model kesinlik oranı= 19.3653)	61
Şekil 4.38. Al-Al elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin son pH değeri üzerindeki etkisi ($J = 12$ mA/cm ² , $T= 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika).....	62
Şekil 4.39. Al-Al elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun son pH değeri üzerindeki etkisi ($C_0= 600$ mg/L, $T= 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)	62
Şekil 4.40. Al-Al elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının son pH değeri üzerindeki etkisi ($C_0= 600$ mg/L, $[\text{NaCl}]= 6$ g/L, $t=60$ dakika).....	63
Şekil 4.41. Al-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin pH değeri üzerindeki etkisi ($J = 12$ mA/cm ² , $T= 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika).....	64
Şekil 4.42. Al-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun son pH değeri üzerindeki etkisi ($C_0=600$ mg/L, $T= 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)	64
Şekil 4.43. Al-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının son pH değeri üzerindeki etkisi ($C_0= 600$ mg/L, $[\text{NaCl}]= 6$ g/L, $t=60$ dakika).....	65
Şekil 4.44. Fe-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin son pH değeri üzerindeki etkisi ($J = 12$ mA/cm ² , $T= 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika).....	66
Şekil 4.45. Fe-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun son pH değeri üzerindeki etkisi ($C_0= 600$ mg/L, $T= 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)	66
Şekil 4.46. Fe-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının son pH değeri üzerindeki etkisi ($C_0= 600$ mg/L, $[\text{NaCl}]= 6$ g/L, $t=60$ dakika).....	67

Şekil 4.47. Deneysel ve hesaplanan pH değişimi ($R^2=0.9452$, $R^2_{adj} = 0.9105$, model kesinlik oranı= 17.6255)	68
Şekil 4.48. Al-Al elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin pH değişimi üzerindeki etkisi ($J = 12 \text{ mA/cm}^2$, $T= 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika).....	69
Şekil 4.49. Al-Al elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun pH değişimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600 \text{ mg/L}$, $T= 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)	69
Şekil 4.50. Al-Al elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının pH değişimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600 \text{ mg/L}$, $[\text{NaCl}]= 6 \text{ g/L}$, $t=60$ dakika).....	70
Şekil 4.51. Al-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin pH değişimi üzerindeki etkisi ($J= 12 \text{ mA/cm}^2$, $T= 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika).....	71
Şekil 4.52. Al-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun pH değişimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600 \text{ mg/L}$, $T=40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)	71
Şekil 4.53. Al-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının pH değişimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600 \text{ mg/L}$, $[\text{NaCl}]= 6 \text{ g/L}$, $t=60$ dakika).....	72
Şekil 4.54. Fe-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin pH değişimi üzerindeki etkisi ($J = 12 \text{ mA/cm}^2$, $T= 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika).....	73
Şekil 4.55. Fe-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun pH değişimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600 \text{ mg/L}$, $T=40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)	73
Şekil 4.56. Fe-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının pH değişimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600 \text{ mg/L}$, $[\text{NaCl}]= 6 \text{ g/L}$, $t=60$ dakika).....	74
Şekil 4.57. Deneysel ve hesaplanan enerji tüketimi değeri ($R^2=0.9653$, $R^2_{adj} =0.9434$, model kesinlik oranı = 32.3531)	75
Şekil 4.58. Al-Al elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($J = 12 \text{ mA/cm}^2$, $T= 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika).....	76
Şekil 4.59. Al-Al elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600 \text{ mg/L}$, $T= 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)	76
Şekil 4.60. Al-Al elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600 \text{ mg/L}$, $[\text{NaCl}]= 6 \text{ g/L}$, $t=60$ dakika).....	77
Şekil 4.61. Al-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($J = 12 \text{ mA/cm}^2$, $T= 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika).....	78
Şekil 4.62. Al-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600 \text{ mg/L}$, $T= 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)	78
Şekil 4.63. Al-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600 \text{ mg/L}$, $[\text{NaCl}]= 6 \text{ g/L}$, $t=60$ dakika).....	79
Şekil 4.64. Fe-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($J = 12 \text{ mA/cm}^2$, $T= 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika).....	80

Şekil 4.65. Fe-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600$ mg/L, $T=40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)	80
Şekil 4.66. Fe-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600$ mg/L, $[\text{NaCl}]= 6$ g/L, $t=60$ dakika).....	81
Şekil 4.67. Optimum işletim koşullarında KOİ giderimi ($C_0=800$ mg/L, $[\text{NaCl}]=6$ g/L, $J=8$ mA/cm ² , $T=40^\circ\text{C}$).....	82
Şekil 4.68. Optimum işletim koşullarında tetrasiklin giderimi ($C_0=800$ mg/L, $[\text{NaCl}]=6$ g/L, $J=8$ mA/cm ² , $T=40^\circ\text{C}$)	82
Şekil 4.69. Optimum İşletim Koşullarında pH Değişimi ($C_0=800$ mg/L, $[\text{NaCl}]=6$ g/L, $J=8$ mA/cm ² , $T=40^\circ\text{C}$).....	83
Şekil 4.70. Tetrasiklin gideriminde Al-Al elektrot tipi için birinci derecede reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi ($C_0=800$ mg/L, $J=8$ mA/cm ² , $T=40^\circ\text{C}$, $[\text{NaCl}]=6$ g/L).....	87
Şekil 4.71. Al-Al elektrot tipi için tetrasiklin gideriminde elde edilen reaksiyon kinetiği modelinin deney verileri ile karşılaştırılması.....	87
Şekil 4.72. Tetrasiklin gideriminde Al-Fe elektrot tipi için birinci derecede reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi ($C_0=800$ mg/L, $J=8$ mA/cm ² , $T=40^\circ\text{C}$, $[\text{NaCl}]=6$ g/L).....	88
Şekil 4.73. Al-Fe elektrot tipi için tetrasiklin gideriminde elde edilen reaksiyon kinetiği modelinin deney verileri ile karşılaştırılması.....	88
Şekil 4.74. Tetrasiklin gideriminde Fe-Fe elektrot tipi için birinci derecede reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi ($C_0=800$ mg/L, $J=8$ mA/cm ² , $T=40^\circ\text{C}$, $[\text{NaCl}]=6$ g/L).....	89
Şekil 4.75. Fe-Fe elektrot tipi için tetrasiklin gideriminde elde edilen reaksiyon kinetiği modelinin deney verileri ile karşılaştırılması.....	89
Şekil 4.76. Tetrasiklin antibiyotiğinin KOİ gideriminde Al-Al elektrot tipi için ikinci derecede reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi ($C_0=800$ mg/L, $J=8$ mA/cm ² , $T=40^\circ\text{C}$, $[\text{NaCl}]=6$ g/L)	92
Şekil 4.77. Al-Al elektrot tipinde tetrasiklin antibiyotiğinin KOİ giderimi için elde edilen reaksiyon kinetiği modelinin deney verileri ile karşılaştırılması.....	93
Şekil 4.78. Tetrasiklin antibiyotiğinin KOİ gideriminde Al-Fe elektrot tipi için ikinci derecede reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi ($C_0=800$ mg/L, $J=8$ mA/cm ² , $T=40^\circ\text{C}$, $[\text{NaCl}]=6$ g/L)	93
Şekil 4.79. Al-Fe elektrot tipinde tetrasiklin antibiyotiğinin KOİ giderimi için elde edilen reaksiyon kinetiği modelinin deney verileri ile karşılaştırılması.....	94
Şekil 4.80. Tetrasiklin antibiyotiğinin KOİ gideriminde Fe-Fe elektrot tipi için ikinci derecede reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi ($C_0=800$ mg/L, $J=8$ mA/cm ² , $T=40^\circ\text{C}$, $[\text{NaCl}]=6$ g/L)	94
Şekil 4.81. Fe-Fe elektrot tipinde tetrasiklin antibiyotiğinin KOİ giderimi için elde edilen reaksiyon kinetiği modelinin deney verileri ile karşılaştırılması.....	95

KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simge	Tanım
C_0	Tetrasiklin başlangıç derişimi (mg/L)
F	Faraday sabiti (96485 coulomb/mol)
i	Akım şiddeti (A)
J	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)
k	Reaksiyon hız sabiti (min ⁻¹ , Lmg ⁻¹ min ⁻¹)
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L)
kWh	Kilowatt-saat
L	Litre
mA	Miliamper
mg	Miligram
n	reaksiyon derecesi
R ²	Regresyon katsayısı
R _{adj} ²	Düzeltilmiş regresyon katsayısı
RSM	Cevap yüzey yöntemi
t	Reaksiyon süresi (dakika)
T	Reaksiyon sıcaklığı (°C)
V	Volt
V _m	Ortalama potansiyel fark (V)
V _r	Reaksiyon hacmi (L)

1. GİRİŞ

Antibiyotikler, mikroorganizmaların büyüüp gelişmesini engellemek ve bulaşıcı olan hastalıklara karşı mücadele etmek için kullanılmaktadırlar [1]. Bununla birlikte antibiyotikler, ortaya çıkan en önemli kirletici gruplarından biri olarak dikkat çekmektedir [2]. Son yıllarda küresel antibiyotik kullanımı yüksek miktarda artmıştır ve farmasötik kökenli antibiyotiklerin çevrede kolaylıkla bulunmaları söz konusudur. İnsanlar ve hayvanlar aldıkları antibiyotiklerin çoğunu idrar veya dışkı yoluyla atarlar. Ayrıca, tüketilmiş olan antibiyotikler tamamen metabolize edilmez ve vücuttan yaklaşık olarak aynı kimyasal formda atılır [3]. Bu şekilde kanalizasyon şebekelerine karıştığından yoğun antibiyotik kullanımları çevreye antibiyotik salımları meydana getirmektedir [4]. Düşük derişimlerde olsa bile çevrede antibiyotik veya bunların yan ürünlerinin varlığı insanlara ve çevreye önemli riskler taşır [5].

Bazı antibiyotikler kolayca bozunurken bazıları kalıcılığını sürdürmektedir. Kalıcılığını sürdüren antibiyotiğin çevrede var olması antibiyotiğe dirençli bakterilerin ve antibiyotik direnç genlerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Antibiyotiklerin yanlış kullanımları, uygun olmayan antibiyotik reçeteleri gibi durumlar atıksularda, çevrede antibiyotiğe dirençli bakterilerin ve antibiyotik direnç genlerinin oluşumunu hızlandırmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü, antibiyotik dirençlerinin tehlikeli olduğunu belirtmektedirler [1].

Doğal kaynakların sınırlı olması ve gelecek nesillerin de bu kaynaklardan yararlanmaları için doğal kaynakların korunması gerekmektedir. Bu kapsamda atıksuların oluşması önlenemeyeceği için arıtma veya uygun bir uzaklaştırma prosesiyle doğal kaynaklara olan etkiler azaltılabilir [6].

Su ortamında antibiyotik miktarının artması, ekosistemde çok sayıda olumsuz etkiye ve bununla beraber su kaynaklarının yok olmasına neden olabilir. Bu durumun gerçekleşmemesi için yapıcı stratejiler geliştirilmelidir. Kimyasal bileşik olan antibiyotiklere ve bunların ürünlerine maruz kalmak, ilaca dirençli olan bakterilere katkıda bulunur. Bunun sonucunda antibiyotiklerin etkinliği azalır. Antibiyotiklerin en az seviyeye indirilmesi bu tür bir durumun ciddiyetini azaltmanın etkili bir yolu olabilir. Antibiyotikleri verimli ve ekonomik şekilde giderecek yöntemlerin geliştirilmesi için kapsamlı araştırmalar yapılmaktadır. Bu araştırmalar, minimum ekipman ve minimum enerji maliyeti ile birlikte çevreye zarar vermeyen ve metodolojik prosedürleri kullanarak giderim verimliliğini artırmayı amaçlamaktadır [3].

Ekolojik dengeye ve insan sağlığına gelebilecek zararlı etkilerin minimum seviyeye indirilmesi için atıksuların deşarj edildiği ortamlarda arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları; biyolojik oksidasyon, adsorpsiyon, flotasyon, kimyasal koagülasyon, UV fotokimyasal oksidasyon ve elektrokimyasal işlemlerdir.

Arıtım yöntemlerinden biri olan elektrokimyasal yöntemin, atıksu arıtımında uygulanması kolay ve etkilidir. Elektrokoagülasyon prosesleri su ve atıksu arıtımında kullanılan maliyeti düşük ve oldukça etkin arıtma sistemleridir. Söz konusu yöntem endüstriyel atıksuların içerdiği zor ayrışan organik kirleticileri ve inorganik kirleticileri gidermede oldukça etkilidir. Elektrokoagülasyon yöntemi; oksidasyon, adsorpsiyon gibi belli sayıda prosesi de beraberinde içerdiğinden hem verimli hem de kullanım alanı geniş bir prosestir.

Elektrokoagülasyon prosesi ile atıksu arıtımı son yıllarda sınırlı başarı ve popüleriteyle uygulanmıştır. Bununla birlikte, son birkaç yılda elektriksel güç tüketimi minimum düzeyde ve işlevselliğinin maksimum düzeyde olmasına dikkat edilerek kullanımı artmıştır [7].

Bu çalışmanın amacı, hibrit alüminyum-demir elektrotlar kullanılarak biyolojik olarak dirençli tetrasiklin antibiyotiğinin elektrokoagülasyon ile gideriminin araştırılmasıdır. Elektrot konfigürasyonu, tetrasiklin başlangıç derişimi, elektrolit derişimi, akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığı işletim parametrelerinin elektrokoagülasyon yöntemi üzerine etkisi incelenerek giderim koşullarının cevap yüzey yöntemi kullanılarak optimize edilmesi sağlanmıştır.

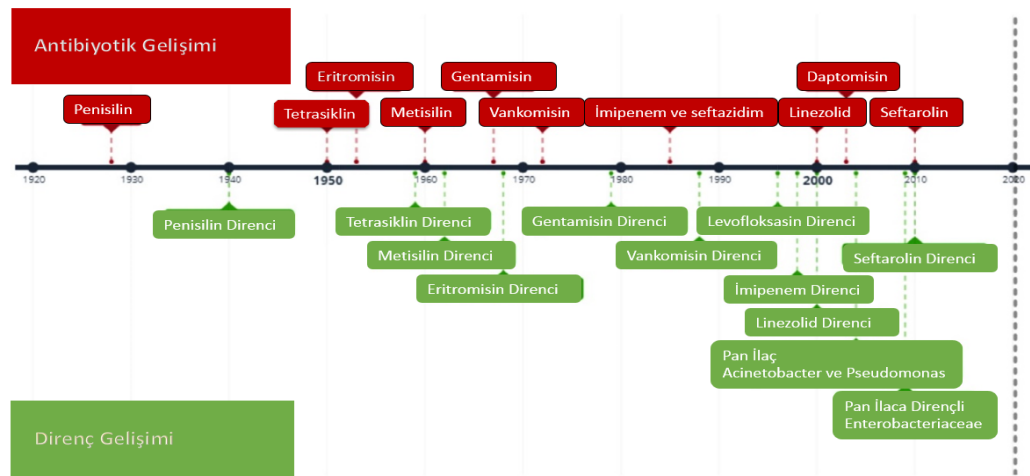
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Antibiyotikler

Antibiyotikler, patojenlerin büyümesini engelleme kabiliyetine sahip mikroorganizmalar tarafından salgılanan veya sentetik kökenli kimyasal maddelerdir [8]. Antibiyotikler; bakteri, mantar, aktinomisetler gibi birçok mikroorganizmalardan üretilen ve zararlı olan diğer mikroorganizmaların yaşam aktivitelerini engelleyen bir metabolit sınıfıdır. Antibiyotiklerin antibakteriyel mekanizması, bakteri hücre yapısını engellemeyi amaçlamakta veya bakteriyel makromoleküllerin sentezlenmesini önleyerek hücrenin büyümesini durdurup ölümüne yol açabilmektedir [9].

Antibiyotik terimi, bakterilere karşı kullanılan ve bakteri hücrelerinin gelişmesini, üremesini engelleyen bir molekülü tanımlamak için kullanılmaktadır. Günümüzde antibiyotiklerden, bakteriyel, fungal veya diğer mikrobiyal enfeksiyonların tedavisinde yaygın olarak yararlanılmaktadır. Antimikrobiyallerin keşfi, antibiyotiklerin dünyada milyonlarca hayatı kurtardığı ve yaşam beklentisini artırdığı için beşeri tıp bilimlerinde devrim yaratan en önemli buluşlardan biridir [10].

Yeni antibiyotiklerin keşfedilmesiyle tarih boyunca kullanımı artmış ve bunun sebebi olarak çeşitli direnç mekanizmaları ortaya çıkmıştır. Şekil 2.1’de birincil antibiyotikler için keşif sırası ve mikroorganizmaların direnç gelişimi kronolojik olarak gösterilmiştir. Antibiyotik direnci, antibiyotiklerin keşfi öncesi dönemlere dönme riski sebebi ile canlıları tehdit etmektedir [11].



Şekil 2.1. Antibiyotik keşfinin tarihi ve antibiyotik direnci gelişimi [11]

Dünyada en çok kullanılan ilaçlar arasında yerini ilk sıralarda bulunduran antibiyotiklerdir. Gelişmekte olan ülkelerin sağlık bütçelerinin önemli miktarı antibiyotiklere harcanmaktadır.

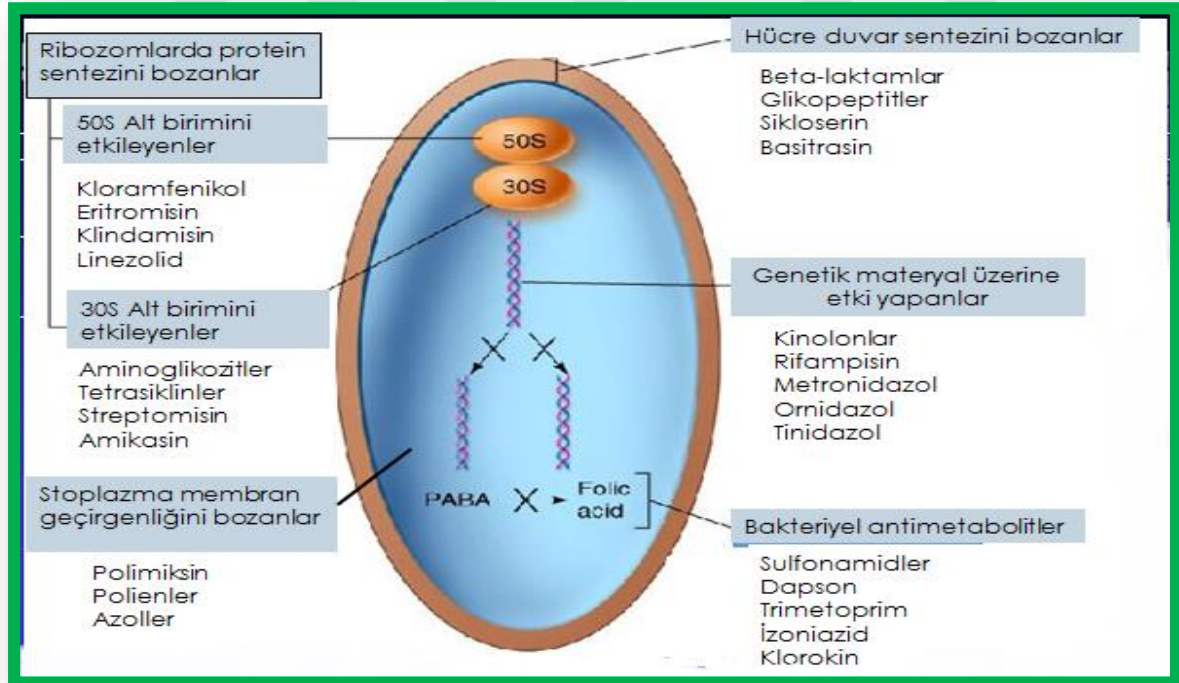
Antibiyotikler yapısal olarak çeşitlilik gösterdiğinden dolayı farklı kriterlere göre sınıflandırılabilirler.

Antibiyotikler;

1. Hedef hücreye etkilerine göre,
2. Etki mekanizmalarına göre,
3. Etki gösterdiği mikroorganizma grubuna göre,
4. Etki spektrumuna göre,
5. İmmunmodülatör etkilerine göre

sınıflandırılabilirler [4].

Antibiyotiklerin etki mekanizmalarına göre sınıflandırılması Şekil 2.2’de şematik olarak görülmektedir [5]:



Şekil 2.2. Etki mekanizmalarına göre antibiyotiklerin sınıflandırılması [5]

Antibiyotikler hedef hücreye etkilerine göre ;

- ❖ Bakteriyostatikler
- ❖ Bakterisidler

olarak sınıflandırılabilir [12].

Antibiyotikler etki mekanizmalarına göre;

- ❖ Bakteri hücre duvar sentezini bozan ve likit enzimleri aktive edenler,
- ❖ Sitoplazma membran geçirgenliğini bozanlar,
- ❖ Ribozomlarda protein sentezini bozanlar,
- ❖ Bakteri genetik materyali üzerine etki yapanlar,
- ❖ Bakteriyel antimetabolitler

olarak sınıflandırılabilirler [12].

Antibiyotikler etki gösterdiği mekanizma grubuna göre;

- ❖ Antibakteriyel,
- ❖ Antiviral,
- ❖ Antifungal,
- ❖ Antiparazitler,
- ❖ Antimikobakteriyel

olarak sınıflandırılabilirler [12].

Etki spektrumlarına göre;

- ❖ Dar spektrumlu,
- ❖ Orta derecede geniş spektrumlu,
- ❖ Geniş spektrumlu

olarak sınıflandırılabilirler [12].

İmmunomodülatör etkilerine göre;

- ❖ Konak immün savunmasına belirgin etkileri olmayanlar,
- ❖ İmmün sistemle sinerjik davrananlar,

- ❖ İmmün fonksiyonları deprese edenler,
- ❖ İmmün fonksiyonları şiddetlendirenler

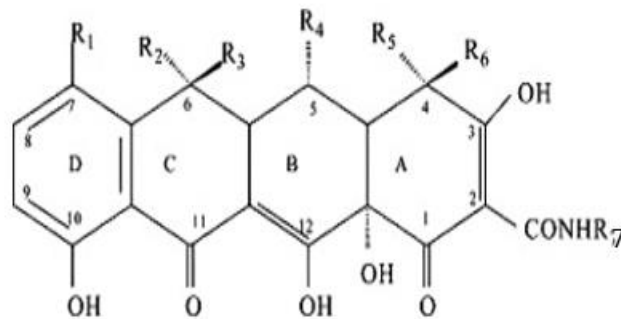
olarak sınıflandırılabilirler [12].

Günümüzde geniş bir kullanım aralığına sahip olan antibiyotikler, insanların ve hayvanların tedavisinde kullanılırlar. Bununla birlikte, antibiyotiklerin çevrede yüksek derişimde bulunması mikroorganizmalar üzerinde toksik etkiye neden olarak ekolojik dengenin bozulmasına, düşük derişimde bulunması patojen ve patojen olmayan bakterilerin direnç kazanmasına neden olabilmektedir [13].

2.2. Tetrasiklinler

Bir antibiyotik çeşidi olan tetrasiklinler *streptomyces aureofaciens*'ten izole edilmiş antibakteriyel maddelerdir [14]. Tetrasiklinler, antibiyotikler arasında, oldukça geniş bir etki yelpazesine sahiptir, etkinlikleri oldukça güçlüdür ve düşük üretim maliyetlerine sahiptirler. Bu nedenlerden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır [15]. Tetrasiklinler, bazı anaeroblar dahil olmak üzere gram pozitif ve gram negatif bakterilere karşı aktiviteye sahip geniş spektrumlu antibiyotiklerdir [16].

Tetrasiklin ilk olarak 1953 yılında patentlenmiş ve 1978 yılında da ticari olarak kullanıma sunulmuştur. Tetrasiklin, çoğu enfeksiyonu tedavi etmek için yaygın olarak reçete edilen bir antibiyotiktir. Aynı zamanda hem büyükbaş hem de kümes hayvanları endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla beraber Dünya Sağlık Örgütü'nün Temel İlaçlar Listesi'nde de yer almaktadır. Tetrasiklin, tetrasiklinler olarak bilinen geniş bir antibiyotik ailesine aittir ve ilk olarak *streptomyces* cinsinin üyelerinde doğal ürünler olarak keşfedilmiştir [17].



Şekil 2.3. Tetrasiklin antibiyotiğinin moleküler yapısı [18]

Tablo 2.1. Tetrasiklin bileşiklerinin fonksiyonel gruplar

Fonksiyonel Grup Bileşik	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
Tetrasiklin	H	CH ₃	OH	H	N(CH ₃) ₂	H	H
Klortetrasiklin	Cl	CH ₃	OH	H	N(CH ₃) ₂	H	H
Oksitetrasiklin	H	CH ₃	OH	OH	N(CH ₃) ₂	H	H
Metasiklin	H	H	H	OH	N(CH ₃) ₂	H	H
Minosiklin	N(CH ₃) ₂	H	H	H	N(CH ₃) ₂	H	H
Doksisiklin	H	H	H	OH	N(CH ₃) ₂	H	H

2.3. Antibiyotik Kalıntılarının Çevresel Etkileri

Antibiyotikler genel olarak bakterilerden kaynaklı enfeksiyonları tedavi etmede ve önlemede kullanılır. Penisilin, sülfonamid, sefalosporin, makrolid ve kinolon gibi birçok antibiyotik yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [19].

Antibiyotiklerin yoğun kullanımı sonucunda atıksu arıtım tesislerinde ve atıksu alıcı sularında ciddi seviyede antibiyotik kalıntıları tespit ile edilmektedir [20]. Yapılan araştırmalarda tüketilmiş olan antibiyotiklerin %30-90 aralığında vücutta metabolize olamamasından hastaların yaklaşık olarak %50'den daha fazlasının uygun olmayan ve gereksiz reçete kullanmasından dolayı antibiyotiklerin atıksu sistemlerine karıştığı tespit edilmiştir [20-21].

Antibiyotiklerin çoğu suda çözündüğünden yaklaşık olarak %80'i idrarla %75'i dışkıyla atılmaktadır. Araştırmalar sonucunda elde edilen verilere göre antibiyotiklerin yaklaşık olarak %15'inin metabolize edildiği ve geri kalanların da çevreye atılarak kirliliğe neden olduğu öngörülmüştür.

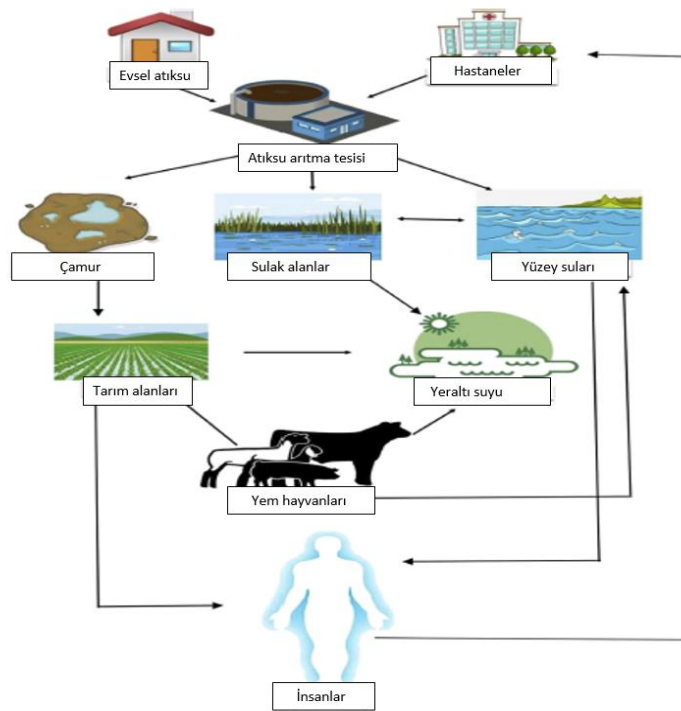
Çok fazla ve uygun olmayan şekilde antibiyotik kullanımı sonucunda atıksu arıtım tesislerinde tespit edilen antibiyotiğe dirençli bakteri ve antibiyotik direnç genlerinin oluşumu kaygıya yol açmakta ve bu durum çevre sağlığı açısından kötü sonuçlar doğurabilecek tehlikeli bir sorun olarak değerlendirilmektedir [21,22].

Dünya üzerinde mevcut olan neredeyse her ortamda antibiyotiklere karşı dirençli bakteri türleri bildirilmiştir. Çevrede antibiyotik kalıntılarının kaynakları ve etkileri Şekil 2.4'te sunulmuştur. Kanalizasyon ya da tarımsal akış yolu ile çevreye karışan hastalığa sebebiyet veren bakteriler, çevrede bulunan hastalığa sebebiyet vermeyen bakterilerden dirençli genler alarak dirençli hale gelebilirler. Bununla birlikte, çevredeki yüksek antibiyotik derişimleri doğal seçilimi teşvik edebilir ve antibiyotiğe dirençli genlerin gelişmesine neden olabilir. Bu durum aynı zamanda çevrenin, özellikle de sucul ortamların, antibiyotiğe dirençli gen havuzu oluşmasına ve

doğrudan ya da dolaylı yollarla hastalığa sebep olan bakterilerin fazla miktarda yayılmasına yardımcı olabilir [23].

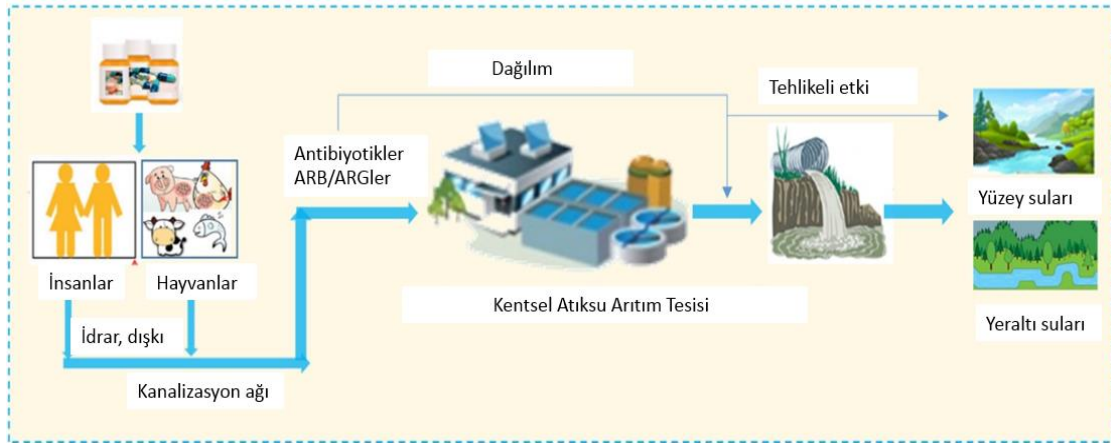
Antibiyotikler çevremize çeşitli yollardan girebilir [23]. Kentsel atıksuların girişinde ve arıtılmış olan sularda, hastane atıksularında çok çeşitli ve fazla miktarlarda, içme sularının aktığı çeşmelerde ve tarımsal atıksularda antibiyotikler ile karşılaşmaktadır [24].

İlaç formülasyon tesisleri, başka herhangi bir kaynaktan çok daha yüksek miktarlarda antibiyotiklerin deşarjı için ana nokta kaynaklarıdır. Atıksu arıtma tesislerine gelen deşarjlar, bu tesislerden çamur ve su olarak çıkar. Bu çamur ve su gübre olarak ya da sulama amacıyla tekrar kullanıldığında mahsullerin, toprağın, yem hayvanlarının ve yeraltı sularının kirlenmesine neden olur. İnsanlar bu antibiyotiklere doğrudan veya dolaylı yollardan maruz kalabilirler [23].



Şekil 2.4. Çevrede antibiyotik kalıntılarının kaynakları [23]

Atıksu arıtma tesisleri, çevrenin korunmasında ve özellikle de doğal su kaynaklarının korunmasında son derece önemli bir role sahiptir. Fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma kombinasyonları ile kimyasal kirleticileri, organik maddeleri ve istenmeyen mikroorganizmaları uzaklaştırırlar [25]. Atıksu arıtım tesisleri, hastanelerin, fabrikaların, yerleşim alanlarının ve hayvancılık endüstrilerinin atıksularında bulunan antibiyotikleri alıp bertarafını sağlarken, antibiyotiğe dirençli bakterileri (ARB) ve antibiyotiğe dirençli genleri (ARG) de zenginleştirilebilir [21].



Şekil 2.5. Antibiyotiklerin, ARB ve ARG'lerin atıksu arıtım tesislerine ve ardından su ortamlarına giden ana yolunu gösteren şematik diyagram [26]

Atıksu arıtma tesislerinde, antibiyotiklerin ve buna bağlı olarak antibiyotiğe dirençli genlerin/bakterilerin deşarjını izlemek, takibini yapmak ve kontrollerini sağlamak çok önemlidir [26].

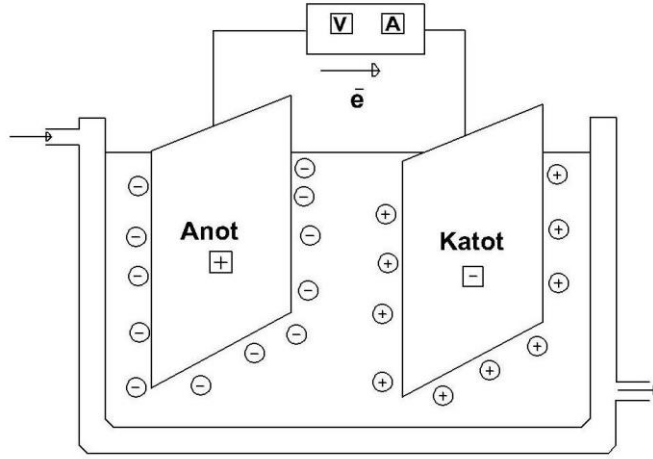
Atıksularda bulunan antibiyotik ve farmasotiklerin giderimi ile ilgili ozonlama [27-29], klorlama [30-35], UV dezenfeksiyonu [36-39], fotokataliz [40-50], adsorpsiyon [51-59], aktif çamur [60], membran sistemi [61] ve elektrokimyasal arıtım gibi yöntemler kullanılarak çalışmalar yapılmıştır.

2.4. Elektrokimya

Elektrokimya, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümünü ve elektrik enerjisinin de kimyasal enerjiye dönüşümünü inceleyen bir bilim dalıdır.

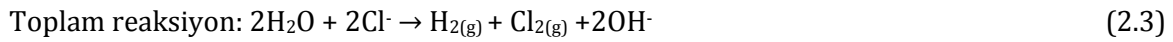
Elektrokimyasal hücre, katı, sıvı veya çözünerek iyonlarına ayrılmış olan kimyasal maddelerin oluşturduğu elektrolit ve elektrotlardan meydana gelen sistemdir. Elektrokimyasal reaksiyonlar, elektrolitten gelen iyonik bileşiklerin anotta yükseltgenerek ve katotta indirgenerek meydana gelen iyon transfer reaksiyonlarıdır. Elektroliz hücresinde, yükseltgenme yarı-tepkimesiyle elektronlar anottan uzaklaştığından dolayı anot pozitif ve indirgenme yarı-tepkimesiyle elektronlar katoda yönlendirildiğinden katot da buna bağlı olarak negatiftir. Bir elektrokimyasal hücrede, elektrik akımı elde etmek için elektrotların dıştan iletken bir tel ile bağlanması ve iyonların bir elektrottan diğer elektrota hareketini sağlayacak şekilde birbiriyle bağlantı halinde bulunması gerekmektedir [62].

Şekil 2.6'da elektrokimyasal hücre görülmektedir.



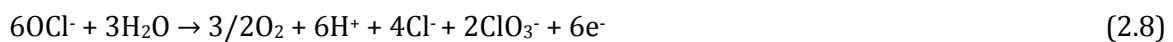
Şekil 2.6. Elektrokimyasal hücre [62]

Sulu NaCl elektrolitinin iki inert elektrot arasındaki elektrolizi, elektrolit anyonunun yükseltgenip katyonunun indirgenmediği elektroliz türüne bir örnek olarak verilebilir. Elektroliz sırasında anot ve katotta gerçekleşen yarı tepkime ile toplam reaksiyon Eşitlik (2.1)-(2.3)'de verilmiştir [63].



Katotta öncelikli olarak su molekülleri indirgenir ve su molekülleri yüksek elektron alma eğiliminde olduklarından sodyum iyonu çözeltide değişime uğramaz.

Elektrokimyasal degradasyon, NaCl elektrolitin varlığında yarı aktif klor gazı üretimiyle dolaylı olarak gerçekleşmektedir. Eşitlik (2.4) ile fazla miktarda üretilen klor gazı tersinir bir elektroliz reaksiyonu ile iyonlaşarak hipoklorik asitin oluşmasına neden olur. Hipoklorik asit, Eşitlik (2.4)'e göre iyonlaşarak oluşan hipoklorik Eşitlik (2.6) ve (2.7)'ye göre harcanırken aynı zamanda çok kuvvetli bir oksitleyici olduğundan atıksu içerisinde bulunan bileşenlerin oksidasyonunu da sağlar [63].



Elektroliz sırasında devreden geçirilen elektrik enerjisi ile elektroliz esnasında oluşan kimyasal maddeler arasındaki bağıntılar Faraday yasaları ile açıklanmaktadır. Elektroliz ürünlerinin miktarı, ürünlerin meydana gelme hızı ve doğası, elektroliz şartlarına bağlıdır. Faraday yasalarına göre, elektrotlarda açığa çıkan madde miktarı devreden geçen yük miktarına bağlıdır. Elektroliz hücrelerinden aynı miktarda elektrik geçirildiğinde elektrotlarda biriken maddelerin eşdeğer gram sayıları birbirine eşittir [64].

Faraday Yasalarına göre;

$$m = Q \cdot \frac{A}{F \cdot n} \quad (2.9)$$

bağıntısı yazılabilir.

Eşitlik 2.9'da, m ayrılan veya çözünen madde miktarı (gram), A ayrılan maddenin atom ağırlığı (eşdeğer gram), n ayrılan maddenin bileşikteki değeri, Q elektroliz sırasında devreden geçen elektrik yükü (coulomb), F Faraday sabiti (96485 C/mol) olarak ifade edilmektedir.

Devreden geçen elektrik yükü Q (Coulomb), uygulanan akım şiddeti ve elektroliz süresiyle orantılıdır. Eğer akım şiddeti sabit ise $Q = i \cdot t$ olarak tanımlanır [64].

Akım verimi, elektrokimyasal sistemin verimini ölçmek için kullanılan en önemli parametrelerden birisidir. Kirleticilerin elektrokimyasal arıtımı için elektroliz sırasında geçen elektriksel yüke dayanmaktadır [65].

Elektrokimyasal arıtım yöntemleriyle birçok kirletici bir arada giderilebilmektedir.

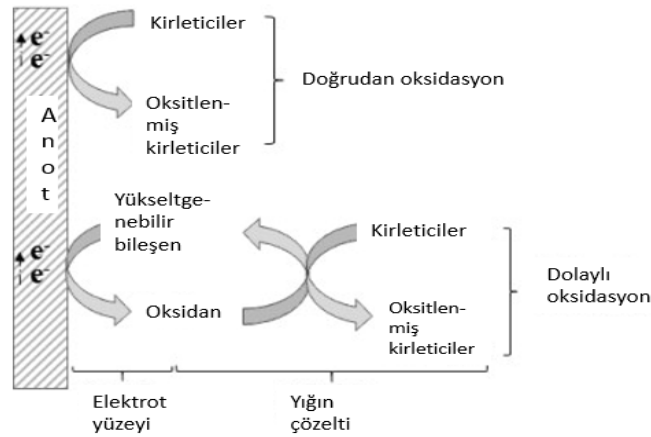
2.5. Elektrokimyasal Arıtım

Elektrokimyasal arıtım prosesleri, toksik ve tehlikeli atıksuların arıtımında kullanılabilecek ileri atıksu arıtım yöntemlerinden biridir [66].

Elektrokimyasal arıtım başlıca üç yöntemden oluşmaktadır. Bu sistemler tek tek çalışabildiği gibi bazı sistemlerde birkaç elektrokimyasal proses aynı anda kombine şekilde kullanılabilmektedir. Örneğin; elektrokoagülasyon prosesi sırasında doğal olarak oluşan gaz çıkışı ile kısmen bir elektroflotasyon da gerçekleşmektedir. Bu da elektrokimyasal arıtım yöntemlerinde kısa sürede etkin bir arıtım veriminin sağlanmasına imkan vermektedir. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri alt başlıklar halinde aşağıda incelenmiştir [67].

2.5.1. Elektrooksidasyon

Elektrooksidasyon (elektrokimyasal oksidasyon) yöntemi atıksulardan organik kirleticileri gidermek için kullanılan bir elektrokimyasal arıttır. Organik kirleticilerin elektrooksidasyon işlemi, doğrudan ya da dolaylı oksidasyon olarak gerçekleştirilebilir. Doğrudan oksidasyon, kirleticilerin direkt olarak anot yüzeyi ile elektron alışverişi yapmasıyla gerçekleşir. Dolaylı oksidasyon, elektrotun yüzeyinde su deşarjı esnasında hidroksil radikali, aktif klor, persülfat gibi güçlü oksidanlar ile sürekli olarak çözeltinin içerisinde elektrokimyasal reaksiyonlarla meydana gelebilir [68].



