

**T.C.  
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BOR KATKILI ELMAS ELEKTROT KULLANILARAK  
ELEKTROOKSİDASYON-ULTRASES HİBRİT PROSESİYLE  
PARASETAMOL GİDERİMİ**

**AYBIKE GÜL KARAOĞLU  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE  
2016**

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BOR KATKILI ELMAS ELEKTROT**  
**KULLANILARAK ELEKTROOKSİDASYON-**  
**ULTRASES HİBRİT PROSESİYLE**  
**PARASETAMOL GİDERİMİ**

**AYBIKE GÜL KARAOĞLU**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI**  
**DOÇ. DR. ABDURRAHMAN AKYOL**

**GEBZE**  
**2016**

**T.R.**  
**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**PARACETAMOL REMOVAL BY USING  
ELECTROOXIDATION-ULTRASOUND  
HYBRIDE PROCESS WITH BORON DOPED  
DIAMOND ELECTRODE**

**AYBIKE GUL KARAOGU**  
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE**  
**DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

**THESIS SUPERVISOR**  
**ASSOC. PROF. DR. ABDURRAHMAN AKYOL**

**GEBZE**

**2016**



## YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/06/2016 tarih ve 2016/43 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 24/08/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Aybike Gül KARAOĞLU'nun tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : DOÇ. DR. ABDURRAHMAN AKYOL

ÜYE

: DOÇ. DR. SERDAR KARA

ÜYE

: DOÇ. DR. MAHİR İNCE

### ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

İlaç üretim atık suları deşarj edildikleri ortamda, canlı organizmalar üzerinde toksik etki göstermesi nedeniyle son yıllarda büyüyen bir endişe haline gelmiştir. İlaç etkin maddeleri, atık sularda ve yüzeysel sularda çok düşük seviyelerde bulunsa bile, dirençli bakteri popülasyonunun çoğalmasına neden olduğundan, ekosistemin dengesini bozma eğilimi göstermektedir. Dolayısıyla, atık sulardan giderilmeleri gerekmektedir. Ancak konvansiyonel arıtma metotları, bu dirençli organik maddeleri gidermede yetersiz kalmaktadır. Bu sebeple, ilaç etken maddelerin arıtılması için yenilikçi çözümler üretebilecek ciddi çalışmalar yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

Son yıllarda, ilaç endüstrisi atık sularını arıtmada, ileri oksidasyon yöntemleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır. İleri arıtma yöntemleri organiklerin oksidatif olarak parçalanması için hidroksil radikallerinin ( $\bullet\text{OH}$ ) üretilmesi prensibine dayanmaktadır. Bu yöntemler ikincil bir kirlilik oluşmaksızın kirleticilerin tamamen karbondioksit ve suya kadar parçalanması esasına dayanmaktadır. En çok tercih edilen ileri arıtma yöntemleri; elektrokimyasal (elektro-oksidasyon, elektro-koagülasyon), fotokatalitik ve sonokimyasal proseslerdir.

Bu tez çalışmasında, parasetamol (PST) içeren sentetik atık suyunun anodik oksidasyon ve ultrases hibrit prosesi ile arıtılması araştırılmıştır. Elektro-oksidasyon prosesinde anot olarak bor katkılı elmas (BDD), Ti/PbO<sub>2</sub> ve Ti/Pt elektrotları ve katot olarak paslanmaz çelik elektrotları kullanılmıştır. PST giderim verimi, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ve toplam organik karbon (TOK) analizleri ile takip edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler: Parasetamol (PST), İlaç atık suyu, BDD, Ultrases, Elektro-oksidasyon, Sonokimya.**

## SUMMARY

Pharmaceutical manufacturing wastewater is becoming a growing concern because of their highly toxic effect on living organisms in the discharge environment. Drug substances found even at very low levels in wastewater and surface water, because of causing proliferation of resistant bacteria population, they tend to distort the ecosystem. Thus, they should be treated. However, conventional treatment methods are not enough to treat to these organic matters. Therefore, serious studies are necessary to produce innovative solutions for the treatment of drug active substances.

Recent years, there are numerous studies on advanced oxidation methods to treat pharmaceutical industry wastewater. Advanced treatment methods are based on hydroxyl radical ( $\bullet\text{OH}$ ) production for oxidative degradation of the organics. Additionally, these methods are based on cleavage until carbon dioxide and water formation, without secondary pollutant production. Most preferably advanced treatment methods are electrochemical (electro-oxidation, electro-coagulation), photocatalytic and sono-chemical processes.

In this thesis, synthetic waste water including paracetamol (PCT) was investigated the treatment of with anodic oxidation and ultrasound hybrid process. Boron doped diamond (BDD) as anode and stainless steel as cathode electrodes were used in electro-oxidation process. PCT removal efficiency were followed via high pressurized ion chromatography (HPLC) and total organic carbon (TOC) analysis.

**Keywords: Paracetamol (PCT), Pharmaceutical wastewater, BDD, Ultrasound, Electro-oxidation, Sonochemical.**

# TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında yol gösteren danışmanım Doç. Dr. Abdurrahman AKYOL'a,

Çalışmalarımın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Mahir İNCE'ye ve eşi Doç. Dr. Elif İNCE'ye, Doç. Dr. Mehmet Salim ÖNCEL'e ve Prof. Dr. Mehmet KOBYA'ya,

Deney kurulumundaki yardımlarından dolayı Abdülkadir CİVAŞ'a, küçük sürprizleriyle mutluluk saçan arkadaşım Tuğba YILMAZ'a, bilgi ve deneyimleriyle yanımda olan arkadaşım Sibel BARIŞCI'ya,

Dostluklarıyla desteklerini her zaman hissettiğim ofis arkadaşlarım Tülin YILMAZ NAYIR'a ve Yusuf KÜÇÜKAĞA'ya,

Hayatımın her anında yanımda olan, beni yetiştiren ve motive eden anneme ve babama teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması Gebze Teknik Üniversitesi tarafından 2015-A-26 numaralı Bilimsel Araştırma Projesi ile desteklenmiştir.

# İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. İLAÇ ATIK SULARININ ARITIM YÖNTEMLERİ	3
2.1. Anti-biyotik İlaç İçeren Atık Sularını Arıtma Yöntemleri	3
2.2. Beta-bloker İlaç İçeren Atık Sularını Arıtma Yöntemleri	6
2.3. Analjezik/ Anti-enflamatuar İlaç İçeren Atık Sularını Arıtma Yöntemleri	8
3. İLERİ OKSİDASYON TEKNOLOJİLERİ	10
3.1. Elektro-koagülasyon (EK) Prosesleri	10
3.2. Foto-katalitik Prosesler	12
3.3. Anodik Oksidasyon Prosesleri	15
3.4. Sonokimyasal Prosesler	18
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	22
4.1. Kullanılan Kimyasallar	22
4.2. Deney Düzenegi	24
4.3. Deneylerin Yürütülmesi	25
4.4. Analiz Yöntemleri	26
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	28
5.1. PST'nin EO Prosesi ile Arıtılması	28
5.2. PST'nin US Prosesi ile Arıtılması	29
5.3. PST'nin EO-US Hibrit Prosesi ile Arıtılması	29
5.3.1. US Frekansının Etkisi	31
5.3.2. US Gücünün Etkisi	33



5.3.3. Başlangıç pH'sının Etkisi	35
5.3.4. İletkenliğin Etkisi	37
5.3.5. Akım Yoğunluğunun Etkisi	38
5.3.6. PST Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	39
5.4. PST Gideriminin Farklı Deney Şartlarında Zamana Bağlı Olarak HPLC Analizi İle Yan Ürün Oluşumunun İncelenmesi	40
6. MALİYET ANALİZİ	42
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	44
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	59



# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

## Simgeler ve Açıklamalar

### Kısaltmalar

Co <sup>2+</sup>	: Kobalt (II) iyonu
Fe	: Demir
kHz	: Kilo Hertz
PbO <sub>2</sub>	: Kurşun Dioksit
Pt	: Platinyum
R- grubu	: Alkil (Radikal) grubu
Se	: Seryum
Ti	: Titanyum
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
BDD	: Bor Katkılı Elmas
EK	: Elektro-koagülasyon
EO	: Elektro-oksidasyon
GC-MS	: Gaz Kromatografisi- Kütle Spektroskopisi
HPLC	: Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi
IC	: İyon Kromatografisi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
PST	: Parasetamol
TN	: Toplam Azot
TOK	: Toplam Organik Karbon
US	: Ultrases

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: İlaçların çevresel kaynaklara geçişi.	3
3.1: EO prosesinin şematik gösterimi.	15
3.2: US dalgası.	18
3.3: US dalgasının a) düşük ve b) yüksek frekanstaki halinin gösterimi.	18
3.4: a) Farklı boyutlardaki kabarcıkların ve b) kavitasyonun gösterimi.	19
4.1: PST molekülü.	22
4.2: PST karakterizasyon piki.	23
4.3: PST'nin FTIR spektrumu.	23
4.4: a) Reaktörün ön görünüşü, b) Reaktör iç ve dış çapı.	24
4.5: Deney düzeneği.	24
4.6: a) HPLC ve b) TOK-TN cihazı.	27
4.7: Kalibrasyon eğrisi (HPLC).	27
4.8: TOK kalibrasyon eğrisi (TOK-TN).	27
5.1: Farklı anot elektrotların EO prosesinde TOK giderim verimleri.	28
5.2: Sadece EO ve EO-US hibrit proseslerinin a) PST ve b) TOK giderim verimleri.	30
5.3: Farklı US frekanslarının a) PST ve b) TOK giderim verimleri.	32
5.4: Farklı US frekanslarının 2 saat reaksiyon sonucu PST giderim verimleri.	33
5.5: Farklı US güçlerinin a) PST ve b) TOK giderim verimleri.	34
5.6: 200 kHz frekanslı farklı güçteki proseslerin PST giderim verimleri (2 saat).	35
5.7: PST çözeltisinde farklı pH değerlerinin a) PST ve b) TOK giderim verimleri.	36
5.8: Farklı iletkenliklerin a) PST ve b) TOK giderim verimleri.	37
5.9: Farklı akım yoğunluklarının a) PST ve b) TOK giderim verimleri.	38
5.10: Başlangıç konsantrasyonunun a) PST ve b) TOK giderim verimleri.	39

5.11:	PST'nin EO-US hibrit prosesiyle a) 100 kHz, b) 200 kHz, c) 400 kHz, d) 600 kHz frekanslarında zamana göre çakıştırılmış kromatogramlarının gösterimi.	40
5.12:	a) 120 dk, b) 90 dk, c) 60 dk, d) 30 dk, e) ham numunelerin zamana göre elde edilen kromatogramları.	41
5.13:	Farklı zamanlarda alınan numunelerin çakıştırılmış kromatogramlarının zamana göre gösterimi.	41
6.1:	Her bir güce karşılık gelen birim m <sup>3</sup> başına hesaplanan maliyet.	42
6.2:	Farklı akım yoğunluklarındaki birim m <sup>3</sup> başına hesaplanan maliyet.	43



# TABLolar DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
3.1: EK'de gerekleŒen reaksiyonlar.	11
3.2: EK alıŒmaları.	12
3.3: Foto-katalitik prosesler.	14
3.4: Anodik oksidasyon alıŒmaları.	17
3.5: US proses kullanılan alıŒmalar.	21
4.1: PST'nin genel zellikleri.	23
4.2: Anot elektrotlarının zellikleri.	26
4.3: Deney parametreleri.	26

# 1. GİRİŞ

Günümüzde hızla artan nüfus ve endüstrileşme sonucu yüzey ve yer altı sularının kirliliği artmaktadır. Bu kirlilik, birçok zehirli ve/veya organik yapıdaki kirletici maddenin etkili bir şekilde arıtılmadan en yakın doğal su kaynaklarına ulaşmasıyla meydana gelmektedir.

İlaç endüstrileri, organik içerikli kirletici üretiminde yüksek potansiyele sahiptir. Her yıl tonlarca ilaç üretimi yapılmakta olup bu endüstrilerden çevreye atık su deşarjının yapılması nedeniyle yüzey ve yer altı sularında çeşitli ilaç kalıntılarında rastlanmaktadır. İlaç endüstrilerinden anti-biyotik, beta-bloker ve analjezik/anti-enflamatuar gibi mikro-kirleticiler içeren atık sular alıcı ortamlara deşarj edilmektedir. Düşük konsantrasyonda olsa bile ilaç atıkları, suda yaşayan canlılara zehirli etki göstermektedirler. İlaçlar, insanlara yönelik imal edilmiş olsa da sudaki organizmaların enzimlerini etkilemektedirler. Ayrıca, bu maddeler ortama sürekli verildiğinde ortamda birikirler ve canlıların yapısını değiştirmektedir [1, 2]. Bu durum ekosistemin zarar görmesine neden olmaktadır.

İlaç endüstrilerinden çıkan atık sular mikro-kirleticiler giderilmeden kanalizasyon sistemi ile çevre ortamına deşarj edildiğinde çevreye ve insan sağlığına zararlı dirençli bakterilerin çoğalmasına sebep olmaktadır [3]. Biyolojik olarak parçalanamayan ilaçların geleneksel yöntemlerle (fiziksel, kimyasal ve biyolojik) arıtılması oldukça zordur. Ayrıca, organik maddelerin tamamen mineralize edilerek çevreye zararsız ve ikincil atık üretimi olmayan alternatif metotlar kullanılarak arıtılması gerekmektedir. Bu nedenle ileri arıtma proseslerine ihtiyaç duyulmaktadır. İlaç atık suları giderim verimi yüksek ve maliyeti düşük ileri arıtma metotları ile arıtılabilmektedir. Bu prosesler; elektro-koagülasyon (EK), elektro-oksidasyon (EO), foto-katalitik, elektro-fenton, sono-kimyasal teknikler kullanılarak yapılmaktadır.

Bu çalışmada atık sularda sıkça rastlanan ve yıllardır ilaç hammaddesi olarak kullanılan analjezik etki gösteren PST (N-(p-hidroksifenil)-asetamit) maddesinin arıtılması üzerine çalışmalar yapılmıştır [4-8]. Son yıllarda sıkça tercih edilen ve yüksek arıtma verimine sahip bor katkılı elmas (BDD) elektrot ile anodik oksidasyon yöntemi uygulanmıştır. Arıtma prosesi, ultrases (US) ile desteklenmiştir. Böylece arıtım veriminin artması beklenmektedir. Ayrıca Ti/PbO<sub>2</sub> ve Ti/Pt gibi farklı anotların kullanılmasıyla elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Kirleticilerin gideriminin

kontrolü, toplam organik karbon (TOK) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) gibi analizlerle ham ve reaksiyon süresi boyunca her 30 dakikada bir alınan çıkış suları incelenerek yapılmıştır. Ayrıca, US frekansı, US güç, pH, iletkenlik, akım yoğunluğu, kirletici konsantrasyonu ve elektrotların çeşidinin zamana bağlı olarak PST giderim verimine etkisi araştırılmıştır.

## 1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

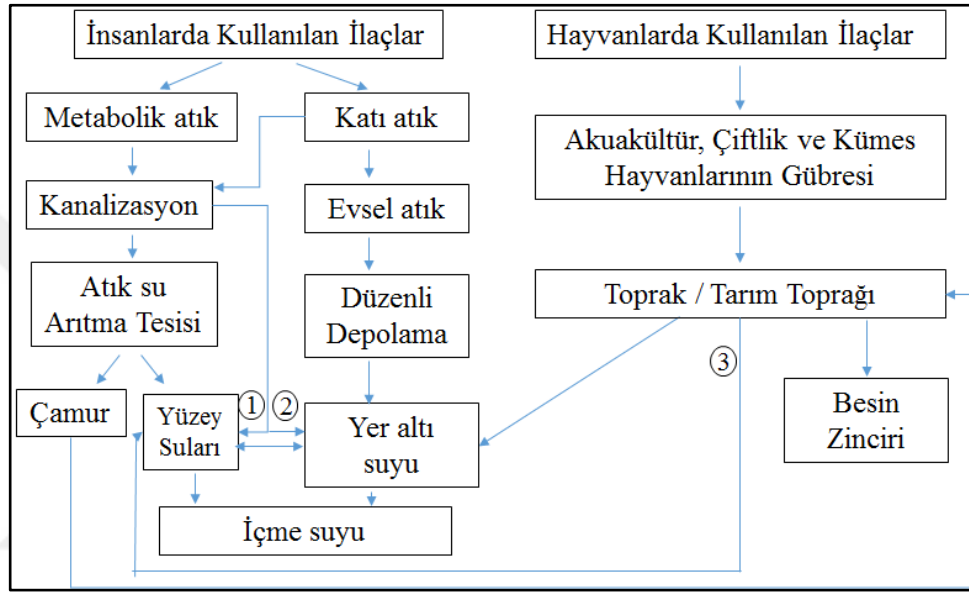
Toksik etkiye sahip olan PST'nin EO ve US hibrit prosesi ile arıtılması planlanmıştır. PST içeren sentetik atık suyun arıtılmasında BDD ile anodik oksidasyon ve beraberinde US proses uygulanmıştır.

Başlıca amaçlar;

- Literatürde, PST'yi gidermede ayrı ayrı kullanılan EO ve US proseslerin beraber kullanıldığındaki sinerjik etkisi araştırılmıştır.
- Deneysel planda her bir deney setinde optimum parametre belirlenerek en iyi deney şartlarının bulunması hedeflenmiştir.
- Her bir deney parametresinin (ultrasonik frekans, ultrasonik güç, pH, iletkenlik, akım yoğunluğu, kirletici başlangıç konsantrasyonu ve anot tipi) PST giderim verimine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.
- PST giderim verimi HPLC ve TOK analizleri ile takip edilmiştir.
- Maliyet-verim değerlendirmesi yapılarak hibrit prosese en uygun parametre değeri belirlenmiştir.
- Bu tez çalışmasının özgünlüğü, literatürde PST atık suyunun arıtılmasında ayrı olarak kullanılan EO ve US proseslerinin beraber kullanıldığı hibrit bir proses olmasıdır.

## 2. İLAÇ ATIK SULARININ ARITIM YÖNTEMLERİ

İlaç atık sularında sıklıkla rastlanan mikro-kirleticiler anti-biyotik, beta-bloker ve analjezik/anti-enflamatuvar gibi maddelerdir. Şekil 2.1’de insan ve hayvan ilaçlarının kullanıldıktan sonraki süreci gösterilmiştir. Numaralandırma 1’den 3’e sırasıyla taşıma, sızıntı ve yüzeysel akışı ifade etmektedir [9].



Şekil 2.1: İlaçların çevresel kaynaklara geçişi.

Aşağıdaki alt bölümlerde ilaç yapımında yaygın olarak tercih edilen ilaç etken maddelerini arıtmada kullanılan metotlardan bahsedilecektir.

### 2.1. Anti-biyotik İlaç İçeren Atık Sularını Arıtma Yöntemleri

Anti-biyotiklerin kullanıldıktan sonra yan ürünlerine parçalandığı ve/veya hiçbir değişime uğramadan atık su sistemine karıştığı tespit edilmiştir. Alıcı ortamdaki canlıların yapısını değiştirip antibiyotiğe karşı dirençli organizma oluşumuna sebebiyet vermektedirler. Bu nedenle deşarj edilmeden önce uygun arıtma teknolojileri ile arıtılmaları gerekmektedir [10].

Dünyada yaygın kullanılan ilaç etken maddelerinden amoksisilin, siprofloksasin, trimetoprim için kullanılan başlıca arıtma yöntemleri şunlardır:



Amoksisilin (AMP) maddesi etkisi geniş spektruma sahip bir penisilin ve  $\beta$ -laktam antibiyotik türüdür. Hem gram-negatif hem de gram-pozitif bakterileri üzerinde öldürücü etkisinin olması sebebiyle tedavide kullanılmaktadır [11]. AMP'nin giderilmesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Bunlardan bazıları da ileri oksidasyon teknikleridir. Jung vd. (2012) [11]'nin yapmış olduğu çalışmada AMP içeren sentetik atık sularda UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile % 50 TOK giderimi sağlanmıştır. O<sub>3</sub>/Fenton prosesi ile yapılan başka bir çalışmada ise AMP sentetik atık suları maksimum KOİ giderimi 0,6 mM demir (II) konsantrasyonunda, 25 °C sıcaklığında, 800 rpm rotasyon hızı ve pH 3 optimum şartlarında elde edilmiştir [12]. 0,5 mM AMP sentetik atık suyuna ozonlama uygulandığında 4 dakikada % 90 AMP giderimi ve 20 dakikada % 18 mineralizasyon gerçekleşmiştir [13]. Elektroliz ve US proseslerinin beraber kullanıldığı bir proseste AMP içeren sentetik atık suda 4 saat sonucunda % 80 AMP giderildiği kaydedilmiştir [14]. Ancak konvansiyonel biyolojik yöntemlerle arıtılmadığı birkaç çalışmada bulunmuştur [12, 15, 16]. Bu sebeple alternatif metotlar üzerine çalışmalar yapılmıştır. Zha vd. (2013) [17] endüstriyel atık suda AMP giderimi üzerine çalışmışlardır. AMP'nin giderimi bentonitin hegzadesil trimetil amonyum ile zenginleştirilerek oluşturulan organo-bentonite adsorpsiyonu ile denenmiş ve % 87,5 (2 mg/L) AMP giderimi elde edilmiştir. Başka bir adsorpsiyon çalışmasında ise amonyum klorür uygulanmış aktif karbonla (optimum) pH 6'da 50 ppm AMP'nin % 99'un üzerinde yüzeye tutunması ve giderimi gözlenmiştir [18]. Farklı anotlar (Pt ve BDD) kullanılarak elektro-fenton prosesi ile AMP mineralizasyonu üzerine çalışmalar yapılmıştır. BDD anodu kullanılan elektro-fenton prosesi 0,13 mM AMP içeren çözeltilere uygulandığında 10 saat sonucunda % 90 TOK giderimi olduğu kaydedilmiştir. Ayrıca bu proseste TOK gideriminde BDD( $\bullet$ OH) radikalinin Pt( $\bullet$ OH) radikalinden daha etkin olduğu belirlenmiştir [19]. Ultrasonikasyon (20 kHz, 200 W, 24 °C) ile AMP giderimi çalışılmıştır. Oxone/Co<sup>2+</sup>/US prosesi ile sülfat radikallerini kullanarak 1 saat sonucunda en yüksek (% 98) KOİ giderimi elde edilmiştir [20].

