

**Atıf İçin:** Sözüdoğru O, 2022. Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> Anot ve Paslanmaz Çelik Katot Kullanılarak Elektrooksidasyon Prosesi ile Metilen Mavisi Boyası Giderimi: İşletme Parametrelerin Rolü. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(4): 2054 - 2063.

**To Cite:** Sözüdoğru O, 2022. Methylene Blue Removal by Electrooxidation Process Using Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> Anode and Stainless Steel Cathode: The Role of Operating Parameters. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2054 - 2063.

### **Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> Anot ve Paslanmaz Çelik Katot Kullanılarak Elektrooksidasyon Prosesi ile Metilen Mavisi Boyası Giderimi: İşletme Parametrelerin Rolü**

Onur SÖZÜDOĞRU<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışma, sentetik olarak hazırlanmış atık sudan Metilen Mavisi boyasının anot malzemesi olarak Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> ve katot malzemesi olarak paslanmaz çelik kullanılarak laboratuvar ölçekli bir elektrooksidasyon prosesi (EOP) ile giderimini araştırmak için yapılmıştır. Atıksuyun başlangıç pH değeri (3.0, doğal pH ( $\approx$  5.0), 7.0, 9.0 ve 11.0), akım yoğunluğu (1.0 mA cm<sup>-2</sup>, 1.5 mA cm<sup>-2</sup>, 2.0 mA cm<sup>-2</sup> ve 2.5 mA cm<sup>-2</sup>), destek elektrolit türü (NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaNO<sub>3</sub>) ve destek elektrolit konsantrasyonu (1.0 mM, 1.5 mM, 2.0 mM ve 2.5 mM) dahil olmak üzere proses değişkenlerinin Metilen Mavisi boya giderme verimliliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. 30 dakikalık elektrokimyasal işlemde, Metilen Mavisi boyasının gideriminde en yüksek giderim (%78.31) doğal pH değerinde ( $\approx$ 5) elde edilmiştir. Destek elektrolit türü olarak %78.31'lik giderim verimi ile NaCl en iyi destek elektrolit olarak belirlendikten sonra, NaCl'nın konsantrasyonunun 1.0 mM'den 2.5 mM'ye çıkarılmasıyla giderim verimi %78.31'den %88.25'e kadar yükselmiştir. Giderimde etkisi incelenen son parametre olarak akım yoğunluğunun 1 mA cm<sup>-2</sup>'den 2.5 mA cm<sup>-2</sup>'ye artırılmasıyla Metilen Mavisi boya giderim verimi %78.31'den %88.98'e kadar artış görülmüştür. Deneysel sonuçlar Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> anot kullanarak Metilen Mavisi boyasının etkin bir şekilde giderilmesinde elektrooksidasyon prosesinin uygunluğunu ortaya koymuştur. Özellikle dolaylı oksidasyonda Metilen Mavisi boyasının sadece redoks araçları olarak görev yapan klorür iyonlarının varlığında elektroliz edildiği ve reaksiyonun klorür konsantrasyonundan ve uygulanan akım yoğunluğundan etkilendiği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Metil mavisi, elektrooksidasyon, pH, akım yoğunluğu, destek elektrolit türü, destek elektrolit konsantrasyonu

### **Methylene Blue Removal by Electrooxidation Process Using Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> Anode and Stainless Steel Cathode: The Role of Operating Parameters**

**ABSTRACT:** This study was carried out to investigate the removal of Methyl Blue dye from synthetically prepared wastewater by a lab-scale electrooxidation process using Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> as the anode material and stainless steel as the cathode material. The effect of operating variables, including wastewater initial pH (3.0, natural pH ( $\approx$  5.0), 7.0, 9.0, and 11.0), current density (1.0 mA cm<sup>-2</sup>, 1.5 mA cm<sup>-2</sup>, 2.0 mA cm<sup>-2</sup>, and 2.5 mA cm<sup>-2</sup>), type of support electrolyte (NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and NaNO<sub>3</sub>), and concentration of support electrolyte (1.0 mM, 1.5 mM, 2.0 mM, and 2.5 mM) on Methyl Blue dye removal efficiency was investigated. In the 30-minute electrochemical treatment, the highest removal (78.31%) of the Methyl Blue dye was obtained at the natural pH ( $\approx$ 5). After determining NaCl as the best-supporting electrolyte with 78.31% removal efficiency as the supporting electrolyte type, the removal efficiency increased from 78.31% to 88.25% by increasing the concentration of NaCl from 1.0 mM to 2.5 mM. As the last parameter whose effect was examined, Methyl Blue dye removal efficiency increased from 78.31% to 88.98% by increasing from 1.0 mA cm<sup>-2</sup> to 2.5 mA cm<sup>-2</sup> the current density which is one of the operating parameters. Experimental results demonstrated the suitability of the electrooxidation process for the effective removal of Methyl Blue dye using Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> anode. Especially in indirect oxidation, it was determined that Methyl Blue dye electrolyzes only in the presence of chloride ions, which act as a redox mediator. Also, it was confirmed that the reaction was affected by pH, chloride concentration and applied current density.

**Keywords:** Methylene blue, electrooxidation, pH, current density, type of supporting electrolyte, concentration of supporting electrolyte

<sup>1</sup> Onur SÖZÜDOĞRU (Orcid ID: 0000-0001-7885-2930), Atatürk Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Acil Yardım ve Afet Yönetimi Bölümü, Erzurum, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Onur SÖZÜDOĞRU, e-mail: onur.sozudogru@atauni.edu.tr

