

**BOR DOPLANMIŞ ELMAS ELEKTROTLAR
KULLANILARAK TETRASİKLİN
ANTİBİYOTİĞİNİN ELEKTROKİMYASAL
YÖNTEMLE DEGRADASYONU**

SELİN ALACA

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
MART – 2013**

**BOR DOPLANMIŞ ELMAS ELEKTROTLAR
KULLANILARAK TETRASİKLİN
ANTİBİYOTİĞİNİN ELEKTROKİMYASAL
YÖNTEMLE DEGRADASYONU**

SELİN ALACA

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Doç. Dr. Bahadır Kürşad KÖRBAHTİ**

**MERSİN
MART – 2013**

Selin ALACA tarafından Doç. Dr. Bahadır Kürşad KÖRBAHTİ danışmanlığında hazırlanan “Bor Döplanmış Elmas Elektrotlar Kullanılarak Tetrasiklin Antibiyotığının Elektrokimyasal Yöntemle Degradasyonu” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Ayla ÖZER

Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR

Doç. Dr. Bahadır Kürşad KÖRBAHTİ



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19/04/2013 tarih ve 2013.07/238 sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Doç. Dr. Mehmet KÜÇÜKASLAN
Enstitü Müdürü



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

BOR DOPLANMIŞ ELMAS ELEKTROTLAR KULLANILARAK TETRASİKLİN ANTİBİYOTİĞİNİN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE DEGRADASYONU

Selin ALACA

ÖZ

Son yıllarda antibiyotiklerin yaygın kullanımı, çevrede antibiyotik kalıntılarının tespit edilmesine ve antibiyotiklerin kirletici olarak tanımlanmasına neden olmuştur. Antibiyotik kalıntılarının insan sağlığı ve çevre üzerinde oluşturduğu riskleri ortadan kaldırmak amacıyla alternatif arıtım yöntemleri geliştirilmektedir. Bu çalışmada tetrasiklin antibiyotiğinin elektrokimyasal yöntemle degradasyonu, NaCl elektroliti varlığında, bor doplanmış elmas anot kullanılarak kesikli elektrokimyasal reaktörde araştırılmıştır. İşletim parametrelerinin etkileri, 4-20 mA/cm² akım yoğunluğu, 0-8 g/L elektrolit derişimi, 200-1000 mg/L tetrasiklin başlangıç derişimi ve 25-45°C reaksiyon sıcaklığı aralıklarında incelenmiştir. Optimum işletim koşulları cevap yüzey yöntemi (RSM) kullanılarak 618 mg/L tetrasiklin başlangıç derişimi, 3,6 g/L elektrolit derişimi, 13,4 mA/cm² akım yoğunluğu ve 36°C reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Tetrasiklin antibiyotiği içeren atıksuyun elektrokimyasal degradasyon reaksiyonunun kinetik çalışması tetrasiklin derişimi ve kimyasal oksijen ihtiyacı temelinde gerçekleştirilmiştir. Tetrasiklin derişimi temelinde reaksiyon derecesi 1, 36°C'de özgül reaksiyon hız sabiti 0,0515 dakika⁻¹, reaksiyon aktivasyon enerjisi 2,55 kJ/mol; kimyasal oksijen ihtiyacı derişimi temelinde reaksiyon derecesi 0,5, 36°C'de özgül reaksiyon hız sabiti 0,3581 mg^{0,5}L^{-0,5} dakika⁻¹, reaksiyon aktivasyon enerjisi 6,00 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Antibiyotik, Tetrasiklin, Elektrokimyasal Degradasyon, Bor Doplanmış Elmas Elektrot, Cevap Yüzey Yöntemi

Danışman: Doç. Dr. Bahadır Kürşad KÖRBAHTİ, Mersin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

ELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF TETRACYCLINE ANTIBIOTIC USING BORON DOPED DIAMOND ELECTRODE

Selin ALACA

ABSTRACT

In recent years, the widespread use of antibiotics caused to the detection of antibiotic residues in the environment and the identification of antibiotics as a pollutant. Alternative treatment methods are being developed in order to eliminate the risks of the antibiotics residues for human health and the environment. In this study, the electrochemical degradation of tetracycline antibiotic was investigated using boron doped diamond (BDD) anode in the presence of NaCl electrolyte in a batch electrochemical reactor. The influence of operating parameters such as current density, electrolyte concentration, initial tetracycline concentration, and reaction temperature were studied in the range of 4-20 mA/cm², 0-8 g/L, 200-1000 mg/L, and 25-45 °C, respectively. The optimum operating conditions were obtained using response surface methodology (RSM) such as 618 mg/L tetracycline concentration, 3.6 g/L electrolyte concentration, 13.4 mA/cm² current density and 36°C reaction temperature. The reaction kinetics for the electrochemical degradation of tetracycline antibiotics were evaluated at the optimized reaction conditions based on the chemical oxygen demand and tetracycline concentration. Based on tetracycline concentration, reaction order, specific reaction rate constant at 36°C reaction temperature, and the activation energy of the reaction were calculated as 1, 0.0515 min⁻¹, and 2.55 kJ/mol, respectively. Based on chemical oxygen demand, reaction order, specific reaction rate constant at 36°C reaction temperature, and the activation energy of the reaction were calculated as 0.5, 0.3581 mg^{0.5}L^{-0.5}min⁻¹, and 6.00 kJ/mol, respectively.

Key Words: Antibiotics, Tetracycline, Electrochemical Degradation, Boron Doped Diamond Electrode, Response Surface Methodology.

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

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgi, emek ve tecrübesiyle beni yönlendiren tez danışmanım değerli hocam Sayın Doç. Dr. Bahadır Kürşad KÖRBAHTI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Manevi desteklerini hep yanımda hissettiğim başta Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ayla ÖZER olmak üzere tüm saygı değer Kimya Mühendisliği Bölümü hocalarıma ve çok sevdiğim arkadaşlarım Selin Taşyürek, Arş. Gör. Öznur Sarıkcı ve Fulya Önalın'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve öğretileri ile yardımlarını esirgemeyen üniversitemiz Kimya Bölümü öğretim elemanlarından Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR'e, bu çalışmayı destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) ve Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (BAP) teşekkür ederim.

Ayrıca eğitim hayatım boyunca bugünlere gelmemde maddi ve manevi büyük katkıları olan Annem ve Babama, varlıklarıyla bana her zaman destek ve moral olan eşim Abdullah ve kızım Nazlı'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	2
2.1 ANTİBİYOTİKLER	2
2.1.1. Tetrasiklinler	4
2.2. ANTİBİYOTİK KALINTILARININ ÇEVRESEL ETKİLERİ.....	6
2.3. LİTERATÜRDE ANTİBİYOTİK KALINTILARININ ARITIM ÇALIŞMALARI.....	8
2.4. ELEKTROKİMYA VE ELEKTROKİMYA MÜHENDİSLİĞİ	12
2.4.1. Elektrokimyasal Reaktörler	13
2.4.2. Elektrokimyasal Reaksiyonlar	14
2.4.2.1. Elektrot reaksiyonları	15
2.4.2.2. Elektrolit reaksiyonları	18
2.4.3. Faraday Yasası ve Elektrokimyasal Parametreler.....	19
2.5. ELEKTROKİMYASAL ATIKSU ARITIM PROSESLERİ	21
2.6. CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ	25
3. MATERYAL ve YÖNTEM	28
3.1. DENEYLERİN PLANLANMASI.....	28
3.2. ELEKTROKİMYASAL REAKTÖR SİSTEMİ.....	28
3.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	30
3.4. ANALİZLER.....	31
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	33

4.1. İŞLETİM PARAMETRELERİNİN ETKİSİ.....	37
4.1.1. Başlangıç Derişiminin Etkisi	37
4.1.2. Elektrolit Derişiminin Etkisi.....	40
4.1.3. Akım Yoğunluğunun Etkisi.....	43
4.1.4. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi.....	47
4.2. İŞLETİM PARAMETRELERİNİN CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU.....	50
4.2.1. Tetrasiklin Giderimi Cevap Yüzey Modeli	50
4.2.2. Ara Ürün Derişimi Cevap Yüzey Modeli.....	55
4.2.3. Kimyasal Oksijen İhtiyacı Giderimi Cevap Yüzey Modeli.....	59
4.2.4. Enerji Tüketimi Cevap Yüzey Modeli	63
4.2. OPTİMUM İŞLETİM PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ.....	67
4.3. REAKSİYON KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ.....	74
4.3.1. Tetrasiklin Gideriminin Reaksiyon Kinetiği	74
4.3.2. Kimyasal Oksijen İhtiyacı Gideriminin Reaksiyon Kinetiği.....	76
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	79
KAYNAKLAR.....	81
ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ.....	91

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Bazı önemli tetrasiklin bileşiklerinin fonksiyonel grupları	5
Çizelge 2.2. Tetrasiklinlerin farmakolojik farklılıklarına göre sınıflandırılmaları	5
Çizelge 3.1. Deney tasarımı	28
Çizelge 4.1. Kesikli elektrokimyasal reaktör deney sonuçları	35
Çizelge 4.2. Tetrasiklin antibiyotiği içeren atıksuyun elektrokimyasal oksidasyonla arıtımının optimizasyonu için uygulanan kısıtlar	68
Çizelge 4.3. Tetrasiklin antibiyotiği içeren atıksuyun elektrokimyasal oksidasyonla arıtımında elde edilen optimizasyon çözümleri.....	69
Çizelge 4.4. Optimum işletim koşullarında gerçekleştirilen deney sonuçlarının RSM modeli ile karşılaştırılması	73
Çizelge 4.5. Literatürde farklı çalışmalar için elde edilen reaksiyon derecesi, hız sabiti ve aktivasyon enerjisi değerleri ile çalışmada belirlenen reaksiyon kinetiği değerlerin karşılaştırılması	78

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Etki mekanizmalarına göre antibiyotiklerin sınıflandırılması	4
Şekil 2.2. Bazı önemli tetrasiklin bileşiklerinin kimyasal yapısı	4
Şekil 2.3. Çevrede antibiyotik kalıntılarının kaynakları	6
Şekil 2.4. Antibiyotik direncinin oluşma mekanizması	7
Şekil 2.5. Elektrokimya mühendisliğinin çalışma alanları.....	13
Şekil 2.6. Elektrokimyasal proses.....	14
Şekil 2.7. Elektrot yüzeyinde elektrot reaksiyonlarının gerçekleşme aşamaları.....	15
Şekil 2.8. Organik kirleticilerin doğrudan ve dolaylı oksidasyonla giderimi	22
Şekil 2.9. Elektrokimyasal yöntemlerin sınıflandırılması.....	23
Şekil 2.10. Üç faktörlü merkezi kompozit deney tasarımı.....	26
Şekil 3.1. Kesikli elektrokimyasal reaktör sisteminin şematik görünümü.....	29
Şekil 3.2. Kesikli elektrokimyasal reaktör sistemi	30
Şekil 3.3. Kimyasal analizlerin uygulanması	31
Şekil 3.4. Shimadzu Prominence LC-20AD sıvı kromatografi cihazı	32
Şekil 4.1. Tetrasiklin ve ara ürün derişiminin HPLC analizi sonuçları (<i>t</i> :0,1,2,3,4,5 dakika; tetrasiklin derişimi 600 mg/L; elektrolit derişimi 4 g/L; akım yoğunluğu 12 mA/cm ² ; reaksiyon sıcaklığı 35 °C).....	33
Şekil 4.2. Tetrasiklin başlangıç derişiminin tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi .	37
Şekil 4.3. Tetrasiklin başlangıç derişiminin ara ürün derişimi üzerindeki etkisi	38
Şekil 4.4. Tetrasiklin başlangıç derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi.....	38
Şekil 4.5. Tetrasiklin başlangıç derişiminin pH üzerindeki etkisi.....	39
Şekil 4.6. Tetrasiklin başlangıç derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi	40
Şekil 4.7. Elektrolit derişiminin tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi	41
Şekil 4.8. Elektrolit derişiminin ara ürün derişimi üzerindeki etkisi	41
Şekil 4.9. Elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi	42

Şekil 4.10. Elektrolit derişiminin pH üzerindeki etkisi.....	42
Şekil 4.11. Elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi.....	43
Şekil 4.12. Akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi.....	44
Şekil 4.13. Akım yoğunluğunun ürün derişimi üzerindeki etkisi.....	45
Şekil 4.14. Akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi.....	46
Şekil 4.15. Akım yoğunluğunun pH üzerindeki etkisi etkisi	46
Şekil 4.16. Akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi etkisi.....	47
Şekil 4.17. Reaksiyon sıcaklığının tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi.....	48
Şekil 4.18. Reaksiyon sıcaklığının ara ürün derişimi üzerindeki etkisi.....	48
Şekil 4.19. Reaksiyon sıcaklığının KOİ giderimi üzerindeki etkisi	49
Şekil 4.20. Reaksiyon sıcaklığının pH üzerindeki etkisi	49
Şekil 4.21. Reaksiyon sıcaklığının enerji tüketimi üzerine etkisi.....	50
Şekil 4.22. Deneysel ve hesaplanan tetrasiklin giderimi ($R^2=0,7547$, $R^2_{adj}=0,6054$, <i>uygunluk duyarlılığı</i> =9,649).....	51
Şekil 4.23. Tetrasiklin gideriminin normal % olasılık değerlerinin iç studentized artık değerlerine karşı grafiğı.....	52
Şekil 4.24. Tetrasiklin giderimi için iç studentized artık değerleri	52
Şekil 4.25. Tetrasiklin giderimi için dış studentized artık değerleri.....	53
Şekil 4.26. Reaksiyon sıcaklığı ve akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi (<i>Tetrasiklin derişimi: 600mg/L; elektrolit derişimi 4g/L</i>)	53
Şekil 4.27. Elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi (<i>Tetrasiklin derişimi: 600mg/L;reaksiyon sıcaklığı:35°C</i>).....	54
Şekil 4.28. Tetrasiklin derişimi ve akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi (<i>Elektrolit derişimi: 4 g/L;reaksiyon sıcaklığı: 35°C</i>).....	54
Şekil 4.29. Deneysel ve hesaplanan ara ürün derişimleri ($R^2=0,8311$, $R^2_{adj}= 0,7282$ ve <i>uygunluk duyarlılığı</i> =13,322).....	55
Şekil 4.30. Ara ürün gideriminin normal % olasılık değerlerinin iç studentized artık değerlerine karşı grafiğı	56
Şekil 4.31. Ara ürün derişimi için iç studentized artık değerleri.....	56

Şekil 4.32. Ara ürün derişimi için dış studentized artık değerleri	57
Şekil 4.33. Reaksiyon sıcaklığı ve akım yoğunluğunun ara ürün derişimi üzerindeki etkisi (<i>Tetrasiklin derişimi: 600mg/L; elektrolit derişimi 4g/L</i>)	57
Şekil 4.34. Elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun ara ürün derişimi üzerindeki etkisi (<i>Tetrasiklin derişimi: 600mg/L;reaksiyon sıcaklığı:35°C</i>)	58
Şekil 4.35. Tetrasiklin derişimi ve akım yoğunluğunun ara ürün derişimi üzerindeki etkisi (<i>Elektrolit derişimi: 4 g/L;reaksiyon sıcaklığı:35°C</i>).....	58
Şekil 4.36. Deneysel ve hesaplanan kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi ($R^2=0,7699$, $R^2_{adj}=0,6299$, <i>uygunluk duyarlılığı=10,102</i>).....	59
Şekil 4.37. Kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin normal % olasılık değerlerinin iç studentized artık değerlerine karşı grafiği.....	60
Şekil 4.38. Kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için iç studentized artık değerleri..	60
Şekil 4.39. Kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için dış studentized artık değerleri	61
Şekil 4.40. Reaksiyon sıcaklığı ve akım yoğunluğunun kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerindeki etkisi(<i>Tetrasiklin derişimi: 600mg/L;elektrolit derişimi 4g/L</i>)	61
Şekil 4.41. Elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerindeki etkisi(<i>Tetrasiklin derişimi: 600mg/L;reaksiyon sıcaklığı:35°C</i>)	62
Şekil 4.42. Tetrasiklin derişimi ve akım yoğunluğunun kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerindeki etkisi (<i>Elektrolit derişimi: 4 g/L;reaksiyon sıcaklığı:35°C</i>)	62
Şekil 4.43. Deneysel ve hesaplanan enerji tüketimleri ($R^2=0,7880$, $R^2_{adj}=0,6590$ ve <i>uygunluk duyarlılığı=10,425</i>)	63
Şekil 4.44. Enerji tüketiminin normal % olasılık değerlerinin iç studentized artık değerlerine karşı grafiği	64
Şekil 4.45. Enerji tüketimi için iç studentized artık değerleri.....	64
Şekil 4.46. Enerji tüketimi için dış studentized artık değerleri	65
Şekil 4.47. Reaksiyon sıcaklığı ve akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi (<i>Tetrasiklin derişimi: 600mg/L; elektrolit derişimi 4g/L</i>)	65
Şekil 4.48. Elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi (<i>Tetrasiklin derişimi: 600mg/L;reaksiyon sıcaklığı:35°C</i>).....	66

Şekil 4.49. Tetrasiklin derişimi ve akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi (Elektrolit derişimi: 4 g/L;reaksiyon sıcaklığı:35°C).....	66
Şekil 4.50. Optimum işletim koşullarında tetrasiklinin gideriminin incelenmesi (Tetrasiklin başlangıç derişimi: 618 mg/L; NaCl derişimi: 3,6 g/L; akım yoğunluğu: 13,4 mA/cm ² ; sıcaklık: 36°C)	71
Şekil 4.51. Optimum işletim koşullarında ara ürünlerin değişiminin incelenmesi (Tetrasiklin başlangıç derişimi: 618 mg/L; NaCl derişimi: 3,6 g/L; akım yoğunluğu: 13,4 mA/cm ² ; sıcaklık: 36°C).....	71
Şekil 4.52. Optimum işletim koşullarında kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin incelenmesi (Tetrasiklin başlangıç derişimi: 618 mg/L; NaCl derişimi: 3,6 g/L; akım yoğunluğu: 13,4 mA/cm ² ; sıcaklık: 36°C).....	72
Şekil 4.53. Optimum işletim koşullarında pH değişiminin incelenmesi (Tetrasiklin başlangıç derişimi: 618 mg/L; NaCl derişimi: 3,6 g/L; akım yoğunluğu: 13,4 mA/cm ² ; sıcaklık: 36°C)	73
Şekil 4.54. Tetrasiklin gideriminin reaksiyon derecesinin belirlenmesi.....	75
Şekil 4.55. Tetrasiklin giderimi için elde edilen reaksiyon kinetiği modelinin deney verileri ile karşılaştırılması.....	75
Şekil 4.56. Tetrasiklin gideriminin aktivasyon enerjisinin belirlenmesi	76
Şekil 4.57. KOİ gideriminin reaksiyon derecesinin belirlenmesi.....	77
Şekil 4.58. KOİ giderimi için elde edilen reaksiyon kinetiği modelinin deney verileri ile karşılaştırılması.....	78
Şekil 4.59. KOİ gideriminin aktivasyon enerjisinin belirlenmesi	78

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Arrhenius sabiti (dakika^{-1} , $\text{mg}^{0,5}/\text{L}^{0,5}\text{dakika}^{-1}$)
a	Spesifik elektrot yüzeyi
BDD	Bor doplanmış elmas
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı (mg/L , g/L)
ÇOK	Çözünmüş organik karbon (mg/L , g/L)
E_a	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
F	Faraday sabiti (96487 Coulomb/mol)
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
i	Akım şiddeti (A)
i_{lim}	Limit akım yoğunluğu (mA/cm^2)
j	Akım yoğunluğu (mA/cm^2)
k	Özgül reaksiyon hız sabiti (dakika^{-1} , $\text{mg}^{0,5}/\text{L}^{0,5}\text{dakika}^{-1}$)
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L , g/L)
kWh	Kilowatt-saat
L	Litre
mA	Miliamper
mg	Miligram
R	Gaz sabiti (8.314 J/mol K)
R^2	Regresyon katsayısı
RSM	Cevap yüzey yöntemi
t	Reaksiyon süresi (dakika)
T	Reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
TOK	Toplam organik karbon (mg/L , g/L)
V	Volt
V_m	Ortalama potansiyel farkı (V)
V_R	Reaksiyon hacmi (L)
μg	Mikrogram

1. GİRİŞ

Antibiyotikler, farklı fizikokimyasal ve biyolojik özelliklerinden dolayı kompleks moleküllerdir [1]. Günümüz ilaç sektörünün önemli bir grubu olan antibiyotiklerin yaygın kullanımı, son yıllarda çevrede antibiyotik kalıntılarının tespit edilmesine ve antibiyotiklerin kirletici olarak tanımlanmasına neden olmuştur [2]. Antibiyotiklerin çevrede yüksek derişimlerde bulunması ekolojik dengenin bozulmasına neden olurken, düşük derişimlerde bulunması ise patojen bakterilerin antibiyotik direnci kazanmasına neden olmaktadır [3].

Antibiyotiklerin bir kısmı vücuttan atılmadan önce büyük ölçüde metabolize olurken; bir kısmı sadece orta ve zayıf düzeyde metabolize olduklarından tamamen bozulmadan vücuttan atılırlar [1]. Tetrasiklin antibiyotiklerinin tamamı sindirim sisteminden emilirler. Tetrasiklinin vücuttan boşaltım oranı % 70 ile % 90 arasında değişir ve farklı tetrasiklinler için değişen oranlarda % 10-50 kadarı idrarla, % 10-40 kadarı dışkıyla ve bir kısmı ise safrayla dışarı atılır [3]. Boşaltım yolu ile çevreye atılan antibiyotikler kanalizasyon şebekesine girer ve atıksu arıtma tesislerine kadar ulaşırlar [2].

Biyolojik arıtma tesisleri çıkışında $\mu\text{g/L}$ ve ng/L boyutlarında antibiyotik kalıntılara rastlanması geleneksel arıtma yöntemlerinin antibiyotik gideriminde yetersiz kaldığını göstermektedir [4]. Literatürde antibiyotiklerin uzaklaştırılması ya da parçalanması için biyolojik, kimyasal ve fizikokimyasal arıtma yönteminin dışında ileri oksidasyon prosesleri, adsorbsiyon, membran prosesleri ve birkaç prosesin birlikte kullanıldığı kombine prosesler kullanılan başlıca proseslerdir [2]. Elektrokimyasal oksidasyon antibiyotikler gibi degradasyona dirençli organik kirleticilerin giderilmesinde yeni bir yöntem olarak kullanılmaktadır [5].

Bu çalışmanın amacı, tetrasiklin antibiyotiğinin elektrokimyasal oksidasyonla arıtımının araştırılmasıdır. Tetrasiklin başlangıç derişimi, akım yoğunluğu, elektrolit derişimi ve reaksiyon sıcaklığı işletim parametrelerinin elektrokimyasal oksidasyon üzerine etkisi incelenerek arıtım koşulları cevap yüzey yöntemi uygulanarak optimize edilmiştir. Optimum koşullarda tetrasiklin giderimi, ara ürün derişimi, KOİ giderimi ve pH derişimi incelenmiştir. Elektrokimyasal oksidasyon için reaksiyon kinetiği optimum işletim parametrelerinde belirlenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 ANTİBİYOTİKLER

Bakteriler ve mantarlar tarafından sentezlenen, diğer mikroorganizmaları öldüren veya üremelerini engelleyen maddelere antibiyotik denilmektedir [6]. Antibiyotikler çok küçük dozlarda verildiğinde bile enfeksiyonların tedavisinde oldukça başarılı biçimde uygulanmaktadır [7,8].

Mikrobiyoloji bilimi, 19. yüzyılın son çeyreği ile 20. yüzyılın ilk çeyreğinde hızlı bir atılım sergilemiş, hastalıkları oluşturan mikroorganizmaları saptayacak tanı ve üretim tekniklerinde büyük ilerlemeler sağlamıştır. Pasteur ve Joubert 1877 yılında, havadaki bakterilerle kirlenmiş insan idrarında üreyemeyen şarbon basillerinin steril idrarda kolayca üreyebildiklerini gözlemleyerek, mikroorganizmaların tedavide yararlanılabilecek bir potansiyele sahip olabileceği konusunda ilk umut ışıklarını oluşturmuşlardır. 1928 yılında stafilokok varyantları üzerinde çalışmakta olan Alexander Fleming, bir kültür ortamına havadan bulaşmış küf mantarı kolonisi çevresinde stafilokokların üreyemediklerini, tersine öldüklerini saptayarak antibiyotik çağını açan penisilini bulmuştur [9].

Penisilin ve diğer antibiyotiklerin hastalıkların tedavisinde gösterdiği başarı, bu ilaçların yaygın kullanımına yol açmıştır. Antibiyotiklerin insanlarda görülen enfeksiyonların tedavisinde kullanımının yanı sıra, veteriner hekimlikte hayvan sağlığının korunması ve hayvancılıkta et, süt, yumurta veriminin artırılması amacı ile de kullanılması, antibiyotikleri günümüz ilaç sektöründe önemli bir grubu haline getirmiştir [3]. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda bulunan 40000'in üstünde antibiyotik türünden sadece 80 kadarı tedavi amaçlı kullanılmaktadır. Antibiyotiklerin yapıları çeşitlilik gösterdiğinden antibiyotikleri çeşitli kriterlere göre sınıflandırmak mümkündür ancak her grubun üyeleri birbirleri ile benzerlik gösterir [10].

Antibiyotikler;

- Hedef hücreye etkilerine göre,
- Etki mekanizmalarına göre,

- Etki gösterdiği mikroorganizma grubuna göre,
- Etki spektrumuna göre,
- İmmunmodülatör etkilerine göre sınıflandırılabilir [8]

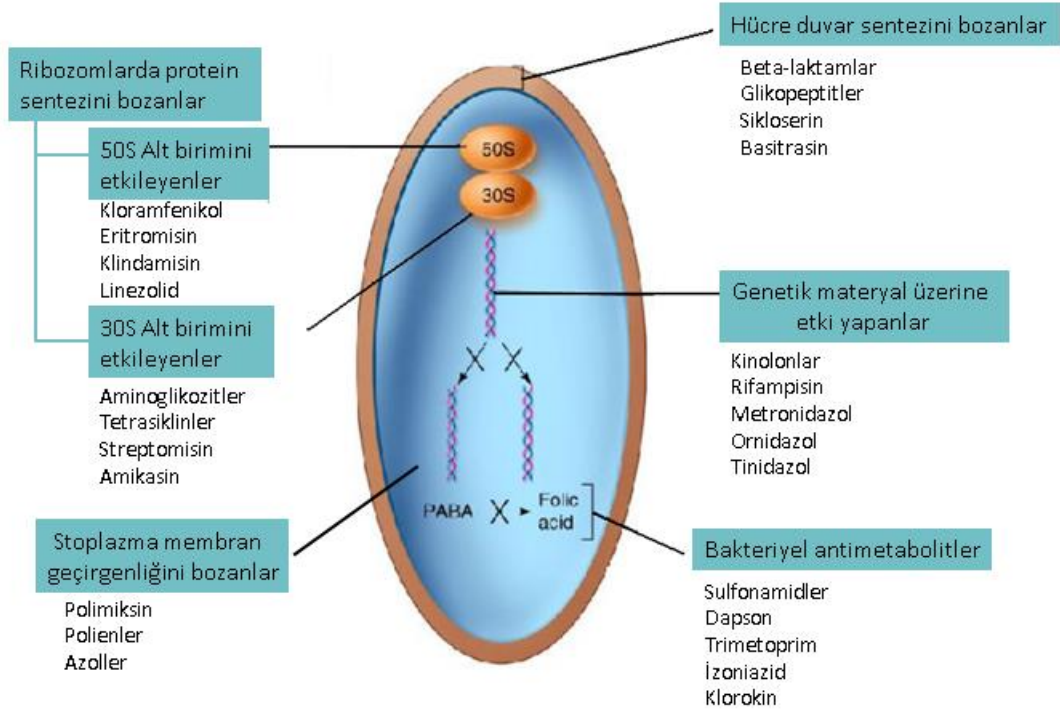
Antibiyotikler hedef hücreye etkilerine göre bakteriyostatikler ve bakterisidler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bakteriyostatikler, bakteri hücrelerinin gelişmesini veya üremesini önlerler. Gelişmesi ve üremesi duran bakteriler, vücudun savunma mekanizmaları tarafından kolaylıkla yok edilirler. Bakterisidler ise bakteri hücrelerini dolaysız olarak yok ederler [11].

Antibiyotikler etki mekanizmalarına göre sınıflandırılabilirler:

1. Bakteri hücre duvar sentezini bozan ve likit enzimleri aktive edenler,
2. Sitoplazma membran geçirgenliğini bozanlar,
3. Ribozomlarda protein sentezini bozanlar,
4. Bakteri genetik materyali üzerine etki yapanlar,
5. Bakteriyel antimetabolitler [11].

Etki mekanizmalarına göre antibiyotiklerin sınıflandırılması Şekil 2.1' de görülmektedir.

Antibiyotikler etki gösterdiği mikroorganizma grubuna göre antibakteriyel, antiviral, antifungal, antiparaziter ve antimikobakteriyel olarak sınıflandırılırken; etki spektrumuna göre dar spektrumlu, orta derecede geniş spektrumlu ve geniş spektrumlu olarak sınıflandırılırlar. İmmünmodülatör etkilerine göre ise konak immün savunmasına belirgin etkileri olmayanlar, immün sistemle sinerjik davrananlar, immün fonksiyonları deprese edenler, immün fonksiyonları şiddetlendirenler şeklinde sınıflandırılırlar.

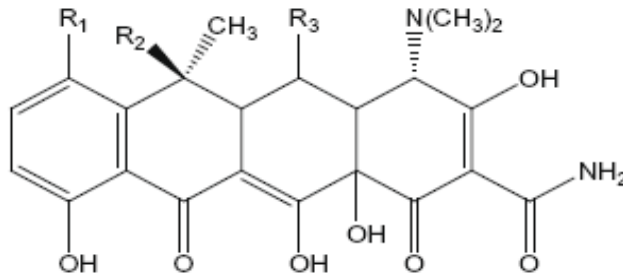


Şekil 2.1. Etki mekanizmalarına göre antibiyotiklerin sınıflandırılması [7]

2.1.1 Tetrasiklinler

1948 yılında, Benjamin M. Duggar'ın mantarlar üzerinde yaptığı çalışma sırasında tetrasiklin antibiyotiklerinin ilk üyesini keşfetmesi ile birlikte başlayan çalışmalar önce tetrasiklinin katalitik dehidrasyonla elde edilmesine ardından ise streptomyces türünden doğal olarak elde edilmesine olanak sağlamıştır [9].

Tetrasiklinler, dört halkalı hidronaftasen çekirdeğinden yapıldırlar; çekirdeğin 5.,6.,7. pozisyonlarında farklılıklar farmakokinetik özellikleri belirler [12].



Şekil 2.2. Bazı önemli tetrasiklin bileşiklerinin kimyasal yapısı [12]

Çizelge 2.1. Bazı önemli tetrasiklin bileşiklerinin fonksiyonel grupları

Fonksiyonel Grup Bileşik	R ₁	R ₂	R ₃
Tetrasiklin	H	OH	H
Klortetrasiklin	Cl	OH	H
Oksitetrasiklin	H	OH	OH
Doksisiklin	H	H	OH

Geniş spektrumlu antibiyotik grubundan olan tetrasiklinler, gram pozitiflere (*stafilokok*, *pnömokok* ve diğer *streptokoklar*), gram negatiflere (*Neisseria gonorrhoeae*, *N.meningitidis*, *Escherichia coli*-toplum kökenleri-, *Brucella spp*, *Burkholderia pseudomallei*, *Vibrio spp*, *Haemophilus influenzae*), anaerob bakterilere (*Actinomyces spp*, *Bacteroides spp*), atipik mikobakterilere (*M.marinum*), *spiroketlere*, *rickettsia*, *chlamydia*, *mycoplasma* bakterilerin L şekilleri ve bazı protozoonlara (*Entamoeba histolytica*, *Plasmodium*) kadar geniş bir mikroorganizma yelpazesine karşı değişik düzeylerde antimikrobik etki göstermektedir [13].

Çizelge 2.2. Tetrasiklinlerin farmakolojik farklılıklarına göre sınıflandırılmaları [9]

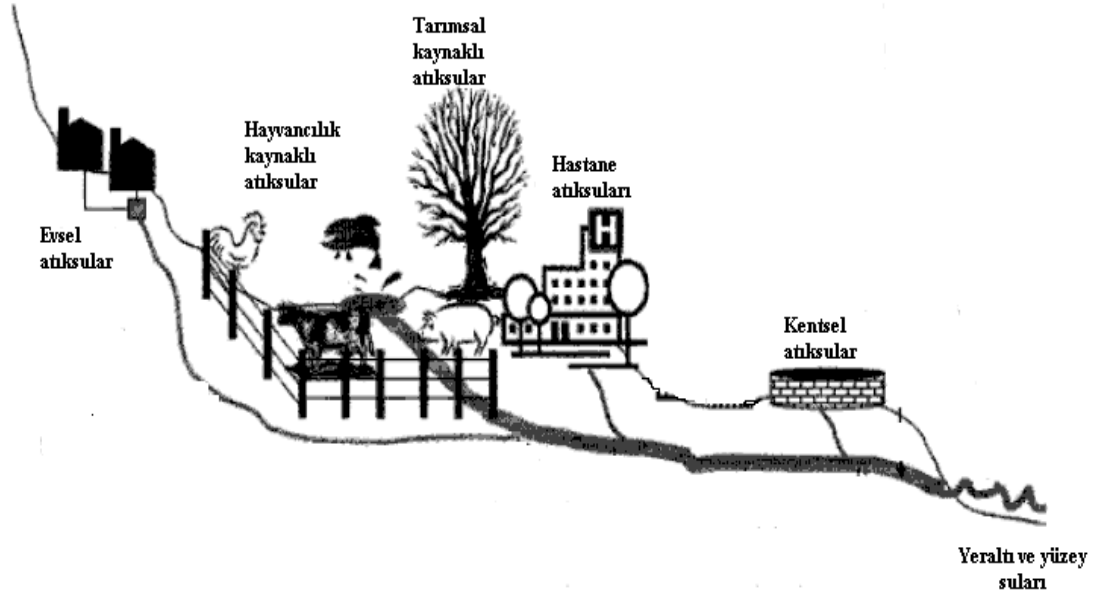
Kısa Süre Etkili Tetrasiklinler	Orta Süre Etkili Tetrasiklinler	Uzun Süre Etkili Tetrasiklinler
Tetrasiklin Oksitetrasiklin	Demetilklortetrasiklin Metasiklin	Doksisiklin Minosiklin

Tetrasiklinler, hedef hücreye etkilerine göre bakteriyostatikler grubuna girerken, etki mekanizmalarına göre ribozomlarda protein sentezini bozanlar grubuna girerler. Tetrasiklinler çok yoğun ortamdan az yoğun ortama doğru porin adı verilen içi su dolu protein kanalcıklarından geçerek bakteriye girerler, bakterinin 30S ribozom alt ünitesine geri dönüşümlü olarak bağlanırlar, aminoasil tRNA'nın mRNA-ribozom kompleksi üzerindeki akseptör noktasına bağlanmasını bloke ederler. Uzayan peptit zincirine yeni aminoasit eklenemez ve protein sentezi durur. Tetrasiklinlere karşı sağlanan direnç hücre içi ilaç birikimi azalması, hedef

mikroorganizmanın duyarlılığının azalması, tetrasiklinlerin enzimatik olarak inaktivasyonu şeklinde gerçekleşebilmektedir [9].

