







Kozmetik sanayi atıksularının boron doped diamond, platin ve metal oksit elektrotlar ile elektrooksidasyon prosesinde arıtılması

Treatment of cosmetic industry wastewater with boron doped diamond, platinum and metal oxide electrodes in electrooxidation process

Orhan Taner CAN¹ , Hilal GÜNDOĞDU^{1*} , Ramazan KEYİKOĞLU² , Pınar Sevim ELİBOL³ , Ahmet AYGÜN¹ ,
Mehmet İŞLEYEN¹ 

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Bursa Teknik Üniversitesi, Bursa, Türkiye.
orhan.can@btu.edu.tr, hilal.gundogdu@btu.edu.tr, ahmet.aygun@btu.edu.tr, mehmet.isleyen@btu.edu.tr

²Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye.
rkeyikoglu@gtu.edu.tr

³Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye.
pinarsevim@duzce.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 23.09.2022

Düzeltilme Tarihi/Revision: 24.02.2023

doi: 10.5505/pajes.2023.85249

Kabul Tarihi/Accepted: 14.03.2023

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada, yüksek kirlilik içeriğine sahip kozmetik atıksuyunun elektrooksidasyon prosesi ile arıtılabilirliği 3 farklı anot kullanılarak araştırılmıştır. Bu amaçla BDD (Boron Doped Diamond), Pt ve RuO₂-IrO₂ metal-oksit elektrotları kullanılmıştır. Her bir elektrodun toplam organik karbon (TOK) giderim verimleri tespit edilmiştir ve elde edilen veriler karşılaştırılmıştır. 120 dk.lık deney süresi sonunda TOK giderim verimleri 0.5, 1 ve 1.5 amper akımlar için sırasıyla BDD anot için %31.6, %57.8 ve %68; Pt anot için %25, %36.5 ve %48; RuO₂-IrO₂ metal-oksit anot için %22.6, %29.8 ve %42.6 olarak elde edilmiştir. Tüm elektrotlar için deney süresi boyunca TOK giderim verimlerinin zamanla arttığı belirlenmiştir. Deney setleri arasında BDD elektrotun en iyi giderim verimini sağladığı ve bu verimin zamanla arttığı görülmüştür. 120 dk.lık deney süresi sonunda 1.5 amper için, BDD, Pt ve RuO₂-IrO₂ metal-oksit elektrotlarının en iyi TOK giderim verimleri sırasıyla %68, %48 ve %42.6 idi.

Anahtar kelimeler: Kozmetik sanayi atıksuyu, İleri oksidasyon prosesi, Elektrooksidasyon, BDD elektrot.

Abstract

In this study, treatability of cosmetic wastewater consist high pollution by electrooxidation process was investigated using three different anodes. For this purpose, BDD (Boron Doped Diamond), Pt and RuO₂-IrO₂ metal-oxide electrodes were used. The total organic carbon (TOC) removal efficiency of each electrode was determined and results were compared. After 120 min of operating time, the TOC removal efficiencies of BDD anode were obtained as 31.6%, 57.8% and 68%; Pt anode were obtained as 25%, 36.5% and 48%; RuO₂-IrO₂ metal-oxide anode were obtained as 22.6%, 29.8% and 42.6% respectively for 0.5, 1 and 1.5 ampere currents. It is observed that TOC removal efficiency increases with time for all electrodes throughout the operation time. The results showed that BDD electrode provided the best removal efficiency and this efficiency increased by the time of progress. After 120 min of operating time, the best TOC removal efficiencies of BDD, Pt and RuO₂-IrO₂ metal-oxides electrodes were 68%, 48% and 42.6% respectively for 1.5 ampere.

Keywords: Cosmetic industry wastewater, Advance oxidation process, Electrooxidation, BDD electrode.

1 Giriş

Son yıllarda kozmetik ve bakım ürünlerinin toplumun her kesimi tarafından erişilebilir hale gelmesiyle sektörel üretim miktarı artmakta olup, üretim sonucu oluşan atıksuyun arıtılması önem kazanmıştır. Her geçen gün artan su talebine rağmen kullanılabilir su kaynaklarının kısıtlı olması, endüstriyel atıksuların azami ölçüde arıtılarak doğal ortama deşarj edilmesi zorunluluğunu beraberinde getirmiştir [1]. Endüstriyel atıksuların optimum şartlarda azami seviyede arıtılabilirliği üzerine çalışmalar yürütebilmek adına öncelikli olarak atıksuyun meydana geldiği sektöre odaklanılmalıdır.

Sektörde üretilen kozmetik ürünleri cilt, saç, tırnak ve ağız temizliğinde veya bakımında kullanılan tüm ürünleri kapsamakta olup dünyada her yıl milyonlarca kozmetik ürünü üretilmektedir. Kozmetik ürünlerinin üretim hattı karmaşık olmamakla birlikte bazı güvenlik ve hijyen prosedürlerini içeren üç ana aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalardan birincisi

üretimde kullanılan, dolaylı olarak endüstriyel atıksuyun karakterizasyonunu etkileyen, malzemelerin uygun oranda karıştırıldığı hammadde hazırlığıdır. Hazırlanan hammaddenin homojen karışımının sağlanması için emülsifiye edilmesi üretim hattının ikinci aşamasıdır. Üretimin güvenilirliği açısından ikinci aşama birkaç kez tekrar edilebilmektedir. Üretim, doldurma ve paketleme ile sona ermektedir [2]. Kullanıma hazır hale getirilen ürünler nihai kullanıcıya sevk edilirken, kozmetik ürünlerinin üretiminde oldukça önemli bir husus olan, hijyen açısından üretim hatları sık sık temizlenmektedir. Kozmetik fabrikalarında tüketilen suyun büyük bir kısmı sektördeki katı hijyen standartlarının sağlanması amacıyla üretim ekipmanlarının ve paketleme hatlarının temizliğinde kullanılmaktadır. Temizlik prosedürlerinin optimize edilerek daha az yıkama suyu kullanılması, firmaların sürdürülebilirlik planları kapsamında stratejik önem taşımaktadır [3].

