

Tetrasiklin Giderimi için Elektrokimyasal Oksidasyon Yöntemi

Muhammed Arslantaş¹, Ömür Gökkuş^{*1}

*¹ Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği, KAYSERİ

(Alınış / Received: 06.03.2023, Kabul / Accepted: 10.04.2023, Online Yayınlanma / Published Online: 02.05.2023)

Anahtar Kelimeler

Tetrasiklin, Titanyum Anot,
Paslanmaz Çelik,
Elektrooksidasyon,
Farmasotik

Öz: Bu çalışmada dünya genelinde yaygın olarak kullanılan antibiyotik tetrasiklin etken maddesinin doğrudan elektrooksidasyon yöntemlerinden birisi olan anodik oksidasyon prosesi ile giderimi amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalar esnasında titanyum anot ve paslanmaz çelik katot elektrot konfigürasyonu ile 60 dakikalık elektroliz esnasında tetrasiklin giderimi araştırılmıştır. Çalışmada elektrokimyasal proses performansını etkileyen pH, akım şiddeti, destek elektrolit konsantrasyonu ve ilaç etken madde konsantrasyonu gibi temel işletme parametrelerinin optimum düzeyleri tespit edilmiştir. Ayrıca optimum işletme koşullarında prosese ait kinetik parametreler incelenerek yalancı birinci derece reaksiyon hız sabitleri belirlenmiştir. Buna göre titanyum anot kullanılarak yürütülen deneysel çalışmalarda optimum işletme koşulları pH, akım şiddeti, destek elektrolit konsantrasyonu ve tetrasiklin başlangıç konsantrasyonu sırasıyla pH 3, 100 mA, 10 mM Na₂SO₄ ve 10 mg/L tetrasiklin konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Belirtilen bu çalışma koşullarında %55,35 tetrasiklin giderimine ulaşılmıştır. Diğer taraftan 20 – 120 mA akım şiddetleri için reaksiyon hız sabitleri incelendiğinde ise 100 mA akım şiddeti değerinde en yüksek reaksiyon hız sabiti değerine ($k=0,0148 \text{ dak}^{-1}$) ulaşıldığı görülmüştür. Optimum işletme koşullarında toplam organik karbon (TOK) giderimi incelendiğinde ise %25,8 TOK giderimine ulaşılabilirdiği görülmüştür. Deneysel çalışmalar esnasında incelenen diğer bir parametre ise sistem enerji tüketimleridir. Bu bağlamda 10 mg L⁻¹ tetrasiklin konsantrasyonu için anodik oksidasyon prosesi uygulandığında 120 mA'lık akım şiddetinde 46,80 kWh/m³ lük bir enerji tüketimi söz konusudur. Ancak prosesin optimum giderim sağladığı 100 mA akım şiddeti için 43,20 kWh/m³ lük bir enerji gereksinimi duyulmaktadır. Anodik oksidasyon prosesi ile tetrasiklin giderimi için yapılan çalışmalar neticesinde belirlenen koşullarda toksisite testleri de yapılmış olup, deneysel çalışmalarda kullanılan tetrasiklin konsantrasyonu için herhangi bir toksisite bulgusuna rastlanmamıştır.

Electrochemical Oxidation Method for Tetracycline Removal

Keywords

Tetracycline, Titanium
Anode, Stainless Steel,
Electrooxidation,
Pharmaceutic

Abstract: In this study, it was aimed to remove the antibiotic tetracycline, which is widely used around the world, by the anodic oxidation process, which is one of the direct electrooxidation methods. During the experimental studies, tetracycline removal was investigated during 60 min electrolysis with titanium anode and stainless-steel cathode electrode configuration. In the study, the optimum levels of the basic operating parameters such as pH, applied current, background electrolyte concentration, and initial drug concentration, which affect the electrochemical process performance, were determined. In addition, pseudo-first-order reaction rate constants were determined by examining the kinetic parameters of the process at optimum operating conditions. Accordingly, in the experimental studies performed with titanium anode, the optimum operating conditions were determined as pH, applied current, background electrolyte concentration and initial

tetracycline concentration of 3, 100 mA, 10 mM Na₂SO₄, and 10 mg L⁻¹, respectively. At these experimental conditions, 55.35% tetracycline removal was attained. On the other hand, when the reaction rate constants were examined at the applied current of 20 – 120 mA, it was seen that the highest reaction rate constant value ($k=0.0148 \text{ min}^{-1}$) was reached at the applied current of 100 mA. When the total organic carbon (TOC) removal is analyzed at optimum operating conditions, 25.8% TOC removal was attained. Another parameter examined during the experimental studies is electrical energy consumption. In this context, when the anodic oxidation process is applied for initial tetracycline concentration of 10 mg L⁻¹, the electrical energy consumption of the process was calculated as 46.80 kWh/m³ at an applied current of 120 mA. However, the energy consumption of 43.20 kWh/m³ is calculated at the applied current of 100 mA as the optimum current value. Toxicity tests were also carried out at the optimum conditions and no toxicity findings were found for the tetracycline concentration used in the experimental studies.

*İlgili Yazar, email: omurgokkus@erciyes.edu.tr

1. Giriş

Sudaki antibiyotikler biyolojik etkileri ve çevre ve insan sağlığı için potansiyel riskleri nedeniyle gün geçtikçe artan ilgi görmektedir [1-3]. Tetrasiklin, insan sağlığı üzerinde önemli etkileri olan en yaygın kullanılan antibiyotiklerden biridir ve bu nedenle uzaklaştırılması için uygun yaklaşımlara ihtiyaç duyar [4-6]. Çeşitli antibiyotikler arasında tetrasiklin, büyük terapötik değerleri nedeniyle insan hastalıklarının tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [7]. Tetrasiklin genellikle hayvanlarda ve insan vücudunda zayıf ayrışması nedeniyle sindirim sisteminde herhangi bir değişime uğramaksızın çevreye deşarj edilmektedir. Bu nedenle, çevresel ortamda en çok rastlanılan ilaç kalıntı maddelerden birisidir. Atıksularda, tetrasiklin konsantrasyonunun ortalama 2,2 mg/L değerlerine ulaştığı ve su ortamlarında dikkatle incelenmesi gereken kirleticilerden birisi olduğu düşünülmektedir [8]. Buna ek olarak, yeraltı suyu ve yüzey suyunda (0,1-4,5 mg / L) yüksek konsantrasyonlarda tetrasiklin varlığı çeşitli literatür çalışmalarında da rapor edilmektedir [9].

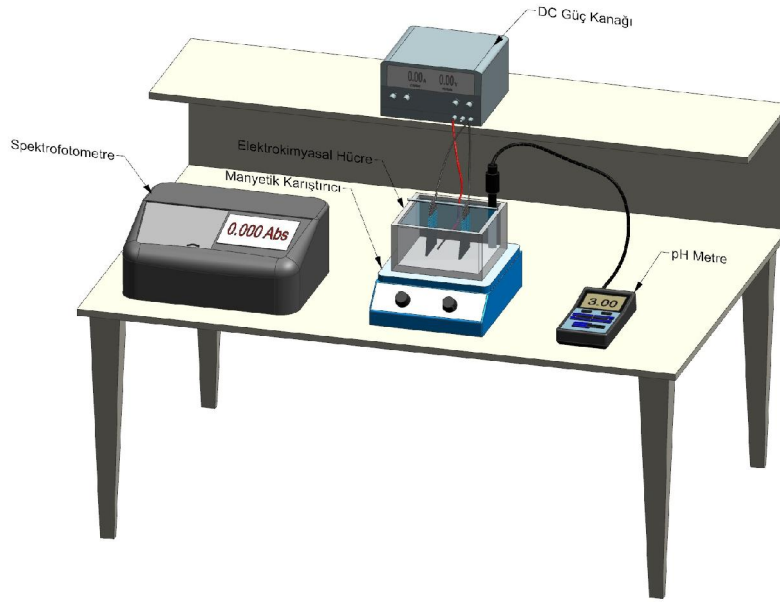
Biyolojik prosesler de dâhil olmak üzere atıksudan tetrasiklin giderimi için çeşitli arıtma yöntemlerinin performans değerlendirmesi birçok araştırmacı tarafından yapılmıştır [10]. Atıksulardan tetrasiklin giderimi için biyolojik işlemler, koagülasyon flokülasyon, adsorpsiyon, ozonlama, fotokataliz ve fotoelektrokataliz dâhil olmak üzere çeşitli teknikler detaylı bir şekilde araştırılmıştır [11]. Biyolojik arıtma, koagülasyon ve flokülasyon ve adsorpsiyon prosesleri gibi konvansiyonel yöntemler tetrasiklin giderimi için özel olarak tasarlanmadıkları için etkili bir giderim performansı sağlayamamaktadırlar [10, 12, 13]. Ozonlama, yüksek oksidasyon kapasitesi nedeniyle atıksulardan tetrasiklin giderimi için etkili bir yöntemdir, ancak toplam organik karbonun (TOK) giderim verimi yetersiz kalmaktadır. Bunun sebebi ise ozonlama yönteminin tipik olarak organik bileşikler kısa zincirli karboksilik asitlere indirgeyerek, tamamen CO₂ ve H₂O'ya dönüştürememesi ile açıklanabilir [14, 15]. Fotokataliz ve fotoelektrokataliz yöntemleri ile oldukça yüksek tetrasiklin ve TOK uzaklaştırma verimleri elde edilebilmektedir, ancak söz konusu proseslerin nispeten yüksek maliyetleri, büyük ölçekli uygulamalar için kullanımlarını sınırlandırabilmektedir [11, 16, 17]. Bu nedenle, atıksu arıtma tesislerinin atıksularından tetrasiklin giderimi için daha verimli süreçler geliştirmesi gerekmektedir. Son yıllarda, elektrokimyasal ileri oksidasyon proseslerinin (EAOP) güçlü oksitleme kabiliyeti, basit işletim koşulları ve çevresel uyumluluklarından dolayı tetrasiklin giderimi için umut verici bir arıtım yöntemi olduğu rapor edilmektedir. EAOP'lerin arıtım verimliliği büyük ölçüde kullanılan anot malzemesinin türüne ve kararlılığına bağlıdır. Konu ile ilgili mevcut literatür çalışmaları incelendiğinde elektrokimyasal yöntemlerle tetrasiklin giderimi için Ti / RuO₂, Ti / RuO₂-IrO₂ ve bor katkılı elmas (BDD) elektrot gibi çeşitli elektrot malzemelerin oldukça başarılı giderim sonuçları sağladıkları görülmektedir. Ti / RuO₂ ve Ti / RuO₂-IrO₂ anotların, sulu çözeltilerden yüksek verimlilikte (>%90) tetrasiklin giderebildikleri rapor edilmektedir, ancak KOİ ve TOK gideriminde yeterli ölçüde giderim sağlayamadıkları (<%30) bilinmektedir. BDD daha iyi bir elektrokimyasal anot malzemedir, çünkü tetrasiklin ve parçalanma sürecinde ortaya çıkan ara ürünleri neredeyse tamamen mineralize edebilmekte ve sonuç olarak yüksek oranda konsantrasyon (>%95), KOİ (%93) ve TOK (%87) giderim verimlilikleri sağlayabilmektedir [4, 5, 18, 19]. Konu ile ilgili literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde elektrokimyasal oksidasyon yöntemi kullanılarak Ti₄O₇ anodunun tetrasiklin giderim verimini ve proses performansı üzerinde etkili işletimsel koşulları inceleyen oldukça az sayıda çalışma bulunduğu anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, anodik oksidasyon prosesi ile tetrasiklin giderimi çalışmalarında toksisite gideriminin araştırılması ise arıtım süreci sonrasında sucul canlılar üzerinde tam mineralize olmamış ilaç etken madde kalıntılarının ne oranda olumsuz etki yaratacağı konu ile ilgili farklı bir sorunun cevabı olacaktır. Bu nedenle, tetrasiklin mineralizasyonu, parçalanma sürecinde oluşan diğer organik kirleticilerin (ara ürünlerin) toksisitesini değerlendirilebilmesi için daha fazla çalışma yapılmasına ihtiyaç bulunmaktadır [20, 21].

