T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

YÜKSEK DİRENÇLİ ORGANİK MADDE İÇEREN ENDÜSTRİYEL ATIKSUYUN KOMBİNE KATALİTİK OKSİDASYONLA ARITILMASI

Ayşe Elif ATEŞ

DANIŞMAN
Prof. Dr. Serdar AYDIN

II. DANIŞMAN
Prof. Dr. Gamze VARANK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği, Doktora Programı

Kasım, 2024

TEZ KABUL VE ONAYI

Ayşe Elif ATEŞ tarafından, **Prof. Dr. Serdar AYDIN ve Prof. Dr. Gamze VARANK** danışmanlığında hazırlanan **" YÜKSEK DİRENÇLİ ORGANİK MADDE İÇEREN ENDÜSTRİYEL ATIKSUYUN KOMBİNE KATALİTİK OKSİDASYONLA ARITILMASI "** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **29/11/2024** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	**Sonuç**
DANIŞMAN	Prof. Dr. Serdar AYDIN İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Hüseyin Kurtuluş ÖZCAN İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Adem YURTSEVER İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Emine CAN GÜVEN Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

Hayatımın anlamı çocuklarım Mehmet Yakup ATEŞ ve Ömer Okan ATEŞ ‘e ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

YÜKSEK DİRENÇLİ ORGANİK MADDE İÇEREN ENDÜSTRİYEL ATIKSUYUN KOMBİNE KATALİTİK OKSİDASYONLA ARITILMASI

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: FDK-2023-37294

TEŞEKKÜR

Doktora tezimi hazırlarken her türlü desteğini benden esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, bana her daim destek olan danışman hocalarım Sayın Prof. Dr. Serdar AYDIN ve Prof. Dr. Gamze VARANK' a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bilgi ve tecrübesinden faydalandığım kıymetli hocalarım Prof. Dr. Hüseyin Kurtuluş ÖZCAN, Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ ve Doç. Dr. Adem YURTSEVER' e teşekkür ederim. Tezimin her aşamasında benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, yoğun çalışmalarıma sonsuz sabır ve hoşgörüsüyle bana destek, beni bu günlere getiren, her zaman arkamda güç olan sevgili annem Makbule DENİZLER ve babam Yakup DENİZLER' e minnettarım. Ayrıca akademik çalışmalarımın her alanında bana destek olan eşim ve meslektaşım Sinan ATEŞ' e teşekkürlerimi sunarım. Hayattaki en önemli şeyin aile olduğunu ve arkamda yıkılmayan bir duvarın varlığını bana hissettirerek bu yolda yürümemi kolaylaştırdıkları için aileme ne kadar teşekkür etsem azdır. Atandığım andan itibaren akademik ve laboratuvar çalışmalarımda her türlü konuda bilgi, tecrübe ve becerisiyle bana yardımcı olan Dr. Öğretim Üyesi İberia AYDIN ve Dr. Öğretim Üyesi Burak YÜZER' e çok teşekkür ederim. Ekip arkadaşım ve gelecekteki meslektaşım sevgili öğrencim Yaren ARAZ' a çalışmalarımda bana destek olduğu için teşekkür ederim.

Kasım 2024 Ayşe Elif ATEŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ii
BEYAN iii
BÜTÇE DESTEKLERİ v
TEŞEKKÜR vi
İÇİNDEKİLER vii
ŞEKİL LİSTESİ x
TABLO LİSTESİ xiv
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ xviii
ÖZET xx
ABSTRACT xxii
1. GİRİŞ 1
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE 3
2.1. İLAÇ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI ARITIM YÖNTEMLERİ 15
2.1.1. İleri Oksidasyon 16
2.1.2. Biyolojik Arıtım Yöntemleri 20
2.1.3. Hibrit Arıtma Sistemleri 25
2.2. ELEKTROKİMYASAL VE FOTO KATALİTİK OKSİDASYON PROSESLERİ 27
2.2.1. Katalitik Oksidasyon 27
2.2.2. Elektro Katalitik Oksidasyon 28
2.2.3. Foto Elektro Katalitik Oksidasyon 29
2.2.4. Doping 31
2.2.5. Foto Elektro Oksidasyon İçin Elektrot Kaplamalarında Kullanılan Literatürdeki Katalizörler 33
3. YÖNTEM 40
3.1. İLAÇ ENDÜSTRİSİ ATIKSU KARAKTERİZASYONUNUN BELİRLENMESİ 40
3.2. SOL JEL HAZIRLANMASI VE ELEKTROTLARIN KAPLANMASI 40
3.3. TOKSİSİTE ANALİZİ 44
3.4. ANALİTİK YÖNTEM 45

4. BULGULAR 48
4.1. KONTROL DENEYLERİ 48
4.1.1. Alternatif İleri Oksidasyon Prosesleri Ön Çalışmaları 49
4.1.2. Elektro Fenton ve Foto Elektro Fenton Çalışmaları 50
4.1.3. Elektro Katalitik Oksidasyon Çalışmaları 52
4.1.4. Foto Elektro Katalitik Oksidasyon Çalışmaları 56
4.2. ELEKTRO FENTON VE FOTO ELEKTRO FENTON OKSİDASYONU 59
4.2.1. Elektro Fenton Oksidasyonu 59
4.2.2. Foto Elektro Fenton Oksidasyonu 71
4.3. ELEKTRO KATALİTİK SİSTEMDE FARKLI ELEKTROT ÇİFTLERİYLE İLAÇ ENDÜSTRİSİ ATIKSU ARITIMI 80
4.3.1. TiO_2-TiO_2 Kaplamalı Elektrot Çifti 80
4.3.2. Ag/ TiO_2- TiO_2 Kaplamalı Elektrot Çifti 91
4.3.3. Zn/TiO_2-TiO_2 Kaplamalı Elektrot Çifti 101
4.3.4. TiO_2-Ag/TiO_2 Kaplamalı Elektrot Çifti 113
4.3.5. TiO_2-Zn/ TiO_2 Kaplamalı Elektrot Çifti 123
4.4. FOTO ELEKTRO KATALİTİK SİSTEMDE FARKLI ELEKTROT ÇİFTLERİYLE İLAÇ ENDÜSTRİSİ ATIKSU ARITIMI 133
4.4.1. TiO_2-TiO_2 Kaplamalı Elektrot Çifti 133
4.4.2. Ag/TiO_2-TiO_2 Kaplamalı Elektrot Çifti 143
4.4.3. Zn/TiO_2-TiO_2 Kaplamalı Elektrot Çifti 153
4.4.4. TiO_2-Ag/TiO_2 Kaplamalı Elektrot Çifti 162
4.4.5. TiO_2-Zn/TiO_2 Kaplamalı Elektrot Çifti 172
4.5. OPTİMUM ŞARTLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ 182
5. TARTIŞMA 187
5.1. ELEKTRO FENTON VE FOTO ELEKTRO FENTON OKSİDASYONU 187
5.2. ELEKTRO KATALİTİK VE FOTO ELEKTRO KATALİTİK OKSİDASYON 190
5.2.1. TiO_2 Kaplı Elektrot Çalışmalarının Değerlendirilmesi; 190
5.2.2. Ag-TiO_2 Kaplı Elektrot Çalışmalarının Değerlendirilmesi 194
5.2.3. Zn/TiO_2 Kaplı Elektrot Çalışmalarının Değerlendirilmesi 196
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 198
7. KAYNAKLAR 199
İNTİHAL RAPORU 208
İLK SAYFASI 208
ETİK KURUL İZİN YAZISI 209

KURUM İZNİ YAZILARI 210
ÖZGEÇMİŞ 211

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Parasetamol üreten bir kimyasal sentez prosesi üretim tesisi için su dengesi [9] 4

Şekil 2.2: Penisilin üreten bir fermantasyon prosesi üretim tesisi için su dengesi [9].....4

Şekil 2.3: Kalıntı ilaç etken maddelerinin insan ve çevreye olası zararları [13].....9

Şekil 2.4: Kimyasal sentez prosesinin genel akım şeması [9] 10

Şekil 2. 5: Foto elektro Fenton oksidasyonu anot-katot reaksiyonları.....18

Şekil 2.6: Düşük bant aralığı enerjisine sahip foto katalistin dopinglenmesi ve UV aralığından görünür aralığa kadar ışık emilimi [72].....32

Şekil 2.7: Katalizör üzerinde suyun foto katalitik ayrışmasının şematik gösterimi.....34

Şekil 3.1: Sol jel hazırlanması a.) TiO_2 sol jel, b.) Ag/TiO_2 sol jel 41

Şekil 3.2: TiO_2 ve Ag/TiO_2 sol jel zeta sonuçları a.) Ti, b.) Ag 43

Şekil 3.3: Sol jel hazırlanması ve elektrot kaplama işlemi 44

Şekil 3.4: Daphnia Magna yetiştirilmesi a.) akvaryum, b.) petri kabında genel görüntü 45

Şekil 4.1: Ön deneme çalışmaları planı.....48

Şekil 4.2: Alternatif ileri oksidasyon prosesleriyle ilaç endüstrisi atıksuyundan KOİ ve renk giderimi.....50

Şekil 4.3: Farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen Elektro Fenton ve Foto elektro Fenton oksidasyonu üzerine akımın etkisi a.) EF prosesi pH: 2, b.) FEF prosesi pH:2, c.) EF prosesi pH:3, d.) FEF prosesi pH:3, e.) EF prosesi pH:4, f.) FEF prosesi pH:4.....51

Şekil 4.4: Elektro Fenton ve Foto elektro Fenton oksidasyonu optimizasyonu sonuncunda elde edilen renk giderim verimleri a.) EF-pH 2, b.) FEF-pH 2, c.) EF-pH 3, d.) FEF-pH 3, e.) EF-pH 4, F.) FEF- pH 4.....52

Şekil 4.5: EF ve FEF sonrası çamur hacimleri.....52

Şekil 4.6: Farklı pH değerlerinde KOİ giderim verimi ve reaksiyon hız sabitleri (Anot: TiO_2-Katot: TiO_2, 0,4A) 53

Şekil 4.7: TiO_2- TiO_2 kaplı elektrotların kullanıldığı EKO prosesi ile kirletici giderimi üzerine akımın etkisi (pH;7).....54

Şekil 4.8: Ag/TiO_2-TiO_2 kaplı elektrotların kullanıldığı EKO prosesi ile kirletici giderimi üzerine akımın etkisi (pH;7) 54

Şekil 4.9: Zn/TiO_2 -TiO_2 kaplı elektrotların kullanıldığı EKO prosesi ile kirletici giderimi üzerine akımın etkisi (pH;7) 55

Şekil 4.10: Çalışmada kullanılan Foto elektro katalitik oksidasyon düzeneği 56

Şekil 4.11: TiO_2- TiO_2 kaplı elektroların kullanıldığı FEKO prosesinde farklı akım değerlerinde kirletici giderim verimleri reaksiyon hız sabitleri (pH 7, 40W UV) 57

Şekil 4.12: Ag/TiO_2-TiO_2 kaplı elektroların kullanıldığı FEKO prosesinde farklı akım değerlerinde kirletici giderim verimleri reaksiyon hız sabitleri (pH 7, 40W UV) 58

Şekil 4.13: Zn/TiO_2 -TiO_2 kaplı elektroların kullanıldığı FEKO prosesinde farklı akım değerlerinde kirletici giderim verimleri reaksiyon hız sabitleri (pH 7, 40W UV) 58

Şekil 4.14: Farklı pH değerlerinde sıcaklığın KOİ giderim verimine etkisi (TiO_2 -TiO_2 anot-katot, 0,5A, 90 dakika) 59

Şekil 4.15: EF prosesi pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254} 64

Şekil 4.16: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254} 65

Şekil 4.17: EF prosesiyle KOİ giderimi 66

Şekil 4.18: EF prosesiyle renk giderimi 68

Şekil 4.19: EF prosesiyle UV_{254} giderimi 70

Şekil 4.20: FEF prosesi pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254} 74

Şekil 4.21: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254} 75

Şekil 4.22: FEF prosesiyle KOİ giderimi 76

Şekil 4.23: FEF prosesiyle renk giderimi 78

Şekil 4.24: FEF prosesiyle UV_{254} giderimi 79

Şekil 4.25: EKO (TiO_2-TiO_2) prosesi pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254} 84

Şekil 4.26: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254} 85

Şekil 4.27: EKO (TiO_2-TiO_2) prosesi KOİ giderim verimi 86

Şekil 4.28: EKO (TiO_2-TiO_2) prosesi renk giderim verimi 88

Şekil 4.29: EKO (TiO_2-TiO_2) prosesi UV_{254} giderim verimi 90

Şekil 4.30: EKO (Ag/ TiO_2- TiO_2) prosesi Pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254}.....95

Şekil 4:31: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254}.....95

Şekil 4.32: EKO (Ag/ TiO_2- TiO_2) prosesi KOİ giderim verimi 97

Şekil 4.33: EKO (Ag/ TiO_2- TiO_2) prosesi renk giderim verimi 98

Şekil 4.34: EKO (Ag/ TiO_2- TiO_2) prosesi UV_{254} giderim verimi.....100

Şekil 4.35: EKO (Zn/ TiO_2- TiO_2) prosesi pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254}.....105

Şekil 4.36: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254}.....106

Şekil 4.37: EKO (Zn/ TiO_2- TiO_2) prosesi KOİ giderim verimi.....107

Şekil 4.38: EKO (Zn/ TiO_2- TiO_2) prosesi renk giderim verimi.....109

Şekil 4.39: EKO (Zn/ TiO_2- TiO_2) prosesi UV_{254} giderim verimi 111

Şekil 4.40: EKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254}.....116

Şekil 4.41: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254}.....117

Şekil 4.42: EKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi KOİ giderim verimi 118

Şekil 4.43: EKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi renk giderim verimi 120

Şekil 4.44: EKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi UV_{254} giderim verimi.....122

Şekil 4.45: EKO (TiO_2-Zn/ TiO_2) prosesi pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254}.....127

Şekil 4.46: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254}.....128

Şekil 4.47: EKO (TiO_2-Zn/ TiO_2) prosesi KOİ giderim verimi.....129

Şekil 4.48: EKO (TiO_2-Zn/ TiO_2) prosesi renk giderim verimi.....131

Şekil 4.49: EKO (TiO_2-Zn/ TiO_2) prosesi UV_{254} giderim verimi 132

Şekil 4.50: FEKO (TiO_2-TiO_2) prosesi pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254}.....137

Şekil 4.51: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254}.....138

Şekil 4.52: FEKO (TiO_2-TiO_2) prosesi KOİ giderim verimi 139

Şekil 4.53: FEKO (TiO_2-TiO_2) prosesi renk giderim verimi 141

Şekil 4.54: FEKO (TiO_2-TiO_2) prosesi UV_{254} giderim verimi 142

Şekil 4.55: FEKO (Ag/ TiO_2- TiO_2) prosesi pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254} 147

Şekil 4.56: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254} 148

Şekil 4.57: FEKO (Ag/ TiO_2- TiO_2) prosesi KOİ giderim verimi 149

Şekil 4.58: FEKO (Ag/ TiO_2- TiO_2) prosesi renk giderim verimi 150

Şekil 4.59: FEKO (Ag/ TiO_2- TiO_2) prosesi UV_{254} giderim verimi 152

Şekil 4.60: FEKO (Zn/ TiO_2- TiO_2) prosesi Pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254} 156

Şekil 4.61: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254} 157

Şekil 4.62: FEKO (Zn/ TiO_2- TiO_2) prosesi KOİ giderim verimi 158

Şekil 4.63: FEKO (Zn/ TiO_2- TiO_2) prosesi renk giderim verimi 160

Şekil 4.64: FEKO (Zn/ TiO_2- TiO_2) prosesi UV_{254} giderim verimi 161

Şekil 4.65: FEKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254} 166

Şekil 4.66: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254} 167

Şekil 4.67: FEKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi KOİ giderim verimi 168

Şekil 4.68: FEKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi renk giderim verimi 169

Şekil 4.69: FEKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi UV_{254} giderim verimi 171

Şekil 4.70: FEKO (TiO_2-Zn/TiO_2) prosesi pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254} 176

Şekil 4.71: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254} 177

Şekil 4.72: FEKO (TiO_2-Zn/TiO_2) prosesi KOİ giderim verimi 178

Şekil 4.73: FEKO (TiO_2-Zn/TiO_2) prosesi renk giderim verimi 179

Şekil 4.74: FEKO (TiO_2-Zn/TiO_2) prosesi UV_{254} giderim verimi 181

Şekil 4.75: Ham ilaç endüstrisi atıksuyu ve optimum koşullarla yapılan arıtım sonrası toksisite sonuçları 185

Şekil 4.76: Proseslerin optimum şartlarının SET değerlendirmesi 185

Şekil 5.1: Fenton oksidasyonunda demir iyonlarının pH'a göre sudaki durumları [90] 188

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: İlaç üretim endüstrisinde kimyasal ve fermentasyon proseslerinde açığa çıkan atıksu karakterizasyonu [9].....5

Tablo 2.2: İlaç endüstrisinde kullanılan çeşitli kimyasallar [9].....6

Tablo 2.3: Su kaynaklarında bulunan ilaç etken maddelerinin konsantrasyonları [10,11,12] ..7

Tablo 2.4: İlaç etken maddelerinin olası çevresel sorunları [13].....8

Tablo 2.5: Kimyasal sentez yöntemiyle ilaç üretiminde oluşan atıksuyun arıtımı çalışmaları [9] 10

Tablo 2.6: Fermantasyon yöntemiyle ilaç üretimi prosesinde açığa çıkan atıksuyun arıtım yöntemleri [9] 13

Tablo 2.7: Farklı ilaç etken maddelerinin arıtım yöntemleri ve giderim verimleri [13] 25

Tablo 2.8: Oksidanların oksidasyon potansiyelleri 28

Tablo 2.9: İlaç etken maddelerinin dopinglenmiş Foto katalizörlerle arıtımı 32

Tablo 2.10: İlaç etken maddelerinin gideriminde kullanılan TiO_2 bazlı fato katalitik çalışmalar [13].....35

Tablo 2.11: Ag/TiO_2 Foto katalizörü kullanılarak ilaç etken maddelerinin giderim süreleri ve verimleri [77].....37

Tablo 2.12: ZnO bazlı Foto katalizör kullanılarak ilaç etken maddelerinin giderim süreleri ve verimleri [13].....38

Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan gerçek ilaç endüstrisi atıksu karakterizasyonu 40

Tablo 3.2: Birinci ve ikinci derece model formülleri 47

Tablo 3.3: EKO-FEKO ve EF-FEF oksidasyon çalışmasında kullanılan bağımsız değişkenler ve kodlanmış değerleri.....47

Tablo 4.1: EF prosesi için dört faktörlü beş seviyeli merkezi kompozit dizayn deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar.....60

Tablo 4.2: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller 61

Tablo 4.3: Kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları 61

Tablo 4.4: EF prosesi ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları 62

Tablo 4.5: FEF prosesi için dört faktörlü beş seviyeli merkezi kompozit dizayn deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar 71

Tablo 4.6: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller 71

Tablo 4.7: Kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları 72

Tablo 4.8: FEF prosesi ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları 72

Tablo 4.9: EKO (TiO_2-TiO_2) prosesi için dört faktörlü beş seviyeli deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar 80

Tablo 4.10: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller 81

Tablo 4.11: EKO (TiO_2-TiO_2) prosesi için kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları 81

Tablo 4.12: EKO prosesi (TiO_2-TiO_2) ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları 82

Tablo 4.13: EKO *(*Ag/ TiO_2- TiO_2*)* prosesi için dört faktörlü beş seviyeli deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar 91

Tablo 4.14: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller 92

Tablo 4.15: EKO (Ag/ TiO_2- TiO_2) prosesi için kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları 92

Tablo 4.16: EKO (Ag/ TiO_2- TiO_2) prosesi ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları 93

Tablo 4.17: EKO *(*Zn/TiO_2 - TiO_2*)* prosesi için dört faktörlü beş seviyeli deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar 101

Tablo 4.18: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller 102

Tablo 4.19: EKO (Zn/TiO_2 - TiO_2) prosesi için kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları 103

Tablo 4.20: EKO (Zn/TiO_2 - TiO_2) prosesi ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları 103

Tablo 4.21: EKO (TiO_2-Ag/TiO_2*)* prosesi için dört faktörlü beş seviyeli deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar 113

Tablo 4.22: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller 113

Tablo 4.23: EKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi için kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları 114

Tablo 4.24: EKO (TiO_2 – Ag/TiO_2) prosesi ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları 114

Tablo 4.25: EKO *(*TiO_2-Zn/ TiO_2*)* prosesi için dört faktörlü beş seviyeli deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar..... 123

Tablo 4.26: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller 124

Tablo 4.27: EKO (TiO_2-Zn/ TiO_2) prosesi için Kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları 125

Tablo 4.28: EKO (TiO_2-Zn/ TiO_2) prosesi ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları 125

Tablo 4.29: FEKO (TiO_2-TiO_2) prosesi için dört faktörlü beş seviyeli deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar..... 133

Tablo 4.30: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller 134

Tablo 4.31: Kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları 134

Tablo 4.32: EKO prosesi (TiO_2-TiO_2) ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları. 135

Tablo 4.33: FEKO (Ag/TiO_2 -TiO_2) prosesi için dört faktörlü beş seviyeli deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar..... 143

Tablo 4.34: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller 144

Tablo 4.35: Kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları 145

Tablo 4.36: FEKO prosesi (Ag/TiO_2-TiO_2) ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları. 145

Tablo 4.37: FEKO (Zn/TiO_2 -TiO_2) prosesi için dört faktörlü beş seviyeli deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar..... 153

Tablo 4.38: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller 153

Tablo 4.39: Kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları 154

Tablo 4.40: FEKO prosesi (Zn/TiO_2-TiO_2) ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları. 154

Tablo 4.41: FEKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi için dört faktörlü beş seviyeli deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar..... 162

Tablo 4.42: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller 163

Tablo 4.43: Kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları 163

Tablo 4.44: FEKO prosesi (TiO_2-Ag/TiO_2) ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları. 164

Tablo 4.45: FEKO (TiO_2-Zn/TiO_2) prosesi için dört faktörlü beş seviyeli deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar..... 172

Tablo 4.46: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller 172

Tablo 4.47: Kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları 173

Tablo 4.48: FEKO prosesi (TiO_2-Zn/TiO_2) ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları. 173

Tablo 4.49: Optimum deneysel koşullar ve validasyon deney sonuçları 182

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
Ag	: Gümüş
Au	: Altın
Cd	: Kadmiyum
Ce	: Seryum
Cl	: Klor
ClO_2	: Klor dioksit
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
H_2O_2	: Hidrojen peroksit
HOCl	: Hipokloröz asit
Fe	: Demir
La	: Lantan
Mo	: Molibden
Ni	: Nikel
Pb	: Kurşun
Pt	: Platin
Se	: Selenyum
SO_4	: Sülfat
Ti	: Titanyum
$	: Dolar
Zn	: Çinko

Kısaltmalar	Açıklama
AnMBR	: Anaerobik membran biyoreaktör
AP	: Keskinlik derecesi (adequate precision)
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
C.V.	:Varyans katsayısı
EC	: Elektro koagülasyon

EF : Elektro Fenton
EKO : Elektro Katalitik Oksidasyon
FEF : Foto Elektro Fenton
FEKO : Foto elektro Katalitik Oksidasyon
GAC : Granür aktif karbon
İOPs : İleri oksidasyon prosesleri
KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MBR : Membran Biyoreaktör
PhP : Aktif ilaç etken maddesi
SVI : Çamur hacim indeksi
TKN : Toplam Kjeldahl Azotu
TP : Toplam Fosfor
TOK : Toplam organik karbon
UASB : Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UV : Ultra viyole lamba

ÖZET

DOKTORA TEZİ

YÜKSEK DİRENÇLİ ORGANİK MADDE İÇEREN ENDÜSTRİYEL ATIKSUYUN KOMBİNE KATALİTİK OKSİDASYONLA ARITILMASI

Ayşe Elif ATEŞ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği, Doktora Programı

Danışman : Prof. Dr. Serdar AYDIN

II. Danışman : Prof. Dr. Gamze VARANK

İlaç endüstrisi atıksuyu çeşitli kimyasallar ve ilaç etken maddelerini içermesi nedeniyle arıtılmadan deşarj edilmesi ekosistem için toksik etkiye neden olabilmektedir. Bu etkinin azaltılması için yüksek dirençli organik madde içerin ilaç endüstrisi atıksuyunun etkili ve zararlı yan ürün oluşturmayan yöntemlerle arıtılması gereklidir. Çalışma kapsamında elektro fenton, foto elektro fenton, elektro katalitik ve foto elektro katalitik oksidasyon prosesleri atıksu arıtımı için kullanılmıştır. Elektro katalitik ve foto elektro katalitik oksidasyon proseslerinde TiO2, Ag/TiO_2 ve Zn/TiO_2 kaplı elektrot kullanılarak farklı katalizörlerin katalitik oksidasyon verimine etkisi incelenmiştir. Çalışma sonunda foto elektro oksidasyon prosesinde Ag dopinglenmiş TiO^2'nin ilaç endüstrisi arıtımında arıtım verimi ve toksisite açısından uygun bulunmuştur. Anot: katot olarak Ag/TiO_2:TiO_2 elektrotlarıyla 40W'lık UVA lamba kullanılarak yapılan foto elektro katalitik oksidasyon prosesi sonunda KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri sırasıyla %76, 80, %84,74 ve %86,03 olarak bulunmuştur. Ayrıca ham atıksuyun %20 olan LD_{50} değerini %100'e çıkarmıştır. Çalışma sonunda TiO_2'in dopinglenmesiyle arıtım veriminin arttığı gözlemlenmiştir.

Kasım 2024 , 230 sayfa.

Anahtar kelimeler: İlaç endüstrisi atıksuyu, elektro katalitik oksidasyon, foto elektro katalitik oksidasyon

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTEWATER CONTAINING HIGHLY RESISTANT ORGANIC COMPOUNDS WITH COMBINED CATALYTIC OXIDATION

Ayşe Elif ATEŞ

Istanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Environmental Engineering

Environmental Engineering, Ph. D.

Supervisor: Prof. Dr. Serdar AYDIN

Co-Supervisor: Prof. Dr. Gamze VARANK

The wastewater from the pharmaceutical industry, containing various chemicals and active pharmaceutical ingredients, can have toxic effects on the ecosystem if discharged without treatment. To mitigate this effect, it is essential to treat pharmaceutical industry wastewater, which contains highly resistant organic compounds, using effective methods that do not generate harmful by-products. In this study, electro-Fenton, photo electro-Fenton, electrocatalytic, and photo electrocatalytic oxidation processes were employed for wastewater treatment. In the electrocatalytic and photo electrocatalytic oxidation processes, electrodes coated with TiO_2, Ag/TiO_2, and Zn/TiO_2 were used to investigate the effect of different catalysts on catalytic oxidation efficiency. The study concluded that Ag-doped TiO_2 was found to be suitable in terms of treatment efficiency and toxicity for the treatment of pharmaceutical industry wastewater in the photo electrooxidation process. Using Ag/TiO_2 electrodes as anode and cathode, along with a 40W UVA lamp, the photo electrocatalytic oxidation process achieved COD, color, and UV_{254} removal efficiencies of 76.80%, 84.74%, and 86.03%,

respectively. Additionally, the LD50 value of the raw wastewater, initially 20%, increased to 100%. The study observed that the doping of TiO_2 enhanced the treatment efficiency.

November 2024, 230. pages.

Keywords: Pharmaceutical industry wastewater, Electrocatalytic oxidation, Photo electrocatalytic oxidation

1. GİRİŞ

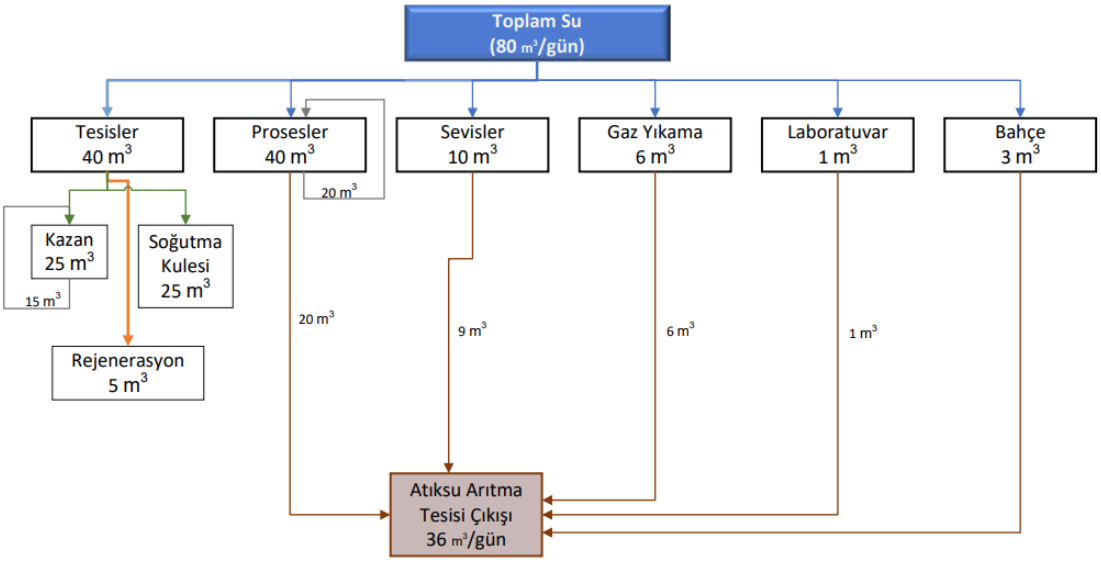
Yaşam kalitesinin iyileştirerek insan sağlığının korunması açısından modern dünyada ilaç endüstrisinde büyük ölçüde gelişmeler yaşanmaktadır. Üretilen ilaçlar insan ve hayvan hayatının kurtarılmasında sağlık hizmetlerine önemli katkılarda bulunmaktadır. İlaçlar kanser hastalığından enfeksiyon hastalıklarına kadar geniş bir yelpazede insan yaşamının kalitesinin artırılması ve yaşam sürelerinin uzatılması açısından büyük bir rol sahiptir. Ancak son yıllarda ilaç endüstrisindeki büyük gelişmeler çevre üzerinde olumsuz etkilere neden olabilmektedir. İlaç üretiminde kullanılan çeşitli kimyasallar, aktif ilaç etken maddeleri, solventler, boyalar ve ağır metaller atıksuya ve su kaynaklarına karışarak çevre ve insan sağlığını tehdit etmektedir. İlaç endüstrisinde kullanılan bu zararlı kimyasallar arıtılmadan deşarj edildiğinde su ekosistemlerini ve diğer doğal kaynakları olumsuz etkileyecektir. Bu nedenle çevresel sürdürülebilirliğin sağlanması ve halk sağlığının korunması için ilaç endüstrisi atıksularının arıtılması kritik öneme sahiptir.

İlaç endüstrisi atıksuyu fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin tek başına ya da birlikte kullanıldığı proseslerle arıtılabilmektedir. Arıtımda kullanılacak her bir yöntemin uygunluğunun belirlenmesi için optimize edilmesi gerekmektedir. Biyolojik arıtım prosesleri atıksudaki organik kirleticilerin giderilmesini sağlarken kimyasal prosesler ağır metaller ve toksik kirleticilerin giderilmesinde kullanılmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri ise ilaç endüstrisi atıksuyunda bulunan hem organik kirleticilerin hem de diğer kimyasal bileşiklerin sudan tamamen giderilmesini sağlamaktadır. Atıksu karakterizasyonuna ve istenen arıtım seviyesine göre bu prosesler tek başına ya da kombine olarak kullanılmaktadır. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda farklı ileri oksidasyon prosesleri ilaç endüstrisi atıksuyunun arıtılmasında kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda kirletici giderim verimi, zararlı yan ürün oluşturmama, düşük çamur hacim indeksi, düşük toksisite gibi etkenler prosesler de değerlendirilerek uygun ileri oksidasyon prosesleri seçilmiştir. Çalışmada elektro Fenton, foto elektro Fenton, elektro katalitik ve foto elektro katalitik oksidasyon prosesleri çalışılmış olup her bir proses için klasik ve model optimizasyonu yapılmıştır. pH, akım, süre, sıcaklık değişkenlerinin arıtım prosesine etkisi araştırılmıştır. Elektro katalitik ve foto elektro katalitik oksidasyon prosesinde TiO_2, Ag/TiO_2 ve Zn/TiO_2 kaplı elektrotların anot ve katot olma durumları da değerlendirilmiştir.

Ayrıca arıtılmış atıksuyun toksisitesi değerlendirilmiş ve bu prosesler için spesifik enerji tüketimi hesaplanmıştır. Çalışma sonunda en uygun arıtım prosesi değerlendirilmiştir. Literatüre farklı kaplamaların arıtım performansları ve toksisiteye etkileri gösterilmiştir.

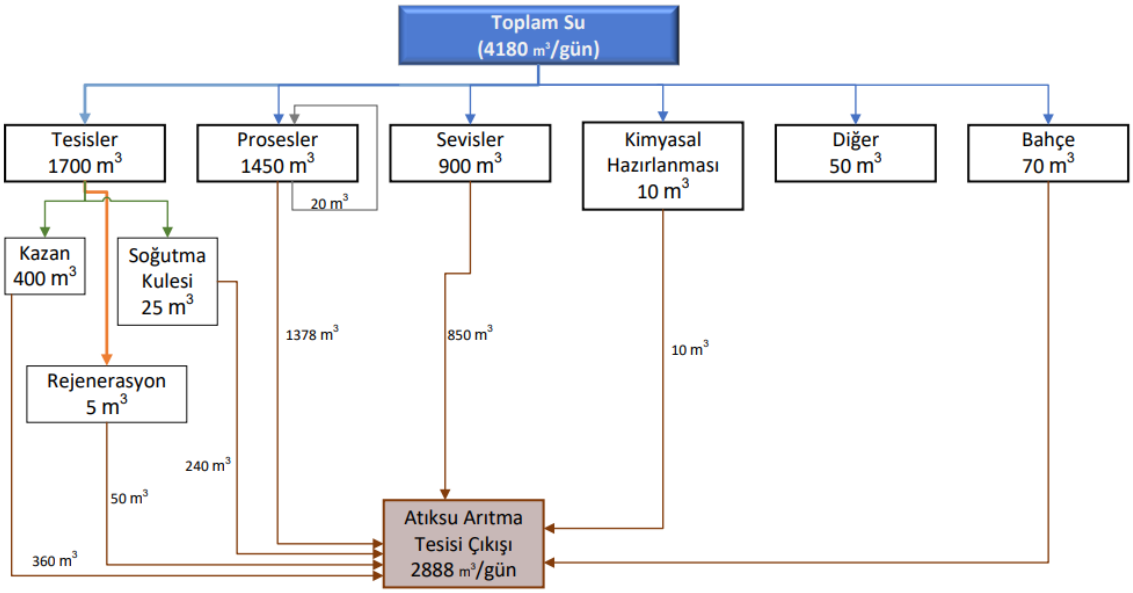
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

Küresel anlamda ilaç üretim endüstrisi, 2020'den beri 1.597 milyar $ piyasa değeriyle hem sağlık hem de ekonomik anlamda kritik öneme sahiptir. İlaç üretim sektörü, özellikle Çin ve Amerika Birleşik Devletleri gibi üretim kapasitesinin yüksek olduğu ilk 20 ülkede oldukça yoğunlaşmıştır [1]. Bu endüstri önemli ekonomik değere sahip olmasıyla birlikte özellikle üretim prosesinin geliştirilmesinde zorluklarla karşı karşıya kalmaktadır. Bu zorluklar arasında ayırma prosesleri, yüksek maliyetli aşamalardan biri olup üretim kaynaklarının önemli bir bölümünü tüketerek üretim verimliliğinde darboğazlar oluşturmuştur [2,3]. Son yıllarda ilaç endüstrisi ürün portföylerinde hem maliyeti azaltmak hem de kaliteyi artırmak için araştırma ve geliştirme (Ar-Ge) çalışmalarında önemli bir artış yaşanmaktadır [4]. Sektör genelindeki değişim, tezgâh üstü ilaçların üretiminden reçeteli ilaçların geliştirilmesine doğru geçiş yönündeki daha geniş bir endüstri eğilimini yansıtmaktadır. Bunlara ek olarak, ilaç endüstrisinin odak noktası Ar-Ge çalışmalarına kaymış ve yenilikçi ilaç üretimiyle son teknoloji ilaç teknolojilerinin önemi artmıştır [5]. Teknolojideki gelişmeler, ilaç üretim sektöründe üretimin büyümesini yönlendirmede merkezi bir rol oynamaktadır. Örneğin, 2000-2018 yılları arasında ilaç sektörü, operasyonel verimlilik ve inovasyon odaklı büyümedeki önemli kazanımları yansıtan toplam faktör verimliliğinde %10,8'lik kayda değer bir yıllık artış kaydetmiştir. Otomasyon sistemi ile yapay zekâ teknolojilerinin ilerlemesiyle yeni ilaç dağıtım sistemlerinin geliştirilmesi ve bu sistemlerin birbirine entegrasyonu, üretim süreçlerinin basitleştirmesine, atıkların azaltmasına ve ürün kalitesinin iyileştirmesine olanak tanımıştır [6]. Kimyasal sentezdeki gelişmelerle birlikte ilaç üretim endüstrisi akıllı üretim teknolojilerini benimseyerek üretim verimliliğini artırmayı ve atık üretimini azaltmayı hedeflemektedir. Yapay zekâ kullanımı üretim proseslerini optimize etmeye, kalite kontrolünü iyileştirmeye ve operasyonel verimliliği artırmaya olanak tanımaktadır [2,6,7]. Ayrıca biyolojik kaynakların ilaç üretiminde kullanılması sürdürülebilir ilaç üretimini desteklemektedir [8].



Şekil 2.1: Parasetamol üreten bir kimyasal sentez prosesi üretim tesisi için su dengesi [9]

İlaç üretim proseslerinde temiz su kritik ham maddelerden biridir. Üretim proseslerinin yanı sıra malzeme işleme ve soğutma gibi proseslerde de yoğun olarak kullanılan suyun kalitesi de oldukça önemlidir. Endüstride su yönetiminin doğru yapılabilmesi için proses suyu, içme suyu, ürün suyu olarak ayrılmalıdır. Proses suyu ürün kalitesi için büyük öneme sahip olduğundan üretim proseslerinde yoğun su kullanımı olmaktadır.



Şekil 2.2: Penisilin üreten bir fermantasyon prosesi üretim tesisi için su dengesi [9]

Üretim prosesinde kullanılan kimyasallarla karışan ve üretim prosesinden ayrılan su atıksu olarak nitelendirilmektedir. Bu atıksu endüstri içinde üretim proseslerinde kullanılan ham maddeler, ara ürünler, yan ürünlerle kirlenen su olmakla birlikte tesis içerisinde farklı amaçlarla kullanılarak kirletilen her türlü suyu kapsamaktadır. Endüstride proseslerde açığa çıkan atıksuların miktarları, kirlilik yükleri, kirlilik konsantrasyonları farklılık göstermektedir. Ancak proses bazlı incelenecek olursa üretilen atıksu miktarı az olduğundan tesiste üretilen toplam atıksuyun yapısı daha önemli olmaktadır. İlaç üretim proseslerinde genellikle üretim kimyasal prosesler ve fermantasyon prosesleri olarak ayrılmaktadır. Bu proseslerde oluşan atıksuyun arıtılarak yeniden kullanılması hem atık bertaraf maliyetini hem de besleme suyu ihtiyacını azaltarak endüstri için tasarruf sağlayacaktır.

Tablo 2.1: İlaç üretim endüstrisinde kimyasal ve fermentasyon proseslerinde açığa çıkan atıksu karakterizasyonu [9]

Kimyasal proses atıksuyu			**Fermentasyon proses atıksuyu**		
Parametre	Birim	Literatürdeki min.-max değerler	**Parametre**	Birim	Literatürdeki min.-max değerler
KOİ	mg/L	376-32000	**KOİ**	mg/L	200-12000
$BOİ_5$	mg/L	200-6000	**$BOİ_5$**	mg/L	25-6000
TKN	mg/L	170-750	**TKN**	mg/L	200-750
TÇK	mg/L	650-900	**TÇK**	mg/L	1300-28000
pH	-	3,6-9,1	**pH**	-	3,3-11,1
Cl^-	mg/L	760-4200	**Cl^-**	mg/L	200-2800
SO_4^{-2}	mg/L	900-1500	**SO_4^{-2}**	mg/L	160-9000

∗TOK: Toplam organik karbon, KOİ: Kimyasal Oksijen İhtiyacı, BOİ: Biyolojik Oksijen İhtiyacı, TKN: Toplam Kjeldahl Azotu, TÇK: Toplam Çözünmüş Katı, AKM: Askıda Katı Madde

Farmasötik kimyasallar ilaç endüstrisi haricinde çok çeşitli yollarla içme suyu temin edilen su kaynaklarına, depolara, yer altı su kaynaklarına akiferlere ulaşabilir. Bunlara ek olarak sızıntı yapan kanalizasyon hatları, kazara yapılan deşarjlar, yasadışı boşaltım, iyi yönetilemeyen/kötü yönetilen endüstriyel atıksu arıtma tesisleri de atıkların doğaya karışmasına neden olmaktadır. Doğaya karışabilen bu kimyasallar arasında hem insanlar hem de hayvanlar için kullanılabilen hormonlar, antibiyotikler, dezenfektanlar, plastikleştiriciler, böcek öldürücüler ve antioksidanlar yer almaktadır. Ayrıca ilaç üretim tesisinde kullanılan

solventlerde doğaya karışabilen kirleticilerdendir. Tablo 2.2'de endüstride kullanılan solventler ve öncelikli kirleticiler görülmektedir.

Tablo 2.2: İlaç endüstrisinde kullanılan çeşitli kimyasallar [9]

Kimyasallar				
Aseton	Etilen glikol	Peg-600	Metil amin	Dietil amin
Asetonitril	Formaldehit	N-propanol	Metil selüloz	Dietil eter
Amonyak (sulu)	Formamid	Piridin*	Metilen klorür*	Dimetil sülfoksit
N-amil asetat	Furfural	Tetrahidrofuran	Metil izobütil keton	N,N-dimetilformamid
Amil alkol	N-heptan	Toluen*	N-metilpiridin	1,4-dioksan
Anilin	N-heksan	Trietilamin	Petrol nafta	Etil asetat
Benzen*	Izobütiraldehit	Ksilen*	Fenol	Etanol
2-bütanon (MEK)	Izopropil eter	Sikloheksan	Klorometan	Klorobenzen*
n-butil asetat	Metanol	O-dikloro benzen*	Siyanür	Kloroform*

∗Temiz su yasasına göre öncelikli kirleticiler

Farmasötik olarak aktif bileşikler içsel biyolojik aktiviteleri nedeniyle ölümcül sonuçlara yol açtığından doğaya karışması giderek artan endişe kaynağıdır. Küresel anlamda yoğun üretimi bulunmasına rağmen ilaç endüstrisi farmasötik atıkların yarısını kirleticilere özel bir arıtmaya tabi tutmadan bertaraf ettiği tahmin edilmektedir. Literatürde ilaç etken maddesinin kalıntılarının su kaynaklarında izlenmesine dair çalışma bulunmaktadır. Tablo 2.3 ilaç etken maddelerinin doğadaki ve atıksudaki konsantrasyonlarını içeren review makaleden alınmıştır. Çalışmalarda özellikle ilaç etken maddelerinin kentsel atıksu arıtma tesisine gelen atıksu içerisindeki varlığının giderilmesi gerektiğini vurgulamaktadır. Efektif arıtımın yapılamadığı durumlarda yer altı ve yer üstü su kaynaklarına ilaç etken maddeleri karışmaktadır. Tablo 2.3'te de görüleceği üzere atıksu veya doğal su kaynaklarında bulunan ilaç etken maddelerinin konsantrasyonları ng/L seviyesindedir. Ancak Tablo 2.4'te görüleceği üzere mikro konsantrasyonlarda bulunan ilaç etken maddelerinin ekosisteme vereceği zarar fazladır.

Tablo 2.3: Su kaynaklarında bulunan ilaç etken maddelerinin konsantrasyonları [10,11,12]

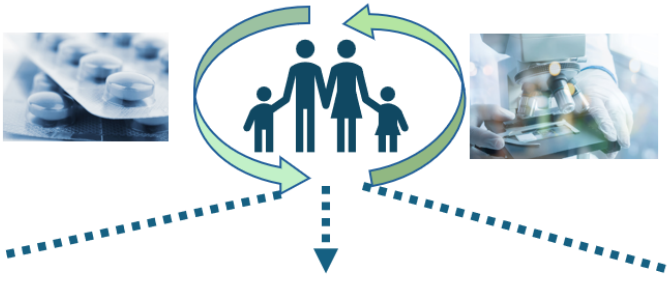
İlaç Türü	Tanım	Örnekler	Su Türü	Konsantrasyon Seviyeleri
Antibiyotik	Bakteri, mantar veya protozoa gibi mikroorganizmaların büyümesini engeller veya ortadan kaldırır	Sulfametoksazol	Atık su	0,02–0,58 µg/L
		Amoksisilin	Nehir	1,8 ng/L
		Eritromisin	Yüzey suyu	0,5–159 ng/L
		Triklosan	Yüzey suyu	140–2300 ng/L
Analjezik ve Antipiretik	Ağrı kesici ve ateş düşürücü olarak kullanılır	Asetaminofen	Atık su	10–23,33 µg/L
			Yüzey suyu	110–10,000 ng/L
			Nehir	280 ng/L
		Diklofenak	Atık su	0,01–510 µg/L
			Yüzey suyu	0,5–154 ng/L
			Nehir	2440–5900 ng/L
Merkezi sinir sistemi uyarıcısı	Yorgunluğu azaltır ve uyanıklığı, rekabetçiliği ve saldırganlığı artırır	Kafein	Atık su	3,2–11,44 µg/L
			Nehir	200–127,000 ng/L
			Musluk suyu	0,22 ± 0,06 ng/L
İyotlu X-ışını kontrast maddesi	Radyografi sırasında organlar veya damarlar arasındaki kontrastı artırır	Iopromid	Atık su	0,026–7,5 µg/L
		Iomprol	Atık su	1,6 µg/L
Antidepresan	Anksiyete ve depresyonu kontrol eder	Amitriptilin	Yüzey suyu	66–207 ng/L
		Fluoksetin	Yüzey suyu	5,8–120 ng/L
		Venlafaksin	Yüzey suyu	1,1–35 ng/L
Beta bloker	Hipertansiyon ve kalp yetmezliğini tedavi eder	Metoprolol	Atık su	10–390 ng/L
			Yüzey suyu	0,5–10 ng/L
		Atenolol	Atık su	10–730 ng/L
			Yüzey suyu	48,7 ng/L
Hormon/steroid	Doğum kontrolü ve hormonal tedavilerde kullanılır	17α-etinilestradiol	Atık su	1 ng/L
			Yüzey suyu	73–831 ng/L
			Nehir	1200–1700 ng/L
		17β-estradiol	Yüzey suyu	0,1–200 ng/L
			Nehir	1900–3000 ng/L
			Ham su	3–9,7 ng/L
			İçme suyu	0,78–1,05 ng/L

Endokrin bozucu kimyasal bileşiklerin su sistemindeki varlığı ekosistemdeki canlıları tehdit etmesi nedeniyle ciddi endişelere yol açmaktadır. Bunlara ek olarak doğada antibiyotiğe dirençli mikropların gelişmesi nitrit oksidasyonunun ve metajenozun geciktirilmesi ve kimyasal kombinasyonların ve metabolitlerin toksisitesinin potansiyel olarak artması gibi etkilere sahiptir. İlaç etken maddelerinin spesifik parçalanması üzeri literatürde fazlasıyla kaynak bulunmakta olup çalışmaların review makalelerinde spesifik tür yerine gerçek atıksudan ilaç etken maddelerinin uzaklaştırılmasının önemi özellikle açıklanmaktadır.

Tablo 2.4: İlaç etken maddelerinin olası çevresel sorunları [13]

Su Kirliliği Sorunu	**Ekotoksisite**	**Biyoakümülasyon ve Kalıcılık**	**Antibiyotik Direnci ve Ekosistem Bozukluğu**	**Kalıcı ve Yeni Kirleticiler**
1. Su altı organizmalarına ve balıklara zararlı olması 2. Habitatları ve besin kaynaklarını bozması 3. Su altı türlerinin popülasyonunda azalması 4. Biyoçeşitliliği ve ekosistem dengesini etkilemesi 5. Temiz su kaynaklarının tükenmesi 6. Su kalitesinin azalması	1. Su altı organizmalarına ve alglere toksik etki yapması 2. Fizyolojik süreçleri bozması 3. Büyüme ve üremeyi engellemesi 4. Su altı türlerinde ölüme neden olması	1. Kirleticilerin uzun süre kalması 2. Uzun süreli çevresel kirliliğe katkıda bulunması	1. Antibiyotik dirençli bakterilerin gelişimi ve yayılması 2. Tarımsal faaliyetlerde hastalıkların yönetimini zorlaştırması 3. Besin döngüsünün ve enerji akışının değişmesi 4. Biyoçeşitliliği ve ekosistem dengesini değiştirmesi	1. Çevrede uzun süre kalıcı olması 2. Yeni kirleticilerin varlığı ve potansiyel etkileri kontrol etmek zor olması

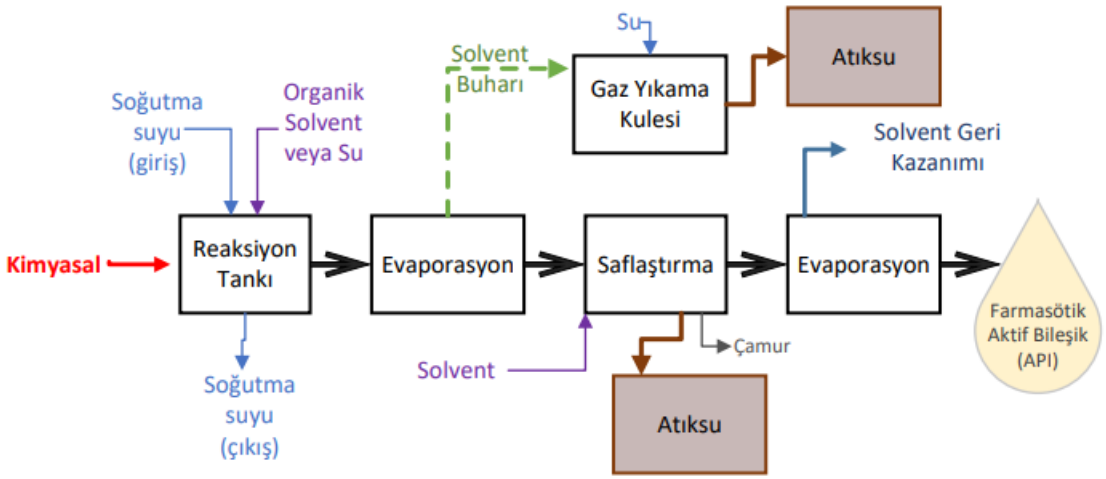
Son araştırmalar, su akıntılarındaki farmasötik ürünlerin (PhP'ler), balıklarda ve timsahlarda dişileşme gibi olumsuz etkilere neden olabileceğini bulmuştur. Farmasötik bileşikler insanlardan (veya hayvanlardan) idrar veya dışkı yoluyla kanalizasyon sistemine karışarak kısmen aktif metabolitler veya metabolize edilmemiş formlarda atıksu arıtma tesislerine ulaşmaktadır. Ayrıca tarımsal faaliyetler sonucunda da bu kimyasallar hem doğaya hem de atıksu arıtma tesislerine ulaşabilmektedir [13].



İlaç Direnci			Biyobirikim			Endokrin Bozucular		
Tedavi Başarısızlığı	Dirençli Suşların Yayılması	Sınırlı Tedavi Seçenekleri	Toksisite	Gıda Zincirinde Büyüme	İnsan Sağlığı Endişeleri	Hormon Dengesizlikleri	Üreme Sorunları	Artan Kanser Riski
*Uzun süreli hastalık *Yüksek sağlık harcamaları *Artan ölüm oranları	*Dirençli suşların küresel yayılımı *Salgın kontrolünü zorlaştırır *Sağlık hizmetleriyle ilişkili enfeksiyon riskini artırır	*Patojenler birçok ilaca karşı direnç geliştirir *Tedavi seçenekleri azalır	*Organ hasarı *Fizyolojik işlevlerde bozulma *Azalan üreme başarısı	*Gıda zincirinde biyobirikim *Maruz kalma riskini artırır	*Nörolojik bozukluklar *Gelişimsel anormallikler *Kanser ve üreme sorunları	*Hormon üretimini etkiler *Hormon reseptörlerini bloke eder	*Kısırlık sorunları *Üreme bozuklukları *Cinsel gelişimi etkiler	*Meme kanseri *Prostat kanseri *Tiroid kanseri

Şekil 2.3: Kalıntı ilaç etken maddelerinin insan ve çevreye olası zararları [13]

Yapılan araştırmalarda özellikle son zamanlarda ilaç üretim tesislerinin insani veya hayvani ilaç kullanımından daha çok ilaç etken maddesinin çevreye yayılmasına neden olduğu bulunmuştur. Bu durum genelde endüstriyel atıksuyun belediye kanalizasyon sistemine atıksuyunu boşaltmasından kaynaklanmaktadır. Farmasötik bileşiklerin ve kişisel bakım ürünlerinin arıtma yoluyla ne seviyede ve hangi proseslerle giderilebildiği son yapılan çalışmalarla belirlenmeye çalışılmaktadır. Bu kimyasalların çoğu biyolojik olarak parçalanamadığı için geleneksel arıtım yöntemleriyle giderilememektedir. Sonuç olarak atıksu arıtma tesisinde kullanılan konvansiyonel arıtım yöntemleri kimyasalları gideremediği için arıtılmış atıksuyun çıkışında ilaç etken maddelerin belirli konsantrasyonları bulunmaktadır. Bu durum arıtılmış atıksuyun deşarj edildiği bölgede birikime yol açmaktadır (Şekil 2.3).



Şekil 2.4: Kimyasal sentez prosesinin genel akım şeması [9]

İlaç üretimi etken maddesine göre toplu ve çok aşamalı proseslerden oluştuğundan yüksek miktarlarda atıksu çıkmasına neden olmaktadır. Yapılan araştırmalar sağlıklı uzun ömürlülüğün sağlanabilmesi için ilaç üretiminin daha da hızla artacağını göstermektedir.

Tablo 2.5: Kimyasal sentez yöntemiyle ilaç üretiminde oluşan atıksuyun arıtımı çalışmaları [9]

Arıtım yöntemi	Atıksu içeriği	Açıklama
Sülfat anyon radikal oksidasyonu	Simüle edilmiş anilin bazlı farmasötik atık: diklofenak ve sulfametoksazol, her biri 1000 mg/L	DCF ve SMX, ikinci dereceden kinetik bozunma ile; N-merkezli radikal mekanizması: sülfat radikalleri hidroksil radikallerine göre daha seçicidir.
Çözünmüş hava çökeltmesi ve çözücü köpürtme	Simüle edilmiş su: mineral yağ tabakası ile organik çözücüler (toluen, metilen klorür, benzen, klorobenzen, hekzan, bütil asetat)	Karışık kirleticilerin giderim verimleri, fiziksel özelliklerindeki farklılıklar nedeniyle tek kirleticilere göre farklılık gösterdi.
Elektrokoagülasyon ardından heterojen foto kataliz	BOİ: KOİ oranı 0,11; BOİ: 1753 mg/L; BOİ: 200 mg/L; sülfat: 893,7 mg/L; fosfat: 17,0 mg/L; amonyak azotu: 220,4 mg/L; organik azot: 344,0 mg/L; nitrit: 383,9 mg/L	EC ile başlangıçta %70 giderim sağlanırken, UV/H_2O_2 kullanımıyla %76'ya yükseldi. Yüksek konsantrasyonda dirençli kimyasallar içeren atık sular için en iyi kombinasyonudur.
Yukarı akış anaerobik çamur battaniyesi + iki aşamalı aerobik proses, döngüsel aktif çamur sistemi	Amoksisilin (69,2-105,4 mg/L) üretim atık suları: KOİ, 4016-13093 mg/L; toplam N, 156,4-650,2 mg/L	Birleşik süreç, her aşamada KOİ seviyelerinde tam bir azalma sağlar ve %90'dan fazla KOİ giderim verimi elde edildi. Kimyasal sentez tabanlı atık sular için uygundur.

ve biyolojik kontakta oksidasyon tankı		
İki aşamalı anaerobik sindirim sistemi ve ardışık membran biyoreaktör	Ürün üretim ve yıkama suyu atıkları: KOİ, 5000-60000 mg/L; BOİ5, 750-10800 mg/L; TN, 560-980 mg/L; TP, 51,41-120,4 mg/L; TOK, 3593-6287 mg/L; NH_3-N, 36,31-260,6 mg/L; askıda katı madde, 600-2000 mg/L; birçok çözücü ve sülfat: 1128-1627 mg/L; klorür iyonu: 2324-3570 mg/L; pH, 6.0-7.0	Birleşik pilot tesis %99 KOİ giderimi sağladı ve MBR, pH'ı nötr aralığa düşürdü.
Adsorpsiyon: granüler aktif karbon	Ana kirlilik: cıva ve organomercury bileşikleri: TDS, 675 mg/L; pH, 8,9	Toplam cıvanın %99'u ve bakırın %90'ı giderildi. Ayrıca bulanıklık (%99), renk (%99) ve fenoller (%96) etkili bir Şekilde giderildi.
Elektrokimyasal arıtım	Organik maddeler (aromatik ve alifatik bileşikler), çözücüler (metanol ve etanol): KOİ, 12000 mg/L; TOK: KOİ oranı 0,27; pH, 8,5; TSS, 5000 mg/L; TOK, 1600 mg/L	Yeterli akım yoğunluğu ve akış hızı kombinasyonları ile kısa işlem sürelerinde neredeyse %100 TOK giderimi sağlandı.
Sürekli heterojen katalitik ıslak peroksit oksidasyonu	pH, 5,6; KOİ, 1901 mg O_2/L; TOK, 860 mg/L; BOİ, 38 mg O_2/L; HCO_3^-, 112 mg/L; NO_3^-, 500 mg/L; NH4+, 4,8 mg/L; Cl^-, 3380 mg/L; askıda katı madde: 40,6 mg/L; BOİ/KOİ, 0,20	Fe_2O_3/SBA-15 katalizörü yüksek verimlilik gösterir: %50-60 TOK giderimi ve etkili KOİ bozunması ilk işlemden sonra su biyolojik olarak arıtılabildi.
Asidojenik reaktör	KOİ, 40000-60000 mg/L; TKN, 800-900 mg/L; fosfat, 3-6 mg/L; uçucu SS/TSS, 0,6-0,7 mg/L; alkalinite ($CaCO_3$ olarak), 900-1000; pH, 7-8; ayrıca bacampisilin ve sultampisilin tozilat izleri	Kimyasal sentez bazlı atıklar için verimli asidifikasyon yöntemi; %10-25 KOİ giderimi sağlandı.
Hibrit yukarı akışlı anaerobik çamur battaniye reaktör	KOİ, 40000-60000 mg/L; TKN, 800-900 mg/L; fosfat, 3-6 mg/L; uçucu SS/TSS, 0,6-0,7 mg/L; alkalinite (CaCO3 olarak), 900-1000; pH, 7-8; ayrıca bacampisilin ve sultampisilin tozilat izleri	%60-65 kimyasal sentez atık su giderim verimi sağladı. SMA testi inhibitör etkisi göstermedi. Biyokütle ekonomik ve USAB reaktörü yüksek organik kirleticilere karşı stabildi.
Geleneksel arıtım: sıralı toplu reaktör	KOİ, 250-500 mg/L; BOİ, 130-280 mg/L; N olarak amonyak, 80-200 mg/L;	Azot giderim verimliliği %99 olarak 23 °C'de elde edildi. Reaktörün nitrit giderim verimliliği,

kullanarak aktif çamur reaktör	toplam N, 90-240 mg/L; toplam fosfor, 1-2 mg/L; pH, 8,8-9,6	yüksek amonyak içeren atık sular için kullanıldı.
Hibrit yukarı akışlı anaerobik çamur battaniye reaktör	Atıksu koşulları: TDS, 8500-9000 mg/L; TSS, 2800-3000 mg/L; KOİ, 13000-15000 mg/L; BOİ, 7000-7500 mg/L; uçucu yağ asitleri, 600-750 mg/L; alkalinite (CaCO3 olarak), 2500-3000; klorür, 200-250 mg/L; nitrat, 120-170 mg/L; sülfat, 300-450 mg/L; fosfat, 100-120 mg/L; fenol, 25-30 mg/L; 2-metoksi fenol, 20-25 mg/L; 2,4,6-triklorofenol, 20-25 mg/L; dibütilftalat, 30-40 mg/L; 1-bromonaftalen, 5-10 mg/L; antipiren, 5-10 mg/L; karbamazepin, 10-15 mg/L; pH, 7,0-7,5; BOİ:KOİ, 0,45-0,6 (biyolojik arıtmaya uygun)	Yüksek organik atık su için en iyi seçenek. Giderim verimi: KOİ, %65-75; BOİ, %80-90 elde edildi.

İlaç üretimi sırasında antibiyotikler, aktif farmasötik bileşikler ve üretimde kullanılan ara maddeler ürün yelpazesine göre değişmekte olup yüksek konsantrasyonlarda kirletici içeren atıksu oluşumuna katkıda bulunmaktadırlar. Örneğin Xue ve diğerlerinin yaptığı çalışmada KOİ ve TN seviyelerinin sırasıyla $2x10^3$-$2,6 \times 10^5$ $mg.L^{-1}$ ve $1,3 \times 10^3$ ila $2,0 \times 10^4$ $mg.L^{-1}$ arasında olduğu belirtilmiştir. Bu seviyelerde kirletici konsantrasyonuna sahip endüstriyel atıksu gerekli seviyelerde arıtılmaması durumunda hem insan sağlığı hem de ekosistem üzerinde zararlı etkiler oluşturacağı yapılan çalışmalarda özellikle vurgulanmaktadır. Literatürdeki fermantasyon yöntemiyle ilaç üretiminde açığa çıkan atıksuyun farklı yöntemlerle yapılan arıtım çalışmaları ve sonuçları yapılan literatürden alınmış olup çalışma ilaç endüstrisi atıksuyunun miktarı, karakterizasyonu ve arıtım yöntemlerine dair detaylı bilgi vermektedir. Buradan görüleceği üzere küresel anlamda yapılan çalışmalar ilaç endüstrisi atıksuyunun arıtılması konusunda çalışmalarını yoğunlaştırmaktadır.

Tablo 2.6: Fermantasyon yöntemiyle ilaç üretimi prosesinde açığa çıkan atıksuyun arıtım yöntemleri [9]

Arıtım yöntemleri	Atıksu içeriği	Açıklama
Foto kataliz (TiO_2) + H_2O_2; tek baffle'lı reaktör	pH, 8,2; fenol, 380 mg/L; klorür, 182 mg/L; sülfat, 160 mg/L; KOİ, 1082 mg/L; BOİ, 170 mg/L; BOİ: KOİ, 0,15	H_2O_2 eklenmesi, bozunma oranını %75'ten %95'e artırır. Fenol giderim oranı %40'tan %45'e yükselir. Fotokatalitik sistemde H_2O_2 kombinasyonu, arıtım oranını artırır.
Bakteriyel suşlar kullanarak biyobozunma (Pseudomonas aeruginosa ve Pseudomonas pseudomallei)	Sulu fenol atığı, 1053 mg/L; KOİ, 5097 mg/L; BOİ, 1100 mg/L; klorür, 1152 mg/L; sülfat, 2280 mg/L; pH, 4-8	Yüksek konsantrasyonda iki suş ile fenolün etkili bozunması. P. aeruginosa daha yüksek bir bozunma oranı ve KOİ ile BOİ giderimi gösterdi ve fenolik arıtımda kullanılır.
Foto kataliz (Fenton + foto Fenton + ozonlama)	Penisilin formülasyonu atık suyu: ortalama KOİ, 1395 mg/L; TOK, 920 mg/L	60 dakika sonra %10-20 KOİ giderimi. Biyobozunabilirlikte zayıf bir giderim elde edilir.
Ozonlama (ön arıtım) + biyolojik aktif çamur reaktörü kombinasyonu	Penisilin formülasyonu atık suyu: filtrelenmiş KOİ, 830 mg/L; çözünür KOİ, 615 mg/L; pH, 6,9; amoksisilin trihidrat, laktamaz inhibitörü; potasyum klavulanat	Ön ozonlama, atık suyun biyobozunabilirliğini artırır. İşlem, %90 KOİ giderim verimi ile yüksek organik içerik için etkilidir. Ozonlama ve biyobozunma kombinasyonu, farmasötik atık su için en iyi seçenektir.
Fenton-biyolojik süreç: ilk Fenton koagülasyonu ve ardından aktif çamurla biyolojik arıtım	KOİ, 4100-13023; TSS, 20-330 mg/L; yağ, 174-600 mg/L; salisilik asit, kloramfenikol, parasetamol izleri; TOK, 4679,4 mg/L; sülfat, 788 mg/L	%95'ten fazla KOİ giderimi gözlemlenir. Fenton ön arıtımı, KOİ ve toksisite seviyesini azaltarak biyolojik arıtım için uygun hale getirilir.
Kimyasal oksidasyon ozonlama ve hidrojen peroksit ile tedavi edilmiş ozonlama	Sentetik antibiyotik formülasyonu atıkları: antibiyotik I (seftriakson sodyum, sefalosporin grubu); insan antibiyotiği II (penisilin VK ve penisilin grubu); veteriner antibiyotiği enrofloksasin; KOİ, 1400 mg/L'ye kadar	Ön ozonlama, KOİ seviyesini büyük ölçüde azaltır ve H_2O_2, işlemi maksimuma çıkarır. Ozonlama, ön arıtım olarak başarılı bir Şekilde uygulanabilir.
Membran biyoreaktör teknolojisi (hollow fiber membran)	pH, 6,6-9,4; SS, 60-360 mg/L; KOİ, 800-11800 mg/L; BOİ, 100-6350 mg/L	MBR sistemi, sırasıyla %95 ve %99 KOİ ve BOİ giderimi sağlayabilir.
Yukarı akışlı anaerobik aşama reaktörü (UASR)	Çözünür KOİ, 7000 ± 800 mg/L; çözünür $BOİ_5$, 3500 ± 500 mg/L; sülfatlar, 2500 ± 500 mg/L; toplam Kjeldahl azotu (TKN), 364 ± 50 mg/L; pH, 5,2-6,8; tilosin konsantrasyonu, 10-220 mg/L	%75 çözünür KOİ giderimi ve tilosin konsantrasyonunda %95 azalma gözlemlenir. Bu sistem, antibiyotik atık sular için etkilidir.
Yukarı akışlı anaerobik aşama reaktörü (UASR)	Tilosin ve avilamisin; çözünür KOİ, 7000-7800 mg/L; çözünür BOİ, 3500-7500 mg/L; sülfatlar: 2500-7500 mg/L; toplam Kjeldahl azotu	UASR, tilosin ve avilamisin içeren farmasötik atık suların ön arıtımı için etkili bir seçenek olarak kullanılabilir. %70-75 KOİ giderimi sağlanır.

Arıtım yöntemleri	Atıksu içeriği	Açıklama
	(TKN): 364-750 mg/L; pH: 5,2-6,8; tilosin konsantrasyonu, 20-200 mg/L	
Ozonlama (ön arıtım) + biyolojik aktif çamurla arıtım (sentetik biyokütle kullanılarak %30 KOİ)	Penisilin formülasyonu atık suları: KOİ, 710 mg/L; çözünür KOİ, 690 mg/L; TOK, 200 mg/L; BOİ, 15 mg/L; pH, 6,85	%34 KOİ ve %24 TOK ozonlama ile giderildi, ardından aktif çamur kullanılarak verimli KOİ giderimi sağlanır.
Toplu ve sürekli akışlı aktif çamur reaktörü	Proses atığı: KOİ, 1488-6818 mg/L; BOİ, 950-4050 mg/L; AKM, 56-656 mg/L; TDS, 1371-7314 mg/L; klorür, 100-5000 mg/L; demir, 1-4 mg/L; fenol, 116.7-210 mg/L; pH, 1,87-4,4	%95'ten fazla verimlilik aktif çamur reaktörü, film reaktörü ve damlatmalı filtre reaktörü ile elde edilir. Biyolojik arıtım bu atıklar için uygundur.
Aktif çamur reaktörü kullanarak anaerobik biyolojik arıtım	Propanol, metanol ve aseton içeren çözücü içeren atık su (API üreten bir endüstriden)	Biyogaz üretimi ile iyi bir KOİ giderim verimi gözlemlenir.
Hibrit arıtım teknolojisi (aerobik biyolojik ön arıtım + ozonlama + MBR), ozon taleplerini azaltmak için biyolojik arıtım. Ozonlama, organik bileşiklerin neredeyse tamamını azaltır.	API formülasyonu atıklarında östrojenler, birçok küçük steroid ve oral kontraseptifler; belirli bir fizikokimyasal özellik yok	Aerobik biyolojik arıtım, organiklerin çoğunu azaltır ve ardından ozonlama, kütle organik yükü ve API'leri ortadan kaldırır. %90'dan fazla KOİ ve AKM giderimi elde edildi ve MBR, atık suyun tamamen arıtılmasını sağlanır.
Anaerobik granülasyon toplu/kolon reaktörü	KOİ, 4000-5000 mg/L; amonyak azotu, 20-300 mg/L; TSS, 150-300 mg/L; pH, 4-7	Nitrik ve fosfat giderimi çöktürme ile gözlemlendi ve %95 KOİ giderimi sağlanır.
Katalitik ıslak hava oksidasyonu ve anaerobik biyolojik oksidasyon ile birleştirilmiş	Bir vitamin üretim şirketinden atık su: KOİ, 70000-120000 mg/L; BOİ, 5000-7000 mg/L; TSS, 50-80 mg/L; pH, 3-5; N-NH4, 8-150 mg/L	KOİ ve BOİ'yi maksimum seviyeye çıkardı ve atık suyun biyobozunabilirliğini artırdı; %94.66 KOİ giderimi elde edilir.
Değişken sıcaklık çalışması ile aerobik biyolojik arıtım	Arıtılmış su: çözünür KOİ, 8150-7170 mg/L; çözünür BOİ, 3800-7900 mg/L; toplam amonyak, 220-750 mg/L	Çözünür KOİ giderimi, sıcaklık arttıkça bir toplu reaktörde ortalama 60 (mg/L)/°C azalır.
Yedi aşamalı biyolojik aktif çamurla arıtım: bir pilot tesis çalışması	Arıtılmış su: yüksek KOİ, 500 mg/L'den fazla; BOİ, 50 mg/L'den fazla; toplam amonyak, 5 mg/L'den fazla	Bu, uzun süreli kullanım için bir masa mikrobiyal reaktördür.
Askıda büyüme foto biyoreaktörü: topraktan izole edilmiş kükürt içermeyen fotosentetik bakteri ve floresan ışık reaktörü	Atık su: KOİ, 9450 mg/L; BOİ, 197 mg/L; pH, 6,6	KOİ %80 oranında azaltıldı ve arıtım sürecini maliyeti önemli ölçüde artırmadan geliştirme potansiyeli vardır. Üretilen biyokütle ekonomik olabilir.

Kentsel atıksu arıtma tesisleri genellikle AKM, organik madde ve biyolojik olarak kirleticilerin konsantrasyonlarını azaltmada verimli olarak kullanılmaktadır. Atıksu arıtıma tesislerinde AKM, yağ, KOİ ve BOİ gibi geleneksel kirleticiler yaklaşık %90 giderilmektedir [15]. Ancak çalışmalarda geleneksel arıtma yöntemleriyle farmasötik bileşiklerin giderim verimliliği %26 ile sınırlı olduğu vurgulanmıştır. Bu durumun nedeni olarak farmasötik bileşiklerin kimyasal veya fiziksel arıtma yöntemlerine dirençli kalıntılar olduğu belirtilmiştir. Farmasötik endüstrisi atıksuyunun arıtılmasında arıtımı zorlayan ana etkilerden biri de üretimde kullanılan solventler, kimyasallar, oluşan yan ürünlerdir [16]. Bu kimyasallar için kimyasal ve fiziksel yapıları incelenerek spesifik arıtma yöntemi belirlenmesi arıtım verimini artıracaktır. Genellikle bu derecede dirençli kimyasalların arıtılması için hibrit arıtım sistemleri kullanılmaktadır. Hibrit arıtım sistemleri hem geleneksel hem de ileri oksidasyon proseslerinin tek kullanımına kıyasla daha iyi arıtım sonucu vermektedir [17].

Farmasötik atıksularının hem insan sağlığı hem de çevre sağlığı risklerine göz önüne alındığında endüstrinin ilaç etken maddelerini giderebilen ileri arıtım teknolojilerine yatırım yapmaya ve Ar-Ge odaklı gelişimler üzerinde çalışılması oldukça önemlidir. Bu çalışmalar laboratuvar ortamında yüksek giderim verimi sağladığı belirlenen yenilikçi süreçleri içermelidir. Aynı zamanda bu çalışmalar kaynak geri kazanımı ve enerji verimliliği gibi sürdürülebilir su yönetimi konusunda katkıda bulunmalıdır. Ayrıca ilaç endüstrisi atıksuyunun çevresel toksisitesi temel su organizmalarından olan Vibrio fischeri ve Daphnia magna kullanılarak araştırılmaktadır. Çalışmalar incelendiğine atıksu içinde kalan ilaç etken maddeleri ve kirleticiler arasında güçlü bir korelasyon olduğu belirtilmiştir [14]. Üretim sonucu atıksu içerisinde kalan antibiyotikler hem su yaşamını doğrudan etkiler hem de ekosistem için faydalı olan mikrobiyal karakteri bozmaktadırlar. Bunlara ek olarak antibiyotik dirençli genlerin oluşmasına katkıda bulunmaktadır. Bu durum atıksudaki ilaç etken maddelerinin ve diğer toksik maddelerin giderilmesini sağlamak kritik öneme sahip olduğunu göstermektedir. Arıtma verimlerini artırmak ve atıksuyun toksisitesini daha iyi belirlemek uygun maliyetli analizlerin kullanılması kritik öneme sahiptir [18].

2.1. İLAÇ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI ARITIM YÖNTEMLERİ

İlaç endüstrisi atıksuyu arıtma tesisine hem üretim proseslerinden hem de endüstri içinde kullanılan sular gelerek yüksek kirliliğe neden olan atıksuları oluşturmaktadır. Yüksek miktarlarda ilaç üretimi yapan tesisler sürekli akışlı proseslerle çalışmaktadır. Bu tesislerde özel

ekipmanlar vardır ve katalizörlerin homojen karışmasını, solventlerin ve suyun eklenmesini sağlamaktadır. İlaç üretimi insan ve hayvan sağlığı açısından hayati öneme sahip olduğu için ilacın maliyeti safsızlığına bağlıdır. Safsızlığın sağlanabilmesi için ayırma işlemleri ilaç endüstrisi açısından kritik öneme sahiptir. Ultra saf su üretim prosesinde birden fazla yıkamak veya çözücü olarak kullanılmaktadır. Küresel ilaç üretimindeki etik kurallardaki katı düzenlemeler nedeniyle kullanılmış su üretim proseslerinde yeniden kullanılamamaktadır. Ultra saf suyun kullanımı sonrasında oluşan atıksudaki farmasötik kalıntıların varlığı ve toksisitesi endüstride su yönetimini zorlaştırmaktadır. Bu bileşikler ve kimyasallar kanalizasyon, yüzey suları ve yeraltı sularına karışabilmesine rağmen konsantrasyonları genellikle nanogram seviyesindedir. Ancak konsantrasyonun düşük olması metabolitlerin su ortamındaki yayılımı, etkisini ve toksisitesine dair risk değerlendirmesi yapmak zordur.

2.1.1. İleri Oksidasyon

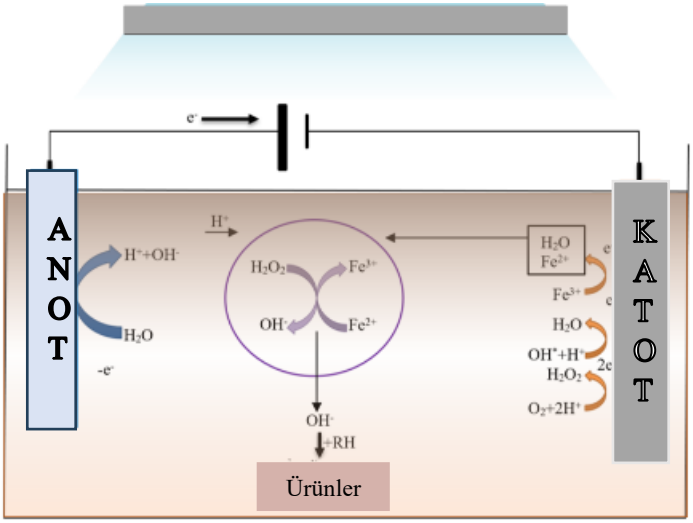
Farmasötik bileşiklerin biyolojik parçalanabilirliğinin düşük olması konvansiyonel arıtım yöntemleriyle tamamen uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Konsantrasyonlarının düşük olmasına rağmen çevre üzerinde toksik etkiye neden olacağı yapılan çalışmalarda kanıtlanmıştır. İleri oksidasyon prosesleri hedef kirleticinin parçalanmasını sağlayabilecek yüksek derecede reaktif olan hidroksil radikalleri aracılığıyla sulu faz oksidasyon prosesleridir. Temel ileri oksidasyon proseslerine heterojen ve homojen Foto kataliz, ultraviyole (UV), Fenton ve benzeri oksidasyon, ıslak hava oksidasyonu örnek verilebilir. Farmasötik bileşiklerin yapısına ve direncine göre ileri oksidasyon prosesleri tek başına veya farklı arıtım yöntemleriyle hibrit olarak kullanılabilmektedir.

2.1.1.1. Fenton

Fenton oksidasyonu ve farklı modifikasyonları ilaç endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan ileri oksidasyon yöntemlerinden biridir. İlaç üretimi sırasında suya karışan dirençli organik kirleticilerin giderilmesinde önemli bir potansiyele sahip olduğu literatür çalışmalarında görülmektedir. Çalışmalarda hidroksil radikallerinin oluşumuna katkı sağlaması için katalizörler kullanılmaktadır. Ayrıca Fenton oksidasyonun gerçekleşebilmesi için asidik şartlarda (pH 2-4) çalışılması gerektiği vurgulanmaktadır. Scaria ve Nidheesh'in yaptığı çalışmada nötr pH seviyesine kısayla pH 3'te ilaç endüstrisi atıksuyundan yaklaşık %69 TOK gideriminin olduğu belirtilmiştir. Bunun nedeni olarak nötre yakın pH seviyesinde çalışma yapıldığında nispeten minimal seviyede inhibisyon meydana geldiği vurgulanmıştır [19]. Fenton oksidasyonu (heterojen) kullanılarak arıtım çalışmasının yapılması için pH seviyesinin

hassas Şekilde ayarlanması ve sürekli takip edilmesi gerektiğinden endüstride kullanımı için uygulanabilir seçenek olmasına rağmen katı bir pH takip sistemi gerektirmektedir. Fenton oksidasyonu farklı ileri arıtım yöntemleriyle entegre edilerek çalışıldığında arıtım verimini artırdığı kanıtlanmıştır. Elektro Fenton oksidasyonu ile fotokatalitik oksidasyonla kombinasyonuyla yapılan çalışmada sırasıyla TOK, KOİ ve BOİ giderim verimleri %64, %70 ve %97 olmuştur [20].

Elektro Fenton oksidasyonu reaksiyon sırasında organik kirleticileri parçalayan hidroksil radikalleri gibi radikal türlerinin oluşumunu artırır. Bunlunla fotokatalitik oksidasyonla UV ışığıyla aktive olan katalizörlerin aktivasyonunu sağlayarak kirleticilerin giderilmesini sağlar. Hibrit çalışmalar arıtım verimini artırmasına rağmen ilaç endüstrisi atıksuyunun özelliklerine göre kullanılacak sistemin belirlenmesini oldukça önemlidir. Ayrıca kirleticilerin konsantrasyonları ve bileşimi Fenton oksidasyonunun etkinliğini değiştiren bir parametrelerden biridir. Atıksu karakterizasyonuna göre arıtım yönteminin özelleştirilmesi yüksek seviyede toksik olan veya az miktarda biyolojik olarak parçalanabilen bileşiklere sahip atıksuyun arıtılmasında endüstrilerde optimum sonuçların elde edilmesini sağlar [21]. Fenton oksidasyonunun arıtım etkinliği yüksek olmasına rağmen temel sınırlamalardan biri çamur oluşumudur. Ayrıca sistemin elektro veya UV ile birleştirilmesi nispeten yüksek enerji maliyetine neden olacaktır. Maliyetin azaltılması için Fenton oksidasyonu biyolojik arıtım yöntemleriyle kombine hale getirilebilmektedir. Çalışmalarda Fenton oksidasyonun ilk proses olarak kullanılmasıyla dirençli organik kirleticilerin giderilmesi ve ardından arıtılmış atıksuyun biyolojik arıtıma verilerek kalan kirleticilerin tamamen parçalanmasını kolaylaştırılabilir [22]. Kirleticilerin tamamen parçalanması sağlansa bile Fenton oksidasyonu sonrasında Fenton bazlı proseslerde arıtılmış atıksuda demir tuzları ve diğer artık metallerin kalabilmesi endişe konusudur. Kalıntı kirleticilerin giderilmesi ve ikincil kirliliğin önlenmesi için arıtılmış suyun başka bir prosesle arıtılarak yönetmeliğe uygun deşarj seviyelerine getirilmesi gerekmektedir [19]. Bu durumda, Fenton oksidasyonu sonrasında arıtılmış atıksuda kalan kirleticiler iyon değiştirici reçine veya filtrasyon gibi ek proseslerle giderilebilir.



Şekil 2. 5: Foto elektro Fenton oksidasyonu anot-katot reaksiyonları

2.1.1.2. UV/ H_2O_2

Son yıllarda yapılan modelleme çalışmaları farmasötik kimyasalların bozunmasını tahmin edebilmektedir. Modeller işlem parametrelerini optimize etmek amacıyla kullanıldığı için UV/H_2O_2 prosesinin arıtım etkinliğinin artırabilmektedir. Ayrıca atıksu karakterizasyonunu ve farmasötiklerin özgül aktivitesinin birlikte değerlendirilmesini sağlamaktadır [23]. UV/H_2O_2 prosesi karakterizasyonu belli atıksuya göre uyarlanarak partikül madde ve çözünmüş organik maddelerin parçalanmasını sağlayan ajanların varlığında hidroksil radikallerinin oluşumu engellenebileceğinden atıksuya özel proses şartlarının belirlenmesi önemlidir [24]. UV/H_2O_2 prosesinin biyolojik arıtım öncesinde kullanılmasıyla farmasötiklerin giderilmesi sağlanarak biyolojik arıtımı kolaylaştıracağı belirtilmiştir. Bu durum aynı zamanda atıksuyun toksisitesini de azaltacağından çevresel açıdan zararını hafifletebilir [25]. Bununla birlikte, bu ileri oksidasyon süreciyle ilişkili temel endişelerden biri, ana farmasötiklerin bozunması sırasında dönüşüm ürünlerinin potansiyel oluşumudur. Eksik oksidasyon yoluyla oluşan bu yan ürünler, orijinal bileşiklerden daha yüksek toksisite gösterebilir ve su arıtımı ve çevre güvenliği için yeni zorluklar ortaya çıkarabilir [23]. Bu, arıtma sürecinin istenmeyen olumsuz sonuçlarını en aza indirmek için kapsamlı toksisite değerlendirmelerine ve dönüşüm ürünlerinin tanımlanmasına olan ihtiyacı vurgulamaktadır. Atıksuyun karmaşıklığı, UV/H_2O_2 sürecinin performansını etkileyen kritik bir faktördür. Organik madde, inorganik iyonlar ve diğer kirleticilerin varlığı da dahil olmak üzere atıksuyun bileşimindeki değişkenlik hem UV akışını hem de hidroksil radikal oluşumunun verimliliğini etkileyebilir. Özellikle, hidroksil radikal temizleyiciler (•OH radikalleriyle reaksiyona giren ve onları tüketen maddeler) işlemin genel etkinliğini önemli ölçüde azaltabilir ve bu da arıtma verimliliğini en üst düzeye çıkarmak için

operasyonel parametrelerin dikkatli bir Şekilde optimize edilmesini gerektirir [24]. Bu nedenle, UV/H_2O_2 işleminin başarılı bir Şekilde uygulanması, farmasötik bileşikler, temizleyiciler ve diğer kirleticiler arasındaki etkileşimler de dahil olmak üzere belirli atık su matrisinin ayrıntılı bir Şekilde anlaşılmasını gerektirir. Sonuç olarak, UV/ H_2O_2işlemi, çeşitli atık su türlerinden farmasötiklerin uzaklaştırılması için önemli bir vaatte bulunmakta olup, organik kirleticileri azaltmak ve atık suların biyolojik olarak parçalanabilirliğini artırmak için etkili bir çözüm sunmaktadır. Ancak, işlemin başarısı atık su bileşiminin, toksik dönüşüm ürünlerinin potansiyel üretiminin ve operasyonel koşulların optimize edilmesinin dikkatli bir Şekilde değerlendirilmesine bağlıdır. UV/H_2O_2 'in farmasötik atık suların arıtımında uygulanmasının iyileştirilmesi, etkinliğinin garanti altına alınması ve ilişkili risklerin azaltılması için devam eden araştırmalar ve model geliştirme büyük önem taşıyacaktır.

2.1.1.3. Ozonlama

Son araştırmalar, genellikle yüksek toksisite seviyeleri ve dirençli organik bileşiklerin varlığı ile karakterize edilen ilaç endüstrisi atık sularının arıtımı için ileri oksidasyon proseslerinin (İOP'ler) geliştirilmesi ve uygulanmasına giderek daha fazla odaklanmıştır. Bunlar arasında, ozon bazlı İOP'ler kimyasal oksijen talebi (KOİ) ve renk gibi kirleticileri azaltmada özellikle ümit verici sonuçlar göstermiştir ve bu da onları genellikle karmaşık ilaç kirleticilerini tamamen parçalamak için yetersiz olan geleneksel biyolojik işlemlere değerli bir alternatif haline getirmiştir [26]. Güçlü bir oksitleyici madde olan ozon, reaktif oksijen türleri üreterek organik maddeleri parçalama yeteneği ile bilinir ve diğer oksidanlar veya katalizörlerle birleştirildiğinde atık su arıtma verimliliğini önemli ölçüde artırabilir.

Örneğin, ozon-hidrojen peroksit (O_3/ H_2O_2) kombinasyonları, %75 ile %88,5 arasında oranlara ulaşarak önemli KOİ azaltımı göstermiştir [27]. Bu işlem, ozon ve hidrojen peroksit arasındaki sinerjik etkiden yararlanır; burada hidrojen peroksit, ozon varlığında ayrışarak organik kirleticileri parçalamada oldukça etkili olan hidroksil radikalleri (•OH) üretir. Bu tür kombinasyonlar, geleneksel arıtma yöntemlerinin karmaşık organik bileşiklerin kalıcılığını ele almakta zorlandığı farmasötik atıkların arıtımı için özellikle faydalıdır.

Ozon destekli elektro oksidasyon, alanda daha da büyük kirletici giderme verimliliği sunan bir başka ilerlemeyi temsil eder. Optimize edilmiş koşullar altında, bu işlemin KOİ'de %84 ve renkte dikkate değer %99,43'lük bir azalma sağladığı gösterilmiştir [28]. Elektro oksidasyon, ek reaktif türler üretmek için bir elektrik akımı kullanarak ozonun oksidatif potansiyelini artırır ve böylece kirleticilerin bozunmasını hızlandırır. Bu yaklaşım yalnızca

genel arıtma performansını iyileştirmekle kalmaz, aynı zamanda farmasötik bileşiklerin daha eksiksiz mineralizasyonunu sağlayarak bunları karbondioksit ve su gibi daha az zararlı maddelere dönüştürür.

Ozonu katı katalizörlerle birleştiren yenilikçi hibrit yöntemler de araştırılmıştır. Örneğin, ozonlama ile birleştirilen demir köpüğü, organik kirleticilerin gelişmiş mineralizasyonunu göstererek arıtılmış atık suyun biyolojik olarak parçalanabilirliğinde önemli bir iyileşme sağlamıştır. Bu işlem, tek başına ozonlamadan daha iyi performans göstererek çözünmüş organik karbonun %53 oranında giderilmesini sağlamıştır [29]. Demir köpüğünün katalizör olarak kullanılması, hidroksil radikallerinin ve diğer oksitleyici ajanların oluşumunu artırarak dirençli organik moleküllerin daha verimli bir Şekilde parçalanmasını teşvik eder. Ek olarak, bu yöntem toksik ve zayıf parçalanabilir bileşikleri daha kolay metabolize edilen ara maddelere dönüştürerek sonraki biyolojik arıtma aşamalarını iyileştirir. Ozon bazlı İOP'ler hakkındaki büyüyen literatür, bunların farmasötik atık suların arıtımı için etkili teknolojiler olarak potansiyellerini vurgulamaktadır. Bu işlemler, özellikle farmasötik endüstri atıklarının yüksek toksisite ve biyolojik parçalanmaya karşı direnç seviyelerinin işlenmesinde, geleneksel biyolojik arıtmaların birçok sınırlamasını ele almaktadır. Ozon bazlı İOP'ler sadece KOİ ve rengi önemli ölçüde azaltmakla kalmaz, aynı zamanda tehlikeli maddelerin konsantrasyonunu azaltarak ve biyolojik olarak parçalanabilirliğini artırarak atık suyun genel kalitesini de iyileştirir. Dahası, ozonun diğer oksidanlar, elektro oksidasyon veya katalitik malzemelerle entegrasyonu, bu teknolojilerin çok yönlülüğünü genişleterek çok çeşitli farmasötik atık su senaryolarında uygulanmalarını sağlar. Ozon bazlı ileri oksidasyon prosesleri, farmasötik atık sularının arıtımında umut vadeden bir sınırı temsil eder. KOİ, renk ve diğer önemli kirleticileri etkili bir Şekilde azaltma yetenekleri, çok aşamalı arıtma sistemlerine entegrasyon potansiyelleriyle birleştiğinde, geleneksel yöntemlere uygulanabilir bir alternatif sunar [26,29]. Araştırmalar bu teknolojileri geliştirmeye devam ettikçe, daha geniş ölçekte uygulanmaları, farmasötik atıkların oluşturduğu çevresel zorlukların ele alınmasında önemli bir rol oynayabilir.

2.1.2. Biyolojik Arıtım Yöntemleri

2.1.2.1. Membran biyoreaktörler

Membran biyoreaktörler (MBR'ler), geniş bir yelpazedeki farmasötik bileşikler için yüksek uzaklaştırma verimlilikleri göstererek, farmasötik atık suların arıtımı için umut vadeden bir teknoloji olarak ortaya çıkmıştır. Bu teknoloji, biyolojik arıtma süreçlerini membran filtrasyonu ile birleştirerek, kirleticileri arıtılmış sudan etkili bir Şekilde ayırır. Çalışmalar,

MBR sistemlerinin, genellikle geleneksel arıtma yöntemlerine dirençli olan kalıcı farmasötik kalıntıları gidermede özellikle etkili olduğunu göstermektedir [30]. Tek bir sistem içinde biyolojik bozunma ve fiziksel ayırmanın birleşimi, farmasötik endüstri atık sularına özgü karmaşık kimyasal bileşimleri yönetmek için sağlam bir yaklaşım sunmaktadır.

MBR sistemlerinin performansını daha da artırmak için, elektro oksidasyonun MBR teknolojisi ile entegrasyonu araştırılmıştır. Elektro oksidasyon, organik kirleticileri daha etkili bir Şekilde parçalayan reaktif türler üreten ek bir oksidatif adım sunar. Bu hibrit sistem, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve biyolojik oksijen ihtiyacı ($BOİ_5$) gibi temel kirlilik göstergelerinin neredeyse tamamen ortadan kaldırılmasını sağlayarak biyolojik olarak parçalanabilirlikte önemli iyileştirmeler göstermiştir [31]. Farmasötik bileşiklerin hem biyolojik hem de kimyasal bozunmasını ele alarak, bu bütünleşmiş yaklaşım özellikle yüksek organik yük veya toksik maddeler içeren atık sular için daha kapsamlı bir arıtma çözümü sağlar.

Anaerobik membran biyoreaktörler (AnMBR'ler), özellikle farmasötik yüklü atık suları hedef alan MBR teknolojisinin bir başka yenilikçi uygulamasını temsil eder. AnMBR'ler anaerobik koşullar altında çalışır ve anaerobik sindirim yoluyla karmaşık organik moleküllerin parçalanmasını kolaylaştırır. AnMBR'ler üzerindeki araştırmalar, farmasötik kirleticilerin uzaklaştırılmasını sağlayan mekanizmaların anlaşılmasına ve hidrolik tutma süresi, sıcaklık ve organik yükleme oranları gibi arıtma verimliliğini etkileyen temel faktörlerin belirlenmesine odaklanmıştır [32]. Bu çalışmalar, AnMBR'lerin aerobik sistemlere kıyasla hem enerji tüketimini hem de çamur üretimini azaltma potansiyelini vurgulayarak, bunları uzun vadeli atık su yönetimi için daha sürdürülebilir bir seçenek haline getirir.

Ancak, MBR'lerin farmasötik atık su arıtımındaki avantajlarına rağmen, membran kirlenmesi önemli bir operasyonel zorluk olmaya devam etmektedir. Kirlenme, partiküller, bakteriler ve çözünmüş organik maddeler membran yüzeyinde biriktiğinde meydana gelir ve bu da geçirgenliğin azalmasına, enerji tüketiminin artmasına ve bakım maliyetlerinin artmasına neden olur. Membran kirlenmesini azaltmak için, arıtma sistemine ferrik hidroksit eklenmesi de dahil olmak üzere çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Ferrik hidroksitin eklenmesinin flok boyutunu artırdığı ve bakteri aktivitesini geliştirdiği, böylece kirlenmeye katkıda bulunan çözünmüş organik bileşiklerin konsantrasyonunu azalttığı gösterilmiştir. Bir çalışmada, bu yaklaşım, çamurun iyileştirilmiş fizikokimyasal özelliklerine ve organik maddenin gelişmiş biyolojik bozunmasına atfedilen membran kirlenmesinde %35'lik bir azalma ile sonuçlanmıştır

[33]. Bu tür gelişmeler, membranların operasyonel ömrünü uzatmak ve zaman içinde yüksek arıtma verimliliğini korumak için hayati öneme sahiptir. MBR teknolojisinin devam eden gelişimi, ilaç endüstrisi atık sularının arıtımı için önemli bir potansiyel sunmaktadır. Elektro oksidasyonun entegrasyonu, anaerobik MBR sistemlerinin keşfi ve kirlenmeyi azaltmadaki yenilikler, bu teknolojinin artan etkinliğine ve sürdürülebilirliğine katkıda bulunmaktadır. Hem kirletici madde giderimini hem de operasyonel zorlukları ele alarak, MBR'ler, özellikle geleneksel yöntemlerin ilaç atık deşarjı için düzenleyici standartları karşılamada yetersiz kaldığı endüstrilerde, gelecekteki atık su arıtma stratejilerinin kritik bir bileşenini temsil etmektedir. İlaç atık su yönetiminde MBR'lerin çevresel ve ekonomik faydalarını en üst düzeye çıkarmak için sürekli araştırma ve optimizasyon gerekliliği artmaktadır.