## GİRİŞ

Su, insanlar ve dünyadaki tüm yaşam formları için sürdürülebilir bir büyümenin sağlanmasında her zaman en önemli faktörlerden biri olarak kabul edilir. Yeryüzünde bol miktarda su bulunmasına ve yaklaşık 1400 milyar kilometreküp civarında olmasına rağmen, ne yazık ki yaklaşık %97'si deniz suyu ve %1'den azı tatlı sudur (Gharibian ve ark., 2020). Küresel ısınma, dünya nüfusu, endüstriyel faaliyetler ve yüksek enerji talebi günden güne artmaya devam ederken, insanlığın karşı karşıya kaldığı mevcut ve gelecekteki en büyük zorluklardan biri su kıtlığıdır. Bu nedenle tatlı su kaynaklarının korunması dünyadaki birçok ülke için temel bir endişe haline gelmiştir. Endüstriyel prosesler çeşitli amaçlar için büyük miktarda ham su tüketirken aynı zamanda çevreye ve insan sağlığına geri dönüşü mümkün olmayan zararlara neden olabilecek parçalanması zor, toksik, organik ve inorganik kirleticiler içeren büyük miktardaki atıksuları alıcı ortamlara deşarj etmektedir (Särkkä ve ark., 2015; Jawad ve Najim, 2018). Oldukça karmaşık bir yapıda olan bu atıksular toksik ağır metaller, boyalar, farmasötik olarak aktif bileşikler (PhAC'ler), kişisel bakım ürünleri, pestisitler ve ortaya çıkan endişe verici kirleticiler (CEC'ler) gibi maddeleri içermektedir (Shahnaz ve ark., 2022).

Bahsedilen kirleticiler arasındaki renkli bileşiklerin çoğu ve bunların bozunmasıyla üretilen ara ürünler, insan ve diğer organizmalar için ve özellikle de su yaşamı için potansiyel tehdit olarak değerlendirilmektedir (Sözüdoğru ve ark., 2016). Sentetik organik boyalar, tüm renklendirme maddelerinin en büyük grubudur ve yıllık 10<sup>6</sup> tonun üzerinde bir küresel üretim hacminde dünya çapında ticari olarak 10<sup>5</sup>'den fazla sentetik organik boyanın bulunduğu tahmin edilmektedir (Ali, 2010; Arora, 2014; Yang ve ark., 2017). Sentetik boyalar tekstil boyama, otomobil, kâğıt baskı, renkli fotoğrafçılık, ilaç, gıda, kozmetik ve deri endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (İrdemez ve ark., 2022). Üretilen çok miktarda boya ve bunların geniş uygulama alanları, büyük miktarda renkli atıksu ve farklı türde üretim sonrası atıkların oluşmasına neden olur. Üretilen atıksular esas olarak metil turuncusu (Methyl Orange), "rodamin B (Rhodamine B), Kongo kırmızısı (Congo Red), asit kırmızısı (Acid Red), metilen mavisi (MM) (Methylene Blue ) gibi boyaları ve diğer zararlı maddeleri içerir (Fu ve ark., 2010; Qiu ve ark., 2017; Ahmed ve ark., 2020; Chankhanittha ve Nanan, 2021; Hu ve ark., 2022). MM boyası, kimya, biyoloji, tıp bilimleri ve boyama dahil üzere çeşitli uygulamalarda kullanılan katyonik boya grubunda sınıflandırılır (Alver ve ark., 2020). İnsan ve hayvanların deri, göz ve solunum yollarında ciddi alerjik reaksiyonlara neden olurken bazı durumlarda mental bozukluğa ve methemoglobinemiye yol açabilir (Rafatullah ve ark., 2010; Saaidia ve ark., 2017). MM boyasının heterosiklik aromatik yapısı, hidrofilikliğı, kimyasal kararlılığı ve fiziksel faktörlerin etkisine karşı direnci (Skiba ve ark., 2020), atıksulardan gideriminde uygun arıtma yönteminin seçimini zorlaştırmaktadır. Atıksulardan MM boyası gibi boyaların giderimi için biyolojik prosesler (Kornaros ve Lyberatos, 2006; Pavithra ve ark., 2019), koagülasyon/flokülasyon (Dotto ve ark., 2019), fenton oksidasyon (Piaskowski ve ark., 2018), membran ayırma (Yuan ve ark., 2019), adsorpsiyon (Fil ve ark., 2012; Pavithra ve ark., 2019) ve ileri oksidasyon yöntemleri (Kul ve ark., 2015) gibi çeşitli arıtma yöntemleri kullanılmaktadır.

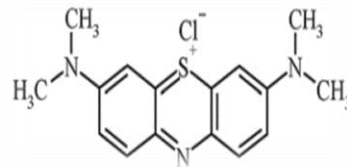
MM boyası gibi sentetik boyaların çoğu biyolojik bozunmaya karşı dirençlidir, bu nedenle biyolojik veya enzimatik arıtma prosesleri düşük verimliliğe sahiptir. Bu nedenlerle atık sularının deşarj limitlerine uygun olarak arıtılmasına olanak sağlayan elektrokimyasal yöntemler günümüzde laboratuvar ve pilot tesis ölçeğinde çok çeşitli araştırmaların konusu olmuştur. EOP, endüstride toksik ve biyodegradasyonu zor reaktif boyalar içeren atık sularının arıtımı için umut verici bir alternatif olarak görülmektedir (Yao ve ark., 2022). EOP temel olarak doğrudan oksidasyon (elektronların oksitleyici anot yüzeyine doğrudan transferi) ve dolaylı oksidasyon (elektroaktif maddeler üreterek)

yoluyla kirleticilerin giderilmesini sağlar (Wiratini ve ark., 2021). Doğrudan oksidasyon ve dolaylı oksidasyon, elektrolit çözeltisindeki çoğu kirleticinin morfolojisini ve stabilitesini bozarak daha iyi giderim sağlar. EOP'nin çevresel uyumluluğunun yanı sıra basit koşullarda işletilmesinden dolayı çok yönlülüğü, yüksek enerji verimliliği, otomasyon kolaylığı ve güvenliği ile ilgili önemli avantajları da vardır (Sala ve ark., 2014). Ayrıca arıtım sonunda çamur veya konsantre atık üretmemesi, tekstil atık sularının yüksek tuzluluğu ve boyama atık sularının yeniden kullanımı için bir avantaj olabilir (Pinto ve ark., 2022). EOP'nin etkinliği pH, atıksu birleşimi, anot türü, karıştırma hızı, akım yoğunluğu, sıcaklık, elektrot türü, elektrotlar arası boşluk, reaksiyon süresi, atıksuyun başlangıç kirletici konsantrasyonu, destek elektrolit türü ve konsantrasyonu gibi parametreler ile değişiklik göstermektedir. Yapılan çalışmada MM boyasının laboratuvar ölçeğinde kesikli olarak çalıştırılan bir EOP ile arıtılırken proses değişkenlerinden olan akım yoğunluğu, atıksuyun başlangıç pH değeri, destek elektrolit türü ve destek elektrolit konsantrasyonunun etkisini belirlemek için yapılmıştır.

