



## The effect of various parameters on electrochemical removal of ampicillin with Sn/Sb/Ni-Ti anodes

Ayşe Kurt<sup>1</sup> , Fanar Shakir<sup>2</sup> , Taner Yonar<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Bursa Uludag University, Central Research Laboratory, 16059, Gorukle Campus, Bursa, Türkiye

<sup>2</sup>Bursa Uludag University, Faculty of Engineering, Environmental Engineering Department, 16059, Gorukle Campus, Bursa, Türkiye

### Highlights:

- pH has a very significant effect on the removal
- KCl addition affects the process removal more positively than NaCl addition.
- Current density variation affects reaction highly, with KCl addition

### Keywords:

- Electrochemical oxidation
- Sn/Sb/Ti-Ni anode
- Ampicillin
- Removal

### Article Info:

Research Article

Received: 25.10.2021

Accepted: 19.05.2022

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1011142

### Acknowledgement:

The authors acknowledge the support of Bursa Uludag University Research Projects Department for this study (Project No. OUAP (MH)-2018/8).

### Correspondence:

Author: Taner Yonar  
e-mail: yonar@uludag.edu.tr  
phone: +90 533 939 0217

### Graphical/Tabular Abstract

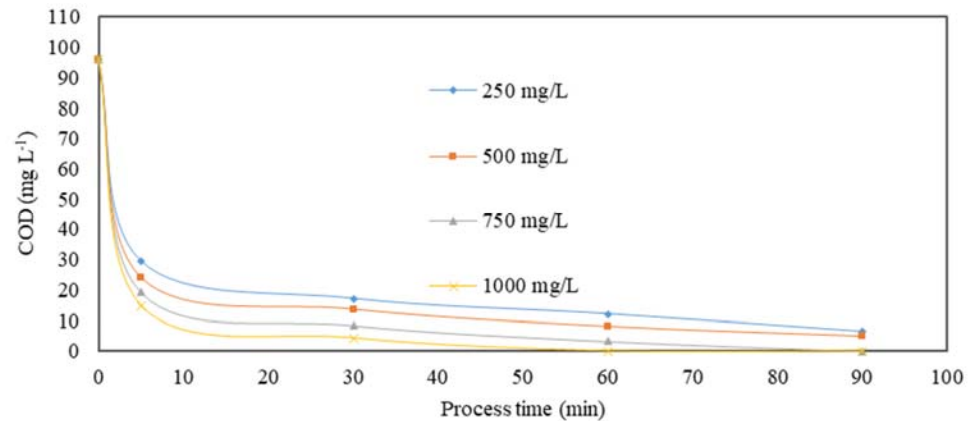


Figure A. Effect of KCl addition on COD removal (I: 50 mA cm<sup>-2</sup>, pH 8)

**Purpose:** In this study, it was aimed to investigate the feasibility of new generation Sn/Sb/Ni-Ti anodes in electrochemical oxidation of wastewater containing ampicillin antibiotic. However, the negligible use of Sn/Sb/Ni anodes in the removal of various pollutants creates a serious gap in the literature.

**Theory and Methods:** The main anode material was 2.5 cm × 2.5 cm sized titanium screen substrate. The anodes were covered with pyrolysis solution containing 500:8:1 molar Sn/Sb/Ni-Ti. Two different types of salts were used as the electrolytes: sodium chloride and potassium chloride. The concentration of the ampicillin in the aqueous solution was 50 ± 0,038 mg L<sup>-1</sup>. Total organic carbon analysis were performed by TOC analyser. Analytic analysis of ampicillin were performed by using ultra performed liquid chromatography with photo diode array detector.

**Results:** The removal efficiencies were found higher in the presence of potassium chloride. Complete removal of chemical oxygen demand and ampicillin were occurred after 60 and 5 min, respectively with potassium chloride; while it was necessary using sodium chloride after 90 and 5 min, respectively. The current density value was found to be 50 mA cm<sup>-2</sup>, which provides the highest removal efficiencies over 90 minute reaction. In Figure A, it is stated the effect of KCl addition on COD removal (I: 50 mA cm<sup>-2</sup>, pH 8). In addition, it was seen that it is possible to operate the electrochemical oxidation process more economically, when it was studied at the natural pH value of the aqueous antibiotic solution. According to the study results, it was found that the optimum conditions were 0,75 g L<sup>-1</sup> KCl, pH 8 and 50 mA cm<sup>-2</sup> current density.

**Conclusion:** According to the results, the 750 mg L<sup>-1</sup> KCl and pH 8 were found to be the best reaction conditions. Accordingly, it has been concluded that it is possible to operate the process economically and easily for waters containing this antibiotic by operating at natural pH values. The current density value, which provides the highest removal efficiency during the 90 minute reaction time, was found to be 50 mA cm<sup>-2</sup>. As a result of the study, electrochemical oxidation processes with new generation Sn/Sb/Ni-Ti anodes for ampicillin degradation appear to show promising results in this regard for future application, as for the less reaction time need, complete mineralization and doesn't need pH arrangement additionally



## Ampisilinin Sn/Sb/Ni-Ti anotlarla elektrokimyasal giderimine çeşitli parametrelerin etkisi

Ayşe Kurt<sup>1</sup>, Fanar Shakir<sup>2</sup>, Taner Yonar<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Bursa Uludağ Üniversitesi, Merkez Araştırma Laboratuvarı, 16059 Görükle Kampüsü, Bursa, Türkiye

<sup>2</sup>Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 16059, Görükle Kampüsü, Bursa, Türkiye

### ÖNEÇIKANLAR

- KCl ve akım yoğunluğu artışının giderim oranlarına pozitif etkisi
- Nötr pH değerinde çalışma imkanı nedeniyle maliyet tasarrufu ve prosesin pratik uygulanabilmesi
- Daha az reaksiyon süresi ihtiyacı ve tam mineralizasyonun sağlanması

### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 25.10.2021

Kabul: 19.05.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1011142

### Anahtar Kelimeler:

Elektrokimyasal oksidasyon,  
Sn/Sb/Ti-Ni anot,  
ampisilin,  
giderim verimi

### ÖZ

Bu çalışmada, ampisilin içeren sulu çözeltilerin elektrokimyasal oksidasyonu amacıyla Sn/Sb/Ni-Ti anotların uygulanabilirliği araştırılmıştır. Elektrolit olarak kullanılan tuzlardan potasyum klorür, giderim verimlerini sodyum klorüre oranla daha olumlu etkilemiştir. Potasyum klorür ilavesi ile ampisilin ve kimyasal oksijen ihtiyacının tamamen giderilmesi sırasıyla 5 ve 60 dakika reaksiyon süresi sonunda gerçekleşirken; sodyum klorür ilavesi ile sırasıyla 5 ve 90 dakika sonra gerçekleşmiştir. 90 dakikalık reaksiyon süresi boyunca en yüksek giderim verimini sağlayan akım yoğunluğu değeri 50 mA cm<sup>-2</sup> olarak bulunmuştur. Ayrıca, sulu antibiyotik çözeltilerinin doğal pH değerinde çalışıldığında prosesin ekonomik açıdan daha kolay çalıştırılmasının mümkün olduğu görülmüştür. Bu çalışmanın sonuçlarına göre, ampisilinin bozunması için Sn/Sb/Ni-Ti anotları ile elektrokimyasal oksidasyon prosesleri, daha az reaksiyon süresi ihtiyacı, tam mineralizasyonun sağlanması ve ekstra pH ayarlama adımına ihtiyaç duyulmaması açısından gelecekteki uygulamalar için oldukça umut verici görülmüştür.

## The effect of various parameters on electrochemical removal of ampicillin with Sn/Sb/Ni-Ti anodes

### HIGHLIGHTS

- Effect of KCl and current density increase on removal rates positively
- Saving costs and providing practical way to operate process by working at neutral pH
- Need less reaction time and provide complete mineralization

### Article Info

Research Article

Received: 25.10.2021

Accepted: 19.05.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1011142

### Keywords:

Electrochemical oxidation,  
Sn/Sb/Ti-Ni anode,  
ampicillin,  
removal efficiency

### ABSTRACT

In this study, it was investigated the applicability of Sn/Sb/Ni-Ti anodes for electrochemical oxidation of ampicillin in aqueous solutions. Potassium chloride, which is one of the salt types were used as electrolyte, affected the removal efficiencies more positively than sodium chloride. Complete removals of ampicillin and chemical oxygen demand were occurred after 5 ve 60 min, respectively with potassium chloride addition; while it was necessary after 5 ve 90 min, respectively with sodium chloride addition. The current density value was found to be 50 mA cm<sup>-2</sup>, which provides the highest removal efficiencies over 90 minute reaction. In addition, it was seen that it is possible to operate the electrochemical oxidation process more economically, when it was studied at the natural pH value of the aqueous antibiotic solution. According to the results of this study, electrochemical oxidation process with Sn/Sb/Ni-Ti anodes for the degradation of ampicillin is considered quite promising for future applications in terms of less reaction time, full mineralization and no need for an extra pH adjustment step.

\*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : aysekurt@uludag.edu.tr, fanarnajat@yahoo.com, \*yonar@uludag.edu.tr /  
Tel: +90 533 939 0217

## 1. Giriş (Introduction)

İlaç kalıntıları, pestisitler ve endokrin bozucular gibi son yıllarda yaygın bir şekilde ortaya çıkmakta olan kirleticilere karşı ilgi, çevre ve insan sağlığı açısından büyük önem taşımaları sebebiyle artış göstermiştir [1, 2]. Bununla birlikte, hızla artış gösteren nüfusa bağlı olarak insanlar artmakta olan gereksinimlerini karşılamak amacıyla doğrudan su ekosistemleri üzerindeki meydana getirdikleri kirlilikle beraber alıcı su ortamlarının kirlenmesine ve burada yaşayan canlı popülasyonunun ortadan kalkmasına ve dolayısıyla içme sularının da kullanılamayacak seviyede kirlenmesine sebep olmaktadır [3-5]. Suyun tüm canlılığın sürdürülmesi ve çevre sağlığı açısından önemi çok büyüktür. Canlıların gıda gereksiniminin temelinde büyük rol oynamakta olup sağlıklı yaşamın en temel unsurudur [4]. Ancak, kişi başına düşen su tüketiminin artışı, dünya nüfusunda meydana gelen genel artış ve endüstrinin gelişimine bağlı olarak su kirliliğinde yaşanan artışlar temiz su kaynaklarını da tehdit altına almaya başlamıştır [6]. Kanalizasyon deşarjları, çeşitli endüstriyel uygulamalar, artan tarımsal faaliyetler, yol yapım çalışmaları ve inşaat faaliyetleri gibi birçok sebepten dolayı organik ve inorganik kökenli kirleticiler alıcı su ortamları içerisine katılmakta ve birikim göstermektedir [7]. Bu kirleticiler arasında yer alan antibiyotikler, veteriner uygulamaları ve insan sağlığı tedavisinde yüksek tüketim oranlarına sahip olmaları nedeniyle oldukça önemlidir. Bunun yanı sıra, bilinçsiz/artan antibiyotik tüketimine bağlı olarak antibiyotiğe karşı dirençli bakterilerin gelişmesi (düşük konsantrasyonlarda dahi) çevresel olarak meydana gelebilecek en önemli sorundur [8]. Bununla ilgili olarak son yıllarda gerçekleştirilmiş olan bazı araştırmalara göre, atıksu arıtma tesisinde (AAT) artırılmış olan atıksularda, artırılmamış atıksularda bulunanlardan daha yüksek dirençli bakteri türleri tespit edilmiştir [9-13]. Malesef bu çalışmalar, klasik yöntemlerle işletilen AAT koşullarının su ve atıksularda antibiyotik dirençli bakteriyel genlerin birikimini tetiklediğini belgelemiştir [14].