2.1.2.2. Anaerobik arıtma

Anaerobik prosesler, genellikle yüksek organik yük ve geleneksel işlemlere dirençli inatçı bileşiklerin varlığı ile karakterize edilen farmasötik endüstri atık sularının arıtılmasındaki potansiyelleri nedeniyle giderek daha fazla kabul görmektedir [34]. Bu prosesler arasında, anaerobik membran biyoreaktörler (AnMBR'ler), enerji ve besin açısından zengin atık su gibi değerli kaynakları aynı anda geri kazanırken karmaşık farmasötik atık akışlarını arıtma kabiliyetleri nedeniyle özellikle etkili bir çözüm olarak ortaya çıkmıştır [35,36]. Genellikle biyogaz formunda olan enerji geri kazanımı yönü, AnMBR'leri sürdürülebilirlik perspektifinden çekici kılmaktadır ve atık su arıtma teknolojilerinde kaynak geri kazanımına yönelik artan vurgu ile uyumludur. Bu sistemler, çeşitli farmasötik bileşiklerin giderilmesi için yüksek bir kapasite göstermiştir, ancak verimlilikleri, membran kirlenmesi ve reaktör içindeki mikrobiyal topluluk yapılarının dinamikleri gibi operasyonel zorluklardan önemli ölçüde etkilenmektedir [32]. Bu faktörler, optimum sistem performansının sağlanması için kritik öneme sahiptir ve çamur tutma süresinin kontrolü, membran temizleme protokolleri ve belirli farmasötik bileşikleri parçalamak üzere tasarlanmış mikrobiyal konsorsiyumların seçimi gibi operasyonel stratejiler aracılığıyla dikkatli bir yönetim gerektirir. Ek olarak, anaerobik ön işlemin aerobik son işlem süreçleriyle entegre edilmesinin genel tedavi etkinliğini artırdığı gösterilmiştir. Örneğin, anaerobik işlemlerin ardışık bir hibrit sistemde mikro alg prosesiyle birleştirilmesi, kimyasal oksijen talebinde, toplam organik karbonda (TOK), nitratlarda, fosfatlarda ve ağır metallerde önemli azalmalara yol açmış ve farmasötik atıksudaki hem organik hem de inorganik kirleticilerin parçalanmasına yönelik kapsamlı bir yaklaşım sunmuştur [34]. Bu bağlamda mikro alglerin kullanımı yalnızca kirleticilerin biyoremediasyonuna katkıda bulunmakla kalmaz, aynı zamanda biyoyakıtlar veya biyogübreler

gibi değerli yan ürünlerin üretimi yoluyla tedavi sürecinin sürdürülebilirliğini daha da artırabilecek biyokütle üretimi potansiyeline de sahiptir. Çeşitli alternatif arıtma yöntemleri mevcut olsa da fiziko-kimyasal teknikler ve ileri oksidasyon prosesleri (iOP'ler) dahil olmak üzere, özellikle mikrobiyal ve alg sistemleri aracılığıyla biyoremediasyon, farmasötik atık suların arıtımı için giderek daha sürdürülebilir ve uygun maliyetli bir strateji olarak kabul edilmektedir [37]. Biyoremediasyonun çevresel ve ekonomik avantajları, geleneksel arıtma yöntemlerine kıyasla azaltılmış kimyasal girdi ve daha düşük enerji gereksinimleri dikkate alındığında özellikle belirgindir. Dahası, fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesleri entegre eden hibrit sistemler, ilaçlar, kişisel bakım ürünleri ve diğer mikro kirleticiler dahil olmak üzere ortaya çıkan kirleticilerin giderilmesine çok yönlü bir yaklaşım sundukları için ilgi görmektedir. Bu entegre sistemler, her bir arıtma yönteminin güçlü yanlarını kullanarak, geniş bir kirletici yelpazesinin etkili bir Şekilde giderilmesine olanak tanırken, aynı zamanda farmasötik atık su akışlarının karmaşık ve değişken doğasını ele almak için gereken esnekliği de sağlar [38]. Bu tür hibrit sistemlerin geliştirilmesi ve optimizasyonu, sürdürülebilir farmasötik atık su arıtma teknolojilerini ilerletmek için kritik bir yol temsil etmektedir.

Biyolojik arıtma sistemleri, özellikle anaerobik ve aerobik süreçlerin bir kombinasyonunu kullananlar, antibiyotikleri gidermek ve ilaç atık suyunun genel eko toksisitesini azaltmak için en etkili yöntemlerden bazıları olarak tanımlanmıştır [39]. Anaerobik süreçler karmaşık organik bileşikleri parçalamada etkiliyken, aerobik süreçler kalan kirleticileri daha da parçalar. Bu birleşik sistemler yüksek giderim verimlilikleri göstermiştir ve bu da onları antibiyotik yüklü atıkların arıtımı için tercih edilen bir seçenek haline getirmiştir. Bununla birlikte, bu biyolojik arıtma ünitelerinin etkinliğine rağmen, farmasötik atık suların karmaşıklığı ve değişkenliği, tutarlı arıtma performansını garantilemek için sürekli izleme ve süreç optimizasyonunu gerekli kılmaktadır [40]. Dalgalanan kirletici yükleri, dirençli bileşiklerin varlığı ve mikrobiyal topluluklar üzerindeki potansiyel engelleyici etkiler gibi faktörler, optimum olmayan arıtma sonuçlarından kaçınmak için dikkatli bir yönetim gerektirir.

2.1.2.3. Aktif çamur prosesi

Aktif çamur prosesi, yüksek giderim verimlilikleriyle ünlü, farmasötik atık sular için en yaygın kullanılan biyolojik arıtma yöntemlerinden biri olmaya devam etmektedir. Bazı durumlarda, proses belirli farmasötik bileşikler için %99,5'e kadar giderim oranlarına ulaşabilir ve bu da onu farmasötik sektöründe atık su arıtımı için güvenilir bir seçenek haline getirir [41]. Bu yüksek performans, öncelikle aktif çamur içindeki mikrobiyal toplulukların etkili biyolojik

parçalanma yeteneklerinden kaynaklanmaktadır ve bu yetenekler, farmasötik atık sularda sıklıkla bulunan dirençli bileşikleri hedefleyecek Şekilde optimize edilebilir. Bununla birlikte, bu prosesin etkinliğini daha da artırmak için, anoksik ve aerobik aktif çamur proseslerini ultrafiltrasyon membranları gibi gelişmiş filtrasyon teknolojileriyle birleştiren entegre sistemler geliştirilmiştir. Bu hibrit sistemler, belirli farmasötiklerin %99,7'ye kadar giderimiyle dikkate değer giderim oranları göstermiş ve böylece genel arıtma verimliliğini artırmıştır [42]. Ultrafiltrasyon membranlarının entegrasyonu yalnızca biyokütlenin tutulmasını artırmakla ve mikro kirleticilerin uzaklaştırılmasını teşvik etmekle kalmaz, aynı zamanda çamur bertarafı ve atık su kalitesiyle ilgili sorunları da azaltır.

Membran biyoreaktörler (MBR'ler) ve anaerobik membran biyoreaktörler (AnMBR'ler), enerji geri kazanımı potansiyelinin yanı sıra üstün kirletici giderme performansı sunarak biyolojik atık su arıtma teknolojilerinde önemli ilerlemeleri temsil eder. MBR'ler, biyolojik arıtmayı membran filtrasyonuyla birleştirerek hidrolik tutma süreleri üzerinde gelişmiş kontrol sağlar ve biyokütlenin arıtılmış atık sudan ayrılmasını iyileştirir. Bu, minimum kalıntı kirletici madde içeren son derece saflaştırılmış bir atık su ile sonuçlanır. Benzer Şekilde, anaerobik koşullar altında çalışan AnMBR'ler, karmaşık organik bileşikleri parçalama ve aynı anda biyogaz üretme kabiliyetleri nedeniyle dikkat çekmiştir ve böylece enerji geri kazanımı için bir yol sunmaktadır [35]. Yüksek arıtma performansının enerji üretimiyle birleşimi, bu sistemleri özellikle artan enerji maliyetleri ve atık su arıtma uygulamalarında kaynak geri kazanımına artan vurgu bağlamında, farmasötik atık su yönetiminde sürdürülebilir çözümler olarak konumlandırır.

Biyolojik ve membran tabanlı sistemlere ek olarak, fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçleri entegre eden hibrit arıtma teknolojileri, farmasötik atık sudaki ortaya çıkan kirleticilerin oluşturduğu çok yönlü zorlukları ele alma yetenekleri nedeniyle giderek daha fazla tanınmaktadır. Farmasötik kalıntılar ve kişisel bakım ürünleri de dahil olmak üzere bu kirleticiler genellikle geleneksel arıtma yöntemlerine dirençlidir. Pıhtılaşma, ileri oksidasyon ve biyolojik arıtma gibi teknikleri birleştirebilen hibrit sistemler, kirletici giderimine kapsamlı bir yaklaşım sunar. Dahası, bu sistemler yalnızca yüksek kirletici giderme oranlarına ulaşmakla kalmaz, aynı zamanda biyogaz veya diğer yan ürünlerin geri kazanımı yoluyla biyoenerji üretir ve arıtma sürecinin sürdürülebilirliğine daha fazla katkıda bulunur [35,43].

Böyle bir entegre yaklaşımın bir örneği, ilaç atık suyunun gelişmiş bozunması ve detoksifikasyonunu gösteren koagülasyon, elektron ışını ışınlaması ve biyolojik arıtmayı içeren ardışık arıtma işlemidir. Bu çok aşamalı arıtma işlemi, her bir arıtma yönteminin sinerjik etkilerinden yararlanarak %94'e kadar toplam kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderme verimliliği sağlar [43]. Koagülasyon, askıda katıların ve kolloidal parçacıkların toplanmasını ve giderilmesini kolaylaştırırken, elektron ışını ışınlaması kalıcı ilaç bileşiklerinin parçalanmasını artırarak bunları sonraki biyolojik arıtma aşamasında biyolojik bozunmaya daha yatkın hale getirir. Bu işlemin başarısı, su ortamlarındaki ilaç kirleticilerinin artan endişesini gidermek için fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtmaları birleştirmenin potansiyelini vurgular.

Tablo 2.7: Farklı ilaç etken maddelerinin arıtım yöntemleri ve giderim verimleri [13]

Farmasötik Kirletici	Yöntem	Giderim Performansı (%)
Tetrasiklin	Adsorpsiyon/rGO	84
	Adsorpsiyon/bio-rGO	78
	Foto kataliz/TiO_2/ZnO/lineer düşük yoğunluklu polietilen	89
	Foto kataliz/ZnO/CeO_2/$CeFeO_3$	98,2
	Foto kataliz/Ag/ZnO	92,1
	Foto kataliz/CAS/ZnO	94
Sefiksim	Adsorpsiyon/Ni katkılı demir oksit	66
	Foto kataliz/g-C_3N_4	41
	Foto kataliz/Au/g-C_3N_4	45
	Foto kataliz/Au/g- C_3N_4/MXene	64,7
Amoksisilin	Foto kataliz/ZnO/ZnSe/CdSe/MoS_2	100
	Foto kataliz/$AgFeO_2$-grafen/$Cu_3(BTC)_2$ MOF	97
Diklofenak	Biyolojik + Elektrokatalizör	71,91
Klofibrik asit	Biyolojik + Elektrokatalizör	58,92
Antibiyotik	Biyolojik + Ozonlama	80
Organik mikrokirleticiler	Adsorpsiyon + Ozonlama	70
Sulfametoksazol	Adsorpsiyon/Biochar	30

2.1.3. Hibrit Arıtma Sistemleri

Dirençli kirleticilerin gideriminde yüksek verimlilik sağlamak için birden fazla arıtma teknolojisinin avantajlarını birleştirerek geliştirilmiş sistemlerdir. Hibrit arıtma, kirletici üzerinde tek başına bir yöntemin yeterli giderim verimlerini sağlayamadığı veya ekonomik olarak yüksek maliyetlerin düşürülmesi veya alan yetersizliği gibi durumlarda çözüm olarak uygulanmaktadır. Bu sistemler, fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçleri birbirleriyle veya kendi

içerisindeki farklı proseslerle birleştirerek, dirençli/toksik organik ve/veya inorganik kirleticilerin giderilmesinde yüksek verimler sağlamaktadır.

2.1.3.1. Fiziksel ve kimyasal süreçlerin birleşimi

Fiziksel ve kimyasal süreçlerin birlikte veya ardışık olarak kullanılması, genellikle katı partiküllerin uzaklaştırılarak, çözünmüş haldeki kirleticilerin oksidasyonu ve dezenfeksiyon gibi proseslerin uygulanabilirliğini sağlar. Bu sayede, koagülasyon-flokülasyon süreci, fiziksel filtrasyonla birleştirildiğinde süreci hızlandırıp yüksek partikül giderimi sağlarken; kimyasal oksidasyon süreçleri, dirençli inorganik kirleticileri daha verimli Şekilde giderimini sağlar. Benzer Şekilde yapılan uygulamalarda, membran filtrasyon ve ozon oksidasyonunun birleştirilmesi, oksidasyon ve dezenfeksiyon yüksek verimlilikte gerçekleşmesini sağlar [44].

2.1.3.2. Biyolojik ve kimyasal proseslerin birleşimi

Biyolojik süreçler, atık su arıtımında özellikle organik maddelerin gideriminde etkilidir, ancak bazı inert ve dirençli kirleticilere karşı yetersiz kalabilir. Bu durumda, biyolojik proseslerin sonrasında kimyasal oksidasyon ile birleştirilmesiyle yüksek verimlilik elde edilebilir. Yapılan çalışmalarda, biyolojik arıtma ve ileri oksidasyon proseslerinin birlikte kullanılması, biyolojik olarak parçalanamayan organik kirleticilerin daha uygun maliyetlerle arıtılmasını sağlarken. Biyolojik reaktörlerin ardından uygulanacak olan ozonlama veya elektro oksidasyon gibi oksidasyon prosesleri ile inert kirleticilerin daha verimli Şekilde giderilmesini sağlar [45].

2.1.3.3. Membran teknolojileri ve ileri oksidasyon proseslerinin (İOP) birleşimi

Ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz gibi membran teknolojileri ile ileri oksidasyon proseslerinin birleştirilmesi, çözünmüş organik ve inorganik maddelerin etkin bir Şekilde giderilmesini sağlar ve ayrıca membranlardaki kalıcı tıkanmaların önüne geçer. Veya tersine membranlar, atık suda bulunan küçük molekülleri ve partikülleri ayırırken, ileri oksidasyon proseslerinin daha verimli Şekilde gerçekleşmesini ve kirleticilerin giderimi sağlayabilir. Bu kombinasyon, özellikle ilaç endüstrisi atıksularında farmasötik ve pestisit kalıntıları gibi dirençli kirleticilerin gideriminde yüksek verimlilik sağlar [46].

2.1.3.4. Elektrokimyasal ve fotokatalitik oksidasyon proseslerinin birleşimi

Elektrokimyasal oksidasyon prosesleri ile foto katalitik oksidasyonun proseslerinin birlikte kullanıldığı hibrit sistemler, özellikle dirençli kirleticilerin oksidasyonunda düşük enerji tüketimlerinde yüksek giderim verimliliği sağlar. Foto katalizörler güneş ışığı ile aktifleşerek güçlü radikaller oluşturur ve elektrokimyasal hücreler, reaktif oksijen türlerinin üretimini

sağlayarak oksidasyon gerçekleştirilir. Kullanılacak Foto katalizörün türüne ve özelliklerine göre antibiyotikler, hormonlar ve endokrin bozucular gibi dirençli kirleticilerin verimli Şekilde giderimi sağlanabilir [47].

2.1.3.5. Anaerobik ve aerobik biyolojik arıtma proseslerinin birleşimi

Anaerobik ve aerobik biyolojik süreçlerin birlikte kullanılması, özellikle azot fosfor gibi kirleticilerin veya organik kirletici yükü yüksek olan atık suların arıtılmasında etkilidir. Bu Şekilde farklı biyolojik proseslerin ardışık kullanılmasıyla sistem içerisinde nitrifikasyon ve denitrifikasyon gerçekleşir ve organik madde ile sudaki azot giderimi de gerçekleştirilmiş olur. Ayrıca eklenecek farklı bir biyolojik prosesle sudaki fosfor giderimi de hibrit prosesler sayesinde elde edilebilmektedir [48].

2.2. ELEKTROKİMYASAL VE FOTO KATALİTİK OKSİDASYON PROSESLERİ

2.2.1. Katalitik Oksidasyon

Katalitik oksidasyon, kirleticilerin oksijen veya diğer oksidanlarla kimyasal tepkimeye girerek yükseltgenmesi veya parçalanması için katalizör kullanılan bir arıtma prosesidir. Kullanılan katalizörlerin sayesinde reaksiyon hızını ve verimliliğini artırarak enerji tüketimlerini azaltmaktadır. Böylece arıtma sistemlerini daha sürdürülebilir hale getirerek ekonomik çözümler sunmaktadır.

Katalitik oksidasyonda kullanılacak katalizörün seçimi, kirleticinin yapısına göre değişmektedir. Ayrıca katalizörün kirletici üzerindeki etkisiyle birlikte yüksek kimyasal dayanımları sayesinde uzun ömürlü kullanımlarda sunması gerekmektedir. Ayrıca katalizörlerin yüzey alanları ve gözenek yapısı oksidasyon verimliliğini etkileyen diğer etkenlerdir [49]. Bu nedenlerle heterojen katalizörler arıtma proseslerinde çokça tercih edilmektedir [50].

Dirençli kirleticilerin oksidasyonundaki yüksek etkileri özellikle farmasötik atıksularının arıtımda etkili sonuçlar sağlamaktadır [51]. TiO_2 ve ZnO gibi Metal ve metal oksit katalizörler ışık altında foto aktivite göstererek, hidroksil radikalleri ve diğer reaktif oksijen türleri oluşturur [52]. Bu sayede kirleticilerin yapılarını bozarak toksik etkilerini azaltmada etkili olduğu belirlenmiştir [53].

Katalitik oksidasyon prosesinde katalizör tipi, sıcaklık, oksidan kaynağı, kirletici türü, pH ve reaksiyon süresi gibi parametrelerle verimlilik optimizasyonu sağlanabilmektedir [54].

2.2.2. Elektro Katalitik Oksidasyon

Elektro katalitik oksidasyon elektro oksidasyon ve katalitik oksidasyon proseslerinin güçlü yönlerini tek proseste birleştirerek, kirleticilerin gideriminde yüksek verimlilik sağlayan hibrit bir prosestir. Elektro katalitik oksidasyon prosesinde katalizör, elektrot yüzeyine kaplanarak veya çözeltiye eklenerek oksidasyon reaksiyonuna dahil edilir. Elektrot yüzeyinde elektriksel olarak indüklenen hidroksil radikalleri ve süperoksit radikalleri gibi reaktif oksijen türleri oluşturarak kirleticilerin daha hızlı ve kolay parçalanmasını sağlar [47]. Proses içerisinde genellikle yüksek oksidasyon potansiyeline sahip bor katkılı elmas veya platin anotlar kullanılır. Bu anotlar, elektriksel akım ile aktifleşerek oksidasyon radikalleri üretmektedir. Ayrıca sistem katalizörlerle birleştiğinde oksidasyon verimliliği daha da yükselir [55]. Literatürde kullanılan oksidan ve radikallerin oksidasyon potansiyelleri Tablo 2.8' de verilmiştir.

Tablo 2.8: Oksidanların oksidasyon potansiyelleri

Oksidant	Oksidasyon potansiyeli (V vs NHE)
•OH	2,8 ev
O_3	2,07 eV
H_2O_2	1,78 eV
$•O_2^-$	1,7 eV
$•SO_4^-$	3,1 eV
ClO_2	1,57 eV
HOCl	1,49 eV

Dirençli kirleticilerin arıtımında elektro katalitik oksidasyon prosesi gelecek vaat eden bir teknoloji olarak dikkat çekmektedir [57]. Özellikle farmasötik atıksularının arıtılmasında elektro katalitik oksidasyon, geleneksel yöntemlere kıyasla daha yüksek verimlilik sağlar. Farmasötik bileşikler, su ve toprakta uzun süreler bozunmadan kalabilen kompleks yapılı inert kimyasallar içerdiğinden biyolojik arıtma yöntemleriyle etkili Şekilde giderilemez. Elektro katalitik oksidasyon prosesi, bu kirleticilerin yapısını etkili Şekilde bozarak, toksik etkilerini azaltmaktadır [58].

Elektro katalitik oksidasyon geleneksel oksidasyon prosesleriyle karşılaştırıldığında, daha geniş profilde kirleticiyi, daha az enerji harcayarak, daha etkili Şekilde arıtır [59]. Aynı zamanda, reaksiyonun daha düşük sıcaklıklarda ve atmosferik basınç altında gerçekleştirilmesi ile enerji tüketimini minimuma indirerek prosesin ekonomik verimliliğini artırır [60].

Proses uygulamalarda bazı geliştirmelere ihtiyaç duymaktadır. Kullanılan elektrotların ve katalizörlerin birbirleri ile etkileşimleri neticesinde prosesin uzun süreli kullanım performansını ve sistemin genel verimliliğini etkiler. Elektrot ve katalizörlerin yüzeyindeki birikimler veya oluşan pasif tabakalar, oksidasyon verimliliğini azaltır. Ayrıca, katalizörlerin geri dönüştürülerek yeniden kullanılması prosesin önemli zorluklarıdır [61].

Elektro katalitik oksidasyonla, ilaç endüstrisi atıksularının arıtılması için gelecekte, daha uzun ömürlü ve daha yüksek verimli katalizörlerin geliştirilmesi, bakım maliyetlerini azaltarak sürdürülebilirliğini sağlayabilir ve bu teknolojinin uygulanabilirliğini artırabilir [62].

2.2.3. Foto Elektro Katalitik Oksidasyon

Foto elektro katalitik oksidasyonda elektro oksidasyonda kullanılan katalizörün güneş ışığı veya yapay bir ışık kaynağı ile aktifleşebilen foto aktif materyallerden seçilerek elektrik akımı ve katalizörün sinerjik etkisi ile kirleticilerin oksidasyonunu sağlayan hibrit bir ileri oksidasyon prosesidir. Bu proses, foto katalitik ve elektro oksidasyonun güçlü yönlerini birleştirerek atıksu arıtımında daha etkili sonuçlar elde edilmesini sağlar. Özellikle kullanılacak katalizörün foto aktivitesi sayesinde düşük enerji tüketimi ve dirençli kirletici giderimiyle çevre dostu bir proses olarak dikkat çekmektedir [62].

Foto elektro katalitik oksidasyon sürecinde, titanyum dioksit, TiO_2 gibi yarı iletken katalizörün ışık enerjisi ve elektrik enerjisiyle aktifleştirilerek, hidroksil radikalleri (•OH) ve diğer reaktif oksijen radikalleri üretilir (eşitlik 2.1). Güneş ışığı yarı iletken malzemenin yüzeyinde elektron-hole çiftleri oluşturur; elektrotla katalizör üzerine uygulanan elektrik potansiyeli ile ayrılarak kirleticinin indirgenmesini veya oksidasyonunu hızlandırır (eşitlik 2.2) [63].

Foto katalizörler ışıkla etkileşime girdiğinde, elektronlar ayrılarak, elektron-delik (e^-/h^+) çiftleri oluşur. Bu işlemin reaksiyon hızı, ışık yoğunluğu ile birinci dereceden reaksiyon kinetiğine göre hesaplanır [64]:

$$fotokatalizör + h\nu\ (ışık) \rightarrow e^- + h^+ \quad (2.1)$$

Reaksiyon hızı:

$$r_{e/h} := k_1\ I \quad (2.2)$$

Burada: $r_e/_h$: Elektron-delik çiftinin oluşum hızı, k_1: Işık yoğunluğuna bağlı hız sabiti, I: Işık yoğunluğu.

Elektronun ayrıldığı yerde oluşan boşluk (h^+) su veya OH^- iyonlarıyla tepkimeye girerek hidroksil radikalleri (•OH) oluşturur. Aynı zamanda oluşan elektronlar (e^-) oksijen (O_2) ile tepkimeye girerek süperoksit radikali($\bullet O_2^-$) oluşturabilir.

Hidroksil Radikali (•OH) oluşum reaksiyonu:

$$h^+ + H_2O \rightarrow \bullet OH + H^+ \quad (2.3)$$

$$h^+ + OH^- \rightarrow \bullet OH \quad (2.4)$$

Reaksiyonun hızı:

$$r \bullet OH = k_2 [h^+] \quad (2.5)$$

Süperoksit ($\bullet O_2^-$) oluşum reaksiyonu:

$$e^- + O_2 \rightarrow \bullet O_2^- \quad (2.6)$$

Reaksiyonun hızı:

$$r \bullet O_2^- = k_3 [e^-][O_2] \quad (2.7)$$

Burada: k2 ve k3: Reaksiyon hız sabitleri, [h^+], [e^-] ve [O_2]: delik çifti, elektron ve oksijen konsantrasyonları.

Proseste kullanılan katalizörler, genellikle yüksek oksidasyon potansiyeline sahip ve kimyasal olarak kararlı bir yapıda olan TiO_2 gibi UV ışığı altında fotokatalitik özellik gösteren yarı iletken malzemelerden tercih edilir [65]. Literatürde, katalizörün daha geniş ışık spektrumunda aktifleşmesini sağlamak, kimyasal dayanımını ve yöntemin enerji verimliliğini artırmak için dopingle modifiye edilen TiO_2 Foto katalizörler geliştirilmiştir [66].

Foto elektro katalitik oksidasyon prosesi, Özellikle ilaç endüstrisi atıksularında bulunan antibiyotikler, hormonlar, ağrı kesiciler ve antidepresanlar gibi kompleks bileşiklerin arıtılmasının yanında UV ışığı sayesinde özellikle antibiyotiklere dirençli bakterilerin hücre

yapısını bozarak etkili bir dezenfeksiyonda yapar [67,68]. Ayrıca, güneş ışığı gibi yenilenebilir bir enerji kaynağının kullanılması, enerji tüketimlerini azaltır ve prosesi çevresel olarak daha sürdürülebilir hale getirir [69].

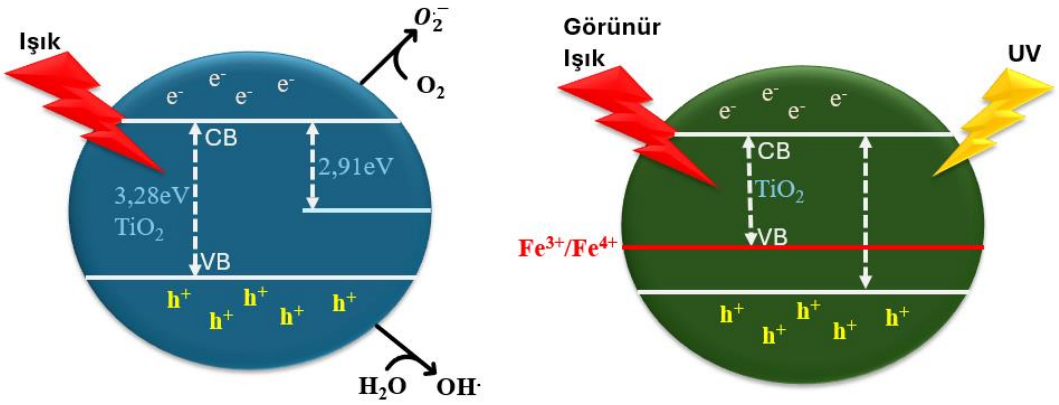
Foto katalizörlerin yüzeyinde kirleticilerin birikmesi yeteri kadar ışığın katalizör yüzeyine ulaşamaması zamanla reaksiyon verimliliğini azaltır. Ayrıca, yapay UV ışığının kullanımı ek enerji maliyetler oluşturabilir. Bu nedenle, daha geniş ışık spektrumunda aktif hale gelebilen Foto katalizörlerin geliştirilmesi, prosesin ekonomik performansını artırmak açısından büyük önem arz etmektedir [70].

Yapılan son araştırmalar, Foto katalizörlerin performanslarını daha etkin hale getirmek için doping ve kompozit malzeme geliştirmeye odaklanmaktadır. Bu sayede metal ve metal oksit dopingle güçlendirilmiş yarı iletken katalizörler geliştirilerek, prosesin giderim performansı ve uygulanabilirliği artıracaktır [71].

2.2.4. Doping

Yarı iletken Foto katalizörün dopingi, kirlilikler uyarım enerjisini düşürmektedir (Şekil 2.6). Düşük bant aralığına sahip olan CdS, In2S3, MoS2 vb. gibi yarı iletkenler, birinci nesil görünür ışık aktif Foto katalizörlerinin üretimi için heterojonksiyonlar olarak hareket eden ve dolayısıyla bant aralığını yeterince azaltan kuplaj amaçları için kullanılmaktadır. Ancak yarı iletkenlerin foto korozyona uğraması foto katalitik aktiviteyi azaltabileceği çalışmalarda verilmiştir. Mn, Ni, Co, Cu, Fe, La, Cr, Mo, Ce, vb. gibi metaller, bant aralığı enerjisi daha düşük olan ikinci nesil görünür ışık aktif Foto katalizörleri üretmek için yarı iletken Foto katalizörün kafesine yerleştirilir, ancak rekombinasyon merkezi olarak hareket edebilir ve aktif türlerin üretimi dışında iyon rekombinasyon frekansını artırabilir ve dolayısıyla Foto kataliz reaksiyon hızını düşürebilmektedir. N_2, C, S, P, B, O_2, F, vb. gibi metal olmayan dopingler, bant aralıklarını düşürmek için p-orbitallerinin karıştırılmasıyla yarı iletkenin oksijen atomlarının yerini almak için kullanılır ve üçüncü nesil görünür ışık aktif Foto katalizörlerinin üretimine yol açmaktadır. Ancak foton-uyarılmış türlerin üretimini geciktirebilirler. Au, Ag, Pt, Pd vb. gibi asil metaller, görünür ışıkta yüksek fotokatalitik aktivite için katkılamada tercih edilmesinin nedeni uyarılmış elektronları yakalama ve çok sayıda reaktif türle istenmeyen rekombinasyonu önleme yeteneğine sahip olmasıdır. Doping çalışmaları literatürde son yıllarda hız kazanmış olup hem laboratuvar hem de derleme çalışmaları bulunmaktadır. Bu durum ilaç

etken maddelerinin arıtımının önemini ve araştırmacıların ilaç etken maddesinin oluşturabileceği ekolojik zarara verdiği önemi göstermektedir [72].



Şekil 2.6: Düşük bant aralığı enerjisine sahip foto katalistin dopinglenmesi ve UV aralığından görünür aralığa kadar ışık emilimi [72]

Tablo 2.9: İlaç etken maddelerinin dopinglenmiş foto katalizörlerle arıtımı

Dopinglenmiş Foto katalizör	**Giderilen ilaç etken maddesi**	**Açıklama**
N-TiO_2	Siprofloksasin	N- TiO_2, TiO_2'den daha verimli olduğu gözlemlenmiştir.
Au/Ag/Cu- TiO_2	Sulfametoksazol	1,5 wt% Ag en yüksek bozunma performansı ve artan fotokatalitik aktivite gösterdiği belirtilmiştir.
Cu- TiO_2	Sekiz antibiyotik karışımı	0,8 wt% Cu-TiO_2 atıksu dezenfeksiyonunda etkili sonuç vermektedir.
Pt- TiO_2	İfosfamid, siklofosfamid	0,15 wt% Pt, TiO_2'den daha etkili hidroksil radikalleri üretmektedir.
N- TiO_2	5-florourasil, morfin, kodein	Morfin ve kodein Foto katalizi dopajlı durumda yarılanma ömrü 0.27 ve 2,5 saat olarak azalmaktadır.
N,S-Karbon Kuantum Noktaları/ TiO_2	Diklofenak	Modifiye TiO_2, görünür ışıkta %62,3 giderim verimi ile daha etkili olmaktadır.
Ag/Au- TiO_2	Trimetoprim	Dopaj, organik maddenin mineralizasyon oranını %50'den %80'e artırmaktadır.
Bi-B-Co- TiO_2	5-florourasil	%3 mol Bi içeren Bi-B-Co-Dopajlı TiO_2yüksek fotokatalitik aktivite göstermektedir.
Fasetlenmiş TiO_2	Asetaminofen	Foto elektro katalitik bozunma T-(010) faseti için daha etkili olmaktadır.
Fe–N–Co- TiO_2	Siprofloksasin	Dopaj, %70 antibiyotiğin 6 saat içinde giderildiği belirtilmiştir.
Fe–Cr–Co- TiO_2	Trimetoprim	Montmorillonit, Cr^{3+} ve Fe^{3+} ile dopajlanmış, Cr-TiO_2 katalizörü Fe- TiO_2'den daha etkili olmaktadır.
Fe- TiO_2	Metronidazol	Dopaj, giderim verimini %70'ten %97'ye artırmaktadır.
MAC- TiO_2	Tetrasiklin	Bozunma oranı %93'e kadar arttı

Au- TiO_2	Sekiz antibiyotik	Au- TiO_2, TiO_2'den daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olmaktadır.
Cu- TiO_2	Antibiyotik karışımı	0.1% Cu dopajı, TiO_2'ye göre üç kat daha fazla verimlilik göstermektedir.
Ag- TiO_2	Amoksisilin	Amoksisilin giderim oranında %40 artış olduğu belirtilmiştir.
N–F–C–Co- TiO_2	Siprofloksasin, eritromisin	Konvansiyonel kirleticilerin %99–100'ü giderebilmektedir.
N- TiO_2 Chit/Bent	Levofloksasin, seftriakson	Dopaj, adsorpsiyon oranını %75'ten %95'e çıkarmaktadır.
g-C_3N_4- TiO_2	Tetrasiklin	Gerçek atık suda %80 giderim verimi elde edildiği vurgulanmıştır.
Fe- TiO_2	Metotreksat	Dopaj, yüksek mineralizasyon sağladığı görülmektedir.
g-C_3N_4- TiO_2	Farmasötik grubu	Dopaj, ibuprofenin yüksek fotobozunmasını sağlamaktadır.

2.2.5. Foto Elektro Oksidasyon İçin Elektrot Kaplamalarında Kullanılan Literatürdeki Katalizörler

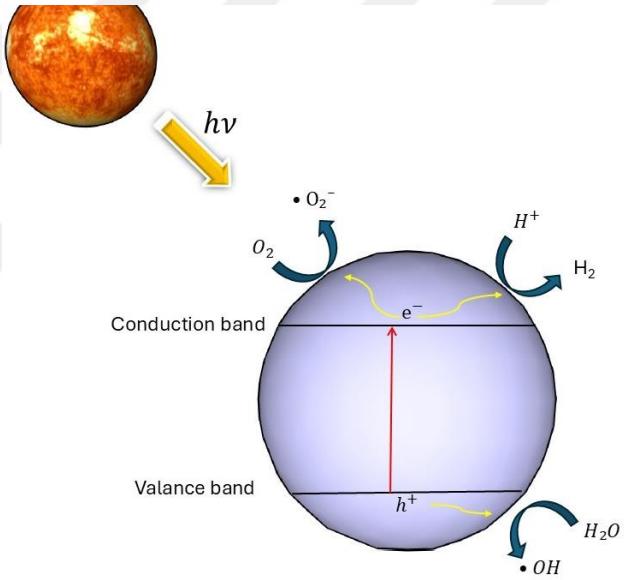
Foto elektro oksidasyon, dirençli kirleticilerin arıtılması için yüksek etki oranlarına sahip bir proses olarak büyük öneme sahiptir. Proseste kullanılan elektrot türleri ve elektrot kaplamaları, işlem verimliliğini doğrudan etkileyen kritik bir etkendir. Elektrot ve elektrot kaplamak için kullanılacak katalizörlerin temel amacı ışık enerjisiyle uyarıldığında yüksek oksidasyon potansiyeline sahip reaktifler üretmek ve bu sayede dirençli kirleticileri daha etkin bir Şekilde parçalanmasını sağlamaktır.

Foto aktivitesi sayesinde kullanılan katalizörlerin farklı metal ve metal oksit kaplamaları ile, elektrot yüzeyindeki oksidasyon kapasitesini artırarak yüksek çeşitlilikteki kirleticinin etkin Şekilde giderilmesini sağlar. Bu kaplamalar, ışık etki spektrumu, foto aktivitesi, yüzey üzerindeki homojenlikleri, oksidasyon kapasitesi gibi özellikleri sayesinde dirençli kirleticilerin parçalanmasını sağlar veya hızlandırır. Foto katalizörlerin dopinglenmesi için kullanılan oldukça çeşitli olup alt başlıklarda tez kapsamında kullanılan titanyum, gümüş ve çinko detaylı olarak açıklanmıştır.

2.2.5.1. Titanyum

Titanyum, literatürde titanyum dioksit (TiO_2) formunda çok fazla kullanılan foto aktif bir malzemedir. Ultraviyole (UV) ışık altında fotokatalitik özellikler gösteren, güçlü oksidasyon ve indirgeme potansiyeline sahip bir yarı iletken olarak, çevresel, endüstriyel ve enerji gibi çeşitli sektörlerde geniş bir uygulama alanı vardır.

TiO_2: anatase, rutil ve brookit olarak 3 ana fazda kullanılır. Fotokatalitik performansı nedeniyle foto katalizör olarak en çok kullanılan anatase fazıdır. Rutil fazı fotokatalitik etkinliği daha düşüktür ancak daha kararlıdır. Anastas fazda yaklaşık 3,2 eV'lik geniş bir band aralığına sahip olması nedeniyle ultraviyole (UV) ışığı altında foto aktif hale gelmektedir. UV ışığının enerjisiyle, valans bandındaki elektronlar, conduction bandına geçer ve bu Şekilde elektron-delik çiftleri (e^-/h^+) malzeme üzerinde oluşur Şekil 2.7.



Şekil 2.7: Katalizör üzerinde suyun foto katalitik ayrışmasının şematik gösterimi

Oluşan elektron-delik çiftleri, reaktif oksijen türleri (ROS) üretilmesine ve güçlü oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarının gerçekleşmesini sağlar. Reaktif oksijen türleri kirleticileri ve bakterileri oksitleyerek karbondioksit ve suya dönüştür. Fotokatalitik aktivitenin temel mekanizmasını bu elektron hareketi oluştur [13]. TiO_2, band aralığı nedeniyle tek başına görünür ışık spektrumunda foto aktif değildir. Ancak, TiO_2 metal katkıları veya yüzey modifikasyonları ile modifiye edilerek görünür ışıkta da foto aktivasyonu sağlanabilir. Çinko katkılı veya gümüş (Ag) katkılı TiO_2 gibi bazı modifikasyonları, güneş ışığından daha fazla yararlanmak için geliştirilmiştir. Kullanım alanına ve istenilen ihtiyaca yönelik farklı metal

bileşimleriyle doplanarak farklı beklentileri karşılayacak Şekilde geliştirmeler devam etmektedir.

Tablo 2.10: İlaç etken maddelerinin gideriminde kullanılan TiO_2 bazlı fato katalitik çalışmalar [13]

İlaç etken maddeleri	TiO_2 Foto katalizörleri	Giderim Verimliliği (%)
Bisfenol A	$BiVO_4$/ TiO_2	97,2
	TiO_2	83
	Pd- TiO_2	47
	TiO_2-Nanotüpler/Grafen	86,2
	TiO_2/rGO	88,6
	TiO_2	40,4
	TiO_2-MoS_2-RGO	62,4
	TiO_2/rGO ince film	46,4
	TiO_2-Grafen hidrojel	96
	Ag- TiO_2	94,42
	TiO_2@ACD@RGO	85,6
	B- TiO_2/GO	47,6
	PANI/ TiO_2	99,7
	Ag/S(N)/ TiO_2	53,88
	Ag-N/ TiO_2	90,5
	N- TiO_2	80,5
	TiO_2-Cu_2S_4	71
	Ag/Fe-N- TiO_2/Fe_2O_3@SiO_2	88
	CQDs/WO_3/ TiO_2-NRs	75,66
Tetrasiklin	In_2S_3/ TiO_2	72
	TiO_2	54,6
	$Bi_2Ti_2O_7$/ TiO_2	90,5
	TiO_2/Ge	98
	$Ni(OH)_2$/ TiO_2	60,7
	$CoTiO_5$/GC	88,1
	Ag/ TiO_2/g-C_3N_4	85,1
	Fe@ TiO_2/Boron Karbon nitrür	91,6
	TiO_2/Fe_2O_3	80,9
	TiO_2@MoS_2/$BiVO_4$	83,5
	TiO_2/BiOI	98
	TiO_2/Pt-C	89,1
Siprofloksasin	PES/PVP/GO- TiO_2	88,5
	TiO_2	72
	TiO_2/$ZnFe_2O_4$	70
	Au-TiO_2/ZnFe2O4	78
	Sm2Mo6O19-TiO_2-bentonit	97,6
	WS_2/ TiO_2	91,5
	TiO_2	24,3
	WS_2	34,5
	CuO/ TiO_2-F	90,4
	NiO/ TiO_2-F	94,5

2.2.5.2. Gümüş (Ag)

Gümüşün, yüksek kararlılığı ve ışık altında antibakteriyel özellikleri nedeniyle foto elektro oksidasyonda sıkça kullanılır. Ag kaplama, genellikle organik kirleticiler ve patojenler üzerinde etkileri yüksektir. Görünür ışık altında yüksek fotokatalitik aktivite gösterebildiği için UV ışığına olan ihtiyacını azaltır. Bu nedenlerle, antibiyotikler gibi dirençli farmasötik kirleticilerin gideriminde önemli avantajlar sağlar [66].

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında, Brugnera vd yaptığı çalışmada mikobakterileri inaktif hale getirmek için Ti/ TiO_2–Ag foto anot kullanan Foto elektro katalitik prosesi uygulanarak Mycobacterium kansasii ve Mycobacterium avium'un %99,9 ve %99,8 inaktivasyonunu sağlandığı görülmüştür. Elektrot üzerinde gümüş nanopartiküllerinin varlığı, Ti/ TiO_2 elektroduyla karşılaştırıldığında 1,5 kat daha büyük bozunma hızı elde edilmiştir [73].

Sivaranjani ve diğerlerinin yaptığı çalışmada, $CoFe_2O_4/TiO_2$ kaplamalı elektrodu gümüş ekleyerek üretilmiş ve daha yüksek bir elektrokimyasal kararlılığa sahip hale getirilmiştir. Güneş ışığı altında, Ag– $CoFe_2O_4/TiO_2$ kaplı elektrodun tersinir hidrojen elektroduna göre 0,8 V'da atıksudaki ibuprofenin %100 giderimi sağladığı belirlenmiştir. Bu durum Ag nanopartiküllerinin $CoFe_2O_4/TiO_2$ 'nin foto aktivitesini ve ibuprofenin bağlarını kırabilen hidroksi, oksi ve süperoksit radikallerinin oluşumunu artırdığını göstermektedir [74].

Orimolade ve Arotiba'nın yaptığı çalışma kapsamında anot olarak p-n heterojunsiyonlu fto-BiVo4/Ag_2S üretilerek Foto elektro katalitik oksidasyon prosesiyle siprofloksasin ve sülfametoksazolün giderimi incelenmiştir. Uygulamada 120 dakika içinde 1,2 V' luk potansiyel ile sırasıyla %80 ve %86'lık giderim verimleri elde edilmiştir. Aynı zamanda elektrot iyi bir stabiliteye sahip olduğu ve yeniden kullanılabilirliği görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre, $BiVO_4/Ag_2S$'nin atıksulardaki dirençli farmasötik moleküllerin oksidasyonu için uygun bir foto anot olduğu görülmüştür [75].

Orimolade ve Arotiba'nın yaptığı farklı bir çalışmada Ag-$BiVO_4$/BiOI anot ve Ag-BiOI katot olarak kullanılarak diklofenak sodyumun Foto elektro katalizi incelenmiştir. Sentezlenen bileşimlerin UV-DRS ile optik özellikleri incelenmiş, elektrotların görünür ışıkta aktif olduğunu ve metalik Ag parçacıklarının eklenmesinin görünür ışık spektrumunda emilimi artırdığını göstermiştir. Foto elektro katalitik oksidasyon analizlerinden elde edilen sonuçlara göre, karşıt elektrot olarak platin yerine Ag-BiOI kullanılmasının, görünen hız sabitleri değerlerinde daha yüksek (%92) ve daha hızlı diklofenak sodyum giderimi gözlemlenmiştir.

Katot olarak platin elektrot kullanılırken, görünür ışık altında ve 1V potansiyel de diklofenak sodyum giderim verimi %68 olarak bulunmuştur [76].

Gümüş katkılı elektrotların farmasötiklerin gideriminde önemli bir rol oynadığını ortaya koyulmuştur. Aynı zamanda elektrotlar iyi bir stabilite, yüksek dayanım ve yeniden kullanılabilirlik göstermiştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar, gümüş katkılı elektrotların, ilaç endüstrisi atıksuların arıtılmasında önemli potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.

Tablo 2.11: Ag/TiO_2 Foto katalizörü kullanılarak ilaç etken maddelerinin giderim süreleri ve verimleri [77]

Hazırlama yöntemi	**Işık kaynağı**	**İlaç etken maddesi**	**Çalışma süresi**	**Giderim verimi, %**
Foto-çöktürme	UV	Kloramfenikol	20	99%
Sıvı emdirme (LI)	UV	Lomefloksasin	60	95%
Vakum çöktürme yöntemi	UV–Vis	Siklofosfamid	120	99%
Sol-jel yöntemi	Görünür	Metronidazol	210	96,55
Modifiye Foto-çöktürme	UV	Deksametazon	180	82,3%
Sol-hidrotermal yöntem	UV lamba	Difloksasin hidroklorür (DIF)	70	90,76%
Sol-hidrotermal yöntem	UV lamba	Siprofloksasin (CIP)	55	>90%
Sol-hidrotermal yöntem	UV lamba	Enrofloksasin	60	>90%
Sol-hidrotermal yöntem	UV lamba	Danofloksasin	60	>90%
Sol-hidrotermal yöntem	UV lamba	Enoksasin (ENX)	40	95,4%
Modifiye Foto-çöktürme	Görünür	Deksametazon	180	71,5%
Kimyasal İndirgeme	UV	Kloramfenikol (CAP)	120	>84%

2.2.5.3. Çinko (Zn)

Çinko, UV ışığı altında yüksek oksidasyon potansiyeli ve düşük maliyetli bir malzeme olduğu için literatürde çokça araştırılmıştır. Zn kaplaması, farklı foto aktif metallerle özellikle TiO_2 ile kombinasyon halinde yüksek oksidasyon verimliliği sağlar. Ancak çinkonun düşük seviyedeki fotokimyasal kararlılığı, geniş ölçekli ve uzun süreli kullanımlarda zorluk çıkarabilir [78].

Tablo 2.12: ZnO bazlı Foto katalizör kullanılarak ilaç etken maddelerinin giderim süreleri ve verimleri [13]

ZnO Foto katalizörleri	PMP Kirleticiler	Giderim Verimliliği (%)
ZnO/CNT	Tetrasiklin	100
TiO_2-ZnO/OCN	Siprofloksasin	99,7
	Tetrasiklin	94,6
ZnO/TiO_2-nanorod MXene	Seftriakson	99,4
ZnO/Zeolit	Siprofloksasin	92
ZnO/Fe_3O_4-nano karbon	Tetrasiklin	97,27
ZnO-3%SrO-2CdS	Tetrasiklin	93,3
ZnO	Sulfametoksazol	87,64
	Tetrasiklin	51
	Sulfametoksazol	65
	Klorokin	61
	Diklofenak	55
	Tetrasiklin	42,7
	Klorokin fosfat	37
	Parasetamol	41
	Diklofenak sodyum	28
	Siprofloksasin	50
	Amoksisilin	31,3
	Siprofloksasin	46
ZnO/Au	Klorokin fosfat	54
	Parasetamol	76
	Diklofenak sodyum	57
	Siprofloksasin	81
ZnO/SiO_2	Diklofenak	91,8
Ag/ZnO	Atenolol	63
	Asetaminofen	85
Cu–ZnO	Siprofloksasin	82

Tez çalışması kapsamında ham ilaç endüstrisi atıksuyu kullanılmış olup farklı ileri oksidasyon prosesleriyle arıtılmıştır. Literatürde İOPs çalışmaları spesifik ilaç etken maddesinin parçalanması üzerine olup ham ilaç endüstrisi atıksuyunun arıtımı çalışmaları nadirdir. Bununla birlikte ilaç endüstrisi atıksuyunun arıtılması çalışmalarında genellikle ilaç etken maddelerinin parçalanması ve sıklıkla çalışılan KOİ, AKM, renk ve TOK giderimi üzerinedir. Ancak literatür çalışmaları özellikle ilaç atıksuyunun arıtılmasında toksisitenin

önemini vurgulamaktadır. Çalışmalar incelendiğinde giderim veriyle birlikte toksisitenin değerlendirilmesinin nadiren çalışıldığı görülmektedir. İlaç etken maddelerinin doğaya karışmasıyla oluşacak bir zararlı etkinin değerlendirilebilmesi için toksisitenin arıtımdan sonraki halinin incelenmesi önem arz etmektedir. Tez kapsamında kullanılan bütün ileri oksidasyon proseslerinin optimum şartları için toksisitenin ham atıksuya göre değişimi incelenmiştir. Literatür çalışmalarının son yıllarda özellikle katalitik oksidasyona yöneldiği ve bu proseslerin efektif sonuçlar verdiği görülmektedir. Çalışmalar katalizörün doplanmasının arıtım verimini artırdığını vurgularken literatürde ilaç etken maddesi içeren atıksuların arıtılması çalışmalarında fotokatalitik oksidasyon yöntemi konusunda yoğunluk göstermektedir. Çalışmalar incelendiğinde arıtım sonrasında Foto katalizörün sudan uzaklaştırılması için fazladan prosese ihtiyaç duyduğu görülmektedir. Elektro katalitik ve Foto elektro katalitik oksidasyonda ise katalizörün sudan ayrılması için prosese ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu nedenle tez kapsamında doplanmamış TiO_2, Ag ile doplanmış TiO_2, Zn ile doplanmış TiO_2 kaplı elektrotların hem elektro katalitik hem de Foto elektro katalitik oksidasyon da ilaç endüstrisi atıksuyunun arıtılmasındaki verimleri araştırılmıştır. Ag katkısının seçilmesinin ana nedeni antibakteriyal yapıda olması ve bunun toksisiteye pozitif/negatif etkisinin incelenmesidir. Bu durumun değerlendirilebilmesi için farklı bir katkı maddesi olan Zn seçilmiştir.

Katalitik oksidasyon çalışmalarında pH, akım, sıcaklık, H_2O_2 konsantrasyonu, Cl konsantrasyonu gibi değişkenler denenmektedir. Çalışmalar incelendiğinde model optimizasyonunun yapılmadığını optimum giderim şartlarının belirlenmesi için klasik optimizasyonun kullanıldığı görülmektedir. Ancak bu durumda çalışılmayan şartlarda prosesin davranışının tahmin edilmesi mümkün olmamaktadır. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda hem klasik optimizasyon hem de model optimizasyonu yapılarak ilaç endüstrisi atıksuyunun arıtılması için uygun koşulların belirlenmesi sağlanmıştır. Böylece sonraki çalışmalar için proses koşullarının belirlenmesinde yol gösterici olacaktır.

3. YÖNTEM

Gerçek ilaç endüstrisi atıksuyunun kombine katalitik oksidasyon yöntemiyle arıtılması çalışması öncesinde atıksuyun efektif arıtımının sağlanabilmesi için atıksu karakterizasyonu belirlenmiştir. Atıksu karakterizasyonu belirlenen atıksu için farklı ileri oksidasyon yöntemleri literatüre göre seçilerek ön denemeleri yapılmıştır. Aşağıdaki başlıklar altında atıksu karakterizasyonu ve ön deneme çalışmaları detaylı olarak anlatılmıştır.

3.1. İLAÇ ENDÜSTRİSİ ATIKSU KARAKTERİZASYONUNUN BELİRLENMESİ

Atıksu laboratuvara ulaştığında, atıksuyun özelliklerini belirlemek için analizler gerçekleştirilmiş ve numuneler 4°C'de saklanmıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (SM5220), biyokimyasal oksijen ihtiyacı ($BOİ_5$) (SM5210B), toplam askıda katı madde (AKM) (SM2540D), Toplam Kjeldahl Azotu (TKN) (SM1687), pH (SM4500), Cl^- (SM9253) ve analizleri standart yöntemlere göre yapılmıştır [61]. pH ve iletkenlik analizleri WTW pH/ION 7320 cihazı ile gerçekleştirilmiş olup cihaz standart tampon çözeltileri kullanılarak kalibre edilmiştir. Renk ölçümleri ise HACH DR 5000 spektrofotometre ile yapılmıştır. pH ayarlamaları için Merck tarafından temin edilen sodyum hidroksit (NaOH, CAS 1310-73-2) ve sülfürik asit (H_2SO_4, %95-97, CAS 7664-93-9) kullanılmıştır. Ham ilaç endüstri atık suyunun karakterizasyonu Tablo 3.1'de sunulmuştur. Çalışma kapsamında aynı atıksu kullanılmış olup çalışma sırasında karakterizasyon analizleri haftalık periyotlarla kontrol edilmiştir.

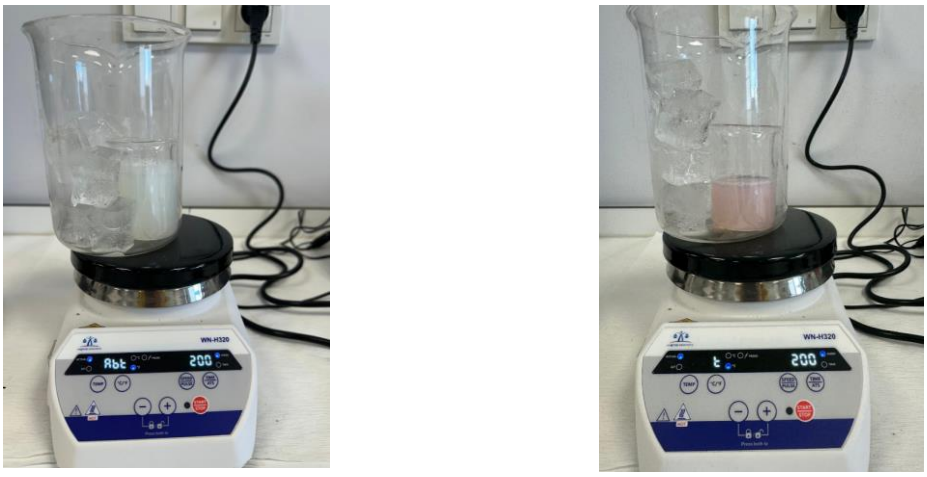
Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan gerçek ilaç endüstrisi atıksu karakterizasyonu

Parametre	Değer	Birim
pH	6,73	-
İletkenlik	73,90	ms/cm
UV_{254}	1,68	cm^{-1}
Renk (370 Nm)	1,06	cm^{-1}
Klorür	1087	mg/L
KOİ	10396	mg/L
AKM	136	mg/L
TKN	185	mg/L

3.2. SOL JEL HAZIRLANMASI VE ELEKTROTLARIN KAPLANMASI

Elektro katalitik ve foto elektro katalitik oksidasyon için elektrot kaplamalarında kullanılması amacıyla sol jel hazırlanmıştır. 300 mL, 0,5 M HCl sulu çözeltisi 500 mL'lik bir

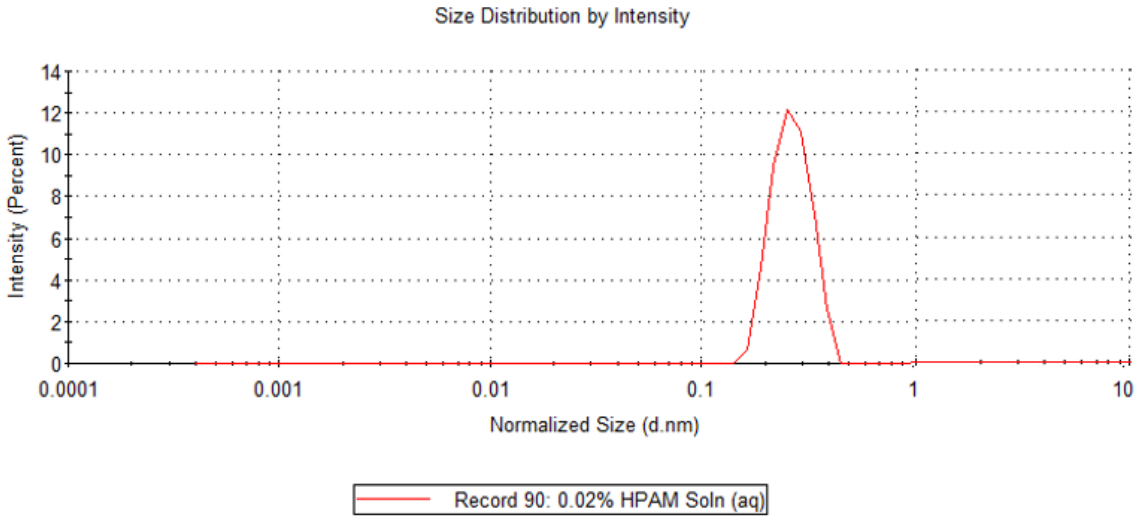
beher içine konulmuş ve manyetik karıştırma altında 5.0 g $TiCl_4$ damla damla eklenmiştir. Beher, sıcaklığın yaklaşık 0 °C'de tutulması için bir buz banyosuna yerleştirilmiştir. 30 dakika sonra, hazırlanan çözeltiye 1 M $NH_3 \cdot H_2O$ sulu çözeltisi eklenmiştir. Jel renginin hemen fildişi tonuna dönmesi, hidratlı titanyum oksit jeli, $Ti(OH)_4$ oluşumunu göstermiştir. Çözeltinin pH'ı 8.0'da tutulmuştur. 30 dakika bekletildikten sonra beyaz jel ayrılmış ve filtrede klorür iyonu kalmayana kadar distile su ile birkaç kez yıkanmıştır. Hazırlanan jel, manyetik karıştırma altında 30 dakika boyunca 100 mL H_2O içerisinde dağıtılmıştır. Daha sonra çözeltiye hidrojen peroksit eklenmiştir. Çözelti kademeli olarak berraklaşmış ve rengin açık turuncuya dönmesi, $TiO(H_2O_2)^{2+}$ kompleksinin oluştuğunu göstermiştir. Bu karışıma ardından gümüş nitrat ($AgNO_3$) sulu çözeltisi eklenmiş ve karışım 3 saat boyunca daha fazla karıştırılmıştır. Çözelti, 90 °C'de 8 saat boyunca ısıtılmıştır. Çözeltinin pH'ı 1 M $NH_3 \cdot H_2O$ çözeltisi kullanılarak 8.0'da tutulmuştur. Solüsyondaki TiO_2 içeriği %1.0 ağırlıkça olup, $AgNO_3$:H_2O_2:TiO_2 molar oranları sırasıyla 0.0037:2:1 olarak ayarlanmıştır. Yükseltilmiş sıcaklıkta $TiO(H_2O_2)^{2+}$ kompleksi yavaşça parçalanmış ve şeffaf $AgNO_3$–TiO_2 sol jel' i oluşmuştur (Şekil 3.1). Hazırlık sırasında herhangi bir yüzey aktif madde kullanılmamıştır. $ZnCl_3$-TiO_2 sol gel hazırlanması aynı yöntemle yapılmış olup $AgNO_3$ ile aynı oranlarda solüsyona eklenmiştir. Katalitik oksidasyon için $AgNO_3$ (CAS 7761-88-8), HCl (CAS 7647-01-0), $TiCl_4$ (CAS 7550-45-0), $NH_3.H_2O$ (CAS 1336-12-6), H_2O_2 (CAS 7722-84-1), $ZnCl_3$ (CAS 7646-85-7) kimyasalları Merck tarafından temin edilmiştir.



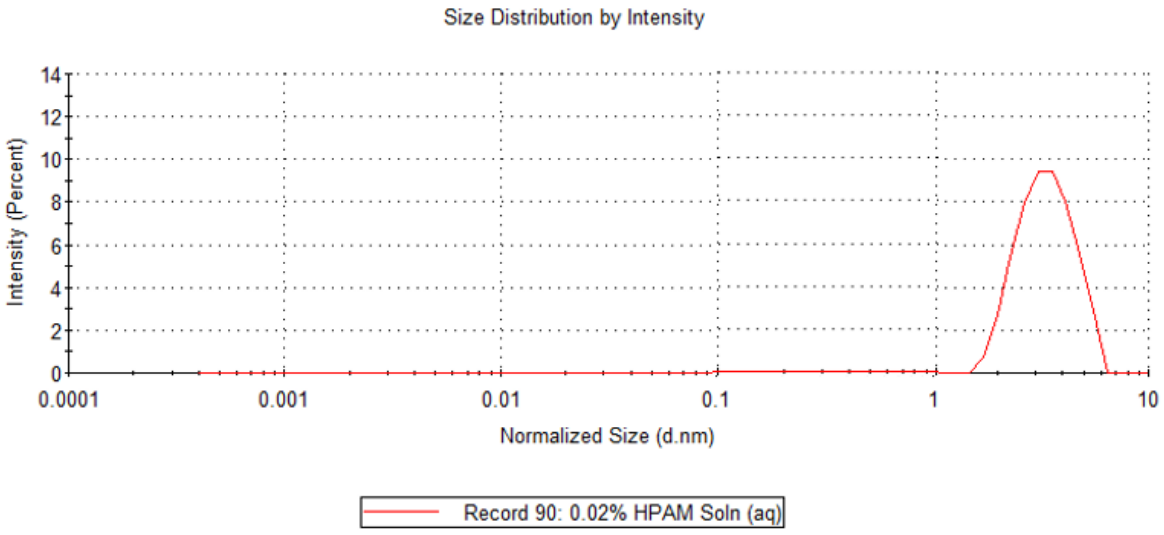
a. b.

Şekil 3.1: Sol jel hazırlanması a.) TiO_2 sol jel, b.) Ag/TiO_2 sol jel

Titanium'un ve gümüşün makro boyuttan nano boyuta dönüşümü, sol-gel yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Titanyum öncüllerinin (genellikle titanyum alkoksit gibi) hidroliz ve ardından polimerizasyon reaksiyonları yoluyla bir jel matrisi oluşturarak süreç oluşmaktadır. Öncelikle titanyum alkoksitler uygun bir çözücü içinde çözülmektedir ve kontrollü bir şekilde su eklenerek hidroliz reaksiyonu başlatılmaktadır. Hidrolizle oluşan ara ürünler, polimerizasyon yoluyla bir üç boyutlu ağ yapısı oluşmaktadır. Oluşan jel yapısı, kurutma ve ardından kalsinasyon işlemlerine tabi tutularak organik kalıntılar uzaklaştırılır ve kristalin titanyum dioksit nanopartiküller elde edilmektedir. Gümüşün nano boyuta geçmesi ise genellikle gümüş tuzlarının (örneğin, gümüş nitrat) uygun bir çözücü içinde çözülmesiyle başlamaktadır. Çözünen gümüş iyonları, indirgeyici bir ajan (örneğin, sitrat, askorbik asit veya sodyum borohidrit) kullanılarak metalik gümüş nanopartiküllerine indirgenir. Bu reaksiyon sırasında, genellikle bir stabilizatör veya kaplama maddesi (örneğin, polivinil alkol veya sitrat iyonları) eklenerek nanopartiküllerin aglomerasyonu önlenir ve boyut kontrolü sağlanır. Oluşan sol fazı, jel oluşturma işlemiyle desteklenebilir, bu da partiküllerin dağılımını ve stabilitesini artırır. Titanyum ve gümüş kullanılarak hazırlanan sol jelin zeta ölçümleri Şekil 3.2'de verilmiştir.



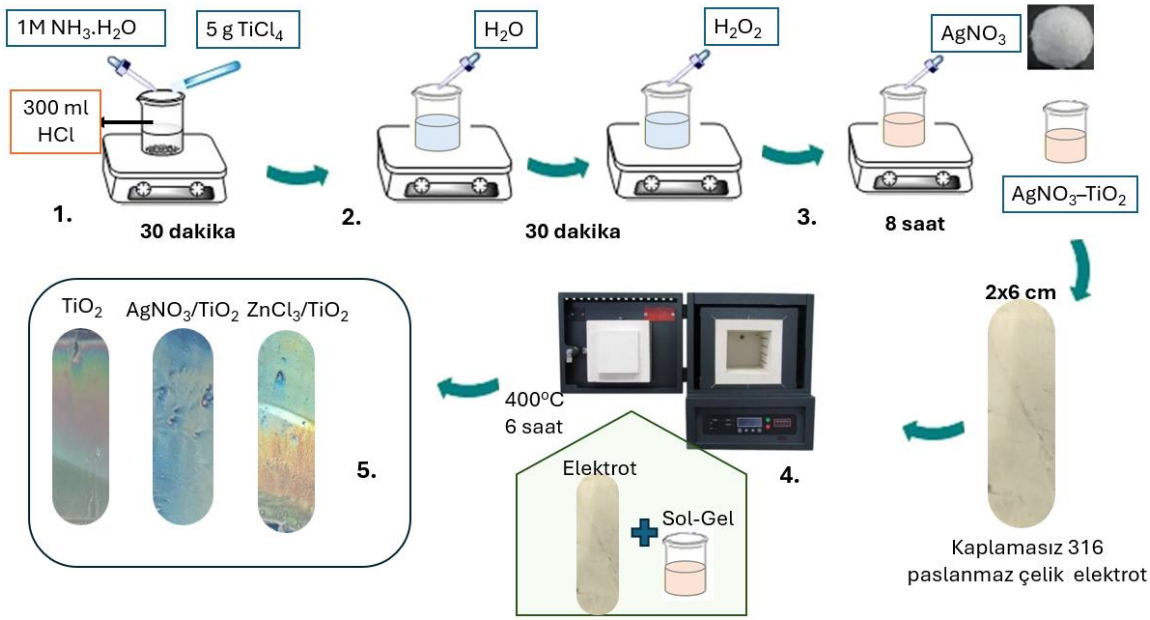
a.



b.

Şekil 3.2: TiO_2 ve Ag/TiO_2 sol jel zeta sonuçları a.) Ti, b.) Ag

Elektrot olarak 316 paslanmaz çelik (2x6 cm boyutlarında ve 0,1 mm et kalınlığı) malzeme kullanılmıştır. Kaplama öncesinde elektrotlar kâğıt zımpara ile zımparalanmış ve 0,1 M H_2SO_4 kullanılarak temizlenmiştir. Temizlenen elektrotlar hazırlanan sol jelin içerisine konularak bütün yüzeyin kaplanması sağlanmıştır. Kaplama işleminden sonra herhangi bir temizleme yapılmadan 400°C'lik kül fırında kalsinasyon işleminin gerçekleşmesi için 6 saat bekletilmiştir. Bekleme sonrasında elektrotlar kullanıma hazır hale gelmiştir. Sol jel ve elektrot kaplama çalışmaları şematik olarak Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Sol jel hazırlanması ve elektrot kaplama işlemi

3.3. TOKSİSİTE ANALİZİ

Daphnia magna kullanılarak akut toksisite testi gerçekleştirilmiştir. Deneyde, ilaç endüstri atıksuyu ve katalitik oksidasyonla arıtılan atıksuyun çeşitli dilüsyonları analiz edilmiştir. Atıksu dilüsyon oranları %100 (ham), %90, %80, %50, %20, %10, %5 ve %1 olarak belirlenmiştir. Analiz öncesinde, örneklerin pH değerleri 1M NaOH kullanılarak 8'in üzerine ayarlanmıştır. Dilüsyon oranlarına göre 500 mL'lik örnekler hazırlanmış ve her bir örnek, 24 saatten küçük 20 adet Daphnia magna içeren ayrı beherlere dağıtılmıştır. Beherlerde yeterli oksijen seviyesinin (6 mg/L) sağlanması için bir hava pompası kullanılmıştır. Deney boyunca beherlerin ortam sıcaklığı 23°C'de sabit tutulmuş ve 3000 lüks ışık sağlanarak 18:6 saatlik bir aydınlık-karanlık döngüsü sürdürülmüştür. Deney süresince Daphnia magna'lara besin verilmemiş ve 24 saat sonunda hareketsiz bireylerin sayısı kaydedilmiştir. Toksisite analizinde kullanılması için yetiştirilen Daphnia magna akvaryumu ve okumalar için kullanılan petri kabı genel görüntüsü Şekil 3.4 verilmiştir.



a. b.

Şekil 3.4: Daphnia Magna yetiştirilmesi a.) akvaryum, b.) petri kabında genel görüntü

3.4. ANALİTİK YÖNTEM

Bu çalışmada deneysel çalışma sonuçlarının dizaynı, veri analizi ve bağımsız proses değişkenlerinin optimizasyonu merkezi kompozit dizayn ve cevap yüzey metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tez kapmasında hem EF-FEF oksidasyonu hem de EKO-FEKO çalışmasında cevap yüzey modellemesi kullanılmıştır. Model çalışmalarında bağımsız değişkenler (X_1, X_2, …..X_n) ile model cevapları (Y_1, Y_2, …Y_n) arasındaki etkileşimin görülmesi ve karşılaştırılması oldukça önemlidir. Bağımsız değişkenlerle model cevapları arasındaki ilişkinin belirlenmesi amacıyla çeşitli optimizasyon yöntemleri literatürde kullanılmaktadır [79]. Deneysel çalışmalar yapılırken çok faktörlü klasik optimizasyonda tek bir faktörün değişiminin incelenmesi için diğer faktörler sabit tutularak deneyler yürütülmektedir. Ancak tek faktör yaklaşımıyla yapılan deneylerde hem de faktörler arasındaki etkileşim tam anlamıyla görülememektedir hem de zaman ve kimyasal kaybına neden olmaktadır. Bu durumun önüne geçilmesi ve optimum sonuçların açıkça gözlemlenebilmesi amacıyla tez kapsamında yapılan çalışmalarda deneysel bir dizayn yöntemlerinden cevap yüzey metodu uygulanmıştır. Ayrıca klasik optimizasyon yapılarak model optimizasyon sonuçlarıyla birlikte değerlendirilmiştir. Nihai optimal cevabı tahmin etmek için araştırmacılar tarafından kullanılan çeşitli teknikler Merkezi Kompozit Dizayn, Box-Behnken ve iki seviyeli faktöriyel dizayn yöntemleridir. Merkezi Kompozit Dizayn cevap yüzey yöntemi en sık kullanılan dizayn yöntemidir. Bu dizayn yöntemi merkezde orijin noktasında standart 2n faktöriyel, alfa mesafesinde eksensel olarak sabitlenmiş 2n nokta ve merkezde tekrar testlerinden oluşan minimum sayıda test gerektirmektedir [80]. Cevap yüzey yöntemiyle cevap ile değişkenler arasındaki ilişkiyi tam olarak ortaya koyabilmek için y=f(x_(1,) x_2,….,x_n+ε) şeklinde bir fonksiyon kullanılmaktadır. Denklemde Y cevabı, X bağımsız değişkenleri, n faktör sayısını, ε modeldeki hatayı ve f bilinmeyen cevap yüzeyini temsil etmektedir.

Cevap yüzey yöntemi çalışmada belirlenen proses değişkenlerinin kodlanmış değerleri üzerinden çalışmaktadır. Proses değişkenlerinin gerçek değerleri ve kodlanmış formu arasındaki ilişki aşağıda verilen denklemle ifade edilmektedir [81].

$$Kodlanmış\ değer = X_i = \frac{X_i - X_{ort}}{\Delta X} \quad (3.1)$$

X_i; i'ninci faktörün gerçek değeri

X_{ort}; i'ninci faktörün en düşük ve en yüksek değerlerinin ortalaması

ΔX; atlanılan kademe

Çalışmada belirlenen bağımsız değişkenlerle cevap arasında doğru fonksiyonel ilişkiyi elde etmek için ikinci dereceden polinomiyal eşitlik kullanılmaktadır. Eşitlik yardımıyla değişkenlerin cevap üzerinde lineer, kuadratik ve interaktif etkileri tanımlanabilmektedir. Bu fonksiyon genellikle birinci veya ikinci derece bir polinom fonksiyonu olup, cevap yüzey yöntemi olarak isimlendirilmektedir. Ayrıca çalışma kapsamında ANOVA analizi yapılmıştır. ANOVA (Analysis of Variance), birden fazla grubun ortalamalarını karşılaştırarak bu gruplar arasında anlamlı bir fark olup olmadığını test eden bir istatistiksel yöntemdir. Özellikle, bir bağımlı değişkenin bir veya daha fazla bağımsız değişkenden nasıl etkilendiğini analiz etmek için kullanılmaktadır. Mühendislikte ANOVA, deney tasarımı ve veri analizi süreçlerinde kritik bir rol oynamaktadır. Ürün ve süreç optimizasyonu, kalite kontrol ve süreç iyileştirme gibi alanlarda, farklı faktörlerin bir sistem üzerindeki etkilerini anlamak ve bu faktörlerin etkileşimlerini değerlendirmek için kullanılmaktadır. ANOVA, üretim ve deneysel tasarım süreçlerinde karar vermeyi bilimsel bir temele dayandırarak maliyetleri azaltma ve kaliteyi artırma açısından önemli bir katkı sağlamaktadır. ANOVA analizinde kullanılan bazı temel istatistiksel parametreler, analiz sonuçlarının yorumlanması ve modelin güvenilirliğinin değerlendirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Varyasyon Katsayısı (C.V.), verinin ortalamaya göre ne kadar değişkenlik gösterdiğini ifade eden bir ölçüttür ve modelin tekrarlanabilirliğini değerlendirmek için kullanılır; düşük bir C.V. değeri, modelin sonuçlarının daha güvenilir olduğunu gösterir. p değeri (olasılık değeri), test edilen hipotezin istatistiksel anlamlılığını belirler; genellikle 0.05'ten küçük bir p değeri, gruplar arasındaki farkın anlamlı olduğunu ve sonuçların tesadüfi olmadığını göstermektedir. R^2 (Determinasyon Katsayısı) ise bağımlı değişkenin varyansının ne kadarının bağımsız değişkenler tarafından açıklandığını gösterir; 1'e yakın bir R^2 değeri, modelin yüksek bir açıklama gücüne sahip olduğunu ifade etmektedir. Yeterli Hassasiyet (Adequate Precision), modelin sinyal-gürültü oranını ölçer ve bu

değerin genellikle 4'ten büyük olması, modelin güçlü ve güvenilir bir sinyal verdiğini göstermektedir. Bu parametreler, ANOVA analizinin doğruluğunu ve güvenilirliğini değerlendirerek, elde edilen sonuçların bilimsel karar alma süreçlerinde kullanılabilirliğini artırmaktadır.

Tablo 3.2: Birinci ve ikinci derece model formülleri

Birinci derece model	İkinci derece model
$\boldsymbol{y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{n} \beta_i X_i + \varepsilon}$	$Y = \beta_0 + \sum_{n=1}^{k} \beta_n . x_n + \sum_{n=1}^{k} \beta_{nn} . x_n^2 + \sum_{n \leq m}^{k} \sum_{m}^{k} \beta_{nm} . x_n x_m + \ldots . e$

Regresyon katsayıları βi , βii, βij, i, j, n ile ifade edilmektedir. Birinci derece model doğrusal bir yüzey tanımlarken, ikinci derecede model tüm birinci ve ikinci derece terimler ile onların etkileşimlerini de içeren eğri bir yüzeyi tanımlamaktadır. İkinci dereceden model, kuadratik model olarak isimlendirilmektedir. Bu model cevap yüzey yöntemi için kaliteli bir tahmin ortaya koymaktadır. Tablo 3.3'te verilen, çalışmaların bağımsız değişkenleri ve kodlanmış değişkenler verilmiştir.

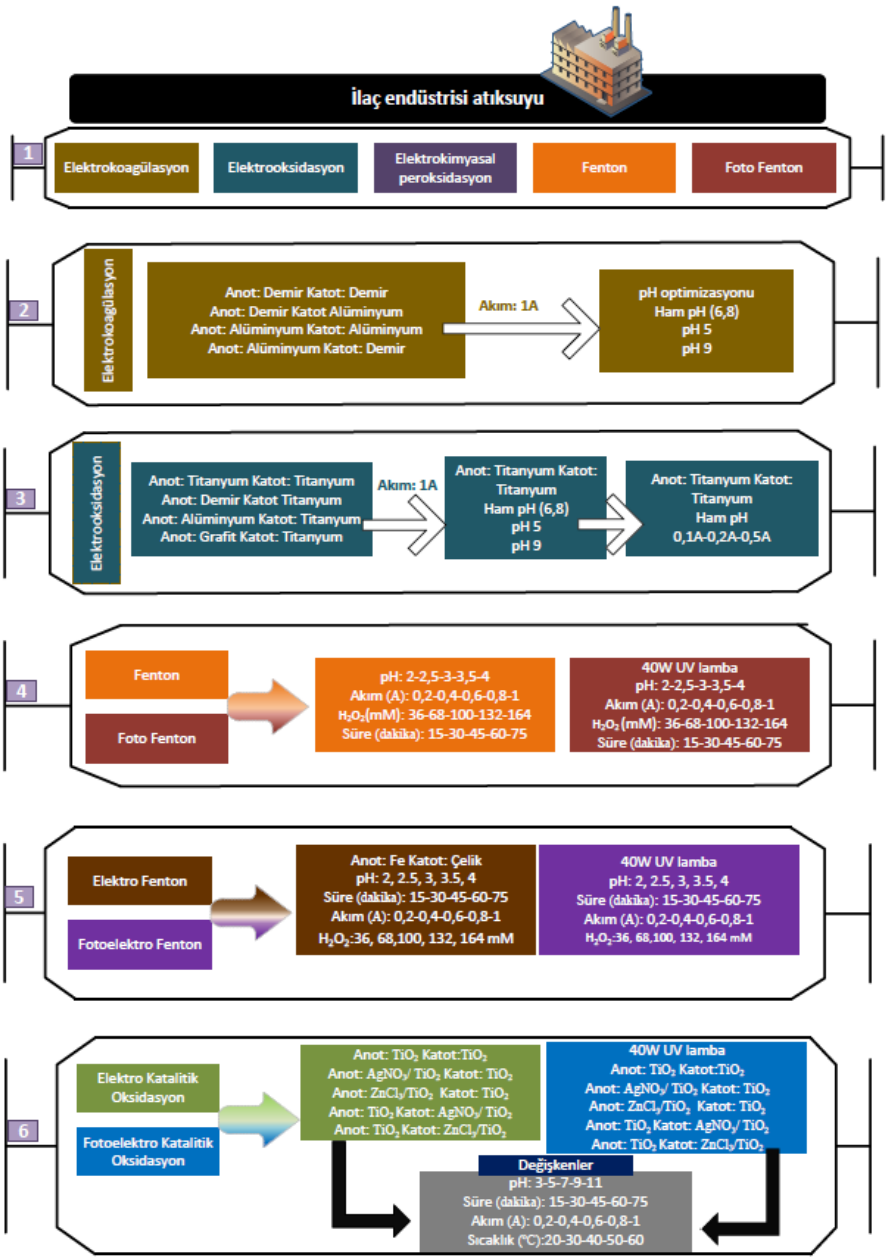
Tablo 3.3: EKO-FEKO ve EF-FEF oksidasyon çalışmasında kullanılan bağımsız değişkenler ve kodlanmış değerleri

Değişkenler	Birim	Kodlanmış değer	Aralık ve seviyeleri				
			-2	**-1**	**0**	**1**	**2**
EKO-FEKO							
pH	-	A	3	5	7	9	11
Süre	dakika	B	15	30	45	60	75
Akım	A	C	0,2	0,4	0,6	0,8	1
Sıcaklık	^{o}C	D	20	30	40	50	60
EF-FEF							
pH	-	A	2	2,5	3	3,5	4
Akım	A	B	0,2	0,4	0,6	0,8	1
H_2O_2	mM	C	36	68	100	132	164
Süre	dakika	D	15	30	45	60	75

4. BULGULAR

4.1. KONTROL DENEYLERİ

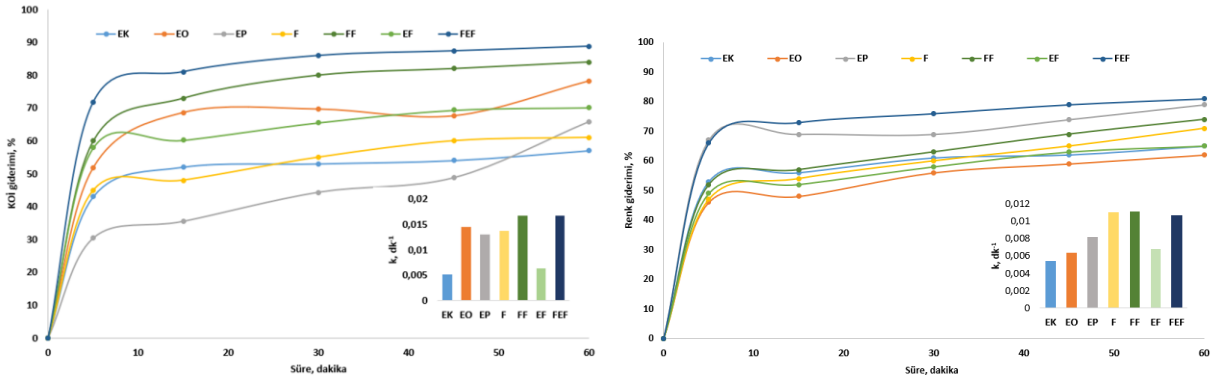
Gerçek ilaç endüstrisi atıksuyunun arıtılması için çalışma kapsamında farklı ileri oksidasyon yöntemi denenmiştir. Bu yöntemler arasında yüksek arıtım verimi, düşük SVI, düşük maliyete sahip olan ve zararlı yan ürün oluşturmayan yöntem seçilerek optimizasyon çalışması yürütülmüştür. Tez kapsamında uygulanan ön denemelerin akım şeması Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 4.1: Ön deneme çalışmaları planı

4.1.1. Alternatif İleri Oksidasyon Prosesleri Ön Çalışmaları

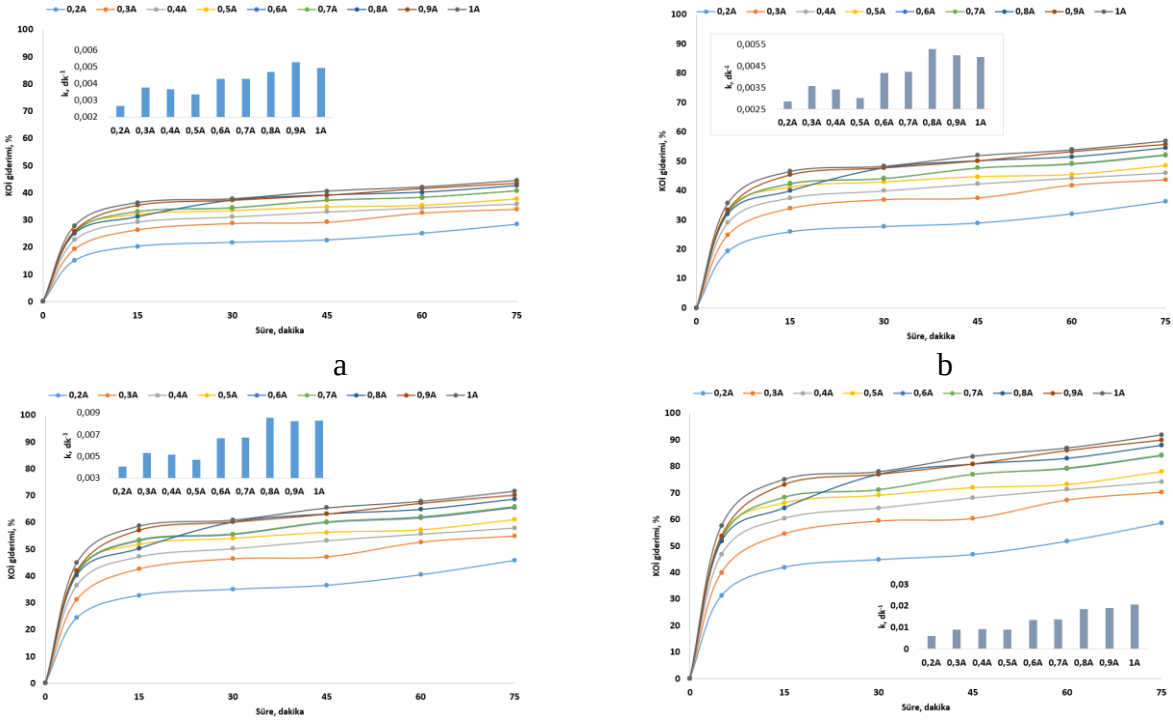
Ham ilaç endüstrisi atıksuyunun arıtılmasında hem ekonomik hem çevreci hem de verimli arıtım yönteminin belirlenmesi için elektrokoagülasyon, elektro oksidasyon, elektrokimyasal peroksidasyon, Fenton, Elektro Fenton, Foto Fenton, Foto elektro Fenton prosesleri deneysel çalışmaları yürütülmüştür. Demir-Alüminyum anot-katot çiftinin kullanıldığı Elektrokoagülasyon prosesinde ham pH değerinde (6,8), oda sıcaklığında (22°C) 1A akım uygulaması sonucunda sırasıyla %80 ve %57 KOİ ve renk giderim verimleri elde edilmiştir. Elektro oksidasyon prosesinde Titanyum-Titanyum elektrot çifti kullanılarak gerçekleştirilen deneysel çalışmada 1A akım altında ve ham pH'ta yaklaşık %85 ve %68 KOİ ve renk giderim verimlerine ulaşılmıştır. Elektrokimyasal peroksidasyon çalışmasında ise pH 3'te çalışılmış olup 1A akım uygulanmıştır. Çalışmada H_2O_2 konsantrasyonu 132 mM olarak (H_2O_2/KOİ=0,5) belirlenmiş ve anot-katot olarak demir elektrotlar kullanılmıştır. Çalışma sonucunda renk giderim verimi nispeten yüksek olmasına rağmen KOİ giderim verimi beklenenden düşük olmuştur. Bu çalışma sonucunda 60 dakika sonunda %66 KOİ ve %79 renk giderim verimi elde edilmiştir. Elektro koagulasyon ve elektro peroksidasyon proseslerinde yüksek miktarda çamur oluşumu görülmüştür. Fenton prosesi deneysel çalışmasında atıksuyunun pH'ı 3'e ayarlanmış, 132 mM H_2O_2 (H_2O_2/KOİ: 0,5) ve 0,15 g/100 ml Fe^{+2} (Fe^{+2}/ H_2O_2: 0,2) ilave edilmiştir. Foto Fenton prosesinde Fenton prosesi ile benzer şartlarda uygulanmış olup çalışma süresince (1 saat) 40W UVA lamba açık kalmıştır. Elektro Fenton oksidasyonunda anot ve katot olarak demir-çelik elektrotlar kullanılmış ve pH- akım optimizasyonu yapılmıştır. pH optimizasyonu için pH 2, 2.5, 3, 3.5, 4 ve akım olarak 0,2-1A aralığında 0,2A artan akım kullanılmıştır. H_2O_2 konsantrasyonu 132 mM olup oda sıcaklığındaki numune (22°C) ile çalışmalar yapılmıştır. Reaksiyon süresince karıştırma yapılmış olup çalışma sonrasında reaksiyonun durdurulması için atıksuyun pH'ı >7'ye ayarlanmıştır. Foto elektro Fenton oksidasyonunda ise elektro Fenton oksidasyonuyla aynı şartlarda çalışılmış olup çalışma boyunca 40W UVA lamba açık kalmıştır. Fenton ve türevi oksidasyon çalışmalarında en yüksek arıtım verimi Foto elektro fenton oksidasyonunda olmuştur. Arıtım verimi analizleri için arıtılmış atıksu çalışma sonrasında santrifüj cihazında 2000 rpm'de 4 dakika boyunca santrifüj edilmiş ve üst faz arıtım verimi için kullanılmıştır. Farklı ileri oksidasyon çalışmaları sonucunda elde edilen KOİ ve renk giderim verimleri Şekil 3.6'da görülmektedir.



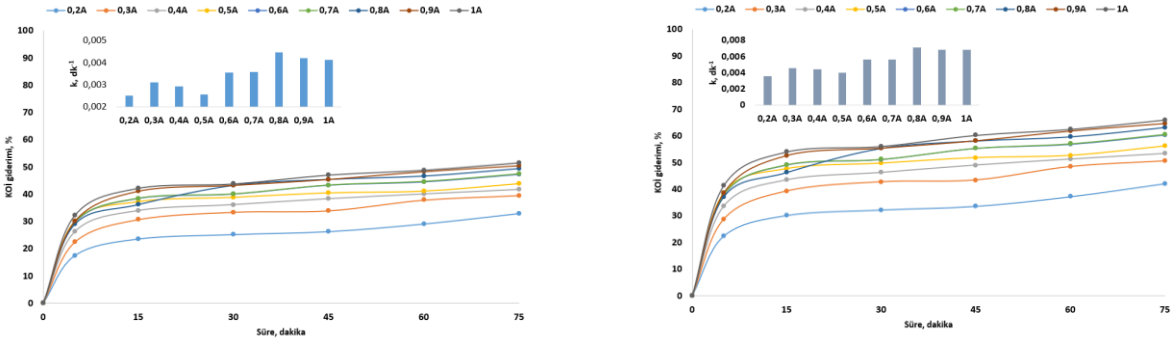
Şekil 4.2: Alternatif ileri oksidasyon prosesleriyle ilaç endüstrisi atıksuyundan KOİ ve renk giderimi

4.1.2. Elektro Fenton ve Foto Elektro Fenton Çalışmaları

Elektro Fenton ve Foto elektro Fenton oksidasyonu için optimizasyon çalışmaları için pH 2,3,4 ve akım 0,2-1A akım aralığında çalışmalar yürütülmüştür. (Tez kapsamında yapılan bu çalışma İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa BAP birimi tarafından desteklenmiştir.)



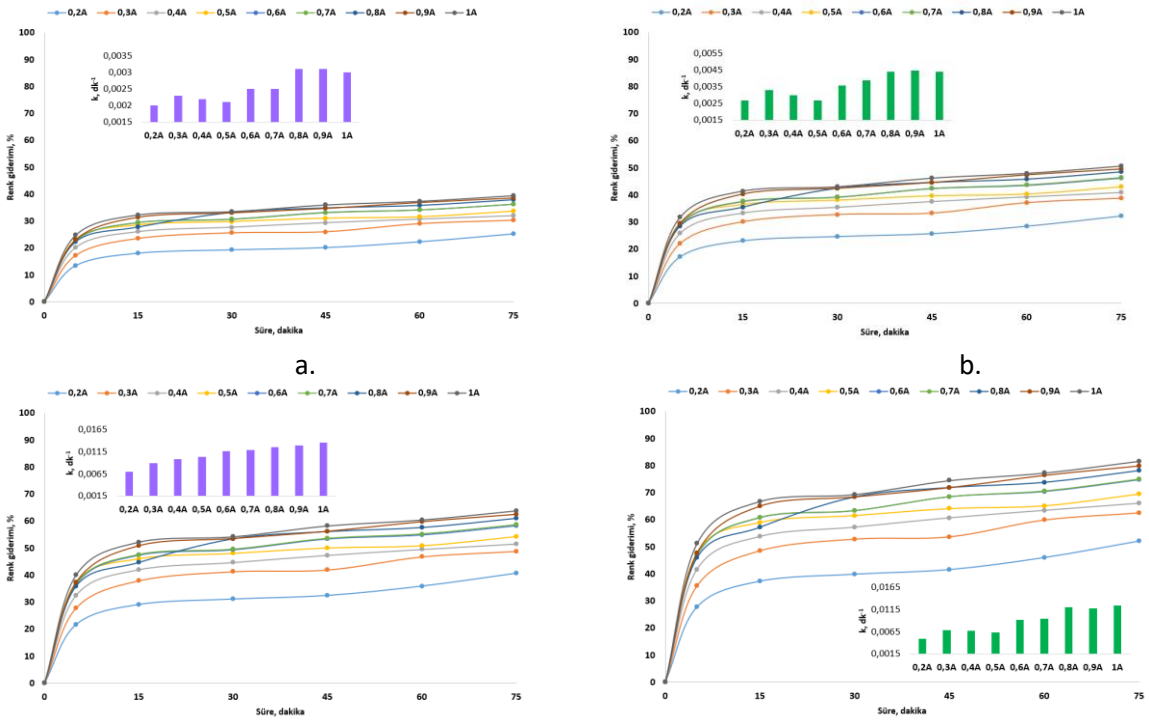
a b c d



e f

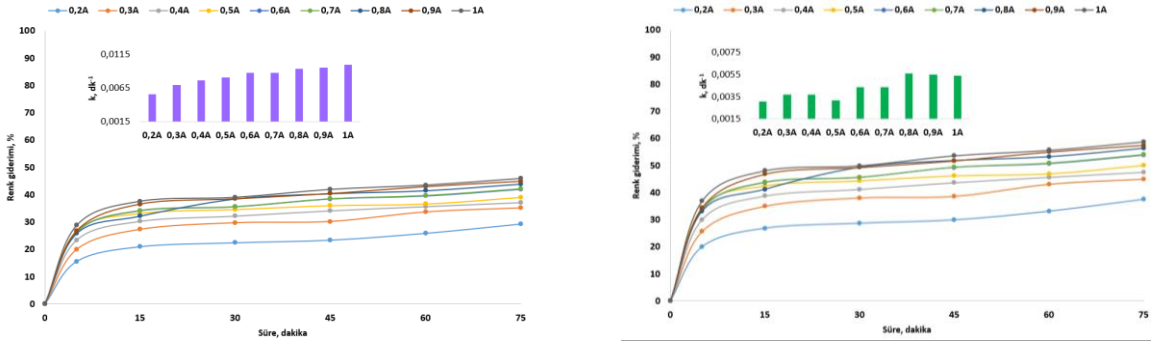
Şekil 4.3: Farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen Elektro Fenton ve Foto elektro Fenton oksidasyonu üzerine akımın etkisi a.) EF prosesi pH: 2, b.) FEF prosesi pH:2, c.) EF prosesi pH:3, d.) FEF prosesi pH:3, e.) EF prosesi pH:4, f.) FEF prosesi pH:4

Elektro Fenton ve Foto elektro Fenton çalışmasıyla KOİ giderim grafikleri incelendiğinde her iki yöntemde pH 3'te bütün akım değerlerinde KOİ giderim verimleri yüksek olmaktadır. Ancak çalışmada akımdaki değişikler detaylı incelendiğinde akımın 0,8A'den 1A'e çıkması arıtım verimini çok değiştirmemektedir. pH 3'te 1A akım uygulanan ve H_2O_2 konsantrasyonu 132 mM olan EF ve FEF oksidasyonu sonrasında en yüksek KOİ giderimi sırasıyla %72 ve %91 olmaktadır.



a. b.

c. d.



e. f.

Şekil 4.4: Elektro Fenton ve Foto elektro Fenton oksidasyonu optimizasyonu sonuncunda elde edilen renk giderim verimleri a.) EF-pH 2, b.) FEF-pH 2, c.) EF-pH 3, d.) FEF-pH 3, e.) EF-pH 4, F.) FEF- pH 4

EF ve FEF yöntemleriyle renk giderim grafikleri Şekil 3.8'de verilmektedir. KOİ giderimine benzer olarak pH 3'te yüksek arıtım verimleri elde edilmiştir. Yöntemler karşılaştırıldığında FEF oksidasyonuyla pH 3'te 1A akımla %82 renk giderimi elde edilirken EF yöntemiyle verim %63 olmaktadır. Her iki yöntemde de SVI sonuçlarının yüksek olması nedeniyle çamur miktarı az olan elektro katalitik oksidasyon yöntemleri araştırılmıştır.