*Yazışılan yazar/Corresponding author

Sürdürülebilirlik kapsamında proste kullanılan suyun azaltılmaya çalışılmasının yanı sıra, üretim sonucunda oluşan atıksuyun istenilen kalitede arıtılması da bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Üretim hatlarının temizlenmesi ile kozmetik atıksuyu meydana gelmektedir ve kozmetik ürünlerin içerdiği bileşenler su ortamına geçerek kozmetik atıksuyunun karakterizasyonunu oluşturmaktadır. Bu atıksu yüksek organik madde, yağ, askıda katı madde ve deterjan içeriği ile sınıflandırılabilir [2]. Ayrıca içeriğinde sürfektan, boya ve parfüm gibi pek çok organik ve inorganik madde bulunabilir.

Kozmetik atıksuyunun karakterizasyonu yapılan üretime göre değişkenlik göstermekte olup, sektörde yaygın olarak kullanılan kozmetik bileşenlerden başlıca polisiklik miskler ve UV filtreler, östrojenik ve toksik etkileri sebebiyle uzun süreli maruziyet durumunda ciddi bir risk oluşturmaktadır [3]. Kozmetik atıksuyu, alıcı ortamda muhtemel olarak sebep olabileceği ekolojik etkileri dolayısıyla çevresel kirlenici olarak endişe uyandırmaktadır [4] ve alıcı ortama deşarj edilmeden önce arıtılması gerekir [5]. Biyolojik atıksu arıtma tesislerinde bu kirleniciler ayrıştırılmazken, aktif çamur üzerinde adsorpsiyon ile atıksudan kısmen uzaklaştırılabilir [6]-[9]. Diğer bir kaygı konusu ise çamurun ekinlerde gübre olarak kullanılması durumunda bu kirlenicilerin toprak ortamına karışabilmesidir.

Kozmetik atıksuyunun içerdiği kirlenicilerin arıtma tesislerinde giderim verimi kirlenici bileşene, kullanılan arıtma teknolojisine ve çalışma koşullarına bağlı olarak önemli ölçüde değişir [10], [11]. Literatürde kozmetik atıksuyunun optimum şekilde arıtılması için hem biyolojik, hem de kimyasal arıtma yöntemleri üzerine çalışmalar mevcuttur [12]. Biyolojik prosesler mikroorganizmalar ile zararlı kirlenicilerin parçalanmasında kullanılırken, kimyasal prosesler daha kompleks kirlenicileri gidermek için çoğu zaman fiziksel prosesler ile beraber kullanılırlar [11],[13]. Endüstriyel atıksulardaki toksik ve biyolojik parçalanmaya karşı dirençli maddeleri gidermek için geleneksel yöntemlerin yanı sıra alternatif yöntemler üzerine çalışmalar sürdürülmektedir. Toksik ve biyodirençli organik kirlenicilerin varlığında geleneksel atıksu arıtma yöntemlerinin verimsizliği daha güçlü yöntemlerin arayışına yol açmıştır [14]. Bu yöntemler arasında oldukça reaktif bir tür olan hidroksil radikalinin reaktivitesine dayanan ileri oksidasyon proseslerine büyük önem verilmiştir [15].

İleri oksidasyon prosesleri, biyodirençli olarak sınıflandırılan organik kirlenicilerin uzaklaştırılması ve geleneksel yöntemlerle arıtılmayan patojen mikroorganizmaların atıksudan uzaklaştırılması için atıksu arıtma yöntemleri arasında oldukça rekabetçi bir teknoloji olarak kabul edilir [16]. İleri oksidasyon yöntemleri, etkili bir şekilde atıksuda bulunan kirlenicileri oksitleyen serbest radikallerin (öncelikle •OH) üretiminden oluşur [9] ve dirençli organiklerin oksitlenerek CO₂ ve H₂O gibi zararsız son ürünlere dönüştürülmesi esasına dayanır [17]. Serbest bir radikal olarak •OH radikalleri, atıksu arıtımında sıklıkla karşımıza çıkmaktadır [18] ve yüksek oksidasyon kapasitesiyle en kuvvetli ikinci oksitleyici olup, 2.8 V (pH 0) ve 1.95 V (pH 14) arasında bir oksidasyon potansiyeli ile oldukça reaktif oksitleyici ajandır [19],[20].