Antibiyotiklerin çevresel ortamda bulunmasının başlıca kaynakları hastaneler, ilaç endüstrileri ve veteriner uygulamalarından kaynaklanan ilaç kalıntılarıdır [15]. Antibiyotiklerin alıcı ortama salınması çeşitli faktörlere bağlıdır; kullanım dozu ve miktarı, vücuttan atılma sıklığı, katılarda tutulma eğilimi ve atıksu arıtma tesislerindeki mikroorganizmaların metabolik yetenekleri vb. [16]. Antibiyotikler insan vücudunda kısmen metabolize olmakta ve büyük bir kısmı değişime uğramadan veya aktif metabolitler olarak idrar veya dışkı ile alıcı ortama salınmakta ve bu şekilde atıksu arıtma tesislerine ulaşmaktadırlar [17-19]. Bu çalışmada hem gram pozitif hem de negatif bakterilerin hücre duvarını tahrip etme potansiyeli nedeniyle tipta yaygın olarak kullanıldığından dolayı beta-laktam antibiyotik grubuna ait ampisilin ( $C_{16}H_{19}N_3O_4S$ ) bileşiği kullanılmıştır [20]. Ancak bu bileşiklerin su ve atıksu ortamından uzaklaştırılmasında konvansiyonel arıtma yöntemleri (fiziksel, kimyasal, biyolojik) yetersiz kalmaktadır [21-24]. Dolayısıyla, ileri oksidasyon prosesleri, adsorpsiyon ve gaz ayırma teknikleri gibi çeşitli ileri arıtma yöntemleri antibiyotiklerin sudan uzaklaştırılmasında alternatif ve yenilikçi çözümler olarak önerilmektedir [25, 26]. Bununla birlikte bu konudaki en önemli sorun, daha yüksek enerji tüketimine duyulan ihtiyaçtır [27]. Genel olarak bu yöntemlerle birlikte, bu kirleticilerin alıcı ortamda yoğunlaşması ya da konsantrasyonun bir şekilde akarsularla tüm çevreye daha tehlikeli bir şekilde salınımı gerçekleşmektedir [21-23]. Tüm bunların yanında, elektrokimyasal oksidasyon prosesleri (EOP), bir yandan kirleticilerin oksidasyon yoluyla zararsız son ürünlere dönüşümünü, diğer bir yandan da proseste doğru akım kullanımı nedeniyle daha düşük enerji tüketim avantajını sağlamaktadır. Elektrokimyasal oksidasyonun bir diğer avantajı, anodik yüzeyde üretilen kimyasal reaktifler nedeniyle ek kimyasallara daha az ihtiyaç duyulmasıdır [27].

Elektro-oksidasyon reaksiyonları, sulu çözeltide iki şekilde meydana gelmektedir: i) doğrudan elektro-oksidasyon ve ii) dolaylı elektro-oksidasyon reaksiyonları [28-30]. Organik bileşikler, doğrudan bir elektrokimyasal oksidasyon prosesinde [31, 32] anot yüzeyinde parçalanırken, dolaylı prosesler esnasında elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu üretilen oksidanlarla (hipoklorit iyonları ve peroksidisülfat) mineralize edilirler [33-35].

Organik bileşiklerin elektrokimyasal proseslerinde çeşitli anodik malzemeler test edilmiştir. Oksidasyon verimliliğini arttırmak ve potansiyel dezavantajlardan kaçınmak amacıyla araştırılan yeni anot malzemeleri arasında grafit, camsı karbon, iletken-elmas, aktif karbon-çelik, nanoyapılı platinyum, titanyum dioksit, bor katkılı elmas, Sn/Sb/Ni vb. bulunmaktadır [36-38]. Bazı anot türleri kirleticileri seçici olarak oksitlemekte olduğundan bu kirleticiler tamamen bozunmazken (sadece kirletici fazın yapısı değişmektedir), diğer anot türlerinin başlıca dezavantajı da yüzey kirlenmesi sonucu hızlı etki kaybıdır [39]. Organik bileşiklerin  $CO_2$ 'e (karbon dioksit) tam mineralizasyonunun sağlanması için  $PbO_2$  (kurşun dioksit) [40-42],  $SnO_2$  (Kalay (IV) oksit) [31, 39] ve BDD (bor katkılı elmas) [43] gibi yüksek voltaj anotlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tür elektrotlara daha yüksek akım verimleri elde edilebilmekte ve organik bileşiklerin daha yüksek oranda mineralizasyonu sağlanmaktadır. Ancak, BDD anotlar için yüksek maliyet söz konusuysen,  $PbO_2$  anotlarının dezavantajları diğer anot türlerine göre daha kısa ömürlü olmalarıdır [44]. Ayrıca bu materyallerin çoğu toksisiteyi, kararsızlıkları ve yüksek maliyetleri nedeniyle uygun değildir. Bahsedilen materyallerin aksine, Sb katkılı  $SnO_2$ -Ni anotlar bu sorunları başarıyla çözebilmiştir. Bununla birlikte, Sn/Sb/Ni anotlar sahip oldukları stabilite ve ozon üretimindeki performanslarıyla da bilinmektedir [45, 46]. Bu anotların ozon üretimindeki en önemli avantajları nispeten düşük voltajda çalışmalarıdır. Öte yandan, sıvı ve gaz fazda ozon üretme olasılıkları yüksektir ve kuru, nemli hava/saf oksijen ve anodik gaz kaynağı gibi herhangi bir girdiye ihtiyaçları yoktur [46]. Bu anotlarla elektrokimyasal ozon üretiminde, elektrotların kararlı olması ve 1,51 V/luk voltajda (ozon oluşum voltajı) kararlı kalması gerekmektedir. Diğer anotlar çok kararlı olmadıkları için bir süre sonra 1,23 V/luk bir voltajda oksijen oluşumu ile engellenmekte veya 1,51 V/luk kararlılık sadece düşük sıcaklıklarda sağlanabilmektedir [47]. Bununla birlikte, şimdiye kadar Sn/Sb/Ni anotların çeşitli kirleticilerin gideriminde neredeyse ihmal edilebilir düzeyde kullanılmış olması literatürde ciddi bir boşluk oluşturmaktadır. Bu nedenlerle, bu çalışmanın amacı, yeni nesil, kararlı Sn/Sb/Ni-Ti anotlar kullanılarak ampisilin (AMP) su ortamından uzaklaştırılmasının araştırılmasıdır. Bu çalışma, AMP antibiyotiklerinin bu anotlarla giderimine ilişkin benzer bir çalışma olmadığından dolayı literatürde bir ilk olma özelliğine sahiptir. Ayrıca, bu anotlar tarafından sudan organik kirleticilerin uzaklaştırılması çalışmaları literatürde sadece birkaç tane ile sınırlıdır. Çalışma, 2018-2020 yılları arasında Bursa Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Atıksu Araştırma Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

## 2. Deneysel Metot / Teorik Metot (Experimental Method) / (Theoretical Method)

### 2.1. Kimyasallar ve Malzemeler (Chemicals and Materials)

Elektrolit ilavesi olarak NaCl (sodyum klorür) ve KCl (potasyum klorür) tuzları kullanılmıştır. Anot kaplama prosesi için  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  (kalay (IV) klorür pentahidrat) (Merck, Almanya),  $Sb_2O_3$  (antimon (III) oksit) (Emsure) ve NiO (nikel oksit) (Alfa Aesar) kullanılmıştır. Analitik ölçümlerde ve diğer proseslerde kullanılan saf kimyasallar HCl (hidroklorik asit),  $H_2SO_4$  (sülfürik asit),  $C_2H_6O$  (etanol),  $CH_3OH$  (metanol),  $CH_2O_2$  (formik asit) ve  $H_2C_2O_4$  (oksalik asit) (Merck,

Almanya) olup bu kimyasallar ekstra saflaştırma yapılmadan doğrudan kullanılmışlardır. Çalışmada kullanılan çözeltilerin tamamı Millipore Milli-Q (18MΩ cm) ultra saf su ile hazırlanmıştır. AMP'nin sulu çözeltideki konsantrasyonu  $50 \pm 0,038 \text{ mg L}^{-1}$ 'dir. Alaton ve Doğruel [48], farmösetik endüstrisi atıksularındaki antibiyotik içeriğinin  $400 \text{ mg L}^{-1}$  seviyelerinde olduğunu bildirmiştir. Trovo vd. [49]  $50 \text{ mg L}^{-1}$  amoksisilin foto-fenton oksidasyonunu araştırmış ve verimli sonuçlar elde etmişlerdir. Ampisilin antibiyotiği Sigma-Aldrich (St. Louis, ABD) firmasından sağlanmıştır. Kullanılan tüm kimyasalların saflığı  $\geq 99\%$ 'dir. Tüm deneysel proseler, oda sıcaklığında ( $20\text{--}25^\circ\text{C}$ ) hazırlanan sulu antibiyotik çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal oksidasyon proseleri için kullanılan sulu antibiyotik çözeltilerinin pH ölçümleri laboratuvar pH metresi (Cyber Scan 500, UK) ile gerçekleştirilmiştir. Proselerde güç kaynağı olarak DC-Güç Kaynağı kullanılmıştır (Extech, ABD). Ampisilin içeren sulu çözelti ve diğer tüm çözeltiler hazırlanması için Millipore Milli-Q (18MΩ cm) ultra saf su kullanılmıştır.

## 2.2. Proses Koşulları (Process Conditions)

Deneylerde 500 ml, silindirik cam reaktör kullanılmıştır. Elektrotlar birbirine değmeyecek şekilde karşılıklı olarak atıksuyun içerisine daldırılmıştır ve aralarındaki mesafe  $2,5 \text{ cm}$ 'dir. Anot malzemesi için ana materyal  $2,5 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$  boyutunda gözenekli titanyum levhasından oluşmaktadır (3Ti7-077FA ağ, Dexmet, ABD). Sn/Sb/Ni-Ti anotlar titanyum levha materyali (Dexmet, ABD) uygun boyutlarda ( $2,5 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$ ) kesilerek hazırlanmış ve bu anot malzemeleri daha sonra herhangi bir safsızlığın (kesme işlemi boyunca titanyum levha tabakasının işlenmesi sırasında oluşabilecek) giderimi için %10'luk kaynayan oksalik asit solüsyonunda bekletilmiştir. Sonrasında bu malzemeler temizleme işlemi için ultrasonik banyoya daldırılmıştır. Daha sonra kurutulup 500:8:1 oranında Sn/Sb/Ni içeren önceden hazırlanmış piroliz solüsyonu ile kaplanmaya hazır hale getirilmiştir. Uygun çözelti ile kaplanmış titanyum levhalar önceden ısıtılmış bir kurutma fırınında  $103^\circ\text{C}$ 'de 15 dakika inkübe edilmiş ve daha sonra 15 dakika süre boyunca önceden  $520^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılan bir fırına yerleştirilmiştir. Katot malzemesi olarak  $5 \times 5 \text{ cm}$  platinize titanyum levha kullanılmıştır (NRK Electrochem, DuPont Corp., ABD).