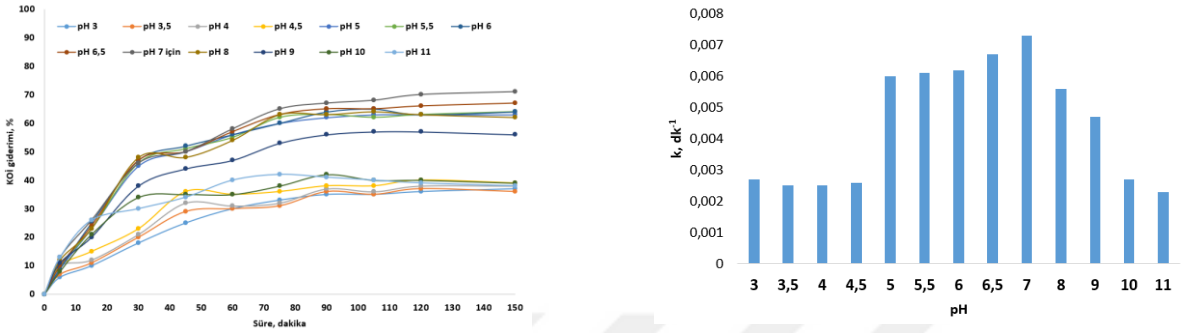


Şekil 4.5: EF ve FEF sonrası çamur hacimleri

4.1.3. Elektro Katalitik Oksidasyon Çalışmaları

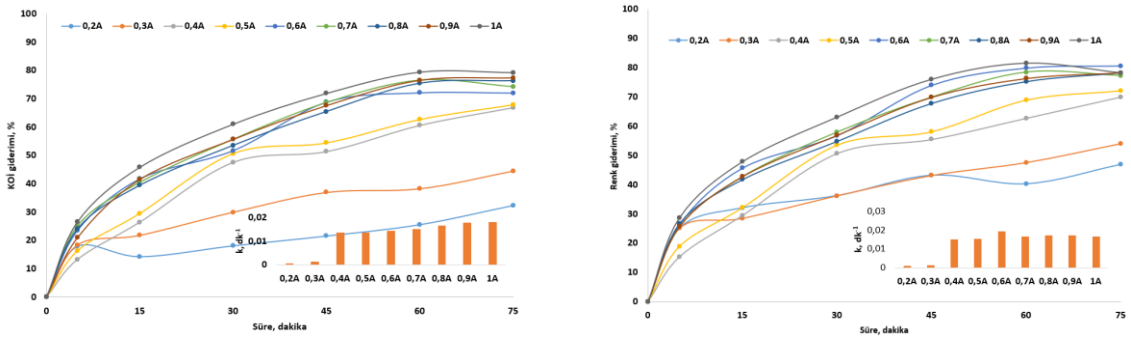
Elektro katalitik oksidasyon çalışmasında ön deneme çalışmaları için öncelikli olarak kaplanmamış paslanmaz çelik elektrotlar anot ve katot olarak kullanılmış ve KOİ verimi araştırılmıştır. Bu ön denemelerin amacı kaplamasız ve kaplamalı elektrotların arıtım verimlerinin karşılaştırılarak kaplamanın arıtım verimindeki farkını görebilmektir. Kaplama yapılmamış paslanmaz çelik elektrotlarla pH 5, pH 7 ve pH 9'da 0,5A akımla çalışılmıştır. pH 7 seçilmesinin nedeni ham pH değerine (pH 6,8) yakın olmasıdır. Kaplanmamış paslanmaz çelik elektrotlarda yapılan KOİ giderim verimi kayda değer seviyede olmamıştır.

Çalışmada öncelikli olarak pH optimizasyonun yapılması için 0,4A akımla anot ve katot TiO_2 kaplanmış elektrot kullanılmıştır. Şekil 3.11 incelendiğinde en yüksek KOİ giderim verimi pH 7'de elde edilmiş olup verim %71'dir. Sonrasında pH 6,5'te arıtım verimi %67 olarak bulunmuştur.

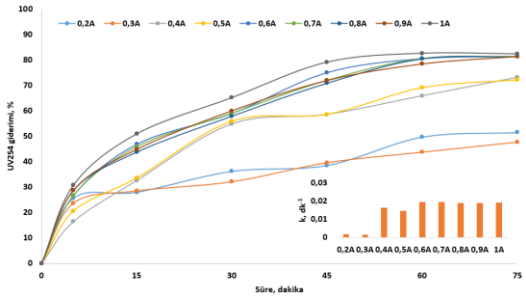


Şekil 4.6: Farklı pH değerlerinde KOİ giderim verimi ve reaksiyon hız sabitleri (Anot: TiO_2-Katot: TiO_2, 0,4A)

Grafik detaylı incelendiğinde arıtım verimleri arasında fark 75 dakika sonrasında eser oranlarda olduğundan süre 75 dakika olarak belirlenmiştir. Optimum pH 7 olarak belirlenmiştir ve TiO_2, Ag/TiO_2 ve Zn/TiO_2 kaplı elektrotlar anot ve TiO_2 kaplı elektrotun katot olarak kullanılmasıyla her bir elektrot için akım optimizasyonu yapılmıştır (Şekil 3.12, Şekil 3.13, Şekil 3.14). Paslanmaz çelik elektrotlar bölüm 3.2. de detaylı anlatıldığı gibi TiO_2, Ag/TiO_2 ve Zn/TiO_2 sol gel ile kaplanmıştır. Anot: TiO_2-katot: TiO_2, anot: Ag/TiO_2-katot: TiO_2 ve anot: Zn/TiO_2-katot: TiO_2 elektrot çiftleriyle 0,2-1A akım aralığında ve pH 3,5,7,9,11 değerlerinde 22^oC ham ilaç endüstrisi atıksuyundan KOİ, renk ve UV_{254} giderimi çalışılmıştır.



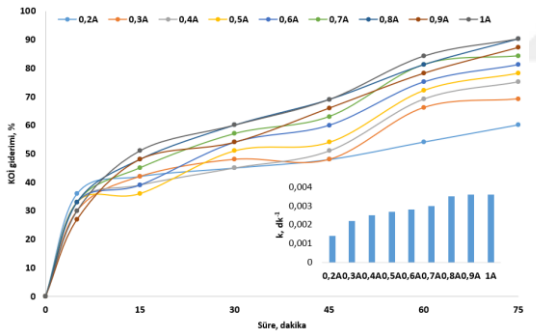
a b



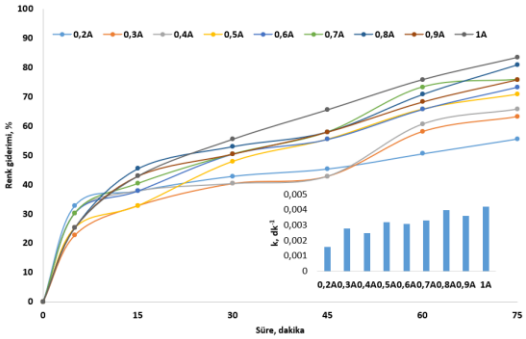
c

Şekil 4.7: TiO_2- TiO_2 kaplı elektrotların kullanıldığı EKO prosesi ile kirletici giderimi üzerine akımın etkisi (pH;7)

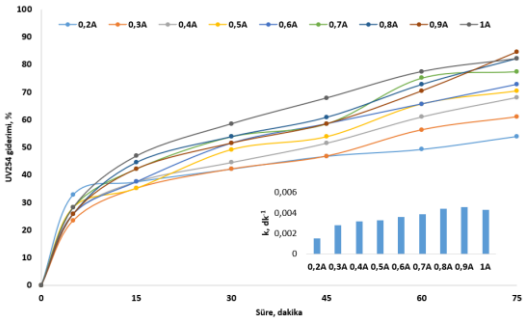
TiO_2- TiO_2 kaplı elektrolarla yapılan elektro katalitik oksidasyon çalışmasında en yüksek arıtım verimi 1A akımla elde edilmiştir. Ancak akımın 0,9A'den 1A'e yükselmesi arıtım verimini önemli oranlarda etkilememiştir. En yüksek KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri sırasıyla %79, %78 ve %82'dir. 0,2A-0,3A akımda KOİ, renk ve UV_{254} giderimleri oldukça düşük olup 0,4A akımdan sonra arıtım verimi kayda değer seviyede artmaktadır. Özellikle 0,6A'den sonra arıtım verimleri yüksek olup diğer akım değerleriyle yapılan uygulama sonuçlarına yakın çıkmaktadır.



a



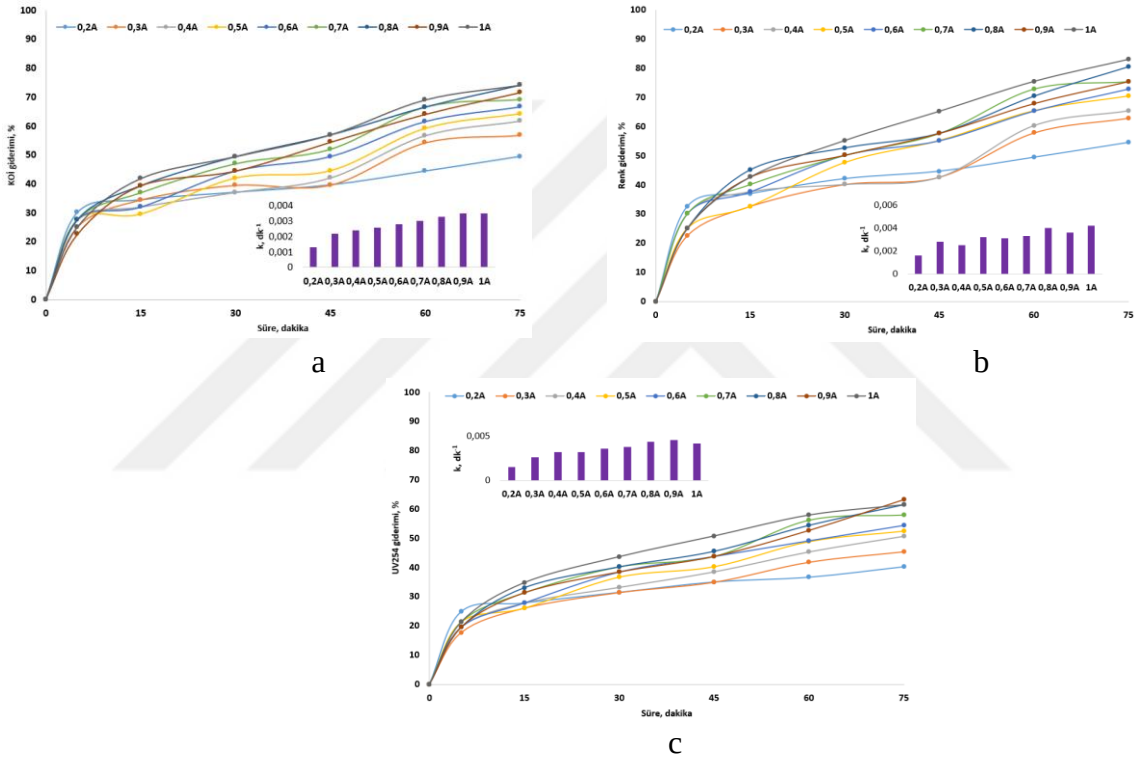
b



c

Şekil 4.8: Ag/TiO_2-TiO_2 kaplı elektrotların kullanıldığı EKO prosesi ile kirletici giderimi üzerine akımın etkisi (pH;7)

Çalışmada anot olarak Ag/TiO_2 ve katot olarak TiO_2 kaplı paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmıştır. pH 7 ve sıcaklık 20°C'de yapılan çalışmada en yüksek arıtım verimi 1A akımda elde edilmiştir. KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri sırasıyla yaklaşık %90, %83 ve %82'dir. Grafik detaylı incelendiğinde 0,9A ve 1A akımlar arıtım verimi farkı oldukça düşüktür. TiO_2-TiO_2 kaplı elektrolarla yapılan çalışmadan farklı olarak 0,2A ve 0,3A'de aynı sürelerde daha yüksek KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri elde edilmiştir. Örneğin anot katot olarak TiO_2-TiO_2 kullanıldığında pH 7'de 0,2A'de 75 dakika sonunda %32,45 KOİ giderimi elde edilirken aynı şartlarda Ag/TiO_2-TiO_2 elektrotlarla %60,25 KOİ giderimi olmuştur.



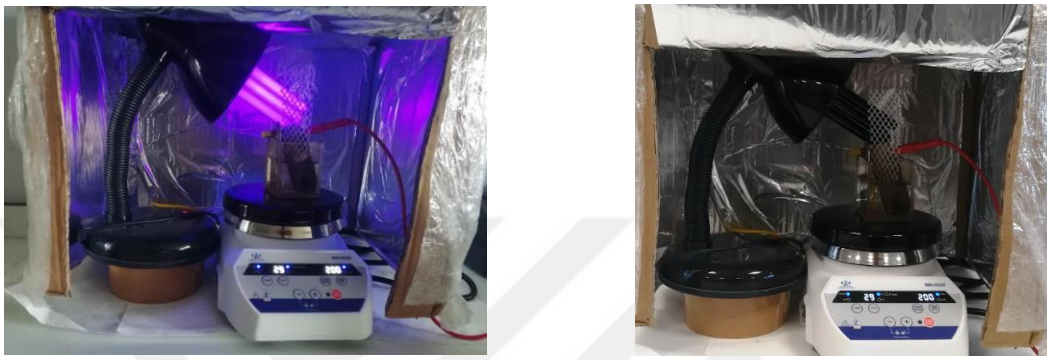
a b c

Şekil 4.9: Zn/TiO_2 -TiO_2 kaplı elektrotların kullanıldığı EKO prosesi ile kirletici giderimi üzerine akımın etkisi (pH;7)

Çalışmada anot: Zn-TiO_2 ve katot: TiO_2 kaplı elektrotlar kullanılmıştır. pH 7 ve sıcaklık 20°C'de yapılan çalışmada en yüksek arıtım verimleri 0,8-1A akım aralığında elde edilmiştir. KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri sırasıyla yaklaşık %74, %83 ve %61'dir. Grafik detaylı incelendiğinde 0,9A ve 1A akımlar arıtım verimi farkı oldukça düşük olmaktadır. Anot olarak TiO_2 ve Ag/TiO_2 kaplı elektrotlarla arıtım verimleri karşılaştırıldığında yüksek akımlarda daha düşük verim elde edilmiştir. Ancak düşük akımlarda (0,2A-0,3A) anot olarak TiO_2 kaplı elektrot çalışmasına göre KOİ, renk ve UV_{254} gideriminde daha iyi sonuçlar ortaya çıkmaktadır.

4.1.4. Foto Elektro Katalitik Oksidasyon Çalışmaları

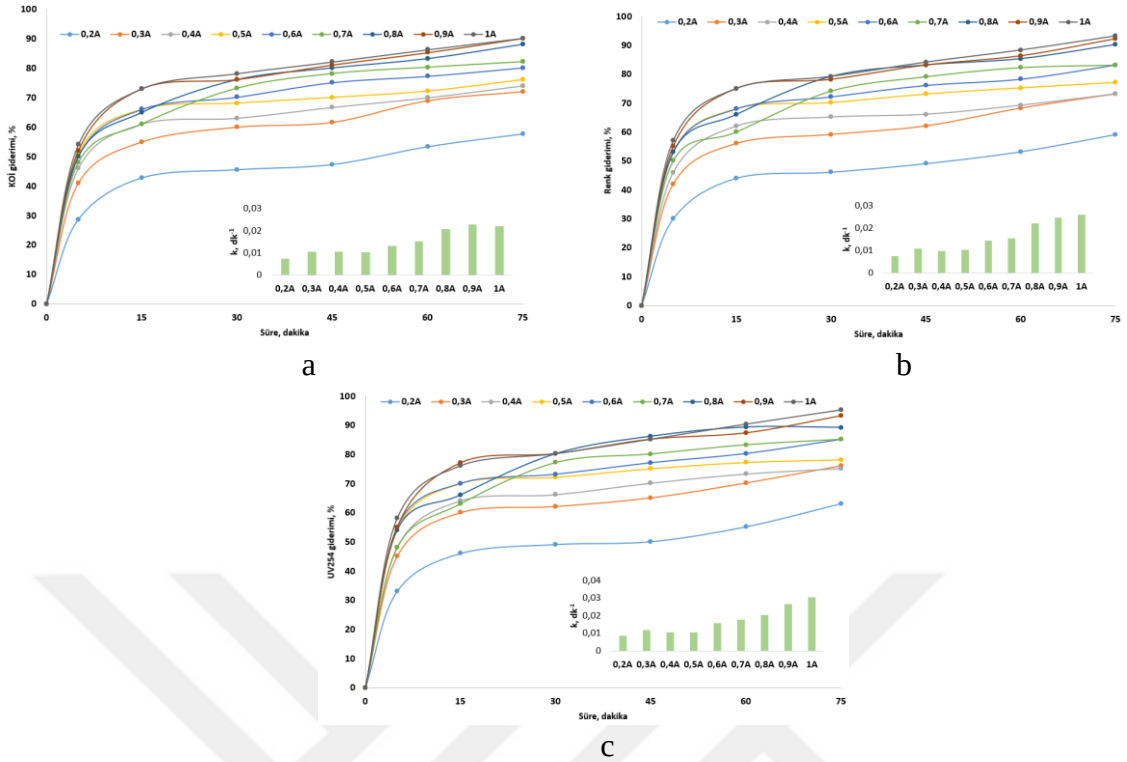
Foto elektro katalitik oksidasyon ön denemeleri için öncelikle 40W UV lambanın arıtım verimine etkisinin belirlenmesi amacıyla 120 dakika boyunca pH 5, pH 7 ve pH 9'da ham atıksuya sadece UV ışığı uygulanmıştır. Çalışma sonucunda KOİ giderim verimi araştırılmış ve arıtım verimleri kayda değer seviyede olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.10: Çalışmada kullanılan Foto elektro katalitik oksidasyon düzeneği

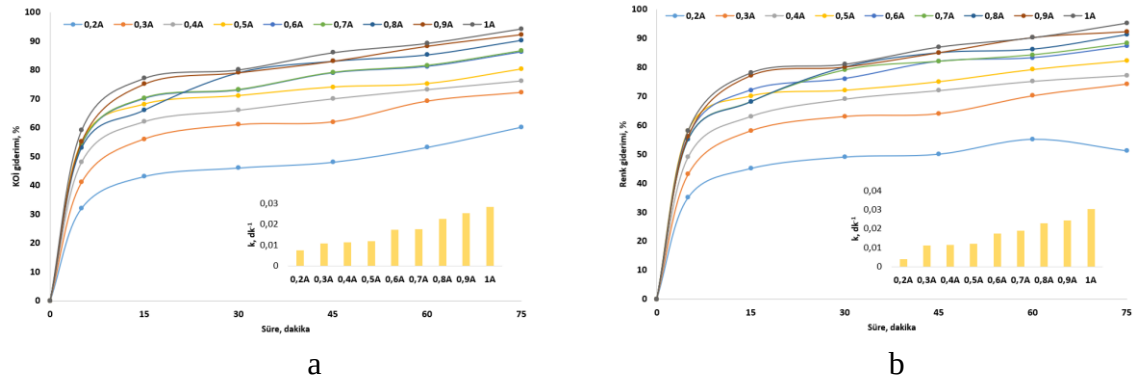
Çalışma düzeneğinde ışığın yansımasını sağlayabilmek için reaktörün iç yüzeyi alüminyum ile kaplanmıştır. Elektrotların birbirine dokunmasını engellemek için delikli bir ara parça kullanılmıştır. Çalışma için hacmi 0,5L olan Quartz camdan reaktör yaptırılmıştır. Elektrotlar üzerinde sadece UV lambanın etkisinin olabilmesi amacıyla reaktörün etrafı ışık almayacak Şekilde kapatılmıştır (Şekil 3.16).

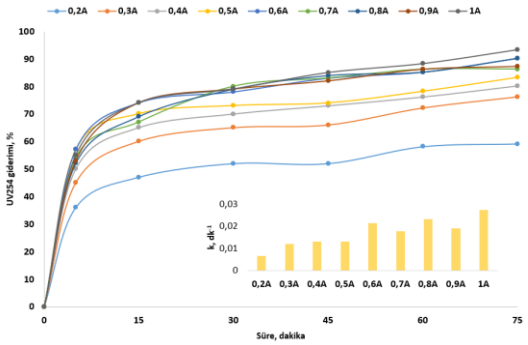
Elektro katalitik oksidasyon ön deneme çalışmalarında olduğu gibi Foto elektro katalitik oksidasyon deneme çalışmalarında anot: TiO_2- katot: TiO_2, anot: Ag/TiO_2 -katot: TiO_2 ve anot: Zn/TiO_2 -katot: TiO_2 kaplı paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmıştır. Çalışma kapsamında 40W UV lamba çalışma boyunca açık kalarak reaktöre ışık vermiştir. Bütün elektrot çiftlerinde pH 3, 5, 7, 9, 11 kullanılmış ve 0,2-1A akım aralığında çalışılarak KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimi araştırılmıştır. Anot ve katot olarak TiO_2- TiO_2 kaplı elektrotlar kullanılarak yapılan Foto elektro katalitik oksidasyon çalışmasında KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimlerinin en yüksek değerine 0,9A-1A akımla elde edilmiştir. pH 7'de 20°C'de 40W UV lamba altında 75 dakika sonunda arıtım verimleri sırasıyla yaklaşık %89, %91 ve %92'dir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11: TiO_2- TiO_2 kaplı elektroların kullanıldığı FEKO prosesinde farklı akım değerlerinde kirletici giderim verimleri reaksiyon hız sabitleri (pH 7, 40W UV)

Ag/TiO_2-TiO_2 kaplı elektrolarla Foto elektro katalitik oksidasyon çalışmasında TiO_2-TiO_2 elektrotlarıyla aynı şartlarda KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimi araştırılmış olup verimler sırasıyla %94,39, %95,54 ve %93,38'dir. Arıtım verimleri TiO_2- TiO_2 kaplı elektrotlarla yapılan çalışmaya kıyasla biraz daha yüksektir. Bu durum bütün akım değerleri için geçerli olup anot olarak Ag/TiO_2 kaplı elektrot kullanımı verimleri daha yüksektir (Şekil 4.12).

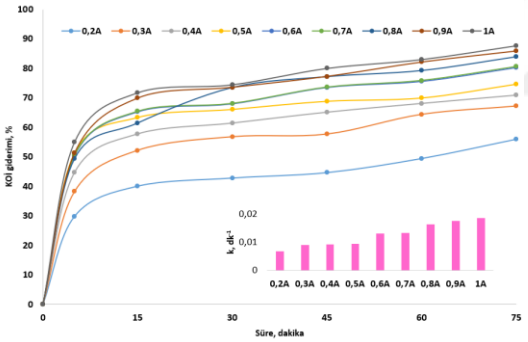




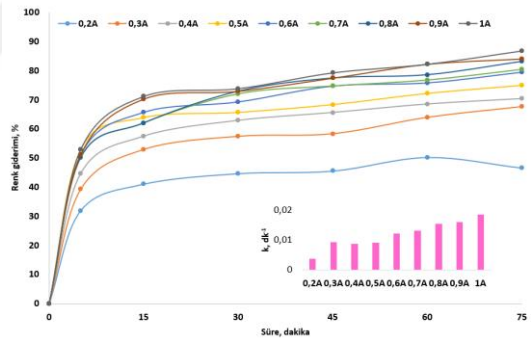
c

Şekil 4.12: Ag/TiO_2-TiO_2 kaplı elektroların kullanıldığı FEKO prosesinde farklı akım değerlerinde kirletici giderim verimleri reaksiyon hız sabitleri (pH 7, 40W UV)

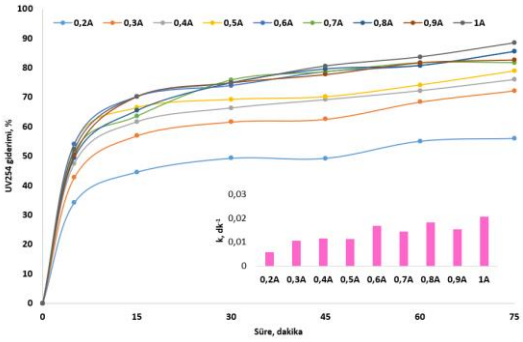
Zn/TiO_2 -TiO_2 kaplı elektrotlar kullanılarak yapılan FEKO çalışması grafikleri Şekil 3.19'da verilmiştir. Grafikler incelendiğinde KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri %87,78, %86,90 ve %88,43 olarak bulunmuştur. Arıtım verimleri anot katot olarak hem TiO_2- TiO_2 hem de Ag/TiO_2-TiO_2 kullanımından daha düşük olmaktadır (Şekil 4.13).



a



b

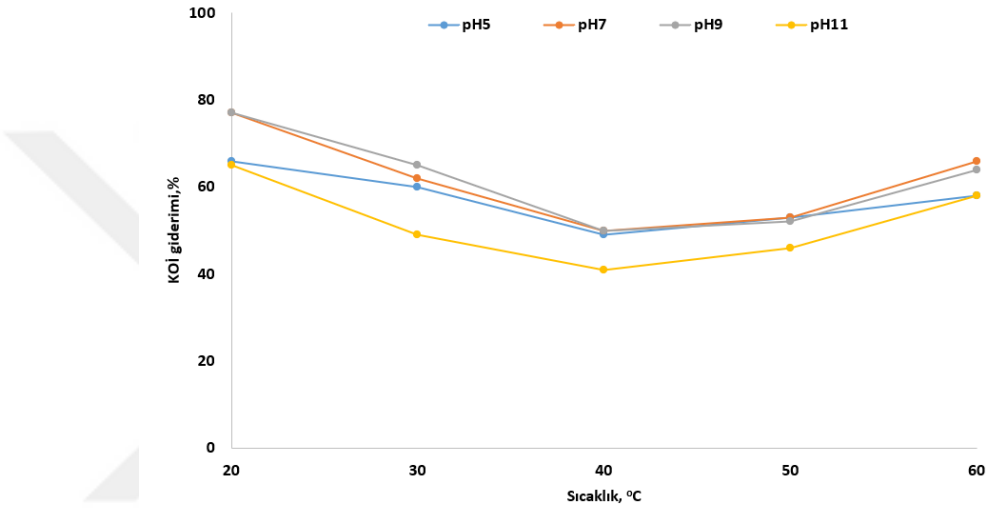


c

Şekil 4.13: Zn/TiO_2 -TiO_2 kaplı elektroların kullanıldığı FEKO prosesinde farklı akım değerlerinde kirletici giderim verimleri reaksiyon hız sabitleri (pH 7, 40W UV)

Çalışma kapsamında ilaç endüstrisi atıksuyunun kullanılması nedeniyle arıtım sonrasında toksisite araştırması da yapılmıştır. Toksisitenin literatürde yapılan çalışmalarında

sıcaklık arttıkça toksisitenin azaldığı görüldüğünden model optimizasyonu çalışmalarına sıcaklığın etkisi eklenmiştir. Ancak model çalışmasından önce sıcaklığın arıtım verimine etkisinin araştırılması için KOİ giderim verimine bakılmıştır (Şekil 4.14). pH 5,7,9,11 de 0,5A akımla TiO_2-TiO_2 kaplı anot: katot elektrotlarla 90 dakika sonunda arıtım verimleri Şekil 3.20'de verilmiş olup sıcaklığın 40°C ye çıkmasıyla arıtım verimi azalırken sıcaklığın 20°C'den 60°C'ye çıkmasıyla arıtım veriminde aynı seviyeye gelmektedir. pH açısından incelenecek olursa pH 7 ve pH 9 en iyi arıtım verimini sağlamaktadır.



Şekil 4.14: Farklı pH değerlerinde sıcaklığın KOİ giderim verimine etkisi (TiO_2 -TiO_2 anot-katot, 0,5A, 90 dakika)

4.2. ELEKTRO FENTON VE FOTO ELEKTRO FENTON OKSİDASYONU

İlaç endüstrisi atıksuyu arıtımında ön denemelerde Elektro Fenton ve Foto elektro Fenton oksidasyon çalışmalarında KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimlerinin yüksek olması nedeniyle model optimizasyonu yapılmıştır. Optimizasyon çalışmasında EF ve FEF prosesleri için pH, akım, H_2O_2 konsantrasyonu ve süre değişken olarak belirlenmiştir. Model optimizasyonu için 27 setlik çalışma yürütülmüştür.

4.2.1. Elektro Fenton Oksidasyonu

EF oksidasyonu çalışması sonucunda elde edilen deneysel veriler ve model optimizasyonu sonucunda elde edilen tahmini veriler Tablo 4.1'de verilmiştir. Tablo 4.1'e göre en yüksek KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri set 5 şartlarında elde edildiği görülmektedir.

Tablo 4.1: EF prosesi için dört faktörlü beş seviyeli merkezi kompozit dizayn deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar

	A: pH	**B: Akım**	**C: H_2O_2**	**D: Zaman**	**KOİ, %**		**Renk, %**		**UV_{254}, %**	
Set	-	A	mM	dak.	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini
1	3	0,6	164	45	86,20	86,12	80,18	79,37	80,20	80,37
2	3,5	0,4	132	60	77,18	77,46	70,16	68,62	71,18	71,58
3	2,5	0,8	68	60	63,14	62,75	52,12	50,33	58,15	58,21
4	2,5	0,4	132	30	59,14	58,12	50,12	50,46	55,14	54,58
5	3	0,2	100	45	90,21	90,46	81,19	82,21	86,22	85,54
6	3,5	0,4	132	30	63,14	62,75	51,12	52	59,15	58,71
7	3	0,6	100	15	48,11	49,29	40,09	38,54	45,11	45,21
8	3,5	0,8	132	60	72,17	71,25	63,14	62,83	69,17	67,88
9	2,5	0,8	132	60	77,18	77,62	64,15	64,79	74,19	74,25
10	2	0,6	100	45	53,12	53,62	42,10	42,37	50,13	50,71
11	2,5	0,4	68	30	61,14	61,25	55,13	54,5	57,14	58,04
12	3	1	100	45	86,20	86,29	76,17	75,37	80,20	80,37
13	3	0,6	100	45	88,20	87,67	77,18	79,67	83,21	82,33
14	2,5	0,8	132	30	69,16	68,42	57,13	56,67	64,16	62,88
15	4	0,6	100	45	58,13	58,12	45,10	45,21	55,14	54,21
16	3,5	0,4	68	30	73,17	72,12	60,14	59,29	68,17	67,92
17	2,5	0,8	68	30	64,15	63,29	52,12	53,46	57,14	56,58
18	3	0,6	36	45	80,18	80,62	71,16	72,21	74,19	73,54
19	3,5	0,4	68	60	77,18	77,08	65,15	64,67	70,18	71,04
20	2,5	0,4	132	60	87,20	87,08	80,18	79,33	82,21	82,21
21	3	0,6	100	45	87,20	87,67	81,19	79,67	82,21	82,33
22	3	0,6	100	75	64,15	63,46	50,12	52,04	60,15	59,71
23	3,5	0,8	68	60	62,14	62,62	52,12	51,62	57,14	57,58
24	2,5	0,4	68	60	81,19	80,46	73,17	72,12	77,19	75,92
25	3	0,6	100	45	88,20	87,67	81,19	79,67	82,21	82,33
26	3,5	0,8	132	30	76,17	76,29	66,15	66,96	70,18	71,25
27	3,5	0,8	68	30	78,18	77,42	67,15	67	71,18	70,71

Deneysel verileri analiz etmek için Varyans Analizi (ANOVA) uygulanmıştır. Model anlamlılığını ve uygunluğunu test etmek için determinasyon katsayısı (R^2, ayarlanmış R^2), F-değeri (Fisher varyasyon oranı), p değeri, uygunluk katsayısı (AP), Varyans katsayısı (CV) değerleri değerlendirilmiştir. Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek ve modelleri valide etmek için 3 boyutlu cevap yüzey grafikleri çizilmiştir. İşletme şartlarını optimize etmek için sayısal analiz yöntemi uygulanmıştır. Cevap yüzey yöntemi ve merkezi kompozit dizayn uygulanması sonucu elde edilen sonuçlar çoklu regresyon analizi kullanılarak değerlendirilmiş, bağımsız değişkenler ile sistem cevapları arasındaki korelasyonu belirlemek için deneysel verilerden üretilen ampirik modeller kullanılmıştır. Kodlanmış faktörler kullanılarak elde edilen model eşitlikleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Burada A, B, C ve D kodlamış sistem değişkenlerini (sırasıyla başlangıç pH değeri, uygulanan akım değeri, H_2O_2

konsantrasyonu ve reaksiyon süresi) temsil etmektedir. Seçilen değişkenlerin optimum değerleri Tablo 4.2'te verilen eşitlikler çözülerek ve aynı zamanda cevap yüzey grafikler analiz edilerek elde edilmektedir. Katsayılar önünde yer alan pozitif işaret pozitif etkinin ifade derken negatif işaret negatif etkinin göstergesi olmaktadır. Pozitif etki değişkenin değeri arttıkça giderim verimini arttığını, negatif etki ise değişkenin değeri arttıkça giderim veriminin azaldığının ifade etmektedir. Daha büyük katsayı değerine sahip parametrenin ister negatif ister pozitif olsun etkisi daha büyüktür şeklinde yorumlanmaktadır.

Tablo 4.2: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller

KOİ giderimi, %	87,6667 + 1,125A-1,04167B + 1,375C + 3,54167D + 0,8125AB-1,5625AC - 3,5625AD + 2,0625BC -4,9375 BD + 2,4375CD -7,94792A^2 + 0,177083 B^2 -1,07292C^2 -7,82292 D^2
Renk giderimi, %	79,6667 + 0,708333A -1,70833B + 1,79167C + 3,375D + 2,1875AB - 0,8125AC-3,0625AD + 1,8125BC -5,1875BD + 2,8125CD -8,96875 A^2 - 0,21875B^2 -0,96875C^2 -8,59375D^2
UV_{254} giderimi, %	82,3333 + 0,875A-1,29167B + 1,70833C + 3,625D + 1,0625AB -1,4375AC-3,6875AD + 2,4375BC -4,0625BD + 2,4375CD -7,46875 A^2 + 0,15625B^2 - 1,34375C^2 -7,46875D^2

EF prosesi sonrasında KOİ, renk ve UV_{254} değişkenleri üzerinde gerçekleştirilen modelleme analizine ilişkin istatistiksel sonuçlar Tablo 4.3'te verilmiştir. KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimlerinin R^2 değerleri sırasıyla %99,77, %99,26 ve %99,67 olarak belirlenmiştir; model uyumunu değerlendiren R^2 değerleri yüksek olup modellerin her üç değişken için veri setine oldukça iyi uyum sağladığı görülmektedir. KOİ, renk ve UV_{254} için ayarlanmış R^2 değerleri ise sırasıyla %99,50, %98,39 ve %99,2'dir. Yüksek ayarlanmış R^2 değerleri modelin uyum kalitesini doğruladığını ve model kompleksliğinin oluşan uyumu azaltmadığını belirtmektedir. Bu giderim verimleri için tahmini R^2 değerleri sırasıyla %98,75, %96,57 ve %98,15 olarak hesaplanmış olup, modelin gelecekte yapılacak diğer gözlemler üzerinde de benzer bir sonuç elde edilmesini sağlayabileceğini öngörmektedir.

Tablo 4.3: Kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları

	KOİ	**Renk**	**UV_{254}**
R^2	0,9977	0,9926	0,9967
Ayarlanmış R^2	0,9950	0,9839	0,9928
Tahmini R^2	0,9875	0,9657	0,9815
AP	65,3047	35,4627	55,4781
C.V. %	1,16	2,62	1,43

AP (Adequate Precision) model performansına ilişkin ek bir göstergedir. KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için sırasıyla için 65,3047, 35,4627, 55,4781 olarak hesaplanmıştır. AP değerlerinin yüksek olması her bir modelin sinyal-gürültü oranının oldukça tatmin edici seviyede olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca modellerin tahmin doğruluğunu değerlendiren C.V. yüzdeleri KOİ, renk ve UV_{254} için <%10 olup düşük C.V. değerleri modellerin genel olarak istikrarlı ve güvenilir sonuçlar sunduğunu işaret etmektedir.

Tablo 4.4: EF prosesi ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları

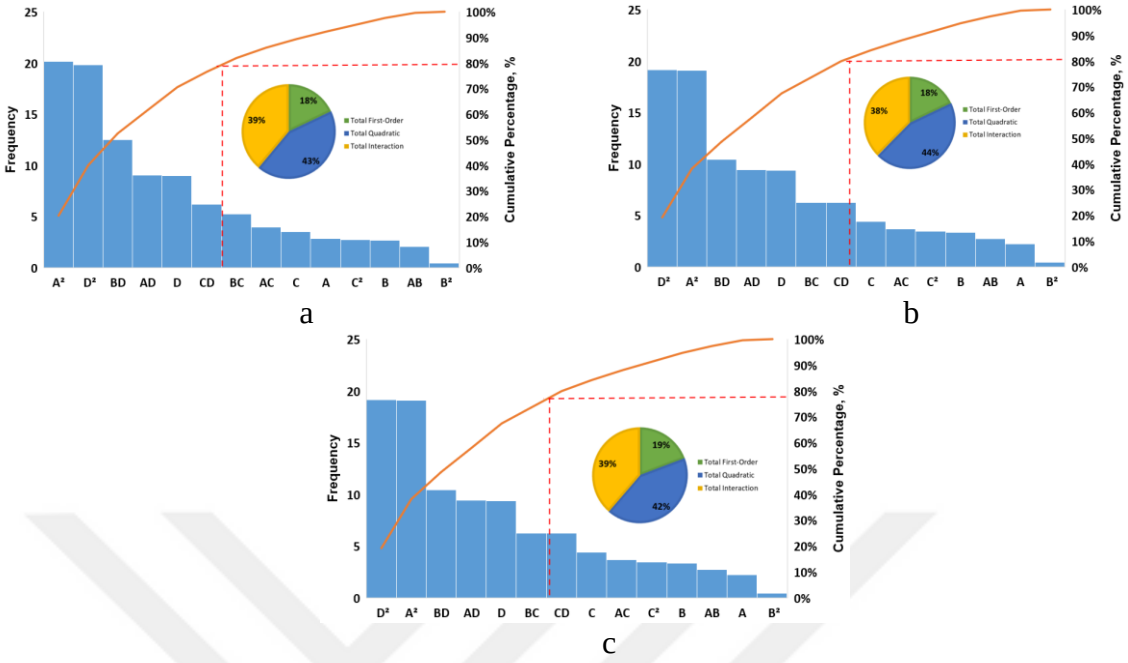
	Kareler Toplamı	**Df**	**Kareler Ortalaması**	**F-değeri**	**P değeri**	**Yorum**
KOİ						
Model	3744,82	14	267,49	373,96	<0,0001	ÇA
A-pH	30,38	1	30,38	42,47	<0,0001	ÇA
B-Akım	26,04	1	26,04	36,41	<0,0001	ÇA
C- H_2O_2	45,38	1	45,38	63,44	<0,0001	ÇA
D-Zaman	301,04	1	301,04	420,87	<0,0001	ÇA
AB	10,56	1	10,56	14,77	0,0023	A
AC	39,06	1	39,06	54,61	<0,0001	ÇA
AD	203,06	1	203,06	283,89	<0,0001	ÇA
BC	68,06	1	68,06	95,16	<0,0001	ÇA
BD	390,06	1	390,06	545,33	<0,0001	ÇA
CD	95,06	1	95,06	132,90	<0,0001	ÇA
A^2	1347,61	1	1347,61	1884,04	<0,0001	ÇA
B^2	0,6690	1	0,6690	0,9353	0,3526	AS
C^2	24,56	1	24,56	34,33	<0,0001	ÇA
D^2	1305,56	1	1305,56	1825,25	<0,0001	ÇA
Artık	8,58	12	0,7153			
Uyum Eksikliği	7,92	10	0,7917	2,38	0,3325	AS
Saf Hata	0,6667	2	0,3333			
Toplam Korelasyon	3753,41	26				
Renk						
Model	4373,25	14	312,38	114,46	<0,0001	ÇA
A-pH	12,04	1	12,04	4,41	0,0575	AS
B-Akım	70,04	1	70,04	25,66	0,0003	A
C- H_2O_2	77,04	1	77,04	28,23	0,0002	A
D-Zaman	273,38	1	273,38	100,17	<0,0001	ÇA
AB	76,56	1	76,56	28,05	0,0002	A
AC	10,56	1	10,56	3,87	0,0727	AS
AD	150,06	1	150,06	54,98	<0,0001	ÇA
BC	52,56	1	52,56	19,26	0,0009	A
BD	430,56	1	430,56	157,76	<0,0001	ÇA
CD	126,56	1	126,56	46,37	<0,0001	ÇA
A^2	1716,02	1	1716,02	628,77	<0,0001	ÇA
B^2	1,02	1	1,02	0,3740	0,5522	AS
C^2	20,02	1	20,02	7,34	0,0190	A
D^2	1575,52	1	1575,52	577,29	<0,0001	ÇA

Artık	32,75	12	2,73			
Uyum Eksikliği	22,08	10	2,21	0,4141	0,8606	AS
Saf Hata	10,67	2	5,33			
Toplam Korelasyon	4406,00	26				
			UV_{254}			
Model	3408,58	14	243,47	255,91	<0,0001	ÇA
A-pH	18,38	1	18,38	19,31	0,0009	A
B-Akım	40,04	1	40,04	42,09	<0,0001	ÇA
C-H_2O_2	70,04	1	70,04	73,62	<0,0001	ÇA
D-Zaman	315,38	1	315,38	331,49	<0,0001	ÇA
AB	18,06	1	18,06	18,99	0,0009	A
AC	33,06	1	33,06	34,75	<0,0001	ÇA
AD	217,56	1	217,56	228,68	<0,0001	ÇA
BC	95,06	1	95,06	99,92	<0,0001	ÇA
BD	264,06	1	264,06	277,55	<0,0001	ÇA
CD	95,06	1	95,06	99,92	<0,0001	ÇA
A^2	1190,02	1	1190,02	1250,82	<0,0001	ÇA
B^2	0,5208	1	0,5208	0,5474	0,4736	AS
C^2	38,52	1	38,52	40,49	<0,0001	ÇA
D^2	1190,02	1	1190,02	1250,82	<0,0001	ÇA
Artık	11,42	12	0,9514			
Uyum Eksikliği	10,75	10	1,08	3,23	0,2598	AS
Saf Hata	0,6667	2	0,3333			
Toplam Korelasyon	3420,00	26				

A: Anlamlı, AS: Anlamsız, ÇA: Çok Anlamlı

KOİ, renk ve UV_{254} için F-değerleri sırasıyla 373,96, 114,46 ve 255,91 olarak belirlenmiş ve her biri için p değerleri <0,0001'dir. F değerlerinin yüksek olması ve p değerlerinin düşük olması modellerin genel olarak anlamlı ve bağımsız değişkenlerin, bağımlı değişkenlerdeki değişimi açıklamada güçlü bir yeteneğe sahip olduğunu göstermektedir. Modeldeki değişkenler arasında en yüksek F değerine sahip olan zaman değişkeni KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimini önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. Uyum eksikliği testlerine göre KOİ, renk ve UV_{254} modelinin anlamlılık düzeylerinin yanı sıra, uyum eksikliği ($p>0.05$) anlamlı bulunmamıştır. Bu durum uygulanan modellerin genel olarak veri seti ile uyumlu olduğunu ve hataların rastgele dağıldığını göstermektedir. "Net Hata" değerlerinin ise düşük olması, KOİ, renk ve UV_{254} modellerindeki hata terimlerinin küçük olduğuna ve modellerin güvenilir sonuçlar verdiğini belirtmektedir.

Bağımsız değişkenlerin standardize etkileri ve bağımlı değişken üzerindeki etkileşimleri Pareto grafikleri ile gösterilmiştir. Grafik üzerindeki barların yüksekliği faktörlerin cevap üzerindeki standardize etkilerin büyüklüğünü ifade etmektedir. Şekil 4.1'de verilen pareto grafiğinde elde edilen sonuçlar ANOVA Tabloları ile uyumludur.

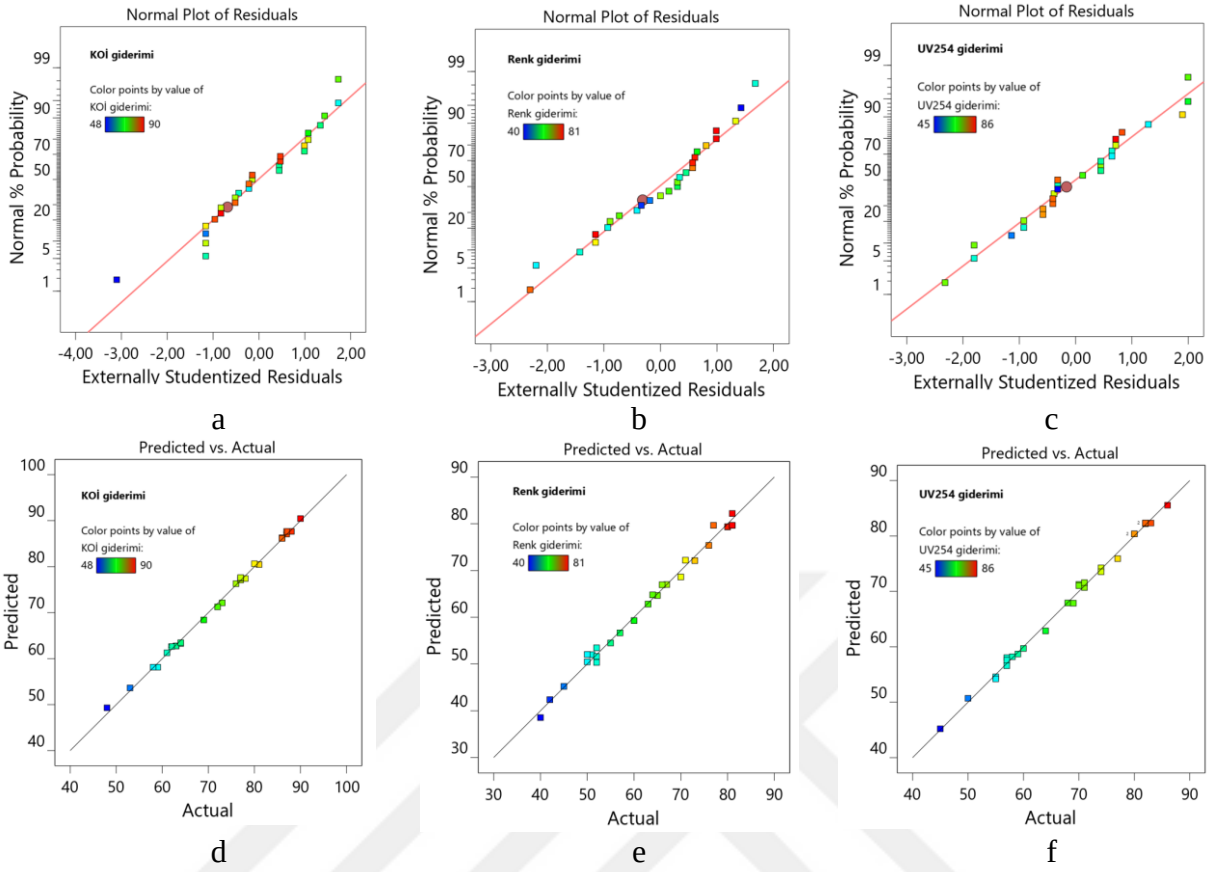


Şekil 4.15: EF prosesi pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254}

Pareto grafiklerinde, Tablo 4.2'de verilen kodlanmış faktörlerle yazılan ampirik modellerdeki değişkenlerin katsayılarının lineer, quadratic ve interaction sonuçları KOİ, renk ve UV_{254} için oluşturulmuştur. Değişkenlerin birbiri arasındaki oranlarına göre oluşturulan bu grafikler incelendiğinde KOİ ve renk için A^2, D^2, AD, D ve CD sonuçlarının modelde oldukça etkili olduğu görülmektedir. UV_{254} içinse CD'nin etkili yüksek etkiye sahip olmadığı grafikten görülmektedir.

ANOVA Tablosunda her bir model bileşeninin kareler toplamı değerleri verilmiştir. Her bir bileşenin katkı yüzdesi o bileşenin kareler toplamı değerinin toplam kareler toplamı değerine bölünerek elde edilmektedir. Lineeri kuadratik ve interaktif parametrelerin katkı yüzdeleri tüm lineer, kuadratik ve interaktif parametrelerin bireysel katkı yüzdeleri toplamı alınarak hesaplanmış ve toplam değerler grafiğe dökülerek Şekil 4.1'te verilmiştir [82].

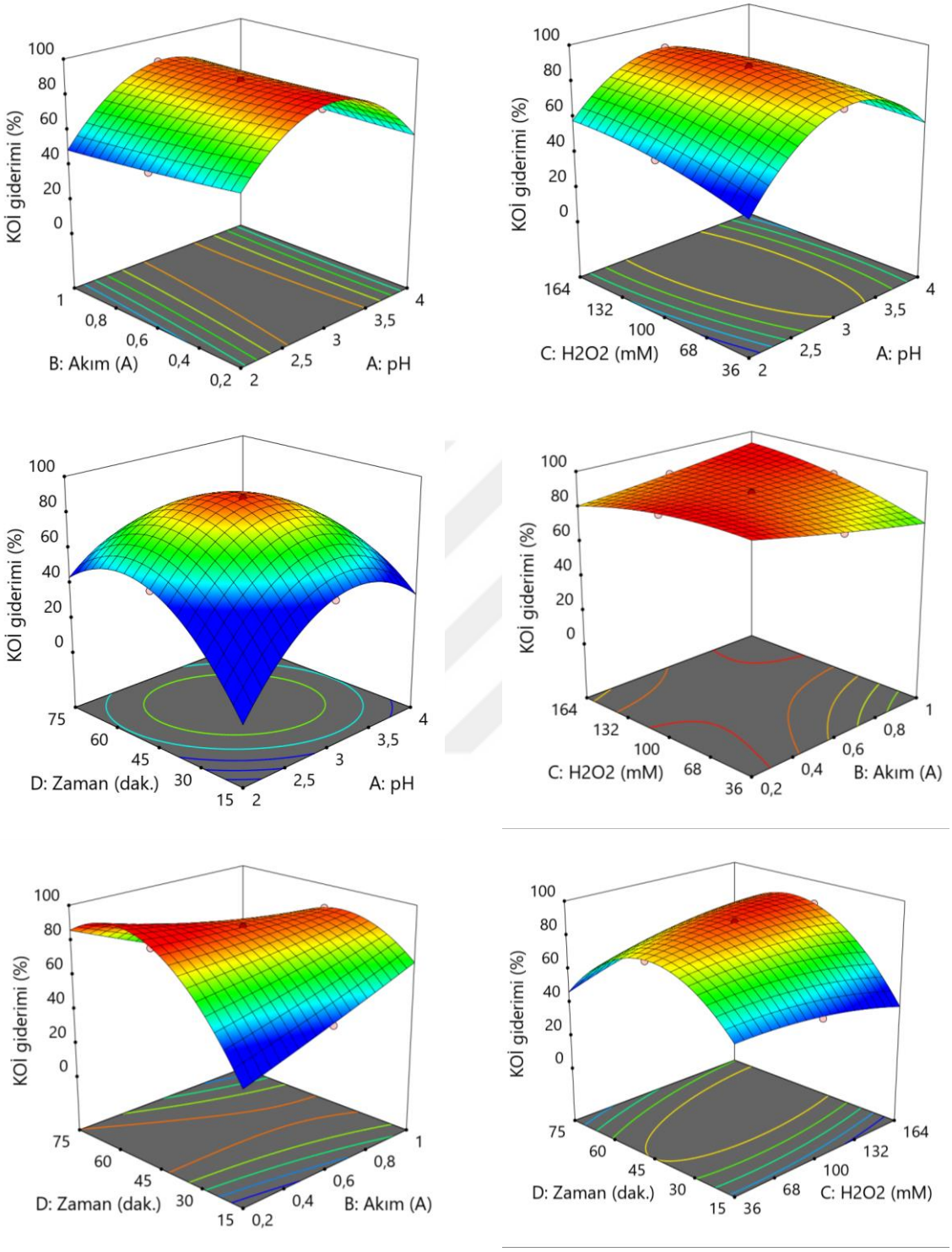
Modelin deneysel verilere yakın olduğunu doğrulamak için valide edilmesi gerekmektedir. Model uygunluğunun değerlendirmeden parametreleri optimize etmek yanıltıcı olabilmektedir. KOİ, UV_{254} ve renk giderimi için elde edilen gerçek ve tahmini değerler arasındaki ilişkiyi analiz etmek ve geliştirilen modelin uygunluğunun valide etmek için normal dağılım grafiği, deneysel-tahmini değerler grafiği çizilmiştir.



Şekil 4.16: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254}

Normal olasılık diyagramları ve pareto grafikleri model uygunlunu doğrulamak ve veriler arasındaki ilişkiyi açıklamak için kullanılmıştır. Şekil 4.16'da KOİ, renk ve UV_{254} için normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafikleri verilmiş olup noktaların lineer bir çizgi boyunca dağıldığı ve kalıntıların normal dağılım çizgisine uygunluk gösterdiği görülmektedir. Deneysel ve gerçek veriler bütün modellerde 45 derecelik doğrultu etrafında rastgele dağıldığı gözlemlenmiştir. Buda çalışmadaki deneysel ve tahmini değerler arasındaki hata miktarının oldukça düşük olduğunu ve modellerin tahmin yeteneğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

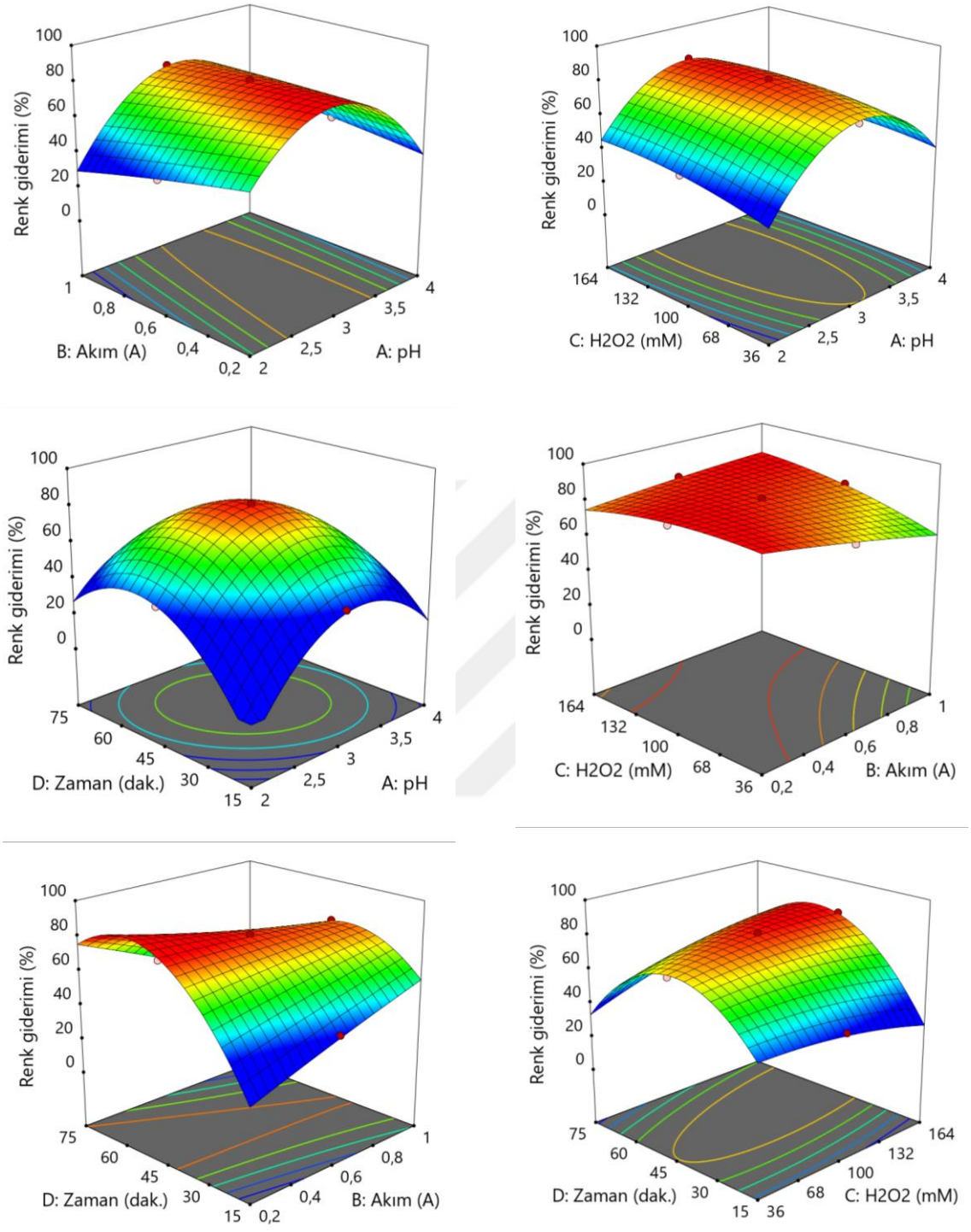
4.2.1.1. Proses değişkenlerinin arıtım verimine etkisi



Şekil 4.17: EF prosesiyle KOİ giderimi

2,7-3,2 pH seviyelerinde %80 üzerinde KOİ giderim seviyelerine ulaşılmaktadır. Özellikle pH 3 seviyelerinde ve 1A civarında akım değerlerinde KOİ giderim verimi %90'a kadar çıkmaktadır. pH 2'de ise asidik şartların KOİ giderim verimi üzerinde olumsuz etkisi görülmektedir. Bu durum, pH'ın özellikle 3 seviyelerinde oksidasyon reaksiyonlarını

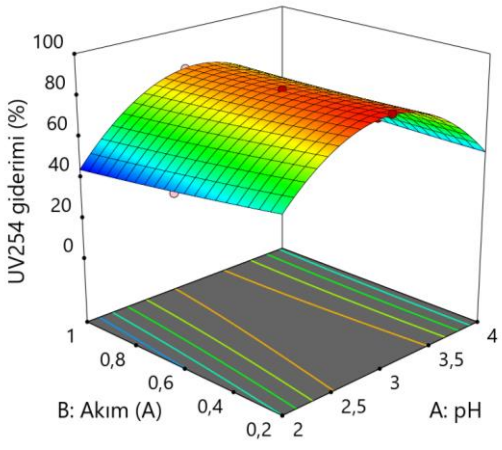
hızlandırarak KOİ gideriminde etkili olduğunu göstermektedir. pH 3 seviyesinde ve H_2O_2 konsantrasyonunun 132 mM ile 164 mM arasında olduğu durumlarda giderim yüzdesi %90 seviyeleri elde edilmektedir. Ancak, pH 3'ün üzerinde giderim verimi düşmeye başlamaktadır ve pH 4 civarında KOİ giderimi en düşük seviyelere inmiştir. Ayrıca pH 2 ve 4 seviyelerinde H_2O_2 etkisi belirgin Şekilde azalmaktadır. Yüksek akımlara çıkıldıkça, giderim verimleride yükselmektedir, ancak yüksek pH koşullarında etkisi daha az görünür olmaktadır. Bu durum, H_2O_2'in oksidan rolü ile akımın reaksiyon hızlandırıcı etkisinin KOİ gideriminde etkili bir beraberlik göstermektedir. Sürenin etkisi incelendiğinde, tüm pH seviyelerinde en yüksek giderim verimleri 45 dakikada elde edilmiştir ve süre uzatıldıkça KOİ giderim verimleri azalmaktadır. Bu durumun nedeni sürenin uzamasıyla reaksiyon için gerekenden daha fazla geçen demir iyonlarının eletrotlardan atıksuya geçmesi olarak yorumlanmıştır.Yüksek H_2O_2konsantrasyonları ve yüksek akım değerleri KOİ giderim verimliliği en yüksek seviyelere ulaşmasını sağlamıştır. Özellikle 132 mM ve üzerindeki H_2O_2 konsantrasyonlarında 45 dakika reaskiyon süresinde >0.6A akım değerlerinde giderim yüzdesinin %80'in üzerine çıktığı görülmektedir. Düşük akım seviyelerinde aynı giderim verimlerinin elde edilebilmesi için daha uzun reaksiyon süreleri gerekmektedir. Ancak yüksek akım değerlerinde 45 dakikadan sonra süre tersine bir etki yaratmakta ve giderim verimlerinin düşmesine ndeden olmaktadır. Optimumdan daha uzun sürelerde akım verilmesi elektrot bozulmasına yol açabilmektedir. Yüksek H_2O_2 konsantrasyonları ve uzun proses süreleri KOİ gideriminde en yüksek verimi sağlamaktadır. Kısa süreli işlemlerde, düşük giderim oranlarının elde edilmesi, H_2O_2 konsantrasyonunun oksidatif gücünü ve reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken optimum sürenin olduğunu göstermektedir. ancak sürenin uzamasıyla giderim verimlerinin olumsuz etkilendiği görülmektedir. Süre uzadıkça H_2O_2 tükenmeye veya düşük seviyelere inmeye başlar ve KOİ giderim verimleri üzerine olumsuz etkiler gösterir. Bu nedenlerle süre optimizasyonu enerji ve verimlilik açısından büyük önem arzetmektedir.

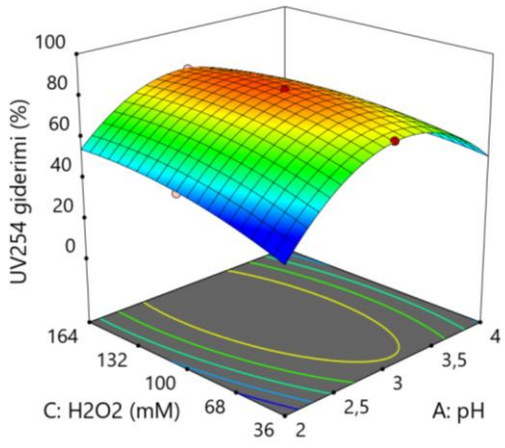


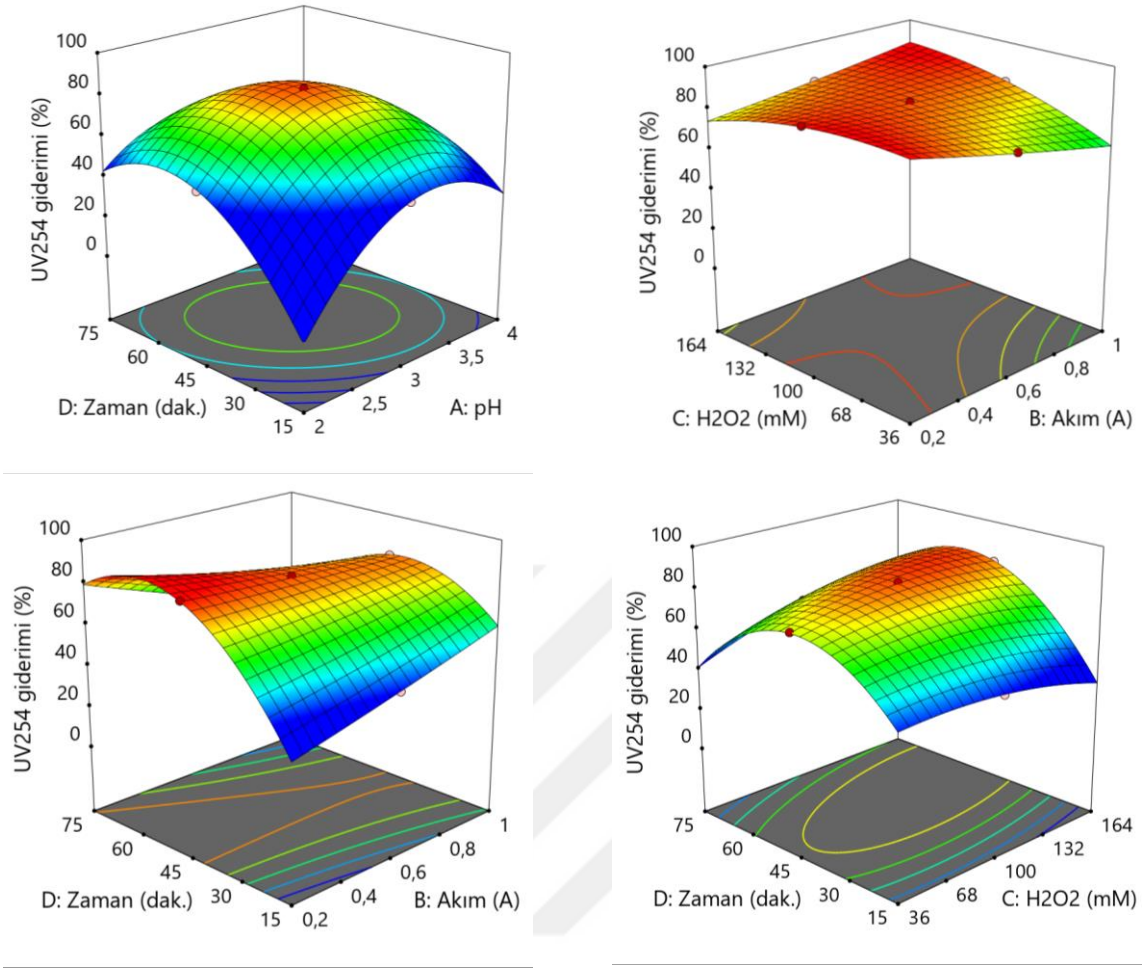
Şekil 4.18: EF prosesiyle renk giderimi

Düşük pH seviyelerinde (2-2.5 aralığında) ve yüksek akım değerlerinde (>0,8 A) renk gideriminin %80'e kadar çıktığı görülmektedir. Bu durum, asidik ortamların renk gideriminde daha uygun olduğunu ve yüksek akımın kimyasal reaksiyonları hızlandırarak renk giderimini artırdığını göstermektedir. Aynı Şekilde düşük pH seviyelerinde ve yüksek H_2O_2 konsantrasyonlarında da renk gideriminin maksimum değerlere ulaştığı görülmektedir.

Özellikle pH 2'de ve H_2O_2 konsantrasyonu 164 mM olduğunda renk giderim veriminin %80-90 seviyelerine çıktığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, H_2O_2'in oksidasyon ajanı olarak etkinliğini artırarak renk giderimini artırdığını ve asidik ortamların bu etkiyi daha da güçlendirdiğini göstermektedir. pH -süre bazında değişkenler değerlendirildiğinde pH 3'te 45 dakikada renk giderim verimi %80'e ulaşmaktadır. Ancak, pH seviyesi arttıkça, renk giderim verimi düşmektedir. Akım ve H_2O_2 seviyeleri arttıkça renk giderim verimlerinin arttığı görülmektedir. Özellikle >0,8 A ve >132 mM H_2O_2 konsantrasyonunda renk giderimi %90'ın üzerine çıkmaktadır. Bu sonuç, yüksek akım ve yüksek H_2O_2 konsantrasyonunun renk giderimi üzerinde pozitif bir etkisi olduğunu göstermektedir. Yüksek akım seviyelerinde ve uzun sürelerde renk gideriminin belirgin Şekilde arttığı görülmektedir. 1 A akım ve 60 dakika süre ile renk giderimi %85-90 seviyelerine çıkmaktadır. Bu durum, akımın kimyasal reaksiyon hızını artırarak renk giderimini olumlu yönde etkilemektedir. Yüksek H_2O_2 konsantrasyonları ve optimum işlem sürelerinde renk giderim verimliliğini artırmaktadır. Konsantrasyon yükseldikçe 45 dakikada giderim verimliliği de artmaktadır. Özellikle 164 mM H_2O_2 konsantrasyonu ve 45 dakika süre ile renk giderimi %90'ın üzerine çıkmaktadır. Bu bulgu, H_2O_2'in oksidasyon kapasitesinin optimum süreden sonra reaksiyon tersine gerçekleşerek verimliliği düşürdüğü belirlenmiştir.







Şekil 4.19: EF prosesiyle UV_{254} giderimi

pH değerinin 2,5-3,5 aralığında ve sabit akım değerinde UV_{254} giderim veriminde belirgin bir artış olduğu görülmektedir. pH 3 ve 0,2A akım seviyesinde UV_{254} giderimi yaklaşık %75 seviyesine ulaşmaktadır. Yüksek giderim verimliliği için akım yükseldikçe optimum pH aralığı daha da daralmaktadır. Benzer pH koşullarında yüksek H_2O_2 konsantrasyonunun UV_{254} giderim verimliliğini artırdığını göstermektedir. pH 2,5-3,5 aralığında ve 68 mM H_2O_2 konsantrasyonunda UV_{254} giderimi %75-80 civarına ulaşmaktadır. H_2O_2 konsantrasyonu 164 mM seviyesine çıkarıldığında, aynı pH koşullarında giderim %85'e kadar çıkmaktadır. Yüksek pH koşullarında, örneğin pH 2 ve 4 seviyelerinde, H_2O_2 konsantrasyonunun artırılmasının arıtım verimini etkilemediği görülmektedir. pH 2,5-3,5 aralığında ve 30-60 dakika aralığındaki sürelerde UV_{254} giderimi %80'e ulaşmaktadır. Süre 75 dakikaya çıkarıldığında ise giderim verimliliğinin azaldığı görülmektedir. H_2O_2 konsantrasyonu 164 mM'e ve akım değeri 1 A'ya çıkarıldığında UV_{254} giderim verimi %85'i aşmaktadır.

4.2.2. Foto Elektro Fenton Oksidasyonu

FEF oksidasyonu için uygulanan modelde kullanılan değişkenler ve KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için deneysel ve tahmini sonuçlar Tablo 4.5'te verilmiştir. Model çalışması 27 setten oluşmakta olup en yüksek KOİ, renk ve UV_{254} giderim veriminin set 5 şartlarında elde edildiği görülmektedir.

Tablo 4.5: FEF prosesi için dört faktörlü beş seviyeli merkezi kompozit dizayn deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar

	A: pH	**B: Akım**	**C: H_2O_2**	**D: Zaman**	**KOİ, %**		**Renk, %**		**UV_{254}, %**	
Set	-	A	mM	dak.	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini
1	3	0,6	164	45	88,59	88,58	84,56	84,67	82,47	82,71
2	3,5	0,4	132	60	82,55	81,42	73,49	70,50	69,39	68
3	2,5	0,8	68	60	63,42	62,50	44,29	45,00	55,31	54,79
4	2,5	0,4	132	30	56,38	55,58	47,31	47,33	48,27	47,67
5	3	0,2	100	45	96,64	96,92	84,56	86,17	88,50	87,71
6	3,5	0,4	132	30	63,42	62,17	49,33	48,33	53,30	53,29
7	3	0,6	100	15	45,30	46,58	36,24	32,50	40,23	38,21
8	3,5	0,8	132	60	72,48	72,33	63,42	63,00	67,38	65,96
9	2,5	0,8	132	60	81,54	79,75	65,44	63,00	76,43	75,33
10	2	0,6	100	45	50,34	50,75	37,25	36,17	46,26	45,04
11	2,5	0,4	68	30	61,41	59,33	51,34	51,33	54,31	55,12
12	3	1	100	45	91,61	92,25	79,53	77,17	83,47	82,88
13	3	0,6	100	45	91,61	90,67	81,54	82,67	85,48	85,33
14	2,5	0,8	132	30	69,46	69,00	53,36	54,83	60,34	60,62
15	4	0,6	100	45	55,37	56,42	40,27	41,17	49,28	49,54
16	3,5	0,4	68	30	72,48	72,42	55,37	56,33	68,39	69
17	2,5	0,8	68	30	64,43	63,75	48,32	49,83	51,29	52,33
18	3	0,6	36	45	80,54	81,58	75,50	74,67	79,45	77,87
19	3,5	0,4	68	60	81,54	79,67	67,45	65,50	72,41	71,46
20	2,5	0,4	132	60	92,62	92,33	85,57	85,00	84,48	84,62
21	3	0,6	100	45	90,60	90,67	83,56	82,67	86,49	85,33
22	3	0,6	100	75	64,43	64,58	46,31	49,83	54,31	55,38
23	3,5	0,8	68	60	62,42	61,58	50,34	49,00	53,30	53,67
24	2,5	0,4	68	60	84,56	84,08	78,52	76,00	80,46	79,83
25	3	0,6	100	45	91,61	90,67	84,56	82,67	85,48	85,33
26	3,5	0,8	132	30	80,54	79,08	69,46	70,33	73,42	73,5
27	3,5	0,8	68	30	82,55	80,33	69,46	69,33	74,42	73,46

Tablo 4.6: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller

KOİ giderimi, %	90,6667 + 1,41667A -1,16667B + 1,75C + 4,5D + 0,875AB-1,625AC-4,375AD + 2,25BC-6,5BD + 3CD -9,27083 A^2 + 0,979167B^2 -1,39583C^2 -8,77083D^2
Renk giderimi, %	82,6667 + 1,25 A -2,25B + 2,5C + 4,33333D + 3,625AB -1AC-3,875AD + 2,25BC -7,375BD + 3,25CD -11 A^2 -0,25 B^2-0,75 C^2 -10,375 D^2

UV_{254} giderimi, %	85,3333 + 1,125A -1,20833B + 1,20833C + 4,29167D + 1,8125AB-2,0625 AC-5,5625AD + 3,9375BC -5,5625BD + 3,0625CD-9,51042 A^2-0,0104167B^2 -1,26042C^2-9,63542 D^2

KOİ, renk ve UV_{254} için R^2 değerleri sırasıyla için %99,57, %98,99 ve %99,69 olarak hesaplanmıştır. Her üç parametrenin modelinde yüksek R^2 değerleri çalışma verilerinin oldukça iyi uyum sağladığını göstermektedir. A-R^2 değerleri ise sırasıyla %99,07, %97,80 ve %99,33'tür ve model uyumunun yüksek olduğunu doğruladığını ifade etmektedir. KOİ, renk ve UV_{254} için T-R^2 değerleri sırasıyla %97,58, %94,39 ve %98,27'tir. Yani modellerin yeni oluşturulacak veriler üzerinde benzer korelasyon gösterebileceğini belirtmektedir.

Tablo 4.7: Kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları

	KOİ	**Renk**	**UV_{254}**
R^2	0,9957	0,9899	0,9969
Ayarlanmış R^2	0,9907	0,9780	0,9933
Tahmini R^2	0,9758	0,9439	0,9827
AP	48,6016	29,4285	54,6051
C.V. %	1,87	3,90	1,81

Yüksek AP değerleri (KOİ-48,6016, renk-29,4285 ve UV_{254}-54,6051) her modelin sinyal-gürültü oranının tatmin edici seviyede olduğunu göstererek sonuçların güvenilir olduğunu işaret etmektedir. C.V. değerleri ise sırasıyla 1,87%, 3,90% ve 1,81% olarak bulunmuşturve bu değerlerin hepsi >%10'dur. Bu değerlerin düşük olması modelin stabil ve tutarlı sonuçlar verdiğini doğrulamaktadır.

Tablo 4.8: FEF prosesi ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları

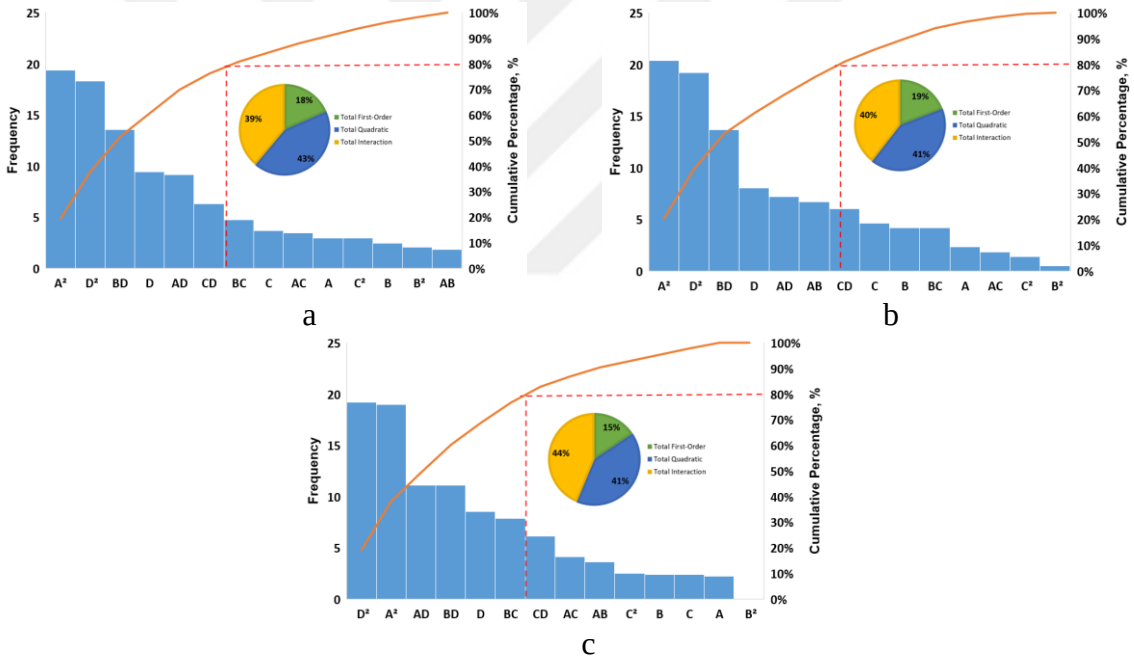
	KOİ					
	Kareler Toplamı	**Df**	**Kareler Ortalaması**	**F-değeri**	**P değeri**	**Yorum**
Model	5390,02	14	385,00	199,43	<0,0001	ÇA
A-pH	48,17	1	48,17	24,95	0,0003	A
B-Akım	32,67	1	32,67	16,92	0,0014	A
C-H_2O_2	73,50	1	73,50	38,07	<0,0001	ÇA
D-Zaman	486,00	1	486,00	251,74	<0,0001	ÇA
AB	12,25	1	12,25	6,35	0,0270	A
AC	42,25	1	42,25	21,88	0,0005	A
AD	306,25	1	306,25	158,63	<0,0001	ÇA
BC	81,00	1	81,00	41,96	<0,0001	ÇA
BD	676,00	1	676,00	350,16	<0,0001	ÇA
CD	144,00	1	144,00	74,59	<0,0001	ÇA
A^2	1833,56	1	1833,56	949,76	<0,0001	ÇA
B^2	20,45	1	20,45	10,59	0,0069	AS

C^2	41,56	1	41,56	21,53	0,0006	A
D^2	1641,12	1	1641,12	850,08	<0,0001	ÇA
Artık	23,17	12	1,93			
Uyum Eksikliği	22,50	10	2,25	6,75	0,1358	AS
Saf Hata	0,6667	2	0,3333			
Toplam Korelasyon	5413,19	26				
			Renk			
Model	7012,83	14	500,92	83,68	<0,0001	ÇA
A-pH	37,50	1	37,50	6,26	0,0278	AS
B-Akım	121,50	1	121,50	20,30	0,0007	A
C- H_2O_2	150,00	1	150,00	25,06	0,0003	A
D-Zaman	450,67	1	450,67	75,29	<0,0001	ÇA
AB	210,25	1	210,25	35,12	<0,0001	ÇA
AC	16,00	1	16,00	2,67	0,1280	AS
AD	240,25	1	240,25	40,13	<0,0001	ÇA
BC	81,00	1	81,00	13,53	0,0032	A
BD	870,25	1	870,25	145,38	<0,0001	ÇA
CD	169,00	1	169,00	28,23	0,0002	A
A^2	2581,33	1	2581,33	431,22	<0,0001	ÇA
B^2	1,33	1	1,33	0,2227	0,6454	AS
C^2	12,00	1	12,00	2,00	0,1822	AS
D^2	2296,33	1	2296,33	383,61	<0,0001	ÇA
Artık	71,83	12	5,99			
Uyum Eksikliği	67,17	10	6,72	2,88	0,2853	AS
Saf Hata	4,67	2	2,33			
Toplam Korelasyon	7084,67	26				
			UV_{254}			
Model	5744,32	14	410,31	277,39	<0,0001	ÇA
A-pH	30,38	1	30,38	20,54	0,0007	A
B-Akım	35,04	1	35,04	23,69	0,0004	A
C- H_2O_2	35,04	1	35,04	23,69	0,0004	A
D-Zaman	442,04	1	442,04	298,85	<0,0001	ÇA
AB	52,56	1	52,56	35,54	<0,0001	ÇA
AC	68,06	1	68,06	46,01	<0,0001	ÇA
AD	495,06	1	495,06	334,69	<0,0001	ÇA
BC	248,06	1	248,06	167,70	<0,0001	ÇA
BD	495,06	1	495,06	334,69	<0,0001	ÇA
CD	150,06	1	150,06	101,45	<0,0001	ÇA
A^2	1929,56	1	1929,56	1304,49	<0,0001	ÇA
B^2	0,0023	1	0,0023	0,0016	0,9691	AS
C^2	33,89	1	33,89	22,91	0,0004	A
D^2	1980,61	1	1980,61	1339,01	<0,0001	ÇA
Artık	17,75	12	1,48			
Uyum Eksikliği	17,08	10	1,71	5,13	0,1742	AS
Saf Hata	0,6667	2	0,3333			
Toplam Korelasyon	5762,07	26				

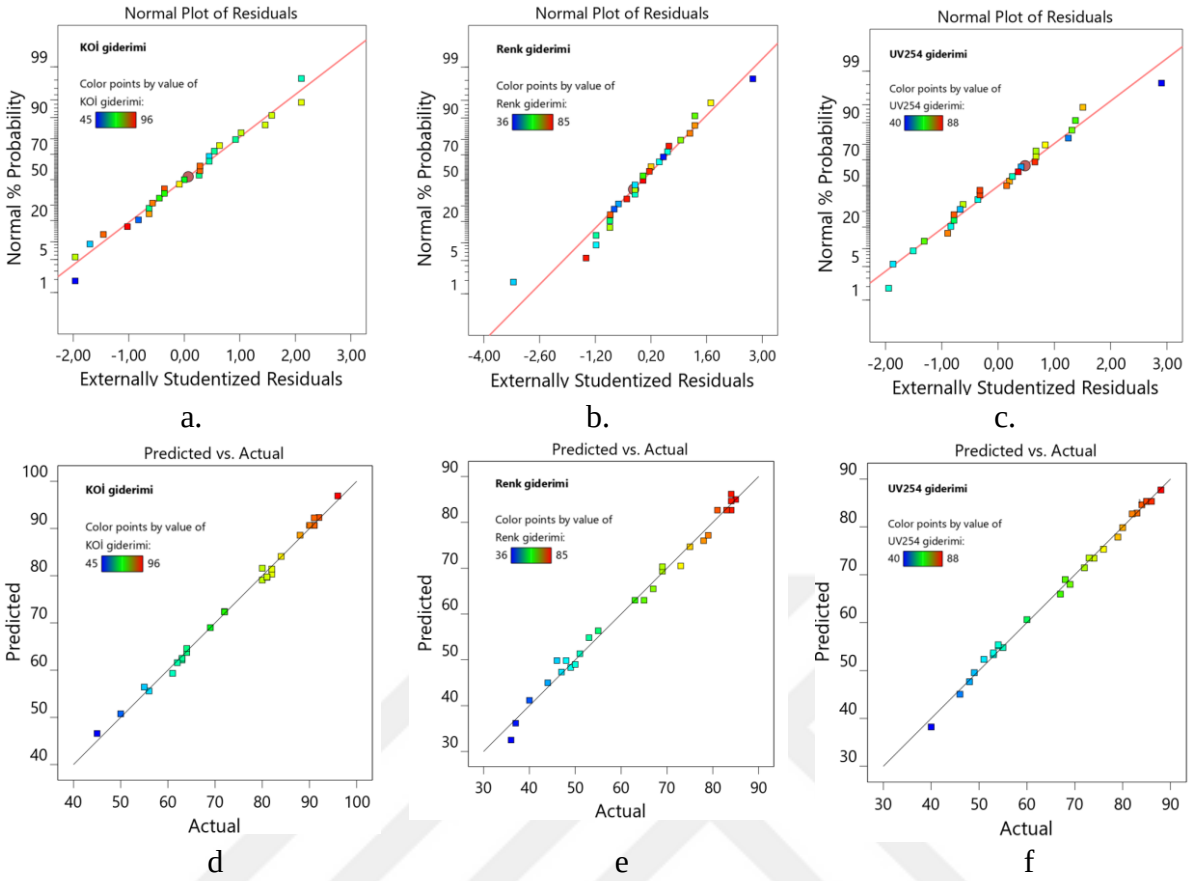
A: Anlamlı, AS: Anlamsız, ÇA: Çok Anlamlı

KOİ, renk ve UV_{254} için modellerin F değerleri yüksek bulunmuş olup, tüm p-değerlerinin <0,0001 olması, modellerin güvenilirliğini ve değişkenlerin etkisini güçlü bir Şekilde ortaya koymaktadır. Çalışmada zaman (D) değişkeni, bütün parametrelerde en yüksek F değerine sahip olduğu için modelde en güçlü etkiye sahiptir. Ayrıca bütün parametrelerde uyum eksikliği testlerinin anlamsız olması (p>0,05) modellerin veri setiyle uyumlu olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak hata terimlerinin rastgele dağıldığını belirtmektedir. Genel olarak, bu sonuçlar bütün parametrelerin üzerinde modellerin güçlü tahmin yeteneği sergilediğini göstermektedir.

Pareto grafikleri incelendiğinde KOİ giderimi için A^2, D^2, BD, D, AD, CD değişkenlerinin model üzerinde etkisi yüksek olup renk ve UV_{254} giderimi için CD değişkeninin etkisi KOİ'ye kıyasla daha düşüktür.



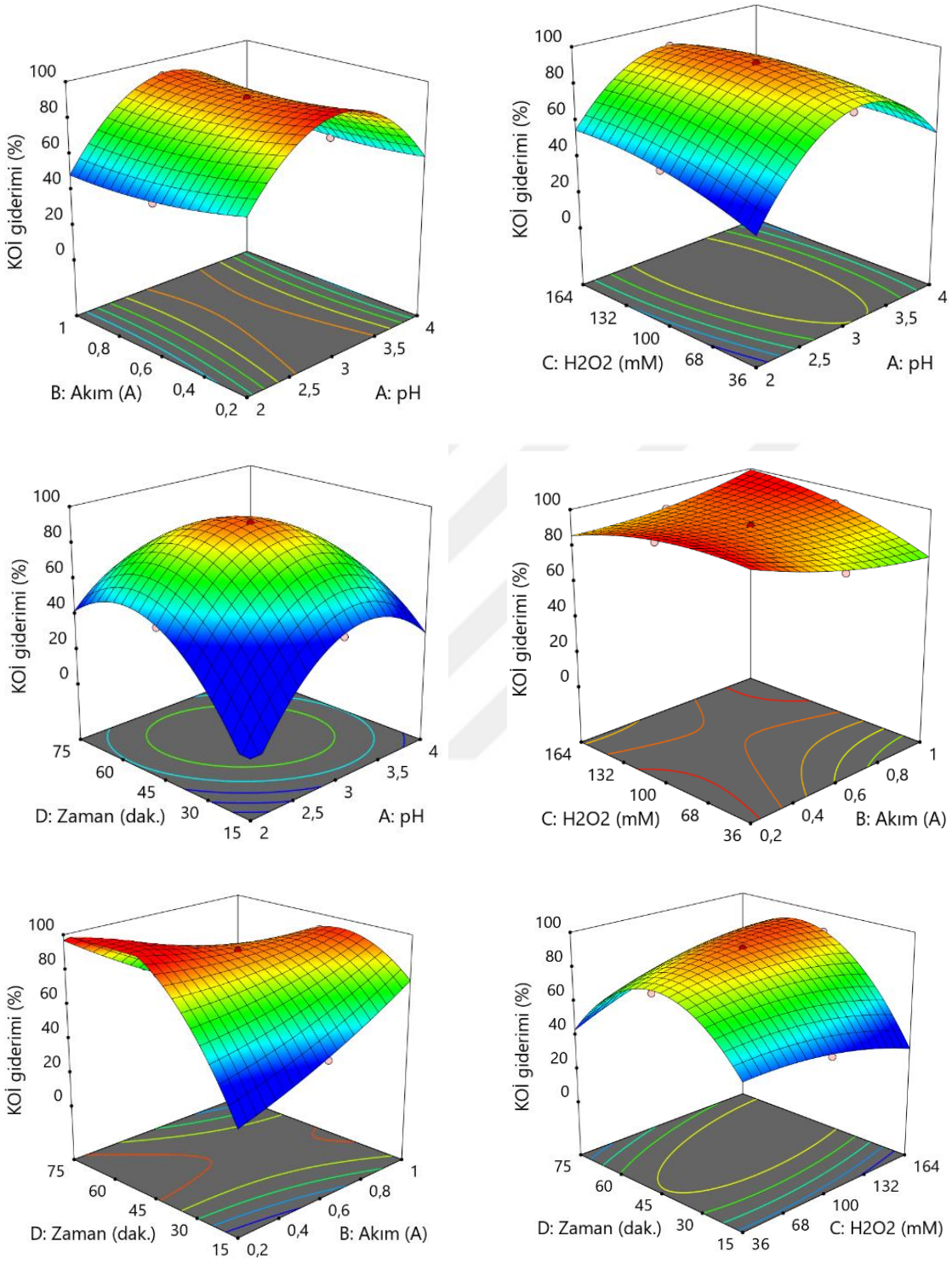
Şekil 4.20: FEF prosesi pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254}



Şekil 4.21: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254}

Normal olasılık diyagramları, deneysel-tahmini veriler grafiği ve pareto grafikleri parametreler için model uygunlunu doğrulamak ve veriler arasındaki ilişkiyi açıklamakta kullanılmıştır. Şekil 4.21'de KOİ, renk ve UV_{254} için normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafikleri verilmiş olup noktalar lineer bir çizgi boyunca dağılmaktadır ve kalıntıların normal dağılım çizgisine uygunluk göstermektedir. Deneysel ve gerçek veriler KOİ, renk ve UV_{254} parametreleri için oluşturulan modellerde 45 derecelik doğrultu etrafında rastgele dağıldığı gözlemlenmiştir. Buda çalışmadaki deneysel ve tahmini değerler arasındaki hata miktarının oldukça düşük olduğunu ve modellerin tahmin yeteneğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

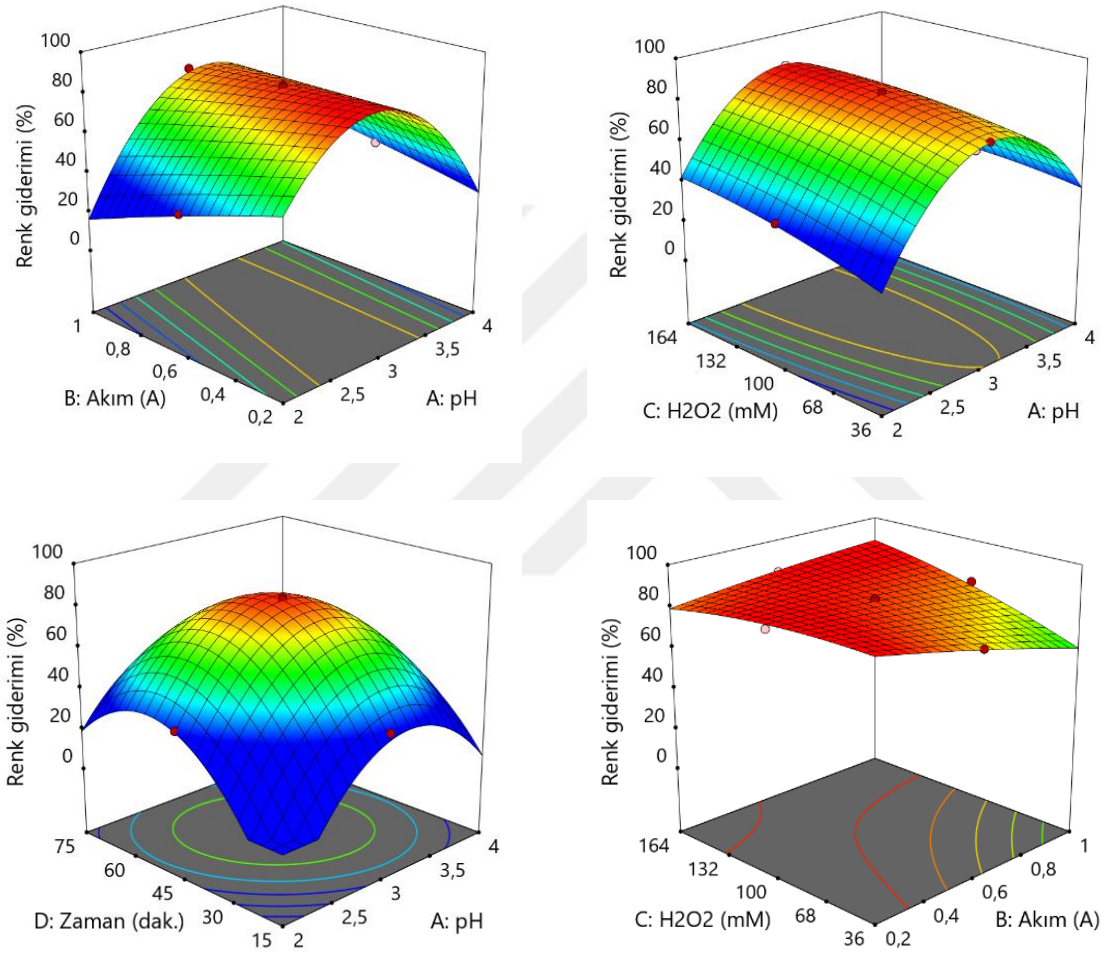
4.2.2.1. Proses değişkenlerinin arıtım verimine etkisi

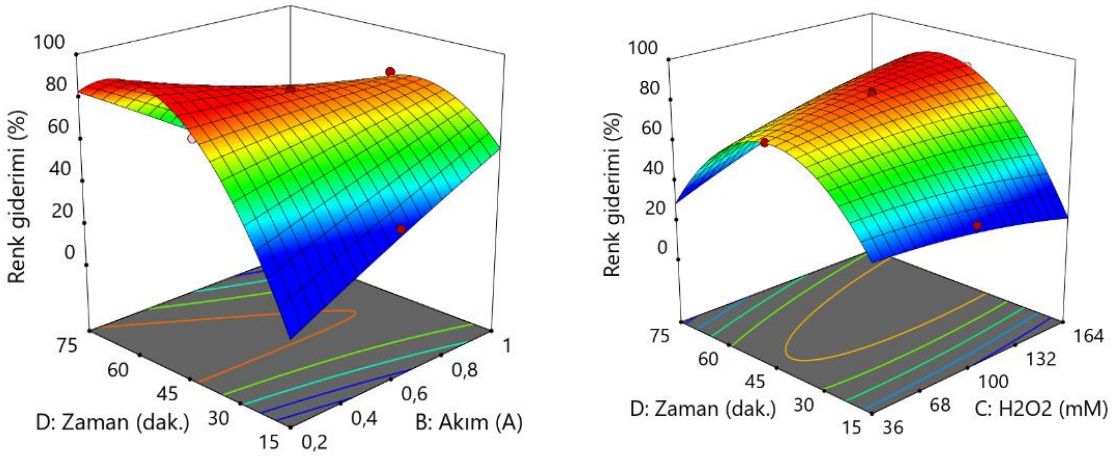


Şekil 4.22: FEF prosesiyle KOİ giderimi

KOİ giderim yüzdesinin pH 2,5-3,5 aralığında daha yüksek olduğu göze çarpmaktadır. Özellikle pH 3 civarındayken ve değişken akım seviyelerinde KOİ giderim yüzdesinin %80-90 aralığında olduğu görülmüştür. pH 2'de düşük H_2O_2 konsantrasyonlarıyla yapılan çalışmalarda

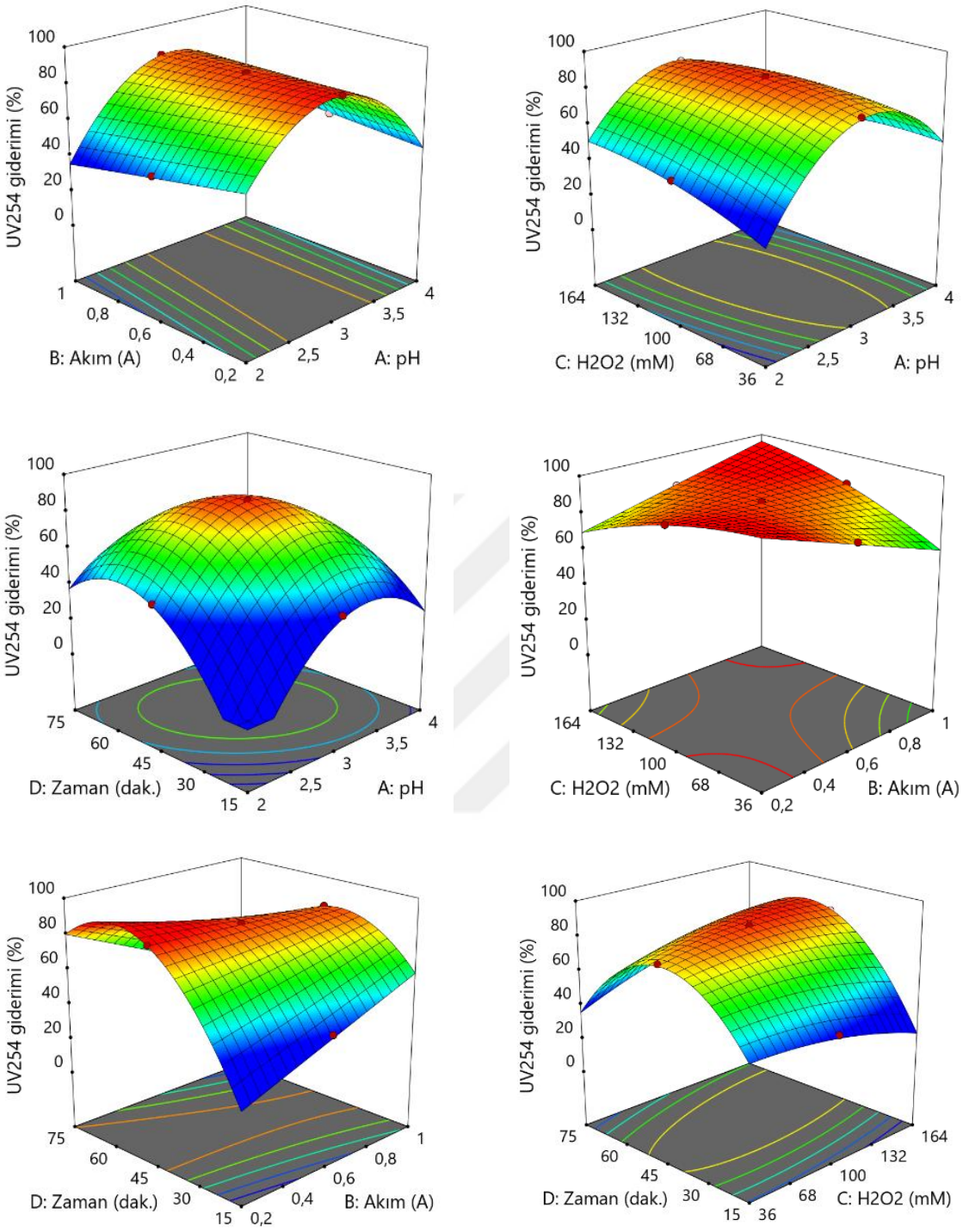
KOİ giderim yüzdesinin %50 altında kaldığı gözlemlenmektedir. Optimum pH (2,5-3,5) aralığında H_2O_2'in KOİ giderim verimleri üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır. Ayrıca optimum pH seviyelerinde işlem süresinin artması, KOİ giderimi üzerinde pozitif etkiye sahiptir. pH 3 seviyesindeyken ve işlem süresi 45 dakika civarındayken KOİ giderimi %70-75 seviyelerine ulaşmaktadır. Çalışmada H_2O_2 konsantrasyonu ve akım değişkenlerinin birbirleri üzerinde sınırlayıcı etkiye sahip olduğu Şekil 4.8'deki grafiklerde görülmektedir.