## MATERYAL ve METOT

### Kimyasallar ve Boya Çözeltisi

MM boya ( $\geq$  %97) (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S), nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) (%68) ve sodyum hidroksit (NaOH) ( $\geq$  %98) dahil deneysel çalışmalarda kullanılan tüm analitik dereceli kimyasallar Sigma-Aldrich'ten (St. Louis, MO, USA) temin edilmiştir. MM boyasının molekül yapısı Şekil 1'de verilmiştir. MM boya stok çözeltisi 1000 mg L<sup>-1</sup> olacak şekilde 1 L distile su ile hazırlanmıştır. Destek elektrolit türünü belirlemek için Sodyum Klorür (NaCl), Potasyum Klorür (KCl), Sodyum Sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ve Sodyum Nitrat (NaNO<sub>3</sub>) kullanılmıştır.



Şekil 1. Metilen mavisinin moleküler yapısı

### Elektrokimyasal hücre

Şekil 2'de verilen kesikli sistemde elektrooksidasyon denemeleri için kullanılan 2000 mL hacimli ceketli cam reaktöre 70 mm x 100 mm ebatlarında 5 anot ve 5 katot olmak üzere toplam 10 adet elek tipi plaka ohmik kayıpları azaltmak için 5 mm aralıklarla yerleştirilmiştir. Anot materyali olarak kaplanmış elek tipi Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> ile katot materyali olarak paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmıştır. Tüm plakaların yaklaşık ıslak yüzey alanı 1540 cm<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır.



Şekil 2. Elektrooksidasyon sistemi diyagramı

## Deneysel yöntem

Deneysel çalışmalarda gerekli elektrik akımını sağlaması için dijital kontrollü (KXN-3050D DC-Power Supply) doğru akım güç kaynağı ve reaktörde iyi bir karışımın sağlanması için dijital ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (Heidolph MR Hei-End) kullanılmıştır. MM boya çözeltisinin pH'si HNO<sub>3</sub> (0.01 M) veya NaOH (0.01 M) seyreltik sulu çözeltiler kullanılarak istenen aralığa ayarlanmıştır. Sıcaklık, iletkenlik ve pH ölçümleri WTW multi-340i multimetre ile yapılmıştır. Belirli sürelerde alınan numunelerde renk ölçümü spektrofotometre (Spekol-1100- UV-Vis spectrophotometer) ile 663 nm dalga boyunda yapılmıştır. MM boya giderim verimleri, Eşitlik 1. yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Giderim Verimi} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

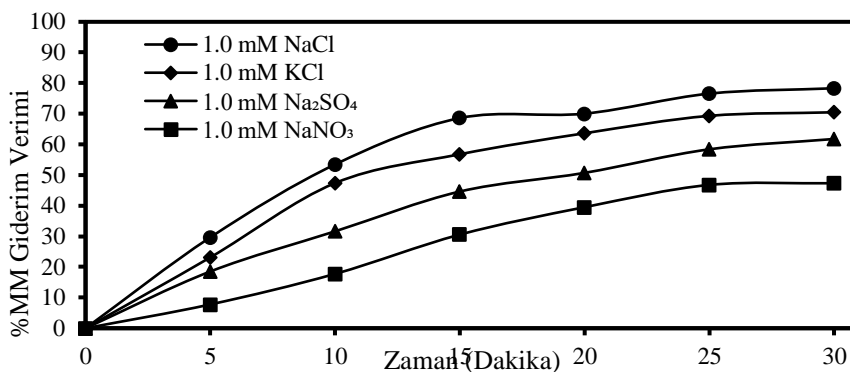
Burada; C<sub>0</sub>: MM boyası başlangıç kirletici konsantrasyonu, C<sub>t</sub>: Herhangi bir t anındaki MM boya konsantrasyonu, olarak ifade edilmektedir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Destek Elektrolit Türünün Etkisi

EOP reaksiyonlarının gerçekleşmesi için çözeltinin (atıksuyun) belirli bir elektriksel iletkenliğe sahip olması gerekmektedir. Gerçek atıksu veya sentetik atıksu ile yapılan çalışmalarda bazen elektriksel iletkenliğin çok düşük olması durumunda yüksek enerji gereksinimine ihtiyaç vardır. Bu nedenle elektriksel iletkenliği artırmak ve enerji gereksinimini düşürmek için suya destek elektrolitin eklenmesi bu proses için sıkça uygulanan bir yöntemdir. Bu durumda çözeltilere eklenen elektrolit türü ve konsantrasyonu elektrooksidasyon işleminin performansını belirleyen önemli parametrelerden birisidir. Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere hazırlanan stok MM boya çözeltisi saf su ile hazırlandığından çözeltinin elektriksel iletkenliği ( $\approx 40 \mu\text{s/cm}$ ) çok düşüktü. Bu nedenle, Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> anot kullanılarak MM boyasının elektrooksidasyonu üzerinde destek elektrolit türünün etkisi dört farklı destek elektrolitin (NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaNO<sub>3</sub>) 1.0 mM konsantrasyonu için araştırılmıştır.

1.0 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda, 50 mg L<sup>-1</sup> MM boya konsantrasyonu, 25 °C sıcaklıkta, doğal pH değerinde ( $\approx 5.0$ ) ve 400 rpm karıştırma hızında 30 dakika süre ile elde edilen sonuçlar Şekil 3'te gösterilmiştir.