Önceki yıllarda yapılan bazı çalışmalarda, atıksu toksisitesini önemli ölçüde değiştiren ozonlama ve fotokataliz sonrasında tetrasiklin için mineralizasyon ara ürünleri rapor edilmiştir. Ancak, tetrasiklin için elektrokimyasal oksidasyon yoluyla tam mineralizasyon sağlanamadığı ve ara ürünlerden kaynaklanan toksisite değişim mekanizmasının belirsizliğini koruduğu belirtilmektedir. Tetrasiklin giderimi için elektrokimyasal oksidasyon mineralizasyon ürünlerine ilişkin daha derin araştırmalar, toksisiteden sorumlu ara bileşiklerin daha kapsamlı bir şekilde anlaşılmasını sağlayabilir ve tetrasiklin içeren atıksular için elektrokimyasal oksidasyon yöntemlerinin seçimi konusunda fayda sağlayabilir [22-25].

Bu çalışmada Tetrasiklin anodik oksidasyon prosesi üzerinde etkili işletimsel faktörler (uygulanan akım şiddeti, elektrotlar arası mesafe ve başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu) için optimum koşullar araştırılmış ve çeşitli kinetik değerlendirmeler yapılmıştır. Ayrıca, mineralizasyon sonrasında atıksuyun toksisite değerlendirmesi de çalışma kapsamında gerçekleştirilmiştir.

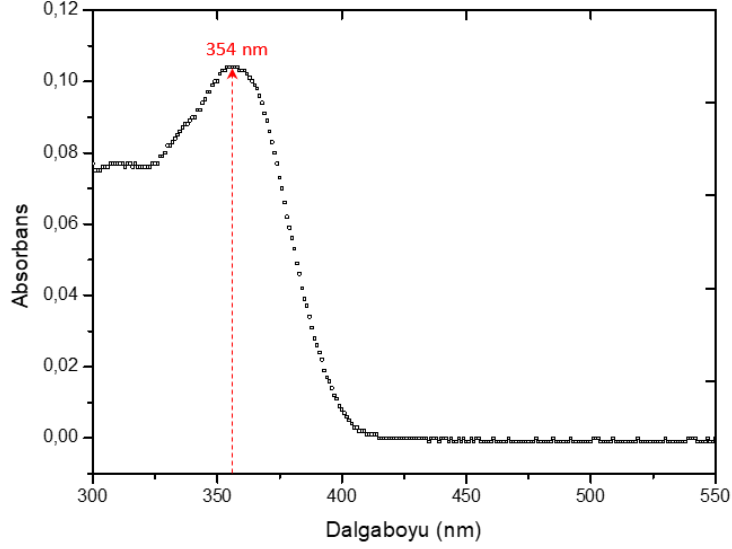
2. Materyal ve Metot

Çalışma kapsamında anodik oksidasyon prosesi ile tetrasiklin giderimi için yürütülen deneyler 60 dakikalık elektroliz sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunun elektroliz süresine bağlı olarak azalışını değerlendirmek üzere her 10 dakikada bir elektrokimyasal hücreden örnekler alınarak absorbands ölçümleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda efektif hacmi 250 mL olan bir elektrokimyasal hücre kullanılmış olup periyodik olarak 2,5 mL numuneler reaktörden alınarak ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan elektrokimyasal hücreye ait şematik diyagram Şekil 2.1'de verilmektedir. Deneysel çalışmalarda anodik oksidasyon prosesinin tetrasiklin giderimindeki verimliliğini değerlendirebilmek amacıyla işletimsel parametrelerin aralık değerleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla çeşitli ön denemeler gerçekleştirilerek pH, akım şiddeti, elektroliz süresi, tetrasiklin konsantrasyonu gibi parametreler için çalışma aralıkları belirlenmiştir.



Şekil 2.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan deney düzeneğine ait şematik diyagram.

Tetrasiklin konsantrasyonunun zamana bağlı azalışını inceleyebilmek için spektrofotometrik analizler yapılmış olup, öncelikle tetrasiklin için 300-700 nm aralığında bir absorbands taraması gerçekleştirilmiştir. 100 mg/L tetrasiklin konsantrasyonu için yürütülen absorbands taraması sonucu Şekil 2.2'de verilmektedir. Spektrum taraması ile numunelerin analizinde kullanılacak dalga boyu değeri 354 nm olarak tayin edilmiştir.



Şekil 2.2. Tetrasiklin için maksimum absorbans taraması sonuçları

2.1. Elektrokimyasal Sistem

Deneylerde kullanılan dikdörtgen şeklinde bölünmemiş hücre (undivided cell) pleksiglass maddeden yapılmış olup 12,5 x 7,5 x 6 cm boyutlarına sahiptir. Deneyde anot malzeme olarak, 10 x 7 x 5 cm boyutlarında titanyum levha ve katot malzeme olarak aynı boyutlarda SS-316L malzemeden yapılmış paslanmaz çelik levha tercih edilmiştir. Elektrotlar, GW Instek 3606 marka dijital bir güç kaynağına bağlanmış ve sabit akım koşullarında kullanılmıştır. Anodik oksidasyon ile tetrasiklin giderimi çalışmalarında ihtiyaç duyulan elektrolitik iletkenlik, stok konsantrasyonu 2M Na₂SO₄ olan farklı konsantrasyonlarda seyreltilmiş destek elektrolit ilaveleri ile sağlanmıştır. Anodik oksidasyon çalışmalarına ait ön denemelerde düşük akım şiddetleri uygulandığı için önemli bir ısı artışı gözlemlenmemiştir. Reaktör ortamında anodik oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi için tetrasiklin çözeltisinin doğal pH değeri (pH 6,4) elektroliz işlemi öncesinde 0,1N H₂SO₄ veya 0,1N NaOH çözeltileri kullanılarak asidik şartlara ayarlanmıştır. Elektroliz işlemleri esnasında oluşan reaktiflerin çözelti ortamında homojen dağılımının gerçekleşebilmesi için IKA C-MAG HS7 manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 200 dev/dak karıştırma hızında sürekli karıştırılmıştır. Elektrokimyasal reaktör ortamının pH, iletkenlik, sıcaklık değerleri Hach-Lange HQ40D bir multiparametre ölçer kullanılarak ölçülmüştür. Elektrokimyasal oksidasyon deney düzeneği Şekil 2.3’de verilmektedir.



Şekil 2.3. Elektrokimyasal deneysel düzeneğine ait genel görünüm

Tetrasiklin giderimi için absorbans ölçümleri Hach-Lange DR 6000 marka bir spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda ayrıca tetrasiklin çözeltisinin karakterizasyonu amacıyla elektroliz

öncesi ham sentetik çözeltinin toplam organik karbon (TOK) değerleri de analiz edilmiştir. TOK analizleri için Kayseri Su ve Kanalizasyon İdaresi (KASKİ) laboratuvarlarında Shimadzu TOC-L marka bir TOK analizörü kullanılarak yüksek sıcaklıkta yakma “High-Temperature Combustion” metoduna [26] göre 720 °C fırın sıcaklığı ve yüksek saflıkta kuru hava kullanılarak yapılmıştır.