Siprofloksasin (SİP) fluorokinolon türevi bir antibiyotiktir. Gram negatif bakterilerine geniş spektrumlu etki göstermektedir. Ayrıca gram pozitif bakterilerinin bir kısmına da inhibe edici etkisi olmaktadır [21]. Arıtılması üzerine yapılan çalışmalardan bazıları şunlardır: Membran biyo-reaktör (MBR) prosesi ile mikrokirletici arıtımı denenmiş ve yaklaşık 32  $\mu$ g/L içeren hastane atık suyunda % 51 SİP giderimi elde edilmiştir [22]. Fluorokinolon ve kinolon grubu antibiyotiklerini

içeren atık su katı faz ekstraksiyonu ve kation değişimi yöntemleri kullanıldığında % 66 oranında SİP giderilmiştir [23]. Başka bir çalışmada ise antibiyotiğe karşı dirençli bakteriler, 1674,50 ng/L SİP içeren atık suya maruz bırakıldığında çıkış atık suyunda 626,50 ng/L SİP bulunduğu ve yaklaşık % 63 giderimin olduğu tespit edilmiştir [24]. Heterojen katalizör (laponit kil-demir nanokompozit) kullanılan foto-fenton metodu ile 60 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1 g/L Fe-Laponit nanokompozit, pH 3, 0,15 mM SİP başlangıç çözeltisinde 30 dakika sonunda % 100 SİP ve % 57 TOK (30 dakikada) giderimi olmuştur [25]. De Witte ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada [26], 23 µM SİP içeren sentetik atık su ozonlandığında çalışmadaki pH 7 ve 60-75 dakika arasında en yüksek giderim oranı % 95 ile SİP giderimi gözlenmiştir. Vieno vd. (2007) [27] yaptığı başka bir çalışmada ise SİP gibi fluorokinolon ve birçok ilaç etken madde içeren nehir suyu pilot ölçekli içme suyu arıtma tesisinde koagülasyon, hızlı kum filtrasyonu, ozonlama, 2 aşamalı granül aktif karbon filtrasyonu ve UV dezenfeksiyonu ile giderim verimi incelenmiştir. Ancak 30 ng/L SİP içeren nehir suyunun en yüksek giderim oranı (% 30 SİP giderimi), koagülasyon (pH 5, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 94-200 g/m<sup>3</sup>) ile elde edilmiştir. Ayrıca, Barisci ve Turkay (2016) [28], 5 ppm SİP (CIP) içeren sentetik atık suyu EK yöntemine maruz bıraktıklarında pH 4, 4,325 mA/cm<sup>2</sup> ve 10 dakikada % 86,6 SİP giderimi elde etmişlerdir. EO yöntemiyle BDD/paslanmaz çelik hücresi kullanılarak ve pH 3 ve 66,6 mA/cm<sup>2</sup>'de 6 saat sonucunda % 96 SİP ve % 98 mineralizasyon gerçekleşmiştir [29]. 520 kHz, US frekansı, 92 W/L güç yoğunluğu, 25 °C UV radyasyonu ve pH 7'de 2 saat sonucunda % 57 SİP giderilmiştir [30].

Enfeksiyon tedavisinde tercih edilen Trimetoprim (TMP) gram pozitif ve negatif aerobik bakterilere geniş spektrumda etkilidir [31]. Sinerjik etki gösterdiklerinden sülfametoksazol (sülfonamit) ile birlikte kullanılmakta ve atık sularda rastlanmaktadır [32]. Hastane atık suyundan aktif çamur sistemi ile 3 farklı antibiyotik içeren atık suda (TMP, sülfametoksazol, ofloksazin) %69 TMP giderim verimi elde edilmiştir [33]. Li vd. (2009) [34] yapmış olduğu çalışmada klasik aktif çamur arıtma sistemi ile 21 çeşit antibiyotik içeren kentsel atık suda % 48,6 TMP giderimi elde edilirken klorlama (NaClO) ile kombine edilen proste giderim veriminin % 93,3'e çıktığı gözlenmiştir. Atık su arıtma tesislerinde genel olarak TMP giderimi % 10'un altında gözlenmektedir [35, 36]. Memran Biyoreaktör prosesi ile 0,93 µg/L TMP içeren hastane atık suyunda % 96 giderim elde edilmiştir [22]. Ancak başka bir çalışmada ilaç etken madde ve kişisel bakım ürünlerini içeren bir atık suda Sülfametokzol ve TMP'nin biyolojik

arıtma yöntemi (Oksik ya da Anoksik) ile % 25'inden azının giderildiği bulunmuştur [37]. Adsorpsiyon metodu (granül aktif karbon) ile ileri atık su arıtma tesisinden alınan atık suyunu arıtma çalışması yapılmıştır. Bu atık su ilaç etken madde ve kişisel bakım ürünü içmektedir. Bir sene boyunca takip edilen çalışma sonucunda TMP gideriminin % 90'a ulaştığı kaydedilmiştir [38]. Farklı ilaç etken maddeler (anti-biyotik, anti-lipidemik, anti-enflamatuar, anti-hipertansif, anti-konvülsan) içeren bir atık suyuna anaerobik/anoksik/oksik (A<sup>2</sup>/O) prosesinden sonra üçüncül arıtma olarak ileri oksidasyon proseslerinden ozonlama yöntemi (5 mg/L ozon, 15 dk.) uygulandığında % 90'ın üzerinde TMP giderimi olduğu gözlenmiştir [39]. Başka bir çalışmada ise geleneksel aktif çamur sistemi/ultrafiltrasyon/ters osmoz ve membran biyoreaktör/ters osmoz prosesleri ile organik mikro-kirleticiler içeren ham atık suyunda TMP giderimi incelenmiş ve her iki proseste de % 93'ün üzerinde giderim verimi elde edilmiştir [40]. BDD ile yapılan elektro-oksidasyon çalışmasında 1,72 x 10<sup>-4</sup> M başlangıç konsantrasyonundaki TMP'nin pH 3, 207 mA/cm<sup>2</sup>, 0,49 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> şartlarında % 100 TMP, % 20,1 KOİ ve % 50,9 TOK giderimi olacağı optimize edilmiştir [41]. Sonolizle (45 kHz) ilaç etken madde giderimi yapılan bir çalışmada 100 W/L güç yoğunluğunda, TMP yarılanma süresi 99 dk. ve reaksiyon hız sabiti (k) 0,7 x 10<sup>-2</sup> 1/dk. olarak belirlenmiştir [42].

## 2.2. Beta-bloker İlaç İçeren Atık Sularını Arıtma Yöntemleri

Beta-bloker ilaçlar kalbin atma hızını azaltır. Böylece kalbin fazla çalışması ve kan basıncının artması önlenmiş olur [43]. İlaç etken maddelerinin atık sularda, yer altı ve yüzey sularında rastlanması sebebiyle birçok arıtma çalışması yapılmıştır.

Aşağıda atık sularda sıklıkla rastlanan Metoprolol ve Atenolol ilaç etken maddelerinin gideriminde kullanılan çeşitli metotlar verilmektedir:

Metoprolol (MTP) kalp ilaçlarında kullanılan bir anti-hipertansif ilaç etken maddesidir [44]. 13 çeşit ilaç etken maddesi içeren atık suya ozonlama metodu, anaerobik/anoksik/oksik (A<sup>2</sup>/O) prosesinden sonra 15 dk. uygulandığında, % 80-90 MTP giderildiği kaydedilmiştir [39]. Başka bir ozonlama çalışmasında ise yine 3.cül arıtma yöntemi olarak kullanılmıştır. 220 farklı mikro-kirletici içeren kentsel atık su ozona maruz bırakılmış ve % 60-70 MTP, 5-metilbenzotriazol ve sülfametoksazol giderilmiştir [45]. Sucul canlılara zararlı maddeleri barındıran atık su, ters osmoz ile

ozona maruz bırakıldığında % 86 MTP giderimi gözlenmiş ve reaksiyon hızının yaklaşık  $2 \times 10^3$  1/M·s olduğu belirlenmiştir [46]. Geleneksel atık su arıtma tesisinde MTP % 56,4'ün altında bir giderim verimiyle arıtılabildiği bazı çalışmalarda belirtilmiştir [47, 48]. Hastane atık suyunda MBR ile yapılan bir çalışmada 1,325 µg/L MTP'nin % 55 MTP giderildiği tespit edilmiştir [22]. Başka bir çalışmada, atık su şartları 0,246 mM MTP, 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 mM Fe<sup>2+</sup>, pH 3 ve 35 °C'ye ayarlanıp 100 mL alınmış ve BDD elektrotu kullanılarak 210 mA akım ile 6 saat elektro-fenton uygulandığında % 87 TOK giderimi elde edilmiştir [49]. 45 kHz ultrasonik banyo kullanılan bir çalışmada 100 W/L güç yoğunluğunda, MTP yarılanma süresi 1155 dk. ve reaksiyon hız sabiti (k)  $0,6 \times 10^{-2}$  1/dk. olarak belirlenmiştir [42].

Atenolol (ATL), UV radyasyonuna maruz kaldığında değişime uğramaması ve yarılanma süresinin uzun olması sebebiyle diğer beta-bloker ilaç etken maddeleri içerisinde insan ve sucul canlılara en zararlı olandır [50-52]. Geleneksel atık su arıtma yöntemlerinin kullanıldığı tesislerde % 0-85 arasında bir giderim veriminin olduğu bulunmuştur [47]. Başka bir çalışmaya göre ATL ve MTP'nin % 10'dan daha azı aktif çamur sistemine sahip geleneksel atık su arıtma tesisleri ile arıtılabilir [53]. Ters osmoz kullanılan atık su arıtma sisteminde farklı miktardaki birçok ilaç etken madde içeren atık su ozonlama ile arıtmaya çalışılmıştır. Bunun sonucunda, pH 7, 20-22 °C % 77 ATL giderimi elde edilmiş ve yaklaşık  $1,7 \times 10^3$  1/M.s reaksiyon hızında gerçekleştiği belirlenmiştir [46]. Başka bir çalışmada, 2,315 µg/L ATL içeren hastane atık suyunun MBR'de arıtımında % 99 ATL giderimi elde edilmiştir [22]. Koagülasyon, flokülasyon ve çözülmüş hava flotasyon-kum filtrasyonlarının art arda uygulandığı bir proseste % 42 ATL giderimi olmuştur [54]. ATL (2,25 µM)'nin BDD anodu, 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak yapılan elektrooksidasyon çalışmasında 25 °C, 8,8 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu ve pH 3'te % 95 en yüksek mineralizasyon verimi elde edilmiştir [55]. Sonoliz yöntemiyle ATL degradasyonu araştırılmıştır. 50 watt 1 saatte farklı frekanslarda (200, 350, 620 kHz ve 1 MHz) çalışılmıştır. 350 kHz US frekansında, 80 W, pH 4 ve 1 saatte % 100 ATL ve % 62 TOK giderimi elde edilmiştir [56].

Propranolol (PRL) naftalin halkası içeren aromatik bir beta bloker ilaç etken maddedir. Maurer vd. (2007) iki farklı atık su arıtma tesisinden alınan numunelerde % 28-35 aralığında PRL giderimi olduğu belirtilmiştir [57]. Elektrokimyasal ileri arıtma proseslerinden olan EO/foto-elektrofenton BDD ve Pt anotları kullanılarak 154 ppm

PRL içeren atık suda, pH 3'te ve 35 °C sıcaklığında 10-4 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 4 saat ve 40-4 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 3 saat sonunda % 96-97 TOK giderimi elde edilmiştir [58]. Başka bir çalışmada 30 farklı ilaç ve kişisel bakım ürünü içeren sentetik atık suda yaklaşık 98 dk., 2277 mJ/cm<sup>2</sup> UV dozu ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> metoduyla ise 22,4 dk. ve 515 mJ/cm<sup>2</sup> UV dozu şartlarında % 90 PRL giderilmiştir [59]. Seryum (Se) katkılı (ağırlıkça % 0,5) TiO<sub>2</sub> fotokatalisti kullanılarak PRL'nin görünür ışıktaki gideriminin incelendiği çalışmada 1,5 saatte PRL'nin tamamen giderildiği gözlenirken katalizör kullanılmadan 6 saat sonunda başlangıç konsantrasyonunun % 8'inin kaldığı kaydedilmiştir [60]. Naddeo vd. (2013) [42] 23 farklı ilaç bileşeni içeren kentsel atık suyunun sonokimyasal (45 kHz, 100 W/L) arıtımı üzerine yaptığı çalışmada PRL'nin yarılanma süresi 115,5 dk. ve reaksiyon hız sabiti 0,6 x 10<sup>2</sup> 1/dk. olarak bulunmuştur.

### **2.3. Analjezik/ Anti-enflamatuar İlaç İçeren Atık Sularını Arıtma Yöntemleri**

Analjezik ve anti-enflamatuar ilaçlar, ağrı kesici ve ateş düşürücü olarak kullanılmaktadırlar. Evsel ya da endüstriyel atık sular, doğaya düşük konsantrasyonlarda bile deşarj edilseler biriktiklerinden uzun vadede zararlı etkileri gözlemlenir [61]. Literatürde atık sulardan giderilmeleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır. İlaçlarda çokça kullanılan analjezik/anti-enflamatuar etken maddelerden ibuprofen, diklofenak ve PST giderim çalışmalarından bazıları aşağıda verilmiştir:

İbuprofen (IBU) genelde kas ağrılarında ve iltihaplı rahatsızlıklarda kullanılmaktadır [62]. Geleneksel atık su arıtma tesisinde IBU giderimi % 72-100 arasında değişirken [48, 63], ileri arıtma teknolojilerinde ise kirleticinin tamamen giderilmesi gözlenmiştir [45, 64]. Başka bir çalışmada ise ilaç etken madde içeren atık su FeCl<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> koagülantı kullanılarak yaklaşık % 12 IBU giderimi elde edilmiştir [65]. Gerrity vd. (2011) [66], 5 mg/L O<sub>3</sub> ve 3,5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullandığı bir proseste %83 IBU giderimi olmuştur. Ultrafiltrasyon ile sentetik atık suda % 7 IBU giderilmiştir [67]. Ters osmozla atık su arıtma tesisinin çıkış suyunda % 99 IBU giderimi gözlenmiştir [40]. 0,035 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti ve BDD elektrotu kullanılan EO prosesi 6 saat çalışıldığında IBU giderimi %60-95 KOİ ve % 48-92 TOK ile ölçülmüştür [68]. Gama radyasyonu ile farklı bir çalışma yapılmış ve % 82-92 giderim olduğu gözlenmiştir [69]. US ve EO yöntemlerinin kullanıldığı bir proseste IBU içeren atık su 520 kHz'de % 84 TOK ve % 90 İBU giderimi elde edilmiştir [70]. Sonoliz (300 kHz,

80 W) ile 30 dakika IBU içeren sentetik atık suda % 98 IBU giderimi gözlenmiştir [62].

Diklofenak (DKF) ağrı kesici olarak kullanılan non-steroidal bir ilaçtır [71]. Sucul organizmalara, özellikle alg, omurgasız ve balıklara, kısa sürede (akut) zarar verdiği kanıtlanmıştır [72]. İkincil arıtma olarak ozonlamanın kullanıldığı bir sistemde çeşitli ilaç etken madde içeren atık su arıtım çalışmasında, pH 7’de ve 20 °C sıcaklıkta % 94’ün üzerinde DKF giderimi elde edilmiş ve reaksiyon hızı yaklaşık  $10^6$  l/M.s olarak belirlenmiştir [73]. Koagülasyon prosesi ile mikrokirletici içeren bir atık su,  $FeCl_3/Al_2(SO_4)_3$  koagülantı kullanılarak % 22’ye yakın DKF giderimi gözlenmiştir [65]. DKF 8, 23, 43 mg/L toz aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon ile sırasıyla % 96, 98, 99 giderilmiştir [74]. Başka bir adsorpsiyon çalışmasında granül aktif karbon kullanılmış ve % 98’in üzerinde DKF giderimi elde edilmiştir [75]. Sui vd. (2010) [39], çeşitli ilaç etken maddeleri içeren atık suyu 5 mg/L  $O_3$  15 dakika muamele edildiğinde % 90’ın üzerinde DKF giderimi gözlemiştir. Nanofiltrasyon prosesi kullanılarak atık su arıtma tesisinin çıkış suyunda % 60 DKF giderimi olmuştur [76]. 175 ppm DKF içeren sentetik atık su, pH 6,5’de 450 mA akımda BDD kullanılan bir sistemde % 97’nin üzerinde TOK giderimi elde edilmiştir [77]. 40 ppm DKF içeren sentetik atık suda 20 kHz US frekansında, 100 watt/L güç yoğunluğunda ve pH 3’te mineralizasyon yavaş gözlenmiş ve TOK ve KOİ giderimi 1 saat sonunda % 12 elde edilmiştir [78].

Parasetamol (PST) ilaçlarda yaygın kullanılan bir etken maddedir. Ağrı kesici ve ateş düşürücü olarak elli yılı aşkın süredir kullanılmaktadır [4]. Ozonlama ve hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ )/UV prosesleri denendiğinde sırasıyla % 30 ve % 40 mineralizasyon elde edilmiştir [6]. MBR’de 107  $\mu$ g/L PST içeren hastane atık suyunda % 99’un üzerinde PST giderimi elde edilmiştir [22]. PST giderimi üzerine EO ve US yöntemler de kullanılmış ve “İleri Oksidasyon Teknolojileri” başlığı altında tablo halinde verilmiştir. Alüminyum elektrotları kullanılan EK prosesinde 45 A/m<sup>2</sup>, pH 6,8 optimum şartlarında PST içeren sentetik atık suda 300 dk. sonunda % 74,6 KOİ giderimi elde edilmiştir [79]. Siyah ışığın ve potasyum ferri okzalatin kullanıldığı foto-fenton prosesinde 0,1 mM PST başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerde 5 dk. sonunda % 98 PST giderimi gözlenmiştir [5].

### 3. İLERİ OKSİDASYON TEKNOLOJİLERİ

Canlı yaşamı için su, en temel ihtiyaçlardan biridir. Ancak çoğunlukla antropojenik aktiviteler sonucu su kaynakları kirlenmektedir. Bu kirleticilerin büyük bir kısmı endüstriyel kaynaklıdır. Günümüzde birçok araştırma toksik organik kirleticiler içeren endüstriyel atık sular üzerine yapılmaktadır. Endüstriyel atık sularından ilaç atık suları organik yapıdaki ilaç etkin maddelerini içermektedir. İlaç etkin maddeleri biyolojik olarak zor parçalandığından dolayı geleneksel arıtma yöntemleriyle giderilmesi kolay olmamaktadır. İleri oksidasyon metotları, ilaç atık sularını arıtmada ve çevresel sorunları gidermede geleneksel yöntemlere göre iyi bir alternatiftir [80]. Bu arıtma yöntemleri arasında elektro-koagülasyon, fotokataliz, anodik oksidasyon ve sonikasyon gibi yöntemler sayılabilir.

#### 3.1. Elektro-koagülasyon (EK) Prosesleri

Elektro-koagülasyon (EK) su ve atık su arıtımında sıkça kullanılan fiziko-kimyasal bir prosesdir [81]. Anot olarak, oksitlenebilir ve çözünebilir potansiyeli yüksek olan bazı metaller kullanılmaktadır. Genelde anot elektrotları olarak demir ve alüminyum tercih edilmektedir [82]. Bu süreçte elektron akışının sağlanması için anot olarak kullanılan elektrota güç kaynağından artı kutup, iletken katot elektrotuna da eksi kutup bağlanır. Koagülasyonda olduğu gibi sistemin karıştırıcı yardımıyla karışması gerekmektedir. Ancak koagülasyona kıyasla elektro-koagülasyon sürecinde koagülant olarak kimyasal (Alum) ekleme ihtiyacı yoktur. Elektro-koagülasyonda koagülant elektrolitik oksidasyonla anottan oluşmaktadır. [83]

Demir anot içeren bir elektro-koagülasyon (EC) sürecinde oluşan reaksiyonlar 2 mekanizma halinde, Tablo 3.1'de gösterilmiştir [83]. Buna göre, mekanizma I'de anotta demirin çözünmesi ile demir (II) iyonları su ve oksijenle reaksiyona girerek demir (III)'e yükseltgenir ve demir(III) hidroksitinin oluştuğu görülmektedir. Katotta ise sudaki hidrojen iyonlarının elektronlarla reaksiyona girmesi sonucu hidrojen gazı oluşmaktadır. Mekanizma II'de ise yine anotta demir elektrotun çözünmesi gerçekleşirken ortama verilen demir (II) katotta açığa çıkan hidroksit iyonları ile tepkimeye girer ve demir (II) hidroksit oluşumu gözlenir. Oluşan demir hidroksitler

[Fe(OH)<sub>n</sub>] de kirleticilerle [ligand (L)] reaksiyona girer ve kompleksleşme ile giderim sağlanmış olur.

Tablo 3.1: EK’de gerçekleşen reaksiyonlar.

	<b>Anot</b>	<b>Katot</b>
<b>Mekanizma I</b>	$4\text{Fe}_{(k)} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 8e^{-}$	$8\text{H}^{+}_{(aq)} + 8e^{-} \rightarrow 4\text{H}_2(\text{g})$
	$4\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 10\text{H}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{k}) + 8\text{H}^{+}_{(aq)}$	
<b>Mekanizma II</b>	$\text{Fe}_{(k)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$	$2\text{H}_2\text{O}_{(s)} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^{-}_{(aq)}$
	$\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2\text{OH}^{-}_{(aq)} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{k})$	
$\text{L-H}_{(aq)} + (\text{OH})\text{OFe}_{(k)} \rightarrow \text{L-OFe}_{(k)} + \text{H}_2\text{O}_{(s)}$		

EK prosesleri üç ana işlemde gerçekleşmektedir [83]:

- Anodun elektrolitik oksidasyonla çözünerek koagülantı oluşturması,
- Kirleticilerin stabilizasyonunun bozulması ve
- Çözeltideki dağıntık halde bulunan fazların flok oluşturmasıdır.