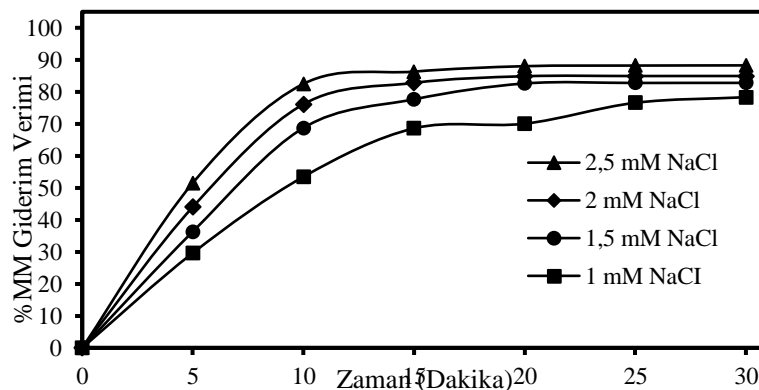
Şekil 3. Destek elektrolit türünün MM boyası giderimine etkisi

Organik kirleticilerin EOP'de yüksek giderim verimi ile uzaklaştırılmalarının kilit noktalarından biriside oksidasyon sırasında dolaylı olarak oluşan oksidasyon süreçlerinin gösterdiği rolün anlaşılmasıdır. Dolaylı oksidasyon, atık suda elektrolit bileşimi ve elektrot malzemelerine bağlı olarak üretilen •OH, •Cl, Cl<sub>2</sub>, HOCl, ClO<sup>-</sup>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, •SO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve peroksosülfatlar (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ve S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-2</sup>) gibi oksidantlar ile kirletici maddenin kimyasal reaksiyonla oksidasyonu olarak anlaşılabilir. Çünkü kirleticilerin oksidasyonunun elektrot yüzeyinden başlayarak elektrolite kadar devam eder. IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> veya bunların karışımları gibi metal oksit elektrotları veya Ti/Pt gibi aktif anotlar, organik kirleticilerin

yalnızca kısmi oksidasyonuna (elektrokimyasal dönüşüm) izin verir, çünkü oksijen oluşum reaksiyonları için iyi bir katalizördür. Bu durum kirlenici gideriminde dolaylı oksidasyonun daha baskın olmasına yol açabilir. Çalışmada kullanılan aktif anot olan Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> aktif klor türleri gibi diğer oksidan türlerinin elektro-jenerasyonu için etkilidir. Eklenen destek elektrolit türüne bağlı olarak iletkenlik 141,5-681,3  $\mu\text{s}/\text{cm}$  arasında değişirken MM boyası giderim verimleri grafikten görüleceği üzere; NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaNO<sub>3</sub> için sırasıyla %78.31, %70.47, % 61.76 ve %47.32 olarak bulunmuştur. MM boyası için en iyi giderim verimi NaCl ile sağlanmıştır. Birçok araştırma makalesinde ve özellikle boyarmaddelerin gideriminde NaCl'nin Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve diğer destek elektrolitlere göre üstünlük gösterdiği bulunmuştur (Sakalis ve ark., 2005; Rajkumar ve ark., 2007; Titchou ve ark., 2021). Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaNO<sub>3</sub> elektrolitleri NaCl ve KCl elektrolitleri kadar MM boya gideriminde etkin değildir. Bunun nedeni; inert elektrolit olan NaNO<sub>3</sub>'ün yapısında dolaylı oksidant meydana getirecek iyonlar olmaması (Wu ve ark., 2014) ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti ortamında ise boyanın dolaylı oksidasyonunu sağlayan oksidant olan SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ve S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-2</sup>'in üretildiği fakat SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>'nin •OH'nin miktarını zamanla tüketmesindedir (Zhuo ve ark., 2020). Aynı zamanda Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaNO<sub>3</sub> elektrolitlerinin kullanıldığı çalışmalarda elektrolitlerin yüzeylerinde çözünmeyen tabakaların oluşması nedeniyle elektrotların kirlenmesi/pasivasyonu sonucu elektrokimyasal oksidasyonun verimliliğinin düştüğü ve işletme maliyetlerinin arttığı bulunmuştur (Kawde ve ark., 2013; Ingelsson ve ark., 2020; Liu ve ark., 2021). NaCl destek elektrolit ile •OH'nin doğrudan oksidasyonuna ek olarak üretilen aktif klor türleri ile (•Cl, Cl<sub>2</sub>, HOCl ve ClO<sup>-</sup>) dolaylı oksidasyonun boyanın gideriminde etkin rol aldığı söylenebilir. Klorürün anodik oksidasyonundan üretilen aktif klor (örneğin; •Cl ve Cl<sub>2</sub>) oksit tabakası oluşumunun önlenmesini sağladığı, ohmik düşüşün azaltılmasına yardımcı olduğu ve sonuç olarak enerji tüketimi ve işletim maliyeti azalttığı bulunmuştur (Wang ve ark., 2016; Liu ve ark., 2021). NaCl ve KCl elektrolitlerinin kullanıldığı çalışmalarda verimler arasında çok büyük farklılıklar olmamasına rağmen, düşük maliyeti, teminin kolay olması ve nispeten yüksek çözünürlüğe sahip olmasından dolayı NaCl destek elektrolit olarak daha çok tercih edilmektedir (Kul ve ark., 2015).

### Destek elektrolit konsantrasyonu

Bu bölümde, destek elektrolit türünün belirlenmesi çalışmasında elde edilen en yüksek verim (%78.31) NaCl destek elektroliti ile sağlanmıştır. Destek elektrolit olarak NaCl seçildikten sonra, 1.0 mM, 1.5 mM, 2.0 mM ve 2.5 mM NaCl destek elektrolit konsantrasyonlarının MM boyasının EOP ile giderimini nasıl etkilediğini belirlemek için, 1.0 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğu, doğal pH ( $\approx 5.0$ ), 50 mg L<sup>-1</sup> MM boya konsantrasyonu, 25 °C sıcaklık ve 400 rpm karıştırma hızında yapılan kesikli çalışmalar gerçekleştirildi. 30 dakikalık reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak boya giderme %'sinin değişimi Şekil 4'de verilmiştir.