2.3. Kullanılan Kimyasallar

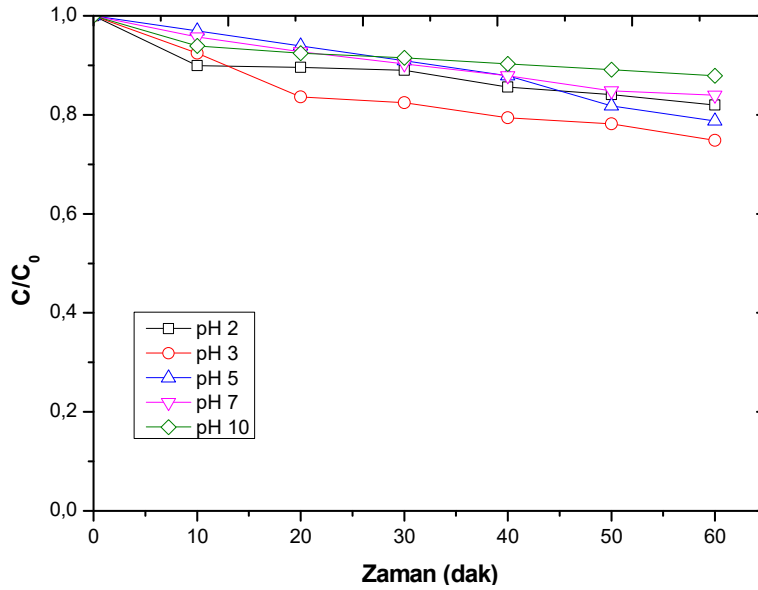
Deneysel çalışmalarda pH ayarlamak amacıyla 0,1N H₂SO₄ veya 0,1N NaOH kullanılmış olup, bu çözeltileri hazırlamak için sülfürik asit ve sodyum hidroksit (Merck %97) kullanılmıştır. Anodik oksidasyon denemelerinde sodyum sülfat (Merck %99) destek elektrolit olarak kullanılmıştır.

3. Bulgular

3.1. pH Etkisinin İncelenmesi

Konu ile ilgili çalışmalar incelendiğinde birçok makalede pH'nın anodik oksidasyon prosesi üzerinde kilit öneme sahip bir parametre olduğu rapor edilmektedir. Ancak sonuçlar genellikle çelişkilidir. Aslında bazı yazarlar anodik oksidasyon prosesinin alkali ortamlarda tercih edildiğini belirtmekte, diğer taraftan bazı yazarlar ise asidik ortamlarda prosesin daha verimli işletilebildiğini ifade etmektedirler. Bununla birlikte bazı araştırmacılar ise proses performansının pH değişimleri ile önemli ölçüde etkilenmediğini bildirdikleri görülmektedir [16]. Ortaya çıkan bu farklılıklar test edilen organik maddenin kimyasal yapısındaki bağlı fonksiyonel gruplardan ileri gelmektedir [27].

Bu sebeple çalışma kapsamında yürütülen deneysel çalışmalara ilk olarak pH parametresi için en iyi giderim veriminin belirlenmesine yönelik araştırma ile başlanılmıştır. Bu amaçla pH 2-10 arasında farklı değerler uygulanmak suretiyle en uygun pH değeri araştırılmıştır. Deneylerde diğer değişkenler tetrasiklin konsantrasyonu, akım şiddeti ve destek elektrolit konsantrasyonu sırasıyla 10 mg/L, 20 mA ve 25 mM olarak sabit tutulmuştur. pH denemelerine ilişkin bulgular Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Tetrasiklin gideriminde çözelti pH'sının anodik oksidasyon verimi üzerine etkisinin araştırılması. Deneysel çalışmada uygulanan işletme koşulları, 10 mg/L tetrasiklin konsantrasyonu, 20 mA akım şiddeti, 25 mM destek elektrolit (Na₂SO₄) konsantrasyonu ve elektroliz süresi 60 dakika.

Şekil 3.1'e bakıldığında tetrasiklin giderim verimlerinin pH ile değişim gösterdiği anlaşılmaktadır. Ancak özellikle asidik pH değerlerinde tetrasiklin gideriminin daha iyi olduğu, alkali şartlarda ise pH değişimlerinin anodik oksidasyon verimini önemli ölçüde etkilemediği görülmektedir. Çözelti içerisindeki organik bileşikler çoğunlukla güçlü bir oksidant olan hidroksil radikalleri vasıtasıyla parçalanmaktadır ve hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyelleri pH ile önemli ölçüde etkilenmemektedirler.

pH araştırması sonuçlarına göre anodik oksidasyonla tetrasiklin giderimi için en iyi pH değerinin 3 olduğu görülmektedir (%25 tetrasiklin giderimi). Klidi ve arkadaşlarının (2018) kâğıt endüstrisi atıksularının

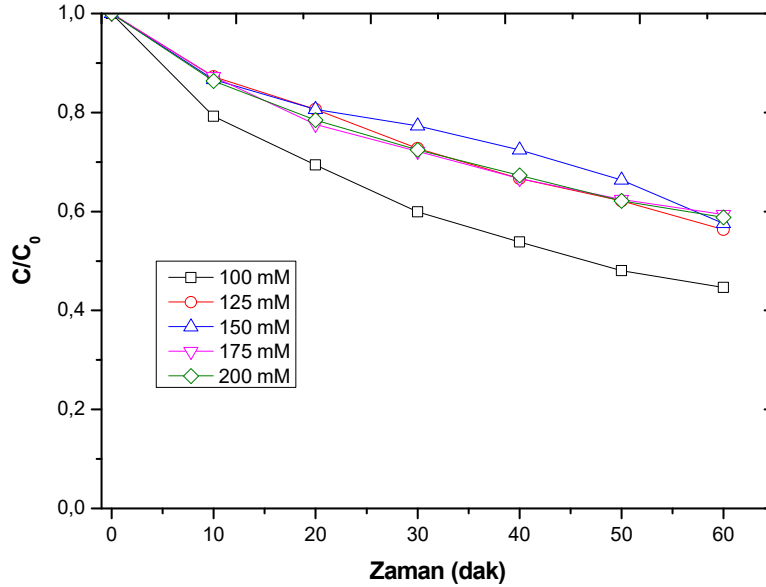
elektrooksidasyon prosesi ile arıtılabilirliğinin Ti/Ru/SnO₂ anot ve BDD anot ile karşılaştırıldığı bir çalışmada anodik oksidasyon için en iyi çözelti pH değeri 3 olarak rapor etmektedirler [16]. Diğer taraftan Dos Santos ve diğ. (2020) BDD elektrot kullanılarak Tartrazin azo boyasını anodik oksidasyonla gidermeye çalıştıkları farklı bir çalışmada çözelti pH değerini 3-9 arasında değiştirerek boya giderim performansını araştırmışlardır. Araştırma sonuçlarına göre pH 3 ve pH 9 değerleri arasında önemli bir boya giderimi olmadığını (pH 3 ve 9 için sırasıyla %92 ve %94 boya giderimi) rapor etmektedirler [10].

Ansari ve Nematollahi (2020), 4mA/cm² akım yoğunluğu değerinde asidik (pH=3), nötr (pH=7) ve bazik (pH=10) çözeltilerde p-DNB'nin elektrokimyasal bozunması üzerine çözelti pH'ının etkisini inceledikleri bir çalışmada, asidik çözeltiler için elektrokimyasal bozunma verimliliğinin, nötr ve bazik çözeltilere göre daha iyi olduğunu belirtmektedir. Bazik çözeltilerdeki bozunma verimliliğindeki azalma, hidroksit iyonlarının kirletici ile reaksiyonu şeklinde açıklanmaktadır. Bu, elektrotun fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmenin yanı sıra polimerik ara ürünlerin bozunmasına karşı direnç üretebilir. Ayrıca, pH'daki artış, oksijen oluşum oranını arttırmakta ve anot yüzeyinde oksijen üretim potansiyelini azaltmaktadır. Sonuç olarak, anot yüzeyine ulaşan kirletici miktarı azalmaktadır [28]. Sonuç olarak, bu çalışma için asidik pH değerleri (pH 3) tetrasiklin gideriminde daha iyi sonuçlar sağlamaktadır.

3.2. Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi

Elektrooksidasyon çalışmalarında kullanılan yaygın destek elektrolit türleri genellikle sülfatlar, nitratlar, perkloratlar ve klorlu bileşiklerdir. Sülfatlar ve klorlu bileşikler genellikle sıvı çözeltilerdeki aktif elektrolitler olarak bilinmektedirler. Özellikle klorür ve sülfatların sulu çözeltide bulunması anodik oksidasyon gibi elektrokimyasal prosesler açısından avantajlı bir durumdur. Çünkü elektrokimyasal süreç içerisinde sülfat radikalleri (SO₄^{•-}) ve aktif klor gibi güçlü oksidanların oluşumuna sebep olmaktadır. Ancak yüksek klorür konsantrasyonları organik klorlu bileşiklerin oluşumu nedeniyle olumsuz sağlık etkilerine sahip olmakla birlikte elektrokimyasal çalışmalarında sülfatlar daha makul ve etkili elektrolitler olarak düşünülmektedirler [11].