2.2.ANTİBİYOTİK KALINTILARININ ÇEVRESEL ETKİLERİ

Antibiyotiklerin bir kısmı vücuttan atılmadan önce büyük ölçüde metabolize olurken; bir kısmı sadece orta ve zayıf düzeyde metabolize olduklarından tamamen bozulmadan vücuttan atılırlar [1]. Tetrasiklin antibiyotiklerinin tamamı sindirim sisteminden emilirler. Tetrasiklinin vücuttan boşaltım oranı % 70 ile % 90 arasında değişir ve farklı tetrasiklinler için değişen oranlarda % 10-50 kadarı idrarla, % 10-40 kadarı dışkıyla ve bir kısmı ise safrayla dışarı atılır [5]. Boşaltım yolu ile çevreye atılan antibiyotikler kanalizasyon şebekesine girer ve atıksu arıtma tesislerine kadar ulaşırlar [2].

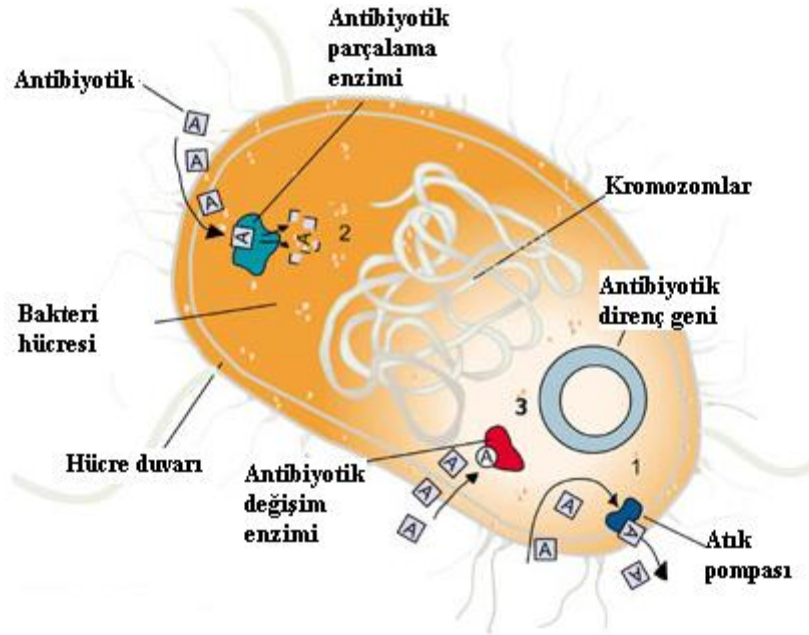


Şekil 2.3. Çevrede antibiyotik kalıntılarının kaynakları [16]

Antimikrobiyal özelliklerinden dolayı insan ve hayvan hastalıklarının tedavisinde yoğun olarak kullanılan tetrasiklin antibiyotikleri, tarım ve hayvancılıkta da büyüme ajanı olarak kullanılırlar. Antibiyotikler tarımda gübre olarak kullanıldıklarında, önce toprağı kirletirler, ardından akıntı veya süzüntü suyu ile

yüzey ve yeraltı suyuna geçebilirler [14]. Doğrudan kanalizasyon şebekesine ya da depolama alanlarına deşarj edilen son kullanma tarihi geçmiş veya kullanılmamış ilaçlar ile üretimden kaynaklanan atıklar ya da üretim veya dağıtım sırasında yanlışlıkla dökülen atıklar da kontaminasyonun önemli noktaları olarak kabul edilirler [2]. Genel olarak mikrobiyolojik kirlilik olarak nitelendirilen hastane atıksuları, son zamanlarda antibiyotikler gibi ilaç kalıntıları bulundurması nedeniyle sucul çevre kirliliğinin önemli bir kaynağı olmaktadır [15]. Şekil 2.3 çevrede antibiyotik kalıntılarının kaynaklarını belirtmektedir.

Antibiyotiklerin çevrede yüksek derişimde bulunması mikroorganizmalar üzerinde toksik etkiye neden olarak ekolojik dengenin bozulmasına, düşük derişimde bulunması patojen ve patojen olmayan bakterilerin direnç kazanmasına neden olabilmektedir [3]. Birçok bilim insanı son yıllarda antibiyotik direnç bakterilerini oluşumunda gözlenen önemli artışın sebebinin antibiyotik kullanımı olduğunu düşünmektedir [17]. Antibiyotiklere karşı oluşan direnç günümüzde insanlığı tehdit edecek düzeyde çok önemli bir sorun haline gelmiştir [18].



Şekil 2.4. Antibiyotik direncinin oluşma mekanizması [19]

Hastalığa neden olan mikroorganizmaların zaman içinde antibiyotiklerden etkilenmemesi veya daha az etkilenmesine direnç denmektedir. Direnç gelişimi iki türlü gerçekleşmektedir:

1. Patojen mikroorganizmanın, antibiyotiğin yeterli derişiminde bile kalıtsal olarak etkilenmemesi olarak ifade edilen doğal direnç.
2. Sonradan kazanılan direnç [18].

Şekil 2.4' de antibiyotik direncinin oluşum mekanizmaları görülmektedir.

2.3.LİTERATÜRDE ANTİBİYOTİK KALINTILARININ GİDERİM ÇALIŞMALARI

Dünya çapında sucul ortamda antibiyotik kalıntılarının tespit edilmesi biyolojik, kimyasal ve fizikokimyasal arıtım yöntemlerinin su ve atıksulardan antibiyotik giderilmesinde etkisiz kaldığını göstermektedir. Bu nedenle antibiyotikler gibi ilaç kalıntılarının insan sağlığı ve çevre üzerinde oluşturduğu riskleri ortadan kaldırmak ve bu maddelerin suda oluşturduğu kirliliği önlemek amacıyla alternatif arıtım yöntemleri geliştirilmektedir [10]. Literatürde antibiyotiklerin uzaklaştırılması ya da parçalanması için biyolojik, kimyasal ve fizikokimyasal arıtma yönteminin dışında ileri oksidasyon prosesleri, adsorbsiyon, membran prosesleri ve birkaç prosesin birlikte kullanıldığı kombine prosesler kullanılan başlıca proseslerdir [2].

Elmolla ve Chaudhuri [17], yarı sentetik penisilin grubu antibiyotiklerden amoksisilin, ampisilin ve kloksasilin antibiyotiklerinin sulu çözeltilerinin foto-Fenton prosesi ile degradasyonunu incelemişlerdir. Fenton prosesi demir iyonunun hidroksil radikalleri meydana getirmek üzere H_2O_2 ile reaksiyonudur. Foto-Fenton prosesinde ise ortamda bulunan UV ışık hidroksil radikallerinin üretimini hızlandırdığından prosesin verimi de artmaktadır. Çalışmada $H_2O_2/KOİ$ molar oranı, H_2O_2/Fe^{+2} molar oranı, pH ve ışık süresi işletim koşullarının antibiyotik degradasyonu üzerindeki etkileri incelenmiş ve optimum koşullar sırasıyla 104, 105 ve 103 mg/L amoksisilin, ampisilin ve kloksasilin başlangıç derişimlerinde, 1:5 $H_2O_2/KOİ$ molar oranı, 20 H_2O_2/Fe^{+2} molar oranı ve pH 3 olarak belirlenmiştir. Amoksisilin, ampisilin ve kloksasilin antibiyotiklerinin degradasyonu bu koşullar altında 2 dakikanın sonunda tamamlanmıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), çözülmüş organik karbon (ÇOK)

ve biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ₅) analizleri ile optimum koşullarda 50 dakika sonunda KOİ'nin 520 mg/L'den 100 mg/L'ye düştüğü BOİ₅'nin ise 0 mg/L'den 40 mg/L'ye arttığı ve % 58,4 ÇOK gideriminin sağlandığı belirlenmiştir.

Wan vd. [20], tarçın tohumları üzerine tetrasiklin ve kadmiyumun adsorbsiyonunu ve desorbsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada tetrasiklinin adsorbsiyonu üzerine ortamdaki kadmiyum iyonlarının etkisi ve kadmiyum iyonlarının adsorbsiyonu üzerine ortamdaki tetrasiklinin etkisi incelenmiş olup, kadmiyum iyonlarının ve tetrasiklinin ortamda beraber bulunması halinde birbirlerinin adsorbsiyon ve desorbsiyon verimlerine olumlu etki ettikleri gözlemlenmiştir. Tetrasiklin adsorbsiyonu ile ilgili çizilen adsorbsiyon izotermlerinin R² değerleri ortamda kadmiyum iyonlarının olmadığı durumda 0,988, ortama 10 g/L kadmiyum ilavesi ile 0,999 olduğu hesaplanmıştır.

Wang ve Zhang [5], pH, tuzluluk seviyesi ve sıcaklıkta tetrasiklinin deniz suyundan kil ve deniz tortusuna adsorbsiyonunu incelemişler ve adsorbsiyon izoterminin Freundlich izoterm modeline uyduğunu gözlemlemişlerdir. Kaolin kili, montmorillonit kili, tortu kili ve deniz tortusu için izotermilerin R² değerleri sırasıyla 0,771, 0,760, 0,990 ve 0,879 olarak hesaplanmıştır.

Vu vd. [21], farklı oranlarda lantan emdirilmiş gözenekli silika materyaller üzerine tetrasiklinin adsorbsiyonunu inceledikleri çalışmada, en yüksek adsorbsiyon kapasitesinin 303,3 mg/g ile % 10 lantan emdirilmiş silika materyallerde gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Vasconcelos vd. [22], Santa Maria Üniversite Hastanesinin acil ünitesinden alınan ve siprofloksasin derişimi 32 µg/L ile 99 µg/L arasında değişen atıksuyun ışık ve ozon bazlı ileri oksidasyon yöntemi ile arıtımını incelemişlerdir. Deneysel çalışmalar ışık indüklenmiş oksidasyon prosesinin yavaş olduğunu ve antibiyotiğin tamamının parçalanmasının 300 dakika aldığını göstermiştir. Antibiyotiğin parçalanması için heterojen kataliz ile bu süre 60 dakikaya düşerken; ozonlama prosesinde 30 dakikanın yeterli olduğu görülmüştür.

Abellan vd. [23], trimetaprim ve sülfametaksazol antibiyotiklerinin TiO₂ süspansiyonu ile fotokatalitik degradasyonunu inceledikleri çalışmada katalizör miktarını 0,1 ile 2 g/L TiO₂ arasında değiştirmişlerdir. Reaksiyon hızına TiO₂ miktarının önemli bir etkisinin olduğu gözlenirken, optimum katalizör miktarları

sülfametaksazol için 0,5-1,0 g/L; trimetaprim için 0,2-0,5 TiO₂ g/L TiO₂ aralığında belirlenmiştir.

Bel vd. [24], siprofloksasin antibiyotiğinin sıvı içerisinde kavitasyon mekanizmasına dayanan sonoliz prosesi ile arıtımını incelemişlerdir. 520 kHz ve 92 W/L de gerçekleşen sonoliz prosesinde pH 3, 7 ve 10'da arıtmalar karşılaştırıldığında 120 dakikalık ışınım sonucunda BOİ/KOİ oranlarının biyodegrade edilebilirliğinin bir ölçüsü olarak 0,06'dan sırasıyla 0,60'a, 0,17'ye ve 0,18'e yükseldiği belirlenmiştir. reaksiyon hız sabitlerinin ise 0,021, 0,0058 ve 0,0069 1/dak olarak belirlendiği görülmüştür.

Dalmazio vd. [25], tetrasiklin hidroklorür sulu çözeltisinin ozon ile degradasyonunu incelemişlerdir. Çalışmada, tetrasiklin hidroklorür sulu çözeltisi (200 mL, 2×10^{-4} mol/L, pH = 3) içerisinde ozon bulunan hava akımıyla sürekli olarak kabarcıklandırmıştır. Gerçekleştirilen çalışmada, tetrasiklinin O₃ ile çok kolay reaksiyon vererek parçalandığı HPLC, UV-Vis ve TOK analiziyle de doğrulanmıştır.

Gartiser vd. [10], Zahn-Wellens testi ve CO₂ değişim testlerine dayanarak tasarladıkları bir sistemle 17 antibiyotik çeşidinin doğal yöntemlerle biodegrade edilebilirliğini incelemişlerdir. Araştırmacılar sadece Penisilin G antibiyotiğinin degradasyonunun 28 gün sonunda, teorik CO₂ miktarına göre % 78-87 oranına ulaştığı gözlemlenmiştir. Diğer antibiyotiklerden amoksisilin, imipenem ve nistatinin degradasyonunun % 20'nin üzerinde gerçekleştiği belirlenmiştir.

Yalap ve Balcıoğlu [3], bir tetrasiklin grubu antibiyotiği olan oksitetrasiklinin fotokatalitik oksidasyon prosesi ile giderimini farklı reaksiyon koşullarında araştırmış ve antibiyotik derişiminin, pH'nin ve hidrojen peroksit derişiminin oksidasyon verimine etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada 0.1 mM antibiyotik, ozon oksidasyonu ile birkaç dakika reaksiyon süresinde tamamen giderilirken, fotokatalitik oksidasyon prosesi ile 60 dakika reaksiyon süresi sonunda giderimin gerçekleştiği görülmüştür. Çalışma kapsamında suda bulunması muhtemel kalsiyum (Ca²⁺), bikarbonat (HCO₃⁻), nitrat (NO₃⁻) fosfat (PO₄³⁻), sülfat (SO₄²⁻), klorür (Cl⁻) iyonlarının yanı sıra doğal sularda bulunan organik madde derişiminin de arıtım verimine etkileri incelenmiştir. Seçilen anyon ve katyonların fotokatalitik ve ozon oksidasyon proseslerinin verimlerini düşürdüğü belirlenmiştir.

Alaton vd. [26], gerçekleştirdikleri çalışmada, amoksisilin trihidrat ve potasyum klavulanate taşıyan penisilin atığının farklı pH değerlerinde ozonlama prosesi ve farklı H_2O_2 derişimlerinde H_2O_2 ile güçlendirilen ozonlama prosesi ile giderimini incelenmiştir. Çalışmada, penisilin atığı 2,5-12,0 pH aralığında 2500 mg/L.saat dozunda ozonlamaya, 2-40 mM H_2O_2 başlangıç derişimi aralığında ve 10,5 pH'da $O_3 + H_2O_2$ 'e maruz bırakılmıştır. Ozonlama prosesi için KOİ giderimi % 10 ve % 56 aralığında değişirken, H_2O_2 ile güçlendirilen ozonlama prosesi için %30 (0 mM H_2O_2) ve % 83 (20 mM H_2O_2) aralığında değişmiştir. Düşük derişimlerde H_2O_2 eklenmesinin KOİ giderimini önemli ölçüde arttırdığı gözlenirken, yüksek derişimlerde H_2O_2 eklenmesinin KOİ verimini düşürdüğü gözlemlenmiş ve optimum H_2O_2 derişimi 20 mM olarak belirlenmiştir.

Putra vd. [27], bentonit ve aktif karbon üzerine amoksisilin antibiyotiğinin adsorbsiyonunu farklı pH değerlerinde incelemişlerdir. Amoksisilin içeren gerçek ilaç endüstrisi atıksuyunun kullanıldığı çalışmada 50 mL çözelti içerisinde bulunan 1,5 g bentonit adsorbent varlığında amoksisilin giderimi % 88,01, 50 mL çözelti içerisinde bulunan 1,5 g aktif karbon adsorbent varlığında ise % 94,67 olarak bulunmuştur. Bentonit adsorbent ve aktif karbon adsorbent ile yapılan çalışmalarda adsorbsiyon verilerinin her ikisinin de Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyduğu tespit edilmiştir.

Li vd. [28], ters osmoz ve ultrafiltrasyondan oluşan bir membran sistemi ile tetrasiklin içeren atıksuların arıtımını inceledikleri çalışmada tuz rejeksiyon oranlarına göre iki tip ters osmoz membran kullanılmıştır. % 50 ve % 99'luk tuz rejeksiyon oranına sahip her iki membran da organik madde içeriğinde gözle görülür bir düşüş sağlamış olsa da; % 99 tuz rejeksiyon oranına sahip membranın, atığın KOİ değerini 10000 mg/L'den 200 mg/L'nin altına düşürdüğü belirlenmiştir. Sisteme eklenen bir ultrafiltrasyon ünitesi ile tetrasiklinin kristalizasyonu sonucunda % 60 oranında geri kazanım sağlanmıştır.

Choi vd. [29], tetrasiklin grubu yedi antibiyotiğin giderimini koagülasyon ve granüler aktif karbon filtrasyon prosesleri ile incelemişlerdir. Antibiyotiklerin giderilmesinde kullanılan tüm proseslerin etkili olmasına rağmen, giderim veriminin tetrasiklinin türüne bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. Koagülasyon prosesinin verimi oksitetrasiklin, minosiklin, meklosiklin, demoklosiklin ve tetrasiklin için

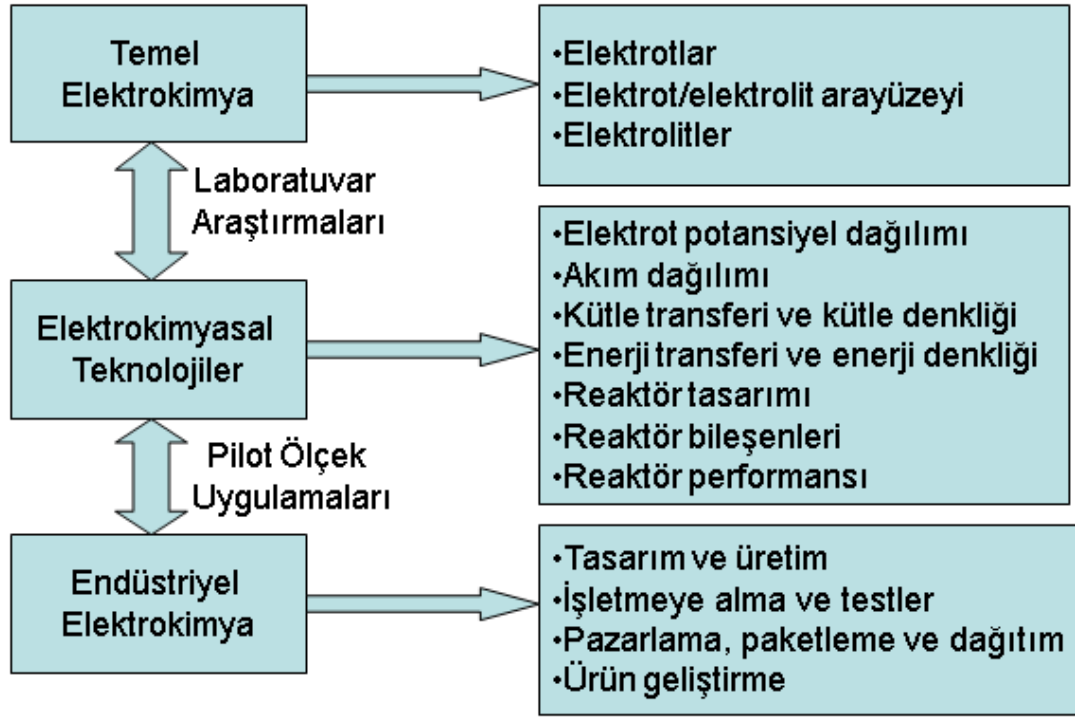
yaklaşık olarak % 50, doksisiklin ve klortetrasiklin için % 20 olarak elde edilmiştir. Granüler aktif karbon filtrasyon prosesinin koagülasyon prosesinden daha verimli olduğu, bu proses ile antibiyotiklerin % 68'den fazlasının ortamdaki uzaklaştırıldığı belirlenmiştir.

Baran vd. [30], sülfonamid grubu antibiyotikleri olan sülfasetamid, sülfatiazol, sülfametaksazol ve sülfadiazinin sulu çözeltilerinin TiO_2 katalizörlüğünde fotokatalitik degradasyonunun toksisitesini ve biyodegrade edilebilirliğini incelemiştir. Araştırmacılar, sülfonamidlerin başlangıç çözeltisinde biyodegradasyona dirençli ve fazla toksik olmalarına rağmen, fotokataliz sırasında oluşan ara ürünlerin başlangıç çözeltisine göre oldukça kolay biyodegrade olduklarını ve toksisitelerinin çok düşük olduğunu belirlemiştir.

Antibiyotik içeren atıksular yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve düşük biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) derişimine sahip atıksulardır [17]. Antibiyotikler ile kirletilen sular, antibakteriyal özelliklerinden dolayı biyolojik arıtım yöntemleri ile etkili bir şekilde ayrıştırılamamaktadır [10,31]. Son yıllarda özellikle organik kirleticilerin parçalanmasında ileri oksidasyon yöntemlerinden elektrokimyasal arıtım yöntemleri uygulanmakta ve geliştirilmektedir [32]. Elektrokimyasal oksidasyon degradasyona dirençli kirleticilerin gideriminde yüksek verim sağlamaktadır [17].

2.4. ELEKTROKİMYA VE ELEKTROKİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Elektrokimya, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine, elektrik enerjisinin de kimyasal enerjiye dönüşümünü inceleyen bilim dalıdır [31]. Elektrolitik cihazların tasarımı, karakterizasyonu ve çalışması elektrokimya mühendisliğinin çalışma alanına girer. Bu alan kimya mühendisliğinin yeni bir kolu olarak görünse de malzeme teknolojisi ve yüzey bilimi gibi birçok disiplinle yakından ilişkilidir. Bir elektrokimya mühendisi, temel elektrokimya, endüstriyel elektrokimya ve elektrokimyasal teknolojiler olarak adlandırılan disiplinler arasındaki bağı tüm yönleriyle göz önünde bulundurabilmelidir [32].

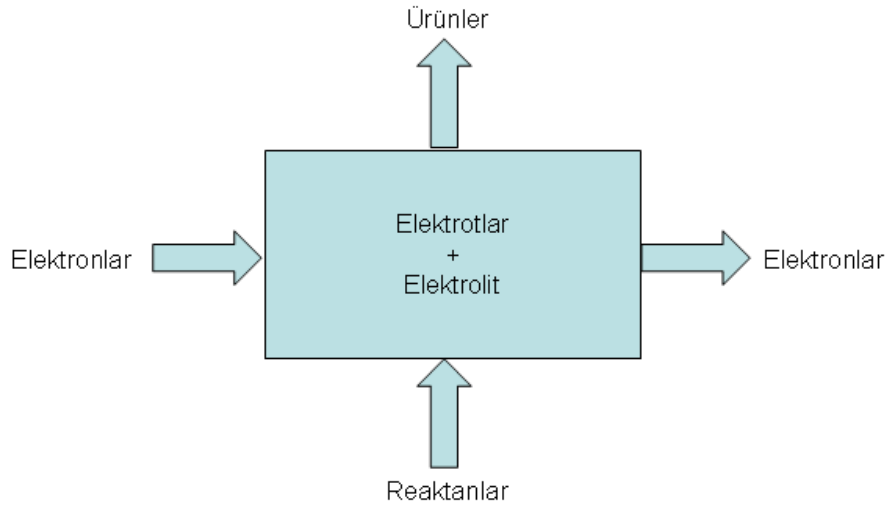


Şekil 2.5. Elektrokimya mühendisliğinin çalışma alanları [32]

Elektrokimya mühendisliği, kimya mühendisliği ve elektrokimyadan türeyen kavramların uygulanması noktasında ortaya çıkmaktadır. Elektrokimya mühendisliğinin teorisi temelde elektrokimyasal reaktörlere odaklanmaktadır [35].

2.4.1. Elektrokimyasal Reaktörler

Elektrokimyasal proseslerin gerçekleştiği ekipmanlar elektrokimyasal reaktör olarak adlandırılır. Elektrokimyasal reaktörler en az iki elektrot, elektroliti yerleştirmek için bir gerekli hacim, reaktanlar için girişler ve ürünler için çıkışlar içeren bir sistemdir. Bir elektrokimyasal reaktörün performansı reaktör bileşenleri ile malzemelerinin uygun seçimine ve iyi bir hücre tasarımına bağlıdır [35].



Şekil 2.6. Elektrokimyasal proses [35]

Modern toplumların gelişmesinde elektrokimyasal reaktörler çok önemli yere sahiptir. Elektriğin yaygın kullanımı ve yeni teknolojilerin uygulanmasındaki artış elektrokimyasal reaktörlerin uygulanmasında, tipinde ve sayısında büyük artışa neden olmuştur. Elektrokimyasal reaktörlerin metal ve kimyasal madde üretme, taşınabilir ve sabit güç kaynakları, metal kaplama, korozyon kontrolü, çevresel saflaştırma, sensörler ve tıbbi cihazlar gibi geniş bir uygulama alanı bulunmaktadır. Elektrokimyasal proseslerde meydana gelen gelişmeler gelecekte elektrokimyasal reaktörlerin birçok yeni uygulama alanına sahip olacağını göstermektedir [35].

2.4.2. Elektrokimyasal Reaksiyonlar

Elektrokimyasal reaksiyon, genellikle metal, karbon veya yarıiletken bir anottan ya da bir anoda yük transferini içeren heterojen bir kimyasal olaydır. Yük transferi katodik prosesle olabileceği gibi anodik prosesle de olabilir. Elektrokimyasal reaksiyonlar, anot ve katotun birlikte bulunduğu elektrokimyasal hücrede gerçekleşir. Hücrede net pozitif ve net negatif yüklerin birikimi olmamalı, katotdaki indirgenme miktarı ile anotdaki yükseltgenme miktarı birbirine eşit olmalıdır. Elektrolizin meydana gelebilmesi için elektronların birbirine bağlanmış iki elektrot arasındaki harici elektrik devresinden geçerek anottan katota doğru akması gerekir. Elektrotların yüzeyi üzerinden ve dış devreden geçen elektronların eşitliği elektrot reaksiyonları ve elektroliz hücrelerini anlamak için yol gösterici niteliktedir. i

akımı elektronların dış devreden hareket hızıdır; aynı zamanda elektrot reaksiyonlarının hızı ve hücre içindeki genel kimyasal değişimin bir ölçüsüdür [32].

Elektrokimyasal hücre tasarımında aşağıdaki bileşenlerin seçimi önemlidir:

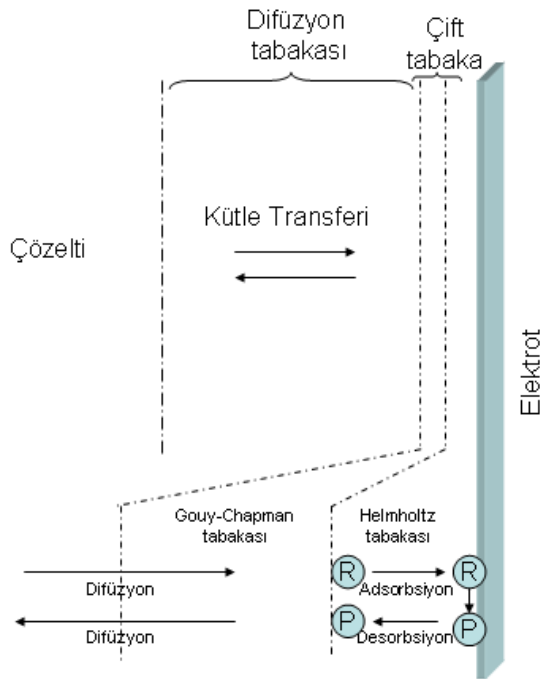
1. Elektrotun boyut, şekil ve gözeneklilik gibi özelliklerinin tasarımı
2. Elektrolitin bileşimi, miktarı ve akış özellikleri
3. Hücrenin boyutu, sıcaklığı ve basıncı [35]

Elektrotlarla ilgili olarak karşılaşılan problemlerin temelinde akım dağılımı, gaz kabarcığı oluşumu ve kütle aktarımı söz konusudur.

2.4.2.1. Elektrot reaksiyonları

Elektrot prosesleri katı-sıvı arayüzeyinde gerçekleşen heterojen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarıdır. Şekil 2.7’de gösterildiği gibi elektrot reaksiyonları 3 aşamada gerçekleşir:

- i. Çözeltiden arayüze reaktanların difüzyonu
- ii. Elektrotta bir yüzey reaksiyonu
- iii. Ürünlerin arayüzeyden çözelteye difüzyonu.

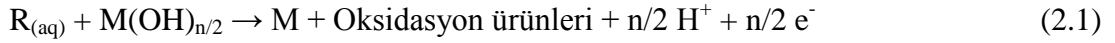


Şekil 2.7. Elektrot yüzeyinde elektrot reaksiyonlarının gerçekleşme aşamaları [35]

Reaktanlar oluşan difüzyon tabakasından geçerek Helmholtz düzlemine ulaşırlar. Ardından elektrot yüzeyinde meydana gelen çeşitli etkileşimler sonucunda reaktanlar ürüne dönüşür. Son olarak oluşan ürünler desorbe olarak elektrottan uzaklaşır [35].

Spesifik elektrot yüzeyi, a , elektrokimya mühendisliğinde elektrot yüzeyinin elektrokimyasal reaktör hacmine oranı olarak tanımlanır. Bu değer genel hücre tasarımına karar verme aşamasında oldukça önemlidir. a değerinin artması akım yoğunluğunu düşürür, buna bağlı olarak ortalama potansiyel farkı düşer. Diğer taraftan üretim verimini artırmak için reaktör hacmini artırmak gerekir, ancak bu durumda da a değeri düşer. Sonuç olarak elektrokimyasal prosesi ekonomik açıdan uygulanabilir kılmak için a değerinin seçimine dikkat etmek gerekmektedir [35].

Hidroksil radikali, flor gazından sonra en kuvvetli oksitleyici özellik taşımaktadır. Elektrokimyasal olarak üretilen hidroksil radikallerinin organik maddeyle reaksiyonu (Eşitlik 2.1) ile bu radikallerin oksijene anodik dönüşüm reaksiyonu rekabet halindedir [36].



Elektrokimyasal olarak üretilen hidroksil radikallerinin aktivitesi (Eşitlik 2.1 ve Eşitlik 2.2' de verilen reaksiyonların oranı) elektrot yüzeyiyle olan etkileşimlerine güçlü bir şekilde bağlıdır. Genel kural olarak etkileşimin zayıf olması oksijen dönüşüm reaksiyonunun elektrokimyasal aktivitesini düşürür ve organik maddenin oksidasyonu yönünde kimyasal reaktivitesinin artmasına neden olur. Bu yaklaşıma dayanarak farklı anot materyalleri oksidasyon güçlerine göre sınıflandırılabilir [36].

Karbonun farklı allotroplarından birisi olan elmas sp^3 hibritleşmesine ve tetrahedral yapıya sahip olduğundan kimyasal olarak inert ve çok sert bir malzemedir. Doğal elmasın direnci çok yüksektir ve ancak bor ile doplanırsa iletken hale gelir [37].

Bor doplanmış elmas (BDD) anot yüksek oksidasyon gücü olan bir elektrotur. BDD-hidroksil radikalleri etkileşimi oldukça zayıftır, yani OH· radikalleri yarı serbest gibi düşünülebilir. Yarı serbest radikaller oldukça reaktiftir ve organik maddelerin mineralizasyonunu sağlarlar. Ayrıca BDD anot oksijen dönüşüm reaksiyonu için yüksek aşırı potansiyele sahiptir. Yüksek aşırı potansiyel zayıf BDD-hidroksil radikali etkileşimiyle yakından ilişkilidir ve bu zayıf etkileşim elektrot yüzeyi yakınlarında çoğunlukla BDD üzerinde okside olan H₂O₂ üretimine neden olur [36].



Literatürde fenol [38], bisfenol A [39], amonyak [40], benzen [41], salisilik asit [42], gallik asit [43], yüzey aktif maddeler [44] ve boyarmadde [45] içeren farklı atıksuların BDD elektrot üzerindeki elektrokimyasal oksidasyonu birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır. İohexsol [46], ketoprofen [47], parasetamol [48], ibuprofen [49] gibi ilaç etken maddelerin BDD elektrot üzerindeki elektrokimyasal degradasyonu da literatürde gerçekleştirilmiştir.

BDD anot üzerinde organik maddelerin mineralizasyonunun kinetik modeli elektroliz ortamında elektrokimyasal olarak üretilen hidroksil radikalleri temelinde incelenebilir. Hidroksil radikalleri hem organik madde oksidasyonu ana reaksiyonu için hem de oksijen dönüşümü yan reaksiyonu için ara üründür.



Bu reaksiyon basamaklarına göre aşağıdaki varsayımlara dayanan bir kinetik model önerilebilir:

1. Organik madde elektrot yüzeyine adsorplanmamaktadır.
2. Bütün organik maddeler aynı difüzyon katsayısına sahiptir.
3. Organik maddelerin elektrokimyasal mineralizasyonunun hızlı bir reaksiyon olduğu ve anot yüzeyine kütle transferiyle kontrol edildiği kabul edilir [36].

Bu şartlarda limit akım yoğunluğu verilen hidrodinamik koşullar altında Eşitlik 2.8 yazılabilir:

$$i_{lim} = n \cdot F \cdot k_m \cdot C_{org} \quad (2.8)$$

Denklemden i_{lim} limit akım yoğunluğunu (A/m^2), n organik maddenin mineralizasyonu için gerekli olan elektron sayısını, F Faraday sabitini, k_m kütle transfer katsayısını (m/s), C_{org} organik maddenin çözeltideki derişimini (mol/m^3) belirtmektedir. Elektroliz prosesi için karakteristik bir parametre olan α Eşitlik 2.9 ile bulunur.

$$\alpha = i/i_{lim}^0 \quad (2.9)$$

Eşitlik 2.9'da i_{lim}^0 başlangıç limit akım yoğunluğunu belirtmektedir.