İleri oksidasyonda hidroksil radikallerine ek olarak oksidasyon işlemine katkıda bulunan oksidant türleri üretilir. Oksidantların kapsamı, katkı sağlayan elektrolitin yapısına bağlıdır. Örneğin elektrolit olarak Na₂SO₄ veya NaCl kullanımı,

oksidasyona katkı sağlayan ve minerilizasyon verimliliğini arttıran oksitleyici persülfat (S₂O₈²⁻) veya hipoklorit (ClO⁻) iyonlarının oluşumuna yol açar [15].

İleri oksidasyon yöntemleri arasında bulunan elektrokimyasal proseslerde ana reaktif elektrik akımı [15] olup, bu yöntemten başlıca avantajı reaktif olan elektron kimyasala kıyasla temiz bir reaktiftir. Reaktif olarak elektrik akımının kullanılması ayrıca otomasyona uygunluk açısından avantajlıdır [14]. Elektrokimyasal prosesler, elektrolit olarak harici bir elektronik güç kaynağının bağlı olduğu 2 ayrı elektrot içerir. İyonlar, -elektrolit adı verilen- hareketli türlerin iyon olduğu ve elektronların serbest hareketinin engellendiği bir materyal boyunca, bir elektrottan diğer elektrotta doğru hareket etmektedir. Elektrot ise elektronların hareketli bir tür olması sebebiyle potansiyellerini kontrol etmek için kullanılan bir malzemedir ve metal olabileceği gibi, karbon gibi bir diğer iletken materyaller de olabilir [21]. Proses seçiciliğinde ve prosesin etkililiğinde elektrot materyalinin niteliği önemlidir. Bu hususta, grafit, IrO₂, RuO₂ ve Pt, gibi düşük oksijen üretimi aşırı potansiyeli olan anotlar sadece kısmi organik oksidasyonu desteklerken; yüksek oksijen üretimi aşırı gerilimi olan SnO₂, PbO₂ ve BDD gibi anotlar ise, organiklerin CO₂'e tam oksidasyonuna izin vermesi dolayısıyla, atıksuların arıtılması için uygun elektrotlardır. Bu elektrotlardan BDD anotları, en etkili giderim verimini ve kararlılığını göstermekte olup, endüstriyel ölçekli atıksuların arıtılması için gelecek vadeden anotlardır [22].

Elektrotlardan birinde (anotta) yükseltgenme reaksiyonları gerçekleşirken; bir değerinde (katotta) indirgenme reaksiyonları gerçekleşmektedir. Bir elektrokimyasal reaksiyon ile kimyasal redoks reaksiyonu arasındaki birincil ayrım; elektrokimyasal reaksiyonlarda indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları farklı elektrotlarda gerçekleşmesiyken, kimyasal reaksiyonlarda indirgenme ve yükseltgenme aynı ortamda gerçekleşmesidir. Bir elektrokimyasal reaksiyonda oksidasyon, redüksiyon ile mekansal olarak ayrılmaktadır. Böylece, tam bir redoks reaksiyonu iki yarı hücreye bölünmüş olur. Elektrokimyasal proseslerde reaksiyonların hızı, kimyasal reaksiyonların aksine, harici bir güç kaynağı aracılığıyla elektrotlar arasında uygulanan potansiyel fark ile kontrol edilebilir. Bu bilgilerin ışığında elektrokimyasal reaksiyonların, elektrolit ile elektrot arasındaki arayüzde meydana gelmesi sebebiyle daima heterojen olarak gerçekleştiği söylenebilir [21].

En popüler elektrokimyasal yöntemlerden biri olan [15], organik bileşiklerin heterojen hidroksil radikalleri tarafından oksitlendiği elektrooksidasyon veya anodik oksidasyon için iki temel strateji vardır. Atıksudaki kirleniciler olarak ifade edilen organik bileşikler genel olarak, doğrudan bir anodik oksidasyon veya dolaylı bir oksidasyon işlemi gerçekleştirilerek elektrokimyasal olarak zararsız son ürünlere dönüştürülerek bertaraf edilebilir [23]. Birinci strateji elektrotta üretilen hidroksil radikalleri ile su tahliye bölgesinde yüksek bir anodik potansiyelde elektroliz yapmaktır. Bir diğer strateji ise, bir kimyasal reaktif olarak yerinde bir redoks reaktantı üreten, dolaylı elektroliz (oksidasyon) ile kirlenici maddelerin yükseltgenmesidir.

Bu çalışmada, kozmetik atıksuyunun elektrooksidasyon prosesi ile arıtılabilirliği 3 farklı anot kullanılarak araştırılmıştır. Bu amaçla BDD (Boron Doped Diamond), Pt ve RuO₂-IrO₂ metal-oksid elektrotları kullanılmıştır. Her bir

elektrodun toplam organik karbon (TOK) giderim verimi tespit edilerek, elde edilen veriler karşılaştırılmıştır.

2 Materyal ve yöntem

2.1 Kozmetik atıksuyu

Deneylerde kullanılan kozmetik atıksuyu kozmetik sektöründe üretim yapan bir firmadan elde edilmiş olup, alınan numune +4 °C'de saklanmıştır. Tablo 1'de kozmetik atıksuyuna ait karakterizasyon yer almaktadır.

Tablo 1. Ham kozmetik atıksuyu karakterizasyonu.