Proses sırasında çözünen kationlar ortamın pH’sına göre hidroksitlerle reaksiyona girer [84]. Oluşan katı oksitler, partikülleri adsorplama kapasitesine sahip olurlar [81]. Bu özelliği sebebiyle sıklıkla kirletici gideriminde tercih edilmektedir. Örneğin, EK metodunu kullanarak tekstil boya içeren atık suyunu arıtmada [85], depolama sahasında oluşan sızıntı suyundaki organik madde [86], arsenik [87] ve askıda katı madde gideriminde [88] kullanılmaktadır. Ancak anodun çözünmesi, tükenmesine sebep olduğundan aynı zamanda bir dezavantajdır. Dolayısıyla, anot olarak kullanılan metalin düzenli olarak yenilenmesi gerekmektedir.

Tablo 3.2’de literatürdeki EK çalışmaları verilmiştir. Bu tabloda atık su türü, analiz metodu ve en iyi giderim yüzdesi/sonuç gösterilmektedir.



Tablo 3.2: EK çalışmaları.

Atık su türü	Analitik Metot	Sonuç (En iyi Giderim %)	Referans
Sızıntı suyu	KOİ, TOK, HPLC-GFC, FTIR Spektrometre	% 45,5 KOİ, % 98,9 TOK (3 V, 20 dk.)	[86]
Yer altı suyu	Türbidimetre	% 95 Bulanıklık	[88]
Tekstil atık suyu	KOİ, TOK, UV-VIS Spektrofotometre, Türbidimetre	% 98 Bulanıklık, % 65 KOİ (pH < 6, Alüminyum anot)	[85]
Arsenit içeren sentetik atık su	Spektrofotometre	% 99 (demir elektrot)	[87]
Boraks içeren sentetik atık su	Spektrofotometre	% 94 (pH 8, 7,45 g/L Alum dozu)	[89]
Krom (VI) içeren sentetik atık su	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	% 100 (1470 ppm, 7,4 A, 70 dk., pH 11)	[90]
Flurbiprofen (FLU) içeren sentetik atık su	TOK, UV-VIS Spektrofotometre	% 100 FLU (pH 4, 1:1 hacimsel oranında Ferrat (VI) dozu)	[91]
SİP (CIP) içeren sentetik atık su	UV-VIS Spektrofotometre	% 86,6 (pH 4, 4,325 mA/cm <sup>2</sup> )	[28]

### 3.2. Foto-katalitik Prosesler

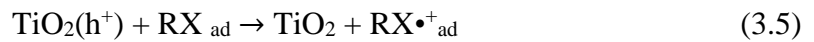
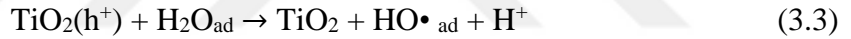
Foto-katalitik prosesler, ışık kaynağı ve katalizörün birlikte kullanıldığı ileri oksidasyon proseslerinden biridir. Katalizör metal iyonları (Cr<sup>+3</sup>, Fe<sup>+2</sup> vb) kullanıldığında homojen, bileşik (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO, SrTiO<sub>3</sub> vb) kullanıldığında heterojen fotokatalitik proses olarak adlandırılmaktadır. İnsan ve canlı sağlığına toksik etki gösteren su ve atık sulardaki organik maddelerin gideriminde sıkça tercih edilen bir metottur [92, 93]. Foto-katalitik proseslerde önemli olan hidroksil radikalinin oluşum tepkimesi aşağıdaki gibidir (Denklem 3.1):



Literatürde, foto-katalitik reaksiyonlarda  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{SrTi}_3$ ,  $\text{WO}_3$  gibi yarı iletkenler foto-katalizör olarak tercih edilmektedir [94-98].

Son yıllarda foto-katalitik çalışmaların çoğunda foto-katalizör olarak titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) tercih edilmektedir [99-101]. Sıklıkla kullanılmasının sebebi, titanyum dioksitin toksik etki göstermemesi ve ucuz olmasıdır. Buna ek olarak, bant boşluğu geniş (3,02 eV) olduğundan ultraviyole ışınlar maruz kaldığında kimyasal olarak bozulmaz. Çünkü düşük bant boşluğu enerjisi, kuvvetli bir redox potansiyeli göstermesine sebep olmaktadır. Böylece titanyum dioksit, yüksek fotokatalitik etki göstermektedir[102].

Titanyum dioksitin fotokatalitik proseslerde gerçekleşen genel mekanizması aşağıdaki gibidir.  $\text{TiO}_2(\text{h}^+)$  uyarılmış haldeki titanyum dioksiti,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$  adsorplanmış su molekülünü,  $\text{RX}_{\text{ad}}$  adsorplanmış haldeki substratı,  $\text{HO}\cdot_{\text{ad}}$  ve  $\text{RX}\cdot^+_{\text{ad}}$  ise elektron transferi yapıldıktan sonraki su molekülü ve substratını ifade etmektedir [100]:



Denklem 3.2-3.5'te UV ışının etkisi sonucu kuvvetli oksidant olan hidroksil oluşumu gösterilmektedir. Denklem 3.5'te ise adsorplanan organik madde ile uyarılmış titanyum dioksitin verdiği reaksiyon belirtilmiştir. Kirletici uyarılmış hale gelmiştir.

Tablo 3.3'te su ve atık sularda foto-katalitik yöntemle kirletici giderimi üzerine yapılan çalışmalar verilmiştir. Tabloda kirletici, analiz metodu ve makalede belirtilmişse giderim verim yüzdesi veya çalışmadan elde edilen sonuç gösterilmiştir:

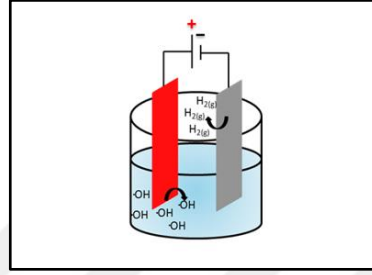
Tablo 3.3: Foto-katalitik prosesler.

<b>Kirletici</b>	<b>Analiz Metodu</b>	<b>Sonuç (En iyi Giderim %)</b>	<b>Referans</b>
Anilin	TOK, UV-VIS Spektrofotometre	% 27 TOK (TiO <sub>2</sub> katalizörlü degradasyon)	[103]
Reaktif boyar madde	TOK, UV-VIS Spektrofotometre	% 32,47 TOK (Fenton/UV-C)	[99]
2-Klorofenol	HPLC, TOK	% 99 (254 nm direk fotoliz 1,30 sa; 254 nm TiO <sub>2</sub> 4 sa ve 310 nm direk fotoliz 7 sa)	[104]
Azo Reaktif Boya	UV-VIS Spektrofotometre	Giderim verimi katalizör yüzeyinde ışığın tutulması ile artmaktadır.	[105]
Fenol, p-Klorofenol (CP), p-nitrofenol (NP)	TOK, KOİ	O <sub>3</sub> /VUV/TiO <sub>2</sub> en iyi giderim hızını verir. Katekol maddesinin KOİ ve TOK giderimi gözlenmiştir.	[106]
4- Klorofenol (4-CP)	HPLC, X-ray difraksiyonu, UV-VIS spektrofotometre	% 77,5 4-CP, % 52,9 TOK (4 saat)	[107]
Arsenik	UV-VIS Spektrofotometre, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	500 µg/L Arsenit içeren çözeltide % 98 Arsenit giderilmiştir. (TiO <sub>2</sub> katalizörlü degradasyon)	[108]
Propranol (PRL)	HPLC, TOK, KOİ, UV-VIS spektrofotometre, LC-ESI-QTOF-MS/MS	1,5 sa % 100 PRL (Se katkılı TiO <sub>2</sub> foto-katalitik), 6 sa % 92 PRL (Fotoliz)	[60]

### 3.3. Anodik Oksidasyon Prosesleri

Anot olarak titanyum, platin gibi inert elektrotların kullanıldığı ve anot yüzeyinde hidroksil radikali oluşumuna dayalı bir metottur.

Şekil 3.1’de anodik oksidasyon prosesinin şematik gösterimi verilmektedir. Anottan hidroksil radikalinin ve katottan hidrojen gazının çıktığı görülmektedir.



Şekil 3.1: EO prosesinin şematik gösterimi.

Hidroksil radikali kuvvetli bir oksidant olmasının yanında kirleticilere karşı seçici olmayan bir özelliğe sahiptir. Hidroksil gibi kısa ömürlü reaktifler, organik moleküllerin bazı bağlarını destabilize ederek yüksek oksidasyon potansiyeline sebep olurlar. Böylece elektro-oksidasyon (EO) sonucu çevreye daha az zararlı ürünler oluştururlar [107]. Aşağıda hidroksil radikalinin oluşum mekanizmaları verilmektedir [109]:



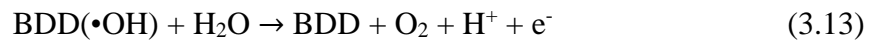
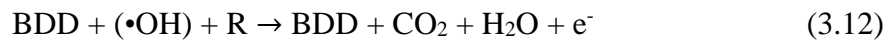
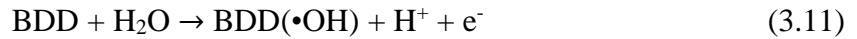
Denklem 3.6 ve 3.7’de oluşan hidroksil radikalleri, organik moleküllerinden hidrojen atomunun ayrılmasıyla ya da organiklerin doymamış bağlara hidrojen atomunun eklenmesiyle organiklerle (Aromatik bileşik: Ar-H, Alifatik bileşik: R-H) çabuk bir şekilde reaksiyona girmektedirler. (Denklem 3.8 - 3.10)





Anodik oksidasyonda proses performansını etkileyen en önemli parametreler akım yoğunluğu, pH, destekleyici elektrolit konsantrasyonudur. Örneğin, Canizares ve arkadaşlarının [110] yaptığı çalışmada destekleyici elektrolit tipinin [sodyum klorür (NaCl) ve sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)] ve farklı anot materyallerinin (Pb/PbO<sub>2</sub> ve BDD) siyanidin anodik oksidasyonu üzerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre elektrolitlerden NaCl'nin ve elektrot tiplerinden BDD'nin KOİ gideriminde daha etkili olduğu görülmektedir [110]. Brillas ve arkadaşlarının [7] yaptığı bir başka çalışmada ise PST'nin anodik oksidasyonu BDD elektrot kullanılarak geniş bir pH aralığında (2-12) incelenmektedir. Bu çalışmanın sonucuna göre pH'nın PST'nin mineralizasyonuna herhangi bir etkisi yoktur. Fakat akımın ve sıcaklığın artırılması ile giderim veriminin arttığı gözlenmektedir. Aynı çalışmada ilaç konsantrasyonunun artması giderim verimini azaltmaktadır [7].

Denklem 3.11-3.13'de sırasıyla BDD anodunun su ile reaksiyonu sonucu hidroksil radikali oluşturması, dolaylı oluşan radikalın kirletici ile reaksiyonu ve O<sub>2</sub> oluşumunun yan reaksiyonu gösterilmiştir. Denklem 3.11'de organik molekülün mineralizasyonu gösterilmektedir: [111]



Tablo 3.4'te literatürde farklı anotlarla yapılan anodik oksidasyon prosesi kullanılan çalışmalar özetlenmiştir. Çalışmalardaki kirletici, elektrot tipleri, analiz metodu ve en iyi giderimin yapıldığı yöntem makalede belirtilmişse giderim verimi ile beraber verilmektedir.

Tablo 3.4: Anodik oksidasyon çalışmaları.

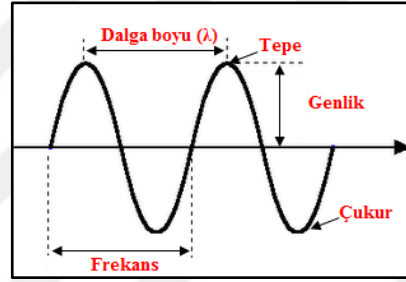
<b>Kirletici</b>	<b>Anot Elektrot Tipleri</b>	<b>Analitik Metot</b>	<b>Giderim Verimi (en iyi metot)</b>	<b>Referans</b>
Boyar madde	Ti/ Pt	KOİ, BOİ, TKN	% 86 KOİ	[112]
PST	Si/ BDD	HPLC, TOK	> % 98 TOK (6 saat)	[7]
PST	BDD	HPLC, TOK	% 26 PST	[3]
Klorofibrik asit	Pt, BDD	GC-MS, TOK, HPLC	> % 97 TOK (pH 3)	[113]
Ibuprofen (IBU)	Ti/ Pt/ PbO <sub>2</sub> , Si/ BDD	UV-VIS Spektrofotometre, KOİ, TOK, AAS	% 75 TOK (Si/BDD)	[68]
PST	Si/ BDD	HPLC	-- <sup>1</sup>	[114]
Ketoprofen	BDD, Pt	UV-VIS Spektrofotometre, TOK	% 100 TOK (5 µm, pH 6)	[115]
PST, Diklofenak	Nb/ BDD	HPLC, TOK	% 51 PST, % 79,4 Diklofenak	[116]
Aspirin	PbO <sub>2</sub> , BDD, gözenekli Ti/ BDD	HPLC, UV-VIS Spektrofotometre, KOİ	% 60,6 Aspirin (gözenekli Ti/BDD)	[117]

<sup>1</sup> Çalışmada giderim veriminden bahsedilmemiştir.

### 3.4. Sonokimyasal Prosesler

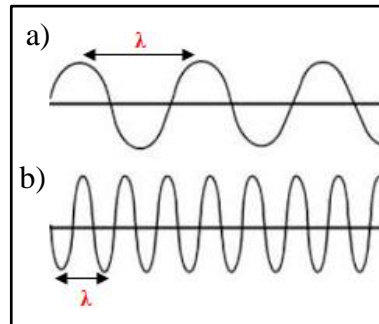
İleri oksidasyon teknolojilerinden US prosesler son zamanlarda su ve atıksularda organik kirletici gideriminde kullanılmaktadır [62, 70, 118-120]. Bu prosesler, özellikle konvansiyonel olarak arıtılmayan organiklerin gideriminde herhangi bir kimyasal ilavesi gerektirmeden etkili olmaktadır [121, 122]. US sistemlerinin çalışma prensibi akustik (US) kaviteasyona dayanmaktadır [119].

US dalgaları, basınç dalgaları olarak da adlandırılmaktadır. Bu dalgalar düşük basınçta, sıvıda salınım hareketi yaparak gaz ve buhar kabarcıkları oluşturmaktadır. Aşağıda Şekil 3.2’de US dalgasının dalga boyu ( $\lambda$ ), frekans ve genliği gösterilmektedir.



Şekil 3.2: US dalgası.

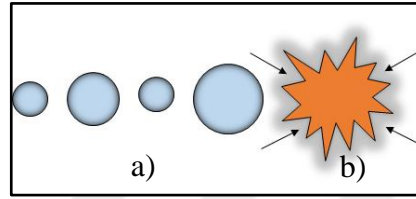
US dalgalarında genlik sesin şiddetini, frekans birim saniyedeki titreşim sayısını, dalga boyu ise iki tepe ya da çukur arasındaki uzaklığı ifade etmektedir. US dalgalarının genliği (şiddeti) arttıkça enerjisi artmaktadır. US dalgalarında frekans arttıkça dalga boyu küçülmekte ve titreşim sıklığı artmaktadır. Şekil 3.3 a)’da düşük frekans ve Şekil 3.3 b)’de ise yüksek frekanstaki US dalga gösterilmektedir.



Şekil 3.3: US dalgasının a) düşük ve b) yüksek frekanstaki halinin gösterimi.

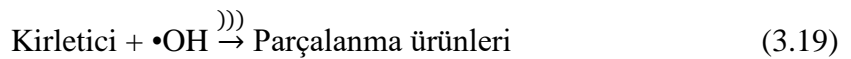
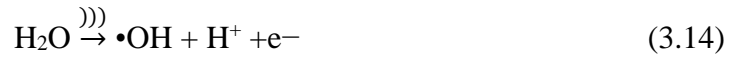
US dalgalarından gelen basınç, sıvı-gaz yüzey gerilimini artırmaktadır. Kabarcıklar daha fazla enerji absorplayamayacak hacme ulaştığında ani ve şiddetli bir şekilde sönmümlenerek patlamaktadırlar. Bu olaya akustik kavitasyon denmektedir. Ayrıca mikro-kabarcıkların ani patlaması ile yüksek sıcaklık ve basınç açığa çıkmakta ve ortamdaki maddelerin fizikokimyasal değişimine sebep olmaktadır [123, 124]

Basınç dalgalarının salınım etkisiyle değişen boyutlardaki kabarcıkların ve kavitasyonun oluşumu Şekil 3.4'te gösterilmektedir.

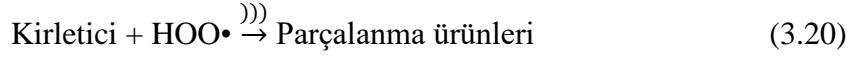


Şekil 3.4: a) Farklı boyutlardaki kabarcıkların ve b) kavitasyonun gösterimi.

US proste gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda gösterilmektedir. Denklem 3.14-3.20'te hidroksil radikalının oluşumu ve Denklem 3.19 ve 3.20'de ise oluşan radikallerin kirletici ile reaksiyona girip US kavitasyonu ile parçalanma ürünlerini oluşturma mekanizması verilmektedir. Ultrasonik radyasyon, ))) simgesi ile gösterilmektedir [119, 125]:







Akustik kavitasyon, kavitasyonun diğer türlerinden optik ve partikül kavitasyonunun aksine, hidrodinamik kavitasyon gibi istenen kimyasal değişiklikleri göstermede başarılıdır. Çünkü optik ve tanecik kavitasyonu kabarcık kavitasyonu oluşturarak kimyasalların bağlarını parçalamada yeterli olmamaktadır [126]. Akustik kavitasyonda ise mikro-kabarcık oluşumu ve sönümü ile kimyasal bağların parçalanması sağlanmaktadır [109]. Bu proseslerde, kavitasyondan dolayı sıcaklık ve basınç artmaktadır [119].

US proseslerinde transdüser aracılığı ile şebekeden alınan elektrik enerjisi mekanik enerjiye dönüştürülmektedir. Böylece transdüser tarafından yayılan ses dalgaları ile akustik enerji oluşturulmakta ve kavitasyon enerjisi ortama verilmektedir. Yani US proseslerinde enerji dönüşümü transdüserle bağlıdır [127].

Sonokimyasal prosesler anodik oksidasyon prosesleri ile birlikte hidroksil radikalleri üretmede kullanılabilirler [109]. Literatürde, Ozon, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foto-fenton, foto-katalitik ve elektro-fenton ileri oksidasyon prosesleri ile ultrases destekli hibrid proseslerin kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır [128].

US prosesleri kullanılarak yapılan gerek ilaç etkin madde gerek de endüstriyel atık su arıtımına yönelik olan çalışmalar aşağıdaki Tablo 3.5'te gösterilmektedir. Bu tabloda atık su türü, kullanılan US proses, US cihazın frekansı/frekansları, analiz metodları ve kirletici giderim verimleri belirtilmektedir:

Tablo 3.5: US proses kullanılan çalışmalar.

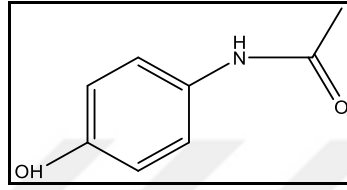
Atık su türü	Proses	US Frekans	Analitik Metot	Giderim Verimi (en iyi metod)	Referans
Tetraklorit (CCl <sub>4</sub> ) ve Fenol içeren sentetik atık su	US	20, 200, 500 ve 800 kHz	HPLC, IC	4,9 µM/dk. Fenol, 33 µM/dk. CCl <sub>4</sub> <sup>1</sup> (200 kHz)	[129]
Reaktif Turuncu K-R (RBOKR) içeren atık su	US/ Foto-kataliz	47 kHz	KOİ, UV-VIS spektrofotometre	0,0548 renk/dk. ve 0,0096 KOİ/dk. <sup>2</sup>	[130]
Levodopa ve PST içeren sentetik atık su	Sonoliz	574, 860, 1134 kHz	HPLC, KOİ	% 91 Levodopa, % 95 PST (4 saat, 574 kHz)	[8]
Bisfenol (BPA) içeren sentetik atık su	US	300-800 kHz	KOİ, TOK, HPLC-MS	%50'den az KOİ ve % 20'den az TOK (300 kHz, 9 saat)	[118]
Pentaklorofenol (PCP) içeren sentetik atık su	US, Sessiz Elektroliz ve Sono-elektroliz	20, 200, 1000 kHz	UV-VIS Spektrofotometre	% 82,6 PCP (Sonoelektroliz)	[131]
Trikloroasetik asit (TCA) içeren sentetik atık su	Ti/Pt reaktör + US	24 kHz	HPLC	% 26 TCA	[132]
Zeytin endüstri atık suyu	US	20, 35, 40, 80, 150 kHz	KOİ, renk, toplam fenol ve aromatik amin	% 63 KOİ	[122]
PST ve Naproxen (NPX) içeren sentetik atık su	US ve katalizör olarak tek-duvarlı-karbon nano-tüp	28 ve 1000 kHz	HPLC, TOK, UV-VIS Spektrofotometre	% 44,5 PST, % 90,3 NPX (28 kHz)	[120]
PST içeren sentetik atık su	US	600 kHz	HPLC, TOK, KOİ, Spektrofotometre	%30'dan az KOİ giderimi (3 saat)	[119]
İbuprofen (İbu) içeren sentetik atık su	US + EO	520 kHz	LC/MS/MS, TOK, UV-VIS Spektrofotometre	%84 TOK, % 90 İbu giderimi (20 W, 4,09 A, 110 dk)	[70]
Reaktif Mavi 4 (RB4)	US/Foto-fenton	24 kHz	TOK, UV-VIS Spektrofotometre	%94 TOK (1 saat)	[133]

<sup>1</sup> Sadece giderilen konsantrasyon değeri verilmiştir.  
<sup>2</sup> Renk ve KOİ giderimi verilmiştir.  
<sup>1, 2</sup> Makalede giderim verimi belirtilmemiştir.