Çalışma kapsamında ilk aşama deneysel çalışmalar sonucunda optimum pH değeri 3 olarak belirlendikten sonra, deneysel çalışmalar kapsamında araştırılan ikinci parametre destek elektrolit konsantrasyonudur. Bu amaçla destek elektrolit konsantrasyonu 100 – 200 mM aralığında değişen destek elektrolit konsantrasyonlarının (Na₂SO₄) tetrasiklin giderim verimine ilişkin bulgular Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Bu deneylerde ilk kısımda optimize edilen pH değeri 3 olarak belirlenmiş ve uygulanmış, diğer etkin parametreler ise 10 mg/L başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu, 50 mA akım şiddeti olarak sabit tutulmuştur.



Şekil 3.2. Tetrasiklin gideriminde destek elektrolit konsantrasyonunun anodik oksidasyon verimi üzerine etkisinin araştırılması. Deneysel çalışmada uygulanan işletme koşulları, 10 mg/L tetrasiklin konsantrasyonu, çözelti başlangıç pH=3, 20 mA akım şiddeti ve elektroliz süresi 60 dakika.

Şekil 3.2'ye bakıldığında 60 dakikalık elektroliz süresinde en iyi giderim veriminin 100 mM Na₂SO₄ destek elektrolit konsantrasyonu ile sağlandığı anlaşılmaktadır. Optimum destek elektrolit konsantrasyonu olan 100 mM

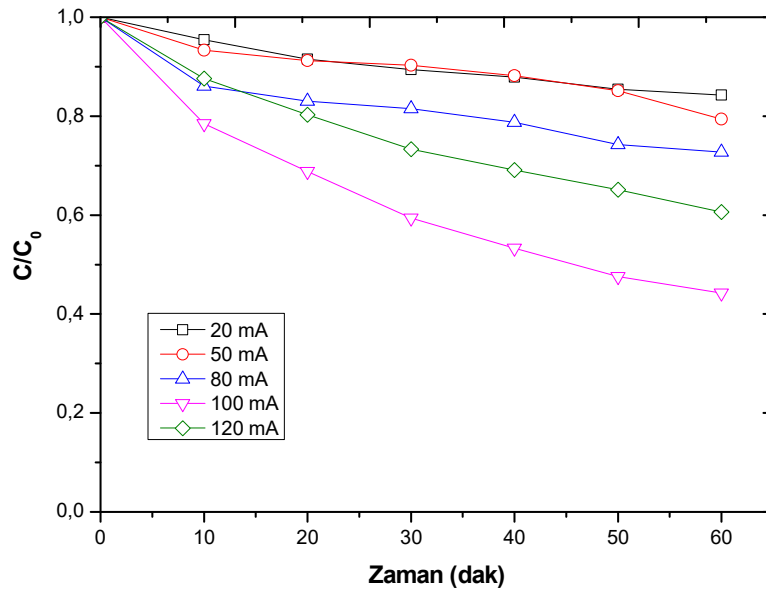
Na_2SO_4 konsantrasyonu ile yürütülen deneysel çalışmada, 10 ppm başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu için %26,62 oranında giderim sağlanmıştır. Uygulanan diğer destek elektrolit konsantrasyonlarında ise benzer arıtım verimleri elde edildiği görülmektedir. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre 100 mM üzerindeki destek elektrolit konsantrasyonları arıtım verimini önemli ölçüde etkilememektedir. Destek elektrolit konsantrasyonundaki artış ile birlikte hücre potansiyelinde de küçük bir artış meydana gelmektedir. Diğer bir ifadeyle, destek elektrolit doğrudan elektrot potansiyelini etkilemektedir [29]. Bu sonuç yüksek elektrolit konsantrasyonlarında elektrot yüzey üzerinde bir tuz filminin oluşması ile açıklanabilir. Oluşan tuz filmi, elektrot yüzeyinde hidroksil radikal miktarının azalmasına ve dolayısıyla da tetrasiklin gideriminde küçük bir azalışa neden olmaktadır. Elde edilen sonuçlar literatürde benzer çalışma sonuçları ile paralellik göstermektedir [13].

3.3. Akım Şiddetinin Etkisinin İncelenmesi

Tüm elektrokimyasal proseslerde olduğu gibi anodik oksidasyon prosesi için de uygulanan akım şiddeti proses verimliliği açısından oldukça önemli bir parametredir. Anodik oksidasyon prosesinde akım şiddeti parametresi çözelti içerisinde elektron transferini yönetmekte ve ayrıca proses esnasında üretilen reaktif oksidantların miktarını doğrudan etkilemektedir [12]. Türkay ve ark. (2018), akım şiddeti değerinin artması ile birlikte suyun oksidasyonu yoluyla üretilen OH^\bullet radikal miktarlarının da arttığını bildirmektedir [14]. Ancak uygulanan yüksek akım şiddetlerinden ileri gelebilecek çeşitli handikaplar da yine aynı zamanda çeşitli araştırmacılar tarafından bildirilmektedir. Bu mahsurlar ise şu şekilde verilebilir;

Yüksek akım şiddeti değerlerinde oluşan OH^\bullet radikallerinin oksijen gazı ile verdiği parazitik reaksiyonlar veya OH_2^\bullet gibi daha zayıf radikallerin oluşumu ile birlikte OH^\bullet radikalleri arasında gelişen rekabet neticesinde hedef kirleticinin gideriminde bir azalış meydana gelebilmektedir. Yine diğer bir olumsuz durum ise anodik oksidasyon elektrot yüzeyinde fiziko-adsorbe edilmiş OH^\bullet radikalleri ile heterojen bir şekilde gerçekleştiğinden, sınırlayıcı akım yoğunluğuna ulaştıktan sonra elektrokimyasal bozunma hızı, kirleticilerin elektrot yüzeyine doğru kütle aktarım hızı ile doğru orantılı bir şekilde gerçekleşmektedir [17].

Çalışmanın bu kısmında incelenmesi gereken diğer bir parametre olarak akım şiddeti seçilmiş ve 20-120 mA aralığında değişen akım şiddetlerinde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen tetrasiklin giderim verimleri Şekil 3.3'te gösterilmektedir. Bu deney setinde daha önce optimize edilen pH değeri ve destek elektrolit konsantrasyonu sırasıyla 3 ve 100 mM olarak uygulanmış ve diğer etkin parametre olan tetrasiklin konsantrasyonu 10 ppm olarak sabit tutulmuştur.



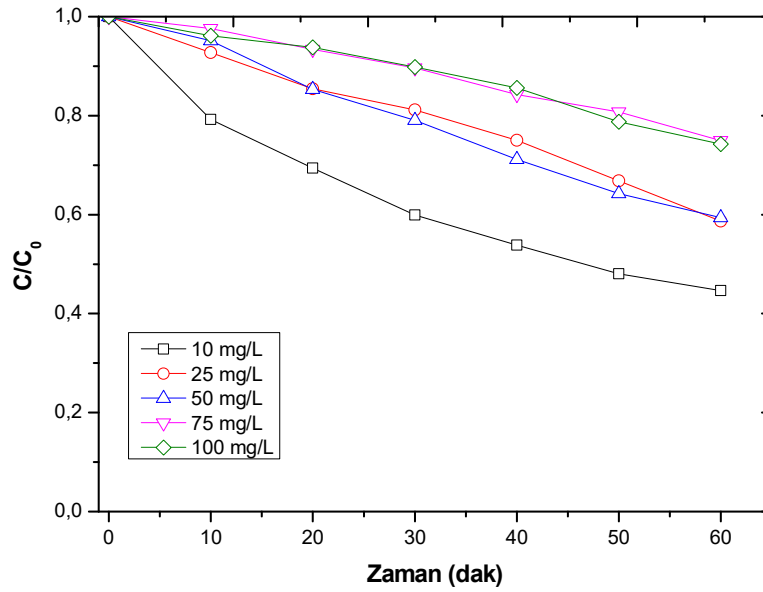
Şekil 3.3. Tetrasiklin gideriminde akım şiddetinin anodik oksidasyon verimi üzerine etkisinin araştırılması. Deneysel çalışmada uygulanan işletme koşulları, 10 mg/L tetrasiklin konsantrasyonu, çözelti başlangıç pH=3, 100 mM destek elektrolit (Na_2SO_4) konsantrasyonu ve elektroliz süresi 60 dakika.

Şekil 3.3'de görüldüğü gibi akım şiddetinin artması ile birlikte tetrasiklin gideriminde dikkate değer bir artış gözlemlenmektedir. Akım şiddeti değerinin 100 mA değerine ulaşması ile birlikte %55,35'lik bir tetrasiklin giderimi elde edilmiştir. Bu davranış artan akım şiddeti değerleri ile anotta meydana gelen oksijen gazının artışı ile açıklanabilir. Oluşan oksijen miktarındaki artış ile çıkış suyunda çözünmüş organik miktarda bir azalış

gözlemlenmektedir. Ancak oluşan oksijen miktarının da kullanılan anot malzemenin doğası ile ilgili olduğu unutulmamalıdır. BDD gibi aktif anot malzemelerin daha yüksek oksijen oluşturma potansiyellerine sahip olduğu bilinmektedir [18]. Ancak daha yüksek akım şiddeti değerleri uygulandığında ise (120 mA) tetrasiklin gideriminde bir azalış meydana gelmektedir. Daha önce de belirtilen parazitik reaksiyonlar gereğince akım şiddetinin belirli bir değerden yüksek olması halinde giderim verimlerinin düşmesi beklenen bir durumdur [30]. Bu sebeple anodik oksidasyon denemelerinde optimum akım şiddeti değerinin 100 mA olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

3.4. Tetrasiklin Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi

Şekil 3.4'de başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunun anodik oksidasyon verimi üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Bu deney setinde başlangıç konsantrasyonunun etkisini değerlendirmek amacıyla tetrasiklin konsantrasyonu 10 – 100 mg/L arasında değiştirilmiş ve daha önceki deney setlerinde belirlenmiş olan pH 3, 100 mA akım şiddeti ve 100 mM destek elektrolit konsantrasyonu deneysel koşullar olarak kullanılmıştır. Şekil 3.4'de görüldüğü üzere başlangıç tetrasiklin konsantrasyonundaki artış ile orantılı bir şekilde giderim verimlerinde bir azalış olduğu gözlemlenmiştir. Tetrasiklinin elektrooksidasyon ile mineralizasyon sürecinde anot yüzeyinde meydana gelen doğrudan elektron transferi ve radikal oluşumu, giderim mekanizmasının temelini oluşturmaktadır.