Şekil 2.7. Elektrooksidasyon prosesinde doğrudan ve dolaylı oksidasyon mekanizmalarının şematik gösterimi [68]

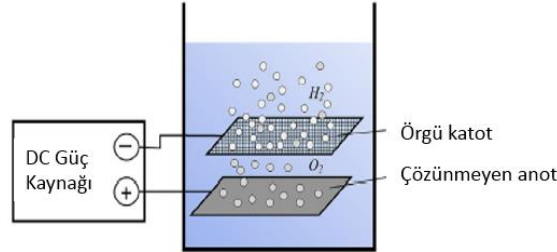
Elektrooksidasyon yönteminde ana prensip çözünmeyen elektrotların (Ti, Ru, Pt vb.) kullanılmasıyla elektrotlar aracılığı ile çıkan gazlar (O_2 , Cl_2 ve H_2) ile oksidasyonun sağlanmasıdır. Bununla birlikte çoğu madde oksidasyona uğratılabilirken, biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşikler biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere veya CO_2 ve H_2O gibi son ürünlere dönüştürülmektedir.

Elektrooksidasyon prosesleri için literatürde genellikle Ti/Pt-Ir, Ti/RhOx-TiO₂, Ti/PdO-CO₃O₄, TiO₂/TiRuO₂, Ti/Pt, PbO₂/SnO₂, PbO₂/Ti, SnO₂, PbO₂ ve BDD (bor-doplanmış elmas) anotlar kullanılmaktadır. Etkili giderim ve çamur oluşumunun olmaması nedeniyle elektrokimyasal yöntemler arasında tercih edilen bir yöntem olarak yer almaktadır [66].

2.5.2. Elektroflotasyon

Atıksu arıtımında kullanım alanı bulan bir diğer elektrokimyasal arıtım yöntemi ise elektroflotasyondur (elektrokimyasal flotasyon). Genellikle tek başına olarak değil bir diğer

elektrokimyasal prosesle birlikte kullanılan bu yöntem; prosesin gereği elektrotlardan açığa çıkan gaz kabarcıklarının kirleticileri yüzeye taşıması sonucu kirliliğin giderilmesi esasına dayanır. Elektrokoagülasyon prosesi esnasında da gerçekleşen bu proses, literatürde bilinen flotasyona benzemektedir. Yalnızca, proses gereği olarak eklenmesi gereken gaz, elektroflotasyonda elektrokimyasal olarak oluşturulmaktadır [66].



Şekil 2.8. Elektroflotasyon işleminin şematik diyagramı [69]

Atıksulardan elektroflotasyon yöntemiyle giderilen kirleticiler daha çok yağ ve emülsiyonlar gibi düşük yoğunluklu maddeler olabildiği gibi askıda katı maddeler ve özellikle bazı tesislerde sorun oluşturan giderilemeyen KOİ'nin bir kısmı da bu yöntemle giderilebilmektedir. Bu yararlı özelliklerinden dolayı elektroflotasyon metal kaplama, tekstil, boya ve kimya endüstrilerinde kullanılmaktadır [66].

Anotta ve katotta açığa çıkan gazlar ile ilgili reaksiyonlar Eşitlik (2.10)-(2.13)'de verilmiştir.

Anot reaksiyonu:



Katot reaksiyonu:

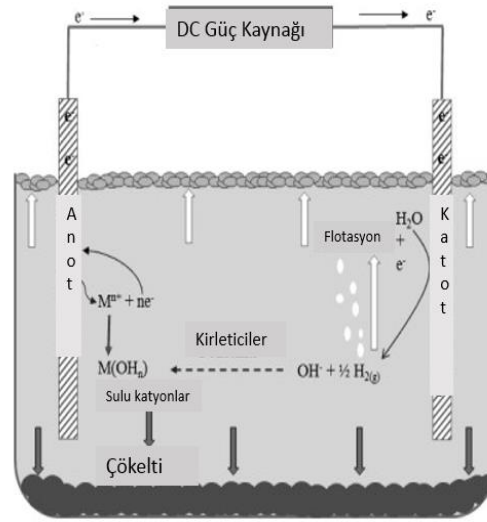


2.5.3. Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon (elektrokimyasal koagülasyon), elektrotlar kullanılarak askıda veya çözünmüş kirleticilerin atıksulardan giderilmesi için kullanılan basit ve etkili bir elektrokimyasal yöntemdir [68,70].

Elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak sudan patojenik mikroorganizmalar, siyanobakteriler, organik kirleticiler, killer ve çoğu negatif yüklü olan diğer inorganik kolloidler gibi kirleticiler uzaklaştırılabilir [69].

Elektrokoagülasyon yönteminde kullanılan en ucuz ve kolay bulunabilen elektrotlar alüminyum ve demirdir. Bu sistem en temel haliyle güç kaynağına bağlı anot ve katottan oluşur [69].

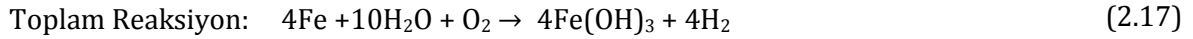
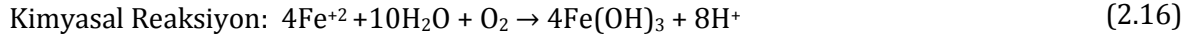


Şekil 2.9. Elektrokoagülasyon mekanizması [68]

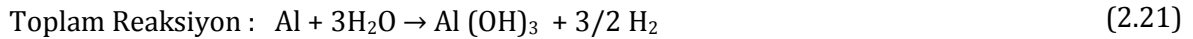
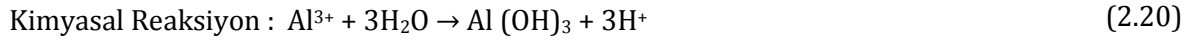
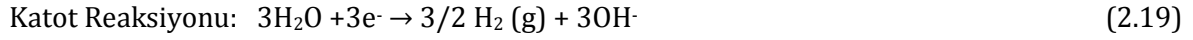
Elektrokoagülasyonda çok sık kullanılan demir elektrotların suda çözünmesiyle oluşan demir(III) kompleksleri önemlidir. Sudaki hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Fe^{+3} iyonları ile birleşerek ortamın pH'sine bağlı olarak demir komplekslerinin oluşumunu sağlamaktadır. Sistemde, atıksu arıtımı demir komplekslerinin oluşmasıyla başlamaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi çok yüksek olan bu demir komplekslerinin ya da metal hidroksitlerin sudaki değişik kirletici parametreleri adsorbe ederek çökelti yoluyla sudan uzaklaştırma prensibine dayanan bu arıtım yöntemi günümüzde yaygın olarak çalışılmaktadır [61].

Demir elektrotlar kullanıldığında oluşan reaksiyonlar Eşitlik (2.14)-(2.17)'de verilmiştir.





Alüminyum elektrotlar kullanıldığında oluşan reaksiyonlar Eş. (2.18)-(2.21)'de verilmiştir.

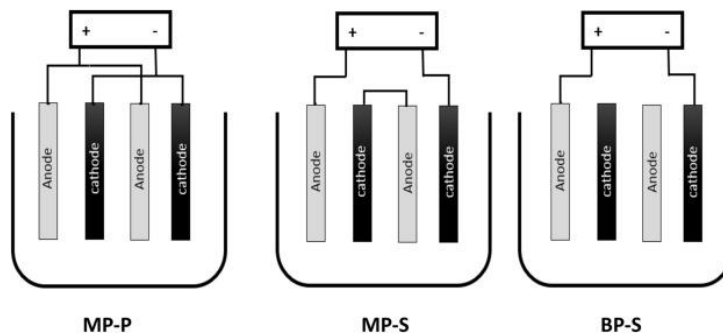


2.6. Elektrokimyasal Arıtımı Etkileyen Parametreler

Elektrokimyasal arıtımı etkileyen başlıca parametreler literatürde elektrot tipi, elektrotların yerleşimi, akım yoğunluğu, pH, reaksiyon süresi, güç kaynağı tipi, elektrotlar arası mesafe, karıştırma hızı, başlangıç kirletici derişimi, destekleyici elektrolit tipi ve derişimi ve sıcaklık olarak belirtilmektedir.

Elektrokoagülasyonda sonucu etkileyen en önemli parametrelerin başında elektrot tipi seçimi gelir. Elektrokimyasal arıtım türünü belirlediği gibi kirletici giderim verimini de doğrudan etkiler. Farklı prosesler için farklı oluşumlar gerçekleştiği için elektrot tipi büyük önem taşımaktadır [66]. Güvenirlilik, kullanılabilirlik ve maliyeti açısından en yaygın kullanılan, elektrokoagülasyon sisteminde başarılı performans sergileyen elektrotlar alüminyum ve demir olarak belirlenmiştir [71-73].

Monopolar ve bipolar elektrotlar kullanılarak seri ya da paralel şekilde bağlanmak suretiyle farklı giderim verimleri sağlanabilmektedir [67].



Şekil 2.10. Elektrot bağlantılarının farklı konfigürasyonları [74]

Monopolar-paralel (MP-P), monopolar seri (MP-S) ve bipolar serisi (BP-S) konfigürasyonları arasındaki yapılan seçim, giderim verimini ve işletim maliyetini etkilemektedir

[74]. Literatürde bu konfigürasyonların kullanıldığı elektrokoagülasyon çalışmaları yürütülmüştür [75-77].

Akım yoğunluğunun optimizasyonu elektrokimyasal arıtım yöntemi için çok önemlidir. Gerekenden fazla akım yoğunluğu uygulandığında maliyet artışı oluşabileceği gibi eğer elektrokoagülasyon yöntemi uygulanıyor ise akım yoğunluğuna paralel olarak çamur oluşumu da artacaktır. Ayrıca arıtım çalışmalarında akım yoğunluğu ile arıtım süresi yakından ilişkilidir [66].

pH, ortamda oluşan elektrolitik reaksiyonları doğrudan etkilediği için büyük öneme sahiptir. Elektrokoagülasyon için metal hidroksitlerin oluşumunda pH birinci dereceden etkilidir. Belli pH değerleri dışında koagülantlar oluşmayacağı gibi hidroksil radikallerinin oluşum yüzdesi de büyük oranda azalacaktır. Elektrokoagülasyon uygulamalarında pH'nın giderek arttığı gözlenmektedir. Giderim verimleri başlangıç pH'sine bağlı olduğu kadar son durumdaki pH değerlerine de bağlıdır [66].

Yapılacak çalışmalarda arıtım süresinin optimizasyonu gerekir. Aksi takdirde gerekenden az bir arıtım süresi uygulandığında ihtiyaç duyulan verim sağlanamayabileceği gibi uzun süreli arıtmalar ise gerek maliyet açısından ve gerekse çamur ve köpük oluşumu bakımından uygun değildir. Ayrıca her tip atıksuyun arıtım süresi çok farklı olabilir [67].

Literatürde bildirilen çalışmaların çoğu elektrokoagülasyon prosesinde doğru akımı (DC) kullanmıştır. Literatürde elektrotlarda korozyon oluşumu probleminin, elektrokoagülasyon işleminde DC yerine alternatif akım (AC) kullanılmasıyla azaltılabileceği belirtilmiştir [67].

Elektrotlar arasındaki optimum mesafeyi koruyarak maksimum kirletici giderim verimliliği elde edilir. Minimum elektrot arası mesafedeki kirletici giderim verimliliği düşüktür. Bunun nedeni, flok olarak hareket eden ve çöktirici maddelerle kirletici maddeyi gideren metal hidroksitlerin, yüksek elektrostatik çekicilik nedeniyle birbirleriyle çarpışma sonucu bozunmalarıdır [67].

Optimum karıştırma hızına kadar bir artışla birlikte, kirletici giderim verimliliğinde bir artış gerçekleşir. Karıştırma hızında optimum değer üzerindeki yüksek karıştırma hızı nedeniyle topraklar birbirleriyle çarpışma sonucu bozuldukça kirletici giderim verimliliğinde azalma söz konusu olabilir [67].

Kirletici giderim verimliliği, sabit bir akım yoğunluğu için başlangıç kirleticinin konsantrasyonundaki artışla birlikte düşer. Bunun sebebi, oluşan metal hidroksit parçalarının sayısının, başlangıçtaki daha yüksek kirletici derişimlerinde daha fazla kirletici molekülünü çöktirmek için yetersiz olmasıdır [67].

Elektrokimyasal işlemlerde, destekleyici elektrolit, çözelti iletkenliğini artıran, enerji tüketimini azaltıp katkı sağlayan çözelti için gereklidir. Uygun elektrolit ilavesi atıksuyun iletkenliğini arttırması nedeniyle EC işleminin etkinliğini önemli ölçüde artırır. Düşük

iletkenlikteki atıksuların iletkenliği, sodyum klorür veya sodyum sülfat gibi yeterli miktarda tuz ilave edilerek ayarlanır [67].

Elektrokoagülasyon çalışmaları çoğunlukla oda sıcaklığında gerçekleştirilse de bazı araştırmacılar kirleticinin giderim verimliliği üzerindeki etkisini incelemek için sıcaklık parametresini incelemişlerdir [78].

2.7. Literatürde Elektrokimyasal Yöntemler Kullanılarak Antibiyotik Kalıntılarının Giderimi İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Literatürde, farklı antibiyotikler ve farmasotiklerin bulunduğu atıksuların ve hastane atıksularının elektrokimyasal yöntemlerle giderildiği sınırlı sayıda çalışma mevcuttur [79-101].

Ouaissa vd. [79], tetrasiklin antibiyotiğinin elektrokoagülasyon ile giderimini alüminyum elektrotlar kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada, reaksiyon süresi (0-60 dakika), akım yoğunluğu (0.1-0.8 A), pH (0-10) ve başlangıç tetrasiklin derişimi (10-300 mg/L) işletim parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Araştırmacılar, 10 mg/L tetrasiklin derişiminde 0.3 A akım şiddeti uygulamışlar ve 2 dakika sonunda %96.5 tetrasiklin giderimi, 6 dakika sonunda %98 tetrasiklin giderimi elde etmişlerdir.

Baran vd. [80], ampisilin, doksisisiklin, sülfatiazol ve tylosin veteriner antibiyotiklerinin elektrokoagülasyon ile giderimini incelemişlerdir. Elektrokoagülasyon işlemi pH 6, 36 dakika reaksiyon süresi, 10 mA akım ve 18 A/m² akım yoğunluğu işletim koşullarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, elektrokoagülasyon işleminden sonra bulanıklık giderimi ve KOİ giderimi sırasıyla %78-84 ve %58-68 aralığında elde edilmiş; %92 doksisisiklin giderimi sağlanırken, ampisilin, sülfatiazol ve tylosin giderimi %4'ü geçmemiştir. Araştırmacılar, elektrokoagülasyonun ampisilin, sülfatiazol ve tylosin giderimi için etkili bir yöntem olmadığını, doksisisiklin giderimi için ise etkili bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir.

Ahmadzadeh vd. [81], siprofloksasin antibiyotiğinin elektrokoagülasyon ile giderimini alüminyum elektrotlar kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada, elektrolit tipi, elektrolit dozu, başlangıç siprofloksasin derişimi, pH, akım yoğunluğu, reaksiyon süresi ve elektrot mesafesi işletim parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. pH 7.78, elektrot mesafesi 1 cm, reaksiyon süresi 20 dakika, akım yoğunluğu 12.5 mA/m², başlangıç siprofloksasin derişimi 32.5 mg/L ve NaCl derişimi 0.07 M olan işletim koşullarında %88.6 siprofloksasin giderimi elde edilmiştir.

Yoosefian vd. [82], siprofloksasin antibiyotiğinin elektrokoagülasyon ile giderimini demir elektrotlar kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada, elektrolit tipi, elektrolit dozu, başlangıç

siprofloksasin derişimi, pH, akım yoğunluğu, reaksiyon süresi ve elektrot mesafesi işletim parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. pH 7.5, elektrot mesafesi 1.5 cm, reaksiyon süresi 20 dakika, akım yoğunluğu 15 mA/m², başlangıç siprofloksasin derişimi 60 mg/L ve NaCl derişimi 0.07 M olan işletim koşullarında %100'e yakın siprofloksasin giderimi elde edilmiştir. Çalışmada, elektrot tüketimi 0.062 g ve enerji tüketimi 0.522 kWh/m³ olarak belirlenmiştir.

Arsand vd. [83], deksametazon antibiyotiğinin elektrokoagülasyon ile giderimini alüminyum elektrotlar kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada, akım yoğunluğu (100-500 mA), elektrot mesafesi (6-30 mm) ve elektrolit derişimi (250-1250 mg/L) işletim parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Araştırmacılar %38 deksametazon giderimi elde etmişlerdir.

Dehghani vd. [84], hastane atıksuyunun elektrokoagülasyon ile arıtımını demir ve alüminyum elektrotlar kullanarak incelemişlerdir. pH 3-11, potansiyel farkı 10-30 V ve reaksiyon süresi 30-60 dakika olan işletim koşullarında %32.3-54 aralığında KOİ giderimi elde edilmiştir. Çalışmada giderim verimi Fe-Fe > Al-Al > Fe-Al olarak belirlenmiştir.

Boroski vd. [85], ilaç ve kozmetik endüstrisi atıksuyunun elektrokoagülasyon ile arıtımını demir elektrotlar kullanarak incelemişlerdir. pH 6, reaksiyon süresi 90 dakika ve akım yoğunluğu 763 A/m² olan işletim koşullarında bulanıklık giderimi ve kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sırasıyla %91 ve %86 olarak elde edilmiştir.

Singh vd. [86], ayurveda ilaç atıksuyunun elektrokoagülasyon ile arıtımını paslanmaz çelik ve alüminyum elektrotlar kullanarak incelemişlerdir. Akım yoğunluğu 99.81 A/m², elektrolit derişimi 1.5 g/L, pH 6 ve reaksiyon süresi 120 dakika olan işletim koşullarında alüminyum elektrotlar kullanıldığında %58.4 KOİ giderimi elde edilmiş ve enerji tüketimi 27.1 kWh/kg KOİ giderimi olarak belirlenmiştir. Paslanmaz çelik elektrotlar kullanıldığında, akım yoğunluğu 125.5 A/m², elektrolit derişimi 1.25 g/L, pH 7.5 ve reaksiyon süresi 120 dakika olan işletim koşullarında %78.9 KOİ giderimi elde edilmiş ve enerji tüketimi 28.3 kWh/kg KOİ giderimi olarak belirlenmiştir.

Zaidi vd. [87], ilaç endüstrisi atıksuyundan doksisisiklin antibiyotiğinin elektrokoagülasyon ile giderimini alüminyum elektrotlar kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada, akım yoğunluğu, pH, başlangıç DHC derişimi, elektrolit tipi, iletkenlik değışimi, sirkülasyon debisi ve reaksiyon süresi işletim parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Araştırmacılar %96 doksisisiklin giderimi elde etmişlerdir.

Barış vd. [88], flurbiprofen antibiyotiğinin elektrokoagülasyon ile giderimini demir elektrotlar kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada, akım yoğunluğu, pH ve reaksiyon süresi işletim parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Araştırmacılar %81-82 flurbiprofen giderimi elde etmişlerdir.

Alidadi vd. [89], amoksisilin antibiyotiğinin elektrokoagülasyon ile giderimini demir elektrotlar kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada, akım yoğunluğu ($5-15 \text{ mA/cm}^2$), pH (2-12), başlangıç amoksisilin derişimi ($10-100 \text{ mg/L}$) ve elektrot mesafesi (1-3 cm) işletim parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Araştırmacılar %80.9 amoksisilin giderimi elde etmişlerdir. Enerji tüketimi 7.109 kWh/m^3 olarak elde edilmiştir.

Ahmadzadeh ve Dolatabadi [90], metronidazol antibiyotiğinin elektrokoagülasyon ile giderimini demir elektrotlar kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada, akım yoğunluğu, pH, başlangıç metronidazol derişimi, elektrot mesafesi ve reaksiyon süresi işletim parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Araştırmacılar %100'e yakın metronidazol giderimi elde etmişlerdir.

Yoshida vd. [91], tetrasiklin antibiyotiğinin mandıra çiftliği atıksuyundan elektrokoagülasyon ile giderimini demir elektrotlar kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada, tetrasiklin, oksitetrasiklin, klortetrasiklin ve sefazolin antibiyotikleri kullanılarak başlangıç pH'ı, elektrik yükü ve sıcaklık işletim parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Araştırmacılar tetrasiklin antibiyotiklerinde %80'den yüksek giderim verimi elde ederken sefazolin antibiyotiğinde daha düşük giderim elde etmişlerdir.

Esfandiyari vd. [92], sefazolin antibiyotiğinin elektrokoagülasyon ile giderimini alüminyum ve demir elektrotlar kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada pH (4-9), voltaj (0-60 V) ve reaksiyon süresi (10-50 dakika) işletim parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Araştırmacılar voltaj koşullarının 30V ve 50V olduğu nötr pH ve 30 dakikalık reaksiyon süresinde %95'e yakın sefazolin giderimi elde etmişlerdir. Voltajın 50V olduğu, nötr pH ve 30 dakikalık reaksiyon süresinde %85'den fazla KOİ giderim verimi elde etmişlerdir. Enerji tüketimi 75 kWh/m^3 olarak elde edilmiştir.

Chatterjee vd. [93], amoksisilin antibiyotiğinin elektrokoagülasyon ile giderimini alüminyum elektrotlar kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada reaksiyon süresi (0-60 dakika), akım yoğunluğu (0.1-0.8 A), pH (2-10) ve başlangıç amoksisilin derişimi ($10-300 \text{ mg/L}$) işletim parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Araştırmacılar %95'e yakın amoksisilin giderimi elde etmişlerdir.

Balarak vd. [94], norfloksasin antibiyotiğinin elektrokoagülasyon ile giderimini alüminyum elektrotlar kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada reaksiyon süresi (5-60 dakika), voltaj ($1-4 \text{ mA/cm}^2$), pH (3-9) ve başlangıç norfloksasin derişimi (20-100 mg/L) işletim parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Araştırmacılar pH'nın 7, voltajın 60V, reaksiyon süresinin 45 dakika ve başlangıç norfloksasin derişiminin 25 mg/L olduğu optimum işletim koşullarında %98.4 norfloksasin giderimi elde etmişlerdir.

Balarak vd. [95], amoksisilin antibiyotiğinin elektrokoagülasyon ile giderimini alüminyum elektrotlar kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada reaksiyon süresi, volaj, ph ve başlangıç amoksisilin derişimi işletim parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Araştırmacılar pH'nın 7, voltajın 60V, reaksiyon süresinin 75 dakika ve başlangıç amoksisilin derişiminin 10 mg/L olduğu optimum işletim koşullarında %98.8 amoksisilin giderimi elde etmişlerdir.

Nariyan vd. [96], oksitetrasiklin hidroklorürün elektrokoagülasyon ile giderimini alüminyum-paslanmaz çelik ve demir-paslanmaz çelik elektrot konfigürasyonlarını kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada anot malzemesi, reaksiyon süresi, akım yoğunluğu, başlangıç oksiterasiklin hidroklorürün derişimi ve ph işletim parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Araştırmacılar demir-paslanmaz çelik elektrot tipinde %93.2, alüminyum-paslanmaz çelik elektrot tipinde %87.75 oksitetrasiklin hidroklorür giderimi elde etmişlerdir.

Barışçı ve Turkey [97], siprofloksasin antibiyotiğinin elektrokoagülasyon ile giderimini demir elektrotlar kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada akım yoğunluğu, reaksiyon süresi, başlangıç siprofloksasin derişimi ve pH işletim parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Araştırmacılar pH'nın 4, başlangıç siprofloksasin derişiminin 5 mg/L, akım yoğunluğunun 4.325 mA/cm^2 ve reaksiyon süresinin 10 dakika olduğu optimum işletim koşullarında %86.6 siprofloksasin giderimi elde etmişlerdir.

Rahmani vd. [98], siprofloksasin antibiyotiğinin elektrooksidasyon-ozonlama ile giderimini Ti/PbO₂ anodu kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada pH, akım yoğunluğu, başlangıç siprofloksasin derişimi ve reaksiyon süresi işletim parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Araştırmacılar %90 siprofloksasin giderimi elde etmişlerdir.

Leili vd. [99], sefaleksinin antibiyotiğinin elektrooksidasyon ile giderimini Pb/PbO₂ anodu ve paslanmaz çelik katodu kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada reaksiyon süresi, pH, akım

yoğunluğu ve başlangıç sefalesin derişimi işletim parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Araştırmacılar %97.38 sefalesin degradasyonu elde etmişlerdir.

Periyasamy ve Muthuchamy [100], parasetamolün elektrokosidasyon ile giderimini grafit anot kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada pH, elektrolit derişimi, reaksiyon süresi ve akım yoğunluğu işletim parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Araştırmacılar %90 parasetamol degradasyonu, %82 KOİ giderimi ve %65 TOC giderimi elde etmişlerdir.

Literatürde antibiyotiklerin ve farmasotiklerin elektrokimyasal yöntem ile giderilmesi araştırmacılar tarafından başarılı şekilde gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal yöntemlerin kullanımı sonrasında atıkların çevresel riski artırmadığı belirtilmiştir. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri gerçekleştirilen çalışmalarda hem antibiyotiklerin hem de farmasotiklerin atıksulardan gideriminde hassas, hızlı, güvenilir ve etkili bir yöntem olarak kabul edilmiştir.

2.8. Cevap Yüzey Yöntemi

Cevap yüzey yöntemi, mühendislik ve bilimsel proseslerle ilgili olan problemleri çözmek amacıyla kullanılan matematiksel ve istatistiksel bir yöntemdir. Bu yöntemin amacı, belirli işletim parametrelerinde bağımsız değişkenler için uygun bir çalışma alanı veya optimum işletim parametrelerini belirlemektir.

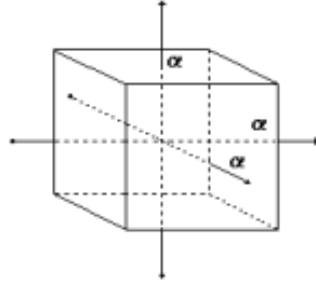
Cevap yüzey yöntemi, girdi değişkenlerinin ürünün veya prosesin karakteristik özelliklerini belirlemede kullanılır. Bu yöntemin diğer bir amacı, uygun bir yaklaşım fonksiyonu elde etmektir. Elde edilen yaklaşım fonksiyonu prosesin gelecekteki cevabını tahmin eden ve en iyi cevabı verebilen optimum değerleri belirlemektedir. Cevap, prosesin karakteristik bir özelliği ya da ölçümün performansıyla bağımsız değişkenler de araştırmacının kontrolünde olan girdi değişkenlerinin seviyelerinin değişiminden etkilenen değerlerdir [101].

Girdi değişkenleri ile cevap arasındaki ilişki bazı proseslerde anlaşılırken bazı proseslerde de bu ilişkinin gerçek yapısı anlaşılmaz. Bu nedenden dolayı girdi değişkenleri ile cevap yüzeyi arasındaki ilişki genellikle birinci derece veya ikinci dereceden bir polinom modeliyle ifade edilmektedir.

Eşitlik (2.22), birinci ve daha yüksek dereceye sahip polinomları ifade etmektedir. Bu eşitlikte y , cevap; $x_1, x_2, x_3 \dots x_n$, tasarım değişkenleri; ε deneysel hata ve β_0 kayma değerini vermektedir [65].

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{12}x_1x_2 + \varepsilon \quad (2.22)$$

Merkezi kompozit deney tasarımı, ikinci dereceden bir cevap yüzey modeli oluşturulmasında yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Şekil 2.11'de üç faktör için merkezi kompozit tasarım görülmektedir. k bağımsız değişken sayısı olmakla beraber merkezi kompozit deney tasarımı 2^k sayıda faktöriyel deneme ile $2k$ sayıda eksenel nokta kombinasyonundan ve n sayıda merkez noktadan oluşur. Burada k faktör sayısını belirtmektedir. Bu modelde yer alan faktörler en az üç değişkenli olmalıdır. Meydana getirilen ikinci derece modelin ana etkileri ve birinci derece etkileri 2^k denemesinden elde edilirken, merkez noktalar yardımıyla sistemin eğriselliği test edilir [63].



Şekil 2.11. Üç faktör ($k=3$) için merkezi kompozit tasarımı [102]

İki düzeyli faktörler içeren deney tasarımları $2k$ faktöriyel deney tasarımları olarak adlandırılır ve bunlar birinci dereceden modellerdir. Faktör düzeyi üç olan deney tasarımları ikinci derece modeller olarak adlandırılır.

Cevap yüzey yönteminin bazı uygulamalarında birden fazla cevap değişkeninin optimizasyonu gerekebilir [102].

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Deneylerin Planlanması

Elektrokimyasal reaksiyonların yürütüldüğü deneyler, cevap yüzey yöntemi kullanılarak Design-Expert® 12 istatistiksel yazılımı kullanılarak tasarlanmıştır. Deneysel planlamada kompozit tasarımların özel bir grubu olan merkezi kompozit tasarım dört faktör olarak beş seviyede tasarlanmıştır. Bağımsız olan değişkenler, -2 ile +2 arasında yapılan ön deneylerle belirlenmiş beş seviyede kodlanmıştır. Bağımsız değişkenler; tetrasiklin başlangıç derişimi 200-1000 mg/L, elektrolit derişimi 2-10 g/L, akım yoğunluğu 4-20 mA/cm², reaksiyon sıcaklığı 20-60 °C aralığında belirlenmiştir ve Tablo 3.1’de görülmektedir.

Tablo 3. 1. Deney Tasarımı

Bağımsız Değişkenler		Kodlanmış Değişkenler				
		-2	-1	0	+1	+2
X ₁	Tetrasiklin derişimi (mg/L)	200	400	600	800	1000
X ₂	Elektrolit derişimi (g/L)	2	4	6	8	10
X ₃	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	4	8	12	16	20
X ₄	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	20	30	40	50	60

3.2. Elektrokimyasal Reaktör Sistemi

Bu çalışmada tetrasiklin antibiyotiğinin Al-Al, Al-Fe, Fe-Fe elektrot konfigürasyonları kullanılarak elektrokoagülasyon ile giderimi kesikli reaktör sisteminde incelenmiştir. Isıtma/soğutma ceketli kesikli elektrokimyasal reaktör Rettberg marka DURAN® camdan yapılmıştır. Kesikli reaktörün net reaksiyon hacmi 600 mL’dir. Silindir şeklindeki 4 elektrot laboratuvarımızda tasarlanan Delrin® reaktör kapağı üzerine yerleştirilmiştir. Reaktör kapağı üzerine homojenliği sağlamak için karıştırıcı, sıcaklık kontrolü için termometre ve örnek alımı için enjektör yerleştirilmiştir. Çalışmada anot ve katot olarak alüminyum ve demir elektrotlar kullanılmıştır. Reaksiyon ortamının homojenliği cam bir uca sahip Heidolph marka RZN 2021 model mekanik karıştırıcının 500 rpm’de çalıştırılması ile sağlanmıştır. Reaktördeki çözeltinin sıcaklık kontrolleri, sıcaklığı ayarlanabilen Lauda marka Eco Re 620 model kriyostatik su banyosundan gelen suyun Heidolph marka PD 5206 model peristaltik pompayla reaktör ceketinde dolaşmasıyla sağlanmıştır. Akım, Amatek Sorensen marka XFR 60-46 model programlanabilir voltaj/akım kontrollü doğru akım güç kaynağı ile sağlanmıştır. Şekil 3.1’de kesikli elektrokimyasal reaktör sisteminin fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 3.1. Kesikli elektrokimyasal reaktör sistemi

Deney planına göre hazırlanan tetrasiklin çözeltisi kesikli reaktöre eklenerek kapağı kapatılmıştır ve uygun sıcaklık koşulları sağlandığında başlangıç analizleri için yaklaşık 5 mL hacminde örnek alınmıştır. DC güç kaynağı ile deney planına göre belirlenmiş olan akım ayarlanmış ve deney başlatılmıştır. 60 dakika deney süresince belirli zamanlarda örnekler alınmış ve analizlerde kullanılmıştır.

3.3. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada tetrasiklin antibiyotiği (Sigma Aldrich), elektrolit olarak NaCl (Merck), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizlerinde fazla Cl⁻ iyonunu bağlamak için civa(II)sülfat (Merck), HPLC analizlerinde mobil faz olarak asetronitril (Merck) ve saf su kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan saf su, laboratuvarımızda GFL-2008 saf su cihazı ile, HPLC analizi için kullanılan deiyonize su Millipore Simplicity® UV ultra saf su cihazı ile elde edilmiştir. KOİ analizlerinde 25-1500 mg/L aralığında ölçüm yapan Merck Spectroquant marka 14541 kodlu test kitleri kullanılmıştır.

3.4. Analizler

Reaksiyon süresince belirli aralıklarda reaktörden alınan örnekler pH, kimyasal oksijen ihtiyacı ve HPLC analizlerinde kullanılmıştır. pH analizlerinde Inolab marka WTW720 model pH metre, kimyasal oksijen ihtiyacı analizlerinde Merck marka Spectroquant 420 model termoreaktör ile Merck marka Nova 60 model su/atıksu spektrofotometresi, HPLC analizlerinde Shimadzu Prominence LC-20AD sıvı kromatografisi cihazı kullanılmıştır.

Elektrokimyasal reaktörden alınan örnekler pH analizinde, kimyasal oksijen ihtiyacı analizinde ve HPLC analizinde kullanılmak üzere ayrılmıştır.

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), numunedeki organik maddenin kuvvetli kimyasal oksidasyon maddeleri yardımı ile oksidasyonu sırasında harcanan oksijen miktarını ifade eder. Kimyasal oksijen ihtiyacı su ve atıksuların karakterizasyonunda önemli ve çabuk sonuç veren bir parametredir. Reaksiyon ortamından alınan örneklerde bulunan Cl^- iyonlarının test kitlerinde bulunan Ag^+ katalizörü ile etkileşimlerini önlemek amacıyla, test kitlerine 1:10 $HgSO_4:Cl$ oranında $HgSO_4$ tartılarak eklenmiştir. Örnekler 5 dakika süreyle santrifüjlenerek 3 mL hacminde test kitine alınmıştır. Test kiti karıştırılarak $148^\circ C$ ' de 2 saat süresince termoreaktörde tutulmuştur. Termoreaktörden alınan kitler oda sıcaklığına soğutulduktan sonra kimyasal oksijen ihtiyacı derişimleri ölçülmüştür.



Şekil 3.2. Shimadzu Prominence LC-20AD sıvı kromatografi cihazı

Şekil 3.2'deki yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile yapılan analizlerde örnekler viallerin içine alınmış ve cihaza yerleştirilmiştir. Çalışmada, mobil faz 1.5 mL/min akış hızında asetoneitril ve su içeren ikili çözücü (50:50), enjeksiyon hacmi 40 µL, kolon sıcaklığı 40°C ve dalga boyu 254 nm olarak uygulanmıştır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak tetrasiklin antibiyotiğinin sulu çözeltilerden giderim çalışmasında, elektrot tipi (Al-Al, Al-Fe, Fe-Fe), tetrasiklin başlangıç derişimi (200-1000 mg/L), elektrolit derişimi (2-10 g/L), akım yoğunluğu (4-20 mA/cm²) ve reaksiyon sıcaklığı (20-60°C) işletim koşullarının KOİ giderimi, tetrasiklin giderimi, pH, ΔpH, hücre gerilimi ve enerji tüketimi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Çalışmada %KOİ, %TCY, enerji tüketimi ve ΔpH değerleri sırasıyla Eşitlik 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$KOİ \text{ giderimi}(\%) = \frac{(KOİ_0 - KOİ_t)}{KOİ_0} \times 100 \quad (4.1)$$

$$Tetrasiklin \text{ giderimi}(\%) = \frac{(TCY_0 - TCY_t)}{TCY_0} \times 100 \quad (4.2)$$

$$Enerji \text{ tüketimi} \left(\frac{kWh}{kg \text{ KOİ giderimi}} \right) = \frac{i \cdot V_m \cdot \Delta t}{(KOİ_0 - KOİ_t) \cdot V_r} \quad (4.3)$$

$$\Delta pH = pH_t - pH_0 \quad (4.4)$$

Eşitlik (4.1)'de KOİ₀ başlangıçtaki kimyasal oksijen ihtiyacını (mg/L), KOİ_t t süre sonundaki kimyasal oksijen ihtiyacını (mg/L), Eşitlik (4.2)'de TCY₀ başlangıçtaki tetrasiklin derişimini (mg/L), TCY_t t süre sonra tetrasiklin derişimini (mg/L) belirtmektedir. Eşitlik (4.3)'de i akım değerini (A), V_m ortalama voltaj değerini (V), Δt reaksiyon süresini (h), KOİ₀ başlangıçtaki kimyasal oksijen ihtiyacını, KOİ_t t süre sonundaki kimyasal oksijen ihtiyacını ve V_r net reaksiyon hacmini (L) belirtmektedir. Eşitlik (4.4)'de pH_t t süre sonundaki pH değerini, pH₀ başlangıçtaki pH değerini belirtmektedir.

Çalışmada elde edilen sonuçlar Tablo (4.1)-(4.3)'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Kesikli elektrokimyasal reaktör sisteminde Al-Al elektrotlar kullanılarak elde edilen deney sonuçları

Elektrot Tipi	Deney No	Tetrasiklin (mg/L)	NaCl (g/L)	J (mA/cm ²)	T (°C)	KOİ Giderimi (%)	Tetrasiklin Giderimi (%)	pH	Δ pH	Hücre Gerilimi (V)	Enerji Tüketimi (kWh/kg KOİ giderimi)
Al-Al	1	400	8	16	50	75.23	95.21	8.24	4.79	7.44	48.69
Al-Al	2	600	10	12	40	81.48	96.84	8.98	5.68	5.93	19.60
Al-Al	3	600	6	12	20	84.01	96.03	8.79	5.43	13.8	44.69
Al-Al	4	800	8	16	30	85.16	97.06	8.93	5.67	9.75	33.16
Al-Al	5	600	2	12	40	83.86	96.96	8.40	5.01	20.52	68.69
Al-Al	6	600	6	12	40	84.56	96.10	8.70	5.39	8.82	28.41
Al-Al	7	600	6	4	40	84.50	96.29	8.26	4.95	3.83	4.16
Al-Al	8	400	4	16	30	78.12	93.89	9.12	5.69	18.75	122.69
Al-Al	9	400	4	8	30	78.12	94.13	9.12	5.69	8.94	29.37
Al-Al	10	200	6	12	40	70.14	100	8.75	5.08	8.78	84.63
Al-Al	11	600	6	12	40	85.01	96.09	8.71	5.37	6.33	20.45
Al-Al	12	800	4	16	50	86.80	96.95	8.29	5.08	10.76	35.87
Al-Al	13	600	6	20	40	84.49	95.92	9.03	5.62	12.47	67.31
Al-Al	14	1000	6	12	40	89.70	97.62	8.60	5.28	9.79	19.42
Al-Al	15	600	6	12	40	83.62	96.06	8.85	5.48	9.21	30.49
Al-Al	16	600	6	12	40	84.35	95.96	8.73	5.4	8.62	28.22
Al-Al	17	400	8	8	50	78.79	94.23	8.60	5.05	5.24	16.97
Al-Al	18	800	8	8	30	87.78	97.18	8.65	5.39	5.39	8.70
Al-Al	19	800	4	8	50	88.23	97.17	7.81	4.56	6.73	10.88
Al-Al	20	600	6	12	40	84.15	96.07	8.58	5.21	8.18	26.60
Al-Al	21	600	6	12	60	84.17	95.97	7.88	4.49	7.67	24.91

Tablo 4.2. Kesikli elektrokimyasal reaktör sisteminde Al-Fe elektrotlar kullanılarak elde edilen deney sonuçları

Elektrot Tipi	Deney No	Tetrasiklin (mg/L)	NaCl (g/L)	J (mA/cm ²)	T (°C)	KOİ Giderimi (%)	Tetrasiklin Giderimi (%)	pH	Δ pH	Hücre Gerilimi (V)	Enerji Tüketimi (kWh/kg KOİ giderimi)
Al-Fe	1	400	8	16	50	78.76	100	10.45	6.96	8.19	51.59
Al-Fe	2	600	10	12	40	84.31	96.57	9.69	6.3	6.53	20.12
Al-Fe	3	600	6	12	20	84.08	96.06	10.03	6.71	14.88	48.99
Al-Fe	4	800	8	16	30	87.98	97.30	9.71	6.47	8.77	28.40
Al-Fe	5	600	2	12	40	85.10	96.57	9.36	5.57	17.03	54.64
Al-Fe	6	600	6	12	40	85.24	96.34	9.38	5.76	8.36	26.93
Al-Fe	7	600	6	4	40	84.61	100	8.07	4.33	3.64	3.95
Al-Fe	8	400	4	16	30	79.15	100	10.20	6.33	16.11	102.89
Al-Fe	9	400	4	8	30	79.87	94.33	9.42	5.55	10.2	32.38
Al-Fe	10	200	6	12	40	65.87	86.37	10.47	6.11	6.64	64
Al-Fe	11	600	6	12	40	85.54	96.21	10.09	6.43	9.82	30.89
Al-Fe	12	800	4	16	50	88.30	97.36	10.09	6.43	14.71	46.88
Al-Fe	13	600	6	20	40	83.52	96.01	10.59	7	13.64	74.74
Al-Fe	14	1000	6	12	40	89.38	100	8.89	5.62	8.22	16.05
Al-Fe	15	600	6	12	40	85.31	100	9.54	6.09	8.21	26.10
Al-Fe	16	600	6	12	40	84.70	100	9.52	6.08	9.1	29.43
Al-Fe	17	400	8	8	50	73.62	100	9.52	6.02	4.79	16.45
Al-Fe	18	800	8	8	30	87.85	100	9.16	5.91	6.42	10.45
Al-Fe	19	800	4	8	50	85.79	100	9.19	5.81	7.31	12.18
Al-Fe	20	600	6	12	40	84.49	100	9.61	6.12	9.8	31.74
Al-Fe	21	600	6	12	60	83.75	100	10.14	6.7	7.77	25.48

Tablo 4.3. Kesikli elektrokimyasal reaktör sisteminde Fe-Fe elektrotlar kullanılarak elde edilen deney sonuçları

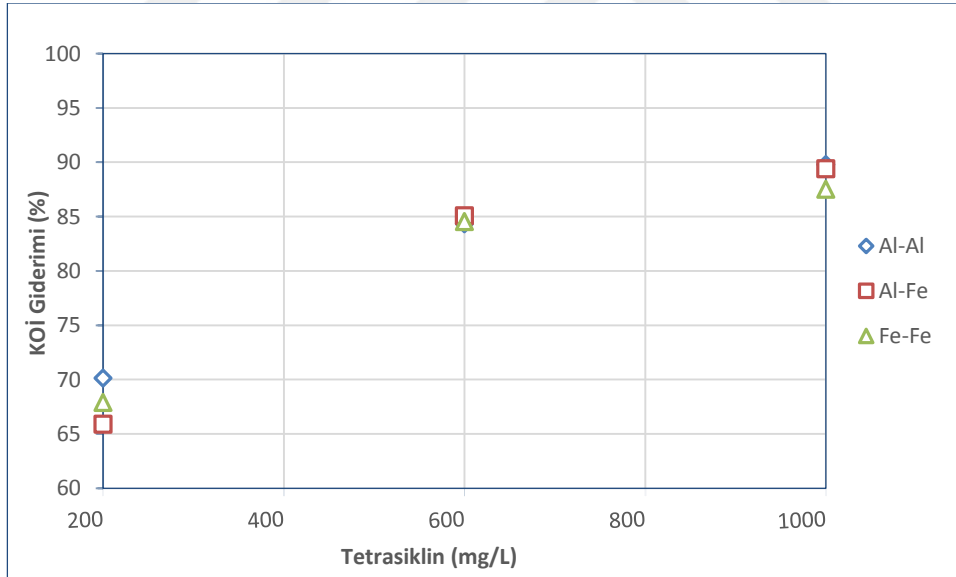
Elektrot Tipi	Deney No	Tetrasiklin (mg/L)	NaCl (g/L)	J (mA/cm ²)	T (°C)	KOİ Giderimi (%)	Tetrasiklin Giderimi (%)	pH	Δ pH	Hücre Gerilimi (V)	Enerji Tüketimi (kWh/kg KOİ giderimi)
Fe-Fe	1	400	8	16	50	78.69	94.70	10.53	6.96	9.49	61.35
Fe-Fe	2	600	10	12	40	83.94	100	10.71	7.38	5.88	19.15
Fe-Fe	3	600	6	12	20	83.28	97.18	10.63	7.22	13.94	46.66
Fe-Fe	4	800	8	16	30	85.35	98.14	10.81	7.54	12.03	40.06
Fe-Fe	5	600	2	12	40	84.67	100	10.74	7.33	22.95	75.55
Fe-Fe	6	600	6	12	40	81.64	100	10.76	7.39	8.97	30.45
Fe-Fe	7	600	6	4	40	81.84	97.73	9.81	6.45	4.45	4.94
Fe-Fe	8	400	4	16	30	77.11	100	10.86	7.22	22.53	155.05
Fe-Fe	9	400	4	8	30	79.39	100	10.62	7.13	13.6	44.14
Fe-Fe	10	200	6	12	40	67.88	93.52	10.63	6.91	8.19	75.02
Fe-Fe	11	600	6	12	40	83.43	100	10.67	7.36	8.04	26.43
Fe-Fe	12	800	4	16	50	88.17	100	10.87	7.66	13.39	43.90
Fe-Fe	13	600	6	20	40	82.29	100	10.73	7.32	13.56	72.51
Fe-Fe	14	1000	6	12	40	87.52	98.54	10.73	7.59	9.87	19.99
Fe-Fe	15	600	6	12	40	81.25	97.76	10.79	7.42	9.68	31.35
Fe-Fe	16	600	6	12	40	87.86	100	10.28	7.04	10.07	32.75
Fe-Fe	17	400	8	8	50	79.86	100	10.32	6.93	4.82	16.48
Fe-Fe	18	800	8	8	30	88.10	97.82	10.16	7.03	6.73	11.27
Fe-Fe	19	800	4	8	50	90.25	100	10.05	6.91	10.01	16.18
Fe-Fe	20	600	6	12	40	88.41	100	10.28	7	9.62	31.2
Fe-Fe	21	600	6	12	60	88.81	100	10.50	7.25	6.96	21.92

4.1. İşletim Parametrelerinin Etkisi

4.1.1. Tetrasiklin Başlangıç Derişiminin Etkisi

Tetrasiklin antibiyotiğinin derişiminin elektrokoagülasyon prosesinde KOİ giderimi (%), tetrasiklin giderimi (%), pH, Δ pH ve enerji tüketimi (kWh/kg KOİ giderimi) üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla tetrasiklin derişimi 200-1000 mg/L aralığında değiştirilerek etkisi araştırılmıştır. Deneyler, 40°C sıcaklık, 12 mA/cm² akım yoğunluğu, 6 g/L elektrolit derişimi koşullarında gerçekleştirilmiştir. Al-Al, Al-Fe, Fe-Fe elektrot konfigürasyonları için KOİ giderimi Şekil 4.1’de verilmiştir.