Galvanostatik koşullar altında çalışıldığında α sabittir ve iki farklı işletim rejimini tanımlamaya olanak sağlar. $\alpha < 1$ olduğunda elektroliz uygulanan akım kontrollüdür, $\alpha > 1$ olduğunda ise kütle transferi kontrollüdür [36].

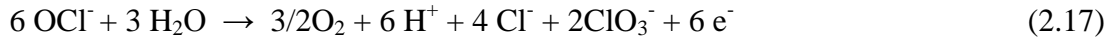
2.4.2.2. Elektrolit reaksiyonları

Sulu NaCl elektrolitinin iki inert elektrot arasındaki elektrolizi, elektrolit anyonunun yükseltgendiği fakat katyonunun indirgenmediği elektroliz türüne bir örnektir. Elektroliz sırasında anottaki ve katottaki yarı tepkime ile toplam tepkime aşağıdaki biçimde gerçekleşir:



Katotta öncelikle su molekülleri indirgenir; su moleküllerinin elektron alma eğilimlerinin daha yüksek olması nedeniyle sodyum iyonu çözeltilerde değişime uğramaz [31].

NaCl elektroliti varlığında elektrokimyasal degradasyon yarı aktif klor gazı üretimiyle dolaylı olarak gerçekleşmektedir. Eşitlik 2.13 ile aşırı miktarda üretilen klor gazı tersinir bir elektroliz reaksiyonu ile iyonlaşarak hipoklorik asit oluşur. Hipoklorik asitin Eşitlik 2.13'e göre iyonlaşmasıyla oluşan hipoklorit Eşitlik 2.15 ve 2.16'ya göre harcanırken, çok kuvvetli bir oksitleyici olan hipoklorik asit atıksu içinde bulunan bileşenlerin oksidasyonunu sağlar [39,40].



2.4.3. Faraday Yasaları ve Elektrokimyasal Parametreler

Elektrik ve kimyasal değişim arasındaki nicel ilişki 1832 yılında M. Faraday tarafından bulunmuştur [31]. Faraday'ın birinci yasasına göre, bir elektrik akımının oluşturduğu kimyasal değişim miktarı, yani ara yüzeyde indirgenen veya yükseltgenen madde miktarı, çözeltilerden geçen elektrik yükü miktarı ile doğru orantılıdır [53].

$$w \propto Q = i \cdot t \quad (2.18)$$

Faraday'ın ikinci yasasına göre, aynı elektrik yük miktarının etkisiyle ara yüzeyde indirgenen veya yükseltgenen madde miktarı o maddenin eşdeğer kütlesiyle orantılıdır [53].

$$w \propto w_a \quad (2.19)$$

$$w = i \cdot t \cdot \frac{w_a}{F} = Q \frac{w_a}{F} \quad (2.20)$$

$$w_a = i \cdot t \cdot \frac{w_a}{F} \quad (2.21)$$

$$F = i \cdot t = Q \quad (2.22)$$

Akım verimi, kirleticilerin elektrokimyasal oksidasyonu için elektroliz sırasında geçen elektriksel yüke dayanır ve elektrokimyasal sistemin verimini ölçmek için en önemli parametrelerden birisidir [29].

Akım Verimi = ürünü dönüştürmek için kullanılan yük / toplam yük

Akım verimi, elektrokimyasal oksidasyon için kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) temelinde Eşitlik 2.23'deki gibi hesaplanabilir [50].

$$Akım Verimi = \frac{(KOİ_t - KOİ_{t+\Delta t}) \cdot F \cdot V}{8 \cdot i \cdot \Delta t} \quad (2.23)$$

Eşitlik 2.23'de t ve Δt zamanı (saniye), KOİ_{t+Δt} ve KOİ_t sırasıyla t+Δt ve t zamanlarındaki kimyasal oksijen ihtiyacını (g/L), i akım şiddetini (A), F Faraday sabitini (96487 C/mol), V elektrolit hacmini (L) belirtmektedir.

Oksidasyon süresince akım yoğunluğunun ortalama değerini veren elektrokimyasal oksijen endeksi (EOE) ve elektrokimyasal oksijen ihtiyacı (EOİ) sırasıyla Eşitlik 2.24 ve 2.25'e göre hesaplanır [54].

$$EOE = \frac{\int Akım Verimi dt}{\tau} \quad (2.24)$$

$$EOİ = \frac{8.EOE.i.\tau}{F.m} \quad (2.25)$$

Eşitlik 2.24 ve 2.25’de, τ reaktörde alıkonma süresini (saat), m elektrolit içindeki kirleticinin kütlesini (g) belirtmektedir.

KOİ giderimi için ortalama enerji tüketimleri Eşitlik 2.26 kullanılarak hesaplanır [55].

$$E_{KOİ\ Giderimi} = \frac{i.V_m.dt}{(KOİ_0 - KOİ_t).V_R} \quad (2.26)$$

Eşitlik 2.26’da, i ortamdan geçen akımı(A), V_m ortalama potansiyel farkı(V) ve V_R net reaksiyon hacmini (L) belirtmektedir.

2.5. ELEKTROKİMYASAL ATIKSU ARITIM PROSESLERİ

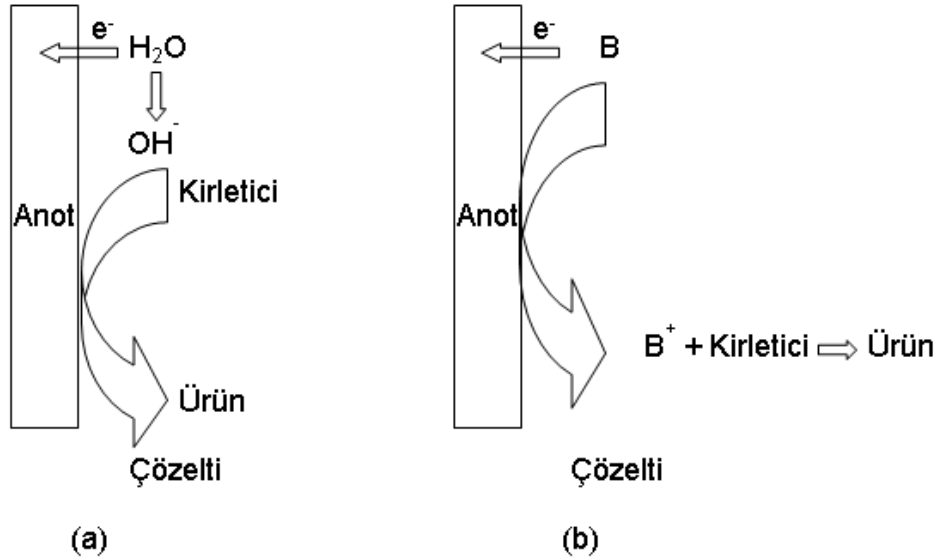
Antibiyotik içeren atıksular yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve düşük biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) derişimine sahiptir ve bu nedenle biyolojik arıtma yöntemleriyle kolaylıkla arıtılamazlar. İleri oksidasyon yöntemleri bu kirleticilerin gideriminde yüksek verim sağlamaktadır [17].

Endüstriyel atıksular kolaylıkla biyodegrade edilemediği ve yüksek maliyetli fiziksel veya fizikokimyasal arıtma işlemlerine gereksinim duyan zararlı maddeler içerdiği için günümüzde elektrokimyasal oksidasyon atıksu arıtımında güçlü bir alternatif haline gelmiştir [57].

Son yıllarda elektrokimyasal atıksu arıtım prosesleri birçok araştırmacının ilgi odağı haline gelmiştir. Literatürde evsel atıksular [58], sintine suyu [59], fenol içeren atıksular [38], düşük seviyeli nükleer atıklar [60] ayrıca şeker pancarı endüstrisi [61], dericilik endüstrisi [62], boya endüstrisi [45], tekstil endüstrisi[55] atıksuları gibi birçok endüstriyel atıksu elektrokimyasal atıksu arıtım prosesleri kullanılarak arıtılmıştır.

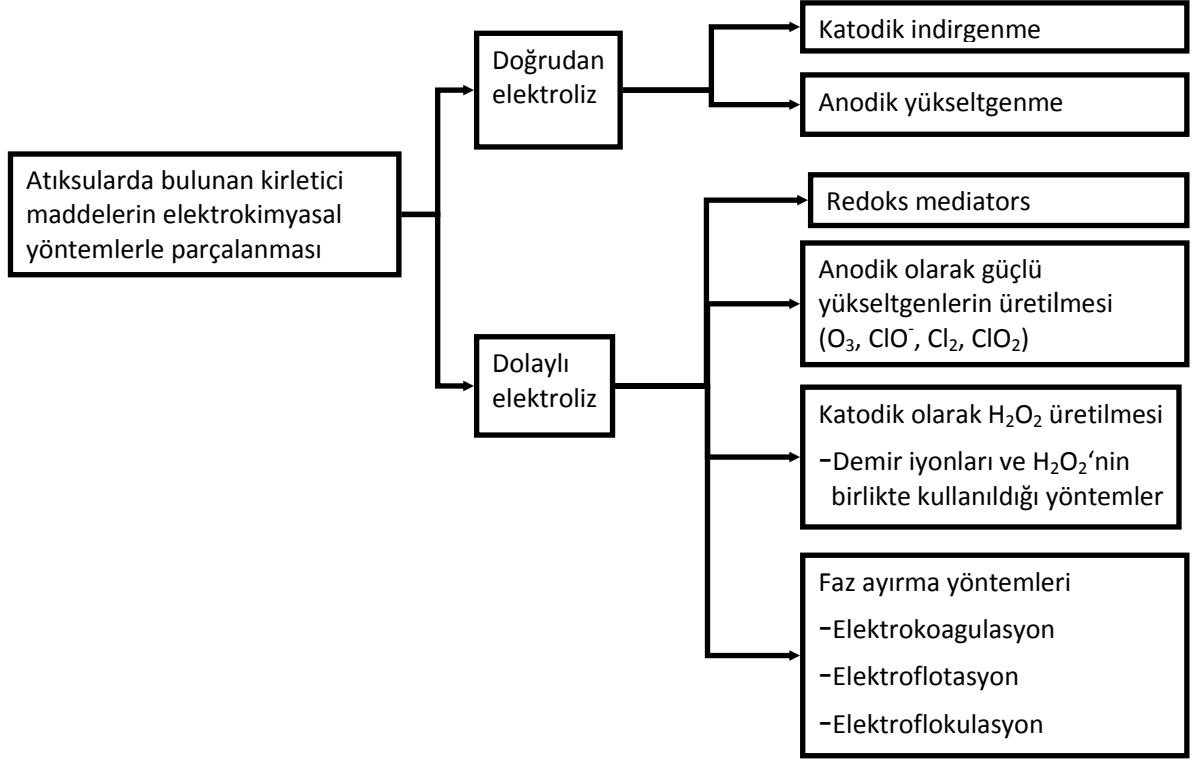
Elektrokimyasal oksidasyon kirletici üzerinden ya da kirletici üzerine elektron transferiyle doğrudan veya çözelti içinde elektrokimyasal olarak oluşan oksidasyon ajanlarıyla kirleticinin reaksiyonu sonucu dolaylı olarak gerçekleşebilir [63]. Doğrudan oksidasyon prosesinde kirleticiler ilk olarak anot yüzeyinde

adsorplanır ve anodik elektron transferiyle kirleticinin giderimi sağlanır. Dolaylı oksidasyonda hidroksil radikali, ozon, hidrojen peroksit, hipoklorit, klor gibi güçlü oksitleyiciler elektrokimyasal olarak üretilirler ve kirleticilerin giderimi üretilen oksitleyicilerle reaksiyonu sonucunda sağlanır [64]. Şekil 2.8 kirleticinin doğrudan ve dolaylı elektrolizini göstermektedir.



Şekil 2.8. Organik kirleticilerin (a) doğrudan ve (b) dolaylı oksidasyonla giderimi [65]

Doğrudan elektroliz prosesinde katodik indirgenme ve anodik yükseltgenme gerçekleşmektedir ancak birçok elektrokimyasal proses dolaylı elektroliz yolu ile gerçekleşmektedir [63]. Sulu çözeltilerdeki organik kirleticilerin parçalanmasında uygulanan elektrokimyasal yöntemlerin sınıflandırılması Şekil 2.9' da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Elektrokimyasal yöntemlerin sınıflandırılması [65]

Literatürde antibiyotik içeren atıksuların elektrokimyasal yöntemlerle arıtımı birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır. Gonzalez vd. [66], trimetoprim antibiyotiğinin BDD üzerinde anodik oksidasyonunu pH (3-11), akım yoğunluğu (0-320 mA/cm²), Na₂SO₄ derişimi (0-0,5 mol/L), çözelti akış hızı (1,15-10,80 cm³/dak) işletim parametreleri için incelemiştir. Araştırmacılar akım yoğunluğunun trimetoprim giderim veriminde en etkili parametre olduğunu ve akım yoğunluğunu sırası ile elektrolit derişimi ve pH'nin takip ettiğini belirlemiştir. Cevap yüzey yöntemi kullanılarak yapılan optimizasyon çalışması sonucunda optimum koşullar pH 3, çözelti akış hızı 1,25 cm³/dak, akım yoğunluğu 207 mA/cm² ve elektrolit derişimi 0,493 mol/L olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda trimetoprim giderimi % 100, KOİ giderimi % 20,1 ve TOK giderimi % 50,9 olarak elde edilmiştir.

Wu vd. [67], karbon keçe katot ve metal oksit (Ti/RuO₂ ve IrO₂) anot kullanarak tetrasiklin antibiyotiğinin ileri elektrokimyasal oksidasyon prosesinde akım (500mA-1500mA), başlangıç pH'sı(3-9) ve tetrasiklin başlangıç derişimi (100 mg/L-300 mg/L) işletim parametrelerinin etkisini incelemiştir. Cevap yüzey yöntemi kullanılarak tasarlanan deney programı sonucunda akımın tetrasiklin

giderimi üzerinde olumlu etkisinin olduğu, başlangıç pH'sı ve tetrasiklin başlangıç derişimi parametrelerinin ise olumsuz etkisinin olduğu belirlenmiştir. 1000 mA akım, pH 6 ve tetrasiklin başlangıç derişiminin 200 mg/L olduğu durumda KOİ giderimi % 11, tetrasiklin gideriminin % 98 olarak elde edilmiştir. Araştırmacılar, reaksiyon süresinin 480 dakikaya uzatılmasıyla KOİ gideriminin % 33 oranında artış gösterdiğini belirlemişlerdir.

Brinzila vd. [68], tetrasiklinin BDD anot üzerinde elektrokimyasal degradasyonunu 300 A/m² akım yoğunluğu ve 5 g/L Na₂SO₄ elektrolit derişiminde incelemişlerdir. Tetrasiklin başlangıç derişimi 100 ve 150 mg/L olarak, geri döngü akış hızları 37, 75 ve 100 L/saat olarak değiştirilerek işletim parametrelerinin etkisi incelendiğinde, 150 mg/L tetrasiklin başlangıç derişimi ve 100 L/saat geri döngü akış hızında 4 saat reaksiyon süresi sonunda KOİ ve TOK giderimleri sırasıyla % 93 ve % 87 olarak elde edilmiştir. HPLC analiz sonuçları 2 saatin sonunda tetrasiklinin tamamının giderildiğini göstermiştir.

Zhang vd. [69], Ti/RuO₂-IrO₂ elektrotlar kullanarak tetrasiklinin elektrokimyasal degradasyonu üzerinde akım yoğunluğu, başlangıç pH'sı tetrasiklin başlangıç derişimi ve elektrolit derişimi işletim parametrelerinin etkisini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar reaksiyon kinetiğinin yalancı birinci dereceden olduğunu göstermiştir. 1 saat reaksiyon süresi sonunda 50 mg/L tetrasiklin başlangıç derişimi için tetrasiklin giderimi % 89,1; 200 mg/L tetrasiklin başlangıç konsantrasyonu için tetrasiklin giderimi % 82,2 olarak elde edilmiştir. Araştırmacılar, başlangıç pH'sı ve elektrolit derişiminin elektrokimyasal oksidasyon üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını belirlemişlerdir.

Guinea vd. [63], enrofloksasin antibiyotiğinin elektrokimyasal oksidasyon, ozonlama ve Fenton prosesleri ile giderimini karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. Araştırmacılar, en etkili mineralizasyonu BDD elektrot kullanarak elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile elde etmişlerdir. Enrofloksasin başlangıç derişimi 1580 mg/L, elektrolit derişimi 1M Na₂SO₄ ve 50 mA/cm² akım yoğunluğu koşullarında gerçekleştirilen elektrokimyasal oksidasyon prosesinde kompleks moleküllerin degradasyonunda başarılı olduğu ancak ortamda oluşan karboksilik asit gibi ara ürünlerin uzaklaştırılmasında etkili olmadığı belirlenmiştir.

2.6.CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ

Cevap yüzey yöntemi araştırmacılar tarafından bilimsel veya mühendislik prosesleri ile ilgili problemleri çözmek için kullanılan matematiksel ve istatistiksel bir yöntemdir. Cevap yüzey yöntemi öncelikli olarak araştırmacının sistem veya prosesin mekanizmasını anlamasını amaçlamaz; daha çok optimum işletim parametrelerini belirlemeyi ya da belirli işletim parametrelerinde bağımsız değişkenler (faktörler) için uygun bir çalışma bölgesini belirlemeyi amaçlar [70].

Cevap yüzey yönteminin en geniş uygulama alanları, girdi değişkenlerinin ürünün veya prosesin karakteristik özelliklerini veya ölçümün performansını etkilediği durumlardır. Ölçümün performansı veya prosesin karakteristik özelliği cevap olarak adlandırılırken; bağımsız değişkenler olarak tanımlanan ve araştırmacının kontrolünde olan girdi değişkenlerinin seviyelerinin değişiminden etkilenen değerler, cevap değişkeni olarak adlandırılır. Bazı proseslerde girdi değişkenleri ile cevap arasındaki ilişki bilinirken, bazı proseslerde bu ilişkinin gerçek yapısı bilinmez. Bu durumda girdi değişkenleri ve cevap yüzeyi arasındaki ilişki genellikle birinci veya ikinci dereceden bir polinom modeli ile ifade edilir [71]. Eşitlik 2.27 ikinci dereceden bir modeli ifade etmektedir.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_{<j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.27)$$

Cevap yüzey yönteminin amacı uygun bir yaklaşım fonksiyonu elde ederek prosesin gelecekteki cevabını tahmin eden ve en iyi cevabı veren optimum değerleri belirlemektir. Optimizasyon aşamasında cevabı maksimize eden x_1, x_2, \dots, x_k değerleri belirlenir [72].

Cevap yüzey yöntemi, merkezi kompozit tasarım, Box-Behnken tasarımı ve D-optimal tasarım olmak üzere farklı faktöriyel tasarımları kapsar [67]. Merkezi kompozit tasarım ikinci dereceden bir cevap yüzeyi modelinin oluşturulmasında en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. k bağımsız değişken sayısı olmak üzere merkezi kompozit tasarım 2^k sayıda faktöriyel deneme ile 2k sayıda aksenal nokta kombinasyonundan oluşur ve tasarım n_c sayıda merkez nokta içerir. Bu modelde yer alan faktörlerin en az 3 seviyede olması gereklidir. Oluşturulan ikinci derece modelin ana etkileri ve birinci derece etkileri 2^k denemesinden elde edilirken, merkez noktalar

modele katılacağı konusunda algoritmaya verilen değerdir. Genellikle üç artı (+++) ile belirlenen amaçlar, çok önemli amaçlar için beş artı (+++++) olarak değiştirilir ve amaçların önem sırası belirlenir. Değişkenlerin birbirlerine önem bakımından üstünlükleri farklı olduğundan değişkenlerin biri veya daha fazlası minimize veya maksimize edilerek istenilen en verimli optimum koşulların elde edilmesi sağlanır [72, 74].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. DENEYLERİN PLANLANMASI

Elektrokimyasal reaksiyonların yürütüldüğü deneyler, cevap yüzey yöntemi kullanılarak, Design-Expert®8.0 istatistiksel yazılımı yardımıyla tasarlanmış ve optimum işletim parametreleri cevap yüzey yöntemi uygulanarak belirlenmiştir. Deneysel planlamada kompozit tasarımların özel bir grubu olan merkezi kompozit tasarım dört faktör olarak beş seviyede tasarlanmıştır. Her bağımsız değişken -2 ile +2 arasında ön deneylerle belirlenen beş seviyede kodlanmıştır. Bağımsız değişkenler tetrasiklin başlangıç derişimi 200-1000 mg/L, akım yoğunluğu 4-20 mA/cm², elektrolit derişimi 0-8 g/L, reaksiyon sıcaklığı 25-45°C aralığında belirlenmiştir.

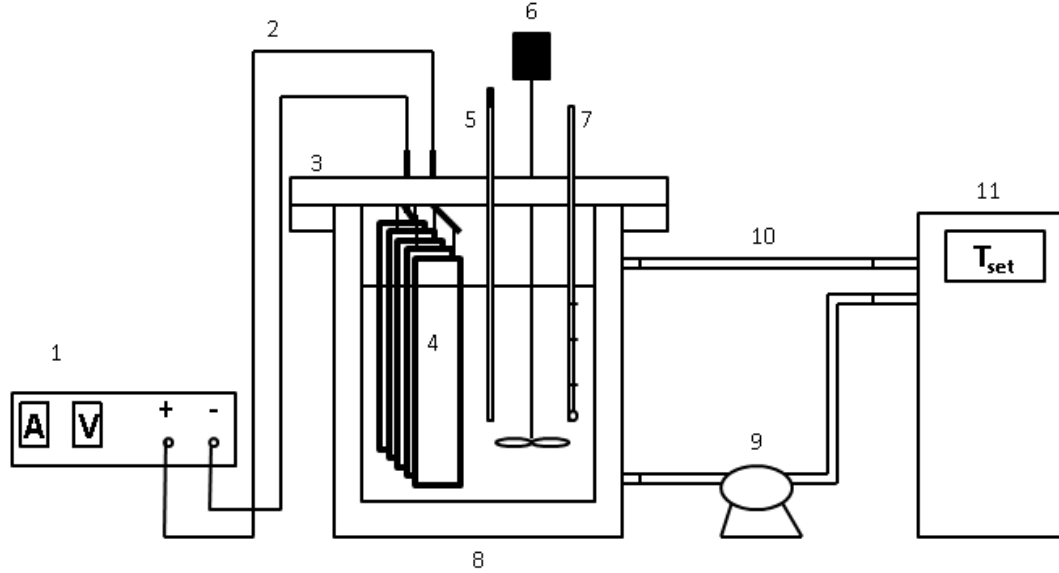
Çizelge 3.1. Deney tasarımı

Bağımsız Değişkenler		Kodlanmış Değişkenler				
		-2	-1	0	1	2
x ₁	Tetrasiklin derişimi (mg/L)	200	400	600	800	1000
x ₂	Elektrolit derişimi (g/L)	0	2	4	6	8
x ₃	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	4	8	12	16	20
x ₄	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	25	30	35	40	45

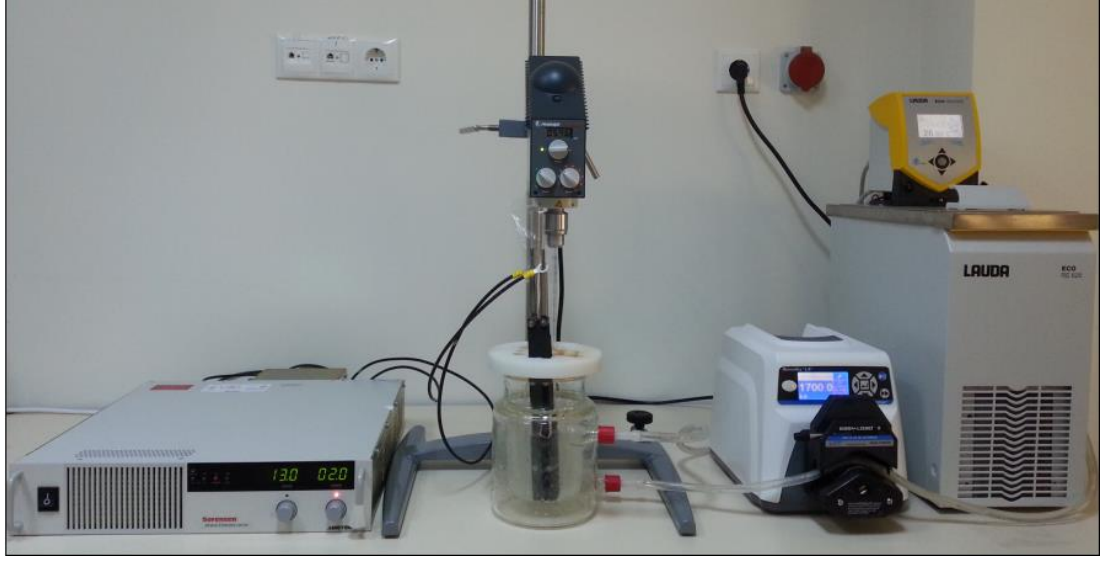
3.2. ELEKTROKİMYASAL REAKTÖR SİSTEMİ

Bu çalışmada tetrasiklinin BDD elektrot üzerinde elektrokimyasal oksidasyonu kesikli elektrokimyasal reaktör sisteminde incelenmiştir. Isıtma/soğutma ceketli kesikli elektrokimyasal reaktör Rettberg marka DURAN® camdan yapılmıştır. Reaktörün toplam hacmi 1000 mL, net reaksiyon hacmi ise 600 mL'dir. 2,6 x 10 cm boyutlarında 5 paralel levhadan oluşan BDD elektrot (CONDIAS) laboratuvarımızda tasarlanan Delrin® reaktör kapağı üzerine yerleştirilmiştir. Reaktör kapağı üzerinde karıştırıcı, termometre ve örnek alma enjektörünün yerleştirilmesine olanak sağlayan girişler bulunmaktadır. Çalışmada

anot ve katot BDD elektrot olarak kullanılmıştır. Reaksiyon ortamının homojenizasyonu 4 cm çapında cam bir karıştırıcıya sahip Heidolph marka RZR 2021 model mekanik karıştırıcının 500 rpm’de çalıştırılması ile sağlanmıştır. Reaktördeki sıcaklık kontrolü, sıcaklığı programlanabilir Lauda marka Eco Re 620 model kriyostatik su banyosunda bulunan akışkanın Cole Parmer marka Masterflex L/S model peristaltik pompayla reaktör ceketinde dolaştırılması ile sağlanmıştır. Akım, Ametek Sorensen marka XFR 60-46 model programlanabilir voltaj/akım kontrollü doğru akım güç kaynağı ile sağlanmıştır. Şekil 3.1’de kesikli elektrokimyasal reaktör sistemi, Şekil 3.2’de kesikli elektrokimyasal reaktör sisteminin fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 3.1. Kesikli elektrokimyasal reaktör sisteminin şematik görünümü (1.Programlanabilir doğru akım güç kaynağı, 2. Elektrot bağlantı kabloları, 3. Delrin® reaktör kapağı, 4. BDD elektrotlar, 5. Örnek alma enjektörü, 6. Mekanik karıştırıcı, 7. Termometre, 8. Kesikli elektrokimyasal reaktör, 9. Peristaltik pompa, 10. Isıtma/soğutma akışkanı besleme boruları, 11. Kriyostatik su banyosu)



Şekil 3.2. Kesikli elektrokimyasal reaktör sistemi

Deney planına göre hazırlanan tetrasiklin çözeltisi kesikli reaktöre yerleştirilerek Delrin® reaktör kapağı kapatılmıştır. Başlangıç analizleri için 5 mL hacminde örnek, örnek alma enjektörü kullanılarak reaktörden alınmıştır. Doğru akım güç kaynağının akım kontrollü olarak çalıştırılması ile deney planına göre belirlenen deney başlatılmış ve elektrokimyasal degradasyon süresince analiz ve ölçümlerde kullanılmak üzere 5 mL'lik örnekler belirlenen aralıklarla reaksiyon ortamından alınmıştır.

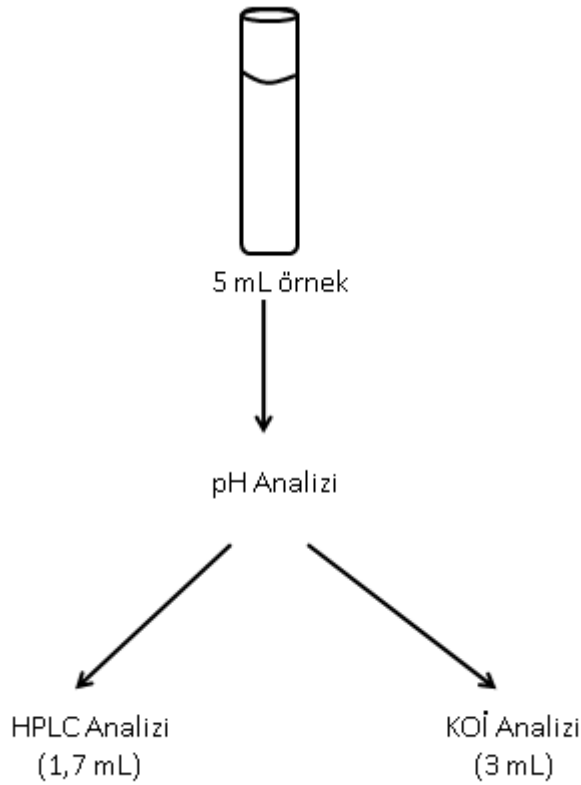
3.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Çalışmada tetrasiklin grubu antibiyotiklerine model olarak suda yüksek çözünürlüğünden dolayı tetrasiklin hidroklorür tuzu ($C_{22}H_{24}N_2O_9.HCl$) seçilmiştir. Tetrasiklin, Sigma Aldrich firmasından yüksek saflıkta temin edilmiştir. Elektrolit olarak kullanılan NaCl Sigma Aldrich; kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizlerinde fazla Cl^- iyonunu bağlamak için kullanılan civa(II) sülfat, HPLC analizlerinde mobil faz olarak kullanılan asetonitril Merck firmalarından yüksek saflıkta temin edilmiştir. KOİ analizlerinde 25-1500 mg/L aralığında ölçüm yapabilen, Merck marka 14541 kodlu test kitleri kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan su laboratuvarımızda GFL-2008 saf su cihazı ile, HPLC analizleri için mobil faz olarak kullanılan deiyonize su Millipore Simplicity® UV ultra saf su sistemi kullanılarak elde edilmiştir.

3.4. ANALİZLER

Analizler, standart yöntemler uygulanarak yapılmıştır [75]. Reaksiyon süresince belirli aralıklarla reaktörden alınan 5'er mL hacmindeki örneklere pH, kimyasal oksijen ihtiyacı ve HPLC analizleri uygulanmıştır. pH analizlerinde Inolab marka WTW720 model pH metre, kimyasal oksijen ihtiyacı analizlerinde Merck marka Spectroquant 420 model termoreaktör ile Merck marka Nova 60 model su/atıksu spektrofotometresi, HPLC analizlerinde Shimadzu Prominence LC-20AD sıvı kromatografisi cihazı kullanılmıştır.

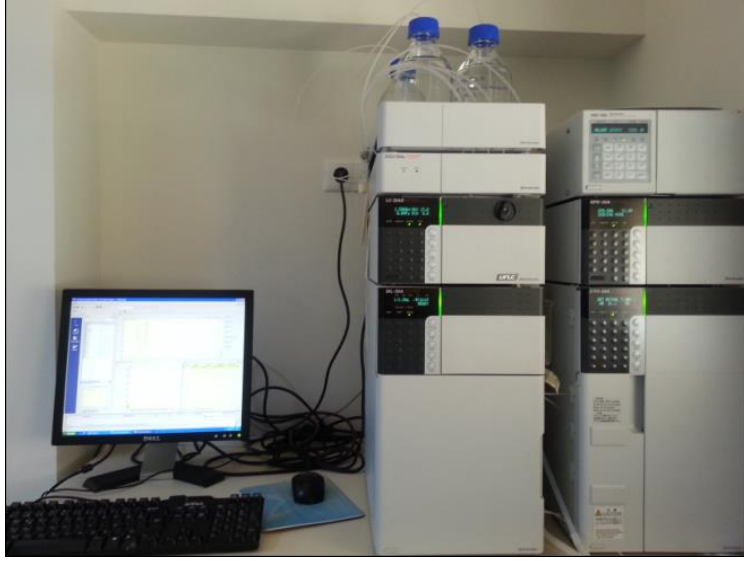
Elektrokimyasal reaktörden alınan 5 mL hacmindeki örneklerin pH analizi yapıldıktan sonra, kimyasal oksijen ihtiyacı analizi için 3 mL, HPLC analizi için 1,7 mL örnek kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Kimyasal analizlerin uygulanması

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizinde, maddelerin biyolojik özümsebilirliğine bakılmaksızın, madde CO₂ ve H₂O'ya kadar parçalanır. Analizde, atıksu örneğindeki organik maddeler potasyum dikromat (K₂Cr₂O₇)

çözeltisi ile Ag_2SO_4 katalizörü varlığında oksitlenir. Atıksularda yüksek derişimlerde bulunabilen Cl^- iyonunun Ag_2SO_4 katalizörü ile etkileşimini önlemek için örneklere 1:10 $\text{HgSO}_4:\text{Cl}$ oranında HgSO_4 eklenerek fazla Cl^- iyonları tutulmuştur [59]. 1:10 oranında tartılan HgSO_4 deney tüpüne eklenerek tüp 10 dakika süresince vorteks karıştırıcıda karıştırılmış ve örnek kitin üzerine eklenerek karıştırılmıştır. KOİ kiti Merck Spektroquant analiz metoduna göre 148°C 'de 2 saat süreyle termoreaktörde bekletilmiştir.