## 2.3. Analitik Ölçümler (Analytical Measurements)

TOK (toplam organik karbon) analizleri TOK analizörü (TOC-L, Shimadzu, Japonya) ile yapılmıştır. Örneklerde EOP sonrası kalıntı olarak kalan AMP'nin analitik olarak belirlenmesi, Photo Diode Array (PDA) dedektörü (Thermo-scientific, ABD) ile Ultra Performans Sıvı Kromatografisi (UPLC) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dedektörün çalışma koşulları için  $254$  ve  $270 \text{ nm}$  dalga boyları seçilmiştir. UPLC analizleri için  $50 \text{ mm} \times 2,1 \text{ mm}$ ;  $1,9 \mu\text{m}$  ebatlarına sahip C18 kolon (Thermo Scientific, Hypersil GOLD, ABD) kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı  $35^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmıştır. Mobil faz solüsyonu su (%0,1 formik asit) ve metanol (40/60, v/v) ile hazırlanmıştır. Akış hızı analiz  $0,2 \text{ mL dak}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. KOİ ölçümleri APHA (American Public Health Association) Standart Metotlara [50] göre kapalı reflüks yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Tüm ölçümler üç tekrar halinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kirliliğin tespitinde kullanılan KOİ parametresi için, ortamda bulunması muhtemel olan klorür, klor gazı, hipoklorit iyonu gibi bileşenlerin deneyde girişime sebep olmaması için deneyde kullanılan atıksu örneklerine spatula ucuya sodyum tiyosülfat (Merck, Almanya) ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlar kullanılan metottaki ölçüm aralığı ile uyumludur. hpAFM (high performance atomic forced microscope) (NanoMagnetics, Türkiye), EDS (Energy Dispersive Spektroskopi) (EDAX, ABD), SEM (Taramalı elektron mikroskobu) (Philips XL 30 SFEG, Hollvea) ve XRD (X-ray powder diffraction) (Rigaku Smartlab, ABD) cihazları görüntüleme, kalitatif ve kantitatif analizler yapmak için kullanılmıştır.

## 2.4. Hesaplamalar (Calculations)

### 2.4.1. Enerji tüketimi (Energy consumption)

Giderilen birim KOİ başına enerji tüketimi ( $E_{KOI}$ ), Eş. 1'e göre hesaplanmıştır.

$$E_{KOI} = \frac{(E_{hücre} \times I \times t)}{(V \times \Delta KOI)} \quad (1)$$

Bu eşitlikte;  $E_{KOI}$ , kW h  $\text{kg}^{-1}$  KOİ cinsinden enerji tüketimini temsil eder,  $E_{hücre}$ , deneysel çalışmanın yapıldığı elektrokimyasal hücre voltajını volt cinsinden gösterir,  $I$ , amper cinsinden akım değerini,  $t$ , saat cinsinden elektroliz süresini,  $V$ , L birimi üzerinden hücre hacmini ve  $\Delta KOI$ , başlangıç ve bitiş zamanı arasında uzaklaştırılan KOİ miktarını temsil eder.

### 2.4.2. Kinetik değerlendirme (Kinetic evaluation)

AMP'nin elektrokimyasal oksidasyonunun uygulanması sırasında sözde birinci derece kinetiklerin elde edilmesi amacıyla, aşağıda belirtilen formülasyona göre (Eş. 2) oluşturulan eğrinin eğiminden kinetik katsayı belirlenmiştir (Eş. 2);

$$\ln(C/C_0) = k_d \times t \quad (2)$$

$k_d$ : Sözde birinci derece AMP giderim oranı sabiti ( $1 \text{ dak}^{-1}$ ).

## 3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

Bu çalışmada, ampisilin içeren sulu antibiyotik çözeltilerinden antibiyotik etken madde ve organik maddelerin giderimi için gerçekleştirilen elektrokimyasal oksidasyon proselerinin optimizasyonunda öncelikle, elektrolit (KCl) ilavesi için doz belirleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. KCl dozu belirleme çalışmaları esnasında akım yoğunluğu parametresi  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  ve pH parametresi 8 değerlerinde sabit tutulmuştur. Daha sonra sırasıyla EOP'ler için en iyi koşulları sağlayan pH (KCl dozu  $750 \text{ mg L}^{-1}$  ve akım yoğunluğu değeri  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  olarak sabit tutulmuştur) ve akım yoğunluğu (KCl dozu:  $750 \text{ mg L}^{-1}$  ve pH 8) parametre değerleri belirleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

### 3.1. KCl İlavesinin Etkisi (Effect of KCl Addition)

Elektrolit/tuz (KCl) ilavesi, çözelti iletkenliğinin artışına bağlı olarak elektrokimyasal oksidasyon proselerinin verimlerini olumlu yönde etkilemiştir. Tuz konsantrasyonu artırıldığında, sulu çözeltinin direnci azalmakta ve dolayısıyla potansiyel fark artmaktadır. Sonuç olarak, elektrot üzerinde oluşan daha yüksek potansiyel farktan dolayı, antibiyotikler daha hızlı bozunmaktadır [51].

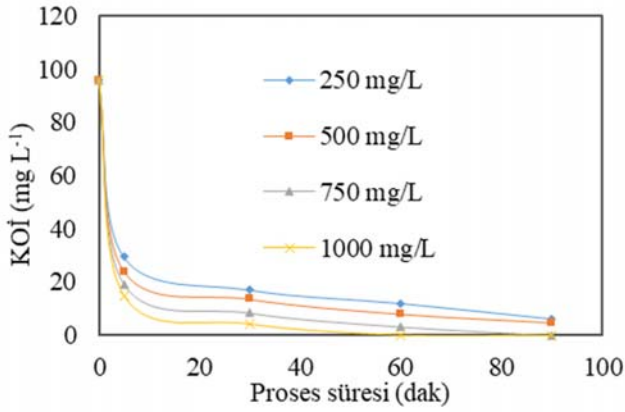
Bu argümanlar Ohm Yasasına göre düzenlenmiş Eş. 3'e göre açıklanmaktadır [52].

$$i = K \times \frac{A}{x} \times U \quad (3)$$

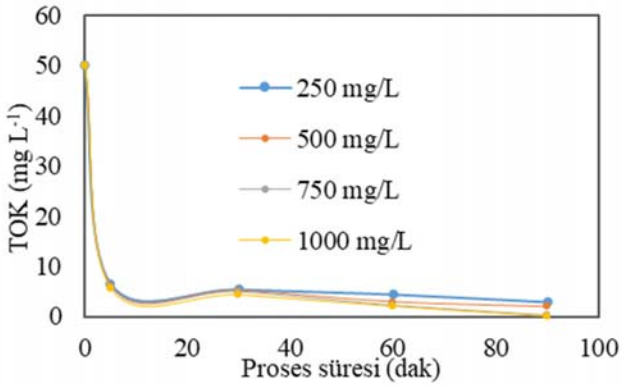
$i$ , akım (A),  $A$  elektrotun yüzey alanı ( $\text{m}^2$ ),  $x$  elektrotlar arasındaki mesafe (m),  $U$  elektrotlar ( $V$ ) arasındaki çözelti potansiyelindeki fark ve  $K$  iletkenlik (  $10^3 \text{ mS/m}$ ) [53, 54]. Ek olarak, iletkenliği ayarlamak için kullanılan elektrolit tipinin antibiyotik giderimi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı bilinmektedir. Bu nedenle antibiyotik giderimi açısından atıksu iletkenliğinin elektrokimyasal arıtmaya etkisinin araştırılması gerekmektedir [55, 56].

Bununla birlikte, Sn/Sb/Ni-Ti anotlar yüksek ozon üretme kapasitesine sahiptir [44, 46, 57, 58]. Ozon, tüm organik ve inorganik

bileşiklerin en stabil hale gelecekleri şekilde oksitlenebilmelerini sağlamaktadır [59]. Ayrıca tuz ilavesi ile bu anotlarda yüksek oranda oksidan olarak klor ve hipoklorik asit oluşmaktadır [60]. Ancak ekstra tuz ilavesi işletme maliyetini arttırmakta ve çevresel risklere neden olmaktadır. Şekil 1, Şekil 2 ve Şekil 3'de belirtilen grafiklere göre, 250 ila 1000 mg L<sup>-1</sup> kons. Aralığındaki KCl konsantrasyonunun KOİ, TOK ve AMP parametrelerine etkisi pH 8'de, 50 mA cm<sup>-2</sup> değerindeki akım yoğunluğuna sahip reaksiyon koşulları için değerlendirilmiştir. KOİ bozunma grafikleri, TOK ve AMP bozunma grafiklerinden daha net anlaşılır olduğundan, geleneksel bir parametre niteliğinde olan KOİ çalışma sonuçlarını değerlendirmede ana parametre olarak değerlendirilmiştir. KCl kons. 500 mg L<sup>-1</sup>'ye ulaşana kadar düşük voltaj ve akım yoğunluğuna sahip reaksiyon koşulları için elektrokimyasal oksidasyon tespit edilememiştir. KOİ ve TOK değerleri 750 mg L<sup>-1</sup> KCl ile 90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda minimuma ulaşmış, organik bileşikler yüksek oranda bozunmuş ve mineralize olmuştur. Daha fazla tuz oranı ile daha yüksek verimler elde edilebilmesine rağmen, bu kimyasalların fazla kullanılmasının proses maliyetini arttırabileceği ve çevresel riskler oluşturabileceği için KCl ilavesinde en etkili doz 750 mg L<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir.

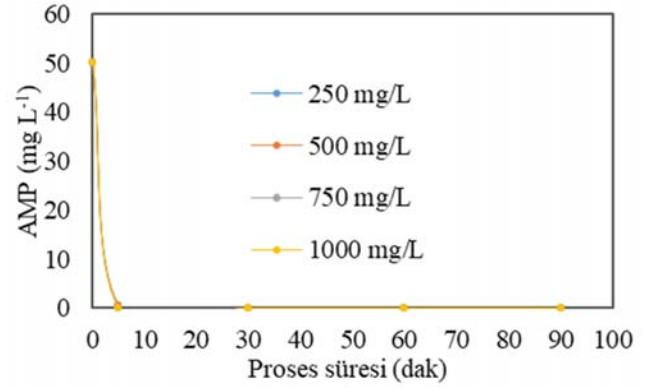


Şekil 1. KCl ilavesinin KOİ giderimine etkisi (I: 50 mA cm<sup>-2</sup>, pH 8) (Effect of KCl addition on COD removal (I: 50 mA cm<sup>-2</sup>, pH 8))

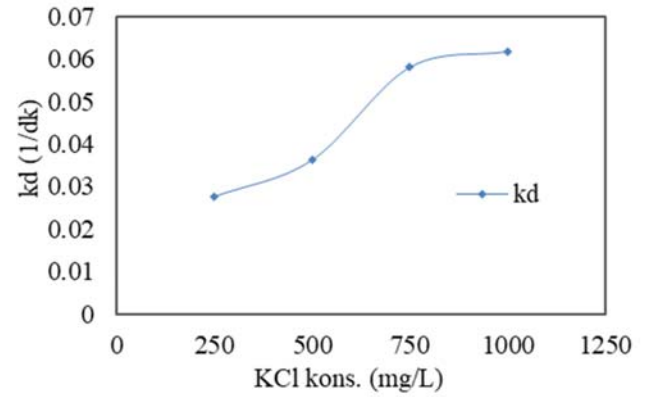


Şekil 2. KCl ilavesinin TOK giderimine etkisi (I: 50 mA cm<sup>-2</sup>, pH 8) (Effect of KCl addition on TOC removal (I: 50 mA cm<sup>-2</sup>, pH 8))

Ek olarak, KCl konsantrasyonu, pH ve akım yoğunluğu etkilerinin net bir şekilde belirlenerek doğrulanması için yalancı birinci derece (pseudo-first degree)  $k_d$  değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4'de yer alan  $k_d$  katsayılarına göre, KCl ilavesinin iletkenliğin artmasına sebep olduğu ve dolayısıyla oluşan hipoklorik asit nedeniyle elektrokimyasal oksidasyon sürecini önemli ölçüde etkilediği görülmektedir.