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1. Kullanılan Kimyasallar

Bu tez çalışmasında, ilaç etkin madde içeren sentetik çözelti kullanılmıştır. Stok çözeltilerde ilaç hammaddesi olarak PST (Şekil 4.1) seçilmiş ve Atabay İlaç Fabrikası A.Ş.'den tedarik edilmiştir.



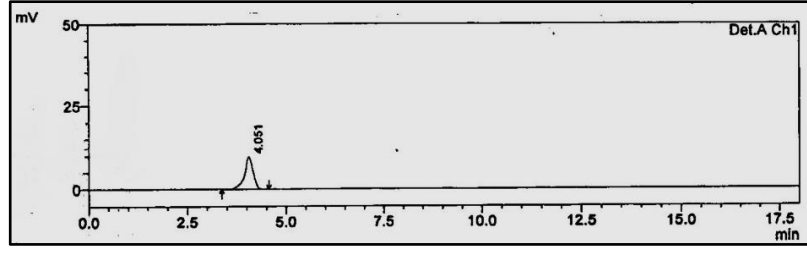
Şekil 4.1: PST molekülü.

Atabay İlaç Fabr. A.Ş.'den alınan PST için yapılan karakterizasyon ve safsızlık analizleri (görünüş, çözünürlük, erime noktası, kromatografik vb) doğrultusunda % 99 saf olduğu kaydedilmiştir. Tablo 4.1'de PST'nin fiziksel ve kimyasal genel özelliklerinden bazıları verilmiştir.

Tablo 4.1: PST'nin genel özellikleri.

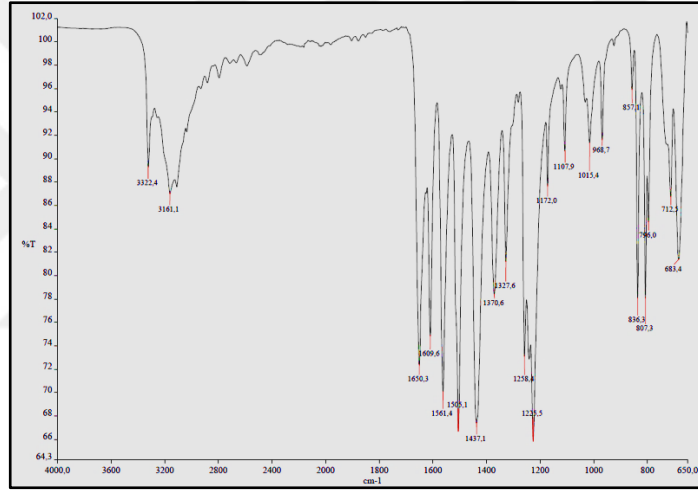
<b>Molekül Formülü</b>	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
<b>Molekül Ağırlığı (g/mol)</b>	151,16
<b>Erime Noktası (°C)</b>	168-172
<b>Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,26

Atabay İlaç Fabrikası A.Ş.'den alınan, HPLC analizi sonucu elde edilen PST piki aşağıda Şekil 4.2'de gösterilmektedir.



Şekil 4.2: PST karakterizasyon piki.

Şekil 4.3'te Atabay İlaç Fabrikası A.Ş.'den alınan PST'nin Fourier transform infrared (FTIR) spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre PST'nin yapısında yer alan aromatik C-H, karbonil grubu (C=O), aromatik C=C, fenol grubu (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH), amin grubu (H-N) bantları görülmektedir.

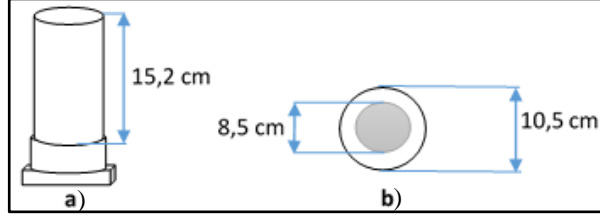


Şekil 4.3: PST'nin FTIR spektrumu.

Elektrolit olarak Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH ayarında ise sülfürik asit (% 95-97 saflıkta) ve sodyum hidroksit kullanılmıştır. HPLC analizinde mobil faz için HPLC derecesinde (% 100 saf) metanol ve asetik asit (glacial) tercih edilmiştir. Bu kimyasallar Merck İlaç Ecza ve Kimya Tic. A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Bütün çözeltiler, Veolia Water Elga Purelab Flex sisteminden elde edilen ultra saf su (iletkenlik < 9x10<sup>-7</sup> S.cm<sup>-1</sup>) ile hazırlanmıştır.

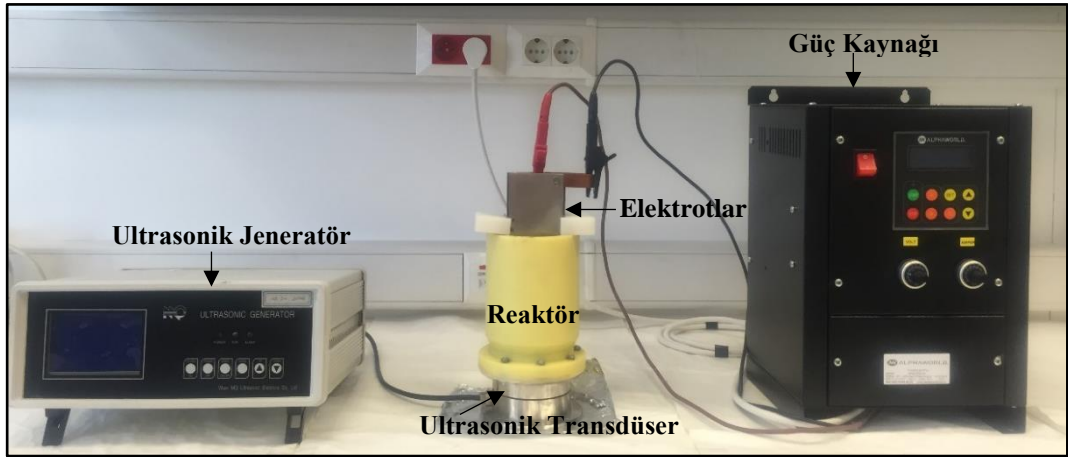
## 4.2. Deney Düzenegi

Proses elektrokimyasal reaktör, güç kaynağı ve elektrotlardan oluşmaktadır. Aşağıda Şekil 4.4'te kestamitten yapılan reaktör ve ölçüleri görülmektedir:



Şekil 4.4: a) Reaktörün ön görünüşü, b) Reaktör iç ve dış çapı.

Çalışmada kullanılan deney düzenegi sırasıyla Wuxi MQ Ultrasonik Elektrik Ltd. Şti.'den ultrasonik jeneratör ve reaktörün altına monte edilebilen ultrasonik transdüser, kestamit reaktör, peristaltik pompa ve Alphaworld marka 30 V 30 A güç kaynağından oluşmaktadır (Şekil 4.5). Sıcaklık kontrolü, PST içeren çözeltinin Watson Marlow marka sci 323 model peristaltik pompa yardımı ile buzlu su içerisinde geçirilmesiyle sabit tutulmuştur.



Şekil 4.5: Deney düzenegi.

Tablo 4.2'de elektrotların özellikleri verilmiştir. Anot olarak kullanılan elektrotlardan 6 cm×20 cm×0,2 cm boyutlarındaki BDD elektrotu, her iki yüzeyinde niobyum üzerine 12 µm kalınlığında bor katkılı elmas ile kaplıdır. 5,3 cm×14,3 cm×0,3 cm boyutlarındaki Ti/PbO<sub>2</sub> elektrotunun yüzeyi, titanyum üzerine kurşun dioksit kaplı

yapıdadır. 5 cm×15 cm×0,2 cm boyutlarındaki Ti/Pt elektrotu titanyum üzerine platinyum kaplıdır. Katot olarak kullanılan 6 cm×20 cm×0,1 cm boyutlarındaki paslanmaz çelik elektrot yüzeyi ise demir, karbon ve krom alaşımlarından oluşmaktadır. Proseste, bir anot ve iki katot elektrot kullanılmıştır. Anot ve katot elektrotları arası 3 cm uzaklıkta ve kestamit ile sabitlenerek konumlandırılmıştır.

Tablo 4.2: Anot elektrotlarının özellikleri.

Anot elektrot tipi	Boyutları (en × boy × derinlik, cm)	Elektrot Yüzeyi
BDD	6×20×0,2	Niobyum üzerine 12 µm BDD kaplı, her iki taraf
Ti/PbO <sub>2</sub>	5,3×14,3×0,3	Titanyum üzerine PbO <sub>2</sub> kaplı, her iki taraf
Ti/Pt	5×15×0,2	Titanyum üzerine Pt kaplı, her iki taraf
Paslanmaz Çelik	6×20×0,1	Paslanmaz çelik, her iki taraf

### 4.3. DeneYlerin Yürütülmesi

Bu çalışmada, EO, US ve US destekli EO (EO-US) hibrit prosesleri kullanılarak PST'nin artırılabilirliği incelenmiştir. Her bir deney setinde reaktöre 800 mL sentetik atık su yüklenmiştir. Proses türü belirlendikten sonra farklı parametrelerin PST giderimine etkisi de araştırılmıştır. Tablo 4.3'te yedi değişkenden oluşan parametreler (x<sub>1</sub>-x<sub>7</sub>) ve değerleri gösterilmektedir. Sırasıyla, proses optimizasyonunda kullanılan anahtar parametreler anot elektrotun türü, ultrasonik frekans (kHz), ultrasonik güç (watt), pH, iletkenlik (µS/cm), akım yoğunluğu (A/m<sup>2</sup>) ve PST başlangıç konsantrasyonudur (mg/L). Bu parametreler ön deneyler yapılarak belirlenmiştir.

Tablo 4.3: Deney parametreleri.

PARAMETRELER						
x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>4</sub>	x <sub>5</sub>	x <sub>6</sub>	x <sub>7</sub>
Anot Elektrot Çeşidi	US Frekans (kHz)	US Güç (Watt)	pH	İletkenlik (µS/cm)	Akım Yoğunluğu (A/m <sup>2</sup> )	PST başlangıç konsantrasyonu (ppm)
BDD	100	0	2	3500	50	20
Ti/PbO <sub>2</sub>	200	25	4	4500	100	50
Ti/Pt	400	50	6	5500	250	100
	600	75	8		500	200
		100				500

Bu parametrelere göre deney planı yapıldığında sırası ile her bir sette optimum deney şartı belirlenip bir sonraki sete geçilmiştir. Örneğin, bir sette farklı frekans değerlerinde diğer parametreler sabit tutulmuş (50 W, pH 6, 4500  $\mu$ S/cm, 100 A/m<sup>2</sup>, 100 ppm ve BDD elektrotu) ve US frekans değeri optimize edilmiştir. Anot elektrot çeşidi ve sono-kimyasal şartlar belirlendikten sonra çözelti şartları belirlenmiştir. Böylece sırasıyla deney şartlarından optimum pH, iletkenlik, akım yoğunluğu, ve PST başlangıç konsantrasyonunu belirleme çalışmaları yapılmıştır.

PST içeren çözelti reaktöre yüklenmeden önce standart şartları sağlamak için çözeltinin pH ve elektrolit ayarı yapılır. Daha sonra çözelti, US cihazının bağlantısı olan transdüser üzerine monte edilmiş reaktöre yüklenir. Reaktör içerisine elektrotlar daldırılır. Güç kaynağından çıkarılan artı ve eksi kutuplardan artı anoda eksi katoda olmak üzere bağlantı yapılır ve cihazlar çalıştırılır.

#### 4.4. Analiz Yöntemleri

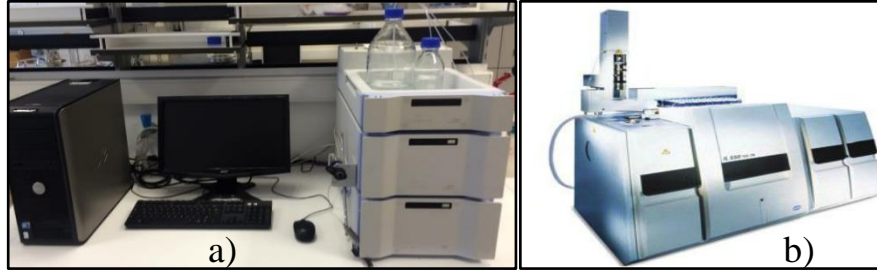
Çalışmada, PST ölçümü HPLC ve TOK analizleri ile takip edilmiştir. Proses süresince, tartımlar Radwag AS 220.R2 analitik terazide yapılmıştır. Mettler Toledo S700 elektrolit miktarı ve pH ayarlamasında, manyetik karıştırıcı olarak da Daihan MSH 20D kullanılmıştır.

Perkin Elmer Flexar HPLC cihazında analizler, LC pompa, 243 nm UV-VIS detektörü ve Ters-faz 5  $\mu$ m C18 250 mm x 4,6 mm kolonu ile 30:70 metanol: su mobil fazı 1 mL/dk. akış hızında geçirilerek gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6 a'da analiz yapılan HPLC cihazı gösterilmektedir. Analizlerin hassasiyeti için 0-100 ppm aralığında hazırlanan standart çözeltilerle PST kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Şekil 4.7'de R<sup>2</sup> değeri ( $\cong$ 0.9999) verilmiştir.

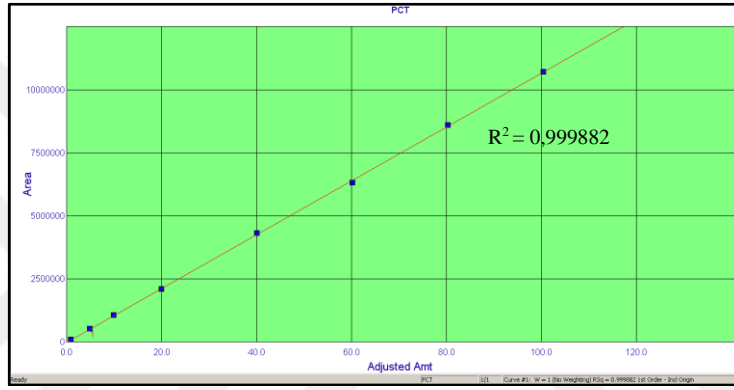
Hach Lange IL 550 TOK-TN cihazı ile toplam organik karbon analizleri yapılmıştır. Şekil 4.6 b'de TOK cihazı gösterilmektedir. 10'ar mL'lik numune alan viallere numune konarak otomatik numune cihazı (oto-sampler) yardımıyla analizler gerçekleştirilmiştir.

TOK numuneleri, özel bir akredite kuruluştta analiz edilmiştir. TOK analizi için 0-50 ppm arasında kalibrasyon yapılmıştır. Kalibrasyon standardı olarak potasyum hidrojen fitalat (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>, KHP) 2,1254 g tartılıp daha sonra etüvde 103-105°C'de 24 saat kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra KHP 1000 mL ultra saf su içinde

çözümüştür. Çözelti gözle görülür ölçüde katı parçacık içermediğinden süzme işlemi yapılmamıştır [134].

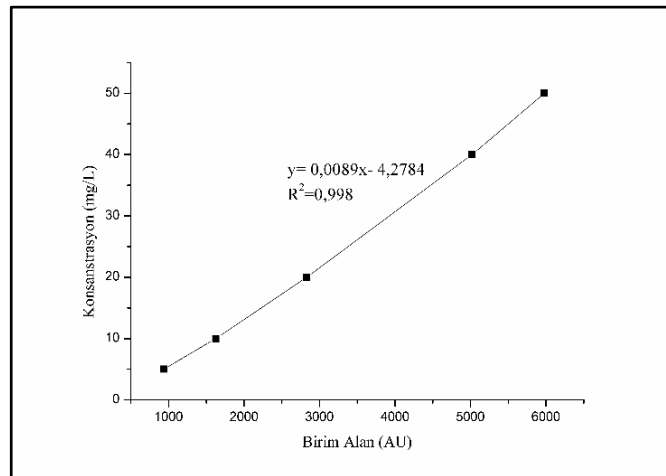


Şekil 4.6: a) HPLC ve b) TOK-TN cihazı.



Şekil 4.7: Kalibrasyon eğrisi (HPLC).

PST sentetik çözeltisi ultra saf su ile hazırlanır. Dolayısıyla inorganik karbon ölçümleri yapılmamıştır. Sadece TOK ölçümleri yapıлып kayıt altına alınmıştır. Şekil 4.8'de yüksek R<sup>2</sup> değerine (0,998) sahip TOK kalibrasyon eğrisi gösterilmektedir.



Şekil 4.8: TOK kalibrasyon eğrisi (TOK-TN).



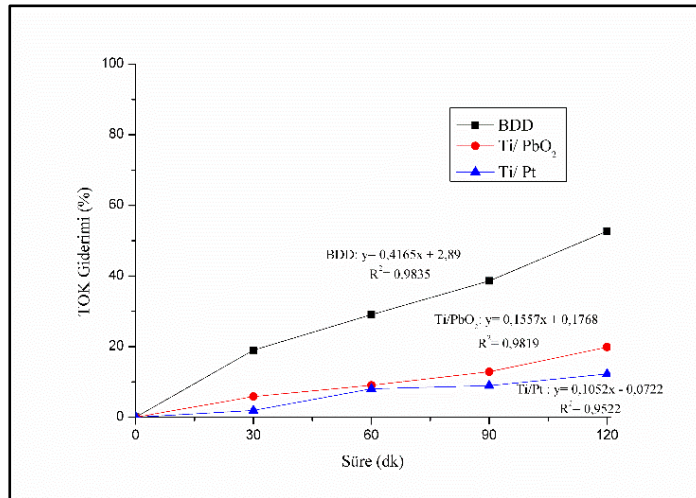
## 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması, EO, US ve EO-US hibrit prosesi ile PST giderimini ve deney parametrelerinin PST giderimine etkisini araştırmak üzere planlanmıştır. Bulgular sonucunda PST giderimi için optimum deney şartlarının bulunması amaçlanmıştır.

### 5.1. PST'nin EO Prosesi ile Arıtılması

PST'nin EO ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Çözelti, standart deney şartlarında (pH 6, iletkenlik 4500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 100  $\text{A}/\text{m}^2$ , 100 ppm PST) hazırlanmıştır. BDD, Ti/PbO<sub>2</sub> ve Ti/Pt elektrotlarının giderim verimine etkisi araştırılmıştır. Anot elektrotların etkisi elektrokimyasal reaksiyonların verimliliği için yüksek önem taşımaktadır. Çünkü kirleticinin parçalanmasını sağlayan hidroksil radikalleri anot elektrotlarından üretilmektedir [135, 136].

BDD elektrotunun ya da BDD(OH) radikallerinin daha önce yapılan çalışmalarda birçok elektrota göre organikleri tamamen mineralize etmede yüksek potansiyele sahip olduğu belirtilmiştir. Çünkü BDD'nin suyla tepkimesi sonucu oluşan oksijenin aşırı gerilimiyle daha fazla hidroksil oluşturması sebebiyle kirletici giderim verimi yüksektir [19, 68, 111, 117]. Bu çalışmada da PST'nin mineralizasyonunu gösteren TOK gideriminin en iyi BDD elektrotunda gerçekleştiği Şekil 5.1'de gözlenmektedir. Dolayısıyla, çalışmalara BDD anoduyla devam edilmiştir.



Şekil 5.1: Farklı anot elektrotların EO prosesinde TOK giderim verimleri.

## 5.2. PST'nin US Prosesi ile Arıtılması

US prosesinin tek başına kullanılarak standart deney koşullarında (200 kHz, 50 W, pH 6, iletkenlik 4500  $\mu$ S/cm, 100 ppm PST) PST giderim verimine etkisi araştırılmıştır. Ancak deney sonuçları doğrultusunda uyguladığımız US güç ve frekans değerlerinde bu prosesin PST ve TOK giderim verimine etkisinin oldukça az ( $\leq$  % 1) olduğu gözlenmiştir. US prosesinin tek başına uygulandığı zaman arıtma veriminin düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple grafiklere eklenmemiştir.

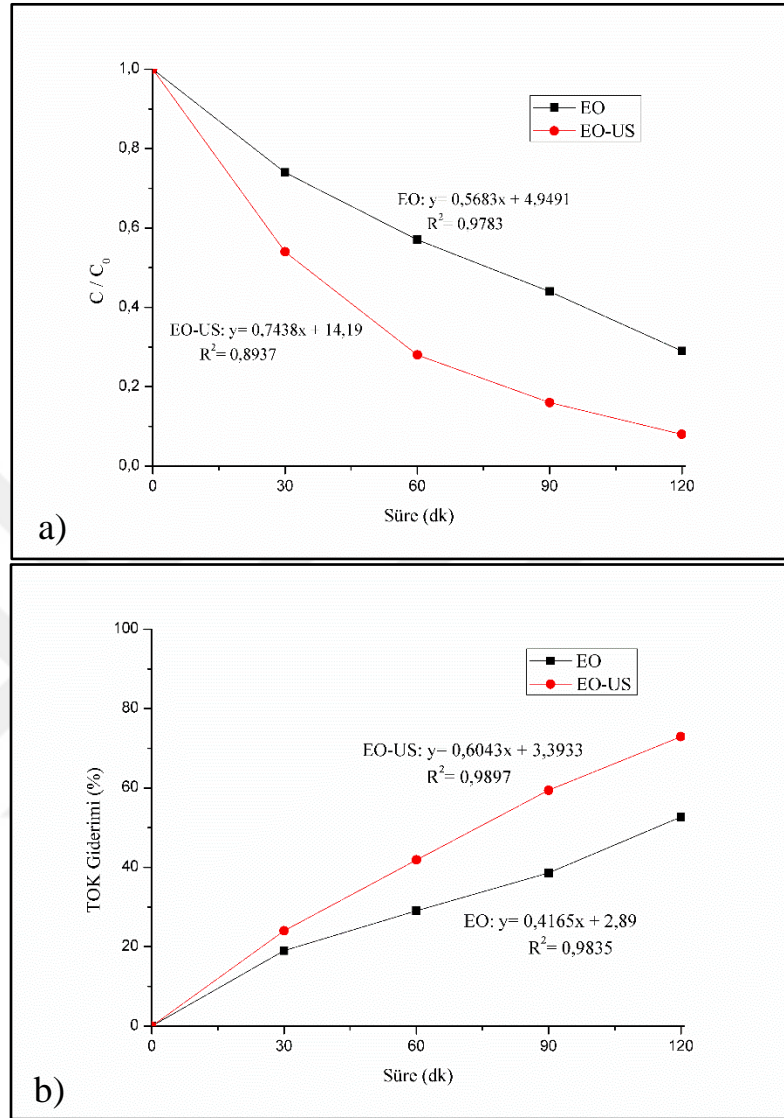
## 5.3. PST'nin EO-US Hibrit Prosesi ile Arıtılması

EO metodu uygulanan proses ve diğer proseslerin (US, EO-US) HPLC ve TOK analiz sonuçlarına göre sırasıyla PST ve TOK giderim verimleri aşağıdaki grafiklerde (Şekil 5.2) verilmiştir. Grafiklerde, x eksen numunelerin alınma süresi (dk.) ve y eksen  $C/C_0$  normalize edilmiş konsantrasyon değerlerini yani giderim verimini ifade etmektedir. Bunlara ek olarak her bir eğrinin denklemi ve prosesin hassasiyetini gösteren yüksek  $R^2$  değerleri de gösterilmektedir.