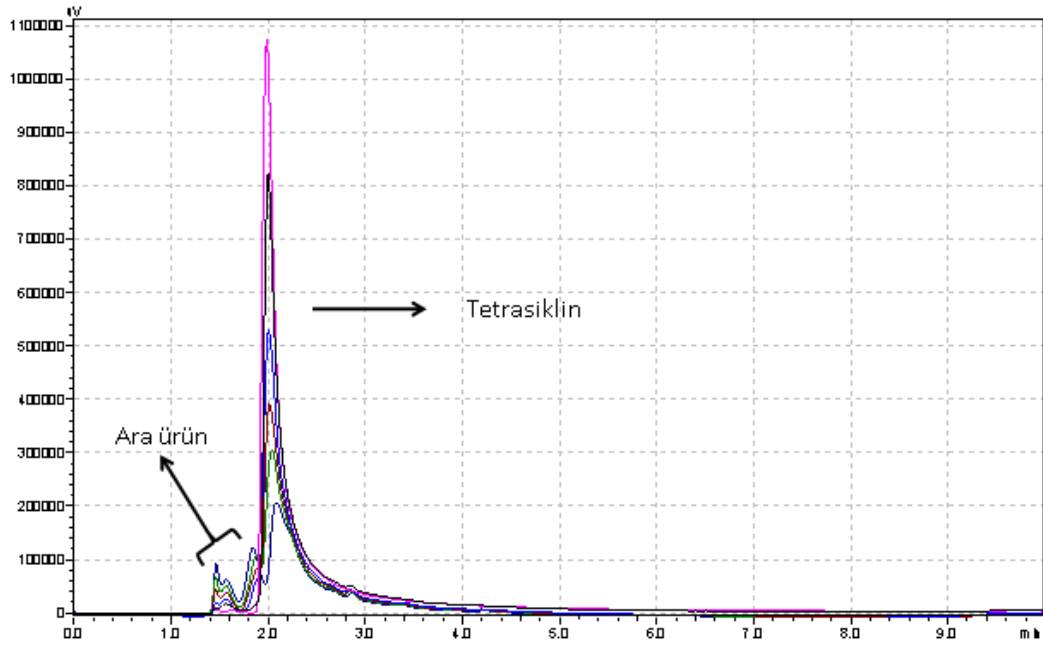
Şekil 3.4. Shimadzu Prominence LC-20AD sıvı kromatografi cihazı

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) analizleri; SIL20-A otomatik örnekleiyici (auto sampler), CBM-20Alite sistem kontrol edici, LC-20AD gradyen pompa, DGU-20A5 gaz giderici ünitesi (degasser), CTO-20A kolon fırını ve SPD-20A UV/Vis dedektör bulunan Shimadzu Prominence LC-20AD sıvı kromatografi cihazında Inertsil ODS-3 (5 μm , 4.6x250 mm) kolon kullanılarak yapılmıştır. Deneysel çalışmada, mobil faz toplam 1.5 mL/dak akış hızında asetonitril ve su içeren ikili çözücü gradyen (50:50), enjeksiyon hacmi 30 μL , kolon sıcaklığı 40°C ve dalga boyu 254 nm olarak uygulanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tetrasiklin başlangıç derişimi (200-1000 mg/L), elektrolit derişimi (0-10 g/L), akım yoğunluğu (3-15 mA/cm²) ve reaksiyon sıcaklığı (25-45 °C) işletim parametrelerinin tetrasiklin giderimi, KOİ giderimi, pH, ara ürün derişimi ve enerji tüketimi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Elektrokimyasal proseslerde antibiyotik giderimi yüksek verimde gerçekleşmesine rağmen, OH· radikalleri fonksiyonel grup seçiciliği göstermediğinden, elektrokimyasal proseslerde fazla sayıda ara ürün oluşmaktadır [76]. Tetrasiklinin elektrokimyasal degradasyonunda, reaksiyon süresince tetrasiklin giderim hızının KOİ giderim hızından yüksek olması, reaksiyon ortamında ara ürünlerin oluştuğu ve ara ürünlerin de zamanla parçalanarak Eşitlik 4.1' deki biçimde ortamdaki uzaklaştığını göstermektedir.



Şekil 4.1. Tetrasiklin degradasyonu ve oluşan ara ürünler için HPLC analizi sonuçları (t:0-5 dakika; tetrasiklin derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L; akım yoğunluğu: 12 mA/cm²; reaksiyon sıcaklığı: 35 °C)

Şekil 4.1’de 5 dakika reaksiyon süresi sonundaki tetrasiklin antibiyotiğinin elektrokimyasal degradasyonu ve oluşan reaksiyon ara ürünleri görülmektedir. Çalışmada, tetrasiklin antibiyotiğinin elektrokimyasal degradasyonunu sağlanırken, 2. dakikadan itibaren reaksiyon ortamında ara ürünlerin oluşmaya başladığı belirlenmiştir. Ara ürünlerin derişimi 45. dakikaya kadar artmış, 45. dakikadan sonra ara ürünler de reaksiyon ortamında degradasyona uğrayarak ortamdan uzaklaşmıştır.

Ara ürün derişimi, Şekil 4.1’de ara ürün olarak belirtilen piklerin altında kalan alanın, t=0 anında tetrasiklin pikinin altında kalan alana bölünmesiyle elde edilmiştir.

$$\int_0^t \left(\frac{C(t)}{C} \right) d\bar{t} \quad (4.2)$$

Ara ürün derişiminin zamana bağlı integrali MATLAB 2007b programı kullanılarak hesaplanmış, integral zamana bölünüp boyutsuzlaştırılarak Eşitlik 4.2’deki hale getirilmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kesikli elektrokimyasal reaktör deney sonuçları

Deney No	Tetrasiklin (mg/L)	NaCl (g/L)	j (mA/cm ²)	Sıcaklık (C°)	V _{ort} (Volt)	pH (t=120 dk)	KOİ gid. (%) (120 dk)	Tetrasiklin gid. (%) (t=120 dk)	Ara ü./Ara ü. ₀ (t=120 dk)	$\int_0^t \left(\frac{C(t)}{C_0}\right) dt$ (t=120 dk)	Enerji tük. (kWh/kg KOİ gid.) (t=120 dk)	Akım verimi (t=120 dk)
1	600	4	20	35	6,53	7,46	92,58	92,33	0,05	0,15	156,34	0,14
2	800	6	16	40	5,55	6,67	81,49	97,16	0,08	0,12	85,67	0,22
3	600	4	12	35	5,56	7,36	98,49	100,00	0,07	0,13	73,56	0,25
4	600	4	12	35	5,49	7,55	97,93	100,00	0,06	0,13	66,66	0,28
5	800	2	8	30	5,98	3,44	61,10	97,78	0,11	0,20	59,89	0,33
6	800	6	8	40	4,80	3,65	53,27	97,74	0,13	0,20	55,72	0,29
7	600	4	12	35	5,58	7,46	97,44	100,00	0,04	0,11	68,97	0,27
8	600	0	12	35	23,71	2,92	81,26	96,38	0,06	0,09	346,54	0,23
9	400	2	8	30	6,05	7,42	81,42	91,60	0,11	0,18	87,86	0,23
10	800	2	8	40	5,70	3,47	55,95	97,95	0,13	0,16	63,84	0,30
11	400	6	16	40	5,64	7,64	95,72	87,97	0,07	0,16	147,04	0,13
12	400	2	8	40	5,70	4,32	77,95	100,00	0,03	0,13	90,27	0,21
13	600	4	12	25	5,98	6,16	70,45	97,87	0,10	0,19	111,74	0,18
14	400	2	16	30	7,76	7,01	95,53	92,96	0,02	0,10	195,40	0,13
15	400	6	8	30	5,10	7,55	90,15	88,97	0,10	0,21	66,11	0,26
16	200	4	12	35	5,64	7,72	96,17	100,00	0,11	0,22	193,62	0,10
17	600	4	12	45	5,50	5,93	69,88	98,99	0,06	0,16	95,68	0,19
18	800	6	8	30	5,08	4,76	63,48	98,57	0,13	0,23	49,53	0,34
19	600	4	4	35	4,60	3,61	49,71	96,44	0,20	0,26	35,91	0,43
20	400	6	8	40	5,00	6,39	70,77	100,00	0,11	0,20	84,54	0,20

Çizelge 4.1. Kesikli elektrokimyasal reaktör deney sonuçları (devamı)

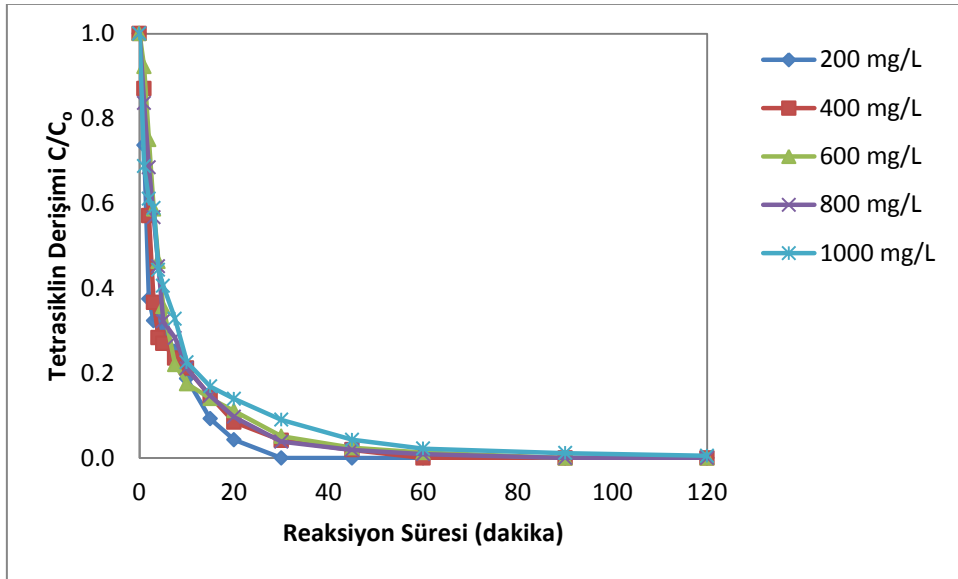
Deney No	Tetrasiklin (mg/L)	NaCl (g/L)	j (mA/cm ²)	Sıcaklık (C°)	V _{ort} (Volt)	pH (t=120 dk)	KOİ gid.(%) (120 dk)	Tetrasiklin gid. (%) (t=120 dk)	Ara ü./Ara ü. ₀ (t=120 dk)	$\int_0^t \left(\frac{C(t)}{C_0}\right) d\bar{t}$ (t=120 dk)	Enerji tük. (kWh/kg KOİ gid.) (t=120 dk)	Akım verimi (t=120 dk)
21	600	4	12	35	5,68	7,85	98,54	100,00	0,04	0,14	66,93	0,28
22	800	6	16	30	5,94	7,09	88,50	99,24	0,07	0,19	84,43	0,24
23	1000	4	12	35	5,52	6,95	92,88	99,45	0,05	0,16	45,09	0,41
24	800	2	16	40	6,92	3,61	80,47	97,88	0,06	0,13	108,85	0,21
25	600	4	12	35	5,55	7,88	98,51	100,00	0,05	0,14	66,74	0,28
26	800	2	16	30	7,68	4,32	82,38	97,24	0,06	0,15	99,56	0,26
27	400	6	16	30	6,04	7,45	97,74	87,33	0,07	0,17	150,46	0,13
28	600	4	12	35	5,68	7,41	97,44	100,00	0,04	0,14	70,12	0,27
29	600	8	12	35	5,10	7,58	97,21	91,20	0,07	0,18	71,99	0,24
30	400	2	16	40	7,01	6,7	90,27	96,09	0,04	0,12	192,43	0,12
31	600	2	12	35	6,59	6,63	92,86	99,01	0,04	0,12	85,87	0,26
32	600	6	12	35	5,30	7,56	97,09	90,99	0,07	0,18	74,61	0,24
33	600	4	8	35	5,30	6,23	77,95	99,02	0,11	0,20	55,54	0,32
34	600	4	16	35	6,21	7,31	92,40	99,08	0,04	0,14	119,26	0,17
35	600	4	12	30	5,95	5,07	68,35	98,09	0,07	0,16	105,46	0,19
36	600	4	12	40	5,89	5,45	65,33	96,80	0,08	0,16	110,26	0,18
37	400	4	12	35	5,65	7,88	97,52	100,00	0,06	0,17	99,12	0,19
38	800	4	12	35	5,51	7,28	99,19	100,00	0,06	0,18	51,71	0,36

4.1. İŞLETİM PARAMETRELERİNİN ETKİSİ

4.1.1. Başlangıç Derişiminin Etkisi

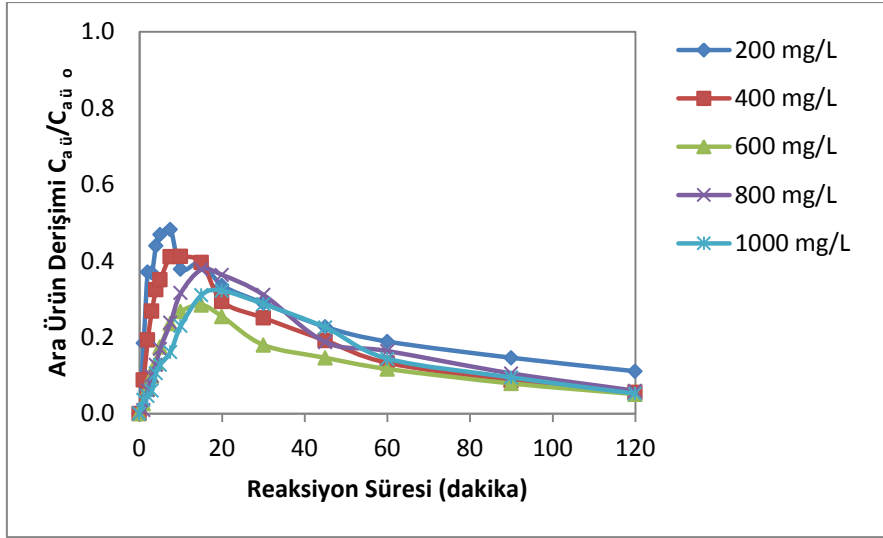
Tetrasiklin başlangıç derişiminin etkisi 4 g/L elektrolit derişimi, 12 mA/cm² akım yoğunluğu ve 35 °C reaksiyon sıcaklığında incelenmiştir. Tetrasiklinin degradasyonunda başlangıç derişiminin etkisini incelemek amacıyla tetrasiklin başlangıç derişimi 200-1000 mg/L aralığında değiştirilmiştir.

Şekil 4.2’de reaksiyon süresi sonunda tetrasiklinin tüm başlangıç derişimi değerlerinde tetrasiklinin tamamının ortamdaki uzaklaştığı belirlenmiştir. Muruganathan vd. [39], bisfenol A’ nın elektrokimyasal oksidasyonunu inceledikleri çalışmada başlangıç derişiminin artmasıyla reaksiyon hızının arttığını ancak orantılı bir değişim göstermediğini belirtmişlerdir.



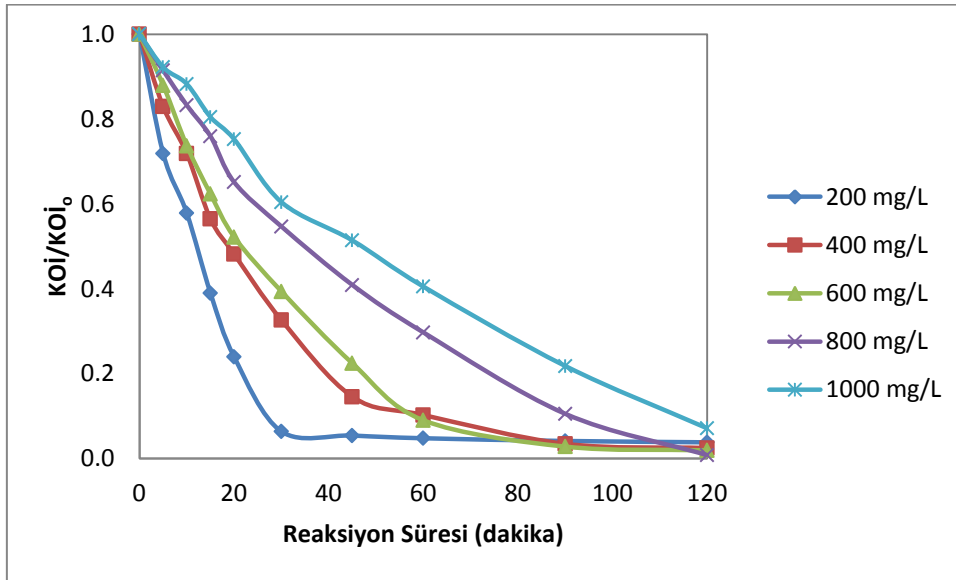
Şekil 4.2. Tetrasiklin başlangıç derişiminin tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi

Tetrasiklin başlangıç derişiminin ara ürün derişimi üzerindeki etkisi Şekil 4.3.’de görülmektedir. Ara ürün derişimindeki değişimin benzer eğilim gösterdiği ancak düşük derişim değerlerinde oluşan ara ürün derişiminin hızlı bir artış gösterdiği belirlenmiştir. Reaksiyon süresi sonunda, tüm derişimlerde bir miktar ara ürünün ortamda bulunduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.3. Tetrasiklin başlangıç derişiminin ara ürün derişimi üzerindeki etkisi

Tetrasiklin başlangıç derişiminin 200-1000 mg/L aralığında değiştirilmesi ile KOİ giderimi sırasıyla %96,2, %97,5, %98, %99,2, %92,9 olarak elde edilmiştir. Şekil 4.4'de başlangıç derişiminin artmasıyla KOİ giderim hızının düştüğü görülmektedir.

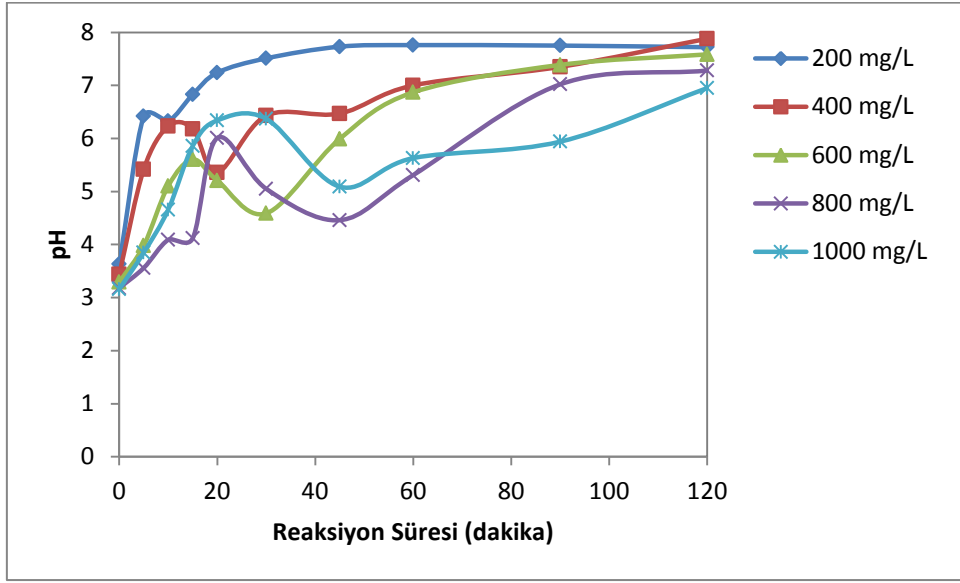


Şekil 4.4. Tetrasiklin başlangıç derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi

Yüksek KOİ derişimlerinde akım verimi en yüksek değer olan 1'e yaklaşırken, KOİ değeri düştüğünde akım verimi de lineer olarak düşer ve 0'a yaklaşır. Bu davranış BDD

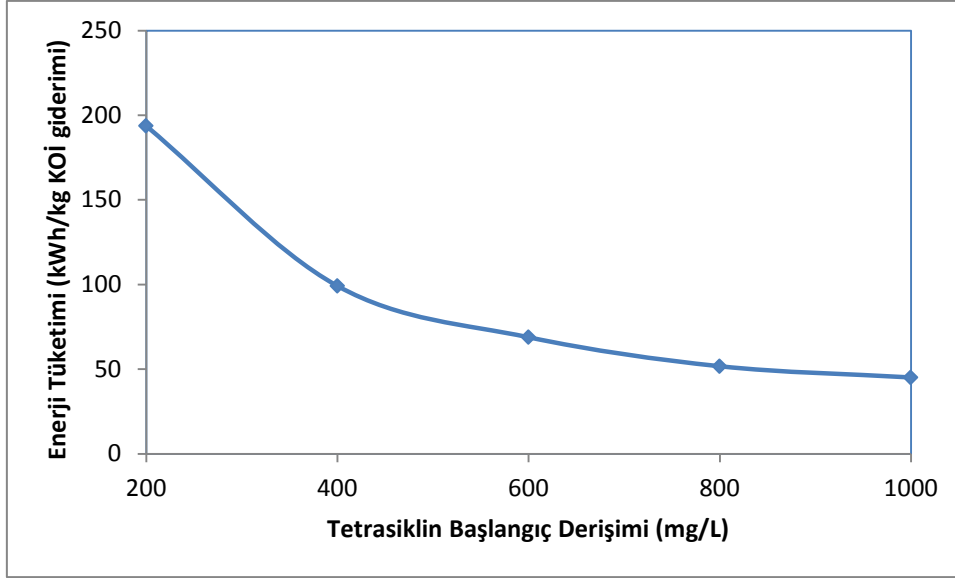
anot üzerinde doğrudan ya da OH⁻ radikalleri aracılığı ile elektrokimyasal oksidasyon kabulü yapılarak kütle aktarım sınırlamaları ile açıklanabilir [77].

Tetrasiklin başlangıç derişimini pH üzerindeki etkisi Şekil 4.5’de görülmektedir. pH değerleri tüm derişimler için benzer salınımlar göstermiş, reaksiyon süresi sonunda asidik bölgeden nötr bölgeye ulaşmıştır. Elektrokimyasal proseslerde, reaksiyon ortamında gerçekleşen elektrolize bağlı olarak atıksu içinde bulunan hidrojen peroksitin ve atıksuyun hidroksil iyonlarına ayrışması sonucu pH artmaktadır [36,72].



Şekil 4.5. Tetrasiklin başlangıç derişiminin pH üzerindeki etkisi

Başlangıç derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi Şekil 4.6’da görülmektedir. Enerji tüketimi Eşitlik 2.26’ya göre birim kg KOİ giderimi için hesaplanmaktadır. Başlangıç derişiminin artmasıyla kg KOİ giderimi arttığından, birim kg KOİ giderimi için enerji tüketimi düşmektedir.

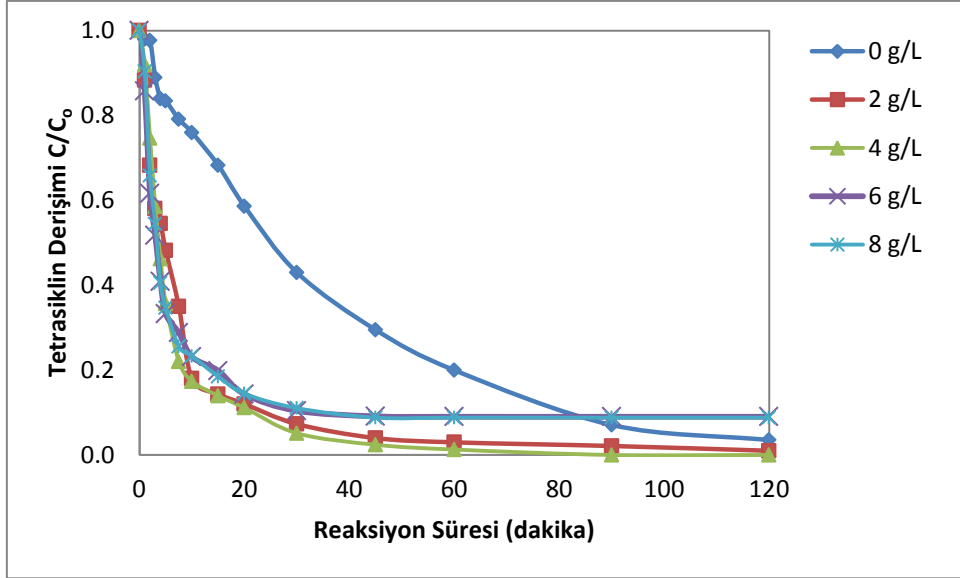


Şekil 4.6. Başlangıç derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi

4.1.2. Elektrolit Derişiminin Etkisi

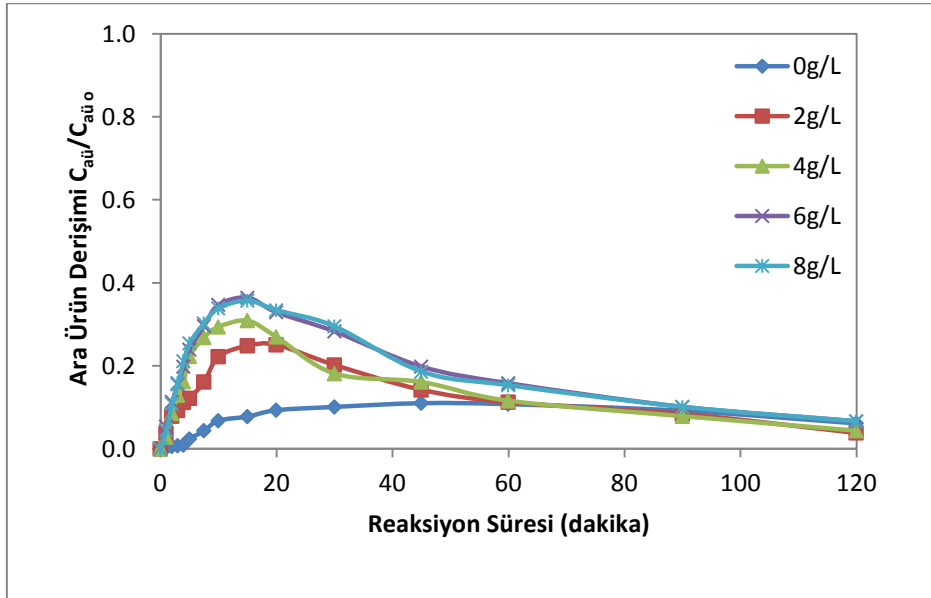
Elektrolit derişiminin etkisi 600 mg/L tetrasiklin başlangıç derişimi, 12 mA/cm² akım yoğunluğu ve 35 °C reaksiyon sıcaklığında incelenmiştir. Bu çalışmada destek elektrolit olarak NaCl kullanılmıştır. Tetrasiklin degradasyonunda elektrolit derişiminin etkisini incelemek amacıyla elektrolit derişimi 0-8 g/L aralığında değiştirilmiştir.

Elektrolit tipi ve derişimi, prosesin verimini arttıran veya azaltan ara ürünlerin oluşumuna neden olduğundan, elektrokimyasal prosesler için önemli bir parametredir [78]. Elektrolit derişimindeki artışın tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi Şekil 4.7'de görülmektedir. Ortamda elektrolit olmadığı durumda reaksiyonun çok yavaş ilerlediği, ancak 2 saat reaksiyon süresi sonunda tetrasiklin gideriminin % 81,2 değerine ulaştığı görülmektedir.



Şekil 4.7. Elektrolit derişiminin tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi

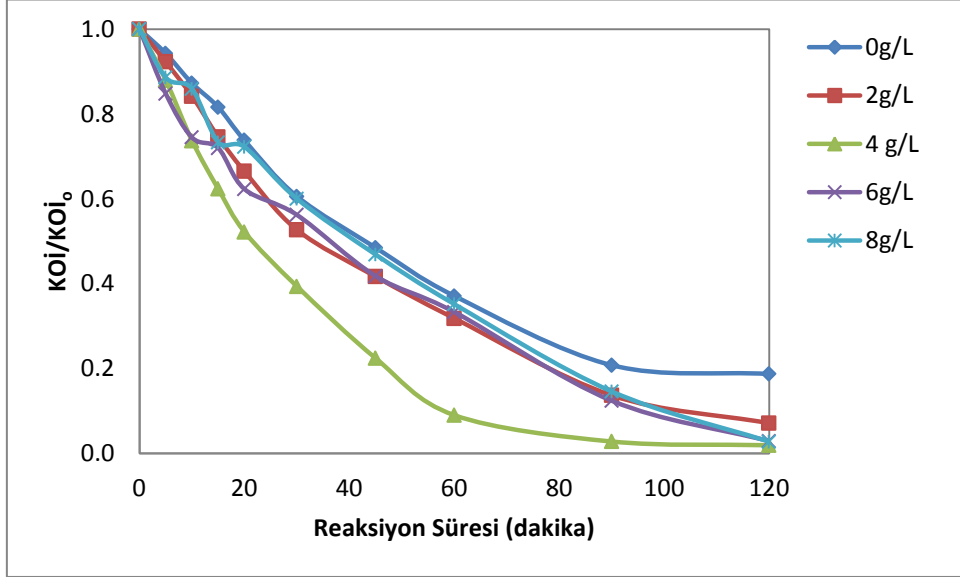
Elektrolit derişiminin ara ürün derişimi üzerindeki etkisi Şekil 4.8'de görülmektedir. Ortamda elektrolitin olmadığı durumda ortamda daha az miktarda ara ürün oluşmuştur.



Şekil 4.8. Elektrolit derişiminin ara ürün derişimi üzerindeki etkisi

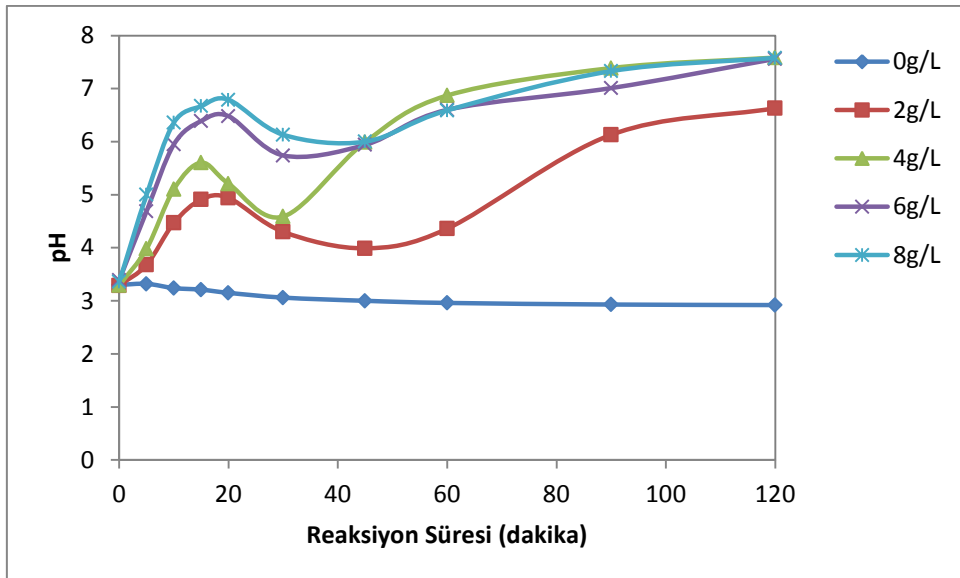
Elektrolit derişiminin artırılması ortamın iletkenliğini sağlayan iyonların derişimini artırır ve anotta açığa çıkan Cl_2 gazının sulu ortamda çok iyi bir oksitleyici olan HOCl oluşmasını sağlar [72]. Elektrolit derişiminin 0-8 g/L aralığında değiştirilmesi ile % KOİ

giderimi 2 saat reaksiyon süresi sonunda sırasıyla % 81,3, % 92,9, % 98,6, % 97,1 ve % 97,2 olarak elde edilmiştir.



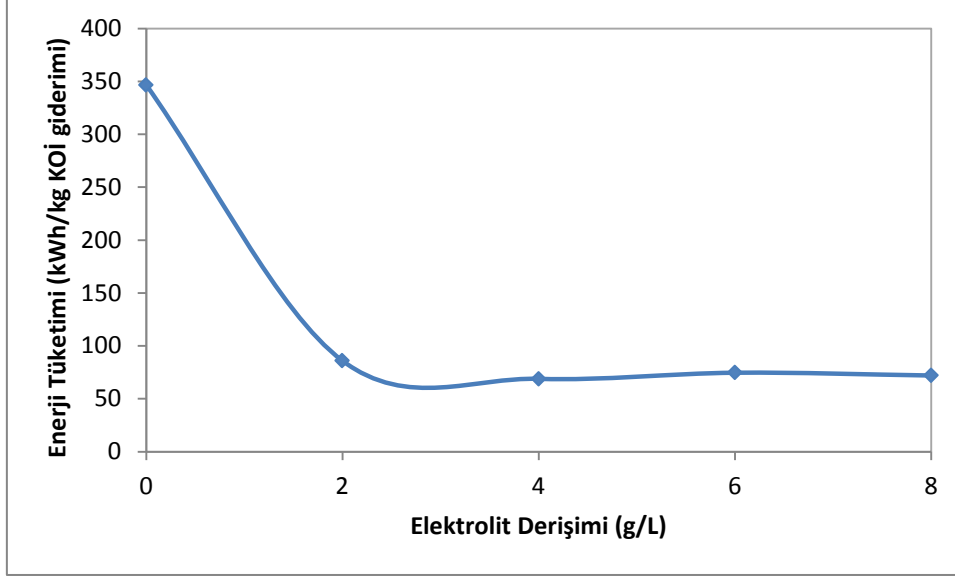
Şekil 4.9. Elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi

Şekil 4.10'da elektrolit eklenmediği deneylerde reaksiyon ortamının pH değerinin değişmediği, ortama elektrolit eklenmesi ile pH'nın benzer salınımlar göstererek nötr bölgeye ulaştığı görülmektedir.



Şekil 4.10. Elektrolit derişiminin pH üzerindeki etkisi

Elektrolit derişiminin artışı ile iletkenlik artmakta ve ortamın direnci azalmaktadır. Bu nedenle ortalama potansiyel fark düşer ve Eşitlik 2.26'ya bağılı olarak enerji tüketimi de düşer [78]. Enerji tüketim değerlerinde beklenen düşüş Şekil 4.11 'de görülmektedir.



Şekil 4.11. Elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi

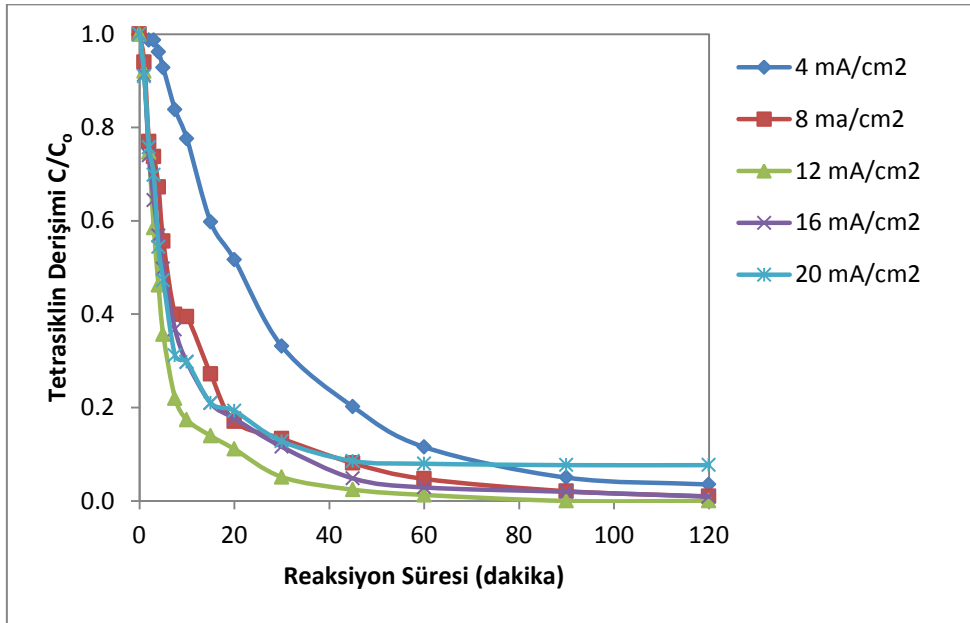
4.1.3. Akım Yoğunluğunun Etkisi

Akım yoğunluğunun etkisi 600 mg/L tetrasiklin başlangıç derişimi, 4 g/L elektrolit ve 35°C reaksiyon sıcaklığında incelenmiştir. Tetrasiklin degradasyonunda akım yoğunluğunun etkisini incelemek amacıyla akım yoğunluğu 4-20 mA/cm² aralığında değiştirilmiştir.