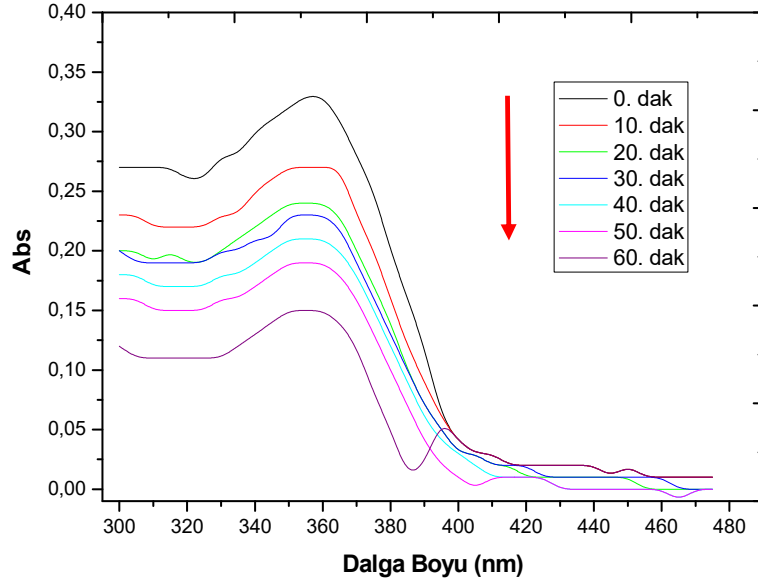
Şekil 3.4. Tetrasiklin gideriminde başlangıç etken madde konsantrasyonunun anodik oksidasyon verimi üzerine etkisinin araştırılması. Deneysel çalışmada uygulanan işletme koşulları, 100 mA akım şiddeti, çözelti başlangıç pH=3, 100 mM destek elektrolit (Na₂SO₄) konsantrasyonu ve elektroliz süresi 60 dakika.

Elektrokimyasal anodik oksidasyon prosesleri sulu çözeltilerde bulunan ilaç etken maddelerin geniş bir konsantrasyon aralığında başarılı sonuçlar sağlayabilmektedir. Çalışmalar, anodik oksidasyonun düşük akım yoğunluğu veya yüksek ilaç etken madde konsantrasyonu altında uygulanan akım tarafından kontrol edildiğini ve bu işlemin yüksek akım yoğunluğu veya düşük ilaç etken madde konsantrasyonu altında kütle transferi kontrollü bir yöne doğru eğilim gösterdiğini belirtmektedir [11]. Başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunun 10 mg/L'den 100 mg/L'ye arttırılması ile 60 dakikalık elektroliz süreci sonunda %55,35'den %25,72'ye azalmaktadır. Başlangıç ilaç etken madde konsantrasyonunun bozunma verimi üzerindeki etkisi, ilaç etken madde ve güçlü oksitleyici türler arasındaki reaksiyon dengesinin elektrokimyasal anodik oksidasyon süreçlerinde oluşmasından kaynaklanması muhtemeldir. Yüksek ilaç etken madde konsantrasyonu anot yüzeyi üzerinde daha fazla ilaç etken madde molekülün difüzyonuna yol açabilirken düşük akım şiddeti değerlerinde anot yüzeyinde oluşan güçlü oksitleyici türler, etkili ilaç etken maddenin anodik oksidasyonu için yeterli olmadığında, ilaç etken madde anodik oksidasyon sürecini akım kontrollü hale getirmektedir. Tersine, kütle transferi kontrollü süreç, düşük ilaç etken madde konsantrasyon ve yüksek akım şiddeti koşulları altında gerçekleşebilir [11]. Çalışma kapsamında ayrıca optimum koşullarda tetrasiklin mineralizasyonunu değerlendirmek amacıyla 300 – 475 nm dalga boyu aralığında zamana bağlı absorbans azalışı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.5'de verilmektedir. Aynı zamanda anodik oksidasyon prosesi ile sulu çözeltilerden tetrasiklin giderimine ilişkin literatürden örnekler Tablo 3.1'de verilmektedir. Tablo 3.1'de özellikle pH, destek elektrolit türü ve konsantrasyonu, tetrasiklin konsantrasyonu gibi bu çalışmaya konu olan işletimsel parametreler için farklı araştırmalardaki çalışma aralıkları değerlendirilmiştir.

Tablo 3.1. Literatürde Anodik Oksidasyon ile Tetrasiklin Giderimi Çalışmaları ve Deneysel Koşullar

Uygulanan Akım	pH	Destek Elektrolit Türü	Destek Elektrolit Kons.	Anot Malzeme	Tetrasiklin Konsantrasyonu (mg/L)	Reaktör Hacmi (mL)	Elektroliz Süresi (dak)	Giderim Verimi (%)	Ref.
300 A cm ⁻²	2,00	Na ₂ SO ₄	5 g/L	BDD	200	20	360	% 93 KOI % 87 TOK % 99 Abs	[3]
25 mA cm ⁻²	3,00	-	-	Ti/Ru _{0.3} Ti _{0.7} O ₂	100	500	300	%36,7 *DOC	[2]
300 A m ⁻²	2,00	Na ₂ SO ₄	5 g/L	BDD	100	20	240	%100 TOK %100 KOI	[31]
25 mA cm ⁻²	-	Na ₂ SO ₄	30 mM	Ti/Ti ₄ O ₇	5	37,5	40	%95,8 Abs	[5]
15,9–63,5 mA/cm ²	3,90	Na ₂ SO ₄	0,05–0,20 mol/L	Ti/RuO ₂ –IrO ₂	47,6	200	60	>%90 Abs	[6]
100 mA cm ⁻²	1,00	-	-	DSA®/Pt	0,45 mM	100	180	%97,2 Abs	[4]
13.33 mA/cm ²	4,42	Na ₂ SO ₄	50 mM	Pt	50	250	240	%31,3 Abs	[7]
0,1 A cm ⁻²	7,60	Na ₂ SO ₄	0,1 M	BDD	100	100	150	%100 Abs	[8]
0,02 A cm ⁻²	7,00	Na ₂ SO ₄	1 g/L	Ti/IrO ₂	100	500	360	%99,3 Abs	[9]
3 mA cm ⁻²	6,00	Na ₂ SO ₄	100 mM	Ti ₄ O ₇	50	100	300	>%98,4 Abs	[15]
100 mA	2,00	Na ₂ SO ₄	25 mM	Ru/Graphite	0,2 mM	80	100	93,8	[32]

*DOC: Çözünmüş Organik Karbon



Şekil 3.5. Optimum koşullarda tetrasiklin gideriminin zamana bağlı spektrum tarama sonuçları

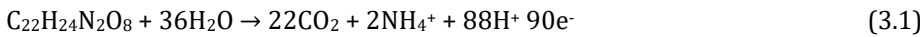
Tetrasiklin spektrumu, ultraviyole bölgesinde 275 ve 355 nm'de bulunan tepe noktalarına sahip iki ana bant ile karakterize edilmektedir. Sözü edilen iki tepe, tetrasen halkalarıyla ilgili Π - Π geçişinin absorpsiyonuna atfedilir [33]. Şekil 3.5'ten görüldüğü üzere özellikle tetrasiklinin maksimum absorbans verdiği 354 nm ana pik, zamana bağlı önemli bir azalış göstermektedir. Bunun dışında UV bölgede önemli başka bir pik gözlemlenmemiştir. Nunes ve diğ (2016), 354 nm'de 276 nm'ye göre daha yüksek bir düşüş olduğunu gözlemlemiş ve 354 nm'de absorbanstan sorumlu olan üç kaynaşmış halka tarafından oluşturulan yapının yok edilmesiyle başlayan bir bozunma mekanizmasını ve/veya absorbe eden metabolitlerin oluşumunu rapor etmişlerdir. Ayrıca 276 nm bölgesinde ve bu dalga boyunda absorbansta daha yavaş bir azalmaya katkıda bulunduğunu belirtmektedirler [34].