Sonuçlara bakıldığında ayrı ayrı EO prosesinin US prosesine göre PST ve TOK gideriminde daha etkili olduğu gözlenmektedir. Literatürdeki çalışmalarda kirletici gideriminde EO proseslerinin US proseslerinden daha başarılı olduğuna dair bulgular bulunmaktadır. Örneğin, Villaroel vd. (2014)'de sonokimyasal prosesin PST giderimine etkisi araştırılmıştır [119]. Bulgulara göre, 3 saat sonunda PST giderimi ve 6 saat sonunda % 50'den az TOK ve KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Brillas vd. (2005)'nin yaptığı çalışmada ise BDD kullanılarak anodik oksidasyon metodu ile PST giderimi incelenmiş ve 6 saatte % 98'in üzerinde PST mineralizasyonu (TOK) gözlenmiştir [7]. Ancak her iki çalışmada da PST giderimi uzun süreler (6 saat) sonunda gerçekleştirilebilmiştir.

EO-US prosesinin EO ve US proseslerinden daha yüksek giderim verimine sahip olduğu literatürdeki Garbellini vd. (2010)'nin yaptığı çalışmada ise pentaklorofenolün (PCP) US destekli EO prosesi ile giderimi araştırılmıştır [131]. Sadece US denendiğinde 4,5 saatte PCP giderimi % 19,8 iken US destekli EO prosesinde % 82,6 PCP giderimi elde edilmiştir. Tran vd. (2015)'nin Ibu'nun EO-US kombine prosesi 110 dk. ile arıtılması sonucu % 84 TOK ve % 90 PST giderimi gözlenmiştir [70].

Dolayısıyla hibrit prosesler ile gerek reaksiyon süresi azaltılmış gerek de giderim verimi arttırılmıştır.



Şekil 5.2: Sadece EO ve EO-US hibrit proseslerinin a) PST ve b) TOK giderim verimleri.

Analiz sonuçları doğrultusunda PST ve TOK giderim verimleri kıyaslandığında özetle:

US < EO < EO-US şeklinde giderim verimleri elde edilmiştir. PST giderim verimleri sadece US prosesi ile yaklaşık % 1 ve EO prosesi ile % 80'in altında iken birlikte kullanıldığında % 92,4'tür. Dolayısıyla bu iki prosenin birlikte kullanıldığında sinerjik etki göstererek verimi arttırdığı kaydedilmiştir.

Deneyler en yüksek verimin elde edildiği EO-US hibrit prosesi kullanılarak devam ettirilmiştir. Aşağıda her bir deney parametresinin PST veya TOK giderim verimine etkisi HPLC ve TOK analiz sonuçları ile verilmektedir.

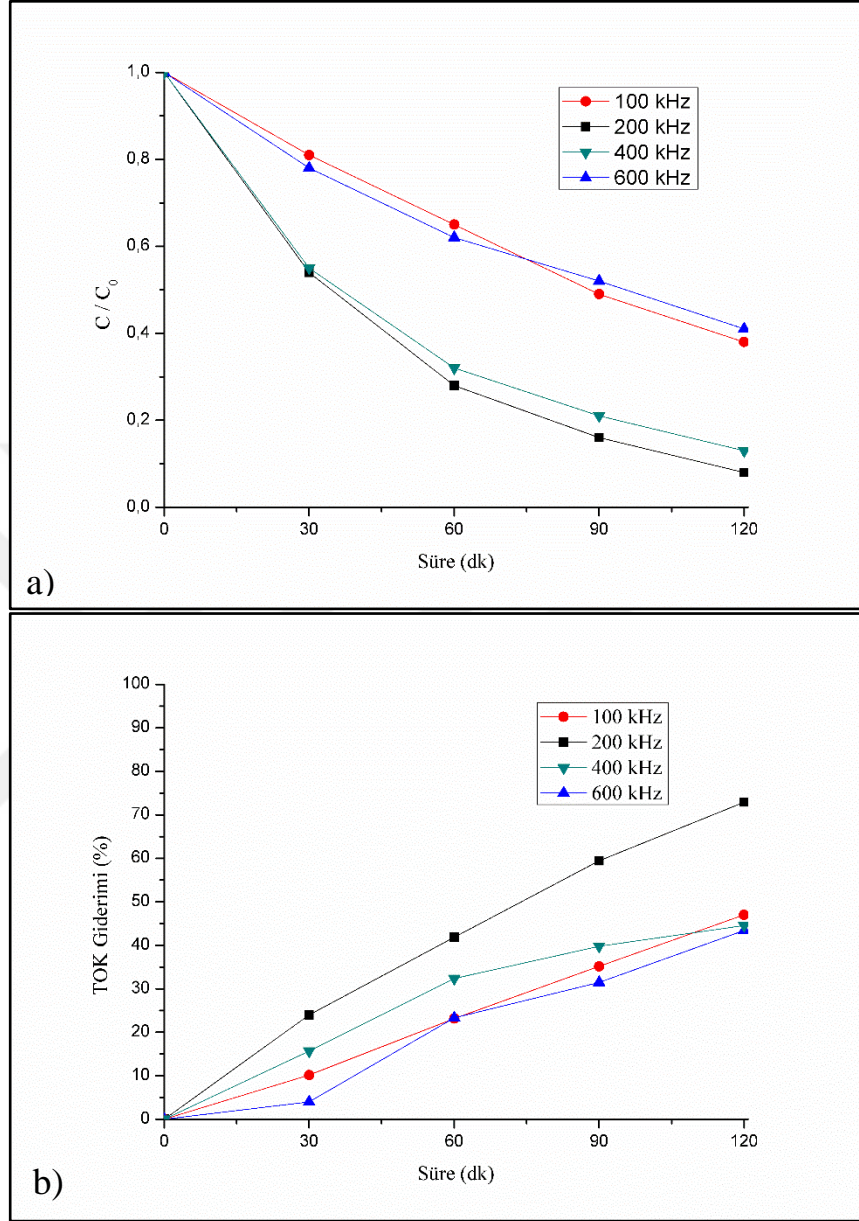
### 5.3.1. US Frekansının Etkisi

100 kHz, 200 kHz 400 kHz ve 600 kHz farklı US frekanslarında ve 50 W US gücünde uygulanarak PST'nin giderimi üzerine çalışılmıştır. US frekansının PST giderimine etkisinin araştırıldığı bu çalışmada, proseslerin her birine yüklenen çözelti pH 6, 4500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 100  $\text{A}/\text{m}^2$  ve 100 ppm PST içeren başlangıç standart deney şartlarına sahiptir. US frekansının etkisinin incelendiği PST ve TOK giderim verimleri sırasıyla Şekil 5.3'te verilmiştir.

Analiz sonuçlarına göre 2 saatlik reaksiyon sonucunda en iyi PST ve TOK giderim verimi 200 kHz'e sahip olduğu görülmektedir (Şekil 5.3). PST ve TOK giderim verimi; en yüksek 200 kHz ve en düşük 600 kHz'de gözlenmektedir. TOK gideriminde 100, 400 ve 600 kHz frekanslarının verimleri birbirine yakındır; ancak PST giderimine etkileri farklıdır. PST giderimi 400 kHz'de 100 kHz'ye göre daha yüksek iken, TOK gideriminde tam tersi sonuçlar elde edilmiştir. Bu durum 100 kHz frekansında kavitasyon etkisiyle oluşan ortamdaki PST'nin yan ürünlerini parçalamasıyla açıklanabilir.

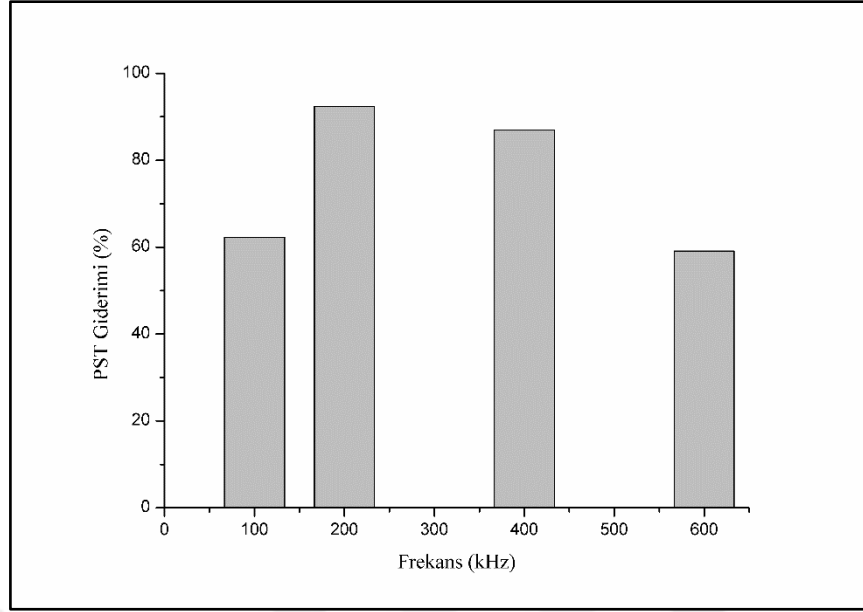
Literatürde farklı kirleticilerle US, EO ve EO-US çalışmalar yapılmıştır. US proseslerinin en belirgin özellikleri elektrot yüzeyini temizlemesi ve kütle transferini hızlandırmasıdır [131, 137]. Ayrıca US proseslerinde, kavitasyon kabarcıklarının oluşumu ile suyun pirolizi ve hidroksil radikalinin oluşumu meydana gelmektedir [109, 138]. Bütün bu özellikler organiklerin parçalanmasını ve giderilmesini sağlamaktadır. 1000 kHz'in altındaki frekanslarda kavitasyonun etkisiyle hidroksil radikal üretimi fazladır [139]. 100 kHz ve üzerindeki frekansların, 20 kHz ve altındaki frekanslara göre reaksiyon hızını arttırdığı kanıtlanmıştır [140, 141]. Garbellini vd. (2010)'nin yaptığı çalışmada 20 kHz'in frekansının PCP'yi arıtmada yetersiz geldiğinden bahsedilmiştir. Buna ek olarak 200 kHz- 1 MHz frekansları arasında US kavitasyon şiddetinin az, dolayısıyla hidroksil oluşumunda daha iyi olduğu belirtilmiştir [131]. Bu sebeple çalışmada 100, 200, 400 ve 600 kHz frekansları tercih edilmiştir. Bu çalışmadaki frekans ile parçalanma oranının doğru orantılı artmaması hem kimyasalın yapısı, mikrokabarcıkların büyümesi-çöküşü ve fiziko-kimyasal

şartlar US parçalanmayı etkilemesine hem de EO prosesle beraber kullanılmasında oluşan reaksiyonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir [109, 119, 120, 139].



Şekil 5.3: Farklı US frekanslarının a) PST ve b) TOK giderim verimleri.

Şekil 5.4'te 100, 200, 400 ve 600 kHz ultrasonik frekanslı proseslerin ayrı ayrı 2 saatlik reaksiyon sonucu elde edilen PST giderim verimleri gösterilmektedir.

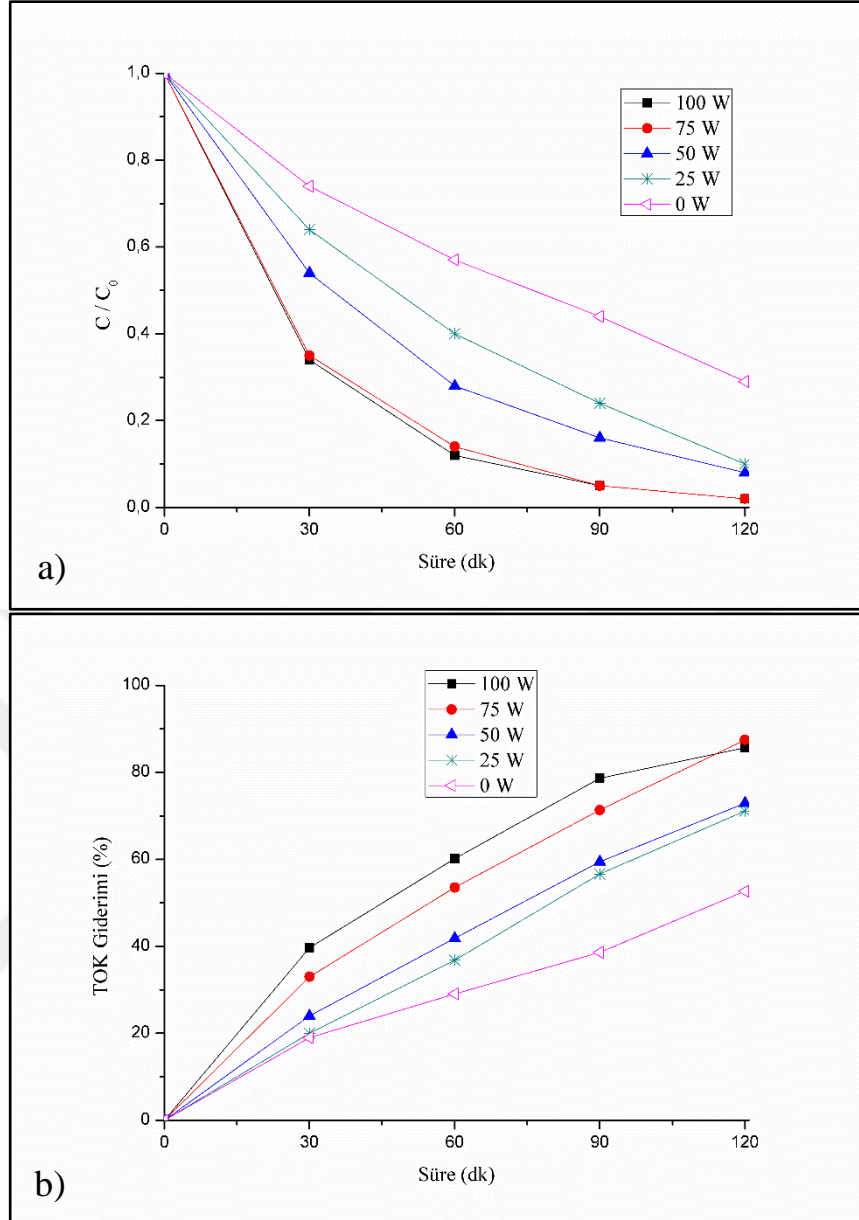


Şekil 5.4: Farklı US frekanslarının 2 saat reaksiyon sonucu PST giderim verimleri.

### 5.3.2. US Gücünün Etkisi

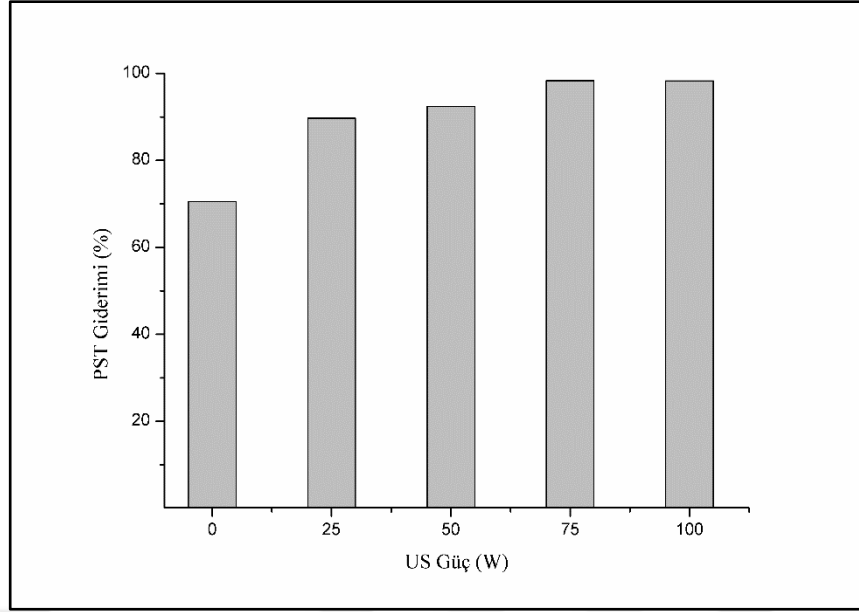
US güç çalışması kapsamında 25-100 watt, ve US güç kaynağı olmaksızın 2 saat çalışılmıştır. Deney sırasında her 30 dk.'da bir numune alınmıştır ve temel deney şartları pH 6, 4500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 100  $\text{A}/\text{m}^2$  ve 100 ppm PST başlangıç şartlarında deneyler yürütülmüştür. Şekil 5.5 a'da PST giderim verimleri verilmiştir. Şekil 5.5 b'de ise aynı numunelerin TOK analiz sonuçları verilmektedir. Görüldüğü üzere en iyi TOK giderimi 100 watt ve 75 watt olan proseslerindedir. TOK giderim verimi en az olan ise 0 watt yani sadece EO yöntem uygulanan proseste görülmektedir.

Birçok çalışmada belirtildiği üzere US güç arttıkça kirleticinin giderimi artmaktadır. Çünkü gücün artması kavitasyonun şiddetini artırarak radikal oluşumunu ve aktif kavitasyon kabarcık sayısı artırmaktadır [70, 109, 119]. Bu çalışmada da sonuçlar beklendiği gibi elde edilmiştir. US gücü arttıkça hem PST hem de TOK giderim verimleri artmaktadır.



Şekil 5.5: Farklı US güçlerinin a) PST ve b) TOK giderim verimleri.

Şekil 5.6’da 200 kHz frekansına sahip 0 - 100 W arasında değişen farklı güçteki proseslerin 2 saat sonucunda elde edilen PST giderim verimleri gösterilmektedir. Grafiğe göre en yüksek PST giderim verimi deney 100 ve 75 W (% 98,3) iken en düşük giderim verimi 0 W yani sadece EO prosesinden (% 70,5) elde edilmiştir. 25 W US gücünde % 89,7 PST giderim verimi elde edilmiştir. “Maliyet Analizi” bölümünde, birim arıtma maliyeti başına düşen en yüksek verimin 25 W’da olduğu gösterilmiştir. Daha sonraki deneylerde US güç 25 W olarak ayarlanmıştır.



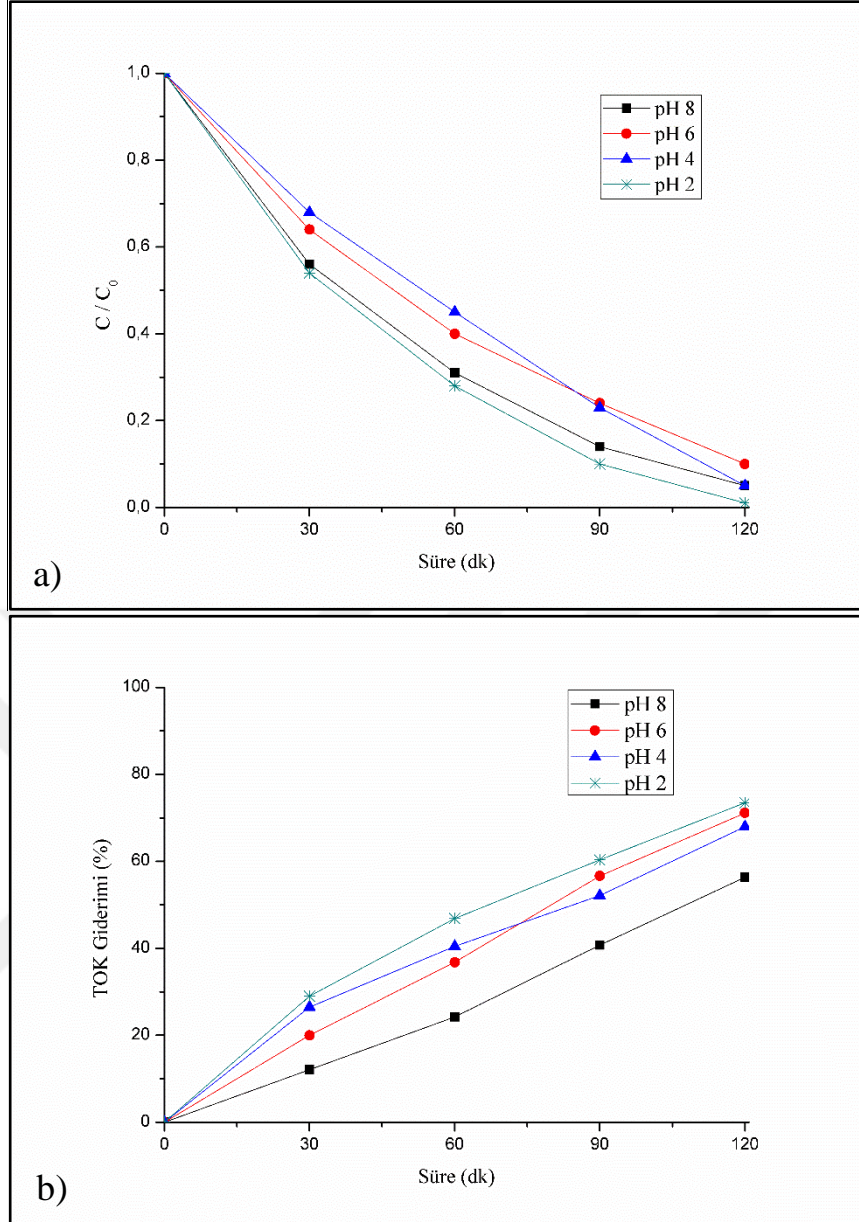
Şekil 5.6: 200 kHz frekanslı farklı güçteki proseslerin PST giderim verimleri (2 saat).