Akım yoğunluğu elektrokimyasal proseslerde reaksiyon hızının kontrolü için en önemli parametredir [67]. Akım yoğunluğunun 4-20 mA/cm² aralığında değiştirilmesi ile tetrasiklin giderimi sırasıyla % 96,4, % 99, % 100, % 99,1 ve % 92,3 olarak elde edilmiştir. Şekil 4.15'de akım yoğunluğunun artışı ile giderimlerin arttığı, 12 mA/cm² akım yoğunluğunun üzerinde akım yoğunluğu ile azaldığı görülmektedir.

Faraday kanununa göre, çözelti içerisindeki elektrotta açığa çıkan madde miktarı çözülden geçen akım ile doğru orantılı olduğundan, giderim verimlerinin de akım yoğunluğu ile doğru orantılı olarak artması beklenmektedir. Ancak oluşan kütle transfer limitasyonları nedeniyle uygulanan akımın artması degradasyon prosesinde devamlı bir artış sağlamaz [76]. Bununla birlikte fazla miktarda oluşan ara ürünler degradasyon

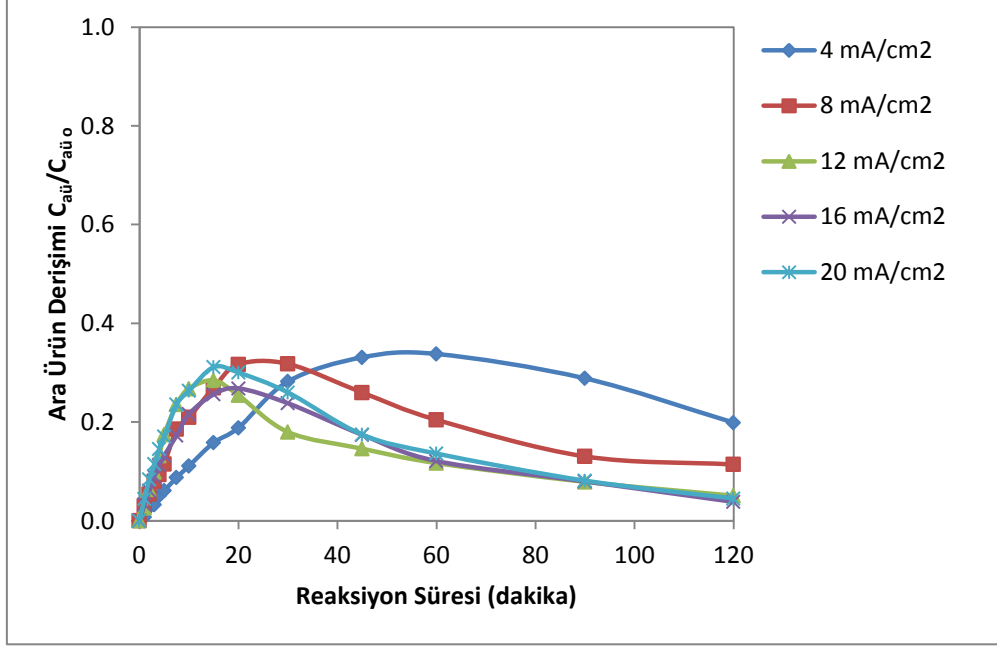
verimini düşürür. Vedenyapına vd. [79], tetrasiklin antibiyotiğinin elektrokimyasal degradasyonunda yalancı birinci dereceden reaksiyonun hız sabitlerini 15,9, 31,7, 47,6 ve 63,5 mA/cm² akım yoğunluğu değerleri için sırasıyla 0,018, 0,028, 0,035 ve 0,046 dakika⁻¹ olarak hesaplamışlardır. Zhang vd. [69], 15,9 ile 63,5 mA/cm² akım yoğunluğu (j) aralığında hız sabitinin $k=0,009+0,00057j$ denklemine göre doğrusal olarak arttığını belirlemişlerdir. Muruganathan vd. [39], bisfenol A'nın elektrokimyasal oksidasyonunda akım yoğunluğu ile giderim veriminin doğrusal artışının uygulanan akım değerinin limit akım değerinin altında olması ile açıklamışlardır. Gonzalez vd. [66], trimetoprim antibiyotiğinin elektrokimyasal oksidasyonunu inceledikleri çalışmada, akım yoğunluğunu 0-320 mA/cm² aralığında değiştirerek anot yüzeyinde hidroksil radikali oluşumunun akım yoğunluğu ile doğrudan ilişkili olduğunu belirlemişlerdir. Araştırmacılar, akım yoğunluğunun antibiyotik giderimi üzerindeki etkisini incelediklerinde, akım yoğunluğunun 207 mA/cm²'nin üzerine çıkmasıyla antibiyotik gideriminin artış göstermediğini belirlemişlerdir. Bunun nedeninin katot yüzeyinde oluşan hidrojen kabarcıklarının oksidasyon prosesini engellemesi olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 4.12. Akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi

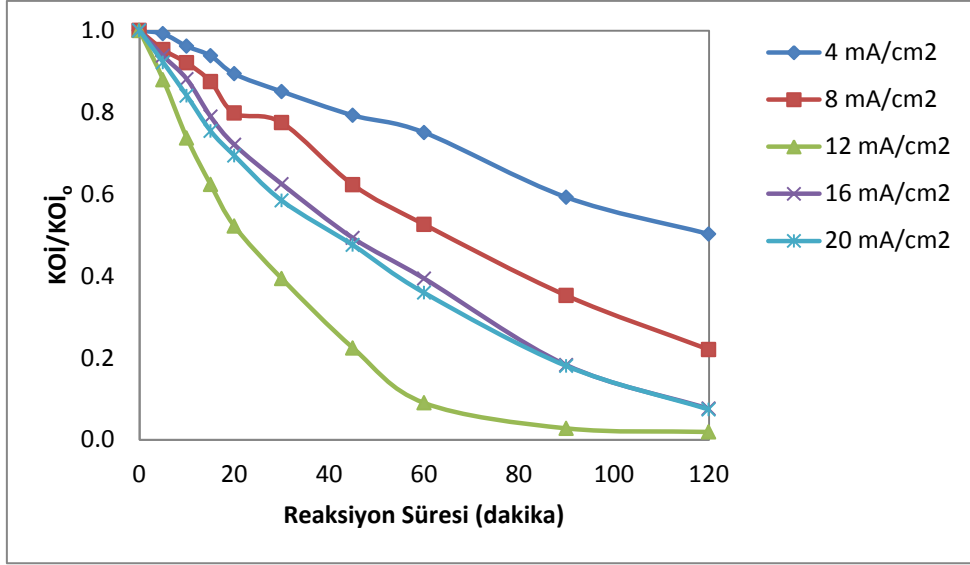
Şekil 4.13'de akım yoğunluğunun 4mA/cm² olduğu durumda ara ürün üretimi ve tüketiminin yavaş olduğu, reaksiyon süresi sonunda ortamda ara ürün derişiminin yüksek olduğu görülmektedir. Akım yoğunluğundaki artışa bağlı olarak ara ürünlerin oluşum ve

tüketim hızının arttığı ancak 12 mA/cm^2 akım yoğunluğunun üzerinde ara ürün derişimlerinin benzer bir eğilim gösterdiği belirlenmiştir.



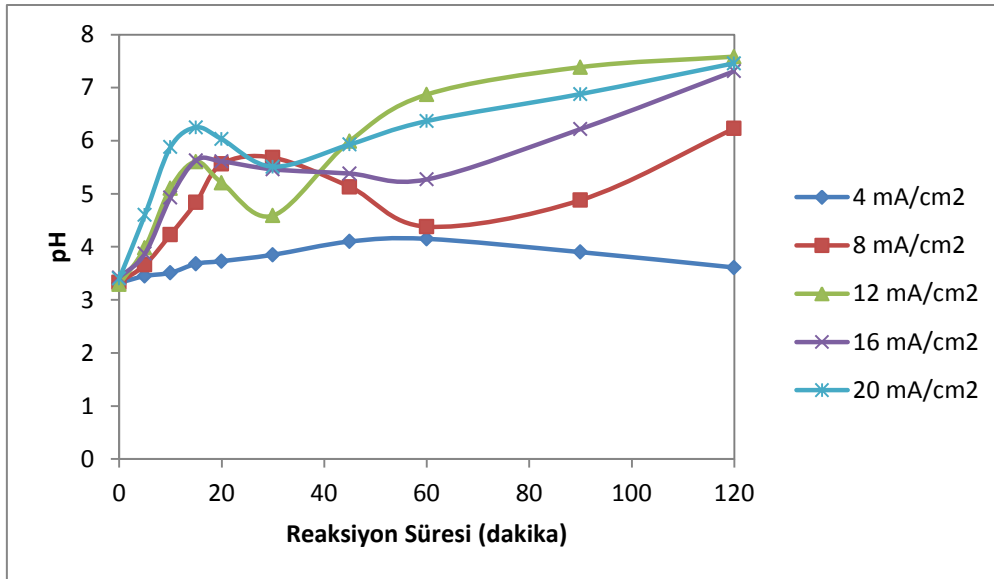
Şekil 4.13. Akım yoğunluğunun ara ürün derişimi üzerindeki etkisi

Akım yoğunluğunun $4\text{-}20 \text{ mA/cm}^2$ aralığında değiştirilmesi ile KOİ giderimi sırasıyla % 49,7, % 77,9, % 98,6, % 92,4 ve % 92,9 olarak elde edilmiştir. Şekil 4.14'de tetrasiklin giderimine benzer olarak akım yoğunluğunun artışı ile tetrasiklin gideriminin arttığı, 12 mA/cm^2 akım yoğunluğunun üzerinde tetrasiklin gideriminin azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.14. Akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi

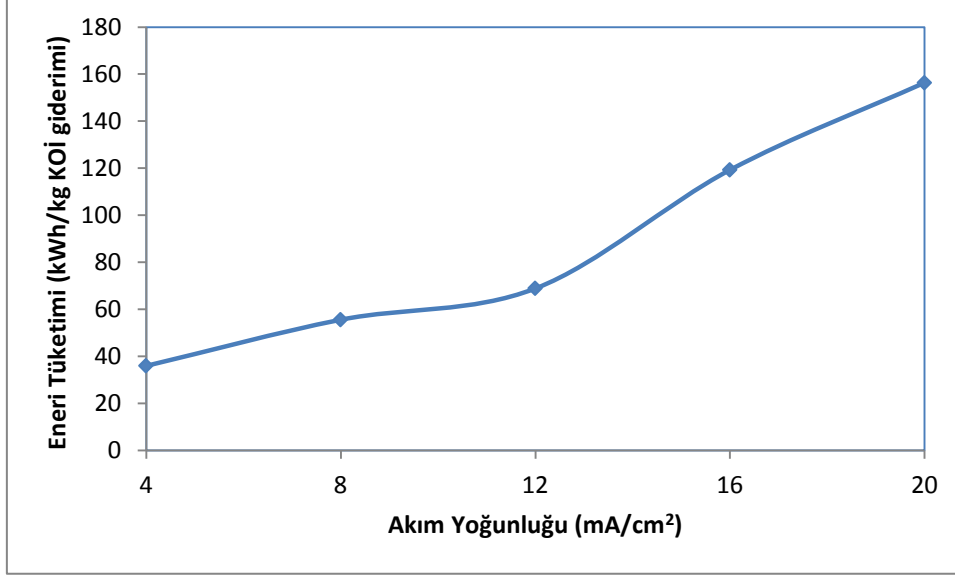
Akım yoğunluğunun pH üzerindeki etkisi Şekil 4.15’de görülmektedir. Akım yoğunluğunun 4 mA/cm² ve 8 mA/cm² olduğu deneylerde pH asidik bölgede kalırken, 12 mA/cm²’nin üzerinde pH nötr bölgeye ulaşmıştır.



Şekil 4.15. Akım yoğunluğunun pH üzerindeki etkisi

Akım yoğunluğunun artışı ile elektrot yüzeyinde gaz çıkışı hızlanır ve gaz film tabakası oluşur. Böylece OH⁻ radikallerinin yüzeyde tutunması zorlaşır ve reaksiyon verimi düşer. Enerji tüketimi Eşitlik 2.26’ya bağlı olarak ortamdan geçen akım ile orantılı

olduğundan akım yoğunluğu arttıkça enerji tüketimindeki artış Şekil 4.16'da görülmektedir.



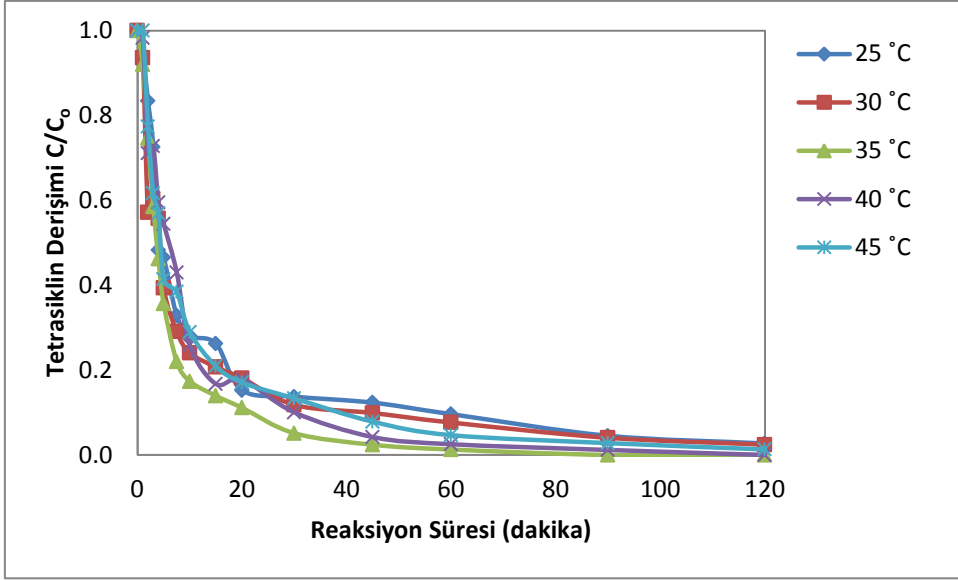
Şekil 4.16. Akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi

4.1.4. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

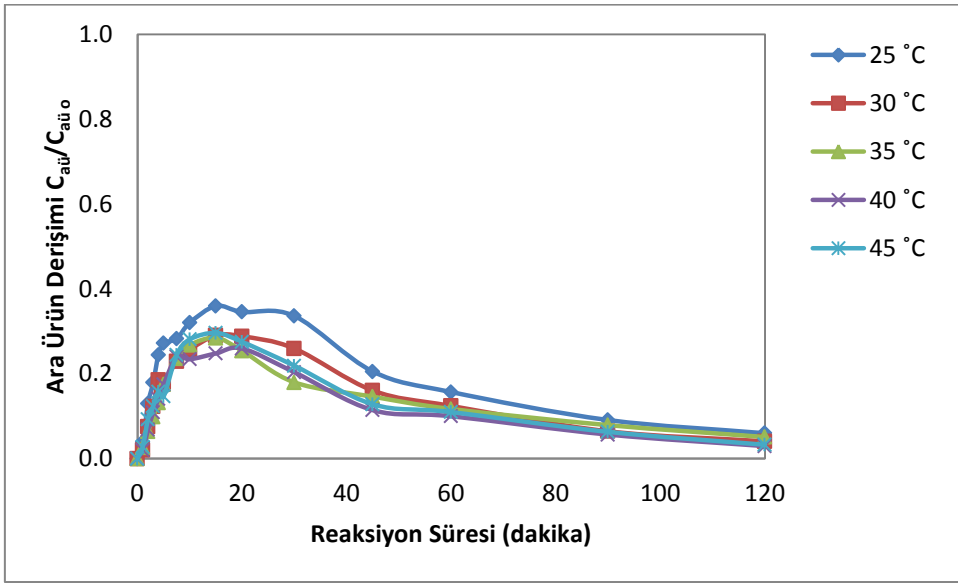
Reaksiyon sıcaklığının etkisi 600 mg/L tetrasiklin başlangıç derişimi, 4 g/L elektrolit derişimi ve 12 mA/cm² akım yoğunluğunda incelenmiştir. Tetrasiklin degradasyonunda reaksiyon sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla reaksiyon sıcaklığı 25-45°C aralığında değiştirilmiştir.

Brillas vd. [80], sıcaklığın artması ile birlikte kirlenici ile OH⁻ radikalleri arasındaki reaksiyonun hızlı olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar, 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklar için TOK giderimlerini sırasıyla % 41, % 64 ve % 77 olarak elde etmişlerdir. Bu çalışmada, reaksiyon sıcaklığının tetrasiklinin elektrokimyasal oksidasyonu üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Literatürde Nasr vd. [81], sıcaklığın elektrokimyasal proseslerde önemli bir etki göstermediğini belirlemişlerdir.

Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de reaksiyon sıcaklığının tetrasiklin giderimi ve ara ürün derişimi üzerindeki etkisi görülmektedir. 25-45 °C aralığındaki sıcaklık değerleri için tetrasiklin gideriminin % 95'in üzerinde olduğu, oluşan ara ürünlerin yaklaşık olarak tamamının ortamdaki uzaklaştığı görülmektedir.

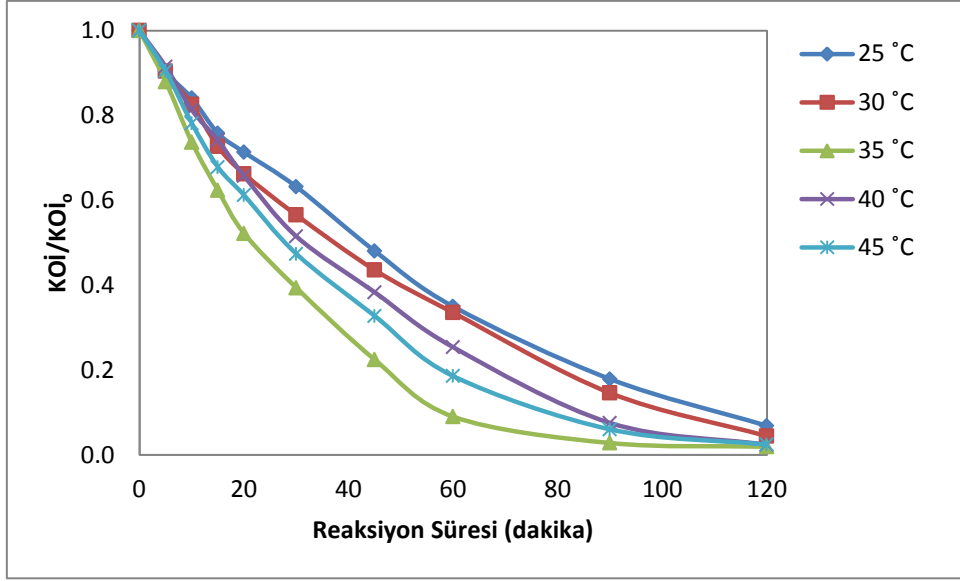


Şekil 4.17. Reaksiyon sıcaklığının tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi



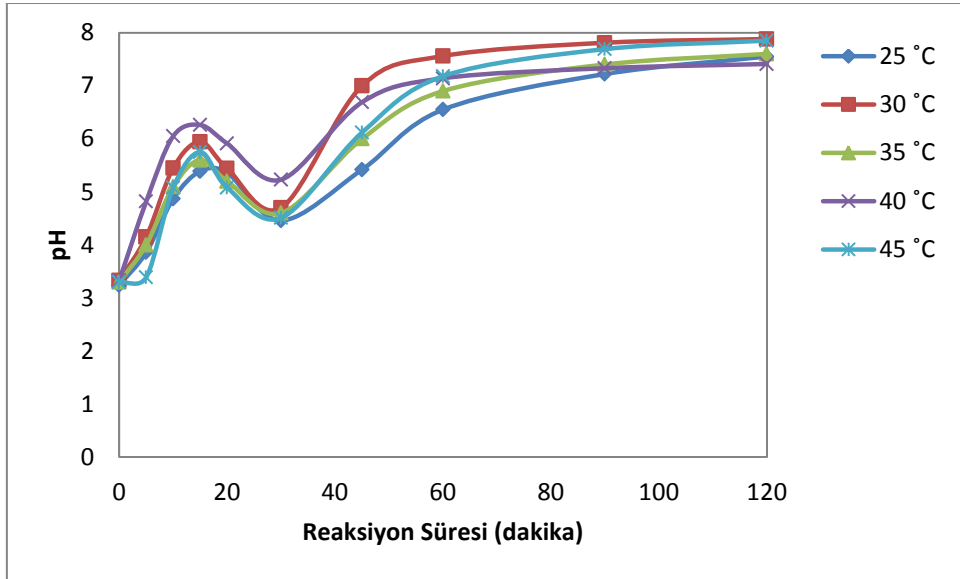
Şekil 4.18. Reaksiyon sıcaklığının ara ürün derişimine etkisi

Şekil 4.19'da reaksiyon sıcaklığının 25-45°C aralığında değiştirilmesi ile KOİ giderimi sırasıyla % 93,1, % 95,6, % 98,6, % 97,6 ve % 97,6 olarak elde edilmiştir.



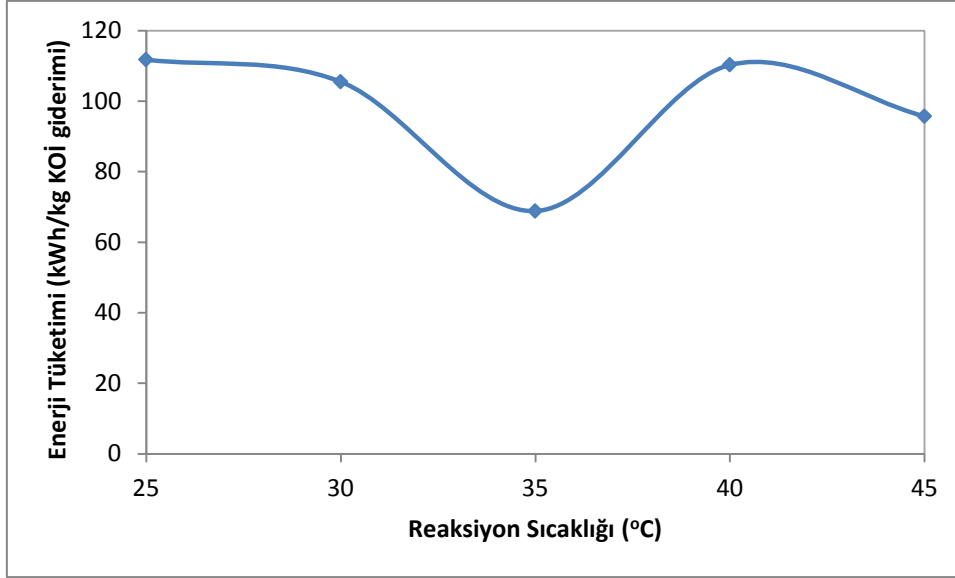
Şekil 4.19. Reaksiyon sıcaklığının KOİ giderimi üzerindeki etkisi

Şekil 4.20'de 25-45°C aralığındaki sıcaklık değerleri için pH değerlerinin benzer bir eğilim göstererek nötr bölgeye ulaştığı görülmüştür.



Şekil 4.20. Reaksiyon sıcaklığının pH üzerindeki etkisi

Şekil 4.21'de sıcaklığın enerji tüketimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Eşitlik 2.26'ya bağlı olarak 35°C reaksiyon sıcaklığında KOİ gideriminin daha yüksek olması 35°C için enerji tüketimi miktarının düşmesine sebep olmuştur.



Şekil 4.21. Reaksiyon sıcaklığının enerji tüketimi üzerindeki etkisi

25-45°C aralığındaki tüm sıcaklık değerleri için grafiklerin benzer eğilim göstermesi tetrasiklinin elektrokimyasal oksidasyonu üzerinde sıcaklığın önemli bir etkisinin olmadığını göstermektedir.

4.2. İŞLETİM PARAMETRELERİNİN CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU

Cevap yüzey yönteminin uygulandığı, Design-Expert® 8.0 istatistiksel tasarım programı kullanılarak planlanan kesikli sistem deneyleri sonucunda, akım yoğunluğu, elektrolit derişimi, tetrasiklin başlangıç derişimi ve reaksiyon sıcaklığı işletim parametrelerinin etkileri belirlenmiştir.

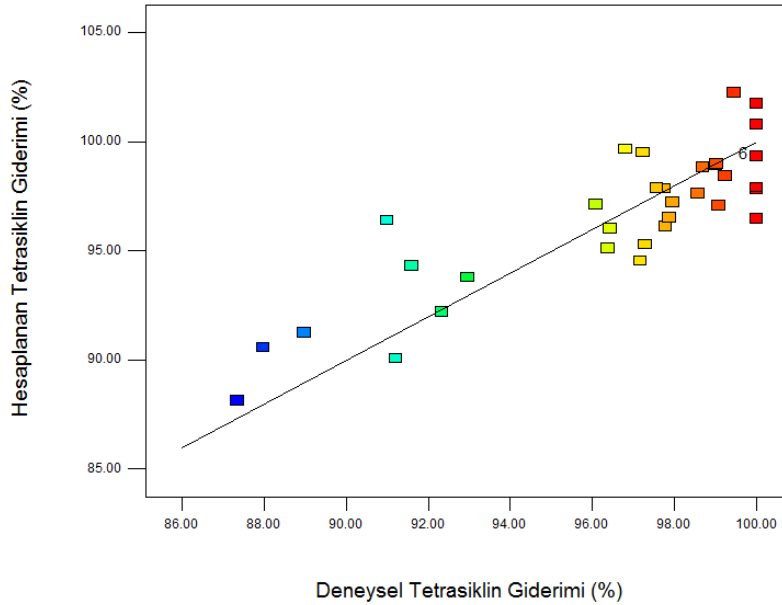
Optimizasyon çalışmalarında elde edilen ikinci derece modellerin yaklaşım fonksiyonu eşitliklerinde (Eşitlik 4.3-4.6), \hat{y}_1 , \hat{y}_2 , \hat{y}_3 ve \hat{y}_4 sırasıyla tetrasiklin giderimi, ara ürün derişimi, kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi ve enerji tüketimi belirtmektedir. Eşitlik 4.3-4.6'da, x_1 , x_2 , x_3 ve x_4 parametreleri sırasıyla tetrasiklin başlangıç derişimi, elektrolit derişimi, akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığını tanımlamaktadır.

4.2.1. Tetrasiklin Giderimi Cevap Yüzey Modeli

Tetrasiklinin elektrokimyasal yöntemle degradasyonunda tetrasiklin giderimi için elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.3’de verilmiştir.

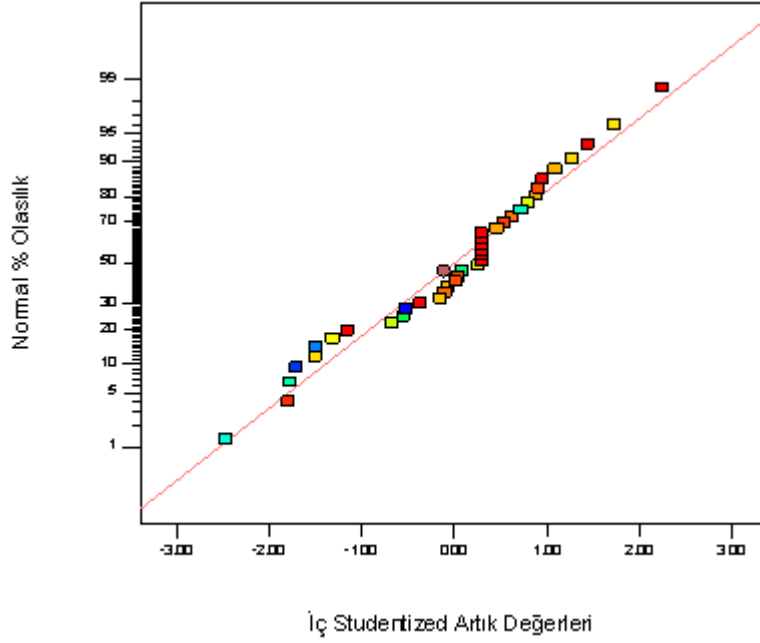
$$\hat{y}_1 = +1,60811 - 0,036317x_1 + 2,78923x_2 + 3,11232x_3 + 3,42933x_4 + 2,84967 * 10^{-3} x_1x_2 + 1,22601 * 10^{-3}x_1x_3 + - 1,58105 * 10^{-3} x_1x_4 + 0,081326 x_2x_3 - 0,022360x_2x_4 - 0,051408 x_3x_4 + 1,09798 x_1^3 - 0,42159 x_2^2 - 0,081786 x_3^2 - 0,022804 x_4^2 \quad (4.3)$$

Şekil 4.22’de deneysel ve hesaplanan tetrasiklin giderimi değerleri görülmektedir. Deneysel değerler deneye özgü ölçülen cevap verilerinden, hesaplanan değerler yaklaşım fonksiyonları kullanılarak türetilen ikinci derece modellerin hesaplanmasından elde edilmektedir. Tetrasiklin giderimi için cevap yüzey modelinin R^2 ve R^2_{adj} değerleri sırasıyla 0,7547 ve 0,6054 olarak hesaplanmıştır. Model kesinlik oranı sinyalin gürültüye oranıdır ve 4’ten büyük olması modelin kullanılabilir olduğunu ifade etmektedir. Tetrasiklin giderimi için hesaplanan 9,649 model kesinlik oranı sinyalin ikinci derece model için anlamlı olduğunu ve elde edilen modelin tasarım uzayını temsil ettiğini belirtmektedir.

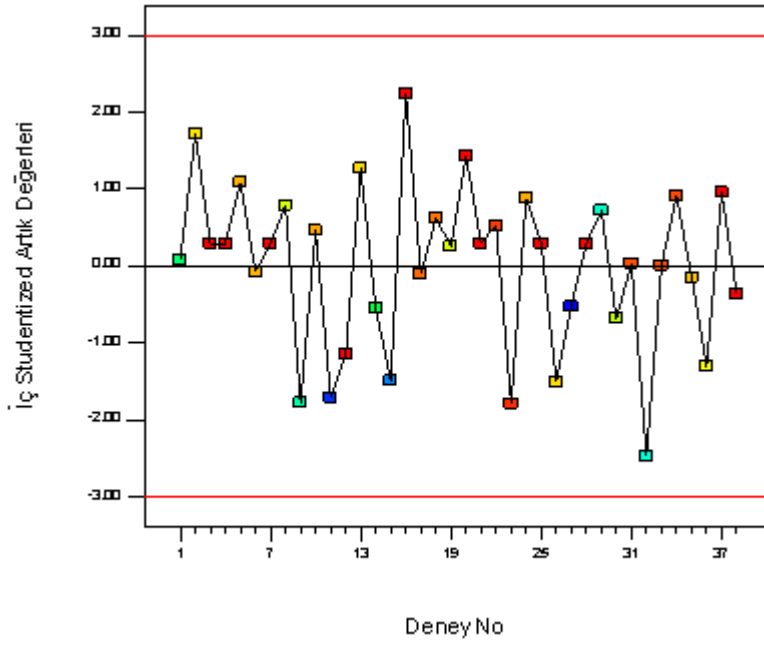


Şekil 4.22. Deneysel ve hesaplanan tetrasiklin giderimi ($R^2=0,7547$, $R^2_{adj}=0,6054$, model kesinlik oranı=9,649)

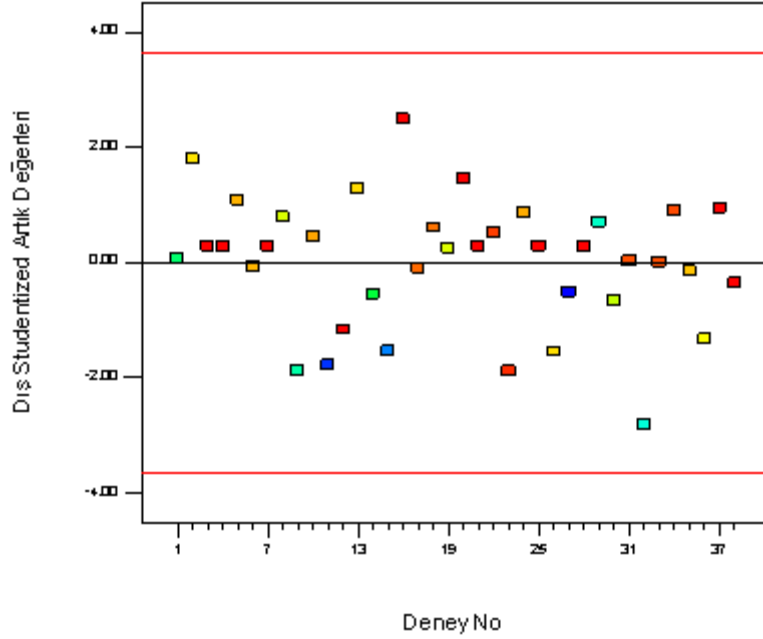
Tetrasiklin giderimi modelinin deneysel verilere uyumluluğunu gösteren normal olasılık dağılımı, iç ve dış studentized artık grafikleri Şekil 4.23 –4.25 ‘de verilmiştir.