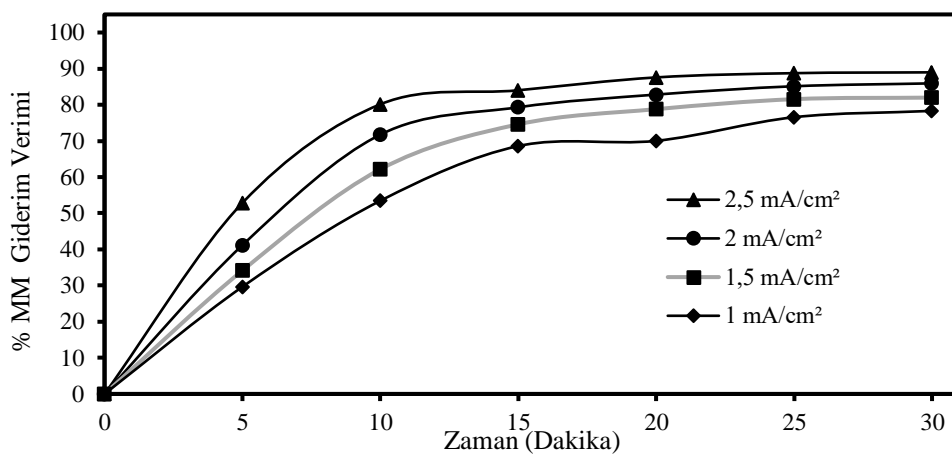
Şekil 4. Destek elektrolit konsantrasyonunun MM boyası giderimine etkisi



Grafik incelendiğinde; Destek elektrolit olarak NaCl seçildikten sonra destek elektrolitin konsantrasyonunun MM boya giderime etkisini belirlemek için yapılan çalışmalarda; NaCl konsantrasyonunun artışına bağlı olarak giderim veriminin arttığı grafikten net biçimde gözükmektedir. 1.0 mM, 1.5 mM, 2.0 mM ve 2.5 mM NaCl destek elektrolit konsantrasyonları için MM boya giderme verimi 30 dk sonunda sırasıyla %78.31, %82.79, %84.84 ve %88.25 olarak bulunmuştur. NaCl varlığında MM boyasının oksidasyonunda ki artış, dolaylı oksidasyonu gerçekleştiren oksidantların miktarında ki artışa ve anot yüzeyindeki doğrudan elektron transfer reaksiyonuna bağlanabilir (Zhuo ve ark., 2020). Elektrolit kuvvetinin artırılmasının reaksiyon ortamının iyonik iletkenliğini arttırdığı ve sonuç olarak çözelti direncini ve hücre voltajını azalttığı bulunmuştur. Ancak destek elektrolitin miktarının sürekli artırılması ile Cl<sup>-</sup> iyonu bir anot yüzeyinde doğrudan elektron transferi veya •OH'yi tüketerek oksitlenebilir ve aşırı miktarda Cl<sup>-</sup> anottaki aktif bölge için rekabet eder ve önemli miktarda •OH tüketimine neden olur. Dominguez ve ark. yüksek klorür iyonu içerikleri, büyük miktarlarda diğer klor türlerinin (ClO<sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) oluşumunu teşvik ettiğini ve bu türlerin •OH tüketimine neden olduğunu ve elektrokimyasal verimliliği sınırladığını belirtmişlerdir (Dominguez ve ark., 2018). Fazla Cl<sup>-</sup> iyonunun ana moleküllerinden daha toksik olabilen olası kalıcı organoklor ürünleri üretimine sebep olabilir ve bunların sudan uzaklaştırılması için UV gibi ek proseslere ihtiyaç duyulmaktadır (Wu ve ark., 2014).

### Akım yoğunluğunun etkisi

Anotun birim alanından geçen akım olarak ifade edilen akım yoğunluğu, oksidasyon reaksiyonlarında elektron transferini etkileyerek elektrokatalitik performansı kontrol eder ve atık sudaki MM boyasının elektrokatalitik olarak giderilmesi için uygun akım yoğunluğu kritik öneme sahiptir. Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> anot kullanılarak MM boyasının elektrooksidasyonu üzerine akım yoğunluğunun etkisi, 1.0 mA cm<sup>-2</sup>, 1.5 mA cm<sup>-2</sup>, 2.0 mA cm<sup>-2</sup> ve 2.5 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunlukları için 50 mg L<sup>-1</sup> MM boya konsantrasyonunda, 1.0 mM NaCl destekleyici elektrolit konsantrasyonunda, doğal pH değerinde (≈ 5.0), 25°C sıcaklıkta ve 400 rpm karıştırma hızında araştırıldı. 30 dakika süreyle ve elde edilen sonuçlar Şekil 5'de gösterilmiştir.



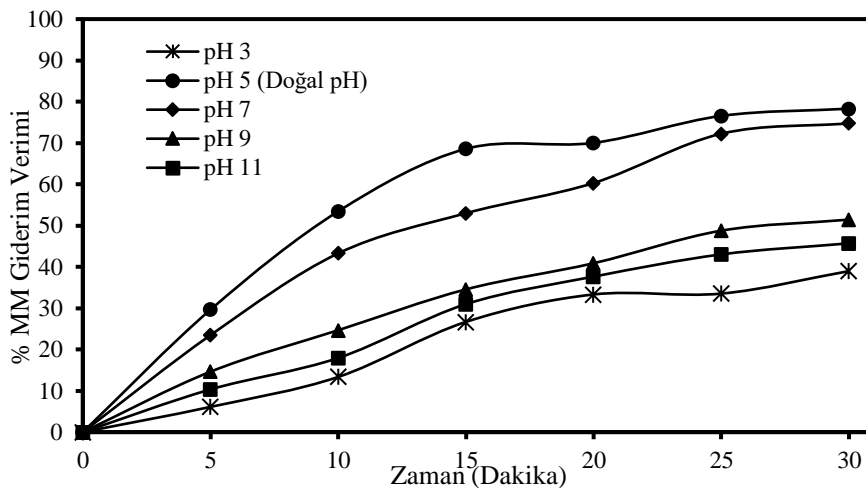
Şekil 5. Akım yoğunluğunun MM boyası giderimine etkisi