Şekil 3. KCl ilavesinin AMP giderimine etkisi (I: 50 mA cm<sup>-2</sup>, pH 8) (Effect of KCl addition on AMP removal (I: 50 mA cm<sup>-2</sup>, pH 8))

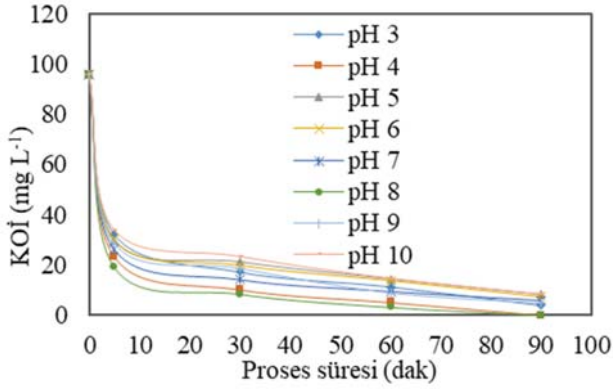


Şekil 4. KCl ilavesine bağlı yalancı birinci derece KOİ giderim oranı sabiti ( $k_d$ ) varyasyonu (I: 50 mA cm<sup>-2</sup> ve pH 8) (Pseudo-first degree COD removal rate constant ( $k_a$ ) variation with KCl addition (I: 50 mA cm<sup>-2</sup> and pH 8))

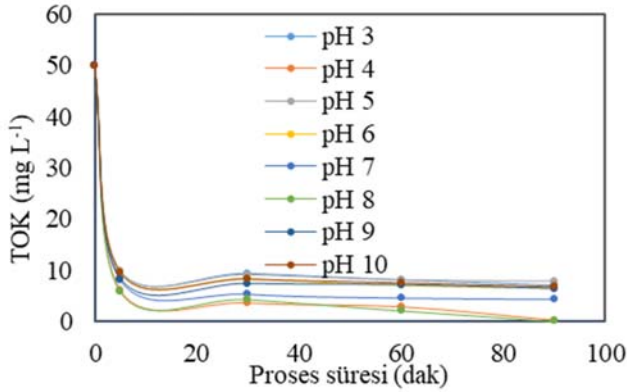
Sivrioğlu ve Yonar [61], Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanarak tekstil atık sularından KOİ ve renk giderimini araştırmışlardır. Yüksek NaCl konsantrasyonlarında daha iyi verim elde edilmesine rağmen, aşırı tuz kullanımının daha sonra neden olacağı çevresel yük ve yüksek maliyet sorunları nedeniyle optimum tuz dozu olarak 1 g/L NaCl seçilmiştir. Hai vd. [62], sülfametoksazol (SMX) antibiyotiğinin BDD (bor katkılı elmas) anot ile elektrokimyasal oksidasyonunu araştırmış, 30 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda ve pH 7'de 3 saatlik reaksiyon sonrasında 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile SMX'in tamamen giderimi, %65,6 KOİ giderimi, %40,1 akım verimliliği ve 72 kWh/kg/KOİ enerji tüketim oranları elde edilmiştir. Qian vd. [63], elektrolit ilavesinin Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> anot ile tetrasiklinlerin (tetrasiklin, oksitetrasiklin, klortetrasiklin) elektro-oksidasyonu üzerine etkisini araştırmıştır. Tüm antibiyotik bileşikleri NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>Cl ile iki saat içinde tamamen giderilmişken, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ilavesi ile giderim verimi %80'in altında bulunmuş ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 2 saatlik reaksiyon süresinden sonra tetrasiklin, oksitetrasiklin ve klortetrasiklin için sırasıyla, %82,4, %83,6 ve %88,4 giderim oranları elde edilmiştir. Xie vd. [64], elektrolit olarak farklı Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dozlarının ofloksasin degradasyonu üzerindeki etkisini araştırmış, sonuç olarak, elektrolit konsantrasyonunun 0,005 M'den 0,1 M'ye artmasıyla giderim oranlarının biraz arttığı tespit edilmiş, ancak Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dozunun 0,5 M'ye artmasıyla reaksiyon hızları önemli ölçüde azalmıştır. Bunun nedeninin, yüksek potansiyel altında fazla miktardaki sülfat iyonlarının elektrokimyasal proses esnasında hidroksil radikallerini önemli ölçüde yok eden persülfat üretmesi olduğu düşünülmüştür [65, 66].

### 3.2. pH'in Etkisi (Effect of pH)

Protonların katılımıyla birçok radikal zincir reaksiyonu meydana geldiğinden, pH parametresinin elektrokimyasal oksidasyon prosesleri üzerinde çok önemli bir etkisi vardır [67]. Giderim kontrol parametreleri verimleri (KOİ, TOK ve AMP) üzerinde pH etkilerini gözlemlemek için pH 3-10 aralığında çalışılmıştır. Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7'de belirtilen grafiklere göre pH parametresi elektrokimyasal reaksiyonları önemli ölçüde etkilemiştir. Bunun nedeni, reaksiyonların daha çok doğrudan anot yüzeyinde değil de çözelti içerisinde gerçekleşiyor olmasındandır. Daha yüksek giderim verim oranları elde edildiği için, antibiyotik çözeltisinin doğal pH değeri olan pH 8 optimum değer olarak belirlenmiştir. Alkali pH değerlerinde, klor gazı ve hipoklorit iyonu oluşum potansiyeli, organik bileşiklerin sudan uzaklaştırılmasını olumlu etkilemektedir [68, 69]. Böylelikle ampisilin içeren su ve atıksularda ilave olarak pH ayarlama adımı gerekmediği varsayılarak maliyet açısından da yeni nesil Sn/Sb/Ni anotlarla çalışmanın çok daha kolay ve pratik olduğu sonucuna varılmıştır.



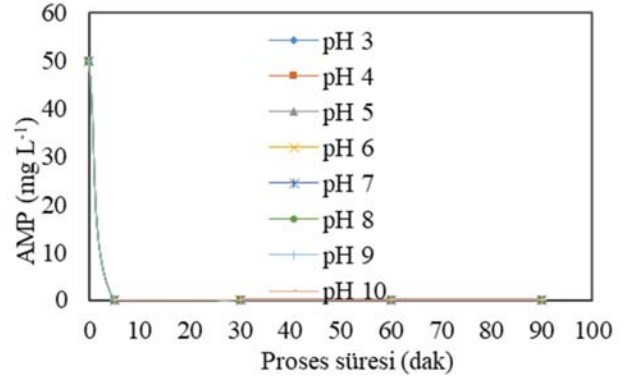
Şekil 5. pH'in KOİ bozunması üzerindeki etkisi (KCl kons.: 750 mg L<sup>-1</sup>, I: 50 mA cm<sup>-2</sup>)  
(Effect of pH on COD, decay (KCl conc.: 750 mg L<sup>-1</sup>, I: 50 mA cm<sup>-2</sup>))



Şekil 6. pH'in TOK bozunması üzerindeki etkisi (KCl kons.: 750 mg L<sup>-1</sup>, I: 50 mA cm<sup>-2</sup>)  
(Effect of pH on TOC decay (KCl conc.: 750 mg L<sup>-1</sup>, I: 50 mA cm<sup>-2</sup>))

Şekil 5 ve Şekil 6'daki grafiklerden yola çıkılarak, pH 8'de KOİ'nin 60 dakika sonra 3,2 mg L<sup>-1</sup>'ye ve TOK'nın 2,17 mg L<sup>-1</sup>'ye düştüğü ve 90 dakikalık reaksiyondan sonra ortamda bulunan organik yapıların neredeyse tamamen tükenerek mineralize olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı reaksiyon koşullarında AMP konsantrasyonu sadece 5 dakika içerisinde sifira ulaşmıştır. Uygulanan potansiyel ve akım yoğunluğu korunduğunda, reaksiyon için gerekli enerji bariyeri azalmakta ve anot yüzeyindeki değerlik bandı delikleri daha enerjik hale gelerek daha fazla hidroksil radikali üretmektedir. Kaur vd.'e

[70] ait bir çalışmada, bir Ti/RuO<sub>2</sub> anot ile, sentetik atıksuyun başlangıç pH'ı 2-9 arasındayken reaksiyonun ilk 15 dakikasında ofloksasin (OFL) giderimi hızlı bir şekilde meydana gelmiş ve 30 dakika sonra, incelenen pH değerlerinden herhangi biri için önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Daha düşük pH değerleri ile daha yüksek giderim verimlerinin gözlemlendiği bulunmuş, sadece 30 dakikalık elektro-oksidasyondan sonra, pH 2'de %88,6 OFL bozunması gözlemlenirken, pH 9'da 30 dakika içerisinde %68,6 OFL bozunması tespit edilmiştir. Bununla birlikte, pH 4-8 aralığında, yaklaşık %79'luk bir giderim verimi oranı yalnızca 30 dak içerisinde tespit edilmiştir. Hai vd. [62] tarafından, 30 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda pH 3, pH 7 ve pH 11 değerlerinde sülfametoksazolün (SMX) bor katkılı elmas anot ile giderimi araştırılmış, nötr pH (pH 7) değerinde pH 3 ve pH 11'dekine göre daha yüksek giderim verimlerinin elde edildiği görülmüştür. Xie vd. [64], pH değerinin 4'ten 11'e artmasıyla ofloksasinin bozunma hızı için kinetik reaksiyon hızı katsayısı, k<sub>d</sub>'nin 0,029 dak<sup>-1</sup>'den 0,054 dak<sup>-1</sup>'e yükseldiğini ve güç tüketiminin 6,10 kWh/m<sup>3</sup>'ten 3,98 kWh/m<sup>3</sup>'e düştüğünü belirtmiştir. Bunun nedeninin pH 4'te 2,74 V iken pH 11'de 2,5 V'a düşen hidroksil radikallerinin indirgeme potansiyelinde meydana gelen azalma olduğu düşünülmüştür. Yonar vd. [71], yeni nesil bir Sn/Sb/Ni-Ti anot kullanarak pH 3-6 aralığında organize sanayi bölgesi atıksularının elektrokimyasal oksidasyonunu araştırmış ve nötr pH'daki giderim verimlerinin asidik pH değerlerindeki kadar düşük (%3) olduğunu tespit etmişlerdir. Kurt [72], sefaklorun KCl içeren sulu çözeltide anodik oksidasyonunu araştırmış ve sefaklorun elektrokimyasal oksidasyonu için pH 7'nin en uygun değer olduğu sonucuna varmıştır.