Şekil 4.23. Tetrasiklin giderimi için normal % olasılık ve iç studentized artık değerleri

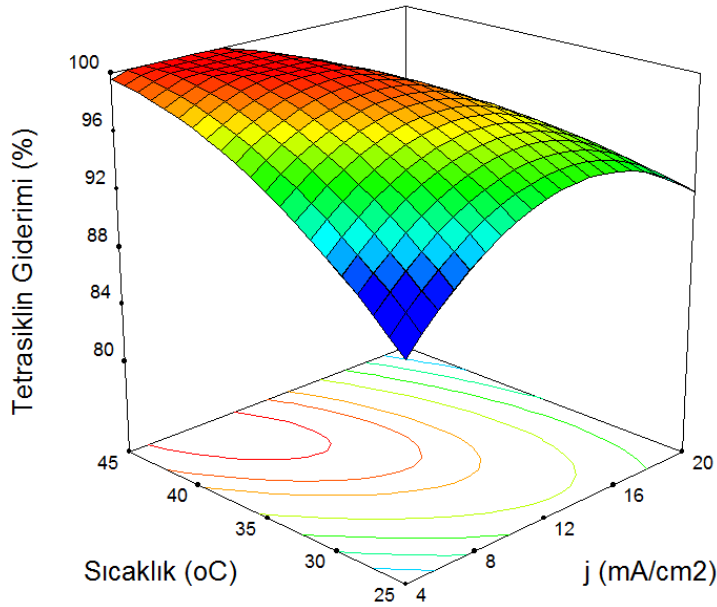


Şekil 4.24. Tetrasiklin giderimi için iç studentized artık değerleri



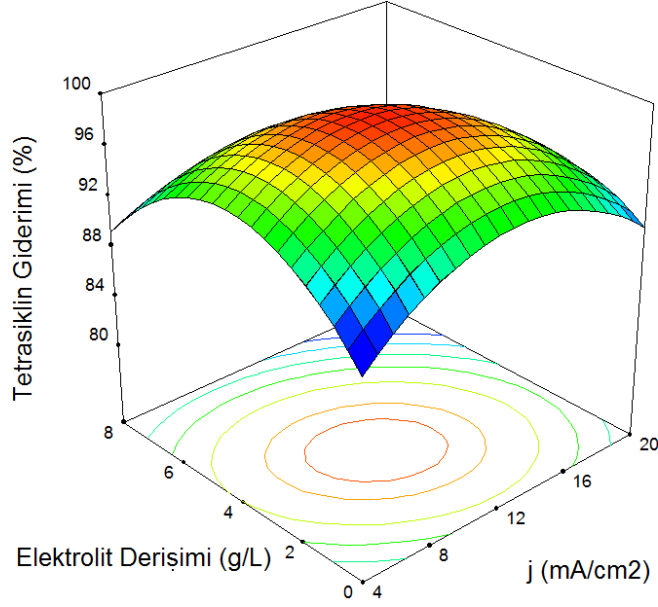
Şekil 4.25. Tetrasiklin giderimi için dış studentized artık değerleri

Şekil 4.26’da reaksiyon sıcaklığı ve akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığının artırılması tetrasiklin gideriminin artmasını sağlamıştır. Akım yoğunluğundaki artış tetrasiklin giderimi üzerinde olumlu bir etki yaparken, en yüksek tetrasiklin giderimi 44°C reaksiyon sıcaklığı ve 8 mA/cm² akım yoğunluğunda sağlanmıştır.

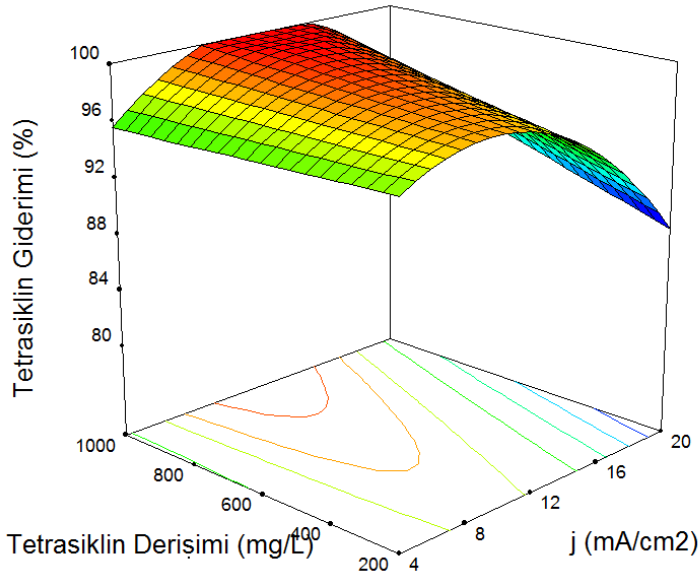


Şekil 4.26. Reaksiyon sıcaklığı ve akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi (Tetrasiklin derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi 4 g/L)

Şekil 4.27 elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. En yüksek tetrasiklin giderimi 3,9 g/L elektrolit derişimi ve 11 mA/cm² akım yoğunluğunda sağlanmıştır.



Şekil 4.27. Elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi (Tetrasiklin derişimi: 600 mg/L; reaksiyon sıcaklığı: 35 °C)



Şekil 4.28. Tetrasiklin derişimi ve akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi (Elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35 °C)

Şekil 4.28’da tetrasiklin derişimi ve akım yoğunluğunun tetrasiklin giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Düşük akım yoğunluklarında tetrasiklin derişimi tetrasiklin giderimi

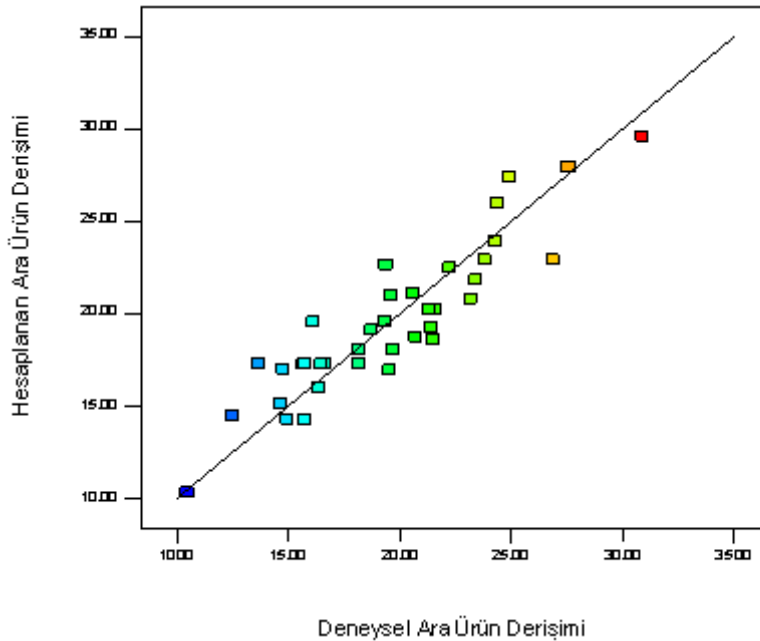
üzerine etki etmezken, yüksek akım yoğunluklarında tetrasiklin derişiminin artması ile tetrasiklin giderimi artmaktadır.

4.2.2. Ara Ürün Derişimi Cevap Yüzey Modeli

Tetrasiklinin elektrokimyasal yöntemle degradasyonunda ara ürün derişimi için elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.4’de verilmiştir.

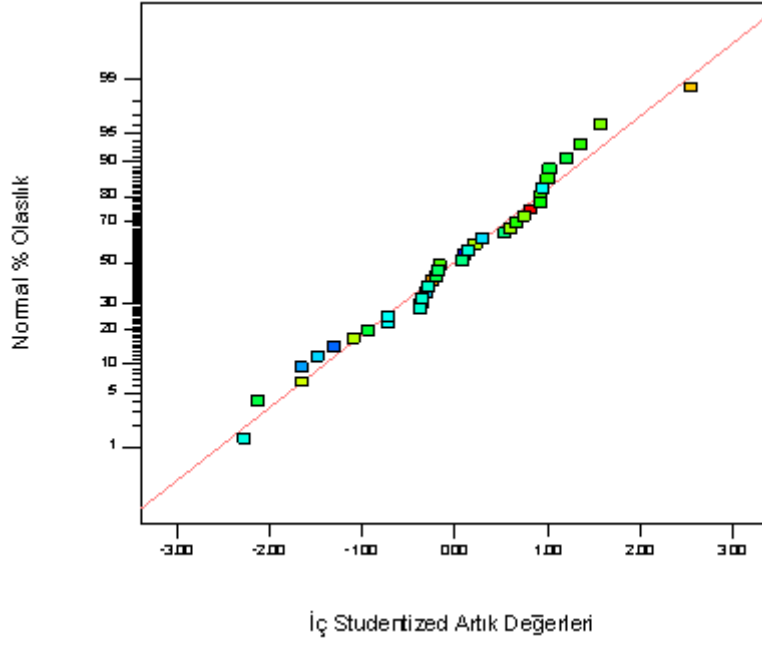
$$\hat{y}_2 = +68,17127 + 1,55076 * 10^{-3} x_1 + 4,28074 x_2 - 3,49190 x_3 - 1,89405 x_4 - 1,98047 * 10^{-3} x_1 x_2 - 2,70312 * 10^{-4} x_1 x_3 - 9,15625 * 10^{-4} x_1 x_4 - 0,017344 x_2 x_3 - 0,018563 x_2 x_4 + 0,015609 x_3 x_4 + 3,44461 * 10^{-5} x_1^2 - 0,12429 x_2^2 + 0,10220 x_3^2 + 0,030137 x_4^2 \quad (4.4)$$

Şekil 4.29’de deneysel ve hesaplanan ara ürün derişimleri görülmektedir. Ara ürün derişimi grafiği için R^2 ve R^2_{adj} değerleri sırasıyla 0,8311 ve 0,7282 olarak hesaplanmıştır. Ara ürün derişimi için hesaplanan 13,322 model kesinlik oranı sinyalin ikinci derece model için anlamlı olduğunu ve elde edilen modelin tasarım uzayını temsil ettiğini belirtmektedir.

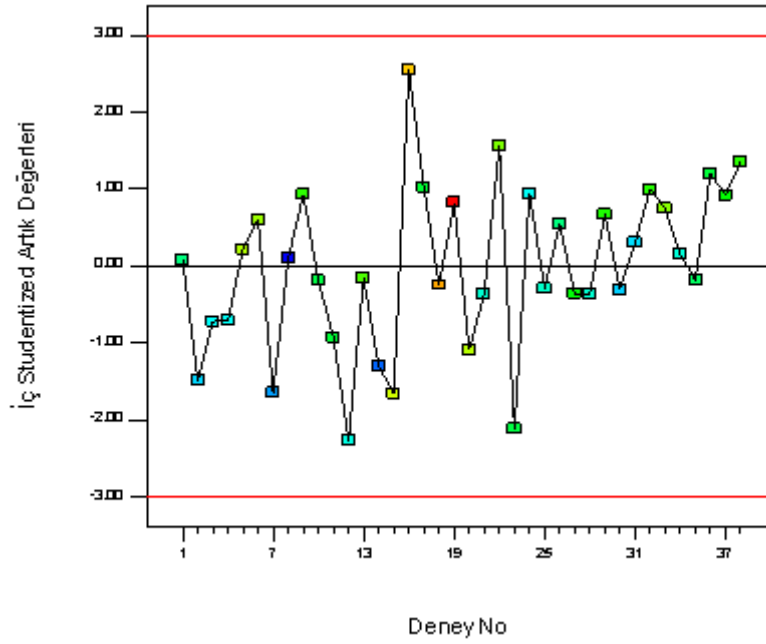


Şekil 4.29. Deneysel ve hesaplanan ara ürün derişimleri ($R^2=0,8311$, $R^2_{adj}= 0,7282$ ve $model\ kesinlik\ oranı=13,322$)

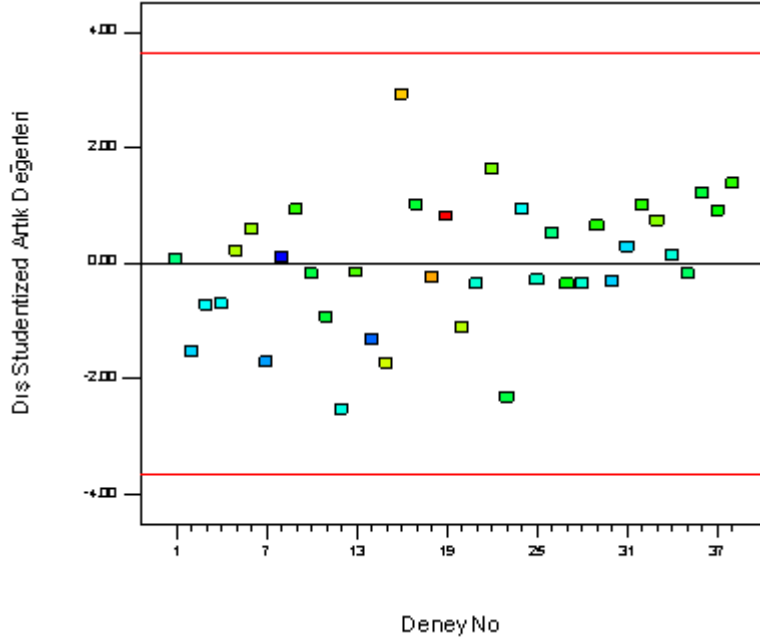
Ara ürün derişimi modelinin deneysel verilere uyumluluğunu gösteren normal olasılık dağılımı, iç ve dış studentized artık grafikleri Şekil 4.30–4.32’de verilmiştir.



Şekil 4.30. Ara ürün giderimi için normal % olasılık ve iç studentized artık değerleri

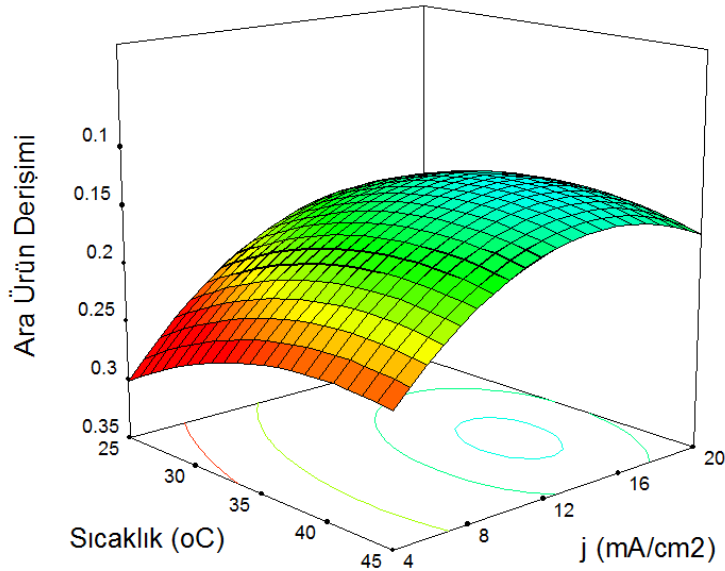


Şekil 4.31. Ara ürün derişimi için iç studentized artık değerleri



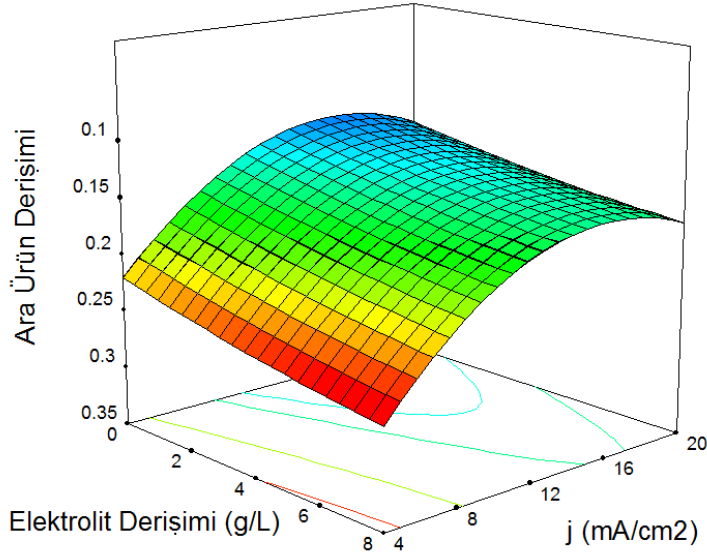
Şekil 4.32. Ara ürün derişimi için dış studentized artık değerleri

Şekil 4.33’de reaksiyon sıcaklığı ve akım yoğunluğunun ara ürün derişimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğunun artması ile ara ürün derişimi düşerken, 16 mA/cm² akım yoğunluğunun üzerinde ara ürün derişimi sabit kalmıştır. En düşük ara ürün derişimi 38°C reaksiyon sıcaklığı ve 15 mA/cm² akım yoğunluğunda sağlanmıştır.



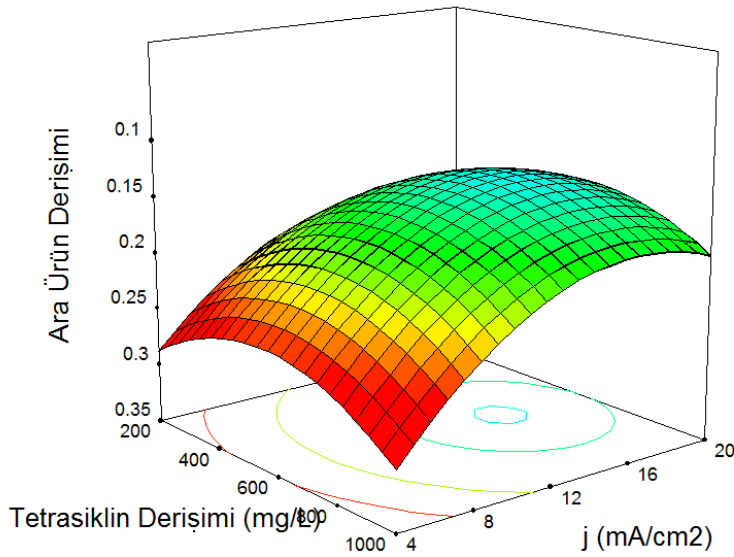
Şekil 4.33. Reaksiyon sıcaklığı ve akım yoğunluğunun ara ürün derişimi üzerindeki etkisi (Tetrasiklin derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L)

Şekil 4.34'de elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun ara ürün derişimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Elektrolit derişiminin artması ile ara ürün derişiminin de arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.34. Elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun ara ürün derişimi üzerindeki etkisi (Tetrasiklin derişimi: 600 mg/L; reaksiyon sıcaklığı: 35 °C)

Şekil 4.35'de elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun ara ürün derişimi üzerindeki etkisi görülmektedir. En düşük ara ürün derişimi 620 mg/L tetrasiklin derişimi ve 15 mA/cm² akım yoğunluğunda sağlanmıştır.



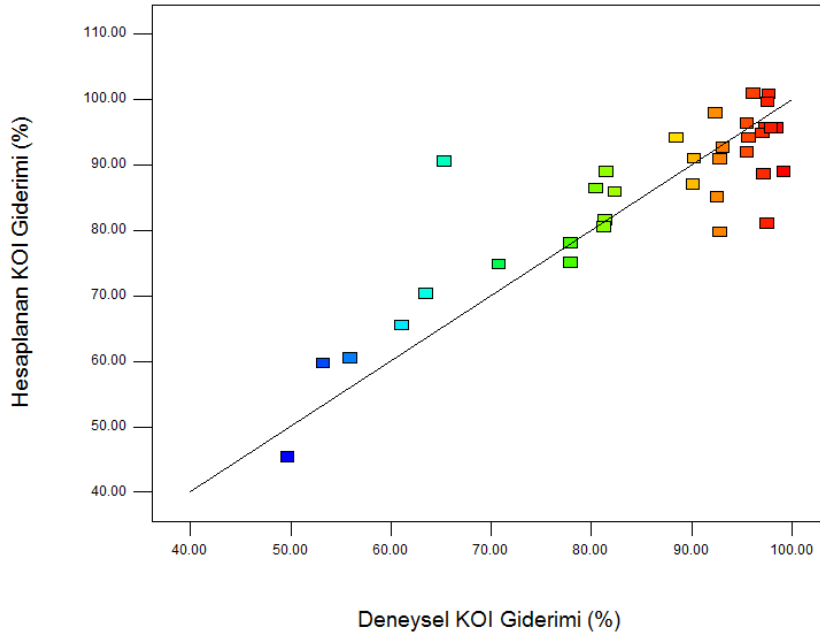
Şekil 4.35. Tetrasiklin derişimi ve akım yoğunluğunun ara ürün derişimi üzerindeki etkisi (Elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35 °C)

4.2.3. Kimyasal Oksijen İhtiyacı Giderimi Cevap Yüzey Modeli

Tetrasiklinin elektrokimyasal yöntemle degradasyonunda kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.5’de verilmiştir.

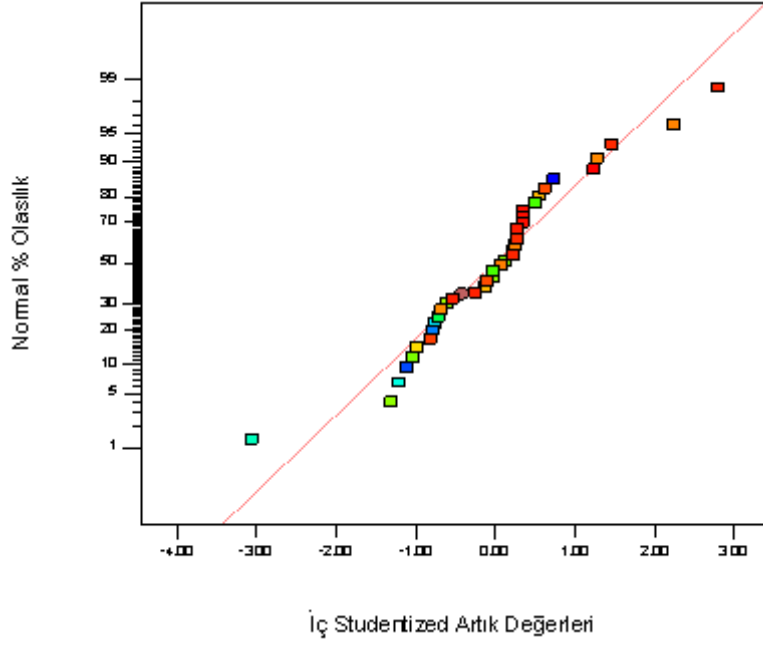
$$\hat{y}_3 = -57,35328 - 0,035588x_1 + 10,49214x_2 + 9,18152x_3 + 5,07692x_4 - 3,70469 * 10^{-4}x_1x_2 + 3,130260 * 10^{-3}x_1x_3 + 3,65583 * 10^{-4}x_1x_4 + 0,10594x_2x_3 - 0,1427x_2x_4 + 0,068771x_3x_4 - 3,31725 * 10^{-5}x_1^2 - 0,96291x_2^2 - 0,47532x_3^2 - 0,087622x_4^2 \quad (4.5)$$

Şekil 2.36’da deneysel ve hesaplanan kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi değerleri görülmektedir. Kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi grafiği için R^2 ve R^2_{adj} değerleri sırasıyla 0,7699 ve 0,6299 olarak hesaplanmıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için hesaplanan 10,102 model kesinlik oranı sinyalin ikinci derece model için anlamlı olduğunu ve elde edilen modelin tasarım uzayını temsil ettiğini belirtmektedir.

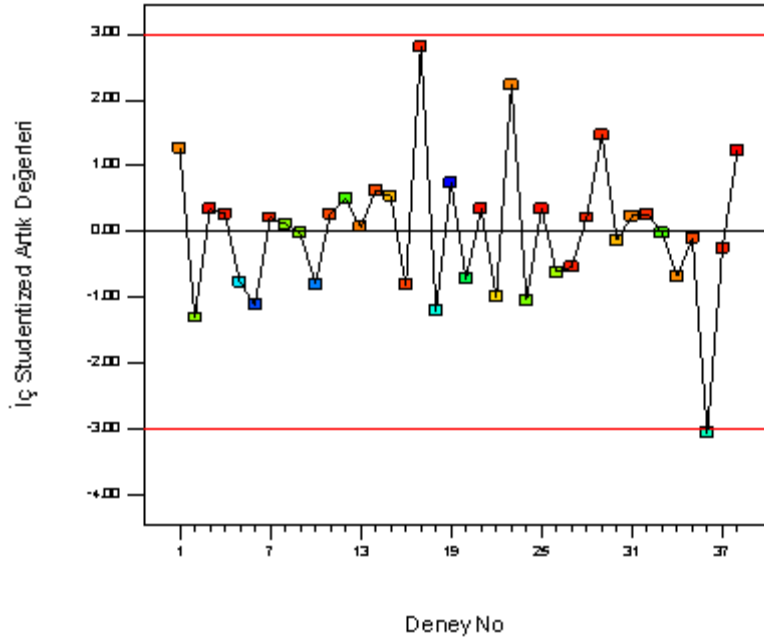


Şekil 4.36. Deneysel ve hesaplanan kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi ($R^2=0,7699$, $R^2_{adj}=0,6299$, model kesinlik oranı=10,102)

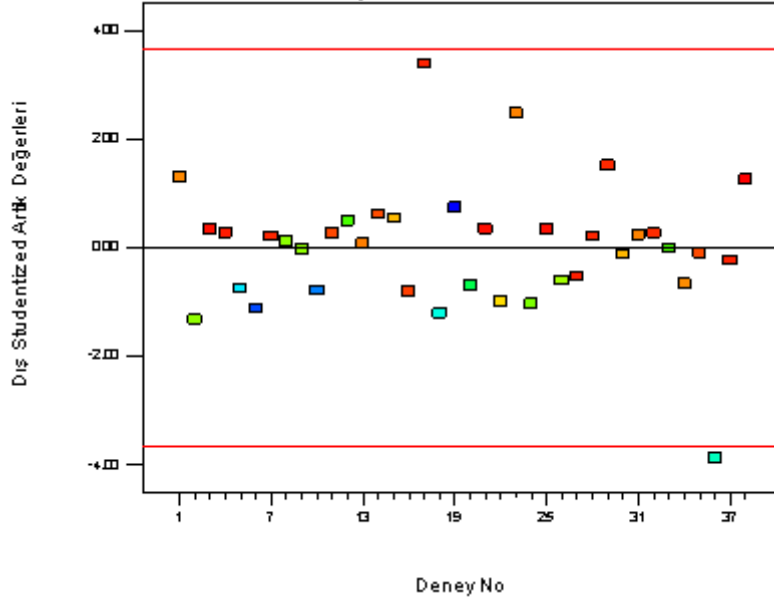
Kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi modelinin deneysel verilere uyumluluğunu gösteren normal olasılık dağılımı, iç ve dış studentized artık grafikleri Şekil 4.37 – 4.39 ‘da verilmiştir.



Şekil 4.37. Kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için normal % olasılık ve iç studentized artık değerleri

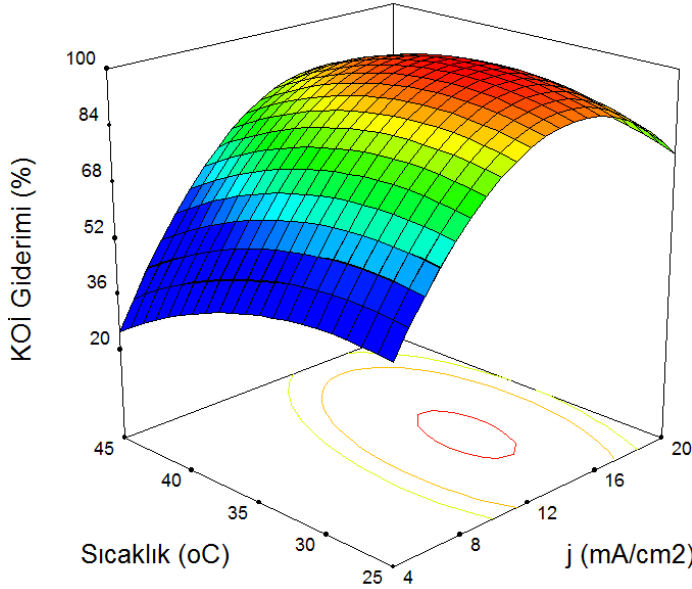


Şekil 4.38. Kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için iç studentized artık değerleri



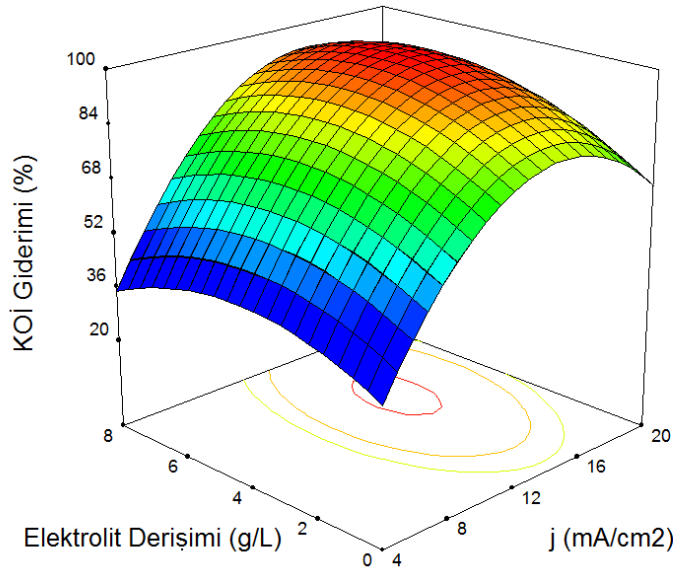
Şekil 4.39. Kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için dış studentized artık değerleri

Şekil 4.40'da reaksiyon sıcaklığı ve akım yoğunluğunun kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Şekil 4.40'dan en yüksek KOİ gideriminin 32°C reaksiyon sıcaklığında ve 14 mA/cm² akım yoğunluğunda sağlandığı belirlenmiştir.



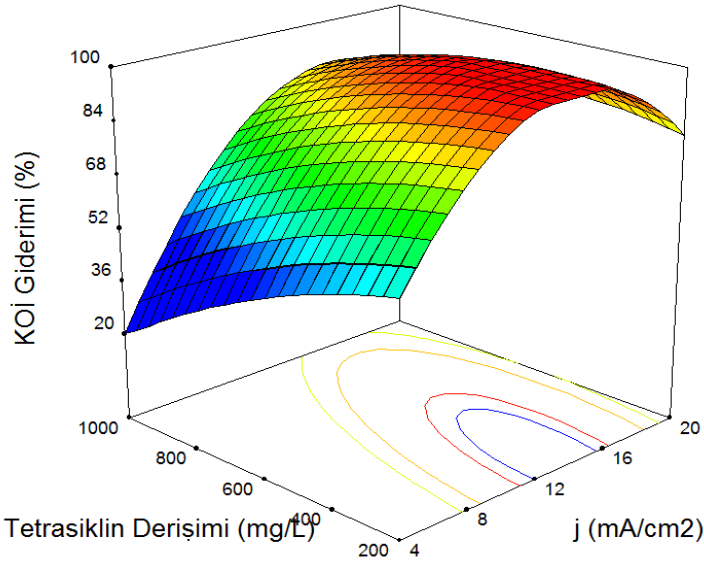
Şekil 4.40. Reaksiyon sıcaklığı ve akım yoğunluğunun kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerindeki etkisi (Tetrasiklin derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi 4 g/L)

Şekil 4.41'de elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Şekil 4.41'den en yüksek KOİ gideriminin 4,9 g/L elektrolit derişiminde ve 15 mA/cm² akım yoğunluğunda sağlandığı belirlenmiştir.



Şekil 4.41. Elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerindeki etkisi (Tetrasiklin derişimi: 600 mg/L; reaksiyon sıcaklığı: 35 °C)

Şekil 4.42’de tetrasiklin derişimi ve akım yoğunluğunun kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Tetrasiklin derişiminin artması ile KOİ giderimi artış göstermektedir. Şekil 4.42’de, en yüksek KOİ gideriminin 14 mA/cm² akım yoğunluğunda sağlandığı belirlenmiştir.



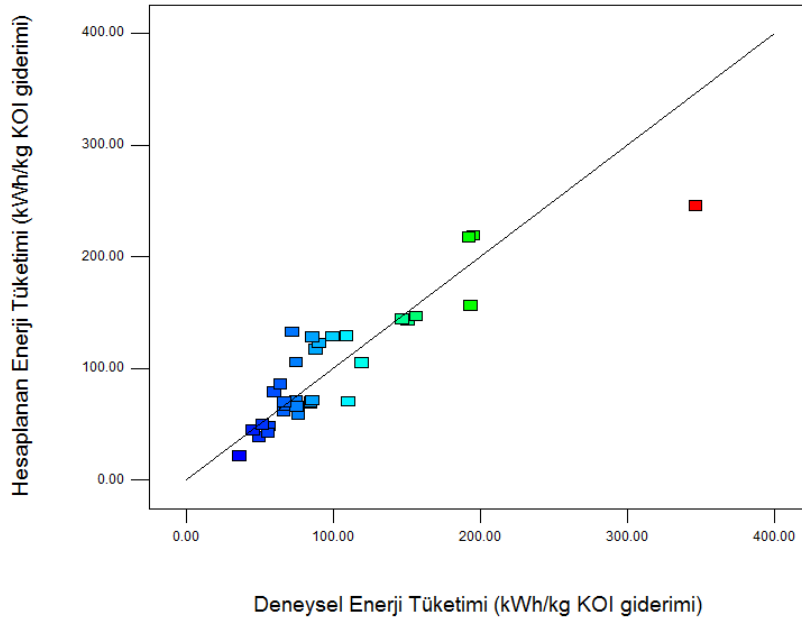
Şekil 4.42. Tetrasiklin derişimi ve akım yoğunluğunun kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerindeki etkisi (Elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35 °C)

4.2.4. Enerji Tüketimi Cevap Yüzey Modeli

Tetrasiklinin elektrokimyasal yöntemle degradasyonunda enerji tüketimi için elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.6’da verilmiştir.