Uygulanan akım yoğunluğunda ki artışa bağlı olarak MM boyasının giderim veriminin önemli ölçüde arttığı bulunmuştur. MM boyasının giderim oranı, 1.0 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda 30 dakikalık elektrolizden sonra %78.31 olmuştur. Akım yoğunluğu 1.5 mA cm<sup>-2</sup>'ye yükseltildiğinde, MM boya giderim oranı %81,98'e yükselmiştir. Akım yoğunluğundaki daha fazla artış, MM boyasının giderim oranını arttırdı; örneğin, 2.0 mA cm<sup>-2</sup> için %85.93 ve 2.5 mA cm<sup>-2</sup> için %88.98 olarak

hesaplandı. Bu artışın nedeni; daha yüksek akım yoğunluğu, daha yüksek  $\bullet\text{OH}$  üretiminin olması ve daha yüksek akım yoğunluğu, doğrudan oksidasyon yoluyla MM boya molekülünden anota elektron transferini hızlandırmasıdır. Elektrokimyasal oksidasyonda, elektron transferi ve oksitleyici türlerin ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{O}_3$  veya aktif klor) üretimi, uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olduğu yapılan çalışmalarda bulunmuştur (Niu ve ark., 2013). Elektrokimyasal oksidasyon sırasında artan akım yoğunluğunun, anot yüzeyinde oluşan muhtemelen kirleticilerin dolaylı oksidasyonundan sorumlu olan aktif klor türlerinin oluşumunu arttırdığı bulunmuştur (Rajkumar ve ark., 2007; Dominguez ve ark., 2018). Ancak, akım yoğunluğunun oksitleyici türlerin miktarını, parazit reaksiyonlarını, enerji tüketimini ve % MM boya giderimini doğrudan etkilediği için optimize edilmelidir. Örneğin; Endüstriyel uygulamada, organiklerin elektrokimyasal oksidasyonu için yüksek akım yoğunluğu nadiren kullanılır. Bunun sebebi olarak; (i) akım yoğunluğunu artırarak giderme veriminin artırılması, zaten yüksek bir seviyede olan giderme oranında ki artış nispeten düşük olması, (ii) Oksijen oluşum reaksiyonları gibi yan reaksiyonlar  $\bullet\text{OH}$ 'leri tüketmesi ve kirleticilerin elektrokimyasal oksidasyonu ile rekabet etmesi ve (iii) yüksek akım yoğunluğunda çözeltinin sıcaklığı önemli ölçüde arttığı için ekstra enerji tüketilmesidir (Wu ve ark., 2014; Periyasamy ve Muthuchamy, 2018). Proses kinetik bakış açısından, akım yoğunluğu yüksek olduğunda kirleticilerin oksidasyonu kütle transferini sınırlayan reaksiyon olabilir ve sadece destekleyici elektrolitten kaynaklanan oksidantların hızını artırarak daha iyi kirletici giderimi sağlanabilir (Scialdone ve ark., 2009; Rodríguez ve ark., 2013).

#### Atıksuyun başlangıç pH'sının etkisi

Çözelti pH'sı elektrokimyasal prosesin performansını etkileyen önemli kontrol parametresidir. Elektrokimyasal oksidasyon prosesi ile pH'nın MM boyasının giderimi üzerindeki etkisi, pH 3.0, doğal pH ( $\approx$  5.0), 7.0, 9.0 ve 11.0 değerlerinde incelenmiştir. Deneysel 1.0 mM NaCl destek elektrolit konsantrasyonu, 1.0 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğu, 50 mg L<sup>-1</sup> MM boya konsantrasyonu, 25 °C sıcaklıkta ve 400 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. 30 dakika sonra değişik zamanlarda alınan numuneler MM boya giderme verimliliği açısından analiz edilmiştir. Gözlenen sonuçlar Şekil 6'da sunulmuştur.



Şekil 6. Atıksuyun başlangıç pH'sının MM boyası giderimine etkisi

pH 3.0, doğal pH ( $\approx$  5.0), 7.0, 9.0 ve 11.0 değerleri için giderim verimi sırasıyla %38.98, %78.31, %74.75, %51.44 ve %45.70 olarak bulunmuştur. En iyi MM boya giderimi doğal pH ( $\approx$  5.0) değerinde elde edilmiştir. Aynı reaksiyon süresinde, pH'nın artmasıyla giderim veriminin düştüğü açıktır. Doğal pH'da çalışmanın avantajı pH ayarlaması için ek kimyasal kullanımına ihtiyaç duyulmamasından dolayı sistem işletme maliyetinin daha uygun olmasını sağlamıştır. Bazı

araştırmacılar, elektrokimyasal bozunma yönteminin asidik ortamda daha etkili olduğuna dikkat çekmiştir. Fakat bozunma süreci üzerindeki pH etkisinin kullanılan destekleyici elektrolitin doğasına ve çalışılan organik bileşiklere bağlı olduğunun altı çizilmelidir (Mamián ve ark., 2009). Bu sonuçlar, birçok araştırmacının çalışmalarında belirttiği gibi, EOP işleminin asidik koşullar altında renk ve organik giderim için daha iyi performans gösterdiğini göstermiştir. Bunun nedeni, EOP işlemi sırasında asidik pH değerlerinde •OH radikalleri ve kloro aktif türler (Cl<sub>2</sub>, HOCl ve ClO<sup>-</sup>) oluşumu olabilir. Elektrooksidasyon prosesinde giderimi etkileyen aktif klor türlerinin baskın olduğu pH değerleri farklıdır. Bu türlerin baskınlığı, çözelti pH'sının bir fonksiyonudur: sırasıyla Cl<sub>2</sub> (E° = 1.36 V/SHE) pH <3.0, hipokloröz asit (HClO) pH= 3.0-8.0 aralığında ve hipoklorit iyonu (ClO<sup>-</sup>) pH>8.0 değerinde daha baskındır (Moreira ve ark., 2017; Zhang ve ark., 2018). Hipokloröz asitin (E° = 1.482 V/SHE) standart indirgeme potansiyeli hipoklorit iyonundan (E° = 0.841 V/SHE) daha büyük olduğundan (Martínez-Huitle ve Brillas, 2009; Song ve ark., 2010), asidik koşullarda klorür iyonu varlığında elektrokimyasal işlemlerle elde edilen oksidasyon sonuçları genellikle alkali koşullarda olduğundan daha iyidir. Bununla birlikte, atıksuyun başlangıç pH 3.0 olan çözeltide, MM boyasının giderim verimi artmamış aksine azalmıştır. Yüksek asitli bir ortamda, MM veya ara ürünler büyük miktarlarda anota tutunarak çözünmeyen bir tabaka oluşturarak pasivasyona neden olabilir. MM boyası düşük pH'da iyonlaşmaz, dolayısıyla elektromigrasyon kütle transferini zayıflatır. Buda çok düşük pH değerinde giderimin düşük olmasının nedenidir.