Şekil 4.23: FEF prosesiyle renk giderimi

Renk giderim grafikleri incelendiğinde pH 3 seviyesine yaklaştıkça renk gideriminin arttığı gözlemlenmektedir. Özellikle pH 3 ve 0,2-1A akım aralığında renk giderim oranı %80'in üzerine çıkmaktadır. Ancak pH değerinin yükselmesiyle (> pH 3,5), renk giderim oranında belirgin bir azalma söz konusu olmaktadır. pH 2,5-3,5 aralığında H_2O_2 konsantrasyonu 132-164 mM aralığında olduğunda renk giderimi %80'in üzerine çıkmaktadır. pH 3 seviyesinde 45 dakikada yüksek renk giderim verimlerine ulaşmaktadır. 132-164 mM H_2O_2 konsantrasyonları ve 0,8-1A akım değerlerinde %80 ve üzeri renk giderim oranları elde edilmektedir. H_2O_2 konsantrasyonu düşük seviyelerdeyken akımın da düşük olması durumunda verim yüksek ancak düşük H_2O_2 konsantrasyonlarında akım yükseldikçe renk giderim verimleri düşmektedir. Bu durum, H_2O_2 ve akım arasında verim üzerinde doğrusal bir etkisi olmadığını göstermektedir. Yüksek akım ve uzun süre kombinasyonlarında renk giderim oranı düşmektedir. Prosesin yüksek akımdan olumsuz etkilendiği görülmektedir. 132-164 mM H_2O_2 konsantrasyonları ve 45 dakika seviyelerinde renk giderim verimleri %80 üzerine çıkmaktadır. H_2O_2 konsantrasyonunun artması renk giderim verimlerini olumlu etkilerken, süre uzadıkça giderim verimleri bundan olumsuz etkilenerek azalmaktadır. H_2O_2'in reaksiyonu tamamlaması için gereken minimum sürenin 45 dakika olduğu görülmektedir.



Şekil 4.24: FEF prosesiyle UV_{254} giderimi

pH 3 civarlarında ve yüksek H_2O_2 konsantrasyonlarında UV_{254} giderim verimleri üzerinde pozitif etkisi görülmüştür. pH 3 seviyesinde 45 dakika %80 üzerinde UV_{254} giderim verimlerine ulaşmaktadır. H_2O_2 konsantrasyonları ve akım değişkenleri arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir. 36mM H_2O_2 konsantrasyonunda 0,2A akımda veya 164 mM H_2O_2

konsantrasyonda ve 1 A akımda %80 üzeri UV_{254} giderim verimleri elde edilmektedir. Yüksek akımlarda %80 giderim verimleri elde etmek için süre aralığı 45-60 dk aralığına düşmektedir.

4.3. ELEKTRO KATALİTİK SİSTEMDE FARKLI ELEKTROT ÇİFTLERİYLE İLAÇ ENDÜSTRİSİ ATIKSU ARITIMI

4.3.1. TiO_2-TiO_2 Kaplamalı Elektrot Çifti

Elektro katalitik oksidasyon prosesiyle KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için oluşturulan deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar Tablo 4.9'de verilmiştir. Model çalışmasında 30 set uygulanmıştır. En yüksek giderim verimleri set 27 çalışma şartları sonunda elde edilmiştir. Çalışma sonucunda arıtım verimlerinin detaylı incelemesi alt başlıklarda yapılmıştır.

Tablo 4.9: EKO (TiO_2-TiO_2) prosesi için dört faktörlü beş seviyeli deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar

	A: pH	**B: Süre**	**C: Akım**	**D: Sıcaklık**	**KOİ, %**		**Renk, %**		**UV_{254}, %**	
Set	-	dk	A	°C	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini
1	7	45	0,6	60	46,83	43,78	52,94	52,94	41,74	39,71
2	11	45	0,6	40	13,25	12,23	23,44	23,44	15,28	12,23
3	7	45	0,6	20	68,32	69,34	70,36	71,38	66,28	63,22
4	9	60	0,4	50	32,66	35,72	44,90	44,90	30,62	33,68
5	5	60	0,4	30	31,66	34,72	43,92	43,92	27,58	28,60
6	7	45	0,6	40	35,77	35,77	49,06	49,06	30,66	31,68
7	5	60	0,8	50	53,19	56,26	66,49	67,51	50,12	50,12
8	9	60	0,8	30	50,16	52,21	52,21	53,23	44,02	47,09
9	5	60	0,4	50	27,66	26,64	38,93	37,90	20,49	21,51
10	7	45	0,6	40	37,93	35,88	50,24	49,21	31,78	31,78
11	9	30	0,8	50	31,81	29,76	35,91	37,96	24,62	25,65
12	9	30	0,8	30	45,18	47,23	48,26	49,29	39,02	41,07
13	9	30	0,4	30	47,27	45,22	51,38	52,41	39,05	41,10
14	7	45	0,6	40	29,82	35,99	50,39	49,36	29,82	31,88
15	5	60	0,8	30	63,81	61,75	73,07	73,07	55,58	57,63
16	7	45	0,2	40	44,29	43,26	50,47	49,44	40,17	38,11
17	9	60	0,4	30	42,26	41,23	41,23	41,23	36,08	35,05
18	5	30	0,4	50	24,76	23,73	37,14	37,14	22,69	21,66
19	7	45	0,6	40	37,16	36,13	49,55	49,55	29,94	32,00
20	7	75	0,6	40	45,46	43,39	51,66	50,62	39,26	37,19
21	5	30	0,8	50	43,42	45,49	52,73	52,73	34,12	38,26
22	5	30	0,4	30	46,56	47,60	57,94	60,01	42,42	45,53
23	9	60	0,8	50	50,74	50,74	60,06	57,99	47,63	47,63
24	5	30	0,8	30	68,40	66,32	75,65	74,61	62,18	61,14
25	7	45	0,6	40	37,34	36,30	49,78	49,78	34,22	32,15
26	3	45	0,6	40	20,76	20,76	40,48	41,51	21,80	19,72

27	7	45	1	40	75,82	75,82	78,94	77,90	70,63	67,51
28	7	15	0,6	40	36,38	36,38	47,81	46,78	33,26	31,18
29	9	30	0,4	50	21,85	24,97	40,57	40,57	24,97	24,97
30	7	45	0,6	40	37,48	36,44	48,93	49,97	32,27	32,27

Tablo 4.10: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller

KOİ giderimi, %	34,8333-2,08333A + 1,75B + 7,83333C -6,16667D + 2,125AB-3,875AC + 0,75AD + 2,125BC + 3,75BD + 0,75CD -4,79167A^2 + 0,958333B^2 + 5,58333C^2 + 5,20833D^2
Renk giderimi, %	48,1667 -4,16667A + 1,08333B + 6,66667C + -4,41667D + 1AB + -4,25AC + 2,5AD + 3,5BC + 4BD + 0,25CD + -4,20833 A^2 -0,333333 B^2+ 3,29167 C^2 + 3,16667 D^2
UV_{254} giderimi, %	30,5 -1,66667A + 1,5B + 7C + -5,66667D + 2,25AB -3,875AC + 1,75AD + 3,125BC + 3,75BD + 0,125CD + -3,6875 A^2+ 0,5625 B^2 + 5,1875 C^2+ 5,0625 D^2

Model tahmininin doğruluk derecesi genellikle determinasyon katsayısı (R^2) ile değerlendirilmektedir. İyi tahmin yeteneğine sahip bir modelin R^2 değerinin 1'e yakın olması istenmektedir. R^2 değeri modeldeki terim sayısı arttıkça istatistiksel anlamlılığa bakmaksızın arttığı için model tahmin yeteneği sadece R^2 değeri ile değerlendirilemez. R^2 değeri deneydeki faktör sayısını yansıtan ayarlanmış R^2 değeri ile karşılaştırılmalıdır [83]. İstatistiksel analiz sonucu EKO prosesi (TiO_2-TiO_2) KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimler için elde edilen determinasyon katsayısı (R^2) değerleri sırasıyla 97,83%, 99,60%, 97,72; ayarlanmış R^2 değerleri sırasıyla 95,80%, 99,22% ve 95,59% olarak bulunmuştur. Model uygunluğu için R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri arasında farkın yüksek olması istenmez [83]. Bu katsayılar istatistiksel modellerin çıktıyı tahmin etmede ne kadar iyi olduğunun ölçüsüdür. Tablo 4.11'de görülebileceği üzere tüm cevaplar için elde edilen R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri arasındaki fark düşüktür.

Tablo 4.11: EKO (TiO_2-TiO_2) prosesi için kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları

	KOİ	**Renk**	**UV_{254}**
R^2	0,9783	0,9960	0,9772
Ayarlanmış R^2	0,9580	0,9922	0,9559
Tahmini R^2	0,9070	0,9797	0,8787
AP	29,9673	71,5096	27,3846
C.V. %	7,16	2,12	7,54

Varyans katsayısı (CV) modelin tekrarlanabilirlik özelliğini ifade etmek için kullanılır ve CV değerinin %10'un altında olması modelin tekrarlanabilir olması anlamına gelmektedir [84,85]. Sırasıyla model sonucunda elde edilen KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri için

C.V.(%) değerleri sırasıyla 7,16%, 2,12% ve 7,54% olup <%10'dur. Kesinlik derecesinin (AP) ise model uygunluğu için 4 değerinin üzerinde değere sahip olması istenir [86]. Yüksek AP değerleri geliştirilen modellerin doğruluğunu ispatlamaktadır. KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri için AP değerlerinin >4 olduğu Tablo 4.11' de verilmiştir.

Tablo 4.12: EKO prosesi (TiO_2-TiO_2) ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları

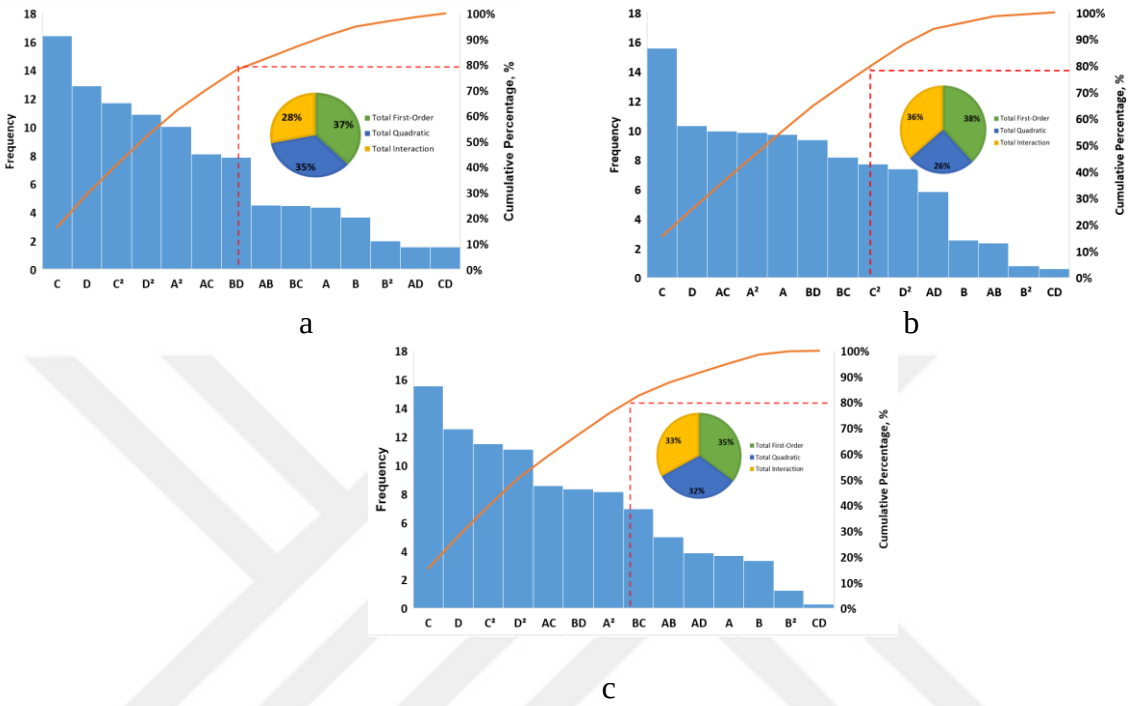
	KOİ					
	Kareler Toplamı	**Df**	**Kareler Ortalaması**	**F-değeri**	**P değeri**	**Yorum**
Model	5665,53	14	404,68	48,30	<0,0001	ÇA
A-pH	104,17	1	104,17	12,43	0,0031	A
B-Süre	73,50	1	73,50	8,77	0,0097	A
C-Akım	1472,67	1	1472,67	175,78	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	912,67	1	912,67	108,94	<0,0001	ÇA
AB	72,25	1	72,25	8,62	0,0102	A
AC	240,25	1	240,25	28,68	<0,0001	ÇA
AD	9,00	1	9,00	1,07	0,3164	AS
BC	72,25	1	72,25	8,62	0,0102	A
BD	225,00	1	225,00	26,86	0,0001	A
CD	9,00	1	9,00	1,07	0,3164	AS
A^2	629,76	1	629,76	75,17	<0,0001	ÇA
B^2	25,19	1	25,19	3,01	0,1034	AS
C^2	855,05	1	855,05	102,06	<0,0001	ÇA
D^2	744,05	1	744,05	88,81	<0,0001	ÇA
Artık	125,67	15	8,38			
Uyum Eksikliği	82,83	10	8,28	0,9669	0,5515	AS
Saf Hata	42,83	5	8,57			
Toplam Korelasyon	5791,20	29				
	Renk					
Model	4088,08	14	292,01	264,13	<0,0001	ÇA
A-pH	425,04	1	425,04	384,46	<0,0001	ÇA
B-Süre	40,04	1	40,04	36,22	<0,0001	ÇA
C-Akım	1053,37	1	1053,37	952,80	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	408,37	1	408,37	369,38	<0,0001	ÇA
AB	27,56	1	27,56	24,93	0,0002	A
AC	297,56	1	297,56	269,15	<0,0001	ÇA
AD	105,06	1	105,06	95,03	<0,0001	ÇA
BC	189,06	1	189,06	171,01	<0,0001	ÇA
BD	264,06	1	264,06	238,85	<0,0001	ÇA
CD	0,0625	1	0,0625	0,0565	0,8153	AS
A^2	532,53	1	532,53	481,68	<0,0001	ÇA
B^2	0,6696	1	0,6696	0,6057	0,4485	AS
C^2	330,03	1	330,03	298,52	<0,0001	ÇA
D^2	241,74	1	241,74	218,66	<0,0001	ÇA
Artık	16,58	15	1,11			
Uyum Eksikliği	13,75	10	1,37	2,43	0,1700	AS
Saf Hata	2,83	5	0,5667			

Toplam Korelasyon	4104,67	29				
			UV_{254}			
Model	4783,13	14	341,65	45,89	<0,0001	ÇA
A-pH	66,67	1	66,67	8,96	0,0091	A
B-Süre	54,00	1	54,00	7,25	0,0167	A
C-Akım	1176,00	1	1176,00	157,97	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	770,67	1	770,67	103,52	<0,0001	ÇA
AB	81,00	1	81,00	10,88	0,0049	A
AC	240,25	1	240,25	32,27	<0,0001	ÇA
AD	49,00	1	49,00	6,58	0,0215	A
BC	156,25	1	156,25	20,99	0,0004	A
BD	225,00	1	225,00	30,22	<0,0001	ÇA
CD	0,2500	1	0,2500	0,0336	0,8571	AS
A^2	372,96	1	372,96	50,10	<0,0001	ÇA
B^2	8,68	1	8,68	1,17	0,2973	AS
C^2	738,11	1	738,11	99,15	<0,0001	ÇA
D^2	702,96	1	702,96	94,43	<0,0001	ÇA
Artık	111,67	15	7,44			
Uyum Eksikliği	100,17	10	10,02	4,36	0,0590	AS
Saf Hata	11,50	5	2,30			
Toplam Korelasyon	4894,80	29				

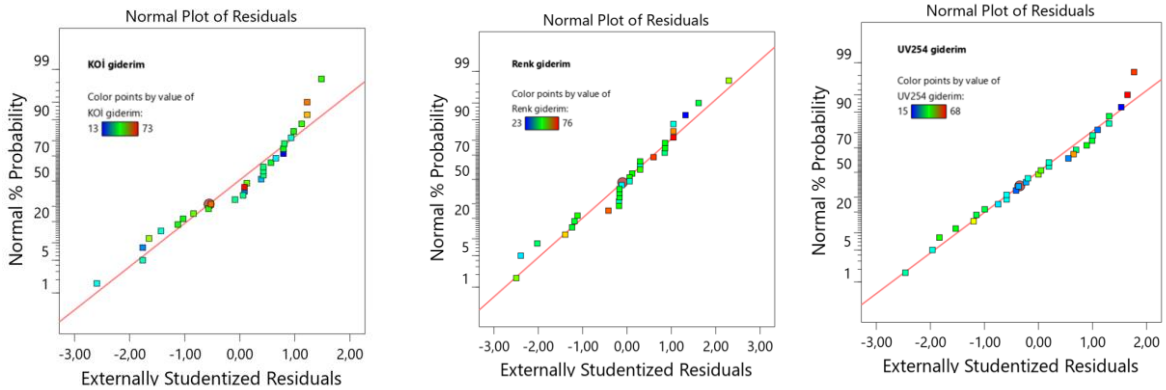
A: Anlamlı, AS: Anlamsız, ÇA: Çok Anlamlı

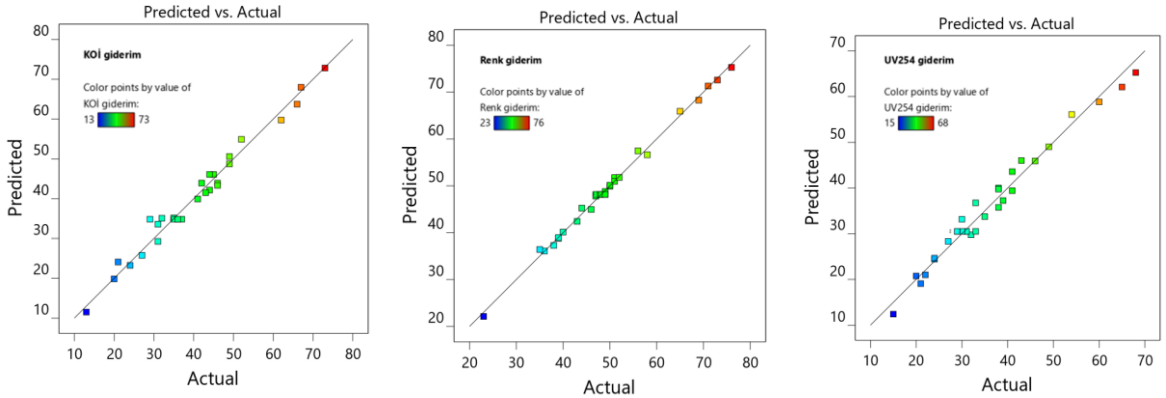
EKO (TiO_2-TiO_2) prosesi ANOVA sonuçları Tablo 4.12' de verilmiştir. EKO prosesi ile KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için elde edilen model F değerler sırasıyla 48,30, 264,13 ve 45,89 olarak bulunmuş olup bu değerler geliştirilen modellerin anlamlı ve bağımsız değişkenler ile cevaplar arasında ideal korelasyon olduğunu göstermektedir [87]. Modellerin anlamlı olduğunun bir diğer kanıtı tüm modeller için elde edilen p değerlerinin 0.05 değerinden düşük olmasıdır. F değerlerinin ilgili *p*-değerleri (p<0,0001) geliştirilen matematiksel modelleri doğrulamaktadır. Aynı zamanda tüm modellerin Kareler Toplamı değerleri de yüksek bulunmuştur. Model uygunluğu test etmek için kullanılan bir diğer parametre tekrar ölçümlerinin baz alındığı model uyumsuzluğu değeridir. Model uygunsuzluğu p değerinin 0.05 değerinden büyük olması istenmektedir [88]. Dört modelin de model uyumsuzluğu p değerleri 0.05 değerinden büyük bulunmuş olup bu değer model uyumsuzluğu anlamlı olmadığını göstermektedir. Tablo 4.12'de verilen ANOVA sonuçlarına göre her bir lineer, kuadratik ve interaktif parametrenin anlamlılık derecesi değerlendirilmektedir. KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için tüm lineer parametreler anlamlıdır. Faktörler anlamlılık bakımından birbirleriyle %95 güven seviyesi F ve p değerleri büyüklüklerine bağlı olarak karşılaştırılmaktadır. Daha yüksek F değeri ve daha düşük p değerine sahip olan ilgili katsayı daha anlamlıdır şeklinde yorum

yapılmaktadır. F değerleri ve ilgili p değerleri göz önüne alınarak KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için en anlamlı lineer parametrenin akım olduğu görülmektedir.



Şekil 4.25: EKO (TiO_2-TiO_2) prosesi pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254}



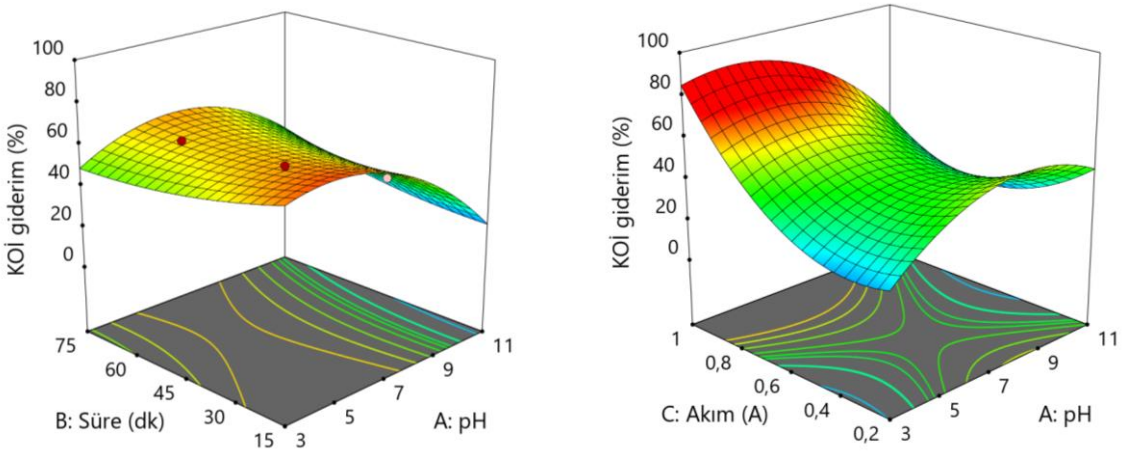


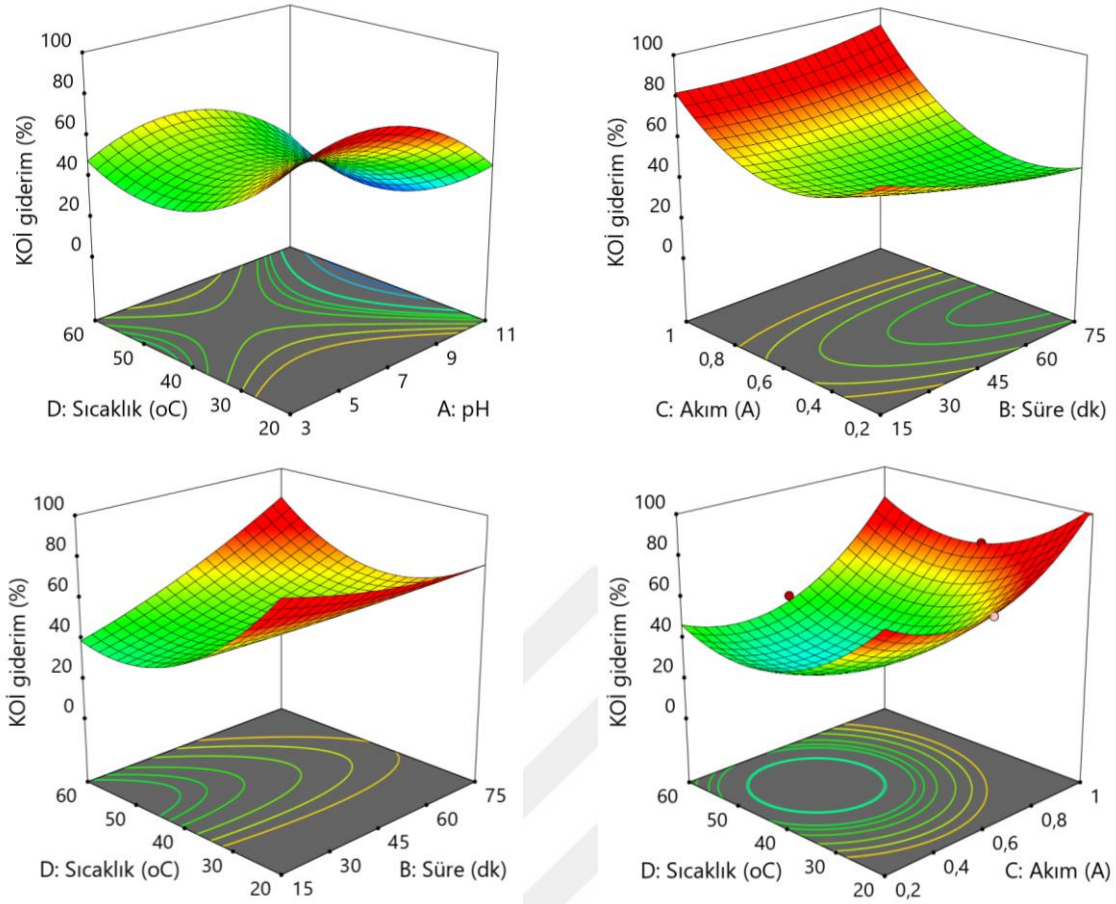
d e f

Şekil 4.26: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254}

Geliştirilen modellerin uygunluğunu doğrulamak ve deneysel-tahmini verilerin arasındaki ilişkiyi analiz etmek için normal olasılık ve pareto grafikleri çizilmiştir. Kalıntı değerlerin normal olasılık grafiği Şekil 4.12 a, b, c 'de verilmiştir. Görüldüğü üzere grafik üzerindeki noktalar lineer bir çizgi oluşturmaktadır ve kalıntılar normal dağlım çizgisini takip etmektedir. Şekil 4.26 d, e, f 'de gerçek ve deneysel değerlerin dağılım grafiği verilmiştir. Tahmini ve gerçek verilerin 45 derecelik doğru etrafında tesadüfi olarak dağılımından görülmektedir ki gerçek ve tahmini değerler arasındaki hata miktarı çok düşüktür. Bu grafikler önerilen modellerin yüksek korelasyon sergilediğini ve EKO prosesi ile KOİ, renk ve UV_{254} gideriminde modellerin tahmin yeteneğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak elde edilen sonuçlar dikkate alınarak geliştirilen modellerin en yüksek KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimlerinin elde edileceği optimal proses şartlarının belirlenmesinde uygulanabilir olduğu söylenebilir [81].

4.3.1.1. Proses değişkenlerinin arıtım verimine etkisi

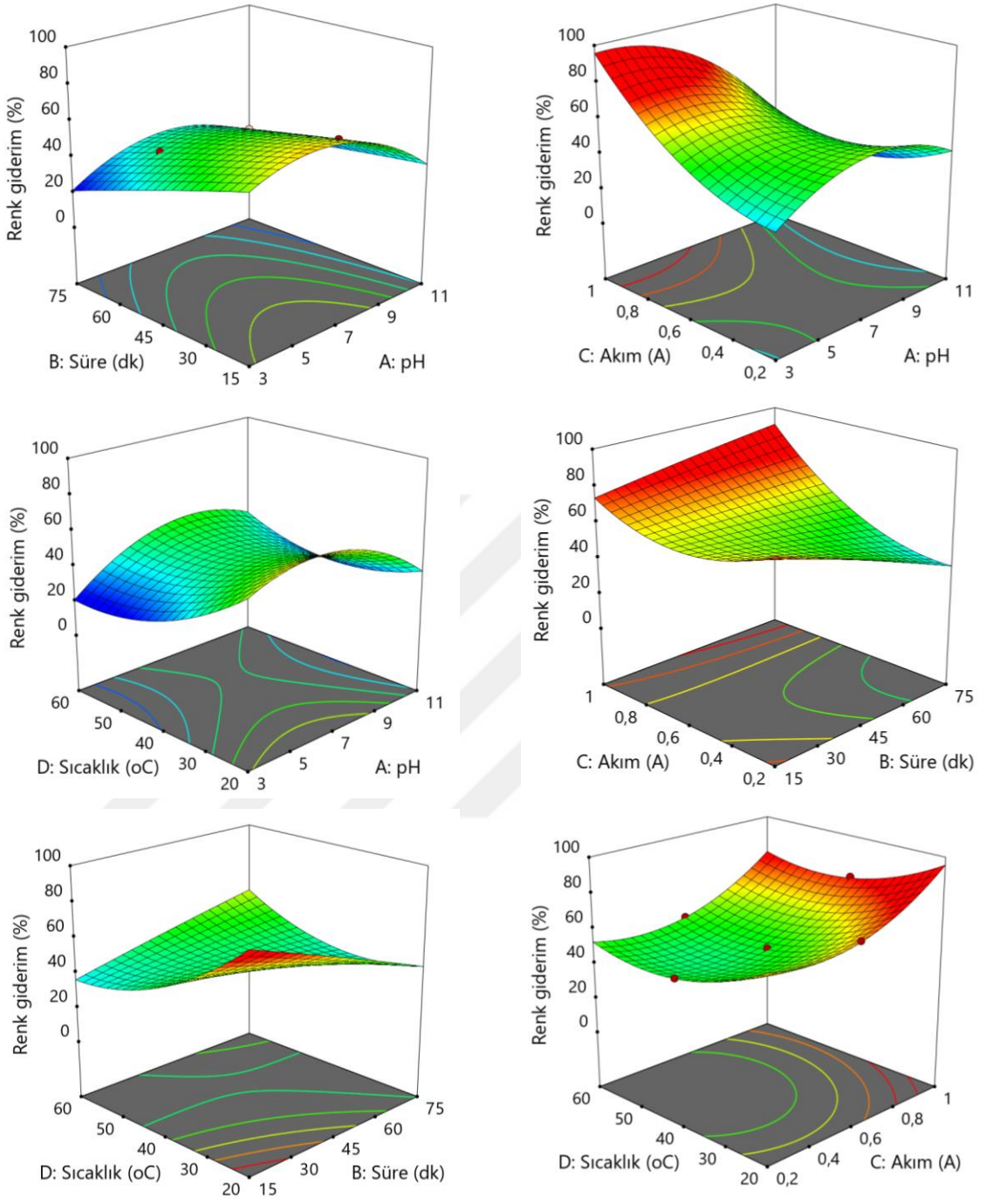




Şekil 4.27: EKO (TiO_2-TiO_2) prosesi KOİ giderim verimi

pH değişkenin süreye bağlı olarak KOİ giderim verimine etkisinin düşük oranlarda olduğu Şekil 4.13a'da görülmektedir. Sürenin 15 dakikadan 75 dakikaya çıkmasıyla KOİ giderim verimini pH 3-7 aralığında eser oranlarda artırmıştır. Ancak pH >8 olması durumunda sürenin artmasının arıtım verimine etkisi olmadığı görülmüştür. pH değeri 5-9 arasında süre arttıkça KOİ gideriminin %50 ile %60 arasında değişebilmektedir. Akımın 0,2A'den 1A'e çıkması pH 3-9 arasında KOİ giderim verimini yaklaşık %20'den %80'e çıkarmaktadır. pH-süre grafiğinden farklı olarak düşük pH değerlerinde (3-5,5) akımdaki artışın etkisi kayda değer ölçüde olmuştur. pH 4-6 aralığında ve akımın 0,6-1A arasında olması durumunda 45 dakika sonunda KOİ giderim oranı %80'e kadar ulaşmaktadır. pH 9-11 aralığında ise akımdaki artışın KOİ giderim verimine etkisi oldukça düşük olup %40-50 sınırında kalmıştır. Düşük akım seviyelerinde (0,2-0,4A) pH 3'te KOİ giderim oranı %10-20 aralığında kalırken, aynı pH değerinde daha yüksek akımlarda (0,9-1 A) KOİ giderimi %70-80 seviyelerine kadar çıkmaktadır. Akımdaki artışla KOİ giderim veriminin artması arıtım üzerinde akımın güçlü bir etkiye sahip olduğu göstermektedir. pH 5-7 aralığında ve sıcaklığın 20°C olması durumunda

KOİ giderim yüzdesinin %60 seviyelerine ulaştığı görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda (20-30°C) KOİ giderim oranı %50-60 seviyesinde olurken, sıcaklığın 40-50°C aralığına çıkmasıyla KOİ giderim oranı %40 seviyelerine düşmesine neden olmaktadır. Sıcaklık artışıyla pH değişiminden bağımsız olarak KOİ giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Sıcaklık 30°C'nin üzerine çıktığında KOİ giderim veriminde önemli bir artış gözlemlenmemektedir. Ancak düşük sıcaklıkta (20ºC) KOİ giderim verimi pH değişiminde daha fazla etkilenmiştir. Grafik daha detaylı incelendiğinde pH 6,5'te giderim veriminin yaklaşık %70 olduğu görülmektedir. Akımın yükselmesi KOİ giderim verimini artırırken sürenin artışı da verimin artmasında etkili olmuştur. 0,2A-0,6A akım aralığında sürenin artması arıtım verimini kayda değer ölçüde değiştirmemiştir. Ancak akımın artması süre değişkeninin etkisine bakılmaksızın KOİ giderim oranını belirgin bir Şekilde yükseltmektedir. 1A akımda 75 dakika sonunda KOİ giderim verimi yaklaşık %90'a ulaşmıştır. Süre-sıcaklık grafiğinde 20ºC sıcaklıkta giderim verimi yüksek olurken sıcaklık arttıkça arıtım veriminde düşüş meydana gelmiştir. 60ºC 'de proses süresinin artışı arıtım verimini yaklaşık %30'dan %60'a çıkarmıştır. 20ºC'de ise sürenin artışı giderim verimi önemli ölçüde etkilememiş olup verim yaklaşık %70 civarında olmuştur. Sıcaklık 40-60°C ve süre 60-75 dakika arasında olduğunda KOİ giderim yüzdesinin %60-70 seviyelerine ulaştığı görülmektedir. Düşük sıcaklık ve kısa sürede (örneğin, 20°C ve 15 dakika), KOİ giderimi %80-90 aralığında olmaktadır. Akımın artması sıcaklıktan bağımsız olarak KOİ giderim verimini artırmaktadır. Ancak düşük sıcaklıkta akımdaki değişiklikler arıtım veriminin artışında daha etkili olmuştur. Yüksek sıcaklık değerinde akımla birlikte arıtım verimi artmış olmasına rağmen düşük sıcaklıktaki verimle eşit değerlerde olmamıştır. Sıcaklık 20-30°C ve akım 0,6-1A arasında olduğunda KOİ giderim oranının %70-80'e ulaştığı görülmektedir. Ancak, sıcaklık 50°C'deyken akımın 0,2'Aden 1A'e çıkmasıyla KOİ giderimi yaklaşık %80 oranına kadar çıkmaktadır. 20 ºC'de 1A akımla yaklaşık %99 giderim verimi elde edilmiştir.

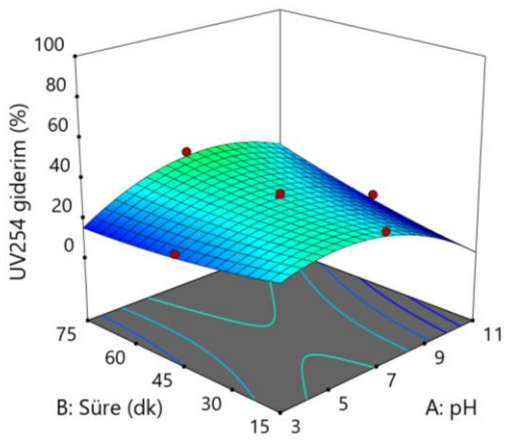


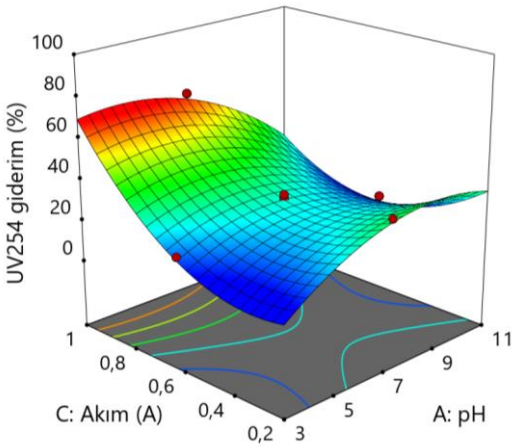
Şekil 4.28: EKO (TiO_2-TiO_2) prosesi renk giderim verimi

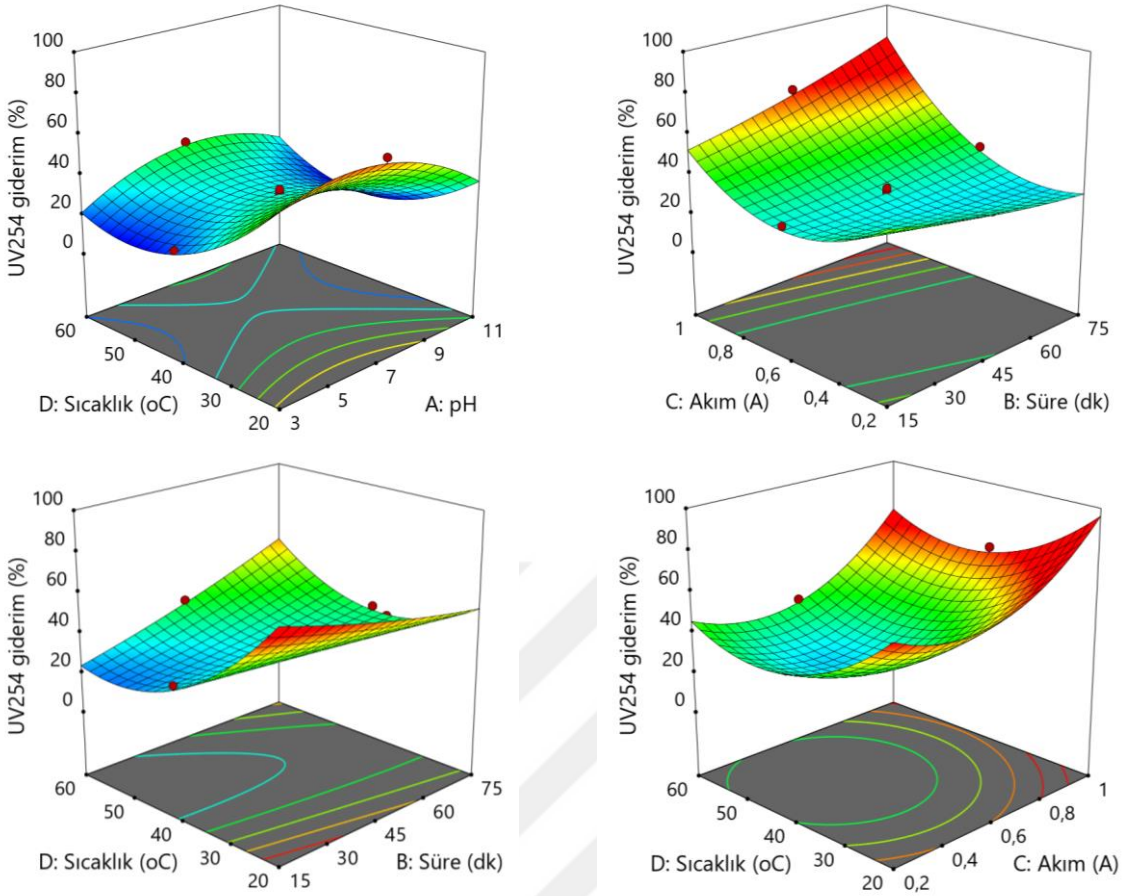
0,6A akım ve 45 dakikada pH ve süre değişkenlerine bağlı olarak renk giderim verimlerinde önemli ölçüde değişiklik olmamıştır. Ancak buna rağmen pH'ın 11'e yükselmesi renk giderim verimini düşürmektedir. pH değeri 3-11 aralığında ve süre 15-75 dakika arasında değiştiğinde renk giderim verimleri %20-%60 arasında değişmektedir. pH değerinin arttığı durumlarda renk gideriminde hafif bir azalma görülmesine rağmen süre arttıkça renk giderim verimlerinde düşük miktarda artış meydana gelmektedir. Akımın artması renk giderim verimini

pH 3-7 aralığında kayda değer seviyelerde artırmıştır. Fakat yüksek pH değerlerinde akımın 0,2A'den 1A'a çıkması renk giderim verimini etkili ölçüde değiştirmemiştir. Bunlara ek olarak pH 5 civarında akımın 0,2'den 1A çıkması arıtım verimini %30'dan %95'e çıkarmıştır. 20^{o}C sıcaklık 45 dakika sonunda renk giderim verimi için en iyi pH değerlerinin 3-6 arasında olduğu görülmektedir. Bütün pH değerlerinde sıcaklık değişimi arıtım verimini benzer Şekilde etkilemiştir. Örneğin pH 5'te sıcaklığın artması renk giderim verimini düşürürken pH 11'de arıtım verimine önemli bir etkisi olmamıştır. Sıcaklıktan bağımsız olarak pH'ın yükselmesi renk giderim verimini düşüren bir etken olmuştur. pH 5-9 aralığında sıcaklığın 20-60 ^{o}C arasındaki renk giderim yüzdesi %20-60'tır. Bu durumda sıcaklığın 40^{o}C'den 60^{o}C'ye çıkması renk giderimi üzerinde olumlu bir etki yaratmaktadır. Akımın yükselmesiyle reaksiyon için gereken sürenin artması renk giderim verimini artırmaktadır. Sürenin kısa olması durumunda akımın 0,2'den 1A'e çıkması verimi önemli ölçüde değiştirmemiş olmasına rağmen 75 dakikada akımın artması renk giderim verimini yaklaşık olarak %45'ten %90 'a çıkarmıştır.

Düşük sıcaklık olarak 20^{o}C 'de süredeki artışa rağmen renk giderim veriminin artmadığı görülmektedir. Sıcaklık 20°C ve süre 15 dakika olduğunda pH 7 ve akım 0,6A olması durumunda renk giderim yüzdesi yaklaşık %70 seviyesine ulaşmaktadır. Fakat sıcaklığın çok yüksek değerlerde olması renk giderimini azalabilmektedir. Akım-sıcaklık değişkenleri birlikte incelendiğinde akımın yükselmesi bütün sıcaklık değerlerinde renk giderim verimini artırmıştır. Düşük sıcaklıkta akımdaki artış arıtım verimine etkisi daha yüksek olmuştur. 20 ^{o}C'de 1A akımda renk giderim verimi>%90 olmuştur. 50°C'de akım 0,6 A'den 1A'e kadar yükseldiğinde renk giderimi %70'in üzerine çıkmaktadır.







Şekil 4.29: EKO (TiO_2-TiO_2) prosesi UV_{254} giderim verimi

KOİ ve renk giderim verimlerinde olduğu gibi UV_{254} giderim veriminde de süreye bağlı olmaksızın pH 5-7 arasında diğer pH değerlerine kıyasla daha yüksek UV_{254} giderim verimi elde edilmiştir. Yüksek pH değerlerinde ise sürenin artması arıtım verimini artırmamıştır. pH'ın özellikle düşük veya nötr seviyelerde olduğunda UV_{254} giderimi üzerinde daha olumlu bir etki yarattığı anlaşılmakta olup pH 7'de 75 dakika sonunda 0,6A akımda giderim verimi yaklaşık %43 olmuştur. Sürenin artmasıyla birlikte UV_{254} giderimi de artış göstermektedir. pH-akım grafiğinde yüksek pH değerinde akımın artması UV_{254} giderim verimini az ölçüde artırmış olmasına rağmen pH 5 civarında akımın 0,2A'den 1A'e çıkması verimi %20'den %70'e çıkartmıştır (Şekil 4.29b). 0,2A'de pH değişimine göre arıtım verimi çok değişmemiş olmasına rağmen pH 11'de yaklaşık %40 giderim verimi elde edilmiştir. Buna rağmen 1A'de pH'ın 3'ten 11'e yükselmesi arıtım verimini %70'ten %30'a düşürmüştür. pH-sıcaklık grafiğinde düşük sıcaklıkta pH'ın 3'ten 7'e çıkması arıtım verimini artırırken pH 7'den 11'e çıkması durumunda arıtım verimini azaltmıştır. 20°C'de pH 6,5 civarında UV_{254} giderim verimi %65 olurken 40°C'de aynı pH değerinde arıtım verimi %30 olmuştur. 50°C ve pH 7 seviyelerinde UV_{254}

giderimi %50'nin üzerine çıkmaktadır. Sıcaklığın 60ºC ye ulaşmasıyla arıtım verimi az miktarda artış göstermiş ve %40 olmuştur. Yüksek sıcaklık ve nötr pH koşullarında UV_{254} giderim yüzdesi %60 seviyelerine çıkabilmektedir. Akımın 0,2A'den 1A'e yükselmesiyle ve 75 dakika sonunda UV_{254} giderim yüzdesinin %70-80 seviyelerine ulaştığı görülmektedir. 0,2A akımda sürenin 75 dakikaya kadar uzaması ise arıtım verimini büyük ölçüde değiştirmemiştir. Akımın UV_{254} giderimi üzerinde kritik bir etkiye sahiptir. Süre sıcaklık grafiğinde 60ºC de süredeki artış UV_{254} giderim verimini artırmış olmasına rağmen 20ºC de süredeki artış giderim verimine etkisi olmamıştır. Yüksek sıcaklıkta sürenin 15 dakikadan 75 dakikaya uzaması arıtım verimini yaklaşık %20'den %60'a çıkarmıştır. Sıcaklık 40°C-60°C aralığında ve süre 45-75 dakika arasında olduğunda, UV_{254} gideriminin %50 seviyelerine çıktığı görülmektedir. Sıcaklıktan bağımsız olarak akımın yükselmesi arıtım verimini artıran bir etken olmuştur. 20ºC'de akımdaki artış UV_{254} giderim verimini %60'tan %85'e çıkarmıştır. Buna benzer Şekilde 60ºC sıcaklıkta da verim %40'tan %65'e yükselmiştir.

4.3.2. Ag/ TiO_2- TiO_2 Kaplamalı Elektrot Çifti

Çalışma kapsamında yenilikçi elektrot olarak Ag/ TiO_2 kaplı elektrot kullanılmıştır. İlaç endüstrisi atıksuyunun arıtımında Ag içeren elektrot kullanılarak elektro katalitik arıtım çalışmaları sayısı sınırlıdır. Bu nedenle paslanmaz çelik üzerine kaplama çalışması yapılmıştır. Bu başlık altında anot olarak Ag/ TiO_2 kaplı elektrot ve katot olarak sadece TiO_2 kaplı elektrot kullanılmış olup KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri Tablo 4.13'te verilmiştir.

Tablo 4.13: EKO *(*Ag/ TiO_2- TiO_2*)* prosesi için dört faktörlü beş seviyeli deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar

	A: pH	**B: Süre**	**C: Akım**	**D: Sıcaklık**	**KOİ, %**		**Renk, %**		**UV_{254}, %**	
Set	-	dk	A	ºC	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini
1	7	45	0,6	60	51,93	53,96	63,12	63,12	50,91	52,94
2	11	45	0,6	40	13,25	14,27	15,28	16,30	18,34	20,38
3	7	45	0,6	20	80,56	82,60	84,64	88,72	77,50	81,58
4	9	60	0,4	50	32,66	32,66	41,84	45,92	35,72	37,76
5	5	60	0,4	30	36,77	37,79	41,87	43,92	39,83	38,81
6	7	45	0,6	40	43,95	42,93	50,08	52,13	54,17	51,10
7	5	60	0,8	50	56,26	60,35	69,56	72,62	60,35	63,42
8	9	60	0,8	30	58,35	60,40	64,49	67,56	61,42	63,47
9	5	60	0,4	50	25,61	25,61	33,81	31,76	27,66	24,59
10	7	45	0,6	40	41,01	43,06	51,26	52,29	51,26	51,26
11	9	30	0,8	50	31,81	30,78	35,91	35,91	34,89	34,89
12	9	30	0,8	30	45,18	46,21	53,39	49,29	50,31	49,29
13	9	30	0,4	30	39,05	34,94	42,13	40,08	46,24	42,13
14	7	45	0,6	40	44,22	43,19	55,53	52,45	51,42	51,42
15	5	60	0,8	30	78,22	76,16	87,48	84,39	82,34	80,28

16	7	45	0,2	40	25,75	26,78	29,87	32,96	32,96	32,96
17	9	60	0,4	30	42,26	40,20	57,72	54,63	45,35	42,26
18	5	30	0,4	50	19,60	17,54	20,63	18,57	25,79	21,66
19	7	45	0,6	40	44,39	43,36	52,65	52,65	48,52	51,62
20	7	75	0,6	40	45,46	44,42	63,02	58,89	47,52	46,49
21	5	30	0,8	50	43,42	41,36	58,93	55,83	49,63	47,56
22	5	30	0,4	30	39,32	35,18	41,39	37,25	47,60	45,53
23	9	60	0,8	50	50,74	50,74	63,17	61,09	60,06	57,99
24	5	30	0,8	30	64,25	64,25	76,69	73,58	76,69	73,58
25	7	45	0,6	40	43,56	43,56	51,85	52,89	49,78	51,85
26	3	45	0,6	40	20,76	23,87	22,83	25,95	25,95	30,10
27	7	45	1	40	75,82	72,71	84,13	85,17	82,05	81,02
28	7	15	0,6	40	20,79	20,79	27,03	27,03	22,87	30,14
29	9	30	0,4	50	24,97	22,89	29,13	26,01	32,25	29,13
30	7	45	0,6	40	42,68	43,72	51,01	53,09	53,09	52,05

Tablo 4.14: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller

KOİ giderimi, %	42-2,33333A + 5,66667B + 11C -6,91667D + 0,375AB-4,125AC + 1,375AD + 2,375BC + 1,375BD-0,875CD -5,91667A^2 -2,66667B^2 + 1,58333C^2 + 6,20833D^2
Renk giderimi, %	50,5-2,29167A + 7,79167B + 12,4583C-6,29167D + 1,8125AB -6,5625AC + 0,9375AD + 1,0625BC + 1,5625BD + 0,1875CD-7,44792A^2+ -2,19792B^2 + 1,67708C^2 + 6,05208D^2
UV_{254} giderim, %	49,8333-2,33333A + 4,08333B + 11,5C -7,16667D + 1,625AB-4,875AC + 2,5AD + 3,375BC + 2BD -0,5CD-6,35417A^2 -3,22917 B^2+ 1,39583C^2 + 4,02083D^2

Ag/ TiO_2- TiO_2 kaplı elektrotlarla yapılan elektro katalitik oksidasyon çalışmasında KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için yapılan modellerin istatistiksel sonuçları Tablo 4.15'te verilmiştir. İyi tahmin yeteneğine sahip bir modelin R^2 değerinin 1'e yakın olması istenmekte olup sırasıyla parametrelerin R^2 değerleri %99,15, %98,35 ve %97,53'tür. Model uygunluğu için R^2 ve A-R^2 değerleri arasında farkın yüksek olması istenmemektedir. Parametrelerin A-R^2 değerleri sırasıyla %98,35, %96,82 ve %95,22'tir ve bütün parametrelerin R^2 değerlerine oldukça yakındır. R^2 ve A-R^2 değerleri arasındaki farkın az olması modelin tahmin yeteneğinin yüksek olduğunun göstergesidir.

Tablo 4.15: EKO (Ag/ TiO_2- TiO_2) prosesi için kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları

	KOİ	**Renk**	**UV_{254}**
R^2	0,9915	0,9835	0,9753
Ayarlanmış R^2	0,9835	0,9682	0,9522
Tahmini R^2	0,9553	0,9127	0,8701
AP	44,5842	30,2464	23,7700
C.V. %	5,12	6,76	7,73

CV değerlerinin <%10 olması modelin tekrarlanabilirliğini göstermekte ve KOİ, renk ve UV_{254} parametreleri için CV değerleri sırasıyla %5,12, %6,76, %7,73'tür. AP değeri ise geliştirilen modellerin doğruluğunu ispatlamaktadır ve değerinin 4'ten büyük olması istenmektedir. KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri için AP değerleri bu durumu karşılamaktadır.

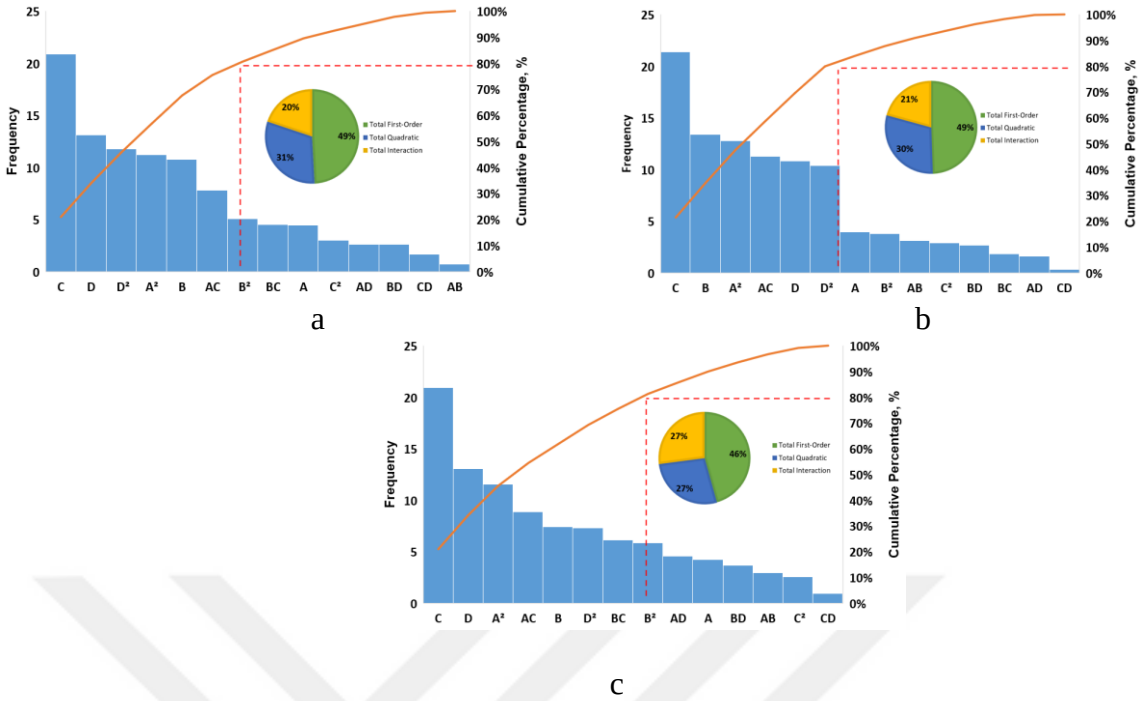
Tablo 4.16: EKO (Ag/ TiO_2- TiO_2) prosesi ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları

	Kareler Toplamı	**Df**	**Kareler Ortalaması**	**F-değeri**	**P değeri**	**Yorum**
			KOİ			
Model	7881,72	14	562,98	124,64	<0,0001	ÇA
A-pH	108,38	1	108,38	23,99	0,0002	A
B-Süre	610,04	1	610,04	135,06	<0,0001	ÇA
C-Akım	2795,04	1	2795,04	618,83	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	1218,38	1	1218,38	269,75	<0,0001	ÇA
AB	7,56	1	7,56	1,67	0,2152	AS
AC	315,06	1	315,06	69,76	<0,0001	ÇA
AD	45,56	1	45,56	10,09	0,0063	A
BC	115,56	1	115,56	25,59	0,0001	A
BD	18,06	1	18,06	4,00	0,0640	AS
CD	5,06	1	5,06	1,12	0,3065	AS
A^2	1046,57	1	1046,57	231,71	<0,0001	ÇA
B^2	145,36	1	145,36	32,18	<0,0001	ÇA
C^2	104,07	1	104,07	23,04	0,0002	A
D^2	970,36	1	970,36	214,84	<0,0001	ÇA
Artık	67,75	15	4,52			
Uyum Eksikliği	59,75	10	5,98	3,73	0,0794	AS
Saf Hata	8,00	5	1,60			
Toplam Korelasyon	7949,47	29				
			Renk			
Model	9921,28	14	708,66	64,00	<0,0001	ÇA
A-pH	126,04	1	126,04	11,38	0,0042	A
B-Süre	1218,38	1	1218,38	110,04	<0,0001	ÇA
C-Akım	3725,04	1	3725,04	336,43	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	950,04	1	950,04	85,80	<0,0001	ÇA
AB	52,56	1	52,56	4,75	0,0457	A
AC	689,06	1	689,06	62,23	<0,0001	ÇA
AD	14,06	1	14,06	1,27	0,2775	AS
BC	18,06	1	18,06	1,63	0,2209	AS
BD	39,06	1	39,06	3,53	0,0799	AS
CD	0,5625	1	0,5625	0,0508	0,8247	AS
A^2	1590,36	1	1590,36	143,64	<0,0001	ÇA
B^2	51,07	1	51,07	4,61	0,0485	A
C^2	62,57	1	62,57	5,65	0,0312	A
D^2	950,07	1	950,07	85,81	<0,0001	ÇA
Artık	166,08	15	11,07			
Uyum Eksikliği	148,58	10	14,86	4,25	0,0621	AS

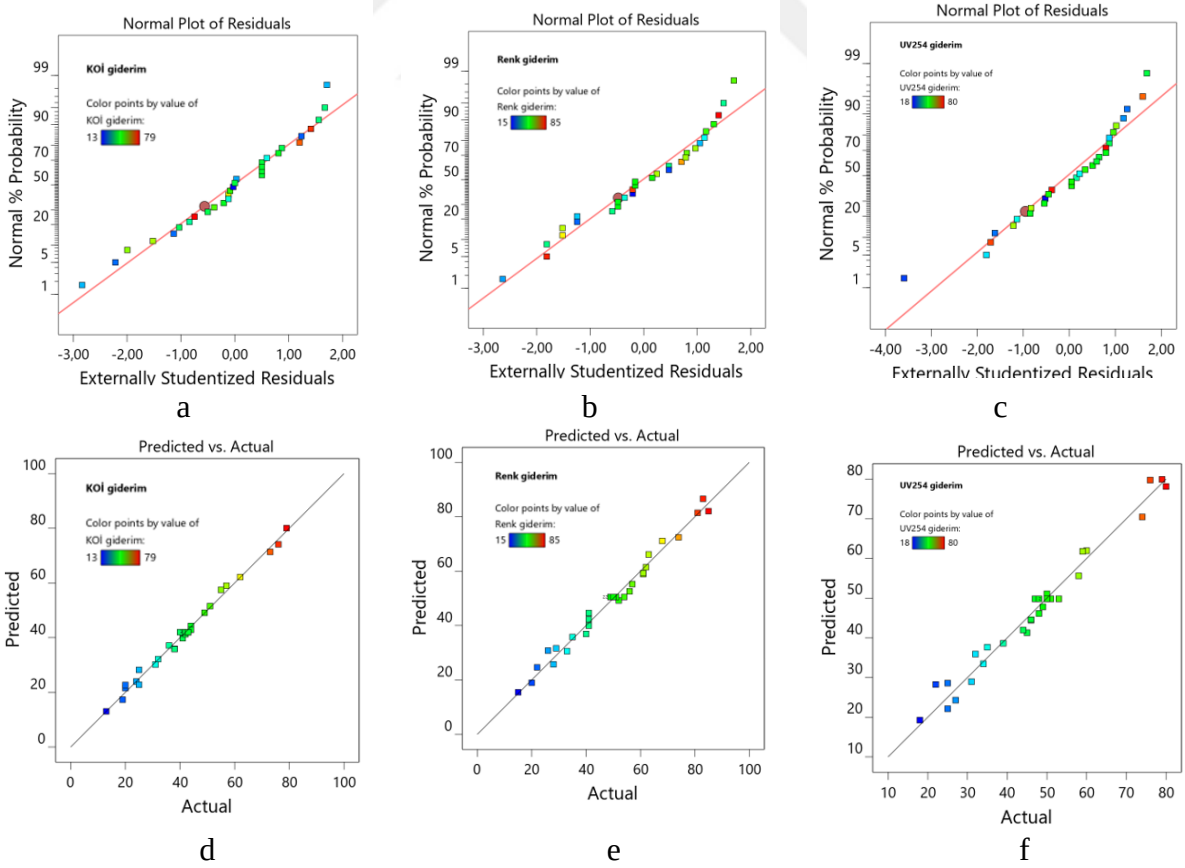
Saf Hata	17,50	5	3,50			
Toplam Korelasyon	10087,37	29				
			UV_{254}			
Model	7710,88	14	550,78	42,28	<0,0001	ÇA
A-pH	130,67	1	130,67	10,03	0,0064	A
B-Süre	400,17	1	400,17	30,72	<0,0001	ÇA
C-Akım	2904,00	1	2904,00	222,91	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	1232,67	1	1232,67	94,62	<0,0001	ÇA
AB	42,25	1	42,25	3,24	0,0919	A
AC	380,25	1	380,25	29,19	<0,0001	ÇA
AD	100,00	1	100,00	7,68	0,0143	AS
BC	182,25	1	182,25	13,99	0,0020	AS
BD	64,00	1	64,00	4,91	0,0425	AS
CD	4,00	1	4,00	0,3070	0,5877	AS
A^2	1151,44	1	1151,44	88,38	<0,0001	ÇA
B^2	308,58	1	308,58	23,69	0,0002	A
C^2	112,01	1	112,01	8,60	0,0103	A
D^2	416,30	1	416,30	31,95	<0,0001	ÇA
Artık	195,42	15	13,03			
Uyum Eksikliği	172,58	10	17,26	3,78	0,0776	AS
Saf Hata	22,83	5	4,57			
Toplam Korelasyon	7906,30	29				

A: Anlamlı, AS: Anlamsız, ÇA: Çok Anlamlı

EKO (Ag/ TiO_2- TiO_2) prosesi için çalışmada kullanılan her bir parametrenin ANOVA sonuçları Tablo 4.16' da verilmiştir. KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için elde edilen model F değerler sırasıyla 124,64, 64,00 ve 42,28 olarak bulunmuştur ve bu değerler geliştirilen modellerin anlamlı olduğunu ve bağımsız değişkenlerle cevaplar arasında ideal korelasyon olduğunu göstermektedir. Ayrıca tüm parametreler için elde edilen p değerlerinin 0.05 değerinden düşük olması modellerin anlamlı olduğunun kanıtıdır. Kareler Toplamı değerleri parametreler için incelendiğinde sırasıyla 7881,72, 9921,28 ve 7710,88 olup yüksek olduğu Tablo 4.16'da görülmektedir. Uyum eksikliği değeri 0,05'ten büyük olup bu değer model uyumsuzluğunun anlamlı olmadığını göstermektedir. ANOVA sonuçlarına göre her bir değişken için lineer, kuadratik ve interaktif parametrenin anlamlılık derecesi değerlendirilmektedir. KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için tüm lineer parametreler anlamlı olup en anlamlı lineer parametrenin akım olduğu görülmektedir.



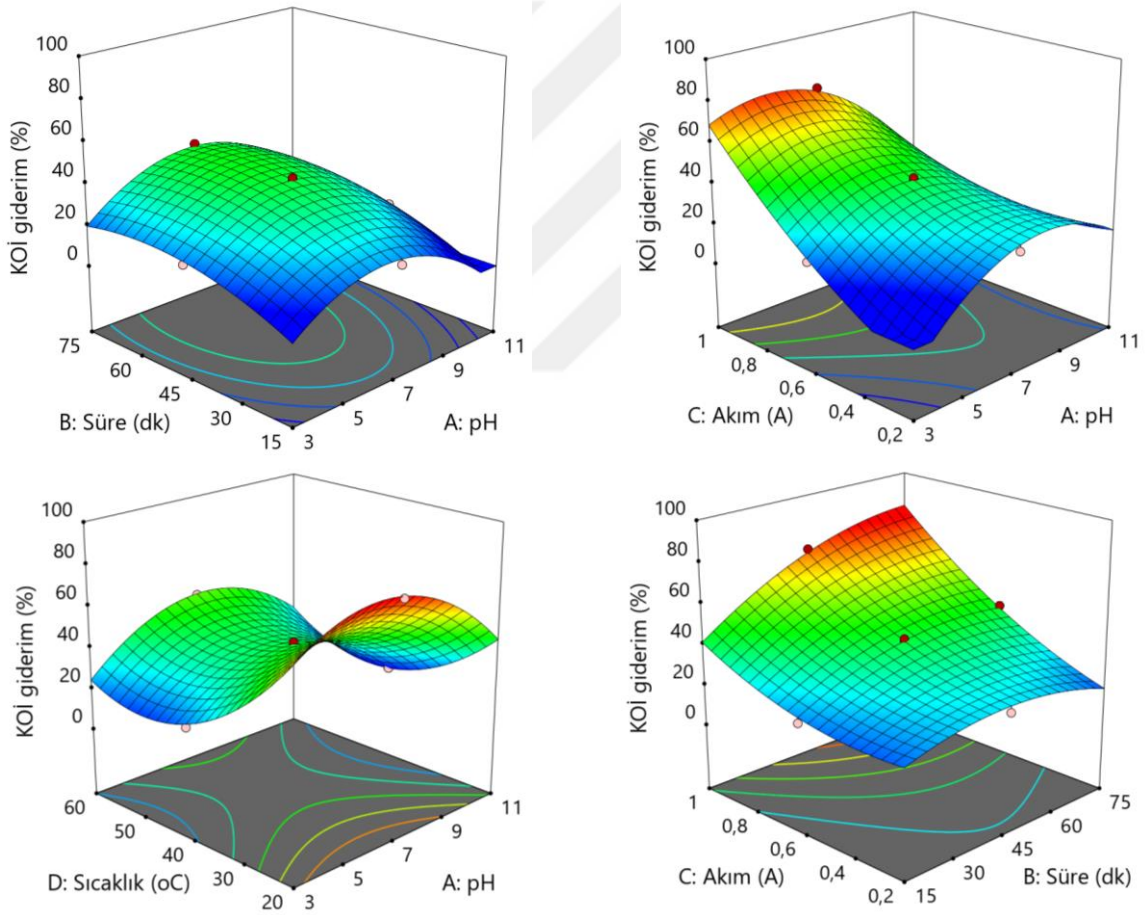
Şekil 4.30: EKO (Ag/ TiO_2- TiO_2) prosesi Pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254}

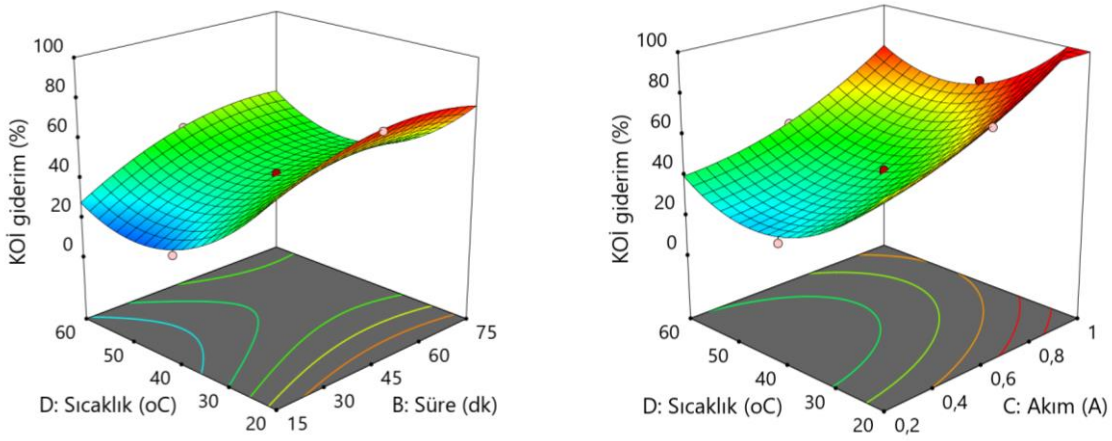


Şekil 4:31: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254}

Deneysel-tahmini verilerin arasındaki ilişkiyi ve geliştirilen modellerin uygunluğunu doğrulamak için normal olasılık ve pareto grafikleri çizilmiştir. Kalıntı değerlerin normal olasılık grafiği Şekil 4:17 a, b, c'de verilmiştir. Grafiklerin üzerindeki noktalar lineer bir çizgi oluşturmaktadır ve kalıntılar normal dağlım çizgisini takip etmektedir. Şekil 4:31 d, e, f'de gerçek ve deneysel değerlerin dağılım grafiği verilmiştir. Deneysel ve tahmini verilerin 45 derecelik doğru etrafında tesadüfi olarak dağılımından değerler arasındaki hata miktarının çok düşük olduğu görülmektedir. Bu grafikler önerilen modellerin yüksek korelasyon sergilediğini ve KOİ, renk ve UV_{254} gideriminde modellerin tahmin yeteneğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

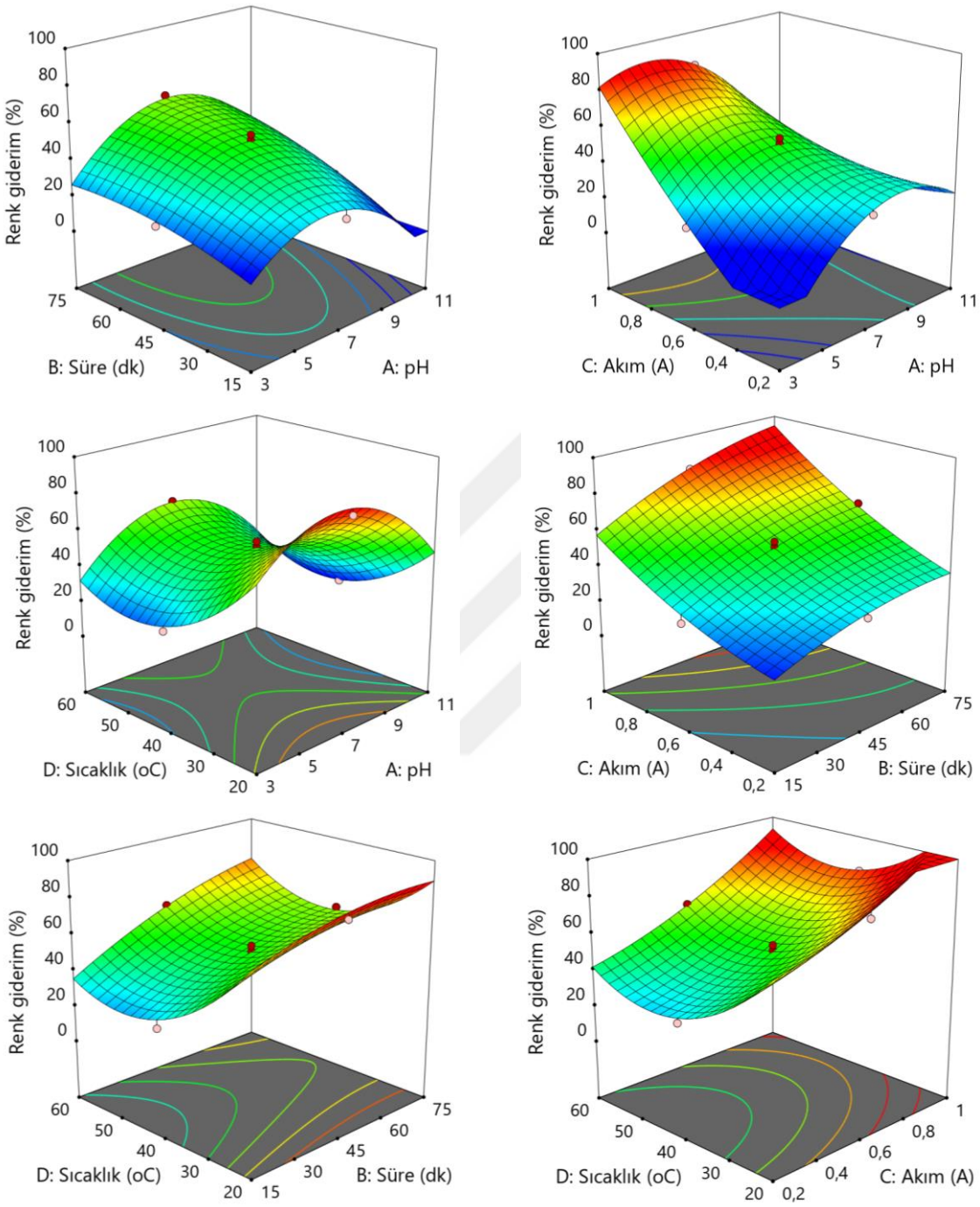
4.3.2.1. Proses değişkenlerinin arıtım verimine etkisi





Şekil 4.32: EKO (Ag/ TiO_2- TiO_2) prosesi KOİ giderim verimi

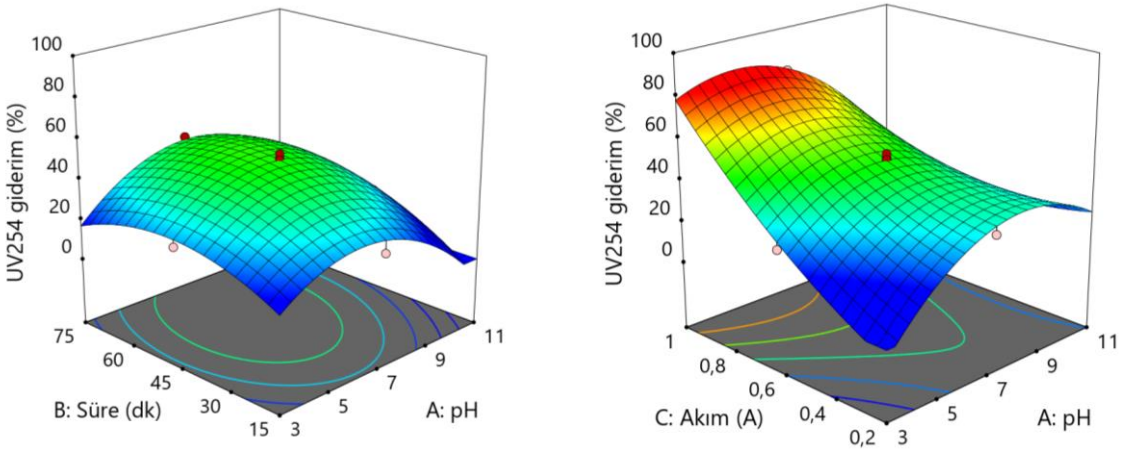
pH -süre grafiğinde 11 seviyesinde yapılan deneylerde KOİ giderim verimi>%5 olduğu görülmektedir. pH 5-7 aralığında ise giderim veriminin %50'ye kadar ulaşmaktadır. Ayrıca, pH 7'de sürenin 15 dakikadan 75 dakikaya çıkmasıyla giderim verimi %10'dan %45'e yükselmiştir. pH'ın arıtıma etkisi incelendiğinde nötr değerlere yakın olduğu koşullarda daha verimli bir arıtım sağlanabildiği görülmektedir. pH-akım grafiğinde, akımın 0,2A'den 1A'e yükselmesiyle KOİ giderim verimini önemli ölçüde artırdığı görülmüştür. Özellikle, pH kapsamında incelendiğinde 5-7 aralığında akımın 0,2A'den 1A'e yükseltilmesi, verimi %10'dan %74'e çıkarmıştır. Buna karşın pH 11'de akım artışı, giderim veriminde düşük bir artış sağlamıştır. Düşük akım değeri olan 0,2A seviyesindeki deneylerde, pH 3'te KOİ giderimi sağlanmazken, pH 3 seviyesinde akımın artması, arıtım verimini %70 seviyelerine kadar çıkarmıştır. Akım bazında incelendiğinde ise 0,2A'de pH 8-9 aralığında %35 KOİ giderimi elde edilmiştir. Sıcaklık ve pH grafiğinde, sıcaklık artışının KOİ giderim verimini düşürdüğü gözlenmiştir. Tüm sıcaklık değerlerinde pH değişimine bağlı olarak KOİ giderim verimleri farklılık göstermiştir. Örneğin, pH 6,5'te ve 20°C ortam şartlarında KOİ giderim verimi %82'ye ulaşmıştır. Süre-akım grafiğinde, süre artışının arıtım verimine olan etkisinin akım değerlerine bağlı olduğu görülmüştür; düşük akım seviyelerinde reaksiyon süresinin artması arıtım verimini nispeten artırırken, yüksek akım değerlerinde arıtım verimi %80'e ulaşmıştır. Süre-sıcaklık grafiğinde, sürenin artması KOİ giderim verimini artırırken, sıcaklık artışının giderim verimini düşürdüğü gözlenmiştir. 20°C'de süre artışı ile arıtım verimi %60'tan %80'e ulaşmıştır. Akım-sıcaklık grafiği incelendiğinde, akımın yükselmesinin diğer grafiklerde olduğu gibi KOİ giderim verimini artırdığı gözlenmiştir. Özellikle 20°C sıcaklıkta, 1A akımda arıtım veriminin %99'un üzerine çıktığı tespit edilmiştir ve bu durum diğer sıcaklık değerlerinde de benzer sonuçlar doğurmuştur.

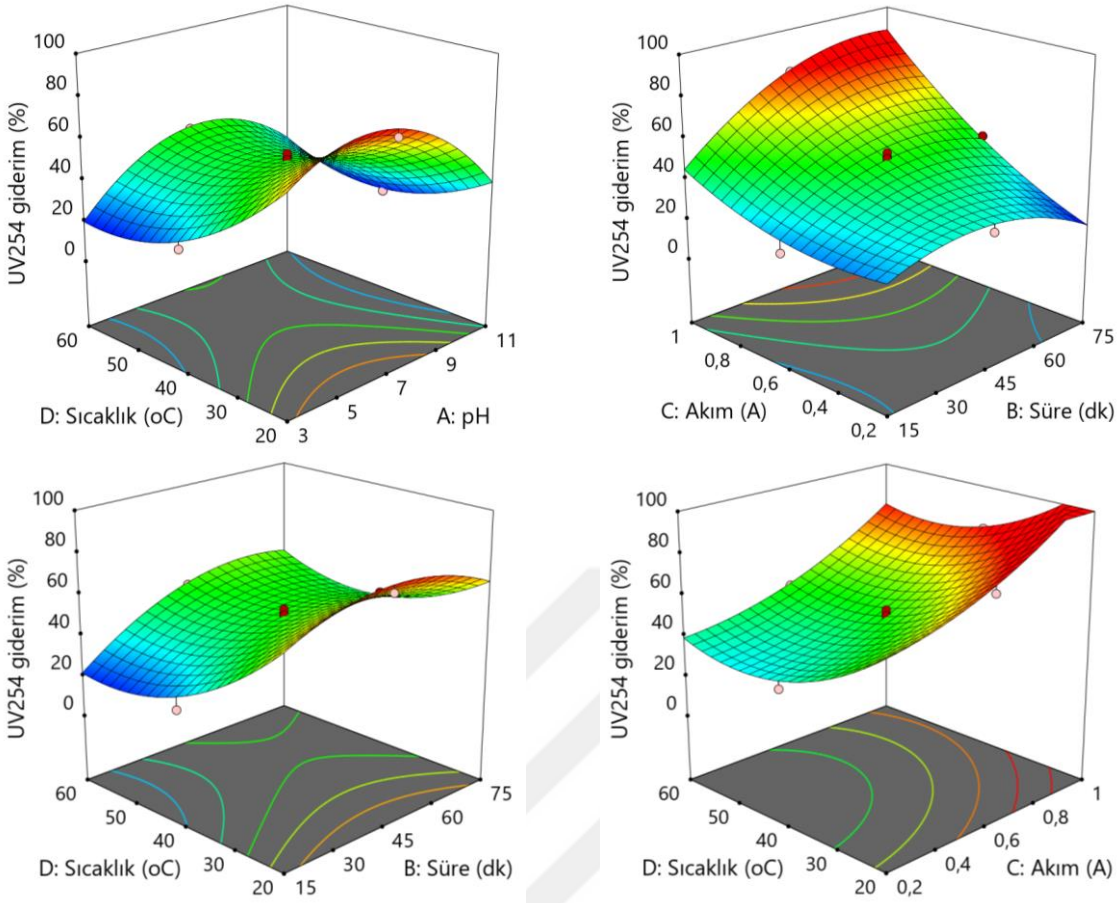


Şekil 4.33: EKO (Ag/ TiO_2- TiO_2) prosesi renk giderim verimi

pH-süre grafiği incelendiğinde, bu grafiğin KOİ giderim verimine benzer bir davranış sergilediği görülmektedir. pH 11 ve pH 3 değerlerinde KOİ giderimi gerçekleşmediği gibi renk giderimi de sağlanamamıştır. Ancak, pH 6'da renk giderim verimi KOİ giderimine göre biraz daha fazla olmuş ve yaklaşık %58 verim elde edilmiştir. Aynı Şekilde, pH-akım grafiğinde düşük akım değerinde (0,2A) ve pH 3'te renk giderimi sağlanamamışken, pH 6'da akımın

artması renk giderim verimini %20'den %90'a yükseltmiştir. Bu durum, pH 11'de farklı bir etki göstermiş; akımın artması renk giderimini artırmamış ve renk giderim verimi %20 ile sınırlı kalmıştır. Bu bulgular, pH 6 gibi nötr değerlere yakın seviyelerde akımın arıtım verimini artırmada etkili olduğunu göstermektedir. pH ve sıcaklık grafiği incelendiğinde, bu grafiğin KOİ giderim grafiğine benzer bir yapıda olduğu ve sıcaklıktan bağımsız olarak nötr pH değerlerinde arıtım veriminin yüksek olduğu görülmüştür. Sıcaklık artışının renk giderim verimine etkisi düşük seviyede kalmış; özellikle nötr pH değerlerinde yüksek verim elde edilmiştir. Örneğin 20ºC'de pH 7 civarında renk giderim verimi %75'e ulaşmıştır. Süre-akım grafiği incelendiğinde grafiğin lineer bir yapı sergilediği görülmektedir; bu, süre ve akım değişkenleri arasında lineer bir ilişkinin olduğunu ve her iki parametrenin de artışının renk giderim verimini önemli ölçüde artırdığını göstermektedir. 1A akımla 75 dakika sonunda %95 renk giderim verimi elde edilmiştir. Süre-sıcaklık grafiğinde ise her sıcaklık seviyesinde süre artışının renk giderimini artırdığı gözlenmiştir; özellikle 20°C'de süredeki artış, arıtım verimini yaklaşık %82 seviyesine kadar yükseltmiştir. Akım-sıcaklık grafiği incelendiğinde, diğer akımla ilgili grafiklerde olduğu gibi, akımın yükselmesinin arıtım verimini artırdığı gözlemlenmiştir. Ancak, renk giderimi açısından yüksek akım değerlerinde (1A) sıcaklık artışının arıtım verimini çok fazla etkilemediği gözlemlenmiştir. Örneğin, 1A akımda renk giderim verimi 20°C'de %99'dan fazlayken, sıcaklığın 40°C'ye çıkması sonucunda verim yaklaşık %80 seviyelerine düşmüştür.





Şekil 4.34: EKO (Ag/ TiO_2- TiO_2) prosesi UV_{254} giderim verimi

KOİ ve renk giderim verimlerine benzer Şekilde, süre ve pH grafiğinde UV_{254} giderim veriminin pH değişiminden etkilendiği görülmüştür. Özellikle pH 11'de UV_{254} giderimi gerçekleşmemiş, pH 6'da ise süreden bağımsız olarak yaklaşık %50 verim elde edilmiştir. pH-akım grafiğinde, akımın artması diğer parametrelerde olduğu gibi UV_{254} giderimini artırmış, ancak 0,2A akımda pH 3'te arıtım sağlanamamıştır. Bununla birlikte, pH'ın artması arıtım veriminde yükselmeye neden olmuş, özellikle pH 6-7'de akımın artışı verim üzerinde daha güçlü bir etki göstermiştir. Örneğin pH 6,2'de akımın 0,2A'den 1A'e yükselmesi arıtım verimini %38'den yaklaşık %83'e çıkarmıştır. Sıcaklık etkisine bakıldığında, sıcaklığın artması UV_{254} giderim verimini pH'a bağlı olarak düşürmüştür. Özellikle pH 5-7 aralığında 20°C sıcaklıkta UV_{254} giderim verimi %80'e ulaşmış olmasına rağmen sıcaklığın 40 °C'ye çıkmasıyla verim %53'e düşmüştür. Sıcaklık artışının devam etmesiyle aynı pH değerinde UV_{254} giderim verimi %58'e yükselmiştir. Akım ve sürenin birlikte değerlendirildiği grafikte, her iki parametredeki artışın UV_{254} giderim verimini artırdığı görülmüştür. Örneğin, 1A akımda ve 75 dakika sonunda yaklaşık %88 giderim verimi elde edilmiştir. Bu durum KOİ ve renk gideriminde gözlemlenen akım-süre ilişkisine benzemesine rağmen UV_{254} gideriminde daha

yüksek bir verime işaret etmektedir. Süre-sıcaklık grafiği incelendiğinde, süre artışının UV_{254} giderim verimi üzerindeki etkisinin sıcaklıktan daha az olduğu ortaya çıkmaktadır. 20°C'de sürenin 15 dakikadan 75 dakikaya çıkması UV_{254} giderim verimini %70'ten %80'e yükseltmişken, 60°C'de bu artış verimi %20'den %55'e çıkarmıştır. Bu durum, sıcaklık etkisinin daha yüksek olduğu ve sürenin daha fazla rol oynadığı bir arıtım sürecini göstermektedir. Akım-sıcaklık grafiği incelendiğinde, akımın artışının UV_{254}giderim verimini doğrudan etkileyen bir faktör olduğu anlaşılmaktadır. Tüm sıcaklık değerlerinde akımın artması UV_{254} giderim verimini artırmıştır. Ancak, akım sabitken sıcaklığın artışı düşük akım değerlerinde arıtım verimini fazla etkilemezken, yüksek akım seviyelerinde sıcaklık artışı verimi düşürmüştür. Örneğin, 1A akımda 20°C'de UV_{254} giderimi %99'un üzerinde iken, sıcaklık 60°C'ye çıkarıldığında verim %90 seviyelerine düşürmüştür.

4.3.3. Zn/TiO_2-TiO_2 Kaplamalı Elektrot Çifti

Çalışma kapsamında paslanmaz çelik elektrotlar TiO_2 ve Ag/TiO_2 ile kaplanmıştır. Bu elektrotlarla yapılan çalışmalar sonucunda KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri yüksek olmasına rağmen hem literatürde TiO_2 kaplamanın çok çalışılmış olması hem de Ag/TiO_2 kaplı elektrodun toksisiteye etkisinin karşılaştırılabilmesi için farklı doping malzemesi olarak Zn seçilmiştir. Literatürde son zamanda çalışılmaya başlanan Zn içerikli elektrotlarla yüksek verim elde edilmesi ve ilaç endüstrisi atıksuyunda çalışma yapılmamış olması Zn/TiO_2 kaplamasının denenmesini teşvik emiştir. Zn/TiO_2 kaplı elektrotlarla yapılan ön denemelerde hem karanlık hem de aydınlık sistemde yüksek arıtım verimleri elde edilmesi sonucunda sağlıklı karşılaştırma yapılabilmesi için Ag/TiO_2 kaplı elektrotlarla yapılan çalışma planı ve şartları uygulanmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimlerinin sonuçları Tablo 4.17'de verilmiştir.

Tablo 4.17: EKO *(*Zn/TiO_2 - TiO_2*)* prosesi için dört faktörlü beş seviyeli deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar

	A: pH	**B: Süre**	**C: Akım**	**D: Sıcaklık**	**KOİ, %**		**Renk, %**		**UV_{254}, %**	
Set	-	dk	A	°C	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini
1	7	45	0,6	60	66,18	64,14	64,14	62,11	60,07	58,03
2	11	45	0,6	40	22,42	22,42	30,57	33,62	19,36	18,34
3	7	45	0,6	20	86,68	89,74	88,72	88,72	76,48	76,48
4	9	60	0,4	50	38,78	39,80	47,96	46,94	32,66	34,70
5	5	60	0,4	30	42,89	43,92	55,15	56,17	35,75	37,79
6	7	45	0,6	40	40,88	42,93	52,13	51,10	37,82	38,84
7	5	60	0,8	50	67,51	69,56	76,72	74,67	62,40	63,42
8	9	60	0,8	30	58,35	59,37	79,85	78,82	46,07	47,09
9	5	60	0,4	50	38,93	36,88	38,93	38,93	27,66	26,64

10	7	45	0,6	40	43,06	43,06	52,29	51,26	39,98	38,96
11	9	30	0,8	50	46,17	45,15	53,35	53,35	41,04	38,99
12	9	30	0,8	30	63,66	63,66	64,69	62,64	44,15	46,21
13	9	30	0,4	30	57,55	55,49	67,82	64,74	51,38	49,33
14	7	45	0,6	40	44,22	43,19	51,42	51,42	38,05	39,08
15	5	60	0,8	30	67,93	65,87	65,87	62,78	54,55	54,55
16	7	45	0,2	40	31,93	33,99	50,47	52,53	29,87	29,87
17	9	60	0,4	30	50,51	48,45	73,18	71,12	46,38	46,38
18	5	30	0,4	50	24,76	23,73	37,14	38,17	20,63	19,60
19	7	45	0,6	40	44,39	43,36	50,59	51,62	41,29	39,23
20	7	75	0,6	40	53,72	53,72	79,55	74,39	46,49	44,42
21	5	30	0,8	50	51,70	52,73	65,14	64,10	50,66	52,73
22	5	30	0,4	30	53,81	51,74	72,43	71,40	47,60	47,60
23	9	60	0,8	50	62,13	63,17	88,02	85,95	55,92	56,95
24	5	30	0,8	30	71,50	70,47	70,47	67,36	62,18	60,11
25	7	45	0,6	40	43,56	43,56	51,85	51,85	39,41	39,41
26	3	45	0,6	40	23,87	24,91	30,10	30,10	23,87	23,87
27	7	45	1	40	76,86	75,82	85,17	87,25	65,44	64,40
28	7	15	0,6	40	42,62	43,66	59,25	57,17	36,38	37,42
29	9	30	0,4	50	26,01	27,05	26,01	26,01	19,76	21,85
30	7	45	0,6	40	43,72	43,72	51,01	52,05	39,56	39,56

Tablo 4.18: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller

KOİ giderimi, %	42 + -0,708333A + 2,29167B + 9,875C-6,125D-0,0625AB -2,4375AC -0,3125AD + 0,8125BC + 5,1875BD + 2,5625CD-4,73958 A^2+ 1,26042 B^2 + 2,76042 C^2 + 8,38542 D^2
Renk giderimi, %	50 + 1A + 4,16667B + 8,25C -6,5 D + 5AB + 0,375AC-1,375AD + 2,5BC + 3,75 BD + 7,375CD-4,8125 A^2 + 3,3125 B^2 + 4,3125 C^2 + 5,9375 D^2
UV_{254} giderimi, %	38,1667-1,29167A + 1,875B + 8,29167C -4,45833D + 1,4375AB -3,6875AC -0,0625AD + 1,0625BC + 4,1875BD + 5,0625CD -4,46875A^2 + 0,28125B^2 + 1,78125C^2 + 7,03125D^2

Zn/TiO_2- TiO_2 kaplı elektrotlarla yapılan elektro katalitik oksidasyon çalışmasında KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için yapılan modellerin istatistiksel sonuçları Tablo 4.19'da verilmiştir. Parametrelerin R^2 değerleri sırasıyla %99,19, %99,72 ve %99,06 olup A-R^2 değerleri sırasıyla %98,43, %99,46 ve %98,18'dir. Bu değerlerin 1'e yakın olması istenmekte hem de R^2 ve A-R^2 değerleri arasındaki farkın az olması gerekmektedir. Bu durum modelin tahmin yeteneğinin yüksek olduğunun göstergesidir.

Tablo 4.19: EKO (Zn/TiO_2 - TiO_2) prosesi için kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları

	KOİ	**Renk**	**UV_{254}**
R^2	0,9919	0,9972	0,9906
Ayarlanmış R^2	0,9843	0,9946	0,9818
Tahmini R^2	0,9567	0,9862	0,9512
AP	47,4845	73,7826	43,7094
C.V. %	4,09	2,11	4,44

CV değerleri sırasıyla %4,09, %2,11, %4,44'tür ve CV değerlerinin <%10 olması durumunu sağlamaktadır. KOİ, renk ve UV_{254} parametreleri için AP değeri ise geliştirilen modellerin doğruluğunu ispatlamaktadır ve değerinin 4'ten büyük olması istenmektedir. KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri için AP değerleri bu durumu karşılamaktadır.