### 5.3.3. Başlangıç pH'sının Etkisi

Çözelti şartlarını belirlerken pH'nın etkisi araştırılmıştır. pH hem yüksek PST giderimi sağlayan hem de elektrot yüzeyine zarar vermeyen değerde optimize edilmiştir. Şekil 5.7'de değişen başlangıç pH değerlerine göre PST ve TOK giderim verimleri gösterilmektedir. PST giderim verimlerinin % 90'ın üzerinde olduğu ama TOK giderim verimlerinin yaklaşık % 60-70 olduğu kaydedilmiştir.

Villaroel vd. (2014)'ün yaptığı US çalışmasında, asidik ortamda bazik ortama göre PST gideriminin daha fazla olduğu elde edilmiştir. Ayrıca pH 5,6'da pH 3'e göre daha yüksek PST verimi gözlenmiştir [119]. Bu çalışmadaki sonuçlara bakıldığında pH 2 en yüksek PST giderim verimi sağlamasına rağmen elektrotun zarar görmemesi açısından yüksek PST mineralizasyonu veren ve nötr pH'ye yakın olan pH 6 tercih edilmiştir.



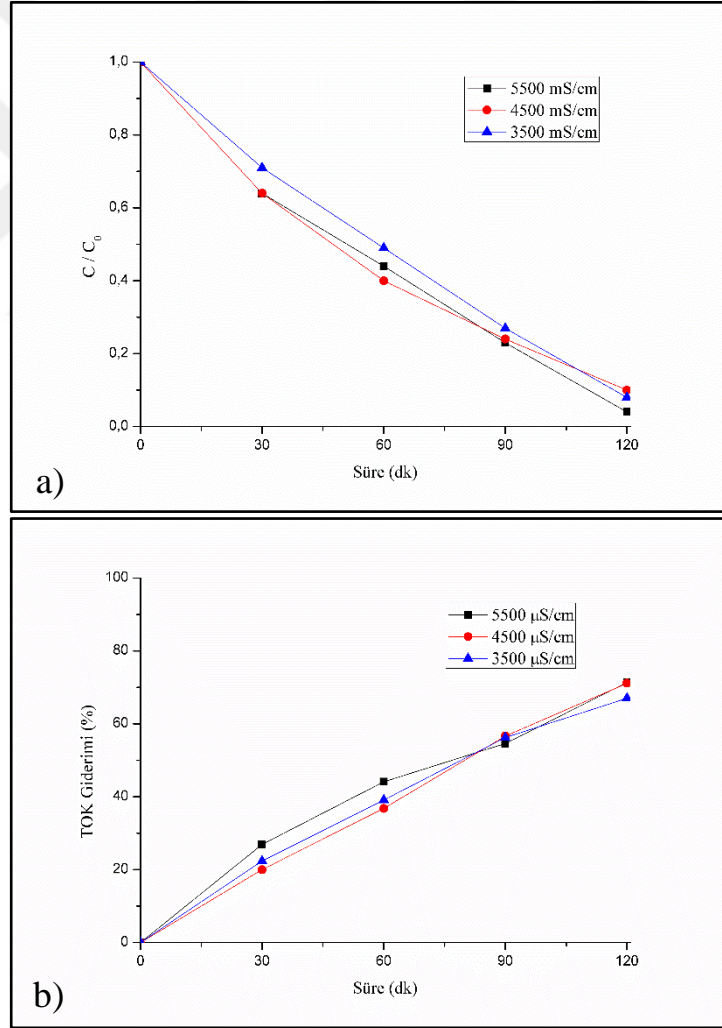


Şekil 5.7: PST çözeltisinde farklı pH değerlerinin a) PST ve b) TOK giderim verimleri.

### 5.3.4. İletkenliğin Etkisi

Deneylerde  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kullanılmasının sebebi sucul ortam şartlarına benzer ortam yaratmaktır [7]. Deney parametrelerinden iletkenliğin en düşük  $3500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 'den başlama sebebi, prosesin planlanan akım yoğunluğunda etkin çalışabilmesidir. Aksi takdirde sisteme verilmesi tasarlanan akım ve voltaj sağlanamamaktadır.

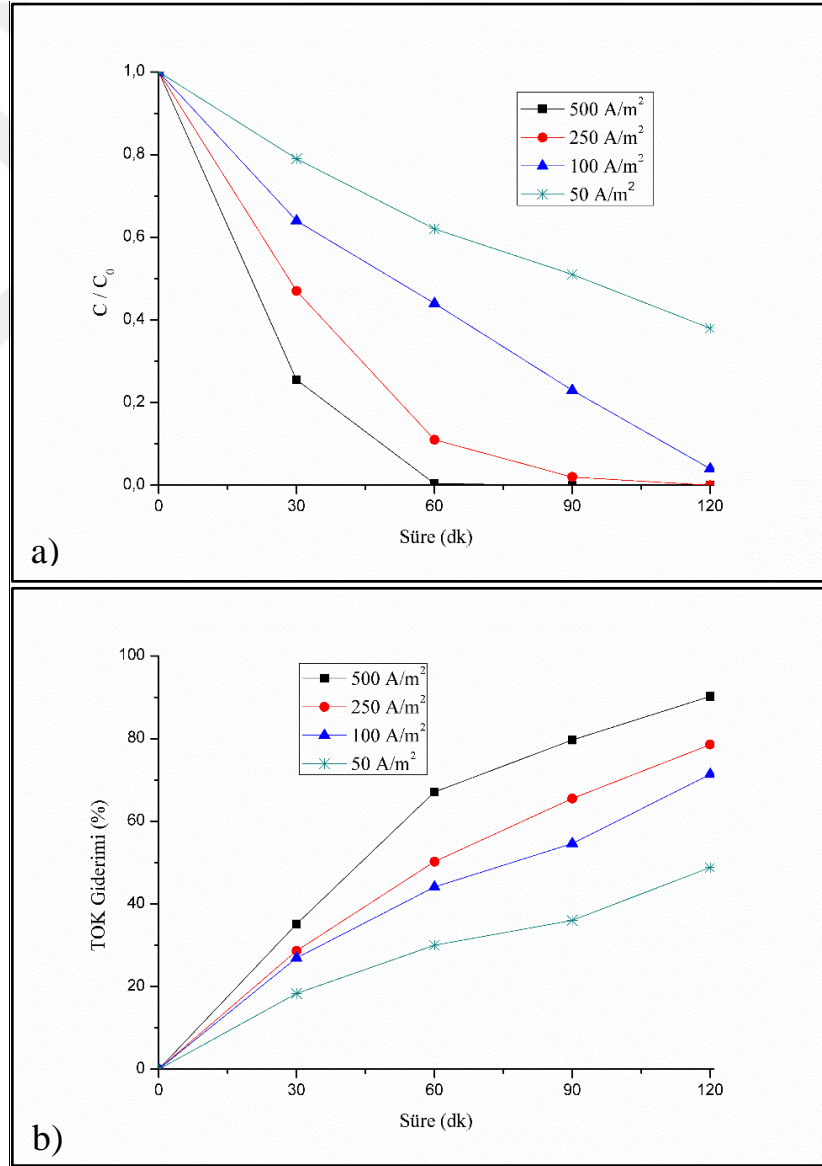
Elektrolit miktarının optimize edildiği deney sonuçlarına bakıldığında iletkenlik arttıkça az da olsa TOK ve PST gideriminde artış olduğu gözlenmiştir. PST giderim verimi,  $5500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 'de % 96,1 ve  $3500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 'de % 91,7 elde edilmiştir (Şekil 5.8). Daha sonraki deneylerde iletkenlik  $5500 \mu\text{S}/\text{cm}$  ( $\cong 0,026 \text{ M}$ ) iletkenliği seçilmiştir.



Şekil 5.8: Farklı iletkenliklerin a) PST ve b) TOK giderim verimleri.

### 5.3.5. Akım Yoğunluğunun Etkisi

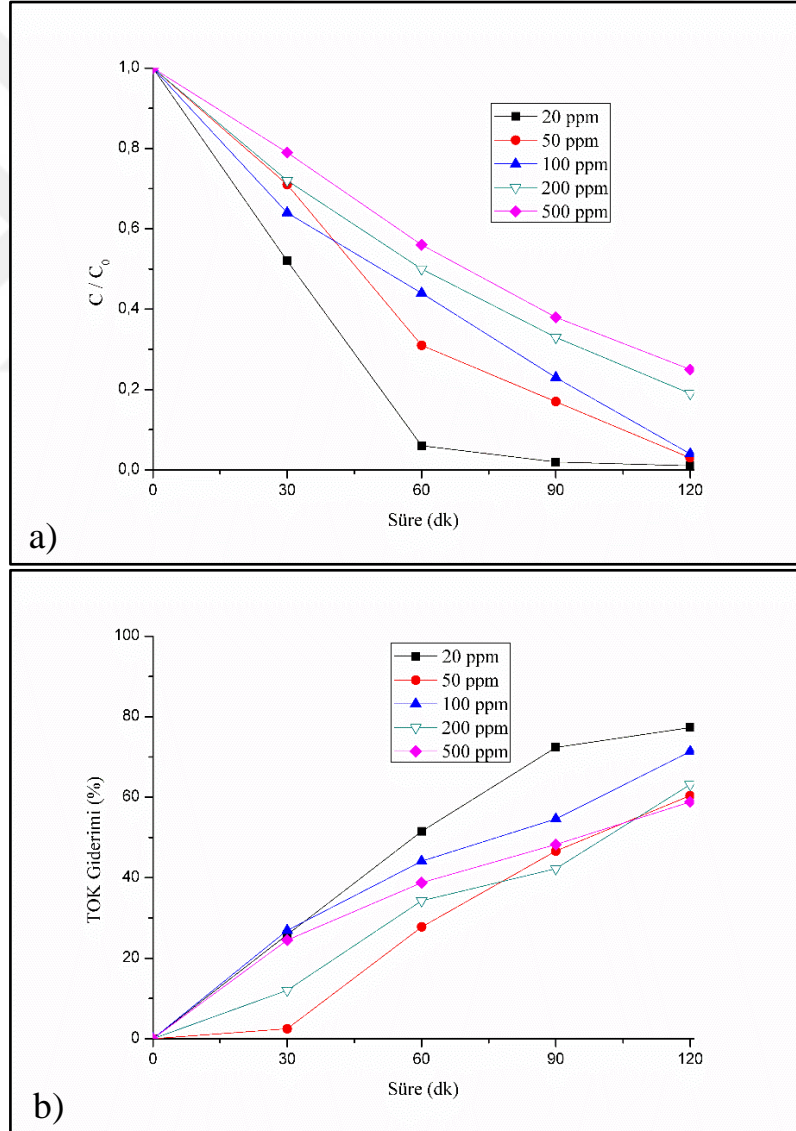
EO proseslerinde akım yoğunluğu önemli bir parametredir ve PST giderim verimine etkisi incelenmiştir. Akım yoğunluğu arttıkça akım artmakta ve BDD yüzeyinde daha fazla hidroksil üretimi olmaktadır. Dolayısıyla kirletici giderimi artmaktadır [3, 7]. Grafıklara (Şekil 5.9) göre beklendiği gibi en iyi PST ve TOK giderim (PST mineralizasyonu) verimi 500 A/m<sup>2</sup> deney şartlarında iken en düşük 50 A/m<sup>2</sup>'dedir. Ancak "Maliyet Analizi" bölümünde açıklandığı üzere en iyi PST giderim verimi ve en düşük maliyet 100 A/m<sup>2</sup>'dedir. Deneylere bu akım yoğunluğunda devam edilmiştir.



Şekil 5.9: Farklı akım yoğunluklarının a) PST ve b) TOK giderim verimleri.

### 5.3.6. PST Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

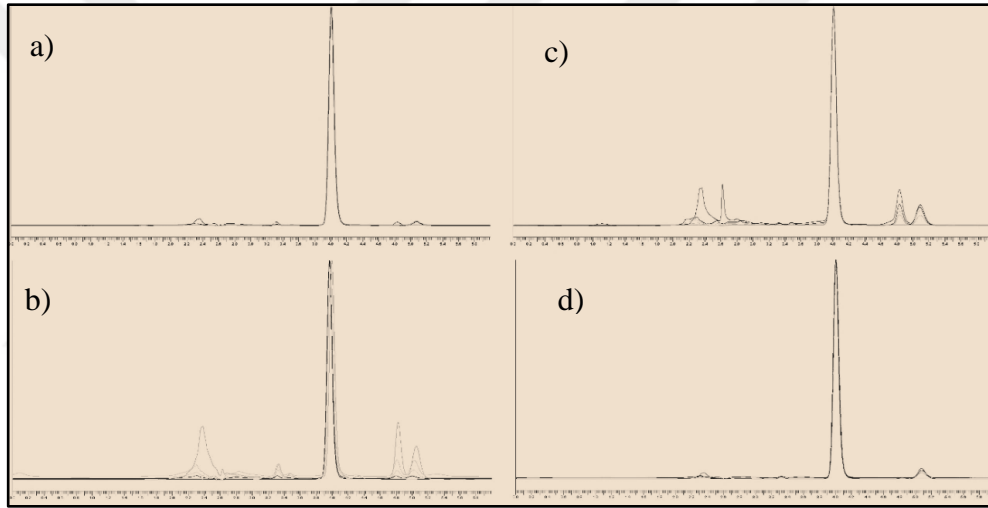
PST başlangıç konsantrasyonunun EO-US prosesinde PST giderim verimine etkisi araştırılmıştır. HPLC analizinde UV-VIS detektöründe gözlenebilecek seviyede olması amacıyla en düşük 20 ppm olacak şekilde belirlenmiştir. Şekil 5.10 değişen başlangıç konsantrasyon değerlerinde PST ve TOK giderim verimlerini göstermektedir. PST giderimi 20 ppm ve 50 ppm konsantrasyonlarında en iyi, 500 ppm PST konsantrasyonunda ise en düşük giderim verimi elde edilmiştir. Konsantrasyon arttıkça elektrot yüzeyinin inaktivasyonunun artması nedeniyle PST gideriminin daha düşük olduğu düşünülmektedir [70].



Şekil 5.10: Başlangıç konsantrasyonunun a) PST ve b) TOK giderim verimleri.

## 5.4. PST Gideriminin Farklı Deney Şartlarında Zamana Bağlı Olarak HPLC Analizi İle Yan Ürün Oluşumunun İncelenmesi

Farklı US frekanslarında HPLC analizi sonucu elde edilen piklerin aynı eksende üst üste çakıştırılmış halleri Şekil 5.11’de gösterilmektedir. Ayrıca, 100 kHz, 200 kHz, 400 kHz ve 600 kHz US frekansına sahip proseslerin her birinin başlangıç, 30, 60, 90 ve 120. dakikada alınan numunelerinin analiz sonuçları verilmektedir. Kromatogramlarda özellikle Şekil 5.11 b ve c’de görüldüğü üzere 4. dakikada gelen PST piklerinin haricinde başka piklerin de olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla bu frekansların farklı etkileri olduğu gözlenmiştir.

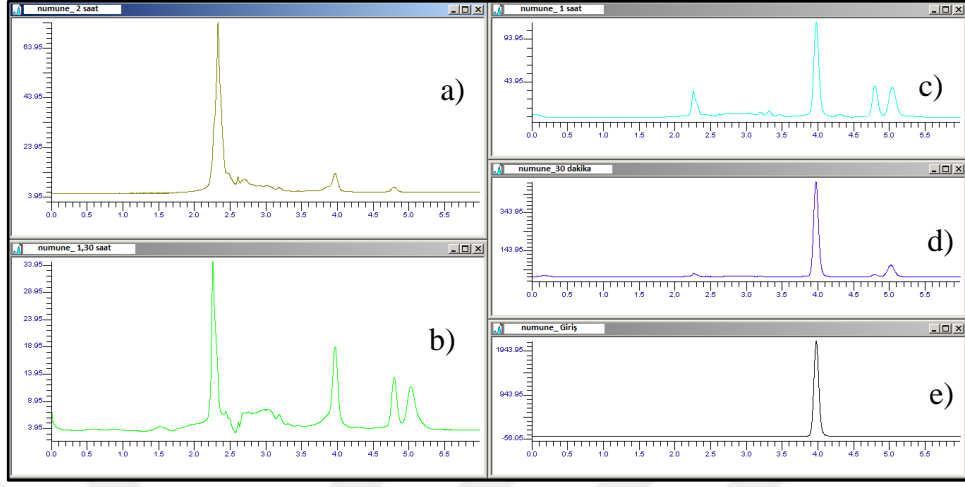


Şekil 5.11: PST'nin EO-US hibrit prosesiyle a) 100 kHz, b) 200 kHz, c) 400 kHz d) 600 kHz frekanslarında zamana göre çakıştırılmış kromatogramlarının gösterimi.

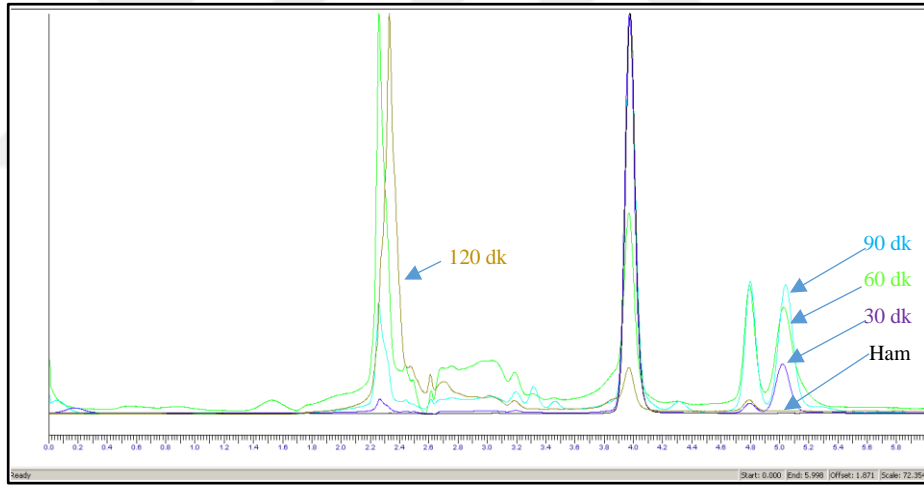
Aşağıda Şekil 5.12’de % 99,53 yüksek PST giderim verimi veren başlangıç ve 2 saate kadar her 30 dakikada bir alınan numunelerin kromatogramları gösterilmektedir. Bu numuneler 200 kHz, 25 W, pH 6, 5500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 250  $\text{A}/\text{m}^2$  ve 100 ppm PST başlangıç konsantrasyonu olan deney şartlarında elde edilmiştir.

Ham çözeltinin kromatogramı haricinde diğer çözeltilerin kromatogramlarında 4.dakikada gelen PST pikinin haricinde farklı zamanlarda birçok pikin geldiği görülmektedir. Reaksiyon devam ettiği sürece pik sayısının ve bazılarının miktarlarının arttığı, bazılarının da kaybolduğu gözlenmektedir. Yani PST'nin zamanla parçalandığı ve yeni ara ürünler oluşturmaktadır. Fakat oluşan ara ürünlerin de zamanla kaybolup mineralize olduğu görülmektedir. Şekil 5.13'te ise Şekil

5.12'deki kromatogramların aynı eksende üst üste çakıştırılmış hali zamana göre verilmektedir.



Şekil 5.12: a) 120 dk, b) 90 dk, c) 60 dk, d) 30 dk, e) ham numunelerin zamana göre elde edilen kromatogramları.



Şekil 5.13: Farklı zamanlarda alınan numunelerin çakıştırılmış kromatogramlarının zamana göre gösterimi.

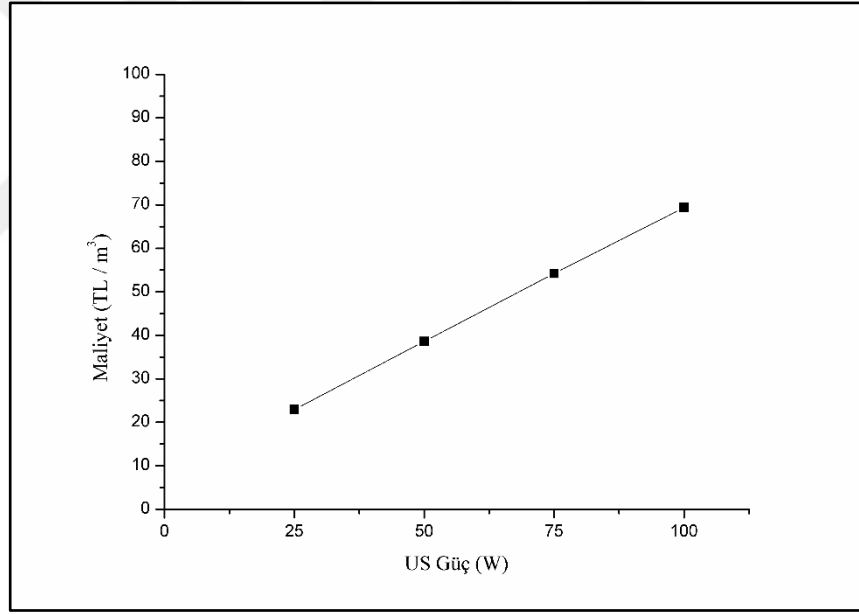
Oluşan yan ürünlerin tespit edilmesine dair çalışmalar devam etmektedir.