Şekil 4.1’de tetrasiklin derişimindeki artış ile tüm elektrot konfigürasyonlarında KOİ giderim veriminin arttığı görülmektedir. KOİ giderimi, 200, 600 ve 1000 mg/L tetrasiklin başlangıç derişimleri için Al-Al konfigürasyonunda sırasıyla %70.14, %84.34 ve %89.79, Al-Fe konfigürasyonunda sırasıyla %65.87, %85.06 ve %89.38, Fe-Fe konfigürasyonunda sırasıyla %67.88, %84.52 ve %87.52 olarak elde edilmiştir. Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot konfigürasyonları karşılaştırıldığında giderim verimi değerlerinin birbirine yakın olduğu belirlenmiştir.



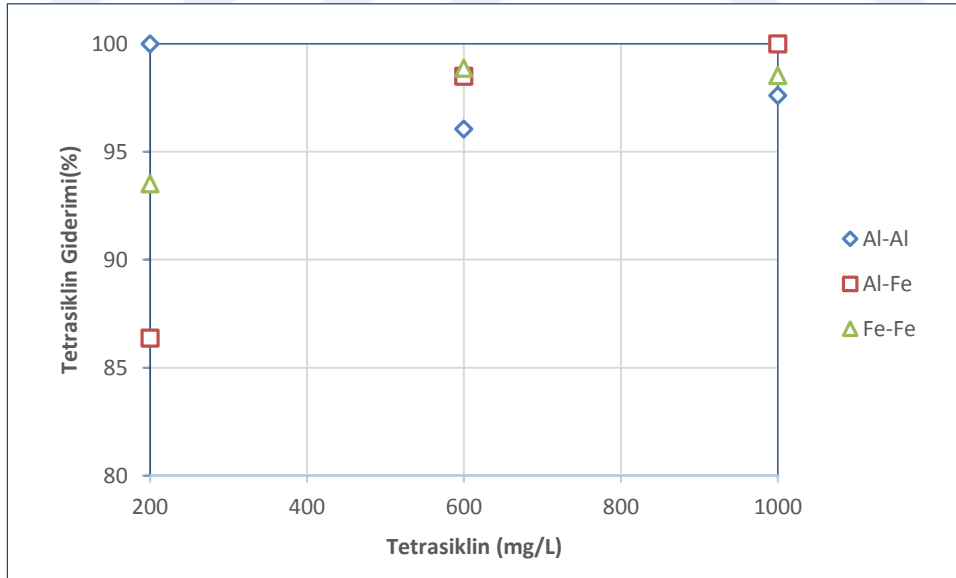
Şekil 4.1. Tetrasiklin derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi (T=40°C, J=12 mA/cm², [NaCl]= 6 g/L, t=60 dk)

Şekil 4.2’de tetrasiklin derişiminin tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Tetrasiklin giderimi Al-Fe ve Fe-Fe elektrotları ile artarken en yüksek tetrasiklin giderimi Al-Al ile 200 mg/L tetrasiklin başlangıç derişiminde elde edilmiştir. En düşük derişimde en yüksek tetrasiklin giderimi Al-Al ile sağlanırken en yüksek derişimde Al-Fe ile sağlanmıştır. Al-Al elektrot tipi için bir azalma görülürken Fe-Fe elektrot tipi için bir artış

görülmektedir. Burada demir elektrot alüminyum elektrot ile Al-Fe elektrot tipi oluşturduğunda olumlu bir katkı sağlayarak giderim veriminde artış göstermiştir. Tetrasiklin giderimi, 200, 600 ve 1000 mg/L tetrasiklin başlangıç derişimleri için Al-Al konfigürasyonunda sırasıyla %100, %96.06 ve %97.62, Al-Fe konfigürasyonunda sırasıyla %86.37, %98.51 ve %100, Fe-Fe konfigürasyonunda sırasıyla %93.52, %98.88 ve %98.54 olarak elde edilmiştir.

Literatürde siprofloksasin (CIP) antibiyotiğinin elektrokoagülasyon ile gideriminde demir elektrotlarının kullanılması ile başlangıç siprofloksasin derişiminin siprofloksasin giderimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bunun sonucunda başlangıç derişiminin artmasıyla %CIP azaldığı görülmüştür. Sebebinin, muhtemel daha yüksek kirletici konsantrasyonlarında CIP moleküllerinin sayısının, oluşan metal hidroksit floklarının kirleticileri çökmek için yeterli olmayacak kadar yüksek olması olarak açıklamışlardır [82].

Literatürde oksitetrasiklin hidroklorürün demir anot ve paslanmaz çelik katot kullanılmasıyla giderimi incelendiğinde tüm örnekler için oldukça yüksek ve çok hızlı olduğu ve başlangıç derişiminden bağımsız olduğu gösterilmiştir. Spesifik olarak, giderim verimliliği 120 dakika sonra 50 mg/L ve 200 mg/L ile sırasıyla %96.9 ve %89.8 idi. Bu, oksitetrasiklin hidroklorürün giderilmesinin, derişimlerde 50 mg/L'den 200 mg/L'ye yükseltildiğinde hafifçe azaldığını göstermektedir [83].

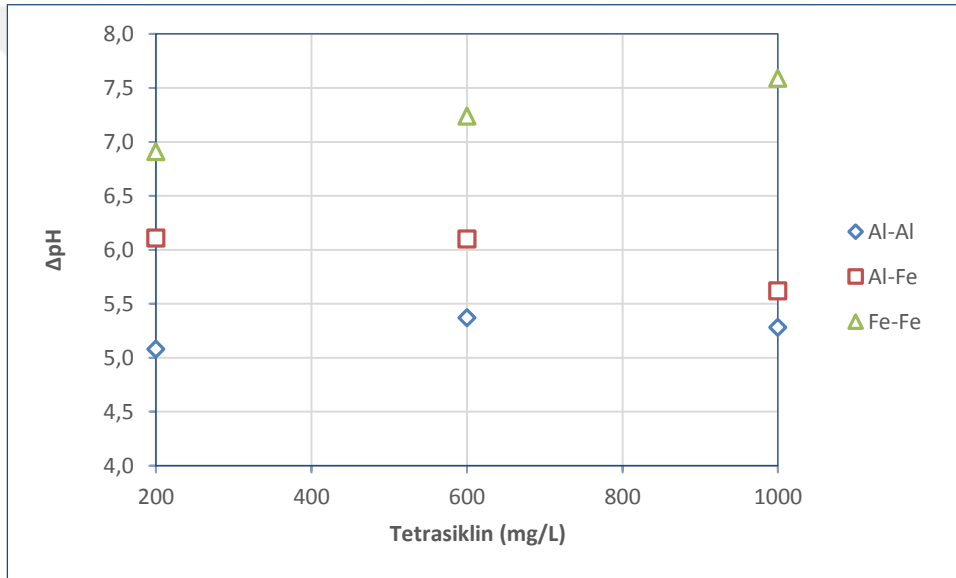


Şekil 4.2. Tetrasiklin derişiminin tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi (T=40°C, J=12 mA/cm², [NaCl]= 6 g/L, t=60 dk)

Şekil 4.3'de tetrasiklin derişiminin pH değışimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Literatürde son pH değerlerinin başlangıç pH değerlerinden yüksek olduğu elektrokoagülasyon çalışmaları yer almaktadır [62]. Bu duruma ortamda bulunan Na⁺

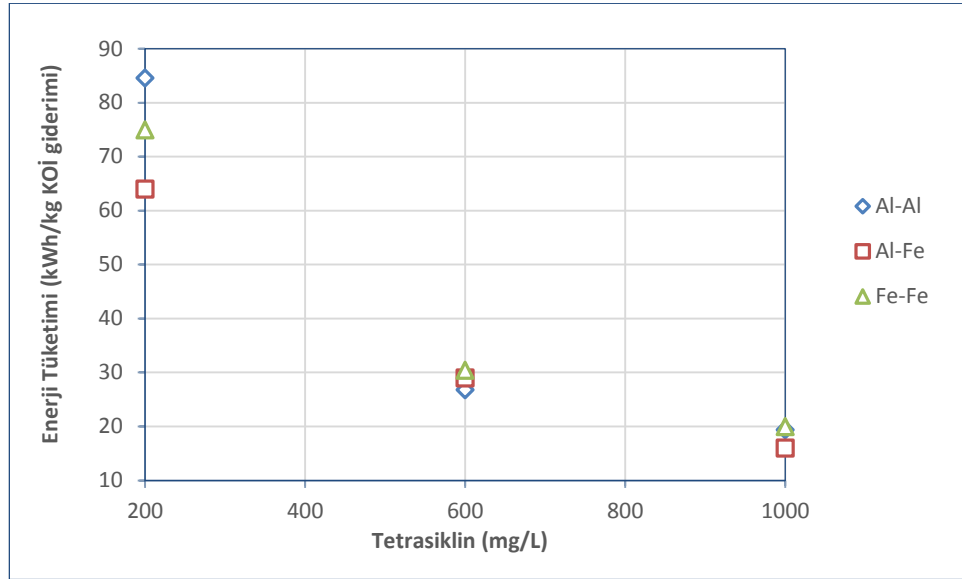
iyonlarının elektrokoagülasyon sırasında oluşan OH^- ve OCl^- iyonları ile reaksiyona girerek pH değerlerini yükseltmesi neden olmaktadır. En yüksek ΔpH değerleri Fe-Fe elektrotların kullanıldığı sistemde görülmüştür. Tetrasiklin derişimi arttıkça ΔpH değerlerinin Al-Al ve Al-Fe ile arttığı, Al-Fe ile azaldığı belirlenmiştir. ΔpH değerleri, 200, 600 ve 1000 mg/L tetrasiklin başlangıç derişimleri için Al-Al konfigürasyonunda sırasıyla 5.08, 5.37 ve 5.28, Al-Fe konfigürasyonunda sırasıyla 6.11, 6.10 ve 5.62, Fe-Fe konfigürasyonunda sırasıyla 6.91, 7.24 ve 7.59 olarak elde edilmiştir.

Literatürde oksitetrasiklin hidroklorürün demir anot ve paslanmaz çelik katot kullanılmasıyla giderimi incelendiğinde pH, başlangıçtaki oksitetrasiklin hidroklorür derişiminden bağımsız olarak çok hızlı arttı. pH, tüm numunelerde yaklaşık 5-12'den maksimum 12.07 seviyesine kadar yükseldi [83].



Şekil 4.3. Tetrasiklin derişiminin pH değışimi üzerindeki etkisi ($T=40^\circ\text{C}$, $J=12 \text{ mA/cm}^2$, $[\text{NaCl}]=6 \text{ g/L}$, $t=60 \text{ dk}$)

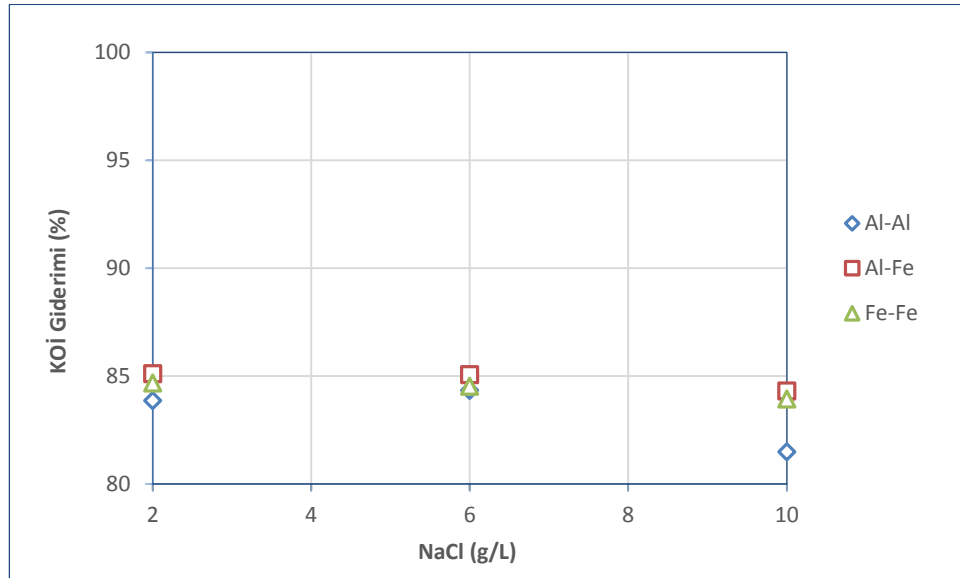
Şekil 4.4.'de tetrasiklin derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi verilmiştir. Eşitlik 4.3'de $\Delta\text{KOİ}$ ile enerji tüketiminin ters orantılı olduğu görülmektedir. Şekil 4.1'de ise TCY derişimi arttıkça her 3 elektrot konfigürasyonu için KOİ giderimi artmaktadır. Bu nedenle Şekil 4.4'de enerji tüketimi TCY derişimi arttıkça azalmaktadır. Enerji tüketimi, 200, 600 ve 1000 mg/L tetrasiklin başlangıç derişimleri için Al-Al konfigürasyonunda sırasıyla 84.63, 26.83 ve 19.42 kWh/kg KOİ giderimi, Al-Fe konfigürasyonunda sırasıyla 64, 29.02 ve 16.05 kWh/kg KOİ giderimi ve Fe-Fe konfigürasyonunda sırasıyla 75.02, 30.44 ve 19.99 kWh/kg KOİ giderimi olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.4. Tetrasiklin derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($T=40^{\circ}\text{C}$, $J=12 \text{ mA/cm}^2$, $[\text{NaCl}]=6 \text{ g/L}$, $t=60 \text{ dk}$)

4.1.2. Elektrolit Derişiminin Etkisi

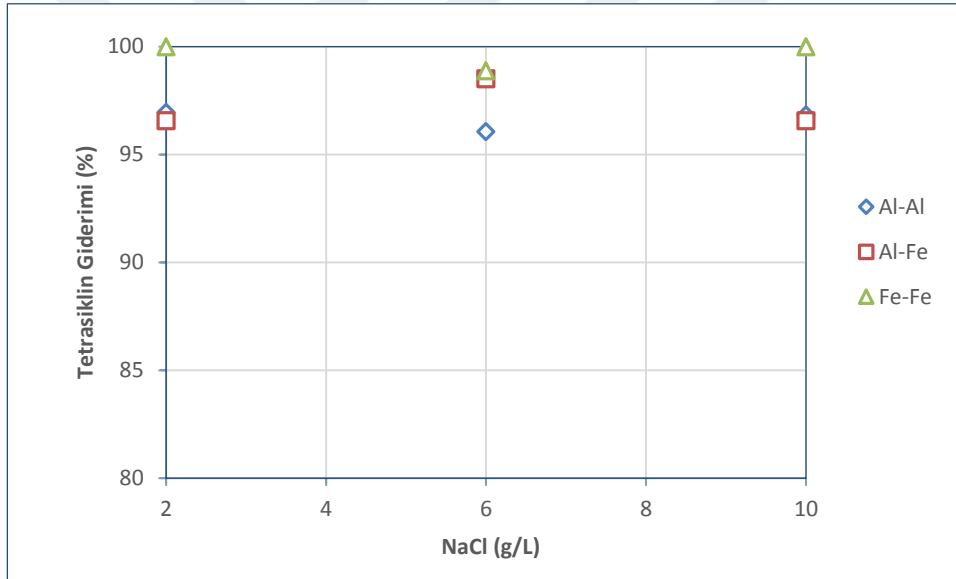
Elektrolit derişiminin elektrokoagülasyon prosesinde KOİ giderimi (%), tetrasiklin giderimi (%), ΔpH ve enerji tüketimi ($\text{kWh/kg KOİ giderimi}$) üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla NaCl elektrolit derişimi 2-10 g/L arasında değiştirilmiş, tetrasiklin derişimi 600 mg/L, akım yoğunluğu 12 mA/cm^2 ve sıcaklık 40°C ' de sabit tutulmuştur. Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot konfigürasyonları için KOİ giderimi Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.5. Elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi ($T=40^{\circ}\text{C}$, $J=12 \text{ mA/cm}^2$, $C_0=600 \text{ mg/L}$, $t=60 \text{ dk}$)

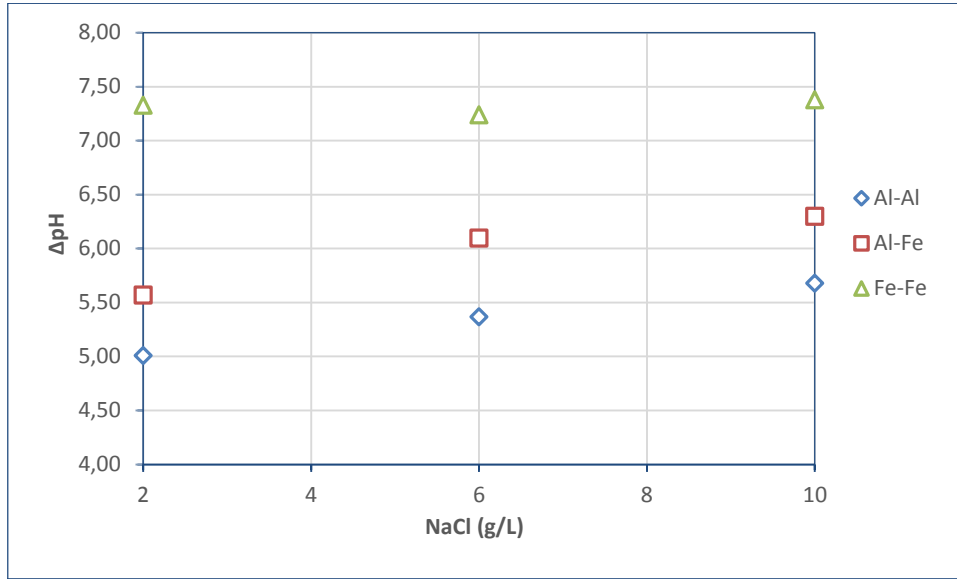
Şekil 4.5’de Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrotları için elektrolit derişiminin artmasıyla KOİ giderim veriminin azaldığı görülmektedir. En yüksek KOİ giderimi 2 g/L elektrolit derişiminde belirlenmiştir. KOİ giderimi, 2, 6 ve 10 g/L elektrolit derişimleri için Al-Al konfigürasyonunda sırasıyla %83.86, %84.34 ve %81.48, Al-Fe konfigürasyonunda sırasıyla %85.10, %85.06 ve %84.31, Fe-Fe konfigürasyonunda sırasıyla %84.67, %84.52 ve %83.94 olarak elde edilmiştir.

Şekil 4.6’da elektrolit derişiminin tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrotları karşılaştırıldığında elektrolit derişiminin artmasıyla tetrasiklin gideriminde belirgin bir ilişki tespit edilememekle birlikte 2 g/L, 6 g/L ve 10 g/L elektrolit derişimleri için Al-Al konfigürasyonunda sırasıyla %96.96, %96.06 ve %96.84, Al-Fe konfigürasyonunda sırasıyla %96.57, %98.51 ve %96.57, Fe-Fe konfigürasyonunda sırasıyla %100, %98.88 ve %100 olarak tetrasiklin giderimi elde edilmiştir. Literatürde siprofloksasin antibiyotiğinin alüminum elektrot kullanarak giderim çalışmasında elektrolit derişiminin artmasıyla birlikte giderim veriminin arttığı belirtilmiştir [81].



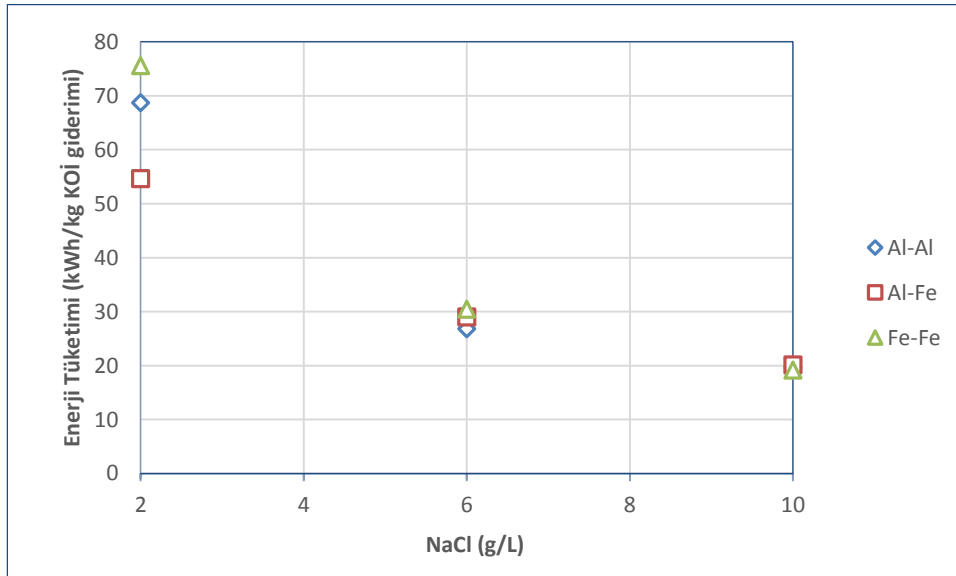
Şekil 4.6. Elektrolit derişiminin tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi (T=40°C, J=12 mA/cm², C₀= 600 mg/L, t=60)

Şekil 4.7’de elektrolit derişiminin pH değışimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Elektrolit derişimi arttıkça ΔpH değerleri de artmıştır. Elektrolit derişiminin artması ortamda bulunan Na⁺ iyonların derişimini de arttırdığından, Na⁺ iyonlarının OH⁻ ve OCl⁻ iyonları ile reaksiyonu sonucunda pH değerleri de artmaktadır. ΔpH değerleri, 2, 6 ve 10 g/L elektrolit derişimleri için Al-Al konfigürasyonunda sırasıyla 5.01, 5.37 ve 5.68, Al-Fe konfigürasyonunda sırasıyla 5.57, 6.10 ve 6.30, Fe-Fe konfigürasyonunda sırasıyla 7.33, 7.24 ve 7.38 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.7. Elektrolit derişiminin pH değışimi üzerindeki etkisi ($T=40^{\circ}\text{C}$, $J=12 \text{ mA/cm}^2$, $C_0=600 \text{ mg/L}$, $t=60 \text{ dk}$)

Şekil 4.8’de elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Elektrolit olarak kullanılan tuzlar atıksuyun iletkenliğini artırdığı için hücre gerilimi azalmaktadır [62]. Eşitlik 4.2’de enerji tüketimi ile ortalama hücre gerilimi doğru orantılı olduğundan, elektrolit derişiminin artmasıyla hücre gerilimi azaldığı için enerji tüketimi de bu değışime bağı olarak azalmıştır. Enerji tüketimi, 2, 6 ve 10 g/L elektrolit derişimleri için Al-Al konfigürasyonunda sırasıyla 68.69, 26.83 ve 19.60 kWh/kg KOİ giderimi, Al-Fe konfigürasyonunda sırasıyla 54.64, 29.02 ve 20.12 kWh/kg KOİ giderimi, Fe-Fe konfigürasyonunda sırasıyla 75.55, 30.44 ve 19.15 kWh/kg KOİ giderimi olarak elde edilmiştir.

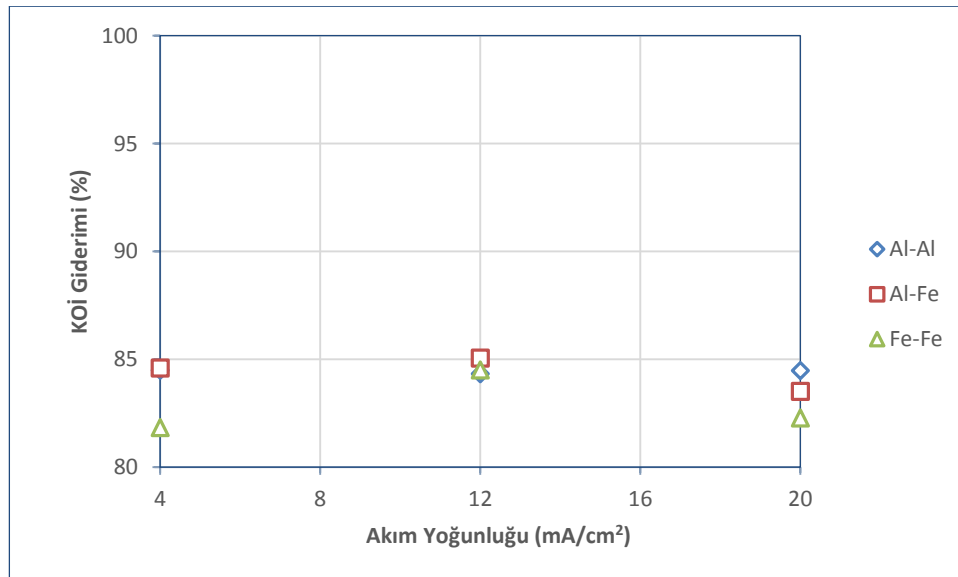


Şekil 4.8. Elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($T=40^{\circ}\text{C}$, $J=12 \text{ mA/cm}^2$, $C_0=600 \text{ mg/L}$, $t=60 \text{ dk}$)

4.1.3. Akım Yoğunluğunun Etkisi

Akım yoğunluğunun elektrokoagülasyon prosesinde KOİ giderimi (%), tetrasiklin giderimi (%), ΔpH ve enerji tüketimi (kWh/kg KOİ giderimi) üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla tetrasiklin derişimi, elektrolit derişimi ve sıcaklık sabit tutularak akım yoğunluğu 4-20 mA/cm² değerleri arasında değiştirilerek incelenmiştir. Deneyler 600 mg/L tetrasiklin derişimi, 6 g/L elektrolit derişimi ve 40°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9'da Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot konfigürasyonları için KOİ giderimi görülmektedir.

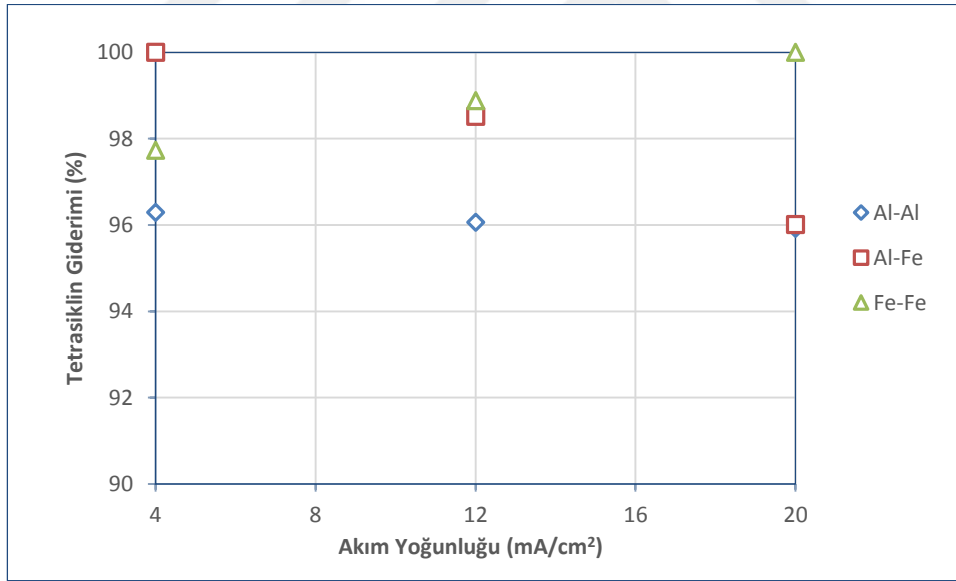
Şekil 4.9'da akım yoğunluğunun artmasıyla Al-Al elektrot ile belirgin bir değişiklik görülmemiş, Al-Fe ve Fe-Fe elektrotlarda akım yoğunluğunun artmasıyla KOİ gideriminde bir artış meydana gelirken 12 mA/cm² akım yoğunluğu üzerindeki artışla birlikte KOİ gideriminin azaldığı belirlenmiştir. Akım yoğunluğunun artırılması elektrotlarda açığa çıkan gaz miktarının artmasına, elektrotlarda ve ortamda ana ve yan reaksiyonların hızlanmasına neden olmaktadır [62]. Elektrot konfigürasyonları karşılaştırıldığında bu durumdan en fazla demir elektrodun etkilendiği belirlenmiştir. Bu nedenle demir elektrodun olduğu Al-Fe ve Fe-Fe elektrot konfigürasyonlarında akım yoğunluğunun belirli bir seviyenin üzerinde artırılması bu elektrotlarla yapılan çalışmalarda KOİ gideriminin azalmasına neden olmuştur. KOİ giderimi, 4, 12 ve 20 mA/cm² akım yoğunlukları için Al-Al konfigürasyonunda sırasıyla %84.50, %84.34 ve %84.49, Al-Fe konfigürasyonunda sırasıyla %84.61, %85.06 ve %83.52, Fe-Fe konfigürasyonunda sırasıyla %81.84, %84.52 ve %82.29 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.9. Akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi (T=40 °C, [NaCl]=6 g/L, C₀= 600 mg/L, t=60)

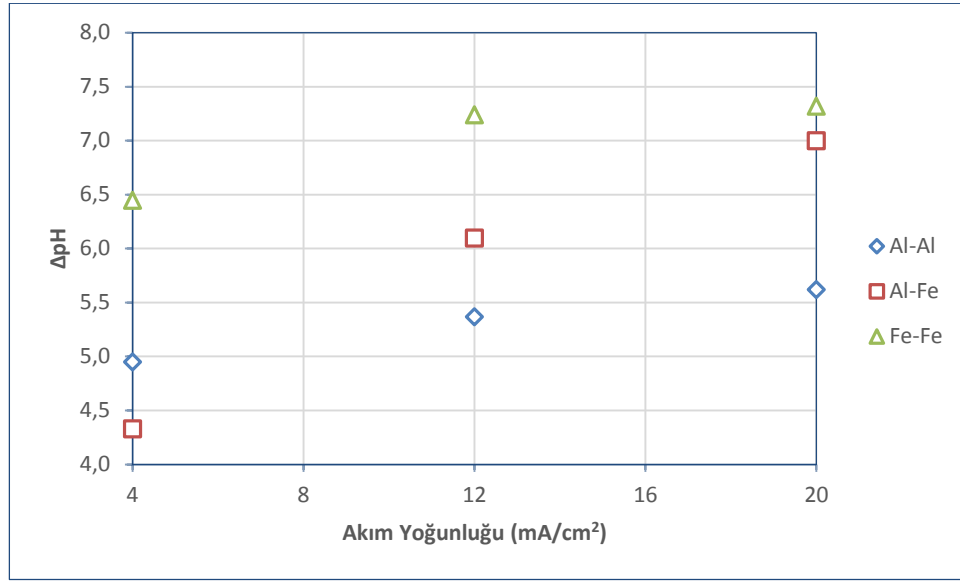
Şekil 4.10'da akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğunun artmasıyla Al-Al elektrotlarda tetrasiklin giderim verimi değişmemiştir. Bununla birlikte, akım yoğunluğun artması ile Al-Fe elektrotlarda tetrasiklin gideriminde azalma ve Fe-Fe elektrotlarda tetrasiklin gideriminde artma meydana geldiği belirlenmiştir. En yüksek tetrasiklin giderimi Al-Fe ile en düşük akım yoğunluğunda, Fe-Fe ile en yüksek akım yoğunluğunda gerçekleşmiştir. Tetrasiklin gideriminde Al-Fe elektrot konfigürasyonunun daha avantajlı olduğu belirlenmiştir. Tetrasiklin giderimi, 4 mA/cm², 12 mA/cm² ve 20 mA/cm² akım yoğunlukları için Al-Al konfigürasyonunda sırasıyla %96.29, %96.06 ve %95.92, Al-Fe konfigürasyonunda sırasıyla %100, %98.51 ve %96.01, Fe-Fe konfigürasyonunda sırasıyla %97.73, %98.88 ve %100 olarak elde edilmiştir.

Literatürde oksitetrasiklin hidroklorürün demir anot ve paslanmaz çelik katot konfigürasyonu ile giderim çalışmasında artan akım yoğunluğu ile birlikte giderim veriminin arttığı belirtilmiştir. Optimum akım yoğunluğundan sonra bir azalma görülmüştür [83]. Alüminyum anot ve paslanmaz çelik katot kullanıldığında minimum akım yoğunluğunda giderim gözlenmezken diğer akım yoğunluklarında giderim gözlenmiş ve yakın değerler bulunmuştur [83].



Şekil 4.10. Akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi (T=40 °C, [NaCl]=6 g/L, C₀= 600 mg/L, t=60)

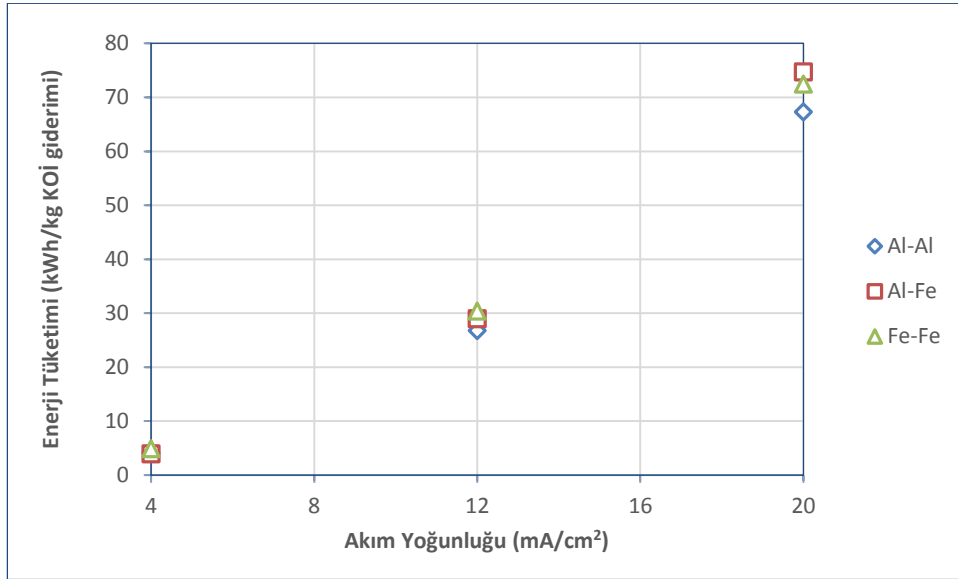
Şekil 4.11'de akım yoğunluğunun ΔpH üzerindeki etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğunun artması ile üç elektrot konfigürasyonunda da ΔpH değerleri artmıştır. En az değişim Al-Al ile gözlemlenirken, en fazla artış Fe-Fe ile gözlemlenmiştir. ΔpH değerleri, 4, 12 ve 20 mA/cm² akım yoğunlukları için Al-Al konfigürasyonunda sırasıyla 4.95, 5.37 ve 5.62, Al-Fe konfigürasyonunda sırasıyla 4.33, 6.10 ve 7.00, Fe-Fe konfigürasyonunda sırasıyla 6.45, 7.24 ve 7.32 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.11. Akım yoğunluğunun pH değişimi üzerindeki etkisi ($T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{NaCl}]=6\text{ g/L}$, $C_0=600\text{ mg/L}$, $t=60\text{ dk}$)

Şekil 4.12’de akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça üç elektrot konfigürasyonunda da enerji tüketimi artmıştır. Eşitlik 4.2’de akım ile enerji tüketimi doğru orantılı olduğu için, akım yoğunluğunun artmasıyla enerji tüketiminin de buna bağlı olarak artması beklenmektedir. Enerji tüketimi, 4, 12 ve 20 mA/cm² akım yoğunlukları için Al-Al konfigürasyonunda sırasıyla 67.31, 26.83 ve 4.16 kWh/kg KOİ giderimi, Al-Fe konfigürasyonunda sırasıyla 74.74, 29.02 ve 3.95 kWh/kg KOİ giderimi, Fe-Fe konfigürasyonunda sırasıyla 72.51, 30.44 ve 4.94 kWh/kg KOİ giderimi aralığında elde edilmiştir.