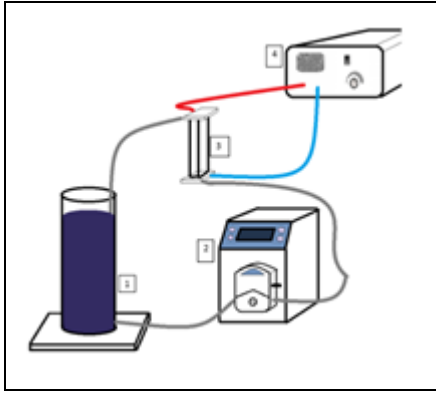
Table 1. Raw cosmetic wastewater characterization.

Parametre	
pH	5.5
İletkenlik (mS/cm ²)	2610
Toplam Organik Karbon (mg/L)	185

2.2 Deney düzeneđi

Elektrokimyasal su arıtımında kullanılan elektrooksidasyon reaktörleri çok çeşitli olabilmektedir. Levha elektrotlar, mesh ya da silindirik yapıda elektrotlar kullanılabilir [24]. Tipik reaktör çeşitleri, tank hücreler, kare hücreler, dönen hücreler veya daha komplike yapıdaki akışkan yataklı, dolgu yataklı reaktörler gibi üç boyutlu reaktör sistemlerinden oluşmaktadır [25].

Deneylerde bir güç kaynağı, bir katot, bir anot elektrotlarından oluşan bir elektrooksidasyon deney düzeneği kullanılmıştır. Elektrooksidasyon deneyleri Şekil 1'de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Elektrooksidasyon deney düzeneğinin şematik gösterimi (1: Atıksu 2: Peristaltik pompa, 3: Flow-Through reaktör 4: DC güç kaynağı).

Figure 2. Schematic representation of the experimental setup used in the study (1: Wastewater 2: Peristaltic pump, 3: Flow-Through reactor 4: DC power supply).

Deneylerde 50 cm² yüzey alanına sahip BDD, Pt veya RuO₂-IrO₂ anot elektrotlar ve aynı yüzey alanına sahip paslanmaz çelik katot elektrot kullanılmıştır. Deneyler 30 cm³ sıvı hacimli Flow-Through reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Sistemde güç kaynağı olarak Rigol marka DP832 model 0-3 A ve 0-30V çıkış aralığında ayarlanabilen DC güç kaynağı kullanılmıştır. Çözeltinin sirkülasyonu için ise Bimtron marka PT-500 model peristaltik pompa kullanılmıştır.

2.3 Deneysel işlem

Deneylerde, kozmetik ürünleri üretim tesisinden alınan 185 mg/L Toplam Organik Karbon (TOK) değerine sahip atıksu

kullanılmıştır. Atıksu yeterli iletkenliğe sahip olduğu için atıksuya ayrıca elektrolit ilave edilmemiştir. Deneyler atıksuyun orijinal pH değerinde gerçekleştirilmiştir. Elektrotlar güç kaynağında karşılık geldikleri (+) ya da (-) kutuplara bağlandıktan sonra gerekli akım ayarları yapılmıştır. Deneyler 0.5 A, 1 A ve 1.5 Amper olmak üzere farklı akım değerlerinde tekrar edilmiştir ve elektrotların akım yoğunlukları sırasıyla, 10, 20 ve 30 mA/cm²'dir.

Numuneler, 120 dk.'lık deney süresi boyunca 15 dk.'lık periyotlarda alınmıştır ve TOK cihazında analiz edilmiştir. 500 ml atıksu hacmindeki deney çözeltisine 800 mL/dk sirkülasyon hızı uygulanmıştır.

2.4 Analitik Yöntem

TOK konsantrasyonlarını tahmin etmek için TOC (Schimadzu, TOC-L) analizörü kullanılmıştır. Deneysel hatanın büyüklüğünü kullanarak sonuçların tekrarlanabilirliğini kontrol etmek için tüm deneyler iki kez tekrarlanmıştır. Giderme verimi Eşitlik 1 yardımı ile belirlenmiştir.

$$Giderim (\%) = \frac{TOC_0 - TOC_t}{TOC_0} \times 100 \quad (1)$$

Burada, TOC₀ Toplam Organik Karbon başlangıç değeri, TOC_t t anındaki Toplam Organik Karbon değeridir.

Çeşitli kozmetik ürünleri üreten tesisten alınan atıksu farklı işletme parametreleri ile elektrooksidasyona tabi tutulmuştur. Atıksu ile ön deneyler yapılarak deney parametrelerinin limit değerleri saptanmıştır. Ön çalışmaların sonunda, atıksu iletkenlik değeri ve literatürde kullanılan akım yoğunlukları (5-50 mA/cm²) dikkate alınarak deneylerin 0.5 A, 1 A ve 1.5 A akımlarda (10, 20 ve 30 mA/cm² akım yoğunluğu) uygulanması kararlaştırılmıştır. Deneylerde kullanılacak atıksu hacminin 500 ml olarak seçilmesinin reaktör hacmi, elektrot yüzey alanı ve her bir deneyin çalışma süresi göz önünde bulundurulduğunda yeterli olacağı değerlendirilmiştir. Atıksuyun sirkülasyonu için reaktörde kullanılacak sirkülasyon debisi ön deneyler sonucunda 800 mL/dk. olarak belirlenmiştir. Deneyler için seçilecek çalışma süresi, ön çalışmalar sonucunda giderim verimleri dikkate alınarak 120 dk. seçilmiştir ve numune alma periyodu ise 15 dk. olarak belirlenmiştir. Belirlenen limit değerler ve proses üzerinde gerekli düzenlemelerin yapılması ile deney setlerine geçilmiştir. Deney süresi boyunca 15 dk.'lık periyotta alınan numuneler TOK cihazında analiz edilmiştir.