3.5. TOK Gideriminin ve Mineralizasyon Akım Verimi Değerlerinin İncelenmesi

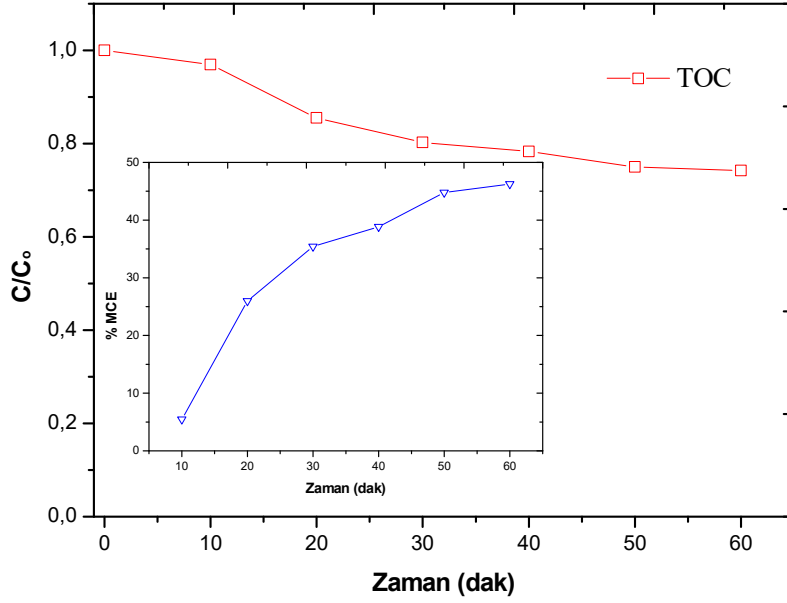
Optimum işletme koşullarında (pH=3, 100 mA akım şiddeti, 100 mM Na₂SO₄) yürütülen deneysel çalışmada zamana bağlı TOK azalışı ve mineralizasyon akım verimi değerlerindeki değişim incelenmiştir. Mineralizasyon akım verimi (MCE) belirtilen deney koşullarında sabit akım şiddeti (Amper cinsinden) ve 60 dakikalık deney süresinde TOK azalışına bağlı olarak Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% MCE = \frac{nFV\Delta(TOC)_{exp}}{4,32 \times 10^7 mIt} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada F Faraday sabiti (96.485 C/mol), m tetrasiklin molekülündeki karbon atom sayısını ($m=22$), n mineralizasyon prosesi esnasında Reaksiyon 3.1 gereğince transfer edilen elektron sayısını ($n=90$), I akım şiddetini ve t ise elektroliz süresini temsil etmektedir [10, 35]. Denklem içerisinde belirtilen V artırılan çözelti hacmini belirtmektedir (L cinsinden). ΔTOC değeri deneysel çalışma esnasında artım öncesi ve ham numuneye ait TOK değerlerindeki değişimi ifade etmektedir (mg/L olarak TOK cinsinden). Denklem içerisinde belirtilen $4,32 \times 10^7$ ise boyutsal birimli bir dönüşüm faktörüdür [36].



TOK giderimi ve %MCE için elde edilen sonuçlar Şekil 3.6'da verilmektedir.



Şekil 3.6. Optimum koşullarda tetrasiklin giderimi için zamana bağlı TOK Giderimi ve Mineralizasyon Akım Verimi Değerleri. Deneysel çalışmada uygulanan işletme koşulları, 100 mA akım şiddeti, çözelti başlangıç pH=3, 100 mM destek elektrolit (Na_2SO_4) konsantrasyonu ve elektroliz süresi 60 dakika.

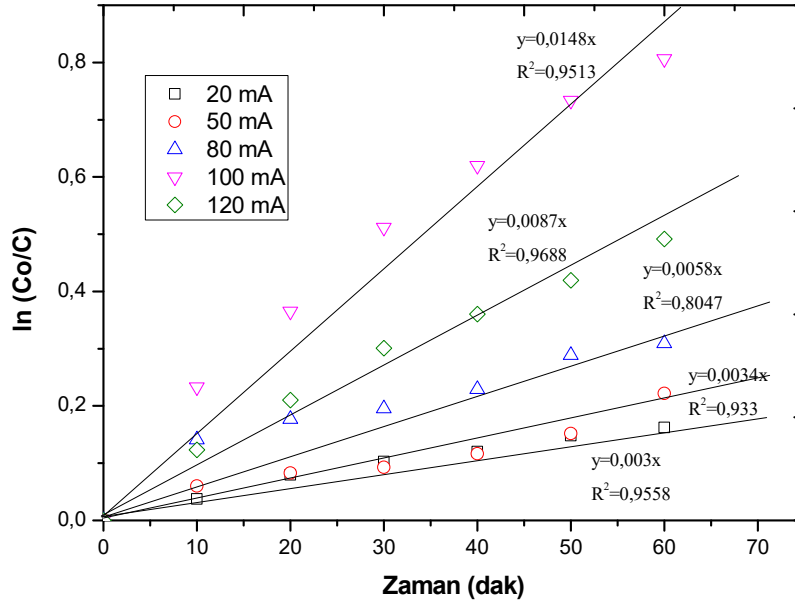
Şekil 3.6'ya bakıldığında TOK gideriminde zamana bağlı bir azalış olduğu görülmektedir. Optimum işletme koşullarında 60 dakikalık elektroliz süresinde yaklaşık olarak %25,8 giderim oranına ulaşılmıştır. Deneysel çalışma süresince ilk 30 dakikalık elektroliz süresinde hızlı bir TOK giderimi gerçekleşmesine rağmen son 30 dakikalık süre zarfında TOK gideriminde bir yavaşlama olduğu ve kararlı bir platoya ulaşıldığı dikkat çekmektedir. %MCE değerleri prosesin TOK giderim performansının bir göstergesi olarak kullanılmaktadır. Yüksek MCE değerleri anodik oksidasyon kabiliyetinin daha fazla olduğunu göstermektedir [10]. Şekil 3.6'da görüldüğü gibi elektroliz süresinin artmasıyla birlikte MCE değerleri yavaş ancak kararlı bir ilerleyiş göstermektedir. Konu ile ilgili araştırmalar incelendiğinde en yüksek anodik oksidasyon verimliliğine sahip sistemlerde MCE değerleri elektroliz süresine bağlı olarak %35 – 50 arasında değişim gösterdiği görülmektedir [10]. TOK giderim veriminin artışı ile orantılı olarak %MCE değerleri de artış göstermektedir. %MCE değerlerine ise bakıldığında elektrolizin 10. dakikasında yaklaşık olarak %5,47 düzeylerinde iken 60 dakika sonunda yaklaşık olarak %46,3 değerine ulaştığı görülmektedir.

3.6. Enerji Tüketim Hesaplaması ve Kinetik Değerlendirme

3.6.1. Tetrasiklin Giderimi için Kinetik Değerlendirme

Çalışmanın bu bölümünde daha önceki bölümlerde akım şiddeti için yürütülen deneysel çalışma sonuçları esas alınarak anodik oksidasyon prosesi kullanılarak tetrasiklin giderimi için kinetik değerlendirme ve proses enerji tüketim hesaplamalarına yer verilmiştir.

Anodik oksidasyon prosesi ile tetrasiklin giderimi çalışmaları için yalancı (pseudo) birinci derece reaksiyon kinetiği kullanılarak reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Farklı akım şiddeti değerlerinde tetrasiklin giderimi için elde edilen sonuçlar Şekil 3.7'de görülmektedir. Kinetik değerlendirme sonuçları ile reaksiyonun akıbeti ve elde edilen sonuçların güvenilirliği değerlendirilmektedir. Proses verimini etkileyen en baskın parametrelerden birisi olan akım şiddeti doğrudan proses kinetik verilerini etkileyeceği için bu parametre için yürütülen deney setinin verileri kullanılmıştır.



Şekil 3.7. Farklı Akım Şiddeti Değerlerinde Anodik Oksidasyonla Tetrasiklin Giderimi için Kinetik Değerlendirme.

Şekil 3.7'den görüldüğü gibi 100 mA akım şiddeti değerinde en yüksek reaksiyon hız sabiti değerine ($k=0,0148$) ulaşıldığı anlaşılmaktadır. Bunu sırasıyla $k=0,0087$, $0,0058$, $0,0034$ ve $0,0030$ dak^{-1} değerleri ile 120 mA, 80 mA, 50 mA ve 20 mA akım şiddeti değerleri izlemektedir. Ayrıca kinetik değerlendirme için elde edilen R^2 değerlerine bakıldığında ise 100 mA akım şiddeti değerinde $0,9513$ ve 120 mA akım şiddeti değerlerinde ise $0,9688$ değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Diğer taraftan 80 mA akım şiddeti değerinde ise R^2 değerinin düşük olması tetrasiklin gideriminin kararlı bir platoya ulaşması ve doğrusallığın azalması ile açıklanabilir. Yüksek R^2 değerlerine sahip akım şiddetlerinde anodik oksidasyon prosesi ile zamana bağlı tetrasiklin giderimi çalışmalarında giderim verimlerinin halen devam ettiği ve zamana bağlı giderim yüzdelerinin artış gösterdiği görülmektedir.