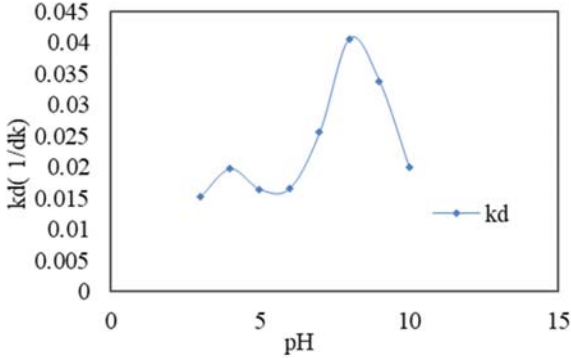
Şekil 7. pH'in AMP bozunması üzerindeki etkisi (KCl kons.: 750 mg L<sup>-1</sup>, I: 50 mA cm<sup>-2</sup>)  
(Effect of pH on AMP decay (KCl conc.: 750 mg L<sup>-1</sup>, I: 50 mA cm<sup>-2</sup>))

pH etkisine bağlı olarak sonuçların değerlendirilmesi ve kontrolü için yalancı birinci derece kd değerleri hesaplanmıştır. Şekil 8'de kd katsayısı değişimlerine göre pH değişiminin elektrokimyasal reaksiyonları çok fazla etkilediği görülmektedir.

### 3.3. Akım Yoğunluğunun Etkisi (Effect of Current Density)

Akım yoğunluğu, reaksiyon kinetiğinde aktif rol oynaması nedeniyle elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonlarını önemli ölçüde etkileyen bir diğer parametredir [69]. Akım yoğunluğunun reaksiyon kontrol parametreleri (KOİ, TOK ve AMP) üzerine etkileri 10 – 50 mA cm<sup>-2</sup> aralığındaki değerler için, 750 mg L<sup>-1</sup> KCl ilavesi ile pH 8'deki reaksiyon koşulları altında incelenmiştir. 60 dakika süre sonunda en yüksek giderim verimlerini sağlaması nedeniyle 50 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğu değeri en etkili değer olarak belirlenmiştir. Hai vd. [62], BDD anot ile sülfametoksazolün giderimini incelemiş ve çalışma sonuçlarına göre, SMX 45 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 1 saatlik elektrokimyasal reaksiyondan sonra tamamen bozunurken, 15 mA/cm<sup>2</sup> ve 30 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu değerlerinde 3 saat sonra

bozunmuştur. Qian vd. [63], akım yoğunluğu parametresinin  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$  ve  $\text{PbO}_2$  katkılı Ti anotlarla tetrasiklinlerin elektro-oksidasyonu üzerindeki etkisini araştırmıştır. Güç kaynağı olmadan 2 saatlik reaksiyon süresi içerisinde antibiyotiklerin bozunmasının %2'den daha düşük olduğunu bildirmişler, bu da antibiyotiklerin anot yüzeyindeki adsorpsiyonunun ihmal edilebilir derecede düşük olabileceğini göstermiştir. Artan akım yoğunluğu ile tetrasiklinlerin giderim oranları giderek artmış ve tetrasiklin (TC), oksitetrasiklin (OTC) ve klortetrasiklin (CTC) için  $15 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda 2 saat boyunca sırasıyla %98,1, %97,6 ve %99,5 oranlarındaki giderim verimlerine ulaşılmıştır. Ancak tetrasiklin, oksitetrasiklin ve klortetrasiklinin giderim oranları  $5 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda sırasıyla %79,5, %82,0 ve %90,3 olarak bulunmuştur. Zhi vd. [73], Ti/ $\text{SnO}_2\text{-Sb}$  anot ile akım yoğunluğu arttıkça tetrasiklin (TC) bozunmasının arttığını belirtmiştir. Akım yoğunluğu  $5\text{-}25 \text{ mA/cm}^2$  aralığında olduğunda,  $t_{1/2}$  değeri 15,9 dakikadan 5,3 dakikaya düşerken, kinetik reaksiyon sabiti değeri  $3,6 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$ 'den  $7,8 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. Ancak akım yoğunluğu  $15 \text{ mA/cm}^2$ 'den  $25 \text{ mA/cm}^2$ 'ye yükseldiğinde giderim verimlerinde çok az değişiklik meydana gelmiştir. Bu durum,  $15 \text{ mA/cm}^2$ 'lik bir akım yoğunluğunda, giderim veriminin kısmi kütle transferinin kontrolü altında olabileceğiyle açıklanmıştır. Kurt [72], Sn/Sb/Ni anot ve platinize titanyum katot ile sefaklorun anodik oksidasyonunu araştırmış ve  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  akım yoğunluğunun reaksiyon şartları için en iyi değer olduğunu belirlemiştir. Sivrioğlu ve Yonar [61], Sn/Sb/Ni-Ti anotları kullanarak tekstil atık sularından KOİ ve renk giderimini araştırmışlar, daha düşük akım yoğunluklarında ( $50 \text{ mA/cm}^2$ ) daha verimli sonuçlar elde etmişlerdir. Şekil 9, Şekil 10 ve Şekil 11'de akım yoğunluğu parametresinin reaksiyonları önemli ölçüde etkilediği görülmüştür (KCl:  $750 \text{ mg L}^{-1}$  ve pH 8). Şekil 9 ve Şekil 10'da  $750 \text{ mg L}^{-1}$  KCl ilavesi ile pH 8'de akım yoğunluğu değişimine bağlı olarak 90 dakikalık reaksiyondan sonra KOİ ve TOK'nun tamamen bozunarak tükendiği görülmektedir. Bununla birlikte aynı koşullardaki 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda, KOİ değeri  $3,2 \text{ mg L}^{-1}$ 'e, TOK ise  $2,17 \text{ mg L}^{-1}$ 'e düşmüştür. AMP bileşiği ise sadece 5 dakika içerisinde tamamen tükenmiştir.

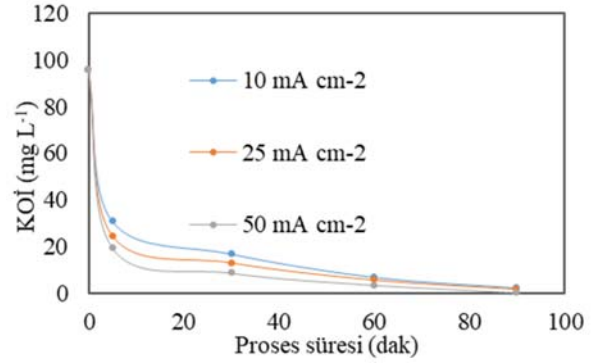


**Şekil 8.** pH'a bağlı KOİ giderim oranı sabiti (kd) değişimi (yalancı birinci derece) (KCl kons.:  $750 \text{ mg L}^{-1}$  ve I:  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ ) (COD removal rate constant ( $k_d$ ) variation (pseudo-first degree) with pH (KCl conc.:  $750 \text{ mg L}^{-1}$  and I:  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ ))

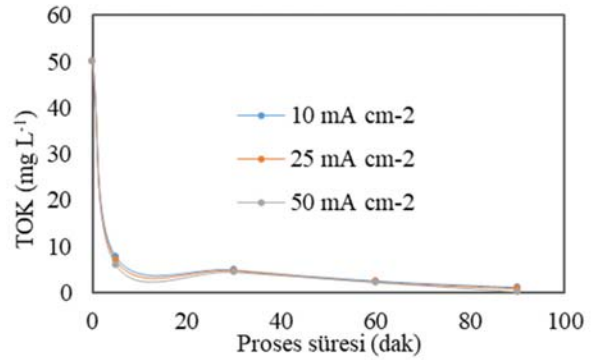
Şekil 12'de farklı akım yoğunluklarında KOİ giderim verimi sabitinde meydana gelen değişimler verilmektedir.

Daha yüksek akım yoğunluklarına sahip reaksiyon koşulları bir yandan güç tüketimi ihtiyacını artırırken diğer yandan reaksiyon giderim verimlerinin de artmasına yol açmaktadır. Sulu çözeltide artan aktif oksidanlar nedeniyle, akım yoğunluğu arttıkça giderim verimleri genel olarak artmaktadır. Bununla birlikte, oksijenin anot yüzeyinde giderek artması [74, 75] elektrodu olumsuz etkilemektedir [76]. Şekil 13'te akım yoğunluğu artışına bağlı olarak enerji

tüketiminde çarpıcı bir artış görülmektedir. Xie vd. [64],  $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  konsantrasyonu içeren bir sulu çözeltide  $\text{TiO}_2$  bazlı  $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ /politetrafloroetilen (FR)- $\text{PbO}_2$  anot ile ofloksasinin (OFL) giderimini araştırmış ve elektro-oksidasyon hızının artan akım yoğunluğu ile orantılı olarak önemli ölçüde arttığını gözlemlemişlerdir. Ancak, enerji tüketimi artan akım yoğunluğuna bağlı olarak  $3,78 \text{ kWh/m}^3$ 'ten ( $5 \text{ mA/cm}^2$ )  $6,74 \text{ kWh/m}^3$ 'e ( $50 \text{ mA/cm}^2$ ) yükselmiştir. Yonar vd. [71] Sn/Sb/Ni-Ti anot ile atıksudan elektrokimyasal renk giderimini rapor etmiş ve proses koşulları için akım yoğunluğunun en etkili parametre olduğu sonucuna varmışlardır. En düşük enerji tüketimi,  $10\text{-}25 \text{ mA cm}^{-2}$  arasındaki akım yoğunluğu değerleri için sadece  $0,6 \text{ kWh gCOD}^{-1}$  iken, en yüksek enerji tüketimi  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  akım yoğunluğu değerinde  $9,12 \text{ kWh kg COD}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Optimum akım yoğunluğu değeri  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  olarak bulunmuştur. Dinç, elektro-perokson prosesiyle tannik asit gideriminde uygulanan akımın  $0,3 \text{ A}$ 'dan  $0,5 \text{ A}$ 'ya yükseltilmesiyle tannik asit ve çözünmüş organik karbon giderim verimlerinin önemli ölçüde arttığını rapor etmiştir. Ancak akım değerinin  $1 \text{ A}$ 'ya artmasıyla, tannik asidin oksidasyonunda elde edilen giderim verimi daha fazla artış göstermemiştir [77].