3 Bulgular ve tartışma

Kozmetik atıksuyunun elektrooksidasyon prosesinde artırılabilirliği 3 farklı anot kullanılarak araştırılmıştır. Her bir anot için 3 farklı akım yoğunluğunda deneyler yürütülerek hem akım yoğunluğunun hem de anot materyalinin TOK giderim verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

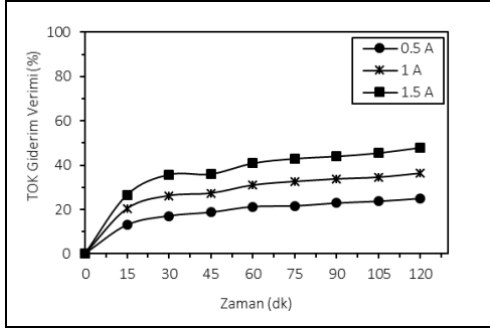
3.1 Akım yoğunluğunun TOK giderim verimine etkisi

BDD (Boron Doped Diamond), Pt ve RuO₂-IrO₂ metal-oksid elektrotları kullanılarak, her bir elektrot için diğer işletme parametreleri sabit tutularak, farklı akım değerlerinde (0.5 A, 1 A ve 1.5 A) deneyler yürütülmüştür. Deneyler sonucunda TOK giderim verimi tespit edilerek, akım yoğunluğunun TOK giderim verimine etkisi incelenmiştir.

Deney süresi boyunca 15 dk.'lık periyotlarda alınan numuneler TOK cihazında analiz edilmiştir. Deneylerde atıksuyun pH değeri değiştirilmemiş olup, atıksuyun doğal pH değerinde

deney başlatılıp çalışma sonundaki pH değeri ölçülmüştür. Deney süresince meydana gelen sıcaklık artışları yaklaşık 5-10 °C aralığında ölçülmüştür.

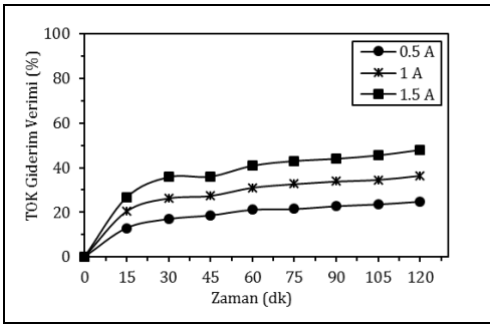
BDD anot kullanılan elektrooksidasyon deneyleri üç farklı akımda (0.5 A, 1 A ve 1.5 A) gerçekleştirilmiş olup kozmetik atıksuyunun TOK giderim verimleri Şekil 2'de verilmiştir. Deney süresi boyunca TOK gideriminin zamanla arttığı ve literatürle uyumlu olarak akım arttıkça giderim veriminin de arttığı görülmüştür. BDD anot, 120 dk.'lık çalışma süresi sonunda 0.5, 1 ve 1.5 amper akım için sırasıyla %31.6, %57.8 ve %68 TOK giderimi sağlamıştır.



Şekil 3. BDD elektrot için farklı akımlarda TOK giderim verimleri.

Figure 2. TOC removal efficiencies at different currents for the BDD electrode.

Pt anot kullanılan elektrooksidasyon deneylerinde, üç farklı akımda (0.5 A, 1 A ve 1.5 A) kozmetik atıksuyunda TOK giderim verimi araştırılmıştır. Şekil 3'te Pt elektrot için farklı akımlarda gerçekleştirilen deneylerin TOK giderim verimleri görülmektedir. Pt anot, 120 dk.'lık çalışma süresi sonunda 0.5, 1 ve 1.5 Amper akım için sırasıyla %25, %36.5 ve %48 TOK giderimi sağlamıştır. Akım yoğunluğu ve işletme süresi arttıkça giderim verimlerinin de arttığı görülmüştür.



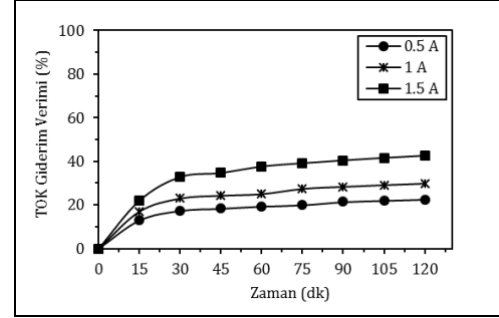
Şekil 4. Pt elektrot için farklı akımlarda TOK giderme verimleri.

Figure 3. TOC removal efficiencies at different currents for the Pt electrode.

RuO₂-IrO₂ Metal-Oksit anot kullanılan elektrooksidasyon reaktöründe, üç farklı akımda (0.5 A, 1 A ve 1.5 A) kozmetik atıksuyunda TOK giderim verimi araştırılmıştır. Şekil 4'te RuO₂-IrO₂ Metal-Oksit elektrot için farklı akımlarda gerçekleştirilen deneylerin TOK giderim verimleri görülmektedir. 120 dk.'lık deney süresi sonunda RuO₂-IrO₂ Metal-Oksit elektrot için 0.5, 1 ve 1.5 Amper akım için sırasıyla %22.6, %29.8 ve %42.6 TOK giderim verimi elde edilmiştir.