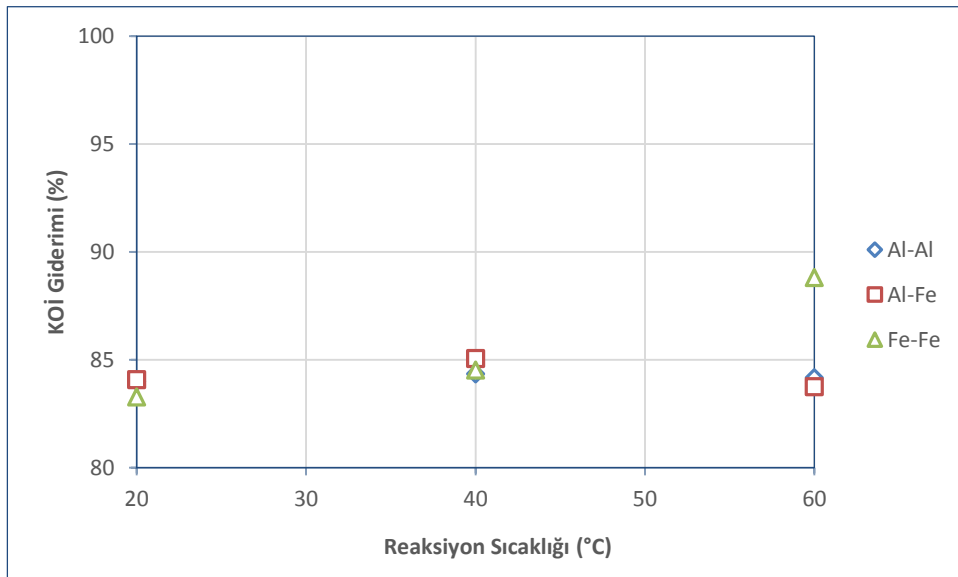
Literatürde oksitetrasiklin hidroklorürün giderimi demir anot/paslanmaz çelik katot ve alüminyum anot/paslanmaz çelik katot kullanılmasıyla akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkileri karşılaştırılmıştır. Akım yoğunluğunun artırılmasıyla beraber her iki elektrot konfigürasyonu için enerji tüketiminde artış görülmüştür. 20 mA/cm² alüminyum anot ile güç tüketimi 120 dakika sonra 0.19 kWh/L’ye ulaştı, bu da aynı koşullarda bir demir anodun güç tüketiminin 13.4 katıdır. Bu gözlemler, demir anodun paslanmaz çelik bir katot ile birlikte alüminyum anottan daha az enerji gerektirdiğini göstermektedir [83].



Şekil 4.12. Akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($T=40^{\circ}\text{C}$, $[\text{NaCl}]=6$ g/L, $C_0=600$ mg/L, $t=60$ dk)

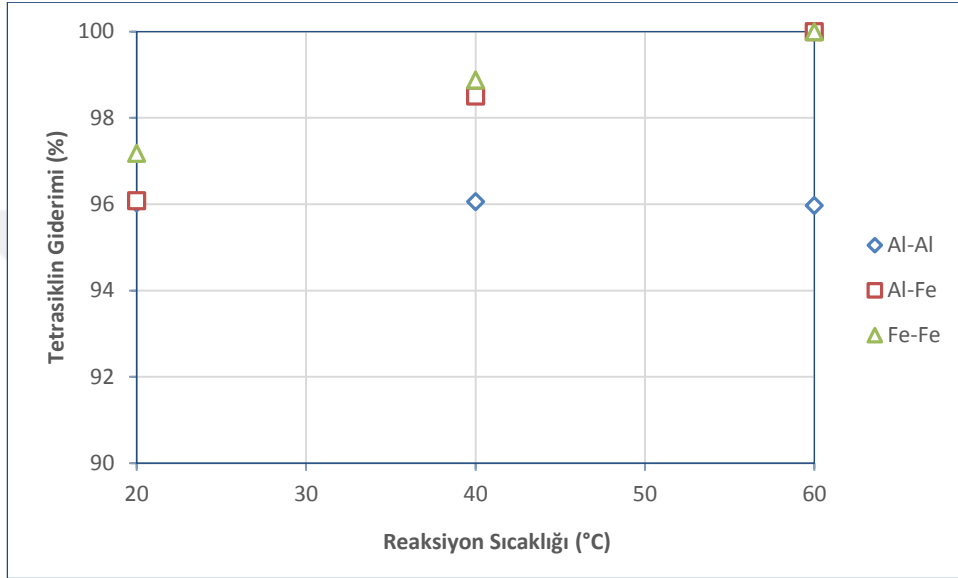
4.1.4. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Reaksiyon sıcaklığının elektrokoagülasyon prosesinde KOİ giderimi (%), tetrasiklin giderimi(%), ΔpH ve enerji tüketimi (kWh/kg KOİ giderimi) üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla sıcaklık 20 - 60°C arasında değiştirilerek, tetrasiklin derişimi 600 mg/L, elektrolit derişimi 6 g/L ve akım yoğunluğu 12 mA/cm^2 'de sabit tutulmuştur. Şekil 4.13'de Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot konfigürasyonları için KOİ giderimi görülmektedir.



Şekil 4.13. Reaksiyon sıcaklığının KOİ giderimi üzerindeki etkisi ($J=12\text{ mA/cm}^2$, $[\text{NaCl}]=6$ g/L, $C_0=600$ mg/L, $t=60$ dk)

Şekil 4.13’de reaksiyon sıcaklığının artışından en fazla Fe-Fe elektrodun etkilendiği belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça, Fe-Fe ile yapılan çalışmada KOİ giderimi artmıştır. Al-Al ve Al-Fe elektrotlar için reaksiyon sıcaklığının belirgin bir etkisi gözlenmemekle birlikte optimum reaksiyon sıcaklığı 40°C olarak belirlenmiştir. KOİ giderimi, 20, 40 ve 60 °C reaksiyon sıcaklıkları için Al-Al konfigürasyonunda sırasıyla %84.01, %84.17 ve %84.17, Al-Fe konfigürasyonunda sırasıyla %84.08, %85.06 ve %83.75, Fe-Fe konfigürasyonunda sırasıyla %83.28, %84.52 ve %88.81 olarak elde edilmiştir.



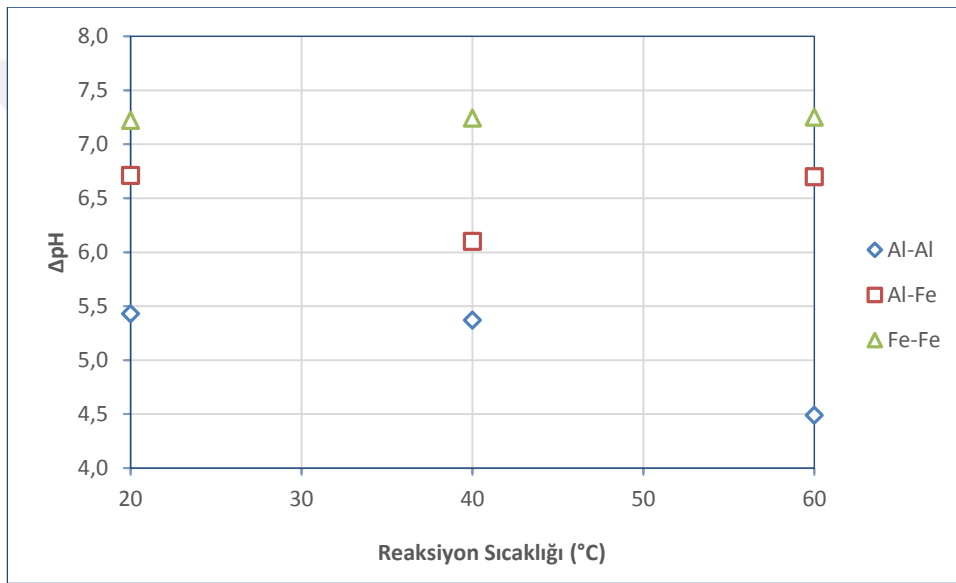
Şekil 4.14. Reaksiyon sıcaklığının tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi ($J=12$ mA/cm², [NaCl]=6 g/L, $C_0=600$ mg/L, $t=60$ dk)

Şekil 4.14’de reaksiyon sıcaklığının artmasıyla Al-Fe ve Fe-Fe elektrotlarının kullanıldığı sistemde tetrasiklin giderim verimlerinin arttığı görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığının artırılması Al-Al elektrotların kullanıldığı sistemdeki sonuçları etkilememiştir. Şekil 4.14’de sıcaklık artışından en fazla etkilenen elektrodun demir olduğu belirlenmiştir. Tetrasiklin giderimi, 20, 40 ve 60 °C reaksiyon sıcaklıkları için Al-Al konfigürasyonunda sırasıyla %96.03, %96.06 ve %95.97, Al-Fe konfigürasyonunda sırasıyla %96.08, %98.51 ve %100, Fe-Fe konfigürasyonunda sırasıyla %97.18, %98.88 ve %100 olarak elde edilmiştir.

Santos ve arkadaşları, organik maddelerin oksidasyonunda reaksiyon sıcaklığı arttıkça elektroliz veriminin artmasının nedenlerini; organik bileşenlerin oksidasyon reaksiyonunun kinetik karakterine bağlı olarak verimi artırması, yüksek reaksiyon sıcaklıklarında toplam askıda organik maddelerin daha kolay çözünmeleri ile oksidasyonu kolaylaştırması ve yüksek sıcaklıkta elektroliz sırasında meydana gelen gaz ürünlerinin elektroliz verimini arttırması şeklinde belirlemiştir [102].

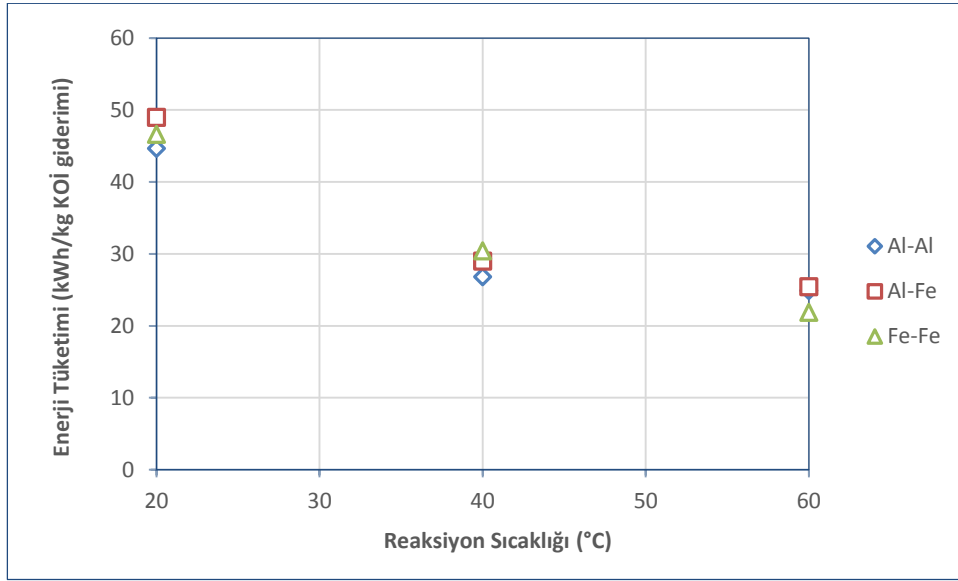
Literatürde demir elektrotlar kullanılarak tetrasiklin antibiyotiklerinin giderimi üzerinde yapılan araştırmaya göre sıcaklığın artmasıyla beraber giderim verimliliğinin arttığı belirlenmiştir [92].

Şekil 4.15’de reaksiyon sıcaklığının ΔpH değerleri üzerindeki etkisi görülmektedir. ΔpH değerleri sıcaklık artışıyla Fe-Fe elektrot için değişmezken, Al-Al elektrotlar için azalmıştır. En düşük pH değişimi Al-Al ile 60°C reaksiyon sıcaklığında sağlanmıştır. Al-Fe için optimum reaksiyon sıcaklığı 40°C olarak belirlenmiştir. ΔpH değerleri, 20, 40 ve 60 °C reaksiyon sıcaklıkları için Al-Al konfigürasyonunda sırasıyla 5.43, 5.37 ve 4.49, Al-Fe konfigürasyonunda sırasıyla 6.71, 6.10 ve 7.71, Fe-Fe konfigürasyonunda sırasıyla 7.22, 7.24 ve 7.25 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.15. Reaksiyon sıcaklığının pH değişimi üzerindeki etkisi ($J=12 \text{ mA/cm}^2$, $[\text{NaCl}]=6 \text{ g/L}$, $C_0= 600 \text{ mg/L}$, $t=60 \text{ dk}$)

Şekil 4.16’da reaksiyon sıcaklığının enerji tüketimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığının artmasına bağlı olarak Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrotlarının kullanıldığı sistemlerde enerji tüketim değerlerinin azaldığı görülmektedir. En yüksek enerji tüketimi 20°C’de, en düşük enerji tüketimi 60°C’de belirlenmiştir. Enerji tüketimi, 20, 40 ve 60 °C reaksiyon sıcaklıkları için Al-Al konfigürasyonunda sırasıyla 44.69, 26.83 ve 24.91, Al-Fe konfigürasyonunda sırasıyla 48.99, 29.02 ve 25.48, Fe-Fe konfigürasyonunda sırasıyla 46.66, 30.44 ve 21.92 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.16. Reaksiyon sıcaklığının enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($J=12 \text{ mA/cm}^2$, $[\text{NaCl}]=6 \text{ g/L}$, $C_0=600 \text{ mg/L}$, $t=60 \text{ dk}$)

Tablo 4.4. Literatürde farklı antibiyotiklerin demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyonla giderimi çalışmalarında elde edilen sonuçlar

Antibiyotik	Deneysel Parametreler	Anot-Katot	Sonuçlar	Kaynaklar
Tetrasiklin	Akım: 0.1-0.8 A, pH: 0-10, Reaksiyon süresi: 0-60 dakika, Başlangıç tetrasiklin derişimi: 10-300 mg/L	Al-Al	Tetrasiklin giderimi: %98	[79]
Siprofloksasin	Başlangıç siprofloksasin derişimi: 10-100 mg/L, pH: 4-10, Akım yoğunluğu: 5-15 mA/cm ² , Reaksiyon süresi: 5-30 dakika	Al-Al	Siprofloksasin giderimi: %88.6, Enerji tüketimi: 0.613 kWh/m ³	[81]
Siprofloksasin	Başlangıç siprofloksasin derişimi: 20-150 mg/L, pH: 4-10, Akım yoğunluğu: 5-20 mA/cm ² , Reaksiyon süresi: 5-30 dakika, Elektrotlar arası mesafe: 1-3 cm	Fe-Fe	Siprofloksasin giderimi: %100 Enerji tüketimi: 0.522 kWh/m ³	[82]

Amoksisilin	Akım yoğunluğu: 5-15 mA/cm ² , pH: 2-12, Başlangıç amoksisilin derişimi: 10-100 mg/L, Elektrotlar arası mesafe: 1-3 cm	Fe-Fe	Amoksisilin giderimi: %80.9, Enerji tüketimi: 7.109 kWh/m ³	[89]
Sefazolin	pH: 4-9, Voltaj: 0-60 V, Reaksiyon süresi: 10-50 dakika	Al-Fe	Sefazolin giderimi: %95, KOİ giderimi: %85, Enerji tüketimi: 75 kWh/m ³	[92]
Amoksisilin	Başlangıç amoksisilin derişimi: 10-300 mg/L, Akım: 0.1-0.8 A, pH: 2-10, Reaksiyon süresi: 0-60 dakika	Al-Al	Amoksisilin giderimi: %95	[93]
Norfloksasin	Akım yoğunluğu: 1-4 mA/cm ² , Reaksiyon süresi: 5-60 dakika, pH: 3-9, Başlangıç norfloksasin derişimi: 20-100 mg/L	Al-Al	Norfloksasin giderimi: %98.4	[94]
Oksitetrasiklin hidroklorür	Akım yoğunluğu: 10-25 mA/cm ² , Reaksiyon süresi: 0-120 dakika, Başlangıç oksitetrasiklin hidroklorür derişimi: 50 mg/L,	Al-SS	Oksitetrasiklin hidroklorür giderimi: %87.75, Enerji tüketimi: 0.19 kWh/L	[96]
		Fe-SS	Oksitetrasiklin hidroklorür giderimi: %93.2, Enerji tüketimi: 0.0014 kWh/L	
Siprofloksasin	pH:4-9, Akım yoğunluğu: 2-6 mA/cm ² , Başlangıç siprofloksasin derişimi. 5-25 mg/L, Reaksiyon süresi: 10-30 dakika	Fe-Fe	Siprofloksasin giderimi: %86.6	[97]

Tetrasiklin	Başlangıç tetrasiklin derişimi: 200-1000 mg/L, Elektrolit derişimi: 2-10 g/L, Akım yoğunluğu: 4-20 mA/cm ² , Reaksiyon sıcaklığı: 20-60 °C	Al-Al	KOİ giderimi: %89.70, Tetrasiklin giderimi. %100, Enerji tüketimi: 4.16 kWh/kg KOİ giderimi
		Al-Fe	KOİ giderimi: %89.38, Tetrasiklin giderimi. %100, Enerji tüketimi: 3.95 kWh/kg KOİ giderimi
		Fe-Fe	KOİ giderimi: %90.25, Tetrasiklin giderimi. %100, Enerji tüketimi: 4.94 kWh/kg KOİ giderimi

Bu tez kapsamında elde edilen sonuçlar Tablo 4.4’de literatürde farklı antibiyotiklerin elektrokoagülasyonundan elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Literatür karşılaştırılmasına göre yüksek giderim verimi ve düşük enerji tüketimi elde edilmiştir. KOİ giderimi için elde edilen giderim verimi de yüksek elde edilmiştir. Bu tez çalışmasında bazı literatürlerle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.

4.2. İşletim Parametrelerinin Cevap Yüzey Yöntemi İle Optimizasyonu

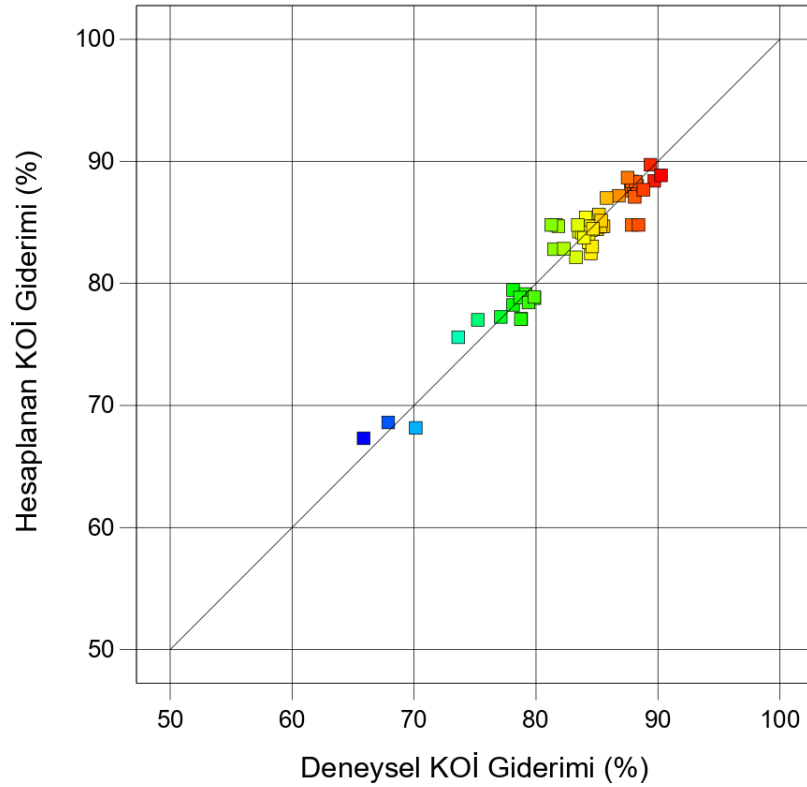
Cevap yüzey yönteminin uygulandığı, Design-Expert® 12 istatistiksel tasarım programı kullanılarak planlanan kesikli sistem deneyleri sonucunda elektrot tipi, tetrasiklin başlangıç derişimi, elektrolit derişimi, akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığı işletim parametrelerinin etkileri belirlenmiştir.

Optimizasyon çalışmalarında elde edilen ikinci derece modellerin yaklaşım fonksiyonu eşitliklerinde y_1 , y_2 ve y_3 , Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot tipi kullanıldığında KOİ giderimi; y_4 , y_5 ve y_6 , Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot tipi kullanıldığında tetrasiklin giderimini; y_7 , y_8 ve y_9 , Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot tipi kullanıldığında pH, y_{10} , y_{11} ve y_{12} , Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot tipi kullanıldığında pH değışimi; y_{13} , y_{14} ve y_{15} Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot tipi kullanıldığında enerji tüketimi değerlerini belirtmektedir. Eşitlikte, x_1 , x_2 , x_3 ve x_4 parametreleri sırasıyla

tetrasiklin başlangıç derişimi, elektrolit derişimi, akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığını tanımlamaktadır.

4.2.1. KOİ Giderimi Cevap Yüzey Modeli

Şekil 4.17’de deneysel ve hesaplanan KOİ giderimi değerleri görölmektedir. KOİ giderimi için R^2 ve R^2_{adj} değerleri sırasıyla 0.9305 ve 0.8867 olarak hesaplanmıştır. Model kesinlik oranı sinyalin gürültüye oranıdır ve 4’ten büyük olması modelin kullanılabilirliğini ifade etmektedir. KOİ giderimi için model kesinlik oranı 21.2183 olarak hesaplanmıştır ve sinyalin ikinci derece model için anlamlı olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte elde edilen modelin tasarım uzayını temsil ettiğini belirtmektedir.



Şekil 4.17. Deneysel ve hesaplanan KOİ giderimi ($R^2=0.9305$, $R^2_{adj} = 0.8867$, model kesinlik oranı= 21.2183)

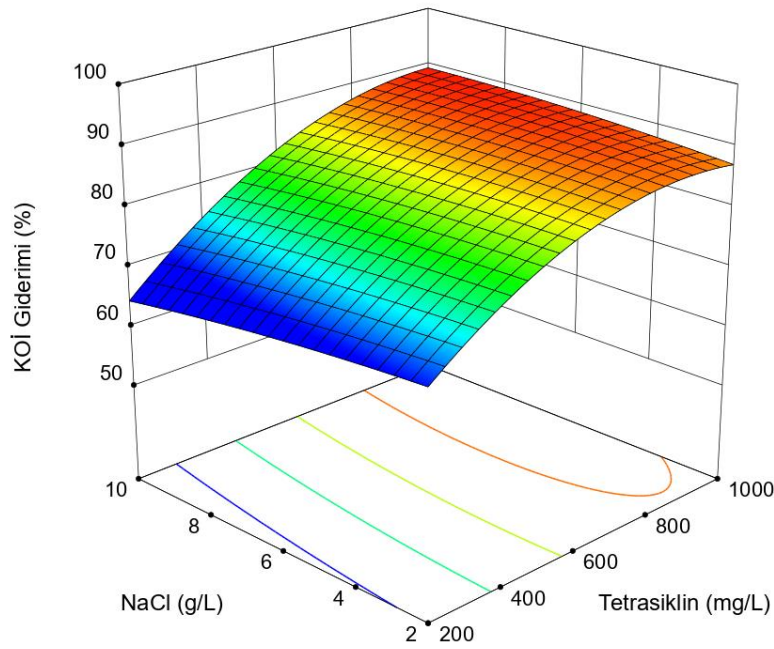
Tetrasiklinin elektrokoagülasyon yöntemi ile sulu çözeltilerden gideriminde Al-Al elektrot tipine göre KOİ giderimi için elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.5’de verilmiştir.

$$y_1 = 68.90766 + 0.062496x_1 - 1.47351x_2 + 0.087359x_3 - 0.300575x_4 + 0.001272x_1x_2 - 0.00019x_1x_3 + 0.00009x_1x_4 - 0.004323x_2x_3 + 0.025771x_2x_4 + 0.007969x_3x_4 - 0.000038x_1^2 - 0.042242x_2^2 - 0.016055x_3^2 + 0.000285x_4^2 \quad (4.5)$$

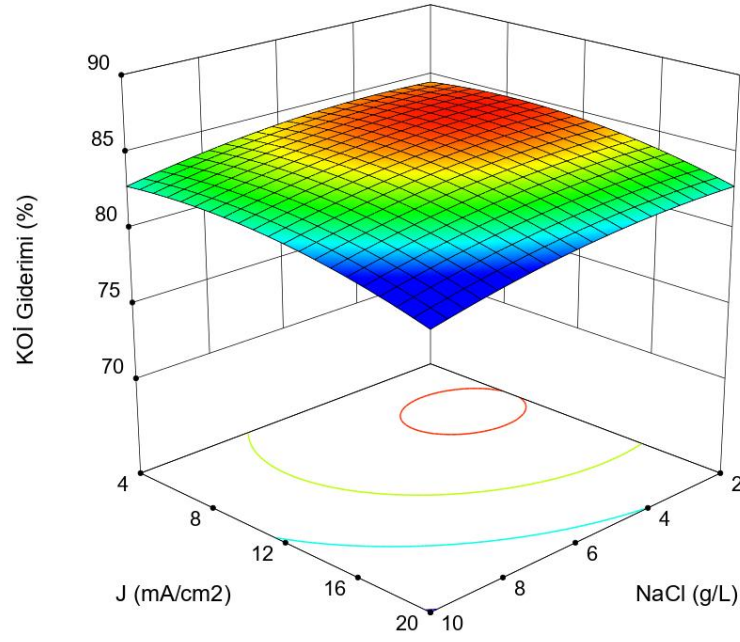
Şekil 4.18’de Al-Al elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi görölmektedir. Elektrolit derişimi sabit tutulduğunda tetrasiklin başlangıç derişimin artmasıyla KOİ gideriminin artmaktadır. En yüksek KOİ gideriminin 1000 mg/L tetrasiklin derişiminde sağlandığı ve 10 g/L elektrolit derişiminde sağlanmıştır.

Şekil 4.19’de Al-Al elektrot tipinde elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi görölmektedir. Elektrolit derişimi sabit tutulduğunda akım yoğunluğunun azalmasıyla KOİ giderimin arttığı belirlenmiştir. En yüksek KOİ giderimi optimum olarak 4 g/L elektrolit derişiminde ve 8 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilmiştir.

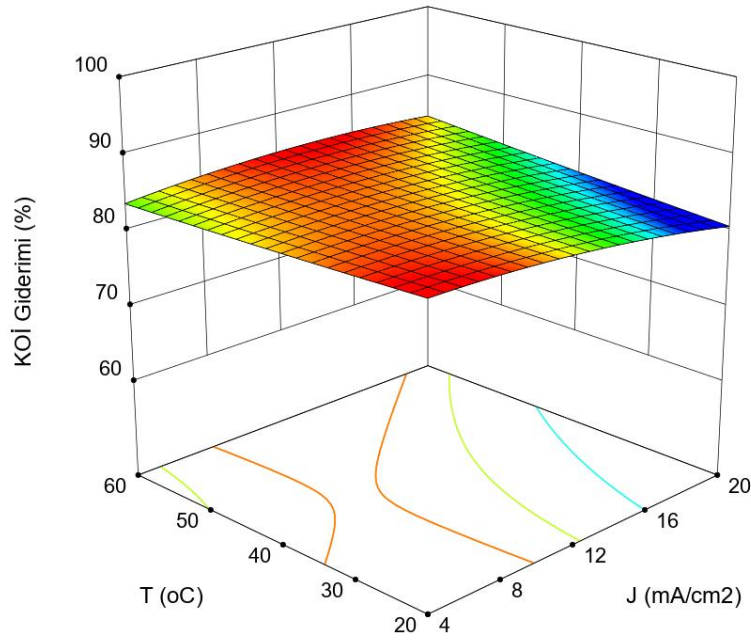
Şekil 4.20’de Al-Al elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının KOİ giderimi üzerindeki etkisi görölmektedir. En yüksek KOİ gideriminin 60°C reaksiyon sıcaklığında ve 4 mA/cm² akım yoğunluğunda sağlandığı belirlenmiştir.



Şekil 4.18. Al-Al elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi (J = 12 mA/cm², T= 40°C, t=60 dakika)



Şekil 4.19. Al-Al elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600$ mg/L, $T=40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)



Şekil 4.20. Al-Al elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının KOİ giderimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600$ mg/L, $[\text{NaCl}]= 6$ g/L, $t=60$ dakika)

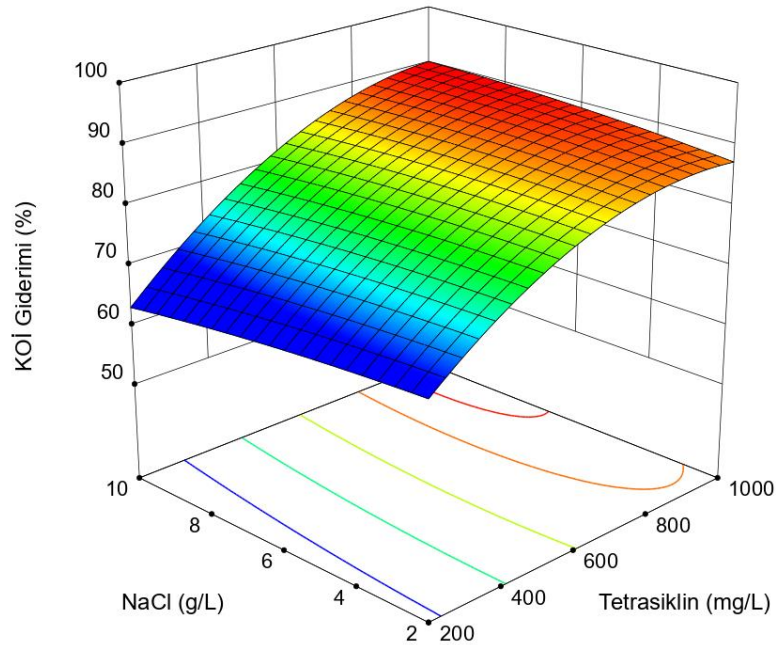
Tetrasiklinin elektrokoagülasyon yöntemi ile sulu çözeltilerden gideriminde Al-Fe elektrot tipine göre KOİ giderimi için elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.6'da verilmiştir.

$$y_2 = 66.9865 + 0.065218x_1 - 1.39257x_2 + 0.282828x_3 - 0.358263x_4 + 0.001272x_1x_2 - 0.00019x_1x_3 + 0.00009x_1x_4 - 0.004323x_2x_3 + 0.025771x_2x_4 + 0.007969x_3x_4 - 0.000038x_1^2 - 0.042242x_2^2 - 0.016055x_3^2 + 0.000285x_4^2 \quad (4.6)$$

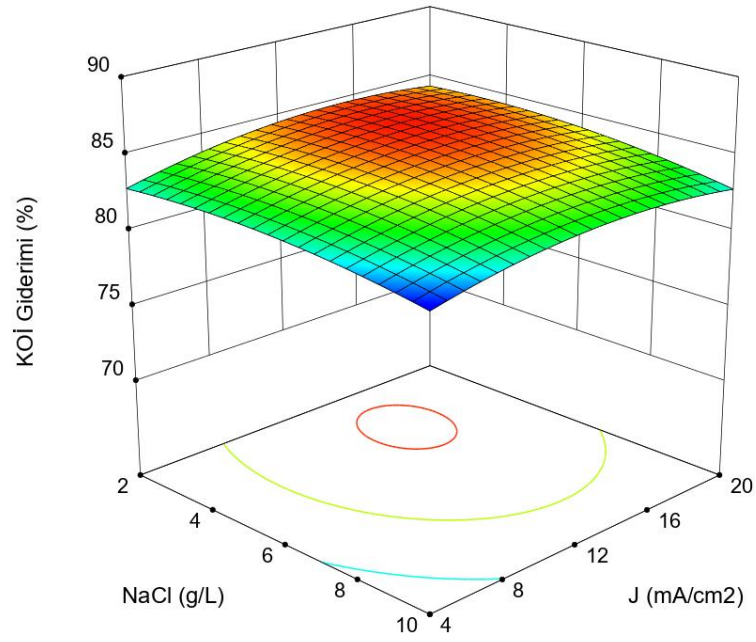
Şekil 4.21'de Al-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Elektrolit derişimi sabit tutulduğunda tetrasiklin başlangıç derişimi ile KOİ gideriminin arttığı görülmektedir. En yüksek KOİ giderimi 1000 mg/L tetrasiklin derişiminde ve 10 g/L elektrolit derişiminde belirlenmiştir.

Şekil 4.22 'de Al-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğu sabit tutulduğunda elektrolit derişiminin azalmasıyla KOİ giderimi artmaktadır. En yüksek KOİ giderimi 4 g/L elektrolit derişiminde ve 14 mA/cm² akım yoğunluğunda sağlanmıştır.

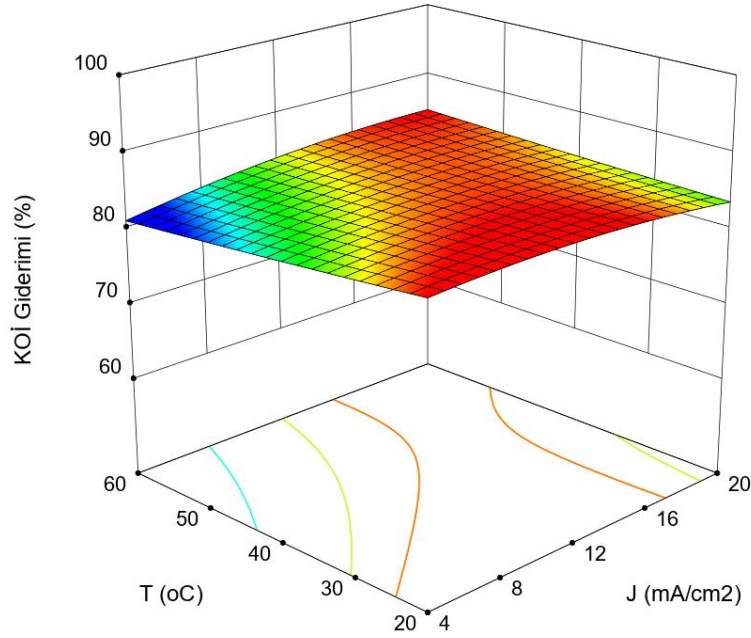
Şekil 4.23'de Al-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının KOİ giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. En yüksek KOİ gideriminin 60°C reaksiyon sıcaklığında ve 20 mA/cm² akım yoğunluğunda sağlandığı belirlenmiştir.



Şekil 4.21. Al-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi (J = 12 mA/cm², T= 40°C, t=60 dakika)



Şekil 4.22. Al-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600$ mg/L, $T = 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)



Şekil 4.23. Al-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının KOİ giderimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600$ mg/L, $[\text{NaCl}]= 6$ g/L, $t=60$ dakika)

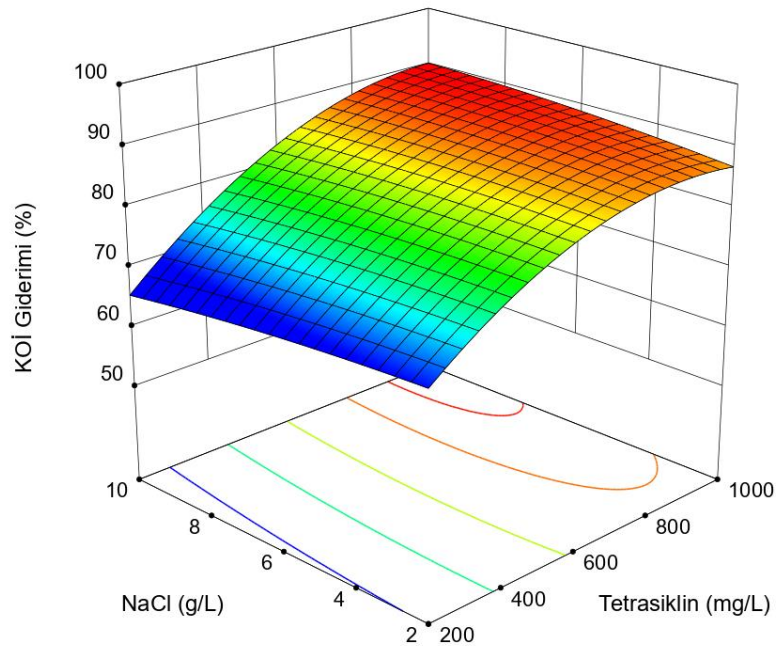
Tetrasiklinin elektrokoagülasyon yöntemi ile sulu çözeltilerden gideriminde Fe-Fe elektrot tipine göre KOİ giderimi için elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.7’de verilmiştir.

$$y_3 = 64.0015 + 0.062268x_1 - 1.32695x_2 + 0.091266x_3 - 0.188763x_4 + 0.001272x_1x_2 - 0.00019x_1x_3 + 0.00009x_1x_4 - 0.004323x_2x_3 + 0.025771x_2x_4 + 0.007969x_3x_4 - 0.000038x_1^2 - 0.042242x_2^2 - 0.016055x_3^2 + 0.000285x_4^2 \quad (4.7)$$

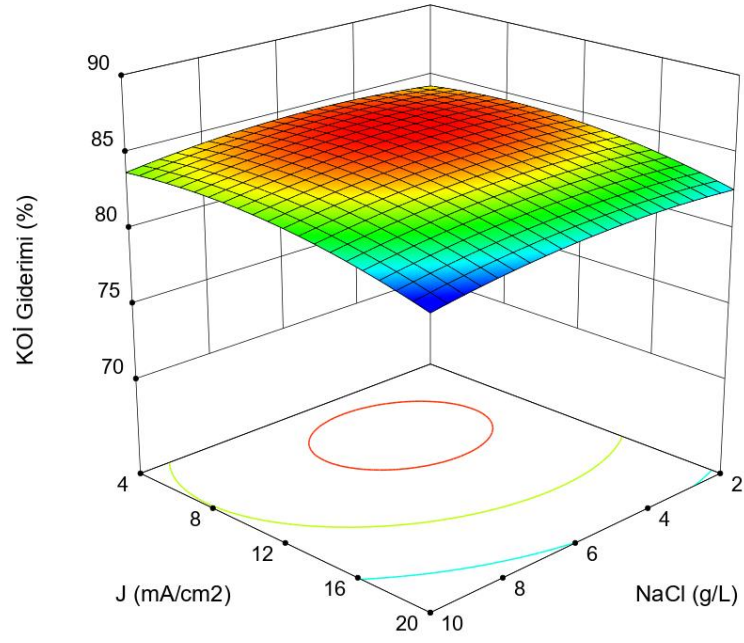
Şekil 4.24’de Fe-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Elektrolit derişimi sabit tutulduğunda tetrasiklin başlangıç derişimin artmasıyla KOİ giderimin arttığı belirlenmiştir. En yüksek KOİ giderimi 1000 mg/L tetrasiklin derişiminde ve 10 g/L derişiminde sağlanmıştır.

Şekil 4.25’de Fe-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. En yüksek KOİ giderimi optimum olarak 5 g/L elektrolit derişiminde ve 8 mA/cm² akım yoğunluğunda sağlanmıştır.

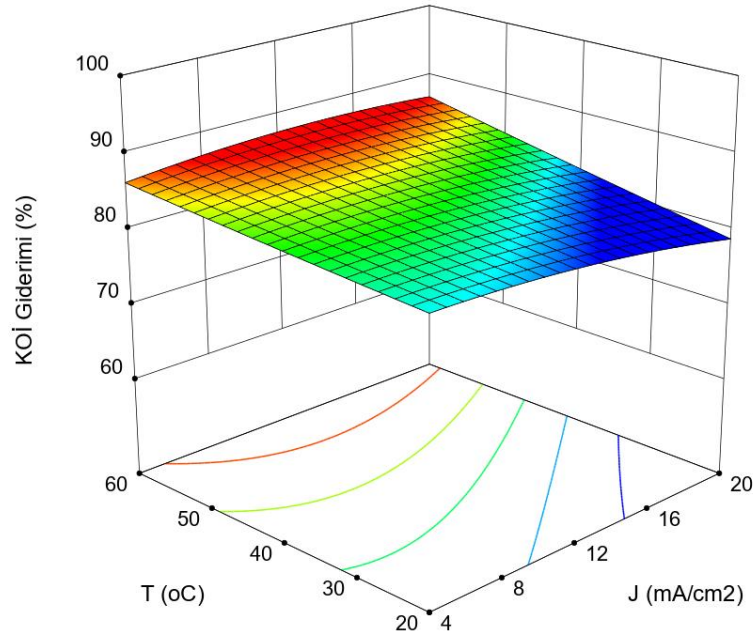
Şekil 4.26’da Fe-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının KOİ giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. En yüksek KOİ gideriminin 60°C reaksiyon sıcaklığında ve 12 mA/cm² akım yoğunluğunda sağlandığı belirlenmiştir.