## 6. MALİYET ANALİZİ

Maliyet analizi hibrit prosesinde PST giderim verimini etkileyen farklı US güçleri ve akım yoğunluğu kullanılan deney setleri için yapılmıştır. Çünkü diğer parametrelerin maliyetleri birbirine oldukça yakın olduğu hesaplanmış (örneğin, 100-400 kHz US frekansında 38,3-38,6 TL/m<sup>3</sup>) ve PST giderim veriminin en yüksek olduğu değer (pH hariç) optimize edilmiştir.

Hesaplamalar, 1 kWh bedeli 0,255 TL kabulü ile maliyet hesabı yapılmıştır [142]. Maliyet, prostedeki hem US jeneratörünün hem de EO için kullanılan güç kaynağının harcadığı toplam enerji miktarı kullanılarak hesaplanmıştır.

Şekil 6.1’de farklı US jeneratörünün güç değerlerinin (25-100 W) birim m<sup>3</sup> başına düşen maliyeti gösterilmiştir (EO için akım yoğunluğu sabit tutulmuştur.).

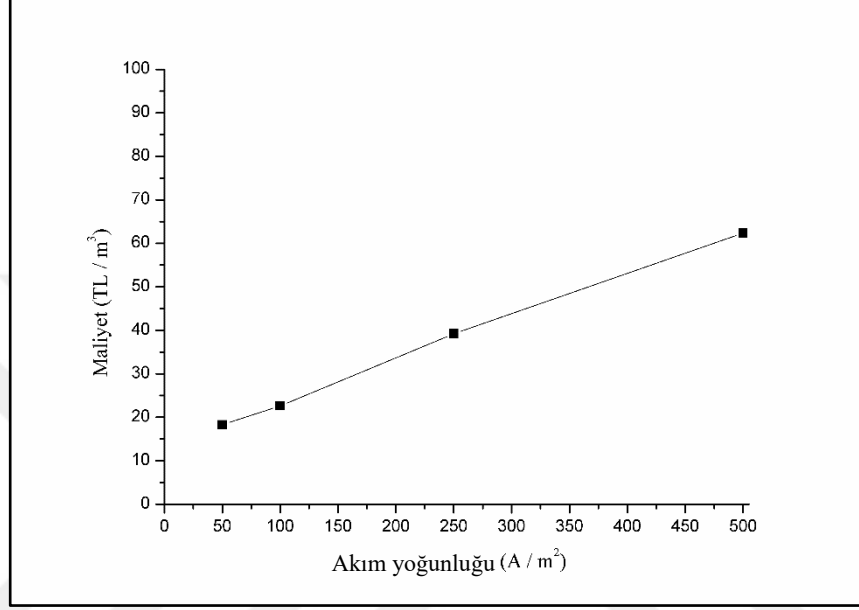


Şekil 6.1: Her bir güce karşılık gelen birim m<sup>3</sup> başına hesaplanan maliyet.

Grafikten anlaşılacağı üzere en maliyetli proses 100 W olmuştur (Şekil 6.1). 75 W’ta % 98,3 PST giderimi için 54,2 TL/m<sup>3</sup> harcanırken 50 W’ta % 92,4 PST giderimi için 38,6 TL/m<sup>3</sup> harcanmıştır. Ancak 25 W US gücünde % 89,7 PST giderim verimini elde etmek için 22,9 TL/m<sup>3</sup> harcanmıştır. Düşük maliyetli en yüksek PST giderim verimi 25 W’ta olduğundan deneylere bu güçte devam edilmiştir.

Şekil 6.2’de ise değişen akım yoğunluğunda birim hacme (m<sup>3</sup>) karşılık gelen maliyet verilmiştir. 50-500 A/m<sup>2</sup> akım yoğunluklarında birim m<sup>3</sup> başına düşen maliyet

en fazla 500 A/m<sup>2</sup>'de iken en düşük 50 A/m<sup>2</sup>'dedir. Her bir akım yoğunluğundaki PST verimleri incelendiğinde; 50 A/m<sup>2</sup>'de % 61,8 PST giderimi için 18,3 TL/m<sup>3</sup> harcanırken 100 A/m<sup>2</sup>'de % 96,1 PST giderimi için 22,6 TL/m<sup>3</sup> harcanmıştır. Dolayısıyla en düşük maliyet ve en yüksek PST gideriminin elde edildiği 100 A/m<sup>2</sup> akım yoğunluğu optimum olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.2: Farklı akım yoğunluklarındaki birim m<sup>3</sup> başına hesaplanan maliyet.



## 7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada, ileri oksidasyon proseslerinden elektrokimyasal proseslerin organik kirletici gideriminde yüksek potansiyele (~ % 70) sahip olduğu kaydedilmiştir. Ayrıca ultrases prosesi ile beraber kullanıldıklarında kirletici giderim veriminin ciddi bir şekilde (~ % 20) arttığı gözlenmiştir. EO ve US prosesleri arasında birlikte kullanıldığında sinerjik ilişki olduğu deney sonuçlarından anlaşılmaktadır.

EO prosesinde farklı elektrot türleri ile çalışılmıştır. Ti/PbO<sub>2</sub> ve Ti/Pt karışık metal oksit elektrotları ile BDD elektrotu kıyaslandığı en yüksek verimin BDD kullanılan proseste olduğu kaydedilmiştir. Daha sonra ayrı ayrı EO, US ve EO-US hibrit prosesi kullanılarak PST arıtım verimleri kıyaslanmıştır. Bunun sonucunda PST/TOK gideriminde EO-US hibrit prosesinin en verimli proses olduğu belirlenmiştir.

US prosesinin oksidasyon etkisi dışında elektrot yüzeyinin pasivizasyonunu engellediği ve yüzeyini temizlediği düşünülmektedir. Bilindiği üzere her madde belirli bir titreşim yapmakta ve uygun frekanslarda tek başına US prosesinin kirletici yapısını bozduğu bilinmektedir. Bu çalışmada 100 ve 200 kHz frekanslarında bu etkinin olduğu düşünülmektedir. Ayrıca US'nin kütle transferi ile PST giderimini hibrit prosesinde arttırdığı tahmin edilmektedir. Bu çalışma sayesinde hibrit proseslerinin uygulanması önem kazanmaktadır.

Farklı ultrasonik frekansların denendiği çalışmada 100, 200, 400 ve 600 kHz ultrasonik frekanslarından PST gideriminde en iyi ultrasonik frekansın 200 kHz olduğu sonucuna varılmıştır. Farklı ultrasonik güç çalışmasında en yüksek PST giderim veriminin güç arttıkça arttığı tespit edilmiştir. Daha sonra sentetik ilaç atık suyunun gideriminde optimum çözelti şartların belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda pH 6 ve 5500 µS/cm (0,026 M) iletkenliğin optimum olduğu belirlenmiştir. Ayrıca pH'nın reaksiyon boyunca değiştiği ve en son çıkış numunesinde (2 saat) ham numuneye göre pH'nın azaldığı kaydedilmiştir. Akım yoğunluğu arttıkça PST ve TOK giderim veriminin arttığı sonucu kaydedilmiştir. Bunlara ek olarak en düşük kirletici konsantrasyonunda en yüksek PST ve TOK gideriminin yapıldığı sonucu elde edilmiştir. Dolayısıyla EO ve US hibrit prosesi ilaç atık sularına ön arıtma olarak uygulanabilir ve atık su arıtımında hibrit proseslerin tercih edilebilirliği ortaya çıkmıştır.

Farklı US frekansları, özellikle düşük frekanslı ile de çalışılarak PST giderimine yönelik araştırma yapılabilir. Farklı karışık metal oksit (KMO) elektrotlar ile çalışmalar yapılarak sinerjik etkisi araştırılabilir. Özellikle proses içerisinde iki anot (biri BDD, diğeri KMO) aynı anda kullanılarak PST ve parçalanma sonucu oluşan yan ürünlerin giderim verimleri incelenebilir ve giderim verimleri artırılabilir. Bunlara ek olarak LC-MS gibi analitik cihazlar yardımıyla parçalanma yan ürünleri tespit edilerek mekanizma aydınlatılabilir. Son olarak, farklı ileri oksidasyon prosesleri ile farklı hibrit prosesleri denenerek daha düşük maliyetli ve etkin prosesler araştırılabilir.



## KAYNAKLAR

- [1] Bound J., Voulvoulis N., (2004), “Pharmaceuticals in the Aquatic Environment—a Comparison of Risk Assessment Strategies”, *Chemosphere*, 56 (11), 1143-1155.
- [2] Zwiener C., Frimmel F. H., (2000), “Oxidative Treatment of Pharmaceuticals in Water”, *Water Research*, 34 (6), 1881-1885.
- [3] Waterston K., Wang J. W., Bejan D., Bunce N. J., (2005), “Electrochemical Waste Water Treatment: Electrooxidation of Acetaminophen”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 36 (2), 227-232.
- [4] Goyal R. N., Gupta V. K., Oyama M., Bachheti N., (2005), “Differential Pulse Voltammetric Determination of Paracetamol at Nanogold Modified Indium Tin Oxide Electrode”, *Electrochemistry Communications*, 7 (8), 803-807.
- [5] Trovó A. G., Melo S. A. S., Nogueira R. F. P., (2008), “Photodegradation of the Pharmaceuticals Amoxicillin, Bezafibrate and Paracetamol by the Photo-Fenton Process—Application to Sewage Treatment Plant Effluent”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 198 (2–3), 215-220.
- [6] Andreozzi R., Caprio V., Marotta R., Vogna D., (2003), “Paracetamol Oxidation from Aqueous Solutions by Means of Ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV System”, *Water Research*, 37 (5), 993-1004.
- [7] Brillas E., Sirés I., Arias C., Cabot P. L., Centellas F., Rodríguez R. M., Garrido J. A., (2005), “Mineralization of Paracetamol in Aqueous Medium by Anodic Oxidation with a Boron-Doped Diamond Electrode”, *Chemosphere*, 58 (4), 399-406.
- [8] Isariebel Q.-P., Carine J.-L., Ulises-Javier J.-H., Anne-Marie W., Henri D., (2009), “Sonolysis of Levodopa and Paracetamol in Aqueous Solutions”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16 (5), 610-616.
- [9] Díaz-Cruz M. S., de Alda M. J. L., Barcelo D., (2003), “Environmental Behavior and Analysis of Veterinary and Human Drugs in Soils, Sediments and Sludge”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22 (6), 340-351.
- [10] Ötker H. M., Akmehmet-Balcıoğlu I., (2005), “Adsorption and Degradation of Enrofloxacin, a Veterinary Antibiotic on Natural Zeolite”, *Journal of Hazardous Materials*, 122 (3), 251-258.
- [11] Jung Y. J., Kim W. G., Yoon Y., Kang J.-W., Hong Y. M., Kim H. W., (2012), “Removal of Amoxicillin by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Processes”, *Science of The Total Environment*, 420, 160-167.
- [12] Li M., Zeng Z., Li Y., Arowo M., Chen J., Meng H., Shao L., (2015), “Treatment of Amoxicillin by O<sub>3</sub>/Fenton Process in a Rotating Packed Bed”, *Journal of Environmental Management*, 150, 404-411.

- [13] Andrezzi R., Canterino M., Marotta R., Paxeus N., (2005), "Antibiotic Removal from Wastewaters: the Ozonation of Amoxicillin", *Journal of Hazardous Materials*, 122 (3), 243-250.
- [14] Padilla-Robles B. G., Alonso A., Martínez-Delgadillo S. A., González-Brambila M., Jaúregui-Haza U. J., Ramírez-Muñoz J., (2015), "Electrochemical Degradation of Amoxicillin in Aqueous Media", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 94, 93-98.
- [15] Castiglioni S., Bagnati R., Fanelli R., Pomati F., Calamari D., Zuccato E., (2006), "Removal of Pharmaceuticals in Sewage Treatment Plants in Italy", *Environmental Science & Technology*, 40 (1), 357-363.
- [16] Elmolla E. S., Chaudhuri M., (2011), "The Feasibility of Using Combined TiO<sub>2</sub> Photocatalysis-SBR Process for Antibiotic Wastewater Treatment", *Desalination*, 272 (1), 218-224.
- [17] Zha S. x., Zhou Y., Jin X., Chen Z., (2013), "The Removal of Amoxicillin from Wastewater Using Organobentonite", *Journal of Environmental Management*, 129, 569-576.
- [18] Moussavi G., Alahabadi A., Yaghmaeian K., Eskandari M., (2013), "Preparation, Characterization and Adsorption Potential of the NH<sub>4</sub>Cl-Induced Activated Carbon for the Removal of Amoxicillin Antibiotic from Water", *Chemical Engineering Journal*, 217, 119-128.
- [19] Panizza M., Dirany A., Sirés I., Haidar M., Oturan N., Oturan M. A., (2014), "Complete Mineralization of the Antibiotic Amoxicillin by Electro-Fenton with a BDD Anode", *Journal of Applied Electrochemistry*, 44 (12), 1327-1335.
- [20] Su S., Guo W., Yi C., Leng Y., Ma Z., (2012), "Degradation of Amoxicillin in Aqueous Solution Using Sulphate Radicals Under Ultrasound Irradiation", *Ultrasonics Sonochemistry*, 19 (3), 469-474.
- [21] Karabas V. L., Ozkan, B., Aslan, O.Ş., Akata, F., (2007), "Pars Plana Vitrektomi Sırasında Kornea Epiteli Kazınan Bir Hastada Siprofloksasin Presipitasyonları", *Journal of Retina Vitreous*, 15, 145-147.
- [22] Kovalova L., Siegrist H., Singer H., Wittmer A., McArdell C. S., (2012), "Hospital Wastewater Treatment by Membrane Bioreactor: Performance and Efficiency for Organic Micropollutant Elimination", *Environmental Science & Technology*, 46 (3), 1536-1545.
- [23] Xiao Y., Chang H., Jia A., Hu J., (2008), "Trace Analysis of Quinolone and Fluoroquinolone Antibiotics from Wastewaters by Liquid Chromatography–Electrospray Tandem Mass Spectrometry", *Journal of Chromatography A*, 1214 (1–2), 100-108.

- [24] Castiglioni S., Pomati F., Miller K., Burns B. P., Zuccato E., Calamari D., Neilan B. A., (2008), "Novel Homologs of the Multiple Resistance Regulator MarA in Antibiotic-Contaminated Environments", *Water Research*, 42 (16), 4271-4280.
- [25] Bobu M., Yediler A., Siminiceanu I., Schulte-Hostede S., (2008), "Degradation Studies of Ciprofloxacin on a Pillared Iron Catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, 83 (1-2), 15-23.
- [26] De Witte B., Dewulf J., Demeestere K., Van Langenhove H., (2009), "Ozonation and Advanced Oxidation by the Peroxone Process of Ciprofloxacin in Water", *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2-3), 701-708.
- [27] Vieno N. M., Härkki H., Tuhkanen T., Kronberg L., (2007), "Occurrence of Pharmaceuticals in River Water and Their Elimination in a Pilot-Scale Drinking Water Treatment Plant", *Environmental Science & Technology*, 41 (14), 5077-5084.
- [28] Barışçı S., Turkyay O., (2016), "Optimization and Modelling Using the Response Surface Methodology (Rsm) for Ciprofloxacin Removal by Electrocoagulation", *Water Science and Technology*, 73 (7), 1673-1679.
- [29] Antonin V. S., Santos M. C., Garcia-Segura S., Brillas E., (2015), "Electrochemical Incineration of the Antibiotic Ciprofloxacin in Sulfate Medium and Synthetic Urine Matrix", *Water Research*, 83, 31-41.
- [30] De Bel E., Dewulf J., Witte B. D., Van Langenhove H., Janssen C., (2009), "Influence of pH on the Sonolysis of Ciprofloxacin: Biodegradability, Ecotoxicity and Antibiotic Activity of its Degradation Products", *Chemosphere*, 77 (2), 291-295.
- [31] Brogden R. N., Carmine A. A., Heel R. C., Speight T. M., Avery G. S., (1982), "Trimethoprim: A Review of its Antibacterial Activity, Pharmacokinetics and Therapeutic Use in Urinary Tract Infections", *Drugs*, 23 (6), 405-430.
- [32] Bushby S. R. M., Hitchings G. H., (1968), "Trimethoprim, a Sulphonamide Potentiator", *British Journal of Pharmacology and Chemotherapy*, 33 (1), 72-90.
- [33] Brown K. D., Kulis J., Thomson B., Chapman T. H., Mawhinney D. B., (2006), "Occurrence of Antibiotics in Hospital, Residential, and Dairy Effluent, Municipal Wastewater, and the Rio Grande in New Mexico", *Science of The Total Environment*, 366 (2-3), 772-783.
- [34] Li B., Zhang T., Xu Z., Fang H. H. P., (2009), "Rapid Analysis of 21 Antibiotics of Multiple Classes in Municipal Wastewater Using Ultra Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 645 (1-2), 64-72.

- [35] Junker T., Alexy R., Knacker T., Kümmerer K., (2006), "Biodegradability of <sup>14</sup>C-Labeled Antibiotics in a Modified Laboratory Scale Sewage Treatment Plant at Environmentally Relevant Concentrations", *Environmental Science & Technology*, 40 (1), 318-324.
- [36] Lindberg R. H., Olofsson U., Rendahl P., Johansson M. I., Tysklind M., Andersson B. A., (2006), "Behavior of Fluoroquinolones and Trimethoprim During Mechanical, Chemical, and Active Sludge Treatment of sewage Water and Digestion of Sludge", *Environmental Science & Technology*, 40 (3), 1042-1048.
- [37] Suarez S., Lema J. M., Omil F., (2010), "Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) Under Nitrifying and Denitrifying Conditions", *Water Research*, 44 (10), 3214-3224.
- [38] Yang X., Flowers R. C., Weinberg H. S., Singer P. C., (2011), "Occurrence and Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in an Advanced Wastewater Reclamation Plant", *Water Research*, 45 (16), 5218-5228.
- [39] Sui Q., Huang J., Deng S., Yu G., Fan Q., (2010), "Occurrence and Removal of Pharmaceuticals, Caffeine and DEET in Wastewater Treatment Plants of Beijing, China", *Water Research*, 44 (2), 417-426.
- [40] Sahar E., David I., Gelman Y., Chikurel H., Aharoni A., Messalem R., Brenner A., (2011), "The Use of RO to Remove Emerging Micropollutants Following CAS/UF or MBR Treatment of Municipal Wastewater", *Desalination*, 273 (1), 142-147.
- [41] González T., Domínguez J. R., Palo P., Sánchez-Martín J., Cuerda-Correa E. M., (2011), "Development and Optimization of the BDD-Electrochemical Oxidation of the Antibiotic Trimethoprim in Aqueous Solution", *Desalination*, 280 (1-3), 197-202.
- [42] Naddeo V., Landi M., Scannapieco D., Belgiorno V., (2013), "Sonochemical Degradation of Twenty-Three Emerging Contaminants in Urban Wastewater", *Desalination and Water Treatment*, 51 (34-36), 6601-6608.
- [43] Sandrone G., Mortara A., Torzillo D., La Rovere M. T., Malliani A., Lombardi F., (1994), "Effects of Beta Blockers (Atenolol or Metoprolol) on Heart Rate Variability After Acute Myocardial Infarction", *The American Journal of Cardiology*, 74 (4), 340-345.
- [44] Bedner M., MacCrehan W. A., (2006), "Reactions of the Amine-Containing Drugs Fluoxetine and Metoprolol During Chlorination and Dechlorination Processes Used in Wastewater Treatment", *Chemosphere*, 65 (11), 2130-2137.

- [45] Hollender J., Zimmermann S. G., Koepke S., Krauss M., McArdell C. S., Ort C., Singer H., von Gunten U., Siegrist H., (2009), "Elimination of Organic Micropollutants in a Municipal Wastewater Treatment Plant Upgraded with a Full-Scale Post-Ozonation Followed by Sand Filtration", *Environmental Science & Technology*, 43 (20), 7862-7869.
- [46] Benner J., Salhi E., Ternes T., von Gunten U., (2008), "Ozonation of Reverse Osmosis Concentrate: Kinetics and Efficiency of Beta Blocker Oxidation", *Water Research*, 42 (12), 3003-3012.
- [47] Luo Y., Guo W., Ngo H. H., Nghiem L. D., Hai F. I., Zhang J., Liang S., Wang X. C., (2014), "A review on the Occurrence of Micropollutants in the Aquatic Environment and Their Fate and Removal During Wastewater Treatment", *Science of The Total Environment*, 473-474, 619-641.
- [48] Behera S. K., Kim H. W., Oh J.-E., Park H.-S., (2011), "Occurrence and Removal of Antibiotics, Hormones and Several Other Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Plants of the Largest Industrial City of Korea", *Science of The Total Environment*, 409 (20), 4351-4360.
- [49] Isarain-Chávez E., Garrido J. A., Rodríguez R. M., Centellas F., Arias C., Cabot P. L., Brillas E., (2011), "Mineralization of Metoprolol by Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton Processes", *The Journal of Physical Chemistry A*, 115 (7), 1234-1242.
- [50] Liu Q.-T., Williams H. E., (2007), "Kinetics and Degradation Products for Direct Photolysis of  $\beta$ -Blockers in Water", *Environmental Science & Technology*, 41 (3), 803-810.
- [51] Piram A., Salvador A., Verne C., Herbreteau B., Faure R., (2008), "Photolysis of  $\beta$ -Blockers in Environmental Waters", *Chemosphere*, 73 (8), 1265-1271.
- [52] Vieno N., Tuhkanen T., Kronberg L., (2007), "Elimination of Pharmaceuticals in Sewage Treatment Plants in Finland", *Water Research*, 41 (5), 1001-1012.
- [53] Paxeus N., (2004), "Removal of Selected Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs), Gemfibrozil, Carbamazepine,  $\beta$ -Blockers, Trimethoprim and Triclosan in Conventional Wastewater Treatment Plants in Five EU Countries and Their Discharge to the Aquatic Environment", *Water Science and Technology*, 50 (5), 253-260.
- [54] Reungoat J., Macova M., Escher B. I., Carswell S., Mueller J. F., Keller J., (2010), "Removal of Micropollutants and Reduction of Biological Activity in a Full Scale Reclamation Plant Using Ozonation and Activated Carbon Filtration", *Water Research*, 44 (2), 625-637.
- [55] Murugananthan M., Latha S. S., Bhaskar Raju G., Yoshihara S., (2011), "Role of Electrolyte on Anodic Mineralization of Atenolol at Boron Doped Diamond and Pt Electrodes", *Separation and Purification Technology*, 79 (1), 56-62.