Gerçekleştirilen deneylerde tüm akımlar için deney süresi boyunca TOK gideriminin zamanla arttığı ve literatürle uyumlu

olarak akım arttıkça giderim veriminin de arttığı görülmüştür. Deneylerin ilk çeyreğinde (ilk 30 dk.) giderim verimi hızının yüksek olduğu ve belli bir süre sonra yavaşladığı belirlenmiştir. Bu durum deneyin ilk zamanlarında kozmetik atık suyunda bulunan ve kolay okside olabilen türlerin varlığı ile ilişkilendirilmiştir. Zamanla kolay mineralize olan türler tükenince, daha zor mineralize olan organik kirleticiler ortamda kalmış olup, giderim veriminin hızı azalmıştır.

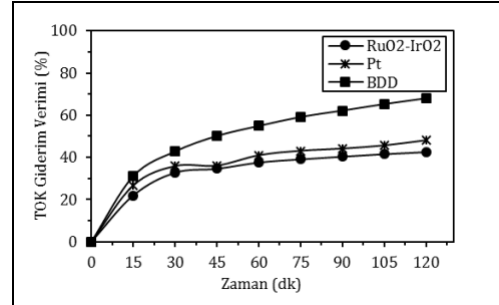


Şekil 5. RuO₂-IrO₂ metal-oksit elektrodu için farklı akımlarda TOK giderim verimleri.

Figure 4. TOC removal efficiencies at different currents for the RuO₂-IrO₂ metal-oxide electrode.

3.2 Farklı anot elektrotların toplam organik karbon (TOK) giderim verimine etkisi

Deneylerde akım yoğunluğunun TOK giderim verimine etkisinin yanı sıra 3 farklı anot elektrot kullanılarak anot materyalinin de TOK giderim verimine etkisi araştırılmıştır. Şekil 5'te BDD, Pt ve RuO₂-IrO₂ metal-oksit elektrotların 1.5 Amper akımda TOK giderim verimleri görülmektedir.



Şekil 6. BDD, Pt ve RuO₂-IrO₂ metal-oksit elektrodu elektrot için 1.5 A akımda TOK giderim verimleri.

Figure 5. TOC removal efficiencies at different currents for the BDD, Pt and RuO₂-IrO₂ metal-oxide electrodes.

Çalışma süresince tüm elektrotların TOK giderim veriminin zamanla arttığı gözlenmiştir. Deney süresi boyunca BDD elektrodun en iyi giderim verimini sağladığı ve deney süresi ilerledikçe diğer elektrotlara kıyasla giderim veriminin daha hızlı arttığı görülmüştür. 120 dk.'lık deney süresi sonunda 1.5 Amper için BDD Elektrot ile %68, Pt Elektrot ile %48 ve RuO₂-IrO₂ metal-oksit elektrot ile %42.6 TOK giderim verimi elde edilmiştir.

IrO₂, RuO₂ ya da Pt gibi düşük oksijen gelişim aşırı gerilimine sahip "aktif anot" türleri kirleticileri kısmi olarak parçalarlar ve seçicidirler. SnO₂, PbO₂ ya da Boron-Doped Diamond (BDD) gibi yüksek oksijen gelişim aşırı gerilimine sahip "pasif anot" türleri organik kirleticilerin tamamen CO₂ ve suya dönüşmesinde ideal elektrot türleri olarak görülürler [26].

4 Sonuç ve öneriler

Bu çalışmada kozmetik sanayi atıksularının farklı anot materyalleri kullanılarak, atıksudaki kirleticilerin mineralizasyonu araştırılmıştır. Anot elektrodun elektrokatalitik özellikleri, elektrooksidasyon teknolojisinde kirletici giderim verimliliğinde önemli bir rol oynar [27]. Anodik elektrooksidasyonun etkinliği ve seçiciliği ile organik maddelerin bozunma hızı büyük ölçüde anodik malzemenin doğasına bağlıdır [28]. Bazı durumlarda, birçok inatçı türün üretimi ile organikler kısmen bozunurken bazı durumlarda, organik kirleticilerin toplam mineralizasyonu (tüm TOK'un giderimi) gözlenir [31]. Çalışma sonucunda tüm elektrotlar için deney süresi boyunca TOK gideriminin zamanla arttığı belirlenmiştir. TOK giderim verimlerine göre elektrotlar sırasıyla: BDD, Pt, RuO₂-IrO₂. 120 dk.'lık deney süresi sonunda BDD elektrot %68, Pt elektrot %48 ve RuO₂-IrO₂ metal-okisit elektrot %42.6 TOK giderim verimi sağlamıştır. BDD elektrodun en iyi giderimi sağladığı ve deney süresi ilerledikçe, diğer elektrotlara kıyasla, giderim veriminin daha hızlı arttığı görülmüştür. Çalışmanın sonunda BDD elektrodun, diğer iki elektroda kıyasla, yaklaşık %25 daha iyi giderim sağladığı belirlenmiştir.