Şekil 4.24. Fe-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi (J = 12 mA/cm², T= 40°C, t=60 dakika)



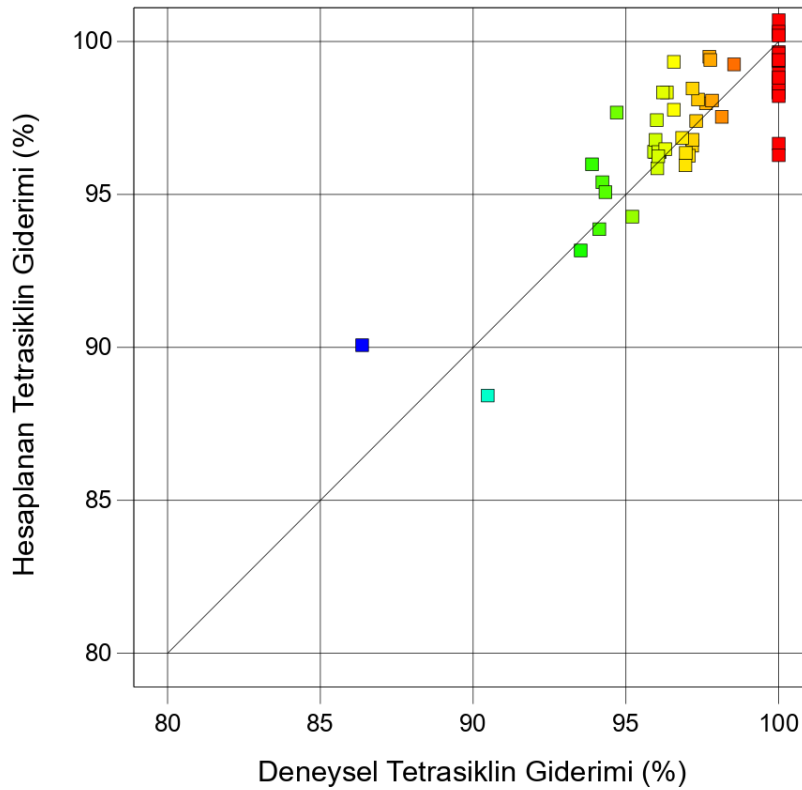
Şekil 4.25. Fe-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600$ mg/L, $T= 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)



Şekil 4.26. Fe-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının KOİ giderimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600$ mg/L, $[\text{NaCl}]= 6$ g/L, $t=60$ dakika)

4.2.2. Tetrasiklin Giderimi Cevap Yüzey Modeli

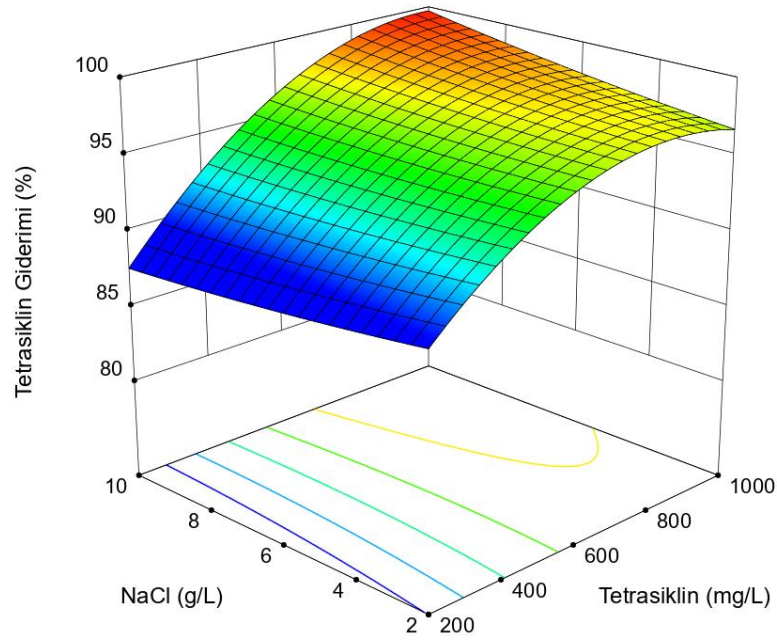
Şekil 4.27.'de deneysel ve hesaplanan tetrasiklin giderimi değerleri görülmektedir. Tetrasiklin giderimi için R^2 ve R^2_{adj} değerleri sırasıyla 0.7330 ve 0.5644 olarak hesaplanmıştır. Tetrasiklin giderimi için model kesinlik oranı 11.229 olarak hesaplanmıştır ve sinyalin ikinci derece model için anlamlı olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte elde edilen modelin tasarım uzayını temsil ettiğini belirtmektedir.



Şekil 4.27. Deneysel ve hesaplanan tetrasiklin giderimi ($R^2=0.7330$, $R^2_{adj} = 0.5644$, model kesinlik oranı= 11.229)

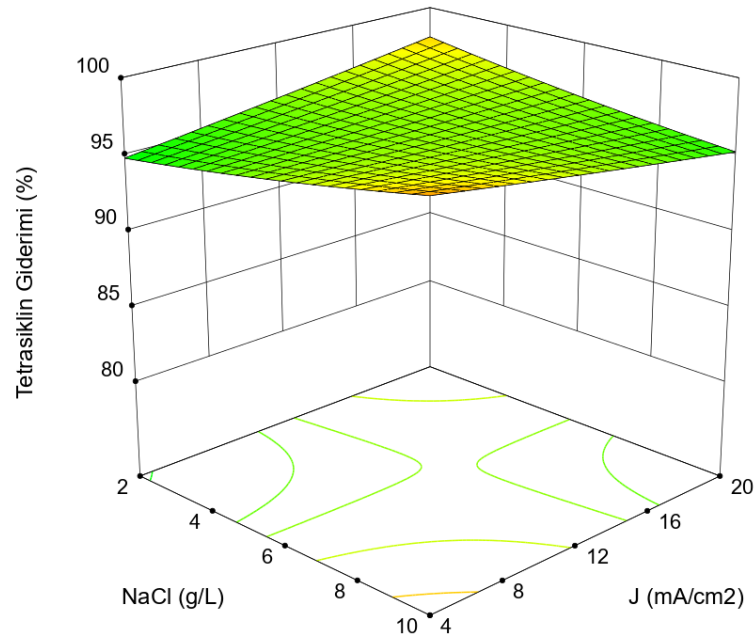
Tetrasiklinin elektrokoagülasyon yöntemi ile sulu çözeltilerden gideriminde Al-Al elektrot tipine göre tetrasiklin giderimi için elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.8'de verilmiştir.

$$y_4 = 93.54902 + 0.033472x_1 - 3.24972x_2 + 0.891859x_3 - 0.350196x_4 + 0.000795x_1x_2 - 0.000337x_1x_3 + 0.000041x_1x_4 - 0.048906x_2x_3 + 0.081437x_2x_4 - 0.010531x_3x_4 - 0.00002x_1^2 + 0.013596x_2^2 + 0.000821x_3^2 - 0.000164x_4^2 \quad (4.8)$$



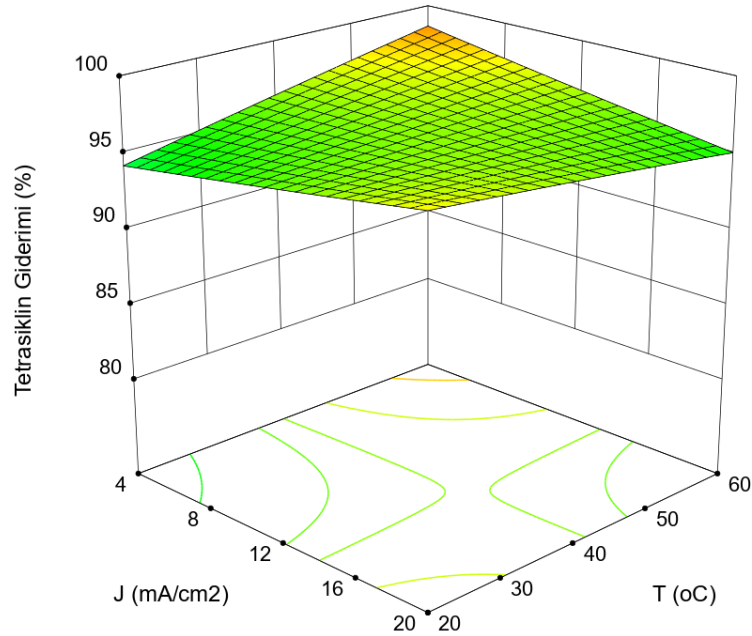
Şekil 4.28. Al-Al elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi ($J = 12 \text{ mA/cm}^2$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)

Şekil 4.28.'de Al-Al elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi görölmektedir. En yüksek tetrasiklin gideriminin 1000 mg/L tetrasiklin derişiminde ve 10 g/L elektrolit derişiminde sağlandığı belirlenmiştir.



Şekil 4.29. Al-Al elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi ($C_0 = 600 \text{ mg/L}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)

Şekil 4.29'de Al-Al elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi görölmektedir. En yüksek tetrasiklin giderimi 2 g/L elektrolit derişiminde ve 20 mA/cm² akım yoğunluğunda sağlanmıştır.



Şekil 4.30. Al-Al elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi ($C_0 = 600$ mg/L, $[NaCl] = 6$ g/L, $t = 60$ dakika)

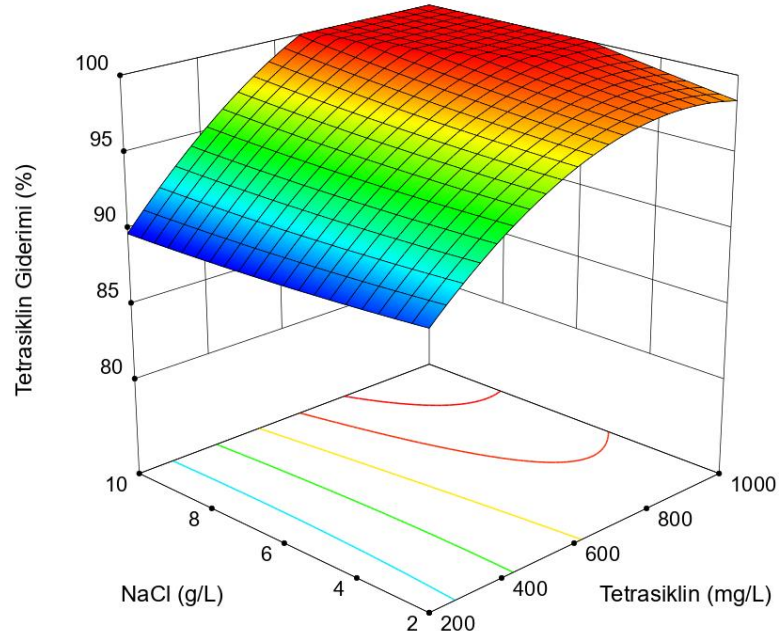
Şekil 4.30'da Al-Al elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi görölmektedir. En yüksek tetrasiklin gideriminin 60°C reaksiyon sıcaklığında ve 4 mA/cm² akım yoğunluğunda sağlandığı belirlenmiştir.

Tetrasiklinin elektrokoagülasyon yöntemi ile sulu çözeltilerden gideriminde Al-Fe elektrot tipine göre tetrasiklin giderimi için elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.9'da verilmiştir.

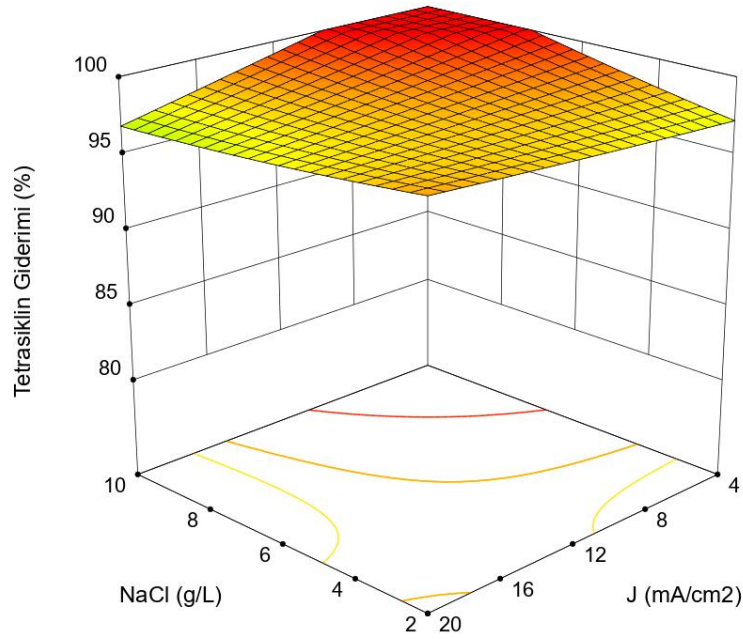
$$y_5 = 92.50024 + 0.034225x_1 - 3.11503x_2 + 0.777641x_3 - 0.272508x_4 + 0.000795x_1x_2 - 0.000337x_1x_3 + 0.000041x_1x_4 - 0.048906x_2x_3 + 0.081437x_2x_4 - 0.010531x_3x_4 - 0.00002x_1^2 + 0.013596x_2^2 + 0.000821x_3^2 - 0.000164x_4^2 \quad (4.9)$$

Şekil 4.31'de Al-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi görölmektedir. Elektrolit derişimi sabit tutulduğunda tetrasiklin başlangıç derişiminin artmasıyla tetrasiklin gideriminin arttığı görölmektedir. En

yüksek tetrasiklin gideriminin 650-1000 mg/L tetrasiklin derişimi ve 5-10 g/L elektrolit derişimi aralığında sağlandığı belirlenmiştir.

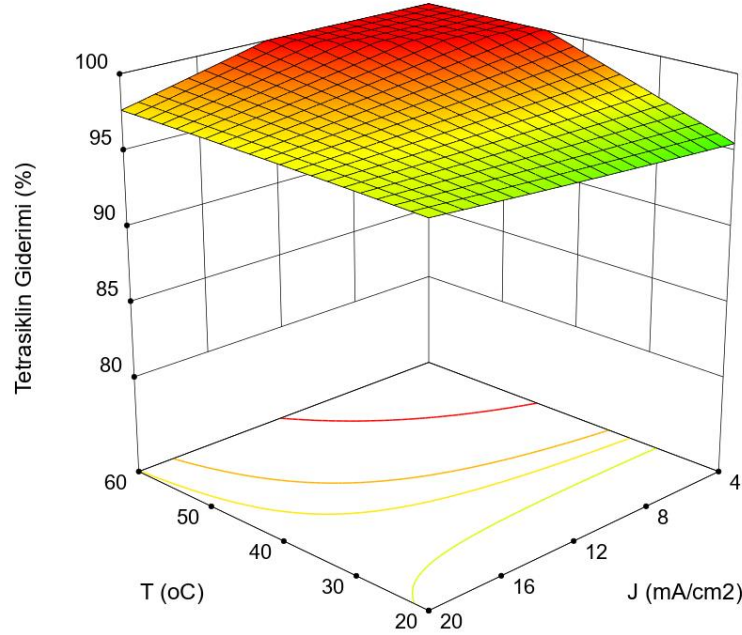


Şekil 4.31. Al-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi ($J = 12 \text{ mA/cm}^2$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)



Şekil 4.32. Al-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi ($C_0 = 600 \text{ mg/L}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)

Şekil 4.32’de Al-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. En yüksek tetrasiklin gideriminin 7-10 g/L elektrolit derişimi ve 4-10 mA/cm² akım yoğunluğu aralığında sağlandığı belirlenmiştir.



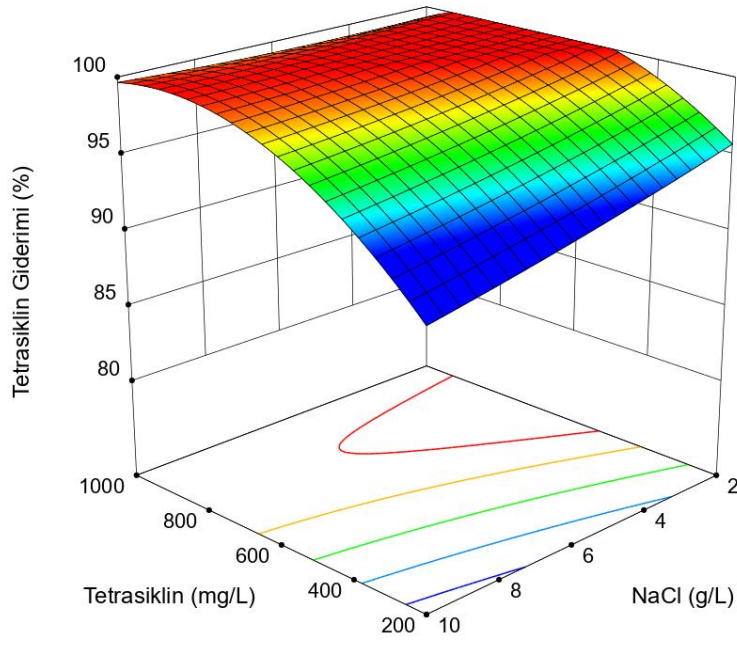
Şekil 4.33. Al-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi ($C_0 = 600$ mg/L, $[NaCl] = 6$ g/L, $t = 60$ dakika)

Şekil 4.33’de Al-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. En yüksek tetrasiklin gideriminin 45-60°C reaksiyon sıcaklığı ve 4-13 mA/cm² akım yoğunluğu aralığında sağlandığı belirlenmiştir.

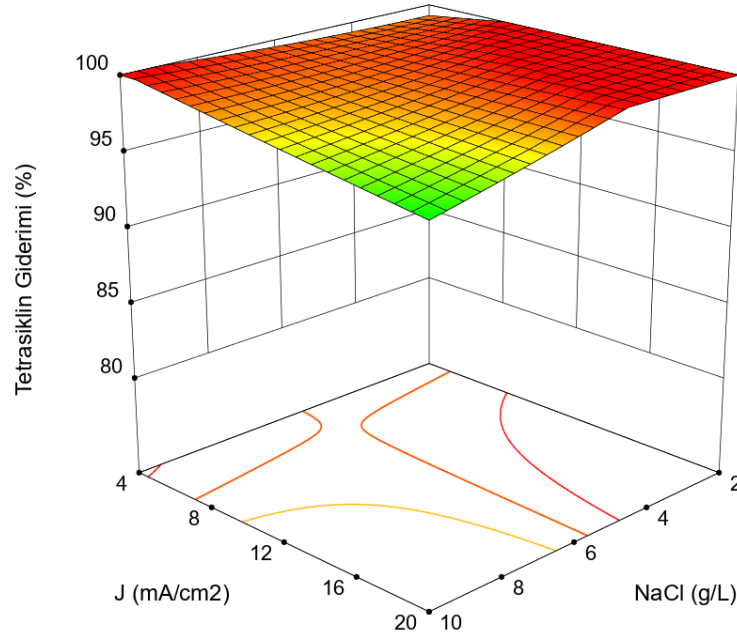
Tetrasiklinin elektrokoagülasyon yöntemi ile sulu çözeltilerden gideriminde Fe-Fe elektrot tipine göre tetrasiklin giderimi için elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.10’da verilmiştir.

$$y_6 = 100.37384 + 0.029134x_1 - 3.58222x_2 + 0.890297x_3 - 0.330196x_4 + 0.000795x_1x_2 - 0.000337x_1x_3 + 0.000041x_1x_4 - 0.048906x_2x_3 + 0.081437x_2x_4 - 0.010531x_3x_4 - 0.00002x_1^2 + 0.013596x_2^2 + 0.000821x_3^2 - 0.000164x_4^2 \quad (4.10)$$

Şekil 4.34’de Fe-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Elektrolit derişimi sabit tutulduğunda tetrasiklin başlangıç derişimin artmasıyla tetrasiklin giderimin arttığı belirlenmiştir. En yüksek tetrasiklin giderimi 500-950 mg/L tetrasiklin derişimi ve 2-7 g/L elektrolit derişimi aralığında sağlanmıştır.

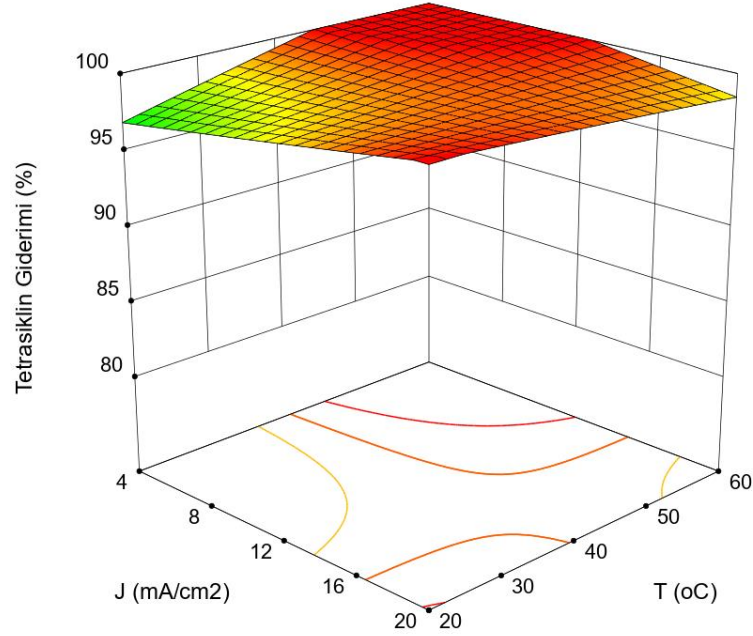


Şekil 4.34. Fe-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi ($J = 12 \text{ mA/cm}^2$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 60$ dakika)



Şekil 4.35. Fe-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi ($C_0 = 600 \text{ mg/L}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 60$ dakika)

Şekil 4.35’de Fe-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi görölmektedir. En yüksek tetrasiklin gideriminin 2-5 g/L elektrolit derişimi ve 8-20 mA/cm² akım yoğunluğu aralığında sağlandığı belirlenmiştir.

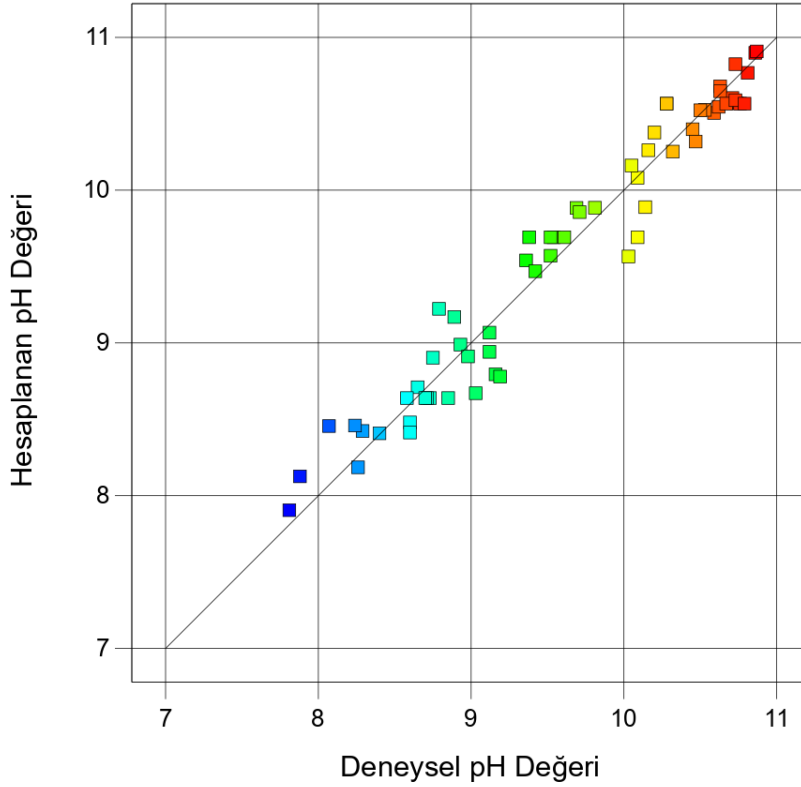


Şekil 4.36. Fe-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi ($C_0 = 600$ mg/L, $[NaCl] = 6$ g/L, $t = 60$ dakika)

Şekil 4.36’da Fe-Fe elektrot tipinde akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi incelenmektedir. En yüksek tetrasiklin gideriminin 45-60°C reaksiyon sıcaklığı ve 4-13 mA/cm² akım yoğunluğu aralığında sağlandığı belirlenmiştir.

4.2.3. pH Cevap Yüzey Modeli

Şekil 4.37.’de deneysel ve hesaplanan son pH değerleri görölmektedir. pH için R^2 ve R^2_{adj} değerleri sırasıyla 0.9544 ve 0.9255 olarak hesaplanmıştır. pH için model kesinlik oranı 19.3653 olarak hesaplanmıştır ve sinyalin ikinci derece model için anlamlı olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte elde edilen modelin tasarım uzayını temsil ettiğini belirtmektedir.



Şekil 4.37. Deneyisel ve hesaplanan son pH değeri ($R^2=0.9544$, $R^2_{adj} = 0.9255$, model kesinlik oranı= 19.3653)

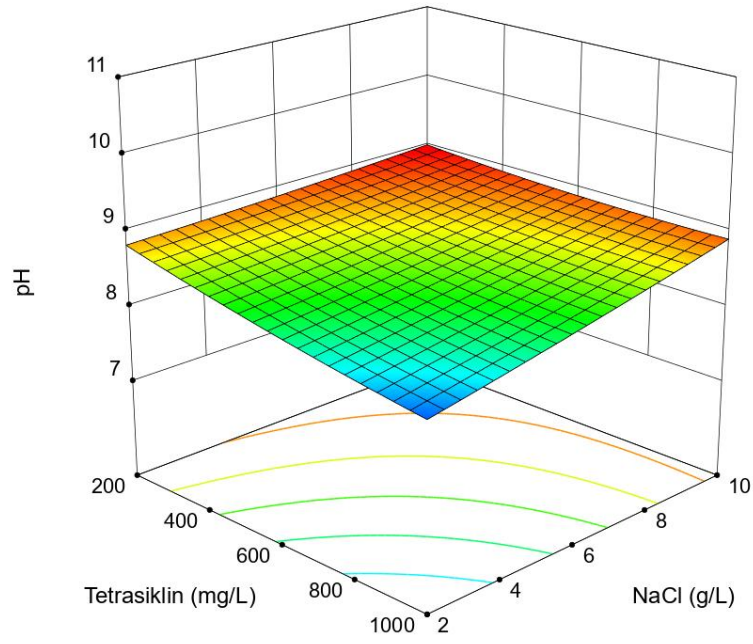
Tetrasiklinin elektrokoagülasyon yöntemi ile sulu çözeltilerden gideriminde Al-Al elektrot tipine göre pH için elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.11’de verilmiştir.

$$y_7 = 11.24999 - 0.004616x_1 + 0.047156x_2 + 0.060766x_3 - 0.069758x_4 + 0.000098x_1x_2 + 0.000098x_1x_3 + 0.000048x_1x_4 - 0.005x_2x_3 + 0.000042x_2x_4 + 0.0005x_3x_4 + 3.26 \times 10^{-7}x_1^2 + 0.001279x_2^2 - 0.0033x_3^2 + 0.000089x_4^2 \quad (4.11)$$

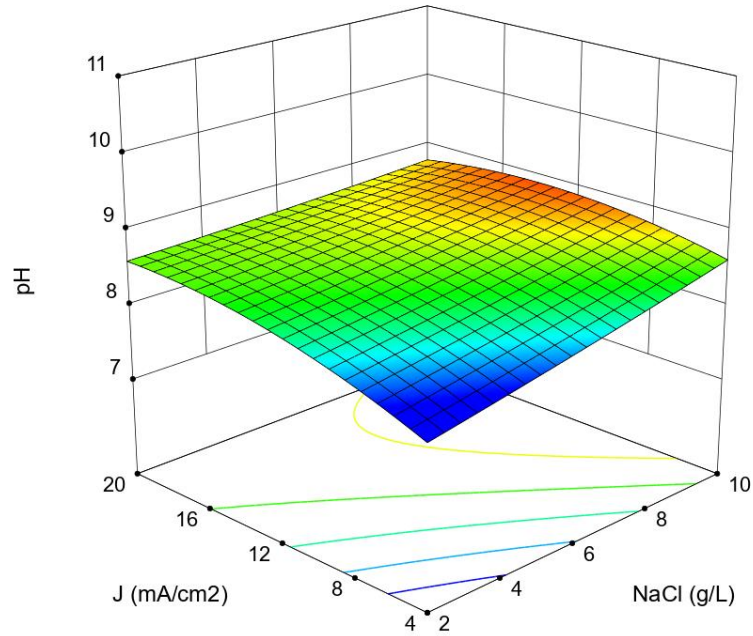
Şekil 4.38’de Al-Al elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin son pH değeri üzerindeki etkisi görülmektedir. pH değeri, TCY derişimi azaldıkça ve NaCl derişimi artmaktadır.

Şekil 4.39’da Al-Al elektrot tipinde elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun son pH değeri üzerindeki etkisi görülmektedir. pH değeri akım yoğunluğunun ve elektrolit derişiminin artmasıyla artmaktadır.

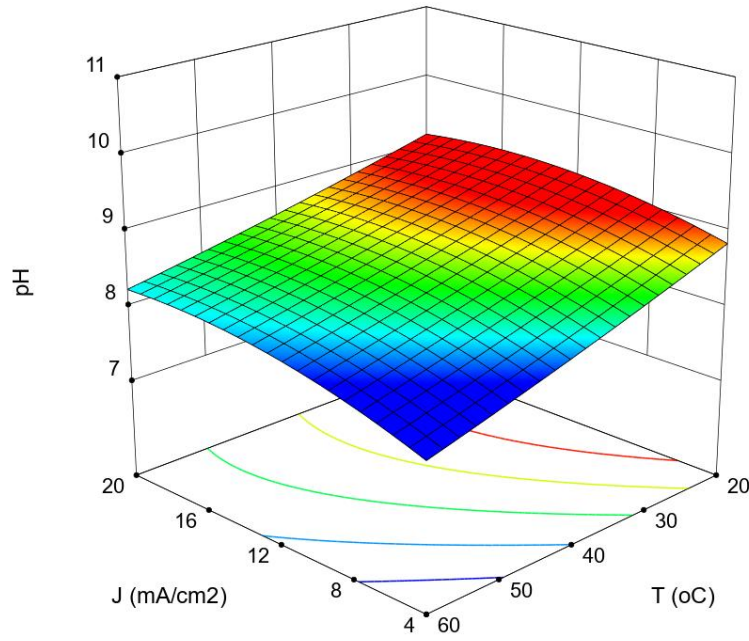
Şekil 4.40’da Al-Al elektrot tipinde akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının son pH değeri üzerindeki etkisi görülmektedir.



Şekil 4.38. Al-Al elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin son pH değeri üzerindeki etkisi ($J = 12 \text{ mA/cm}^2$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)



Şekil 4.39. Al-Al elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun son pH değeri üzerindeki etkisi ($C_0 = 600 \text{ mg/L}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)



Şekil 4.40. Al-Al elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının son pH değeri üzerindeki etkisi ($C_0 = 600$ mg/L, $[NaCl] = 6$ g/L, $t = 60$ dakika)

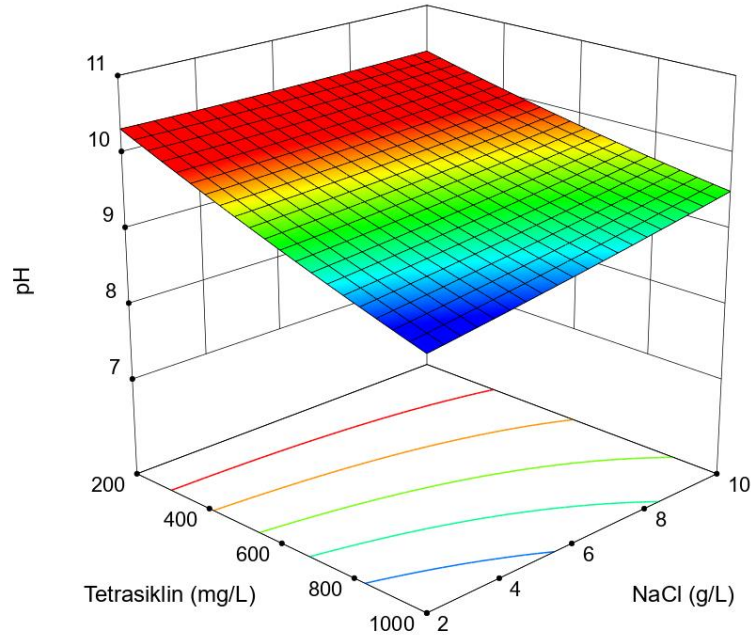
Tetrasiklinin elektrokoagülasyon yöntemi ile sulu çözeltilerden gideriminde Al-Fe elektrot tipine göre pH için elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.12’de verilmiştir.

$$y_8 = 10.37238 - 0.005522x_1 + 0.027156x_2 + 0.158578x_3 - 0.034258x_4 + 0.000098x_1x_2 + 0.000098x_1x_3 + 0.000048x_1x_4 - 0.005x_2x_3 + 0.000042x_2x_4 + 0.0005x_3x_4 + 3.26 \times 10^{-07}x_1^2 + 0.001279x_2^2 - 0.0033x_3^2 + 0.000089x_4^2 \quad (4.12)$$

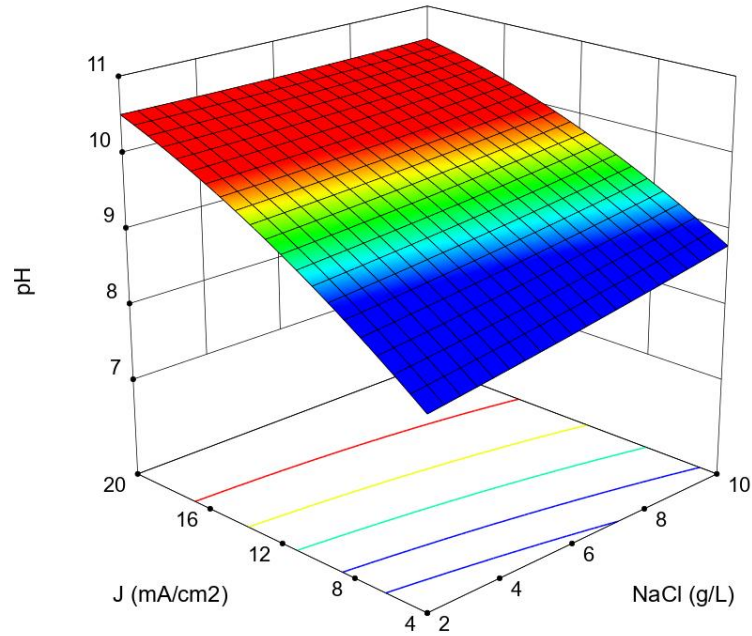
Şekil 4.41.’de Al-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin pH değeri üzerindeki etkisi görülmektedir. TCY derişimi arttıkça pH değerinin azaldığı belirlenmiştir.

Şekil 4.42’de Al-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun son pH değeri üzerindeki etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğunu arttıkça pH değerinin de arttığı belirlenmiştir.

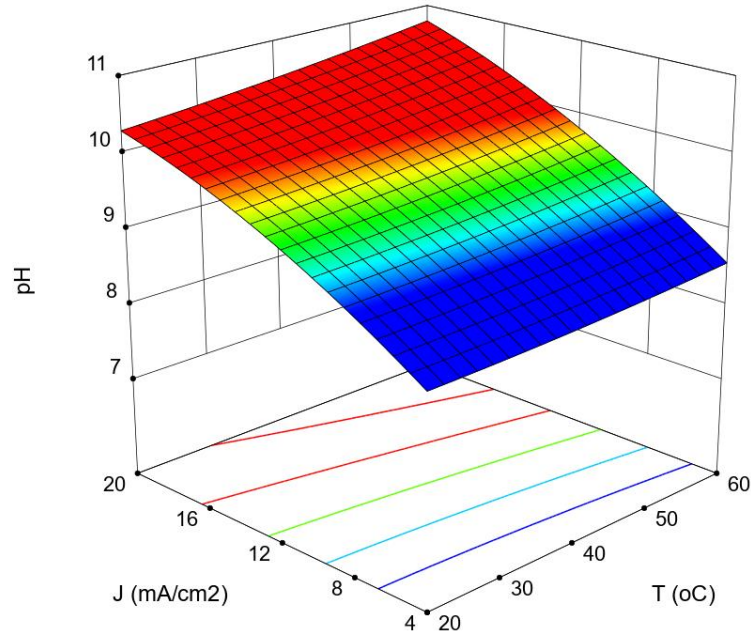
Şekil 4.43’de Al-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının pH değeri üzerindeki etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça pH değeri artmaktadır. Sıcaklık artışının pH değerini çok az artırdığı belirlenmiştir.



Şekil 4.41. Al-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin pH değeri üzerindeki etkisi ($J = 12 \text{ mA/cm}^2$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)



Şekil 4.42. Al-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun son pH değeri üzerindeki etkisi ($C_0=600 \text{ mg/L}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)



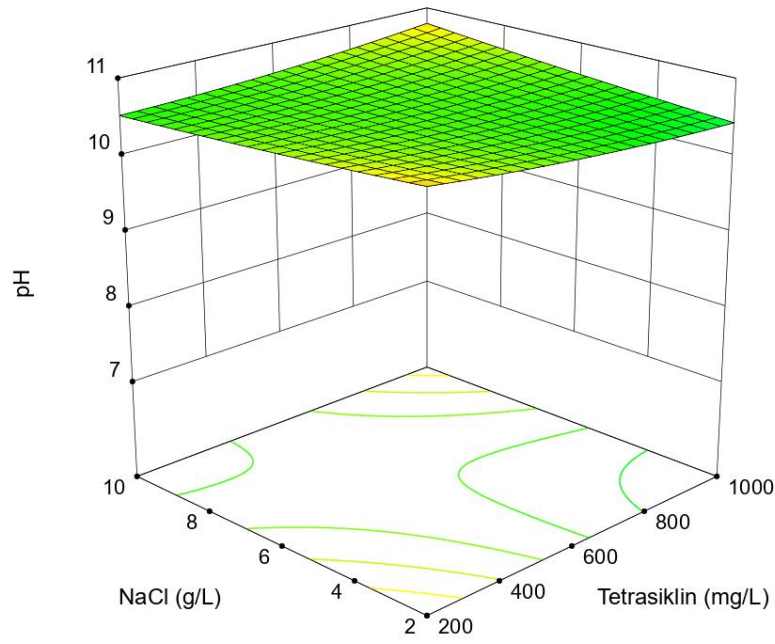
Şekil 4.43. Al-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının son pH değeri üzerindeki etkisi ($C_0 = 600$ mg/L, $[NaCl] = 6$ g/L, $t = 60$ dakika)

Tetrasiklinin elektrokoagülasyon yöntemi ile sulu çözeltilerden Fe-Fe elektrot tipine göre pH için elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.13’de verilmiştir.

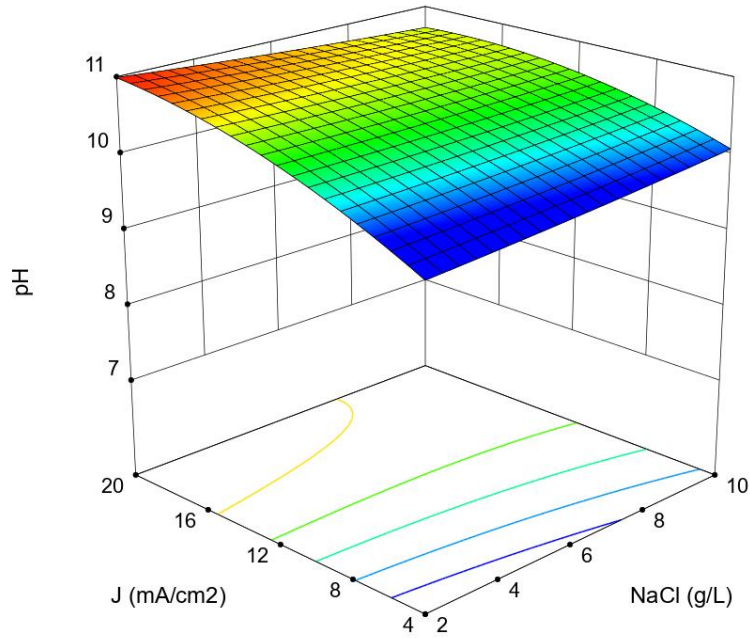
$$y_9 = 11.97416 - 0.00416x_1 - 0.011594x_2 + 0.089203x_3 - 0.046258x_4 + 0.000098x_1x_2 + 0.000098x_1x_3 + 0.000048x_1x_4 - 0.005x_2x_3 + 0.000042x_2x_4 + 0.0005x_3x_4 + 3.26 \times 10^{-07}x_1^2 + 0.001279x_2^2 - 0.0033x_3^2 + 0.000089x_4^2 \quad (4.13)$$

Şekil 4.44’de Fe-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin pH değeri üzerindeki etkisi görölmektedir. Elektrolit derişiminin ve tetrasiklin derişiminin son pH değeri üzerinde belirgin bir etkisi belirlenmemiştir.

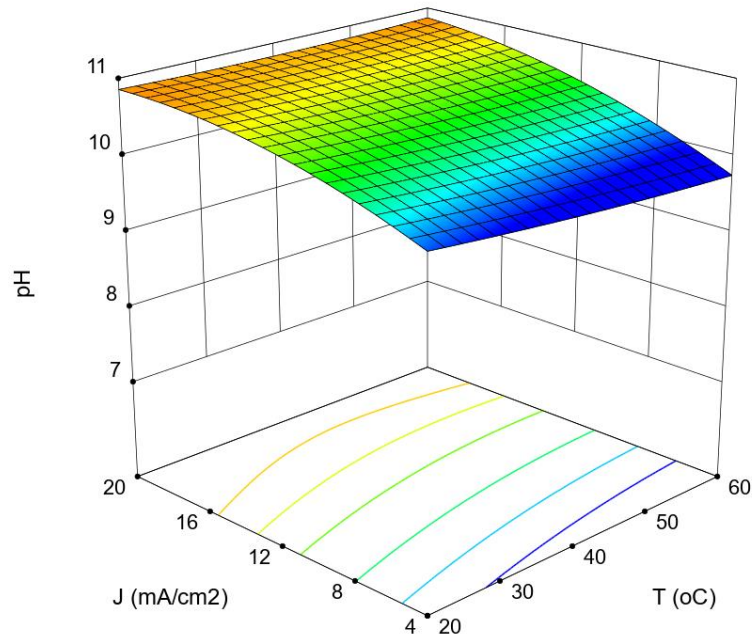
Şekil 4.45’de Fe-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun pH değeri üzerindeki etkisi görölmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça son pH değeri de artmaktadır.