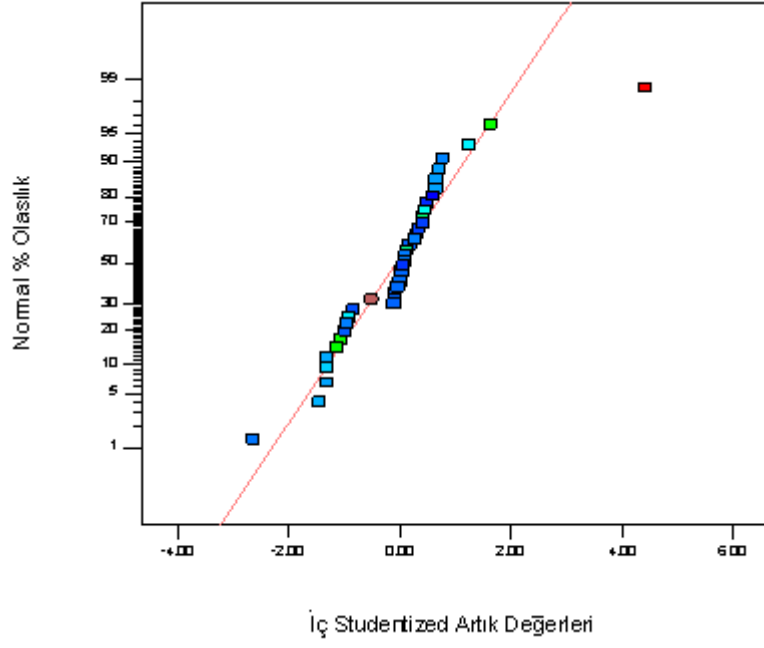
$$\hat{y}_4 = +88,76400 - 0,22538 x_1 - 73,74624 x_2 + 17,68526 x_3 + 6,08271 x_4 + 9,53343 * 10^{-3} x_1 x_2 - 0,016173 x_1 x_3 + 3,89866 * 10^{-4} x_1 x_4 - 0,64595 x_2 x_3 + 0,060907 x_2 x_4 - 0,083864 x_3 x_4 + 1,89946 * 10^{-4} x_1^2 + 7,43902 x_2^2 + 0,22217 x_3^2 - 0,073478 x_4^2 \quad (4.6)$$

Şekil 4.43’de deneysel ve hesaplanan enerji tüketimi değerleri görülmektedir. Enerji tüketimi grafiği için R^2 ve R^2_{adj} değerleri sırasıyla 0,7880 ve 0,6590 olarak hesaplanmıştır. Enerji tüketimi için hesaplanan 10,425 model kesinlik oranı sinyalin ikinci derece model için anlamlı olduğunu ve elde edilen modelin tasarım uzayını temsil ettiğini belirtmektedir.

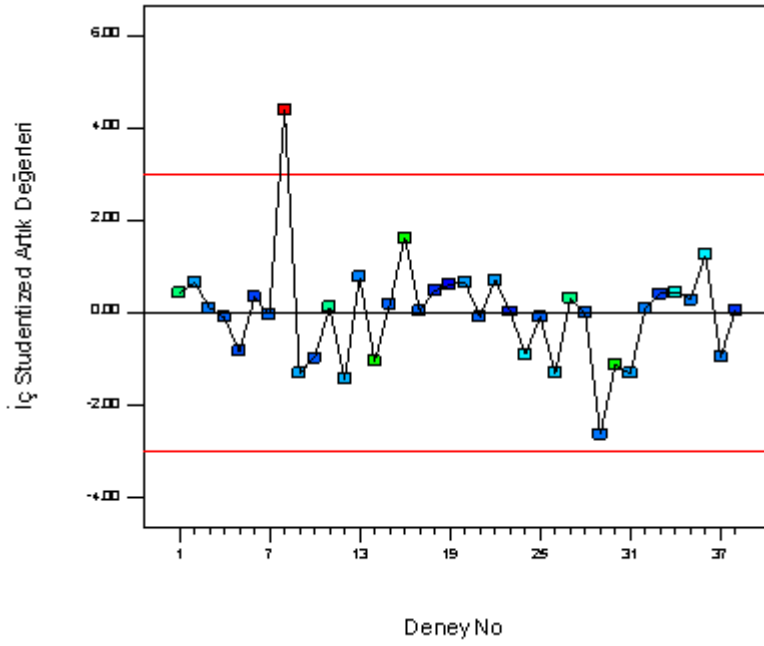


Şekil 4.43. Deneysel ve hesaplanan enerji tüketimleri ($R^2=0,7880$, $R^2_{adj}=0,6590$ ve model kesinlik oranı=10,425)

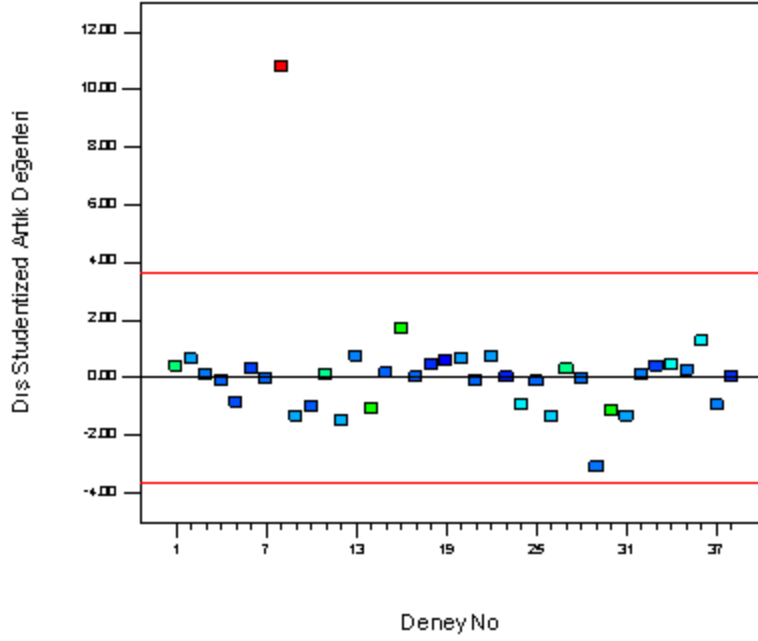
Enerji tüketimi modelinin deneysel verilere uyumluluğunu gösteren normal olasılık dağılımı, iç ve dış studentized artık grafikleri Şekil 4.44 – 4.46’da verilmiştir.



Şekil 4.44. Enerji tüketimi için normal % olasılık ve iç studentized artık değerleri

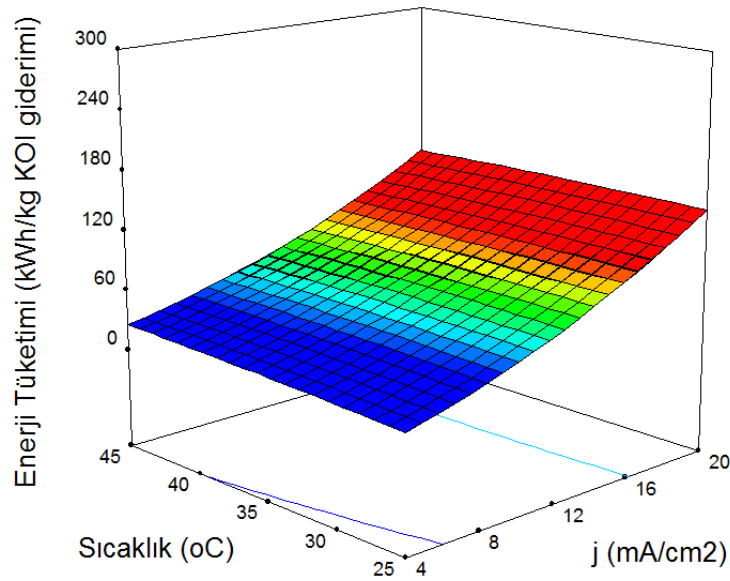


Şekil 4.45. Enerji tüketimi için iç studentized artık değerleri



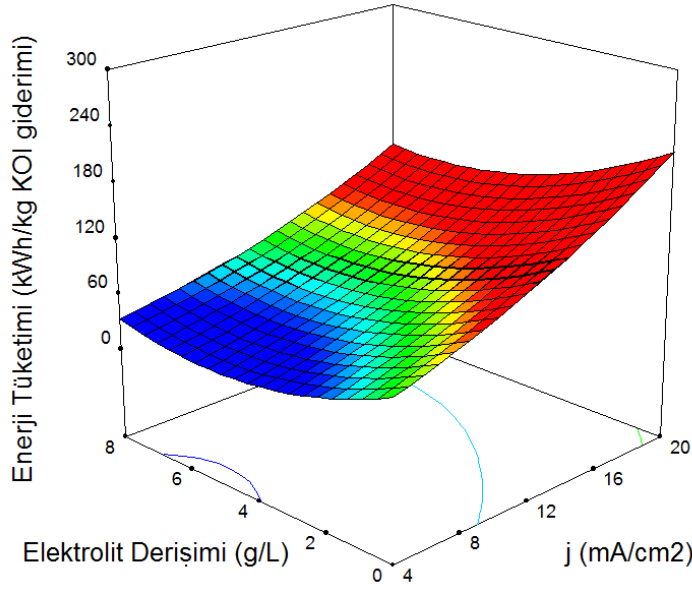
Şekil 4.46. Enerji tüketimi için dış studentized artık değerleri

Şekil 4.47’den reaksiyon sıcaklığının enerji tüketimi üzerinde etkisinin olmadığı ancak akım yoğunluğunun artırılması ile birlikte enerji tüketiminin arttığı görülmektedir.



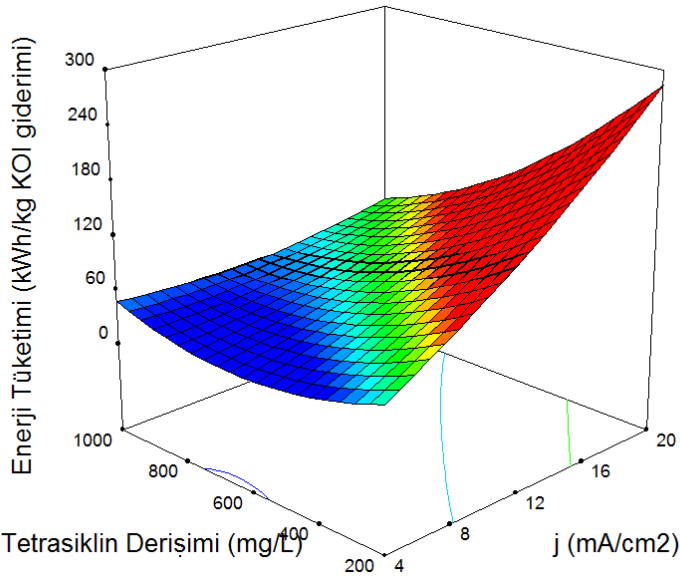
Şekil 4.47. Reaksiyon sıcaklığı ve akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerine etkisi (Tetrasiklin derişimi: 600 mg/L; elektrolit derişimi: 4 g/L)

Şekil 4.48’de elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi görülmektedir. En düşük enerji tüketiminin 4–6 g/L elektrolit derişimi ve 4-8 mA/cm² akım yoğunluğunda sağlandığı belirlenmiştir.



Şekil 4.48. Elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi (Tetrasiklin derişimi: 600 mg/L; reaksiyon sıcaklığı: 35 °C)

Şekil 4.49'de elektrolit derişimi ve akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerine etkisi görülmektedir.



Şekil 4.49. Tetrasiklin derişimi ve akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi (Elektrolit derişimi: 4 g/L; reaksiyon sıcaklığı: 35 °C)

4.3.OPTİMUM İŞLETİM PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

Kimyasal prosesler optimize edilirken 4 hedef esas alınır:

1. Maksimum kazanç,
2. Minimum üretim maliyeti,
3. Yatırımda maksimum dönüş,
4. Minimum enerji tüketimi.

Elektrokimyasal prosesler optimize edilirken ise en önemli strateji akım yoğunluğunu optimize ederek üretim maliyetlerini minimum olarak elde etmektir. Yüksek akım yoğunluğunda verim artar ancak hücre geriliminin artmasına bağlı olarak üretimin birim miktarı başına enerji verimliliği düşer [34].

Tetrasiklin antibiyotiğinin elektrokimyasal yöntemle degradasyonu için elde edilen optimizasyon çözümleri Çizelge 4.3’de görülmektedir. Çizelge 4.3’den optimum işletim parametreleri tetrasiklin başlangıç derişimi 618 mg/L, elektrolit derişimi 3,6 g/L, akım yoğunluğu 13,4 mA/cm² ve sıcaklık 36°C olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.2. Tetrasiklin antibiyotiği içeren atıksuyun elektrokimyasal yöntemle degradasyonunun optimizasyonu için uygulanan kısıtlar

Parametre	Amaç	Alt Sınır	Üst Sınır	Alt Ağırlık Oranı	Üst Ağırlık Oranı	Önem
Tetrasiklin derişimi (mg/L)	sınırlar içinde	200	1000	1	1	+++
NaCl derişimi (g/L)	sınırlar içinde	0	8	1	1	+++
Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	sınırlar içinde	4	20	1	1	+++
Reaksiyon sıcaklığı (°C)	sınırlar içinde	25	45	1	1	+++
KOI giderimi (%)	maksimize	80	100	1	1	++++
Tetrasiklin giderimi (%)	maksimize	90	100	1	1	+++
Ara ürün derişimi	minimize	0.0000	0.2566	1	1	+++
V _{ort} (Volt)	sınırlar içinde	2.5	30.0	1	1	+++
pH	sınırlar içinde	6.50	7.50	1	1	+++
Enerji tüketimi (kWh/kg COD giderimi)	minimize	37.3	348.8	1	1	++++
Akım verimi (ICE)	sınırlar içinde	0.000	1.000	1	1	+++

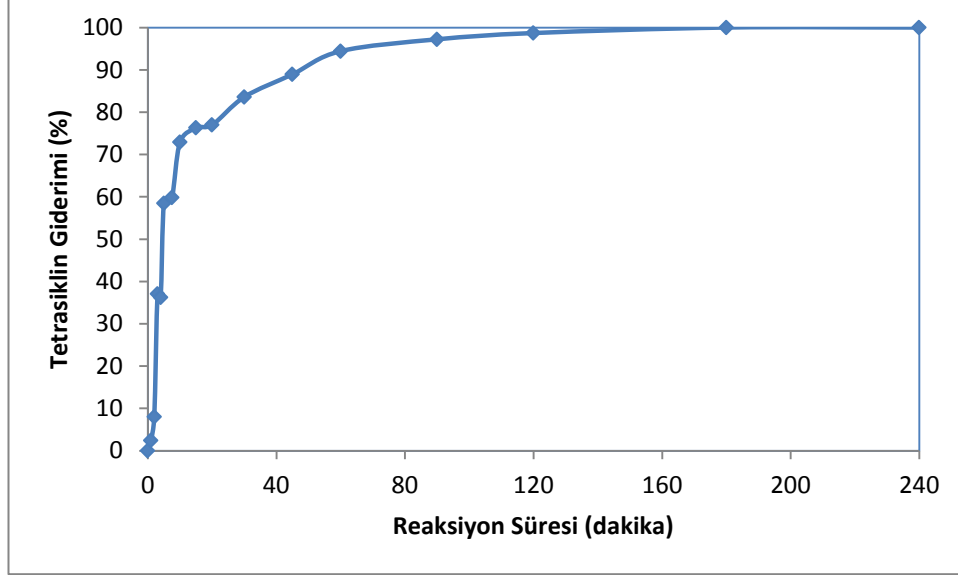
Çizelge 4.3. Tetrasiklin antibiyotiği içeren atıksuyun elektrokimyasal oksidasyonla arıtımında elde edilen optimizasyon çözümleri

Çözüm No	Değ. 1	Değ. 2	Değ. 3	Değ. 4	Cevap 1	Cevap 2	Cevap 3	Cevap 4	Cevap 5	Cevap 6	Cevap 7
	C _o (mg/L)	NaCl (g/L)	J (mA/cm ²)	T (°C)	KOİ gid. (%)	Tetrasiklin gid. (%)	$\int_0^t \left(\frac{C(t)}{C_o}\right) d\bar{t}$	V _{ort} (Volt)	pH	E (kWh/kg KOİ gid.)	Akım Verimi
1	618.360	3.63098	13.3562	36.1223	99.0368	99.5744	0.1279	6.07	7.5	85.3	0.253
2	618.478	3.63162	13.3524	36.1149	99.0333	99.5762	0.1279	6.07	7.49999	85.3	0.253
3	618.426	3.63043	13.3472	36.0937	99.0341	99.5774	0.1279	6.07	7.5	85.3	0.253
4	618.461	3.63000	13.3571	36.1022	99.041	99.5737	0.1279	6.07	7.49996	85.4	0.253
5	618.175	3.62913	13.3476	36.0980	99.0369	99.5765	0.1279	6.07	7.49999	85.4	0.253
6	618.033	3.62759	13.3587	36.1071	99.0473	99.5716	0.1279	6.07	7.5	85.5	0.252
7	618.233	3.62835	13.3552	36.0951	99.0441	99.5734	0.1279	6.07	7.49998	85.4	0.253
8	618.657	3.63172	13.3569	36.1094	99.0364	99.5748	0.1279	6.07	7.49995	85.3	0.253
9	618.484	3.62937	13.3560	36.0894	99.0428	99.5737	0.1279	6.07	7.49997	85.4	0.253
10	618.409	3.63039	13.3503	36.1010	99.0354	99.5764	0.1279	6.07	7.49995	85.3	0.253
11	618.733	3.63068	13.3541	36.0831	99.039	99.5752	0.1280	6.07	7.49997	85.3	0.253
12	618.065	3.62965	13.3477	36.1157	99.034	99.5768	0.1279	6.07	7.49995	85.4	0.253
13	619.140	3.63269	13.3607	36.0875	99.0388	99.5741	0.1280	6.07	7.49996	85.2	0.253
14	618.982	3.63193	13.3692	36.1037	99.0453	99.5705	0.1279	6.07	7.5	85.3	0.253
15	618.832	3.63202	13.3561	36.0981	99.0359	99.5754	0.1280	6.07	7.49991	85.3	0.253

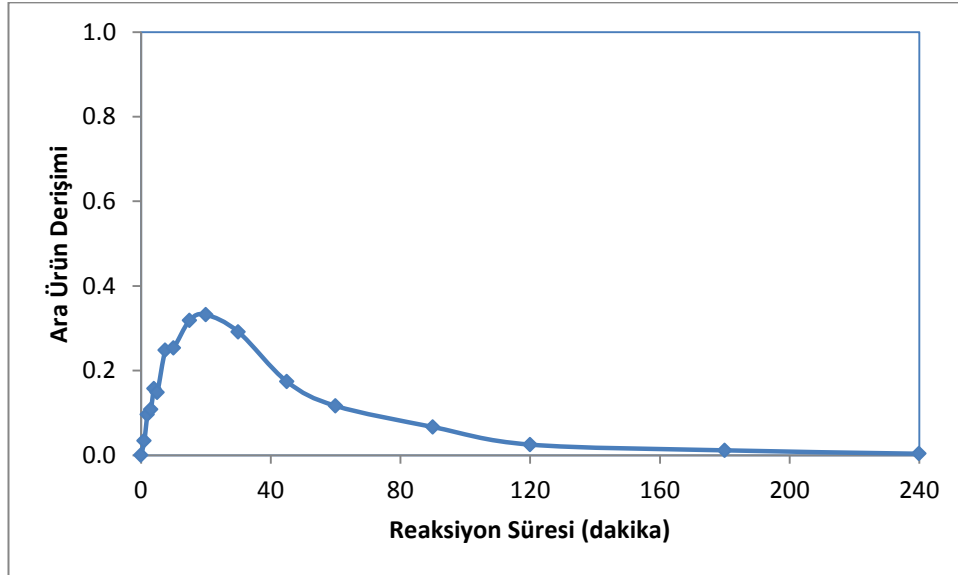
Çizelge 4.3. Tetrasiklin antibiyotiği içeren atıksuyun elektrokimyasal oksidasyonla arıtımında elde edilen optimizasyon çözümleri (devamı)

Çözüm No	Değ. 1	Değ. 2	Değ. 3	Değ. 4	Cevap 1	Cevap 2	Cevap 3	Cevap 4	Cevap 5	Cevap 6	Cevap 7
	C_o (mg/L)	NaCl (g/L)	J (mA/cm ²)	T (°C)	KOİ gid. (%)	Tetrasiklin gid. (%)	$\int_0^t \left(\frac{C(t)}{C_o}\right) d\bar{t}$	V_{ort} (Volt)	pH	E (kWh/kg KOİ gid.)	Akım Verimi
16	617.713	3.62755	13.3561	36.1302	99.0435	99.5725	0.1278	6.07	7.49997	85.5	0.252
17	618.212	3.63151	13.3408	36.1169	99.0252	99.5803	0.1279	6.06	7.49997	85.2	0.253
18	617.205	3.62476	13.3492	36.1225	99.0457	99.5733	0.1278	6.07	7.5	85.6	0.252
19	618.286	3.62723	13.3621	36.0863	99.0521	99.5703	0.1279	6.07	7.49998	85.5	0.252
20	617.918	3.62838	13.3552	36.1241	99.0412	99.5734	0.1278	6.07	7.49991	85.5	0.252
21	619.266	3.63263	13.3551	36.0657	99.0369	99.5761	0.1280	6.07	7.49998	85.2	0.253
22	618.860	3.63208	13.3614	36.1062	99.0386	99.5735	0.1279	6.07	7.49988	85.3	0.253
23	619.589	3.63459	13.3603	36.0754	99.0351	99.5754	0.1280	6.06	7.49993	85.1	0.253
24	619.340	3.63387	13.3628	36.0933	99.0363	99.5742	0.1280	6.06	7.49983	85.2	0.253
25	618.598	3.63285	13.3497	36.1215	99.027	99.5781	0.1279	6.06	7.4998	85.2	0.253
26	619.568	3.63902	13.3532	36.1259	99.0165	99.5802	0.1280	6.05	7.49999	85.0	0.253
27	618.142	3.63271	13.3319	36.1237	99.0158	99.5841	0.1280	6.06	7.49999	85.1	0.253
28	619.289	3.63601	13.3619	36.1252	99.0286	99.5755	0.1280	6.06	7.49988	85.1	0.253
29	618.503	3.62867	13.3504	36.0707	99.0412	99.5755	0.1280	6.07	7.49987	85.3	0.253
30	617.585	3.62840	13.3559	36.1545	99.0389	99.5731	0.1278	6.07	7.49988	85.5	0.252

Optimum işletim parametrelerinde gerçekleştirilen deneyde tetrasiklin giderimi, ara ürün derişimi, KOİ giderimi ve pH değişimi Şekil 4.50-4.53'de verilmiştir. 1 ve 2 saat reaksiyon süresi sonunda sırasıyla % 89 ve % 99 tetrasiklin giderimi sağlanırken, 3. saatin sonunda terasiklinin tamamı ortamdan uzaklaşmıştır.



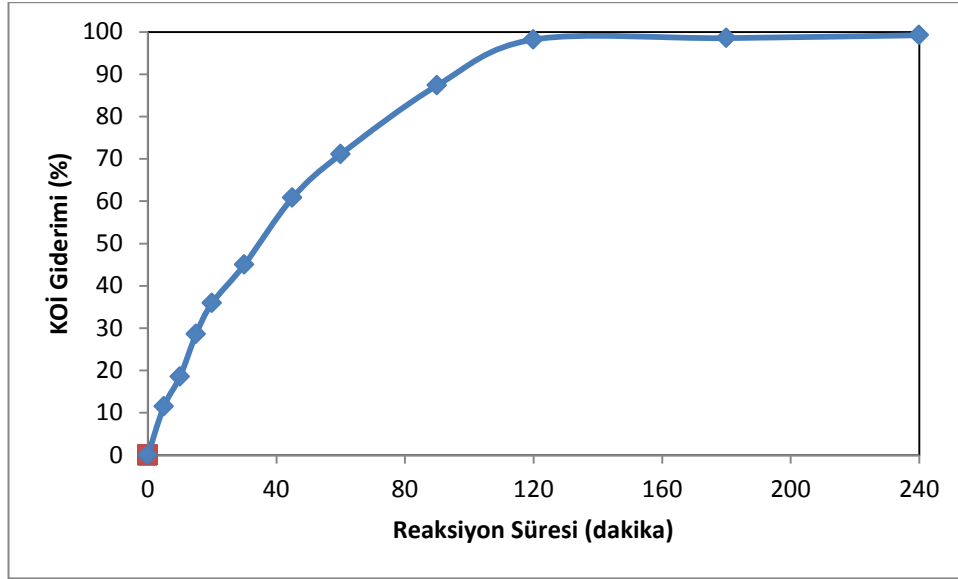
Şekil 4.50. Optimum işletim koşullarında tetrasiklinin gideriminin incelenmesi (Tetrasiklin başlangıç derişimi: 618 mg/L; NaCl derişimi: 3,6 g/L; akım yoğunluğu: 13,4 mA/cm²; sıcaklık: 36°C)



Şekil 4.51. Optimum işletim koşullarında ara ürünlerin değişiminin incelenmesi (Tetrasiklin başlangıç derişimi: 618 mg/L; NaCl derişimi: 3,6 g/L; akım yoğunluğu: 13,4 mA/cm²; sıcaklık: 36°C)

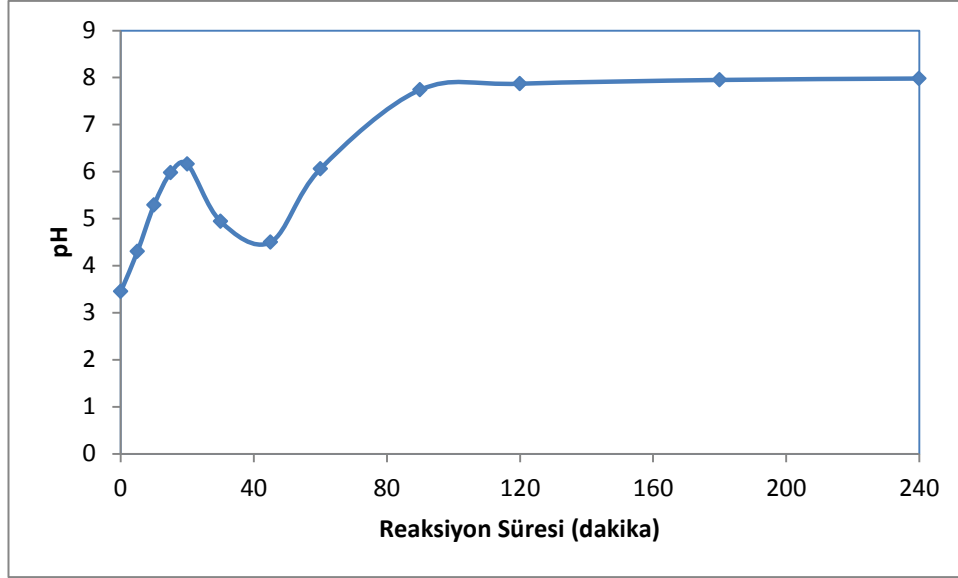
Şekil 4.51'den ara ürün derişiminin ilk 15 dakika hızlı olarak arttığı 15. dakikadan sonra azalarak ortamdan tamamen uzaklaştığı belirlenmiştir.

Şekil 4.52'den KOİ gideriminin ilk 2 saat süresince hızlı bir şekilde arttığı 2, 3 ve 4 saat reaksiyon süresi sonunda sırasıyla % 98,2 % 98,5 ve % 99,2 KOİ gideriminin sağlandığı belirlenmiştir.



Şekil 4.52. Optimum işletim koşullarında kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin incelenmesi (Tetrasiklin başlangıç derişimi: 618 mg/L; NaCl derişimi: 3,6 g/L; akım yoğunluğu: 13,4 mA/cm²; sıcaklık: 36°C)

Şekil 4.53'te optimum işletim koşullarında pH değişimi görülmektedir. pH değerinin bir miktar salınım gösterdikten sonra asidik bölgeden nötr bölgeye gittiği ulaştığı belirlenmiştir.



Şekil 4.53. Optimum işletim koşullarında pH değişiminin incelenmesi (Tetrasiklin başlangıç derişimi: 618 mg/L; NaCl derişimi: 3,6 g/L; akım yoğunluğu: 13,4 mA/cm²; sıcaklık: 36°C)

Optimum işletim koşullarında gerçekleştirilen deney sonuçlarının cevap yüzey yöntemi modeli ile karşılaştırılması Çizelge 4.4'de verilmiştir. Hesaplanan hata değerlerinin kabul edilebilir olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.4. Optimum işletim koşullarında gerçekleştirilen deney sonuçlarının RSM modeli ile karşılaştırılması

Parametre	DeneySEL Sonuç	RSM Modeli	Hata (%)
Tetrasiklin Giderimi (%)	98,7	99,7	1,0
KOİ Giderimi (%)	98,2	94,8	3,5
Ara Ürün Derişimi	0,146	0,131	10,3
Enerji Tüketimi (kWh/kg KOİ giderimi)	79,21	80,95	2,2
V _m (V)	6,0	6,1	1,7
pH	7,9	7,3	7,6

4.3. REAKSİYON KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ

Tetrasiklin antibiyotiği içeren atıksuyun elektrokimyasal degradasyon reaksiyonunun kinetik çalışması tetrasiklin derişimi ve kimyasal oksijen ihtiyacı temelinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon derecesi, reaksiyon hız sabiti ve reaksiyonun aktivasyon enerjisi optimum koşullarda yürütülen deneyler için başlangıç hızları yöntemi uygulanarak belirlenmiştir.

Reaksiyon derecesinin belirlenmesi çalışmasında tetrasiklin başlangıç derişimi 200-1000 mg/L aralığında değiştirilmiş, diğer koşullar optimum değerlerinde sabit tutulmuştur. Reaksiyon aktivasyon enerjisinin belirlenmesi çalışmasında reaksiyon sıcaklığı 25-45°C aralığında değiştirilmiş, diğer koşullar optimum değerlerinde sabit tutulmuştur.

Tetrasiklin giderim ilk hızı, KOİ giderim ilk hızından daha yüksek olduğu için; tetrasiklin giderim ilk hızı reaksiyonun başlangıç anından 10. dakikaya kadar alınan 8 veri noktası kullanılarak, KOİ giderimi ilk hızı reaksiyonun başlangıç anından 45. dakikaya kadar alınan 7 veri noktası kullanılarak hesaplanmıştır.

4.3.1. Tetrasiklin Gideriminin Reaksiyon Kinetiği

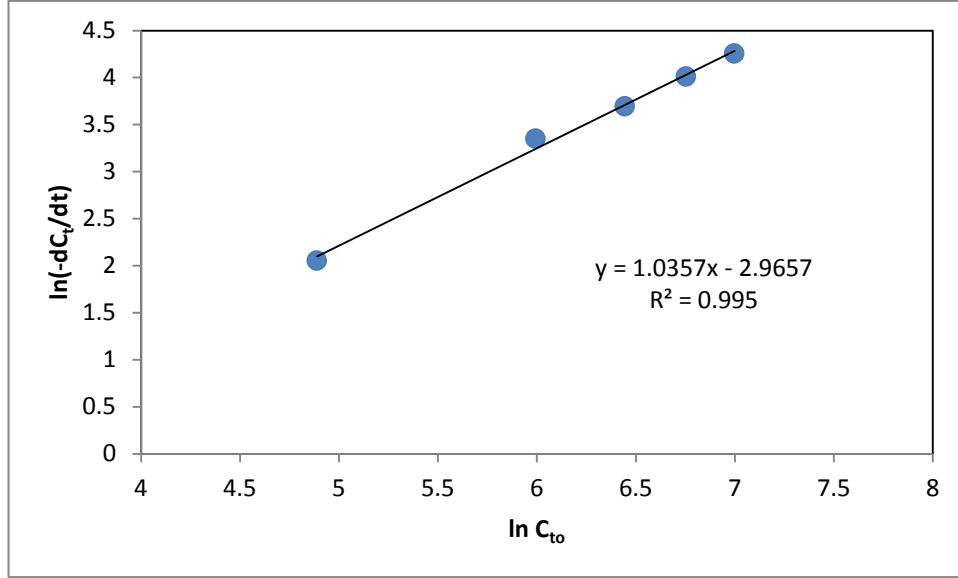
Tetrasiklin antibiyotiğinin elektrokimyasal degradasyon reaksiyonu için tetrasiklin derişimi temelinde reaksiyon hız ifadesi

$$-\frac{dC_t}{dt} = k C_t^n \quad (4.7)$$

olarak tanımlanabilir. Eşitlik 4.7 doğrusallaştırıldığında Eşitlik 4.8 elde edilir.

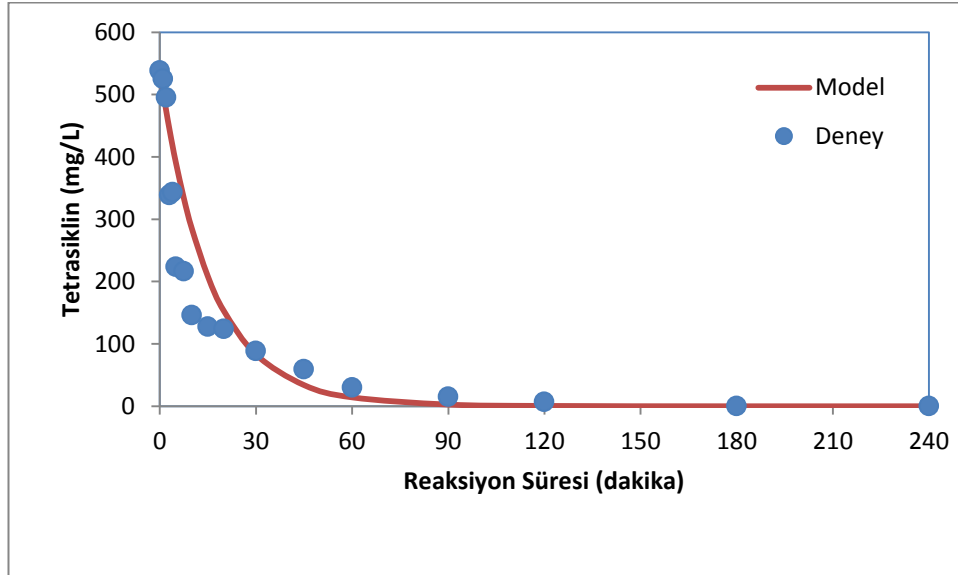
$$\ln\left(\frac{-dC_t}{dt}\right) = \ln(k) + n(\ln C_t) \quad (4.8)$$

Şekil 4.54'te $\ln C_{t0} - \ln(-dC_t/dt)$ grafiği çizilerek doğrunun eğiminden reaksiyon derecesi 1, doğrunun kayma değerinden 36°C reaksiyon sıcaklığında özgül reaksiyon hız sabiti 0,0515 dakika⁻¹ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.54. Tetrasiklin gideriminin reaksiyon derecesinin belirlenmesi

Reaksiyon kinetiği çalışmasıyla belirlenen reaksiyon derecesi ve özgül reaksiyon hız sabitinin Eşitlik 4.7'de yerleştirilmesi ile elde edilen diferansiyel denklemin, Berkeley Madonna 8.3 yazılımı kullanılarak çözülmesi sonucunda, reaksiyon kinetiği modelinin optimum koşullarda gerçekleştirilen deney verilerine R² = 0.85 regresyon katsayısı ile iyi bir uyum gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.55).