## SONUÇ

Sentetik hazırlanmış atıksudan MM boyasının Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> anot kullanılarak EOP ile arıtılmasında proses değişkenlerden atıksu başlangıç pH, akım yoğunluğu, destek elektrolit türü ve destek elektrolit konsantrasyonunun arıtım verimliliğine olan etkisi araştırılmıştır. Destek elektrolit türünün etkisinin araştırıldığı çalışmalarda diğer proses değişkenlerinin sabit tutularak aynı konsantrasyonda (1.0 mM) farklı destek elektrolit ilavesinin MM boya giderim verimini artırdığı ve en etkili destek elektrolitin NaCl olduğu belirlenmesinde sonra konsantrasyon çalışmasında ise 2.0 ve 2.5 mM NaCl'nın giderim verimlerinin sırasıyla %84.94 ve %88.25'e kadar yükselttiği görülmüştür. 2.0 mM'den fazla destek elektrolit ilavesinin arıtma veriminde yaklaşık %3'lük bir artışla önemli ölçüde etkilemediği belirlenmiştir. Akım yoğunluğunun MM boya gideriminde etkisi çalışmalarında, artan akım yoğunluğunun boya giderime etkinliğini artırdığı tespit edilmiştir. 1.0 mM NaCl elektrolit konsantrasyonu, 50 mg L<sup>-1</sup> MM boya konsantrasyonu, 25 °C sıcaklıkta ve 400 rpm karıştırma hızında akım yoğunluğunun 1.0 mA cm<sup>-2</sup>'den 2.0 mA cm<sup>-2</sup>'ye çıkarıldığında giderim verimi %78.31'den %88.98'e kadar çıktığı bulunmuştur. Elektrooksidasyon prosesinde dolaylı oksidasyonu etkileyen en önemli parametre olarak ifade edilen atıksuyun başlangıç pH değeri incelendiğinde ise en yüksek verimin doğal pH değerinde (≈ 5.0) yapılan çalışmalarda elde edildiği ve çok düşük (pH 3.0) veya çok yüksek (pH 11.0) pH değerlerinde ise giderimin diğer çalışmalara nazaran düşük olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda artan pH'ya bağlı olarak gideriminde azaldığı bulunmuştur. Giderim verimlilikleri pH 3.0, doğal pH (≈ 5.0), 7.0, 9.0 ve 11.0 değerleri için giderim verimi sırasıyla %38.98, %78.31, %74.75, %51.44 ve %45.70 olarak bulunmuştur.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.



**KAYNAKLAR**

- Ahmed DN, Najji LA, Faisal AAH., Al-Ansari N, Naushad M, 2020. Waste foundry sand/MgFe-layered double hydroxides composite material for efficient removal of Congo red dye from aqueous solution. *Scientific Reports*, 10(1): 1–12.
- Ali H, 2010. Biodegradation of synthetic dyes—a review. *Water, Air, ve Soil Pollution*, 213(1): 251–273.
- Alver E, Metin AÜ, Brouers F, 2020. Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154: 104–113.
- Arora S, 2014. Textile dyes: it's impact on environment and its treatment. *Journal of Bioremediation ve Biodegradation*, 5(3): 1.
- Chankhanittha T, Nanan S, 2021. Visible-light-driven photocatalytic degradation of ofloxacin (OFL) antibiotic and Rhodamine B (RhB) dye by solvothermally grown ZnO/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> heterojunction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 582: 412–427.
- Dominguez CM, Oturan N, Romero A, Santos A, Oturan MA, 2018. Lindane degradation by electrooxidation process: effect of electrode materials on oxidation and mineralization kinetics. *Water Research*, 135: 220–230.
- Dotto J, Fagundes-Klen MR, Veit MT, Palacio SM, Bergamasco R, 2019. Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 208: 656–665.
- Fil BA, Özmetin C, Korkmaz M, 2012. Cationic dye (methylene blue) removal from aqueous solution by montmorillonite.
- Fu F, Wang Q, Tang B, 2010. Effective degradation of CI Acid Red 73 by advanced Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1–3): 17–22.
- Gharibian S, Hazrati H, Rostamizadeh M, 2020. Continuous electrooxidation of Methylene Blue in filter press electrochemical flowcell: CFD simulation and RTD validation. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 150: 107880.
- Hu Z, Guo C, Wang P, Guo R, Liu X, Tian Y, 2022. Electrochemical degradation of methylene blue by Pb modified porous SnO<sub>2</sub> anode. *Chemosphere*, 305: 135447.
- Ingelsson M, Yasri N, Roberts EPL, 2020. Electrode passivation, faradaic efficiency, and performance enhancement strategies in electrocoagulation—a review. *Water Research*, 187: 116433.
- İrdemez Ş, Özyay G, Torun FE, Kul S, Bingül Z, 2022. Comparison of Bomaplex Blue CR-L Removal by Adsorption Using Raw and Activated Pumpkin Seed Shells. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 29(2): 199–216.
- Jawad NH, Najim ST, 2018. Removal of Methylene Blue by Direct Electrochemical Oxidation Method Using a Graphite Anode. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 454: 012023.
- Kawde AN, Morsy MA, Odewunmi N, Mahfouz W, 2013. From Electrode Surface Fouling to Sensitive Electroanalytical Determination of Phenols. *Electroanalysis*, 25(6):1547–1555.
- Kornaros M, Lyberatos G, 2006. Biological treatment of wastewaters from a dye manufacturing company using a trickling filter. *Journal of Hazardous Materials*, 136(1): 95–102.
- Kul S, Boncukcuoglu R, Yilmaz, AE, Fil BA, 2015. Treatment of Olive Mill Wastewater with Electro-Oxidation Method. *Journal of the Electrochemical Society*, 162(8): 41–47.
- Liu X, You S, Ma F, Zhou H, 2021. Characterization of electrode fouling during electrochemical oxidation of phenolic pollutant. *Frontiers of Environmental Science ve Engineering*, 15(4): 1–10.
- Mamián M, Torres W, Larmat FE, 2009. Electrochemical degradation of atrazine in aqueous solution at a platinum electrode. *Port Electrochim Acta*, 27(3): 371–379.
- Martínez-Huitle CA, Brillas, E, 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87(3–4): 105–145.
- Moreira FC, Boaventura RAR, Brillas E, Vilar VJP, 2017. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202: 217–261.
- Niu J, Bao Y, Li Y, Chai Z, 2013. Electrochemical mineralization of pentachlorophenol (PCP) by Ti/SnO<sub>2</sub>–Sb electrodes. *Chemosphere*, 92(11): 1571–1577.
- Pavithra KG, Jaikumar V, 2019. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 75: 1–19.
- Periyasamy S, Muthuchamy M, 2018. Electrochemical oxidation of paracetamol in water by graphite anode: Effect of pH, electrolyte concentration and current density. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6): 7358–7367.
- Piaskowski K, Świdarska-Dąbrowska R, Zarzycki PK, 2018. Dye Removal from Water and Wastewater Using Various Physical, Chemical, and Biological Processes. *Journal of AOAC International*, 101(5): 1371–1384.