Şekil 4.44. Fe-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin son pH değeri üzerindeki etkisi ($J = 12 \text{ mA/cm}^2$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)



Şekil 4.45. Fe-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun son pH değeri üzerindeki etkisi ($C_0 = 600 \text{ mg/L}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t=60$ dakika)

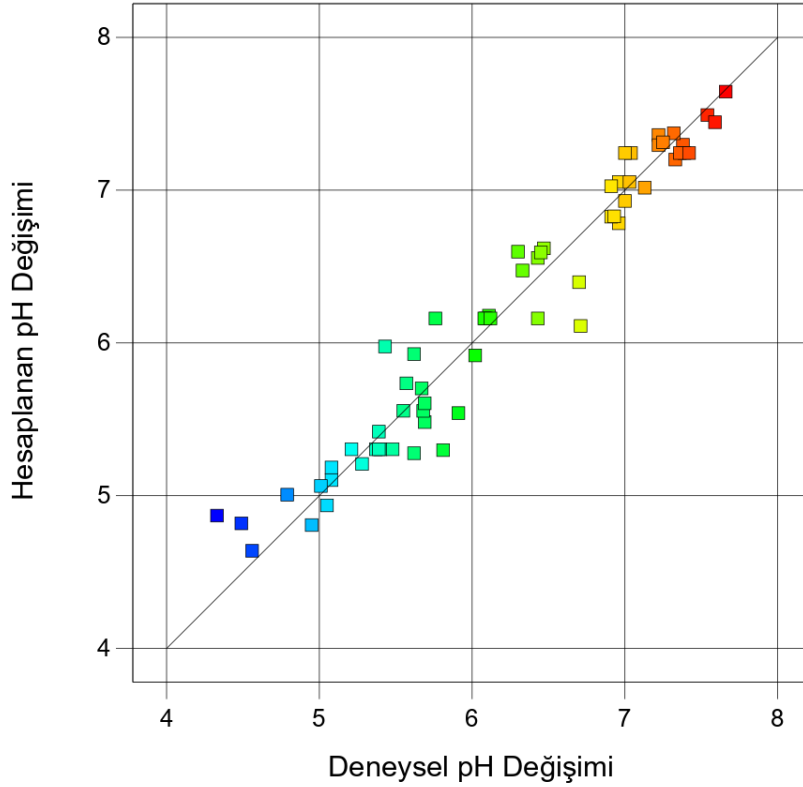


Şekil 4.46. Fe-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının son pH değeri üzerindeki etkisi ($C_0 = 600$ mg/L, $[NaCl] = 6$ g/L, $t = 60$ dakika)

Şekil 4.46’da Fe-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının pH değeri üzerindeki etkisi görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığının artmasının pH değeri üzerinde belirgin bir etkisi gözlenmezken, akım yoğunluğunun artırılması ile son pH değerinin arttığı belirlenmiştir.

4.2.4. pH Değişimi Cevap Yüzey Modeli

Şekil 4.47’de deneysel ve hesaplanan pH değişimi değerleri görülmektedir. pH değişimi için R^2 ve R^2_{adj} değerleri sırasıyla 0.9452 ve 0.9105 olarak hesaplanmıştır. pH değişimi için model kesinlik oranı 17.6255 olarak hesaplanmıştır ve sinyalin ikinci derece model için anlamlı olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte elde edilen modelin tasarım uzayını temsil ettiğini belirtmektedir.



Şekil 4.47. Deneysel ve hesaplanan pH değişimi ($R^2=0.9452$, $R^2_{adj} = 0.9105$, model kesinlik oranı= 17.6255)

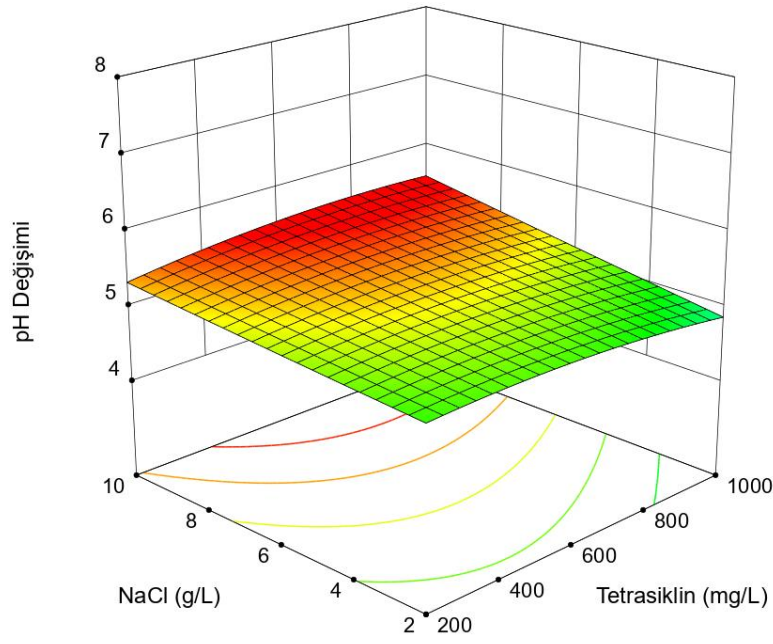
Tetrasiklinin elektrokoagülasyon yöntemi ile sulu çözeltilerden gideriminde Al-Al elektrot tipine göre pH değişimi için elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.14 verilmiştir.

$$y_{10} = 7.50751 - 0.002457x_1 + 0.008719x_2 + 0.081339x_3 - 0.08855x_4 + 0.000065x_1x_2 + 0.000086x_1x_3 + 0.000047x_1x_4 - 0.003646x_2x_3 + 0.001333x_2x_4 + 0.000396x_3x_4 - 6.72 \times 10^{-07}x_1^2 + 0.000367x_2^2 - 0.004075x_3^2 + 0.000236x_4^2 \quad (4.14)$$

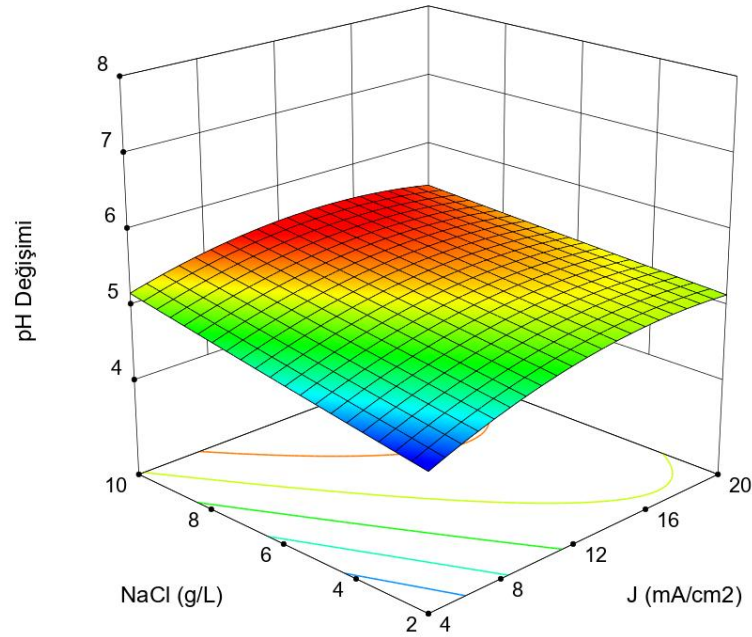
Şekil 4.48’de Al-Al elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin pH değişimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Tetrasiklin derişiminin pH değişimi üzerinde belirgin bir etkisi bulunmamakla birlikte, elektrolit derişiminin azaltılmasıyla pH değişimi azalmıştır.

Şekil 4.49’da Al-Al elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun pH değişimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Elektrolit derişiminin artmasıyla pH değişiminin arttığı belirlenmiştir.

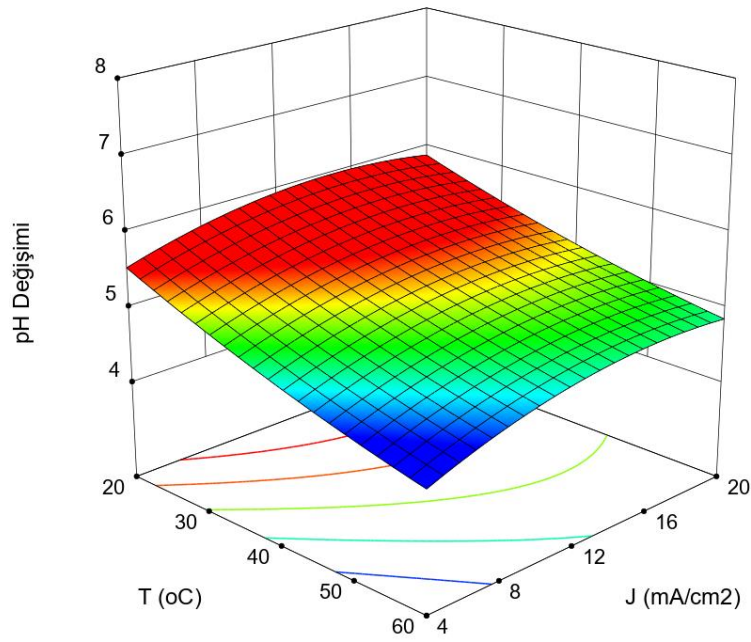
Şekil 4.50’de Al-Al elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının pH değişimi üzerindeki etkisi incelenmektedir.



Şekil 4.48. Al-Al elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin pH değışimi üzerindeki etkisi ($J = 12 \text{ mA/cm}^2$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ dakika}$)



Şekil 4.49. Al-Al elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun pH değışimi üzerindeki etkisi ($C_0 = 600 \text{ mg/L}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ dakika}$)



Şekil 4.50. Al-Al elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının pH değişimi üzerindeki etkisi ($C_0 = 600$ mg/L, $[NaCl] = 6$ g/L, $t = 60$ dakika)

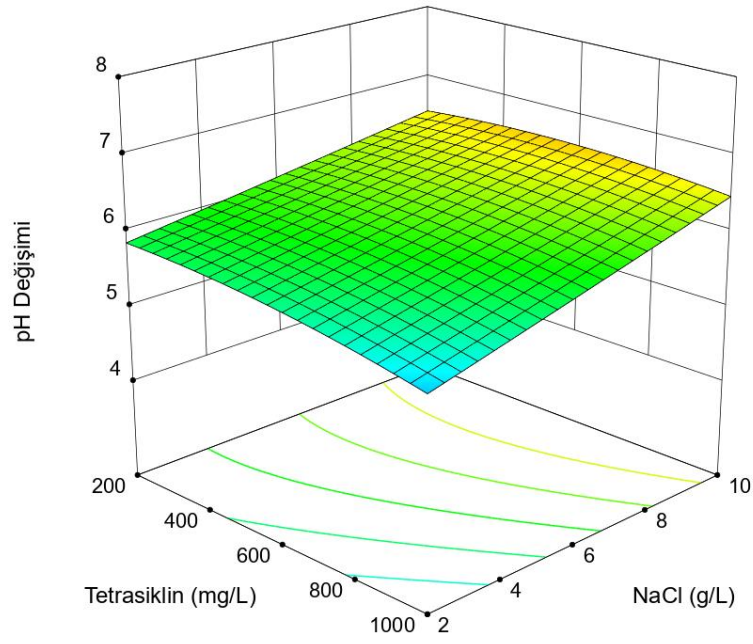
Tetrasiklinin elektrokoagülasyon yöntemi ile sulu çözeltilerden gideriminde Al-Fe elektrot tipine göre pH değişimi için elde edilen yaklaşım fonksiyonu eşitlik 4.15 verilmiştir.

$$y_{11} = 5.65543 - 0.0028x_1 + 0.054969x_2 + 0.180714x_3 - 0.052425x_4 + 0.000065x_1x_2 + 0.000086x_1x_3 + 0.000047x_1x_4 - 0.003646x_2x_3 + 0.001333x_2x_4 + 0.000396x_3x_4 - 6.72 \times 10^{-07}x_1^2 + 0.000367x_2^2 - 0.004075x_3^2 + 0.000236x_4^2 \quad (4.15)$$

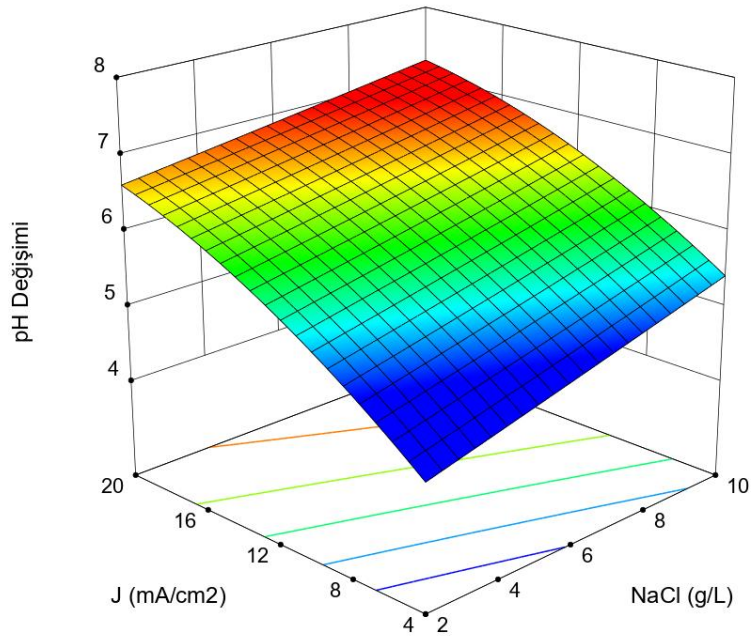
Şekil 4.51’de Al-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin pH değişimi üzerindeki etkisi görülmektedir. 6 g/L NaCl derişiminin altında TCY derişimi arttıkça pH derişiminin arttığı belirlenmiştir.

Şekil 4.52’de Al-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun pH değişimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğu ve elektrolit derişimi arttıkça pH derişiminin arttığı belirlenmiştir.

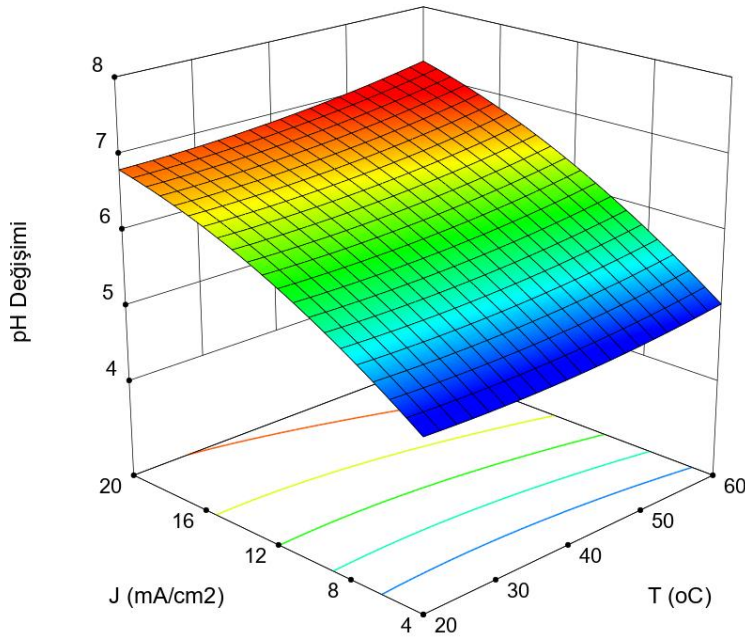
Şekil 4.53’de Al-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının pH değişimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça pH derişimin arttığı, bununla birlikte sıcaklık artışının pH derişimi üzerinde sınırlı bir etkisinin olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.51. Al-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin pH değişimi üzerindeki etkisi ($J = 12 \text{ mA/cm}^2$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 60$ dakika)



Şekil 4.52. Al-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun pH değişimi üzerindeki etkisi ($C_0 = 600 \text{ mg/L}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 60$ dakika)



Şekil 4.53. Al-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının pH değişimi üzerindeki etkisi ($C_0= 600$ mg/L, $[NaCl]= 6$ g/L, $t=60$ dakika)

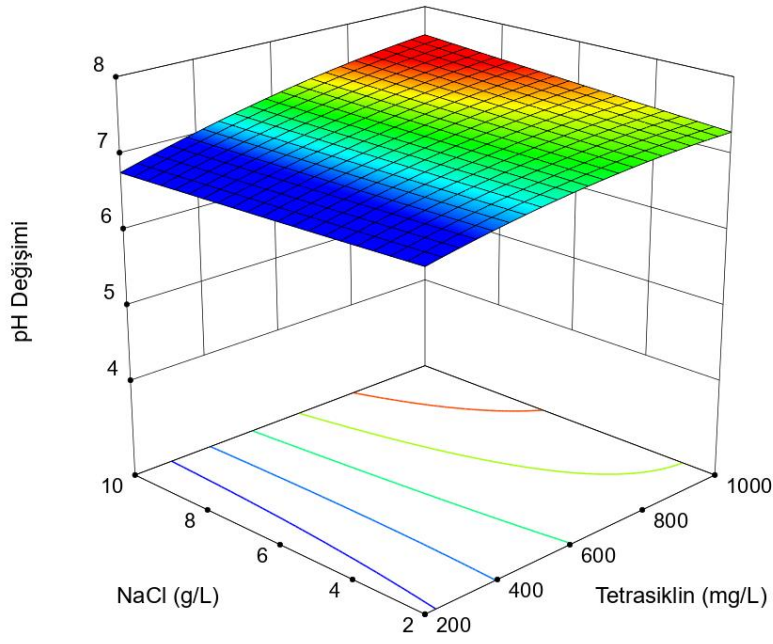
Tetrasiklinin elektrokoagülasyon yöntemi ile sulu çözeltilerden gideriminde Fe-Fe elektrot tipine göre pH değişimi için elde edilen yaklaşım fonksiyonu eşitlik 4.16 verilmiştir.

$$y_{12} = 7.95453 - 0.001713x_1 - 0.040656x_2 + 0.100714x_3 - 0.0608x_4 + 0.000065x_1x_2 + 0.000086x_1x_3 + 0.000047x_1x_4 - 0.003646x_2x_3 + 0.001333x_2x_4 + 0.000396x_3x_4 - 6.72 \times 10^{-07}x_1^2 + 0.000367x_2^2 - 0.004075x_3^2 + 0.000236x_4^2 \quad (4.16)$$

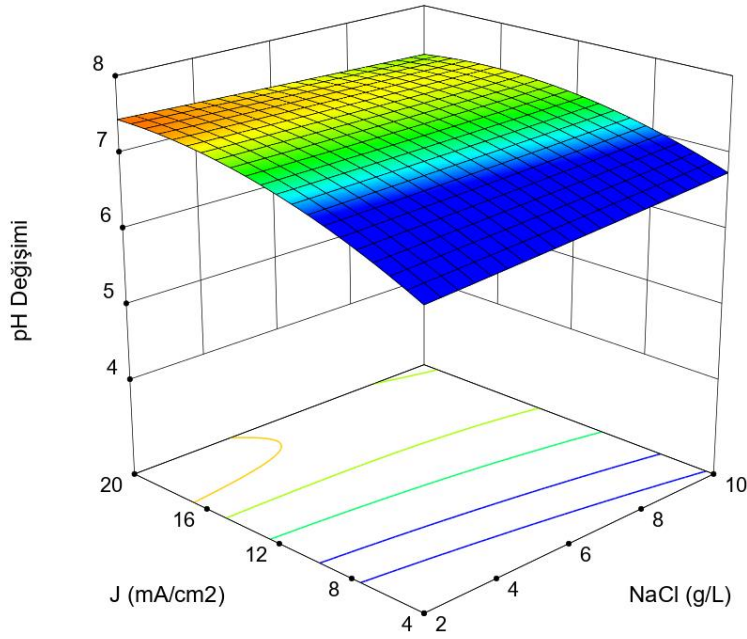
Şekil 4.54’de Fe-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin pH değişimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Tetrasiklin derişiminin ve elektrolit derişiminin artmasının pH değişimini artırdığı belirlenmiştir.

Şekil 4.55’de Fe-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun pH değişimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğunun artmasının pH değişimini artırdığı belirlenmiştir.

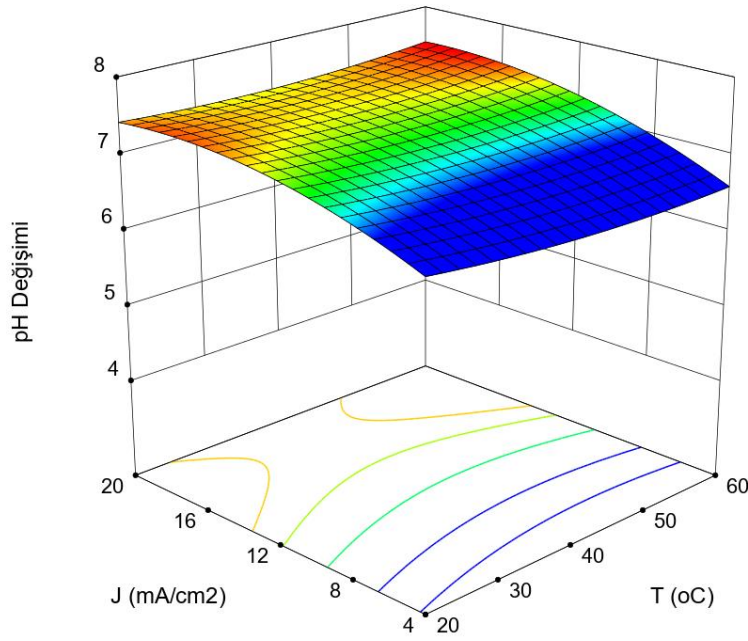
Şekil 4.56’da Fe-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının pH değişimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Sıcaklık artışının pH değişimi üzerinde sınırlı etkisi bulunmakla birlikte, akım yoğunluğunun artması pH değişimi artmıştır.



Şekil 4.54. Fe-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin pH değışimi üzerindeki etkisi ($J = 12 \text{ mA/cm}^2$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 60$ dakika)



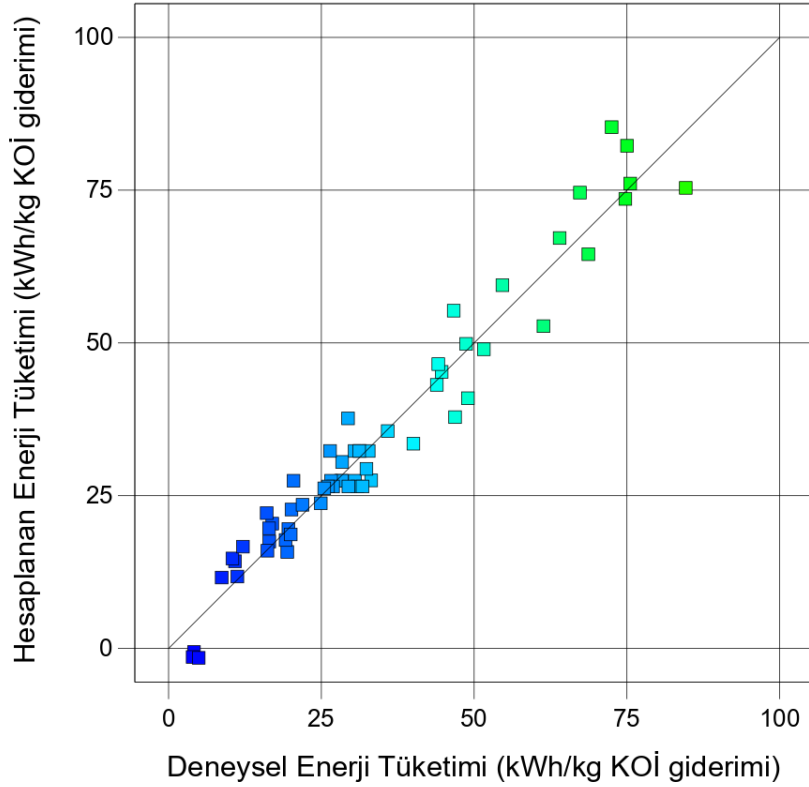
Şekil 4.55. Fe-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun pH değışimi üzerindeki etkisi ($C_0 = 600 \text{ mg/L}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 60$ dakika)



Şekil 4.56. Fe-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının pH değişimi üzerindeki etkisi ($C_0 = 600$ mg/L, $[NaCl] = 6$ g/L, $t = 60$ dakika)

4.2.4. Enerji Tüketimi Cevap Yüzey Modeli

Şekil 4.57’de deneysel ve hesaplanan enerji tüketimi değerleri görülmektedir. Enerji tüketimi için R^2 ve R^2_{adj} değerleri sırasıyla 0.9653 ve 0.9434 olarak hesaplanmıştır. Enerji tüketimi için model kesinlik oranı 32.3531 olarak hesaplanmıştır ve sinyalin ikinci derece model için anlamlı olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte elde edilen modelin tasarım uzayını temsil ettiğini belirtmektedir.



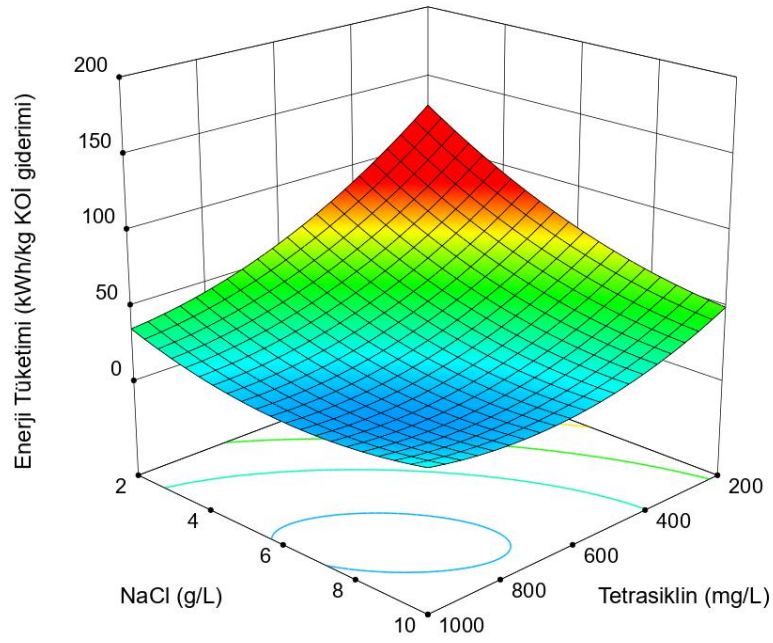
Şekil 4.57. DeneySEL ve hesaplanan enerji tüketimi değeri ($R^2=0.9653$, $R^2_{adj}=0.9434$, model kesinlik oranı = 32.3531)

Tetrasiklinin elektrokoagülasyon yöntemi ile sulu çözeltilerden gideriminde Al-Al elektrot tipine göre enerji tüketimi için elde edilen yaklaşım fonksiyonu eşitlik 4.17 verilmiştir.

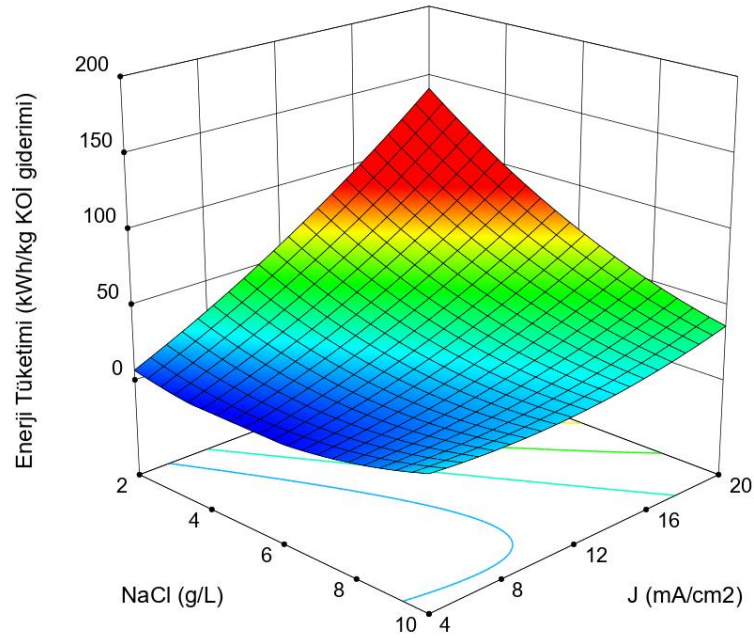
$$y_{13} = 54.06153 - 0.157857x_1 - 17.24008x_2 + 19.95079x_3 - 1.27415x_4 + 0.010946x_1x_2 - 0.011868x_1x_3 + 0.0006x_1x_4 - 0.933437x_2x_3 + 0.132792x_2x_4 - 0.152917x_3x_4 + 0.000113x_1^2 + 0.911786x_2^2 + 0.149457x_3^2 + 0.01768x_4^2 \quad (4.17)$$

Şekil 4.58’de Al-Al elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi görölmektedir. Elektrolit derişimi ve TCY derişimi arttıkça enerji tüketimi azalmaktadır. En düşük enerji tüketimi optimum olarak 800 mg/L tetrasiklin derişiminde ve 8 g/L elektrolit derişiminde sağlanmıştır.

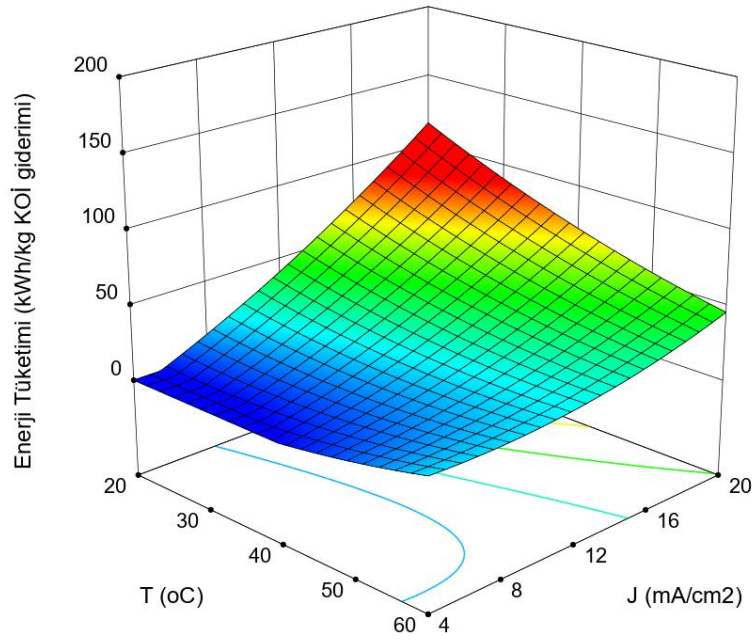
Şekil 4.59’da Al-Al elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi görölmektedir. Elektrolit derişiminin artması ve akım yoğunluğunun azalması ile enerji tüketiminin azaldığı belirlenmiştir. En düşük enerji tüketimi 2-6 g/L elektrolit derişimi ve 4-6 mA/cm² akım yoğunluğu aralığında sağlanmıştır.



Şekil 4.58. Al-Al elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($J = 12 \text{ mA/cm}^2$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 60$ dakika)



Şekil 4.59. Al-Al elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($C_0 = 600 \text{ mg/L}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 60$ dakika)



Şekil 4.60. Al-Al elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($C_0 = 600$ mg/L, $[NaCl] = 6$ g/L, $t = 60$ dakika)

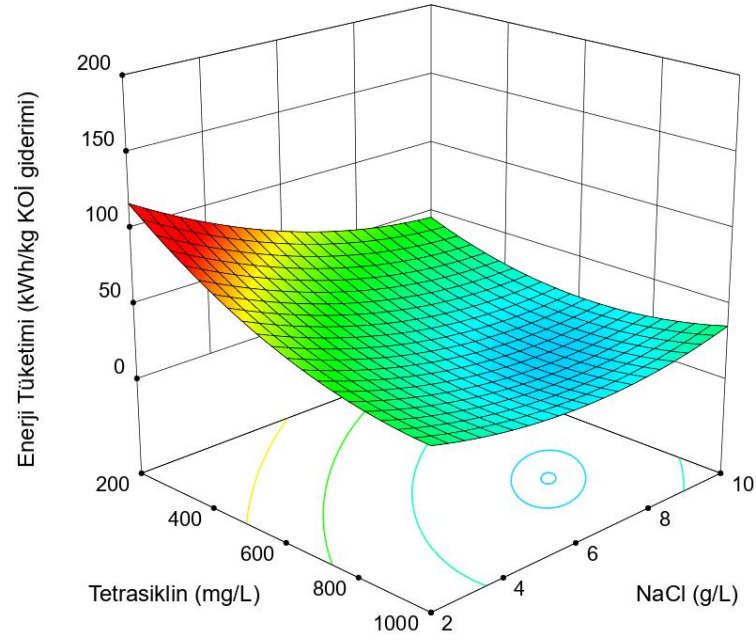
Şekil 4.60'da Al-Al elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının enerji tüketimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığı ve akım yoğunluğu azaldıkça enerji tüketiminin azaldığı belirlenmiştir. En düşük enerji tüketimi 20-45°C reaksiyon sıcaklığı ve 4-6 mA/cm² akım yoğunluğu aralığında sağlandığı belirlenmiştir.

Tetrasiklinin elektrokoagülasyon yöntemi ile sulu çözeltilerden gideriminde Al-Fe elektrot tipine göre enerji tüketimi için elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.18'de verilmiştir.

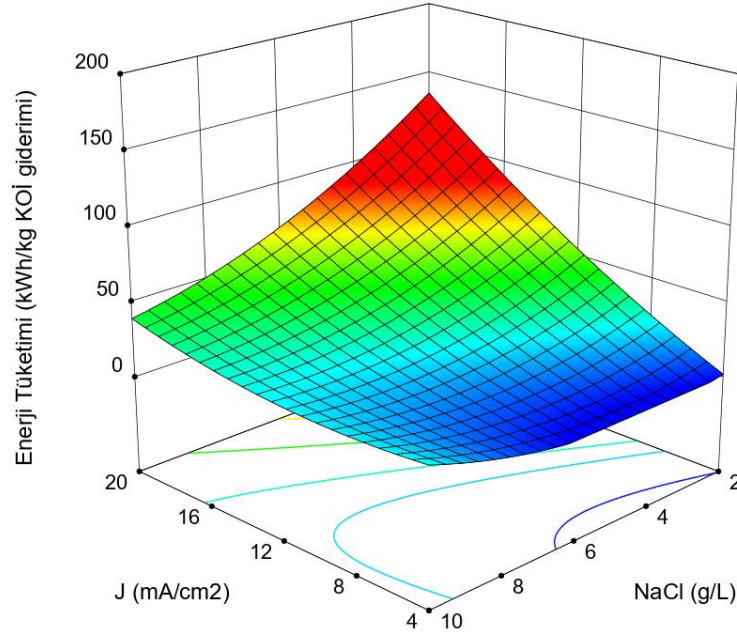
$$y_{14} = 29.43615 - 0.13966x_1 - 16.20915x_2 + 19.93657x_3 + 1.10522x_4 + 0.010946x_1x_2 - 0.011868x_1x_3 + 0.0006x_1x_4 - 0.933437x_2x_3 + 0.132792x_2x_4 - 0.152917x_3x_4 + 0.000113x_1^2 + 0.911786x_2^2 + 0.149457x_3^2 + 0.01768x_4^2 \quad (4.18)$$

Şekil 4.61'de Al-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi görülmektedir. TCY derişiminin ve elektrolit derişiminin artması enerji tüketimini azaltmıştır. En düşük enerji tüketimi optimum olarak 800 mg/L tetrasiklin derişiminde ve 8 g/L elektrolit derişiminde sağlanmıştır.

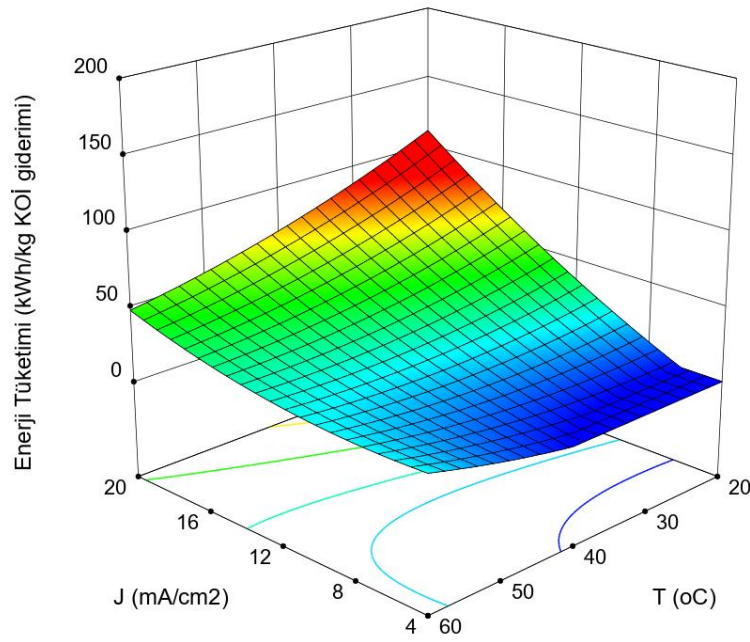
Şekil 4.62'de Al-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğunun azalması enerji tüketimi azaltmıştır. En düşük enerji tüketimi 2-6 g/L elektrolit derişimi ve 4-6 mA/cm² akım yoğunluğu aralığında sağlandığı görülmektedir.



Şekil 4.61. Al-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($J = 12 \text{ mA/cm}^2$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 60$ dakika)



Şekil 4.62. Al-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($C_0 = 600 \text{ mg/L}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 60$ dakika)



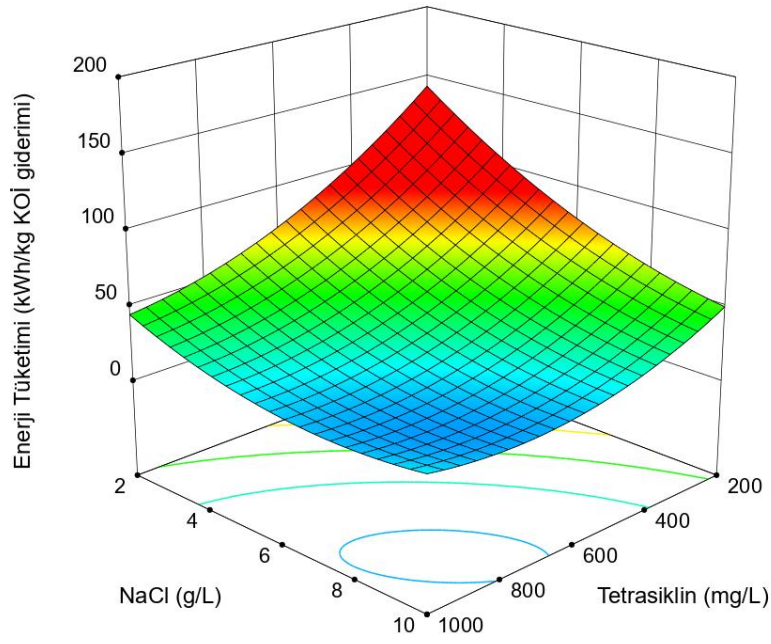
Şekil 4.63. Al-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($C_0 = 600$ mg/L, $[NaCl] = 6$ g/L, $t = 60$ dakika)

Şekil 4.63’de Al-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının enerji tüketimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığının ve akım yoğunluğunun azaltılması enerji tüketimini azaltmıştır. En düşük enerji tüketimi 20-50°C reaksiyon sıcaklığı ve 4-6 mA/cm² akım yoğunluğu aralığında sağlandığı belirlenmiştir.

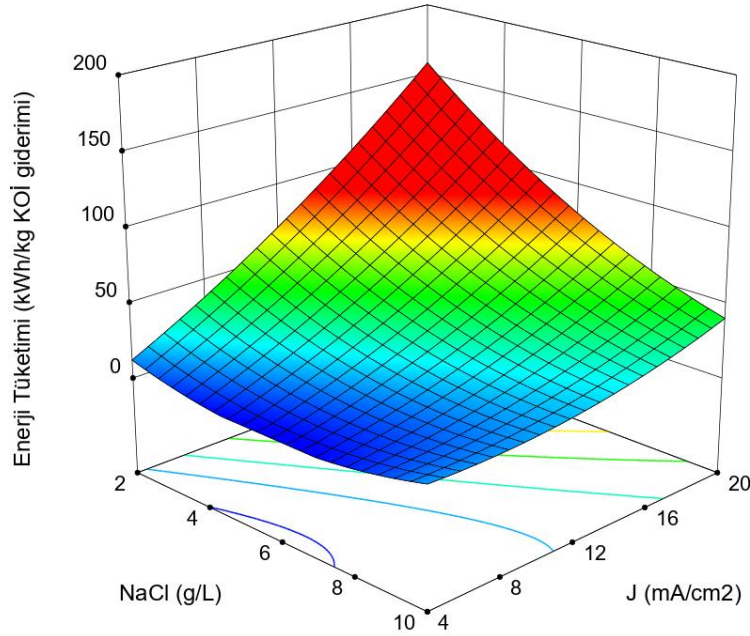
Tetrasiklinin elektrokoagülasyon yöntemi ile sulu çözeltilerden gideriminde Fe-Fe elektrot tipine göre enerji tüketimi için elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.19’da verilmiştir.

$$y_{15} = 73.49588 - 0.162901x_1 - 18.91008x_2 + 20.67954x_3 - 1.53053x_4 + 0.010946x_1x_2 - 0.011868x_1x_3 + 0.0006x_1x_4 - 0.933437x_2x_3 + 0.132792x_2x_4 - 0.152917x_3x_4 + 0.000113x_1^2 + 0.911786x_2^2 + 0.149457x_3^2 + 0.01768x_4^2 \quad (4.19)$$

Şekil 4.64’de Fe-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi görülmektedir. TCY derişimi ve elektrolit derişimi arttıkça enerji tüketimi azalmaktadır. En düşük enerji tüketimi optimum olarak 800 mg/L tetrasiklin derişiminde ve 8 g/L elektrolit derişiminde sağlanmıştır.