**Şekil 9.** Akım yoğunluğunun KOİ bozunması üzerine etkisi (KCl kons.:  $750 \text{ mg L}^{-1}$  ve pH 8) (Effect of current density on COD decay (KCl conc.:  $750 \text{ mg L}^{-1}$  and pH 8))

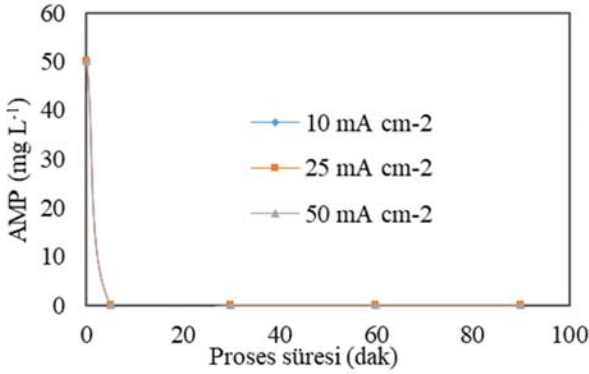


**Şekil 10.** Akım yoğunluğunun TOK bozunması üzerine etkisi (KCl kons.:  $750 \text{ mg L}^{-1}$  ve pH 8) (Effect of current density on TOC decay (KCl conc.:  $750 \text{ mg L}^{-1}$  and pH 8))

**3.4. SEM (Scanning Electron Microscope) ve AFM (Atomic Force Microscope) Görüntüleri ile EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) ve XRD (X-ray Diffraction) Analizleri**  
(SEM (Scanning Electron Microscope) and AFM (Atomic Force Microscope) Images with EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) and XRD (X-ray Diffraction) Analysis)

Çalışmada kullanılan Ni/Sb- $\text{SnO}_2$  anodun elektrodpozisyon koşulları, uygulanan akım, reaksiyon süresi vb. anot yüzeyinin bileşimi ve

kristal oryantasyonu üzerinde ve dolayısıyla anot performansı üzerinde önemli etkilere sahiptir [78]. Şekil 14 ve Şekil 15'de, anot levhası içeriğindeki şeritlerin kesişim yerlerine (şeritlerin geri kalan kısmından daha yoğun ve kalın bir kaplama içerdiği varsayılarak) ait tipik SEM görüntüleri [79], kullanılmamış ve kullanılmış anotlar için  $\times 150$  büyütme ile verilmiştir. Sonuç olarak, diğer bazı çalışmalarda da rastlandığı gibi, hiç kullanılmamış yeni anot levhalarında anotların kaplama işleminden kaynaklanacakları içeren bir morfoloji görülmüştür [79, 80]. Bu durum, genellikle anotların fırından alınmasından sonra aniden soğumasından kaynaklanan termal şok ile meydana gelmektedir [81]. Kullanılmış anotlarda ise yüzey alanının çözültüden geçen iyonlarla kaplanması sonucu daha düzgün ve pürüzsüz bir yüzey morfolojisi elde edilmiştir. Bu durum Şekil 14 ve Şekil 15'de SEM görüntüleri ile desteklenmiş ve elektrotların EDS spektrumlarındaki ağırlık ve atomik yüzdeleri ile pik intensiteleri Tablo 1'de gösterilmiştir. Elektrokimyasal oksidasyon prosesi sırasında anotlarda ağırlık ve atomik yüzdelerin ve pik intensitelerinin arttığı gözlemlenmiştir. Zhi vd. [73], tetrasiklin antibiyotiklerinin Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb anotlar ile degradasyonunu araştırmış ve anodu kaplamak için sol-jel tekniğini kullanmışlardır. Anot yüzeyinde boyutları 1-10  $\mu\text{m}$  arasında değişen bazı çatlaklar olmasına rağmen SEM görüntüleri anot yüzeyinin genellikle sağlam ve pürüzsüz olduğunu ortaya çıkarmıştır. Ek olarak, bu çatlakların oluşumunun, elektrokimyasal proses sırasında anodun kademeli olarak inhibisyonuna neden olabileceği sonucuna varılmıştır. Qian vd. [63] tarafından, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> anot ile ön işleme tabi tutulmuş Ti substrat yüzeyinin, okzalik asit uygulaması sonucu oluştuğu tahmin edilen kabuklu ve düzgün olmayan bir şekle sahip olduğu bildirilmiştir. Böylece sırasıyla SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve PbO<sub>2</sub>'yi ara katmanlar ve aktif katmanlar olarak ilave etmenin yararlı olabileceğini belirtmişlerdir. Ek olarak, AFM analizi sonuçlarına göre de topoğrafik yükseklik açısından kullanılan ve kullanılmayan anot levhalar arasında oldukça yüksek bir fark olduğu görülmüştür (Şekil 16 ve Şekil 17). Kullanılmayan anotta topoğrafik yükseklik farklılıkları paralel olarak artma eğilimi gösterirken; kullanılan anot yüzeyindeki üst kesit ve alt kesitte çözültüdeki iyon geçişinden dolayı olduğu düşünülen bazı düzensizlikler görülmüştür. Ancak anotların fizikokimyasal özelliklerinin doğrudan hazırlanma yöntemleri ile ilgili olduğu bilinmektedir. Bileşim oranları, parçacık boyutu, yüzey yapısı, özgül yüzey alanı ve bağlama kuvveti anot performansını doğrudan etkilemektedir [82].

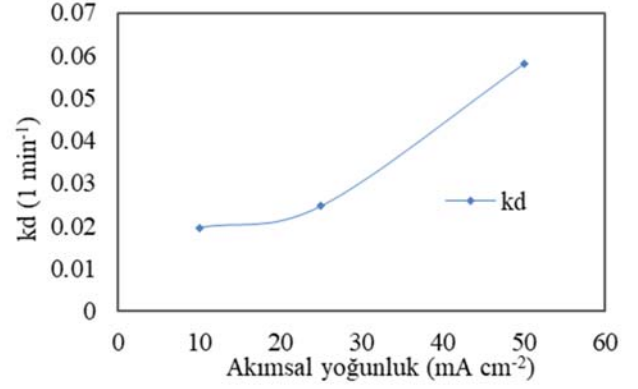


**Şekil 11.** Akım yoğunluğunun AMP bozunması üzerine etkisi (KCl kons.: 750 mg L<sup>-1</sup> ve pH 8)  
(Effect of current density on AMP decay (KCl conc.: 750 mg L<sup>-1</sup> and pH 8))

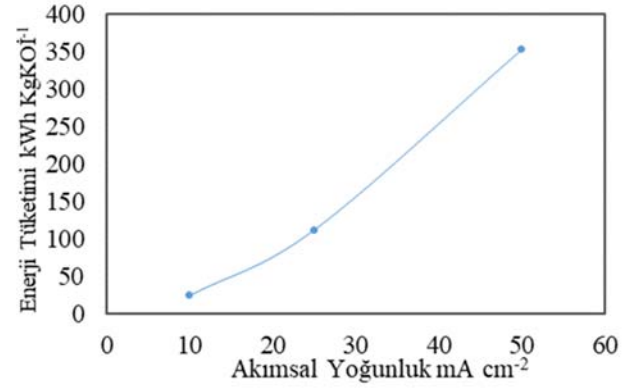
**Tablo 1.** Anotların EDS spektrumlarındaki ağırlık ve atomik yüzdeleri ve pik yoğunlukları  
(Weight and atomic percentages and the peak intensities in EDS spectra of the anodes)

Element	Ağırlık %		Atomik %		Net pik int.		Net pik int. hata	
	Temiz anot	Kontamine anot	Temiz anot	Kontamine anot	Temiz anot	Kontamine anot	Temiz anot	Kontamine anot
Sn	81,73	82,85	48,24	50,93	3147,07	3603,53	0	0
Sb	7,42	7,36	4,27	4,41	256,29	287,29	0,06	0,06
Ni	7,35	8,53	32,17	38,43	397,94	524,7	0,05	0,05

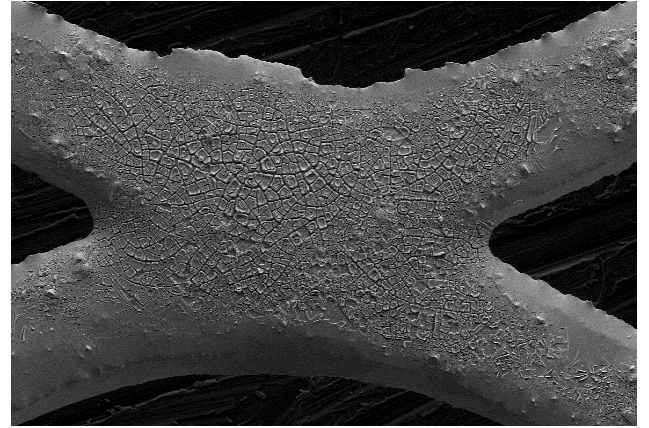
1148



**Şekil 12.** Akım yoğunluğuna bağlı olarak KOİ giderim sabiti (kd) varyasyonu (yalancı birinci derece) (KCl kons.: 750 mg L<sup>-1</sup> ve pH 8)  
(COD removal rate constant (kd) variation (pseudo-first degree) with current density (KCl conc.: 750 mg L<sup>-1</sup> and pH 8))

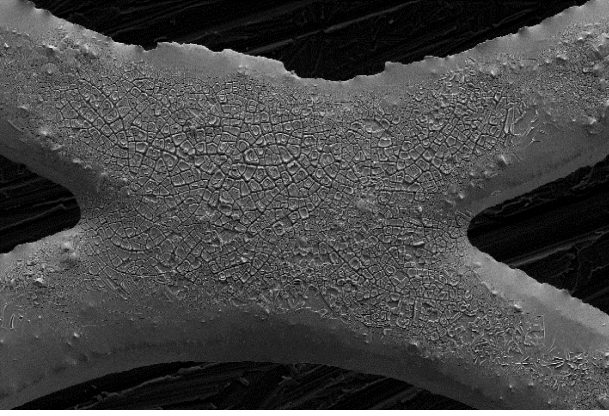


**Şekil 13.** Akım yoğunluğu değişimine bağlı olarak enerji tüketim oranları (Energy consumption rates related to the current density variation)

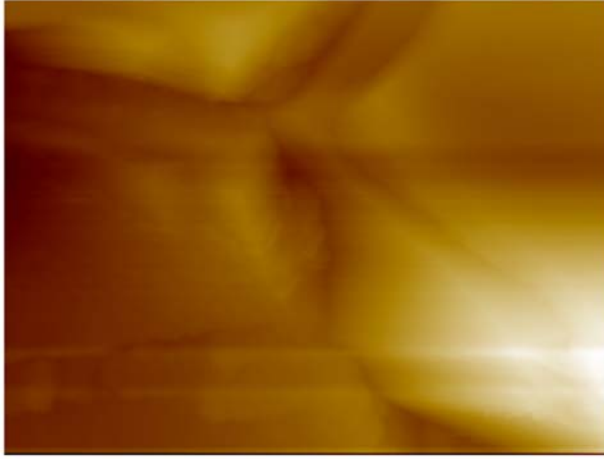


**Şekil 14.** Sn/Sb/Ni: 500/8/1 kaplamalı kullanılmamış Ti anotunun tipik SEM görüntüsü (×150, bar = 200  $\mu\text{m}$ )  
(Typical SEM image of Sn/Sb/Ni: 500:8:1 coated unused Ti anode image (×150, bar = 200  $\mu\text{m}$ ))

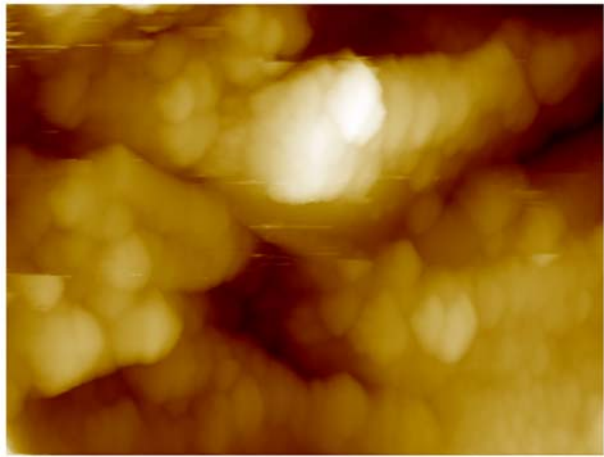




**Şekil 15.** Sn/Sb/Ni: 500/8/1 kaplamalı kullanılmış Ti anotun tipik SEM görüntüsü ( $\times 150$ , bar = 200  $\mu\text{m}$ )  
(Typical SEM image of Sn/Sb/Ni: 500:8:1 coated used Ti anode ( $\times 150$ , bar = 200  $\mu\text{m}$ ))



**Şekil 16.** Kullanılmamış anot materyalleri yüzeyindeki şeritlerin kesişim yerlerine ait AFM görüntüsü  
(AFM image of the intersection of the strips on surface of the unused



**Şekil 17.** Kullanılmış anot materyalleri yüzeyindeki şeritlerin kesişim yerlerine ait AFM görüntüsü  
(AFM image of the intersection of the strips on surface of the used anode

XRD sonuçları da diğer EDS bulgularını doğrulamıştır. Kullanılmış anotlarda elektrot yüzeyinin çözeltide oluşan diğer iyonlar olan

karbon ve tuzlar ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ ) ile dolduğu görülmüştür. Anotlar ile toplamda 300 saat çalışılmış olup elde edilen sonuçlara göre, anot malzemesinin büyük oranda korozyona uğramadığı tespit edilmiştir.