- [56] Nejumal K. K., Manoj P. R., Aravind U. K., Aravindakumar C. T., (2014), "Sonochemical Degradation of a Pharmaceutical Waste, Atenolol, in Aqueous Medium", *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (6), 4297-4308.
- [57] Maurer M., Escher B. I., Richle P., Schaffner C., Alder A., (2007), "Elimination of  $\beta$ -Blockers in Sewage Treatment Plants", *Water Research*, 41 (7), 1614-1622.
- [58] Isarain-Chávez E., Rodríguez R. M., Garrido J. A., Arias C., Centellas F., Cabot P. L., Brillas E., (2010), "Degradation of the Beta-Blocker Propranolol by Electrochemical Advanced Oxidation Processes Based on Fenton's Reaction Chemistry Using a Boron-Doped Diamond Anode", *Electrochimica Acta*, 56 (1), 215-221.
- [59] Kim I., Yamashita N., Tanaka H., (2009), "Photodegradation of Pharmaceuticals and Personal Care Products During UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Treatments", *Chemosphere*, 77 (4), 518-525.
- [60] Santiago-Morales J., Agüera A., Gómez M. d. M., Fernández-Alba A. R., Giménez J., Esplugas S., Rosal R., (2013), "Transformation Products and Reaction Kinetics in Simulated Solar Light Photocatalytic Degradation of Propranolol Using Ce-Doped TiO<sub>2</sub>", *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 13-29.
- [61] Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D., (2009), "Removal of Residual Pharmaceuticals from Aqueous Systems by Advanced Oxidation Processes", *Environment International*, 35 (2), 402-417.
- [62] Mendez-Arriaga F., Torres-Palma R. A., Petrier C., Esplugas S., Gimenez J., Pulgarin C., (2008), "Ultrasonic Treatment of Water Contaminated with Ibuprofen", *Water Research*, 42 (16), 4243-4248.
- [63] Zorita S., Mårtensson L., Mathiasson L., (2009), "Occurrence and Removal of Pharmaceuticals in a Municipal Sewage Treatment System in the South of Sweden", *Science of The Total Environment*, 407 (8), 2760-2770.
- [64] Nakada N., Shinohara H., Murata A., Kiri K., Managaki S., Sato N., Takada H., (2007), "Removal of Selected Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) and Endocrine-Disrupting Chemicals (EDCs) During Sand Filtration and Ozonation at a Municipal Sewage Treatment Plant", *Water Research*, 41 (19), 4373-4382.
- [65] Suarez S., Lema J. M., Omil F., (2009), "Pre-Treatment of Hospital Wastewater by Coagulation-Flocculation and Flotation", *Bioresource Technology*, 100 (7), 2138-2146.
- [66] Gerrity D., Gamage S., Holady J. C., Mawhinney D. B., Quiñones O., Trenholm R. A., Snyder S. A., (2011), "Pilot-Scale Evaluation of Ozone and Biological Activated Carbon for Trace Organic Contaminant Mitigation and Disinfection", *Water Research*, 45 (5), 2155-2165.



- [67] Jermann D., Pronk W., Boller M., Schäfer A. I., (2009), "The Role of NOM Fouling for the Retention of Estradiol and Ibuprofen During Ultrafiltration", *Journal of Membrane Science*, 329 (1), 75-84.
- [68] Ciriaco L., Anjo C., Correia J., Pacheco M. J., Lopes A., (2009), "Electrochemical Degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> and Si/BDD Electrodes", *Electrochimica Acta*, 54 (5), 1464-1472.
- [69] Zheng B., Zheng Z., Zhang J., Luo X., Wang J., Liu Q., Wang L., (2011), "Degradation of the Emerging Contaminant Ibuprofen in Aqueous Solution by Gamma Irradiation", *Desalination*, 276 (1), 379-385.
- [70] Tran N., Drogui P., Nguyen L., Brar S. K., (2015), "Optimization of Sono-Electrochemical Oxidation of Ibuprofen in Wastewater", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (4), 2637-2646.
- [71] Schwaiger J., Ferling H., Mallow U., Wintermayr H., Negele R. D., (2004), "Toxic Effects of the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug Diclofenac: Part I: Histopathological Alterations and Bioaccumulation in Rainbow Trout", *Aquatic Toxicology*, 68 (2), 141-150.
- [72] Webb S. (2001), "A data Based Perspective on the Environmental Risk Assessment of Human Pharmaceuticals II—Aquatic Risk Characterisation". "Pharmaceuticals in the Environment", Chapter 16, Springer.
- [73] Huber M. M., Canonica S., Park G.-Y., Von Gunten U., (2003), "Oxidation of Pharmaceuticals During Ozonation and Advanced Oxidation Processes", *Environmental Science & Technology*, 37 (5), 1016-1024.
- [74] Kovalova L., Siegrist H., Von Gunten U., Eugster J., Hagenbuch M., Wittmer A., Moser R., McArdell C. S., (2013), "Elimination of Micropollutants During Post-Treatment of Hospital Wastewater with Powdered Activated Carbon, Ozone, and UV", *Environmental Science & Technology*, 47 (14), 7899-7908.
- [75] Grover D., Zhou J., Frickers P., Readman J., (2011), "Improved Removal of Estrogenic and Pharmaceutical Compounds in Sewage Effluent by Full Scale Granular Activated Carbon: Impact on Receiving River Water", *Journal of Hazardous Materials*, 185 (2), 1005-1011.
- [76] Röhricht M., Krisam J., Weise U., Kraus U. R., Düring R. A., (2009), "Elimination of Carbamazepine, Diclofenac and Naproxen from Treated Wastewater by Nanofiltration", *CLEAN—Soil, Air, Water*, 37 (8), 638-641.
- [77] Brillas E., Garcia-Segura S., Skoumal M., Arias C., (2010), "Electrochemical Incineration of Diclofenac in Neutral Aqueous Medium by Anodic Oxidation Using Pt and Boron-Doped Diamond Anodes", *Chemosphere*, 79 (6), 605-612.
- [78] Naddeo V., Belgiorno V., Kassinos D., Mantzavinos D., Meric S., (2010), "Ultrasonic Degradation, Mineralization and Detoxification of Diclofenac in Water: Optimization of Operating Parameters", *Ultrasonics Sonochemistry*, 17 (1), 179-185.

- [79] Budak T. B., (2015), "Electrochemical Treatment of Synthetic Wastewater Containing Paracetamol and Pseudoephedrine", *Asian Journal of Chemistry*, 27 (4), 1347.
- [80] Cañizares P., Paz R., Sáez C., Rodrigo M. A., (2008), "Electrochemical Oxidation of Alcohols and Carboxylic Acids with Diamond Anodes: A Comparison with Other Advanced Oxidation Processes", *Electrochimica Acta*, 53 (5), 2144-2153.
- [81] Mollah M. Y. A., Morkovsky P., Gomes J. A. G., Kesmez M., Parga J., Cocke D. L., (2004), "Fundamentals, Present and Future Perspectives of Electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials*, 114 (1-3), 199-210.
- [82] Chen G., (2004), "Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment", *Separation and Purification Technology*, 38 (1), 11-41.
- [83] Mollah M. Y. A., Schennach R., Parga J. R., Cocke D. L., (2001), "Electrocoagulation (Ec) — Science and Applications", *Journal of Hazardous Materials*, 84 (1), 29-41.
- [84] Gregory J., Duan J., (2001), "Hydrolyzing Metal Salts as Coagulants", *Pure and Applied Chemistry*, 73 (12), 2017-2026.
- [85] Kobya M., Can O. T., Bayramoglu M., (2003), "Treatment of Textile Wastewaters by Electrocoagulation Using Iron and Aluminum Electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, 100 (1-3), 163-178.
- [86] Tsai C., Lin S., Shue Y., Su P., (1997), "Electrolysis of Soluble Organic Matter in Leachate from Landfills", *Water Research*, 31 (12), 3073-3081.
- [87] Ratna Kumar P., Chaudhari S., Khilar K. C., Mahajan S. P., (2004), "Removal of Arsenic from Water by Electrocoagulation", *Chemosphere*, 55 (9), 1245-1252.
- [88] Abuzaid N. S., Bukhari A. A., Al-Hamouz Z. M., (2002), "Ground Water Coagulation Using Soluble Stainless Steel Electrodes", *Advances in Environmental Research*, 6 (3), 325-333.
- [89] Yilmaz A. E., Boncukcuoğlu R., Kocakerim M. M., (2007), "A Quantitative Comparison between Electrocoagulation and Chemical Coagulation for Boron Removal from Boron-Containing Solution", *Journal of Hazardous Materials*, 149 (2), 475-481.
- [90] Ölmez T., (2009), "The Optimization of Cr(VI) Reduction and Removal by Electrocoagulation Using Response Surface Methodology", *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2-3), 1371-1378.
- [91] Barışçı S., Ulu F., Sillanpää M., Dimoglo A., (2015), "Evaluation of Flurbiprofen Removal from Aqueous Solution by Electrosynthesized Ferrate(VI) Ion and Electrocoagulation Process", *Chemical Engineering Journal*, 262, 1218-1225.

- [92] Guillard C., Disdier J., Herrmann J. M., Lehaut C., Chopin T., Malato S., Blanco J., (1999), "Comparison of Various Titania Samples of Industrial Origin in the Solar Photocatalytic Detoxification of Water Containing 4-Chlorophenol", *Catalysis Today*, 54 (2-3), 217-228.
- [93] Bahnemann D., (2004), "Photocatalytic Water Treatment: Solar Energy Applications", *Solar Energy*, 77 (5), 445-459.
- [94] Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W., (1995), "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chemical Reviews*, 95 (1), 69-96.
- [95] Khan M. M., Adil S. F., Al-Mayouf A., (2015), "Metal Oxides as Photocatalysts", *Journal of Saudi Chemical Society*, 19 (5), 462-464.
- [96] Wang W.-Y., Ku Y., (2006), "Photocatalytic Degradation of Reactive Red 22 in Aqueous Solution by UV-LED Radiation", *Water Research*, 40 (12), 2249-2258.
- [97] Patrocínio A. O. T., Paula L. F., Paniago R. M., Freitag J., Bahnemann D. W., (2014), "Layer-By-Layer TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> Thin Films as Efficient Photocatalytic Self-Cleaning Surfaces", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (19), 16859-16866.
- [98] Kumar R., Anandan S., Hembram K., Narasinga Rao T., (2014), "Efficient ZnO-Based Visible-Light-Driven Photocatalyst for Antibacterial Applications", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (15), 13138-13148.
- [99] Arslan I., Balcioglu I. A., Tuhkanen T., Bahnemann D., (2000), "H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C versus TiO<sub>2</sub>/UV-A Treatment for Reactive Dye Wastewater", *Journal of Environmental Engineering*, 126 (10), 903-911.
- [100] Legrini O., Oliveros E., Braun A., (1993), "Photochemical Processes for Water Treatment", *Chemical Reviews*, 93 (2), 671-698.
- [101] Thompson T. L., Yates Jr J. T., (2005), "TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysis: Surface Defects, Oxygen and Charge Transfer", *Topics in Catalysis*, 35 (3-4), 197-210.
- [102] Adewuyi Y. G., (2005), "Sonochemistry in Environmental Remediation. 2. Heterogeneous Sonophotocatalytic Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water", *Environmental Science & Technology*, 39 (22), 8557-8570.
- [103] Sánchez L., Peral J., Domènech X., (1998), "Aniline Degradation by Combined Photocatalysis and Ozonation", *Applied Catalysis B: Environmental*, 19 (1), 59-65.
- [104] Ilisz I., Dombi A., Mogyorósi K., Farkas A., Dékány I., (2002), "Removal of 2-Chlorophenol from Water by Adsorption Combined with TiO<sub>2</sub> Photocatalysis", *Applied Catalysis B: Environmental*, 39 (3), 247-256.

- [105] Yatmaz H., Akyol A., Bayramoglu M., (2004), "Kinetics of the Photocatalytic Decolorization of an Azo Reactive Dye in Aqueous ZnO Suspensions", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (19), 6035-6039.
- [106] Beltrán F. J., Rivas F. J., Gimeno O., (2005), "Comparison between Photocatalytic Ozonation and Other Oxidation Processes for the Removal of Phenols from Water", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80 (9), 973-984.
- [107] Cheng Y., Sun H., Jin W., Xu N., (2007), "Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol with Combustion Synthesized TiO<sub>2</sub> under Visible Light Irradiation", *Chemical Engineering Journal*, 128 (2-3), 127-133.
- [108] Nguyen T. V., Vigneswaran S., Ngo H. H., Kandasamy J., Choi H. C., (2008), "Arsenic Removal by Photo-Catalysis Hybrid System", *Separation and Purification Technology*, 61 (1), 44-50.
- [109] Sires I., Brillas, E., Oturan, M.A., Rodrigo, M.A., Panizza, M., (2014), "Electrochemical Advanced Oxidation Processes Today and Tomorrow", *Environmental Science Pollutant Resource*, 21, 8336-8367.
- [110] Cañizares P., Díaz M., Domínguez J. A., Lobato J., Rodrigo M. A., (2005), "Electrochemical Treatment of Diluted Cyanide Aqueous Wastes", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80 (5), 565-573.
- [111] Comninellis C., (1994), "Electrocatalysis in the Electrochemical Conversion/Combustion of Organic Pollutants for Waste Water Treatment", *Electrochimica Acta*, 39 (11-12), 1857-1862.
- [112] Vlyssides A. G., Loizidou M., Karlis P. K., Zorpas A. A., Papaioannou D., (1999), "Electrochemical Oxidation of a Textile Dye Wastewater Using a Pt/Ti Electrode", *Journal of Hazardous Materials*, 70 (1-2), 41-52.
- [113] Sirés I., Cabot P. L., Centellas F., Garrido J. A., Rodríguez R. M., Arias C., Brillas E., (2006), "Electrochemical Degradation of Clofibric Acid in Water by Anodic Oxidation", *Electrochimica Acta*, 52 (1), 75-85.
- [114] Boudreau J., Bejan D., Bunce N. J., (2010), "Competition between Electrochemical Advanced Oxidation and Electrochemical Hypochlorination of Acetaminophen at Boron-Doped Diamond and Ruthenium Dioxide Based Anodes", *Canadian Journal of Chemistry*, 88 (5), 418-425.
- [115] Murugananthan M., Latha S. S., Bhaskar Raju G., Yoshihara S., (2010), "Anodic Oxidation of Ketoprofen—An Anti-Inflammatory Drug Using Boron Doped Diamond and Platinum Electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, 180 (1-3), 753-758.

- [116] García-Montoya M. F., Gutiérrez-Granados S., Alatorre-Ordaz A., Galindo R., Ornelas R., Peralta-Hernández J. M., (2015), "Application of Electrochemical/BDD Process for the Treatment Wastewater Effluents Containing Pharmaceutical Compounds", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 238-243.
- [117] He Y., Huang W., Chen R., Zhang W., Lin H., Li H., (2015), "Anodic Oxidation of Aspirin on PbO<sub>2</sub>, BDD and Porous Ti/BDD Electrodes: Mechanism, Kinetics and Utilization Rate", *Separation and Purification Technology*, 156, 124-131.
- [118] Torres R. A., Pétrier C., Combet E., Carrier M., Pulgarin C., (2008), "Ultrasonic Cavitation Applied to the Treatment of Bisphenol A. Effect of Sonochemical Parameters and Analysis of BPA By-Products", *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (4), 605-611.
- [119] Villaroel E., Silva-Agredo J., Petrier C., Taborda G., Torres-Palma R. A., (2014), "Ultrasonic Degradation of Acetaminophen in Water: Effect of Sonochemical Parameters and Water Matrix", *Ultrasonics Sonochemistry*, 21 (5), 1763-1769.
- [120] Im J. K., Heo J., Boateng L. K., Her N., Flora J. R., Yoon J., Zoh K. D., Yoon Y., (2013), "Ultrasonic Degradation of Acetaminophen and Naproxen in the Presence of Single-Walled Carbon Nanotubes", *Journal of Hazardous Materials*, 254-255, 284-292.
- [121] Gogate P. R., Mujumdar S., Pandit A. B., (2003), "Sonochemical Reactors for Waste Water Treatment: Comparison Using Formic Acid Degradation as a Model Reaction", *Advances in Environmental Research*, 7 (2), 283-299.
- [122] Oztekin R., Sponza D. T., (2013), "Treatment of Wastewaters from the Olive Mill Industry by Sonication", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88 (2), 212-225.
- [123] Neppiras E. A., (1980), "Acoustic Cavitation", *Physics Reports*, 61 (3), 159-251.
- [124] Monnier H., Wilhelm A., Delmas H., (1999), "The Influence of Ultrasound on Micromixing in a Semi-Batch Reactor", *Chemical Engineering Science*, 54 (13), 2953-2961.
- [125] Mahamuni N. N., Adewuyi Y. G., (2010), "Advanced Oxidation Processes (AOPs) Involving Ultrasound for Waste Water Treatment: a Review with Emphasis on Cost Estimation", *Ultrasonics Sonochemistry*, 17 (6), 990-1003.
- [126] Gogate P. R., Pandit A. B., (2004), "A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions", *Advances in Environmental Research*, 8 (3-4), 501-551.

- [127] Koda S., Kimura T., Kondo T., Mitome H., (2003), "A Standard Method to Calibrate Sonochemical Efficiency of an Individual Reaction System", *Ultrasonics Sonochemistry*, 10 (3), 149-156.
- [128] Gogate P. R., Pandit A. B., (2004), "A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods", *Advances in Environmental Research*, 8 (3-4), 553-597.
- [129] Petrier C., Francony, A., (1997), "Ultrasonic Waste-Water Treatment: Incidence of Ultrasonic Frequency on the Rate of Phenol and Carbon Tetrachloride Degradation", *Ultrasonics Sonochemistry*, 4, 295-300.
- [130] An T., Gu H., Xiong Y., Chen W., Zhu X., Sheng G., Fu J., (2003), "Decolourization and COD Removal from Reactive Dye-Containing Wastewater Using Sonophotocatalytic Technology", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 78 (11), 1142-1148.
- [131] Garbellini G. S., Salazar-Banda G. R., Avaca L. A., (2010), "Effects of Ultrasound on the Degradation of Pentachlorophenol by Boron-Doped Diamond Electrodes", *Portugaliae Electrochimica Acta*, 28 (6), 405-415.
- [132] Esclapez M. D., Sáez V., Milán-Yáñez D., Tudela I., Louisnard O., González-García J., (2010), "Sonochemical Treatment of Water Polluted with Trichloroacetic Acid: From Sonovoltammetry to Pre-Pilot Plant Scale", *Ultrasonics Sonochemistry*, 17 (6), 1010-1020.
- [133] Monteagudo J. M., Durán A., Martín I. S., García S., (2014), "Ultrasound-Assisted Homogeneous Photocatalytic Degradation of Reactive Blue 4 in Aqueous Solution", *Applied Catalysis B: Environmental*, 152-153, 59-67.
- [134] AWWA-APHA-WEF, (1998), "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", American Water Works, American Public Health and Water Environment Association.
- [135] Martínez-Huitle C., Ferro S., De Battisti A., (2004), "Electrochemical Incineration of Oxalic Acid: Role of Electrode Material", *Electrochimica Acta*, 49 (22), 4027-4034.
- [136] Sopaj F., Rodrigo M. A., Oturan N., Podvorica F. I., Pinson J., Oturan M. A., (2015), "Influence of the Anode Materials on the Electrochemical Oxidation Efficiency. Application to Oxidative Degradation of the Pharmaceutical Amoxicillin", *Chemical Engineering Journal*, 262, 286-294.
- [137] Garbellini G. S., Salazar-Banda G. R., Avaca L. A., (2008), "Ultrasound Applications in Electrochemical Systems: Theoretical and Experimental Aspects", *Química Nova*, 31 (1), 123-133.
- [138] Park J.-S., Her N.-G., Yoon Y., (2011), "Sonochemical Degradation of Chlorinated Phenolic Compounds in Water: Effects of Physicochemical Properties of the Compounds on Degradation", *Water, Air, & Soil Pollution*, 215 (1-4), 585-593.

- [139] Hua I., Hoffmann M. R., (1997), "Optimization of Ultrasonic Irradiation as an Advanced Oxidation Technology", Environmental Science & Technology, 31 (8), 2237-2243.
- [140] Entezari M. H., Kruus P., (1996), "Effect of Frequency on Sonochemical Reactions II. Temperature and Intensity Effects", Ultrasonics Sonochemistry, 3 (1), 19-24.
- [141] Petrier C., Lamy M.-F., Francony A., Benahcene A., David B., Renaudin V., Gondrexon N., (1994), "Sonochemical Degradation of Phenol in Dilute Aqueous Solutions: Comparison of the Reaction Rates at 20 and 487 kHz", The Journal of Physical Chemistry, 98 (41), 10514-10520.
- [142] Web, (2016), "[http://www.tedas.gov.tr/#!tedas\\_tarifeler](http://www.tedas.gov.tr/#!tedas_tarifeler)", (Eriřim tarihi: 18/08/2016).



## ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Üsküdar'da doğmuştur. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamlamıştır. 2007-2012 yılları arasında Yıldız Teknik Üniversitesi (YTÜ) Kimya lisans bölümü bitirmiştir. 2010 yılında YTÜ Çevre Mühendisliği lisans bölümüne başlamış ve 2013 yılında mezun olmuştur. Aynı yıl Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü Çevre Teknolojileri Anabilim Dalında yüksek lisans programına başlamıştır. 2015 yılında Gebze Teknik Üniversitesi (GTÜ) Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisansa başlamıştır. Aynı yılın şubat ayından itibaren GTÜ'de Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başlamış ve hala görevine devam etmektedir.