Arıtılmış atıksuların alıcı ortama deşarjında KOİ parametresi dikkate alınmaktadır fakat TOK analizi, toksik analitik atık üretmeden tüm farklı oksidasyon durumlarını hesaba kattığı için organik madde içeriğinin belirlenmesi için daha uygun olabilir. Atıksudaki organik bileşiklerin türü, uçuculuğu ve miktarı KOİ/TOK korelasyonunu etkileyebilir. Yine de KOİ ve TOK arasındaki ilişkiyi gerçekten analiz eden ve kütle oranını 3:1 (yaklaşık 2.81) olarak tespit eden çalışmalar mevcuttur [29],[30]. Kozmetik atıksularının arıtılmasında elektrooksidasyon prosesi, arıtılan suyun deşarj edileceği alıcı ortama ya da yeniden kullanım kriterlerine göre direkt bir arıtma prosesi olarak veya bir ön arıtma/ikincil arıtma prosesi olarak kullanılabilir.

Elektrooksidasyonda BDD elektrotlar en iyi sonuç veren elektrotlar olarak görülmesine rağmen ilk yatırım maliyetlerinin yüksek olması kullanımlarını sınırlandırmaktadır. Elektrot maliyetlerinin yanı sıra, elektrokimyasal yöntemlerde nispeten yüksek enerji tüketimleri dolayısıyla laboratuvar çalışmaları başarılı olduğu halde kullanım alanları kısıtlıdır. İşletme ve yatırım maliyetlerinin düşürülmesi ile elektrokimyasal proseslerin, kozmetik endüstrisi atıksuları gibi konvansiyonel yöntemlerle arıtılması zor atıksuların kolayca arıtılması için tercih edilebilir bir alternatif olarak karşımıza çıkmasını sağlayacaktır.

5 Conclusions

In this study, mineralization of pollutants in wastewater was investigated by using different anode materials of cosmetic industry wastewater. The electrocatalytic properties of the anode electrode play an important role in the pollutant removal efficiency in the electrooxidation technology [27]. The efficiency and selectivity of anodic electrooxidation and the rate of degradation of organic materials are largely dependent on the nature of the anodic material [28]. In some cases, organics are partially degraded with the production of many refractory species, while in some cases, total mineralization of organic pollutants (removal of all TOC) is observed [31]. As a result of the study, it was determined that the TOC removal for all electrodes increased with time during the experiment period. The TOC removal efficiency of the BDD, Pt and RuO₂-IrO₂ metal-

oxide electrodes was determined as 68%, 48%, 42.6%, respectively at the end of the 120 min experimental period. It was observed that the BDD electrode provided the best TOC removal efficiency and the removal efficiency increased faster as the time progressed, compared to the other electrodes. It was observed the BDD electrode was more successful providing about 25% additional TOC removal efficiency compared to the other electrodes.

The COD parameter is considered in the discharge of treated wastewater to receiving environment, but TOC analysis may be more suitable for determining the organic matter content since it takes account of all different oxidation states without producing toxic analytical waste. The type, volatility and amount of organic compounds in wastewater can affect the COD/TOC correlation. Nevertheless, there are some studies that actually analyse the correlation between COD and TOC, which have found a 3:1 mass ratio (2.81 approx.) [29],[30]. In the treatment of cosmetic wastewater, the electrooxidation process can be used as a direct treatment process or as a pre-treatment/secondary treatment process, depending on the receiving environment treated water will be discharged or reuse criterias.

Although BDD electrodes are specified as the electrodes that give the best results in electrooxidation, its high initial investment costs limit their usage. In addition to electrode costs, although laboratory studies are successful, its usage is limited because of high energy consumption of electrochemical methods. With the reduction of operating and investment costs, electrochemical processes will be appropriate as a preferable alternative for easily treating wastewater that is difficult to treat with conventional methods such as cosmetics industry wastewater.

6 Teşekkür

Bu çalışma, Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri komisyonu tarafından desteklenen, 191N019 No.lu araştırma projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir.

7 Yazar katkı beyanı

Bu çalışmada Orhan Taner CAN fikrin oluşması, tasarımın yapılması ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesi; Hilal GÜNDOĞDU literatür taraması, deneylerin yapılması, yazım ve denetimi; Ramazan KEYİKOĞLU sonuçların incelenmesi ve değerlendirilmesi; Pınar SEVİM ELİBOL analizlerin yapılması ve değerlendirilmesi; Ahmet AYGÜN malzemelerin temin edilmesi ve sonuçların incelenmesi, Mehmet İŞLEYEN sonuçların incelenmesi ve değerlendirmesi kısmında katkı sunmuşlardır.

8 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur. Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

9 Kaynaklar

- [1] Yu Y, Xie Y, Ji L, Zhang J, Cai Y, Yang Z. "Water management for industrial development, energy conservation, and subjective attitudes: a comprehensive risk-oriented model to explore the tolerance of unbalanced allocation problem". *Journal of Water and Climate Change*, 13(1), 139-157, 2022.
- [2] Cheng T. "The Production Flow of Cosmetics". https://enrichbodycare.com/the-production-flow-of-cosmetics/#Step_1_Material_preparation (24.01.2023).