Şekil 4.55. Tetrasiklin giderimi için elde edilen reaksiyon kinetiği modelinin deney verileri ile karşılaştırılması

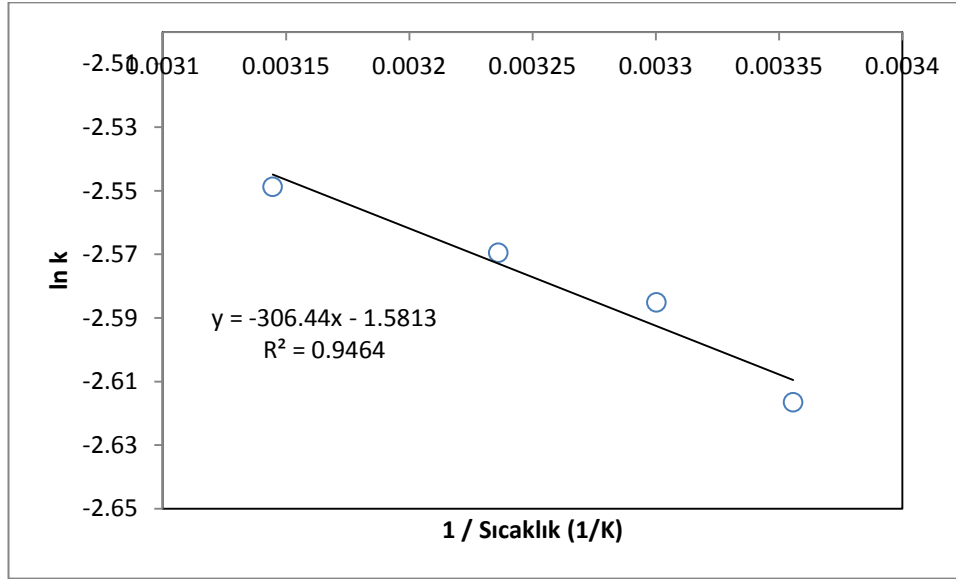
Reaksiyonun aktivasyon enerjisi Arrhenius eşitliği (Eşitlik 4.9) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$k = A e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (4.9)$$

Eşitlik 4.9 doğrusallaştırılırsa, Eşitlik 4.10 elde edilir.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (4.10)$$

Şekil 4.56'da 1/T - ln k grafiği çizilerek doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi 2,55 kJ/mol, doğrunun kayma değerinden Arrhenius sabiti 0,2057 dakika⁻¹ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.56. Tetrasiklin gideriminin aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

4.3.2. Kimyasal Oksijen İhtiyacı Gideriminin Reaksiyon Kinetiği

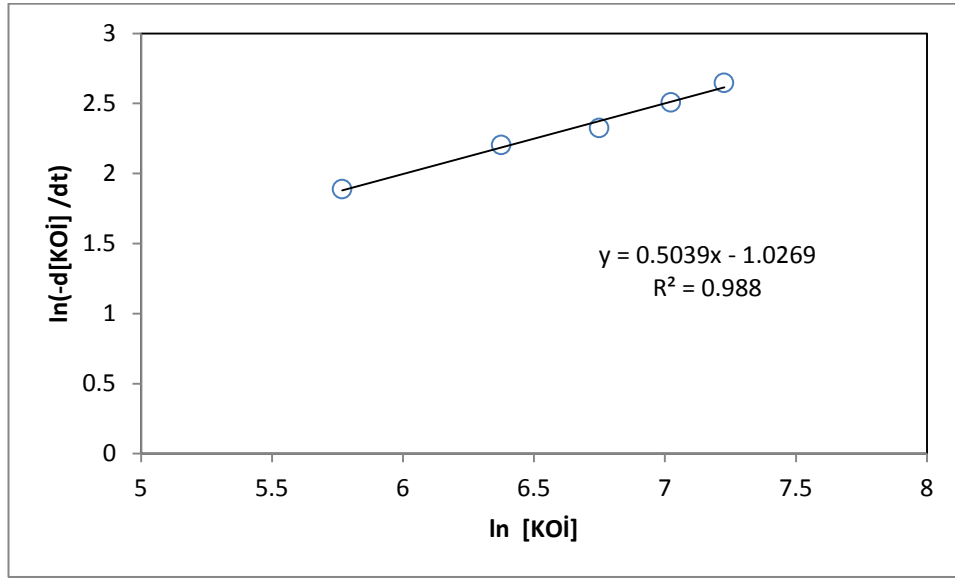
Kimyasal oksijen ihtiyacı derişimi temelinde reaksiyon hızı

$$-\frac{d[\text{KOi}]}{dt} = k [\text{KOi}]^n \quad (4.11)$$

olarak ifade edilebilir. Eşitlik 4.11 doğrusallaştırıldığında Eşitlik 4.2 elde edilir.

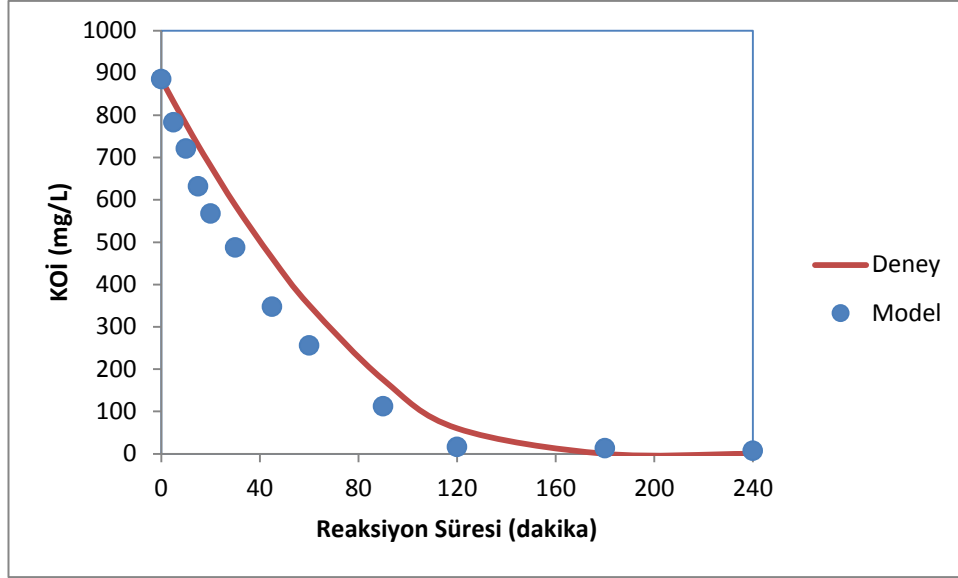
$$\ln\left(\frac{-d[\text{KOİ}]}{dt}\right) = \ln(k) + n(\ln[\text{KOİ}]) \quad (4.12)$$

Şekil 4.57’de $\ln[\text{KOİ}]_0 - \ln(-d[\text{KOİ}]/dt)$ grafiği çizilerek doğrunun eğiminden reaksiyon derecesi 0.5, doğrunun kayma değerinden 36°C reaksiyon sıcaklığında özgül reaksiyon hız sabiti $0,3581 \text{ mg}^{0,5}\text{L}^{-0,5}\text{dakika}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



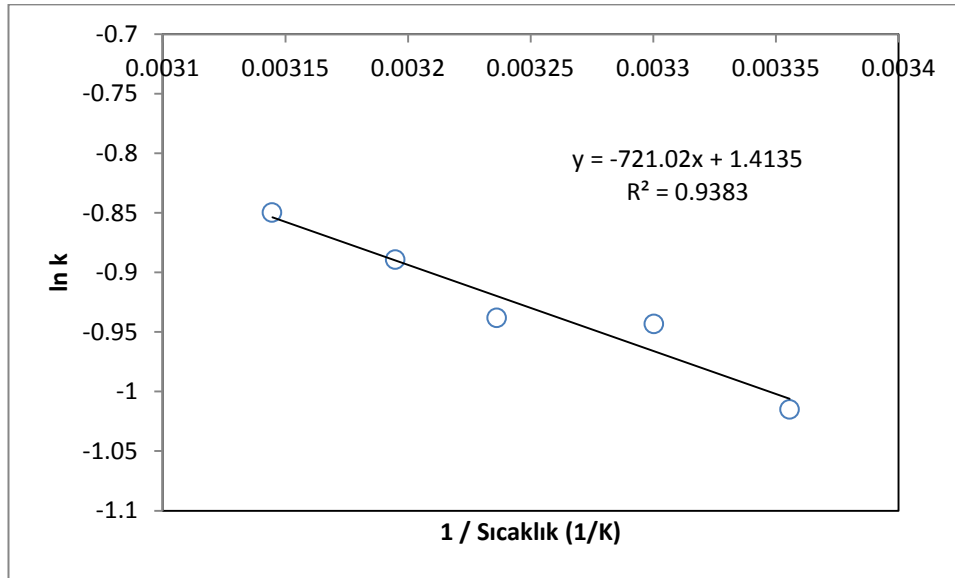
Şekil 4.57. KOİ gideriminin reaksiyon derecesinin belirlenmesi

Reaksiyon kinetiği çalışmasıyla belirlenen reaksiyon derecesi ve özgül reaksiyon hız sabitinin Eşitlik 4.11’de yerleştirilmesi ile elde edilen diferansiyel denklemin, Berkeley Madonna 8.3 yazılımı kullanılarak çözülmesi sonucunda, reaksiyon kinetiği modelinin optimum koşullarda gerçekleştirilen deney verilerine $R^2 = 0.94$ regresyon katsayısı ile iyi bir uyum gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.58).



Şekil 4.58. KOİ giderimi için elde edilen reaksiyon kinetiği modelinin deney verileri ile karşılaştırılması

Şekil 4.56'da $1/T - \ln k$ grafiği çizilerek doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi $6,00 \text{ kJ/mol}$, doğrunun kayma değerinden Arrhenius sabiti $4,1103 \text{ mg}^{0,5}\text{L}^{-0,5}\text{dakika}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.59. KOİ gideriminin aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

Tetrasiklin antibiyotiği içeren atıksuyun elektrokimyasal degradasyonu için belirlenen reaksiyon derecesi, hız sabiti ve aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 4.5'de literatürde belirtilen değerler ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.5. Literatürde farklı çalışmalar için elde edilen reaksiyon derecesi, hız sabiti ve aktivasyon enerjisi değerleri ile çalışmada belirlenen reaksiyon kinetiği değerlerin karşılaştırılması

Atıksu	Reaksiyon mertebesi	Hız sabiti	Aktivasyon Enerjisi
Su bazlı boya sanayi atıksuyu [72]	1	$7,5826 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$	20,3 kJ/mol
Endüstriyel tekstil atıksuyu [72]	0,5	$1,78265 \text{ dak}^{-1}$	17,7 kJ/mol
Sintine suyu [59]	1	$6,775 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$	26,2 kJ/mol
Deri endüstrisi atıksuyu [62]	1(yalancı birinci derece)	$0.0018-0.7496 \text{ dak}^{-1}$	-
Şeker endüstrisi atıksuyu[61]	1,2	$0.057 \text{ L}0.2/(\text{g}0.2\text{h})$	5,17 kJ/mol
o-Cresol [82]	1(yalancı birinci derece)	$1,89 \times 10^{-4} \text{ sn}^{-1}$	-
m-Cresol [82]	1(yalancı birinci derece)	$1,69 \times 10^{-4} \text{ sn}^{-1}$	-
p-Cresol [82]	1(yalancı birinci derece)	$1.93 \times 10^{-4} \text{ sn}^{-1}$	-
Tetrasiklin	1	$0,0515 \text{ dak}^{-1}$	2,55 kJ/mol

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, tetrasiklin antibiyotiğinin BDD elektrotlar kullanılarak elektrokimyasal yöntemle degradasyonu hedeflenmiştir. Çalışma kesikli bir reaktörde, NaCl elektrolit varlığında gerçekleştirilmiştir. Tetrasiklin başlangıç derişimi, elektrolit derişimi, akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığı işletim parametrelerinin tetrasiklin giderimi, ara ürün derişimi, KOİ giderimi, pH değişimi ve enerji tüketimi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Tetrasiklin antibiyotiği içeren atıksuyun elektrokimyasal degradasyonunda, reaksiyon süresince tetrasiklin giderim hızının KOİ giderim hızından yüksek olması, reaksiyon ortamında ara ürünlerin oluştuğunu ve ara ürünlerin de zamanla parçalanarak ortamdan uzaklaştığını göstermektedir. Çalışmada, tetrasiklin antibiyotiğinin elektrokimyasal degradasyonu sağlanırken, 2. dakikadan itibaren reaksiyon ortamında ara ürünlerin oluşmaya başladığı belirlenmiştir. Ara ürünlerin derişimi 45. dakikaya kadar artmış, 45. dakikadan sonra ara ürünler de reaksiyon ortamında degradasyona uğrayarak ortamdan uzaklaşmıştır.

Cevap yüzey yönteminin uygulandığı, Design-Expert® 8.0 istatistiksel tasarım programı kullanılarak planlanan kesikli sistem deneyleri sonucunda, akım yoğunluğu, elektrolit derişimi, tetrasiklin başlangıç derişimi ve reaksiyon sıcaklığı işletim parametreleri için sonuçlar genel olarak karşılaştırıldığında tetrasiklin giderimi % 87.33 ile % 100 aralığında, ara ürün derişimi 0,0873 ve 0,2574 aralığında, kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi % 49,71 ile % 99,19 aralığında, pH değerleri 2,92 ve 7,88 aralığında ve enerji tüketimi 35,91 ve 346,54 kWh/kg KOİ giderimi aralığında elde edilmiştir.

Tetrasiklin antibiyotiğinin elektrokimyasal yöntemle degradasyonunun optimum işletim parametrelerini belirlemek amacıyla, tetrasiklin giderimi ve KOİ giderimi maksimize edilirken; ara ürün derişimi ve enerji tüketiminin minimize edilmesi hedeflenmiştir. Tetrasiklin içeren atıksuyun elektrokimyasal degradasyonu için cevap yüzey yöntemi uygulanarak gerçekleştirilen optimizasyon çalışması sonucunda optimum işletim parametreleri, tetrasiklin başlangıç derişimi 618 mg/L, elektrolit derişimi 3,6 g/L, akım yoğunluğu 13,4 mA/cm² ve reaksiyon sıcaklığı 36°C olarak belirlenmiştir.

Optimum işletim parametrelerinde gerçekleştirilen deneyde 4 saat reaksiyon süresi sonunda % 100 tetrasiklin giderimi, % 99,2 KOİ giderimi sağlanmıştır. Tetrasiklin giderimi ve KOİ giderimi için cevap yüzey yöntemi modeli karşılaştırıldığında sırasıyla % 1,0 ve % 3,5 bağıl hata hesaplanmıştır. Optimum koşullarda gerçekleştirilen deneyde 2 saat reaksiyon süresi sonunda enerji tüketimi 79,21 kWh/kg KOİ giderimi olarak elde edilmiştir. Elektrokimyasal prosesler için gerekli olan elektrik enerjisinin alternatif enerji kaynakları kullanılarak üretilmesi ile enerji maliyetlerinin düşürülmesi mümkündür.

Tetrasiklin antibiyotiğinin elektrokimyasal arıtımı sırasında tetrasiklin giderim reaksiyonunun derecesi 1, 36°C reaksiyon sıcaklığında özgül reaksiyon hız sabiti 0,0515 dakika⁻¹ olarak belirlenmiştir. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 2,55 kJ/mol, Arrhenius sabiti 0,2057 dakika⁻¹ olarak elde edilmiştir. KOİ giderim reaksiyonunun derecesi 0,5 ve 36°C'de özgül reaksiyon hız sabiti 0,3581 mg^{0.5} L^{-0.5} dakika⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 6 kJ/mol, Arrhenius sabiti 4,1103 mg^{0.5} L^{-0.5} dakika⁻¹ olarak elde edilmiştir.

Bu tez kapsamında elde edilen deneysel sonuçların değerlendirilmesi ile tetrasiklin antibiyotiğinin degradasyonunda elektrokimyasal oksidasyon yönteminin başarılı olduğu görülmektedir. Antibiyotik içeren atıksularının arıtımında yeni arıtım teknolojilerine duyulan ihtiyaç verimli, kolay, ucuz ve temiz bir alternatif olan elektrokimyasal arıtımın ileride daha yaygın olarak kullanılacağını göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Kümmerer, K., Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks, 3. Baskı, Springer, (2008).
- [2] Homem, V. ve Santos, L., “Degradation and Removal Methods of Antibiotics from Aqueous Matrices - A Review”, Journal of Environmental Management, 92, 2304-2347, (2011).
- [3] Yalap, K.S. ve Balcıoğlu, A.I., “Oksitetrasiklinin İleri Oksidasyon ile Artımına Su Bileşenlerinin Etkisi”, İTÜ Dergisi, 18 (2-3), 51-60, (2008).
- [4] Watkinson, A.J, Murby, E.J. ve Costanzo, S.D., “Removal Of Antibiotics in Conventional and Advanced Wastewater Treatment: Implications for Environmental Discharge and Wastewater Recycling”, Water Research, 41, 4164-4176, (2007).
- [5] Zhang, S.H. ve Wang, J., “Studies on The Sorption of Tetracycline onto Clays and Marine Sediment from Seawater”, Journal of Colloid and Interface Science, 349, 578-582, (2010).
- [6] Süzer, Ö., Farmakolojinin Temelleri, Genişletilmiş 2. Baskı, Nobel Tıp Kitabevleri, (2002).
- [7] Akalın, E.H., Antibiyotikler: Klinik Uygulamalarda Antibiyotikler ve Diğer Antimikrobiyal İlaçlar, 1. Baskı, Güneş Kitabevi, (1999).
- [8] Erdiñç. Ş., Antibiyotiklerin Sınıflandırılması, TC Sağlık Bakanlığı Enfeksiyon Kontrol Hemşireliği Eğitimi Ders Notları, (2009).
- [9] Aktuğlu, Y., Geçmişten günümüze antibiyotikler, Akılcı Antibiyotik Kullanımı ve Erişkinde Toplumdan Edinilmiş Enfeksiyonlar Sempozyum Dizisi, 31:9-22, (2002).
- [10] Gartiser, S., Urich, E., Alexy, R. ve Kümmerer, K., “Ultimate Biodegradation and Elimination of Antibiotics in Inherent Tests”, Chemosphere, 67, 607-613, (2007).
- [11] Akkan, G., Antibiyotiklerin Sınıflandırılmaları, Pratikte Antibiyotik Kullanımı Sempozyumu, 53-62, (1997).
- [12] Jeong, J., Song, W. Cooper, W.J., Jung, J. ve Greaves, J., “Degradation of Tetracycline Antibiotics: Mechanisms and Kinetic Studies for Advanced Oxidation/Reduction Processes”, Chemosphere, 78, 533-540, (2010).

- [13] Joshi, S., “HPLC Separation Of Antibiotics Present in Formulated and Unformulated Samples”, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 28, 795-809, (2002).
- [14] Martines, J.L., “Environmental Pollution by Antibiotics and by Antibiotic Resistance Determinants”, Environmental Pollution, 157, 2893-2902, (2009).
- [15] Souza, S.M.L., Vasconcelos, E.C., Dziedzic, M. ve Oliveria, C.M.R., “Environmental Risk Assessment of Antibiotics: An Intensive Care Unit Analysis”, Chemosphere 77, 962-967, (2009).
- [16] Rubert, K., Tetracycline Antibiotic Distribution and Transformation in Aquatic Systems, Madison, (2008).
- [17] Elmolla, E.S., ve Chaudhuri, M., “Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Treatment of Antibiotic Aqueous Solution”, Desalination, 256, 43-47, (2010).
- [18] Öztürk, R., “Antimikrobik İlaçlara Karşı Direnç Gelişme Mekanizmaları ve Günümüzde Direnç Durumu”, Akılcı Antibiyotik Kullanımı ve Erişkinde Toplumdan Edinilmiş Enfeksiyonlar Sempozyum Dizisi, 31:9-22, (2002).
- [19] Wiley Online
http://www.wiley.com/college/pratt/0471393878/student/activities/bacterial_drug_resistance/index.html (21.09.2012)
- [20] Wan Y., Bao, Y. ve Zhou, Q., “Simultaneous Adsorption and Desorption of Cadmium and Tetracycline on Cinnamon Soil”, Chemosphere, 80, 807-812, (2010).
- [21] Vu, B.K., Shin, E.W. ve Snisarenko, O., “Adsorption of Tetracycline on La-impregnated MCM-41 Materials”, Environmental Technology, 31 (3), 233-241, (2010).
- [22] Vasconcelos, T.G., Kümmerer, K., Henriques, D.M. ve Martins, A.F., “Ciprofloxacin in Hospital Effluent: Degradation by Ozone and Photoprocesses”, Journal of Hazardous Metarials, 169, 1154-1158, (2009).
- [23] Abellan, M.N., Esplugas, S. ve Gimenez, J., “Photocatalytic Degradation of Antibiotics: The Case of Sulfamethoxazole and Trimethoprim”, Catalysis Today, 144, 131-136, (2009).

- [24] Bel, E., Dewulf, J., Janssen, C., Langenhove, H.V. ve Witte, B., “Influence of pH on The Sonolysis of Ciprofloxacin: Biodegradability, Ecotoxicity and Antibiotic Activity of its Degradation Products”, *Chemosphere*, 77, 291-295, (2009).
- [25] Dalmazio, I., Almeida, M.O. ve Augusti, R., “Monitoring The Degradation Of Tetracycline by Ozone in Aqueous Medium Via Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry” *American Society for Mass Spectrometry*, 18, 679-687, (2007).
- [26] Alaton, I.A., Baykal, E., Dogruel, S. ve Gerone, G., “Combined Chemical and Biological Oxidation of Penicillin Formulation Effluent”, *Journal of Environmental Management*, 73, 155-163, (2004).
- [27] Putra, E.K., Indraswati, N., Ismadji, S., Pranovo, R. ve Sunarso, J., “Performance of Activated Carbon and Bentonite for Adsorption of Amoxicillin from Wastewater: Mechanisms, Isotherms and Kinetics”, *Water Research*, 43, 2419-2430, (2009).
- [28] Li, S., Wang, D. ve Li, X., “Membrane (RO-UF) Filtration for Antibiotic Wastewater Treatment and Recovery of Antibiotics”, *Separation and Purification Technology*, 34, 109–114, (2004).
- [29] Choi, K.J., Kim, S.G. ve Kim, S.H., “Removal of Antibiotics by Coagulation and Granular Activated Carbon Filtration”, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 38–43, (2008).
- [30] Baran, W., Sochacka, J. ve Wardas, W., “Toxicity and biodegradability of sulfonamides and products of their photocatalytic degradation in aqueous solutions”, *Chemosphere*, 65, 1295–1299, (2006).
- [31] Reyes, C., Fernandez, J., Frer, J., Mondacab, M.A., Zaror, C., Malato, S. ve Mansilla, H.D., “Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 184: 141–146, (2006).
- [32] Brillas, E., Cabot, P.L. ve Casado, J., “Electrochemical Methods for Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Media”, *Chemical*

- Degradation Methods for Wastes and Pollutants, (Editör: Tarr, M.A.) Marcel Dekker, New York, (2003).
- [33] Erdik, E ve Sarıkaya, Y., Temel Üniversite Kimyası, Gazi Kitabevi, 11. Baskı, (1997).
- [34] Pletcher, D. ve Walsh, F.C., Industrial electrochemistry, 2.Baskı, Chapman and Hall, (1990).
- [35] Mclarnon, F.R., Cairns, E.J. ve Ismail, M.I., Introduction to Electrochemical Reactors, Part A, M.I. Ismail(Ed), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands, (1989).
- [36] Comninellis, C. ve Chen, G., Electrochemistry for the environment, Springer, New York, (2010).
- [37] Dursun, Z., Ertai, N. ve Nişli, G., Kimyasal Modifiye Elektrotlar, Emin Dikman 1. Uygulamalı Yaz Okulu Ders Notları, (2010).
- [38] Mascia, M., Vacca, A., Polcaro, A.M., Palmas, S., Ruiz, J.R. ve Pozzo, A.D., “Electrochemical treatment of phenolic waters in presence of chloride with boron-doped diamond (BDD) anodes: Experimental study and mathematical model”, Journal of Hazardous Materials, 174, 314-322, (2010)
- [39] Muruganantan, M., Yoshihara, S., Rakumab, T. ve Shirakashi, T., “Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode”, Journal of Hazardous Materials, 154, 213–220, (2008).
- [40] Kapalka, A., Joss, L., Anglada, A., Comninellis, C. ve Udert, K.M., “Direct and mediated electrochemical oxidation of ammonia on boron-doped diamond electrode”, Electrochemistry Communications, 12, 1714-1717, (2010).
- [41] Oliveira, R.T.S., Salazar-Banda, G.R., Santos, M.C., Calegari, M.L., Miwa, D.V., Machado, S.A.S. ve Avaca L.A., “Electrochemical oxidation of benzene on boron-doped diamond electrodes”, Chemosphere, 66, 2152-2158, (2007).

- [42] Rabaaoui, N. ve Allagui, M.S., “Anodic oxidation of salicylic acid on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation”, *Journal of Hazardous Materials*, 243, 187-192, (2012).
- [43] Panizza, M. ve Cerisola, G., “Electrochemical degradation of gallic acid on a BDD anode”, *Chemosphere*, 77, 1060-1064, (2009).
- [44] Louhichi, B., Ahmadi, M.F., Bensalah, N., Gadri, A. ve Rodrigo M.A., “Electrochemical degradation of an anionic surfactant on boron-doped diamond anodes”, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 430-437, (2008).
- [45] Palma-Goyes, R.E., Guzmán-Duque, F.L., Peñuela, G., González, I., Nava, J.L. ve Torres-Palma, R.A., “Electrochemical degradation of crystal violet with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters and identification of organic by-products”, *Chemosphere*, 81, 26-32, (2010).
- [46] Tissot, G.B., Anglada, A., Dimitriou-Christidis, P., Rossi, L., Arey, J.S. ve Comninellis, C., “Kinetic experiments of electrochemical oxidation of iohexol on BDD electrodes for wastewater treatment”, *Electrochemistry Communications*, 23, 48-51, (2012).
- [47] Domínguez, J.R., González, T., Palo, P. ve Sánchez-Martín, J., “Anodic oxidation of ketoprofen on boron-doped diamond (BDD) electrodes. Role of operative parameters”, *Chemical Engineering Journal*, 162, 1012-1018, (2010).
- [48] Brillas, E., Sirés, I., Arias, C., Cabot, P.L., Centellas, F., Rodríguez, R.M ve Garrido, J.A., “Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode”, *Chemosphere*, 58, 399-406, (2005).
- [49] Ciríaco, L., Anjo, C., Correia, J., Pacheco, M.J. ve Lopes A., “Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD electrodes”, *Electrochimica Acta*, 54, 1464-1472, (2009).
- [50] Comninellis, C., Foti, G. ve Kapalka, A., “Investigations of Electrochemical Oxygen Transfer Reaction on Boron-Doped Diamond Electrodes”, *Electrochimica Acta*, 53, 1956-1961, (2007).

- [51] Körbahti, B.K., Aktaş, N. ve Tanyolaç, A., “Optimization of electrochemical treatment of industrial paint wastewater with response surface methodology”, *Journal of Hazardous Materials*, 148, 83–90, (2007).
- [52] Anglada, A., Comninellis, C., Joss, L., Kapalka, A. ve Udert, K.M., “Direct and Mediated Electrochemical Oxidation of Ammonia on Boron-Doped Diamond Electrode” *Electrochemistry Communications*, 12, 1714-1717, (2010).
- [53] Zeren, A., *Elektrokimya*, Birsen Yayınevi, İstanbul, (1999).
- [54] Comninellis, C., Foti, G., Kapalka, A., “The Importance of Electrode Material in Environmental Electrochemistry Formation and Reactivity of Free Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes”, *Electrochimica Acta*, 54, 2018-2023, (2009).
- [55] Körbahti, B.K., Artut, K., Geçgel, C. ve Özer, A., “Electrochemical decolorization of textile dyes and removal of metal ions from textile dye and metal ion binary mixtures”, *Chemical Engineering Journal*, 173:3, 677-688, (2011).
- [56] Chaudhuri, M. ve Elmolla, E.S., “Degradation of The Antibiotics Amoxicillin, Ampicillin and Cloxacillin in Aqueous Solution by The Photo-Fenton Process”, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1476-1481, (2009).
- [57] Pulgarin, C., Adler, P., Peringer, P. ve Comninellis, Ch., “Elektrochemical Detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment”, *Water Research*, 28: 887-893, (1994).
- [58] Vlyssides, A.G., Karlis, P.K., Rori, N. ve Zorpas A.A., “Electrochemical treatment in relation to pH of domestic wastewater using Ti/Pt electrodes”, *Journal of Hazardous Materials*, 95, 215-226, (2002).
- [59] Körbahti, A. ve Artut, K., “Electrochemical oil/water demulsification and purification of bilge water using Pt/Ir electrodes”, *Desalination*, 258, 219–228, (2010).
- [60] Bockris, J.O. ve Kim, J., “Electrochemical treatment of low-level nuclear wastes”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 623-634, (1997).

- [61] Güven, G., Perendeci, A. ve Tanyolaç, A. “Electrochemical treatment of simulated beet sugar factory wastewater”, *Chemical Engineering Journal*, 151, 149–159, (2009).
- [62] Szpyrkowicz, L., Kaul, S.N., Neti, R.N. ve Satyanarayan, S., “Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater”, *Water Research*, 39, 1601–1613, (2005).
- [63] Guinea, F., Brillas, E., Canizares, P., Centellas, E., Rodrigo, M.A. ve Saez, C., “Oxidation of Enrofloxacin with Conductive-Diamond Electrochemical Oxidation, Ozonation and Fenton Oxidation a Comparison”, *Water Research*, 43, 2131-2138, (2009).
- [64] Rajkumar, D.ve Palanivelu, K., “Electrochemical treatment of industrial Wastewater”, *Journal of Hazardous Materials*, 113: 123-129, (2004).
- [65] Tarr, M.A., “Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants Environmental and Industrial Applications”, *Environmental Science And Pollution Control Series*, New York, 484s, (2003).
- [66] Gonzalez, T., Dominguez, J.R., Palo, P., Martin, J.S. ve Cuerdo-Correa, E.M., “Development and Optimization of The BDD-Electrochemical Oxidation of The Antibiotic Trimethoprim in Aqueous Solution”, *Desalination*, 280, 192-202, (2011).
- [67] Wu, J., Zhang, H., Oturan, N., Wang, Y.,Chen, L. ve Oturan, M.A., “Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO₂–IrO₂) anode”, *Chemosphere*, 87, 614–620, (2012).
- [68] Brinzila, C.I., Pacheo, M.J., Ciriaco, L., Ciobanu, R.C. ve Lopes, A., “Electrodegradation of tetracycline on BDD anode”, *Chemical Engineering Journal*, 209, 54–61, (2012).
- [69] Zhang, H., Liu, F., Wu, X., Zhang, J. ve Zhang, D., “Degradation of tetracycline in aqueous medium by electrochemical method”, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 4, 568–573, (2009).
- [70] Körbahti B.K. ve Tanyolaç, A., “Electrochemical treatment of simulated textile wastewater with industrial components and Levafix Blue CA reactive

- dye: Optimization through response surface methodology’’, Journal of Hazardous Materials, 151, 422-431, (2008).
- [71] Myers, R.H. ve Montgomery, D.C., Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments, John Wiley ve Sons, New York, İkinci Basım, 798s., (2002).
- [72] Körbahti, B.K., ‘‘Boya Endüstrisi Su Bazlı Boya Atıksuyu ve Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokimyasal Olarak Arıtılması İçin Sistem Tasarlanması ve Proses Geliştirilmesi’’, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (2003).
- [73] Kul, S., ‘‘Cevap Yüzey Yöntemleri’’, Mersin Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Biyostatik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2004).
- [74] Design-Expert® User’s Guide, 2011, Response Surface Optimization Tutorial.
- [75] American Public Health Association (APHA), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed USA, 1999.
- [76] Dirany, A., Sires, I., Oturan, N. ve Oturan, M.A., ‘‘ Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water’’, Chemosphere 81, 594–602, (2010).
- [77] Canizares, P., Lobato, J., Paz, R., Rodrigo, M.A. ve Ssaez, C., ‘‘Electrochemical Oxidation of Phenolic Wastes with Boron-Doped Diamond Anodes’’, Water Research, 39, 2687-2703, (2005).
- [78] Palma-Goyes, R.E., Guzman-Doque, F.L., Penulea, G., Gonzalez, I., Nava, J.L. ve Torres-Palma, R.A., ‘‘Electrochemical degradation of crystal violet with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters and identification of organic by-products’’, Chemosphere, 81, 26–32, (2010).
- [79] Vedenyapina M.D., Eremicheva Y.N., Pavlov V.A. ve Vedenyapin A.A., ‘‘Electrochemical degradation of tetracycline’’, Applied Electrochemistry and Corrosion Protection of Metals, 81, 765-767, (2007)
- [80] Brillas, E., Sires, I., Arias, C., Cabot, P.L., Centellas, F., Rodríguez, R.M. ve Garrido, J.A., ‘‘Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode’’, Chemosphere, 58, 399–406, (2005).

- [81] Nasr, B., Hsen, T. ve Abdellatif, G., “Electrochemical treatment of aqueous wastes containing pyrogallol by BDD-anodic oxidation”, *Journal of Environmental Management*, 90, 523-530, (2009).
- [82] Flox, C., Arias, C., Brillas, E., Savall, A. ve Groenen-Serrano, K., “Electrochemical incineration of cresols: A comparative study between PbO₂ and boron-doped diamond anodes”, *Chemosphere*, 74, 1340–1347, (2009).

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Selin ALACA

Doğum Tarihi: 04/02/1987

Öğrenim Durumu: Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Fen	Abdulkerim Bengi Anadolu Lisesi	2001-2005
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2005-2009
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2009-2013

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Araştırma Görevlisi	Mersin Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü	2011-2013

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. Körbahti B.K., Alaca S., “Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Kullanılarak Tetrasiklin Antibiyotiğinin Elektrokimyasal Degradasyonunun İzlenmesi”, X. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, sözlü bildiri, İstanbul, 03-06 Eylül (2012).
2. Körbahti B.K., Alaca S., “Electrochemical Abatement and COD Reduction of Tetracycline Antibiotic using Boron-Doped Diamond Anode”, 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, poster bildiri, ISE 122526, Prague/Czech Republic, 19-24 Ağustos (2012).
3. Alaca S., Körbahti B.K., “Electrochemical Treatment of Textile Dyeing Wastewater with Procion Red MX-5B Reactive Dye using Pt/Ir Electrodes”, EurAsia Waste Management Symposium, sözlü bildiri, İstanbul/Turkey, 14-16 Kasım (2011).

4. Alaca S., Körbahti B.K., “Electrochemical Degradation of Procion Blue MX-R Textile Dye on Boron Doped Diamond Electrode”, 9th International Electrochemistry Meeting, sözlü bildiri, İzmir/Turkey, 25-29 Eylül (2011).