Tablo 4.20: EKO (Zn/TiO_2 - TiO_2) prosesi ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları

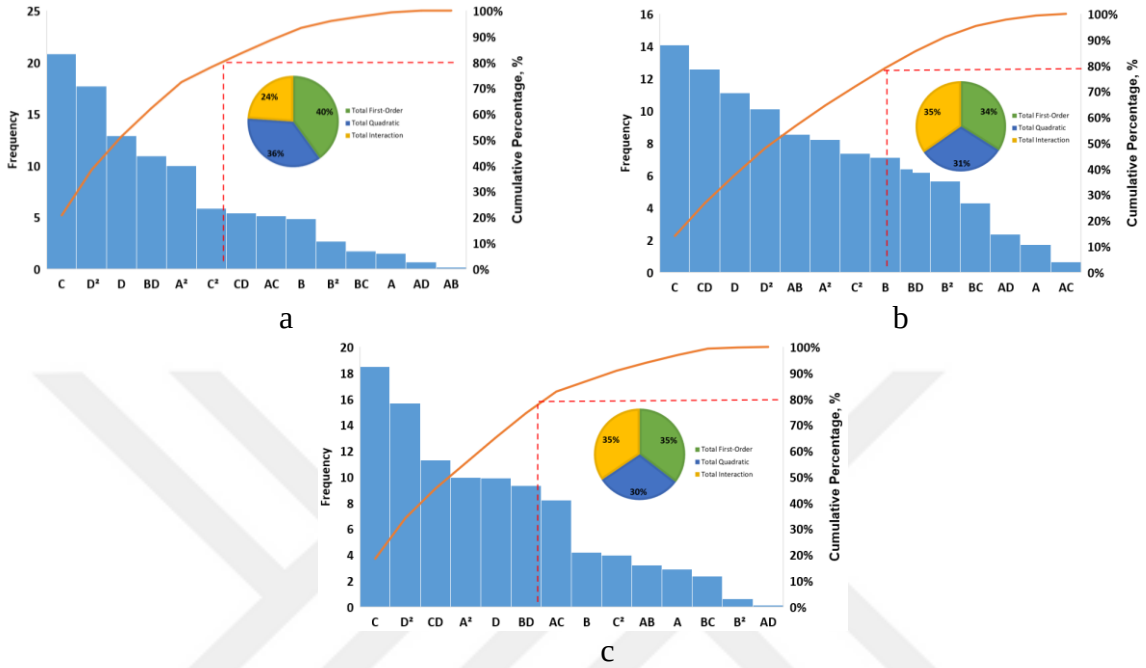
	KOİ					
	Kareler Toplamı	**Df**	**Kareler Ortalaması**	**F-değeri**	**P değeri**	**Yorum**
Model	7097,22	14	506,94	130,54	<0,0001	ÇA
A-pH	12,04	1	12,04	3,10	0,0986	AS
B-Süre	126,04	1	126,04	32,46	<0,0001	ÇA
C-Akım	2340,37	1	2340,37	602,67	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	900,38	1	900,38	231,86	<0,0001	ÇA
AB	0,0625	1	0,0625	0,0161	0,9007	AS
AC	95,06	1	95,06	24,48	0,0002	A
AD	1,56	1	1,56	0,4024	0,5354	AS
BC	10,56	1	10,56	2,72	0,1199	AS
BD	430,56	1	430,56	110,87	<0,0001	ÇA
CD	105,06	1	105,06	27,05	0,0001	A
A^2	616,15	1	616,15	158,66	<0,0001	ÇA
B^2	43,57	1	43,57	11,22	0,0044	A
C^2	209,00	1	209,00	53,82	<0,0001	ÇA
D^2	1928,65	1	1928,65	496,65	<0,0001	ÇA
Artık	58,25	15	3,88			
Uyum Eksikliği	52,25	10	5,23	4,35	0,0590	AS
Saf Hata	6,00	5	1,20			
Toplam Korelasyon	7155,47	29				
			Renk			
Model	7998,72	14	571,34	385,17	<0,0001	ÇA
A-pH	18,38	1	18,38	12,39	0,0031	A
B-Süre	495,04	1	495,04	333,74	<0,0001	ÇA
C-Akım	1785,38	1	1785,38	1203,62	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	1080,04	1	1080,04	728,12	<0,0001	ÇA
AB	410,06	1	410,06	276,45	<0,0001	ÇA
AC	0,5625	1	0,5625	0,3792	0,5473	AS
AD	39,06	1	39,06	26,33	0,0001	A

BC	115,56	1	115,56	77,91	<0,0001	ÇA
BD	297,56	1	297,56	200,60	<0,0001	ÇA
CD	855,56	1	855,56	576,78	<0,0001	ÇA
A²	700,07	1	700,07	471,96	<0,0001	ÇA
B²	512,57	1	512,57	345,56	<0,0001	ÇA
C²	427,50	1	427,50	288,20	<0,0001	ÇA
D²	1096,57	1	1096,57	739,26	<0,0001	ÇA
Artık	22,25	15	1,48			
Uyum Eksikliği	18,25	10	1,82	2,28	0,1877	AS
Saf Hata	4,00	5	0,8000			
Toplam Korelasyon	8020,97	29				
			UV_{254}			
Model	5467,55	14	390,54	112,84	<0,0001	ÇA
A-pH	40,04	1	40,04	11,57	0,0039	A
B-Süre	84,38	1	84,38	24,38	0,0002	A
C-Akım	1650,04	1	1650,04	476,74	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	477,04	1	477,04	137,83	<0,0001	ÇA
AB	33,06	1	33,06	9,55	0,0075	A
AC	217,56	1	217,56	62,86	<0,0001	ÇA
AD	0,0625	1	0,0625	0,0181	0,8949	AS
BC	18,06	1	18,06	5,22	0,0373	A
BD	280,56	1	280,56	81,06	<0,0001	ÇA
CD	410,06	1	410,06	118,48	<0,0001	ÇA
A²	547,74	1	547,74	158,26	<0,0001	ÇA
B²	2,17	1	2,17	0,6269	0,4408	AS
C²	87,03	1	87,03	25,14	0,0002	A
D²	1356,03	1	1356,03	391,79	<0,0001	ÇA
Artık	51,92	15	3,46			
Uyum Eksikliği	45,08	10	4,51	3,30	0,0999	AS
Saf Hata	6,83	5	1,37			
Toplam Korelasyon	5519,47	29				

A: Anlamlı, AS: Anlamsız, ÇA: Çok Anlamlı

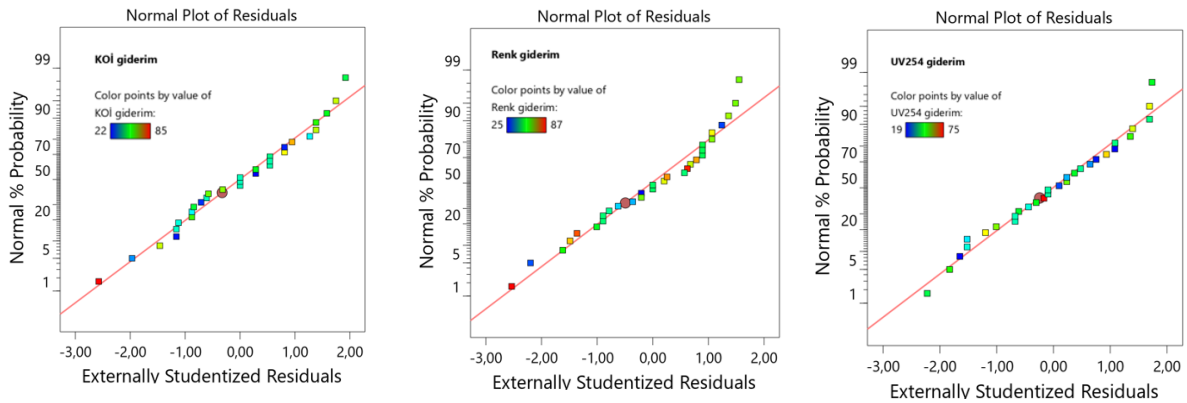
EKO (Zn/ TiO_2- TiO_2) prosesi için çalışmada kullanılan her bir parametrenin ANOVA sonuçları Tablo 4.20' de verilmiştir. KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için elde edilen model F değerler sırasıyla 130,54, 385,17 ve 112,84'tür. Modellerin F değerleri geliştirilen modellerin anlamlı olduğunu ve bağımsız değişkenlerle cevaplar arasında ideal korelasyon olduğunu göstermektedir. Ayrıca tüm parametreler için elde edilen p değerlerinin 0,05 değerinden düşük olması modellerin anlamlı olduğunun göstergesidir. Kareler Toplamı değerleri parametreler için incelendiğinde sırasıyla 7097,22, 7998,72 ve 5467,55'tir ve bu değerlerin yüksek olduğu Tablo 4.20'de görülmektedir. Uyum eksikliği değeri bütün parametreler için 0,05'ten büyük olup bu değer model uyumsuzluğunun anlamlı olmadığını göstermektedir. ANOVA sonuçlarına göre her bir değişken için lineer, kuadratik ve interaktif parametrenin anlamlılık

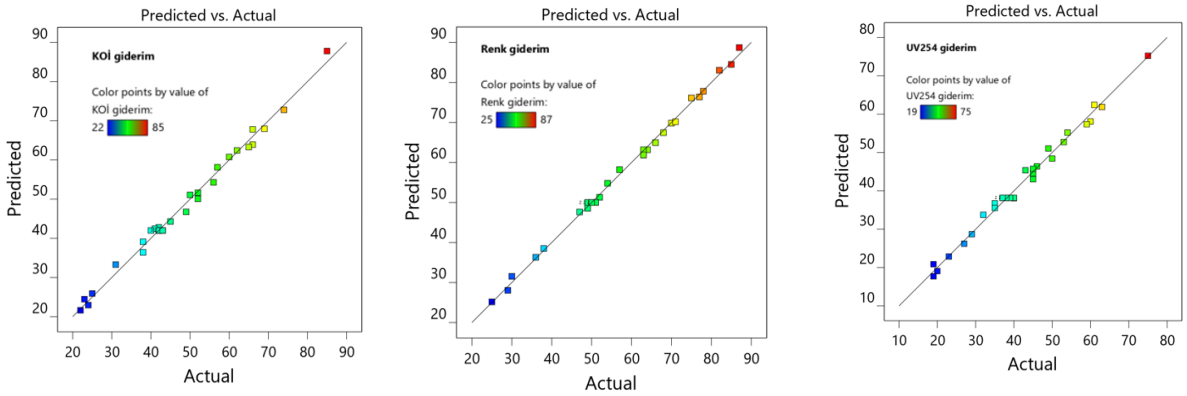
derecesi değerlendirilmektedir. KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için tüm lineer parametreler anlamlı olup en yüksek F değerine ve en düşük p değerine akım değişkeni sahiptir.



Şekil 4.35: EKO (Zn/ TiO_2- TiO_2) prosesi pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254}

Pareto grafiklerinde akım (C) değişkenin bütün parametrelerin modelleri üzerindeki etkisinin yüksek olduğu görülmektedir. Bunların haricinde KOİ, renk ve UV_{254} giderimi modellerinde D^2, D, A^2 ortak etkiye sahiptir.



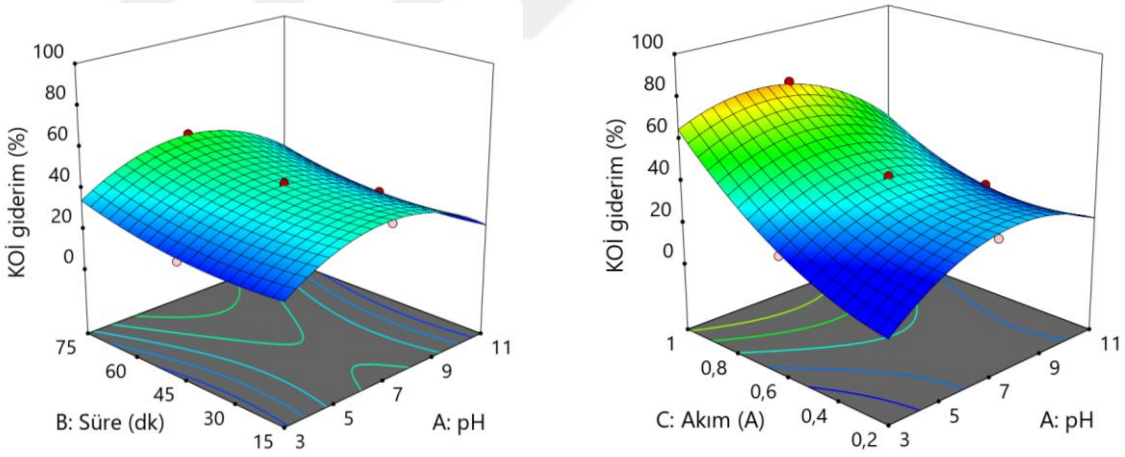


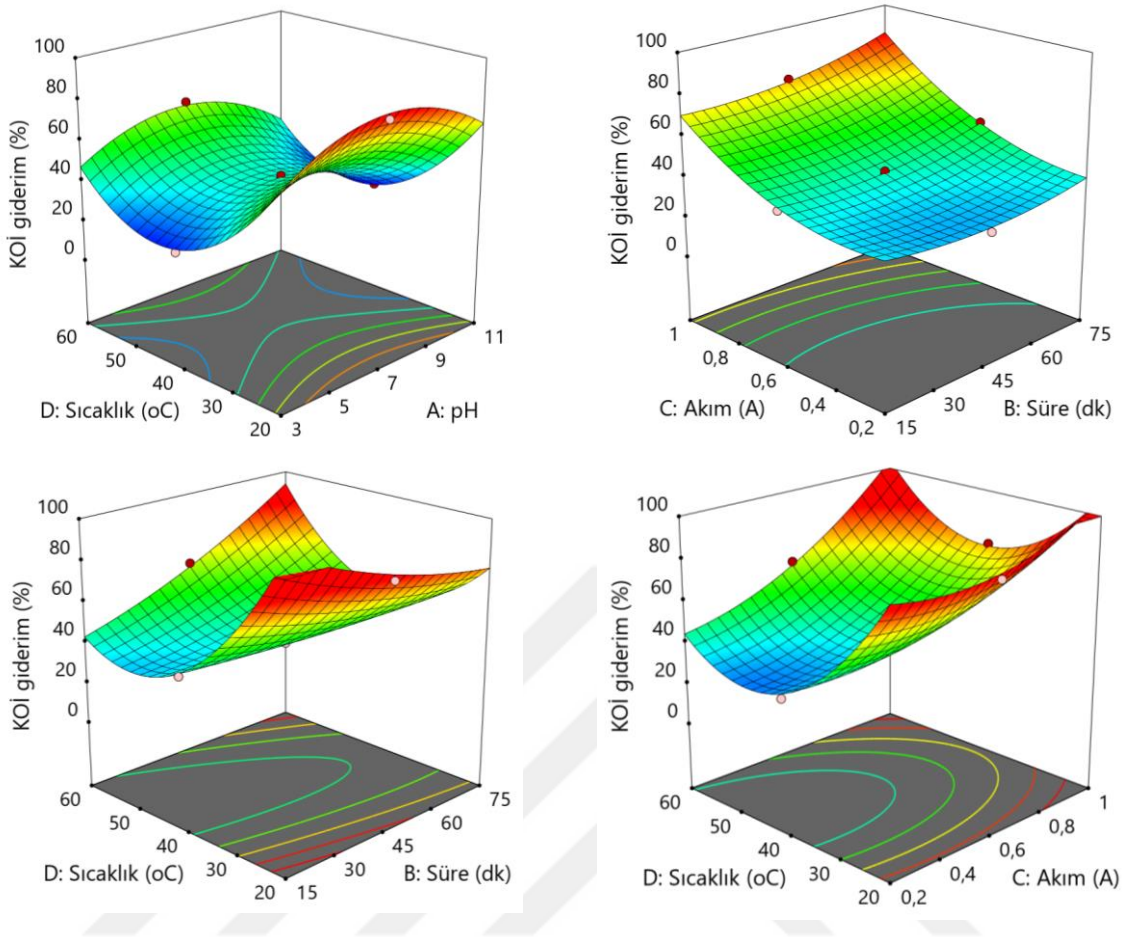
d e f

Şekil 4.36: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254}

Bütün parametrelerin normal olasılık grafikleri ve deneysel-tahmini verilerin arasındaki ilişkiyi gösteren grafikleri Şekil4.36'de verilmiştir. Grafikler incelendiğinde verilerin 45 derecelik doğru etrafında tesadüfi olarak dağıldığı ve değerler arasındaki hata miktarının çok düşük olduğu görülmektedir. Verilerin bu Şekilde dağılımı bütün parametrelerde önerilen modellerin yüksek korelasyon sergilediğini ve tahmin yeteneğinin yüksek olduğunun kanıtır.

4.3.3.1. Proses değişkenlerinin arıtım verimine etkisi

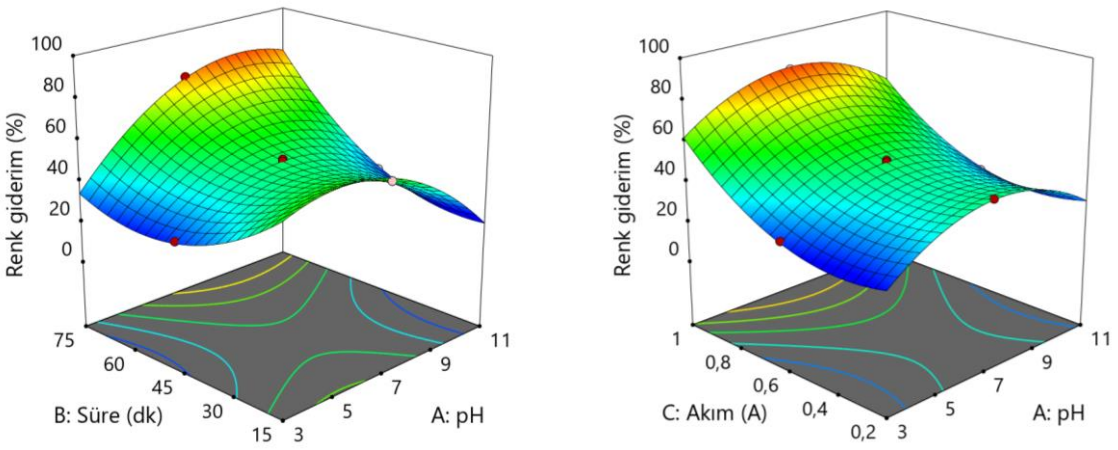


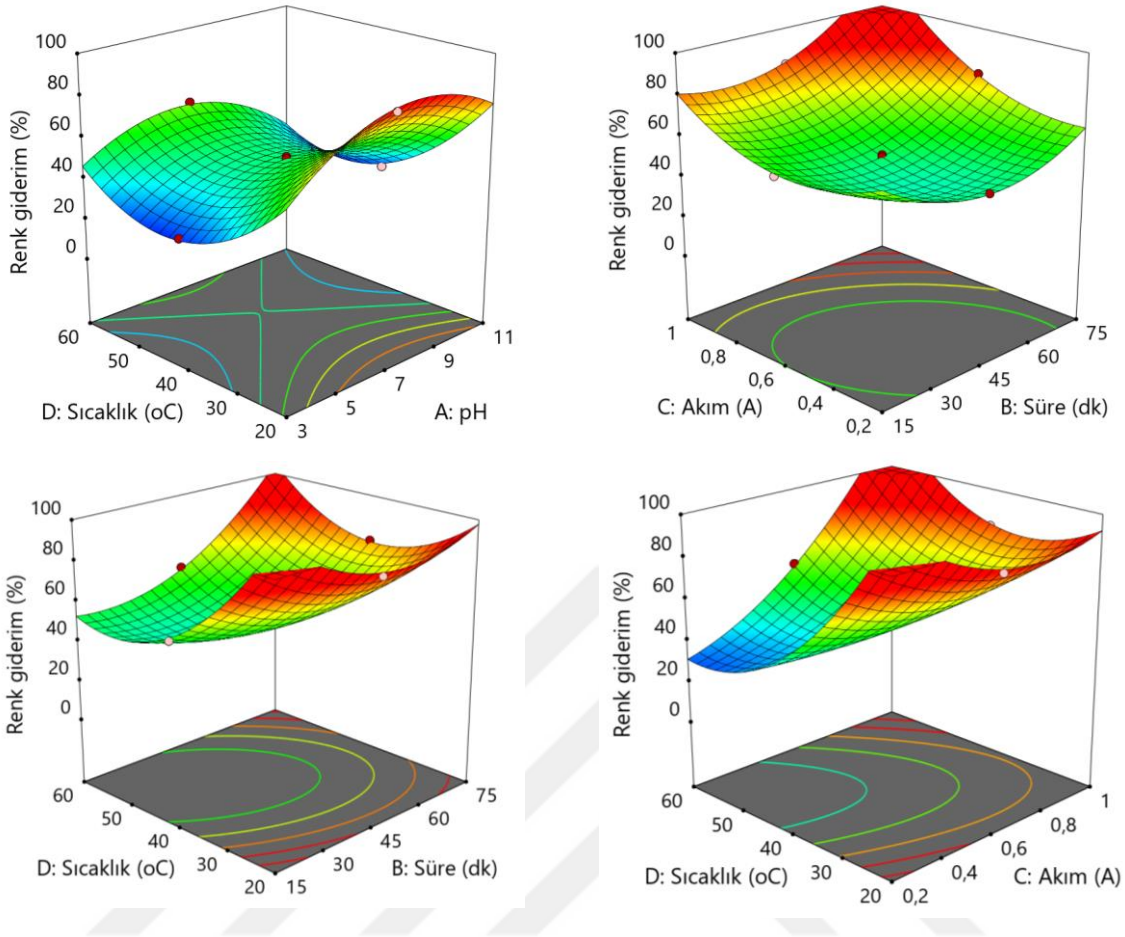


Şekil 4.37: EKO (Zn/ TiO_2- TiO_2) prosesi KOİ giderim verimi

Zn/TiO_2-TiO_2 kaplı elektrotlarla yapılan çalışmalar sonucunda KOİ giderim verimleri, çeşitli değişkenlere bağlı olarak analiz edilmiştir. pH-süre grafiği incelendiğinde, pH değişiminin süreye bağlı olarak arıtım verimini kayda değer Şekilde etkilemediği görülmüştür; tüm pH değerlerinde sürenin artışıyla yalnızca eser miktarda verim değişimi olmuştur. Ancak bütün sürelerde pH 3 ve pH 11'de arıtım verimlerinin oldukça düşük olduğu saptanmıştır. pH ve akım grafiği incelendiğinde, düşük pH seviyelerinde akımın artmasının KOİ giderim verimini önemli ölçüde artırdığı gözlenirken, yüksek pH değerlerinde bu artışın sınırlı kaldığı görülmüştür. Sabit akım değerlerinde pH değişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi farklılık göstermektedir; örneğin, 0,2A akımda pH 7-9 aralığında arıtım verimi %20'lerden yaklaşık %80'e çıkarken diğer pH değerlerinde büyük bir fark gözlemlenmemiştir. 1A akımda ise pH 5-7 aralığında giderim verimi artarken, pH 8'in üzerine çıkıldığında verimde belirgin bir düşüş meydana gelmiştir. pH-sıcaklık grafiğinde ise her iki değişkenin birbiriyle olan ilişkisi sıcaklık ve pH seviyelerine bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Tüm pH değerlerinde, sıcaklık artışıyla birlikte arıtım verimi önce düşmüş, ardından sıcaklığın daha da artmasıyla arıtım veriminde

artış gözlemlenmiştir. Özellikle, pH 3 ve pH 11 seviyelerinde düşük giderim verimleri elde edilirken, pH 7'de farklı sıcaklık değerlerinde daha yüksek arıtım verimi sağlanmıştır. Ayrıca, düşük sıcaklıklarda arıtım veriminin pH değişiminden daha fazla etkilendiği gözlemlenmiştir. En yüksek KOİ giderim verimi, 20°C'de pH 7'de yaklaşık %85 olarak kaydedilmiş; en düşük arıtım verimi ise orta sıcaklık değerleri olan 35-45°C arasında gözlenmiştir. Süre ve akım grafiği incelendiğinde, akımın artmasıyla KOİ giderim veriminin arttığı görülmektedir. Örneğin, düşük akım değeri olan 0,2A'de sürenin artması giderimi %40 civarında tutarken, yüksek akım değeri olan 1A'de sürenin 15 dakikadan 75 dakikaya çıkması giderim verimini %70'ten %85'e çıkarmıştır. Bu sonuçlar, elektro katalitik sistemde TiO_2-TiO_2 ve Ag/TiO_2-TiO_2 elektrotlarıyla yapılan çalışmalara göre daha düşük giderim verimlerini göstermektedir. Süre-sıcaklık grafiğinde ise sürenin artışının yüksek sıcaklık seviyelerinde (50-60°C) KOİ giderim verimini artırdığı gözlenmiştir. Ancak, düşük sıcaklık değerlerinde sürenin uzatılmasının giderim verimi üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. 60°C sıcaklıkta ise sürenin artması, giderim verimini %40'tan %95'e çıkarmıştır. 40°C'de sürenin artmasının arıtım verimini sınırlı ölçüde etkilediği gözlenmiştir. Akım-sıcaklık grafiğinde, düşük akım değeri olan 0,2A'de sıcaklık artışı arıtım verimini düşürürken, sıcaklığın daha da yükselmesiyle arıtım veriminin yeniden artmaya başladığı görülmüştür. 1A akım seviyesinde 20°C ve 60°C sıcaklık koşullarında arıtım verimi %99'un üzerine çıkmıştır. Genel olarak, pH ve sürenin KOİ giderim yüzdesi üzerindeki etkisi incelendiğinde, pH değeri 3 ile 11 arasında ve süre 15 ile 75 dakika arasında değiştiğinde, KOİ giderim yüzdesinin %20 ile %60 arasında değiştiği gözlenmiştir. Özellikle, pH değeri nötr seviyeye yaklaştığında ve süre uzadıkça KOİ giderim yüzdesi daha yüksek değerlere ulaşmış; bu durum, pH ve sürenin KOİ giderimi üzerinde pozitif bir etkileşime sahip olduğunu göstermiştir.



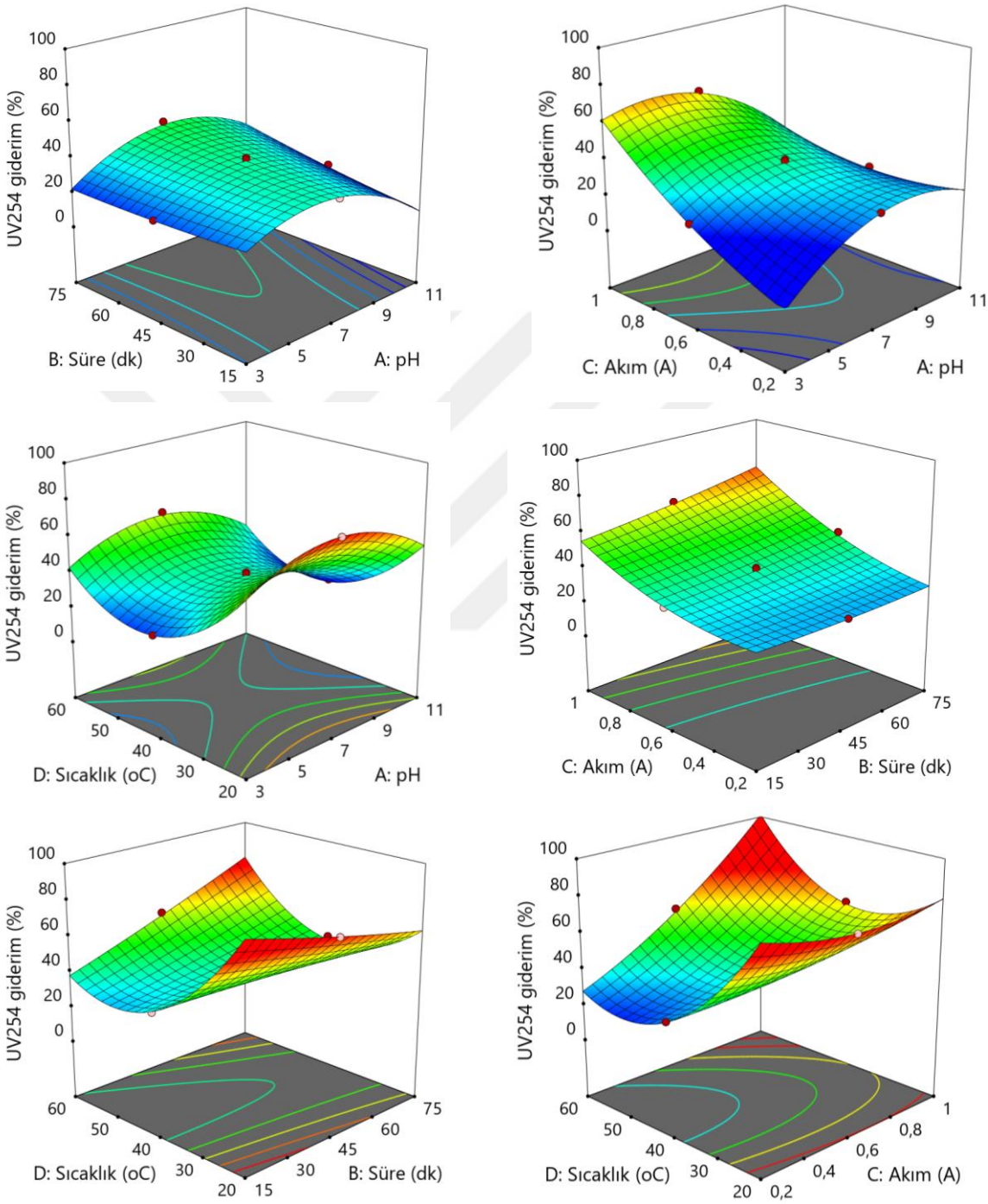


Şekil 4.38: EKO (Zn/ TiO_2- TiO_2) prosesi renk giderim verimi

pH-süre grafiğinde, diğer renk giderim verim grafikleri ile karşılaştırıldığında farklı sonuçlar elde edilmiştir. Düşük pH değerlerinden biri olan pH 3'te sürenin artması, renk giderim verimini etkilememiş ve %20 civarında kalmıştır. Ancak yüksek pH seviyelerinde, sürenin 15 dakikadan 75 dakikaya çıkarılması renk giderim verimini %20'den yaklaşık %80'e yükseltmiştir. Bu durum, yüksek pH seviyelerinde sürenin artışının renk giderim verimini önemli ölçüde artırabileceğini göstermektedir. Akım-pH grafiğinde ise pH 5-9 aralığında, akım artışı ile arıtım verimi en yüksek seviyelerine ulaşmış; pH 7,3'te 1A akım değerinde yaklaşık %85'lik bir renk giderim verimi elde edilmiştir. Diğer pH değerlerinde, akımın artışı arıtım veriminde artış sağlamış olmasına rağmen verim %60-70 seviyelerinde sınırlı kalmıştır. Sıcaklık ve pH grafiğinde, düşük sıcaklık olan 20°C'de tüm pH seviyelerinde yüksek renk giderim verimleri elde edilirken, sıcaklığın artması bu durumu tersine çevirmiştir. Özellikle nötr pH seviyelerinde (yaklaşık pH 7), renk giderim verimi diğer pH değerlerine göre daha yüksek olmuştur. Sıcaklık ve sürenin etkisini gösteren grafikte, diğer elektrotlarla yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında benzer sonuçlar elde edilmiştir. Süre ve akımın artması renk

giderim verimini artırmış, 0,2A akım değerinde 15 dakikalık süre sonunda renk giderim verimi %60 olarak kaydedilmiştir. Sıcaklık değişkenine bağlı diğer grafiklerde olduğu gibi, süre-sıcaklık grafiğinde de sıcaklık artışının renk giderim verimi üzerinde ters orantılı bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Ancak bu durum, yüksek sıcaklık değerlerinde (50-60°C) farklılık göstermiştir; sürenin uzaması, bu sıcaklık aralığında arıtım verimini artırmış ve %40'tan %95'e çıkarmıştır. Akım-sıcaklık grafiğinde de akım artışının arıtım verimini doğrudan etkileyen bir faktör olduğu görülmüştür. Özellikle, 20°C'de akım artışı renk giderim veriminde büyük bir değişim yaratmamışken, 60°C'de akımın 1A seviyesine çıkması renk giderim verimini %30'dan %99'un üzerine çıkarmıştır. pH ve sürenin renk giderim yüzdesi üzerindeki etkisini gösteren grafikte, pH değeri 3 ile 11 arasında ve süre 15 ila 75 dakika arasında değiştiğinde renk giderim yüzdesinin %20 ile %80 arasında değiştiği görülmüştür. Özellikle pH nötr seviyelere yaklaştığında ve süre uzadığında renk giderim yüzdesinde belirgin bir artış gözlenmiştir. Bu durum, pH ve süre etkileşiminin renk giderimi üzerinde pozitif bir etkiye sahip olduğunu ve nötr pH ile uzun sürenin renk giderimini artırdığını göstermektedir. pH ve akımın renk giderimi üzerindeki etkisinin analiz edildiği grafikte, pH değeri 3 ile 11 arasında ve akım 0,2-1A arasında değiştiğinde, renk giderimi %20'den %90'a kadar çıkabilmektedir. Yüksek akım koşullarında, pH nötr seviyelere yaklaştığında renk giderim verimi daha yüksek değerlere ulaşmıştır. Özellikle pH 7 civarındaki nötr seviyelerde ve yüksek akımda maksimum verim elde edilmiştir; bu durum, akımın renk giderimi üzerinde güçlü bir pozitif etkiye sahip olduğunu göstermektedir. pH ve sıcaklık arasındaki etkileşimi gösteren grafikte, pH değeri 3 ile 11 arasında değişirken, sıcaklık 30°C'den 60°C'ye kadar artmaktadır. Bu koşullarda renk giderim yüzdesi %20 ile %70 arasında gözlenmiştir. Orta sıcaklık seviyelerinde (45°C civarı) ve nötr pH seviyelerinde (pH 7) renk giderimi açısından en yüksek verim değerlerine ulaşılmıştır. Bu sonuç, sıcaklık ve pH uyumunun renk giderimi üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğunu ve aşırı sıcaklık değerlerinde verim düşüşleri gözlenebileceğini göstermektedir. Süre ve akım etkileşimi incelendiğinde, süre 15-75 dakika ve akım 0,2-1A arasında değiştiğinde renk giderim yüzdesinin %60-90 aralığına çıktığı gözlenmiştir. Özellikle uzun süre ve yüksek akım kombinasyonlarında renk giderimi daha yüksek seviyelere ulaşmış, bu durum, renk giderimi üzerinde akım ve sürenin birlikte oynadığı rolün önemini vurgulamaktadır; yüksek akım ve uzun süre kombinasyonları, renk giderimi açısından avantaj sağlamaktadır. Süre ve sıcaklık arasındaki etkileşim incelendiğinde ise sıcaklık 40-60°C aralığında ve süre 45-75 dakika arasında olduğunda renk giderim yüzdesinin %70 seviyelerine ulaştığı gözlenmiştir. Bu durum, sıcaklık ve süre kombinasyonlarının renk giderimi üzerinde pozitif bir etkiye sahip olduğunu,

ancak çok yüksek sıcaklık değerlerinin verimliliği azaltabileceğini göstermektedir; bu nedenle, optimum sıcaklık seviyelerinin tercih edilmesi önemlidir.



Şekil 4.39: EKO (Zn/ TiO_2- TiO_2) prosesi UV_{254} giderim verimi

pH-süre grafiğinde, UV_{254} giderim verimi açısından pH ve sürenin etkisi sınırlı kalmıştır. Özellikle pH 5-9 aralığında, diğer pH seviyelerine kıyasla arıtım verimi biraz daha yüksek olup yaklaşık %40 seviyelerinde olmaktadır. pH 3 ve pH 11 değerlerinde ise arıtım verimi %10 seviyelerinde sınırlı kalmış ve belirgin bir iyileşme gözlenmemiştir. Akım-pH grafiği incelendiğinde, pH 3'te akımın artmasının arıtım verimini artırdığı gözlenirken, yüksek pH değeri olan 11'de akım artışı arıtım verimi üzerinde etkisiz kalmıştır. 0,2A akım değerinde pH arttıkça bazik duruma yaklaşılması arıtım verimini artırmış; ancak 1A akımda pH asidik durumda olduğunda verim daha yüksek olmuştur. Örneğin, pH 6'da 1A akımla %65 UV_{254} giderim verimi elde edilmiştir. pH-sıcaklık grafiği incelendiğinde, UV_{254} giderim veriminde farklı elektrot çiftlerinde görülen eğilimlere benzer bir eğilim gözlenmiştir. Özellikle pH 7 ve 20°C'de yaklaşık %75 arıtım verimi elde edilmiştir. Aynı pH seviyesinde sıcaklık 40°C'ye çıktığında arıtım verimi %35'e düşerken, sıcaklık 60°C'ye çıktığında ise verim %57 olarak gözlenmiştir. Bu sonuçlar, UV_{254} gideriminin pH ve sıcaklık parametreleri arasında belirgin bir etkileşim olduğunu ve düşük sıcaklıklarda yüksek arıtım verimliliği sağlandığını göstermektedir. Akım ve süre değişkenlerinin etkisini gösteren grafikte ise bu iki değişkenin arıtım verimi üzerinde lineer bir ilişki gösterdiği gözlenmiştir; akım ve sürenin artması UV_{254} giderim verimini önemli ölçüde artırmıştır. Örneğin, 1A akımda ve 75 dakika sonunda en yüksek arıtım verimi %70 olarak kaydedilmiştir. Ancak düşük akım değeri olan 0,2A'de sürenin artması, arıtım verimi üzerinde sınırlı bir etki göstermiştir. Sıcaklık değişkeninin diğer parametrelerle etkileşimi incelendiğinde, sıcaklık artışının UV_{254} giderimi üzerindeki etkisinin farklı sonuçlar ortaya çıkardığı gözlenmiştir. Sıcaklığın düşük seviyelerden (20°C) 40°C'ye yükselmesi arıtım verimini azaltmış, ancak sıcaklık daha da arttıkça arıtım verimi yeniden yükselmiştir. Süre ve sıcaklık arasındaki etkileşimin incelendiği grafikte ise sıcaklık 40-60°C aralığında ve süre 45-75 dakika arasında değiştiğinde UV_{254} giderim yüzdesinin %80 seviyelerine ulaştığı gözlenmiştir. Ancak 20ºC'de 15-30 dakika arasında aynı Şekilde yaklaşık %75 giderim verimi elde edilmiştir. Akım-sıcaklık grafiği incelendiğinde, sıcaklık 20°C iken akımın artmasının UV_{254} giderim verimi üzerinde önemli bir etkisi olmadığı gözlenirken, sıcaklık 60°C'ye yükseldiğinde akım artışı ile arıtım verimi %30'dan %99'un üzerine çıkmıştır. Düşük arıtım verimleri, 0,2A gibi düşük akım seviyelerinde ve yüksek sıcaklık koşullarında gözlenmiştir; bu durum, yüksek sıcaklıklarda yüksek akım seviyelerinin tercih edilmesi gerektiğini göstermektedir.

4.3.4. TiO_2-Ag/TiO_2 Kaplamalı Elektrot Çifti

Çalışma kapsamında elektrot çiftlerinin hem anot hem de katot olması durumunda arıtım verimine etkilerinin incelenebilmesi için elektrot çiftleri değiştirilmiştir. Bu elektrotların gerçek ilaç endüstrisi atıksuyunun arıtılmasında son yıllarda yeni çalışılıyor olması nedeniyle anot-katot olma durumlarının arıtım verimine katkısının araştırılabilmesi için Ag/TiO_2 kaplı elektrot katot olarak kullanılmıştır.

Tablo 4.21: EKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi için dört faktörlü beş seviyeli deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar

	A: pH	**B: Süre**	**C: Akım**	**D: Sıcaklık**	**KOİ, %**		**Renk, %**		**UV_{254}, %**	
Set	-	dk	A	°C	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini
1	7	45	0,6	60	38,69	37,67	57,02	56,00	39,71	37,67
2	11	45	0,6	40	18,34	16,30	22,42	20,38	20,38	20,38
3	7	45	0,6	20	66,28	66,28	76,48	73,42	64,24	66,28
4	9	60	0,4	50	42,86	45,92	48,98	51,03	44,90	44,90
5	5	60	0,4	30	43,92	46,98	48,00	48,00	46,98	49,02
6	7	45	0,6	40	35,77	37,82	49,06	51,10	37,82	38,84
7	5	60	0,8	50	56,26	59,33	77,74	79,78	60,35	62,40
8	9	60	0,8	30	44,02	47,09	53,23	53,23	49,14	50,16
9	5	60	0,4	50	31,76	32,78	45,08	44,05	36,88	37,90
10	7	45	0,6	40	37,93	37,93	49,21	51,26	41,01	38,96
11	9	30	0,8	50	36,94	36,94	30,78	31,81	40,02	38,99
12	9	30	0,8	30	52,37	50,31	42,10	45,18	56,48	54,42
13	9	30	0,4	30	52,41	52,41	56,52	56,52	57,55	57,55
14	7	45	0,6	40	39,08	38,05	53,48	51,42	41,14	39,08
15	5	60	0,8	30	60,72	59,69	79,25	81,31	64,84	62,78
16	7	45	0,2	40	57,68	55,62	57,68	56,65	61,80	60,77
17	9	60	0,4	30	50,51	50,51	43,29	45,35	53,60	53,60
18	5	30	0,4	50	20,63	20,63	39,20	41,26	24,76	25,79
19	7	45	0,6	40	36,13	38,20	51,62	51,62	40,26	39,23
20	7	75	0,6	40	60,96	55,79	59,92	58,89	56,82	54,76
21	5	30	0,8	50	50,66	49,63	57,90	57,90	51,70	50,66
22	5	30	0,4	30	61,05	60,01	66,22	68,29	61,05	58,98
23	9	60	0,8	50	57,99	57,99	63,17	63,17	53,85	54,88
24	5	30	0,8	30	74,61	74,61	81,87	81,87	70,47	71,50
25	7	45	0,6	40	40,45	38,37	50,82	51,85	36,30	39,41
26	3	45	0,6	40	25,95	25,95	49,82	48,78	30,10	30,10
27	7	45	1	40	81,02	81,02	84,13	82,05	83,09	84,13
28	7	15	0,6	40	43,66	46,78	49,89	47,81	45,74	47,81
29	9	30	0,4	50	24,97	24,97	40,57	40,57	29,13	30,17
30	7	45	0,6	40	36,44	38,52	52,05	52,05	38,52	39,56

Tablo 4.22: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller

KOİ giderimi, %	36,5-2,08333A + 2,08333B + 6,08333C -7D + 2,5AB-3,875AC + 2,625AD - 0,375BC + 5,875BD + 3,5CD -3,97917 A^2 + 3,27083 B^2 + 7,39583 C^2+ 3,52083 D^2

Renk giderimi, %	49,5 -6,875A + 2,70833B + 6,04167C -4,29167D + 1,9375AB -5,9375 AC + 2,5625AD + 4,6875 BC + 5,4375BD + 0,8125 CD -4,03125 A^2 + 0,46875 B^2+ 4,34375 C^2 + 3,59375 D^2
UV_{254} giderimi, %	38 -2,04167A + 1,79167B + 5,375C -6,79167D + 0,9375AB -3,8125AC + 1,1875AD-0,0625BC + 4,9375BD +2,9375CD-3,38542 A^2 +2,86458 B^2 +7,98958 C^2 +3,23958D^2

TiO_2-Ag/TiO_2 kaplı elektrotlarla yapılan elektro katalitik oksidasyon çalışmasında KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için yapılan modellerin istatistiksel sonuçları Tablo 4.23' te verilmiştir. Parametrelerin R^2 değerleri sırasıyla %99,19, %99,72 ve %99,06 olup A-R^2 değerleri sırasıyla %98,43, %99,46 ve %98,18'dir. Bu değerlerin 1'e yakın olması istenmekte hem de R^2 ve A-R^2 değerleri arasındaki farkın az olması gerekmektedir. Bu durum modelin tahmin yeteneğinin yüksek olduğunun göstergesidir.

Tablo 4.23: EKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi için kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları

	KOİ	**Renk**	**UV_{254}**
R^2	0,9826	0,9881	0,9884
Ayarlanmış R^2	0,9664	0,9770	0,9776
Tahmini R^2	0,9106	0,9402	0,9489
AP	32,5014	39,3376	41,4425
C.V. %	6,02	4,02	4,42

CV değerleri sırasıyla %4,09, %2,11, %4,44'tür ve CV değerlerinin <%10 olması durumunu sağlamaktadır. KOİ, renk ve UV_{254} parametreleri için AP değeri ise geliştirilen modellerin doğruluğunu ispatlamaktadır ve değerinin 4'ten büyük olması istenmektedir. KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri için AP değerleri bu durumu karşılamaktadır (Tablo 4.23).

ANOVA (Tablo 4.24), dört ana faktör (pH, Süre, Akım, Sıcaklık) ile bu faktörlerin çeşitli etkileşim ve karesel terimlerinin bağımlı değişken üzerindeki etkisini analiz etmektedir. Modelin genel performansı dikkate alındığında, F-değeri 60,55 ve p-değeri <0,0001 ile modelin bağımlı değişkenin varyansını açıklamada istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir. Bu, modelin bağımsız değişkenler aracılığıyla bağımlı değişkeni anlamlı ölçüde açıklayabildiğini gösterir.

Tablo 4.24: EKO (TiO_2 – Ag/TiO_2) prosesi ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları

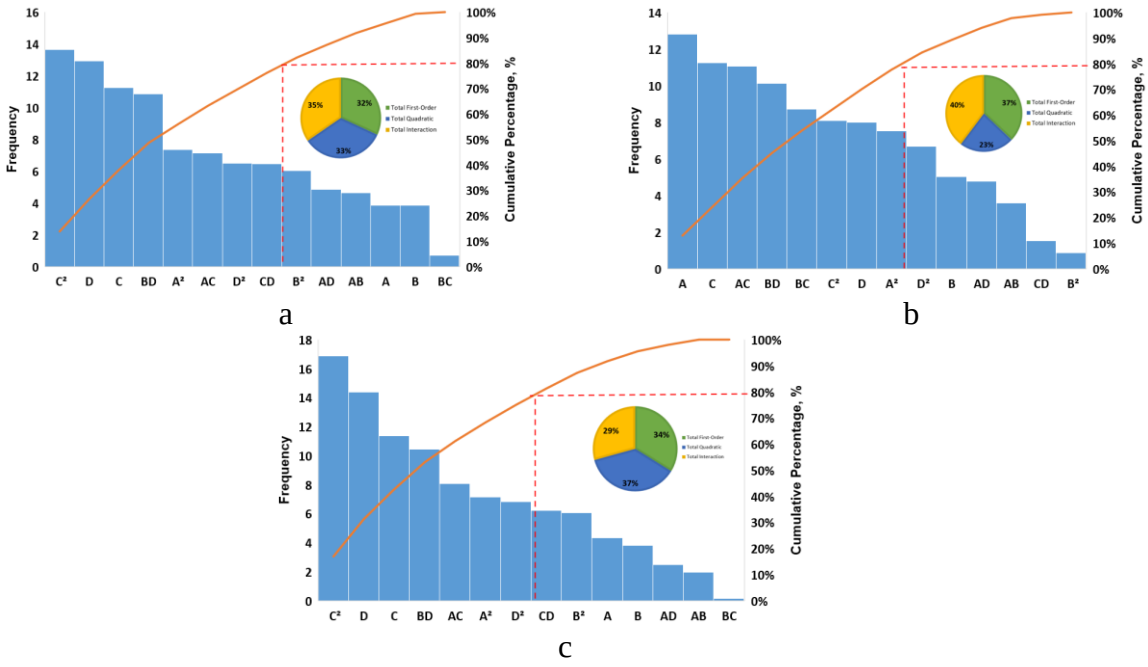
KOİ						
	Kareler Toplamı	**Df**	**Kareler Ortalaması**	**F-değeri**	**P değeri**	**Yorum**
Model	6136,08	14	438,29	60,55	<0,0001	ÇA

A-pH	104,17	1	104,17	14,39	0,0018	A
B-Süre	104,17	1	104,17	14,39	0,0018	A
C-Akım	888,17	1	888,17	122,69	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	1176,00	1	1176,00	162,46	<0,0001	ÇA
AB	100,00	1	100,00	13,81	0,0021	A
AC	240,25	1	240,25	33,19	<0,0001	ÇA
AD	110,25	1	110,25	15,23	0,0014	A
BC	2,25	1	2,25	0,3108	0,5854	AS
BD	552,25	1	552,25	76,29	<0,0001	ÇA
CD	196,00	1	196,00	27,08	0,0001	A
A²	434,30	1	434,30	60,00	<0,0001	ÇA
B²	293,44	1	293,44	40,54	<0,0001	ÇA
C²	1500,30	1	1500,30	207,26	<0,0001	ÇA
D²	340,01	1	340,01	46,97	<0,0001	ÇA
Artık	108,58	15	7,24			
Uyum Eksikliği	93,08	10	9,31	3,00	0,1183	ÇA
Saf Hata	15,50	5	3,10			
Toplam Korelasyon	6244,67	29				
			Renk			
Model	5675,75	14	405,41	89,10	<0,0001	ÇA
A-pH	1134,38	1	1134,38	249,31	<0,0001	ÇA
B-Süre	176,04	1	176,04	38,69	<0,0001	ÇA
C-Akım	876,04	1	876,04	192,54	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	442,04	1	442,04	97,15	<0,0001	ÇA
AB	60,06	1	60,06	13,20	0,0025	A
AC	564,06	1	564,06	123,97	<0,0001	ÇA
AD	105,06	1	105,06	23,09	0,0002	A
BC	351,56	1	351,56	77,27	<0,0001	ÇA
BD	473,06	1	473,06	103,97	<0,0001	ÇA
CD	10,56	1	10,56	2,32	0,1484	AS
A²	445,74	1	445,74	97,97	<0,0001	ÇA
B²	6,03	1	6,03	1,32	0,2678	AS
C²	517,53	1	517,53	113,74	<0,0001	ÇA
D²	354,24	1	354,24	77,86	<0,0001	ÇA
Artık	68,25	15	4,55			
Uyum Eksikliği	56,75	10	5,67	2,47	0,1654	ÇA
Saf Hata	11,50	5	2,30			
Toplam Korelasyon	5744,00	29				
			UV_{254}			
Model	5415,78	14	386,84	91,26	<0,0001	ÇA
A-pH	100,04	1	100,04	23,60	0,0002	A
B-Süre	77,04	1	77,04	18,17	0,0007	A
C-Akım	693,38	1	693,38	163,57	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	1107,04	1	1107,04	261,16	<0,0001	ÇA
AB	14,06	1	14,06	3,32	0,0885	AS
AC	232,56	1	232,56	54,86	<0,0001	ÇA
AD	22,56	1	22,56	5,32	0,0357	A
BC	0,0625	1	0,0625	0,0147	0,9050	AS
BD	390,06	1	390,06	92,02	<0,0001	ÇA
CD	138,06	1	138,06	32,57	<0,0001	ÇA

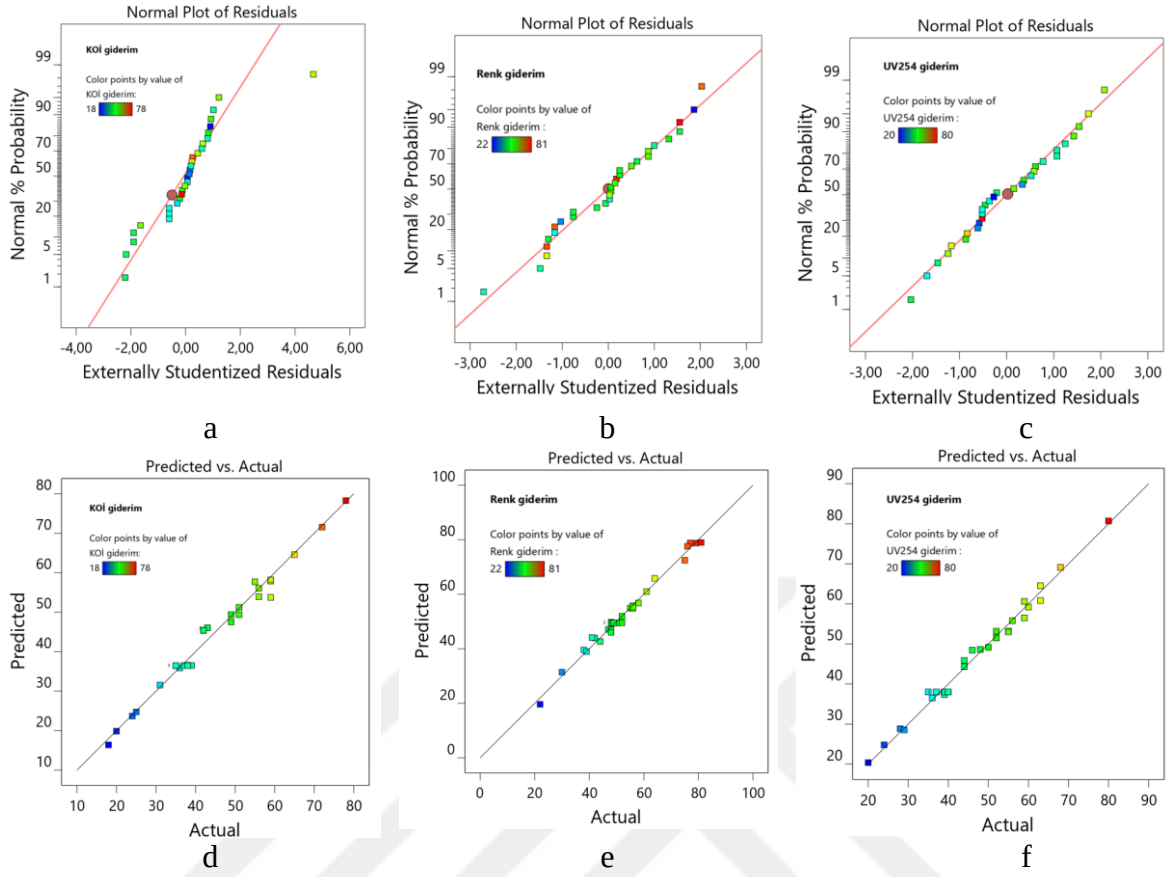
A^2	314,36	1	314,36	74,16	<0,0001	ÇA
B^2	225,07	1	225,07	53,10	<0,0001	ÇA
C^2	1750,86	1	1750,86	413,05	<0,0001	ÇA
D^2	287,86	1	287,86	67,91	<0,0001	ÇA
Artık	63,58	15	4,24			
Uyum Eksikliği	43,58	10	4,36	1,09	0,4925	ÇA
Saf Hata	20,00	5	4,00			
Toplam Korelasyon	5479,37	29				

A: Anlamlı, AS: Anlamsız, ÇA: Çok Anlamlı

EKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi için çalışmada kullanılan bütün parametrelerin ANOVA sonuçları Tablo 4.24' de verilmiştir. KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için elde edilen model F değerler sırasıyla 60,55, 89,10 ve 91,26'tür. Modellerin F değerleri geliştirilen modellerin anlamlı olduğunu ve bağımsız değişkenlerle cevaplar arasında ideal korelasyon olduğunu göstermektedir. Ayrıca tüm parametreler için elde edilen p değerlerinin 0,05 değerinden düşük olması modellerin anlamlı olduğunun göstergesidir. Kareler Toplamı değerleri parametreler için incelendiğinde sırasıyla 6136,08, 5675,75 ve 5415,78'tir ve bu değerlerin yüksek olduğu Tablo 4.24'te görülmektedir. Uyum eksikliği değeri bütün parametreler için 0,05'ten büyük olup bu değer model uyumsuzluğunun anlamlı olmadığını göstermektedir. ANOVA sonuçlarına göre her bir değişken için lineer, kuadratik ve interaktif parametrenin anlamlılık derecesi değerlendirilmektedir.



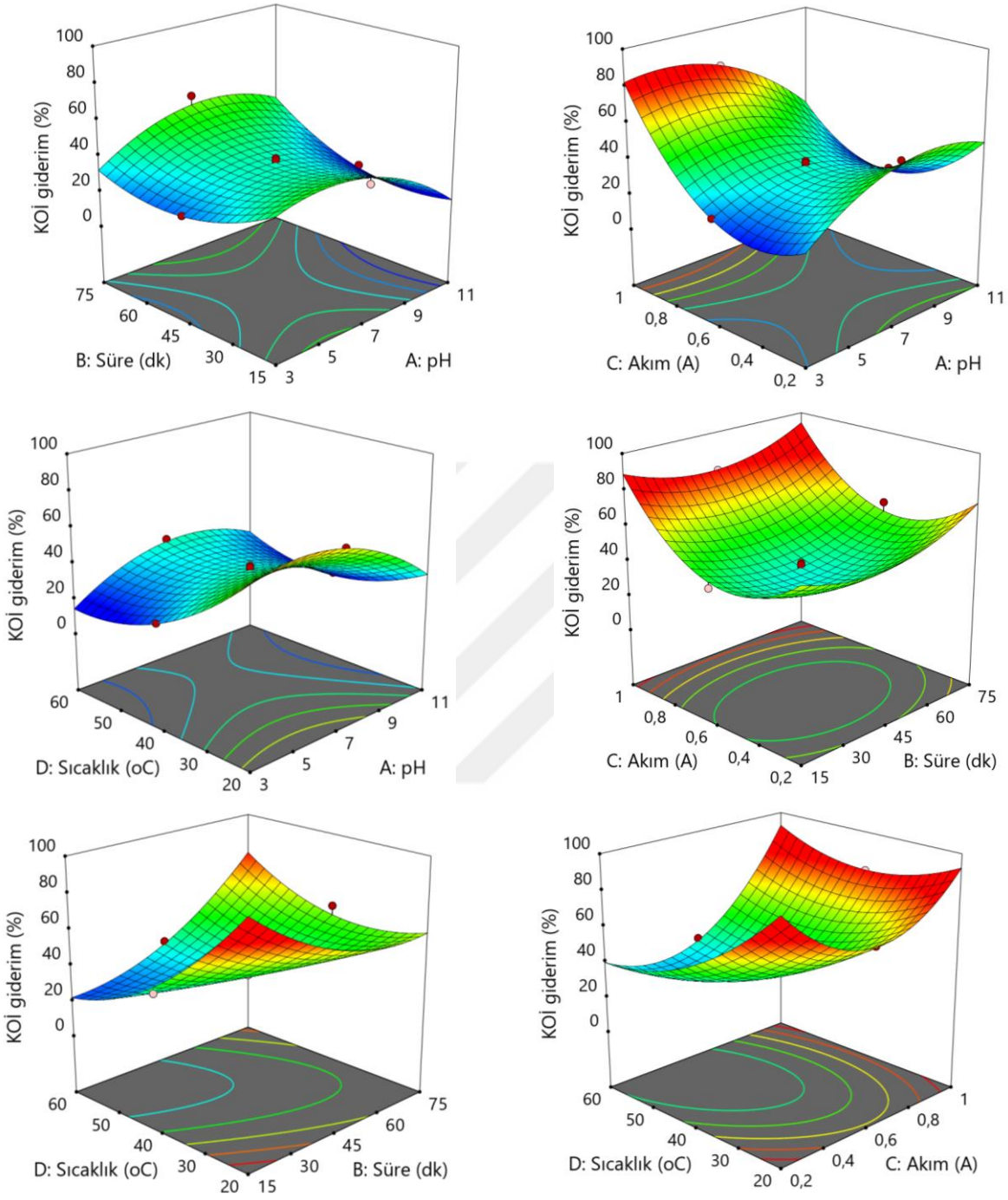
Şekil 4.40: EKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254}



Şekil 4.41: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254}

Deneysel-tahmini verilerin arasındaki ilişkiyi ve geliştirilen modellerin uygunluğunu doğrulamak için normal olasılık ve pareto grafikleri çizilmiştir. Kalıntı değerlerin normal olasılık grafiği Şekil 4.41 a, b, c'de verilmiştir. Grafiklerin üzerindeki noktalar lineer bir çizgi oluşturmaktadır ve kalıntılar normal dağlım çizgisini takip etmektedir. Şekil 4.41 d, e, f'de gerçek ve deneysel değerlerin dağılım grafiği verilmiştir. Deneysel ve tahmini verilerin 45 derecelik doğru etrafında tesadüfi olarak dağılımından değerler arasındaki hata miktarının çok düşük olduğu görülmektedir. Bu grafikler önerilen modellerin yüksek korelasyon sergilediğini ve KOİ, renk ve UV_{254} gideriminde modellerin tahmin yeteneğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

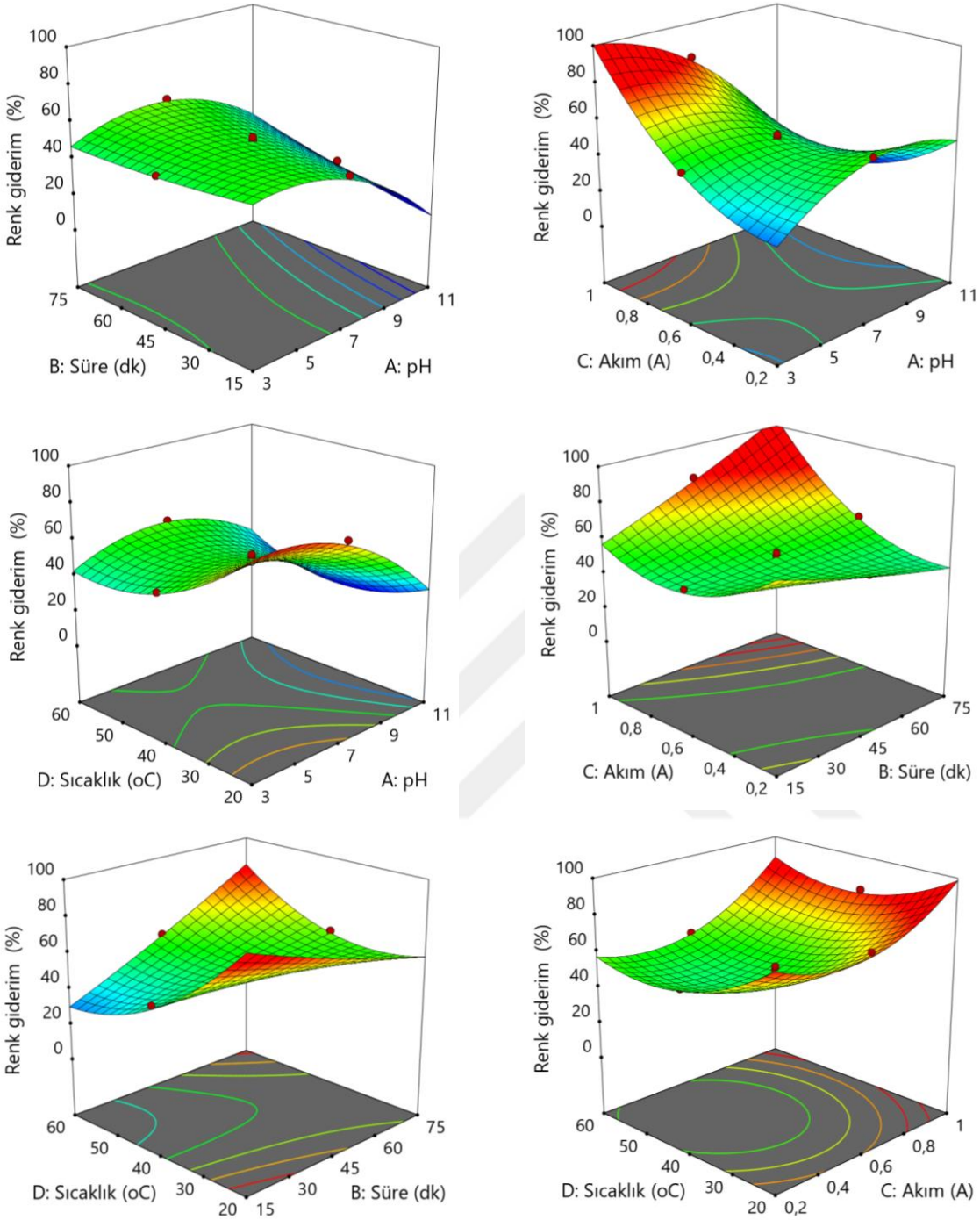
4.3.4.1. Proses değişkenlerinin arıtım verimine etkisi



Şekil 4.42: EKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi KOİ giderim verimi

pH-süre grafiğinde KOİ giderimi üzerinde doğrudan etkili parametrelerden birinin pH olduğu görülmektedir. pH'ın KOİ giderimi üzerindeki etkisinin özellikle nötr ortamlarda (pH 6-7 seviyelerinde) daha belirgin olduğunu göstermektedir. Bütün pH değerleri için sürenin uzaması arıtım verimini yüksek oranlarda etkilememektedir. En yüksek KOİ giderim verimi pH 7,3'te 0,6A akımla 75 dakika sonunda %62 olarak bulunmuştur. pH değeri alkali koşullara

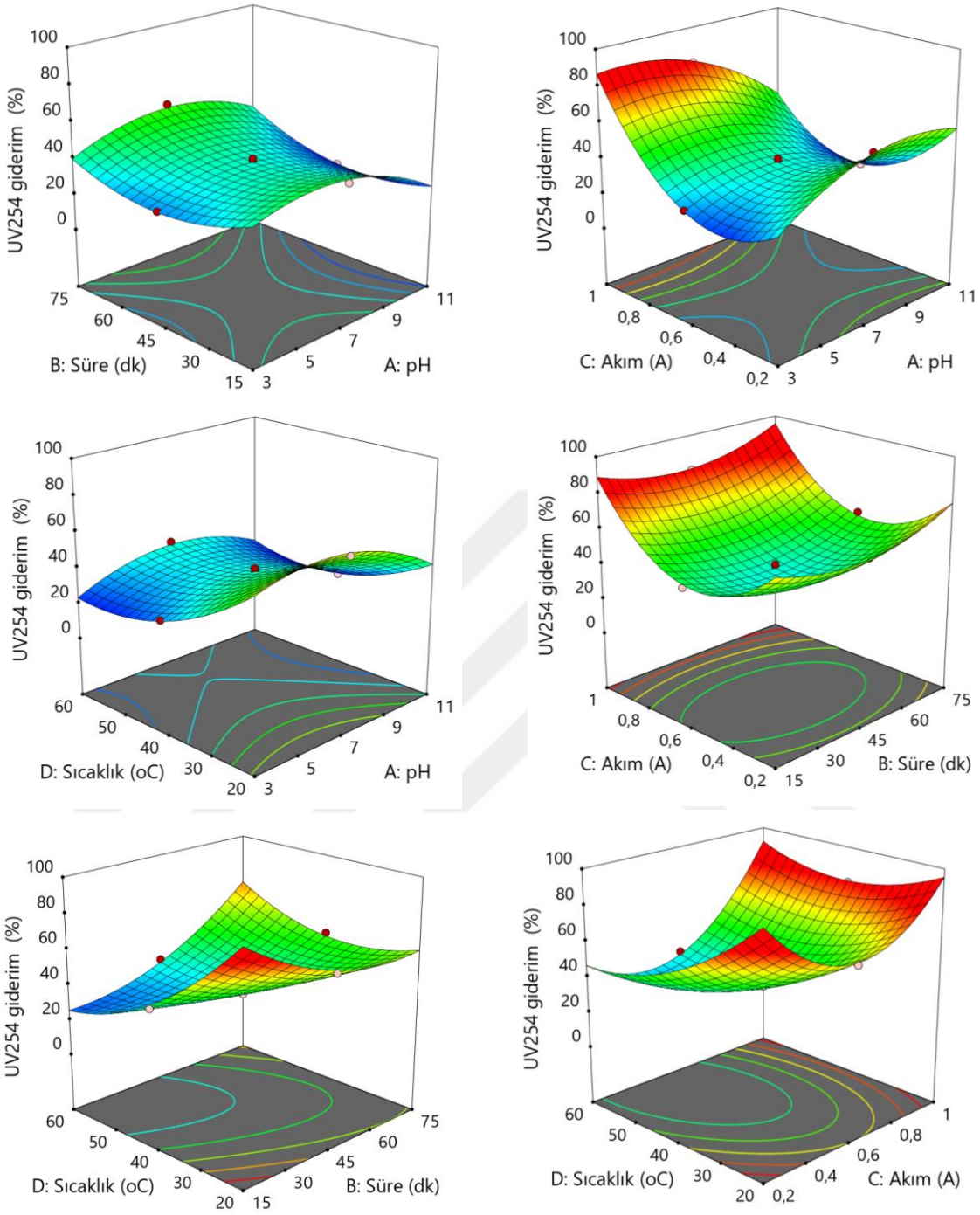
yaklaşıldıkça, pH 9-11 aralığında, verim %20 seviyelerine kadar düşmüştür. Asidik şartlarda (pH3-4) alkali şartlara benzer arıtım verimi elde edilmiştir. Bu durum, asidik ve alkali ortamların KOİ giderimi için ideal olmadığını nötr şartların daha uygun olduğunu göstermektedir. pH-akım grafiğinde akımın artırılması ile KOİ giderim oranlarının da belirgin bir Şekilde arttığı görülmektedir. Özellikle yüksek akım değerleri olan 0,8-1A aralığında pH 3-6 arasında verim %80 seviyelerine ulaşmıştır. Akımın artması kimyasal reaksiyonları hızlandırarak KOİ'nin daha hızlı ve etkili bir Şekilde giderilmesini teşvik etmektedir. 0,4-0,6A aralığında KOİ giderimi %20-30 seviyelerinde daha sınırlı kalmıştır. Akım arttıkça, KOİ giderim yüzdesinde önemli bir artış gözlenmiş ve akımın KOİ giderimi üzerinde çok güçlü bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. pH-sıcaklık grafiğinde sıcaklığın artmasıyla arıtım veriminin azaldığı görülmektedir. Özellikle pH 7'de sıcaklığı 20^{o}C'den 60^{o}C'ye çıkmasıyla KOİ gideriminin %60'lardan %40 seviyelerine düştüğü görülmektedir. Bütün pH değerleri için en yüksek arıtım verimleri 20^{o}C sıcaklıkta elde edilmiştir. Ancak düşük pH ve yüksek pH değerlerinde arıtım verimi %10 civarında olup sıcaklık değişiminden çok etkilenmemiştir. Süre-akım grafiğinde sürenin uzun ve akımın yüksek olması, KOİ giderimi açısından maksimum verim alınmasını sağlamıştır. Akım, pH değişkeniyle olan grafiğine benzer Şekilde KOİ giderimi üzerinde güçlü bir pozitif etkiye sahiptir. 0,2A akımda sürenin 15 dakikadan 75 dakikaya çıkmasıyla arıtım %40 seviyelerinden %70 seviyelerine çıkmaktadır. Ancak 1A akımda sürenin uzaması arıtım verimini yüksek oranlarda etkilememiştir. Süre-sıcaklık grafiğinde 60^{o}C sıcaklıkta sürenin 15 dakikadan 75 dakikaya çıkması arıtım verimini %20 seviyelerinden %80'lere ulaştırmıştır. Düşük sıcaklıklarda sürenin uzaması arıtım verimini çok etkilememiştir. Ancak Ag/TiO_2 kaplı elektrotun anot olarak kullanılması durumunda 20^{o}C sıcaklıkta sürenin uzaması arıtım verimini %70'ten yaklaşık %80'e çıkarmıştır. Akım-sıcaklık grafiğinde akımın 0,2A'den 1A'e yükseltilmesiyle sıcaklık yaklaşık 50-60°C civarındayken KOİ giderim yüzdesi %40 seviyelerinden yaklaşık %95'e çıkarmıştır. Düşük akım değeri olan 0,2A'de sıcaklık değişkeni incelenirse sıcaklığın artmasıyla arıtım verimi %80'lerden %40 civarına düşürmüştür.



Şekil 4.43: EKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi renk giderim verimi

pH-süre grafiğinde pH'ın renk giderimi üzerinde belirgin bir etkisi olduğu gözlenmiştir. Çalışma kapsamında pH 3-11 arasında değişirken, pH 3-5 aralığında renk giderim oranlarının diğer pH koşullarına göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Özellikle pH 5 civarında renk giderim verimi en yüksek seviyelere ulaşarak %60-70 seviyelerine kadar çıkmıştır. Ancak pH'ın 11'e yükselmesiyle renk giderim verimi %5 civarında kalmıştır. pH 7'den sonra renk

giderim verimleri bütün sürelerde azalmıştır. pH'ın sabit olduğu durumlarda sürenin uzaması renk giderim verimini artıran bir faktör olmamıştır. Bu durum 0,6A akımla 40^{o}C sıcaklık için geçeli olup sürenin arıtım verimine etkisi diğer parametrelerle de değerlendirilmelidir. pH-akım grafiğinde akımın artırılmasının renk giderimi üzerinde pozitif bir etki yarattığı görülmektedir. Yüksek akım değerlerinde (0,8-1 A aralığında) renk giderimi pH 3-6 aralığında>%99 seviyelerine kadar ulaşmıştır. Akımın artması kimyasal reaksiyon hızını artırmış, bu da renge sebep olan maddelerin daha hızlı parçalanmasını sağlamıştır. Düşük akım seviyelerinde (0,2-0,4 A aralığında), renk gideriminde pH'ın etkisi daha belirgin hale gelmiştir. Örneğin 0,2A'de pH 3'te %15 civarında renk giderim verimi elde edilirken pH'ın yükselmesiyle verim %50 seviyelerine kadar çıkmıştır. Ancak pH 11'de akımın artmasının arıtım verimine etkisinin olmadığı görülmektedir. pH-sıcaklık grafiğinde sıcaklığın artmasının renk giderim veriminde azalmaya yol açtığı gözlenmiştir. Özellikle asidik pH koşullarında (pH 3-5), sıcaklık arttıkça renk giderim oranları %60 seviyelerinden %40 seviyelerine kadar düşmüştür. Bununla birlikte alkali pH koşullarında (pH 10-11) sıcaklık artışının etkisi sınırlı olmuş, renk giderimi %30 seviyelerinde kalmıştır. Akım-süre grafiğinde her iki değişkenin değerlerinin artırılması ile renk giderim oranlarının yükseldiği gözlenmiştir. Özellikle yüksek akım (0,8-1 A) ve 60-75 dakika şartlarında renk giderim verimi %90 seviyelerine ulaşarak maksimum verime ulaştığı görülmektedir. 0,2A akımda ise sürenin uzaması arıtım verimini etkilemiştir. Bu durum pH 7 ve atıksu sıcaklığı 40^{o}C için geçerlidir. 1A akımda ise sürenin 15 dakikadan 75 dakikaya uzaması arıtım verimini yaklaşık %58'den>%99'a çıkarmıştır. Sıcaklık-süre grafiğinde sıcaklığın artması ile renk giderim oranlarının düştüğü gözlenmiştir. Örneğin pH7'de 0,6A akımla yapılan çalışmada 15 dakika reaksiyon süresinde 20^{o}C sıcaklıkta %80 renk giderim olurken aynı koşullarda 60^{o}C sıcaklıkta %30 renk giderim verimi elde edilmiştir. Bunlara ek olarak yüksek sıcaklık olan 60^{o}C'de sürenin 15 dakikadan 75 dakikaya çıkmasıyla renk giderim verimi %30 seviyelerinden yaklaşık %86 seviyesine çıkarmıştır. Sıcaklık-akım grafiğinde her iki değişkenin de artması ile renk giderim oranının yükseldiği gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta (40-50°C) ve yüksek akım (0,8-1 A) değerlerinde değişkenlerdeki artışın verime olan etkisi daha iyi görülmektedir. Örneği 60^{o}C sıcaklıkta akımın 0,2A'den 1A'e yükselmesiyle renk giderim verimi yaklaşık %60'tan %85 seviyelerine çıkabilmektedir. Ancak düşük sıcaklık değerinde arıtım verimi akımın artmasıyla %80'den %90'a çıkarmıştır.



Şekil 4.44: EKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi UV_{254} giderim verimi

pH-süre grafiği incelendiğinde alkali pH seviyelerinde UV_{254} giderim verimi %5 seviyelerinde olup sürenin artmasıyla arıtım veriminin etkilenmediği görülmektedir. Ancak nötr pH seviyelerinde sürenin uzaması arıtım verimini %40 seviyesinden %60 seviyesine çıkarmıştır. Asidik pH seviyelerinde ise sürenin 5 dakikadan 75 dakika çıkmasıyla arıtım verimi eser oranlarda artmıştır. Bu şartlar 0,6A akım 'da geçerlidir. pH-akım grafiğinde akımın UV_{254}

giderim verimine pozitif etkisinin yüksek olduğu görülmektedir. Asidik pH seviyesinde (pH 3) verim %30'dan %83 seviyesine ulaştırmıştır. Ancak pH 11 için akımın artması değerlendirildiğinde arıtım veriminin %50'den %40'a düştüğü görülmektedir. Akımın sabit olduğu durumlarda pH değişkeni araştırıldığında 0,2A akımla en uygun pH'ın 11 olduğu fakat 1A akımda pH 3'ün yüksek UV_{254} giderim verimini sağladığı görülmektedir. pH-sıcaklık grafiğinde sıcaklığın bütün pH değerlerinde negatif etkisi olduğu görülmektedir. Özellikle nötr pH seviyelerinde 20^{o}C sıcaklıkta yaklaşık %60 giderim verimi elde edilirken sıcaklığın 60^{o}C'ye çıkmasıyla arıtım verimi %40 seviyesine düşmektedir. Süre- akım grafiğinde sürenin 15 dakikadan 75 dakikaya çıkmasıyla bütün akım değerlerinde UV_{254} giderim verimleri artmıştır. 0,2A akımda 15 dakika sonunda pH 7'de yapılan çalışmada %557 giderim verimi elde edilirken aynı şartlarda 75 dakika sonunda verimin %78'e çıkmıştır. Bu grafikte her iki değişkeninde giderim verimine pozitif etkisi olduğu görülmektedir. Süre sıcaklık grafiğinde kısa süreli çalışmalarda sıcaklık arıtışı arıtım verimini azaltırken uzun sürelerde arıtım verimini artırmaktadır. Yani, 15 dakika pH 7'de sıcaklığın 20^{o}C'den 60^{o}C'ye çıkartılarak yapılan elektro katalitik oksidasyon çalışmasında verim %80'lerden %20 seviyesine düşerken 75 dakikada yapılan çalışmada sıcaklık artışıyla arıtım verimi %60'tan %80 seviyesine ulaşmıştır. Akım-sıcaklık grafiğinde ise akımın artması bütün sıcaklık değerlerinde arıtım verimini pozitif yönde etkilemiştir. Özellikle 60^{o}C'de pH 7'de yapılan çalışmada akımın 0,2A'den 1A'e yükselmesi arıtım verimini %40 seviyesinde yaklaşık %90 seviyesine ulaştırmıştır. Düşük sıcaklık olan 20^{o}C'de ise akımın 0,2A'den 1A'e yükselmesi arıtım verimini büyük ölçüde etkilememiştir. Bu sonuçlar pH 7'de yapılan çalışma için geçerli olup diğer pH seviyeleri için bütün grafikler birlikte incelenmelidir.

4.3.5. TiO_2-Zn/ TiO_2 Kaplamalı Elektrot Çifti

Elektro katalitik oksidasyon prosesiyle KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için oluşturulan deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar Tablo 4.25'te verilmiştir. Model çalışmasında 30 set uygulanmıştır. En yüksek giderim verimleri set 27 çalışma şartları sonunda elde edilmiştir. Çalışma sonucunda arıtım verimlerinin detaylı incelemesi alt başlıklarda yapılmıştır.

Tablo 4.25: EKO *(*TiO_2-Zn/ TiO_2*)* prosesi için dört faktörlü beş seviyeli deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar

	A: pH	**B: Süre**	**C: Akım**	**D: Sıcaklık**	**KOİ, %**		**Renk, %**		**UV_{254}, %**	
Set	-	dk	A	^{o}C	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini
1	7	45	0,6	60	45,82	41,74	44,80	43,78	48,87	45,82

2	11	45	0,6	40	18,34	18,34	17,32	17,32	13,25	12,23
3	7	45	0,6	20	75,46	75,46	80,56	82,60	71,38	72,40
4	9	60	0,4	50	21,43	22,45	23,47	26,53	21,43	23,47
5	5	60	0,4	30	36,77	35,75	33,70	36,77	26,55	27,58
6	7	45	0,6	40	29,64	30,66	40,88	41,91	28,62	30,66
7	5	60	0,8	50	62,40	63,42	71,60	74,67	57,28	59,33
8	9	60	0,8	30	53,23	54,25	61,42	63,47	50,16	52,21
9	5	60	0,4	50	18,44	18,44	25,61	23,56	17,42	18,44
10	7	45	0,6	40	33,83	30,76	43,06	42,04	28,71	30,76
11	9	30	0,8	50	37,96	38,99	42,07	41,04	35,91	34,89
12	9	30	0,8	30	56,48	55,45	67,77	67,77	51,34	52,37
13	9	30	0,4	30	55,49	54,46	65,77	64,74	51,38	49,33
14	7	45	0,6	40	30,85	30,85	44,22	42,16	28,80	30,85
15	5	60	0,8	30	64,84	67,93	77,19	77,19	58,66	58,66
16	7	45	0,2	40	21,63	25,75	28,84	31,93	23,69	23,69
17	9	60	0,4	30	47,42	44,32	46,38	44,32	40,20	39,17
18	5	30	0,4	50	17,54	16,50	21,66	21,66	20,63	19,60
19	7	45	0,6	40	32,00	30,97	41,29	42,33	32,00	30,97
20	7	75	0,6	40	46,49	46,49	58,89	58,89	46,49	43,39
21	5	30	0,8	50	50,66	52,73	56,87	56,87	47,56	49,63
22	5	30	0,4	30	48,63	44,49	52,77	53,81	41,39	41,39
23	9	60	0,8	50	45,56	48,67	53,85	55,92	45,56	47,63
24	5	30	0,8	30	66,32	66,32	79,79	78,76	63,21	61,14
25	7	45	0,6	40	31,11	31,11	42,52	42,52	34,22	31,11
26	3	45	0,6	40	22,83	24,91	23,87	24,91	17,64	16,61
27	7	45	1	40	76,86	73,75	88,29	86,21	70,63	68,55
28	7	15	0,6	40	39,50	45,74	62,37	61,33	42,62	44,70
29	9	30	0,4	50	27,05	22,89	29,13	27,05	20,80	21,85
30	7	45	0,6	40	29,15	31,23	43,72	42,68	32,27	31,23

Tablo 4.26: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller

KOİ giderimi, %	42 + -0,708333A + 2,29167B + 9,875C-6,125D-0,0625AB -2,4375AC -0,3125AD + 0,8125BC + 5,1875BD+ 2,5625CD-4,73958A^2+ 1,26042B^2+ 2,76042C^2+ 8,38542D^2
Renk giderimi, %	50 + 1A + 4,16667B + 8,25C -6,5 D + 5AB + 0,375AC-1,375AD + 2,5BC + 3,75 BD + 7,375CD-4,8125A^2 + 3,3125B^2 + 4,3125C^2 + 5,9375D^2
UV_{254} giderimi, %	38,1667-1,29167A + 1,875B + 8,29167C -4,45833D + 1,4375AB -3,6875AC -0,0625AD + 1,0625BC + 4,1875BD + 5,0625CD -4,46875A^2 + 0,28125B^2 + 1,78125C^2 + 7,03125D^2

TiO_2-Zn/ TiO_2 kaplı elektrotlarla yapılan elektro katalitik oksidasyon çalışmasında KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için yapılan modellerin istatistiksel sonuçları Tablo 4.27de verilmiştir. Parametrelerin R^2 değerleri sırasıyla %99,19, %99,72 ve %99,06 olup A-R^2 değerleri sırasıyla %98,43, %99,46 ve %98,18'dir. Bu değerlerin 1'e yakın olması istenmekte hem de R^2 ve A-R^2

değerleri arasındaki farkın az olması gerekmektedir. Bu durum modelin tahmin yeteneğinin yüksek olduğunun göstergesidir.

Tablo 4.27: EKO (TiO_2-Zn/ TiO_2) prosesi için Kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları

	KOİ	**Renk**	**UV_{254}**
R^2	0,9919	0,9972	0,9906
Ayarlanmış R^2	0,9843	0,9946	0,9818
Tahmini R^2	0,9567	0,9862	0,9512
AP	47,4845	73,7826	43,7094
C.V. %	4,09	2,11	4,44

CV değerleri sırasıyla %4,09, %2,11, %4,44'tür ve CV değerlerinin <%10 olması durumunu sağlamaktadır. KOİ, renk ve UV_{254} parametreleri için AP değeri ise geliştirilen modellerin doğruluğunu ispatlamaktadır ve değerinin 4'ten büyük olması istenmektedir. KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri için AP değerleri bu durumu karşılamaktadır.

Tablo 4.28: EKO (TiO_2-Zn/ TiO_2) prosesi ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları

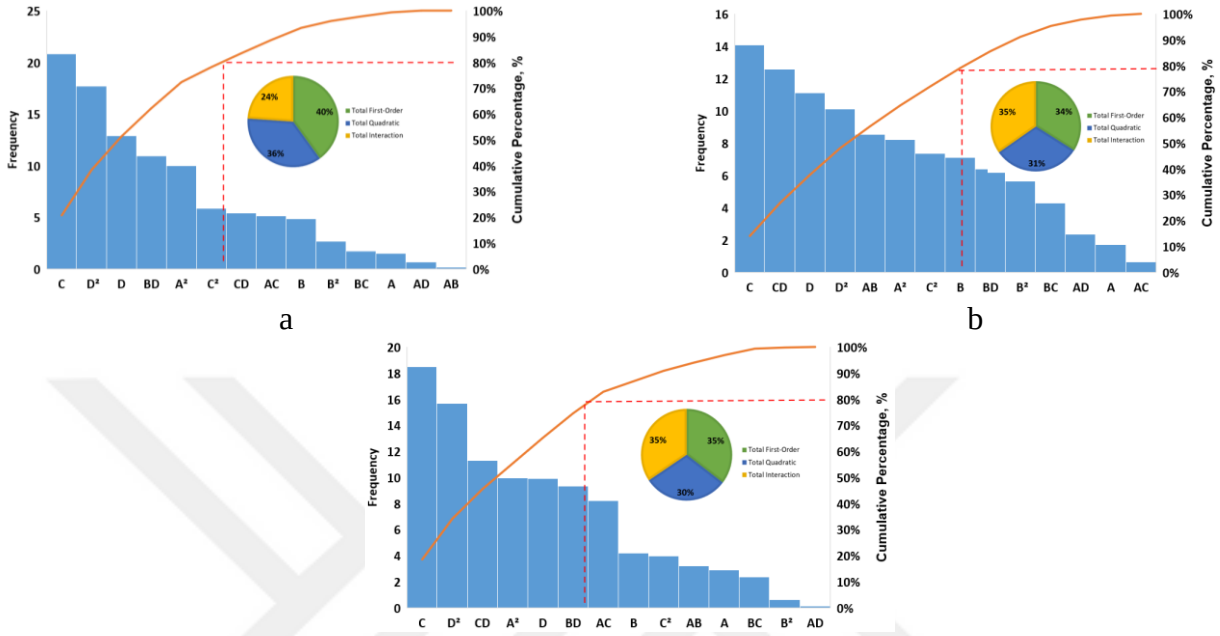
KOİ						
	Kareler Toplamı	**Df**	**Kareler Ortalaması**	**F-değeri**	**P değeri**	**Yorum**
Model	7097,22	14	506,94	130,54	<0,0001	ÇA
A-pH	12,04	1	12,04	3,10	0,0986	AS
B-Süre	126,04	1	126,04	32,46	<0,0001	ÇA
C-Akım	2340,37	1	2340,37	602,67	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	900,38	1	900,38	231,86	<0,0001	ÇA
AB	0,0625	1	0,0625	0,0161	0,9007	AS
AC	95,06	1	95,06	24,48	0,0002	A
AD	1,56	1	1,56	0,4024	0,5354	AS
BC	10,56	1	10,56	2,72	0,1199	AS
BD	430,56	1	430,56	110,87	<0,0001	ÇA
CD	105,06	1	105,06	27,05	0,0001	A
A^2	616,15	1	616,15	158,66	<0,0001	ÇA
B^2	43,57	1	43,57	11,22	0,0044	A
C^2	209,00	1	209,00	53,82	<0,0001	ÇA
D^2	1928,65	1	1928,65	496,65	<0,0001	ÇA
Artık	58,25	15	3,88			
Uyum Eksikliği	52,25	10	5,23	4,35	0,0590	AS
Saf Hata	6,00	5	1,20			
Toplam Korelasyon	7155,47	29				
Renk						
Model	7998,72	14	571,34	385,17	<0,0001	ÇA
A-pH	18,38	1	18,38	12,39	0,0031	A
B-Süre	495,04	1	495,04	333,74	<0,0001	ÇA
C-Akım	1785,38	1	1785,38	1203,62	<0,0001	ÇA

D-Sıcaklık	1080,04	1	1080,04	728,12	<0,0001	ÇA
AB	410,06	1	410,06	276,45	<0,0001	ÇA
AC	0,5625	1	0,5625	0,3792	0,5473	AS
AD	39,06	1	39,06	26,33	0,0001	A
BC	115,56	1	115,56	77,91	<0,0001	ÇA
BD	297,56	1	297,56	200,60	<0,0001	ÇA
CD	855,56	1	855,56	576,78	<0,0001	ÇA
A^2	700,07	1	700,07	471,96	<0,0001	ÇA
B^2	512,57	1	512,57	345,56	<0,0001	ÇA
C^2	427,50	1	427,50	288,20	<0,0001	ÇA
D^2	1096,57	1	1096,57	739,26	<0,0001	ÇA
Artık	22,25	15	1,48			
Uyum Eksikliği	18,25	10	1,82	2,28	0,1877	AS
Saf Hata	4,00	5	0,8000			
Toplam Korelasyon	8020,97	29				
			UV_{254}			
Model	5467,55	14	390,54	112,84	<0,0001	ÇA
A-pH	40,04	1	40,04	11,57	0,0039	A
B-Süre	84,38	1	84,38	24,38	0,0002	A
C-Akım	1650,04	1	1650,04	476,74	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	477,04	1	477,04	137,83	<0,0001	ÇA
AB	33,06	1	33,06	9,55	0,0075	A
AC	217,56	1	217,56	62,86	<0,0001	ÇA
AD	0,0625	1	0,0625	0,0181	0,8949	AS
BC	18,06	1	18,06	5,22	0,0373	A
BD	280,56	1	280,56	81,06	<0,0001	ÇA
CD	410,06	1	410,06	118,48	<0,0001	ÇA
A^2	547,74	1	547,74	158,26	<0,0001	ÇA
B^2	2,17	1	2,17	0,6269	0,4408	AS
C^2	87,03	1	87,03	25,14	0,0002	A
D^2	1356,03	1	1356,03	391,79	<0,0001	ÇA
Artık	51,92	15	3,46			
Uyum Eksikliği	45,08	10	4,51	3,30	0,0999	AS
Saf Hata	6,83	5	1,37			
Toplam Korelasyon	5519,47	29				

A: Anlamlı, AS: Anlamsız, ÇA: Çok Anlamlı

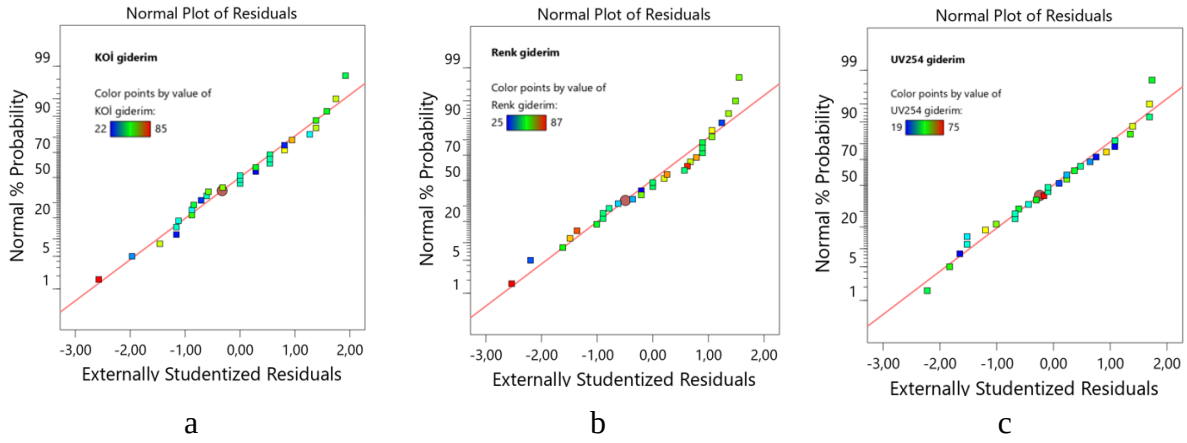
EKO (TiO_2-Zn/ TiO_2) prosesi için çalışmada kullanılan herbir parametrenin ANOVA sonuçları Tablo 4.28' de verilmiştir. KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için elde edilen model F değerler sırasıyla 130,54, 385,17 ve 112,84'tür. Modellerin F değerleri geliştirilen modellerin anlamlı olduğunu ve bağımsız değişkenlerle cevaplar arasında ideal korelasyon olduğunu göstermektedir. Ayrıca tüm parametreler için elde edilen p değerlerinin 0,05 değerinden düşük olması modellerin anlamlı olduğunun göstergesidir. Kareler Toplamı değerleri parametreler için incelendiğinde sırasıyla 7097,22, 7998,72 ve 5467,55'tir ve bu değerlerin yüksek olduğu Tablo 4.28'de görülmektedir. Uyum eksikliği değeri bütün parametreler için 0,05'ten büyük olup bu değer model uyumsuzluğunun anlamlı olmadığını göstermektedir. ANOVA

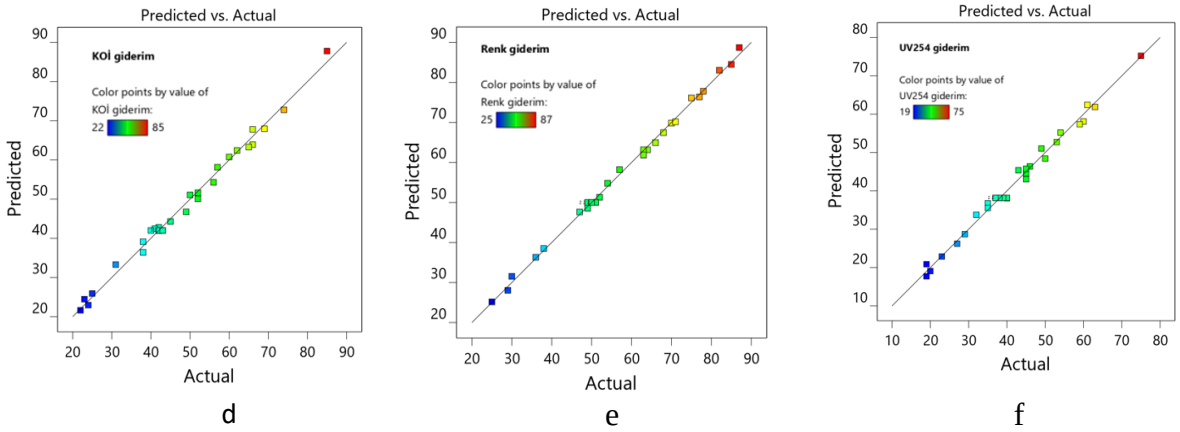
sonuçlarına göre her bir değişken için lineer, kuadratik ve interaktif parametrenin anlamlılık derecesi değerlendirilmektedir. KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için tüm lineer parametreler anlamlı olup en yüksek F değerine ve en düşük p değerine akım değişkeni sahiptir.