- [3] Aguiar JB, Martins AM, Almeida C, Ribeiro HM, Marto J. "Water sustainability: A waterless life cycle for cosmetic products". *Sustainable Production and Consumption*, 32, 35-51, 2022.
- [4] Abidemi BL, James OA, Oluwatosin AT, Akinropo OJ, Oraeloka UD, Racheal AE. "Treatment technologies for wastewater from cosmetic industry-A review". *International Journal of Chemical and Biomolecular Science*, 4(4), 69-80, 2018.
- [5] Barrios JA, Becerril E, De León C, Barrera-Díaz C, Jiménez B. "Electrooxidation treatment for removal of emerging pollutants in wastewater sludge". *Fuel*, 149, 26-33, 2015.
- [6] Joss A, Keller E, Alder AC, Göbel A, McArdell CS, Ternes T, Siegrist H. "Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment". *Water Research*, 39(14), 3139-3152, 2005.
- [7] Reif R, Suárez S, Omil F, Lema JM. "Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage". *Desalination*, 221(1-3), 511-517, 2008.
- [8] Esplugas S, Bila DM, Krause LGT, Dezotti M. "Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents". *Journal of Hazardous Materials*, 149(3), 631-642, 2007.
- [9] Bogacki J, Marcinowski P, Zapałowska E, Maksymiec J, Naumczyk J. "Cosmetic wastewater treatment by the ZVI/H₂O₂ process". *Environmental Technology*, 38(20), 2589-2600, 2017.
- [10] Alvarino T, Suarez S, Katsou E, Vazquez-Padin J, Lema JM, Omil F. "Removal of PPCPs from the sludge supernatant in a one stage nitrification/anammox process". *Water Research*, 68, 701-709, 2015.
- [11] Gkika DA, Mitropoulos AC, Lambropoulou DA, Kalavrouziotis IK, Kyzas GZ. "Cosmetic wastewater treatment technologies: a review". *Environmental Science and Pollution Research*, 29(50), 75223-75247, 2022.
- [12] Muszyński A, Marcinowski P, Maksymiec J, Beskowska K, Kalwarczyk E, Bogacki J. "Cosmetic wastewater treatment with combined light/Fe₀/H₂O₂ process coupled with activated sludge". *Journal of Hazardous Materials*, 378, 1-9, 2019.
- [13] Yenkie KM. "Integrating the three E's in wastewater treatment: efficient design, economic viability, and environmental sustainability". *Current Opinion in Chemical Engineering*, 26, 131-138, 2019.
- [14] Brillas E, Sirés I, Oturan MA. "Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry". *Chemical Reviews*, 109(12), 6570-6631, 2009.
- [15] Sopaj F, Rodrigo MA, Oturan N, Podvorica FI, Pinson J, Oturan MA. "Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin". *Chemical Engineering Journal*, 262, 286-294, 2015.
- [16] Garrido-Cardenas JA, Esteban-García B, Agüera A, Sánchez-Pérez JA, Manzano-Agugliaro F. "Wastewater treatment by advanced oxidation process and their worldwide research trends". *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(1), 1-19, 2020.
- [17] Metcalf L, Eddy HP, Tchobanoglous G. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse*. 4th ed. New York, USA, McGraw-Hill, 1991.
- [18] Gligorovski S, Strekowski R, Barbati S, Vione D. "Environmental implications of hydroxyl radicals (\bullet OH)". *Chemical Reviews*, 115(24), 13051-13092, 2015.
- [19] Tchobanoglous G, Burton F, Stensel HD. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4th ed. Boston, USA, McGraw-Hill, 2003.
- [20] Deng Y, Zhao R. "Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment". *Current Pollution Reports*, 1, 167-176, 2015.
- [21] Newman J, Balsara NP. *Electrochemical systems*. 4th ed. Berkeley, USA, Wiley, 2021.
- [22] Panizza M, Cerisola G. "Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants". *Chemical Reviews*, 109(12), 6541-6569, 2009.
- [23] Chiang LC, Chang JE, Wen TC. "Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate". *Water Research*, 29(2), 671-678, 1995.
- [24] Farmer JC, Wang FT, Hawley-Fedder RA, Lewis PR, Summers LJ, Foiles L. "Electrochemical treatment of mixed and hazardous wastes: oxidation of ethylene glycol and benzene by silver (II)". *Journal of the Electrochemical Society*, 139(3), 1-9, 1992.
- [25] Anglada A, Urtiaga A, Ortiz I. "Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications". *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84(12), 1747-1755, 2009.
- [26] Feng Y, Yang L, Liu J, Logan BE. "Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation". *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2(5), 800-831, 2016.
- [27] Deng Y, Englehardt JD. "Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment". *Waste Management*, 27(3), 380-388, 2007.
- [28] Martínez-Huitle CA, Brillas E. "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review". *Applied Catalysis B: Environmental*, 87(3-4), 105-145, 2009.
- [29] Dubber D, Gray NF. "Replacement of chemical oxygen demand (COD) with total organic carbon (TOC) for monitoring wastewater treatment performance to minimize disposal of toxic analytical waste". *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 45(12), 1595-1600, 2010.
- [30] Hua X, Song X, Yuan M, Donga D. "The factors affecting relationship between COD and TOC of typical papermaking wastewater". *Advances in Computer Science, Intelligent System and Environment*, Guangzhou, China, 24-25 September 2011.
- [31] Moreira FC, Soler J, Fonseca A, Saraiva I, Boaventura RA, Brillas E, Vilar VJ. "Incorporation of electrochemical advanced oxidation processes in a multistage treatment system for sanitary landfill leachate". *Water Research*, 81, 375-387, 2015.
- [32]