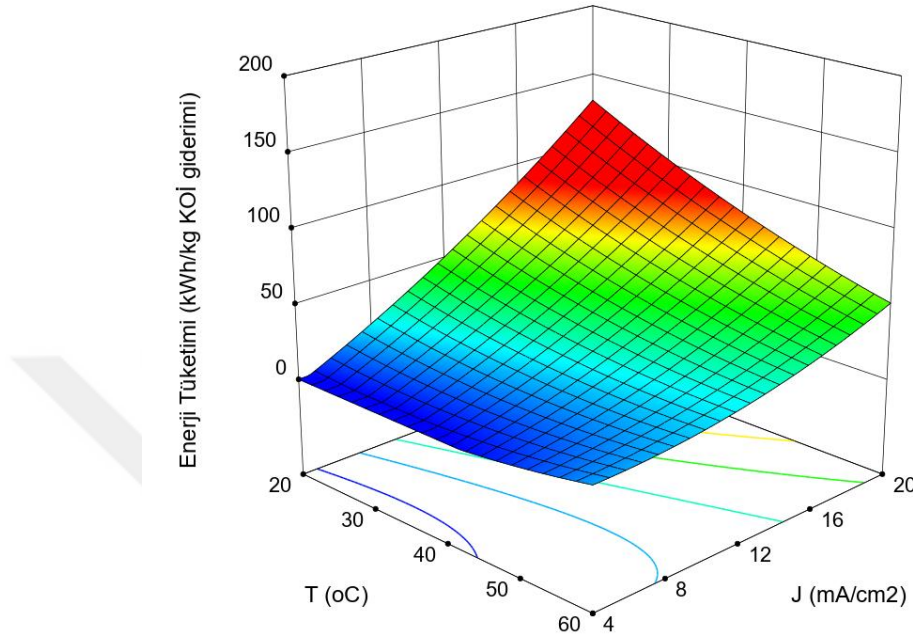


Şekil 4.64. Fe-Fe elektrot tipi için tetrasiklin derişimi ve elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($J = 12 \text{ mA/cm}^2$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 60$ dakika)



Şekil 4.65. Fe-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($C_0 = 600 \text{ mg/L}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 60$ dakika)

Şekil 4.65’de Fe-Fe elektrot tipi için elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi görölmektedir. Akım yoğunluğunun azaltılması ve elektrolit derişiminin artırılması enerji tüketimini azaltmıştır. En düşük enerji tüketimi 4-8 g/L elektrolit derişimi ve 4-6 mA/cm² akım yoğunluğu aralığında sağlandığı görölmektedir.



Şekil 4.66. Fe-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($C_0 = 600$ mg/L, $[NaCl] = 6$ g/L, $t = 60$ dakika)

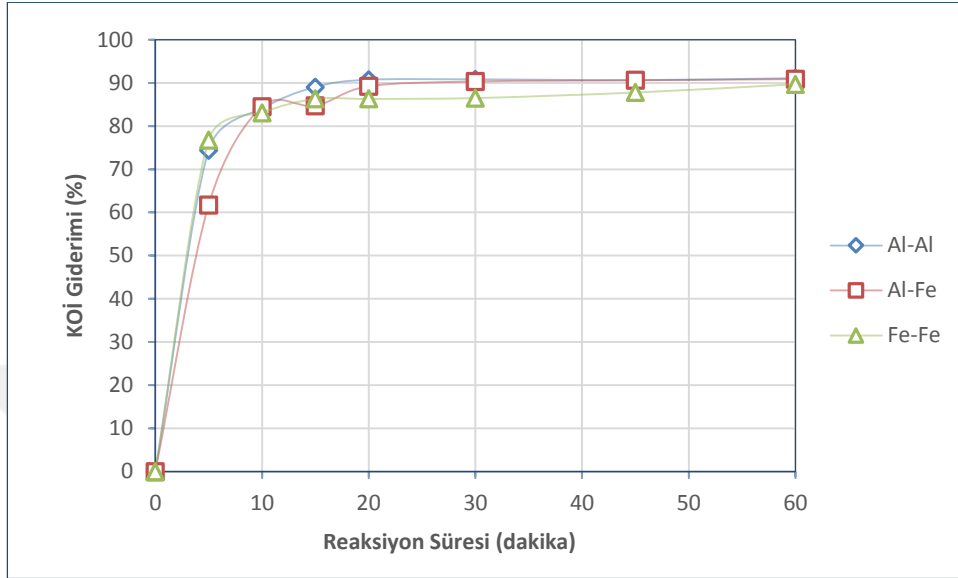
Şekil 4.66’da Fe-Fe elektrot tipi için akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının enerji tüketimi üzerindeki etkisi görölmektedir. Reaksiyon sıcaklığının artması ve akım yoğunluğunun azaltılması enerji tüketimini azaltmıştır. En düşük enerji tüketimi 20-50°C reaksiyon sıcaklığı ve 4-6 mA/cm² akım yoğunluğu aralığında sağlanmıştır.

4.3. Optimum İşletim Koşullarının Belirlenmesi

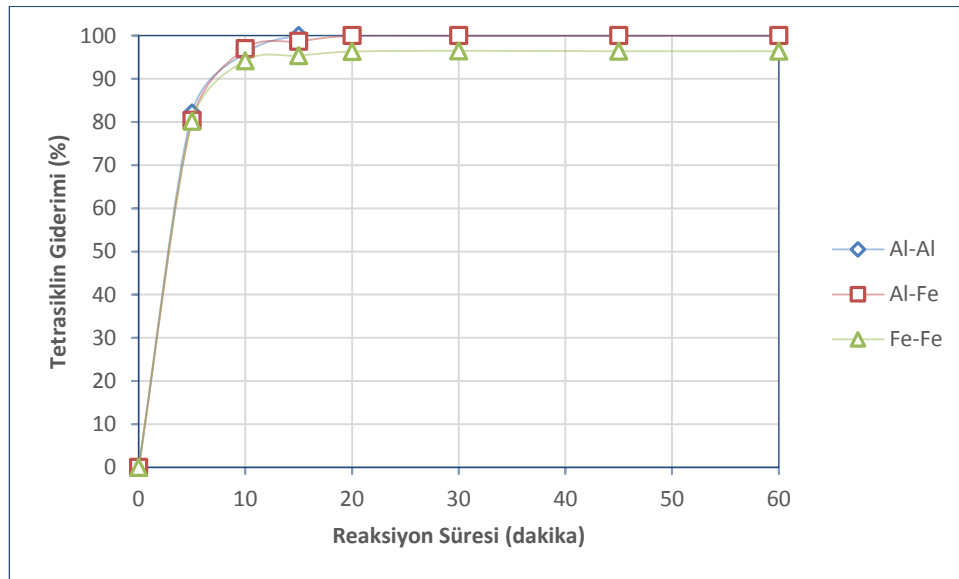
Gerçekleştirilen cevap yüzey yöntemi (RSM) analizi sonucunda, tetrasiklin antibiyotiğinin elektrokoagülasyon ile giderilmesinde Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot konfigürasyonları için optimum işletim koşulları 800 mg/L tetrasiklin başlangıç derişimi, 6 g/L NaCl derişimi, 8 mA/cm² akım yoğunluğu ve 40°C reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.67-4.69’da optimum işletim koşullarında 60 dakika reaksiyon süresince gerçekleştirilen deneylerde tetrasiklin antibiyotiğinin Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot tipleri için KOİ giderimi, tetrasiklin giderimi ve pH grafikleri verilmiştir.

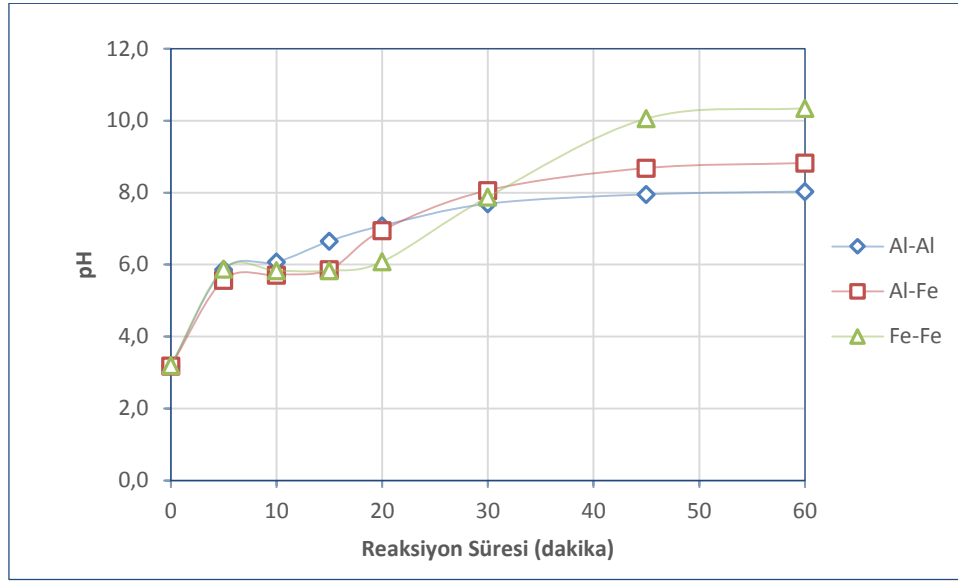
Tetrasiklin antibiyotiğinin elektrokoagülasyon ile optimum koşullarda gerçekleştirilen deneylerde 60 dakika reaksiyon süresi sonunda Şekil 4.67’de Al-Al için %91.08, Al-Fe için %90.92 ve Fe-Fe için %89.73 KOİ giderimi elde edilmiştir. Şekil 4.68’de tetrasiklin giderimleri Al-Al için %100, Al-Fe için %100 ve Fe-Fe için %96.37 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.67. Optimum işletim koşullarında KOİ giderimi ($C_0=800$ mg/L, $[NaCl]=6$ g/L, $J=8$ mA/cm², $T=40^\circ\text{C}$)



Şekil 4.68. Optimum işletim koşullarında tetrasiklin giderimi ($C_0=800$ mg/L, $[NaCl]=6$ g/L, $J=8$ mA/cm², $T=40^\circ\text{C}$)



Şekil 4.69. Optimum İşletim Koşullarında pH Değişimi ($C_0=800$ mg/L, $[NaCl]=6$ g/L, $J=8$ mA/cm², $T=40^\circ\text{C}$)

Şekil 4.69'da optimum işletim koşullarında Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe için pH değişimi görülmektedir. Her üç elektrot konfigürasyonunda pH değerlerinde artış gerçekleşmiş, reaksiyon süresince asidik bölgeden bazik bölgeye geçiş olduğu belirlenmiştir. Literatürde son pH değerlerinin başlangıç pH değerlerinden yüksek olduğu elektrokoagülasyon çalışmaları yer almaktadır [62]. Elektrokoagülasyon işlemi sırasında ortamda bulunan Na^+ iyonlarının ortamda oluşan OH^- ve OCl^- iyonları ile reaksiyona girmesi sonucunda pH değerlerinin yükselmesine neden olmaktadır.

Tablo 4.5-4.7'de, tetrasiklin antibiyotiğinin Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot tipleri için optimum koşullarda gerçekleştirilen elektrokoagülasyon deney sonuçları ile cevap yüzey modeli sonuçları karşılaştırılmıştır. Tetrasiklin antibiyotiği ile yapılan çalışma sonucunda hesaplanan hata değerlerinin kabul edilebilir sınırlarda olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.5. Al-Al için optimum işletim koşullarında gerçekleştirilen deney sonuçlarının RSM modeli ile karşılaştırılması

Parametre	DeneySEL Sonuç	RSM Modeli	Hata (%)
KOİ Giderimi (%)	91.1	88.3	3.1
Tetrasiklin Giderimi (%)	100	98.3	1.7
pH	8.0	8.3	3.8
ΔpH	4.9	5.0	2.0
$\Delta KOİ$ (mg/L)	990	978.4	1.2

Tablo 4.6. Al-Fe için optimum işletim koşullarında gerçekleştirilen deney sonuçlarının RSM modeli ile karşılaştırılması

Parametre	Deneysel Sonuç	RSM Modeli	Hata (%)
KOİ Giderimi (%)	90.9	88.3	2.9
Tetrasiklin Giderimi (%)	100	100	0
pH	8.8	8.8	0
Δ pH	5.6	5.4	3.6
Δ KOİ (mg/L)	982	983.6	0.2

Tablo 4.7. Fe-Fe için optimum işletim koşullarında gerçekleştirilen deney sonuçlarının RSM modeli ile karşılaştırılması

Parametre	Deneysel Sonuç	RSM Modeli	Hata (%)
KOİ Giderimi (%)	89.7	88.6	1.2
Tetrasiklin Giderimi (%)	96.4	100	3.7
pH	10.4	10.2	2.0
Δ pH	7.2	7.0	3.0
Δ KOİ (mg/L)	979	965.6	1.4

4.4. Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

Tetrasiklin antibiyotiğinin sulu çözeltilerden elektrokoagülasyon ile giderim reaksiyonunun kinetik çalışması tetrasiklin derişimi ve KOİ derişimi temelinde gerçekleştirilmiştir. Tetrasiklin giderimi ve KOİ giderimi için reaksiyon derecesi integral yöntemi ile belirlenmiştir. Reaksiyon hız sabitleri doğrusal regresyon uygulanarak hesaplanmıştır. Elde edilen reaksiyon kinetiği modellerinin geçerliliği için Berkeley Madonna 10 yazılımı kullanılarak simülasyon yapılmıştır.

4.4.1. Tetrasiklin Gideriminin Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

Tetrasiklin antibiyotiğinin kesikli reaktörde elektrokoagülasyon ile giderim reaksiyonu için tetrasiklin derişimi temelinde reaksiyon hız ifadesi sıfırıncı derece olarak tanımlanırsa Eşitlik 4.20 elde edilir.

$$-\frac{d[TCY]}{dt} = k \times [TCY]^0 \quad (4.20)$$

Eşitlik 4.20'nin integrali Eşitlik 4.21'deki gibi alınarak çözülmesi sonucunda doğrusallaştırılır.

$$\int_{TCY_0}^{TCY} d[TCY] = k \times \int_0^t dt \quad (4.21)$$

$$(4.22)$$

$$TCY = TCY_0 - k \times t$$

Eşitlik 4.22'de doğrusal bir denklem elde edilir. Tetrasiklin gideriminde sıfırıncı derecede reaksiyon hız sabitinin belirlenmesinde Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot tipleri için [t, TCY] grafikleri çizilerek doğrunun eğiminden reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır.

Tetrasiklin antibiyotiğinin kesikli reaktörde elektrokoagülasyon ile giderim reaksiyonu için tetrasiklin derişimi temelinde reaksiyon hız ifadesi birinci derece olarak tanımlanırsa Eşitlik 4.23 elde edilir.

$$-\frac{d[TCY]}{dt} = k \cdot [TCY] \quad (4.23)$$

Eşitlik 4.23'nin integrali Eşitlik 4.24'deki gibi alınarak çözülmesi sonucunda doğrusallaştırılır.

$$-\int_{TCY_0}^{TCY} \frac{d[TCY]}{TCY} = k \times \int_0^t dt \quad (4.24)$$

$$\ln[TCY] = \ln[TCY_0] - kt \quad (4.25)$$

Eşitlik 4.25'de doğrusal bir denklem elde edilir. Tetrasiklin gideriminde birinci derecede reaksiyon hız sabitinin belirlenmesinde Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot tipleri için [t, ln(TCY)] grafikleri çizilerek doğrunun eğiminden reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır.

Tetrasiklin antibiyotiğinin kesikli reaktörde elektrokoagülasyon ile giderim reaksiyonu için tetrasiklin derişimi temelinde reaksiyon hız ifadesi ikinci derece olarak tanımlanırsa Eşitlik 4.26 elde edilir.

$$-\frac{d[TCY]}{dt} = k \cdot [TCY]^2 \quad (4.26)$$

Eşitlik 4.26'nin integrali Eşitlik 4.27'deki gibi alınarak çözülmesi sonucunda doğrusallaştırılır.

$$-\int_{TCY_0}^{TCY} \frac{d[TCY]}{[TCY]^2} = k \times \int_0^t dt \quad (4.27)$$

$$\frac{1}{[TCY]} = \frac{1}{[TCY]_0} + k \times t \quad (4.28)$$

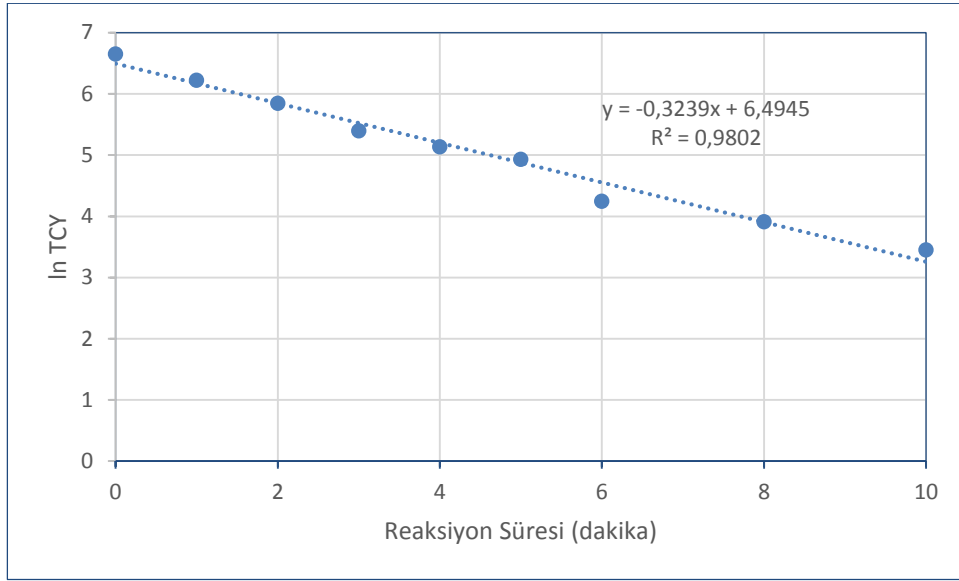
Eşitlik 4.28'de doğrusal bir denklem elde edilir. Tetrasiklin gideriminde ikinci derecede reaksiyon hız sabitinin belirlenmesinde Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot tipleri için [t, (1/TCY)] grafikleri çizilerek doğrunun eğiminden reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır.

Çizilen grafikler sonucunda Tablo 4.8'de reaksiyon derecelerine göre regresyon katsayıları ve reaksiyon hız sabitleri verilmiştir. Tetrasiklin gideriminde Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot konfigürasyonları için en iyi regresyon katsayıları birinci derecede elde edilmiştir.

Tablo 4.8. Tetrasiklin derişimi temelinde reaksiyon derecelerin 0, 1 ve 2 olduğu durumlar için elde edilen regresyon katsayıları ve reaksiyon hız sabitleri

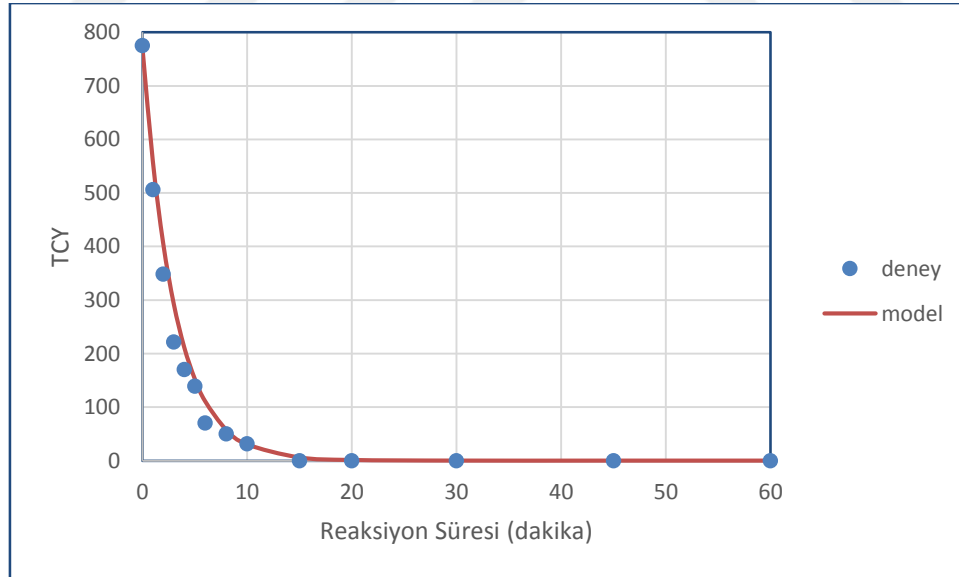
Elektrot tipi	n	R ²	k ₀ (mgL ⁻¹ min ⁻¹)	n	R ²	k ₁ (min ⁻¹)	n	R ²	k ₂ (Lmg ⁻¹ min ⁻¹)
Al-Al	0	0.7541	65.543	1	0.9802	0.3239	2	0.9041	3×10 ⁻³
Al-Fe	0	0.8643	76.774	1	0.99	0.3741	2	0.8206	3,9×10 ⁻³
Fe-Fe	0	0.8252	75.463	1	0.9846	0.3097	2	0.9202	2.1×10 ⁻³

Regresyon katsayılarının en iyi sonucunu veren birinci dereceden reaksiyon için tetrasiklin gideriminde Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot konfigürasyonları için Şekil 4.70, Şekil 4.72 ve Şekil 4.74'de [t, ln(TCY)] grafiklerin çizilmesiyle doğrunun eğiminden reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.70. Tetrasiklin gideriminde Al-Al elektrot tipi için birinci derecede reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi ($C_0=800$ mg/L, $J=8$ mA/cm², $T=40^\circ\text{C}$, $[\text{NaCl}]=6$ g/L)

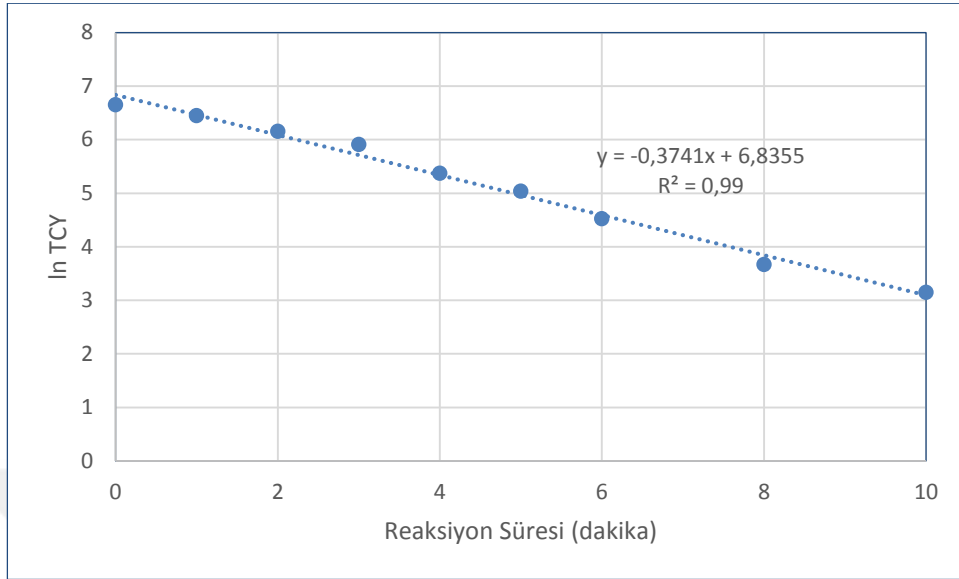
Şekil 4.70’de Al-Al elektrot tipi için birinci dereceden reaksiyonda reaksiyon hız sabiti belirlenmiştir. Doğrunun eğimi hız sabitini vermektedir. Şekil 4.70’de Al-Al elektrot için reaksiyon hız sabiti 0.3239 min^{-1} olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.71. Al-Al elektrot tipi için tetrasiklin gideriminde elde edilen reaksiyon kinetiği modelinin deney verileri ile karşılaştırılması

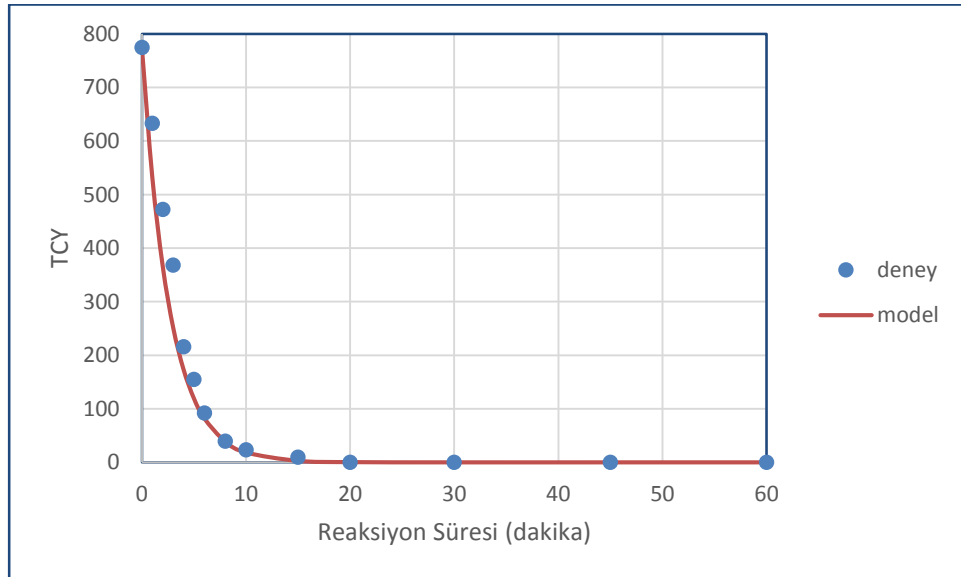
Al-Al elektrot tipi için reaksiyon kinetiği çalışmasıyla belirlenen hız sabiti Eşitlik 4.23’de yerleştirilerek elde edilen diferansiyel denklemin Berkeley Madonna 10 yazılımı

kullanılarak çözülmesi sonucunda, reaksiyon kinetiği modelinin optimum koşullarda gerçekleştirilen deney verilerine çok iyi bir uyum gösterdiği Şekil 4.71’de belirlenmiştir.



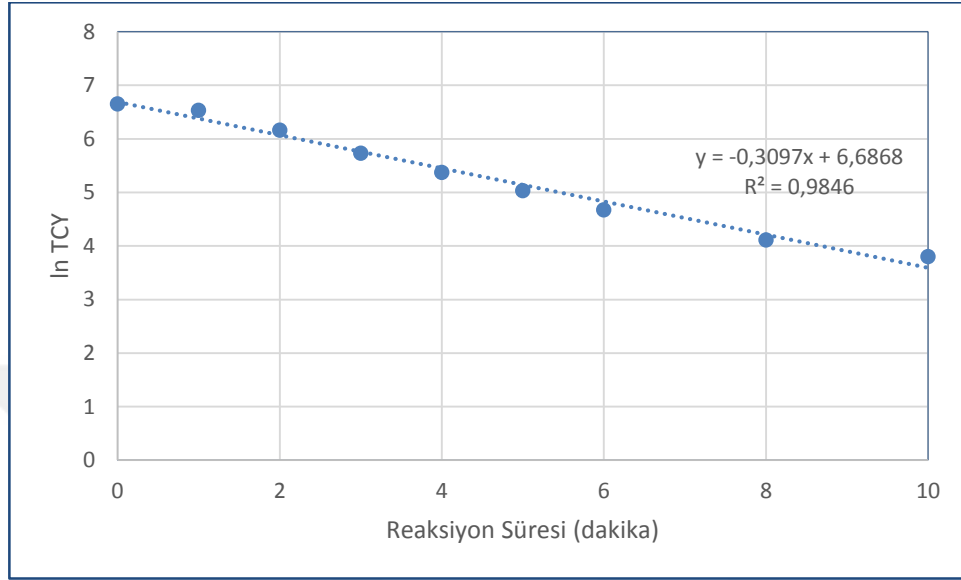
Şekil 4.72. Tetrasiklin gideriminde Al-Fe elektrot tipi için birinci derecede reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi ($C_0=800$ mg/L, $J=8$ mA/cm², $T=40^\circ\text{C}$, $[\text{NaCl}]=6$ g/L)

Şekil 4.72’de Al-Fe elektrot tipi için birinci dereceden reaksiyonda reaksiyon hız sabiti belirlenmiştir. Doğrunun eğimi hız sabitini vermektedir. Şekil 4.72’de Al-Fe elektrot için reaksiyon hız sabiti 0.3741 min^{-1} olarak belirlenmiştir.



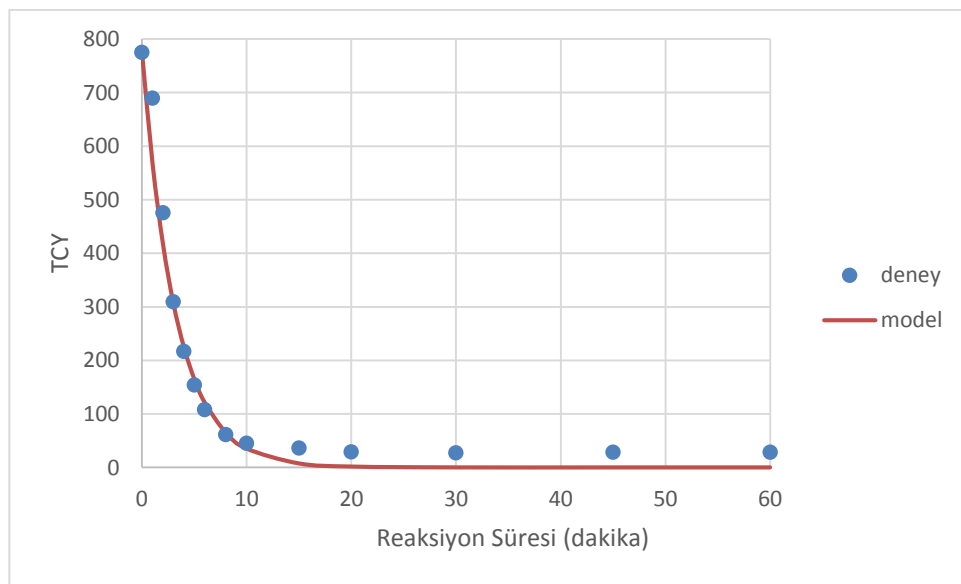
Şekil 4.73. Al-Fe elektrot tipi için tetrasiklin gideriminde elde edilen reaksiyon kinetiği modelinin deney verileri ile karşılaştırılması

Al-Fe elektrot tipi için reaksiyon kinetiği çalışmasıyla belirlenen hız sabiti Eşitlik 4.23’de yerleştirilerek elde edilen diferansiyel denklemin Berkeley Madonna 10 yazılımı kullanılarak çözülmesi sonucunda, reaksiyon kinetiği modelinin optimum koşullarda gerçekleştirilen deney verilerine çok iyi bir uyum gösterdiği Şekil 4.73’de belirlenmiştir.



Şekil 4.74. Tetrasiklin gideriminde Fe-Fe elektrot tipi için birinci derecede reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi ($C_0=800$ mg/L, $J=8$ mA/cm², $T=40^\circ\text{C}$, $[\text{NaCl}]=6$ g/L)

Şekil 4.74’de Fe-Fe elektrot tipi için birinci dereceden reaksiyonda reaksiyon hız sabiti belirlenmiştir. Doğrunun eğimi hız sabitini vermektedir. Şekil 4.74’de Fe-Fe elektrot için reaksiyon hız sabiti $0,3097 \text{ min}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.75. Fe-Fe elektrot tipi için tetrasiklin gideriminde elde edilen reaksiyon kinetiği modelinin deney verileri ile karşılaştırılması

Fe-Fe elektrot tipi için reaksiyon kinetiği çalışmasıyla belirlenen hız sabiti Eşitlik 4.23'de yerleştirilerek elde edilen diferansiyel denklemin Berkeley Madonna 10 yazılımı kullanılarak çözülmesi sonucunda, reaksiyon kinetiği modelinin optimum koşullarda gerçekleştirilen deney verilerine çok iyi bir uyum gösterdiği Şekil 4.75'de belirlenmiştir.

4.4.2. KOİ Gideriminin Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

Tetrasiklin antibiyotiğinin kesikli reaktörde elektrokoagülasyon ile giderim reaksiyonu için KOİ derişimi temelinde reaksiyon hız ifadesi sıfırıncı derece olarak tanımlanırsa Eşitlik 4.29 elde edilir.

$$-\frac{dKOİ}{dt} = k \times [KOİ]^0 \quad (4.29)$$

Eşitlik 4.29'un integrali Eşitlik 4.30'daki gibi alınarak çözülmesi sonucunda doğrusallaştırılır.

$$\int_{KOİ_0}^{KOİ} d[KOİ] = k \times \int_0^t dt \quad (4.30)$$

$$KOİ = KOİ_0 - k \times t \quad (4.31)$$

Eşitlik 4.31'de doğrusal bir denklem elde edilir. KOİ gideriminde sıfırıncı derecede reaksiyon hız sabitinin belirlenmesinde Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot tipleri için [t, KOİ] grafikleri çizilerek doğrunun eğiminden reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır.

Tetrasiklin antibiyotiğinin kesikli reaktörde elektrokoagülasyon ile giderim reaksiyonu için KOİ derişimi temelinde reaksiyon hız ifadesi birinci derece olarak tanımlanırsa Eşitlik 4.32 elde edilir.

$$-\frac{d[KOİ]}{dt} = k \cdot [KOİ] \quad (4.32)$$

Eşitlik 4.32'nin integrali Eşitlik 4.33'deki gibi alınarak çözülmesi sonucunda doğrusallaştırılır.

$$-\int_{KOİ_0}^{KOİ} \frac{d[KOİ]}{KOİ} = k \times \int_0^t dt \quad (4.33)$$

$$\ln[KOİ] = \ln[KOİ_0] - kt \quad (4.34)$$

Eşitlik 4.34'de doğrusal bir denklem elde edilir. KOİ gideriminde birinci derecede reaksiyon hız sabitinin belirlenmesinde Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot tipleri için [t, ln(KOİ)] grafikleri çizilerek doğrunun eğiminden reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır.

Tetrasiklin antibiyotiğinin kesikli reaktörde elektrokoagülasyon ile giderim reaksiyonu için KOİ derişimi temelinde reaksiyon hız ifadesi ikinci derece olarak tanımlanırsa Eşitlik 4.35 elde edilir.

$$-\frac{d[KOİ]}{dt} = k \cdot [KOİ]^2 \quad (4.35)$$

Eşitlik 4.35'in integrali Eşitlik 4.36'daki gibi alınarak çözülmesi sonucunda doğrusallaştırılır.

$$-\int_{KOİ_0}^{KOİ} \frac{d[KOİ]}{[KOİ]^2} = k \times \int_0^t dt \quad (4.36)$$

$$\frac{1}{[KOİ]} = \frac{1}{[KOİ]_0} + k \times t \quad (4.37)$$

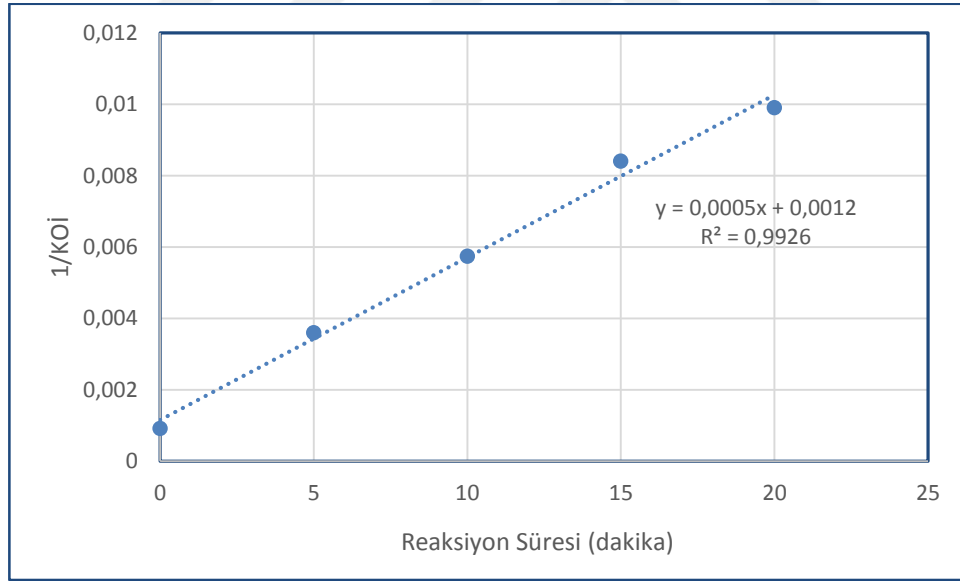
Eşitlik 4.37'de doğrusal bir denklem elde edilir. KOİ gideriminde ikinci derecede reaksiyon hız sabitinin belirlenmesinde Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot tipleri için [t, (1/KOİ)] grafikleri çizilerek doğrunun eğiminden reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır.

Çizilen grafikler sonucunda Tablo 4.9'da reaksiyon derecelerine göre regresyon katsayıları ve reaksiyon hız sabitleri verilmiştir. KOİ gideriminde Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot konfigürasyonları için en iyi regresyon katsayıları ikinci derecede elde edilmiştir.

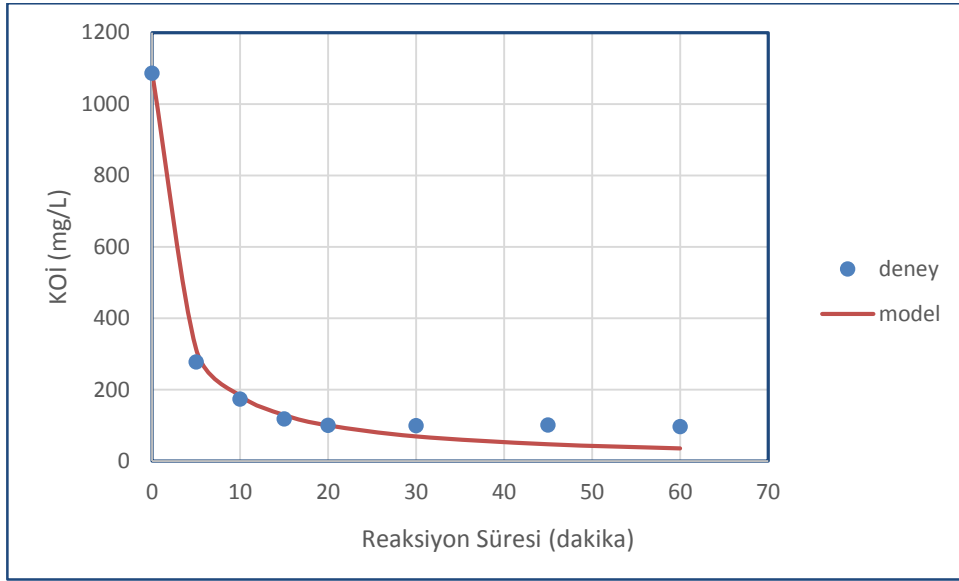
Tablo 4.9. KOİ derişimi temelinde reaksiyon derecelerinin 0, 1 ve 2 olduğu durumlar için elde edilen regresyon katsayıları ve reaksiyon hız sabitleri

Elektrot tipi	n	R ²	k ₀ (mgL ⁻¹ min ⁻¹)	n	R ²	k ₁ (min ⁻¹)	n	R ²	k ₂ (Lmg ⁻¹ min ⁻¹)
Al-Al	0	0.8056	57.4	1	0.8313	0.1263	2	0.9370	5×10 ⁻⁴
Al-Fe	0	0.7279	43.74	1	0.8833	0.109	2	0.9588	4×10 ⁻⁴
Fe-Fe	0	0.5927	39.7	1	0.7251	0.0898	2	0.8730	3×10 ⁻⁴

Regresyon katsayılarının en iyi sonucunu veren ikinci dereceden reaksiyon için KOİ gideriminde Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot konfigürasyonları için Şekil 4.76, Şekil 4.78 ve Şekil 4.80’de [t, (1/KOİ)] grafiklerin çizilmesiyle doğrunun eğiminden reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır.

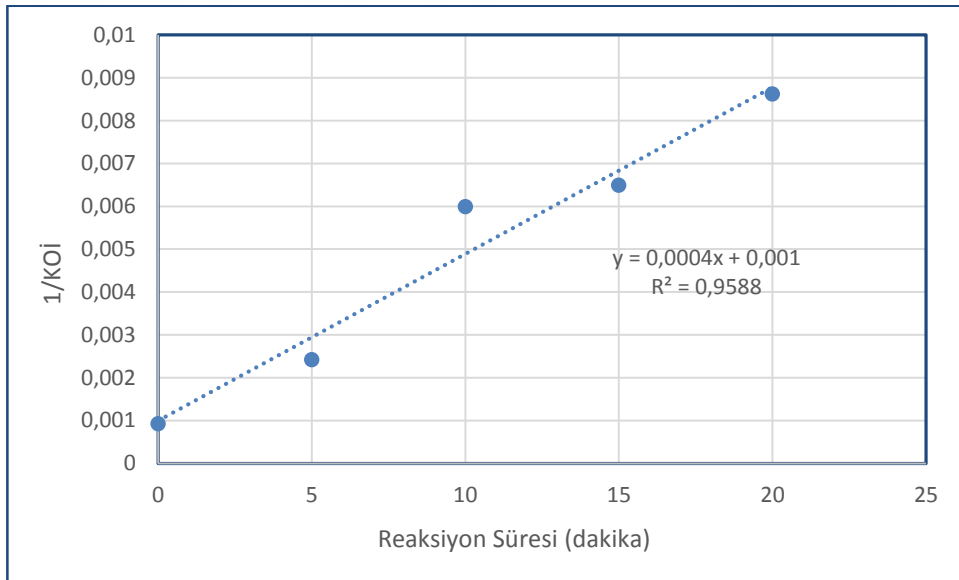
**Şekil 4.76.** Tetrasiklin antibiyotiğinin KOİ gideriminde Al-Al elektrot tipi için ikinci dereceden reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi (C₀=800 mg/L, J=8mA/cm², T=40°C, [NaCl]=6 g/L)

Şekil 4.76’da Al-Al elektrot tipi için ikinci dereceden reaksiyonda reaksiyon hız sabiti belirlenmiştir. Doğrunun eğimi hız sabitini vermektedir. Şekil 4.76’da Al-Al elektrot için reaksiyon hız sabiti 0.0005 Lmg⁻¹min⁻¹ olarak belirlenmiştir.