Şekil 4.45: EKO (TiO_2-Zn/ TiO_2) prosesi pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254}

Pareto grafiklerinde akım (C) değişkenin bütün parametrelerin modelleri üzerindeki etkisinin yüksek olduğu görülmektedir. Bunların haricinde KOİ, renk ve UV_{254} giderimi modellerinde D^2, D, A^2 ortak etkiye sahiptir.

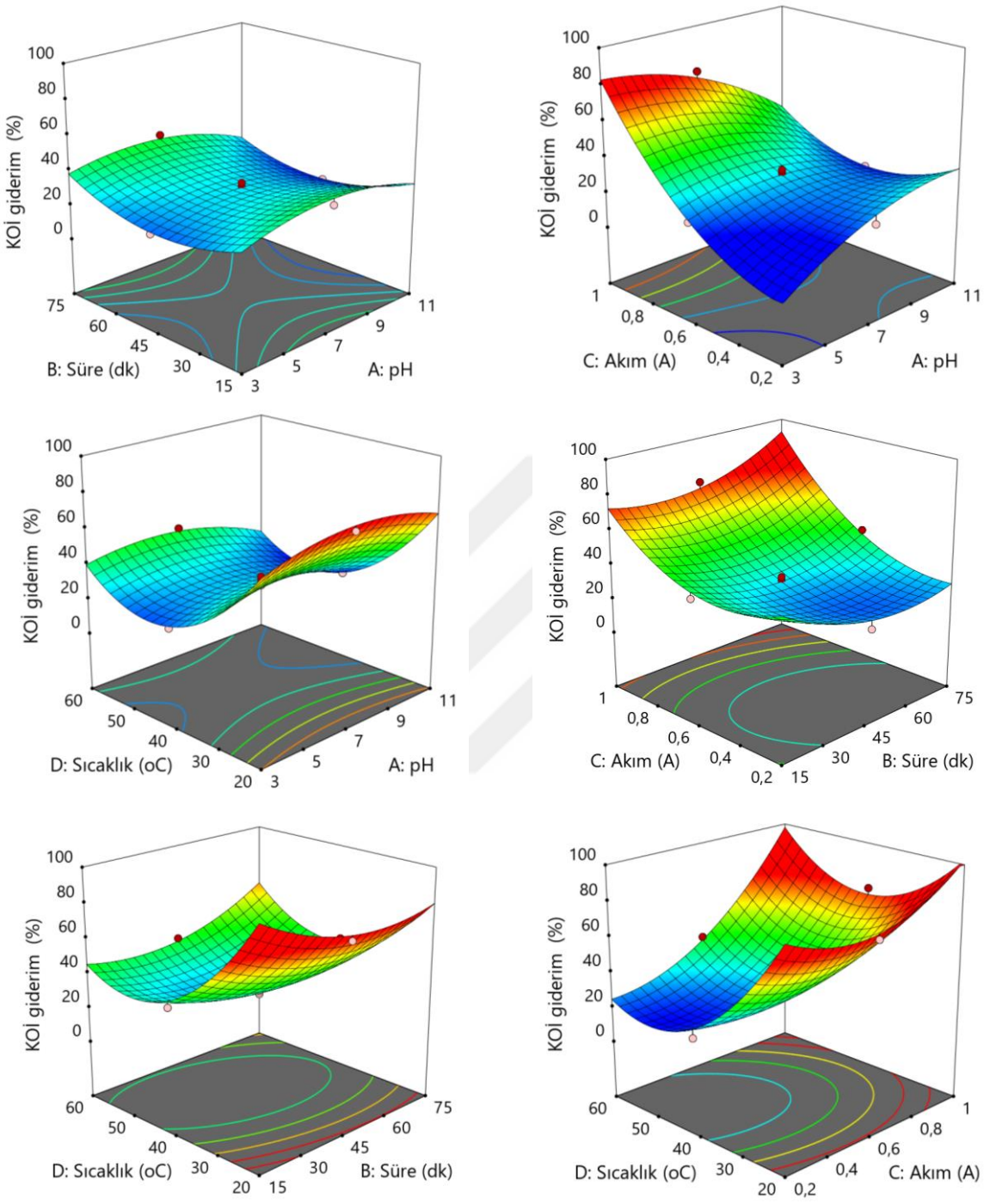




Şekil 4.46: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254}

Bütün parametrelerin normal olasılık grafikleri ve deneysel-tahmini verilerin arasındaki ilişkiyi gösteren grafikleri Şekil 4.46'de verilmiştir. Grafikler incelendiğinde verilerin 45 derecelik doğru etrafında tesadüfi olarak dağıldığı ve değerler arasındaki hata miktarının çok düşük olduğu görülmektedir. Verilerin bu Şekilde dağılımı bütün parametrelerde önerilen modellerin yüksek korelasyon sergilediğini ve tahmin yeteneğinin yüksek olduğunun kanıttır.

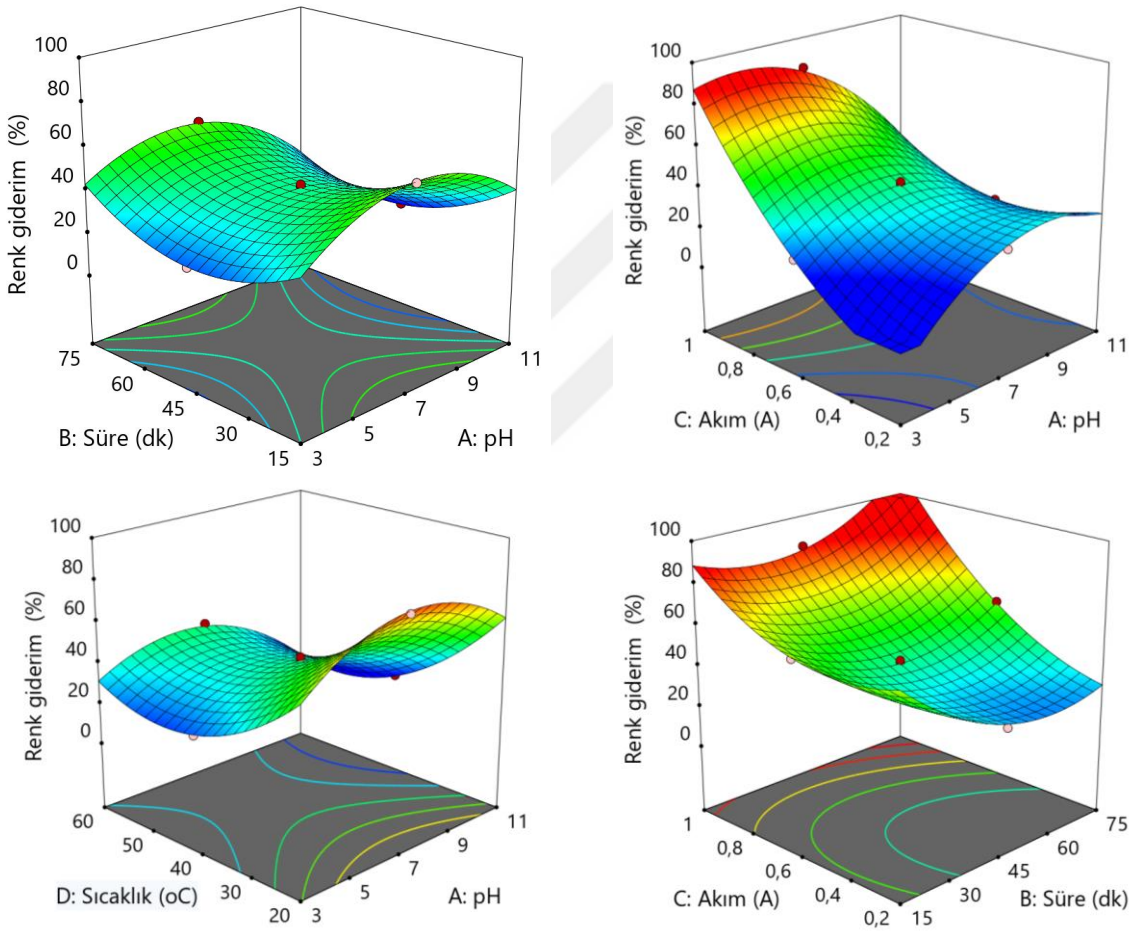
4.3.5.1. Proses değişkenlerinin arıtım verimine etkisi

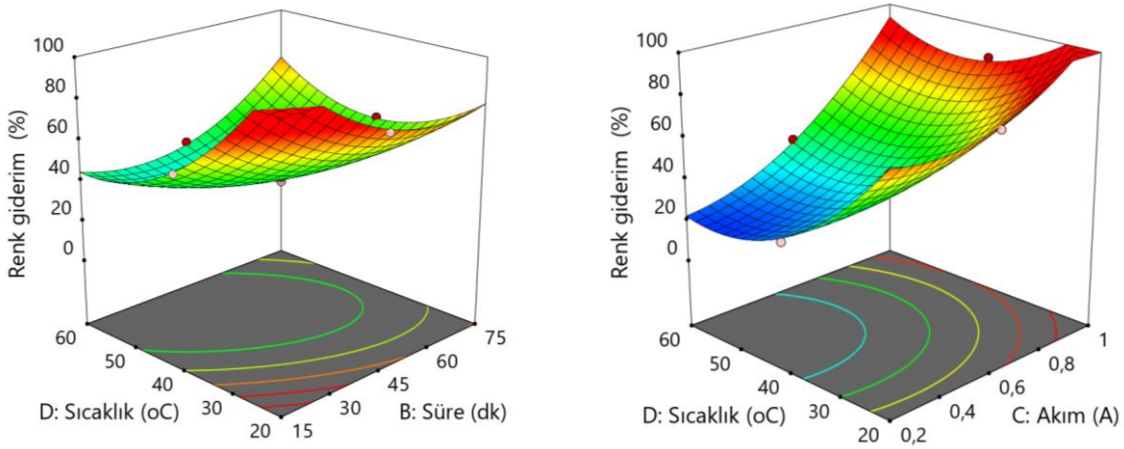


Şekil 4.47: EKO (TiO_2-Zn/ TiO_2) prosesi KOİ giderim verimi

KOİ giderim verimleri bütün değişkenler için incelendiğinde, çalışılan diğer elektrot çiftlerine kıyasla daha düşük verimlerin elde edildiği görülmektedir. Buna ek olarak Zn/TiO_2 kaplı elektrotun anot olarak kullanılması durumunda ise KOİ giderim verimlerinin katot olarak kullanılmasıyla daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. EKO prosesinde arıtım elektro oksidasyon reaksiyonlarıyla gerçekleştiği için kaplama tam olarak özelliğini göstermemektedir.

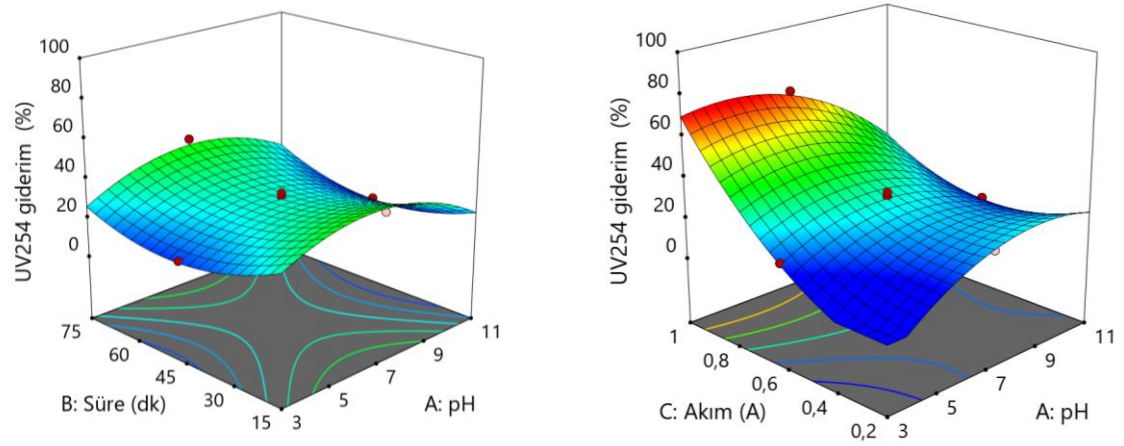
Bu nedenle, elektrotun anot veya katot olarak kullanımı arasındaki fark, FEKO prosesiyle (UV lamba ile) yapılan çalışmalarla daha net bir Şekilde ortaya çıkacaktır. Yine de elektro oksidasyon sürecinde bile TiO_2 kaplı elektrotun daha iyi arıtım sonuçları sağladığı söylenebilir. Grafikler genel anlamda incelendiğinde asidik ve alkali şartların KOİ giderim verimi üzerine etkisi olmadığı görülmektedir. Ancak pH değişkeni akım değişkeniyle birlikte değerlendirilirse düşük pH değerlerinde akımın yükselmesiyle arıtım verimi artmaktadır. Alkali şartlarda ise akımın artması arıtım verimini etkilememektedir. Sıcaklığın giderim verimine etkisi araştırıldığında ise sıcaklık artışının verime negatif etkisi olduğu açıkça görülmektedir.

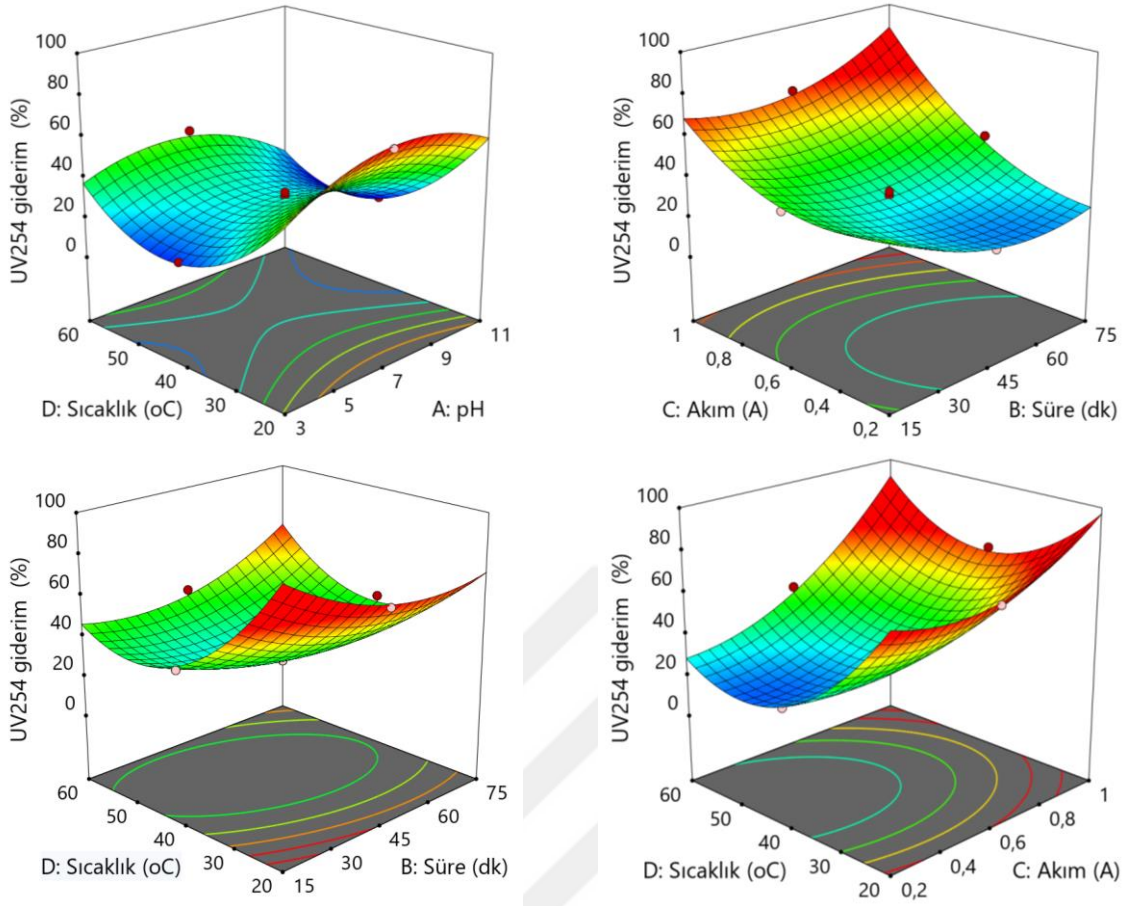




Şekil 4.48: EKO (TiO_2-Zn/ TiO_2) prosesi renk giderim verimi

Renk giderim verimlerinin grafiklerinde, önceki çalışmalarda olduğu gibi akımın arıtım verimine etkisinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Özellikle pH 5-7 aralığında arıtım verimi yüksek düzeylerde seyretmekte olup, süreye bağlı olarak renk giderim verimi artmaktadır. Bu aralıkta pH ve süre kombinasyonları, %60 ila %80 arasında giderim oranlarına ulaşılmasını sağlamaktadır. Sıcaklığın artması ise renk giderim verimini düşüren bir faktör olarak öne çıkmaktadır; örneğin, 20°C'de %80 olan giderim oranı, sıcaklık 50°C'ye çıkarıldığında %55 seviyelerine düşmüştür. Önceki çalışmalara kıyasla, TiO_2-TiO_2 elektrot çiftine göre daha yüksek renk giderim verimi elde edilirken, Zn/TiO_2-TiO_2 elektrot çifti ile yapılan çalışmalara yakın sonuçlar elde edilmiştir.





Şekil 4.49: EKO (TiO_2-Zn/ TiO_2) prosesi UV_{254} giderim verimi

TiO_2-Zn/TiO_2 elektrot çifti ile yapılan UV_{254} giderimi çalışması, aynı elektrot çiftiyle yapılan renk giderimi çalışmalarına benzer sonuçlar ortaya koymuştur. Bu çalışmalarda TiO_2-TiO_2 elektrot çifti kullanılarak yapılan setlerden genel olarak daha yüksek UV_{254} giderimi elde edilirken, Zn/TiO_2-TiO_2 elektrot çiftiyle yapılan çalışmalara benzer sonuçlar gözlenmiştir. Bu sonuçlar, UV_{254} gideriminde farklı elektrot kombinasyonlarının giderim verimliliği üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

4.4. FOTO ELEKTRO KATALİTİK SİSTEMDE FARKLI ELEKTROT ÇİFTLERİYLE İLAÇ ENDÜSTRİSİ ATIKSU ARITIMI

Foto elektro katalitik oksidasyon prosesinde farklı elektrot çiftlerinin KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Elektrot çiftlerine ve çalışma sonuçlarına ait detaylı bilgi alt başlıklarda verilmiştir.

4.4.1. TiO_2-TiO_2 Kaplamalı Elektrot Çifti

Anot ve katot olarak TiO_2-TiO_2 kaplı elektrotların kullanılmasıyla yapılan fotokatalitik elektro oksidasyon çalışmasında deneysel veriler ve 30 setlik model çalışmasıyla elde edilen tahmini veriler Tablo 4.29'da verilmiştir. Tablo incelendiğinde bütün parametreler için en yüksek arıtım verimi set 27 şartlarında elde edildiği görülmüştür.

Tablo 4.29: FEKO (TiO_2-TiO_2) prosesi için dört faktörlü beş seviyeli deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar

	A: pH	**B: Süre**	**C: Akım**	**D: Sıcaklık**	**KOİ, %**		**Renk, %**		**UV_{254}, %**	
Set	-	dk	A	°C	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini
1	7	45	0,6	60	61,09	61,09	56,00	56,00	61,09	58,03
2	11	45	0,6	40	23,44	22,42	19,36	17,32	19,36	18,34
3	7	45	0,6	20	91,77	92,79	95,91	98,95	88,62	89,68
4	9	60	0,4	50	37,76	39,80	34,70	36,74	32,66	33,68
5	5	60	0,4	30	46,98	48,00	42,89	42,89	41,87	41,87
6	7	45	0,6	40	43,95	45,99	47,02	45,99	39,86	42,93
7	5	60	0,8	50	69,56	71,60	72,62	74,67	69,56	70,58
8	9	60	0,8	30	67,56	67,56	74,73	76,78	60,4	61,42
9	5	60	0,4	50	33,81	33,81	26,64	25,61	29,71	30,73
10	7	45	0,6	40	47,16	46,14	48,19	46,14	43,06	43,06
11	9	30	0,8	50	42,07	41,04	37,96	36,94	40,02	38,99
12	9	30	0,8	30	58,53	58,53	63,66	64,69	56,48	56,48
13	9	30	0,4	30	60,63	58,57	64,74	61,66	57,55	55,49
14	7	45	0,6	40	46,28	46,28	46,28	46,28	44,22	43,19
15	5	60	0,8	30	77,19	76,16	81,31	78,22	74,1	73,07
16	7	45	0,2	40	36,05	40,17	31,93	35,02	32,96	33,99
17	9	60	0,4	30	57,72	54,63	61,85	58,75	51,54	50,51
18	5	30	0,4	50	28,88	29,92	25,79	22,69	26,82	24,76
19	7	45	0,6	40	45,42	46,46	44,39	46,46	44,39	43,36
20	7	75	0,6	40	59,92	59,92	67,15	66,12	55,79	53,72
21	5	30	0,8	50	54,80	54,80	52,73	55,83	52,73	54,8
22	5	30	0,4	30	56,91	56,91	63,12	61,05	49,67	48,63
23	9	60	0,8	50	61,09	64,20	68,34	70,41	54,88	56,95
24	5	30	0,8	30	75,65	72,54	82,90	79,79	71,5	69,43
25	7	45	0,6	40	47,71	46,67	45,63	46,67	42,52	43,56
26	3	45	0,6	40	28,02	29,06	18,68	21,80	24,91	25,95
27	7	45	1	40	78,94	78,94	89,33	87,25	78,94	77,9
28	7	15	0,6	40	42,62	45,74	47,81	49,89	41,58	43,66
29	9	30	0,4	50	30,17	31,21	18,72	20,80	26,01	28,09

30	7	45	0,6	40	45,81	46,85	47,89	46,85	43,72	43,72

Tablo 4.30: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller

KOİ giderimi, %	44,6667 -1,70833A + 3,29167B + 9,375C -7,70833D + 1,1875AB-3,5625 AC + 0,0625AD + 3,1875BC + 3,3125BD + 2,3125CD -4,92708 A^2 + 1,57292B^2 + 3,19792C^2 + 7,69792D^2
Renk giderimi,	45,1667 -0,833333A + 3,83333B + 12,5C-10,9167D + 3,25AB-4AC-0,875 AD + 4BC + 4,875BD + 3,375CD -6,54167A^2 + 2,70833B^2 + 3,45833C^2 + 7,95833D^2
UV_{254} giderimi, %	41,6667 -1,875A + 2,625B + 10,2917C -7,125D + 0,1875AB-4,5625 AC -0,9375AD + 2,5625BC + 2,9375BD + 2,4375CD -5,05208A^2 + 1,32292 B^2 + 3,07292C^2 + 7,32292D^2

Model tahmininin doğruluk derecesi genellikle determinasyon katsayısı (R^2) ile değerlendirilmektedir. İyi tahmin yeteneğine sahip bir modelin R^2 değerinin 1'e yakın olması istenmektedir. R^2 değeri modeldeki terim sayısı arttıkça istatistiksel anlamlılığa bakmaksızın arttığı için model tahmin yeteneği sadece R^2 değeri ile değerlendirilemez. R^2 değeri deneydeki faktör sayısını yansıtan ayarlanmış R^2 değeri ile karşılaştırılmalıdır [83]. İstatistiksel analiz sonucu FEKO prosesi (TiO_2-TiO_2) KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimler için elde edilen determinasyon katsayısı (R^2) değerleri sırasıyla 99,32%, 99,09%, 98,89%; ayarlanmış R^2 değerleri sırasıyla 98,69%, 98,24% ve 97,86% olarak bulunmuştur. Model uygunluğu için R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri arasında farkın yüksek olması istenmez [84]. Bu katsayılar istatistiksel modellerin çıktıyı tahmin etmede ne kadar iyi olduğunun ölçüsüdür. Tablo 4.31'de görülebileceği üzere tüm cevaplar için elde edilen R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri arasındaki fark düşüktür.

Tablo 4.31: Kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları

	KOİ	**Renk**	**UV_{254}**
R^2	0,9932	0,9909	0,9889
Ayarlanmış R^2	0,9869	0,9824	0,9786
Tahmini R^2	0,9650	0,9513	0,9428
AP	52,7468	42,2744	40,5203
C.V. %	3,69	5,37	5,01

Varyans katsayısı (CV) modelin tekrarlanabilirlik özelliğini ifade etmek için kullanılır ve CV değerinin %10'un altında olması modelin tekrarlanabilir olması anlamına gelmektedir [84]. Sırasıyla model sonucunda elde edilen KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri için C.V.(%) değerleri sırasıyla 3,69%, 5,37% ve 5,09% olup <%10'dur. Kesinlik derecesinin (AP) ise model uygunluğu için 4 değerinin üzerinde değere sahip olması istenir [86]. Yüksek AP değerleri

geliştirilen modellerin doğruluğunu ispatlamaktadır. KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri için AP değerlerinin >4 olduğu Tablo 4.32' de verilmiştir.

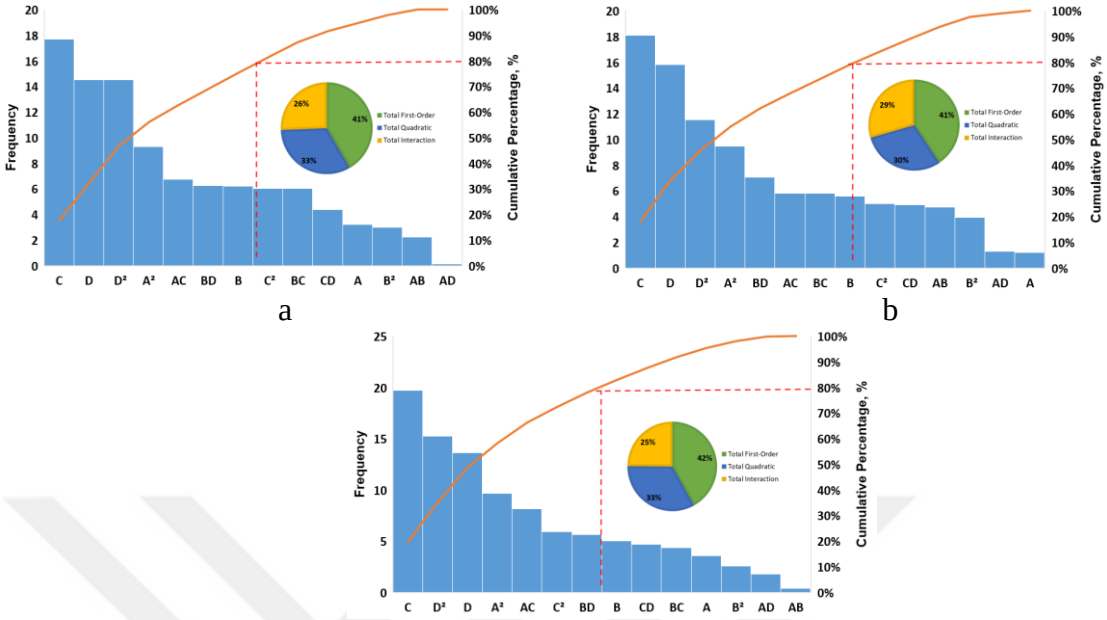
Tablo 4.32: EKO prosesi (TiO_2-TiO_2) ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları**.**

	Kareler Toplamı	**Df**	**Kareler Ortalaması**	**F-değeri**	**P değeri**	**Yorum**
			KOİ			
Model	7619,28	14	544,23	156,74	<0,0001	ÇA
A-pH	51,04	1	51,04	14,70	0,0016	A
B-Süre	260,04	1	260,04	74,89	<0,0001	ÇA
C-Akım	2223,37	1	2223,37	640,33	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	1650,04	1	1650,04	475,21	<0,0001	ÇA
AB	22,56	1	22,56	6,50	0,0222	A
AC	264,06	1	264,06	76,05	<0,0001	ÇA
AD	1,56	1	1,56	0,4500	0,5125	AS
BC	115,56	1	115,56	33,28	<0,0001	ÇA
BD	138,06	1	138,06	39,76	<0,0001	ÇA
CD	95,06	1	95,06	27,38	0,0001	A
A^2	621,57	1	621,57	179,01	<0,0001	ÇA
B^2	51,07	1	51,07	14,71	0,0016	A
C^2	225,07	1	225,07	64,82	<0,0001	ÇA
D^2	1643,00	1	1643,00	473,18	<0,0001	ÇA
Artık	52,08	15	3,47			
Uyum Eksikliği	44,75	10	4,48	3,05	0,1150	AS
Saf Hata	7,33	5	1,47			
Toplam Korelasyon	7671,37	29				
			Renk			
Model	12327,47	14	880,53	116,54	<0,0001	ÇA
A-pH	16,67	1	16,67	2,21	0,1582	AS
B-Süre	352,67	1	352,67	46,68	<0,0001	ÇA
C-Akım	3750,00	1	3750,00	496,32	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	3174,00	1	3174,00	420,09	<0,0001	ÇA
AB	169,00	1	169,00	22,37	0,0003	A
AC	256,00	1	256,00	33,88	<0,0001	ÇA
AD	12,25	1	12,25	1,62	0,2223	AS
BC	256,00	1	256,00	33,88	<0,0001	ÇA
BD	380,25	1	380,25	50,33	<0,0001	ÇA
CD	182,25	1	182,25	24,12	0,0002	A
A^2	1166,30	1	1166,30	154,36	<0,0001	ÇA
B^2	204,30	1	204,30	27,04	0,0001	A
C^2	332,01	1	332,01	43,94	<0,0001	ÇA
D^2	1692,01	1	1692,01	223,94	<0,0001	ÇA
Artık	113,33	15	7,56			
Uyum Eksikliği	102,50	10	10,25	4,73	0,0501	AS
Saf Hata	10,83	5	2,17			
Toplam Korelasyon	12440,80	29				
			UV_{254}			
Model	7444,75	14	531,77	95,81	<0,0001	ÇA

A-pH	84,38	1	84,38	15,20	0,0014	A
B-Süre	165,38	1	165,38	29,80	<0,0001	ÇA
C-Akım	2542,04	1	2542,04	458,03	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	1218,38	1	1218,38	219,53	<0,0001	ÇA
AB	0,5625	1	0,5625	0,1014	0,7546	AS
AC	333,06	1	333,06	60,01	<0,0001	ÇA
AD	14,06	1	14,06	2,53	0,1323	AS
BC	105,06	1	105,06	18,93	0,0006	A
BD	138,06	1	138,06	24,88	0,0002	A
CD	95,06	1	95,06	17,13	0,0009	A
A^2	700,07	1	700,07	126,14	<0,0001	ÇA
B^2	48,00	1	48,00	8,65	0,0101	A
C^2	259,00	1	259,00	46,67	<0,0001	ÇA
D^2	1470,86	1	1470,86	265,02	<0,0001	ÇA
Artık	83,25	15	5,55			
Uyum Eksikliği	71,92	10	7,19	3,17	0,1072	AS
Saf Hata	11,33	5	2,27			
Toplam Korelasyon	7528,00	29				

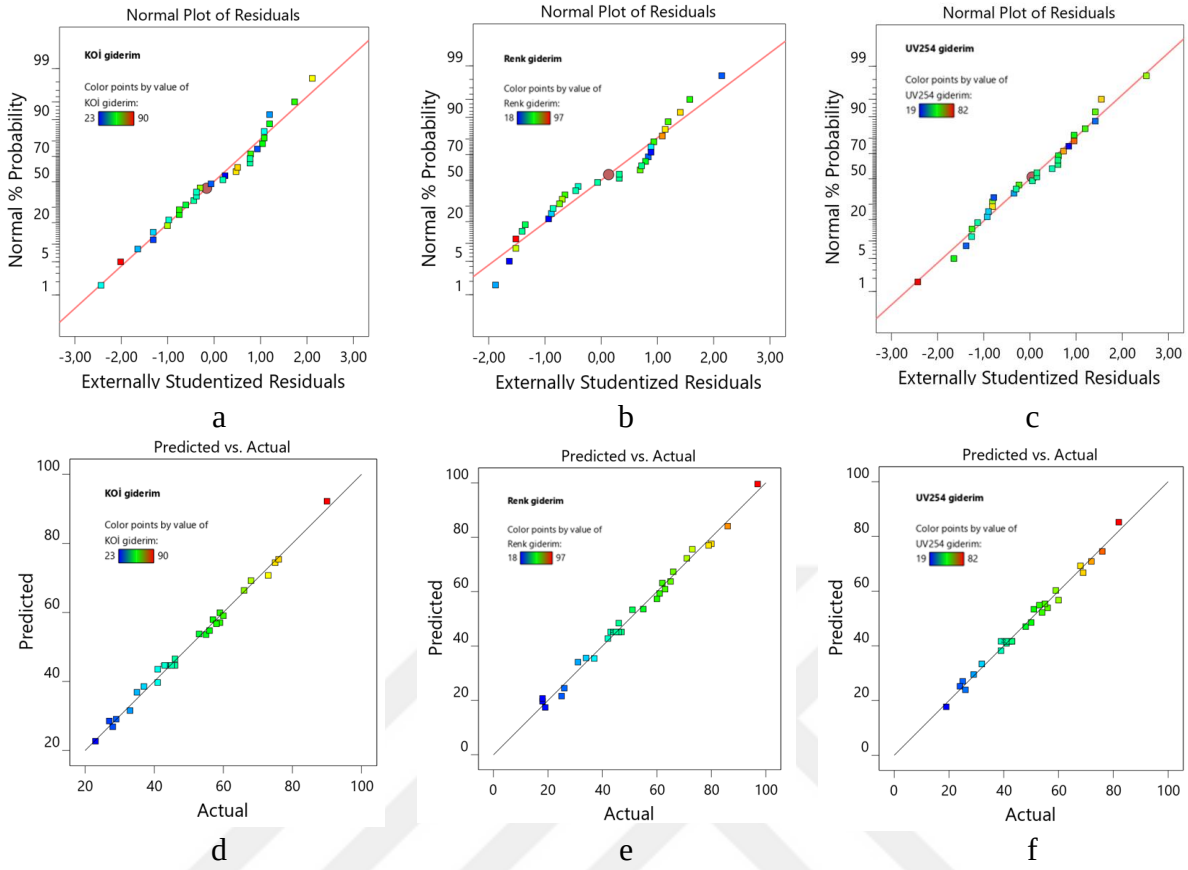
A: Anlamlı, AS: Anlamsız, ÇA: Çok Anlamlı

FEKO (TiO_2-TiO_2) prosesi ANOVA sonuçları Tablo 4.32' de verilmiştir. FEKO prosesi ile KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için elde edilen model F değerler sırasıyla 156,74, 116,54 ve 95,81 olarak bulunmuş olup bu değerler geliştirilen modellerin anlamlı ve bağımsız değişkenler ile cevaplar arasında ideal korelasyon olduğunu göstermektedir [87]. Modellerin anlamlı olduğunun bir diğer kanıtı tüm modeller için elde edilen p değerlerinin 0.05 değerinden düşük olmasıdır. F değerlerinin ilgili *p*-değerleri (p <0,0001) geliştirilen matematiksel modelleri doğrulamaktadır. Aynı zamanda tüm modellerin Kareler Toplamı değerleri de yüksek bulunmuştur. Model uygunluğu test etmek için kullanılan bir diğer parametre tekrar ölçümlerinin baz alındığı model uyumsuzluğu değeridir. Model uygunsuzluğu p değerinin 0.05 değerinden büyük olması istenmektedir [87]. Dört modelin de model uyumsuzluğu p değerleri 0.05 değerinden büyük bulunmuş olup bu değer model uyumsuzluğu anlamlı olmadığını göstermektedir. ANOVA sonuçlarına göre her bir lineer, kuadratik ve interaktif parametrenin anlamlılık derecesi değerlendirilmektedir. KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için tüm lineer parametreler anlamlıdır. Faktörler anlamlılık bakımından birbirleriyle %95 güven seviyesi F ve p değerleri büyüklüklerine bağlı olarak karşılaştırılmaktadır. Daha yüksek F değeri ve daha düşük p değerine sahip olan ilgili katsayı daha anlamlıdır şeklinde yorum yapılmaktadır [89]. F değerleri ve ilgili p değerleri göz önüne alınarak KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için en anlamlı lineer parametrenin akım olduğu görülmektedir.



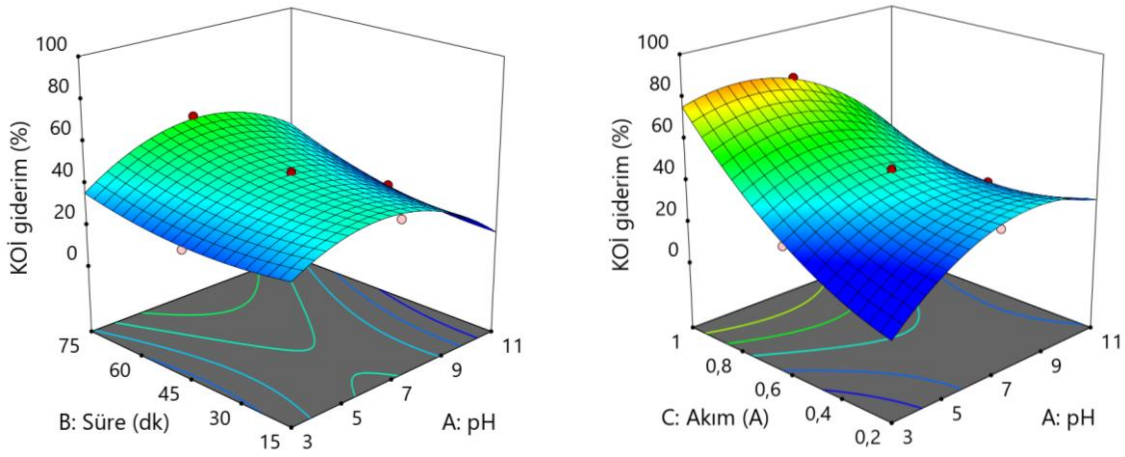
Şekil 4.50: FEKO (TiO_2-TiO_2) prosesi pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254}

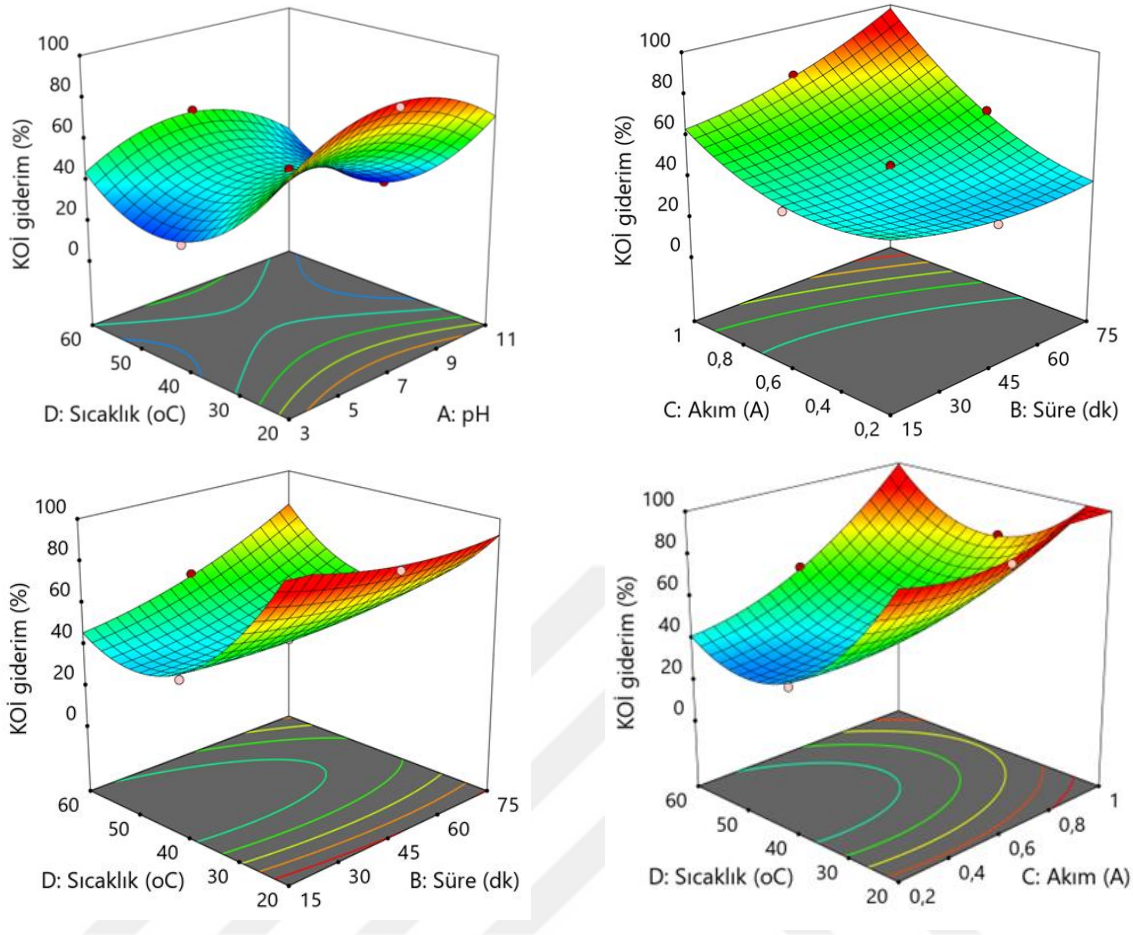
Geliştirilen modellerin uygunluğunu doğrulamak ve deneysel-tahmini verilerin arasındaki ilişkiyi analiz etmek için normal olasılık ve pareto grafikleri çizilmiştir. Kalıntı değerlerin normal olasılık grafiği Şekil 4.51 a, b, c'de verilmiştir. Görüldüğü üzere grafik üzerindeki noktalar lineer bir çizgi oluşturmaktadır ve kalıntılar normal dağlım çizgisini takip etmektedir. Şekil 4.51 d, e, f'de gerçek ve deneysel değerlerin dağılım grafiği verilmiştir. Tahmini ve gerçek verilerin 45 derecelik doğru etrafında tesadüfi olarak dağılımından görülmektedir ki gerçek ve tahmini değerler arasındaki hata miktarı çok düşüktür. Bu grafikler önerilen modellerin yüksek korelasyon sergilediğini ve FEKO (TiO_2-TiO_2) prosesi ile KOİ, renk ve UV_{254} gideriminde modellerin tahmin yeteneğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak elde edilen sonuçlar dikkate alınarak geliştirilen modellerin en yüksek KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimlerinin elde edileceği optimal proses şartlarının belirlenmesinde uygulanabilir olduğu söylenebilir.



Şekil 4.51: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254}

4.4.1.1. Proses değişkenlerinin arıtım verimine etkisi

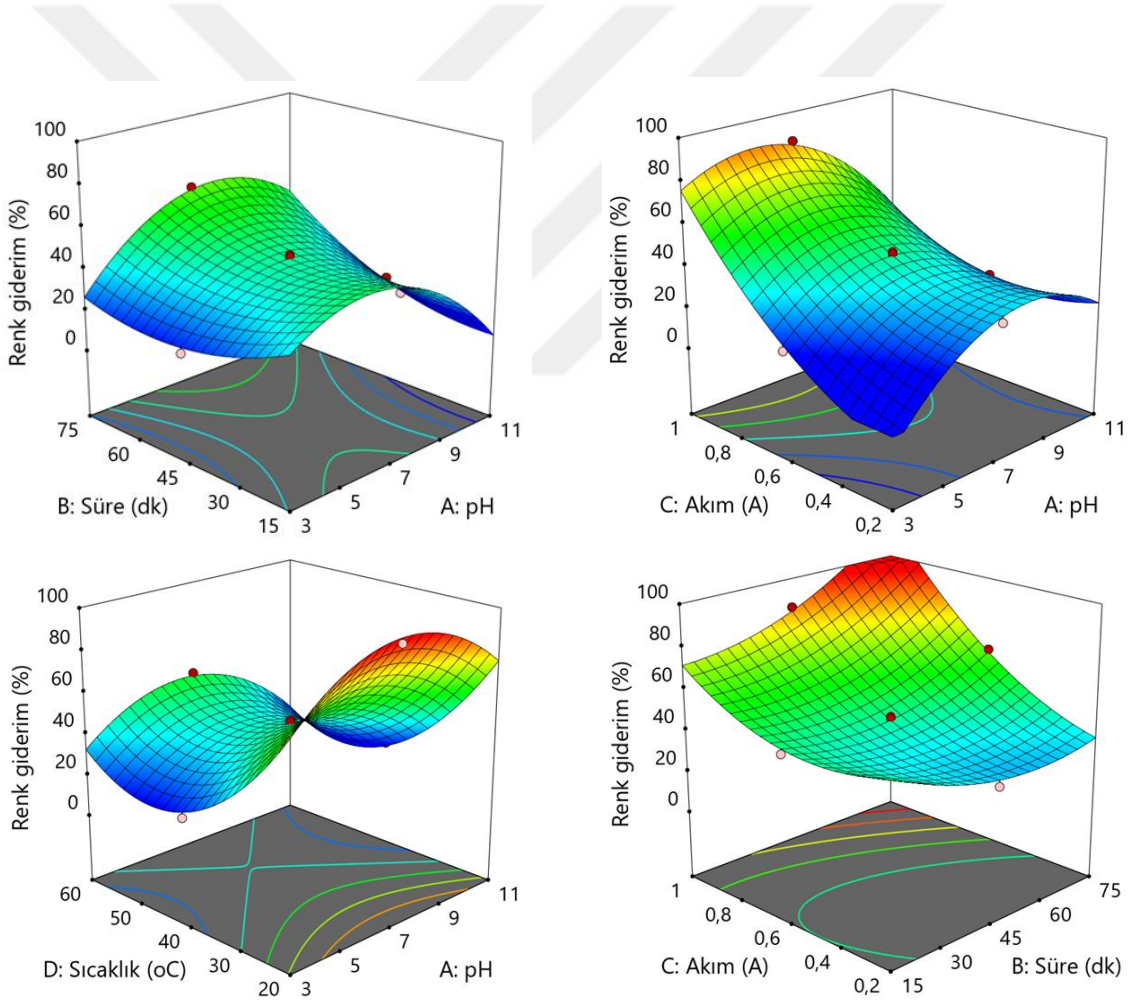


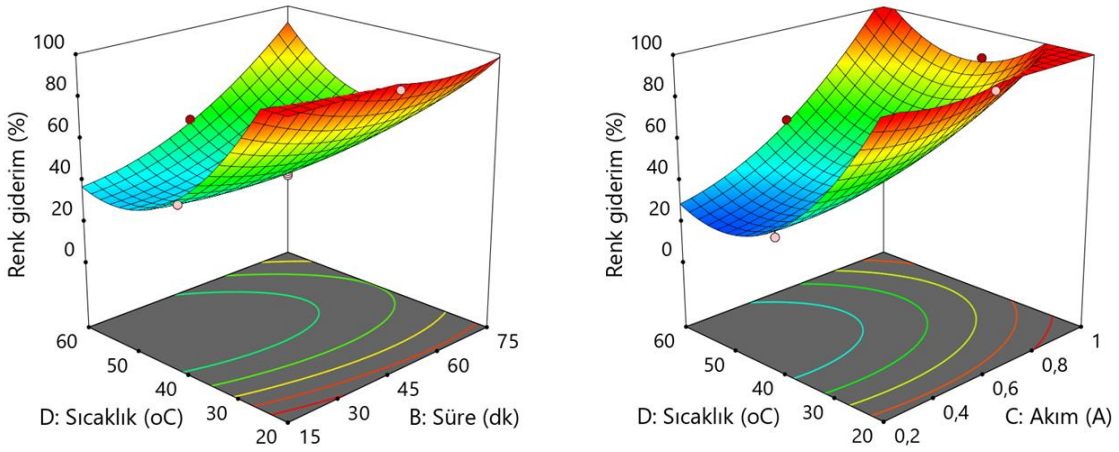


Şekil 4.52: FEKO (TiO_2-TiO_2) prosesi KOİ giderim verimi

pH 5-7,5 arasında sürenin 15 dakikadan 75 dakikaya çıkmasıyla KOİ giderim veriminde artış gözlemlenmiştir. Ancak pH 3 ve 11'de sürenin artışı giderim veriminin de etkili olmamıştır. pH 7'de 75 dakika sonunda en yüksek KOİ giderim verimi yaklaşık %57 olmuştur. Aynı şartlar altında elektro katalitik proseste ise arıtım verimi %42 bulunmuştur. Bazik pH değerinde (pH=11) akım yükselmesi arıtım verimi etkilememesine rağmen pH 4-7 arasında akımın yükselmesi arıtım verimini artırmaktadır. pH 3'te akım 0,2A'den 1A'e yükselmesiyle arıtım verimi %15'ten %72'ye çıkmıştır. Buna rağmen pH 5,2'de arıtım verimi %38'den %80'e çıkarak en yüksek nihai verim elde edilmiştir. Aynı şartlarda elektro katalitik oksidasyon prosesinde arıtım verimi %76 olarak bulunmuştur. 0,6A akımda 45 dakika çalışma süresinde pH 3,8-9,2 aralığı gibi geniş bir aralıkta 20^oC sıcaklıkta yüksek arıtım verimleri elde edilmiştir. Grafik daha detaylı incelendiğinde aynı sıcaklıkta pH 6,8'de en yüksek arıtım verimi olan %85'e ulaşıldığı görülmektedir. Foto elektro katalitik oksidasyonla yapılan çalışmada 60^oC ham pH değerinde (6,8) arıtım verimi yaklaşık %60 olurken elektro katalitik oksidasyon prosesiyle yapılan çalışmada ise %42 olarak bulunmuştur. Elektro katalitik oksidasyon

çalışmalarında da görüldüğü gibi akımdaki ve süredeki artış arıtım verimini artırmaktadır. Ancak 0,2A akımda süredeki artış arıtım verimini etkilememektedir. Bu durum 0,6A akımdan sonrasında değişerek sürenin etkisi arıtım verimini değiştirmeye başlamıştır. 1A akıma pH 7'de 40^{o}C sıcaklıkta EKO prosesiyle yapılan çalışma sonucunda 75 dakika sonunda arıtım verimi %88 olarak bulunmuş olup aynı şartlarda FEKO prosesiyle yapılan çalışmada ise>%99'dur. Arıtım verimi 20^{o}C'de en yüksek değerlerde olup çalışma süresinin artmasına bağlı olmaksızın düşük sürelerde de yüksek verimler elde edilmiştir. Ancak sıcaklığın 60^{o}C'ye çıkmasıyla sürenin uzaması arıtım verimini etkilemiş ve %45'ten %85'e çıkmasını sağlamıştır. EKO prosesinde ise hem 20^{o}C hem de 60^{o}C'de arıtım verimi daha düşük olup en yüksek verim yaklaşık %65 olarak bulunmuştur.

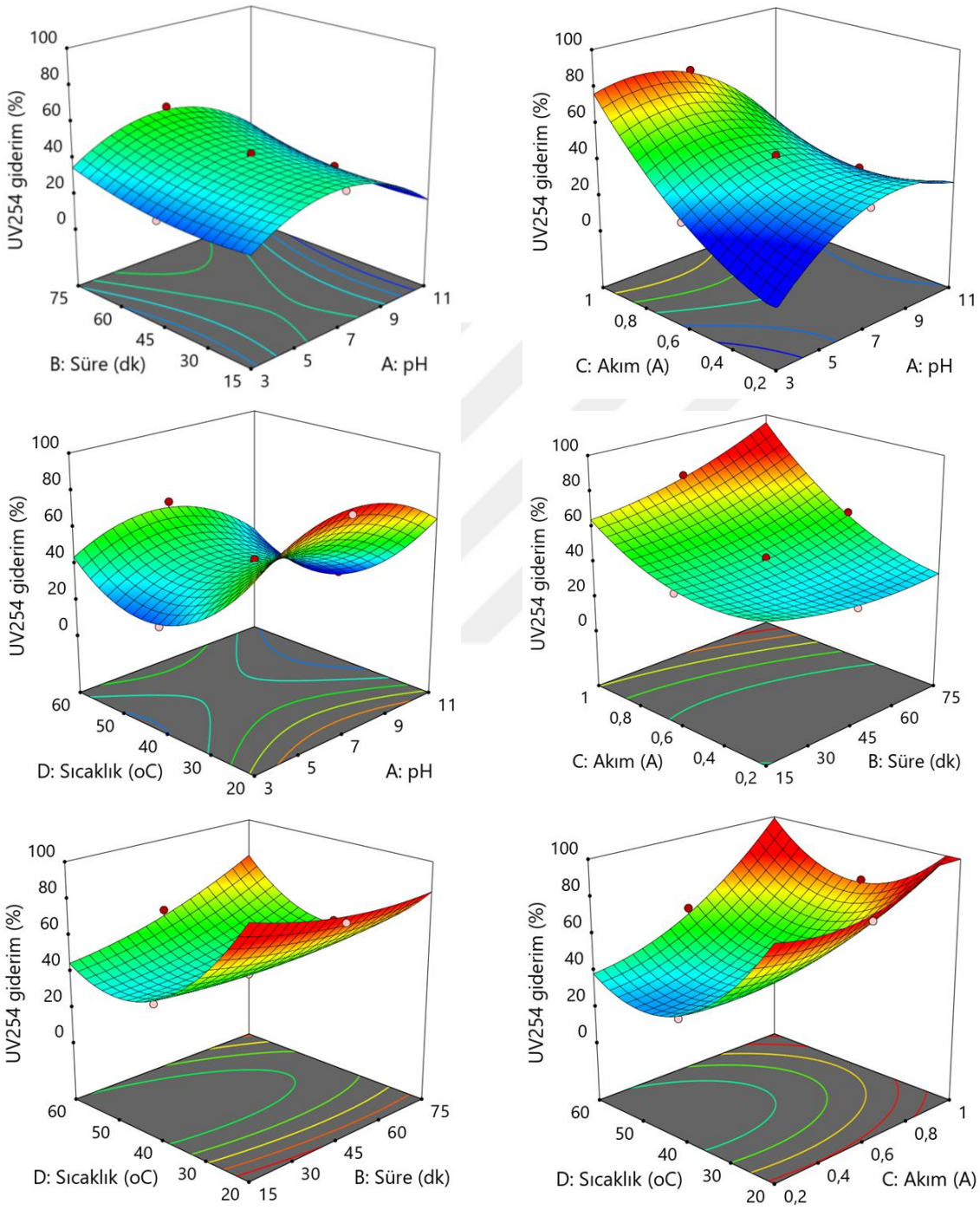




Şekil 4.53: FEKO (TiO_2-TiO_2) prosesi renk giderim verimi

pH 3,3-9 gibi geniş pH aralığında arıtım verimi en yüksek seviyelerine ulaşmaktadır. Özellikle pH 6'da sürenin uzamasıyla arıtım verimi artmakta ve %65'e ulaşmaktadır. pH 11'de ise sürenin artmasıyla arıtım verimi çok değişmemektedir. Özellikle pH 6-9 arasında renk giderim verimi akımın yükselmesiyle artmaktadır. pH 3'te ise akımın 0,4'ten büyük olması renk giderim verimini artırırken 0,2A-0,4A akım aralığında renk giderimi elde edilmemiştir. FEKO prosesiyle yapılan çalışmalarda pH 6'da yüksek verim elde edilmesine rağmen EKO prosesiyle yapılan çalışmada pH 4,8'de yüksek verim elde edilmiştir. FEKO'da en yüksek arıtım verimi %88 olurken EKO'da ise %82 olarak bulunmuştur. Renk giderim verimleri sıcaklık değişkenine göre incelendiğinde 20^oC'den 40^oC'ye çıkması durumunda arıtım verimi azalırken 40^oC'den 60^oC'ye çıkmasıyla arıtım verimi artmaktadır. Bunun haricinde pH değişiminin etkisi incelendiğinde diğer çalışmalardan farklı olarak geniş bir aralıkta (pH 4-10,5) renk giderim verimleri yüksek oranlarda olmuştur. Ayrıca 20^oC'de özellikle pH 7'de en yüksek arıtım verimi olan %88'e ulaşılmıştır. 60^oC'de ise aynı pH değerinde yaklaşık %55 renk giderim verimi elde edilmiştir. EKO prosesiyle yapılan çalışmada pH ve sıcaklık değişimin arıtım verimine etkisi çok belirgin olmamasına rağmen FEKO prosesiyle yapılan çalışmada oldukça nettir. Bunlara ek olarak FEKO'da en yüksek renk giderim verimi %75 olarak bulunmuştur. KOİ gideriminde olduğu gibi akımın ve sürenin artmasıyla renk giderim verimi artmaktadır. 1A akım 75 dakika sonunda yaklaşık>%99 renk giderim verimi elde edilmiştir. Fakat düşük akım değeri olan 0,2A'de sürenin artması arıtım verimini değiştirmemiştir. Bu durum 0,5A'den sonra değişerek süredeki artış arıtım verimini artırmaktadır. Ayrıca akımın artmasıyla bütün sıcaklık değerinde renk giderim veriminin arttığı görülmektedir. Buna ek olarak sıcaklığın artışı ise verimi negatif yönde etkileyerek azalmasına neden olmuştur. EKO ile FEKO prosesiyle yapılan çalışmanın renk giderim verimleri karşılaştırıldığında akımın artışının verim artışına etkisi EKO'da çok

daha az olmuştur. EKO'da en yüksek arıtım verimi 1A akımla 20°C'de yaklaşık %90 olarak bulunmuştur. Ancak FEKO'da hem 20°C hem de 60°C'de>%99 renk giderim verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.54: FEKO (TiO_2-TiO_2) prosesi UV_{254} giderim verimi

FEKO'da özellikle asidik pH değerlerinde akımdaki artış arıtım verimini kayda değer seviyelerde artırmıştır. Bazik pH seviyelerinde ise akımın artması arıtım verimini düşük

oranlarda etkilemiştir. Özellikle pH 5 seviyesinde arıtım verimini %15'ten %80'e çıkarmıştır. Çalışmada kullanılan en düşük pH seviyesi olan pH 3'te ise arıtım verimi %10'dan %78'e çıkmıştır. Bu durum pH 8'den sonra değişiklik göstererek akımındaki değişikliğin arıtım verimine etkisi azalmıştır. Akım sabit tutularak pH değişimi incelendiğinde 0,2-0,6A aralığında bazik pH'larda daha yüksek arıtım verimi elde edildiği ancak >0,6A'de ise düşük pH değerlerinde yüksek verim elde edildiği görülmektedir. EKO'da aynı şartlarda en yüksek arıtım verimi %70 olup FEKO'da ise %80'dir. Bütün pH değerleri için en iyi arıtım verimi 20^{o}C'de elde edilmiş olup sıcaklığın 40^{o}C'ye çıkmasıyla arıtım verimi düşmüştür. Buna rağmen sıcaklığın 40^{o}C'den 60^{o}C'ye çıkartılmasıyla arıtım verimi kısmi oranlarda artmıştır. pH değişkeni sıcaklık değerlerine göre incelendiğinde pH 5-9 arasında en yüksek verimlerin elde edildiği görülmektedir. Özellikle pH 7'de arıtım verimi %85'e ulaşmıştır. Yüksek sıcaklık değeri olan 60^{o}C'de ise sürenin uzaması arıtım verimini %40'lardan yaklaşık %80'e çıkarmıştır. Buna rağmen düşük sıcaklıkta ise yüksek verimlilikte arıtım için uzun bir sürenin gerekmediğini 15 dakika sonunda arıtım verimini %90 olarak bulunmasıyla göstermektedir. Akımın verim üzerine etkisinin diğer değişkenlere kıyasla daha fazla olduğu ve akımın artmasının arıtım verimini artıran önemli bir faktör olduğu görülmektedir.

4.4.2. Ag/TiO_2-TiO_2 Kaplamalı Elektrot Çifti

Anot: Ag/TiO_2 ve katot: TiO_2 kaplı elektrotlar kullanılarak yapılan FEKO çalışmalarının deneysel ve model sonrası tahmini verileri Tablo 4.33'te verilmiştir. Çalışma 30 setten oluşmaktadır ve bütün parametrelerde en yüksek arıtım verimi set 27'deki şartlarda elde edilmiştir.

Tablo 4.33: FEKO (Ag/TiO_2 -TiO_2) prosesi için dört faktörlü beş seviyeli deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar

	A: pH	**B: Süre**	**C: Akım**	**D: Sıcaklık**	**KOİ, %**		**Renk, %**		**UV_{254}, %**	
Set	-	dk	A	^{o}C	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini
1	7	45	0,6	60	66,18	68,22	79,42	77,38	70,25	70,25
2	11	45	0,6	40	31,59	28,53	46,87	44,83	33,62	36,68
3	7	45	0,6	20	99,93	98,91	99,93	100,00	99,93	100,95
4	9	60	0,4	50	46,94	47,96	56,13	59,19	55,11	53,07
5	5	60	0,4	30	51,07	54,13	62,30	63,32	54,13	52,09
6	7	45	0,6	40	63,37	62,35	77,68	74,61	74,61	74,61
7	5	60	0,8	50	71,60	75,69	82,85	85,92	78,76	75,69
8	9	60	0,8	30	76,78	80,87	88,04	89,06	81,89	78,82
9	5	60	0,4	50	45,08	39,95	56,35	53,27	44,05	47,13
10	7	45	0,6	40	56,39	62,54	75,87	74,84	74,84	71,77
11	9	30	0,8	50	46,17	45,15	58,48	58,48	49,25	48,22
12	9	30	0,8	30	61,61	63,66	73,93	73,93	68,80	67,77

13	9	30	0,4	30	52,41	50,35	65,77	63,71	55,49	55,49
14	7	45	0,6	40	61,70	62,73	74,05	75,07	75,07	74,05
15	5	60	0,8	30	98,80	96,74	99,98	98,80	97,77	99,83
16	7	45	0,2	40	43,26	47,38	56,65	57,68	48,41	47,38
17	9	60	0,4	30	60,82	60,82	73,18	73,18	63,91	63,91
18	5	30	0,4	50	36,10	34,04	48,48	49,51	37,14	37,14
19	7	45	0,6	40	62,97	62,97	76,39	75,36	75,36	73,30
20	7	75	0,6	40	63,02	58,89	71,29	69,22	64,05	66,12
21	5	30	0,8	50	66,17	63,07	80,65	77,54	67,21	70,31
22	5	30	0,4	30	50,70	46,56	61,05	57,94	49,67	52,77
23	9	60	0,8	50	61,09	62,13	72,49	72,49	65,24	65,24
24	5	30	0,8	30	80,83	81,87	91,19	89,12	89,12	88,09
25	7	45	0,6	40	65,34	63,26	74,67	75,71	75,71	76,74
26	3	45	0,6	40	34,25	38,40	50,86	53,97	42,55	40,48
27	7	45	1	40	99,71	96,60	101,79	102,83	97,63	99,71
28	7	15	0,6	40	30,14	35,34	46,78	49,89	43,66	41,58
29	9	30	0,4	50	40,57	39,53	49,93	50,97	44,73	45,77
30	7	45	0,6	40	69,75	63,50	73,91	76,00	76,00	78,08

Tablo 4.34: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller

KOİ giderimi, %	44,6667-1,70833A + 3,29167B + 9,375C -7,70833D + 1,1875AB -3,5625AC + 0,0625AD + 3,1875BC + 3,3125BD + 2,3125CD-4,92708 A^2 + 1,57292B^2 + 3,19792C^2 + 7,69792D^2
Renk giderimi,	45,1667-0,833333A + 3,83333B + 12,5C-10,9167D + 3,25AB -4AC-0,875AD + 4BC + 4,875BD + 3,375CD -6,54167A^2 + 2,70833B^2 + 3,45833C^2 + 7,95833D^2
UV_{254} giderimi, %	41,6667-1,875A + 2,625B + 10,2917C-7,125D + 0,1875AB -4,5625 AC-0,9375AD + 2,5625BC + 2,9375BD + 2,4375CD -5,05208A^2 + 1,32292B^2 + 3,07292C^2 + 7,32292D^2

Model tahmininin doğruluk derecesi genellikle determinasyon katsayısı (R^2) ile değerlendirilmektedir. İyi tahmin yeteneğine sahip bir modelin R^2 değerinin 1'e yakın olması istenmektedir. R^2 değeri modeldeki terim sayısı arttıkça istatistiksel anlamlılığa bakmaksızın arttığı için model tahmin yeteneği sadece R^2 değeri ile değerlendirilemez. R^2 değeri deneydeki faktör sayısını yansıtan ayarlanmış R^2 değeri ile karşılaştırılmalıdır [83]. İstatistiksel analiz sonucu FEKO prosesi (Ag/TiO_2-TiO_2) KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimler için elde edilen determinasyon katsayısı (R^2) değerleri sırasıyla 97,12%, 98,30%, 98,93%; ayarlanmış R^2 değerleri sırasıyla 94,44%, 96,72% ve 97,94% olarak bulunmuştur. Model uygunluğu için R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri arasında farkın yüksek olması istenmez [84]. Bu katsayılar istatistiksel modellerin çıktıyı tahmin etmede ne kadar iyi olduğunun ölçüsüdür. Tablo 4.35'te görülebileceği üzere tüm cevaplar için elde edilen R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri arasındaki fark düşüktür.

Tablo 4.35: Kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları

	KOİ	**Renk**	**UV_{254}**
R^2	0,9712	0,9830	0,9893
Ayarlanmış R^2	0,9444	0,9672	0,9794
Tahmini R^2	0,8691	0,9127	0,9467
AP	22,8413	28,6931	35,8872
C.V. %	7,39	4,09	4,05

Varyans katsayısı (CV) modelin tekrarlanabilirlik özelliğini ifade etmek için kullanılır ve CV değerinin %10'un altında olması modelin tekrarlanabilir olması anlamına gelmektedir [84,85]. Sırasıyla model sonucunda elde edilen KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri için C.V.(%) değerleri sırasıyla 7,39%, 4,09% ve 4,05% olup <%10'dur. Kesinlik derecesinin (AP) ise model uygunluğu için 4 değerinin üzerinde değere sahip olması istenir [86]. Yüksek AP değerleri geliştirilen modellerin doğruluğunu ispatlamaktadır. KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri için AP değerlerinin >4 olduğu Tablo 4.35'te verilmiştir.

Tablo 4.36: FEKO prosesi (Ag/TiO_2-TiO_2) ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları**.**

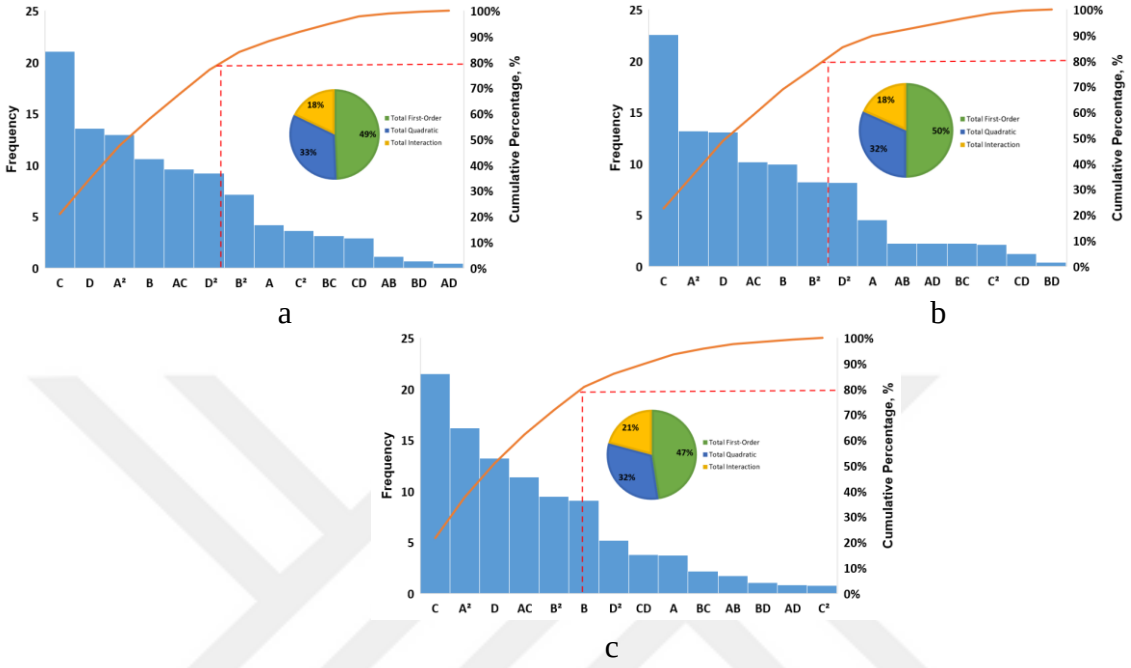
	Kareler Toplamı	**Df**	**Kareler Ortalaması**	**F-değeri**	**P değeri**	**Yorum**
			KOİ			
Model	7619,28	14	544,23	156,74	<0,0001	ÇA
A-pH	51,04	1	51,04	14,70	0,0016	A
B-Süre	260,04	1	260,04	74,89	<0,0001	ÇA
C-Akım	2223,37	1	2223,37	640,33	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	1650,04	1	1650,04	475,21	<0,0001	ÇA
AB	22,56	1	22,56	6,50	0,0222	A
AC	264,06	1	264,06	76,05	<0,0001	ÇA
AD	1,56	1	1,56	0,4500	0,5125	AS
BC	115,56	1	115,56	33,28	<0,0001	ÇA
BD	138,06	1	138,06	39,76	<0,0001	ÇA
CD	95,06	1	95,06	27,38	0,0001	A
A^2	621,57	1	621,57	179,01	<0,0001	ÇA
B^2	51,07	1	51,07	14,71	0,0016	A
C^2	225,07	1	225,07	64,82	<0,0001	ÇA
D^2	1643,00	1	1643,00	473,18	<0,0001	ÇA
Artık	52,08	15	3,47			
Uyum Eksikliği	44,75	10	4,48	3,05	0,1150	AS
Saf Hata	7,33	5	1,47			
Toplam Korelasyon	7671,37	29				
			Renk			
Model	12327,47	14	880,53	116,54	<0,0001	ÇA
A-pH	16,67	1	16,67	2,21	0,1582	AS
B-Süre	352,67	1	352,67	46,68	<0,0001	ÇA
C-Akım	3750,00	1	3750,00	496,32	<0,0001	ÇA

D-Sıcaklık	3174,00	1	3174,00	420,09	<0,0001	ÇA
AB	169,00	1	169,00	22,37	0,0003	A
AC	256,00	1	256,00	33,88	<0,0001	ÇA
AD	12,25	1	12,25	1,62	0,2223	AS
BC	256,00	1	256,00	33,88	<0,0001	ÇA
BD	380,25	1	380,25	50,33	<0,0001	ÇA
CD	182,25	1	182,25	24,12	0,0002	A
A²	1166,30	1	1166,30	154,36	<0,0001	ÇA
B²	204,30	1	204,30	27,04	0,0001	A
C²	332,01	1	332,01	43,94	<0,0001	ÇA
D²	1692,01	1	1692,01	223,94	<0,0001	ÇA
Artık	113,33	15	7,56			
Uyum Eksikliği	102,50	10	10,25	4,73	0,0501	AS
Saf Hata	10,83	5	2,17			
Toplam Korelasyon	12440,80	29				
			UV_{254}			
Model	7444,75	14	531,77	95,81	<0,0001	ÇA
A-pH	84,38	1	84,38	15,20	0,0014	A
B-Süre	165,38	1	165,38	29,80	<0,0001	ÇA
C-Akım	2542,04	1	2542,04	458,03	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	1218,38	1	1218,38	219,53	<0,0001	ÇA
AB	0,5625	1	0,5625	0,1014	0,7546	AS
AC	333,06	1	333,06	60,01	<0,0001	ÇA
AD	14,06	1	14,06	2,53	0,1323	AS
BC	105,06	1	105,06	18,93	0,0006	A
BD	138,06	1	138,06	24,88	0,0002	A
CD	95,06	1	95,06	17,13	0,0009	A
A²	700,07	1	700,07	126,14	<0,0001	ÇA
B²	48,00	1	48,00	8,65	0,0101	A
C²	259,00	1	259,00	46,67	<0,0001	ÇA
D²	1470,86	1	1470,86	265,02	<0,0001	ÇA
Artık	83,25	15	5,55			
Uyum Eksikliği	71,92	10	7,19	3,17	0,1072	AS
Saf Hata	11,33	5	2,27			
Toplam Korelasyon	7528,00	29				

A: Anlamlı, AS: Anlamsız, ÇA: Çok Anlamlı

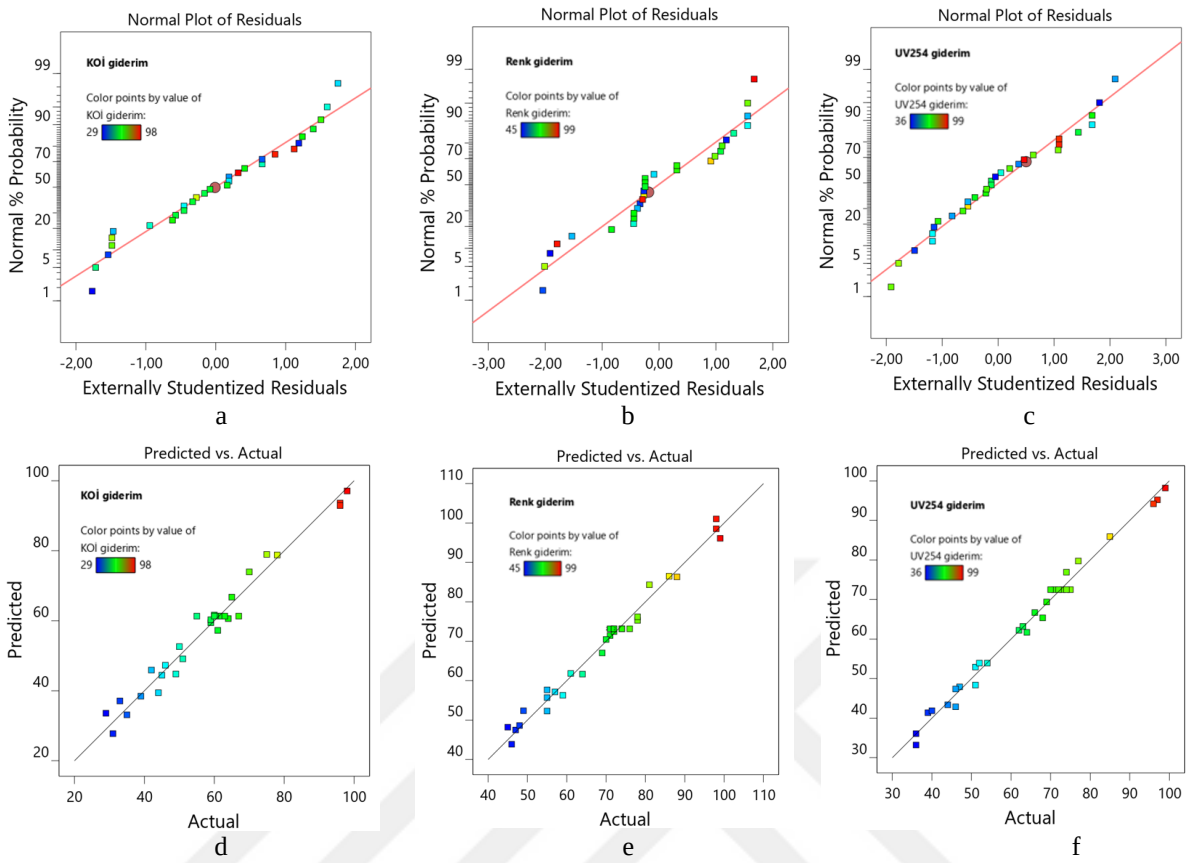
FEKO (Ag/ TiO_2- TiO_2) prosesi için çalışmada kullanılan bütün parametrelerin ANOVA sonuçları Tablo 4.36' da verilmiştir. KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için elde edilen model F değerler sırasıyla 36,17, 62,12 ve 99,30 olarak bulunmuştur ve bu değerler geliştirilen modellerin anlamlı olduğunu ve bağımsız değişkenlerle cevaplar arasında ideal korelasyon olduğunu göstermektedir. Ayrıca tüm parametreler için elde edilen p değerlerinin 0.05 değerinden düşük olması modellerin anlamlı olduğunun kanıtıdır. Kareler Toplamı değerleri parametreler için incelendiğinde sırasıyla 9332,28, 6904,78 ve 9120,95 olup yüksektir. Uyum eksikliği değeri 0,05'ten büyük olup bu değer model uyumsuzluğunun anlamlı olmadığını

göstermektedir. ANOVA sonuçlarına göre her bir değişken için lineer, kuadratik ve interaktif parametrenin anlamlılık derecesi değerlendirilmektedir. KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için en anlamlı lineer parametrenin akım olduğu görülmektedir.



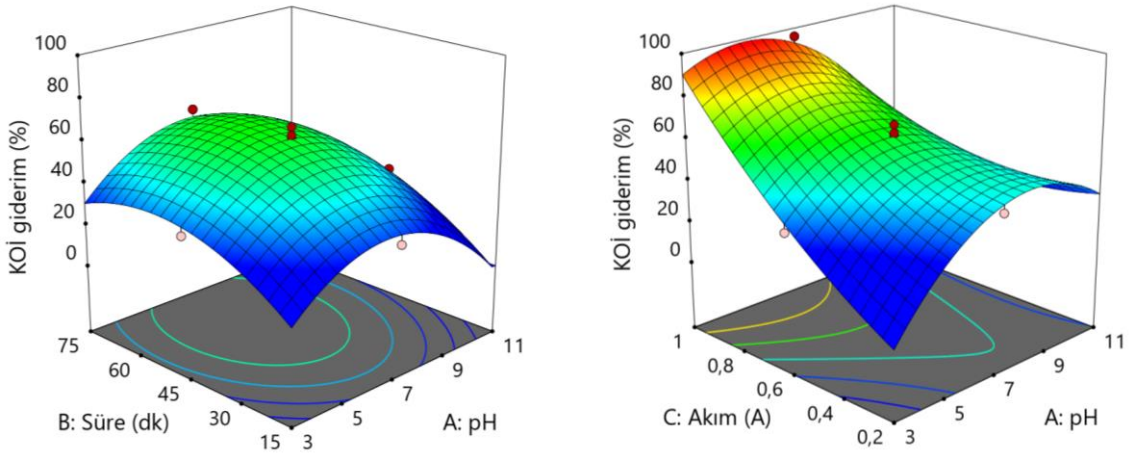
Şekil 4.55: FEKO (Ag/ TiO_2- TiO_2) prosesi pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254}

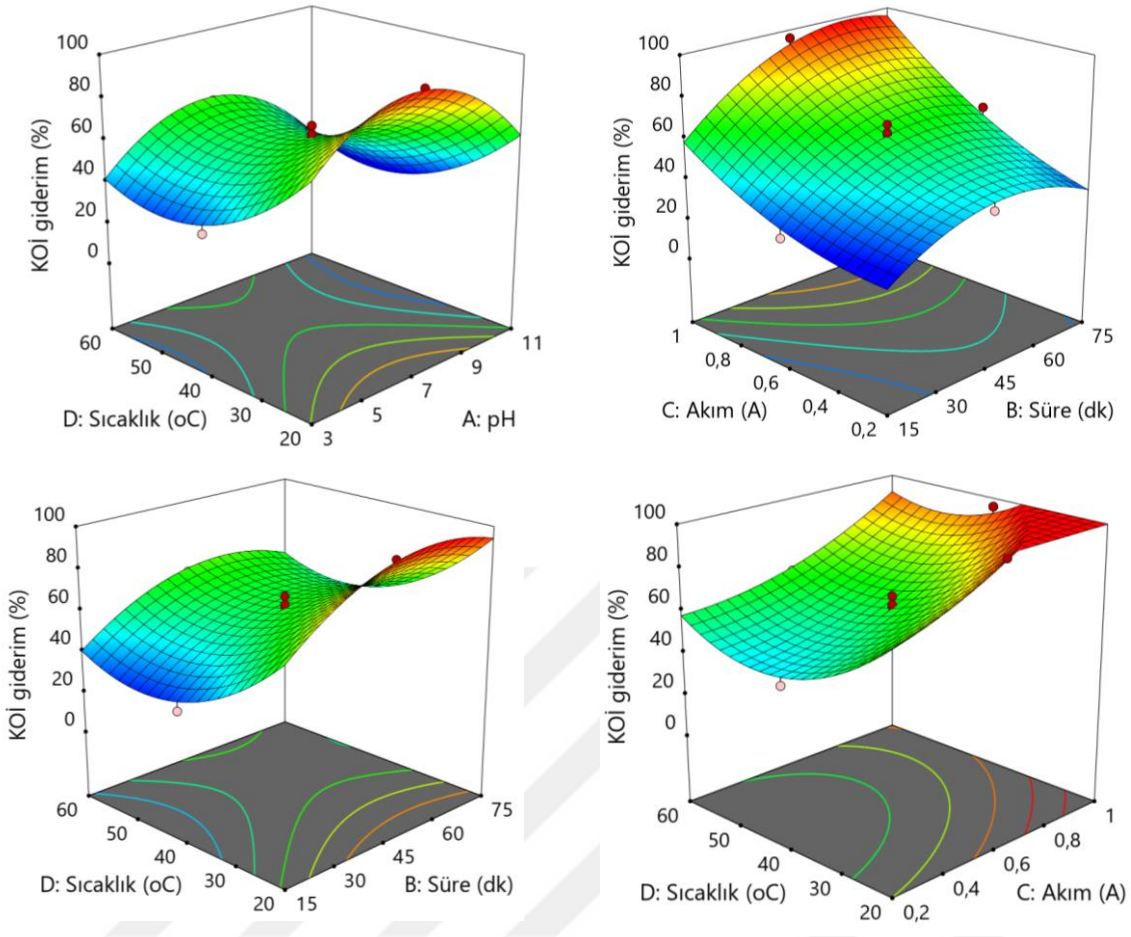
Geliştirilen modellerin uygunluğunu doğrulamak ve deneysel-tahmini verilerin arasındaki ilişkiyi analiz etmek için normal olasılık ve pareto grafikleri çizilmiştir. Kalıntı değerlerin normal olasılık grafiği Şekil 4.56 a, b, c'de verilmiştir. Görüldüğü üzere grafik üzerindeki noktalar lineer bir çizgi oluşturmaktadır ve kalıntılar normal dağlım çizgisini takip etmektedir. Şekil 4.56 d, e, f'de gerçek ve deneysel değerlerin dağılım grafiği verilmiştir. Tahmini ve gerçek verilerin 45 derecelik doğru etrafında tesadüfi olarak dağılımından görülmektedir ki gerçek ve tahmini değerler arasındaki hata miktarı çok düşüktür. Bu grafikler önerilen modellerin yüksek korelasyon sergilediğini ve FEKO (Ag/TiO_2-TiO_2) prosesi ile KOİ, renk ve UV_{254} gideriminde modellerin tahmin yeteneğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak elde edilen sonuçlar dikkate alınarak geliştirilen modellerin en yüksek KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimlerinin elde edileceği optimal proses şartlarının belirlenmesinde uygulanabilir olduğu söylenebilir.



Şekil 4.56: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254}

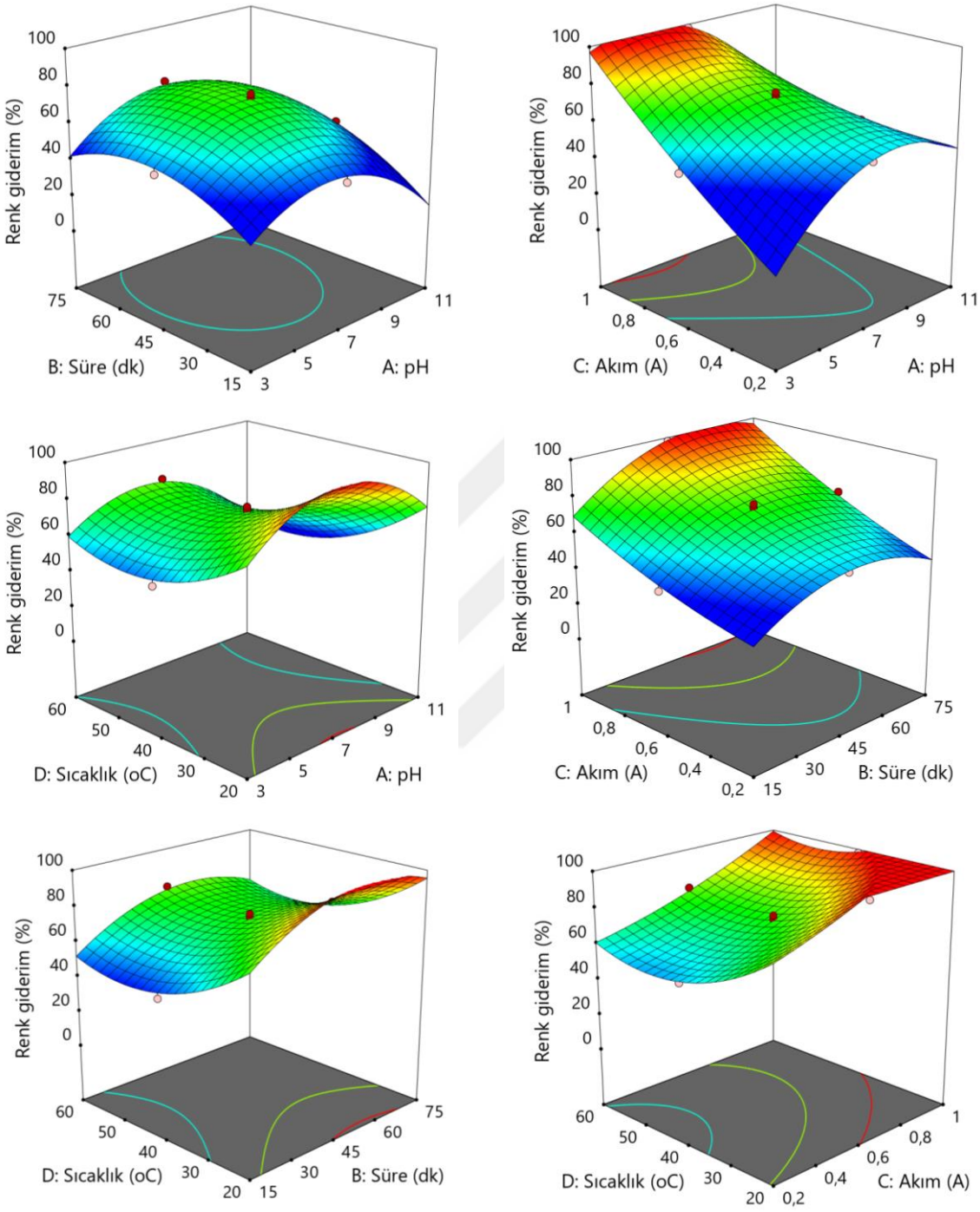
4.4.2.1. Proses değişkenlerinin arıtım verimine etkisi





Şekil 4.57: FEKO (Ag/ TiO_2- TiO_2) prosesi KOİ giderim verimi

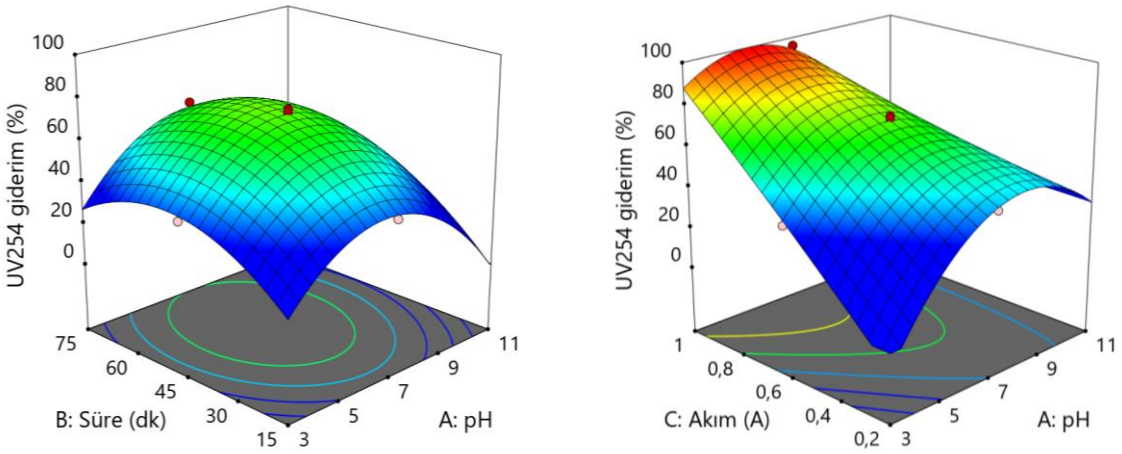
Yüksek KOİ giderim verimlerine pH 5-9 arasında ulaşılmıştır. Ancak süre değişkeniyle ilişkisi incelendiğinde sürenin artması özellikle 60 dakikadan sonra arıtım verimini etkilememektedir. Bazik şartta (pH 11) sürenin artışı arıtım verimine etkisi olmamış olup asidik şartta (pH 3) ise düşük oranlarda olmaktadır. EKO prosesiyle yapılan çalışma sonucuna benzer ilişki göstermesine rağmen FEKO prosesinde aynı şartlarda daha yüksek KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Bazik pH değerinde (pH 11) akımın artması arıtım verimini etkilememiş olup asidik pH değerinde ise (pH 3) KOİ giderim verimini %10'dan %90'a çıkarmaktadır. Sıcaklığın etkisi incelendiğinde düşük atıksu sıcaklığının arıtım veriminde daha etkili olduğu görülmektedir. 0,6A ve 45 dakika sonunda en yüksek arıtım verimi pH 7'de 20^oC sıcaklıkta yaklaşık %90 olarak bulunmuştur. Akımdaki artış sıcaklığa bağlı olmaksızın arıtım verimini artırmaktadır. Düşük sıcaklık değerinde KOİ giderim verimi 0,8A'de>%99'a ulaşmaktadır. Yüksek sıcaklık değerinde ise akımın 0,2A'den 1A'e yükselmesi KOİ giderim verimini %58'den %92'ye çıkartmıştır.

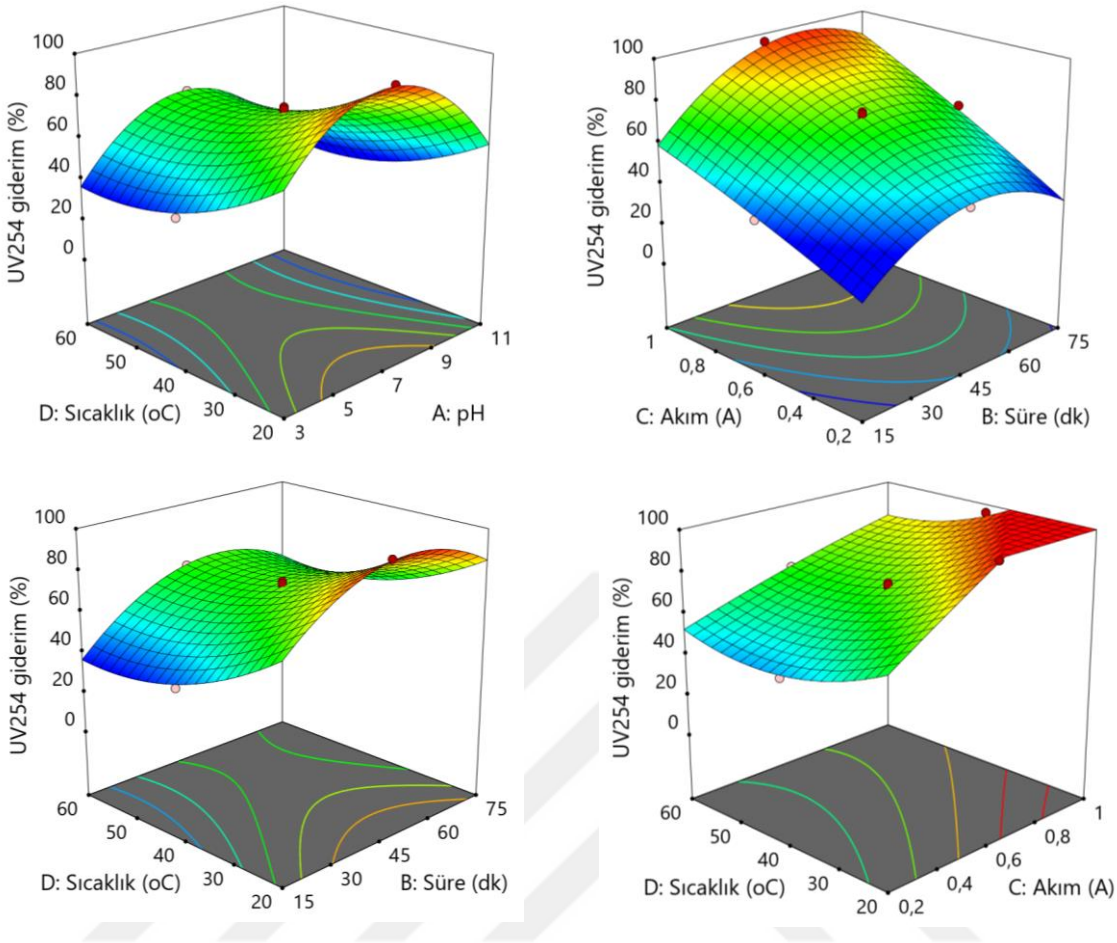


Şekil 4.58: FEKO (Ag/ TiO_2- TiO_2) prosesi renk giderim verimi

KOİ giderim veriminde olduğu gibi süreden bağımsız olarak pH 5-7 aralığında en yüksek arıtım verimleri elde edilmiştir. pH 11'de ise sürenin uzaması arıtım verimini eser oranlarda değiştirmiştir. Grafikler detaylı incelendiğinde pH 6,8'de 50 dakikaya kadar renk giderim verimin arttığı ancak sonrasında arıtım veriminin değişmediği görülmektedir. pH

seviyeleri düşük olduğunda (örneğin pH 3 civarında), renk giderimi değerlerinin düşük kaldığı, ancak pH seviyesi 7-9 civarlarına yaklaştığında, belirli süre aralıklarında (30 ila 60 dakika) renk gideriminde maksimum değerlere ulaşıldığı gözlenmiştir. pH ve süre değişkenlerinin renk giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Düşük pH (pH=3) ve kısa süre (15 dakika) koşullarında renk giderimi %20 civarında kalırken, pH 9 ve süre 60 dakikaya çıkarıldığında %75'e kadar yükselmektedir. Bu durumda maksimum renk giderim yüzdesi %80'e kadar ulaşarak optimum koşulların pH 9 ve 60 dakika süre ile elde edildiği görülmüştür. Grafikte görüleceği üzere bazik pH değerinde (pH 11) akımın yükselmesi arıtım verimini değiştirmemiştir. Ancak asidik pH değerlerinde (pH 3-5,5) akımın yükselmesi renk giderim verimini kayda değer ölçüde artırmıştır. Özellikle pH 3'te akımın 0,2A'den 1A'e yükselmesi arıtım verimini %20'den>%99'a ulaştırmıştır. A olduğunda ise %85'e ulaşmaktadır. Bu durum, akımın artırılmasının pH ile renk giderim verimini olumlu yönde etkilediğini göstermektedir. Önceki çalışmalarda olduğu gibi atıksu sıcaklığında meydana gelen artış arıtım verimini düşürmüştür. Fakat grafik detaylı incelendiğinde sıcaklığa bağlı olarak arıtım veriminin azalması büyük oranlarda olmamıştır. En yüksek renk giderim verimi 0,6A akımla pH 7'de 45 dakika sonunda atıksu sıcaklığı 20^{o}C iken elde edilmiş olup verim>%99 olarak bulunmuştur.