3.6.2. Enerji Tüketimlerinin Hesaplanması

Bu bölümde anodik oksidasyon prosesi ile tetrasiklin giderimi çalışmasında uygulanan elektrokimyasal yöntem için enerji tüketimlerinin hesaplamaları ve karşılaştırılması verilmektedir. Organik kirleticinin mineralizasyonu için sistemin enerji gereksinimi Eşitlik 3.2. kullanılarak hesaplanmıştır.

$$ET (\text{kWh m}^{-3}) = \left[\frac{V \times I \times t}{v} \right] \quad (3.2)$$

ET = Enerji tüketimi (kWh/m^3)

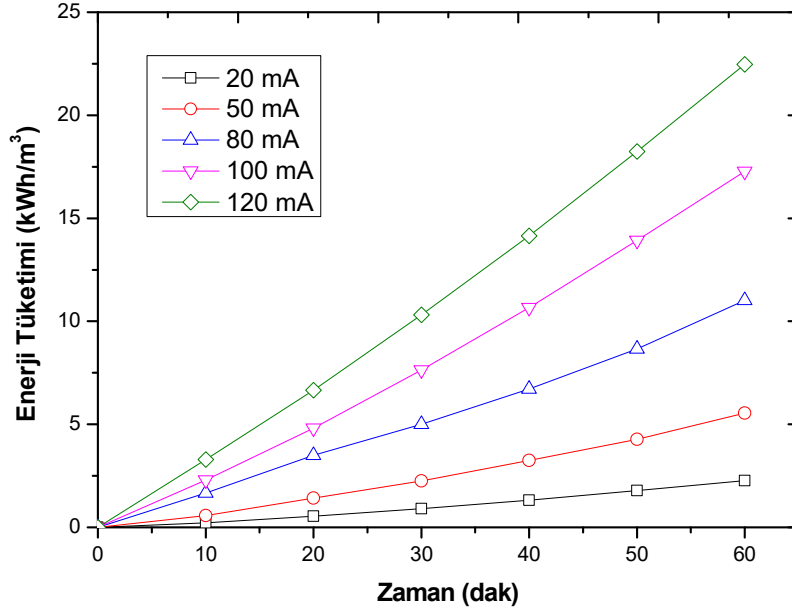
I = Akım şiddeti (A)

v = Çözelti hacmi (L)

V = Potansiyel fark (V)

t = Elektroliz süresi (saat)

Enerji tüketimi grafikleri elektrokimyasal sistemde enerji tüketimi açısından en önemli parametre olan akım şiddeti değerleri esas alınarak değerlendirilmektedir. Şekil 3.8'de anodik oksidasyon prosesi için 60 dakikalık elektroliz süresinde 20-120 mA değişken akım şiddeti değerlerinde hesaplanan sistem enerji tüketimleri verilmektedir.



Şekil 3.8. Farklı Akım Şiddeti Değerlerinde Anodik Oksidasyonla Tetrasiklin Giderimi için Enerji Tüketimleri.

Şekil 3.8'den de görüleceği üzere 60 dakikalık elektroliz süresinde sistem enerji tüketimleri 28,40 ile 46,80 kWh/m³ arasında değişiklik göstermektedir. Eşitlik 3.1'den de anlaşılacağı üzere elektrokimyasal sistemde uygulanan akım ile orantılı olarak sistem enerji tüketimleri de artış göstermektedir. Tetrasiklin ilaç etken maddesi için 10 mg L⁻¹ konsantrasyonu anodik oksidasyon prosesi ile giderebilmek için uygulanan akım şiddetleri için en yüksek 120 mA'lık akım şiddetinde 46,80 kWh/m³ lük bir enerji tüketimi söz konusudur. Ancak prosenin optimum giderim sağladığı 100 mA akım şiddeti için 43,20 kWh/m³ lük bir enerji gereksinimi duyulmaktadır. Elde edilen enerji tüketim verileri kullanılarak birim atıksu arıtımı için harcanacak enerji birim fiyatı aşağıda hesaplanmıştır.

1 kWh/m³ enerji birim fiyatı → 0,4463 TL ≈ 0,033 \$

43,20 kWh/m³ x 0,033 \$ ≈ 1,43 \$

Birim m³ atıksu arıtımı için harcanacak elektrik enerjisi tutarı 1,43 \$ şeklinde hesaplanmıştır ancak bu tutar içerisine başka bir maliyet dâhil edilmemektedir. Bu maliyete personel giderleri ve bakım onarım masraflarının ilave edilmesi ile birlikte birim atıksu arıtımı için enerji maliyetinin yaklaşık olarak 2 – 2,5 \$ düzeylerinde olacağı düşünülmektedir.

3.6.3. Tetrasiklin Giderimi için Toksikite Değerlendirmesi

Tetrasiklin, *Streptomyces rimosus* isimli bakteri tarafından üretilen bir antibiyotiktir. Birçok bakteriyel enfeksiyonlarda kullanılır. Tetrasiklinler bugün bir grup antibiyotiğe verilen genel isimdir, tetrasiklin de bu antibiyotiklerden birisidir. tetrasiklinler kullanma süresi dolduktan sonra kullanılmaları halinde zehirlenmeye yol açabilirler. Tetrasiklinler zamanla toksik olma özelliğine sahip nadir antibiyotiklerdendir, bu yüzden kullanım süresi dolduktan sonra kullanılırsa, özellikle böbreklere zarar verebilirler. Böbrek hastalarında, hamile kadınlarda ve küçük yaşta çocuklarda (8 yaş altı) kullanılmamalıdır [34].

Anodik oksidasyon prosesi uygulanarak yürütülen çalışmalarda arıtım öncesi ve arıtım sonrası örnekler TÜBİTAK-MAM laboratuvarlarında toksite analizleri yaptırılmış olup belirtilen konsantrasyon için herhangi bir toksite özelliği belirlenmemiştir.

Arıtma öncesi ve arıtma sonrasında su örneklerinde ISO/EN/DIN 11348-3 metoduna uygun olarak Microtox 500 cihazı kullanılarak *bioluminesanas* bakterisi ile akut zehirlilik testi analizi yapılmış olup etkili konsantrasyonu yani EC50 değeri; herhangi bir ilacın maksimum etkisinin %50'sine eşit bir etki oluşturan molar ilaç konsantrasyonu arıtım öncesi %243,5 arıtım sonrası ise herhangi bir sonuca rastlanılmamıştır

4. Tartışma ve Sonuç

Sudaki antibiyotikler biyolojik etkileri, çevre ve insan sağlığı üzerindeki potansiyel riskleri gibi nedenlerle artan ilgi görmektedir. Ülkemizde birçok yerde herhangi bir ön giderime tabi tutulmadan kentsel atıksu arıtma sistemlerine erişen hastane atıksularının muhteva ettiği makro ve mikro kirleticilerin çoğu, metabolize olmadan alıcı ortamlara erişerek su kaynaklarında görünmeyen uzun vadeli ciddi problemler yaratmaktadır. Sözü edilen kirleticiler içerisinde önemli bir yer tutmakta olan ve büyük terapötik değerleri nedeniyle hastalıkların tedavisinde oldukça yaygın bir kullanım alanı olan tetrasiklin, insan sağlığı üzerinde önemli etkileri olan antibiyotiklerden biridir ve bu nedenle giderilmesi için uygun yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır.

Yapılan çalışmada tetrasiklin ilaç etken maddesinin anodik oksidasyon yöntemi ile giderimi üzerine yürütülen çalışmalar sonucunda klasik yöntem ile giderilmesi oldukça güç olan bu ilaç etken maddenin %55,35 oranında giderilebildiği tespit edilmiştir. Tetrasiklin için değişen pH, destek elektrolit konsantrasyonu, akım şiddeti ve başlangıç ilaç etken madde konsantrasyonu değerlerini içeren bulgular neticesinde maksimum giderim veriminin gerçekleştiği değişik koşullarda ve seri deneyler neticesinde belirlenmiş olan optimum koşullar sırasıyla 10 mg/l tetrasiklin, uygun pH 3, akım şiddeti 20 mA, destek elektrolit konsantrasyonu ise 100mM olarak neticelendirilmiştir. Tetrasiklin konsantrasyonu 10 – 100 mg/L arasında değiştirilmiş ve daha önceki deney setlerinde belirlenmiş olan pH 3, 100 mA akım şiddeti ve 10 mM destek elektrolit konsantrasyonu deneysel koşullar olarak kullanılmıştır. Başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunun 10 mg/L'den 100 mg/L'ye artırılması ile 60 dakikalık elektroliz süreci sonunda %55,35'den %25,72'ye azalmaktadır. Başlangıç ilaç etken madde konsantrasyonunun bozunma verimi üzerindeki etkisi, ilaç etken madde ve güçlü oksitleyici türler arasındaki reaksiyon dengesinin elektrokimyasal anodik oksidasyon süreçlerinde oluşmasından kaynaklanması muhtemeldir. Akım şiddeti ise 20-120 mA aralığında değişen akım şiddetlerinde çalışılmış olup, akım şiddeti değerinin 100 mA değerine ulaşması ile birlikte %55,35'lik bir tetrasiklin giderimi elde edilmiştir. Optimum destek elektrolit konsantrasyonu ise 100 mM Na₂SO₄ belirlenmiş olup 100mM konsantrasyonu ile yürütülen deneysel çalışmada ise 10 ppm başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunun %26,62 oranında giderimi sağlanmıştır. pH ise 2-10 arasında farklı değerler uygulanmak suretiyle en uygun pH değeri araştırılmıştır. Optimum pH değeri 3 olarak belirlenmiş olup ortam koşullarında %25 tetrasiklin giderimi elde edilmiştir. İlave yürütülen çalışmalarda tetrasiklin için belirtilen konsantrasyon için herhangi bir toksite özelliğine rastlanılmamıştır. Tablo 4.1'de deney sonuçlarına ait giderim verimleri ve ortam koşulları yer almaktadır.

Tablo 4.1. Anodik Oksidasyon Prosesi ile Tetrasiklin Giderimi için İdeal İşletme Koşulları

Elektroliz Süresi (dak)	pH	Akım Şiddeti (mA)	Destek Elektrolit (mM)	Tetrasiklin Kons. (mg/L)	Tetrasiklin Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)
60	3	100	100	10	52,6	25,8

Ülkemizde enerji birim maliyetlerinin yüksek olması, anodik oksidasyon ve buna benzer elektrokimyasal sistemlerin kullanımını önemli ölçüde sınırlandırmaktadır. Ancak bu tür sistemlerin güneş enerjisi panelleri ile entegre edilmesi veya enerji giderlerinin minimize edilebilmesi için yakıt hücresi kullanımı gibi alternatif çözümler, elektrokimyasal sistemlerin en dezavantajlı yönü olan elektrik enerjisi kullanımı noktasında sistemi daha makul hale getirebilecektir.