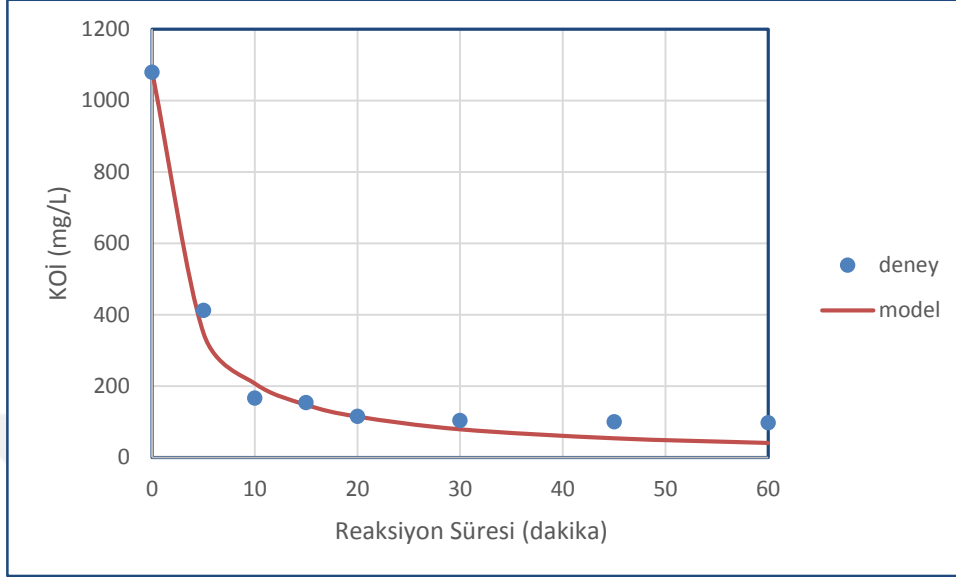
Şekil 4.77. Al-Al elektrot tipinde tetrasiklin antibiyotiğinin KOİ giderimi için elde edilen reaksiyon kinetiği modelinin deney verileri ile karşılaştırılması

Al-Al elektrot tipi için reaksiyon kinetiği çalışmasıyla belirlenen hız sabiti Eşitlik 4.35'de yerleştirilerek elde edilen diferansiyel denklemin Berkeley Madonna 10 yazılımı kullanılarak çözülmesi sonucunda, reaksiyon kinetiği modelinin optimum koşullarda gerçekleştirilen deney verilerine çok iyi bir uyum gösterdiği Şekil 4.77'de belirlenmiştir.



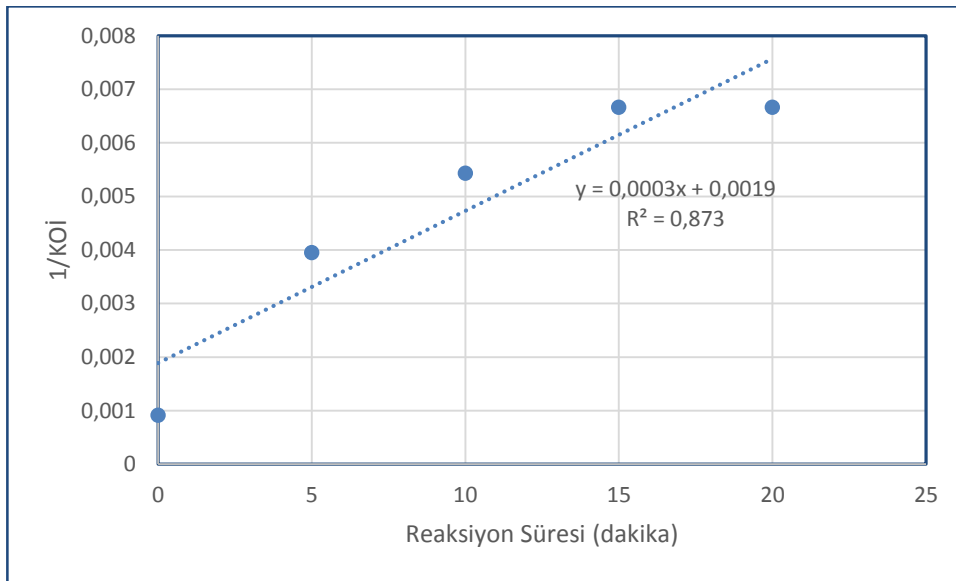
Şekil 4.78. Tetrasiklin antibiyotiğinin KOİ gideriminde Al-Fe elektrot tipi için ikinci derecede reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi ($C_0=800$ mg/L, $J=8$ mA/cm², $T=40^\circ\text{C}$, $[\text{NaCl}]=6$ g/L)

Şekil 4.78’de Al-Fe elektrot tipi için ikinci dereceden reaksiyonda reaksiyon hız sabiti belirlenmiştir. Doğrunun eğimi hız sabitini vermektedir. Şekil 4.78’de Al-Fe elektrot için reaksiyon hız sabiti $0.0004 \text{ Lmg}^{-1}\text{min}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.



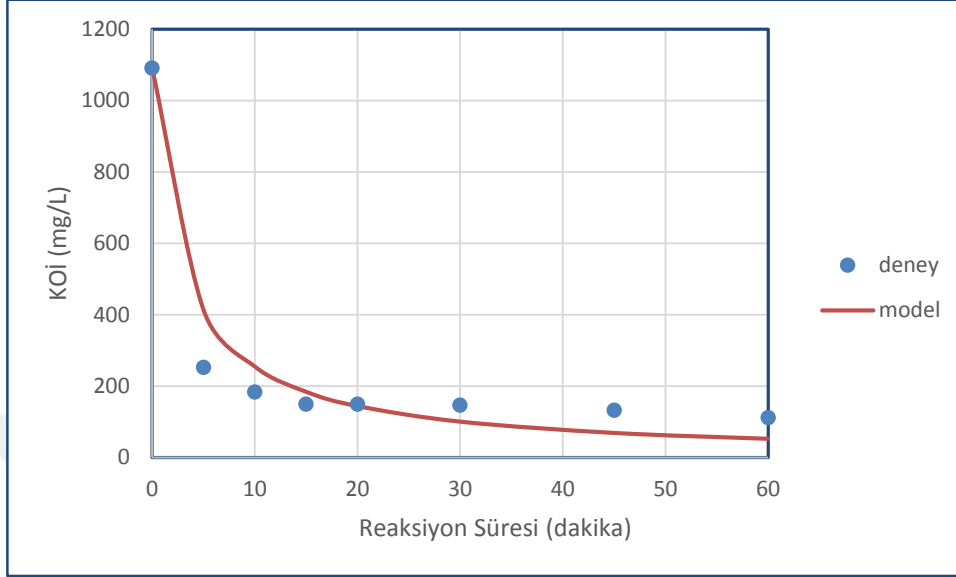
Şekil 4.79. Al-Fe elektrot tipinde tetrasiklin antibiyotiğinin KOİ giderimi için elde edilen reaksiyon kinetiği modelinin deney verileri ile karşılaştırılması

Fe-Fe elektrot tipi için reaksiyon kinetiği çalışmasıyla belirlenen hız sabiti Eşitlik 4.35’de yerleştirilerek elde edilen diferansiyel denklemin Berkeley Madonna 10 yazılımı kullanılarak çözülmesi sonucunda, reaksiyon kinetiği modelinin optimum koşullarda gerçekleştirilen deney verilerine çok iyi bir uyum gösterdiği Şekil 4.79’da belirlenmiştir.



Şekil 4.80. Tetrasiklin antibiyotiğinin KOİ gideriminde Fe-Fe elektrot tipi için ikinci derecede reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi ($C_0=800 \text{ mg/L}$, $J=8\text{mA/cm}^2$, $T=40^\circ\text{C}$, $[\text{NaCl}]=6 \text{ g/L}$)

Şekil 4.80’de Fe-Fe elektrot tipi için ikinci dereceden reaksiyonda reaksiyon hız sabiti belirlenmiştir. Doğrunun eğimi hız sabitini vermektedir. Şekil 4.80’de Fe-Fe elektrot tipi için reaksiyon hız sabiti $0.0003 \text{ Lmg}^{-1}\text{min}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.81. Fe-Fe elektrot tipinde tetrasiklin antibiyotığının KOİ giderimi için elde edilen reaksiyon kinetiği modelinin deney verileri ile karşılaştırılması

Reaksiyon kinetiği çalışmasıyla belirlenen hız sabiti Eşitlik 4.35’de yerleştirilerek elde edilen diferansiyel denklemin, Berkeley Madonna 10 yazılımı kullanılarak çözülmesi sonucunda, reaksiyon kinetiği modelinin optimum koşullarda gerçekleştirilen deney verilerine iyi bir uyum gösterdiği Şekil 4.81’de belirlenmiştir.

Tablo 4.10’da Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrotları kullanılarak tetrasiklin giderimi ve KOİ giderimi için elde edilen reaksiyon dereceleri ve reaksiyon hız sabitleri karşılaştırılmıştır. Berkeley Madonna ile elde edilen simülasyon sonuçlarından reaksiyon derecelerinin her üç elektrot konfigürasyonu için tetrasiklin gideriminde birinci derece, KOİ gideriminde ikinci derece olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.10. Reaksiyon kinetiği sonucunda elde edilen reaksiyon dereceleri ve reaksiyon hız sabitleri

Elektrot Tipi	Tetrasiklin Giderimi		KOİ Giderimi	
	n	k (min ⁻¹)	n	k (Lmg ⁻¹ min ⁻¹)
Al-Al	1	0.3239	2	5×10 ⁻⁴
Al-Fe	1	0.3741	2	4×10 ⁻⁴
Fe-Fe	1	0.3097	2	3×10 ⁻⁴

Tetrasiklin gideriminde en yüksek reaksiyon hız sabiti Al-Fe hibrit elektrot ile elde edilirken, KOİ gideriminde Al-Al elektrot tipi ile elde edilmiştir. Reaksiyon kinetiği sonuçlarından tetrasiklin antibiyotığının sulu çözeltilerden elektrokoagülasyonla gideriminde Al elektrodun Fe elektrottan daha iyi performans gösterdiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, Al elektrodun Fe ile birlikte Al-Fe hibrit elektrot olarak kullanılması elektrokoagülasyonda avantajlı durumlar da sağlamaktadır.

Tablo 4.11. Literatürde farklı çalışmalar için elde edilen reaksiyon derecesi, regresyon katsayısı ve reaksiyon hız sabiti değerleri ile çalışmada belirlenen reaksiyon kinetiği değerlerinin karşılaştırılması

Antibiyotik	Reaksiyon Derecesi	Regresyon Katsayısı	Reaksiyon Hız Sabiti	Referans
Tetrasiklin (Al-Al)	2 (sözde birinci derece)	0.99		[79]
Siprofloksasin (Al-Al)	2	0.9711	1.02×10 ⁻⁵ (gminmg ⁻¹)	[81]
Siprofloksasin (Fe-Fe)	2	0.9527	7.8×10 ⁻⁴ (gminmg ⁻¹)	[82]
Oksitetrasiklin hidroklorür (Fe-SS) (Al-SS)	1	0.91 0.89	0.020 min ⁻¹ 0.145 min ⁻¹	[96]
Tetrasiklin (Al-Al) (Al-Fe) (Fe-Fe)	1	0.9802 0.99 0.9846	0.3239 min ⁻¹ 0.3741 min ⁻¹ 0.3097 min ⁻¹	

Tetrasiklin giderimi için reaksiyon kinetiği çalışmasında elde edilen sonuçlar literatürde bulunan antibiyotikler için elde edilen reaksiyon kinetiği sonuçları ile Tablo 4.11’de karşılaştırılmıştır. Bu tez kapsamında, tetrasiklin derişimi temelinde birinci derecen reaksiyon elde edilirken diğer antibiyotikler için literatürde hem birinci dereceden hem de ikinci dereceden reaksiyonlar elde edilmiştir.



5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada hibrit alüminyum-demir elektrotlar kullanılarak tetrasiklin antibiyotiğinin sulu çözeltilerden elektrokoagülasyon ile giderilmesi NaCl destek elektrolitinin varlığında araştırılmıştır. Elektrot tipi, tetrasiklin başlangıç derişimi, elektrolit derişimi, akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığı işletim parametrelerinin KOİ giderimi, tetrasiklin giderimi, pH değışimi ve enerji tüketimi üzerindeki etkiler incelenmiştir.

Tetrasiklin antibiyotiğinin sulu çözeltilerden elektrokoagülasyon ile giderilmesi alüminyum-alüminyum, alüminyum-demir ve demir-demir elektrot tipi kullanılarak kesikli elektrokimyasal reaktörde araştırılmıştır. 200-1000 mg/L tetrasiklin başlangıç derişimi, 2-10 g/L elektrolit derişimi, 4-20 mA/cm² akım yoğunluğu ve 20-60°C reaksiyon sıcaklığı aralığındaki işletim parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada KOİ giderimi Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot tipleri için sırasıyla %70.14-89.70, %65.87-89.38 ve %67.88-90.25 aralığında; tetrasiklin giderimi Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot tipleri için sırasıyla %93.89-100, %86.37-100 ve %93.52-100 aralığında; ΔpH değerleri Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot tipleri için sırasıyla 4.49-5.69, 4.33-7 ve 6.45-7.66 aralığında; enerji tüketimi Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot tipleri için sırasıyla 4.16-122.69, 3.95-102.89 ve 4.94-155.05 kWh/kg KOİ giderimi aralığında elde edilmiştir.

Optimum işletim koşulları cevap yüzey yöntemi (RSM) uygulanarak Al-Al, Al-Fe ve Fe-Fe elektrot tipleri için tetrasiklin başlangıç derişimi 800 mg/L, elektrolit derişimi 6 g/L, akım yoğunluğu 8 mA/cm² ve reaksiyon sıcaklığı 40°C olarak belirlenmiştir.

Tetrasiklin antibiyotiğinin sulu çözeltilerden elektrokoagülasyon ile gideriminde gerçekleşen reaksiyonun kinetik çalışması optimum koşullarda tetrasiklin derişimi ve KOİ derişimi temelinde gerçekleştirilmiştir. Tetrasiklin derişimi temelinde integral yöntemiyle belirlenen birinci derece reaksiyon hız denklemi ile reaksiyon hız sabiti Al-Al elektrot tipi için 0.3239 min⁻¹, Al-Fe elektrot tipi için 0.3741 min⁻¹ ve Fe-Fe elektrot tipi için 0.3097 min⁻¹ olarak hesaplanmıştır. KOİ derişimi temelinde integral yöntemiyle belirlenen ikinci derece reaksiyon hız denklemi ile reaksiyon hız sabiti Al-Al elektrot tipi için 5×10⁻⁴ Lmg⁻¹min⁻¹, Al-Fe elektrot tipi için 4×10⁻⁴ Lmg⁻¹min⁻¹ ve Fe-Fe elektrot tipi için 3×10⁻⁴ Lmg⁻¹min⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Al-Fe hibrit elektrodu ile tetrasiklin gideriminde en yüksek reaksiyon hız sabiti elde edilmiştir. Hız sabitinin yüksek olması reaksiyonun hızlı gerçekleştirildiğini belirtmektedir. Tetrasiklin antibiyotiğinin sulu çözeltilerden elektrokoagülasyon ile gideriminde Al elektrodun Fe elektroduna göre daha iyi performans gösterdiği reaksiyon kinetiği sonuçlarından belirlenmiştir. Çalışmada, Al elektrodunun Fe elektrodu ile hibrit elektrot olarak kullanılmasıyla elektrokoagülasyonda avantajlı durumların sağlandığı belirlenmiştir.

Bu tez kapsamında elde edilen deneysel sonuçların değerlendirilmesi ile tetrasiklin antibiyotiğinin gideriminde elektrokoagülasyon yönteminin başarılı olduğu görülmektedir. Elektrokimyasal yöntemin verimli, kolay, ucuz ve temiz bir yöntem olması antibiyotik ve ilaç kalıntıları içeren atıksuların arıtmada gelecek yıllarda daha yaygın olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



KAYNAKLAR

- [1]. Sabri, N.A., Van Holst, S., Schmitt, H., van der Zaan, B.M., Gerritsen, H.W., Rijnaarts, H.H.M. ve Langenhoff, A.A.M. (2020). Fate of antibiotics and antibiotic resistance genes during conventional and additional treatment technologies in wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, 741, 140199.
- [2]. Li, F., Chen, L., Bao, Y., Zheng, Y., Huang, B., Mu, Q., Feng, C. ve Wen, D. (2020). Identification of the priority antibiotics based on their detection frequency, concentration, and ecological risk in urbanized coastal water. *Science of the Total Environment*.
- [3]. Chaturvedi, P., Giri, B. S., Shukla, P., ve Gupta, P. (2020). Recent advancement in remediation of synthetic organic antibiotics from environmental matrices: Challenges and Perspective. *Bioresource Technology*, 124161.
- [4]. Li, H., Yao, H., Liu, T., Wang, B., Xia, J. ve Guo, J. (2020). Achieving simultaneous nitrogen and antibiotic removal in one-stage partial nitrification-Anammox (PN/A) process. *Environment International*, 143, 105987.
- [5]. Zhang, S., Yang, Y.-L., Lu, J., Zuo, X.-J., Yang, X.-L. ve Song, H.-L. (2020). A review of bioelectrochemical systems for antibiotic removal: Efficient antibiotic removal and dissemination of antibiotic resistance genes. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101421.
- [6]. Tünay, O., Gemirli, F., Meriç, S., Orhon D. ve Gonenc, D. (1996). Assessment of industrial waste loads in Istanbul watershed areas. *Water Science and Technology*, 34(3-4).
- [7]. EPA, 2001. Emergency Planning and Community Right to know Act Section 313 Guidance for Reporting Toxic Chemicals: Pesticides and Other Persistent Bioaccumulative Toxic (PBT) Chemicals.
- [8]. Bhattarai, K., Bastola, R. ve Baral, B. (2020). Antibiotic drug discovery: Challenges and perspectives in the light of emerging antibiotic resistance. *Advances in Genetics*.
- [9]. Chen, M., Zhu, M., Zhu, Y., Wang, D., Li, Z., Zeng, G. ve Xu, P. (2019). Collision of emerging and traditional methods for antibiotics removal: Taking constructed wetlands and nanotechnology as an example. *NanoImpact*, 100175.
- [10]. Thakare, R., Kesharwani, P., Dasgupta, A., Srinivas, N. ve Chopra, S. (2020). Antibiotics: past, present, and future. *Drug Discovery Targeting Drug-Resistant Bacteria*, 1–8.
- [11]. Zainab, S. M., Junaid, M., Xu, N., ve Malik, R. N. (2020). Antibiotics and antibiotic resistant genes (ARGs) in groundwater: A global review on dissemination, sources, interactions, environmental and human health risks. *Water Research*, 116455.
- [12]. Yazdanbakhsh, A. R., Massoudinegad, M. R., Eliasi, S. ve Mohammadi, A. S. (2015). The influence of operational parameters on reduce of azithromycin COD from wastewater using the peroxi -electrocoagulation process. *Journal of Water Process Engineering*, 6, 51–57.

- [13]. Chaabane, T., Zaidi, S., Darchen, A. ve Maachi, R. (2013). Treatment of pharmaceutical effluent by electrocoagulation coupled to nanofiltration. *Desalination and Water Treatment*, 51(25-27), 4987–4997.
- [14]. Yu, F., Li, Y., Han, S. ve Ma, J. (2016). Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. *Chemosphere*, 153, 365–385.
- [15]. Conde-Cid, M., Fernández-Calviño, D., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., Díaz-Raviña, M., Fernández-Sanjurjo, M. J. ve Álvarez-Rodríguez, E. (2018). Biotic and abiotic dissipation of tetracyclines using simulated sunlight and in the dark. *Science of The Total Environment*, 635, 1520–1529.
- [16]. Pang, G. F. (2018). Tetracyclines. *Analytical Methods for Food Safety by Mass Spectrometry*, 411–440.
- [17]. Grabert, R., Boopathy, R., Nathaniel, R. ve LaFleur, G. (2018). Effect of tetracycline on ammonia and carbon removal by the facultative bacteria in the anaerobic digester of a sewage treatment plant. *Bioresource Technology*, 267, 265–270.
- [18]. Önal, A. (2011). Overview on liquid chromatographic analysis of tetracycline residues in food matrices. *Food Chemistry*, 127(1), 197–203.
- [19]. Leng, L., Wei, L., Xiong, Q., Xu, S., Li, W., Lv, S., ve Zhou, W. (2019). Use of microalgae-based technology for the removal of antibiotics from wastewater: A review. *Chemosphere*, 124680.
- [20]. Russell, J. N., ve Yost, C. K. (2020). Alternative, Environmentally Conscious Approaches for Removing Antibiotics from Wastewater Treatment Systems. *Chemosphere*, 128177.
- [21]. Pei, M., Zhang, B., He, Y., Su, J., Gin, K., Lev, O. ve Hu, S. (2019). State of the art of tertiary treatment technologies for controlling antibiotic resistance in wastewater treatment plants. *Environment International*, 131, 105026.
- [22]. Chaturvedi, P., Giri, B. S., Shukla, P., ve Gupta, P. (2020). Recent advancement in remediation of synthetic organic antibiotics from environmental matrices: Challenges and Perspective. *Bioresource Technology*, 124161.
- [23]. Saima, S., Fiaz, M., Zafar, R., Ahmed, I. ve Arshad, M. (2020). Dissemination of antibiotic resistance in the environment. *Antibiotics and Antimicrobial Resistance Genes in the Environment*, 99–116.
- [24]. Anthony, E. T., Okoh, O. O., Okoh, A. I. Ve Ojemaye, M. O. (2019). A critical review on the occurrence of resistomes in the environment and their removal from wastewater using apposite treatment technologies: Limitations, successes and future improvement. *Environmental Pollution*, 263, 113791.
- [25]. Manaia, C. M., Rocha, J., Scaccia, N., Marano, R., Radu, E., Biancullo, F. ve Nunes, O. C. (2018). Antibiotic resistance in wastewater treatment plants: Tackling the black box. *Environment International*, 115, 312–324.

- [26]. Wang, J., Chu, L., Wojnárovits, L. ve Takács, E. (2020). Occurrence and fate of antibiotics, antibiotic resistant genes (ARGs) and antibiotic resistant bacteria (ARB) in municipal wastewater treatment plant: An overview. *Science of The Total Environment*, 14099.
- [27]. Gomes, J., Costa, R., Quinta-Ferreira, R. M. ve Martins, R. C. (2017). Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water. *Science of The Total Environment*, 586, 265–283.
- [28]. Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., Thomaidis, N. S. ve Xu, J. (2017). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 274–298.
- [29]. Andreozzi, R., Canterino, M., Marotta, R. ve Paxeus, N. (2005). Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. *Journal of Hazardous Materials*, 122(3), 243–250.
- [30]. Zheng, J., Su, C., Zhou, J., Xu, L., Qian, Y. ve Chen, H. (2017). Effects and mechanisms of ultraviolet, chlorination, and ozone disinfection on antibiotic resistance genes in secondary effluents of municipal wastewater treatment plants. *Chemical Engineering Journal*, 317, 309–316.
- [31]. Lin, W., Zhang, M., Zhang, S. ve Yu, X. (2016). Can chlorination co-select antibiotic-resistance genes? *Chemosphere*, 156, 412–419.
- [32]. Zhang, Y., Zhuang, Y., Geng, J., Ren, H., Zhang, Y., Ding, L. ve Xu, K. (2015). Inactivation of antibiotic resistance genes in municipal wastewater effluent by chlorination and sequential UV/chlorination disinfection. *Science of The Total Environment*, 512-513, 125–132.
- [33]. Huang, J.-J., Hu, H.-Y., Tang, F., Li, Y., Lu, S.-Q. ve Lu, Y. (2011). Inactivation and reactivation of antibiotic-resistant bacteria by chlorination in secondary effluents of a municipal wastewater treatment plant. *Water Research*, 45(9), 2775–2781.
- [34]. Liu, S. S., Qu, H. M., Yang, D., Hu, H., Liu, W. L., Qiu, Z. G. ve Jin, M. (2018). Chlorine disinfection increases both intracellular and extracellular antibiotic resistance genes in a full-scale wastewater treatment plant. *Water Research*, 136, 131–136.
- [35]. Oh, J., Salcedo, D. E., Medriano, C. A. ve Kim, S. (2014). Comparison of different disinfection processes in the effective removal of antibiotic-resistant bacteria and genes. *Journal of Environmental Sciences*, 26(6), 1238–1242.
- [36]. Chen, H. ve Zhang, M. (2013). Effects of Advanced Treatment Systems on the Removal of Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants from Hangzhou, China. *Environmental Science & Technology*, 130711162357003.
- [37]. McKinney, C. W. ve Pruden, A. (2012). Ultraviolet Disinfection of Antibiotic Resistant Bacteria and Their Antibiotic Resistance Genes in Water and Wastewater. *Environmental Science & Technology*, 46(24), 13393–13400.

- [38]. Guo, M. T., Yuan, Q. B. ve Yang, J. (2013). Microbial selectivity of UV treatment on antibiotic-resistant heterotrophic bacteria in secondary effluents of a municipal wastewater treatment plant. *Water Research*, 47(16), 6388–6394.
- [39]. Meckes, M. C. (1982). Effect of UV Light Disinfection on Antibiotic-Resistant Coliforms in Wastewater Effluents. *Applied and Environmental Microbiology*, 371-377.
- [40]. Ren, S., Boo, C., Guo, N., Wang, S., Elimelech, M. ve Wang, Y. (2018). Photocatalytic Reactive Ultrafiltration Membrane for Removal of Antibiotic Resistant Bacteria and Antibiotic Resistance Genes from Wastewater Effluent. *Environmental Science & Technology*, 52(15), 8666–8673.
- [41]. Karaolia, P., Michael-Kordatou, I., Hapeshi, E., Drosou, C., Bertakis, Y., Christofilos, D. ve Fatta-Kassinos, D. (2018). Removal of antibiotics, antibiotic-resistant bacteria and their associated genes by graphene-based TiO₂ composite photocatalysts under solar radiation in urban wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224, 810–824.
- [42]. Chen, F., Yang, Q., Sun, J., Yao, F., Wang, S., Wang, Y. ve Zeng, G. (2016). Enhanced Photocatalytic Degradation of Tetracycline by AgI/BiVO₄ Heterojunction under Visible-Light Irradiation: Mineralization Efficiency and Mechanism. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(48), 32887–32900.
- [43]. Hong, Y., Li, C., Yin, B., Li, D., Zhang, Z., Mao, B. ve Shi, W. (2018). Promoting visible-light-induced photocatalytic degradation of tetracycline by an efficient and stable beta-Bi₂O₃ @g-C₃N₄ core/shell nanocomposite. *Chemical Engineering Journal*, 338, 137–146.
- [44]. Liu, Y., Kong, J., Yuan, J., Zhao, W., Zhu, X., Sun, C. ve Xie, J. (2018). Enhanced photocatalytic activity over flower-like sphere Ag/Ag₂CO₃ /BiVO₄ plasmonic heterojunction photocatalyst for tetracycline degradation. *Chemical Engineering Journal*, 331, 242–254.
- [45]. Vázquez, A., Hernández-Uresti, D. B. ve Obregón, S. (2016). Electrophoretic deposition of CdS coatings and their photocatalytic activities in the degradation of tetracycline antibiotic. *Applied Surface Science*, 386, 412–417.
- [46]. Wang, J., Zhang, Z., Wang, X., Shen, Y., Guo, Y., Wong, P. K. ve Bai, R. (2018). Synthesis of novel p-n heterojunction m-Bi₂O₄/BiOCl nanocomposite with excellent photocatalytic activity through ion-etching method. *Chinese Journal of Catalysis*, 39(11), 1792–1803.
- [47]. Wei, Z., Liu, J., Fang, W., Xu, M., Qin, Z., Jiang, Z. ve Shangguan, W. (2018). Photocatalytic Hydrogen Evolution with Simultaneous Antibiotic Wastewater Degradation via the Visible-Light-Responsive Bismuth Spheres-g-C₃N₄ Nanohybrid: *Waste to Energy Insight. Chemical Engineering Journal*.
- [48]. Chen, F., Yang, Q., Li, X., Zeng, G., Wang, D., Niu, C. ve Deng, Y. (2017). Hierarchical assembly of graphene-bridged Ag₃PO₄ /Ag/BiVO₄ (040) Z-scheme photocatalyst: An efficient, sustainable and heterogeneous catalyst with enhanced visible-light photoactivity towards

tetracycline degradation under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 330–342.

[49]. Maroga Mboula, V., Héquet, V., Gru, Y., Colin, R. ve Andrès, Y. (2012). Assessment of the efficiency of photocatalysis on tetracycline biodegradation. *Journal of Hazardous Materials*, 209-210, 355–364.

[50]. Soltani, T., Tayyebi, A. ve Lee, B.-K. (2019). Photolysis and photocatalysis of tetracycline by sonochemically heterojunctioned BiVO₄/reduced graphene oxide under visible-light irradiation. *Journal of Environmental Management*, 232, 713–721.

[51]. Li, M., Liu, Y., Zeng, G., Liu, S., Hu, X., Shu, D. ve Yan, Z. (2017). Tetracycline absorbed onto nitrilotriacetic acid-functionalized magnetic graphene oxide: Influencing factors and uptake mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, 485, 269–279.

[52]. Li, M., Liu, Y., Liu, S., Shu, D., Zeng, G., Hu, X. ve Cai, X. (2017). Cu(II)-influenced adsorption of ciprofloxacin from aqueous solutions by magnetic graphene oxide/nitrilotriacetic acid nanocomposite: Competition and enhancement mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 319, 219–228.

[53]. Huang, L., Shi, C., Zhang, B., Niu, S. ve Gao, B. (2013). Characterization of Activated Carbon Fiber by Microwave Heating and the Adsorption of Tetracycline Antibiotics. *Separation Science and Technology*, 48(9), 1356–1363.

[54]. Putra, E. K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N. ve Ismadji, S. (2009). Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: *Mechanisms, isotherms and kinetics*. *Water Research*, 43(9), 2419–2430.

[55]. Wu, H., Xie, H., He, G., Guan, Y. ve Zhang, Y. (2016). Effects of the pH and anions on the adsorption of tetracycline on iron-montmorillonite. *Applied Clay Science*, 119, 161–169.

[56]. Li, Z., Schulz, L., Ackley, C. ve Fenske, N. (2010). Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges. *Journal of Colloid and Interface Science*, 351(1), 254–260.

[57]. Chang, P. H., Li, Z., Jean, J. S., Jiang, W. T., Wang, C. J. ve Lin, K. H. (2012). Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling clay mineral illite. *Applied Clay Science*, 67-68, 158–163.

[58]. Putra, E. K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N. ve Ismadji, S. (2009). Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research*, 43(9), 2419–2430.

[59]. Rivera-Utrilla, J., Prados-Joya, G., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. A. ve Bautista-Toledo, I. (2009). Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 298–305.

- [60]. Kim, S., Eichhorn, P., Jensen, J. N., Weber, A. S. ve Aga, D. S. (2005). Removal of Antibiotics in Wastewater: Effect of Hydraulic and Solid Retention Times on the Fate of Tetracycline in the Activated Sludge Process. *Environmental Science and Technology*, 39(15), 5816–5823.
- [61]. Dolar, D., Gros, M., Rodriguez-Mozaz, S., Moreno, J., Comas, J., Rodriguez-Roda, I. ve Barceló, D. (2012). Removal of emerging contaminants from municipal wastewater with an integrated membrane system, MBR–RO. *Journal of Hazardous Materials*, 239-240, 64–69.
- [62]. Akkuş, G. S. (2012). *Reactive Blue 160 Tekstil Boyarmaddesinin Sulu Çözeltilerden Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Giderilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin.
- [63]. Alaca, S. (2013). *Bor Doplanmış Elmas Elektrotlar Kullanılarak Tetrasiklin Antibiyotiğinin Elektrokimyasal Yöntemle Degradasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin.
- [64]. Sabuncu, S. (2018). *Procion Yellow H-EXL Tekstil Boyarmaddesinin Sulu Çözeltilerden Demir Elektrotlar Kullanılarak Elektrokoagülasyon İle Giderilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin.
- [65]. Erdem, M. C. (2019). *Bor Doplanmış Elmas Kullanılarak İmidakloprid ve Abamektin Etken Maddesi İçeren Pestisitlerin Elektrokimyasal Oksidasyon İle Giderilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin.
- [66]. Dehghani, M., Seresht, S. S. ve Hashemi, H. (2014). Treatment of hospital wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. *Journal of Environmental Health Engineering*, 1–6.
- [67]. Garcia-Segura, S., Eiband, M. M. S. G., de Melo, J. V. ve Martínez-Huitle, C. A. (2017). Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801, 267–299.
- [68]. Fernandes, A., Pacheco, M. J., Ciriaco, L. ve Lopes, A. (2015). Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177, 183–200.
- [69]. Sillanpää, M. ve Shestakova, M. (2017). Electrochemical Water Treatment Methods. *Electrochemical Water Treatment Methods*, 47–130.
- [70]. Li, X., Song, J., Guo, J., Wang, Z. ve Feng, Q. (2011). Landfill leachate treatment using electrocoagulation. *Procedia Environmental Sciences*, 10, 1159–1164.
- [71]. Moussa, D. T., El-Naas, M. H., Nasser, M. ve Al-Marri, M. J. (2017). A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management*, 186, 24–41.
- [72]. Vepsäläinen, M. ve Sillanpää, M. (2020). Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters. *Advanced Water Treatment*, 1–78.

- [73]. Tahreen, A., Jami, M. S. ve Ali, F. (2020). Role of electrocoagulation in wastewater treatment: A developmental review. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101440.
- [74]. Moussa, D. T., El-Naas, M. H., Nasser, M. ve Al-Marri, M. J. (2017). A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management*, 186, 24–41.
- [75]. Demirci, Y., Pekel, L.C., ve Albaz, M. (2015). Investigation of different electrode connections in electrocoagulation of textile wastewater treatment. *International Journal of Electrochemical Science*, 3, 2685-2693.
- [76]. Golder, A., Samanta, A. ve Ray, S. (2007). Removal of Cr³⁺ by electrocoagulation with multiple electrodes: Bipolar and monopolar configurations. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 653–661.
- [77]. Ghosh, D., Medhi, C. R. ve Purkait, M. K. (2008). Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections. *Chemosphere*, 73(9), 1393–1400.
- [78]. Tahreen, A., Jami, M. S. ve Ali, F. (2020). Role of electrocoagulation in wastewater treatment: A developmental review. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101440.
- [79]. Ouaisa, Y. A., Chabani, M., Amrane, A. ve Bensmaili, A. (2014). Removal of tetracycline by electrocoagulation: Kinetic and isotherm modeling through adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 177–184.
- [80]. Baran, W., Adamek, E., Jajko, M. ve Sobczak, A. (2018). Removal of veterinary antibiotics from wastewater by electrocoagulation. *Chemosphere*, 194, 381–389.
- [81]. Ahmadzadeh, S., Asadipour, A., Pournamdari, M., Behnam, B., Rahimi, H. R. ve Dolatabadi, M. (2017). Removal of ciprofloxacin from hospital wastewater using electrocoagulation technique by aluminum electrode: Optimization and modelling through response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 538–547.
- [82]. Yoosefian, M., Ahmadzadeh, S., Aghasi, M. ve Dolatabadi, M. (2017). Optimization of electrocoagulation process for efficient removal of ciprofloxacin antibiotic using iron electrode; kinetic and isotherm studies of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 225, 544–553.
- [83]. Arsand, D. R., Kümmerer, K. ve Martins, A. F. (2013). Science of the Total Environment Removal of dexamethasone from aqueous solution and hospital wastewater by electrocoagulation. *Science of the Total Environment*, 443, 351–357.
- [84]. Dehghani, M., Seresht, S. S. ve Hashemi, H. (2014). Treatment of hospital wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. *International Journal of Environmental Health Engineering*, 2(5), 1–6.

- [85]. Boroski, M., Rodrigues, Cl. A., Garcia, J. C., Sampaio, L. C., Nozaki, J. ve Hioka, N. (2009). Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 448–454.
- [86]. Singh, S., Singh, S., Lien, S. ve Kumar, N. (2016). Electrochemical treatment of Ayurveda pharmaceuticals wastewater: Optimization and characterization of sludge residue. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 0, 1–12.
- [87]. Zaidi, S., Chaabane, T., Sivasankar, V., Darchen, A., Maachi, R. ve Msagati, T. A. M. (2015). Electro-coagulation coupled electro-flotation process: Feasible choice in doxycycline removal from pharmaceutical effluents. *Arabian Journal of Chemistry*, 0–11.
- [88]. Baris, S., Ulu, F., Sillanpää, M. ve Dimoglo, A. (2015). Evaluation of flurbiprofen removal from aqueous solution by electrosynthesized ferrate (VI) ion and electrocoagulation process. *Chemical Engineering Journal*, 262, 1218–1225.
- [89]. Alidadi, H., Ghorbanian, A., Ghorbanian, M., Rahmanzadeh, E., Nemanifar, N. ve Mehrabpour, M. (2018). Evaluation of amoxicillin antibiotic removal by electrocoagulation process from aqueous solutions: Optimization through response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*, 132, 350–358.
- [90]. Ahmadzadeh, S. ve Dolatabadi, M. (2018). Electrochemical treatment of pharmaceutical wastewater through electrosynthesis of iron hydroxides for practical removal of metronidazole. *Chemosphere*, 212, 533–539.
- [91]. Yoshida, G., Takeda, N., Kitazono, Y., Toyoda, K., Umetsu, K. ve Ihara, I. (2020). Removal of Tetracycline Antibiotics from Dairy Farm Wastewater by Electrocoagulation Using Iron Electrodes. *Journal of Water and Environment Technology*, 18(3), 157–165.
- [92]. Esfandyari, Y., Saeb, K., Tavana, A., Rahnavard, A. ve Fahimi, F. G. (2020). Effective removal of cefazolin from hospital wastewater by electrocoagulation process. *Water Science and Technology*.
- [93]. Chatterjee, J., Rai, N. ve K Sar, S. (2014). Kinetic Isotherm of Amoxicillin Antibiotic through Adsorption and its Removal by Electrocoagulation. *Oriental Journal of Chemistry*, 30(2), 775–784.
- [94]. Balarak, D., Dashtizadeh, M., Oguike, R. S. ve Chandrika, K. (2020). Survey Electrocoagulation Process in Removal of Norfloxacin Antibiotic from Aqueous Solutions. *Journal of Pharmaceutical Research International*, 32(3), 53–60.
- [95]. Balarak, D., Chandrika, K. ve Attaolahi, M. (2019). Assessment of Effective Operational Parameters on Removal of Amoxicillin from Synthetic Wastewater Using Electrocoagulation Process. *Journal of Pharmaceutical Research International*, 29(1), 1–8.

- [96]. Nariyan, E., Aghababaei, A. ve Sillanpää, M. (2017). Removal of pharmaceutical from water with an electrocoagulation process; effect of various parameters and studies of isotherm and kinetic. *Separation and Purification Technology*, 188, 266–281.
- [97]. Barışçı , S. ve Turkey, O. (2015). Optimization and modelling using the response surface methodology (RSM) for ciprofloxacin removal by electrocoagulation. *Water Science and Technology*, 73(7), 1673–1679.
- [98]. Rahmani, A. R., Nematollahi, D., Samarghandi, M. R., Samadi, M. T. ve Azarian, G. (2018). A combined advanced oxidation process: Electrooxidation-ozonation for antibiotic ciprofloxacin removal from aqueous solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 808, 82–89.
- [99]. Leili, M., Khorram, N. S., Godini, K., Azarian, G., Moussavi, R. ve Peykhoshian, A. (2020). Application of central composite design (CCD) for optimization of cephalexin antibiotic removal using electro-oxidation process. *Journal of Molecular Liquids*.
- [100]. Periyasamy, S. ve Muthuchamy, M. (2018). Electrochemical oxidation of paracetamol in water by graphite anode: Effect of pH, electrolyte concentration and current density. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
- [101]. Altıncı, O. C. (2016). *Katekolün Sulu Çözeltilerden Elektrokimyasal Polimerizasyon İle Giderilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin.
- [102]. Santos, M. R. G., Goulart, M. O. F., Tonholo, J. ve Zanta C. L. P. S. (2006). The Application of Electrochemical Technology to The Remedition of Oily Wastewater. *Chemosphere*, 64, 393-399.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Meltem GÖKTAŞ

Doğum Tarihi : 05.01.1996

E-mail : meltemgoktas969@gmail.com

Öğrenim Durumu :

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2014-2018
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2018-2020

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. GÖKTAŞ, M., KAYA, Z., AKAR, Y., KILINÇ, A., KÖRBAHTİ, B. K., Telon Blue M-2R Tekstil Boyarmaddesinin Demir Elektrotlar Kullanılarak Elektrokoagülasyon ile Gideriminde pH Değişiminin İncelenmesi. 13. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Poster Sunumu, 2018-09-03, 2018-09-06, VAN, Türkiye, .
2. GÖKTAŞ, M., KAYA, Z.; AKAR, Y., KILINÇ, A., KÖRBAHTİ, B. K., Evaluation of Energy Consumption in Electrochemical Treatment of Telon Blue M-2R Textile Dye using Iron Electrodes. 3rd International Mediterranean Science and Engineering Congress, Sözlü Sunum, 2018-10-24, 2018-10-26, ADANA, Türkiye, .
3. AKÇAN, F., AYTEKİN, E., SAPAN, D., NAL, A., KESEN, B., ALTINTOP, N. E., GÖKTAŞ, M., KÖRBAHTİ, B. K., Influence of Coagulant Type in Removal of Telon Red A2FR Textile Dye by Chemical Coagulation. 2nd Cilicia International Symposium on Engineering and Technology, Sözlü Sunum, 2019-10-10, 2019-10-12, MERSİN, Türkiye, .

PROJELER

1. Hibrit Alüminyum-Demir Elektrotlar Kullanılarak Tetrasiklin Antibiyotiğinin Sulu Çözeltilerden Elektrokoagülasyon İle Giderilmesi, MEÜ BAP, Proje No: 2019-3-TP-3823.