#### 4. Simgeler (Symbols)

NaCl	: Sodyum klorür
KCl	: Potasyum klorür
$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	: Kalay (IV) klorür pentahidrat
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	: Antimon (III) oksit
NiO	: Nikel oksit
HCl	: Hidroklorik asit
$\text{H}_2\text{SO}_4$	: Sülfürik asit
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	: Etanol
$\text{CH}_3\text{OH}$	: Metanol
$\text{CH}_2\text{O}_2$	: Formik asit
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	: Okzalik asit
$k_d$	: Sözde birinci dereceden AMP giderim hızı sabiti (1/dak)
C	: t süresinden sonra kalan organik madde konsantrasyonu ( $\text{KOİ}$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_0$	: Organik maddenin başlangıç konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Sn/Sb/Ni-Ti	: Kalay/Antimon/Nikel-Titanyum
$\beta$ -laktam	: Beta-laktam
$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$	: Ampisilin
$\text{PbO}_2$	: Kurşun dioksit
$\text{SnO}_2$	: Kalay (IV) oksit
t	: Reaksiyon süresi (dak)
$E_{\text{KOİ}}$	: $\text{kWh kg}^{-1}$ KOİ cinsinden enerji tüketimi
$E_{\text{hücre}}$	: Deneysel çalışmanın yapıldığı ortalama elektrokimyasal hücre voltajı (volt)
I:	Amper cinsinden akım değeri
t	: Saat cinsinden elektroliz zamanı
V	: Hücre hacmi
$\Delta\text{KOİ}$	: Başlangıç ve bitiş zamanı arasında uzaklaştırılan KOİ miktarı
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	: Allanpringit (Demir fosfat tuzu)

#### 5. Sonuçlar (Conclusions)

Çalışmada ampisilin antibiyotikinin yeni nesil Sn/Sb/Ni-Ti anotlar aracılığıyla elektrokimyasal oksidasyonu araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre en iyi koşulları sağlayan KCl elektrolit dozu  $750 \text{ mg L}^{-1}$ 'dir ve en iyi reaksiyon koşullarını sağlayan pH değeri sulu AMP antibiyotik çözeltisinin doğal pH değeri olan pH 8 olarak bulunmuştur. Buna bağlı olarak, doğal pH değerlerinde çalışarak bu antibiyotik içeren sular için prosesi ekonomik olarak kolaylıkla çalıştırmanın mümkün olduğu sonucuna varılmıştır. 90 dakikalık reaksiyon süresi boyunca en yüksek giderim verimini sağlayan akım yoğunluğu değeri  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  olarak bulunmuştur. Bu çalışma sonucuna göre, ampisilin içeren suların artımında yeni nesil Sn/Sb/Ni-Ti anotlar ile elektrokimyasal oksidasyon proseslerinin, daha az reaksiyon süresi ihtiyacı, tam mineralizasyon sağlanması ve ek olarak pH ayarlama adımına ihtiyaç duyulmamasından dolayı gelecekteki uygulamalar için oldukça umut verici olduğu görülmektedir.

#### Teşekkür (Acknowledgement)

Yazarlar, bu çalışma için Bursa Uludağ Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimi'nin desteğini kabul etmiştir (Proje No. OUAP (MH)-2018/8).

#### Kaynaklar (References)

1. Tan, B.L., Hawker, D.W., Müller, J.F., Tremblay, L.A.Chapman, H.F., Stir bar sorptive extraction and trace analysis of selected endocrine disruptors in water, biosolids and sludge samples by thermal desorption

- with gas chromatography–mass spectrometry, *Water Research*, 42 (1-2), 404-412, 2008.
2. Imai, S., Shiraiishi, A., Gamo, K., Watanabe, I., Okuhata, H., Miyasaka, H., Ikeda, K., Bamba, T., Hirata, K., Removal of phenolic endocrine disruptors by *Portulaca oleracea*, *Journal of bioscience and bioengineering*, 103 (5), 420-426, 2007.
  3. Erdoğan, Ö. Bakioglu, B., Boğa Çayı (Antalya) Su Kalitesinin Değerlendirilmesi, *Uluborlu Mesleki Bilimler Dergisi*, 4 (2), 91-98, 2021.
  4. Batan M., Planning the use of water in Şanlıurfa province, which struggles with drought: Water footprint analysis, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (4), 2135-2150, 2021.
  5. Canlı O., Determination of PAH, PCB and OCP levels and risk assessment in some dam lake/pond surface sediments supplying drinking water to Tekirdağ province, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 37 (3), 1453-1468, 2022.
  6. Muratoğlu A., Assessment of water footprint of production: A case study for Diyarbakır province, *Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (2), 845-858, 2020.
  7. Pehlivan H., Akbulut A., Varol E., Investigation of heavy metal pollution in sediments of southern Marmara Sea (The Kocasu Delta), *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (3), 1272-1288, 2021.
  8. Boxall, A.B., The environmental side effects of medication: How are human and veterinary medicines in soils and water bodies affecting human and environmental health?, *EMBO reports*, 5 (12), 1110-1116, 2004.
  9. Amos, G.C., Ploumakis, S., Zhang, L., Hawkey, P.M., Gaze, W.H., Wellington, E.M., The widespread dissemination of integrons throughout bacterial communities in a riverine system, *The ISME journal*, 12 (3), 681-691, 2018.
  10. Cacace, D., Fatta-Kassinos, D., Manai, C.M., Cytryn, E., Kreuzinger, N., Rizzo, L., Karaolia, P., Schwartz, T., Alexander, J., Merlin, C., Garelick, H., Schmitt, H., de Vries, D., Schwermer, C.U., Meric, S., Ozkal, C.B., Pons, M.-N., Kneis, D., Berendonk, T.U., Antibiotic resistance genes in treated wastewater and in the receiving water bodies: A pan-European survey of urban settings, *Water Research*, 162, 320-330, 2019.
  11. Makowska, N., Bresa, K., Koczura, R., Philips, A., Nowis, K., Mokracka, J., Urban wastewater as a conduit for pathogenic Gram-positive bacteria and genes encoding resistance to  $\beta$ -lactams and glycopeptides, *Science of The Total Environment*, 765, 144176, 2021.
  12. Osińska, A., Korzeniewska, E., Harnisz, M., Niestępski, S., The prevalence and characterization of antibiotic-resistant and virulent *Escherichia coli* strains in the municipal wastewater system and their environmental fate, *Science of The Total Environment*, 577, 367-375, 2017.
  13. Pazda, M., Rybicka, M., Stolte, S., Piotr Bielawski, K., Stepnowski, P., Kumirska, J., Wolecki, D., Mulkiewicz, E., Identification of Selected Antibiotic Resistance Genes in Two Different Wastewater Treatment Plant Systems in Poland: A Preliminary Study, *Molecules*, 25 (12), 2851, 2020.
  14. Stachurová, T., Píková, H., Bartas, M., Semerád, J., Svobodová, K., Malachová, K., Beta-lactam resistance development during the treatment processes of municipal wastewater treatment plants, *Chemosphere*, 280, 130749, 2021.
  15. Kosjek, T., Heath, E., Kompore, B., Removal of pharmaceutical residues in a pilot wastewater treatment plant, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 387 (4), 1379-1387, 2007.
  16. Daughton, C.G., Ternes, T.A., Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?, *Environmental health perspectives*, 107 (6), 907-938, 1999.
  17. JIACRA, ECDC/EFSA/EMA second joint report on the integrated analysis of the consumption of antimicrobial agents and occurrence of antimicrobial resistance in bacteria from humans and food-producing animals, E. Commission, Editor: EFSA Journal 2017.
  18. Kemper, N., Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment, *Ecological indicators*, 8 (1), 1-13, 2008.
  19. Louvet, J.-N., Giammarino, C., Potier, O., Pons, M.-N., Adverse effects of erythromycin on the structure and chemistry of activated sludge, *Environmental Pollution*, 158 (3), 688-693, 2010.
  20. Rozas, O., Contreras, D., Mondaca, M.A., Pérez-Moya, M., Mansilla, H.D., Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions, *Journal of hazardous materials*, 177 (1-3), 1025-1030, 2010.
  21. Ternes, T.A., Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Water research*, 32 (11), 3245-3260, 1998.
  22. Kümmerer, K., *Pharmaceuticals in the environment: sources, fate, effects and risks*: Springer Science & Business Media, 2008.
  23. Heberer, T., Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicology letters*, 131 (1-2), 5-17, 2002.
  24. Ceylan E., Başaran G., Bektaş N., Yatmaz C., The effect of iron-loaded chitosan on the removal of Reactive Orange 16 dye, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 37 (3), 1427-1440, 2022.
  25. Košutić, K., Dolar, D., Ašperger, D., Kunst, B., Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes, *Separation and purification technology*, 53 (3), 244-249, 2007.
  26. Gunes S., Gurel L., Removal of lead from storage battery industry wastewaters by biosorption using capia pepper seeds, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 37 (4), 2279-2292, 2022.
  27. De Moura, D.C., De Araújo, C.K.C., Zanta, C.L., Salazar, R., Martínez-Huitle, C.A., Active chlorine species electrogenerated on Ti/RuO<sub>2</sub> 3TiO<sub>2</sub> surface: electrochemical behavior, concentration determination and their application, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 731, 145-152, 2014.
  28. Chiang, L.-C., Chang, J.-E., Wen, T.-C., Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate, *Water Research*, 29 (2), 671-678, 1995.
  29. Liu, Y.-J., Hu, C.-Y., Lo, S.-L., Direct and indirect electrochemical oxidation of amine-containing pharmaceuticals using graphite electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 366, 592-605, 2019.
  30. Wang, J., Zheng, T., Liu, H., Wang, G., Zhang, Y., Cai, C., Direct and indirect electrochemical oxidation of ethanethiol on grey cast iron anode in alkaline solution, *Electrochimica Acta*, 356, 136706-136706, 2020.
  31. Comninellis, C., Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, *Electrochimica Acta*, 39 (11-12), 1857-1862, 1994.
  32. Montes, I.J., Silva, B.F., Aquino, J.M., On the performance of a hybrid process to mineralize the herbicide tebutiuron using a DSA® anode and UVC light: A mechanistic study, *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 237-245, 2017.
  33. Comninellis, C., Nerini, A., Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment, *Journal of applied electrochemistry*, 25 (1), 23-28, 1995.
  34. Canizares, P., Garcia-Gomez, J., Saez, C., Rodrigo, M., Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes Part I. Reaction mechanism, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33 (10), 917-927, 2003.
  35. Cotillas, S., Clematis, D., Cañizares, P., Carpanese, M.P., Rodrigo, M.A., Panizza, M., Degradation of dye Procion Red MX-5B by electrolytic and electro-irradiated technologies using diamond electrodes, *Chemosphere*, 199, 445-452, 2018.
  36. dos Santos, A.J., Kronka, M.S., Fortunato, G.V., Lanza, M.R., Recent advances in electrochemical water technologies for the treatment of antibiotics: A short review, *Current Opinion in Electrochemistry*, 100674, 2021.
  37. Zhang, A.-Y., Long, L.-L., Liu, C., Li, W.-W., Yu, H.-Q., Electrochemical degradation of refractory pollutants using TiO<sub>2</sub> single crystals exposed by high-energy {001} facets, *Water research*, 66, 273-282, 2014.
  38. Zhao, G., Cui, X., Liu, M., Li, P., Zhang, Y., Cao, T., Li, H., Lei, Y., Liu, L., Li, D., Electrochemical degradation of refractory pollutant using a novel microstructured TiO<sub>2</sub> nanotubes/Sb-doped SnO<sub>2</sub> electrode, *Environmental science & technology*, 43 (5), 1480-1486, 2009.
  39. Polcaro, A., Palmas, S., Renoldi, F., Mascia, M., On the performance of Ti/SnO<sub>2</sub> and Ti/PbO<sub>2</sub> anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (2), 147-151, 1999.
  40. Gherardini, L., Michaud, P., Panizza, M., Comninellis, C., Vatas, N., Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol for wastewater treatment:

- definition of normalized current efficiency ( $\phi$ ), Journal of the Electrochemical Society, 148 (6), D78, 2001.
41. Samet, Y., Elaoud, S.C., Ammar, S.Abdelhedi, R., Electrochemical degradation of 4-chloroguaiacol for wastewater treatment using PbO<sub>2</sub> anodes, Journal of hazardous materials, 138 (3), 614-619, 2006.
  42. Comminellis, C. Nerini, A., Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment, Journal of Applied Electrochemistry, 25 (1)1995.
  43. Panizza, M. Cerisola, G., Application of diamond electrodes to electrochemical processes, Electrochimica Acta, 51 (2), 191-199, 2005.
  44. Correa-Lozano, B., Comminellis, C.De Battisti, A., Service life of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anodes, Journal of Applied Electrochemistry, 27 (8), 970-974, 1997.
  45. Maneelok, S., The relationship between the composition and structure of Ni/Sb-SnO<sub>2</sub> and electrochemical ozone activity, Newcastle University, 2017.
  46. Christensen, P., Lin, W., Christensen, H., Imkum, A., Jin, J., Li, G.Dyson, C., Room temperature, electrochemical generation of ozone with 50% current efficiency in 0.5 m sulfuric acid at cell voltages < 3V, Ozone: science & engineering, 31 (4), 287-293, 2009.
  47. Cheng, S.-A. Chan, K.-Y., Electrolytic generation of ozone on an antimony-doped tin dioxide coated electrode, Electrochemical and Solid State Letters, 7 (3), D4, 2004.
  48. Trovó, A.G., Pupo Nogueira, R.F., Agüera, A., Fernandez-Alba, A.R.Malato, S., Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process – Chemical and toxicological assessment, Water Research, 45 (3), 1394-1402, 2011.
  49. Arslan-Alaton, I. Dogruel, S., Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes, Journal of hazardous materials, 112 (1-2), 105-113, 2004.
  50. Association, A.P.H., Eaton, A.D., Association, A.W.W.Federation, W.E., Standard methods for the examination of water and wastewater, Washington, D.C.: APHA-AWWA-WEF2005.
  51. Shen, B., Wen, X.-h.Huang, X., Enhanced removal performance of estril by a three-dimensional electrode reactor, Chemical Engineering Journal, 327, 597-607, 2017.
  52. Kahraman, Ö. Şimşek, İ., Color removal from denim production facility wastewater by electrochemical treatment process and optimization with regression method, Journal of Cleaner Production, 267, 122168, 2020.
  53. Nasrullah, M., Singh, L.Wahid, Z., Treatment of sewage by electrocoagulation and the effect of high current density, Energy Environ Eng J, 1 (1)2012.
  54. Sun, C.-W. Hsiau, S.-S., Effect of electrolyte concentration difference on hydrogen production during PEM electrolysis, Journal of Electrochemical Science and Technology, 9 (2), 99-108, 2018.
  55. Kashefialasl, M., Khosravi, M., Marandi, R.Seyyedi, K., Treatment of dye solution containing colored index acid yellow 36 by electrocoagulation using iron electrodes, International Journal of Environmental Science and Technology:(IJEST), 2 (4), 365, 2006.
  56. Mahmoud, M.S., Farah, J.Y.Farrag, T.E., Enhanced removal of Methylene Blue by electrocoagulation using iron electrodes, Egyptian Journal of Petroleum, 22 (1), 211-216, 2013.
  57. Wang, Y.-H., Cheng, S., Chan, K.-Y.Li, X.Y., Electrolytic Generation of Ozone on Antimony- and Nickel-Doped Tin Oxide Electrode, Journal of The Electrochemical Society, 152 (11), D197-D197, 2005.
  58. Abbasi, M., Soleymani, A.R.Parssa, J.B., Operation simulation of a recycled electrochemical ozone generator using artificial neural network, Chemical Engineering Research and Design, 92 (11), 2618-2625, 2014.
  59. Alver A., Tağaç A.A., Kılıç A., Removal of natural organic matters from aquatic environment by catalytic ozonation processes with silver nanoparticles: Determination of ozonation products, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 35 (3), 1285-1295, 2020.
  60. Pillai, I.M.S. Gupta, A.K., Anodic oxidation of coke oven wastewater: multiparameter optimization for simultaneous removal of cyanide, COD and phenol, Journal of Environmental Management, 176, 45-53, 2016.
  61. Sivrioğlu, Ö. Yonar, T., Electrochemical Degradation of Textile Effluent Using Novel Ozone Generating Sn-Sb-Ni Anodes, 2016.
  62. Hai, H., Xing, X., Li, S., Xia, S.Xia, J., Electrochemical oxidation of sulfamethoxazole in BDD anode system: Degradation kinetics, mechanisms and toxicity evaluation, Science of The Total Environment, 738, 139909, 2020.
  63. Qian, S., Liu, S., Jiang, Z., Deng, D., Tang, B.Zhang, J., Electrochemical degradation of tetracycline antibiotics using a Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> anode: kinetics, pathways, and biotoxicity change, Journal of The Electrochemical Society, 166 (6), E192, 2019.
  64. Xie, R., Meng, X., Sun, P., Niu, J., Jiang, W., Bottomley, L., Li, D., Chen, Y.Crittenden, J., Electrochemical oxidation of ofloxacin using a TiO<sub>2</sub>-based SnO<sub>2</sub>-Sb/polytetrafluoroethylene resin-PbO<sub>2</sub> electrode: Reaction kinetics and mass transfer impact, Applied Catalysis B: Environmental, 203, 515-525, 2017.
  65. Peternel, I., Kusic, H., Marin, V.Koprivanac, N., UV-assisted persulfate oxidation: the influence of cation type in the persulfate salt on the degradation kinetics of an azo dye pollutant, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 108 (1), 17-39, 2013.
  66. Das, T.N., Reactivity and role of SO<sub>5</sub><sup>-</sup> radical in aqueous medium chain oxidation of sulfite to sulfate and atmospheric sulfuric acid generation, Journal of Physical Chemistry A, 105 (40), 9142-9155, 2001.
  67. Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Hand, D.W., Howe, K.Tchobanoglous, G., MWH's water treatment: principles and design: John Wiley & Sons, 2012.
  68. Li, X.-m., Wang, M., Jiao, Z.Chen, Z., Study on electrolytic oxidation for landfill leachate treatment, China Water and Wastewater, 17 (8), 14-17, 2001.
  69. Deng, Y. Englehardt, J.D., Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment, Waste Management, 27 (3), 380-388, 2007.
  70. Kaur, R., Kushwaha, J.P.Singh, N., Electro-oxidation of Ofloxacin antibiotic by dimensionally stable Ti/RuO<sub>2</sub> anode: Evaluation and mechanistic approach, Chemosphere, 193, 685-694, 2018.
  71. Yonar, T., Shakir, F.Kurt, A., Investigation of electrochemical color removal from organized industrial district (OID) wastewater treatment plants using new generation Sn/Sb/Ni-Ti anodes, Global Nest Journal, 21 (2), 106-112, 2019.
  72. Kurt, A., Anodic oxidation of cefaclor antibiotic in aqueous solution containing potassium chloride, Global NEST Journal, 22, 438-445, 2020.
  73. Zhi, D., Qin, J., Zhou, H., Wang, J.Yang, S., Removal of tetracycline by electrochemical oxidation using a Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb anode: characterization, kinetics, and degradation pathway, Journal of Applied Electrochemistry, 47 (12), 1313-1322, 2017.
  74. Yang, Y., Wang, H., Li, J., He, B., Wang, T.Liao, S., Novel Functionalized Nano-TiO<sub>2</sub> Loading Electrocatalytic Membrane for Oily Wastewater Treatment, Environmental Science & Technology, 46 (12), 6815-6821, 2012.
  75. Liu, Z., Zhu, M., Wang, Z., Wang, H., Deng, C.Li, K., Effective degradation of aqueous tetracycline using a nano-TiO<sub>2</sub>/carbon electrocatalytic membrane, Materials, 9 (5), 364, 2016.
  76. Aquino, J.M., Rodrigo, M.A., Rocha-Filho, R.C., Sáez, C.Cañizares, P., Influence of the supporting electrolyte on the electrolyses of dyes with conductive-diamond anodes, Chemical Engineering Journal, 184, 221-227, 2012.
  77. Dinc O., Tannic acid oxidation by electroperoxone, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 35 (1), 51-60, 2020.
  78. Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., Amadelli, R.Velichenko, A., Physico-chemical properties of PbO<sub>2</sub>-anodes doped with Sn<sup>4+</sup> and complex ions, Journal of Electroanalytical Chemistry, 717-718, 196-201, 2014.
  79. Christensen, P.A., Zakaria, K., Christensen, H.Yonar, T., The effect of Ni and Sb oxide precursors, and of Ni composition, synthesis conditions and operating parameters on the activity, selectivity and durability of Sb-doped SnO<sub>2</sub> anodes modified with Ni, Journal of the Electrochemical Society, 160 (8), H405, 2013.
  80. Parsa, J.B. Abbasi, M., Application of in situ electrochemically generated ozone for degradation of anthraquinone dye Reactive Blue 19, Journal of Applied Electrochemistry, 42 (6), 435-442, 2012.
  81. Montilla, F., Morallón, E., De Battisti, A.Vázquez, J.L., Preparation and Characterization of Antimony-Doped Tin Dioxide Electrodes. Part 1. Electrochemical Characterization, The Journal of Physical Chemistry B, 108 (16), 5036-5043, 2004.
  82. Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., Dmitrikova, L.Velichenko, A., Modified lead dioxide for organic wastewater treatment: Physicochemical properties and electrocatalytic activity, Journal of the Serbian Chemical Society, 84 (2), 187-198, 2019.