Teşekkür

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FYL-2021-10724 nolu Yüksek Lisans tez projesi ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Erciyes Üniversitesine teşekkür ederiz.

Kaynakça

[1] C. Brinzila, N. Monteiro, M. Pacheco, L. Cirfaco, I. Siminiceanu, A. Lopes, Degradation of tetracycline at a boron-doped diamond anode: influence of initial pH, applied current intensity and electrolyte, Environ Sci Pollut Res, 21 (2014) 8457-8465.

[2] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane, Removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO₂ electrode) coupled to activated sludge culture, Chemical Engineering Journal, 221 (2013) 418-425.

- [3] C.I. Brinzila, M.J. Pacheco, L. Ciríaco, R.C. Ciobanu, A. Lopes, Electrodegradation of tetracycline on BDD anode, *Chemical Engineering Journal*, 209 (2012) 54-61.
- [4] J.P.T. da Silva Santos, J. Tonholo, A.R. de Andrade, V. Del Colle, C.L.d.P. e Silva, The electro-oxidation of tetracycline hydrochloride in commercial DSA® modified by electrodeposited platinum, *Environ Sci Pollut Res*, 28 (2021) 23595-23609.
- [5] J. Wang, D. Zhi, H. Zhou, X. He, D. Zhang, Evaluating tetracycline degradation pathway and intermediate toxicity during the electrochemical oxidation over a Ti/Ti407 anode, *Water Research*, 137 (2018) 324-334.
- [6] H. Zhang, F. Liu, X. Wu, J. Zhang, D. Zhang, Degradation of tetracycline in aqueous medium by electrochemical method, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 4 (2009) 568-573.
- [7] J. Liu, S. Zhong, Y. Song, B. Wang, F. Zhang, Degradation of tetracycline hydrochloride by electro-activated persulfate oxidation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 809 (2018) 74-79.
- [8] T.-S. Chen, R.-W. Tsai, Y.-S. Chen, K.-L. Huang, Electrochemical degradation of tetracycline on BDD in aqueous solutions, *Int. J. Electrochem. Sci*, 9 (2014) e8434.
- [9] M. Miyata, I. Ihara, G. Yoshid, K. Toyod, K. Umetsu, Electrochemical oxidation of tetracycline antibiotics using a Ti/IrO₂ anode for wastewater treatment of animal husbandry, *Water Science and Technology*, 63 (2011) 456-461.
- [10] A.J. dos Santos, E. Brillas, P.L. Cabot, I. Sirés, Simultaneous persulfate activation by electrogenerated H₂O₂ and anodic oxidation at a boron-doped diamond anode for the treatment of dye solutions, *Science of The Total Environment*, 747 (2020) 141541.
- [11] J. Zhang, Y. Zhou, B. Yao, J. Yang, D. Zhi, Current progress in electrochemical anodic-oxidation of pharmaceuticals: Mechanisms, influencing factors, and new technique, *Journal of Hazardous Materials*, 418 (2021) 126313.
- [12] K. Zhu, H. Qi, X. Sun, Z. Sun, Anodic oxidation of diuron using Co₃O₄/graphite composite electrode at low applied current, *Electrochimica Acta*, 299 (2019) 853-862.
- [13] S. Belkacem, S. Bouafia, M. Chabani, Study of oxytetracycline degradation by means of anodic oxidation process using platinized titanium (Ti/Pt) anode and modeling by artificial neural networks, *Process Safety and Environmental Protection*, 111 (2017) 170-179.
- [14] O. Turkey, S. Barışçı, E. Ulusoy, M.G. Şeker, A. Dimoglo, Anodic oxidation of anti-cancer drug Imatinib on different electrodes: Kinetics, transformation by-products and toxicity assessment, *Electrochimica Acta*, 263 (2018) 400-408.
- [15] S. Liang, H. Lin, X. Yan, Q. Huang, Electro-oxidation of tetracycline by a Magnéli phase Ti₄O₇ porous anode: Kinetics, products, and toxicity, *Chemical Engineering Journal*, 332 (2018) 628-636.
- [16] N. Klidi, D. Clematis, M. Delucchi, A. Gadri, S. Ammar, M. Panizza, Applicability of electrochemical methods to paper mill wastewater for reuse. Anodic oxidation with BDD and TiRuSnO₂ anodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 815 (2018) 16-23.
- [17] K. Gurung, M.C. Ncibi, M. Shestakova, M. Sillanpää, Removal of carbamazepine from MBR effluent by electrochemical oxidation (EO) using a Ti-Ta₂O₅-SnO₂ electrode, *Applied Catalysis B: Environmental*, 221 (2018) 329-338.
- [18] E.M.S. Oliveira, F.R. Silva, C.C.O. Morais, T.M.B.F. Oliveira, C.A. Martínez-Huitle, A.J. Motheo, C.C. Albuquerque, S.S.L. Castro, Performance of (in)active anodic materials for the electrooxidation of phenolic wastewaters from cashew-nut processing industry, *Chemosphere*, 201 (2018) 740-748.
- [19] E.A. Serna-Galvis, J. Silva-Agredo, A.L. Giraldo-Aguirre, O.A. Flórez-Acosta, R.A. Torres-Palma, High frequency ultrasound as a selective advanced oxidation process to remove penicillinic antibiotics and eliminate its antimicrobial activity from water, *Ultrasonics sonochemistry*, 31 (2016) 276-283.

- [20] O.A. Abafe, J. Späth, J. Fick, S. Jansson, C. Buckley, A. Stark, B. Pietruschka, B.S. Martincigh, LC-MS/MS determination of antiretroviral drugs in influents and effluents from wastewater treatment plants in KwaZulu-Natal, South Africa, *Chemosphere*, 200 (2018) 660-670.
- [21] D. Abhijit, K. Lokesh, R. Bejankiwar, T. Gowda, Electrochemical oxidation of pharmaceutical effluent using cast iron electrode, *Journal of Environmental Science & Engineering*, 47 (2005) 21-24.
- [22] A.T. Besha, A.Y. Gebreyohannes, R.A. Tufa, D.N. Bekele, E. Curcio, L. Giorno, Removal of emerging micropollutants by activated sludge process and membrane bioreactors and the effects of micropollutants on membrane fouling: A review, *Journal of environmental chemical engineering*, 5 (2017) 2395-2414.
- [23] Y. Aminot, K. Le Menach, P. Pardon, H. Etcheber, H. Budzinski, Inputs and seasonal removal of pharmaceuticals in the estuarine Garonne River, *Marine Chemistry*, 185 (2016) 3-11.
- [24] Y. Aminot, X. Litrico, M. Chambolle, C. Arnaud, P. Pardon, H. Budzinski, Development and application of a multi-residue method for the determination of 53 pharmaceuticals in water, sediment, and suspended solids using liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 407 (2015) 8585-8604.
- [25] C. Akarsu, F. Taner, A. Ayol, Sızıntı Suyunun Elektrokimyasal Oksidasyon Prosesi ile Arıtılması, 2nd International Symposium on Environment and Morality ISEM, (2014) 914-920.
- [26] A. APHA, Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. American Public Health Association, Washington DC, (1998).
- [27] M. Panizza, I. Sirés, G. Cerisola, Anodic oxidation of mecoprop herbicide at lead dioxide, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38 (2008) 923-929.
- [28] A. Ansari, D. Nematollahi, Convergent paired electrocatalytic degradation of p-dinitrobenzene by Ti/SnO₂-Sb/β-PbO₂ anode. A new insight into the electrochemical degradation mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental*, 261 (2020) 118226.
- [29] İ.Y. Köktaş, Ö. Gökkuş, Removal of salicylic acid by electrochemical processes using stainless steel and platinum anodes, *Chemosphere*, 293 (2022) 133566.
- [30] Ö. Gökkuş, Y.Ş. Yıldız, Application of electro-Fenton process for medical waste sterilization plant wastewater, *Desal. Water Treat.*, (2016) 1-12.
- [31] C. Brinzila, N. Monteiro, M. Pacheco, L. Ciríaco, I. Siminiceanu, A. Lopes, Degradation of tetracycline at a boron-doped diamond anode: influence of initial pH, applied current intensity and electrolyte, *Environ Sci Pollut Res*, 21 (2014) 8457-8465.
- [32] İ.Y. Köktaş, Ö. Gökkuş, İ.A. Kariper, A. Othmani, Tetracycline removal from aqueous solution by electrooxidation using ruthenium-coated graphite anode, *Chemosphere*, (2023) 137758.
- [33] S. Liu, X.-r. Zhao, H.-y. Sun, R.-p. Li, Y.-f. Fang, Y.-p. Huang, The degradation of tetracycline in a photo-electro-Fenton system, *Chemical Engineering Journal*, 231 (2013) 441-448.
- [34] M.J. Nunes, N. Monteiro, M.J. Pacheco, A. Lopes, L. Ciríaco, Ti/β-PbO₂ versus Ti/Pt/β-PbO₂: influence of the platinum interlayer on the electrodegradation of tetracyclines, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 51 (2016) 839-846.
- [35] N. Barhoumi, N. Oturan, S. Ammar, A. Gadri, M.A. Oturan, E. Brillas, Enhanced degradation of the antibiotic tetracycline by heterogeneous electro-Fenton with pyrite catalysis, *Environmental Chemistry Letters*, 15 (2017) 689-693.
- [36] O.M. Cornejo, I. Sirés, J.L. Nava, Characterization of a flow-through electrochemical reactor for the degradation of ciprofloxacin by photoelectro-Fenton without external oxygen supply, *Chemical Engineering Journal*, 455 (2023) 140603.