Şekil 4.59: FEKO (Ag/ TiO_2- TiO_2) prosesi UV_{254} giderim verimi

KOİ ve renk giderimi sonuçlarına benzer ilişki ortaya çıkmaktadır. Düşük ve yüksek pH değerlerinde sürenin artması arıtım verimini büyük ölçüde değiştirmemiştir. Örneğin, 0,2A akımla pH 3'te UV_{254} giderimi elde edilememiştir. Ancak pH'ın yükselmesiyle arıtım verimi artmış olup pH 8'den sonra arıtım veriminde azalma meydana gelmektedir. pH 6,8'de ise 1A akımla>%99 UV_{254} giderim verimi elde edilmiştir. Bazik pH değerinde (pH 11) akımın yükselmesi arıtım verimine etkisi düşük oranlarda olmaktadır. En yüksek arıtım verimine 1A akımla 60 dakika sonunda (>%97) ulaşılmaktadır. 1A akımda sürenin 15 dakikadan 75 dakikaya çıkması UV254 giderim verimini %60'tan yaklaşık olarak %97'ye çıkarmaktadır. Sıcaklığın artması diğer çalışmalarda da olduğu gibi arıtım verimini azaltan etken olarak grafiklerde açıkça görülmektedir. Örnek olarak en yüksek sıcaklık değeri olan 60^{o}C'de akımın 0,2'den 1A'e çıkması arıtım verimini artırmasına rağmen yaklaşık %82'de sınırlı kalmaktadır.

4.4.3. Zn/TiO_2-TiO_2 Kaplamalı Elektrot Çifti

Anot: katot olarak Zn/TiO_2-TiO_2 kullanılmasıyla elde edilen deneysel veriler ve model sonunda elde dilen tahmini veriler Tablo 4.37'de verilmiştir. Çalışmada 30 setlik model uygulanmış olup KOİ, renk ve UV_{254} gideriminde en yüksek verim set 3'te elde edilmiştir.

Tablo 4.37: FEKO (Zn/TiO_2 -TiO_2) prosesi için dört faktörlü beş seviyeli deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar

	A: pH	**B: Süre**	**C: Akım**	**D: Sıcaklık**	**KOİ, %**		**Renk, %**		**UV_{254}, %**	
Set	-	dk	A	°C	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini
1	7	45	0,6	60	72,29	74,32	74,32	72,29	71,27	70,25
2	11	45	0,6	40	21,40	25,47	19,36	17,32	19,36	19,36
3	7	45	0,6	20	99,93	100,00	98,91	101,97	99,93	106,05
4	9	60	0,4	50	41,84	44,90	33,68	36,74	32,66	35,72
5	5	60	0,4	30	52,09	54,13	57,19	56,17	41,87	41,87
6	7	45	0,6	40	54,17	54,17	53,15	58,26	40,88	44,97
7	5	60	0,8	50	79,78	82,85	77,74	79,78	67,51	67,51
8	9	60	0,8	30	68,59	69,61	79,85	81,89	71,66	75,75
9	5	60	0,4	50	42,00	38,93	43,03	40,98	15,37	20,49
10	7	45	0,6	40	54,34	54,34	60,49	58,44	43,06	45,11
11	9	30	0,8	50	49,25	51,30	52,33	53,35	36,94	36,94
12	9	30	0,8	30	63,66	66,74	68,80	68,80	55,45	51,34
13	9	30	0,4	30	60,63	63,71	71,93	69,88	52,41	51,38
14	7	45	0,6	40	54,51	54,51	57,59	58,62	46,28	45,25
15	5	60	0,8	30	84,39	81,31	76,16	74,10	74,10	75,13
16	7	45	0,2	40	45,32	45,32	49,44	52,53	33,99	37,08
17	9	60	0,4	30	54,63	57,72	63,91	61,85	63,91	59,78
18	5	30	0,4	50	29,92	25,79	47,45	45,39	33,01	28,88
19	7	45	0,6	40	52,65	54,71	58,84	58,84	44,39	45,42
20	7	75	0,6	40	58,89	56,82	73,35	72,32	46,49	42,36
21	5	30	0,8	50	56,87	61,00	62,04	63,07	58,93	59,97
22	5	30	0,4	30	62,08	62,08	75,53	74,50	58,98	54,84
23	9	60	0,8	50	71,45	74,56	81,81	80,77	62,13	67,31
24	5	30	0,8	30	79,79	79,79	73,58	70,47	74,61	71,50
25	7	45	0,6	40	53,93	54,97	62,23	59,11	48,74	45,63
26	3	45	0,6	40	29,06	32,17	19,72	22,83	24,91	24,91
27	7	45	1	40	95,56	92,44	93,48	92,44	89,33	85,17
28	7	15	0,6	40	38,46	40,54	61,33	63,41	24,95	25,99
29	9	30	0,4	50	28,09	31,21	31,21	32,25	23,93	23,93
30	7	45	0,6	40	56,22	55,17	60,38	59,34	47,89	45,81

Tablo 4.38: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller

KOİ giderimi, %	52,6667-1,66667A + 4 B + 11,3333C-7,5 D + 0,25AB-3,625AC + 0,625AD + 2,125BC+ 4,875BD+ 4,25CD-6,20833A^2-1,45833B^2+ 3,41667C^2 +8,91667D^2
Renk giderimi, %	57-1,16667A + 2,33333B + 9,5C-7,58333D + 2,25AB + 1AC-2,125AD + 5,25BC+3,375BD+5,375CD-9,33333A^2 +2,16667B^2+ 3,16667C^2+7,16667D^2

UV_{254} giderimi, %	43,5-1,20833A+ 4,04167B + 11,4583C-8,625D + 4,9375AB-4,0625AC-0,5625 AD + 4,1875BC + 1,1875BD + 3,4375CD-5,59375A^2-2,71875B^2 + 3,90625C^2 + 10,7812D^2

Model tahmininin doğruluk derecesi genellikle determinasyon katsayısı (R^2) ile değerlendirilmektedir. İyi tahmin yeteneğine sahip bir modelin R^2 değerinin 1'e yakın olması istenmektedir. R^2 değeri modeldeki terim sayısı arttıkça istatistiksel anlamlılığa bakmaksızın arttığı için model tahmin yeteneği sadece R^2 değeri ile değerlendirilemez. R^2 değeri deneydeki faktör sayısını yansıtan ayarlanmış R^2 değeri ile karşılaştırılmalıdır [83]. İstatistiksel analiz sonucu FEKO prosesi (Zn/TiO_2-TiO_2) KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimler için elde edilen determinasyon katsayısı (R^2) değerleri sırasıyla 99,48%, 98,55%, 98,18%; ayarlanmış R^2 değerleri sırasıyla 98,99%, 97,19% ve 96,48% olarak bulunmuştur. Model uygunluğu için R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri arasında farkın yüksek olması istenmez [84]. Bu katsayılar istatistiksel modellerin çıktıyı tahmin etmede ne kadar iyi olduğunun ölçüsüdür. Tablo 4.39'da görülebileceği üzere tüm cevaplar için elde edilen R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri arasındaki fark düşüktür.

Tablo 4.39: Kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları

	KOİ	**Renk**	**UV_{254}**
R^2	0,9948	0,9855	0,9818
Ayarlanmış R^2	0,9899	0,9719	0,9648
Tahmini R^2	0,9722	0,9336	0,9081
AP	60,6864	37,9698	31,2962
C.V. %	3,36	5,22	7,73

Varyans katsayısı (CV) modelin tekrarlanabilirlik özelliğini ifade etmek için kullanılır ve CV değerinin %10'un altında olması modelin tekrarlanabilir olması anlamına gelmektedir [84,85]. Sırasıyla model sonucunda elde edilen KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri için C.V.(%) değerleri sırasıyla 3,36%, 5,22% ve 7,73% olup <%10'dur. Kesinlik derecesinin (AP) ise model uygunluğu için 4 değerinin üzerinde değere sahip olması istenir [86]. Yüksek AP değerleri geliştirilen modellerin doğruluğunu ispatlamaktadır. KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri için AP değerlerinin >4 olduğu Tablo 4.39'da verilmiştir.

Tablo 4.40: FEKO prosesi (Zn/TiO_2-TiO_2) ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları**.**

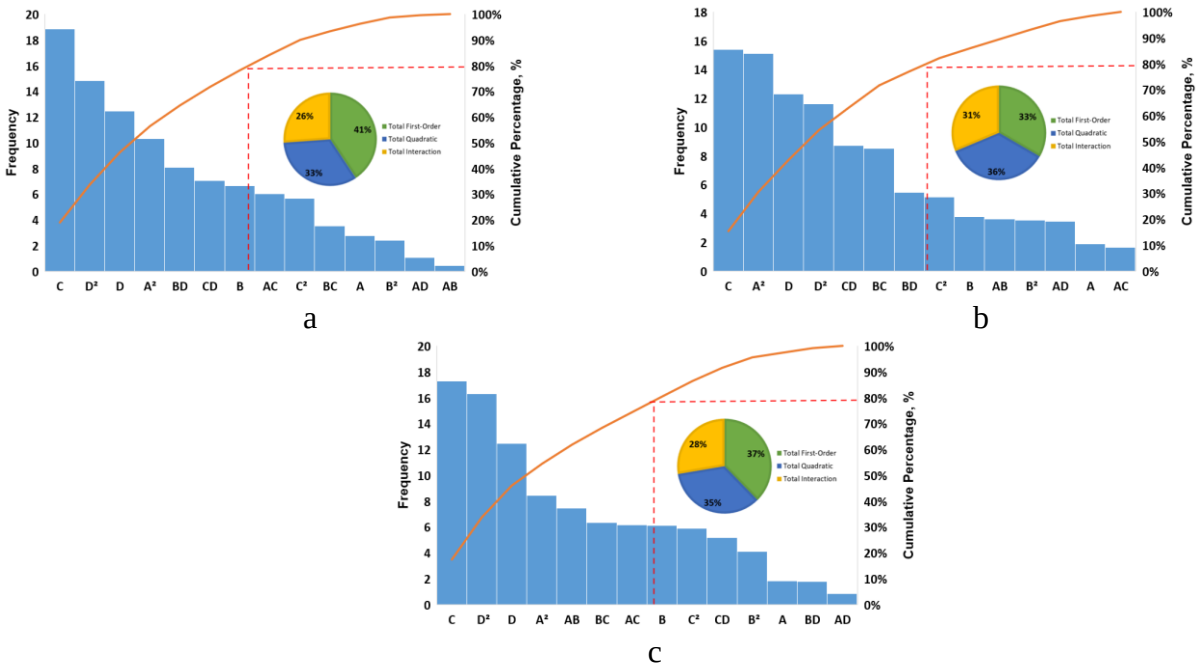
	KOİ					
	Kareler Toplamı	**Df**	**Kareler Ortalaması**	**F-değeri**	**P değeri**	**Yorum**
Model	9881,45	14	705,82	203,93	<0,0001	ÇA

A-pH	155,04	1	155,04	44,80	<0,0001	ÇA
B-Süre	459,37	1	459,37	132,72	<0,0001	ÇA
C-Akım	3105,37	1	3105,37	897,22	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	1305,38	1	1305,38	377,15	<0,0001	ÇA
AB	0,5625	1	0,5625	0,1625	0,6925	AS
AC	126,56	1	126,56	36,57	<0,0001	ÇA
AD	7,56	1	7,56	2,18	0,1601	AS
BC	115,56	1	115,56	33,39	<0,0001	ÇA
BD	351,56	1	351,56	101,58	<0,0001	ÇA
CD	138,06	1	138,06	39,89	<0,0001	ÇA
A^2	1348,00	1	1348,00	389,47	<0,0001	ÇA
B^2	52,65	1	52,65	15,21	0,0014	A
C^2	409,65	1	409,65	118,36	<0,0001	ÇA
D^2	1750,86	1	1750,86	505,87	<0,0001	ÇA
Artık	51,92	15	3,46			
Uyum Eksikliği	46,58	10	4,66	4,37	0,0587	AS
Saf Hata	5,33	5	1,07			
Toplam Korelasyon	9933,37	29				
			Renk			
Model	9834,38	14	702,46	72,63	<0,0001	ÇA
A-pH	32,67	1	32,67	3,38	0,0860	AS
B-Süre	130,67	1	130,67	13,51	0,0022	A
C-Akım	2166,00	1	2166,00	223,94	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	1380,17	1	1380,17	142,69	<0,0001	ÇA
AB	81,00	1	81,00	8,37	0,0111	A
AC	16,00	1	16,00	1,65	0,2179	AS
AD	72,25	1	72,25	7,47	0,0154	A
BC	441,00	1	441,00	45,59	<0,0001	ÇA
BD	182,25	1	182,25	18,84	0,0006	A
CD	462,25	1	462,25	47,79	<0,0001	ÇA
A^2	2389,33	1	2389,33	247,03	<0,0001	ÇA
B^2	128,76	1	128,76	13,31	0,0024	A
C^2	275,05	1	275,05	28,44	<0,0001	ÇA
D^2	1408,76	1	1408,76	145,65	<0,0001	ÇA
Artık	145,08	15	9,67			
Uyum Eksikliği	105,08	10	10,51	1,31	0,4024	AS
Saf Hata	40,00	5	8,00			
Toplam Korelasyon	9979,47	29				
			UV_{254}			
Model	11490,95	14	820,78	57,82	<0,0001	ÇA
A-pH	48,17	1	48,17	3,39	0,0853	AS
B-Süre	253,50	1	253,50	17,86	0,0007	A
C-Akım	3266,67	1	3266,67	230,14	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	1908,17	1	1908,17	134,43	<0,0001	ÇA
AB	441,00	1	441,00	31,07	<0,0001	ÇA
AC	306,25	1	306,25	21,58	0,0003	A
AD	12,25	1	12,25	0,8630	0,3676	AS
BC	240,25	1	240,25	16,93	0,0009	A
BD	12,25	1	12,25	0,8630	0,3676	AS
CD	225,00	1	225,00	15,85	0,0012	A

A^2	848,68	1	848,68	59,79	<0,0001	ÇA
B^2	146,68	1	146,68	10,33	0,0058	A
C^2	425,25	1	425,25	29,96	<0,0001	ÇA
D^2	2777,25	1	2777,25	195,66	<0,0001	ÇA
Artık	212,92	15	14,19			
Uyum Eksikliği	178,08	10	17,81	2,56	0,1560	AS
Saf Hata	34,83	5	6,97			
Toplam Korelasyon	11703,87	29				

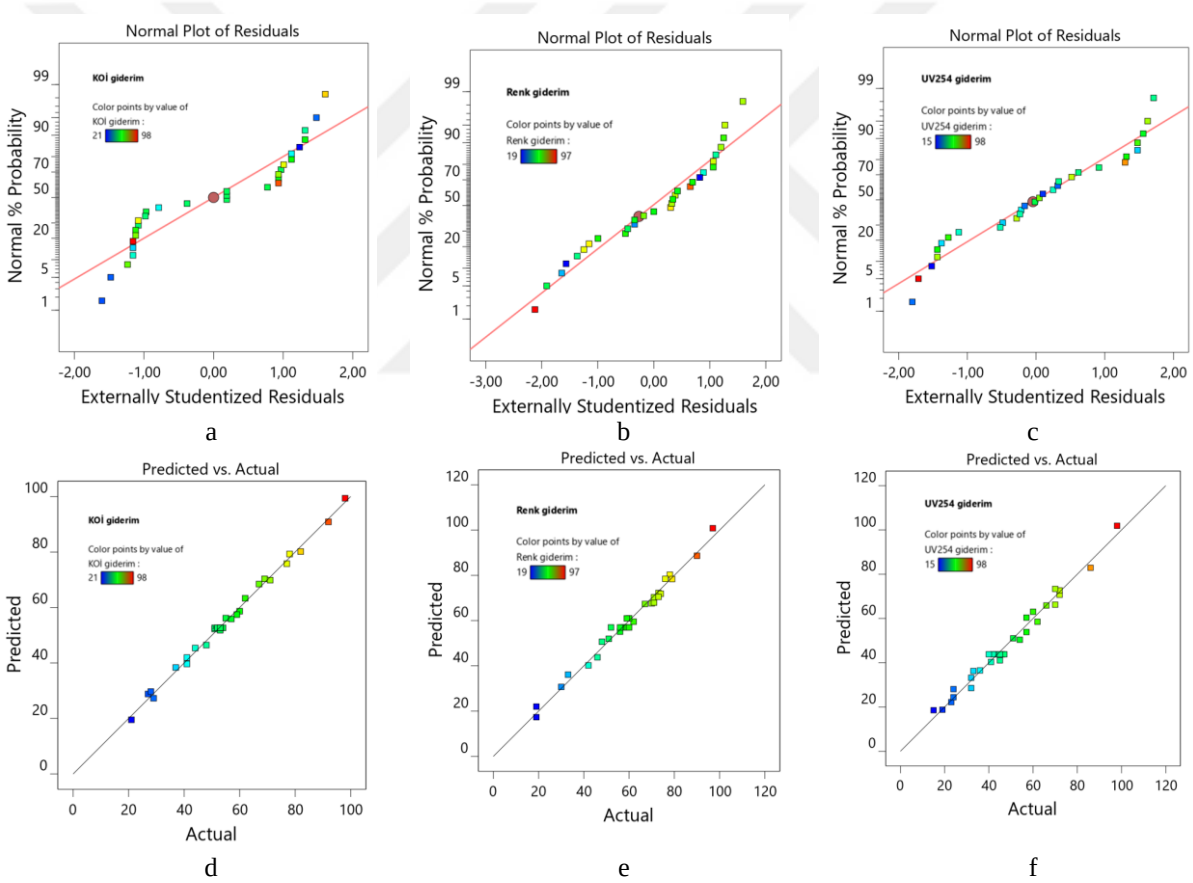
A: Anlamlı, AS: Anlamsız, ÇA: Çok Anlamlı

FEKO (Zn/ TiO_2- TiO_2) prosesi için çalışmada kullanılan bütün parametrelerin ANOVA sonuçları Tablo 4.40' da verilmiştir. KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için elde edilen model F değerler sırasıyla 203,93, 72,63 ve 57,82 olarak bulunmuştur ve bu değerler geliştirilen modellerin anlamlı olduğunu ve bağımsız değişkenlerle cevaplar arasında ideal korelasyon olduğunu göstermektedir. Ayrıca tüm parametreler için elde edilen p değerlerinin 0.05 değerinden düşük olması modellerin anlamlı olduğunun kanıtıdır. Kareler Toplamı değerleri parametreler için incelendiğinde sırasıyla 9881,45, 9834,38 ve 11490,95 olup yüksek olduğu Tablo 4.40'ta görülmektedir. Uyum eksikliği değeri 0,05'ten büyük olup bu değer model uyumsuzluğunun anlamlı olmadığını göstermektedir. Tablo 4.40'ta verilen ANOVA sonuçlarına göre her bir değişken için lineer, kuadratik ve interaktif parametrenin anlamlılık derecesi değerlendirilmektedir. KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için en anlamlı lineer parametrenin akım olduğu görülmektedir.



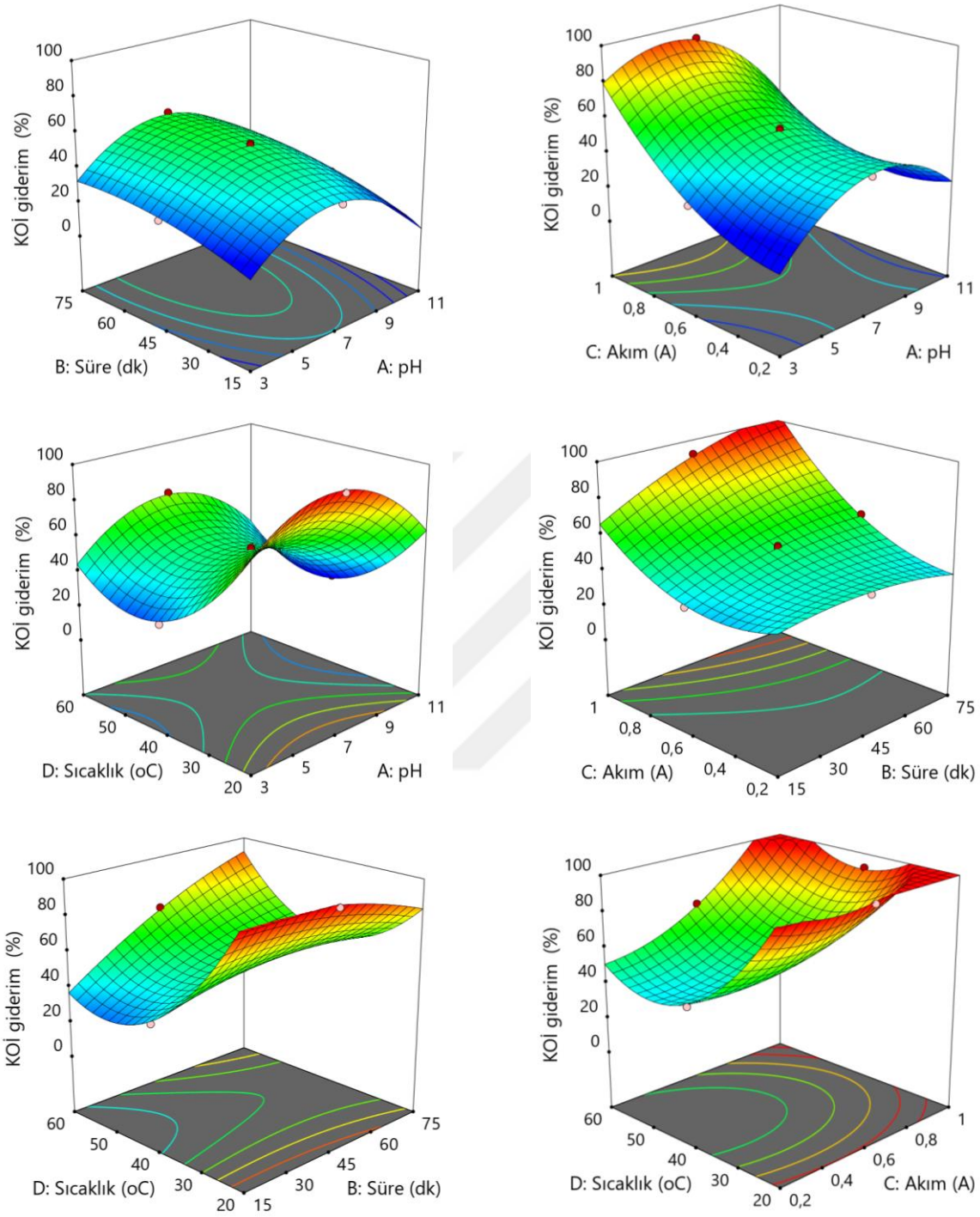
Şekil 4.60: FEKO (Zn/ TiO_2- TiO_2) prosesi Pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254}

Geliştirilen modellerin uygunluğunu doğrulamak ve deneysel-tahmini verilerin arasındaki ilişkiyi analiz etmek için normal olasılık ve pareto grafikleri çizilmiştir. Görüldüğü üzere grafik üzerindeki noktalar lineer bir çizgi oluşturmaktadır ve kalıntılar normal dağlım çizgisini takip etmektedir. Tahmini ve gerçek verilerin 45 derecelik doğru etrafında tesadüfi olarak dağılımından görülmektedir ki gerçek ve tahmini değerler arasındaki hata miktarı çok düşüktür. Bu grafikler önerilen modellerin yüksek korelasyon sergilediğini ve FEKO (Zn/TiO_2-TiO_2) prosesi ile KOİ, renk ve UV_{254} gideriminde modellerin tahmin yeteneğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak elde edilen sonuçlar dikkate alınarak geliştirilen modellerin en yüksek KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimlerinin elde edileceği optimal proses şartlarının belirlenmesinde uygulanabilir olduğu söylenebilir.



Şekil 4.61: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254}

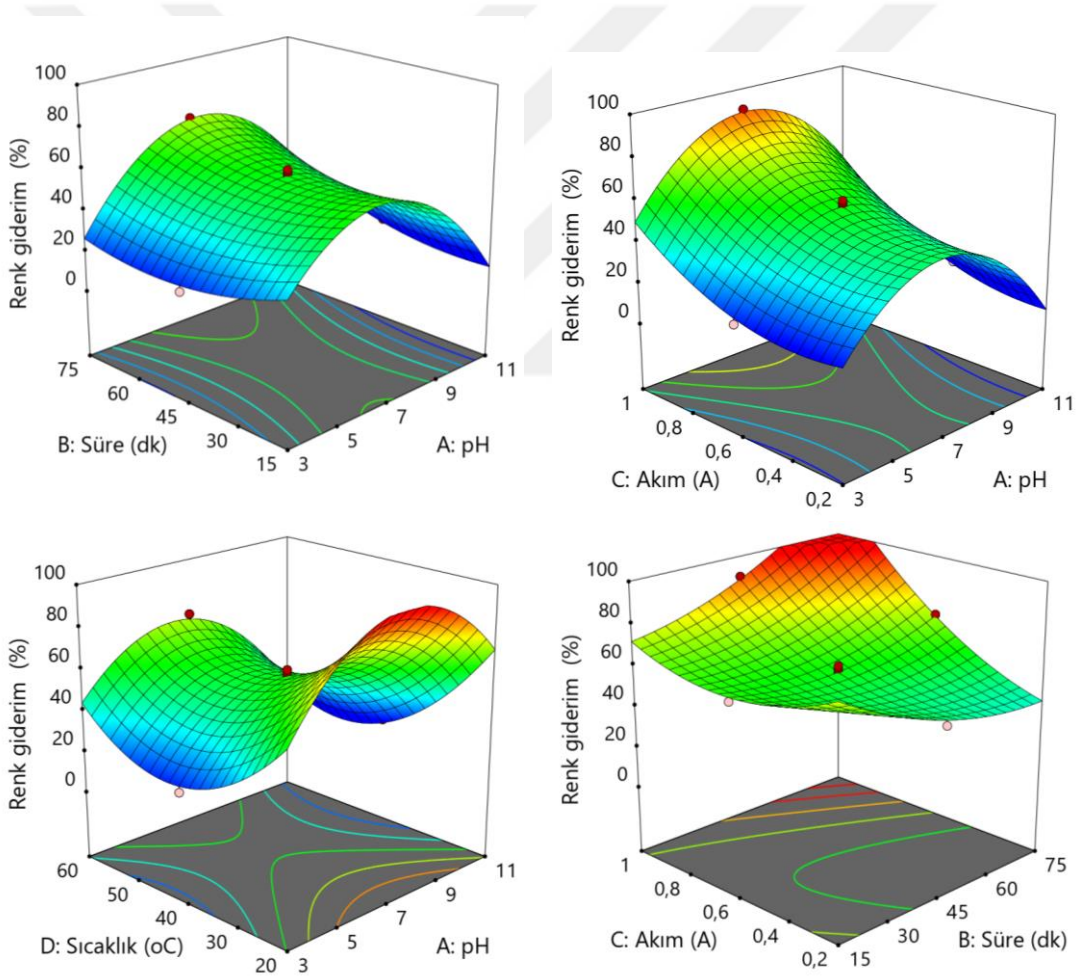
4.4.3.1. Proses değişkenlerinin arıtım verimine etkisi

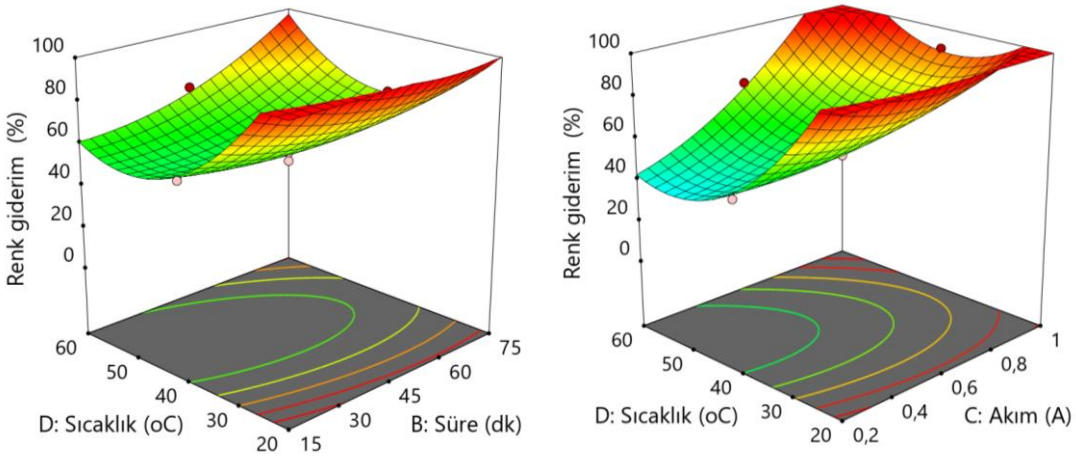


Şekil 4.62: FEKO (Zn/ TiO_2- TiO_2) prosesi KOİ giderim verimi

Asidik pH seviyelerinde KOİ giderim verimi %30 seviyelerinde gözlemlenmektedir. Örneğin, pH 3'te süresinin 15 dakikadan 75 dakikaya uzaması KOİ giderim verimini düşük oranlarda etkilemektedir. pH seviyesi 7'ye çıkarıldığında 60 dakikaya sonunda KOİ giderimi %60 seviyelerine ulaşmaktadır. Bu durum, nötr pH değerlerinin ve uzun proses sürenisin KOİ

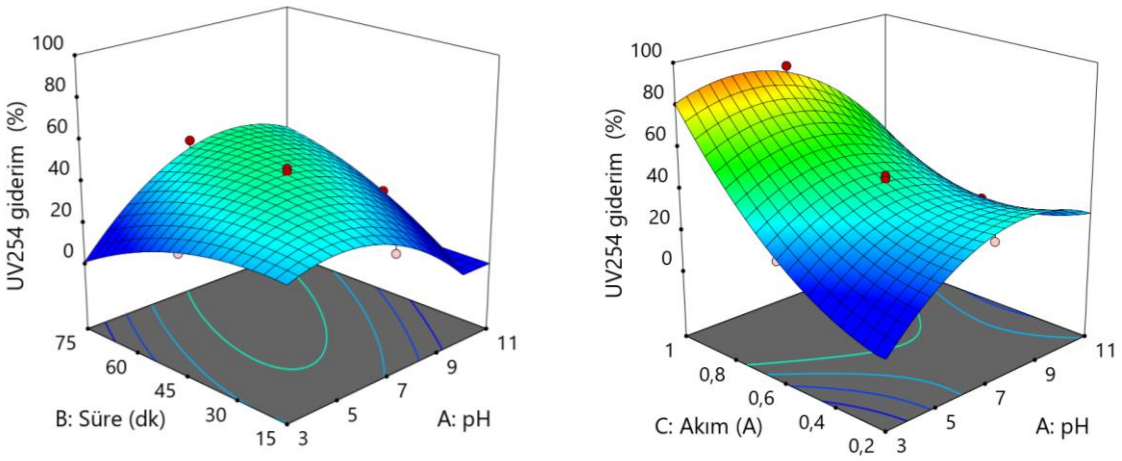
giderim verimi üzerinde olumlu etkisinin olduğunu ortaya koymaktadır. Fakat alkali pH değerlerinde (9-11) KOİ giderim verimi yaklaşık %30 seviyelerine düşmektedir. Düşük pH seviyelerinde yüksek akım değerleri KOİ giderimini artırmaktadır. Örneğin, pH değeri 5 iken akım 1A seviyesinde olduğunda KOİ giderimi %90 seviyelerine ulaşmaktadır. Bu sonuç, düşük pH koşullarında akım artışının giderim verimliliğini artırabileceğini göstermektedir. Sıcaklığın 20^{o}C'den 40^{o}C'ye yükselmesi arıtım verimini düşürürken 40^{o}C'den 60^{o}C'ye çıkması arıtım verimini yeniden artmıştır. Bu durum düşük akım değeri olan 0,2A'de açık olarak görülmektedir. Ancak akımın artması sıcaklığın arıtım verimine olan etkisini sınırlandırmaktadır. Sürenin uzaması tez çalışmasında kullanılan bütün proseslerde olduğu gibi arıtım verimini pozitif yönde etkilemektedir.

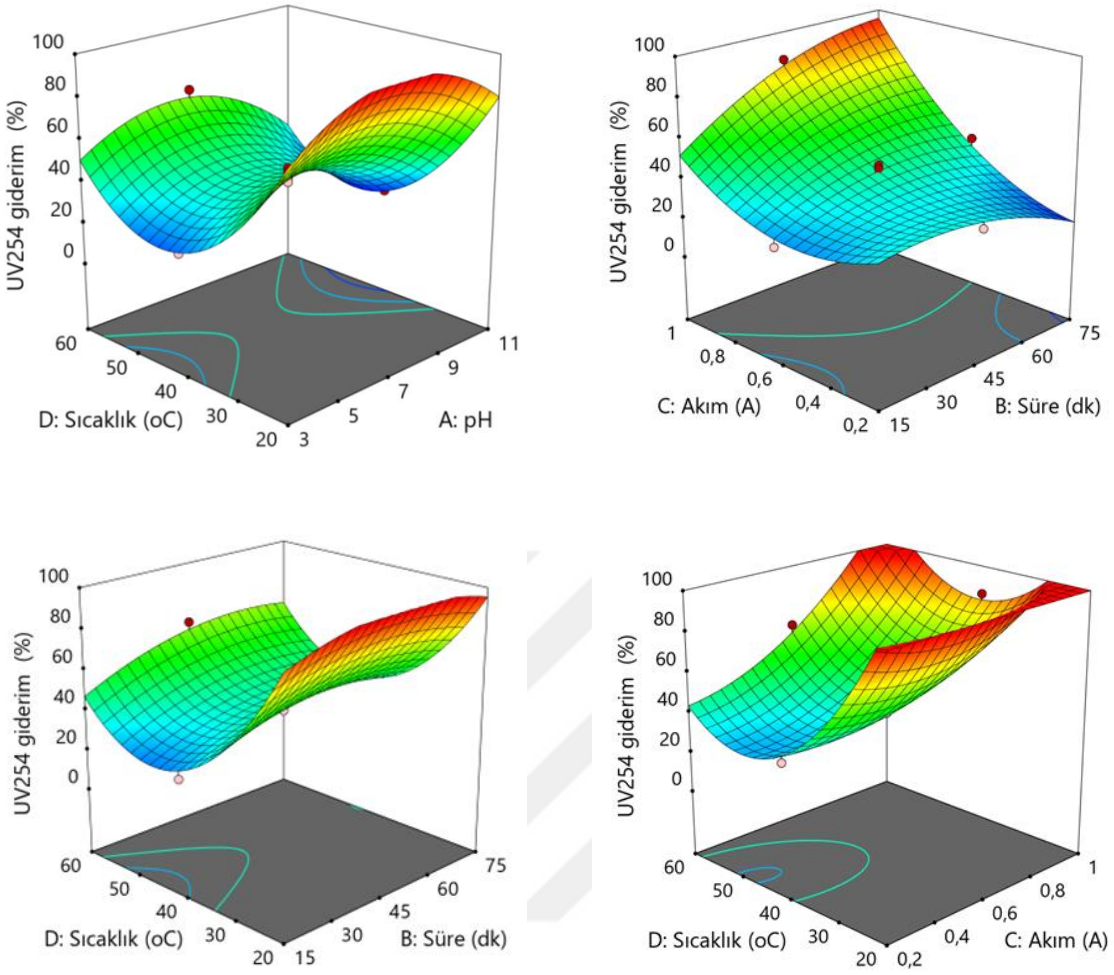




Şekil 4.63: FEKO (Zn/ TiO_2- TiO_2) prosesi renk giderim verimi

Asidik pH seviyesinde özellikle 15-30 dakika proses süresinde renk giderimi oldukça düşüktür. Örneğin pH 3'te renk giderim verimi 45 dakika sonrasında artmaya başlamaktadır. Bu durum nötr pH değerinde farklılık göstermiş ve sürenin 15 dakikadan 75 dakikaya çıkmasıyla verim yaklaşık %50'den %73'e çıkmaktadır. En yüksek renk giderim verimleri pH 5-9 arasında en düşük arıtım verimleri ise pH 11'de elde edilmiştir. Grafikte görüldüğü üzere pH 6,8'de en yüksek arıtım verimi 75 dakika sonunda %70 bulunmuştur. Bunlara ek olarak artan akım değerlerinde (pH 5-7 aralığında) renk giderimi %80 seviyesine kadar çıkmaktadır. Asidik ve alkali pH değerlerinde ise akımın artması arıtım verimini artırmasına rağmen artış oranı oldukça düşük seviyelerde kalmaktadır. Sıcaklığın etkisi KOİ giderim verimine etkisine benzer Şekilde olup sıcaklık artışı renk giderim verimini kritik seviyeye kadar düşürmekte ancak sonrasında verimi artırmaktadır. Buna rağmen en yüksek arıtım verimleri 20°C'sıcaklıkta yapılan çalışmalarda elde edilmiştir.





Şekil 4.64: FEKO (Zn/ TiO_2- TiO_2) prosesi UV_{254} giderim verimi

pH-süre grafiğinde, UV_{254} giderim verimi açısından pH ve sürenin etkisinin sınırlı olduğu görülmektedir. Özellikle pH 5-7 aralığında, diğer pH seviyelerine kıyasla arıtım verimi biraz daha yüksek olup yaklaşık % seviyelerinde olmaktadır. pH 3 ve pH 11 değerlerinde ise arıtım verimi %5-10 seviyelerinde sınırlı kalmış ve belirgin bir iyileşme gözlenmemiştir. Akım-pH grafiği incelendiğinde, pH 3'te akımın artmasının arıtım verimini artırdığı gözlenirken, yüksek pH değeri olan 11'de akım artışı arıtım verimi üzerinde etkisiz kalmıştır. 0,2A akım değerinde bazik duruma yaklaşılması arıtım verimini artırmış; ancak 1A akımda pH asidik durumda olduğunda verim daha yüksek olmuştur. Örneğin, pH 5'te 1A akımla %83 UV_{254} giderim verimi elde edilmiştir. pH-sıcaklık grafiği incelendiğinde, UV_{254} giderim veriminde farklı elektrot çiftlerinde görülen eğilimlere benzer bir eğilim gözlenmiştir. Özellikle pH 7-8 ve 20°C'de>%99 arıtım verimi elde edilmiştir. Aynı pH seviyesinde sıcaklık 40°C'ye çıktığında arıtım verimi %38'e düşerken, sıcaklık 60°C'ye çıktığında ise verim %68 olarak gözlenmiştir.

Bu sonuçlar, UV_{254} gideriminin pH ve sıcaklık parametreleri arasında belirgin bir etkileşim olduğunu ve düşük sıcaklıklarda yüksek arıtım verimliliği sağlandığını göstermektedir. Akım ve süre değişkenlerinin etkisini gösteren grafikte ise bu iki değişkenin arıtım verimi üzerinde lineer bir ilişki gösterdiği gözlenmiştir; akım ve sürenin artması UV_{254} giderim verimini önemli ölçüde artırmıştır. Örneğin, 1A akımda ve 75 dakika sonunda en yüksek arıtım verimi %98 olarak kaydedilmiştir. Ancak düşük akım değeri olan 0,2A'de sürenin artması, arıtım verimi üzerinde sınırlı bir etki göstermiştir. Sıcaklık değişkeninin diğer parametrelerle etkileşimi incelendiğinde, sıcaklık artışının UV_{254} giderimi üzerindeki etkisinin farklı sonuçlar ortaya çıkardığı gözlenmiştir.

4.4.4. TiO_2-Ag/TiO_2 Kaplamalı Elektrot Çifti

Yeni kaplamayla yapılan elektrotların anot ve katot olması durumunun arıtım verimine etkilerinin FEKO prosesindeki davranışının araştırılması için Ag/TiO_2 katot olarak kullanılmıştır. FEKO çalışmasında deneysel veriler ve 30 setlik model çalışmasıyla elde edilen tahmini veriler Tablo 4.41'de verilmiştir. Tablo 4.41 incelendiğinde bütün parametreler için en yüksek arıtım verimi set 3 şartlarında elde edildiği görülmüştür.

Tablo 4.41: FEKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi için dört faktörlü beş seviyeli deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar

	A: pH	**B: Süre**	**C: Akım**	**D: Sıcaklık**	**KOİ, %**		**Renk, %**		**UV_{254}, %**	
Set	-	dk	A	°C	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini
1	7	45	0,6	60	61,09	59,05	62,11	60,07	60,07	58,03
2	11	45	0,6	40	36,68	34,64	26,49	24,45	30,57	29,55
3	7	45	0,6	20	87,70	89,74	91,77	94,83	88,72	90,76
4	9	60	0,4	50	40,82	41,84	40,82	41,84	35,72	36,74
5	5	60	0,4	30	51,07	52,09	45,96	42,89	48,00	49,02
6	7	45	0,6	40	45,99	48,04	47,02	50,08	51,10	49,06
7	5	60	0,8	50	76,72	75,69	80,81	78,76	80,81	81,83
8	9	60	0,8	30	70,63	71,66	70,63	71,66	75,75	75,75
9	5	60	0,4	50	38,93	39,95	22,54	23,56	42,00	42,00
10	7	45	0,6	40	48,19	48,19	51,26	50,24	46,14	49,21
11	9	30	0,8	50	48,22	47,20	36,94	37,96	45,15	44,12
12	9	30	0,8	30	64,69	65,72	54,42	54,42	68,80	68,80
13	9	30	0,4	30	64,74	64,74	66,79	66,79	68,85	67,82
14	7	45	0,6	40	49,36	48,33	51,42	50,39	50,39	49,36
15	5	60	0,8	30	79,25	78,22	73,07	74,10	82,34	80,28
16	7	45	0,2	40	40,17	40,17	33,99	37,08	41,20	40,17
17	9	60	0,4	30	59,78	58,75	65,97	64,94	56,69	56,69
18	5	30	0,4	50	36,10	34,04	29,92	26,82	37,14	37,14
19	7	45	0,6	40	50,59	48,52	49,55	50,59	48,52	49,55
20	7	75	0,6	40	67,15	66,12	68,19	67,15	70,25	69,22
21	5	30	0,8	50	55,83	57,90	59,97	63,07	59,97	59,97

22	5	30	0,4	30	61,05	60,01	66,22	65,19	63,12	62,08
23	9	60	0,8	50	65,24	67,31	72,49	74,56	66,27	67,31
24	5	30	0,8	30	75,65	73,58	77,72	75,65	74,61	73,58
25	7	45	0,6	40	46,67	48,74	48,74	50,82	50,82	49,78
26	3	45	0,6	40	37,36	39,44	24,91	28,02	39,44	39,44
27	7	45	1	40	78,94	78,94	83,09	81,02	83,09	83,09
28	7	15	0,6	40	51,97	53,01	51,97	53,01	57,17	58,21
29	9	30	0,4	50	33,29	35,37	26,01	26,01	31,21	33,29
30	7	45	0,6	40	48,93	48,93	52,05	51,01	52,05	49,97

Tablo 4.42: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller

KOİ giderimi, %	46,8333-1,08333A + 3,08333B + 9,16667C-7,5D + 0,375AB-3AC-0,875AD + 3,125BC + 3,25BD + 2,625CD-2,70833A^2 + 2,66667B^2 + 2,66667C^2 + 6,54167D^2
Renk giderimi, %	48,5-0,708333A + 3,625B + 10,4583C-8,54167D + 4,5625AB -5,5625AC-0,8125AD + 4,9375BC + 4,4375BD + 6,0625CD-5,82292A^2 + 2,42708B^2 + 2,05208C^2 + 6,80208D^2
UV_{254} giderimi, %	48,3333-2,25A + 2,75B + 10,25C-8D + 3,14109e-15AB-2,625AC-2,75AD + 4,5BC + 3,875BD + 2,5CD-3,625A^2 + 3,25B^2 + 2,875C^2 + 6,125D^2

Model tahmininin doğruluk derecesi genellikle determinasyon katsayısı (R^2) ile değerlendirilmektedir. İyi tahmin yeteneğine sahip bir modelin R^2 değerinin 1'e yakın olması istenmektedir. R^2 değeri modeldeki terim sayısı arttıkça istatistiksel anlamlılığa bakmaksızın arttığı için model tahmin yeteneği sadece R^2 değeri ile değerlendirilemez. R^2 değeri deneydeki faktör sayısını yansıtan ayarlanmış R^2 değeri ile karşılaştırılmalıdır [83]. İstatistiksel analiz sonucu FEKO prosesi (TiO_2-Ag/TiO_2) KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimler için elde edilen determinasyon katsayısı (R^2) değerleri sırasıyla 98,87%, 98,97%, 99,34%; ayarlanmış R^2 değerleri sırasıyla 97,81%, 98,00% ve 98,73% olarak bulunmuştur. Model uygunluğu için R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri arasında farkın yüksek olması istenmez [84]. Bu katsayılar istatistiksel modellerin çıktıyı tahmin etmede ne kadar iyi olduğunun ölçüsüdür. Tablo 4.43'te görülebileceği üzere tüm cevaplar için elde edilen R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri arasındaki fark düşüktür.

Tablo 4.43: Kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları

	KOİ	**Renk**	**UV_{254}**
R^2	0,9887	0,9897	0,9934
Ayarlanmış R^2	0,9781	0,9800	0,9873
Tahmini R^2	0,9439	0,9473	0,9736
AP	36,4198	37,8879	47,0798
C.V. %	3,95	4,90	3,24

Varyans katsayısı (CV) modelin tekrarlanabilirlik özelliğini ifade etmek için kullanılır ve CV değerinin %10'un altında olması modelin tekrarlanabilir olması anlamına gelmektedir [84]. Sırasıyla model sonucunda elde edilen KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri için C.V.(%) değerleri sırasıyla 3,95%, 4,90% ve 3,24% olup <%10'dur. Kesinlik derecesinin (AP) ise model uygunluğu için 4 değerinin üzerinde değere sahip olması istenir [86]. Yüksek AP değerleri geliştirilen modellerin doğruluğunu ispatlamaktadır. KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri için AP değerlerinin >4 olduğu Tablo 4.43'te verilmiştir.

Tablo 4.44: FEKO prosesi (TiO_2-Ag/TiO_2) ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları**.**

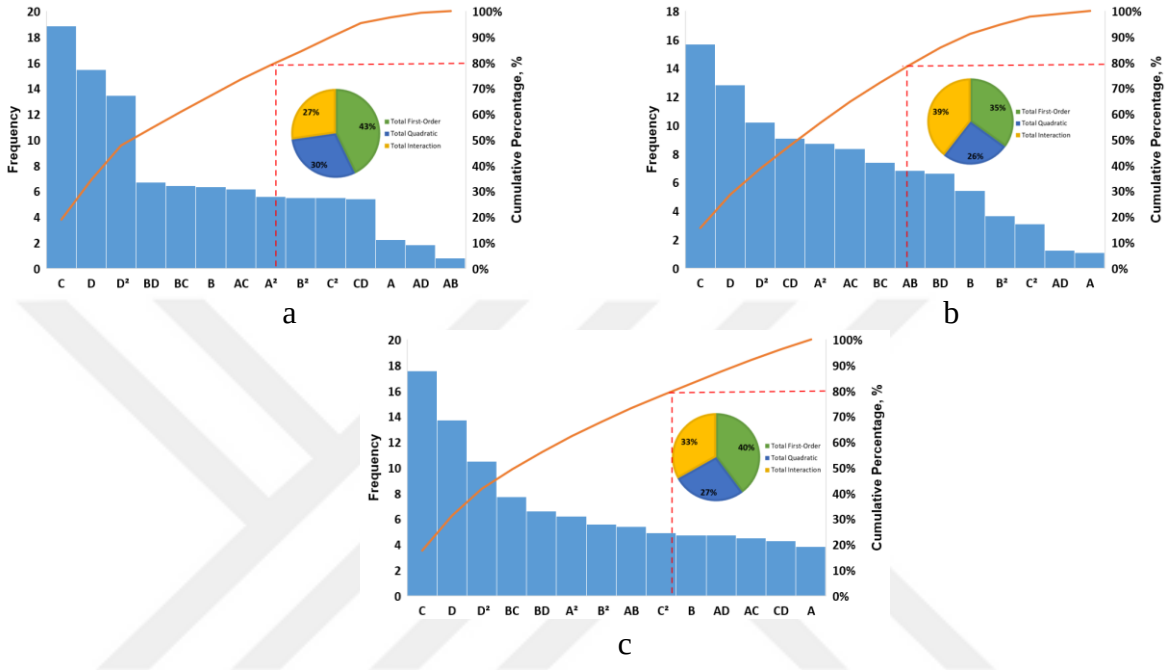
			KOİ			
	Kareler Toplamı	**Df**	**Kareler Ortalaması**	**F-değeri**	**P değeri**	**Yorum**
Model	6007,33	14	429,10	93,51	<0,0001	ÇA
A-pH	28,17	1	28,17	6,14	0,0256	A
B-Süre	228,17	1	228,17	49,72	<0,0001	ÇA
C-Akım	2016,67	1	2016,67	439,47	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	1350,00	1	1350,00	294,19	<0,0001	ÇA
AB	2,25	1	2,25	0,4903	0,4945	AS
AC	144,00	1	144,00	31,38	<0,0001	ÇA
AD	12,25	1	12,25	2,67	0,1231	A
BC	156,25	1	156,25	34,05	<0,0001	ÇA
BD	169,00	1	169,00	36,83	<0,0001	ÇA
CD	110,25	1	110,25	24,03	0,0002	AS
A^2	201,19	1	201,19	43,84	<0,0001	ÇA
B^2	195,05	1	195,05	42,50	<0,0001	ÇA
C^2	195,05	1	195,05	42,50	<0,0001	ÇA
D^2	1173,76	1	1173,76	255,78	<0,0001	ÇA
Artık	68,83	15	4,59			
Uyum Eksikliği	56,00	10	5,60	2,18	0,2014	AS
Saf Hata	12,83	5	2,57			
Toplam Korelasyon	6076,17	29				
			Renk			
Model	9628,88	14	687,78	102,57	<0,0001	ÇA
A-pH	12,04	1	12,04	1,80	0,2002	AS
B-Süre	315,38	1	315,38	47,03	<0,0001	ÇA
C-Akım	2625,04	1	2625,04	391,47	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	1751,04	1	1751,04	261,13	<0,0001	ÇA
AB	333,06	1	333,06	49,67	<0,0001	ÇA
AC	495,06	1	495,06	73,83	<0,0001	ÇA
AD	10,56	1	10,56	1,58	0,2287	AS
BC	390,06	1	390,06	58,17	<0,0001	ÇA
BD	315,06	1	315,06	46,99	<0,0001	ÇA
CD	588,06	1	588,06	87,70	<0,0001	ÇA
A^2	930,00	1	930,00	138,69	<0,0001	ÇA
B^2	161,57	1	161,57	24,10	0,0002	A
C^2	115,50	1	115,50	17,22	0,0009	A

D²	1269,07	1	1269,07	189,26	<0,0001	ÇA
Artık	100,58	15	6,71			
Uyum Eksikliği	85,08	10	8,51	2,74	0,1383	AS
Saf Hata	15,50	5	3,10			
Toplam Korelasyon	9729,47	29				
			UV_{254}			
Model	7241,45	14	517,25	161,92	<0,0001	ÇA
A-pH	121,50	1	121,50	38,03	<0,0001	ÇA
B-Süre	181,50	1	181,50	56,82	<0,0001	ÇA
C-Akım	2521,50	1	2521,50	789,34	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	1536,00	1	1536,00	480,83	<0,0001	ÇA
AB	0,0000	1	0,0000	0,0000	1.0000	AS
AC	110,25	1	110,25	34,51	<0,0001	ÇA
AD	121,00	1	121,00	37,88	<0,0001	ÇA
BC	324,00	1	324,00	101,43	<0,0001	ÇA
BD	240,25	1	240,25	75,21	<0,0001	ÇA
CD	100,00	1	100,00	31,30	<0,0001	ÇA
A²	360,43	1	360,43	112,83	<0,0001	ÇA
B²	289,71	1	289,71	90,69	<0,0001	ÇA
C²	226,71	1	226,71	70,97	<0,0001	ÇA
D²	1029,00	1	1029,00	322,12	<0,0001	ÇA
Artık	47,92	15	3,19			
Uyum Eksikliği	28,58	10	2,86	0,7392	0,6808	AS
Saf Hata	19,33	5	3,87			
Toplam Korelasyon	7289,37	29				

A: Anlamlı, AS: Anlamsız, ÇA: Çok Anlamlı

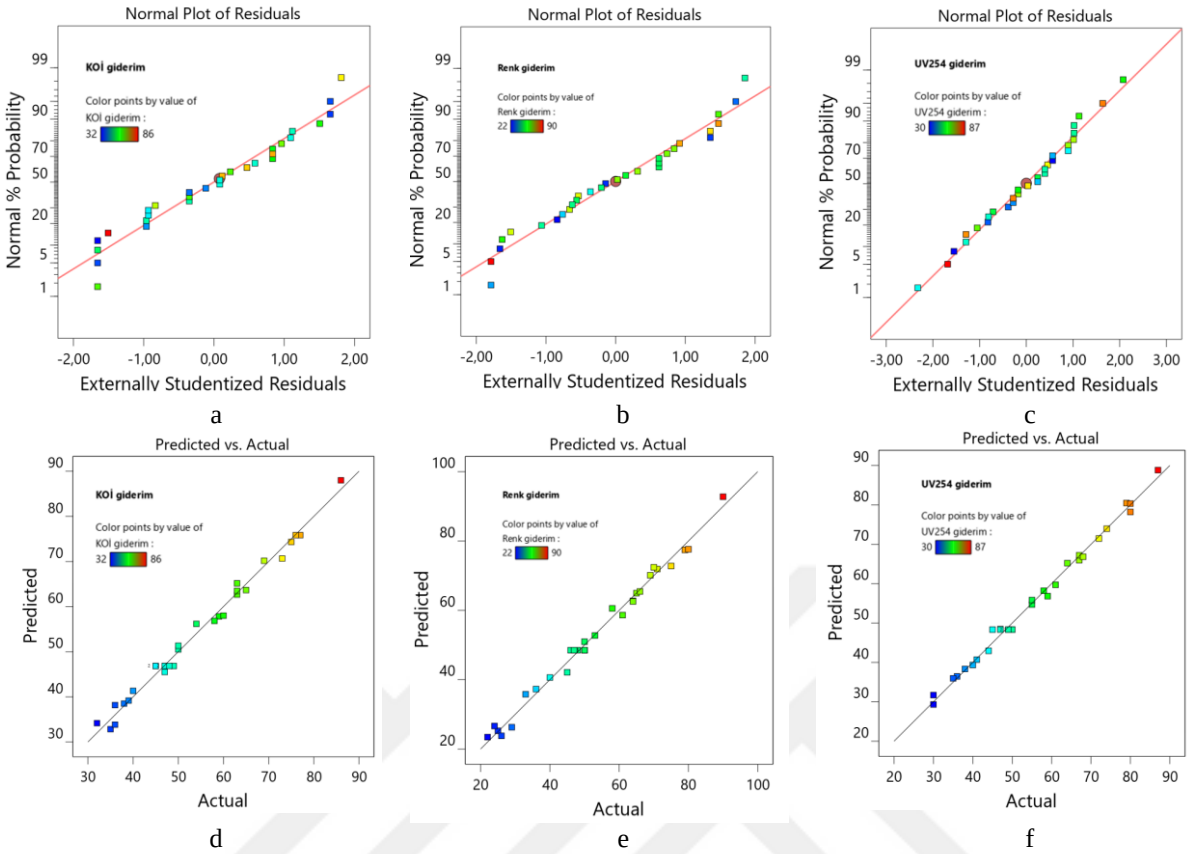
FEKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi ANOVA sonuçları Tablo 4.43' de verilmiştir. FEKO prosesi ile KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için elde edilen model F değerler sırasıyla 93,51, 102,57 ve 161,92 olarak bulunmuş olup bu değerler geliştirilen modellerin anlamlı ve bağımsız değişkenler ile cevaplar arasında ideal korelasyon olduğunu göstermektedir [87]. Modellerin anlamlı olduğunun bir diğer kanıtı tüm modeller için elde edilen p değerlerinin 0.05 değerinden düşük olmasıdır. F değerlerinin ilgili *p*-değerleri (p <0,0001) geliştirilen matematiksel modelleri doğrulamaktadır. Aynı zamanda tüm modellerin Kareler Toplamı değerleri de yüksek bulunmuştur. Model uygunluğu test etmek için kullanılan bir diğer parametre tekrar ölçümlerinin baz alındığı model uyumsuzluğu değeridir. Model uygunsuzluğu p değerinin 0.05 değerinden büyük olması istenmektedir [88]. Dört modelin de model uyumsuzluğu p değerleri 0,05 değerinden büyük bulunmuş olup bu değer model uyumsuzluğu anlamlı olmadığını göstermektedir. ANOVA sonuçlarına göre her bir lineer, kuadratik ve interaktif parametrenin anlamlılık derecesi değerlendirilmektedir. KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için tüm lineer parametreler anlamlıdır. Faktörler anlamlılık bakımından birbirleriyle %95 güven seviyesi F ve p değerleri büyüklüklerine bağlı olarak karşılaştırılmaktadır. Daha yüksek F değeri ve daha

düşük p değerine sahip olan ilgili katsayı daha anlamlıdır şeklinde yorum yapılmaktadır [89]. F değerleri ve ilgili p değerleri göz önüne alınarak KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için en anlamlı lineer parametrenin akım olduğu görülmektedir.



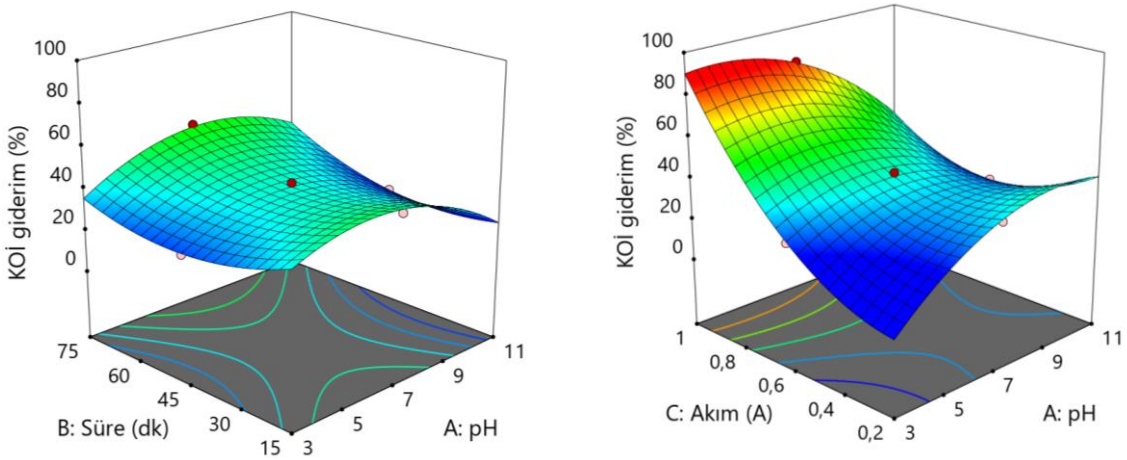
Şekil 4.65: FEKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254}

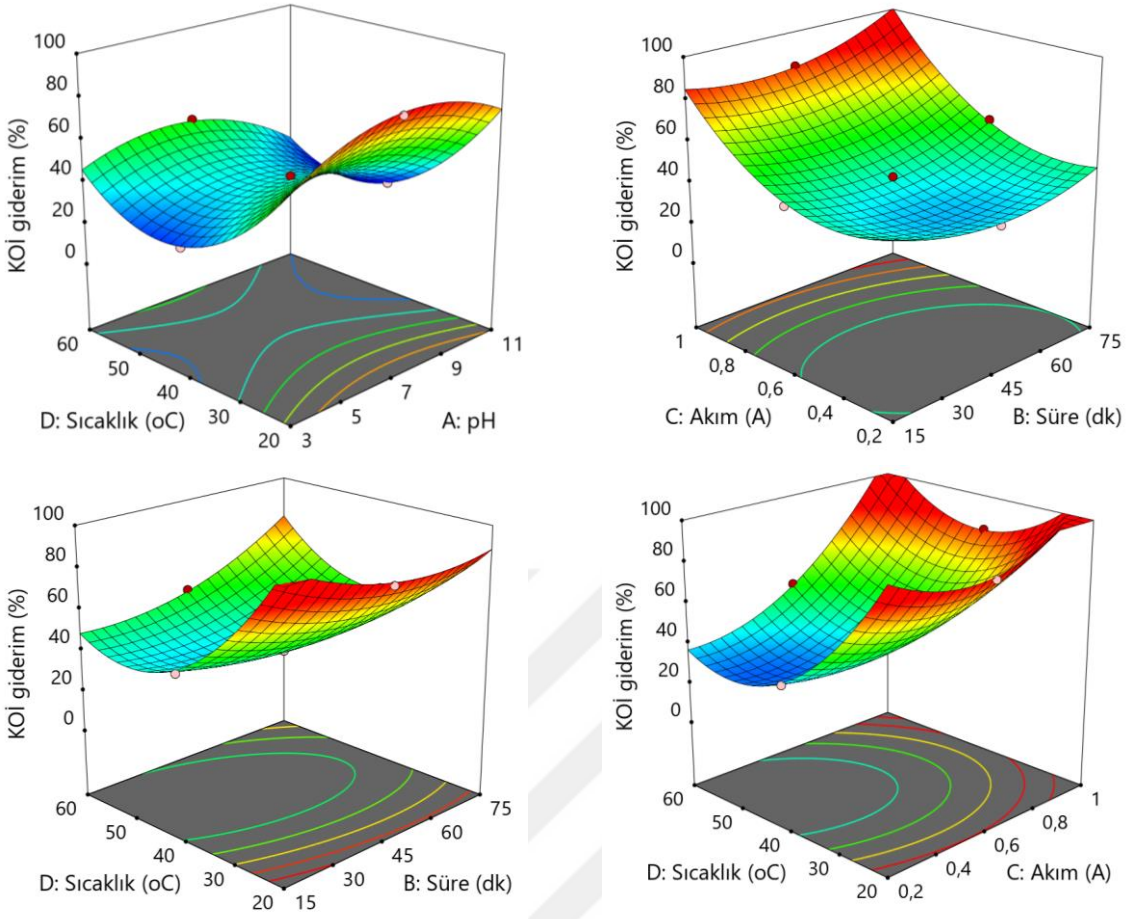
Geliştirilen modellerin uygunluğunu doğrulamak ve deneysel-tahmini verilerin arasındaki ilişkiyi analiz etmek için normal olasılık ve pareto grafikleri çizilmiştir. Grafik üzerindeki noktalar lineer bir çizgi oluşturmaktadır ve kalıntılar normal dağlım çizgisini takip etmektedir. Tahmini ve gerçek verilerin 45 derecelik doğru etrafında tesadüfi olarak dağılımından görülmektedir ki gerçek ve tahmini değerler arasındaki hata miktarı çok düşüktür. Bu grafikler önerilen modellerin yüksek korelasyon sergilediğini ve FEKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi ile KOİ, renk ve UV_{254} gideriminde modellerin tahmin yeteneğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak elde edilen sonuçlar dikkate alınarak geliştirilen modellerin en yüksek KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimlerinin elde edileceği optimal proses şartlarının belirlenmesinde uygulanabilir olduğu söylenebilir.



Şekil 4.66: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254}

4.4.4.1. Proses değişkenlerinin arıtım verimine etkisi

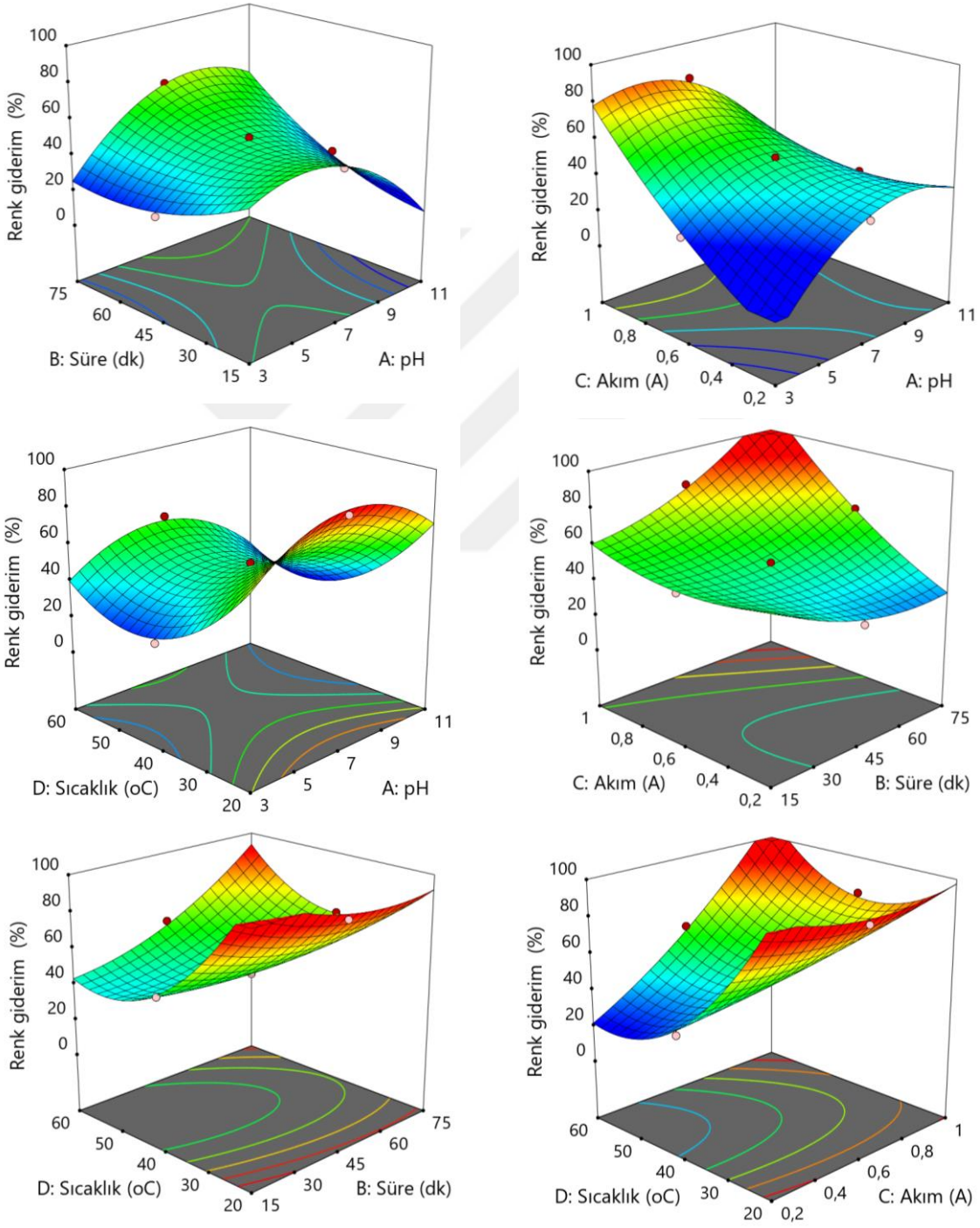




Şekil 4.67: FEKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi KOİ giderim verimi

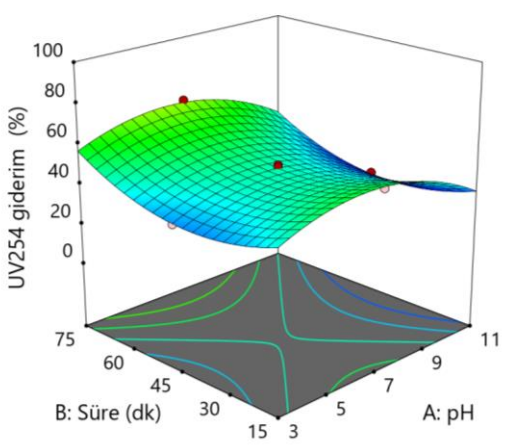
pH-süre grafiğinde KOİ giderimi üzerinde doğrudan etkili parametrelerden birinin pH olduğu görülmektedir. pH'ın KOİ giderimi üzerindeki etkisinin özellikle nötr ortamlarda (pH 6-7 seviyelerinde) daha belirgin olduğu görülmektedir. Bütün pH değerleri için sürenin uzaması arıtım verimini düşük oranlarda etkilemiştir. En yüksek KOİ giderim verimi pH 4,3'te 1A akımla 20^{o}C sıcaklıkta 45 dakika sonunda %88 olarak bulunmuştur. pH değeri alkali koşullara yaklaşıldıkça, pH 9-11 aralığında, verim %30-40 seviyelerine kadar düşmüştür. Asidik şartlarda (pH3-4) alkali şartlara benzer arıtım verimi elde edilmiştir. Bu durum, asidik ve alkali ortamların KOİ giderimi için optimum şartları sağlamadığını nötr şartların daha uygun olduğunu göstermektedir. Akımın artması kimyasal reaksiyonları hızlandırarak KOİ'nin daha hızlı ve etkili bir Şekilde giderilmesini sağladığından KOİ giderimi üzerinde çok güçlü bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. pH-sıcaklık grafiğinde sıcaklığın artmasıyla arıtım veriminin azaldığı görülmektedir. Özellikle pH 7'de sıcaklığı 20^{o}C'den 60^{o}C'ye çıkmasıyla KOİ gideriminin yaklaşık %85'ten %62'ye düştüğü görülmektedir. Bütün pH değerleri için en yüksek arıtım verimleri 20^{o}C sıcaklıkta elde edilmiştir. Süre-akım grafiğinde sürenin uzun ve

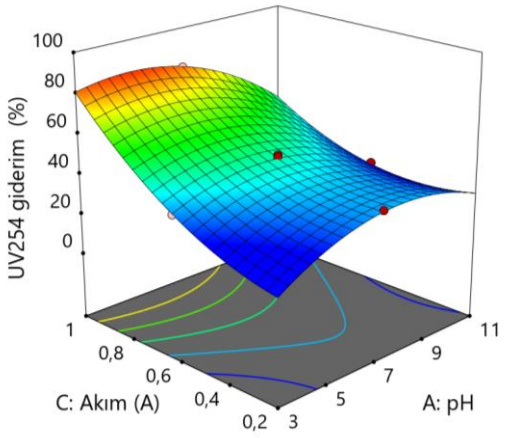
akımın yüksek olması, KOİ giderimi açısından maksimum verimin alınmasını sağlamaktadır. Akım, pH değişkeniyle olan grafiğine benzer Şekilde KOİ giderimi üzerinde güçlü bir pozitif etkiye sahiptir. Süre-sıcaklık grafiğinde 60ºC sıcaklıkta sürenin 15 dakikadan 75 dakikaya çıkması arıtım verimini %43 seviyelerinden %87'lere ulaştırmıştır. Düşük sıcaklıklarda sürenin uzaması arıtım verimini çok etkilememiştir.

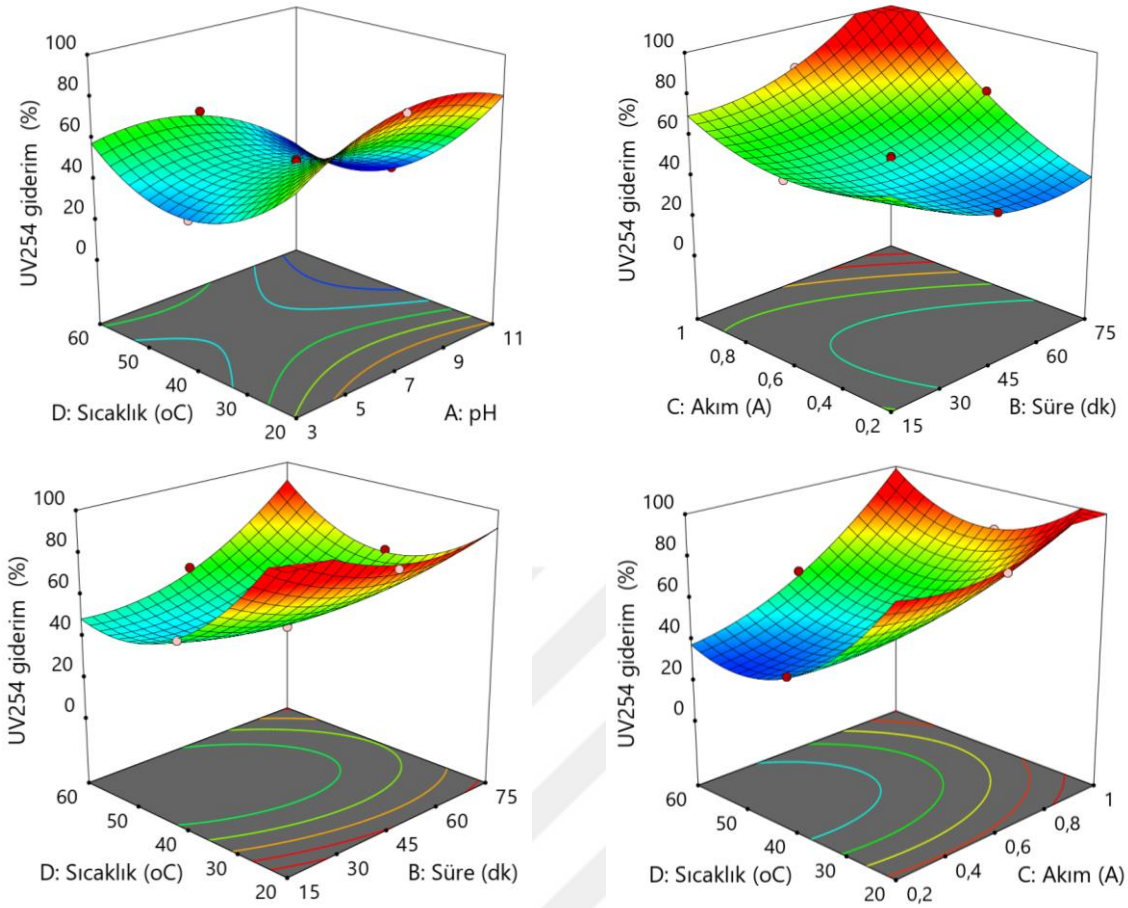


Şekil 4.68: FEKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi renk giderim verimi

pH'ın renk giderimi üzerinde belirgin bir etkisi olduğu gözlemlenmektedir. Çalışma kapsamında pH 3-11 arasında değişirken, pH 4-6 aralığında renk giderim oranlarının diğer pH koşullarına göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Özellikle pH 5 civarında renk giderim verimi en yüksek seviyelere ulaşarak %90 seviyelerine kadar çıkmaktadır. Ancak pH'ın 11'e yükselmesiyle renk giderim verimi %20 civarında kalmaktadır. pH'ın sabit olduğu durumlarda sürenin uzaması renk giderim verimini artıran bir faktör olmamıştır. Bu durum 0,6A akımla 40^{o}C sıcaklık için geçeli olup sürenin arıtım verimine etkisi diğer parametrelerle de değerlendirilmelidir. pH-akım grafiğinde akımın artırılmasının renk giderimi üzerinde pozitif bir etki yarattığı görülmektedir. Akımın artması kimyasal reaksiyon hızını artırmış, bu da renge sebep olan maddelerin daha hızlı parçalanmasını sağlamıştır. Düşük akım seviyelerinde (0,2-0,4 A aralığında), renk gideriminde pH'ın etkisi daha belirgin hale gelmiştir. pH-sıcaklık grafiğinde sıcaklığın artmasının renk giderim veriminde azalmaya yol açtığı gözlenmiştir. Özellikle nötr pH koşullarında (pH 6-8), sıcaklık arttıkça renk giderim oranları %70 seviyelerinden %50 seviyelerine kadar düşmüştür. Akım-süre grafiğinde her iki değişkenin değerlerinin artırılması ile renk giderim oranlarının yükseldiği gözlenmiştir. Sıcaklık-süre grafiğinde sıcaklığın artması ile renk giderim oranlarının düştüğü gözlenmiştir.







Şekil 4.69: FEKO (TiO_2-Ag/TiO_2) prosesi UV_{254} giderim verimi

pH-süre grafiği incelendiğinde alkali pH seviyelerinde UV_{254} giderim verimi %40 seviyelerinde olup sürenin artmasıyla arıtım veriminin etkilenmediği görülmektedir. Ancak nötr pH seviyelerinde sürenin uzaması arıtım verimini %50 seviyesinden %70 seviyesine çıkarmıştır. Asidik pH seviyelerinde ise sürenin 15 dakikadan 75 dakika çıkmasıyla arıtım verimi eser oranlarda artmıştır. Bu şartlar 0,6A akım 40^oC sıcaklıkta geçerlidir. pH-akım grafiğinde akımın UV_{254} giderim verimine pozitif etkisinin yüksek olduğu görülmektedir. Sıcaklığın ise bütün pH değerlerinde negatif etkisi olduğu görülmektedir. Süre- akım grafiğinde sürenin 15 dakikadan 75 dakikaya çıkmasıyla bütün akım değerlerinde UV_{254} giderim verimleri artmıştır. Bu grafikte her iki değişkeninde giderim verimine pozitif etkisi olduğu görülmektedir. Süre sıcaklık grafiğinde kısa süreli çalışmalarda sıcaklık arıtışı arıtım verimini azaltırken uzun sürelerde arıtım verimini artırmaktadır. Akım-sıcaklık grafiğinde ise akımın artması bütün sıcaklık değerlerinde arıtım verimini pozitif yönde etkilemiştir.

4.4.5. TiO_2-Zn/TiO_2 Kaplamalı Elektrot Çifti

FEKO çalışmasında katot olarak Zn/TiO_2 kaplı elektrot kullanılmasıyla elde edilen deneysel veriler ve 30 setlik model çalışmasıyla elde edilen tahmini veriler Tablo 4.45'te verilmiştir. Tablo 4.45 incelendiğinde bütün parametreler için en yüksek arıtım verimi set 27 şartlarında elde edildiği görülmüştür.

Tablo 4.45: FEKO (TiO_2-Zn/TiO_2) prosesi için dört faktörlü beş seviyeli deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar

	A: pH	B: Süre	C: Akım	D: Sıcaklık	KOİ, %		Renk, %		UV_{254}, %	
Set	-	dk	A	°C	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini
1	7	45	0,6	60	56,00	57,02	50,91	48,87	48,87	45,82
2	11	45	0,6	40	23,44	24,45	20,38	20,38	14,27	15,28
3	7	45	0,6	20	87,70	88,72	86,68	91,77	68,32	73,42
4	9	60	0,4	50	36,74	37,76	34,70	36,74	21,43	23,47
5	5	60	0,4	30	42,89	42,89	39,83	40,85	28,60	30,64
6	7	45	0,6	40	40,88	41,91	47,02	48,04	37,82	38,84
7	5	60	0,8	50	71,60	73,65	76,72	78,76	69,56	72,62
8	9	60	0,8	30	64,49	65,51	71,66	71,66	55,28	58,35
9	5	60	0,4	50	29,71	29,71	30,73	28,68	21,51	22,54
10	7	45	0,6	40	42,04	42,04	48,19	48,19	34,86	38,96
11	9	30	0,8	50	46,17	44,12	37,96	35,91	30,78	30,78
12	9	30	0,8	30	62,64	62,64	66,74	66,74	53,39	50,31
13	9	30	0,4	30	61,66	62,68	68,85	66,79	58,57	56,52
14	7	45	0,6	40	44,22	42,16	50,39	48,33	43,19	39,08
15	5	60	0,8	30	74,10	72,04	81,31	79,25	67,93	64,84
16	7	45	0,2	40	38,11	39,14	32,96	36,05	29,87	31,93
17	9	60	0,4	30	60,82	58,75	58,75	55,66	51,54	48,45
18	5	30	0,4	50	25,79	25,79	21,66	20,63	22,69	20,63
19	7	45	0,6	40	41,29	42,33	46,46	48,52	42,33	39,23
20	7	75	0,6	40	57,86	56,82	69,22	68,19	51,66	49,59
21	5	30	0,8	50	62,04	65,14	54,80	55,83	53,76	54,80
22	5	30	0,4	30	53,81	52,77	64,15	60,01	44,49	41,39
23	9	60	0,8	50	59,02	60,06	66,27	68,34	51,78	51,78
24	5	30	0,8	30	78,76	75,65	83,94	81,87	59,07	58,03
25	7	45	0,6	40	44,59	42,52	46,67	48,74	41,48	39,41
26	3	45	0,6	40	28,02	29,06	23,87	25,95	20,76	21,80
27	7	45	1	40	86,21	85,17	89,33	88,29	76,86	76,86
28	7	15	0,6	40	47,81	50,93	51,97	56,13	35,34	39,50
29	9	30	0,4	50	27,05	29,13	22,89	22,89	19,76	20,80
30	7	45	0,6	40	41,64	42,68	49,97	48,93	32,27	39,56

Tablo 4.46: Kodlanmış faktörler ile yazılan ampirik modeller

KOİ giderimi, %	41,1667-1,04167A + 1,45833B + 10,9583C -7,70833D + 1,3125AB-5,4375AC-1,8125AD + 1,5625BC + 3,1875BD + 3,6875CD-3,84375 A^2 + 2,65625B^2 + 4,65625C^2 + 7,53125D^2
Renk giderimi,	46,6667-1,25A + 3,08333B + 12,5C-10,5833D + 1,75AB -5 AC-1,25AD + 4BC + 6,25BD + 3,25CD -5,97917A^2 + 3,27083B^2 + 3,39583C^2 + 5,52083D^2

UV_{254} giderimi, %	37,5-1,5A + 2,41667B + 10,75 C -6,75D + 0,5AB-5,625AC -3,875AD + 4,25BC + 3BD + 4,125CD-4,9375A^2 + 1,3125B^2 + 3,6875C^2 + 5,1875D^2

Model tahmininin doğruluk derecesi genellikle determinasyon katsayısı (R^2) ile değerlendirilmektedir. İyi tahmin yeteneğine sahip bir modelin R^2 değerinin 1'e yakın olması istenmektedir. R^2 değeri modeldeki terim sayısı arttıkça istatistiksel anlamlılığa bakmaksızın arttığı için model tahmin yeteneği sadece R^2 değeri ile değerlendirilemez. R^2 değeri deneydeki faktör sayısını yansıtan ayarlanmış R^2 değeri ile karşılaştırılmalıdır [83]. İstatistiksel analiz sonucu FEKO prosesi (TiO_2-Ag/TiO_2) KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimler için elde edilen determinasyon katsayısı (R^2) değerleri sırasıyla 99,53%, 98,76%, 97,07%; ayarlanmış R^2 değerleri sırasıyla 99,09%, 97,59% ve 94,34% olarak bulunmuştur. Model uygunluğu için R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri arasında farkın yüksek olması istenmez [84]. Bu katsayılar istatistiksel modellerin çıktıyı tahmin etmede ne kadar iyi olduğunun ölçüsüdür. Tablo 4.47'de görülebileceği üzere tüm cevaplar için elde edilen R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri arasındaki fark düşüktür.

Tablo 4.47: Kuadratik model cevaplarının istatiksel sonuçları

	KOİ	**Renk**	**UV_{254}**
R^2	0,9953	0,9876	0,9707
Ayarlanmış R^2	0,9909	0,9759	0,9434
Tahmini R^2	0,9783	0,9335	0,8832
AP	55,6564	32,5117	21,3976
C.V. %	3,28	5,87	9,35

Varyans katsayısı (CV) modelin tekrarlanabilirlik özelliğini ifade etmek için kullanılır ve CV değerinin %10'un altında olması modelin tekrarlanabilir olması anlamına gelmektedir [84]. Sırasıyla model sonucunda elde edilen KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri için C.V.(%) değerleri sırasıyla 3,28%, 5,87% ve 9,35% olup <%10'dur. Kesinlik derecesinin (AP) ise model uygunluğu için 4 değerinin üzerinde değere sahip olması istenir [86]. Yüksek AP değerleri geliştirilen modellerin doğruluğunu ispatlamaktadır. KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri için AP değerlerinin >4 olduğu Tablo 4.47'de verilmiştir.

Tablo 4.48: FEKO prosesi (TiO_2-Zn/TiO_2) ile KOİ, Renk ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları**.**

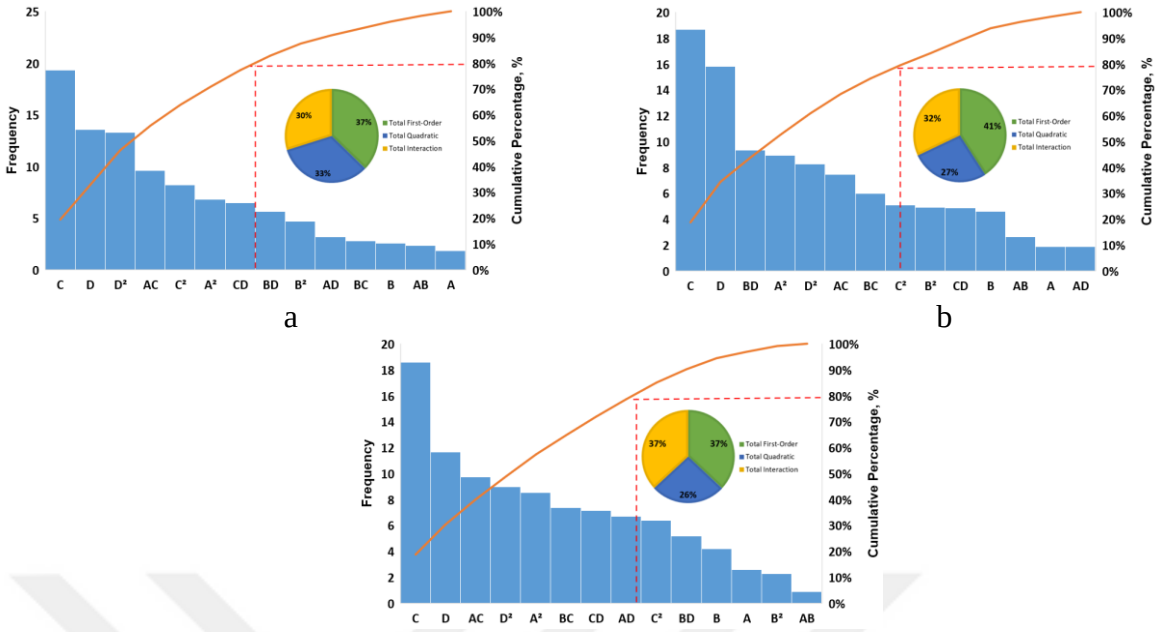
	KOİ					
	Kareler Toplamı	**Df**	**Kareler Ortalaması**	**F-değeri**	**P değeri**	**Yorum**
Model	8437,28	14	602,66	225,53	<0,0001	ÇA

A-pH	30,38	1	30,38	11,37	0,0042	A
B-Süre	77,04	1	77,04	28,83	<0,0001	ÇA
C-Akım	2970,37	1	2970,37	1111,57	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	1650,04	1	1650,04	617,48	<0,0001	ÇA
AB	33,06	1	33,06	12,37	0,0031	A
AC	451,56	1	451,56	168,98	<0,0001	ÇA
AD	27,56	1	27,56	10,31	0,0058	A
BC	18,06	1	18,06	6,76	0,0201	A
BD	150,06	1	150,06	56,16	<0,0001	ÇA
CD	203,06	1	203,06	75,99	<0,0001	ÇA
A²	432,03	1	432,03	161,67	<0,0001	ÇA
B²	175,74	1	175,74	65,77	<0,0001	ÇA
C²	627,03	1	627,03	234,65	<0,0001	ÇA
D²	1504,53	1	1504,53	563,02	<0,0001	ÇA
Artık	40,08	15	2,67			
Uyum Eksikliği	29,25	10	2,93	1,35	0,3897	AS
Saf Hata	10,83	5	2,17			
Toplam Korelasyon	8477,37	29				
			Renk			
Model	10935,22	14	781,09	85,05	<0,0001	ÇA
A-pH	37,50	1	37,50	4,08	0,0615	AS
B-Süre	228,17	1	228,17	24,85	0,0002	A
C-Akım	3750,00	1	3750,00	408,35	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	2688,17	1	2688,17	292,72	<0,0001	ÇA
AB	49,00	1	49,00	5,34	0,0355	A
AC	400,00	1	400,00	43,56	<0,0001	ÇA
AD	25,00	1	25,00	2,72	0,1197	AS
BC	256,00	1	256,00	27,88	<0,0001	ÇA
BD	625,00	1	625,00	68,06	<0,0001	ÇA
CD	169,00	1	169,00	18,40	0,0006	A
A²	980,58	1	980,58	106,78	<0,0001	ÇA
B²	293,44	1	293,44	31,95	<0,0001	ÇA
C²	316,30	1	316,30	34,44	<0,0001	ÇA
D²	836,01	1	836,01	91,04	<0,0001	ÇA
Artık	137,75	15	9,18			
Uyum Eksikliği	124,42	10	12,44	4,67	0,0515	AS
Saf Hata	13,33	5	2,67			
Toplam Korelasyon	11072,97	29				
			UV_{254}			
Model	7560,22	14	540,02	35,51	<0,0001	ÇA
A-pH	54,00	1	54,00	3,55	0,0790	AS
B-Süre	140,17	1	140,17	9,22	0,0083	A
C-Akım	2773,50	1	2773,50	182,40	<0,0001	ÇA
D-Sıcaklık	1093,50	1	1093,50	71,91	<0,0001	ÇA
AB	4,00	1	4,00	0,2631	0,6155	AS
AC	506,25	1	506,25	33,29	<0,0001	ÇA
AD	240,25	1	240,25	15,80	0,0012	A
BC	289,00	1	289,00	19,01	0,0006	A
BD	144,00	1	144,00	9,47	0,0077	A
CD	272,25	1	272,25	17,90	0,0007	A

A^2	668,68	1	668,68	43,98	<0,0001	ÇA
B^2	47,25	1	47,25	3,11	0,0983	AS
C^2	372,96	1	372,96	24,53	0,0002	A
D^2	738,11	1	738,11	48,54	<0,0001	ÇA
Artık	228,08	15	15,21			
Uyum Eksikliği	134,58	10	13,46	0,7197	0,6930	AS
Saf Hata	93,50	5	18,70			
Toplam Korelasyon	7788,30	29				

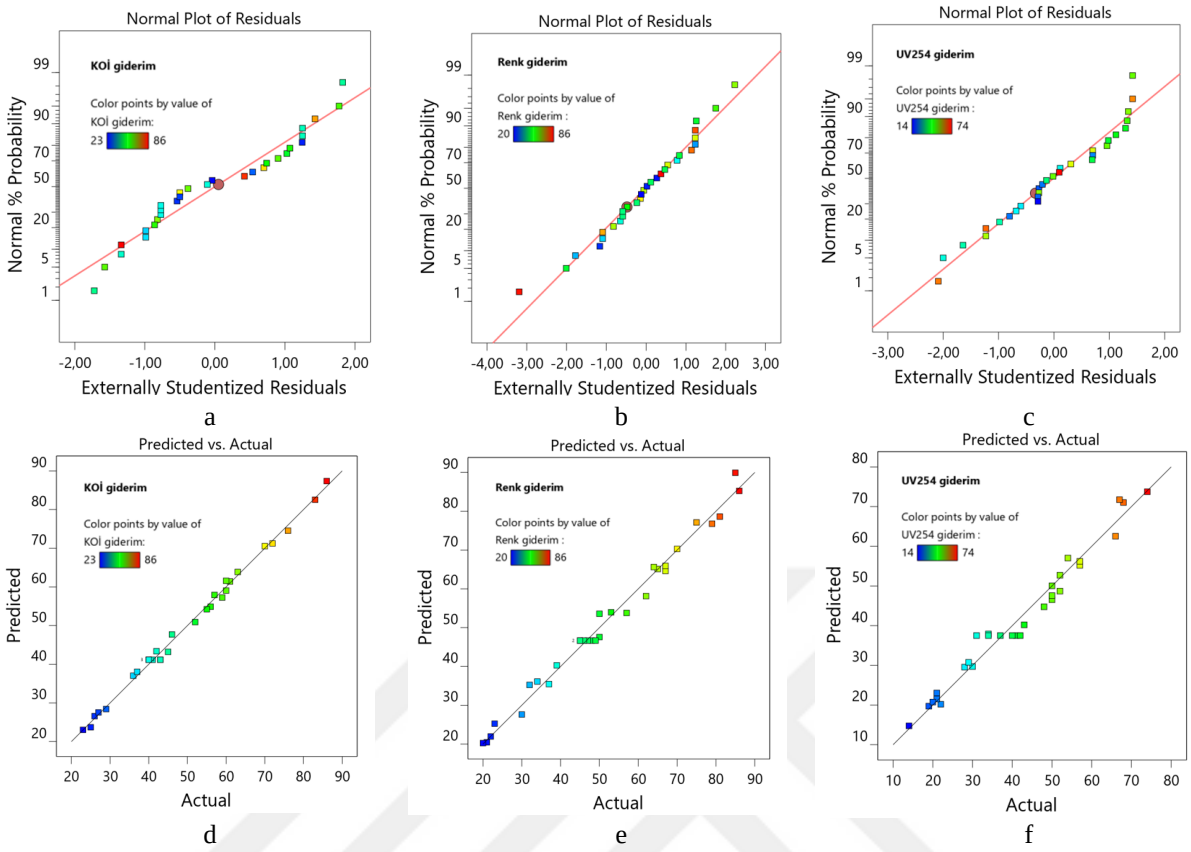
A: Anlamlı, AS: Anlamsız, ÇA: Çok Anlamlı

FEKO (TiO_2-Zn/TiO_2) prosesi ANOVA sonuçları Tablo 4.48' de verilmiştir. FEKO prosesi ile KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için elde edilen model F değerler sırasıyla 225,53, 85,05 ve 35,51 olarak bulunmuş olup bu değerler geliştirilen modellerin anlamlı ve bağımsız değişkenler ile cevaplar arasında ideal korelasyon olduğunu göstermektedir. Modellerin anlamlı olduğunun bir diğer kanıtı tüm modeller için elde edilen p değerlerinin 0,05 değerinden düşük olmasıdır. F değerlerinin ilgili *p*-değerleri (p <0,0001) geliştirilen matematiksel modelleri doğrulamaktadır. Aynı zamanda tüm modellerin Kareler Toplamı değerleri de yüksek bulunmuştur. Model uygunluğu test etmek için kullanılan bir diğer parametre tekrar ölçümlerinin baz alındığı model uyumsuzluğu değeridir. Model uygunsuzluğu p değerinin 0.05 değerinden büyük olması istenmektedir. Dört modelin de model uyumsuzluğu p değerleri 0.05 değerinden büyük bulunmuş olup bu değer model uyumsuzluğu anlamlı olmadığını göstermektedir. ANOVA sonuçlarına göre her bir lineer, kuadratik ve interaktif parametrenin anlamlılık derecesi değerlendirilmektedir. KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için tüm lineer parametreler anlamlıdır. Faktörler anlamlılık bakımından birbirleriyle %95 güven seviyesi F ve p değerleri büyüklüklerine bağlı olarak karşılaştırılmaktadır. Daha yüksek F değeri ve daha düşük p değerine sahip olan ilgili katsayı daha anlamlıdır şeklinde yorum yapılmaktadır. F değerleri ve ilgili p değerleri göz önüne alınarak KOİ, renk ve UV_{254} giderimi için en anlamlı lineer parametrenin akım olduğu görülmektedir.