- Pinto C, Fernandes A, Lopes A, Nunes MJ, Baía A, Ciriaco L, Pacheco MJ, 2022. Reuse of Textile Dyeing Wastewater Treated by Electrooxidation. *Water*, 14(7): 1084.
- Qiu J, Feng Y, Zhang X, Jia M, Yao J, 2017. Acid-promoted synthesis of UiO-66 for highly selective adsorption of anionic dyes: Adsorption performance and mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science*, 499: 151–158.
- Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A, 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3): 70–80.
- Rajkumar D, Song BJ, Kim JG, 2007. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. *Dyes and Pigments*, 72(1): 1–7.
- Rodríguez FA, Mateo MN, Aceves JM, Rivero EP, González I. 2013. Electrochemical oxidation of bio-refractory dye in a simulated textile industry effluent using DSA electrodes in a filter-press type FM01-LC reactor. *Environmental Technology*, 34(5): 573–583.
- Saaidia S, Delimi R, Benredjem Z, Mehellou A, Djemel A, Barbari K, 2017. Use of a PbO<sub>2</sub> electrode of a lead-acid battery for the electrochemical degradation of methylene blue. *Separation Science and Technology*, 52(9): 1602–1614.
- Sakalis A, Mpoulmpasakos K, Nickel U, Fytianos K, Voulgaropoulos A, 2005. Evaluation of a novel electrochemical pilot plant process for azo dyes removal from textile wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 111(1): 63–70.
- Sala M., López-Grimau V, Gutiérrez-Bouzán C, 2014. Photo-electrochemical treatment of reactive dyes in wastewater and reuse of the effluent: Method optimization. *Materials*, 7(11): 7349–7365.
- Särkkä H, Bhatnagar A, Sillanpää M. 2015. Recent developments of electro-oxidation in water treatment — A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 754: 46–56.
- Scialdone O, Randazzo S, Galia A, Silvestri G, 2009. Electrochemical oxidation of organics in water: Role of operative parameters in the absence and in the presence of NaCl. *Water Research*, 43(8): 2260–2272.
- Shahnaz T, Bedadeep D, Narayanasamy S, 2022. Investigation of the adsorptive removal of methylene blue using modified nanocellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 200: 162–171.
- Skiba M, Vorobyova V, Kovalenko I, Makarshenko N, 2020. Synthesis silver nanoparticles and its application for wastewater treatment: catalytic and photocatalytic degradation methylene blue. *Water and Water Purification Technologies and Technical News*, 27: 2
- Song S, Fan J, He Z, Zhan L, Liu Z, Chen J, Xu X, 2010. Electrochemical degradation of azo dye CI Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/PbO<sub>2</sub> electrodes. *Electrochimica Acta*, 55(11): 3606–3613.
- Sözüdoğru O, Fil BA, Boncukcuoğlu R, Aladağ E, Kul S, 2016. Adsorptive removal of cationic (BY2) dye from aqueous solutions onto Turkish clay: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. *Particulate Science and Technology*, 34(1): 103–111.
- Titchou FE, Zazou H, Afanga H, Gaayda JEI, Ait Akbour R, Nidheesh PV, Hamdani M, 2021. An overview on the elimination of organic contaminants from aqueous systems using electrochemical advanced oxidation processes. *Journal of Water Process Engineering*, 41: 102040.
- Wang Y, Lin H, Jin F, Niu J, Zhao J, Bi Y, Li Y, 2016. Electrocoagulation mechanism of perfluorooctanoate (PFOA) on a zinc anode: Influence of cathodes and anions. *Science of The Total Environment*, 557: 542–550.
- Wiratini NM, Triyono T, Trisunaryanti W, Kuncaka A, 2021. Graphite/NiO/Ni Electrode for Electro-oxidation of the Remazol Black 5 Dye. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering ve Catalysis*, 16(4): 847.
- Wu W, Huang ZH, Lim TT, 2014. Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water. *Applied Catalysis A: General*, 480: 58–78.
- Yang K, Liu Y, Qiao J, 2017. Electrodeposition preparation of Ce-doped Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb electrodes by using selected addition agents for efficient electrocatalytic oxidation of methylene blue in water. *Separation and Purification Technology*, 189: 459–466.
- Yao Y, Chen Q, Zhou J, 2022. Influence of typical electrolytes on electrooxidation of bio-refractory reactive dye. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(3): 1799–1810.
- Yuan S, Li X, Zhu J, Zhang G, Van Puyvelde P, Van der Bruggen B, 2019. Covalent organic frameworks for membrane separation. *Chemical Society Reviews*, 48(10): 2665–2681.
- Zhang Q, Huang W, Hong J, Chen BY, 2018. Deciphering acetaminophen electrical catalytic degradation using single-form S doped graphene/Pt/TiO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 343: 662–675.
- Zhuo Q, Wang J, Niu J, Yang B, Yang Y, 2020. Electrochemical oxidation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) substitute by modified boron doped diamond (BDD) anodes. *Chemical Engineering Journal*, 379: 122280.