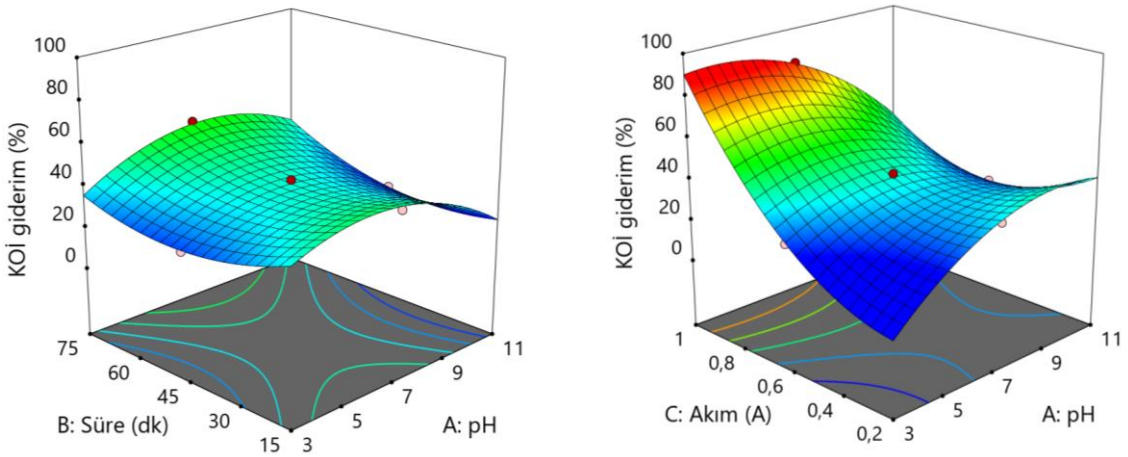
Şekil 4.70: FEKO (TiO_2-Zn/TiO_2) prosesi pareto grafiği a.) KOİ, b.) renk, c.) UV_{254}

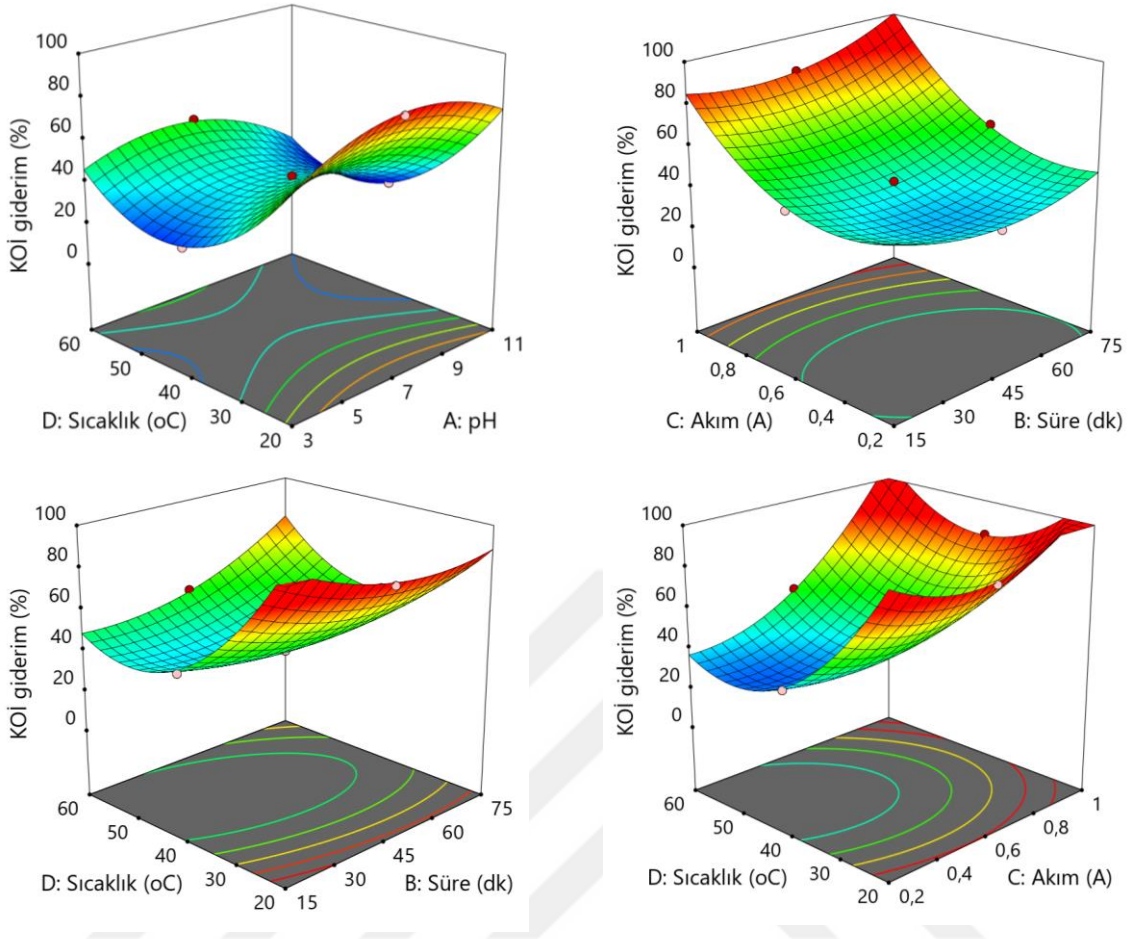
Geliştirilen modellerin uygunluğunu doğrulamak ve deneysel-tahmini verilerin arasındaki ilişkiyi analiz etmek için normal olasılık ve pareto grafikleri çizilmiştir. Grafik üzerindeki noktalar lineer bir çizgi oluşturmaktadır ve kalıntılar normal dağlım çizgisini takip etmektedir. Tahmini ve gerçek verilerin 45 derecelik doğru etrafında tesadüfi olarak dağılımından görülmektedir ki gerçek ve tahmini değerler arasındaki hata miktarı çok düşüktür. Bu grafikler önerilen modellerin yüksek korelasyon sergilediğini ve FEKO (TiO_2-Zn/TiO_2) prosesi ile KOİ, renk ve UV_{254} gideriminde modellerin tahmin yeteneğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak elde edilen sonuçlar dikkate alınarak geliştirilen modellerin en yüksek KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimlerinin elde edileceği optimal proses şartlarının belirlenmesinde uygulanabilir olduğu söylenebilir.



Şekil 4.71: Normal olasılık diyagramı ve Deneysel-Tahmini ve veriler grafiği a., d.) KOİ, b., e.) renk, c., f.) UV_{254}

4.4.5.1. Proses değişkenlerinin arıtım verimine etkisi

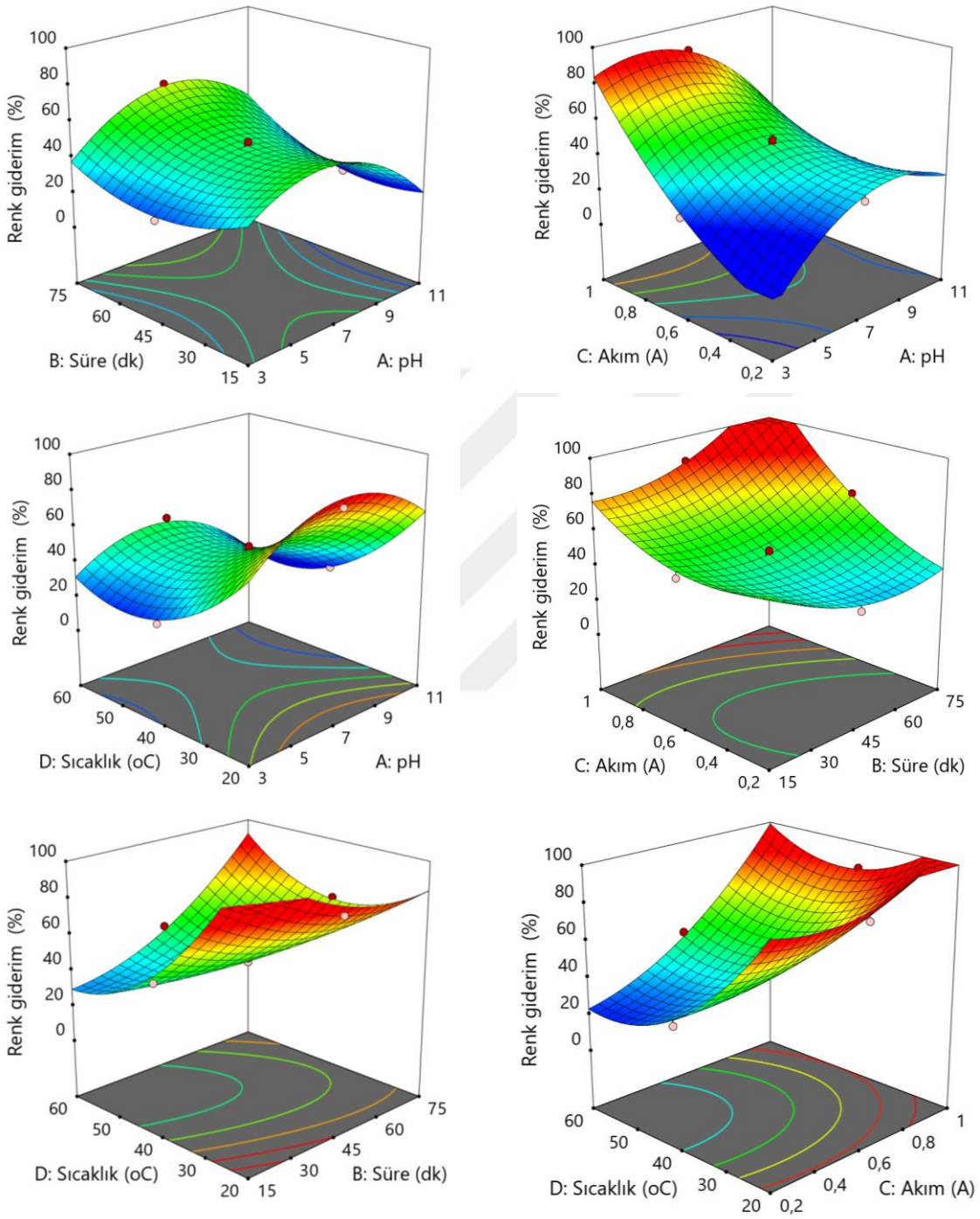




Şekil 4.72: FEKO (TiO_2-Zn/TiO_2) prosesi KOİ giderim verimi

FEKO prosesiyle KOİ giderim verimleri bütün değişkenler için incelendiğinde, çalışılan diğer elektrot çiftlerine kıyasla daha düşük verimlerin elde edildiği görülmektedir. Grafikler genel anlamda incelendiğinde asidik ve alkali şartların KOİ giderim verimi üzerine etkisi olmadığı görülmektedir. Ancak pH değişkeni akım değişkeniyle birlikte değerlendirilirse düşük pH değerlerinde akımın yükselmesiyle arıtım verimi artmaktadır. Alkali şartlarda ise akımın artması arıtım verimini etkilememektedir. Sıcaklığın giderim verimine etkisi araştırıldığında ise sıcaklık artışının verime negatif etkisi olduğu açıkça görülmektedir. pH 4-6 arasında akımın 0,2A'den 1A'e çıkmasıyla arıtım verimi %5'ten yaklaşık %85'e çıkmıştır. Ancak bazik pH şartları olan pH 11'de akımın yükselmesi arıtım verimini etkilememiştir. Sıcaklığın arıtım verimine etkisi incelendiğinde ise özellikle nötr pH değerlerinde sıcaklığın artması arıtım verimini negatif yönde etkilemektedir. Sürenin artması arıtım verimini artıran etkenlerden olup diğer değişkenlerle birlikte değerler değerlendirilmelidir. Örneği 0,2A'de pH 7'de 40°C sıcaklıkta sürenin uzaması arıtım verimini etkilememektedir. Ancak aynı şartlarda 1A akımla

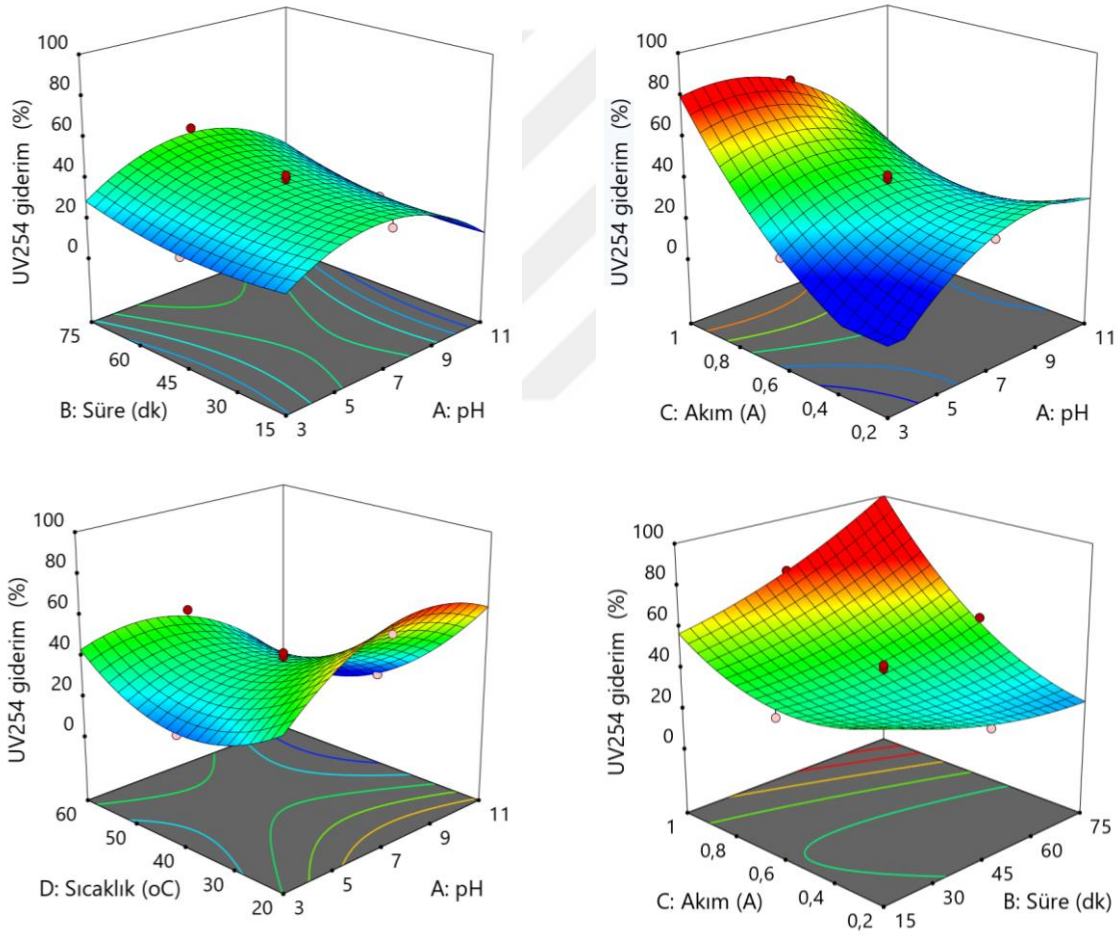
çalışıldığında sürenin 15 dakikadan 75 dakikaya çıkmasıyla arıtım verimi yaklaşık %80'den>%99'a ulaşmıştır.

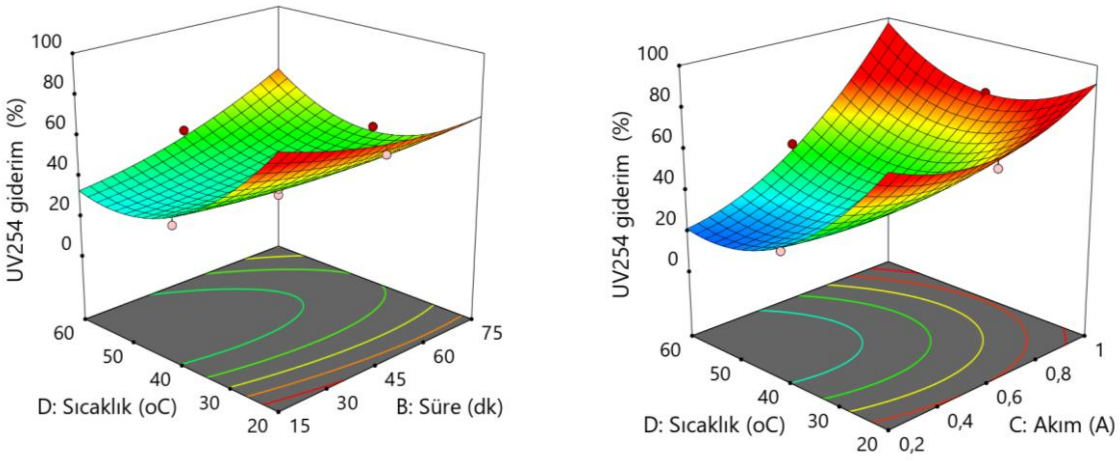


Şekil 4.73: FEKO (TiO_2-Zn/TiO_2) prosesi renk giderim verimi

Renk giderim verimlerinin grafiklerinde, önceki çalışmalarda olduğu gibi akımın arıtım verimine etkisinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Örneğin pH 4'te 0,2A'de renk giderim verimi gerçekleşmezken akımın 1A olması durumunda ise verim yaklaşık %86

olmaktadır. Akım süre değişkeniyle birlikte değerlendirildiğinde bütün pH değerlerinde düşük akım değerlerinde sürenin uzamasının arıtım verimine etkisinin minimum düzeyde olduğu görülmektedir. Ancak yüksek akım değerlerinde sürenin uzaması renk giderim verimini önemli ölçüde etkilemektedir. pH 7'de yapılan çalışmada 0,2A'de sürenin 15 dakikadan 75 dakikaya çıkmasıyla arıtım verimi artışı olmamasına rağmen 1A akımda verim %78'den %99'a ulaşmıştır. Sıcaklık değişkeni incelendiğinde ise tez kapsamında yapılan diğer çalışmalarda olduğu gibi sıcaklığın artması bir seviyeye kadar arıtım verimini azaltırken sonrasında arıtım veriminde artışa neden olmaktadır.





Şekil 4.74: FEKO (TiO_2-Zn/TiO_2) prosesi UV_{254} giderim verimi

Asidik ve alkali pH değerlerinde ve kısa sürelerde UV_{254} gideriminin sınırlı olduğunu görülmektedir. Örneğin, pH değeri 3-11 değerlerinde ve süre 15 dakika olduğunda UV_{254} giderim verimleri %30 seviyesinde kalmaktadır. Ancak pH 7'de süre 75 dakika olduğunda UV_{254} giderim yüzdesi yaklaşık %65 olmaktadır. Asidik pH değerlerinde yüksek akımın giderim verimi üzerinde daha olumlu bir etki yarattığı görülmektedir. Örneğin, pH 4 ve akım 1A seviyesindeyken verim yaklaşık %80 seviyesine çıkmaktadır. Sıcaklığın arıtım verimine etkisi önceki çalışmalarda olduğu gibi 20°C'den 40°C'ye çıkmasıyla azalmakta ancak sıcaklığın 40°C'den 60°C'ye çıkmasıyla artmaktadır.

4.5. OPTİMUM ŞARTLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

İlaç endüstrisi atıksuyu tez kapsamında yapılan çalışmalarda Elektro Fenton, Foto elektro Fenton, Elektro katalitik ve Foto elektro katalitik oksidasyon prosesleriyle arıtılmıştır. Bu çalışmalarda model optimizasyonu sonucuna göre optimum şartlar belirlenerek validasyon çalışmaları yürütülmüştür. Arıtım çalışmaları sonucunda belirlenen optimum şartlar Tablo 4.49'da verilmiştir.

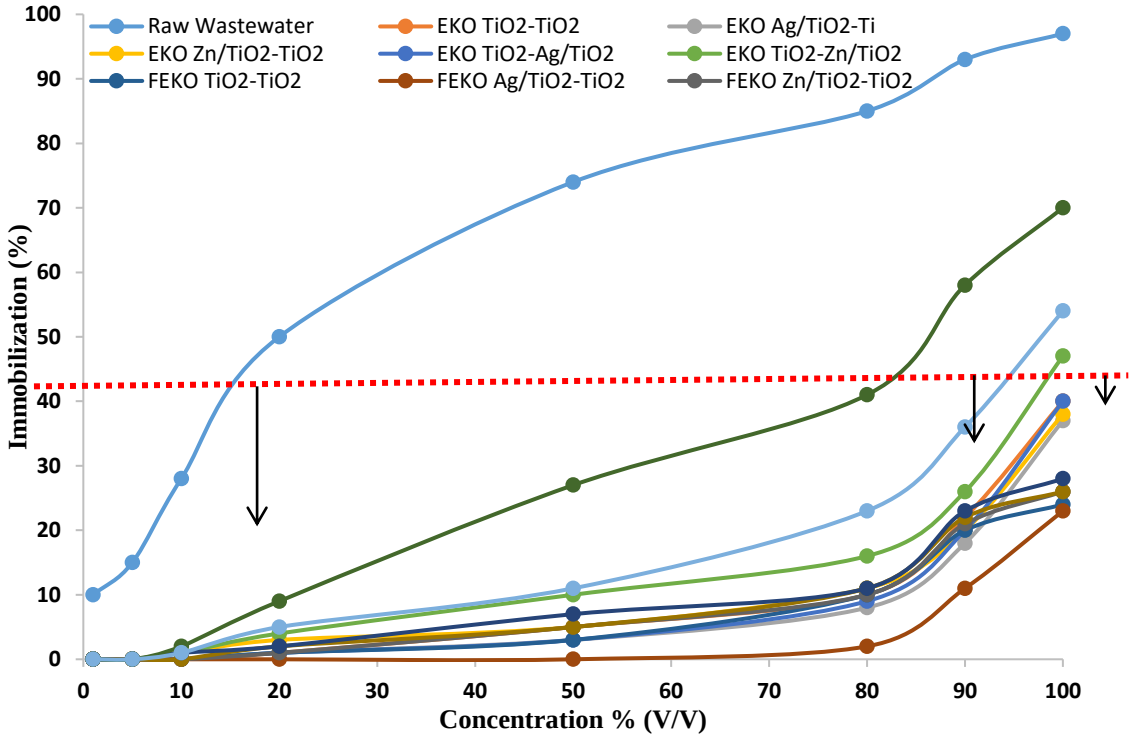
Tablo 4.49: Optimum deneysel koşullar ve validasyon deney sonuçları

Proses		**Parametre**	**Değişkenler**					**Deneysel sonuçlar**
			pH	Süre	Akım	Sıcaklık	H_2O_2	%
EF		KOİ giderimi, %	3,036	47,33	0,428	x	86,89	87,23
		Renk giderimi, %	3,036	47,33	0,428	x	86,89	79,89
		UV_{254} giderimi, %	3,036	47,33	0,428	x	86,89	83,05
FEF		KOİ giderimi, %	2,891	53,80	0,468	x	90,86	90,98
		Renk giderimi, %	2,891	53,80	0,468	x	90,86	81,45
		UV_{254} giderimi, %	2,891	53,80	0,468	x	90,86	85,0
EKO	TiO_2-TiO_2	KOİ giderimi, %	6,54	61	0,85	25	x	73,2
		Renk giderimi, %	6,54	61	0,85	25	x	76,41
		UV_{254} giderimi, %	6,54	61	0,85	25	x	67,99
EKO	Ag/TiO_2-TiO_2	KOİ giderimi, %	6,58	39	0,59	20	x	79,23
		Renk giderimi, %	6,58	39	0,59	20	x	85,03
		UV_{254} giderimi, %	6,58	39	0,59	20	x	80,02

EKO	Zn/TiO_2-TiO_2	KOİ giderimi, %	6,79	50	0,61	20	x	84,99
		Renk giderimi, %	6,79	50	0,61	20	x	87,36
		UV_{254} giderimi, %	6,79	50	0,61	20	x	71,96
EKO	TiO_2-Ag/TiO_2	KOİ giderimi, %	6,74	47	0,98	28	x	78,03
		Renk giderimi, %	6,74	47	0,98	28	x	81,23
		UV_{254} giderimi, %	6,74	47	0,98	28	x	79,98
EKO	TiO_2-Zn/TiO_2	KOİ giderimi, %	6,61	37	0,59	21	x	74,06
		Renk giderimi, %	6,61	37	0,59	21	x	81,03
		UV_{254} giderimi, %	6,61	37	0,59	21	x	70,23
FEKO	TiO_2-TiO_2	KOİ giderimi, %	6,45	43	0,34	20	x	97,01
		Renk giderimi, %	6,45	43	0,34	20	x	77,58
		UV_{254} giderimi, %	6,45	43	0,34	20	x	82,11
FEKO	Ag/TiO_2-TiO_2	KOİ giderimi, %	6,64	20	0,87	20	x	97,12
		Renk giderimi, %	6,64	20	0,87	20	x	97,85
		UV_{254} giderimi, %	6,64	20	0,87	20	x	97,69
FEKO	Zn/TiO_2-TiO_2	KOİ giderimi, %	6,55	43	0,63	20	x	98,14
		Renk giderimi, %	6,55	43	0,63	20	x	96,95

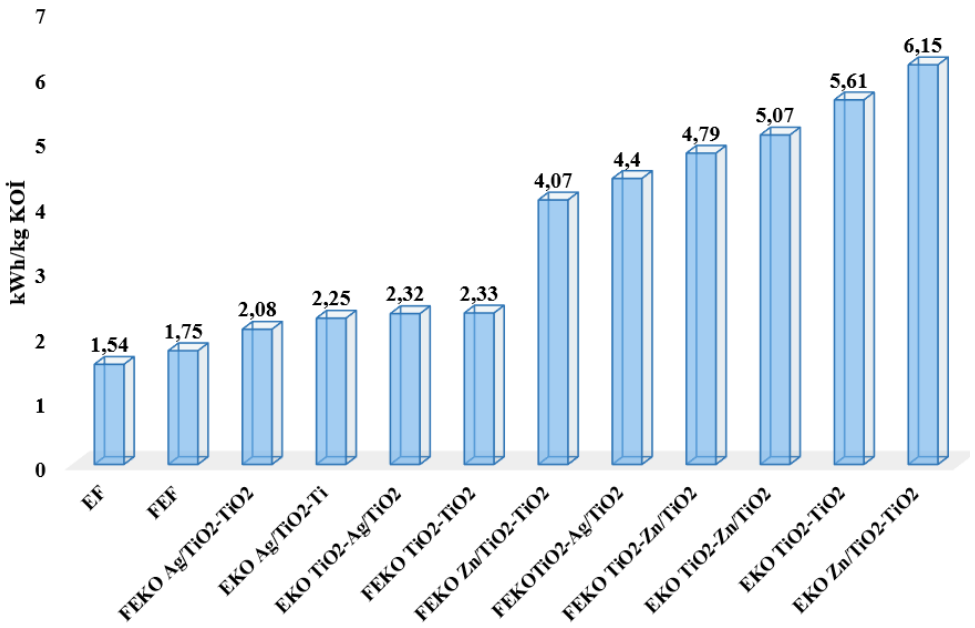
		UV_{254} giderimi, %	6,55	43	0,63	20	x	97,78
FEKO	TiO_2-Ag/TiO_2	KOİ giderimi, %	6,74	42	0,63	20	x	85,06
		Renk giderimi, %	6,74	42	0,63	20	x	89,91
		UV_{254} giderimi, %	6,74	42	0,63	20	x	87,05
FEKO	FEKO TiO_2-Zn/TiO_2	KOİ giderimi, %	6,13	39	1,0	38	x	85,19
		Renk giderimi, %	6,13	39	1,0	38	x	86,06
		UV_{254} giderimi, %	6,13	39	1,0	38	x	74,28

Optimum şartlara göre yapılan çalışmaların sonuçları incelendiğinde tahmini sonuçlarla deneysel sonuçlar arasındaki farkın düşük olduğu görülmektedir. Optimum verilere göre yapılan çalışmalar sonrasında arıtılmış atıksuyun toksisitesi incelenmiştir.



Şekil 4.75: Ham ilaç endüstrisi atıksuyu ve optimum koşullarla yapılan arıtım sonrası toksisite sonuçları

Ham ilaç endüstrisi atıksuyunun ve arıtılmış atıksuyun toksisitenin belirlenmesi için 20 adet Daphnia magna kullanılarak 24 saatlik analiz yapılmıştır. Şekil 4.75'de 24 saat sonrasında her bir konsantrasyon için beherde yaşayan/yaşamayan canlılar sayılmıştır. Daphnia magnaların ölüm oranının %50 olduğu sınır şekilde kırmızı ile işaretlenmiştir. Ham atıksuyun %100 konsantrasyonunda canlıların %97'sinin 24 saat sonunda öldüğü gözlemlenmiştir. Çalışmada LD_{50} sonuçlarına bakıldığında ham atıksuyun konsantrasyonunun %20 olmasında ölüm oranı %50 olmaktadır. EF oksidasyonuyla yapılan arıtım sonrasında konsantrasyon değerinin %87'ye yükseldiği görülmektedir. FEF oksidasyonunda da ise bu oran yaklaşık %98 olarak bulunmuştur. EKO ve FEKO çalışmaların sonuçları incelendiğinde arıtılmış atıksuyun seyreltilmeden (%100) kullanılmasında ölüm oranları %50'nin altında kalmaktadır. Buda toksisitenin ham atıksuya göre giderildiğini göstermektedir.



Şekil 4.76: Proseslerin optimum şartlarının SET değerlendirmesi

Tez kapsamında model optimizasyonu uygulanan bütün proseslerin spesifik enerji tüketimi optimum şartlara göre hesaplanmış ve Şekil 4.62'de verilmiştir. Enerji tüketiminin en düşük olduğu proses elektro Fenton olurken en yüksek olduğu proses ise elektro katalitik oksidasyonda Zn/TiO_2 anotunun kullanıldığı çalışma olmuştur. Çalışmada EF ve FEF proseslerinin yüksek çamur hacim indekslerine sahip olmaları ve düşük toksisite giderimi sağladığı için çalışmada katalitik oksidasyon proseslerine ağırlık verilmiştir. Katalitik

oksidasyon proseslerinin hem arıtım verimleri hem de toksisite giderim oranları beklenen seviyelerde olup giderilen KOİ kirleticisine göre tüketilen enerji oranları yüksek çıkmamaktadır. Foto elektro katalitik oksidasyon prosesinde Ag/TiO2'nin anot olarak kullanıldığı çalışmada en yüksek arıtım verimleri elde edilmiştir. Bununla birlikte Şekil 4.62'de görüleceği üzere katalitik oksidasyon çalışmaları arasında en düşük SET değerine sahiptir. Aynı anot için elektro katalitik oksidasyon çalışmasının da düşük SET değerine ve yüksek arıtım verimine sahip olduğu Tablo 4.49 ve Şekil 4.62'de görülmektedir. Bu durum TiO_2'in Ag ile doplanmasının ilaç endüstrisi atıksuyunun arıtılmasında çalışma etkisini artıran bir faktör olduğunu göstermektedir.

5. TARTIŞMA

5.1. ELEKTRO FENTON VE FOTO ELEKTRO FENTON OKSİDASYONU

Fenton prosesinin verimliliği önemli ölçüde pH değerine bağlı olup ve ilaç bileşiklerinin bozunma mekanizmalarını da etkilemektedir. Özellikle pH 3'te H_2O_2'in etkili bir Şekilde parçalanması, hidroksil radikallerinin oluşması, demirin çözünmeden kalarak reaksiyona girmesi ve H^+ iyonlarının inhibisyonu sağlanabilmektedir. pH değerinin >4 olması durumunda demir oksihidroksit oluşur, yüksek pH'larda feröz hidroksit olarak çökelir, düşük oksidasyon potansiyeline sahip ferril iyonları l'de) H^+ iyonlarının hidroksil radikallerini yakalayıcı olarak hareket etmesi nedeniyle hidrojen peroksitin reaksiyondaki kararlılığının azalmasına neden olabilmektedir. Arıtım verimine etkisi ise H_3O^+ veya $H_3O_2^+$ iyonların oluşumu artarak hidrojen peroksitin hidrofilikliğini artırarak sudaki demirle reaksiyona girip hidroksil radikali üretim sürecini kayıtlandırarak düşük verime neden olmasıyla açıklanabilmektedir. pH <2 olması durumunda ayrıca inaktif $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ oluşumu verimin azalmasına neden olmaktadır. Yapılan çalışmalar Fenton ve türevlerinin pH 2,5-3,5 aralığında daha elverişli sonuçlar ortaya koyacağını göstermiştir. pH 2-3 arasında Fenton oksidasyonu reaksiyonları aşağıda verilmiştir. Ayrıca bütün pH değerlerinde demir katalizörünün atıksudaki durumu şematik olarak verilmiştir. Örneğin literatürde yapılan bir çalışmada pH 3'te metforminin giderimi %84 olurken pH değerinin 11'e yükselmesiyle giderim verimi yaklaşık %2'ye düşmüştür [90].

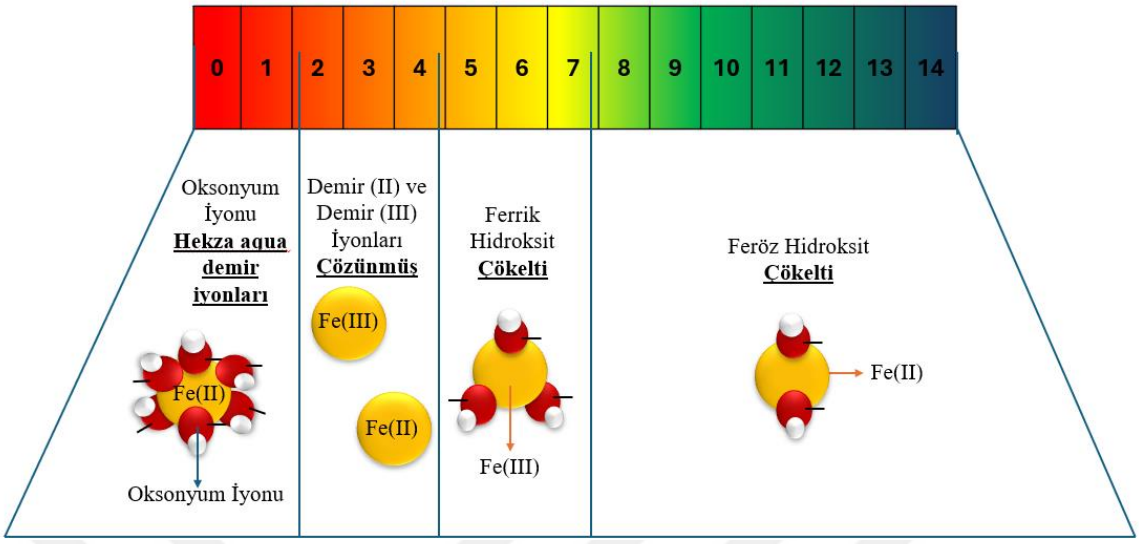
$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\cdot} + OH^- \quad (5.1)$$

$$OH^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O \quad (5.2)$$

$$Fe^{2+} + OH^{\cdot} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (5.3)$$

$$Fe^{3+} + HO_2^{\cdot} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^- \quad (5.4)$$

$$OH^{\cdot} + OH^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 \quad (5.5)$$



Şekil 5.1: Fenton oksidasyonunda demir iyonlarının pH'a göre sudaki durumları [90]

Elektro Fenton ve Foto elektro Fenton oksidasyonuyla ilaç endüstrisi atıksuyunun arıtılması çalışmasında pH değişkeni için verilen grafikler incelendiğinde çalışma içinde optimum pH değerlerinin 2,5-3,5 arasında olduğu görülmektedir. Elektro Fenton ve Foto elektro Fenton oksidasyonu için bu pH aralığında sırasıyla KOİ giderim verimleri yaklaşık %81 ve %93 olarak bulunmuştur.

İlaç etken maddelerinin parçalanmasında Fenton ve türevleri prosesinin kullanılmasının temel nedeni hidroksil radikallerinin ilaç bileşiklerini oksidasyon yoluyla biyolojik olarak parçalanabilen ara ürüne dönüştürmesidir. H_2O_2'in parçalanmasıyla üretilen hidroksil radikalleri bozunma verimliliğini ve hızını etkilemektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda H_2O_2 konsantrasyonun artması ilaç bileşiklerinin bozunma verimini artırdığı görülmüştür. Asetaminofen (ACT) etken maddesinin bozunma verimliliğinin H_2O_2 konsantrasyonun 5mM'den 10mM'le yükselmesiyle %68'den %83'e çıkardığı literatürdeki çalışmada verilmiştir. Ancak konsantrasyonun 25 mM' e çıkmasıyla ACT'in bozunma verimliliğinin %63'e düştüğü görülmüştür. Yüksek konsantrasyonlarda H_2O_2 kullanımı hidroksil radikallerinin yakalanmasına ve üretilen radikallerin yeniden birleşmesine neden olup giderim verimini düşürmüştür [90].

$$OH^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow O_2H + H_2O \quad (5.6)$$

$$OH^{\cdot} + OH^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 \quad (5.7)$$

Ancak literatürde H_2O_2 konsantrasyonun çalışılan atıksuya göre değişiklik göstererek kritik seviyenin çalışmaya göre belirlenmesi gerektiği ve konsantrasyondaki artışın kritik seviyeye kadar arıtım verimini artıracağı vurgulanmıştır [91] .Bunun nedeni özellikle ilaç eken maddesi içeren atıksularda atıksu içeriğindeki ilaç etken maddesinin konsantrasyonu, çeşitliliği ve direnci değişeceğinden kirleticileri parçalamak için yeterli oranlarda hidroksil radikali üreten miktarda H_2O_2'in sağlanması gerekmektedir.

Yapılan çalışmada hem Elektro Fenton hem de Foto Elektro Fenton oksidasyonu için 36-164 mM H_2O_2 konsantrasyonu çalışılmıştır. Çalışmada konsantrasyonun yaklaşık 100mM olması en yüksek arıtım veremlerinin elde edilmesini sağlamıştır. Literatüre kıyasla daha yüksek konsantrasyonda veriminin yüksek çıkmasının nedeni gerçek ilaç endüstrisi atıksuyu üzerinde çalışma yapılmış olması ve atıksu içerisinde yirmiden fazla ilaç etken maddesi kalıntısının bulunması olarak düşünülmüştür. Literatürdeki çalışmalar genellikle spesifik ilaç etken maddesinin parçalanmasını araştırması nedeniyle daha düşük konsantrasyonlarda daha iyi giderim verimi elde edebilmiştir.

H_2O_2/ Fe^{2+} oranı proseste kirleticilerin bozunma verimliliğini önemi ölçüde değiştiren kritik parametrelerden biridir. Literatürde siprofloksasin bozunması farklı H_2O_2/ Fe^{2+} oranlarıyla çalışılmış olup en uygun oran 10 olarak bulunmuştur. H_2O_2/ Fe^{2+} oranı 10 olduğunda parçalanma verimi %70 olurken molar oranın 5'e düşmesi durumunda parçalanma verimi %60'a düşmüştür. Bunun nedeni oranda Fe^{2+} konsantrasyonun artışıyla açıklanmıştır. Aşırı konsantrasyonlarda Fe^{2+} bulunması hidroksil iyonlarının $OH^{\cdot}$' in yok olmasına neden olabilmektedir [90,91].

$$Fe^{2+} + OH^{\cdot} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} \quad (5.8)$$

$$OH^{\cdot} + OH^{-} \rightarrow H_2O + O^{-} \quad (5.9)$$

Literatürdeki başka bir çalışmada n-bütanol, etil asetoasetat, 4,7-diklorokinolin, etil p-nitrobenzoat içeren ilaç atıksuyunda optimum H_2O_2/ Fe^{2+} oranı araştırılmıştır. Oranın azalmasının parçalanma verimini oldukça düşürdüğü, oranın 40 olması durumunda <%40 giderim verimi elde edildiği raporlanmıştır. Bu durum Fe^{2+}'in molar konsantrasyonunun aşrı olmasıyla büyük miktarlarda hidroksil radikallerinin oluşmasına neden olarak H_2O_2'in tükenmesine neden olmasıyla açıklanmıştır [90,91].

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\cdot} + OH^{-} \quad (5.10)$$

Tez kapsamında yapılan çalışmada Elektro Fenton ve Foto elektro Fenton oksidasyonunda anot olarak akımın artmasıyla suya geçen demir iyonlarını artmıştır. Bu durum nedeniyle her iki proseste de 0,6A sonrasında sudaki artan Fe^{2+} konsantrasyonu KOİ ve UV_{254} giderim veriminin azalmasına neden olmuştur. Ancak renk giderim veriminde bunlara ek olarak suya geçen demir iyonlarının atıksuda fazladan renge sebep olması renk giderim verimini etkilemiştir. Çalışma kapsamında KOİ, renk ve UV_{254} gideriminde Foto elektro Fenton oksidasyon sonuçları Elektro Fenton oksidasyon sonuçlarına kıyasla daha iyi çıkmıştır. Bunun nedeni aşağıda kimyasal reaksiyonlarda verilen UV ışığının reaksiyona etkisi olarak gösterilebilir.

$$Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + OH^{\cdot} \quad (5.11)$$

$$Fe(OOCR)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + CO_2 + R^{\cdot} \quad (5.12)$$

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH^{\cdot} \quad (5.13)$$

5.2. ELEKTRO KATALİTİK VE FOTO ELEKTRO KATALİTİK OKSİDASYON

5.2.1. TiO_2 Kaplı Elektrot Çalışmalarının Değerlendirilmesi;

İlaç endüstrisi atıksuyunun elektro katalitik ve Foto elektro katalitik bozunması anot ve katot üzerinde gerçekleşen reaksiyonlarla açıklanmaktadır. İki faktör içeren anodik reaksiyonda ilk olarak ilaç endüstrisi atıksuyu küçük moleküller, karbondioksit ve su içeren organik bileşiklere ayrışmaktadır. İkincisinde ise yarı iletken olan TiO_2 foto anot foto katalitik süreçte kritik bir etkiye sahiptir. UV ışık altında valans bandından iletim bandına geçerek elektron çiftleri oluşturmaktadır [92].

$$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2 - e_{cb}^{-} + TiO_2 - h_{vb}^{+} \quad (5.14)$$

$$TiO_2 - h_{vb}^{+} + H_2O_{ads} \rightarrow TiO_2 - OH_{\dot{s}} + H^{+} \quad (5.15)$$

$$Atıksu + TiO_2 - OH_{\dot{s}} \rightarrow CO_2 + H_2O + son\ ürün \quad (5.16)$$

Foto elektro katalitik proseste üretilen elektronlar ve delikler sırasıyla atıksudaki kirleticileri indirgeyebilmekte ve oksitleyebilmektedir. Buna rağmen bu elektronlar ve delikler hızlı bir Şekilde yeniden birleşirse sadece ısı üretmekte ve beklenen oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarının başlamasını önleyebilmektedir [93].

$$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2(h^{+} + e^{-}) \quad (5.17)$$

$$h^+ + e^- \rightarrow ısı\ enerjisi \quad (5.18)$$

$$e^- + O_2 \rightarrow \ \ _{\cdot}OH_2^- \quad (5.19)$$

$$h^+ + OH^- \rightarrow OH^{\cdot} \quad (5.20)$$

$$R - H + OH^{\cdot} \rightarrow R_{\cdot}^+ + H_2O \quad (5.21)$$

$$R - H + h^+ \rightarrow R_{\cdot}^+ \rightarrow tepkime\ ara\ maddesi \quad (5.22)$$

Elektrot yüzeyindeki TiO_2 kaplaması foto anot yüzeyinde gerçekleşecek reaksiyonlardan, atıksuyun CO_2 ve son ürünlere oksitlenmesini sağlayacak hidroksil radikallerinin üretiminden sorumludur. Katot üzerinde ise hidroksil radikallerinin oluşumu meydana gelmektedir [94].

TiO_2 elektrot kullanımıyla yapılan Foto elektro katalitik oksidasyon çalışmasında elektron/delik rekombinasyonunun baskılanması nedeniyle ilaç etken maddelerinin doğrudan kolayca oksitlenebildiği belirtilmiştir.

$$İlaç\ etken\ maddesi + h^+ \rightarrow parçalanma\ ürünü + H_2O \quad (5.23)$$

Ancak çalışmalar FEKO çalışmasında oluşabilecek tüm olası reaksiyonların prosese katkısının belirlenmesinin zor olduğunu vurgulamaktadır. Bununla birlikte EKO prosesine kıyasla daha yüksek verimler elde edilebilmesi fotokatalitik reaksiyonlarla açıklanabilmektedir. Foto elektro katalitik oksidasyon prosesleri verimliliği atıksu karakterizasyonuna, pH değeri, ışık yoğunluğu, sıcaklık ve akım yoğunluğu gibi değişkenlere bağlı olduğu çalışmalarda belirtilmiştir [95].

pH literatürde birçok çalışmada kritik değişken olarak seçildiği görülmektedir. Çalışmalarda özellikle hedef ilaç etken maddesine göre optimum pH'ın değişebileceğini ve ilaç etken maddesine göre ayrıca çalışılması gerektiği özellikle vurgulanmaktadır. Örneğin sülfametoksazol için optimum pH 2,7 olurken sülfametazin için ise optimum pH 3,5 olarak çalışmalarda bulunmuştur. Alkali pH değeri olan pH 9'un ise tetrasiklin ilaç etken maddesinin giderimi için uygun olduğu görülmektedir. Bunlara ek olarak diklofenak için pH 5,6 ve siprofl içinse 5,4 pH değerlerinin uygun olduğu sonuçlarda verilmiştir [96].

Tez çalışması kapsamında pH 3-11 aralığında çalışılmış olup pH değişkenin diğer değişkenlerle kombinasyonu KOİ; renk ve UV_{254} giderim verimini önemli ölçüde değiştirdiği görülmektedir. Çalışmada hem klasik optimizasyon hem de model sonuçlarında pH 6-8 aralığında yüksek giderim verimi elde edilmiştir. Bu durum ilaç endüstrisi atıksuyunda bulunan ilaç etken maddelerinin düşük konsantrasyonlarda olmasına, aynı atıksu içerisinde birden fazla ilaç etken maddesinin olmasına ve üretimden kaynaklı solventler, boyalar gibi diğer kimyasalların ham atıksu içerisinde olmasıyla açıklanmaktadır. Ayrıca ortamın asidik veya alkali olmasına bağlı olarak titanyanın yüzeyi, protonlanabilir veya deprotonlanabilir olmaktadır. Katalizör yüzeyi olan titanya asidik bir koşulda (pH 6,9) pozitif yüklü iken bazik koşullarda (pH> 6,9) negatif yüklü olmaktadır. Literatürdeki çalışmalarda zıt kutuplu kirleticilerin elektrot yüzeyinden itilerek uzaklaşmasının arıtım verimini etkilediği ve bu nedenle arıtım için gereken sürenin uzun olması gerektiği belirtilmiştir. Düşük pH seviyelerinde TiO_2 güçlü bir oksitleyici madde olarak atıksu arıtımında rol alırken su içerisinde çok fazla H^+ olması çok düşük pH seviyelerinde reaksiyon hızını yavaşlatmaktadır. Giderim grafikleri incelendiğinde asidik koşullarda reaksiyon sürenin uzamasının arıtım verimine etkisinin eser oranlarda olduğu görülmektedir. Yüksek pH için literatürde pH'ın elektro yüzeyindeki adsorpsiyonun azaldığı belirtilmiştir. Çalışma kapsamında KOİ, renk ve UV_{254} giderimi sonuçlarında pH 10-11'de yapılan çalışma sonuçlarında arıtım verimlerinin oldukça düşük olduğu, sürenin uzamasıyla arıtım veriminin çok etkilenmediği ayrıca akımına artmasının bu pH değerinde büyük bir etkisinin olmadığı görülmektedir [97,98].

Tez çalışmasında diğer bir değişken olan akım yoğunluğu ilaç etken maddelerinin bozunmasında oldukça etkilidir. Literatürdeki çoğu çalışmada dirençli organik kirleticilerin giderimi ve mineralizasyon verimliliği akımın artmasıyla artmaktadır. Dolaylı ve doğrudan oksidasyonla anot yüzeyine difüze edilerek giderilebildiği için sıvı fazdaki kirleticilerin azalma oranı anot yüzeyindeki azalmaya eşit olduğu çalışmalarda verilmektedir. Bu durum aşağıdaki denklemle açıklanmaktadır [99].

$$k_l = (C_s - C) * a = \frac{dc}{dt} * a * d \qquad (5.24)$$

C; sıvı fazdaki kirletici konsantrasyon (mg/L)

k_L*;* kütle transfer katsayısıdır (m/s)

C_s*;*anot yüzeyindeki kirletici konsantrasyonu (mg/L)

a; anot yüzey alanı (mm^2)

d; elektrot mesafesi (mm).

Akım arttıkça dirençli organiklerin oksidasyon oranı kademeli olarak artması beklenmektedir. Elektrokimyasal oksidasyon hızı organiklerin kütle transfer oranından hızlıysa, organik moleküller anot yüzeyine ulaştığı anda oksidasyonla uzaklaştırılmış olacaktır. Tez çalışmasında akımın artması arıtım verimini büyük ölçüde artırmaktadır. Özellikle pH 7'de akımın 0,2A'den 1A'e çıkması bütün parametrelerde arıtım verimini en az %40 artırmaktadır. Akımın etkisinin artması için özellikle pH ve süre değişkeniyle birlikte optimize edilmesi gerekmektedir. Çalışmada akım yoğunluğu 13-65 mA/cm^2 akım yoğunluğunda çalışılmıştır. Literatürdeki çalışmalarda akım yoğunluğu 2-300mA/cm^2 aralığında değişmektedir [100]. Tez çalışmasında en yüksek akım yoğunluğu olan 65 mA/cm^2'de EKO ve FEKO prosesleriyle KOİ, renk ve UV_{254} giderim verimleri sırasıyla yaklaşık olarak>%80 ve >%95'dir. 15 mA/cm^2 akım yoğunluğuyla TiO_2 elektrot kullanılarak yapılan çalışmada 40 dakika sonun %95 Tetracycline ve %93 KOİ giderilmiştir [101]. Diklofenak ilaç etken maddesi içeren atıksuyun FEKO oksidasyonla arıtılması çalışmasında ise pH 6,5'te 300mA/cm^2 uygulanarak>%99 giderim verimi elde edilmiştir [102].

Düşük sıcaklıklarda arıtım verimi daha yüksek olurken sıcaklığın 40^{o}C'ye çıkmasıyla arıtım verimi azalmış sonrasında 60^{o}C'ye ulaşmasıyla arıtım verimi tekrar artmıştır. Bu durum artan termal enerjinin elektron-delik rekombinasyonunu artırmasıyla açıklanabilmektedir. Ancak çalışmada da görüldüğü gibi sıcaklığın kritik sınırı oldukça önemli olup serbest elektron ve delik sayısının azalmasına neden olunmamalıdır. Ayrıca artan sıcaklık adsorpsiyonu azaltacağından arıtım veriminin düşmesine neden olması çalışmada da sıcaklığın 20^{o}C'den 40^{o}C'ye çıkmasıyla arıtım azalmasında açıkça görülmektedir. Sonrasında sıcaklığın 40^{o}C'den 60^{o}C'ye çıkmasıyla arıtım verimlerinde farklı değişkenlere göre artış olması Arrhenius Denkleminde sıcaklığın reaksiyon hızına olan etkisiyle açıklanabilir [92,93].

$$k = Aexp\ (-{}^{E_a}/_{RT}) \qquad (5.25)$$

Burada sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hızının arttığı ve indirgeme süreninin daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum sıcaklığın fotokatalitik elektro oksidasyon prosesinde kullanımında kompleks bir etkiye sahip olmaktadır. Katalitik oksidasyon çalışmaları genellikle 25-60^{o}C arasında yapılmış olup arıtım verimleri karşılaştırıldığında maliyet açısından düşük sıcaklıkların uygulanmasının ilaç endüstrisi atıksuyu için daha efektif olacağı belirtiliştir. Tez kapmasında düşük sıcaklık değeri olan 20^{o}C'de diğer değişkenlerle sıcaklık değişkenin

kombinasyonunda bütün şartlarda daha iyi sonuç elde edildiği 3D grafiklerde açıkça görülmektedir.

5.2.2. Ag-TiO_2 Kaplı Elektrot Çalışmalarının Değerlendirilmesi

Foto elektro katalitik oksidasyonla atıksu arıtımında foto katalizörler sulu ortam içerisindeki kirleticilerle ortamda dağılmaktadır ve Ag yüzeyindeki elektronlar ışıksız ortamda kirleticiye geçmektedir. UV ışığı altında ise TiO_2'e ait elektronlar uyarılarak değerlik bandına göre bir hole (delik) oluşup iletim bandına aktarılmaktadır. Foto degradasyonda bu fotojenlenmiş elektron delikleri önemli bir role sahiptir. Katkısız TiO_2 kullanımında elektron deliği rekombinasyonları için farlı olasılıklar bulunmaktadır. Bu durumu önlemek için Ag gibi soy metallerle katkılama çalışmaları yapılmaktadır. Ag'nin görevi elektron emici olmaktır ve TiO_2 yüzeyindeki elektronların yakalanmasının sağlamaktır. Sonrasında yakalanan elektrotlar O_2'ye aktarılır. Burada O_2 elektron alıcısı olarak görev yapmaktadır ve süperoksit, bir elektron alıcısı görevi görerek bir süperoksit radikal formuna dönüştürmektedir. Değerlik bandındaki delik su ile reaksiyona girerek ilaçların Foto katalizine yol açan hidroksil radikallerini oluşturmaktadır. İlaç etken maddelerinin giderimi için fotokatalitik bozunma mekanizmasının literatürdeki çalışmalarda birbiriyle benzer olduğu görülmektedir. Fotokatalitik mekanizmada, ilk adım her zaman ışık kaynağı aydınlatması (UV, güneş) altında TiO_2 yüzeyinin aktivasyonuyla başlamaktadır [93].

$$TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^- \tag{5.26}$$

Ag katkılı TiO_2 Foto katalizörü arıtım sırasında eser oranlarda suya geçmektedir ve kirletici içinde çözüldüğünde, ışıksız ortamda Ag üzerindeki yüzey elektronu kirleticiye transfer olmaktadır. Işık kaynağının kullanılması durumunda elektronlar uyarılarak valans bandından iletkenlik bandına geçmektedir.

$$e^- + Ag \rightarrow Ag^- \tag{5.27}$$

$$Ag^- + O_2 \rightarrow Ag + O_2^- \tag{5.28}$$

$$h^+ + H_2O \rightarrow H^+ + OH^o \tag{5.29}$$

$$O_2^- + e^- + H^+ \rightarrow H_2O_2 \tag{5.30}$$

$$H_2O_2 \rightarrow OH^o \tag{5.31}$$

$$OH^o + organik\ bileşik \rightarrow CO_2 + H_2O \tag{5.32}$$

Valans ve iletkenlik bandındaki foto jenerasyonla oluşan elektron ve oyuklar Foto katalizör yüzeyinde bağımsız olarak hareket etmektedir. İletkenlik bandındaki elektron, O_2 ile

ve valans bandındaki oyuk, reaksiyon ortamındaki su ile reaksiyona girerek süperoksit ve hidroperoksi serbest radikallerini oluşturmaktadır. Bu radikaller, reaksiyon ortamındaki ilaç etken maddelerinin Foto katalizine yol açar. Ag katkılı TiO_2 varlığında fotokatalitik mineralizasyon, Şekil 7'de dramatik bir Şekilde sunulmaktadır.

Endüstriyel atıksular farklı türlerde kimyasallara, anyonik-katyonik kirletici türlerine sahiptir. Katalitik oksidasyonda katalizörün entegrasyonu ve fotokatalitik verimliliği atıksuda bulunan kirletici türüne bağlıdır. Fakat özellikle Ag-katkılı katalizör kullanılması durumunda verimliliğin sağlanması için optimum pH'ın belirlenmesi literatürdeki çalışmalarda sıklıkla araştırılmıştır. Bunlara ek olarak, Foto elektro katalitik oksidasyon çalışmalarının performansının iyileştirilmesi foto degradasyonla giderilebilen kirleticilere bağlı olduğundan optimum pH bu konunda da önem arz etmektedir. Dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta Ag-TiO_2 çalışmaları pH'ın asidikten alkaliye çıkartılması durumunda pozitif yüklü Foto katalizörün fotokatalitik verimliliğini etkileyeceğini belirtmektedir. pH Foto katalizörün yüzeyindeki yük ve agrega parçacıklarının sayısını değiştirmektedir. Ortamın asidik veya alkali olmasına bağlı olarak Titanyanın yüzeyi, protonlanabilir veya deprotonlanabilir olmaktadır. Katalizör yüzeyi olan titanya asidik bir koşulda (pH 6,9) pozitif yüklü iken bazik koşullarda (pH> 6,9) negatif yüklü olmaktadır. Düşük pH seviyelerinde TiO_2 güçlü bir oksitleyici madde olarak atıksu arıtımında rol alırken su içerisinde çok fazla H^+ olması çok düşük pH seviyelerinde reaksiyon hızını yavaşlatmaktadır. Yüksek pH için literatürde pH'ın artmasıyla lomefloksasin (antibiyotik türü) etken maddesinin Ag-TiO_2 yüzeyindeki adsorpsiyonun azaldığı belirtilmiştir. Ag^+–TiO_2 ile yapılan çalışmada pH değerlerinin artmasıyla bozunma oranlarında düşüş olduğu vurgulanmaktadır. Bu durum negatif yükün alkali pH değerlerinde daha belirgin olmasıyla açıklanmıştır. Yani kirleticilerin yük durumuna göre Ag katkılı TiO_2 parçacıkları birbirini itebilir veya Katyonik olması durumunda ise bunun tersi söz konudur.

Sıcaklık değişkeni içinse sıcaklık artışıyla fotokatalitik reaksiyon hızı atmaktadır. Sıcaklık artışı kavitasyon kabarcıklarının sayısını artırır ve serbest radikal oluşumunu destekler. Ek olarak daha etkili elektron-hole rekombinasyonu ve ara yüzeyde çok daha yüksek bir oksidasyon oranı sağlar. Fakat organiklerin ve çözünmüş oksijenin adsorpsiyon yeteneğini azaltır. Nano taneciklerin yüzey reaktivitesi düşüktür ve sıcaklık artışı kimyasal süreçlerde pozitif bir etkiye sahiptir. Bu duruma enerji bariyerinin değiştirilmesi de dahildir. Ag katkılı TiO_2 kullanılan çalışmalarda sıcaklığın maksimum 60^oC olduğu görülmüştür.

5.2.3. Zn/TiO_2 Kaplı Elektrot Çalışmalarının Değerlendirilmesi

TiO_2 Foto katalizörüne benzer Şekilde ZnBO metal oksit Foto katalizörü arıtımda, enerji üretiminde hatta kozmetikte dahil olmak üzere birçok alada kullanılmaktadır. Fotokatalitik kullanım için bakıldığında ZnO'nun 3,3 eV'lik büyük bir bant aralığına sahiptir. Ayıca görünür ışığı kullanma kapasitesi de sınırlıdır. Bu sınırlayıcı etkinin azalması için ilaç etken maddelerinin ZnB (çinko bazlı) katalizör kullanılarak giderilmesinde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin temel amacı bant aralığı enerjisinin azaltılması, elektron/delik rekombinasyonlarının verimliliğinin azaltılması ve görünür ışık emiliminin artırılmasıdır. TiB'dan farklı olarak literatürdeki çalışmalar spesifik mikro kirleticinin giderilmesini hedeflememektedir. Bunun yerine direk ilaç etken maddesinin (Siprofloksasin, Seftriakson, Sülfametoksazol, Klorokin, Diklofenak, Klorokin fosfat, Parasetamol, Diklofenak sodyum, Amoksisilin gibi) parçalanmasına yönelik çalışmalar mevcuttur [107].

$$ZnO + h\nu \rightarrow ZnO\ (e^-_{(CB)}) + (h^+_{(VB)}) \quad (5.33)$$

$$ZnO(h^+_{(VB)}) + H_2O \rightarrow ZnO + H^+ + OH\bullet \quad (5.34)$$

$$ZnO(h^+_{(VB)}) + OH^- \rightarrow ZnO + OH\bullet \quad (5.35)$$

$$ZnO(e^-_{(CB)}) + O_2 \rightarrow ZnO + O_2\bullet^- \quad (5.36)$$

$$O_2\bullet^- + H^+ \rightarrow HO_2\bullet \quad (5.37)$$

$$HO_2\bullet + HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (5.38)$$

$$ZnO(e^-_{(CB)}) + H_2O_2 \rightarrow OH\bullet + OH^- \quad (5.39)$$

$$H_2O_2 + O_2\bullet^- \rightarrow OH\bullet + OH^- + O_2 \quad (5.40)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH\bullet \quad (5.41)$$

$$\text{Organik kirletici} + OH\bullet \rightarrow \text{tepkime ara maddesi} \quad (5.42)$$

$$\text{Tepkime ara maddesi} \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (5.43)$$

Tez kapsamında yapılan çalışmada hem EKO hem de FEKO proseslerinde pH 5-6,5 aralığında en yüksek KOİ, renk ve UV254 giderim verimi elde edilmiştir. pH'ın 7'den daha büyük olması durumunda arıtım verimleri kademeli olarak azalmış ve pH 11'de arıtım verimi yaklaşık <%5 olmuştur. Zn-TiO_2 çalışmasında asidik şartların arıtım verimini pozitif yönde etkilediği görülmektedir.

Çalışmalarda Zn-TiO_2 çalışmalarında ZnO'in atmosferik bir oksit olması oksit bileşiklerin düşük ve yüksek pH seviyelerinde arıtımını sınırlandırdığı vurgulanmıştır. Bu

durum Zn kullanılarak yapılan çalıma sayısının sınırlı seviyede olmasını açıklamaktadır [103,104,105].

Zn-TiO_2 kullanılarak organik kirleticilerin fotokatalitik oksidasyonla parçalanması çalışmasında pH'ın etkisi literatürde araştırılmıştır. ZnO ve TiO_2 için sırasıyla pH 6-9 ve pH 5,8-6,3 sıfır yük noktasıdır. Bu durumda <pH 6'da elektrot yüzeyinin elektropozitif olmakta ve anyonların adsorpsiyonu kolaylaşmaktadır. Yani çalışmalarda pH'ın azalmasıyla arıtım veriminin arttığı görülmektedir. Ancak pH için kritik sınır seviyesi bulunmaktadır. Atıksu pH seviyesinin oldukça düşük olması atmosferik metal olan ZnO'in var olmasını engelleyerek organik bileşiklerin KMO_4 tarafından doğrudan oksitlendiği homojen kataliz reaksiyonun oluşacağı vurgulanmıştır. Sonuç olarak Zn-TiO2 çalışmalarında optimum pH yaklaşık 5,6 olarak çalışmalarda verilmiştir [103,104,106].

Tez çalışması kapsamında Zn-TiO_2 kaplı elektrotların kullanılmasıyla EKO ve FEKO proseslerde sıcaklığın arıtım verimine etkisi de araştırılmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda atıksu sıcaklığının 30-70 ^oC arasında olduğu görülmektedir. Tez kapsamında yapılan çalışmada sıcaklığın 20^oC'den 48^oC'ye çıkmasıyla arıtım veriminin azaldığı ancak 50^oC'den sonra KOİ; renk ve UV_{254} giderim verimlerinin hızlı bir Şekilde arttığı görülmektedir. Sıcaklığın diğer değişkenlere ilişkisi incelendiğinde benzer sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda ZnO-TiO_2 filmi ile kaplı elektrot kullanımında sıcaklığın artmasıyla alt tabakalar arasındaki çarpışma frekansının ve oksidatif hızın armasıyla açıklanmıştır. Ancak sıcaklığın 50^oC olmasıyla absorbansın yavaşladığı ve buharlaşmanın artması çalışmanın tekrarlanabilirliğini sınırlandırdığı görülmüştür. Akımın ve sürenin artmasının arıtım verimine etkisi TiO_2ve Ag/TiO_2 çalışmalarına benzer Şekilde olmuştur.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışmasında elektro Fenton, Foto elektro Fenton, elektro katalitik ve Foto elektro katalitik oksidasyon prosesleri ilaç endüstrisi atıksuyundan KOİ; renk ve UV_{254} gideriminde kullanılmıştır. Çalışma sonunda EF ve FEF proseslerinin optimum şartlarında KOİ giderim verimleri sırasıyla %87, %90,98'dir. Elektro katalitik oksidasyonda en yüksek arıtım verimi Ag/TiO_2 kaplı elektrodun anot olarak kullanılması sonunda elde edilmiş olup KOİ giderim verimi %71,52 olup Foto elektro oksidasyonda aynı elektrotta %76,80'dir. Çalışma sonunda Fenton proseslerinin arıtım verimi daha yüksek olmasına rağmen arıtılmış atıksuyun toksisitenin daha yüksek olması, yüksek çamur hacim indeksine sahip olması, kalıntı hidrojen peroksitin giderilmesi için sonrasında bir prosese ihtiyaç duyması gibi olumsuz etkiler nedeniyle katalitik oksidasyon prosesleri daha uygun bulunmuştur. Ancak arıtım veriminin daha düşük olması nedeniyle TiO_2'nin Ag ve Zn dışında farklı bir katalizörle dopinglenmesi önerilmektedir. Ayrıca arıtım veriminin akımın ve sürenin artmasıyla artığı görüldüğünden sonraki çalışmalarda 1A'den yüksek akımların uygulanması uygun olacaktır. Ayrıca Foto elektro katalitik oksidasyon prosesinde UV lambanın 40W'tan daha yüksek olması arıtım verimini artıracağı düşünülmektedir. Düşük pH değerlerinde arıtım veriminin daha yüksek olduğu görüldüğünden pH 4-7 arasında çalışmaların detaylandırılması önerilmektedir. Çalışma kapsamında üretilen korelasyon denklemlerinin doğrulama sağlanarak sonuçlar %2'lik hata payında yüksek oranda sonuçları tahmin etmiştir. Sonraki çalışmalar içinde farklı değişkenlerin değerlendirilmesiyle proses tasarımında literatürde yapılacak çalışmalarda yol gösterici olmuştur.

7. KAYNAKLAR

[1] Chuck-Hernández, C., Chew, J.W., Mayolo-Deloisa, K. & Chaudhuri, B., 2022, *Separation Processes in Pharmaceutical Manufacturing*, *Frontiers in Chemical Engineering*, 4, 865635.

[2] Arden, N.S., Fisher, A.C., Tyner, K., Lawrence, X.Y., Lee, S.L. & Kopcha, M., 2021, 'Industry 4.0 for pharmaceutical manufacturing: Preparing for the smart factories of the future', *International Journal of Pharmaceutics*, 602, 120554.

[3] Radon, J. & Pan, G., 2023, 'Pharma—manufacturing: the unappreciated and overlooked indispensable skill', *Current Opinion in Immunology*, 84, 102385.

[4] Chung, H., Eum, S. & Lee, C., 2019, 'Firm growth and R&D in the Korean pharmaceutical industry', *Sustainability*, 11(10), 2865.

[5] Um, S.I., Kim, C., Ha, T., Kim, J. & Lee, H., 2022, 'Morphological Change and Internal Growth Factors of Firms in the Korean Pharmaceutical Industry in Recent Decades', *Sustainability*, 14(22), 15339.

[6] Albericio, F., 2019, 'The Pharmaceutical Industry in 2018. An Analysis of FDA Drug Approvals from the Perspective of Molecules.', *Molecules (Basel, Switzerland)*, 24(4), E809–E809.

[7] Afanasyev, O.I., Kuchuk, E., Usanov, D.L. & Chusov, D., 2019, 'Reductive amination in the synthesis of pharmaceuticals', *Chemical reviews*, 119(23), 11857–11911.

[8] Levasseur, W., Perré, P. & Pozzobon, V., 2020, 'A review of high value-added molecules production by microalgae in light of the classification', *Biotechnology advances*, 41, 107545.

[9] Gadipelly, C., Pérez-González, A., Yadav, G.D., Ortiz, I., Ibáñez, R., Rathod, V.K. & Marathe, K. V, 2014, 'Pharmaceutical industry wastewater: review of the technologies for water treatment and reuse', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(29), 11571–11592.

[10] Bagheri, H., Afkhami, A. & Noroozi, A., 2016, 'Removal of pharmaceutical compounds from hospital wastewaters using nanomaterials: a review', *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 3(1), 1–18.

[11] Quadra, G.R., Oliveira de Souza, H., Costa, R. dos S. & Fernandez, M.A. dos S., 2017, 'Do pharmaceuticals reach and affect the aquatic ecosystems in Brazil? A critical review of current studies in a developing country', *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 1200–1218.

[12] Wilkinson, J.L., Hooda, P.S., Barker, J., Barton, S. & Swinden, J., 2016, 'Ecotoxic pharmaceuticals, personal care products, and other emerging contaminants: A review

of environmental, receptor-mediated, developmental, and epigenetic toxicity with discussion of proposed toxicity to humans', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(4), 336–381.

[13] Thanh, P.N., Phung, V.-D. & Nguyen, T.B.H., 2024, 'Recent advances and future trends in metal oxide photocatalysts for removal of pharmaceutical pollutants from wastewater: a comprehensive review', *Environmental Geochemistry and Health*, 46(9), 364.

[14] Xue, J., Lei, D., Zhao, X., Hu, Y., Yao, S., Lin, K., Wang, Z. & Cui, C., 2022, 'Antibiotic residue and toxicity assessment of wastewater during the pharmaceutical production processes', *Chemosphere*, 291, 132837.

[15] Martinez-Huitle, C.A. & Ferro, S., 2006, 'Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes', *Chemical society reviews*, 35(12), 1324–1340.

[16] Li, Yujie, Li, C., Wang, Z., Liu, Y., Jia, Y., Li, F., Ren, R., Ikhlaq, A., Kumirska, J. & Siedlecka, E.M., 2024, 'Navigating the complexity of pharmaceutical wastewater treatment by "effective strategy, emerging technology, and sustainable solution"', *Journal of Water Process Engineering*, 63, 105404.

[17] Kumar, S.N., Muralidhara, P.L., Hiremath, L. & Swathi, P.R., 2020, 'A Recent Advancement on Treatment Technologies for Handling of Pharma Waste water', *Research Journal of Pharmacy and Technology*, 13(4), 1981–1986.

[18] Strade, E. & Kalnina, D., 2019, 'Cost effective method for toxicity screening of pharmaceutical wastewater containing inorganic salts and harmful organic compounds', *Environmental and Climate Technologies*, 23(1), 52–63.

[19] Scaria, J. & Nidheesh, P.V., 2022, 'Comparison of hydroxyl-radical-based advanced oxidation processes with sulfate radical-based advanced oxidation processes', *Current Opinion in Chemical Engineering*, 36, 100830.

[20] Dindaş, G.B., Çalışkan, Y., Celebi, E.E., Tekbaş, M., Bektaş, N. & Yatmaz, H.C., 2020, 'Treatment of pharmaceutical wastewater by combination of electrocoagulation, electro-fenton and photocatalytic oxidation processes', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103777.

[21] Lalwani, S., Sahni, G., Mewara, B. & Kumar, R., 2020, 'Predicting optimal lockdown period with parametric approach using three-phase maturation SIRD model for COVID-19 pandemic', *Chaos, Solitons & Fractals*, 138, 109939.

[22] Khan, E.U. & Nordberg, Å., 2018, 'Membrane distillation process for concentration of nutrients and water recovery from digestate reject water', *Separation and Purification Technology*, 206, 90–98.

[23] Lei, S., Guan, L., Liu, F., Yu, Q., Xu, K., Ren, H. & Geng, J., 2024, 'Degradation of pharmaceuticals in UV/H2O2 process: EEM-based kinetic model, transformation products and corresponding toxicity evaluation', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(1), 111736.

[24] Cibati, A., Gonzalez-Olmos, R., Rodriguez-Mozaz, S. & Buttiglieri, G., 2022, 'Unravelling the performance of UV/H2O2 on the removal of pharmaceuticals in real industrial, hospital, grey and urban wastewaters', *Chemosphere*, 290, 133315.

[25] Qian, F., He, M., Wu, J., Yu, H. & Duan, L., 2019, 'Insight into removal of dissolved organic matter in post pharmaceutical wastewater by coagulation-UV/H2O2', *Journal of Environmental Sciences*, 76, 329–338.

[26] Antonopoulou, M., 2022, 'Homogeneous and heterogeneous photocatalysis for the treatment of pharmaceutical industry wastewaters: A review', *Toxics*, 10(9), 539.

[27] Patel, S., Mondal, S., Majumder, S.K., Das, P. & Ghosh, P., 2020, 'Treatment of a pharmaceutical industrial effluent by a hybrid process of advanced oxidation and adsorption', *ACS omega*, 5(50), 32305–32317.

[28] Phan, H.N.Q., Leu, H.-J. & Nguyen, V.N.D., 2024, 'Enhancing pharmaceutical wastewater treatment: Ozone-assisted electrooxidation and precision optimization via response surface methodology', *Journal of Water Process Engineering*, 58, 104782.

[29] Kanagaraj, P., Huang, W. & Liu, C., 2020, 'Noncovalently functionalized sulfated castor oil–graphene oxide-strengthened polyetherimide composite membranes for superior separation of organic pollutants and their fouling mitigation', *ACS applied materials & interfaces*, 12(33), 37054–37066.

[30] Gu, Y., Huang, J., Zeng, G., Shi, L., Shi, Y. & Yi, K., 2018, 'Fate of pharmaceuticals during membrane bioreactor treatment: Status and perspectives', *Bioresource Technology*, 268, 733–748.

[31] Gharibian, S. & Hazrati, H., 2022, 'Towards practical integration of MBR with electrochemical AOP: Improved biodegradability of real pharmaceutical wastewater and fouling mitigation', *Water Research*, 218, 118478.

[32] Oberoi, A.S., Surendra, K.C., Wu, D., Lu, H., Wong, J.W.C. & Khanal, S.K., 2022a, 'Anaerobic membrane bioreactors for pharmaceutical-laden wastewater treatment: a critical review', *Bioresource Technology*, 361, 127667.

[33] Huang, S., Shi, X., Bi, X., Lee, L.Y. & Ng, H.Y., 2019, 'Effect of ferric hydroxide on membrane fouling in membrane bioreactor treating pharmaceutical wastewater', *Bioresource Technology*, 292, 121852.

[34] Nayak, J.K. & Ghosh, U.K., 2020, 'Microalgal remediation of anaerobic pretreated pharmaceutical wastewater for sustainable biodiesel production and electricity generation', *Journal of Water Process Engineering*, 35, 101192.

[35] Khalidi-Idrissi, A., Madinzi, A., Anouzla, A., Pala, A., Mouhir, L., Kadmi, Y. & Souabi, S., 2023a, 'Recent advances in the biological treatment of wastewater rich in emerging pollutants produced by pharmaceutical industrial discharges', *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(10), 11719–11740.

[36] Oberoi, A.S., Surendra, K.C., Wu, D., Lu, H., Wong, J.W.C. & Khanal, S.K., 2022b, 'Anaerobic membrane bioreactors for pharmaceutical-laden wastewater treatment: a critical review', *Bioresource Technology*, 361, 127667.

[37] Shah, A. & Shah, M., 2020, 'Characterisation and bioremediation of wastewater: a review exploring bioremediation as a sustainable technique for pharmaceutical wastewater', *Groundwater for Sustainable Development*, 11, 100383.

[38] Khalidi-Idrissi, A., Madinzi, A., Anouzla, A., Pala, A., Mouhir, L., Kadmi, Y. & Souabi, S., 2023b, 'Recent advances in the biological treatment of wastewater rich in emerging pollutants produced by pharmaceutical industrial discharges', *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(10), 11719–11740.

[39] Shi, L., Hu, Y., Xie, S., Wu, G., Hu, Z. & Zhan, X., 2018, 'Recovery of nutrients and volatile fatty acids from pig manure hydrolysate using two-stage bipolar membrane electrodialysis', *Chemical Engineering Journal*, 334, 134–142.

[40] Li, Yirui, Sun, M., Bi, J., Guo, X., Wang, S., Liu, J., Shi, Y. & Zhao, Y., 2024, 'Process intensification of the electrodialysis metathesis for calcium bromide preparation: Effects of key influencing factors and phenomena of water migration', *Desalination*, 585, 117734.

[41] Quintelas, C., Mesquita, D.P., Torres, A.M., Costa, I. & Ferreira, E.C., 2020, 'Degradation of widespread pharmaceuticals by activated sludge: kinetic study, toxicity assessment, and comparison with adsorption processes', *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101061.

[42] Ali, S.S., Sabry, R., Ali, H.M., Gadallah, H., Mansor, E.S., Abdallah, H., Shalaby, M. & Shaban, A.M., 2023, 'Integrated system of anoxic/activated sludge and ultrafiltration membrane for zero liquid discharge of pharmaceutical industrial wastewater treatment', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), 109068.

[43] Changotra, R., Rajput, H., Guin, J.P., Khader, S.A. & Dhir, A., 2020, 'Techno-economical evaluation of coupling ionizing radiation and biological treatment process for the remediation of real pharmaceutical wastewater', *Journal of Cleaner Production*, 242, 118544.

[44] Al-Shamrani, A.A., James, A. & Xiao, H., 2002, 'Destabilisation of oil–water emulsions and separation by dissolved air flotation', *Water research*, 36(6), 1503–1512.

[45] Klavarioti, M., Mantzavinos, D. & Kassinos, D., 2009, 'Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes', *Environment international*, 35(2), 402–417.

[46] Altmann, J., Ruhl, A.S., Zietzschmann, F. & Jekel, M., 2014, 'Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment', *Water research*, 55, 185–193.

[47] Martínez-Huitle, C.A. & 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.

[48] Lettinga, G., 1995, 'Anaerobic digestion and wastewater treatment systems', *Antonie van leeuwenhoek*, 67, 3–28.

[49] Vorontsov, A. V, 2019, 'Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design', *Journal of hazardous materials*, 372, 103–112.

[50] Teng, X., Wang, Z., Abukhadra, M.R., Mahmoud, R.K. & Qu, R., 2024, 'Promoted electrochemical degradation of triclosan with persulfate on Fe-Ni oxide modified graphite felt cathode', *Separation and Purification Technology*, 344, 127229.

[51] Wang, C., Jiang, R., Yang, J. & Wang, P., 2022, 'Enhanced heterogeneous fenton degradation of organic pollutants by CRC/Fe3O4 catalyst at neutral pH', *Frontiers in chemistry*, 10, 892424.

[52] Xie, L., Du, T., Wang, Jing, Ma, Y., Ni, Y., Liu, Z., Zhang, L., Yang, C. & Wang, Jianlong, 2021, 'Recent advances on heterojunction-based photocatalysts for the degradation of persistent organic pollutants', *Chemical Engineering Journal*, 426, 130617.

[53] Sivaranjani, T., Rajakarthihan, S., Karthigeyan, A. & Bharath, G., 2024b, 'Sustainable photoelectrocatalytic oxidation of antibiotics using Ag–CoFe2O4@ TiO2 heteronanostructures for eco-friendly wastewater remediation', *Chemosphere*, 362, 142736.

[54] Moussavi, G., Yazdanbakhsh, A. & Heidarizad, M., 2009, 'The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using O3/MgO/H2O2 process integrated with the biological treatment', *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 907–913.

[55] Panizza, M. & Cerisola, G., 2009, 'Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants', *Chemical reviews*, 109(12), 6541–6569.

[56] Thuan, D. Van, Ngo, H.L., Thi, H.P. & Chu, T.T.H., 2023, 'Photodegradation of hazardous organic pollutants using titanium oxides-based photocatalytic: A review', *Environmental Research*, 229, 116000.

[57] Ahmed, S.N. & Haider, W., 2018, 'Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review', *Nanotechnology*, 29(34), 342001.

[58] Oturan, M.A. & Aaron, J.-J., 2014, 'Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review', *Critical reviews in environmental science and technology*, 44(23), 2577–2641.

[59] Anglada, A., Urtiaga, A. & Ortiz, I., 2009, 'Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications', *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84(12), 1747–1755.

[60] Ganiyu, S.O., Martínez-Huitle, C.A. & Oturan, M.A., 2021, 'Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms', *Current Opinion in Electrochemistry*, 27, 100678.

[61] Rice, E. W., Bridgewater, L., & American Public Health Association (Eds.). (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (Vol. 10). Washington, DC: American public health association.

[62] Aziz, H.A., Amr, A. & Salem, S., 2018, *Advanced oxidation processes (AOPs) in water and wastewater treatment*, IGI Global.

[63] Liu, H., Wang, C. & Wang, G., 2020, 'Photocatalytic advanced oxidation processes for water treatment: recent advances and perspective', *Chemistry–An Asian Journal*, 15(20), 3239–3253.

[64] Linsebigler, A.L., Lu, G. & Yates Jr, J.T., 1995, 'Photocatalysis on TiO2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results', *Chemical reviews*, 95(3), 735–758.

[65] Carp, O., Huisman, C.L. & Reller, A., 2004, 'Photoinduced reactivity of titanium dioxide', *Progress in solid state chemistry*, 32(1–2), 33–177.

[66] Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K. & Saint, C., 2010, 'Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review', *Water research*, 44(10), 2997–3027.

[67] Pereira, J.H.O.S., Vilar, V.J.P., Borges, M.T., González, O., Esplugas, S. & Boaventura, R.A.R., 2011, 'Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO2 under natural and simulated solar radiation', *Solar Energy*, 85(11), 2732–2740.

[68] Abdullah, T.A., Al-Obaidi, Q., Abdulla, T.A., Rasheed, R.T., Al-Azawi, K. & Meharban, F., 2023, 'A Critical Review of the Photocatalytic Degradation of Pharmaceutical Residues by a TiO_2-Based Photocatalyst', *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*, 51(2), 65–75.

[69] Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. & Bahnemann, D.W., 1995, 'Environmental applications of semiconductor photocatalysis', *Chemical reviews*, 95(1), 69–96.

[70] Zhang, H., Chen, G. & Bahnemann, D.W., 2009, 'Photoelectrocatalytic materials for environmental applications', *Journal of Materials Chemistry*, 19(29), 5089–5121.

[71] Choi, W., Termin, A. & Hoffmann, M.R., 2002, 'The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO2: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics', *The Journal of Physical Chemistry*, 98(51), 13669–13679.

[72] Sharma, H.K., Kumar, Satish, Kumar, Shalendra & Verma, S.K., 2022, 'Performance investigation of flat plate solar collector with nanoparticle enhanced integrated thermal energy storage system', *Journal of Energy Storage*, 55, 105681.

[73] Brugnera, M.F., Miyata, M., Zocolo, G.J., Leite, C.Q.F. & Zanoni, M.V.B., 2013, 'A photoelectrocatalytic process that disinfects water contaminated with Mycobacterium kansasii and Mycobacterium avium', *Water research*, 47(17), 6596–6605.

[74] Sivaranjani, T., Rajakarthihan, S., Karthigeyan, A. & Bharath, G., 2024a, 'Sustainable photoelectrocatalytic oxidation of antibiotics using Ag–CoFe2O4@ TiO2 heteronanostructures for eco-friendly wastewater remediation', *Chemosphere*, 362, 142736.

[75] Orimolade, B.O. & Arotiba, O.A., 2020, 'Towards visible light driven photoelectrocatalysis for water treatment: Application of a FTO/BiVO4/Ag2S heterojunction anode for the removal of emerging pharmaceutical pollutants', *Scientific Reports*, 10(1), 5348.

[76] Orimolade, B.O. & Arotiba, O.A., 2022, 'Enhanced photoelectrocatalytic degradation of diclofenac sodium using a system of Ag-BiVO4/BiOI anode and Ag-BiOI cathode', *Scientific Reports*, 12(1), 4214.

[77] Din, M.I. & Khalid, R., 2023, 'Photocatalysis of pharmaceuticals and organic dyes in the presence of silver-doped TiO2 photocatalyst–A critical review', *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1–25.

[78] Sharma, H.K., Kumar, Satish, Kumar, Shalendra & Verma, S.K., 2022, 'Performance investigation of flat plate solar collector with nanoparticle enhanced integrated thermal energy storage system', *Journal of Energy Storage*, 55, 105681.

[79] Ulucan-Altuntas, K., Yazici Guvenc, S., Can-Güven, E., Ilhan, F. & Varank, G., 2022, 'Degradation of oxytetracycline in aqueous solution by heat-activated peroxydisulfate and peroxymonosulfate oxidation', *Environmental Science and Pollution Research*, 1–14.

[80] Can-Güven, E., Guvenc, S.Y., Kavan, N. & Varank, G., 2021, 'Paper mill wastewater treatment by Fe2+ and heat-activated persulfate oxidation: Process modeling and optimization', *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 40(2), e13508.

[81] Varank, G., Yazici Guvenc, S. & Demir, A., 2018, 'A comparative study of electrocoagulation and electro-Fenton for food industry wastewater treatment: Multiple response optimization and cost analysis', *Separation Science and Technology*, 53(17), 2727–2740.

[82] Yetilmezsoy, K., Demirel, S. & Vanderbei, R.J., 2009, 'Response surface modeling of Pb (II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box–Behnken experimental design', *Journal of hazardous materials*, 171(1–3), 551–562.

[83] Montgomery, D.C. & Runger, G.C., 2010, *Applied statistics and probability for engineers*, John wiley & sons.

[84] Nam, Y.W., 2018, 'Hyers-Ulam stability of elliptic Möbius difference equation', *Cogent Mathematics & Statistics*, 5(1), 1492338.

[85] Biglarijoo, N., Mirbagheri, S.A., Ehteshami, M. & Ghaznavi, S.M., 2016, 'Optimization of Fenton process using response surface methodology and analytic hierarchy process for landfill leachate treatment', *Process Safety and Environmental Protection*, 104, 150–160.

[86] Daryazadeh, S., Yavari, M., Madani, S.-R., Taghavi-Ardakani, A., Azadchahr, M.J. & Shayeghi, F., 2021, 'Correlation between the e-learning attitude and academic achievement of medical students in clinical levels', *Educational Research in Medical Sciences*, 10(2).

[87] Jaafari, J., Barzanouni, H., Mazloomi, S., Farahani, N.A.A., Sharafi, K., Soleimani, P. & Haghighat, G.A., 2020, 'Effective adsorptive removal of reactive dyes by magnetic chitosan nanoparticles: kinetic, isothermal studies and response surface methodology', *International journal of biological macromolecules*, 164, 344–355.

[88] Ahmad, M.A. & Alrozi, R., 2010, 'Optimization of preparation conditions for mangosteen peel-based activated carbons for the removal of Remazol Brilliant Blue R using response surface methodology', *Chemical Engineering Journal*, 165(3), 883–890.

[89] Ashrafi, A., Tessem, B. & Enberg, K., 2024, 'Analysing Unlabeled Data with Randomness and Noise: The Case of Fishery Catch Reports', *Swedish Artificial Intelligence Society*, 204–212.

[90] Khan, N.A., Khan, A.H., Tiwari, P., Zubair, M. & Naushad, M., 2021, 'New insights into the integrated application of Fenton-based oxidation processes for the treatment of pharmaceutical wastewater', *Journal of Water Process Engineering*, 44, 102440.

[91] Divyapriya, G., Singh, S., Martínez-Huitle, C.A., Scaria, J., Karim, A. V & Nidheesh, P. V, 2021, 'Treatment of real wastewater by photoelectrochemical methods: An overview', *Chemosphere*, 276, 130188.

[92] Fang, T., Liao, L., Xu, X., Peng, J. & Jing, Y., 2013, 'Removal of COD and colour in real pharmaceutical wastewater by photoelectrocatalytic oxidation method', *Environmental technology*, 34(6), 779–786.

[93] Mohammadi, R., Tang, W. & Sillanpää, M., 2021, 'A systematic review and statistical analysis of nutrient recovery from municipal wastewater by electrodialysis', *Desalination*, 498, 114626.

[94] Marinho, B.A., Suhadolnik, L., Likozar, B., Huš, M., Marinko, Ž. & Čeh, M., 2022, 'Photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of pharmaceuticals in aqueous media: Analytical methods, mechanisms, simulations, catalysts and reactors', *Journal of Cleaner Production*, 343, 131061.

[95] Zanoni, M.V.B., Sene, J.J. & Anderson, M.A., 2003, 'Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry*, 157(1), 55–63.

[96] Zhang, J., Zhou, Y., Yao, B., Yang, J. & Zhi, D., 2021, 'Current progress in electrochemical anodic-oxidation of pharmaceuticals: Mechanisms, influencing factors, and new technique', *Journal of Hazardous Materials*, 418, 126313.

[97] Nie, X., Chen, J., Li, G., Shi, H., Zhao, H., Wong, P. & An, T., 2013, 'Synthesis and characterization of TiO2 nanotube photoanode and its application in photoelectrocatalytic degradation of model environmental pharmaceuticals', *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(8), 1488–1497.

[98] Murgolo, S., Ceglie, C. De, Iaconi, C. Di & Mascolo, G., 2021, 'Novel TiO2-based catalysts employed in photocatalysis and photoelectrocatalysis for effective degradation of pharmaceuticals (PhACs) in water: A short review', *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 30, 100473.

[99] Su, Y., Wang, G.-B., Kuo, D.T.F., Chang, M. & Shih, Y., 2016, 'Photoelectrocatalytic degradation of the antibiotic sulfamethoxazole using TiO2/Ti photoanode', *Applied Catalysis B: Environmental*, 186, 184–192.

[100] Sivaranjani, T., Rajakarthihan, S., Karthigeyan, A. & Bharath, G., 2024b, 'Sustainable photoelectrocatalytic oxidation of antibiotics using Ag–CoFe2O4@ TiO2 heteronanostructures for eco-friendly wastewater remediation', *Chemosphere*, 362, 142736.

[101] Garcia-Segura, S., Dosta, S., Guilemany, J.M. & Brillas, E., 2013, 'Solar photoelectrocatalytic degradation of Acid Orange 7 azo dye using a highly stable TiO2 photoanode synthesized by atmospheric plasma spray', *Applied Catalysis B: Environmental*, 132, 142–150.

[102] Farissi, S., Abubakar, G.A., Akhilghosh, K.A., Muthukumar, A. & Muthuchamy, M., 2023, 'Sustainable application of electrocatalytic and photo-electrocatalytic oxidation systems for water and wastewater treatment: a review', *Environmental Monitoring and Assessment*, 195(12), 1447.

[103] Sapkal, R.T., Shinde, S.S., Mahadik, M.A., Mohite, V.S., Waghmode, T.R., Govindwar, S.P., Rajpure, K.Y. & Bhosale, C.H., 2012, 'Photoelectrocatalytic decolorization and degradation of textile effluent using ZnO thin films', *Journal of photochemistry and photobiology B: biology*, 114, 102–107.

[104] Lin, C.J., Liao, S.-J., Kao, L.-C. & Liou, S.Y.H., 2015, 'Photoelectrocatalytic activity of a hydrothermally grown branched Zno nanorod-array electrode for paracetamol degradation', *Journal of hazardous materials*, 291, 9–17.

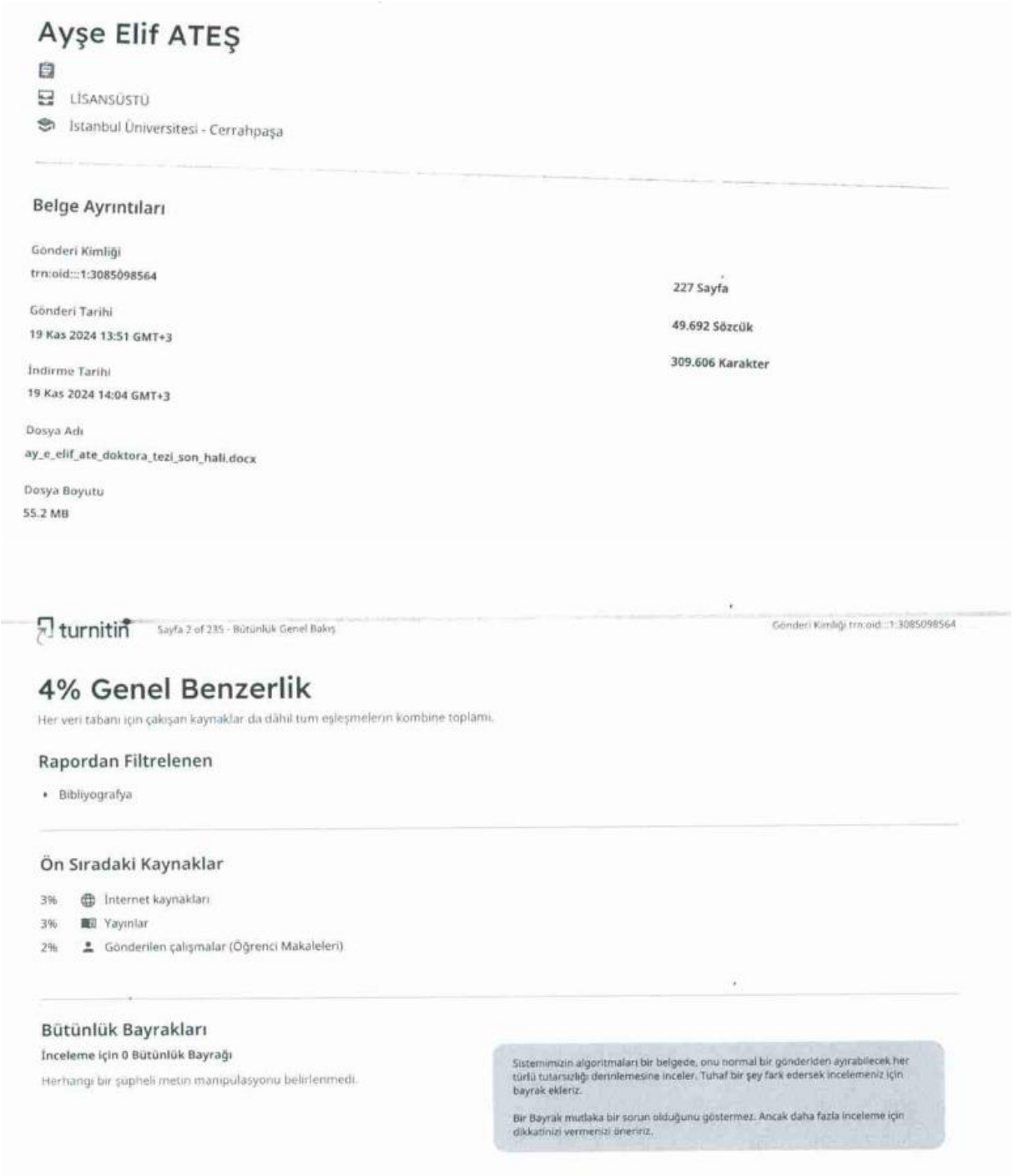
[105] Ong, C.B., Ng, L.Y. & Mohammad, A.W., 2018, 'A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 536–551.

[106] Zhang, Z., Yuan, Y., Fang, Y., Liang, L., Ding, H. & Jin, L., 2007, 'Preparation of photocatalytic nano-ZnO/TiO2 film and application for determination of chemical oxygen demand', *Talanta*, 73(3), 523–528.

[107] Faria, E.R., Ribeiro, F.M., Verly, R.M., Franco, D. V & Silva, L.M. Da, 2017, 'An environmentally friendly electrochemical reactor for the degradation of organic pollutants in the total absence of a liquid electrolyte: A case study using diclofenac as a model pollutant', *Journal of environmental chemical engineering*, 5(4), 3873–3881.

İNTİHAL RAPORU

İLK SAYFASI



Ayşe Elif ATEŞ

LİSANSÜSTÜ

İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa

Belge Ayrıntıları

Gönderi Kimliği
trn:oid:::1:3085098564

Gönderi Tarihi
19 Kas 2024 13:51 GMT+3

İndirme Tarihi
19 Kas 2024 14:04 GMT+3

Dosya Adı
ay_e_elif_ate_doktora_tezi_son_hali.docx

Dosya Boyutu
55.2 MB

227 Sayfa

49.692 Sözcük

309.606 Karakter

turnitin Sayfa 2 of 235 - Bütünlük Genel Bakış Gönderi Kimliği trn:oid:::1:3085098564

4% Genel Benzerlik

Her veri tabanı için çakışan kaynaklar da dâhil tüm eşleşmelerin kombine toplamı.

Rapordan Filtrelenen

- Bibliyografya

Ön Sıradaki Kaynaklar

3% İnternet kaynakları
3% Yayınlar
2% Gönderilen çalışmalar (Öğrenci Makaleleri)

Bütünlük Bayrakları

İnceleme için 0 Bütünlük Bayrağı

Herhangi bir şüpheli metin manipülasyonu belirlenmedi.

Sistemimizin algoritmaları bir belgede, onu normal bir gönderiden ayırabilecek her türlü tutarsızlığı derinlemesine inceler. Tuhaf bir şey fark edersek incelemeniz için bayrak ekleriz.

Bir Bayrak mutlaka bir sorun olduğunu göstermez. Ancak daha fazla inceleme için dikkatinizi vermenizi öneririz.

KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

☐ **Kurum izni gerekmektedir.**

☒ **Kurum izni gerekmemektedir.**

Ayşe Elif ATEŞ
(İmza)